

**DESARROLLO DE
DISPOSITIVOS
PIEZOELÉCTRICOS
A PARTIR DE CERÁMICOS
LIBRES DE PLOMO**

Ing. Mauro César Difeo

Tesis presentada para optar por el grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de ingeniería

INTEMA

Dirección: Dr. Leandro Ramajo

Co-dirección: Dra. Miriam Castro

Fecha de presentación: Agosto-2024



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

**DESARROLLO DE
DISPOSITIVOS
PIEZOELÉCTRICOS
A PARTIR DE CERÁMICOS
LIBRES DE PLOMO**

Ing. Mauro César Difeo

Tesis presentada para optar por el grado académico de

Doctor en Ciencia de Materiales

Universidad Nacional de Mar del Plata

Facultad de ingeniería

INTEMA

Dirección: Dr. Leandro Ramajo

Co-dirección: Dra. Miriam Castro

Fecha de presentación: Agosto-2024

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	8
1.1. Materiales cerámicos ferroeléctricos.....	9
1.2. Ferroeléctricos relaxores.....	15
1.2.1. Dependencia con la temperatura.....	16
1.2.2. Dependencia con el campo	19
1.2.3. Borde de fase morfotrópico	20
1.3. Materiales ferroeléctricos con estructura perovskita.....	21
1.3.1. Titanato de bario (BaTiO_3 , BT)	21
1.3.2. Titanato de sodio y bismuto ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, BNT).....	22
1.3.3. Titanato circonato de bario ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$, BZT)	23
1.3.4. Titanato de calcio y bario ($(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, BCT).....	23
1.4. Sistemas binarios	24
1.4.1. Sistema binario BNT-BT	24
1.4.2. Sistema binario BZT-BCT.....	25
1.5. Generación y almacenamiento de energía en dispositivos electrónicos.....	26
1.6. Objetivos.....	28
1.6.1. Objetivo General	28
1.6.2. Objetivos Específicos.....	28
1.7. Hipótesis de trabajo	29
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	30
2.1. Síntesis de los polvos cerámicos.....	30
2.2. Conformado y sinterización de piezas.....	32
2.3. Métodos de caracterización.....	33
2.3.1. Caracterización estructural y microestructural.....	33
2.3.1.1. Medidas de densidad (Método Arquímedes)	33
2.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB, SEM).....	34
2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM).....	35
2.3.1.4. Difracción de rayos X	35
2.3.1.5. Espectroscopía Raman.....	36
2.3.2. Caracterización eléctrica y ferroeléctrica	37
2.3.2.1. Propiedades dieléctricas	37
2.3.2.2. Medida piezoeléctrica.....	38
2.3.2.3. Ciclos de histéresis (polarización-campo eléctrico, P-E).....	38
2.3.2.4. Almacenamiento de energía	38
2.3.2.5. Generación de energía.....	40
CAPÍTULO 3: CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS LIBRES DE PLOMO.....	43
3.1. Sistema base BNT-5BT	43
3.2. Sistema base BZT-5BCT.....	46

3.2.1.	Determinación de temperaturas de procesamiento	46
3.2.2.	Caracterización dieléctrica y piezoeléctrica	50
3.2.3.	Conclusiones Parciales	51
CAPÍTULO 4: DESARROLLO DE MATERIALES RELAXORES PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.....		52
4.1.	Sistema BNT-5BT-xNb.....	52
4.1.1.	Conclusiones parciales	62
4.2.	Sistema BNT-5BT-BZT-5BCT.....	63
4.2.1.	Caracterización del sistema BNT-5BT-BZT-5BCT obtenido por método indirecto.....	63
4.2.1.	Caracterización del sistema BNT-5BT-BZT-5BCT obtenido por método directo.....	70
4.2.2.	Conclusiones parciales	76
CAPÍTULO 5: DESARROLLO DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA		79
5.1.	Adición de aditivos para mejorar la capacidad de generación de energía piezoeléctrica	79
5.1.1.	Sistema BNT-5BT-xCu.....	79
5.1.1.1.	Conclusiones parciales	87
5.1.2.	Sistema BNT-5BT-xZr	88
5.1.2.1.	Adición de Zr en exceso (BNT-5BT-xZr _{exc})	88
5.1.2.2.	Adición de Zr sustitucionalmente (BNT-5BT-xZr _{sust})	95
5.1.2.3.	Capacidad de generación de energía	101
5.1.2.4.	Conclusiones parciales	102
5.1.3.	Sistema codopado con Cu/Zr BNT-5BT2Zr _{sust} 1Cu	104
5.1.3.1.	Conclusiones parciales	109
5.2.	Evaluación experimental y modelado de la capacidad de generación de energía	109
5.2.1.	Efecto de la geometría sobre la capacidad de generación de energía.....	110
5.2.1.1.	Conclusiones parciales	115
5.2.2.	Evaluación mediante arreglo en multicapas (piezostack).....	116
5.2.2.1.	Identificación de la constante piezoeléctrica efectiva d ₃₃	120
5.2.2.2.	Conclusiones parciales	122
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES		124
Referencias.....		129

NOMENCLATURA

I. Composiciones

BNT-5BT	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$
BZT-5BCT	$0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$
BNT-5BT-x(BZT-5BCT)	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3-x(0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3)$
BNT-5BT-xCu	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05(\text{BaTiO}_3)-x\text{CuO}$
BNT-5BT-xNb	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05(\text{BaTiO}_3)-x\text{Nb}_2\text{O}_5$
BNT-5BT-xZr _{exc}	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05(\text{BaTiO}_3)-x\text{ZrO}_2$
BNT-5BT-xZr _{sust}	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-0,05\text{BaTi}_{1-x}\text{O}_3-x\text{ZrO}_2$
BNT-5BT-2Zr _{sust} 1Cu	$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3-0,05\text{BaTi}_{0,98}\text{O}_3-0,02\text{ZrO}_2,01\text{Cu}$
PZT	$\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

II. Caracterización de materiales

ATG	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de dispersión de energías
FE-SEM	Microscopia electrónica de barrido con emisión de campo
SEM, MEB	Microscopia electrónica de barrido

III. Terminología correspondiente a la evaluación de estos materiales

BFM	Borde de fase morfotrópico	R	Romboédrica
E _c	Campo coercitivo	TMG	Tamaño de grano
E _B	Campo eléctrico de ruptura	tan(δ)	Tangente de pérdidas
C _p	Capacidad	T _c	Temperatura de Curie
g ₃₃	Coefficiente piezoeléctrico de tensión	T _{F-R}	Temperatura de transición ferroeléctrico-relaxor
d ₃₃	Constante piezoeléctrica	T _{max}	Temperatura máxima
ρ	Densidad	T	Tetragonal
W	Densidad de almacenamiento de energía		
W _{rec}	Densidad de energía recuperable		
W _{loss}	Densidad de pérdida de energía		
η	Eficiencia energética		
FR	Ferroeléctrico Relaxor		
GEP	Generación de energía piezoeléctrica		
NRP	Nano-regiones polares		
ε _(0/∞)	Permitividad (vacío/relativa)		
ε''	Permitividad dieléctrica imaginaria		
ε'	Permitividad dieléctrica real		
ε ₃₃ '	Permitividad dieléctrica en la dirección del campo		
P	Polarización		
P _s	Polarización de saturación		
P _r	Polarización remanente		

RESUMEN

Esta tesis explora el desarrollo y la caracterización de materiales cerámicos ferroeléctricos y piezoeléctricos libres de plomo basados en los sistemas $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ y $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, con un enfoque particular en su aplicación para el almacenamiento y recolección de energía. A lo largo del trabajo, se examinan diversas composiciones y se comparan metodologías de incorporación de aditivos para optimizar sus propiedades.

En particular, se obtuvieron cerámicos piezoeléctricos pertenecientes a los sistemas $0,95(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT) y $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-5BCT) para la generación y acumulación de energía, analizando tanto la influencia de diferentes aditivos (CuO , Nb_2O_5 y ZrO_2), como el efecto de la morfología (disco o placa) de los elementos piezoeléctricos. En la síntesis de las fases deseadas se empleó el método de reacción en estado sólido, con una etapa de activación mecanoquímica de los reactivos, y las muestras sinterizadas se caracterizaron estructural y microestructuralmente. También se evaluaron las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas junto con una implementación numérica y experimental del sistema de generación de energía.

En el primer capítulo se discuten los principios fundamentales de los materiales ferroeléctricos, centrándose especialmente en los materiales relaxores y su transición de fase difusa de un estado ferroeléctrico a uno de relaxor. Se resalta la importancia del borde de fase morfotrópico, en las propiedades eléctricas y ferroeléctricas de estos materiales. El estudio de estos conceptos resulta de gran utilidad para el entendimiento y evaluación de los diferentes resultados obtenidos en este trabajo. Luego, en el segundo capítulo, se detalla la metodología experimental empleada para la obtención de los diferentes sistemas cerámicos, así como la determinación de las temperaturas de calcinación y sinterización. También se describen las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de esta investigación.

En el tercer capítulo se presentan los resultados relacionados con la obtención y evaluación de los sistemas base BNT-5BT y BZT-5BCT. Se discuten las condiciones óptimas de procesamiento, como las temperaturas de calcinación y sinterización, y se caracterizan las propiedades estructurales, microestructurales y eléctricas de estos materiales. La evaluación incluye la determinación de la densidad, la microestructura mediante

microscopía, la estructura cristalina mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman, y las propiedades piezoeléctricas y dieléctricas.

El cuarto capítulo se enfoca en el análisis de los cerámicos piezoeléctricos para aplicaciones de almacenamiento de energía. Se estudia el sistema BNT-5BT dopado con niobio (BNT-5BT-xNb), evaluando su eficiencia energética y sus propiedades piezoeléctricas. Así, se determinó que la adición de Nb_2O_5 incrementó el comportamiento relaxor donde los bajos valores de polarización remanente y campo coercitivo demostraron el potencial de estas cerámicas para el almacenamiento de energía. También se caracteriza el sistema BNT-5BT-BZT-5BCT obtenido mediante métodos directo e indirecto, comparando sus propiedades y destacando las diferencias en la eficiencia energética y la estructura relaxora resultante de cada método de síntesis. Aunque ambos métodos producen materiales con propiedades similares, el método directo destaca por lograr temperaturas de transición ligeramente menores y una mayor eficiencia energética, lo cual sugiere un mayor potencial para optimizar las propiedades de acumulación de energía. Este efecto se relaciona con una mejora en el ingreso y distribución de elementos.

El capítulo cinco contempla la investigación de diferentes sistemas dopados, incluyendo BNT-5BT-xCu, BNT-5BT-xZr y BNT-5BT-2Zr1Cu, y se evalúan sus propiedades para la recolección de energía. Se analiza cómo la adición de dopantes afecta la microestructura y las propiedades piezoeléctricas de los materiales. La adición de CuO permitió reducir las temperaturas de sinterización en aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$, a la vez que se potenció las características de estas cerámicas para la generación de energía. Estas propiedades de generación también fueron mejoradas mediante la adición de ZrO_2 a través de dos metodologías de adición diferentes (en exceso o sustitucional). Además, se estudia el efecto de la geometría de las muestras sobre su capacidad de recolección y generación de energía. La evaluación incluye pruebas mediante arreglos de piezoeléctricos apilados (*piezostack*) y se presentan conclusiones parciales donde se recalca la mejora en la capacidad de generación por el apilamiento de los discos.

En el capítulo final se resumen las principales conclusiones de la tesis, destacando los logros alcanzados en el desarrollo de materiales piezoeléctricos libres de plomo y su potencial para aplicaciones en almacenamiento y recolección de energía. Se discuten las implicaciones de los resultados obtenidos y se proponen futuras líneas de investigación para mejorar aún más las propiedades y aplicaciones de estos materiales innovadores.

ABSTRACT

This thesis explores the development and characterization of lead-free ferroelectric and piezoelectric ceramic materials based on the systems $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ and $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$, with a particular focus on their application for energy storage and harvesting. Throughout the work, various compositions are examined, and additives incorporation methodologies are compared to optimize their properties.

Specifically, piezoelectric ceramics belonging to the systems $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-0.05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT) and $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT-5BCT) were obtained for energy generation and accumulation, analyzing both the influence of different additives (CuO , Nb_2O_5 , and ZrO_2) and the effect of the morphology (disk or plate) of the piezoelectric elements. The desired phases were synthesized using the solid-state reaction method, with a mechanochemical activation stage of the reactants, and the sintered samples were structurally and microstructurally characterized. The dielectric and ferroelectric properties were also evaluated, along with a numerical and experimental implementation of the energy generation system.

In the first chapter, the fundamental principles of ferroelectric materials are discussed, with a particular focus on relaxor materials and their diffuse phase transition from a ferroelectric state to a relaxor state. The importance of the morphotropic phase boundary on the electrical and ferroelectric properties of these materials is highlighted. The study of these concepts is very useful for understanding and evaluating the various results obtained in this work. Then, in the second chapter, the experimental methodology used to obtain the different ceramic systems is detailed, as well as the determination of the calcination and sintering temperatures. The characterization techniques employed in the development of this research are also described.

In the third chapter, the results of the synthesis and evaluation of the BNT-5BT and BZT-5BCT base systems are presented. The optimal processing conditions, such as the calcination and sintering temperatures, are discussed, and the structural, microstructural, and electrical properties of these materials are characterized. The evaluation includes the determination of density, microstructure via SEM, crystalline structure via XRD and Raman spectroscopy, and piezoelectric and dielectric properties.

The fourth chapter focuses on the analysis of piezoelectric ceramics for energy storage applications. The BNT-5BT system doped with niobium (BNT-5BT-xNb) is studied, evaluating its energy efficiency and

piezoelectric properties. It was found that the addition of Nb_2O_5 increased the relaxor behavior where low values of remnant polarization and coercive field demonstrated the potential of these ceramics for energy storage. The BNT-5BT-BZT-5BCT system obtained by direct and indirect methods is also characterized, comparing their properties and highlighting the differences in energy efficiency and the resulting relaxor structure from each synthesis method. Although both methods produce materials with similar properties, the direct method stands out for achieving slightly lower transition temperatures and higher energy efficiency, suggesting a greater potential for optimizing energy storage properties and attributing this effect to a better incorporation and distribution of elements.

Chapter five considers the investigation of different doped systems, including BNT-5BT-xCu, BNT-5BT-xZr, and BNT-5BT-2Zr1Cu, and evaluates their properties for energy harvesting. The effect of dopant addition on the microstructure and piezoelectric properties of the materials is analyzed. The addition of CuO allowed for a reduction in sintering temperatures by approximately $100\text{ }^\circ\text{C}$, while enhancing the characteristics of these ceramics for energy generation. Energy generation properties were also improved through the addition of ZrO_2 using two different addition methodologies (excess and substitutional). Additionally, the effect of sample geometry on their energy harvesting and generation capacity is studied. The evaluation includes tests using piezostack arrays, and partial conclusions are presented, emphasizing the improvement in generation capacity through the stacking of disks.

In the final chapter, the main conclusions of the thesis are summarized, highlighting the achievements in the development of lead-free piezoelectric materials and their potential for applications in energy storage and harvesting. The implications of the obtained results are discussed, and future research lines are proposed to further improve the properties and applications of these innovative materials.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los materiales piezoeléctricos basados en titanato circonato de plomo (PZT) se utilizan ampliamente en una gran cantidad de dispositivos electrónicos debido a sus excelentes propiedades eléctricas [1,2]. Sin embargo, la legislación actual restringe el uso de sustancias peligrosas e incentiva a la ciencia y la tecnología para el desarrollo y utilización de piezocerámicos libres de plomo [3].

En general, se sabe que las composiciones piezoeléctricas que se encuentran en un borde de fase morfotrópico (BFM) muestran propiedades dieléctricas y piezoeléctricas extremadamente altas, debido a la coexistencia de distintas estructuras cristalinas (por ejemplo, romboédrica y tetragonal) que permite la presencia de múltiples orientaciones de polarización [4].

Los titanatos de sodio y bismuto ($(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$) son una de las familias de piezocerámicos sin plomo más estudiadas debido a sus propiedades piezoeléctricas. No obstante, el alto campo coercitivo ($E_c \sim 73 \text{ kV/cm}$), además de las corrientes de fuga relativamente altas, dificultan la polarización completa de estas cerámicas [5–8]. Para solucionar los principales inconvenientes que presenta la composición BNT, se han estudiado soluciones sólidas de $(1-x)(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT), donde los iones Na^+ y Bi^{3+} son sustituidos parcialmente por Ba^{+2} en el sitio A de la perovskita. La combinación entre $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ (estructura romboédrica a temperatura ambiente) y BaTiO_3 (estructura tetragonal a temperatura ambiente) provoca una transición de fase morfotrópica alrededor de ciertas composiciones [9,10]. Otra alternativa basada en titanato de bario es el sistema $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT), que ha suscitado un gran interés debido a su coeficiente piezoeléctrico comparable al del sistema PZT con un valor máximo de $d_{33} = 600 \text{ pC/N}$ atribuido a las fases tetragonal y ortorrómbica coexistentes cerca del BFM [11].

En resumen, estas cerámicas presentan una transición de fase morfotrópica donde se obtienen buenas propiedades piezoeléctricas y, en consecuencia, se consideran candidatos prometedores para reemplazar los materiales piezoeléctricos a base de plomo.

Entre las múltiples aplicaciones de los materiales ferroeléctricos, en el área de energía, esto tienen la capacidad de ser utilizados tanto para el almacenamiento y la generación de energía. En este sentido, los condensadores de almacenamiento de energía son dispositivos electrónicos que tienen la capacidad de almacenar energía

potencial electrostática, desempeñando un papel clave en aplicaciones que necesitan entregar grandes cantidades de corriente eléctrica en muy poco tiempo, como par de arranque y factor de potencia de motores eléctricos, filtros en circuitos electrónicos, flashes de cámaras, etc. [12]. La creciente demanda de miniaturización de la electrónica de potencia aumentó el interés en los materiales dieléctricos de almacenamiento de energía de alta densidad. La polarización remanente (P_r), la polarización de saturación (P_s) y el campo eléctrico de ruptura (E_B) son factores muy importantes a la hora de evaluar la eficiencia de almacenamiento de energía (η) de los materiales ferroeléctricos. Por lo tanto, P_r baja, P_s alta y E_B alta son la combinación óptima para mejorar el rendimiento del almacenamiento de energía.

Por otra parte, la generación de energía implica varias técnicas para capturar, almacenar y utilizar la energía ambiental para luego suministrar energía a pequeños dispositivos electrónicos. Se podrían hacer diferentes clasificaciones según la fuente de energía empleada (por ejemplo, eólica, solar, térmica, cinética); o mecánica de transducción (por ejemplo, electrostática, electromagnética y piezoeléctrica) [13]. Los materiales piezoeléctricos utilizados para generación de energía piezoeléctrica (GEP) tienen la ventaja de poseer alta eficiencia de conversión de energía, buena generación, características de peso/volumen relativamente bajo (para facilitar la miniaturización), así como la ausencia de requerimientos de voltaje externo, siendo esta última particularidad de gran importancia para el desarrollo de las energías renovables [14,15].

Las propiedades piezoeléctricas de las soluciones sólidas de BNT-BT y BZT-BCT también pueden modificarse mediante la incorporación de aditivos para las aplicaciones de acumulación y generación. Estos aditivos producen defectos estructurales (vacancias de oxígeno o catiónicas) y modifican las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de las soluciones sólidas.

1.1. Materiales cerámicos ferroeléctricos

Para que se manifieste la piezoelectricidad, los materiales cristalinos deben cumplir ciertos criterios de simetría, ya que los grupos puntuales centro-simétricos no exhiben polaridad. Por otro lado, los materiales que carecen de centro de simetría presentan uno o más ejes direccionales únicos desde el punto de vista cristalográfico, lo cual les permite exhibir efectos piezoeléctricos a lo largo de esos ejes [16,17]. La ferroelectricidad se origina debido a la presencia de un momento eléctrico espontáneo, es decir, la alineación natural de dipolos eléctricos dentro de un cristal. Estos dipolos pueden orientarse en varias direcciones

cristalográficas diferentes bajo la influencia de un campo eléctrico externo. Es decir, que los materiales ferroeléctricos se distinguen de los piezoeléctricos por una propiedad adicional: la capacidad de invertir la magnitud y dirección de la polarización mediante un campo eléctrico externo. Por lo tanto, la propiedad piezoeléctrica está íntimamente ligada a la estructura cristalina del material, haciendo esencial entender tanto la estructura del material como los requisitos de simetría que deben cumplir los materiales cristalinos.

El cuadro sinóptico presentado en la **Figura 1** clasifica los grupos puntuales de simetría, distinguiendo entre grupos centrosimétricos y no centrosimétricos. En total, se identifican 32 clases de grupos puntuales de simetría.

- I. **Grupos Centrosimétricos (11 Clases):** Estos grupos no presentan efectos piezoeléctricos ni piroeléctricos debido a su simetría central.
- II. **Grupos No Centrosimétricos (21 Clases):** Dentro de este grupo existe una clase que a pesar de no ser centrosimétrica, la combinación de otros elementos de simetría impide el desarrollo de la piezoelectricidad. En consecuencia, dentro de estos grupos no centrosimétricos, existen 20 clases que podrían exhibir propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas debido a la ausencia de un centro de simetría. Dentro de este grupo existen 10 clases donde la polarización puede ser inducida por la tensión mecánica (efecto piezoeléctrico), y otras 10 que no sólo tiene efecto piezoeléctrico sino que también presentan efecto piroeléctrico (polarización espontánea) que a su vez se subdividen en un subgrupo de 10 clases que muestra una piroelectricidad que es tanto espontánea como reversible [17]. En consecuencia, este subgrupo puede exhibir los tres efectos: ferroelectricidad, piezoelectricidad y piroelectricidad. Así es que todos los ferroeléctricos son también piezoeléctricos, pero no todos los piezoeléctricos son ferroeléctricos[18].

La temperatura de Curie (T_c) marca un punto crucial en las propiedades ferroeléctricas de un material, donde los cambios en la polarización son notables. Este punto señala el límite entre el estado ferroeléctrico, caracterizado por una polarización espontánea, y el estado paraeléctrico, donde la polarización espontánea desaparece. La transición de ferroeléctrico a paraeléctrico implica un fenómeno cooperativo, acompañado por anomalías en el calor específico o cambios en el calor latente. Al aproximarse a esta temperatura de transición durante el enfriamiento, la estructura de la red del material se distorsiona hacia una configuración más compleja

y de menor simetría, lo que resulta en un momento dipolar permanente. Por encima de T_c , la relación entre la permitividad y la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{T - T_c}$$

Ecuación 1

donde,

C = constante de Curie, por lo general del orden de $10^3 - 10^5 \text{ K}^{-1}$

ϵ_0 = permitividad del vacío $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ($\text{C}^2/(\text{N}\cdot\text{m}^2)$)

T_c = temperatura de Curie.

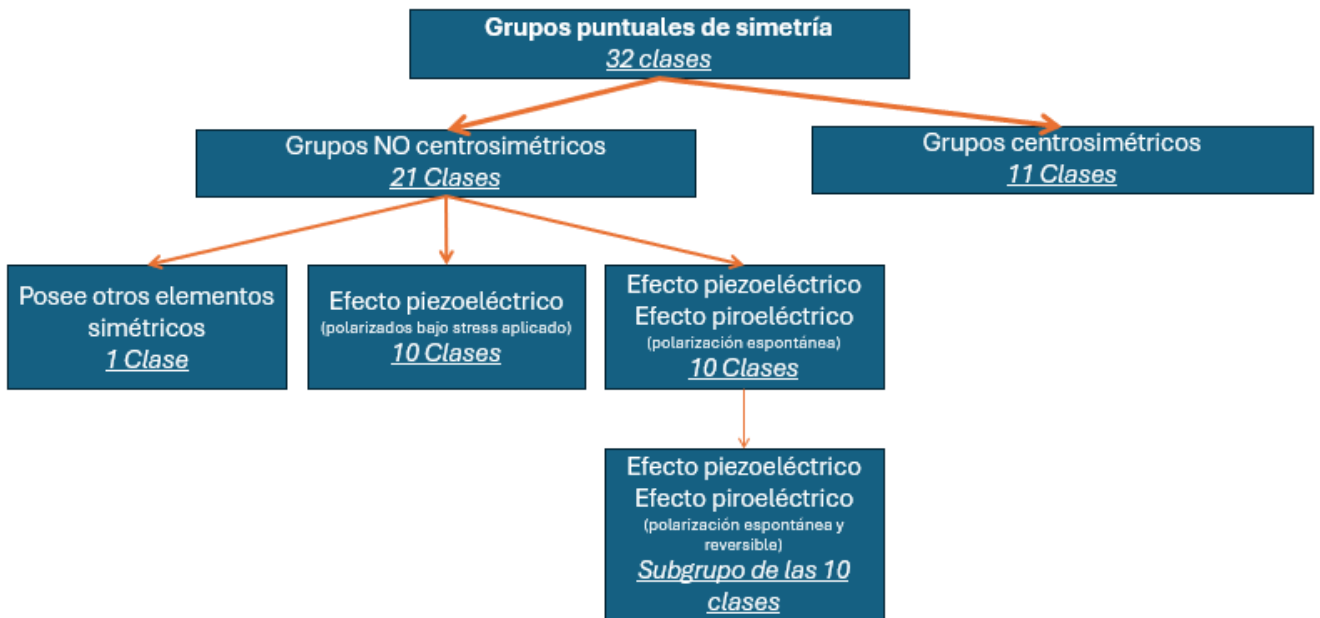


Figura 1. Grupos puntuales de simetría en relación con la piezoelectricidad [19].

La permitividad dieléctrica (ϵ) es un parámetro crucial para evaluar la capacidad de polarización de un medio bajo la influencia de un campo externo variable en el tiempo. Esta permitividad tiene una forma compleja, compuesta por una parte real (ϵ') y una parte imaginaria (ϵ''). La parte real (ϵ') está relacionada con la capacidad del material para almacenar energía, mientras que la parte imaginaria (ϵ'') se asocia con la disipación de energía en el medio.

Un aspecto esencial en el estudio de materiales ferroeléctricos es la temperatura de Curie (T_c), la cual puede determinarse registrando la variación de la parte real de la permitividad (ϵ') a una frecuencia dada en función de la temperatura [16]. En materiales policristalinos, se forman regiones homogéneas denominadas dominios

ferroeléctricos, donde los momentos dipolares de las celdas unidad están alineados en la misma dirección (ver **Figura 2**). Estos dominios están separados por paredes de dominio, donde la orientación de la polarización cambia para minimizar la energía del sistema, resultando en una polarización neta nula antes de polarizar el material.

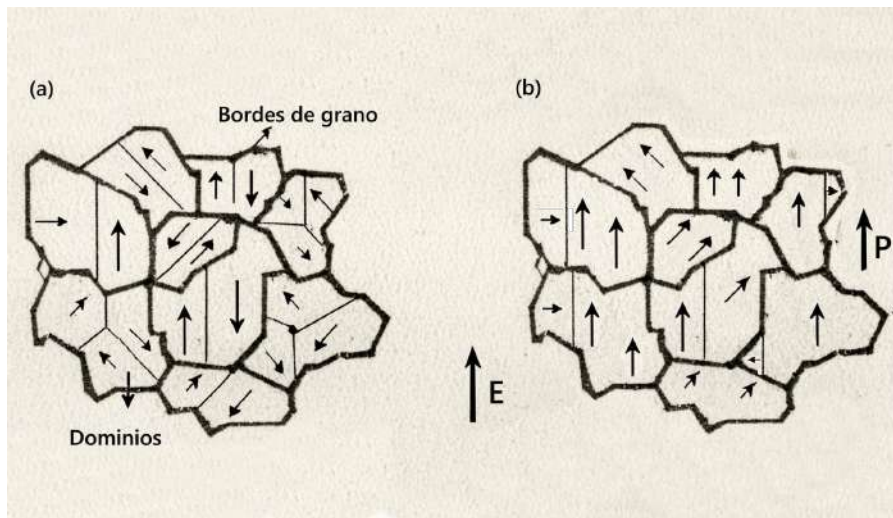


Figura 2. Efecto de la aplicación de un campo eléctrico sobre la polarización de un material cerámico.

La aplicación de un campo eléctrico a estos materiales permite alinear el eje polar en la dirección más cercana al campo aplicado, según la simetría cristalina del material. Aunque los valores de polarización en policristales son menores que en materiales monocristalinos, la producción de cerámicos ferroeléctricos policristalinos es más sencilla y económica. Esta facilidad y economía de producción hacen que la mayoría de las aplicaciones piezoeléctricas utilicen cerámicos ferroeléctricos policristalinos [20,21].

En los materiales ferroeléctricos, la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado se representa mediante un ciclo de histéresis (**Figura 3a**). Este ciclo muestra una polarización máxima o de saturación, una polarización remanente después de retirar el campo aplicado, y un campo coercitivo necesario para regresar a una polarización neta nula.

Además, los materiales ferroeléctricos experimentan una deformación cuando se produce un cambio en la polarización por el campo aplicado (**Figura 3b**). Esta deformación puede determinarse mediante la **Ecuación 2** (donde, Q es el coeficiente electrostrictivo y S es la deformación) y se representa en curvas de Deformación frente a Campo eléctrico ($S-E$) que adoptan una forma simétrica tipo “mariposa”.

$$S = Q \cdot \epsilon^2 \cdot E^2$$

Ecuación 2

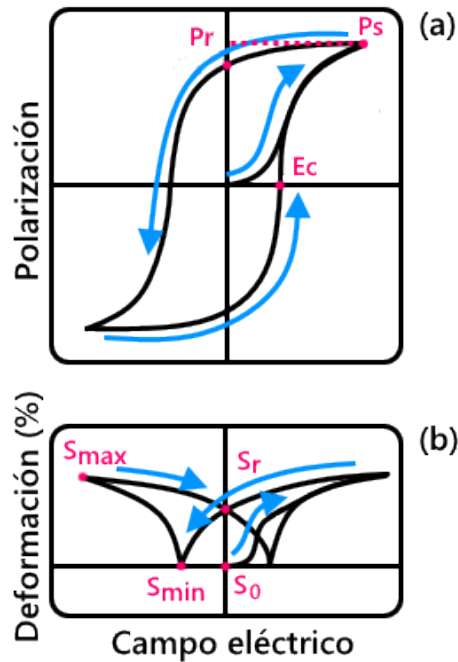


Figura 3. Curva de histéresis (a) y de porcentaje de deformación (b) de un material con comportamiento ferroeléctrico

Las propiedades piezoeléctricas de estos materiales pueden manifestarse de dos maneras: el efecto directo (generación de una carga eléctrica como resultado de una tensión mecánica) y el efecto indirecto (desplazamiento mecánico debido a la aplicación de un campo eléctrico). Estos efectos se describen mediante la **Ecuación 3** y la **Ecuación 4**, relacionadas con las propiedades eléctricas y elásticas [22].

$$D = d\tau + \varepsilon^r E \quad (\text{Efecto directo})$$

Ecuación 3

$$S = s^E \tau + dE \quad (\text{Efecto indirecto})$$

Ecuación 4

En dichas ecuaciones D es el desplazamiento dieléctrico, τ es la tensión mecánica, E es la intensidad del campo eléctrico, S es la deformación, d es el coeficiente piezoeléctrico, s es la complianza del material (inverso del módulo de elasticidad), y ε la constante dieléctrica. Los superíndices indican el parámetro que se mantiene constante: en el caso de ε^r , la tensión mecánica se mantiene constante, indicando que el elemento piezoeléctrico se encuentra mecánicamente sin restricciones mecánicas y, en el caso de s^E , la intensidad de campo eléctrico se mantiene constante [22]. Finalmente, los materiales ferroeléctricos se caracterizan mediante la constante piezoeléctrica, representada por el tensor d con 18 componentes (donde en cada componente d_{ij} , "i" indica la dirección del desplazamiento dieléctrico generado o la dirección del campo eléctrico aplicado, mientras que "j"

señala la dirección en la que se aplica la tensión o se induce la deformación) [19]. Sin embargo, las simetrías presentes en los cerámicos ferroeléctricos simplifican la cantidad de componentes piezoeléctricos a sólo tres (d_{33} , d_{15} , d_{31}). La componente d_{33} (representada en la **Ecuación 5** donde, S_{\max} es la deformación máxima obtenida bajo la aplicación del campo máximo E_{\max} .) es la más comúnmente empleada en la caracterización de estos materiales, y el coeficiente piezoeléctrico dinámico d_{33}^* es un parámetro crítico para su aplicación como actuadores.

$$d_{33}^* \left(\frac{pm}{V} \right) = \frac{S_{\max}}{E_{\max}}$$

Ecuación 5

La mayoría de las cerámicas piezoeléctricas y ferroeléctricas comerciales provienen de la familia de materiales con estructura de tipo perovskita, cuya fórmula es ABO_3 . En su configuración cristalina ideal, la estructura es cúbica, donde los cationes de mayor tamaño, como los de Pb, Ba, Ca, K, Na, Bi, entre otros, ocupan las posiciones A, mientras que los cationes más pequeños, como los de Ti, Nb, Mg, Zr, etc., se encuentran en las posiciones B. En esta disposición, los oxígenos situados en el centro de las caras equilibran las cargas (ver Figura 4). Aunque, muchas perovskitas no encajan perfectamente en este modelo debido a la presencia de distorsiones causadas por desplazamientos atómicos. Estos desplazamientos pueden provocar desviaciones en los ángulos rectos o alteraciones en los ejes de la celda en una o más direcciones.

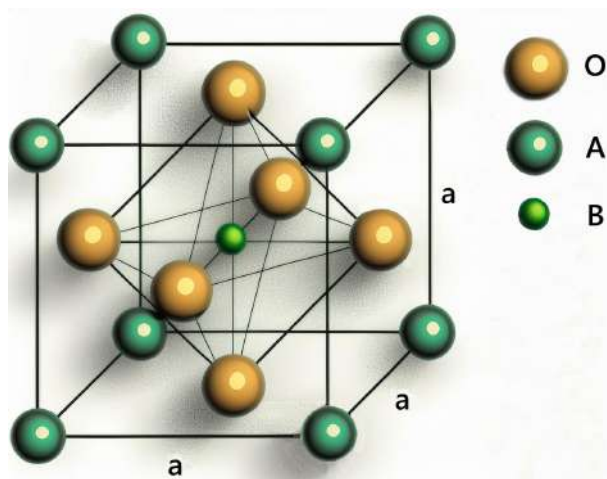


Figura 4. Celda unidad de la estructura perovskita

Entre los materiales con estructura tipo perovskita (ABO_3), los más estudiados por sus propiedades ferroeléctricas son el titanato de plomo ($PbTiO_3$, PT), el circonato de plomo ($PbZrO_3$, PZ) y el titanato de bario ($BaTiO_3$, BT) [4]. En las perovskitas, la ferroelectricidad resulta de un delicado equilibrio entre las fuerzas

electrostáticas de largo alcance, que favorecen el estado ferroeléctrico, y las repulsiones de corto alcance, que promueven la fase cúbica.

1.2. *Ferroeléctricos relaxores*

Los materiales ferroeléctricos relaxores no sólo destacan por sus propiedades, sino también por su amplia aplicabilidad. Definimos un material ferroeléctrico como relaxor cuando muestra una dependencia de la máxima permitividad dieléctrica con la temperatura y una respuesta dieléctrica que varía con la frecuencia. Este comportamiento relaxor surge en composiciones que permiten la ocupación aleatoria de distintos cationes en posiciones cristalinas equivalentes.

Varias perovskitas complejas de fórmula $A(B_xB_{1-x})O_3$ presentan propiedades relaxoras, exhibiendo un fuerte acoplamiento piezoeléctrico y grandes deformaciones inducidas por la aplicación de un campo eléctrico. En el nivel microestructural, estas perovskitas presentan regiones polares cruciales para sus propiedades funcionales. Mientras que la transición de la fase ferroeléctrica a paraeléctrica (FE-PE) en función de la temperatura en los FE está asociada con la ruptura de la simetría y un pico de permitividad en T_c , en los FR, la curva $\epsilon'(T)$ muestra un máximo a una temperatura T_{max} . Los valores de T_{max} y ϵ' (a $T=T_{max}$) dependen de la frecuencia de medición, un efecto conocido como dispersión en la frecuencia, una de las características más importantes de los FR.

En contraste con la histéresis de polarización rectangular observada en los ferroeléctricos convencionales (FE), los bucles de los ferroeléctricos relaxores (FR) suelen ser delgados y con poca remanencia. Además, este pico de permitividad en los FR no está asociado con una transición de fase estructural, y la permitividad no sigue la ley de Curie-Weiss para todas las $T > T_{max}$. Además, la polarización remanente puede tener valores no nulos en temperaturas superiores a T_{max} . Los altos valores de constantes dieléctricas son cruciales para su uso en condensadores, los elevados coeficientes electrostrictivos son útiles en actuadores y dispositivos de microposicionamiento, y las propiedades electroópticas se emplean en dispositivos como obturadores o moduladores ópticos [16,18].

Los mecanismos detrás de la ferroelectricidad de los relaxores aún no se comprenden completamente. Si bien existen numerosos modelos que intentan proporcionar una teoría física definitiva, hay pocas dudas sobre la importancia del orden-desorden y la presencia de nano-regiones polares (NRP) en los relaxores, aunque ningún modelo actual logre describir este fenómeno de manera concluyente. Se han propuesto diversos modelos, como

el modelo de transición de fase difusa, el modelo superparaeléctrico, el modelo de campo aleatorio, el modelo de enlace aleatorio-campo aleatorio y el modelo esférico de enlace aleatorio-campo aleatorio, entre otros [23].

Considerando una perovskita con el sitio B mixto, como $A(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$, cada ion B debería ubicarse en una subred respectiva en el estado fundamental ordenado por composición. No obstante, el movimiento térmico puede destruir este orden. Dado que B' y B'' pueden tener cargas diferentes y distintos radios iónicos, establecer una simetría traslacional tan completa reduce efectivamente las energías electrostáticas y elásticas. Algunas perovskitas complejas, como $(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PSN) o $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ (PST), exhiben una transición de fase entre el estado ordenado y desordenado a altas temperaturas. En ellas, un monocristal bien ordenado presenta una transición de fase ferroeléctrica de primer orden normal y una polarización espontánea correspondiente, mientras que una muestra desordenada muestra un pico amplio en $\epsilon'(T)$ con una fuerte dispersión, característico de los ferroeléctricos relaxores. Las regiones ordenadas químicamente pueden ser fuentes de fuertes campos eléctricos debido al desequilibrio de carga local. Por otro lado, no es posible alterar el orden de la composición en materiales como $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (PFN) o $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN). Se ha corroborado que el estado ferroeléctrico relaxor sólo ocurre en sistemas desordenados. Además, el mecanismo de orden-desorden en la composición puede afectar considerablemente las propiedades ferroeléctricas, según han demostrado diferentes autores [16].

1.2.1. Dependencia con la temperatura

En los ferroeléctricos ordinarios, la dependencia de la mayoría de las propiedades con el campo eléctrico aplicado es fácil de explicar, ya que se asume que cualquier ion en la red está sujeto al mismo campo promedio. Sin embargo, en los relaxores que contienen plomo, como PMN, PZN y PFN, la situación es diferente. En estos materiales, el ion Pb^{+2} se desplaza de manera no correlacionada dentro de una capa esférica alrededor de su sitio de red ideal.

Este comportamiento se debe a la distribución aleatoria de iones heterovalentes y las regiones químicamente ordenadas que generan campos aleatorios. En un sistema desordenado como éste, se debe asumir una distribución de campos aleatorios debido a la presencia de iones heterovalentes en la red, así como defectos e impurezas.

A temperaturas por debajo de la temperatura de transición T_c , los iones se desplazan de forma cooperativa, lo que produce un orden de largo alcance en forma de dominios. Estos campos facilitan la formación de núcleos polares cuya polaridad es influenciada por las fluctuaciones de dichos campos.

Las perovskitas ferroeléctricas y relaxoras en su fase paraeléctrica de alta temperatura presentan una simetría cúbica. A estas altas temperaturas, no se observa una polarización neta espontánea, y el material se mantiene en un estado paraeléctrico donde la permitividad $\epsilon'(T)$ sigue el comportamiento descrito por la ley de Curie-Weiss [16]. No obstante, la aparición de estas regiones polares trae consigo campos eléctricos y elásticos adicionales, contribuyendo a su desestabilización. Aunque la configuración de iones puede distorsionarse ligeramente al desviarse de sus posiciones cristalográficas originales. Es importante destacar que el desorden en los ferroeléctricos relaxores tiene algunas implicaciones importantes en contraste con los ferroeléctricos ordinarios. Estas diferencias y sus implicaciones son un área de investigación activa en la ciencia de los materiales.

A la denominada temperatura de Burns (T_B), en la que se desvía la ley de Curie-Weiss, algunos núcleos se estabilizan y comienzan a formar entidades dinámicas que superan el tamaño crítico y crecen. Cerca de esta temperatura, los momentos dipolares de nano-regiones polares (NRP) están débilmente correlacionados y pueden orientarse libremente. Esto da como resultado una polarización media neta igual a cero ($\sum P_i = 0$), lo que indica la ausencia de polarización remanente medible. Sin embargo, $\sum P_i^2 \neq 0$ debido a que las propiedades dependientes de P^2 , como la electrostricción y los efectos electroópticos cuadráticos, se ven afectadas por la aparición de las NRP. A pesar de la falta de un cambio estructural a escala macroscópica, este estado se considera una nueva fase conocida como fase de relajación ergódica (ER). En un proceso ergódico, el promedio de tiempo es igual al promedio del conjunto con una probabilidad del 100%. En el caso de los relaxores, los términos más apropiados serían cuasi-ergódico o grados distintos de no-ergodicidad [24].

La ergodicidad y la comparación con un comportamiento similar al de los vidrios de espín magnético, cuya estructura es desordenada, fue clave en los materiales ferroeléctricos relaxores (FR), y su estudio (atribuido a Viehlan y col.) contribuyó a comprender mejor sus propiedades y aplicaciones [25,26].

Los vidrios de spin magnético presentan una transición de congelación a una temperatura crítica denominada T_f . Por encima de dicha temperatura, el sistema de vidrio de espín magnético se encuentra en un estado magnéticamente desordenado y ergódico. No obstante, al enfriarse, los espines se congelan, rompiendo la

ergodicidad. Esto ocurre debido a que algunos tiempos de relajación divergen, lo que impide alcanzar un estado fundamental estable en tiempos de laboratorio. En los ferroeléctricos relaxores, las nano-regiones polares (NRP) son altamente dinámicas y no correlacionadas. Esto permite asumir que el relaxor se comporta de manera ergódica. Aunque, a la temperatura específica T_f , las NRP comienzan a congelarse e interactuar, rompiendo la ergodicidad. En este estado, los dipolos están fuertemente correlacionados y exhiben interacciones pronunciadas entre sí. Las barreras de energía resultantes son demasiado altas para alcanzar un estado de mínima energía en tiempos de laboratorio, dando como resultado un comportamiento no-ergódico. Los promedios termodinámicos y los promedios de tiempo producen resultados diferentes en este contexto. La temperatura de congelación T_f se puede estimar mediante la ley de Vogel-Fulcher según la **Ecuación 6**

$$f = f_0 \exp \frac{E_a}{k(T_m - T_f)}$$

Ecuación 6

donde, f_0 representa la frecuencia de ensayo, E_a es la energía de activación y k es la constante de Boltzmann.

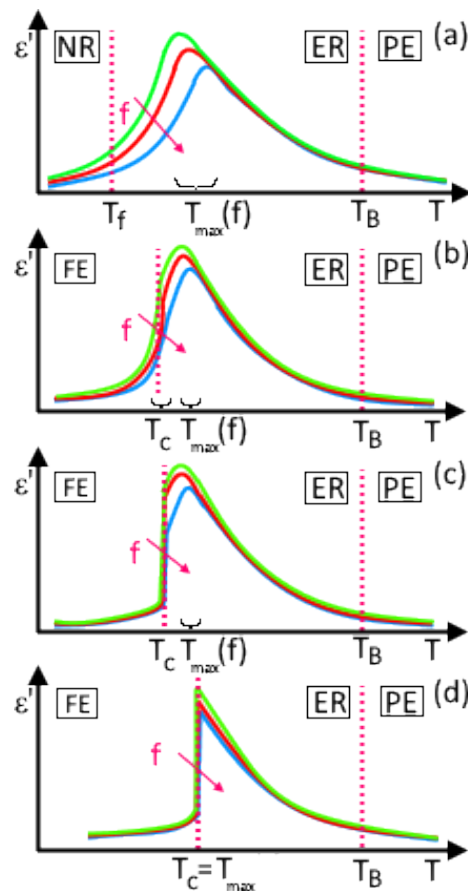


Figura 5. Dependencia de la permitividad en función de la temperatura **a)** transición de ER a un estado de relaxor no ergódico (NR), **b)** Cristal con transición de fase difusa ER-FE en $T_c < T_{max}$, **c)** Cristal con transición de fase ER-FE aguda en $T_c < T_{max}$, y **d)** cristal con transición de fase aguda ER-FE en $T_c = T_{max}$

Es importante tener en cuenta que no se produce una transición de fase estructural a través de T_f , pero la simetría promedio en una escala macroscópica permanece no polar.

Como se muestra en la **Figura 5 b) - d)**, cuando un relaxor ergódico se enfría y pasa por una temperatura crítica T_c (con T_c menor que T_{max}), se produce una transición espontánea hacia una fase ferroeléctrica. Este cambio implica una alteración en la simetría del material, y a medida que se enfría, surgen dominios micrométricos. Las propiedades eléctricas en esta nueva fase, como la tensión y la polarización inducidas por el campo eléctrico, se asemejan a las de los ferroeléctricos convencionales. Es decir, el ciclo bipolar produce un bucle rectangular en la polarización y una histéresis de deformación con forma de mariposa (ambas en función del campo eléctrico).

Esta fase ferroeléctrica resultante de un relaxor ergódico es casi idéntica a la fase ferroeléctrica convencional en muchos aspectos. No obstante, existen diferencias notables al comparar ambas. En los materiales ferroeléctricos relaxores, las paredes de dominio tienden a ser más difusas. Además, la respuesta dieléctrica cerca del pico en $\epsilon'(T)$ se debe principalmente a la polarización de relajación en lugar de la contribución de los fonones mediante el ablandamiento.

Por estas razones, aunque la fase ferroeléctrica de los relaxores comparte muchas características con los ferroeléctricos convencionales, es crucial diferenciarlas. La naturaleza difusa de las paredes de dominio y la distinta respuesta dieléctrica en los relaxores destacan estas diferencias fundamentales entre los dos tipos de fases ferroeléctricas [18].

1.2.2. Dependencia con el campo

La transición de una fase relaxora no ergódica a una fase ferroeléctrica se puede inducir aplicando un campo eléctrico. En este contexto, el campo eléctrico externo actúa como una fuerza motriz que facilita la movilidad de las nano-regiones polares (NRP) intrínsecas del material. Esta movilidad permite la formación de dominios ordenados de largo alcance, de tamaño micrométrico, a partir de las NRP.

Esta transición puede lograrse mediante la aplicación de un campo eléctrico durante el proceso de enfriamiento desde la fase ergódica o mediante la aplicación de un campo eléctrico después de que la muestra se haya enfriado a campo cero. En ambos casos, el campo eléctrico ayuda a reorganizar las NRP en dominios más grandes y ordenados, reflejando la simetría de las NRP en la nueva fase ferroeléctrica (FE).

El tiempo necesario para que se inicie esta transición después de la aplicación del campo depende tanto de la temperatura como de la intensidad del campo eléctrico. Una vez inducida, la polarización causada por el campo puede permanecer metaestable hasta temperaturas bajas, incluso después de eliminar el campo eléctrico. Sin embargo, si el material se calienta nuevamente a campo cero por encima de la temperatura crítica T_c , el estado ordenado de largo alcance se desestabiliza y desaparece, volviendo a una fase ergódica. Esto también implica la desaparición de los dominios ferroeléctricos.

Similar a lo que ocurre en los ferroeléctricos convencionales, en los ferroeléctricos relaxores, la temperatura de transición de fase se desplaza hacia valores más altos con el aumento del campo eléctrico aplicado [18]. Este desplazamiento indica que la aplicación de un campo eléctrico no sólo facilita la transición a la fase ferroeléctrica, sino que también estabiliza esta fase a temperaturas más elevadas.

1.2.3. Borde de fase morfotrópico

El borde de fase morfotrópico (BFM), conocido por sus siglas en inglés como MPB (Morphotropic Phase Boundary), se define como la composición en la cual un material presenta una coexistencia de diferentes estructuras cristalinas. Este BFM es especialmente notable en ciertas soluciones sólidas que exhiben dos fases finales distintas, cada una con su propia simetría, como romboédrica, tetragonal u ortorrómbica.

El BFM permite obtener las mejores propiedades piezoeléctricas y dieléctricas debido a la existencia de múltiples orientaciones de polarización. Esta característica se debe a la capacidad del material de albergar diferentes configuraciones estructurales simultáneamente, lo que optimiza su respuesta eléctrica.

Este borde típico de aquellas soluciones sólidas que presentan dos fases finales diferentes, con su correspondiente simetría, romboédrica, tetragonal u ortorrómbica. Además, se ha demostrado que los materiales en el BFM a menudo se muestran más estables que sus respectivas fases finales, dado que los factores de tolerancia de las composiciones de BFM están más cerca de uno que cualquiera de las fases. En un diagrama de fases, una composición particular en el BFM puede mejorar aún más las propiedades ferroeléctricas de la solución sólida.

Para identificar los bordes de fases morfotrópicas, es necesario combinar diferentes estructuras cristalinas. Este proceso implica el desarrollo de nuevos materiales con la estructura deseada y la identificación de las fases existentes a temperatura ambiente, así como las correspondientes transiciones de fase. Esta búsqueda de los

límites de las fases morfotrópicas es crucial para optimizar las propiedades funcionales de los materiales y ampliar su aplicabilidad en diversas tecnologías [18].

1.3. Materiales ferroeléctricos con estructura perovskita

1.3.1. Titanato de bario ($BaTiO_3$, BT)

El sistema piezoeléctrico libre de plomo compuesto por $BaTiO_3$ es ampliamente estudiado debido a sus diversas estructuras polimórficas y sus notables propiedades dieléctricas. Este material presenta una elevada permitividad, atribuida principalmente al gran tamaño del ion Ba^{+2} , que provoca una expansión de la celda unitaria y, como consecuencia, una mayor distancia de enlace Ti-O.

Para modificar la orientación de los dominios en estas estructuras, es necesario que los átomos de Ti en los octaedros TiO_6 se desplacen colectivamente hacia uno de los otros seis oxígenos, pese a que este desplazamiento de átomos y la correspondiente reorientación de los dominios es dificultoso a temperatura ambiente. Como resultado, la permitividad relativa (ϵ') es relativamente baja, registrando valores del orden de 10^3 . Aunque estos valores pueden considerarse bajos, resultan altos en comparación con otros materiales dieléctricos [27].

La temperatura de Curie (T_c), donde se encuentra el máximo de permitividad relativa, se sitúa en los 120 °C para el $BaTiO_3$. En esta temperatura, la elevada permitividad se debe a la desaparición de la estructura de dominios característica de la fase tetragonal. En estas condiciones, los octaedros de TiO_6 responden independientemente al campo eléctrico aplicado, lo que produce una alta permitividad.

En la región paraeléctrica, que se encuentra por encima de la temperatura crítica (T_c), los octaedros de TiO_6 presentan una distorsión, a pesar de la ausencia de dominios permanentes. En esta región, los dipolos individuales se comportan de acuerdo con la ley de Curie-Weiss. Cuando la temperatura desciende, aproximándose a 0 °C, la estructura experimenta una transición desde la forma tetragonal a la ortorrómbica. Estas alteraciones en la estructura generan desequilibrios de carga dentro de los cristales, lo que resulta en una polarización espontánea. Finalmente, al alcanzar temperaturas por debajo de -90 °C, la estructura cristalina se estabiliza en una configuración romboédrica.

La **Figura 6** representa las transiciones de fase variadas y cómo la permitividad cambia con la temperatura. En este contexto, la polarización del material se intensifica a medida que la estructura se deforma. Como

resultado de esta deformación, la estructura romboédrica exhibe la polarización más alta, seguida por la ortorrómbica y la tetragonal [22,28,29].

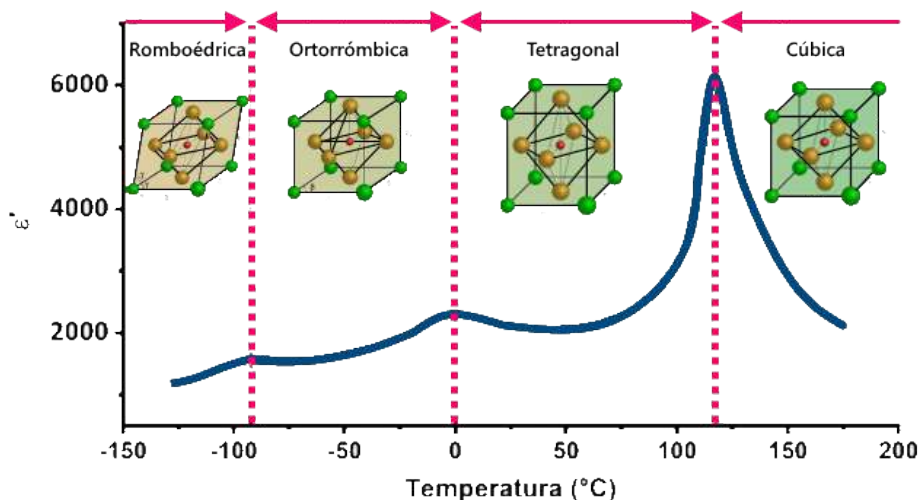


Figura 6. Transiciones de fase de la estructura perovskita del BaTiO_3 con la variación de la permitividad en función de la temperatura.

1.3.2. Titanato de sodio y bismuto ($\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$, BNT)

El titanato de sodio y bismuto (BNT o $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$) posee estructura romboédrica a temperatura ambiente y ha captado gran interés debido a sus destacadas propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas. Los cerámicos de BNT, exhiben una constante piezoeléctrica similar a la de los cerámicos de BaTiO_3 , poseen una naturaleza de ferroeléctrico relaxor con $T_c \sim 320$ °C, y son el componente esencial de la mayoría de las perovskitas sin plomo que se basan en bismuto [27,29]. En su estado puro, el BNT se caracteriza por tener iones Bi^{3+} e iones Na^{1+} ocupando cada uno la mitad de todas las posiciones del sitio A, mientras que los iones Ti^{4+} se localizan en las posiciones del sitio B.

A pesar de sus prometedoras propiedades y su potencial para reemplazar a los piezoeléctricos tradicionales ricos en plomo, el BNT presenta ciertos desafíos. Entre ellos se incluyen su alto campo coercitivo, que dificulta su polarización, su elevada conductividad y la presencia de fases secundarias, las cuales están estrechamente vinculadas con la volatilización del bismuto durante el proceso de sinterización. Para contrarrestar la pérdida de elementos volátiles, principalmente bismuto, es crucial controlar el proceso de calcinación de los polvos y la sinterización de las piezas. Como alternativa, se están explorando aditivos específicos que puedan disminuir el campo coercitivo, así como sistemas más complejos que involucren la formación de soluciones sólidas [30].

En condiciones ambientales, el BNT se comporta como un material ferroeléctrico relaxor con simetría romboédrica. Su comportamiento relaxor se atribuye a la dispersión de frecuencia observada durante las

mediciones de permitividad en función de la temperatura. Además, presenta una temperatura de máxima permitividad T_{\max} alrededor de 320 °C, que no se correlaciona directamente con una transición de fase estructural, lo que sugiere una similitud con algunos sistemas relaxores como el PLZT y PMN.

El BNT también presenta otras temperaturas características entre la temperatura ambiente y su temperatura de sinterización. Alrededor de 130 °C, se encuentra la temperatura de transición ferroeléctrico-relaxor (T_{F-R}). Existen informes que indican que, por encima de la T_{\max} , presenta una fase tetragonal, considerada ferroelástica y/o superparaeléctrica y a temperaturas superiores a 540 °C, esta fase transita a una fase paraeléctrica cúbica [29,31].

1.3.3. Titanato circonato de bario ($Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$, BZT)

El titanato-circonato de bario (BZT) es una solución sólida, con estructura romboédrica a temperatura ambiente, originada a partir del $BaTiO_3$ al reemplazar parte de los iones Ti^{+4} ubicados, en los sitios B de la perovskita, por iones Zr^{+4} . Este sistema ha generado gran interés porque el Zr^{+4} es químicamente más estable que el Ti^{+4} [32–35] y permite alcanzar buenas propiedades dieléctricas en la aplicación de capacitores cerámicos multicapas [36–38]. Se ha estudiado que la sustitución de Ti^{+4} por pequeñas cantidades de Zr^{+4} pueden modificar drásticamente las propiedades ferroeléctricas, además de que es una forma eficaz de disminuir la temperatura de Curie (BZT presenta una $T_c \sim 35$ °C, mucho menor a la de BT con $T_c \sim 120$ °C) y aumentar la permitividad dieléctrica de las cerámicas $BaTiO_3$ [39]. Recientemente, ha habido un crecimiento continuo del interés en el uso de cerámicas basadas en $BaTiO_3$, porque son materiales prometedores para aplicaciones de dispositivos de microondas sintonizables, como mezcladores, líneas de retardo, filtros, resonadores y desfases sintonizables electrónicamente. [40,41]. Dichas aplicaciones necesitan de alta constante dieléctrica (ϵ_r), tangente de baja pérdida ($\tan \delta$) y buena estabilidad térmica las cuales son justamente propiedades que se ven mejoradas con el agregado de Zr^{+4} por sustitución del Ti^{+4} .

1.3.4. Titanato de calcio y bario ($(Ba_{0,7}Ca_{0,3})TiO_3$, BCT)

El sistema binario sin plomo $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ (BT-CT) se ha desarrollado como un candidato prometedor para muchos dispositivos electrónicos como sensores, actuadores y condensadores [42]. Entre ellos, la composición $Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3$ (BCT) tiene propiedades eléctricas atractivas, como por ejemplo permitividad

dieléctrica excepcionalmente alta y buena piezoelectricidad [42,43], debido a la coexistencia de la fase tetragonal proveniente del BaTiO₃ (BT) y la fase ortorrómbica del CaTiO₃ (CT).

El BCT es de particular interés debido a su comportamiento eléctrico único y la existencia de un límite de solubilidad [44]. A temperatura ambiente, BT y CT tienen estructura cristalina tetragonal y ortorrómbica, respectivamente. Se ha establecido que en soluciones sólidas Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ ricas en BT, la sustitución de Ba por Ca provoca un cambio insignificante en la temperatura de Curie (T_C) [44], pero una fuerte disminución de la temperatura de transición de fase ortorrómbica-tetragonal (T_{O-T}) [45,46]. Además, existe un límite de solubilidad para el Ca⁺² que sustituye al Ba⁺² alrededor de x= 0,23, por encima del cual las soluciones tienen estructuras difásicas tetragonales y ortorrómbicas [44,47].

1.4. Sistemas binarios

1.4.1. Sistema binario BNT-BT

El sistema piezoeléctrico libre de plomo basado en BNT-BT (titanato de sodio y bismuto y titanato de bario) es uno de los materiales más investigados debido a sus destacadas propiedades piezoeléctricas y dieléctricas. Las cerámicas de BNT-BT muestran una notable deformación, especialmente a temperaturas cercanas a la temperatura de transición T_{F-R}, que se encuentra alrededor de los 100 °C. Al añadir entre un 5 - 7% en moles de BT al BNT, la solución sólida de BNT-BT muestra un BFM, donde coexisten la simetría romboédrica del BNT y la simetría tetragonal del BT, resultando en propiedades superiores en comparación con el BNT puro. Esto se evidencia en los valores reportados de constante piezoeléctrica (d₃₃ = 125 pC/N) [48], factor de acoplamiento (k_p = 20 %) y constante dieléctrica (ε_r = 580). Además, las composiciones de BNT-BT cercanas al BFM no sólo muestran estas propiedades superiores, sino también una alta resistencia a la flexión (~200 MPa), superando los valores reportados para el PZT [48].

Se cree que, en estos materiales, las pequeñas regiones polares iniciales (nano-regiones polares, NRP) se activan para convertirse en dominios de tamaño macrométrico con la aplicación de un campo eléctrico. Aunque el mecanismo físico detrás de esta gran deformación, especialmente en composiciones cercanas al borde de fase morfotrópico (BFM), aún se encuentra bajo discusión [49].

El estado de orden-desorden en la red de la estructura perovskita se altera dependiendo de la concentración de iones heterovalentes. Con la influencia de los campos eléctricos aleatorios generados por estos iones, un

sistema inicialmente no ergódico puede volverse ergódico. Esta transición inducida por el campo a un estado de relaxor ergódico, acompañada por un aumento de la temperatura, disminuye la estabilidad del orden a largo alcance y provoca un incremento en la deformación. Por otro lado, al reducir el campo eléctrico, el orden ferroeléctrico colapsa, resultando en una polarización y deformación remanente casi nulas. Esta falta de remanencia da lugar a grandes deformaciones unipolares, modificando considerablemente los ciclos de histéresis.

El límite de coexistencia entre las regiones de nano-regiones (NR) y relaxor ergódico (ER) se refleja en la temperatura de transición de relaxor ferroeléctrico (T_{F-R}) [16,21]. Además, la temperatura de transición ferroeléctrico a relaxor implica el grado de descomposición de los dominios en la fase ferroeléctrica y sugiere la transición entre NR y ER. Para determinar las propiedades eléctricas y ferroeléctricas de las cerámicas basadas en BNT, estas temperaturas y la estabilización de una composición de BFM son cruciales [50].

En resumen, las cerámicas BNT-BT, con su notable deformación y excelentes propiedades piezoeléctricas, representan una alternativa prometedora a los materiales piezoeléctricos tradicionales con plomo. La comprensión y manipulación de sus transiciones de fase y el comportamiento ergódico son esenciales para optimizar sus aplicaciones en dispositivos avanzados.

1.4.2. Sistema binario BZT-BCT

Recientemente, un sistema piezoeléctrico pseudobinario sin plomo $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (abreviado como BZT-xBCT, donde x es el porcentaje molar de BCT) ha atraído mucha atención debido a su alta respuesta piezoeléctrica en el punto tricrítico del MPB entre las fases ferroeléctricas romboédrica (R), tetragonal (T) y la fase paraeléctrica (cúbica) [51–53]. Su excelente coeficiente piezoeléctrico (por ejemplo, $d_{33}=580$ a 620 pC/N para BZT-50BCT alrededor de la temperatura ambiente) puede incluso superar los de las cerámicas piezoeléctricas $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) comercializadas [51–53]. Por lo tanto, las cerámicas piezoeléctricas BZT-xBCT se consideran candidatas prometedoras para aplicaciones piezoeléctricas sin plomo.

El diagrama de fases del sistema BZT-xBCT, determinado en un principio por Liu y col., posee un BFM que comienza desde un punto tricrítico Tetragonal (T)-Romboédrico (R)-Cúbico (C) y separa la fase ferroeléctrica R (proveniente del BZT) y la fase T (proveniente del BCT) [51,54,55]. La secuencia de transición de fase de las composiciones BFM con la disminución de la temperatura es desde cúbica (C), pasando por T y finalizando en

R, aunque la alta piezoelectricidad en BZT-xBCT se origina de las inestabilidades en el límite de fase T-R [51,54,55]. No obstante, al no existir una relación de grupo-subgrupo entre las simetrías T y R, se esperaba que una fase intermedia se encuentre entre las fases T y R (**Figura 7**). El reciente análisis realizado sobre la composición BZT-50BCT, empleando difracción de rayos X (DRX) con línea de luz sincrotrón de alta resolución, reveló, efectivamente como se esperaba, la existencia de una fase ortorrómbica (O) intermedia de baja simetría entre las fases T y R en el BFM, la cual puede conducir a un fuerte efecto piezoeléctrico [56]. Sin embargo, al utilizar difracción de electrones de haz convergente (CBED), Gao y col. mostraron que la fase O informada alrededor del BFM en este sistema podría provenir del estado de tensión adaptativa de nanodominios con simetrías T y R [55,57]. La fase adaptativa es similar a las encontradas en el BFM en los sistemas PZT y $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [55,57–59]. Tales discrepancias en la microestructura y simetría en la región del BFM de BZT-xBCT han complicado la comprensión de las excelentes propiedades piezoeléctricas en el sistema BZT xBCT y el diseño de materiales libres de Pb con propiedades similares.

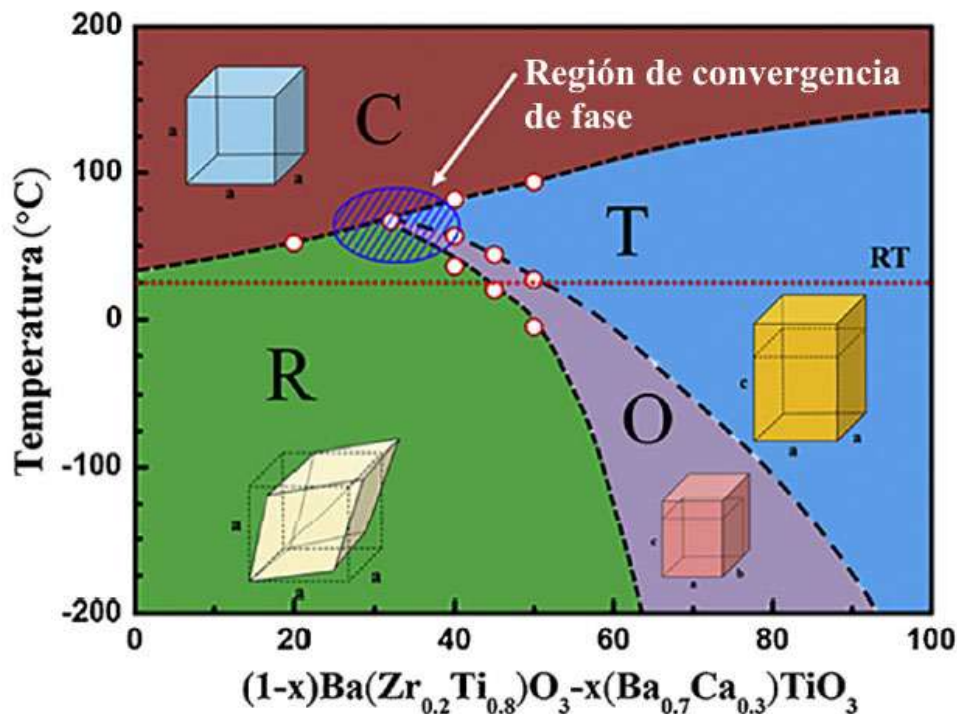


Figura 7. Diagrama de fase del sistema $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [56].

1.5. Generación y almacenamiento de energía en dispositivos electrónicos

En los últimos años el uso de dispositivos electrónicos se encuentra en constante aumento, especialmente en el mercado de consumo y dispositivos portátiles. Aunque la eficiencia energética de estos dispositivos ha

mejorado, muchos aún dependen de baterías, lo cual implica problemas de reemplazo y recarga. En varios casos, la autonomía energética de sensores remotos y dispositivos biomédicos implantables constituye un factor crucial para su implementación. En este contexto, los recolectores de energía ambiental están ganando interés, ya que pueden extender la duración de las baterías o incluso reemplazarlas recolectando energía del entorno, como luz, calor, viento, radiofrecuencia y energía mecánica [60,61]. En este campo, la transducción piezoeléctrica es el mecanismo de generación de energía mecánica más destacado debido a su alto factor de acoplamiento electromecánico y coeficiente piezoeléctrico en comparación con las transducciones electrostáticas, electromagnéticas y triboeléctricas. Por lo tanto, la generación de energía piezoeléctrica (GEP) ha recibido el mayor interés por parte de la comunidad científica. Los avances en materiales y procesos de fabricación a micro y nanoescala han permitido la fabricación de generadores piezoeléctricos con características favorables como factor de acoplamiento electromecánico mejorado, coeficiente piezoeléctrico, flexibilidad, capacidad de estiramiento y capacidad de integración para diversas aplicaciones [62]. Además de eso, los dispositivos en miniatura con menor demanda de energía se fabrican en el mercado gracias a los avances tecnológicos en la industria electrónica. Por tanto, se prevé que en un futuro próximo muchos dispositivos electrónicos funcionen con generadores piezoeléctricos [61,62].

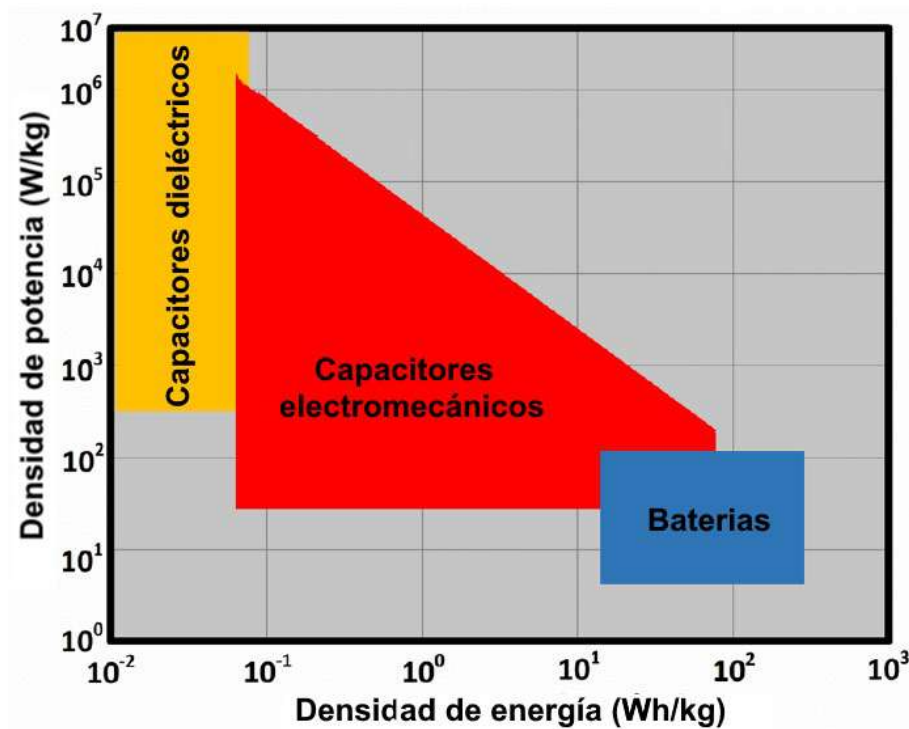


Figura 8. Comparación de la densidad de potencia en función de la densidad de almacenamiento de energía en varios dispositivos de almacenamiento de energía.

En cuanto a los dispositivos de acumulación de energía, los condensadores dieléctricos ofrecen alta densidad de potencia y tiempos de descarga ultrarrápidos en comparación con los condensadores electroquímicos y las baterías, lo que los convierte en candidatos potenciales para tecnologías de energía pulsada (**Figura 8**) [63]. Sin embargo, la baja densidad de energía en diferentes materiales dieléctricos, como dieléctricos lineales, ferroeléctricos y antiferroeléctricos, debido a su baja polarización, gran pérdida por histéresis y baja resistencia a la ruptura, respectivamente, limita sus aplicaciones en tiempo real. Por lo tanto, es imperativo lograr un material con una constante dieléctrica alta, una gran resistencia a la ruptura dieléctrica y una histéresis delgada para obtener un rendimiento energético superior. En este contexto, los ferroeléctricos relaxores surgieron como la solución más prometedora para los condensadores de almacenamiento de energía [64].

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo General

El objetivo general de este plan de trabajo es desarrollar dispositivos cerámicos libres de plomo basados en los sistemas $(1-x)(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ y $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ para ser empleados en aplicaciones de generación y almacenamiento de energía.

1.6.2. Objetivos Específicos

El presente plan tiene como objetivos específicos:

- A) Determinar las condiciones de síntesis más adecuadas para obtener las fases ferroeléctricas de los sistemas binarios $0,95(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-BT) y $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-BCT) mediante la implementación del método de reacción en estado sólido con una etapa de activación mecanoquímica.
- B) Estudiar la influencia de distintos aditivos sobre las propiedades estructurales, microestructurales y funcionales de los cerámicos obtenidos para aplicaciones de acumulación o generación de energía.
- C) Obtener piezas densas de diferentes tamaño y formas (discos y placas) a través del prensado uniaxial de los polvos calcinados y la optimización del ciclo de sinterizado de las piezas cerámicas con distintas formulaciones.

D) Analizar el efecto de la geometría de los dispositivos piezoeléctricos en la capacidad de generación de energía.

1.7. Hipótesis de trabajo

La investigación en la síntesis de materiales inorgánicos ha avanzado considerablemente, especialmente con el empleo de métodos como la reacción en estado sólido con activación mecanoquímica. Este enfoque ofrece la posibilidad de obtener polvos con una composición química específica, así como controlar la morfología y el tamaño de las partículas. Sin embargo, la obtención de materiales con propiedades deseadas va más allá de la síntesis, ya que la correcta selección de las condiciones de procesamiento es fundamental para controlar las características microestructurales, estructurales y funcionales de los materiales cerámicos resultantes. Además, el diseño de sistemas de generación también desempeña un papel crucial en la eficiencia energética, donde la geometría, las configuraciones y condiciones de acoplamiento son determinantes. En este sentido, la incorporación estratégica de aditivos sobre sistemas binarios emerge como una técnica prometedora para optimizar las propiedades finales de los dispositivos.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La metodología experimental para la obtención de muestras consistió en una serie de etapas específicas que comienzan con la activación mecanoquímica de los reactivos en polvo seguido de la síntesis por reacción en estado sólido a temperatura. Para obtener las piezas densas finales, se utilizaron etapas de prensado y sinterizado a temperaturas específicas dependientes de la composición seleccionada. Finalmente, las piezas obtenidas fueron caracterizadas por un conjunto de técnicas que permitieron analizar en profundidad las características estructurales, microestructurales, dieléctricas, piezoeléctricas, ferroeléctricas y funcionales de cada sistema analizado.

2.1. Síntesis de los polvos cerámicos

Los polvos de todos los sistemas estudiados en el presente trabajo fueron obtenidos mediante el método de síntesis por reacción en estado sólido con activación mecanoquímica, el cual tiene como ventaja, frente a otros más novedosos, su simplicidad, reproducibilidad y la producción de piezas a gran escala.

Se prepararon los polvos correspondientes a los sistemas base BNT-5BT [$0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$] (al cual también se le adicionó y estudió en forma separada la influencia de los dopantes CuO, Nb₂O₅ y ZrO₂ dando como resultado otros tres sistemas), y BZT-5BCT [$0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$] sin dopar, a partir de los precursores indicados en la **Tabla 2-1**.

Tabla 2-1. Características de los precursores utilizados.

Sistema	Precursor	Marca	Pureza [%]
0,95(Bi _{0,5} Na _{0,5})TiO ₃ - 0,05BaTiO ₃ (BNT-5BT)	BaCO ₃	Biopack	99,5
	Bi ₂ O ₃	Aldrich	99,9
	Na ₂ CO ₃	Biopack	99,5
	TiO ₂	Aldrich	99,0
0,5Ba(Zr _{0,2} Ti _{0,8})O ₃ - 0,5(Ba _{0,7} Ca _{0,3})TiO ₃ (BZT-5BCT)	BaCO ₃	Biopack	99,5
	CaCO ₃	Cicarelli	99,0
	ZrO ₂	Anedra	99,0
	TiO ₂	Aldrich	99,0
Dopantes (incorporados al sistema BNT-5BT)	CuO	Mallinckrodt	99,7
	Nb ₂ O ₅	Aldrich	99,9
	ZrO ₂	Anedra	99,0

Para obtener los polvos finales de cada sistema se realizaron los siguientes pasos generales:

- I. **Pre-molienda de carbonatos:** Antes de realizar la pre-molienda, los carbonatos fueron secados a 200 °C durante 30 min. La pre-molienda fue realizada durante 1,5 h en medio alcohólico para homogenizar el tamaño de partícula y disminuir su dispersión. Se empleó un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 500 rpm) con intervalos de encendido/apagado de 15 min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia y empleando la relación de una bola por gramo de muestra. Los carbonatos pre-molidos fueron secados a 100 °C durante 4 h y posteriormente tamizados con tamiz ASTM 230 de abertura 62 µm.
- II. **Molienda de precursores:** Las mezclas se molieron durante 6 h en un molino planetario (Fritsch Pulverisette 7, 500 rpm) con intervalos de encendido/apagado de 15 min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia con una relación de una bola por gramo de muestra. Los polvos fueron secados en estufa a 100 °C durante 4 h y se tamizaron utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62 µm). Los polvos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de aire, para determinar las temperaturas de descomposición de los carbonatos y formación de las diferentes fases.
- III. **Calcinación:** En base a los resultados obtenidos por análisis termogravimétrico (ATG), se determinaron los tratamientos térmicos de calcinación de cada uno de los diferentes sistemas estudiados, ya sean dopados o sin dopar. Los ciclos térmicos (**Figura 9**) de los sistemas BNT-5BT, con sus respectivos dopantes, y del sistema BZT-5BCT fueron realizados en mufla y horno eléctrico (Indef 230 y Carbolite RF1600, respectivamente).
- IV. **Molienda de acondicionamiento para el conformado:** Después del tratamiento térmico de calcinación, los polvos fueron sometidos a un nuevo ciclo de molienda con el propósito de romper los “cuellos de sinterización” formados durante el proceso de calcinación. Posteriormente, los polvos se secaron, para eliminar el solvente, en una estufa a 100 °C durante 4 h y se tamizaron nuevamente utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62 µm).

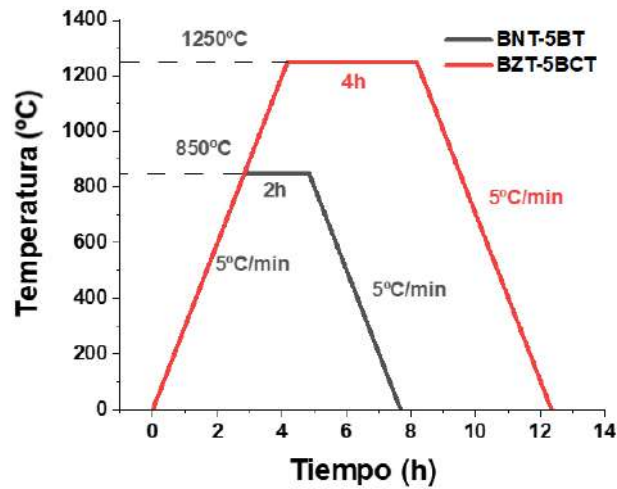


Figura 9. Ciclos de calcinación para los sistemas bajo estudio.

2.2. Conformado y sinterización de piezas

- I. **Conformado:** Se utilizó alcohol polivinílico (PVA) como ligante (1,5 ml al 1% por cada 1g de polvo calcinado), para facilitar el conformado y aumentar la resistencia en verde del material. Con los polvos calcinados, y embebidos en el ligante, se conformaron pastillas de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor mediante la aplicación de una fuerza de 4 Tn. También se conformaron pastillas BNT-5BT más grandes, que fueron utilizadas en el arreglo experimental para la evaluación de generación de energía, de 16 mm diámetro y 1 mm de espesor aumentando la fuerza de 10 Tn y utilizando 5 ml de PVA al 0,5 % por cada gramo de polvo calcinado.

- II. **Sinterizado:** Los ciclos de sinterizado son indicados en la **Figura 10** tanto para los sistemas BNT-5BT, con sus respectivos dopantes (excepto para el caso de la adición de CuO, que será explicado en detalle en la sección 5.1.1, pág. 79), y para el sistema base BZT-5BCT (para las piezas de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor). Vale aclarar que el ciclo de sinterización, para el caso de las piezas BNT-5BT de 16 mm de diámetro, fue diferente respecto a las de espesor 8 mm, para evitar problemas de alveo por contracción y eliminación del ligante.

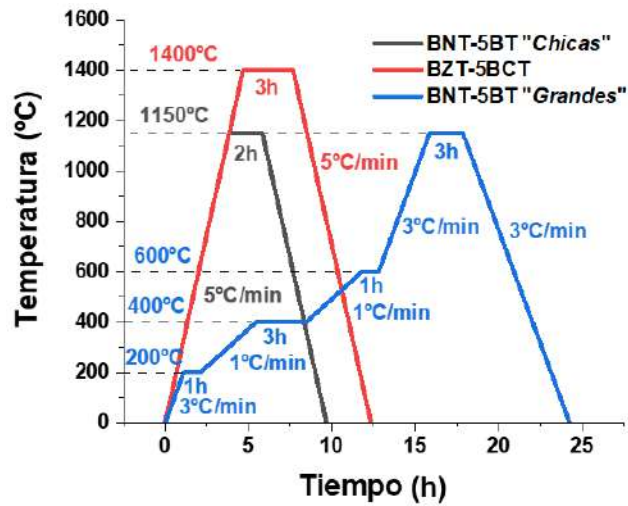


Figura 10. Ciclos de sinterización para los diferentes sistemas y geometrías. La curva marcada como “Chicas” hace referencia a las piezas de 8 mm de diámetro y como “Grandes” a las de 16 mm de diámetro.

2.3. Métodos de caracterización

2.3.1. Caracterización estructural y microestructural

Los valores de densidad se calcularon utilizando el método de Arquímedes, mientras que la caracterización microestructural se evaluó en algunos casos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y en otros mediante microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM). La caracterización de las fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X (DRX) y el análisis de las distintas fases estabilizadas, en las muestras sinterizadas, se complementó mediante espectroscopía Raman.

2.3.1.1. Medidas de densidad (Método Arquímedes)

La densidad aparente de las pastillas sinterizadas se determinó mediante el método de Arquímedes por inmersión en agua a temperatura ambiente. Para llevar a cabo este proceso se determinó la masa de las pastillas secas, sumergidas en agua y húmedas. Utilizando la **Ecuación 7** se cuantificó la densidad aparente de cada una de las muestras. Los datos obtenidos se analizaron estadísticamente para así obtener un valor medio de densidad aparente. A partir de este método fue posible también determinar el grado de densificación del material al utilizar valores de densidades teóricas para cada sistema.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_{seca} \rho_{H_2O}}{m_{húmeda} - m_{sumergida}}$$

Ecuación 7

donde,

- m_{seca} : masa de la muestra en seco;
- $m_{húmeda}$: masa de la muestra húmeda;
- $m_{sumergida}$: masa de la muestra sumergida en agua;
- ρ_{H_2O} : densidad del agua a la temperatura de trabajo.

2.3.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB, SEM)

El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB), constituye una herramienta indispensable para la caracterización de superficies. Consiste en la aceleración de un haz de electrones procedentes de un filamento, el cual es localizado mediante lentes electromagnéticas hacia una muestra. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra, parte de los electrones son reflejados, y parte de ellos ionizan átomos de la muestra produciendo los denominados electrones secundarios. Estos diferentes procesos que tienen lugar tras la incidencia de los electrones acelerados sobre la muestra proporcionan distinto tipo de información tanto desde un punto de vista morfológico como de su composición química. Asimismo, junto con los electrones reflejados y secundarios, también se produce la emisión de rayos X. Esta emisión permite conocer la composición del material con una precisión aproximada del 1 % en la composición atómica, siendo el tamaño de la zona estudiada de $1 \mu m^2$. La espectroscopía por dispersión de energías (*Energy Dispersion Spectroscopy*, EDS), consiste en el análisis de la energía del fotón de rayos X. La energía de los fotones se determina a partir de la ionización que estos producen al incidir sobre un monocristal semiconductor. En general, la realización del análisis cuantitativo de la composición de la muestra requiere, además, la aplicación de una serie de correcciones debidas a los efectos del número atómico, absorción y fluorescencia de rayos X, entre otros, así como la utilización de patrones de elementos puros o de composición conocida. La resolución del equipo viene determinada por la energía del haz, así como por su grado de enfoque.

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico JEOL 6460LV, Japón. Los análisis de EDS fueron realizados empleando un EDAX Genesis XM4 - Sys 60, USA, equipado con analizador multicanal EDAX mod EDAM IV, detector de zafiro Si(Li), ventana de Be super ultra delgada, y software EDAX Genesis versión 5.11. Previo al examen microestructural, las muestras fueron pulidas a espejo y reveladas térmicamente a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ por debajo de la temperatura de sinterización durante 25 minutos.

2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrida con emisión de campo (FE-SEM)

Para la caracterización microestructural de este trabajo también se utilizó un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope*, FE-SEM) el cual tiene la particularidad que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. Estas medidas se realizaron con un microscopio electrónico de emisión de campo Hitachi, S-4700, USA, FESEM con una resolución de 1,5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0,5 a 30 kV. La tensión de trabajo empleada fue de 20 kV. Al igual que en el caso de la evaluación mediante MEB, las muestras fueron pulidas a espejo y reveladas con la misma metodología.

2.3.1.4. Difracción de rayos X

Los cambios composicionales y las estructuras cristalinas producidas durante la activación química y en tratamientos térmicos para cada sistema, se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX). Con esta técnica fue posible confirmar la formación de las fases buscadas, así como detectar la presencia de fases secundarias. El fenómeno de difracción de rayos X se basa en la reflexión de las ondas electromagnéticas incidentes por planos sucesivos de átomos en un cristal. La ecuación conocida como Ley de Bragg (**Ecuación 8**), expresa de manera sencilla las condiciones que se deben cumplir para producir el fenómeno de difracción en un cristal.

$$n\lambda = 2d.\text{sen}(\theta)$$

Ecuación 8

donde,

- n es un número entero;
- λ es la longitud de onda empleada;
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y;
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Un difractograma presenta picos en distintos valores de ángulos, que están asociados a diferentes espaciados interplanares. A partir de las estructuras cristalográficas que relacionan el sistema cristalino con el espaciado

interplanar es posible asociar cada pico con el plano correspondiente. De este modo, los difractogramas presentan información inherente a la estructura cristalina de cada sustancia cristalina. Existe una base de datos (JCPDS) que presenta los patrones de difracción característicos de las distintas sustancias cristalinas, y a partir de la comparación del patrón obtenido con los patrones de la base de datos es posible identificar las fases cristalinas presentes. El equipo de difracción utilizado para el desarrollo de este plan de trabajo fue un difractómetro PANalytical, X'pert Pro, Holanda, bajo radiación $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

2.3.1.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El efecto Raman se encuentra asociado a la dispersión inelástica de luz por parte de la materia. Cuando una molécula se excita con luz de frecuencia ν , la mayor parte de la luz resulta dispersada en forma elástica, sin cambios en frecuencia (efecto Rayleigh). Una pequeña fracción se dispersa en forma inelástica, con cambios respecto de la frecuencia original (efecto Raman); dichos desplazamientos son característicos de los modos vibracionales (particularmente los simétricos) de la especie dispersante, e independientes de la frecuencia incidente. Un espectro Raman consiste en el registro de la intensidad de luz dispersada en forma inelástica en función del desplazamiento en frecuencia respecto a la original de excitación. Para esta caracterización, se utilizó un equipo Renishaw in Via Raman Microscope, Reino Unido, con un láser de iones Ar de 514 nm y rendijas de difracción de 2400 líneas por milímetro. Los análisis de dispersión Raman se realizaron bajo una atmósfera de aire a temperatura ambiente.

Complementariamente se realizaron análisis utilizando un microscopio Raman confocal acoplado a un AFM (Witec alpha-300R). Los espectros Raman se obtuvieron utilizando un láser de excitación de 532 nm y una lente de objetivo de 100x (NA = 0.9). La potencia del láser incidente fue de 0,5 mW. La resolución de difracción óptica del microscopio confocal se limitó a aproximadamente $\sim 200 \text{ nm}$ lateralmente y $\sim 500 \text{ nm}$ verticalmente. La resolución espectral Raman del sistema se redujo a $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Las muestras se depositaron en un portaobjetos de microscopía y se montaron en una plataforma de escaneo piezoeléctrica con una precisión de posicionamiento lateral de 4 nm y vertical de 0,5 nm. Para todo el rango de composición en estudio, las imágenes Raman de escaneo de superficie tuvieron $40 \mu\text{m}$ de largo, $40 \mu\text{m}$ de ancho, 60 x 60 espectros de 0,5

segundos de tiempo de integración a 20 mW de potencia del láser. Por lo tanto, la imagen Raman que consiste en 60 x 60 píxeles (3600 espectros) requirió ~30 minutos para la adquisición de toda la sección de superficie. Los espectros recopilados se analizaron mediante el uso del software Witec Control Plus, y las posiciones del modo Raman se ajustaron asumiendo curvas Lorentzianas. Además, los espectros Raman para cada simetría se pudieron comparar cualitativa y cuantitativamente, lo que permitió calcular la fracción en volumen relativa de cada uno de ellos, que se calculó mediante el software Control Plus de Witec.

2.3.2. Caracterización eléctrica y ferroeléctrica

Para realizar la caracterización eléctrica fue necesario pintar los contactos eléctricos de las muestras con una pasta de plata paladio, la cual se curó a 700 °C durante 20 minutos. Se determinó la variación de la permitividad (parte real e imaginaria) con la temperatura. La evaluación de los materiales se complementó con la medición de la constante piezoeléctrica (d_{33}) y la realización de los ciclos de histéresis. Finalmente, dependiendo de las características de los materiales obtenidos se evaluó la capacidad de almacenamiento o de generación de energía.

2.3.2.1. Propiedades dieléctricas

Las muestras fueron sometidas a un campo de frecuencia variable y se registró la capacidad (C_p) y la tangente de pérdida ($\tan(\delta)$). A partir de las ecuaciones que se detallan a continuación (**Ecuación 9** y **Ecuación 10**) y la información adicional de la geometría de las muestras, se obtuvieron las componentes real e imaginaria de la permitividad.

$$\epsilon' = \frac{C_p h}{A \epsilon_0}$$

Ecuación 9

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Ecuación 10

donde,

- ϵ' : parte real de la permitividad;
- ϵ'' : parte imaginaria de la permitividad;
- C_p : capacidad;
- $\tan(\delta)$: tangente de pérdida;

- ϵ_0 : permitividad del vacío;
- h : espesor;
- A : área del electrodo

Las curvas de permitividad y tangente de pérdidas fueron realizadas en un rango de temperatura desde 30 °C hasta 500 °C, con un analizador de impedancia de precisión HP 4294 A. Este analizador de impedancia permite realizar un barrido de frecuencias en un rango comprendido entre 20 Hz a 1 MHz, con una resolución de 1 Hz. Para el calentamiento de las muestras se emplearon un horno y una celda de fabricación propia. La adquisición de datos se realizó mediante un software de ingeniería de sistemas (LabVIEW) que garantiza un acceso rápido a la configuración de hardware, datos de medidas y depuración.

2.3.2.2. Medida piezoeléctrica

Previo a la determinación de la constante piezoeléctrica, las muestras fueron polarizadas. Para ello, las pastillas fueron dispuestas entre electrodos, en un baño de silicona y se las sometió a un campo eléctrico continuo de 4 kV/mm durante 15 min a 90 °C. La constante piezoeléctrica d_{33} fue determinada utilizando un equipo d_{33} Test Meter Sinoceramics, Inc., Rep. Popular de China. El funcionamiento del equipo radica en la aplicación de una fuerza a baja frecuencia (100 Hz) sobre la muestra y la señal eléctrica obtenida es procesada y comparada con la de una muestra de referencia para permitir la lectura directa de la constante piezoeléctrica (d_{33}).

2.3.2.3. Ciclos de histéresis (polarización-campo eléctrico, P-E)

La caracterización ferroeléctrica se realizó mediante la aplicación de un campo eléctrico cuyo valor máximo dependió de las características de las muestras bajo estudio, con una onda sinusoidal a una frecuencia de 50 Hz utilizando un Hipot Vitrek V73 y un circuito Sawyer-Tower modificado. Las muestras se colocaron en un baño de silicona, con el fin de evitar la conducción entre cara y cara de la pastilla, debida al alto campo eléctrico aplicado.

A partir de los ciclos de histéresis, se determinaron los valores de polarización remanente, P_r , campo coercitivo, E_c , polarización de saturación, P_s .

2.3.2.4. Almacenamiento de energía

Para los sistemas en los que se determina su performance para almacenamiento de energía, se utilizó la información extraída de los ciclos de histéresis P-E para calcular la densidad de almacenamiento de energía (W) y la densidad de energía recuperable (W_{rec}) mediante las siguientes relaciones (ver **Figura 11**):

$$W = \int_0^{P_{max}} EdP$$

Ecuación 11

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} EdP$$

Ecuación 12

donde E es el campo eléctrico aplicado, P es la polarización, P_r y P_{max} son los valores de polarización remanente y máxima. La eficiencia energética (η) se calculó a partir de la **Ecuación 13** [65,66], donde W_{loss} es la pérdida de densidad de energía.

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W_{rec} + W_{loss}} \cdot 100 = \frac{W_{rec}}{W} \cdot 100$$

Ecuación 13

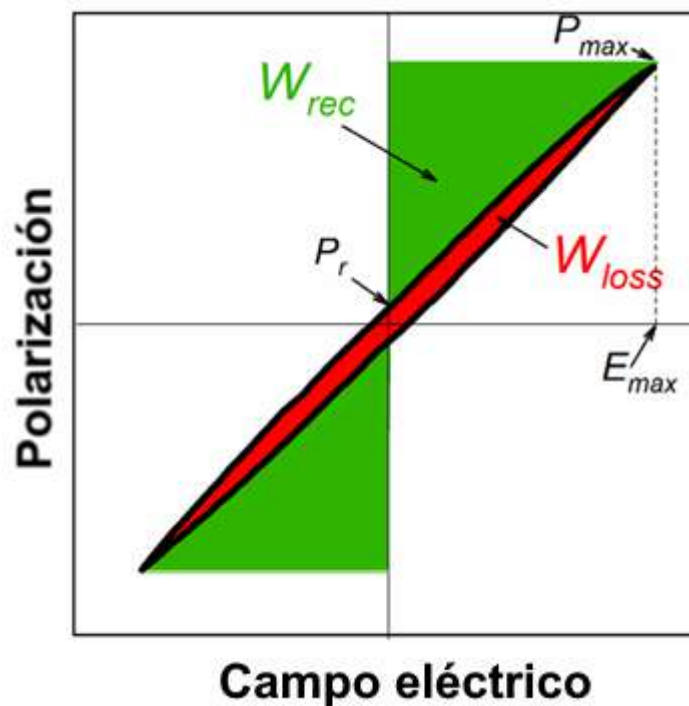


Figura 11. Ejemplo de ciclo de histéresis mostrando las áreas características.

2.3.2.5. Generación de energía

La evaluación fue realizada mediante dos modos alternativos: una evaluación individual de cada piezocerámico y un arreglo de piezocerámicos apilados (*piezostack*). Para la evaluación de las muestras individuales se empleó un montaje experimental que consistió en una viga en voladizo y la corroboración de los resultados a través de estudio numérico utilizando el método de elementos finitos con el software comercial COMSOL Multiphysics® software [9], el cual ha sido utilizado ampliamente para modelar varios dispositivos GEP (generación de energía piezoeléctrica) para diferentes configuraciones [10,67]. En este caso la viga de acero con el piezoeléctrico adjunto se montó en un agitador electromecánico (Labworks ET-132) como se representa esquemáticamente en la **Figura 12**. El agitador fue excitado armónicamente por medio de un generador de funciones de onda (RIGOL DG46062), cuya señal fue amplificada por un amplificador de construcción casera.

Un vibrómetro láser (Polytec PDV-100) midió la velocidad de la punta de la viga de acero y se fijó un acelerómetro (PCB) en la base, por lo que también se midió la excitación global.

Ambas señales y el voltaje del elemento piezoeléctrico se conectaron a una placa de adquisición (NI 9234). Se distinguieron dos tipos diferentes de procesos de medición de señales. El primer proceso se realizó estableciendo la condición de cortocircuito para el material piezoeléctrico. La velocidad de la punta de la viga y la aceleración de la base se adquirieron para determinar un valor estimado para el amortiguamiento mecánico para una simulación numérica adicional. La condición de cortocircuito se estableció para evitar cualquier disipación de energía a través de la carga resistiva, que pudiera afectar la respuesta mecánica de la viga por acoplamiento electromecánico. El segundo proceso se realizó con el fin de determinar el desempeño del

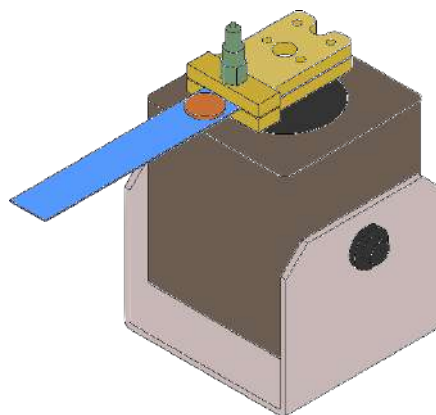


Figura 12. Esquema del dispositivo de generación de energía piezoeléctrica.

recolector de energía adquiriendo la generación de voltaje y la aceleración base para una carga resistiva específica.

En cuanto a la simulación numérica, la viga de acero se modeló como un material isotrópico lineal y el material piezoeléctrico como isotrópico transversal de acuerdo con relaciones constitutivas lineales, expresadas en la forma tensión-carga indicadas en la **Ecuación 14** y la **Ecuación 15**.

$$T = c^E \cdot S - e^t \cdot E$$

Ecuación 14

$$D = e \cdot S + \epsilon_s \cdot E$$

Ecuación 15

Donde **T** y **S** son las matrices de tensión y deformación, **E** y **D** son los campos eléctricos y los vectores de desplazamiento eléctrico. Las matrices constitutivas están representadas por: c^E que es la matriz elástica, e la matriz de acoplamiento, y ϵ_s la matriz dieléctrica.

El amortiguamiento estructural se incluye en el software (COMSOL) según el modelo clásico proporcional de Rayleigh para reproducir las medidas de velocidad del extremo de la estructura. En consecuencia, se necesitaron dos simulaciones de dominio de frecuencia diferentes para emular las condiciones experimentales: primero, una condición de circuito abierto, donde se determinaron los coeficientes de amortiguamiento, y segundo, al incluir el efecto piezoeléctrico, se estudió el rendimiento de GEP.

Para el arreglo de las piezas cerámicas en multicapa (*piezostack*) se empleó la configuración experimental que se representa en la **Figura 13**, donde es posible ver una vista esquemática en la **Figura 13(a)** y una fotografía en la **Figura 13(b)**. El sistema se montó sobre un agitador electrodinámico capaz de generar excitaciones

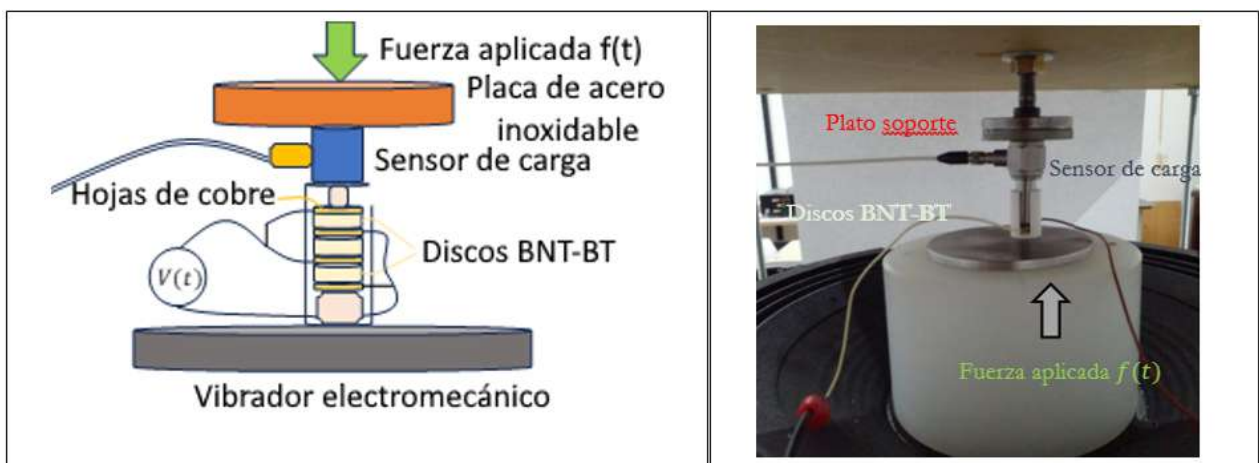


Figura 13. (a) Vista esquemática y (b) fotografía de la configuración experimental.

armónicas con amplitud de fuerza entre 0,1 y 10 Newtons y frecuencias entre 10 y 250 Hz. Las mediciones de fuerza se realizaron utilizando una celda de carga de PCB Piezotronics 208C02, mientras que el voltaje generado por los discos piezoeléctricos, junto con los datos de fuerza, se registró utilizando una placa de adquisición NI 9232 a una velocidad de 4096 muestras por segundo.

Se realizaron varias pruebas para las frecuencias de 10, 50, 100, 150, 200 y 250 Hz, y para diferentes resistencias de carga eléctrica: $R=326\text{ k}\Omega$, $130\text{ k}\Omega$, $56\text{ k}\Omega$. Estas pruebas se realizan para diferente cantidad de discos. Con base en la variación de la intensidad de corriente sobre el excitador electromecánico, se registraron diferentes valores de fuerza para cada caso que variaron entre 1 y 10 Newtons. A su vez, se registraron los valores de capacidad para cada uno de los casos con un medidor de capacidad.

Discos BNT-BT

CAPÍTULO 3: CERÁMICOS PIEZOELECTRICOS LIBRES DE PLOMO

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos correspondientes a los dos sistemas cerámicos piezoeléctricos ($0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$, BNT-5BT, y $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, BZT-5BCT) que se abordan a lo largo de este trabajo. En particular, se describen las propiedades estructurales, microestructurales, dieléctricas y ferroeléctricas de ambos sistemas cerámicos. Dado que en el caso de los cerámicos de composición BNT-5BT, las condiciones de síntesis utilizadas se basaron en el trabajo realizado por la Dra. Fabiola Andrea Prado Espinosa titulado “*Stabilization of the morphotropic phase boundary in $(1-x)\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics through two alternative synthesis pathways*” [68], la descripción de este sistema base se circunscribe a la composición óptima con sus condiciones de síntesis ya preestablecidas. Por otra parte, en el caso de los cerámicos pertenecientes al sistema $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZT-5BCT), en este capítulo se abordan con mayor detalle tanto las condiciones de síntesis como las de procesamiento (tales como temperatura de calcinación y sinterizado, etc.).

3.1. Sistema base BNT-5BT

La **Figura 14** presenta las imágenes de MEB de las muestras de composición $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ sinterizadas a 1150 °C durante 2 h. Se puede observar claramente, en la **Figura 14**, que la muestra cerámica tiene una microestructura densa con la característica típica de granos uniformes con puntos triples bien definidos característicos de cerámicas basadas en BNT-5BT. El valor de densidad media obtenido para esta

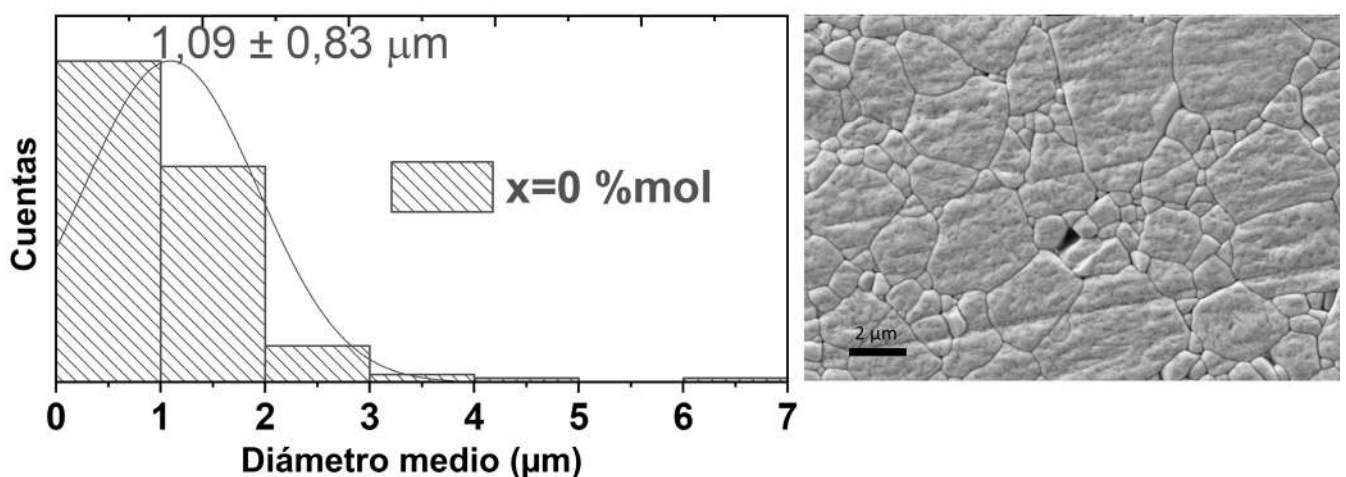


Figura 14. Imágenes de MEB de la muestra sinterizada de composición BNT-5BT. Escala: $2\ \mu\text{m}$. A la izquierda se traza la distribución de tamaño de grano.

muestra, determinado por el método de Arquímedes, fue de $5,73 \text{ g/cm}^3$, que también fue similar a los valores reportados por otros autores [68,69], mientras que el tamaño promedio de grano fue $\sim 0,80 \pm 0,4 \mu\text{m}$, como se puede apreciar en la **Figura 14**.

El difractograma de rayos X de la muestra de BNT-5BT se representa en la **Figura 15**. El difractograma se puede asignar a la fase BNT-5BT con estructura perovskita y, dentro de la resolución de la técnica de DRX, se puede afirmar que no hay trazas de fases secundarias a temperatura ambiente [2,68]. La **Figura 15b** presenta un pico entre $39^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$ correspondiente a los planos (003) y (021), típico de la fase $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ pura. Aunque, se observa la coexistencia entre simetrías tetragonales y romboédricas mediante la división del plano (202) en planos (002) y (200) ($2\theta = 47^\circ$, **Figura 15a**), lo que sugiere la estabilización de una estructura de límite de fase morfotrópica (BFM).

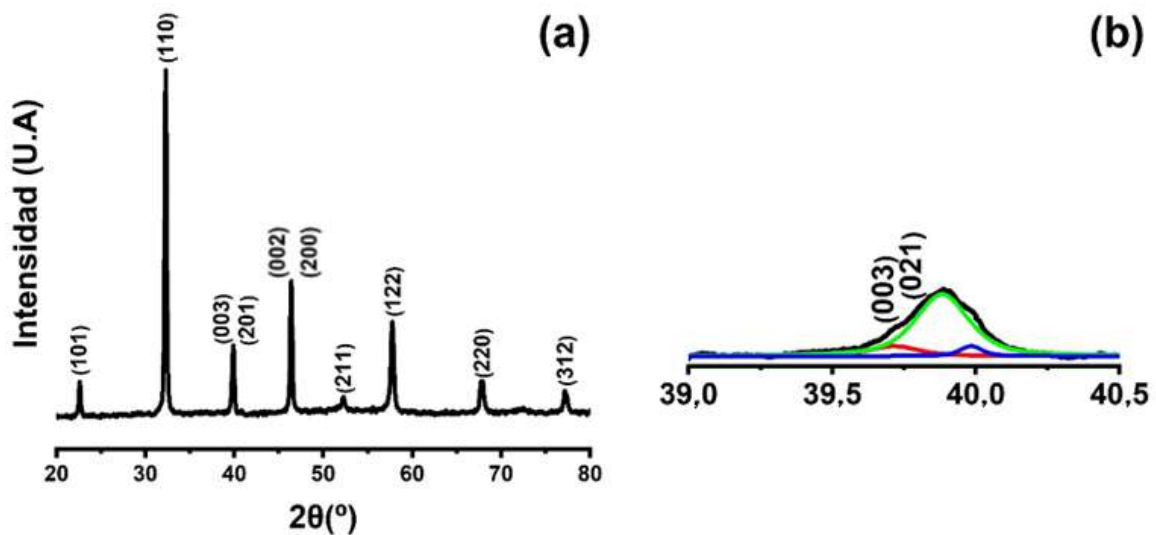


Figura 15. (a) Difractograma de rayos X. (b) Ampliación del difractograma en el rango $39,0^\circ - 40,5^\circ$, con el detalle de su ajuste con la suma de tres picos gaussianos, que se componen de un pico tetragonal (en color verde) y dos picos romboédricos (en color rojo y azul) de la fase perovskita.

Es bien sabido que la espectroscopía Raman es altamente sensible a la distorsión de la perovskita [29]. En efecto, la **Figura 16** muestra los espectros Raman de las muestras sinterizadas $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$, donde los resultados obtenidos están de acuerdo con los datos previamente reportados [70,71]. Específicamente, el modo a 130 cm^{-1} , se asocia con la vibración Na-O, la banda ancha compuesta por los picos 273 y 314 cm^{-1} se relaciona con la vibración Ti-O en el octaedro TiO_6 , mientras que las bandas a 533 y 616 cm^{-1} , aproximadamente, pueden asignarse al estiramiento de las vibraciones simétricas ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Ti}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) de los grupos TiO_6 . Por otra parte, las bandas cercanas a 765 y 856 cm^{-1} se relacionan con los modos de estiramiento

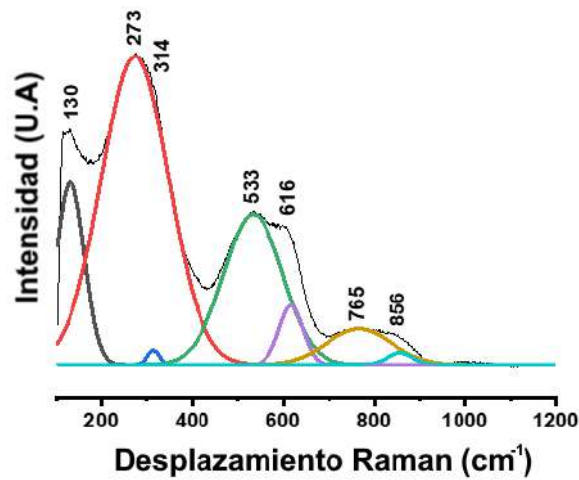


Figura 16. Espectros Raman a temperatura ambiente. La línea negra son los datos experimentales y las líneas de color son las curvas de ajuste.

del octaedro correspondientes al octaedro TiO_6 distorsionado [72,73]. A partir del espectro, se observa la aparición de una banda en $\sim 314 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a una simetría tetragonal, y permite confirmar la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal [74]. Además, se observan bandas anchas debido a la estructura desordenada del sitio A y a diferentes modos de Raman superpuestos [75]. En resumen, la adición de BaTiO_3 introduce una distorsión en la red produciendo una transformación de simetría romboédrica a tetragonal que resultan responsables de los cambios observados en la distribución espacial.

Las curvas dieléctricas en función de la temperatura y los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras de composición $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ sinterizadas a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h se pueden visualizar en la **Figura 17**. Las muestras de BNT-5BT presentan altos valores de permitividad real en el rango de temperatura analizado (ver **Figura 17a**) registrando una temperatura de transición ferroeléctrico-relaxor (T_{FR}) a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ y temperatura máxima (T_{max}) a $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, en la **Figura 17** se puede observar que la pérdida dieléctrica en el sistema BNT-5BT es baja y aumenta cuando alcanza T_{max} . Los valores de permitividad real y pérdida dieléctrica a temperatura ambiente fueron 1831 y 0,0525, respectivamente. Por otro lado, el bucle de histéresis a temperatura ambiente exhibió un valor de polarización remanente (P_r) de $26,53 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo (E_c) de $47,65 \text{ kV}/\text{cm}$, siendo estos valores son coherentes con los observados por otros autores [68].

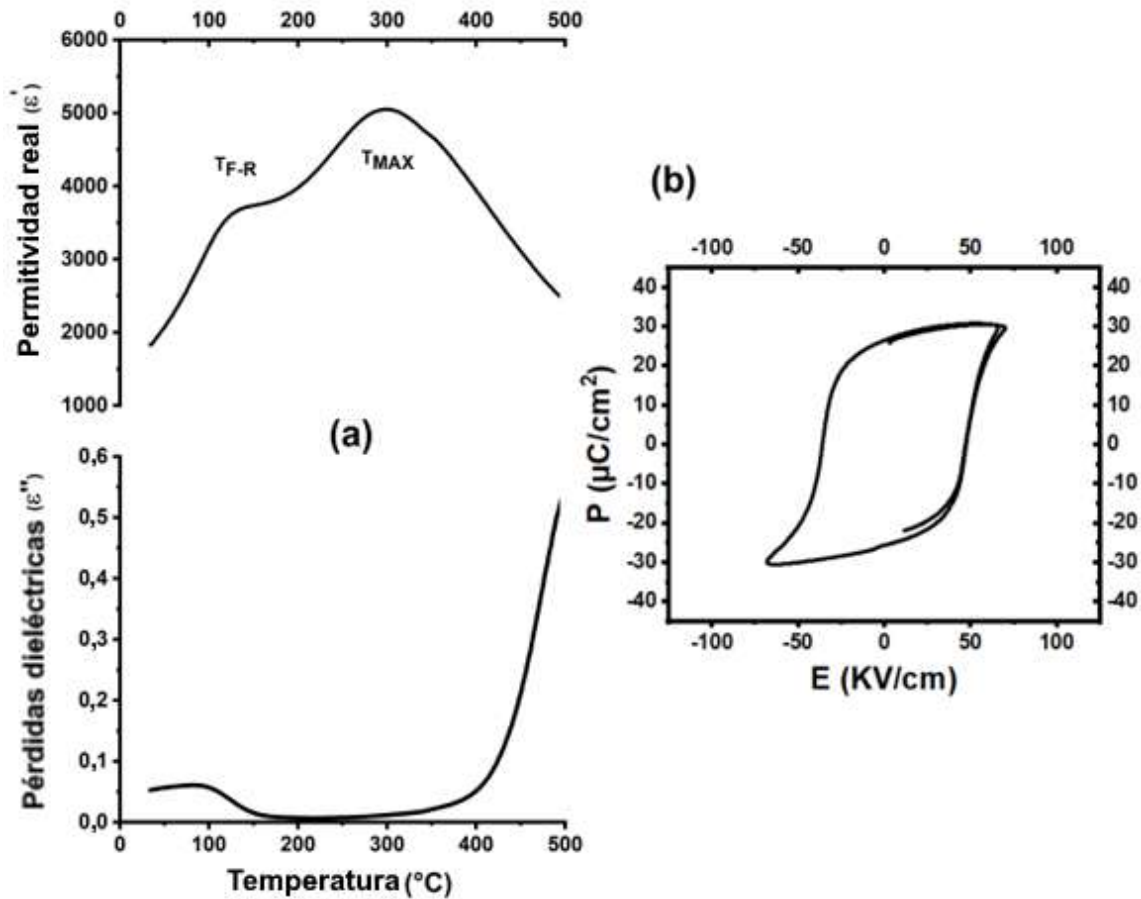


Figura 17. (a) Dependencia de la temperatura de la permitividad relativa y la pérdida dieléctrica (a 1 kHz) de las muestras cerámicas de $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ y (b) bucle de histéresis a temperatura ambiente.

3.2. Sistema base BZT-5BCT

En esta sección se detalla el estudio de las condiciones de síntesis y procesamiento analizadas para la obtención de las cerámicas de composición $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, (BZT-5BCT).

3.2.1. Determinación de temperaturas de procesamiento

Las muestras se sintetizaron mediante el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica que se describió en el **Capítulo 2**. En la **Figura 18** se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras calcinadas entre 1200 y 1300 °C durante 4 h, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min y mantenimiento a T_{max} durante 4 h). En los difractogramas de los polvos calcinados se observa la formación de la fase perovskita y, en el caso de los polvos calcinados a 1300 °C, también se detecta la aparición de una fase secundaria la cual es asignada a $\text{Ba}_{16}\text{Ti}_{48}\text{O}_{108}$ (JCPDS No. 96-200-8059).

Posteriormente, sobre los polvos calcinados a 1250 °C, que registraron mayor grado de cristalinidad y contenido de fases secundarias por debajo del límite de detección de la técnica de DRX, se analizaron dos

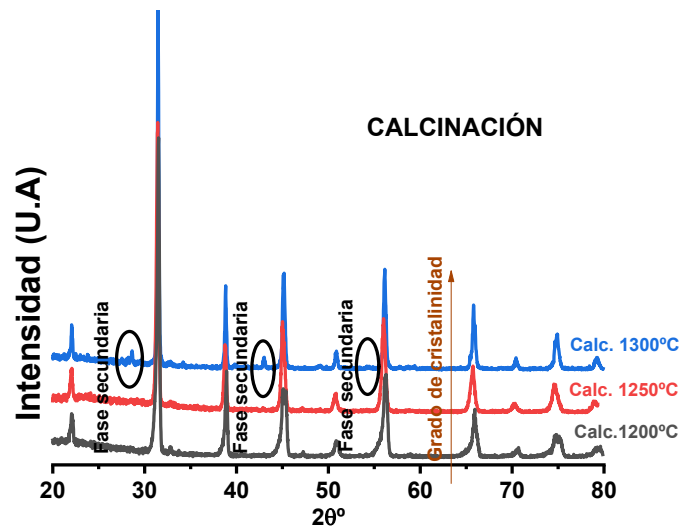


Figura 18. Determinación de temperatura de calcinación mediante análisis de DRX. Temperaturas de prueba: 1200, 1250 y 1300 °C.

temperaturas para la sinterización de las muestras, 1350 y 1400 °C durante 3 h, con velocidad de calentamiento de 5 °C/min, respectivamente (ver **Figura 19**). En este sentido, los resultados obtenidos mostraron que la mayor cristalinidad y el menor contenido de fases secundarias se encontraron en las muestras calcinadas a 1250 °C durante 4 h y sinterizadas a 1400 °C durante 3 h. Estos estudios se complementaron con el análisis mediante espectroscopía Raman (**Figura 20**) y microscopía electrónica de barrido, SEM (**Figura 21**).

La **Figura 20** muestra el espectro Raman no polarizado del sistema BZT-5BCT. El espectro Raman exhibe un perfil similar al de BaTiO_3 , ya que estos compuestos comparten la estructura unitaria básica [77,78]. Por lo tanto, los modos en BZT-5BCT se asignan en función de los modos BaTiO_3 [79–82]. La teoría de grupos predice 12 modos de vibración óptica para la fase tetragonal ferroeléctrica de BaTiO_3 : $\Gamma = 3A_1 + B_1 + 4E$ [83].

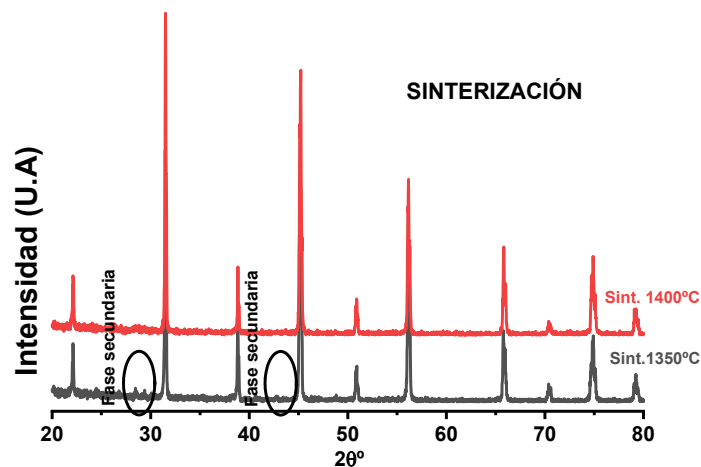


Figura 19. Determinación de temperatura de sinterización mediante análisis de DRX. Temperaturas de prueba: 1350 y 1400 °C

Los modos A1 y E son Raman e infrarrojos activos, mientras que el modo B1 sólo es Raman activo. Debido a las fuerzas electrostáticas de largo alcance asociadas con la ionicidad de la red, los modos de fonones ópticos A1 y E se dividen aún más en modos ópticos transversales (TO) y longitudinales (LO) [80]. El espectro Raman a temperatura ambiente de la cerámica BZT-5BCT, como se muestra en la **Figura 20**, consiste en una señal de dispersión dominante de segundo orden que se superpone a seis bandas Raman de primer orden, ubicadas alrededor de 155 cm^{-1} (señal 1), cerca de 194 cm^{-1} (señal 2), una amplia banda alrededor de 248 cm^{-1} (señal 3), un hombro formado por una banda débil en 297 cm^{-1} (señal 4), una banda asimétrica cerca de 525 cm^{-1} (señal 5) y una banda ancha y débil en 731 cm^{-1} (señal 6). La existencia de la banda en $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ (1), asignada al modo E (TO), evidencia claramente la fase romboédrica en todos los compuestos BZT-BCT [80]. Las asignaciones 2, 3, 4, 5 y 6 corresponden a los modos de fonones A1 (TO1), A1 (TO2), B1, E (TO+LO), A1, E (TO) y A1, E (LO), respectivamente [78,80]. Las bandas a 522 cm^{-1} y 728 cm^{-1} corresponden a vibraciones de los enlaces Ba-O, mientras que la banda a 307 cm^{-1} corresponde a vibraciones de los enlaces Ti-O [80]. Las bandas cerca de 297 cm^{-1} y 728 cm^{-1} confirman la presencia de simetría tetragonal de las cerámicas BZT-BCT, mientras que la banda cerca de 155 cm^{-1} confirma la presencia de una estructura romboédrica [80]. Como se indicó en la **sección 1.4.2**, es conocido que el sistema BZT-5BCT presenta un borde de fase morfotrópico (BFM) a temperatura ambiente en la que coexisten no solamente la fase romboédrica y tetragonal, sino también una fase ortorrómbica. Sin embargo, la simetría de la fase intermedia alrededor de BFM no se puede obtener únicamente a partir de la medición Raman. La razón puede ser que los espectros Raman de las fases tetragonal y

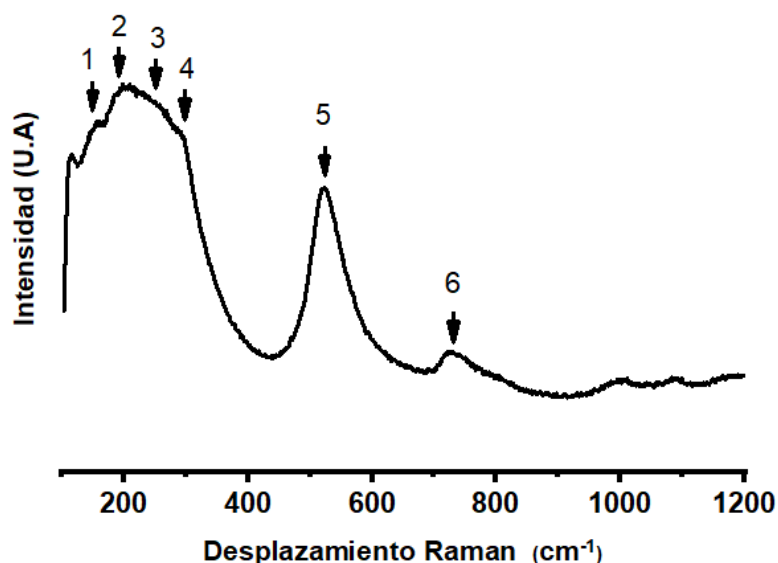


Figura 20. Espectros Raman de las muestras sinterizadas de composición BZT-5BCT.

romboédrica con los polimorfos ferroeléctricos intermedios en materiales policristalinos BZT-5BCT son bastante similares, y algunos modos de fonones especiales utilizados para la identificación de simetría están superpuestos con múltiples bases o no se muestran [84].

Confirmando lo observado en los patrones de difracción para las muestras, la micrografía de la muestra sinterizada a 1350 °C presenta la formación de fases secundarias con forma de agujas mientras que la micrografía correspondiente a la muestra sinterizada a 1400 °C se encuentra libre de dichas fases (**Figura 21**).

Además del análisis cristalográfico y microestructural de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas

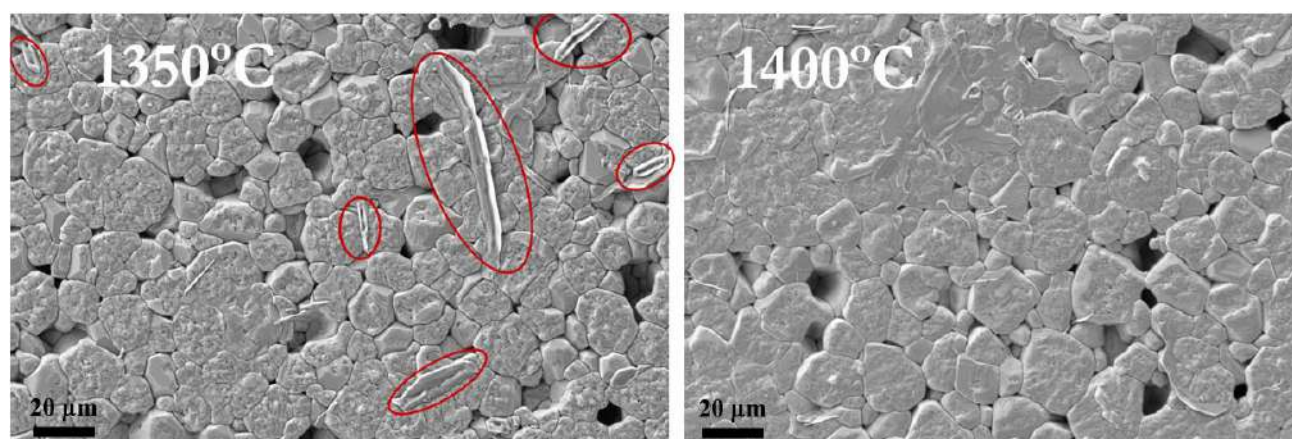


Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido donde se confirma la presencia de fases secundarias a la temperatura de 1350 °C. Escala: 20 µm.

se determinaron los valores de densidad (ρ) y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) con el objetivo de dar mayor sustentabilidad a la determinación de la temperatura óptima de procesamiento (**Tabla 3-1**). Los resultados indicaron que las muestras sinterizadas a 1400 °C presentaron la mayor densidad. Por lo tanto, basándose en el análisis detallado de la estructura cristalina y la microestructura de las muestras, así como en la evaluación del coeficiente piezoeléctrico, se pudo determinar que las condiciones más adecuadas para la obtención del sistema BZT-BCT libre de fases secundarias fueron una temperatura de calcinación de 1250 °C durante 4 h y una temperatura de sinterizado de 1400 °C durante 3 h.

Tabla 3-1. Densidad (ρ) y constante piezoeléctrica (d_{33}) para muestras sinterizadas BZT-5BCT.

Sistema	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)
BZT-5BCT Calc. 1250°C Sint. 1350°C	5,45	220
BZT-5BCT Calc. 1250°C Sint. 1400°C	5,55	245

3.2.2. Caracterización dieléctrica y piezoeléctrica

Las curvas dieléctricas en función de la temperatura y los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ sinterizado a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h se muestran en la **Figura 22**. Las muestras de BZT-5BCT presentan altos valores de permitividad real en el rango de temperatura analizado (ver **Figura 22a**). En la curva de permitividad dieléctrica vs. temperatura se observan dos picos, el primero de ellos que se asocia con la temperatura de transición de fase desde la ortorrómbica a la tetragonal ($T_{\text{O-T}}$) a $45\text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo, corresponde a la temperatura donde se registra la máxima permitividad y puede asociarse con la transición de la fase tetragonal a la cubica, en $80\text{ }^\circ\text{C}$. Además, en la **Figura 22b** puede observar que la pérdida dieléctrica en la muestra $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ es baja y disminuye aún más cuando alcanza T_{max} . Los valores de permitividad real y pérdida dieléctrica a temperatura ambiente fueron 3025 y 0,0135, respectivamente (a 10 kHz). Por otro lado, el bucle de histéresis a temperatura ambiente exhibió un valor de polarización remanente (P_r) de $6,89\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$, polarización de saturación (P_s) de $16,83\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y un campo coercitivo (E_c) de $2,25\text{ kV}/\text{cm}$. Estos valores son típicos de un material blando y coherentes con los observados por otros autores [85]. Los valores de densidad (ρ) y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) son presentados en la **Tabla 3-1**. Los resultados indicaron que las muestras sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ no sólo presentaron la mayor densidad sino también un coeficiente piezoeléctrico mayor ($245\text{ pC}/\text{N}$ vs $220\text{ pC}/\text{N}$).

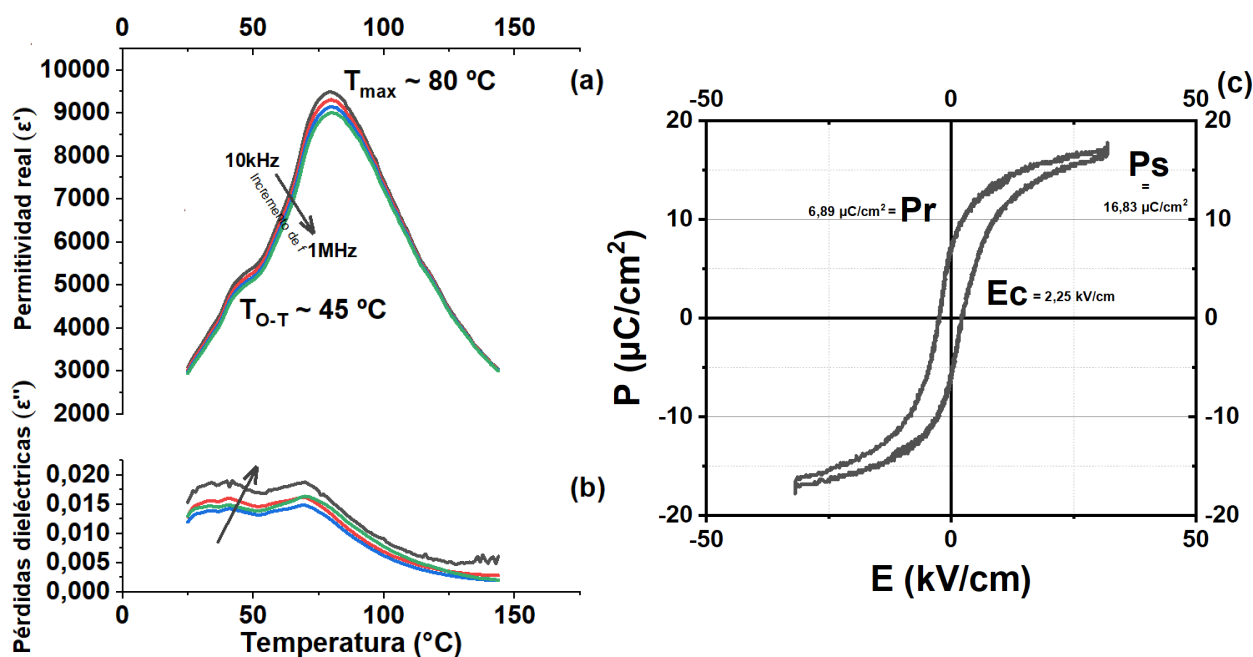


Figura 22. Dependencia de la temperatura de la permitividad relativa (a) y la pérdida dieléctrica (b) (a 1 kHz) de las muestras cerámicas de BZT-5BCT y bucle de histéresis a temperatura ambiente (c).

3.2.3. Conclusiones Parciales

En este capítulo se resumen las propiedades de sistemas libres de plomo, tipo $0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT) y $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$, (BZT-5BCT) obtenidos por reacción en estado sólido. En el primer sistema (BNT-5BT) sinterizado a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron cerámicos con granos uniformes y puntos triples bien definidos con tamaño de grano de $1,09 \pm 0,83\text{ }\mu\text{m}$, característicos de las cerámicas basadas en BNT-5BT. La densidad media de las muestras fue de $5,73\text{ g/cm}^3$, lo cual coincide con valores reportados en la bibliografía. Por otra parte, los difractogramas de rayos X confirmaron que las muestras de BNT-5BT presentan una estructura perovskita libre de fases secundarias. Además, se detectó la coexistencia de simetrías tetragonales y romboédricas, sugiriendo la estabilización de una estructura de borde de fase morfotrópica (BFM). Finalmente, las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas mostraron altos valores de permitividad real, con una transición ferroeléctrico-relaxor ($T_{\text{F-R}}$) a $140\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura máxima (T_{max}) a $300\text{ }^\circ\text{C}$. El ciclo de histéresis a temperatura ambiente exhibió una polarización remanente (P_r) de $26,53\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ y un campo coercitivo (E_c) de $47,65\text{ kV/cm}$, valores consistentes con los reportados por otros autores.

En el caso del sistema BZT-5BCT, los patrones de difracción de las muestras calcinadas entre 1200 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$ mostraron la formación de la fase perovskita y la aparición de una fase secundaria a la mayor temperatura de calcinación. Por otro lado, los sistemas sinterizados a temperaturas de 1350 y $1400\text{ }^\circ\text{C}$, a partir de los polvos calcinados a $1250\text{ }^\circ\text{C}$, mostraron que las muestras sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron mayor cristalinidad, menor contenido de fases secundarias y mayor densificación. El espectro Raman indicó la coexistencia de fases romboédricas y tetragonales, aunque no permitió la identificación de la fase ortorrómbica a temperatura ambiente. Las muestras sinterizadas a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ presentaron una mayor densidad y un coeficiente piezoeléctrico más alto (245 pC/N), en comparación con las pastillas sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (220 pC/N).

Finalmente, las mediciones de permitividad en función de la temperatura y los ciclos de histéresis a temperatura ambiente del sistema BZT-5BCT sinterizado a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, presentaron altos valores de permitividad real, con una transición ortorrómbica a tetragonal a $45\text{ }^\circ\text{C}$ y una T_{max} a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Mientras que, las pérdidas dieléctricas fueron bajas, disminuyendo aún más al alcanzar la temperatura máxima. El ciclo de histéresis a temperatura ambiente exhibió una polarización remanente de $6,89\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, una polarización de saturación de $16,83\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ y un campo coercitivo de $2,25\text{ kV/cm}$.

CAPÍTULO 4: DESARROLLO DE MATERIALES RELAXORES PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El almacenamiento de energía es un aspecto crucial en el desarrollo de tecnologías avanzadas, especialmente en el contexto de fuentes de energía renovables y dispositivos electrónicos portátiles. En este sentido, los materiales ferroeléctricos relaxores han emergido como candidatos prometedores para aplicaciones en almacenamiento. Estos materiales permiten la acumulación y liberación rápida y controlada de energía, lo cual es esencial para mejorar la eficiencia y la estabilidad de sistemas energéticos. La optimización de sus propiedades, como la permitividad dieléctrica y los coeficientes piezoeléctricos, es fundamental para maximizar su rendimiento en aplicaciones prácticas. En particular, para esta aplicación, los materiales con comportamiento relaxor se destacan debido a los altos valores de permitividad que pueden alcanzarse, la existencia de ciclos de histéresis delgados con altos valores de polarización de saturación y de campo de ruptura, junto a bajos valores de polarización remanente [86].

En esta sección se evaluó el efecto del agregado de óxido de niobio (Nb_2O_5) y de la mezcla BZT-5BCT, en el sistema $0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3$ - $0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT), sobre las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y su influencia sobre el potencial uso de estas cerámicas para almacenamiento de energía. Se estudió la adición de diferentes fracciones molares para determinar los límites en los cuales se logran optimizar las propiedades finales. Asimismo, en el caso de la solución sólida BNT-5BT-BZT-5BCT se emplearon dos caminos alternativos para la obtención de los materiales: la mezcla directa de todos los reactivos y la mezcla indirecta que contempla la formación previa de las fases (BNT-5BT y BZT-5BCT) por separado y su posterior mezcla de acuerdo a la composición deseada.

4.1. Sistema BNT-5BT- $x\text{Nb}$

En este bloque se investigaron los efectos de la adición de Nb_2O_5 sobre el sistema $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ - $0,05\text{BaTiO}_3$ para analizar sus propiedades eléctricas y la capacidad de almacenamiento de energía. Para ello se incorporaron diferentes cantidades de Nb_2O_5 , en exceso, para obtener cerámicos de composición BNT-5BT- $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ %mol) mediante el método de reacción en estado sólido con activación mecanoquímica de los reactivos.

En la **Figura 23a** se muestran los difractogramas de rayos X de las muestras de BNT-5BT-xNb. A través del difractograma se observa, dentro de la resolución de DRX, la existencia de una única fase con estructura perovskita sin la presencia de fases secundarias a temperatura ambiente [2,68]. Para revelar el cambio en la estructura de fases, el inserto de la **Figura 23b** muestra los picos ubicados entre $39,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$ y $46,0^\circ < 2\theta < 47,0^\circ$. El primero corresponde a los planos $(003)_R$ y $(021)_R$ de la estructura romboédrica (R), y al plano $(111)_T$ de la estructura tetragonal (T). La segunda región corresponde al plano $(202)_R$ de la estructura romboédrica y la división del plano tetragonal $(202)_{pc}$ en planos $(002)_T$ y $(200)_T$. Estos resultados sugieren la coexistencia entre simetrías tetragonales y romboédricas y, en consecuencia, la estabilización de una estructura de límite de fase morfotrópica (BFM) en la solución sólida $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ [87,88].

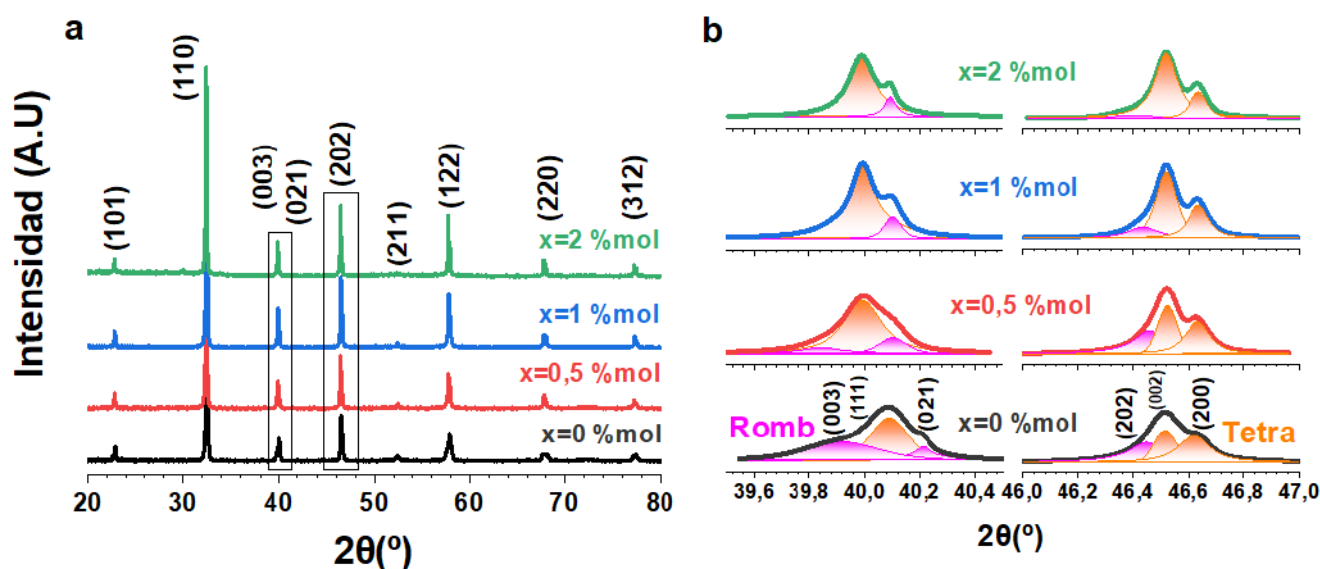


Figura 23. Identificación del límite de fase morfotrópica por DRX. **a.** Difractogramas de rayos X de las cerámicas sinterizadas correspondientes al sistema BNT-5BT-xNb. **b.** El inserto de cada figura muestra un detalle del difractograma de las distintas muestras en el rango de 2θ $39,5^\circ$ a $40,5^\circ$ y 46° a 47° . Estos patrones son la suma de tres picos gaussianos, que se indexan como picos correspondientes a la fase tetragonal (en color naranja) más los picos de la fase romboédrica (en color rosa) de la fase perovskita.

A medida que la concentración de Nb aumenta de 0 a 2,0 %mol, la intensidad del pico $(003)_R$ disminuye (pico color rosa en **Figura 23b**), mientras que el pico de $(200)_T$ aumenta, lo que sugiere un aumento en el contenido de la fase T (pico color naranja en **Figura 23b**). La sustitución del Nb^{+5} conduce a la transformación de la estructura BFM romboédrica (R)-tetragonal (T) a la simetría tetragonal (T) alrededor de la temperatura ambiente. Así, en las cerámicas con un bajo contenido de Nb ($0,0 \leq x \leq 0,5$) a temperatura ambiente donde se observa la coexistencia de fases R-T, los picos asociados con la simetría R son más relevantes (ver **Figura 23b**). Por el contrario, se detecta una tendencia diferente para las composiciones con mayor contenido de Nb (es

decir, $1,0 \leq x \leq 2,0$). En dicho rango de composiciones, se produce la estabilización de la simetría T ya que los picos asociados a dicha simetría son más prominentes con respecto a las cerámicas con bajo contenido de Nb (ver **Figura 23b**). En el difractograma, el sistema mostró un aumento de la fase tetragonal con la adición de Nb, aunque cabe señalar la dificultad para resolver completamente la relación de fase involucrada en las regiones de coexistencia multifásica, debido al ensanchamiento del pico de DRX causado por la coexistencia de ambas fases y su baja cristalinidad. En consecuencia, este análisis se complementa con un estudio más profundo mediante espectroscopía Raman.

Con el fin de confirmar la coexistencia de las fases y aclarar el origen físico del comportamiento funcional de los piezocerámicos libres de plomo basadas en BNT mediante el agregado de Nb a nivel macroscópico, se estudió la naturaleza de la simetría cristalina de las diferentes composiciones utilizando espectroscopia Raman.

Antes de discutir los cambios en detalle, es útil inspeccionar los espectros de dos casos extremos correspondientes a $x = 0.0$ y $x = 2.0$ %mol, que presentan una coexistencia multifásica R-T siendo más importante la simetría R y una simetría T, respectivamente. La **Figura 24a** muestra los espectros Raman de

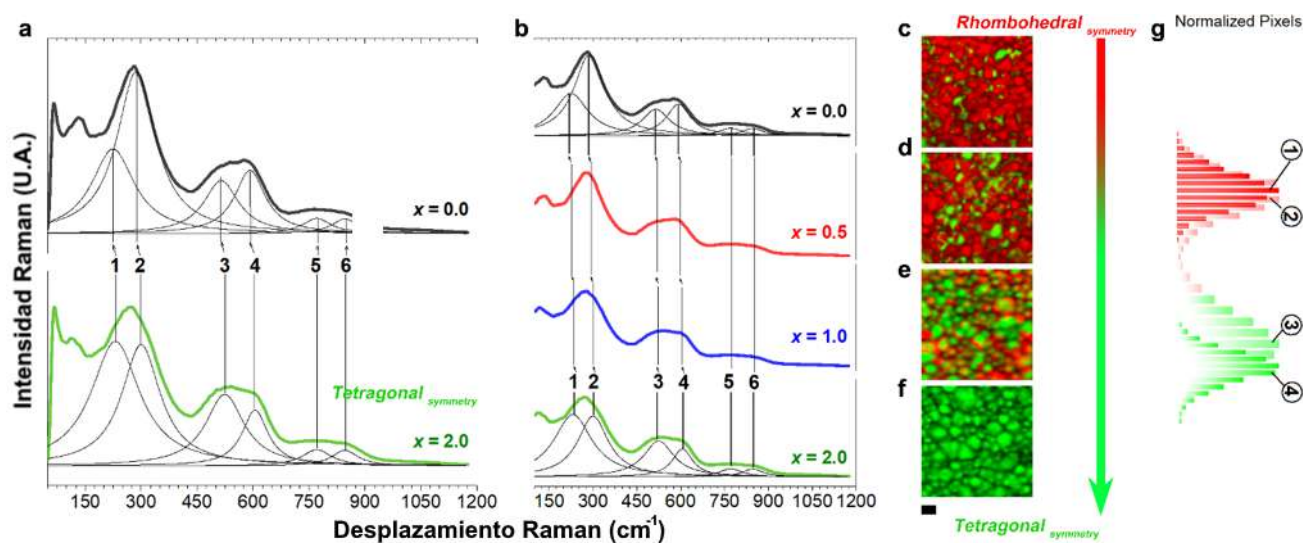


Figura 24. Identificación de la coexistencia multifásica y distribución de fases del sistema BNT-5BT-xNb mediante Microscopía Raman Confocal. **a.** Espectros Raman de cerámicas relativas a $x = 0,0$ (arriba) y $x = 2,0$ (abajo). **b.** Espectros Raman de todas las composiciones analizadas. **c-f.** Mapas espaciales que muestran la distribución de fases del sistema BNT-5BT-xNb, donde la simetría romboédrica (R) se representa en color rojo, mientras que la tetragonal (T) en color verde. Las composiciones representadas en los paneles c-f son las siguientes: (c) $x = 0,0$; (d) $x = 0,5$; (e) $x = 1,0$; y (f) $x = 2,0$. Barra de escala, 2 μm . Además, el esquema localizado a la derecha de los paneles c-f representa las fases principales de transición de fase presentes de una coexistencia multifásica romboédrica-tetragonal (R-T) a una fase tetragonal (T) en el sistema BNT-5BT-xNb. (g) Análisis estadístico del número de píxeles versus el cambio Raman de modo asociado con la vibración del grupo TiO_6 y localizado en el rango de frecuencia entre ~ 580 y ~ 613 cm^{-1} para la simetría romboédrica (R) y tetragonal (T), respectivamente. Las composiciones cerámicas representadas en el panel (g) son las siguientes: ① $x = 0,0$; ② $x = 0,5$; ③ $x = 1,0$; y ④ $x = 2,0$.

dichas composiciones con sus respectivas deconvoluciones (picos en forma de Lorentzianas), donde los espectros muestran características que están de acuerdo con trabajos anteriores [10]. El espectro de BNT-5BT-xNb ($x = 0,0$) presenta seis modos de vibración centrados en 134, 277, 509, 580, 765 y 842 cm^{-1} (modos Raman asignados como 1, 2, 3, 4, 5 y 6 en la **Figura 24a**, respectivamente), que están de acuerdo con los datos reportados por otros investigadores [69,89]. El primer modo a $\sim 134 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los enlaces Na-O de la vibración del sitio A en la perovskita de fórmula general ABO_3 . La segunda banda situada a 277 cm^{-1} se observa en muchas perovskitas y está relacionada con la excitación del grupo TiO_6 [90], mientras que los modos observados en el rango entre 450 y 650 cm^{-1} están controlados por vibraciones que involucran principalmente desplazamientos de oxígeno en los enlaces Ti-O de los octaedros de TiO_6 de la perovskita. Finalmente, los dos últimos modos (es decir, a 765 cm^{-1} y 842 cm^{-1}) pueden correlacionarse con los modos de estiramiento del octaedro correspondientes al octaedro TiO_6 distorsionado [72,73]. Además, la relación de intensidad de los modos Raman asignados como 1/2 y 3/4 muestra un mínimo para la fase R. Por el contrario, en el caso extremo para las composiciones con mayor contenido de Nb (es decir, $x = 2.0 \text{ \%mol}$), la fase T muestra un máximo. De esta manera, se pueden establecer diferencias importantes a través de las características específicas, determinando así la naturaleza cristalina de la gama de composiciones analizadas. La **Figura 24b** exhibe el conjunto de espectros Raman en el rango de composición considerado. Por lo tanto, considerando los resultados tanto de los difractogramas de rayos X como de los resultados de la espectroscopia Raman (ver **Figura 23** y **Figura 24b**), se pueden identificar dos situaciones dependiendo del contenido de Nb. Primero, para un rango de bajo contenido ($0,0 \leq x \leq 0,5$), las cerámicas pertenecen a la región de coexistencia multifásica R-T siendo más relevante la simetría R; y en segundo lugar, la coexistencia multifásica R-T se suprime en favor de una sola fase T sin la formación de una fase pseudocúbica, con el aumento de la composición.

La singularidad de las fases cristalinas juega un papel relevante en las propiedades funcionales de la piezocerámica y, por lo tanto, su identificación y distribución a microescala se puede utilizar para planificar nuevas estrategias para diseñar nuevos materiales con propiedades mejoradas [91,92]. Para ello, la microscopía Raman confocal (MRC) nos permite obtener una alta resolución microestructural y espectral. Luego, si se comparan los espectros de las diferentes composiciones, se observa que, en el rango de composiciones analizadas, la fase de simetría tetragonal aumenta con el aumento del aditivo. Como se ha discutido anteriormente, es posible usar los espectros Raman como una "*huella digital*" para identificar las fases

involucradas en el sistema. Para fines ilustrativos, la **Figura 24c-f** muestra la evolución de la simetría cristalina del sistema BNT-5BT-xNb a medida que aumenta el contenido de Nb, donde se representan las fases R- (rojo) y T- (verde). La distribución espacial es consistente con el hecho de que la estructura de la solución sólida se transforma de coexistencia multifásica R-T a fase T debido a la gran distorsión causada por Nb, en buen acuerdo con los resultados de DRX (**Figura 23**).

La **Figura 24g** muestra un análisis estadístico del cambio Raman número de píxeles versus modo asociado con la vibración del grupo TiO_6 (asignado como **4** en la **Figura 24b**) que permite monitorear el grado de distorsión de los octaedros de oxígeno en el rango de composiciones analizadas. Un aumento continuo en el cambio Raman del modo ocurre cuando la composición aumenta, lo que implica que la incorporación de Nb^{5+} en la red de perovskita BNT-5BT modifica radicalmente las frecuencias de vibración observadas, evolucionando el modo Raman (asignado como **4** en la **Figura 24b**) a un mayor número de onda debido a un aumento en la fuerza constante de fuerza, causada por el acortamiento de la distancia entre los iones de tipo B^{5+} y sus oxígenos coordinados [93].

La naturaleza cristalográfica de la coexistencia multifásica es un factor intrínseco que juega un papel primordial en las propiedades funcionales de la cerámica piezoeléctrica. No obstante, también es relevante considerar las características microestructurales (factores extrínsecos) de estos materiales [94]. Específicamente, se reconoce que existe una clara conexión entre las propiedades piezoeléctricas y el tamaño de grano en sistemas de perovskita como $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ y BaTiO_3 [95,96]. Desde este punto de vista, las relaciones entre la microestructura y la incorporación de Nb^{5+} en el sistema BNT-5BT son estudiadas aquí por FE-SEM, como se muestra en la **Figura 25**. Como se observa, la microestructura (**Figura 25a-d**) y la distribución granulométrica (DTG) (a la derecha de cada imagen FE-SEM de las **Figura 25a-d**) de la cerámica están claramente influenciadas por la adición de iones Nb^{5+} . El tamaño de grano promedio (TGM) de la cerámica aumenta con el aumento del contenido de Nb^{5+} como en el rango de composición de $0,0 \leq x \leq 0,5$, **Figura 25a-b** y luego disminuye, hasta un valor de $0,8 \mu\text{m}$, al aumentar aún más el contenido de Nb^{5+} (**Figura 25c-d**).

El análisis de la evolución de las DTG conduce a dos observaciones notables; en primer lugar, las cerámicas con $0,0 \leq x \leq 0,5$ tienen una distribución multimodal de tamaños de grano; es decir, los granos más grandes están rodeados por otros más pequeños, y, en segundo lugar, la DTG evoluciona hacia una distribución bimodal a medida que aumenta el contenido de Nb^{5+} . Por lo tanto, este hecho permite inferir que el sistema evoluciona

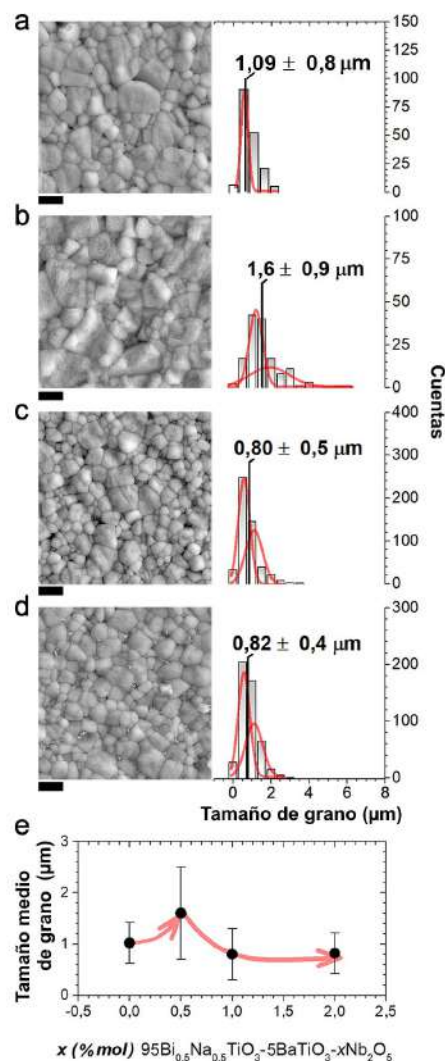


Figura 25. Imágenes FE-SEM que muestran la microestructura del sistema BNT-5BT- x Nb donde las composiciones cerámicas representadas en los paneles **a-d** son las siguientes: **(a)** $x = 0,0$; **(b)** $x = 0,5$; **(c)** $x = 1,0$; y **(d)** $x = 2,0$. Barra de escala, $2 \mu\text{m}$. A la derecha de cada imagen FE SEM, se trazan las distribuciones de tamaño de grano (DTG). **e.** Evolución del tamaño medio de grano (TGM) en función del contenido de Nb^{5+} .

hacia una distribución de tamaño de grano más homogénea, pero mostrando tamaños de grano sustancialmente más pequeños. Los comportamientos disímiles observados podrían atribuirse al hecho de que, en primer lugar, el bajo contenido de Nb^{5+} no puede distribuirse homogéneamente en todo el material, produciendo una distribución multimodal del grano. En segundo lugar, para altos contenidos de Nb^{5+} , estos iones actúan como un inhibidores del crecimiento del grano debido a la aparición de vacantes catiónicas que se forman para neutralizar la carga por la incorporación de Nb^{5+} en el lugar del Ti^{4+} [97–99].

Desde un punto de vista funcional, el diseño y control de la coexistencia multifásica se han utilizado para conseguir una mejora significativa en la actividad piezoeléctrica de los óxidos piezoeléctricos libres de plomo. En este contexto, se puede obtener información complementaria sobre los efectos de la adición de Nb^{5+} en las

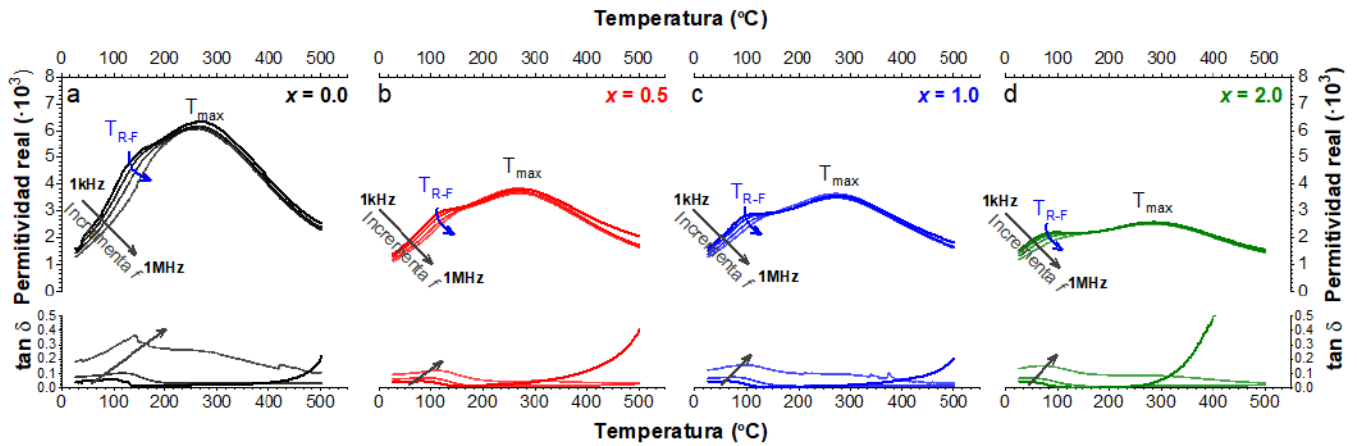


Figura 26. Identificación e influencia del contenido Nb^{5+} en las transiciones de fase del sistema BNT-5BT- $x\text{Nb}$. Permittividad de la temperatura dependiente de la temperatura y su dependencia de frecuencia en cerámicas BNT-5BT- $x\text{Nb}$, donde x toma valores de 0,0 (a), 0,5 (b), 1,0 (c) y 2,0 (b). Las flechas azules marcadas en cada panel corresponden al $T_{\text{R-F}}$. El valor máximo de la constante dieléctrica aparece en T_{max} correspondiente a la relajación térmica de las NRP ergódicas. En la parte inferior de cada panel (a-d) se representan las pérdidas dependientes de la temperatura y el δ y su dependencia de frecuencia en el sistema BNT-5BT- $x\text{Nb}$.

transformaciones de fase del sistema BNT-5BT- $x\text{Nb}$ a partir de las curvas de permitividad dieléctrica frente a temperatura. Las propiedades dieléctricas dependientes de la temperatura se registraron en el rango de frecuencia de 1 kHz a 1 MHz. La **Figura 26** muestra la dependencia de la temperatura de la permitividad real ϵ' y la tangente de pérdida dieléctrica ($\tan\delta$) de la cerámica BNT-5BT- $x\text{Nb}$ en función del contenido de Nb^{5+} . Las diferentes composiciones muestran las mismas dos anomalías dieléctricas. La primera anomalía del sistema a baja temperatura evoluciona de un estado ferroeléctrico a un estado relaxor ($T_{\text{F-R}}$). Esta temperatura característica se encuentra en una región que se extiende de 130 a 190 °C para la muestra pura no dopada ($x = 0,0$), y su valor disminuye a medida que se adiciona mayor contenido de Nb (**Figura 26a-d**). Más importante aún, ϵ' y $\tan(\delta)$ en $T_{\text{F-R}}$ muestran una transición de fase difusa con una fuerte dependencia de la frecuencia en la región cercana a temperatura ambiente debido a la existencia de una heterogeneidad composicional (**Figura 26a-d**), donde también el máximo de ϵ' disminuye y cambia a temperaturas más altas con la frecuencia, debido al fuerte carácter relaxor de estas composiciones. El aumento en el contenido de Nb mejora notablemente el comportamiento relaxor, lo que implica la percolación de las nano-regiones polares, NRP, ergódicas a temperatura ambiente y la capacidad de acoplamiento de las NRP [100]. Finalmente, la anomalía de alta temperatura corresponde a la relajación térmica de las NRP ergódicas [101] y se define tradicionalmente como T_{max} . A medida que el contenido de Nb aumenta (de $x = 0$ a 2,0), el ϵ' máximo disminuye y se mueve a temperaturas más bajas.

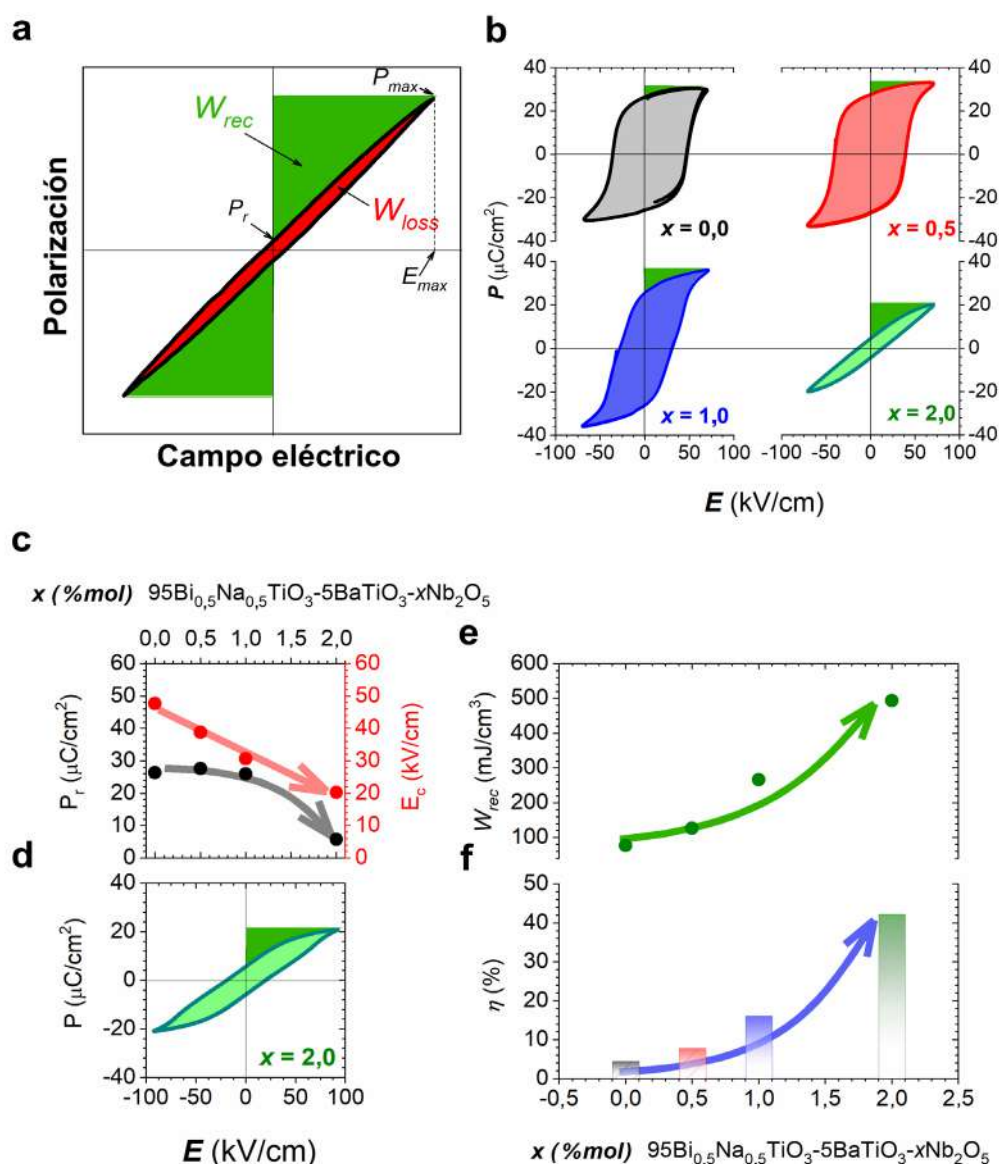


Figura 27. Rendimiento de almacenamiento de energía del sistema BNT-5BT-xNb. **a.** Ilustración esquemática de los mecanismos de almacenamiento de energía eléctrica en un material de tipo ferroeléctrico. En el panel **a**, la W_{rec} se ilustra con el área verde, mientras que la W_{loss} está marcada con un área roja. **b.** Efecto de la composición sobre los ciclos de histéresis P-E medidos a 70kV/cm. Las áreas verdes representan la evolución de W_{rec} en función del contenido de Nb. **c.** Evolución de los valores de polarización remanente (P_r , color negro) y campo coercitivo (E_c , color rojo) de la cerámica BNT-5BT-xNb en función de x. **d.** Ciclos de histéresis P-E de la cerámica con el mayor contenido de Nb (es decir, x=2,0) en el campo eléctrico de 90 kV/cm. Los paneles **e** y **f** muestran la evolución tanto de la W_{rec} (color verde) como de la eficiencia energética (η) (color azul) del sistema BNT-5BT-xNb en función del contenido de Nb.

Como se mencionó anteriormente, la coexistencia de la fase y su evolución con la adición progresiva de x podría utilizarse para aplicaciones potenciales como el almacenamiento de energía en piezocerámicas sin plomo basadas en BNT. Para demostrar que las cerámicas BNT-5BT-xNb desarrollan un comportamiento de almacenamiento de energía, se llevó a cabo una prueba simple a escala de laboratorio. La **Figura 27a-b** muestra los ciclos de histéresis de polarización-campo eléctrico (P-E) para el sistema BNT-5BT-xNb a temperatura ambiente medida a $70 \text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$, a partir de los cuales se puede obtener fácilmente la polarización de saturación

y la polarización remanente y se puede calcular la densidad de energía, ver la ilustración esquemática de la **Figura 27a**. En términos generales, para los materiales ferroeléctricos, las propiedades de almacenamiento de energía se describen mediante tres parámetros calculados utilizando las ecuaciones descritas en la sección 2.3.2 Caracterización eléctrica, pág. 37. En los que, la densidad de energía que se puede recuperar, W_{rec} , es igual al área integral entre el eje de polarización y la curva de descarga en el bucle de histéresis P-E (ver **Figura 27a**). La densidad de pérdida de energía, W , es el área dentro del ciclo de histéresis P-E, ver **Figura 27a**, mientras que η es la eficiencia energética que se define como la relación entre la densidad de energía liberada y la densidad de energía almacenada (**Figura 27a**).

Para una mejor comprensión de la relación entre los fenómenos de coexistencia multifásica y las propiedades de almacenamiento de energía de la cerámica, se midieron los ciclos de polarización (P-E) en función del contenido de Nb, como se muestra en la **Figura 27b**. De la **Figura 27c**, se puede observar que la polarización remanente (P_r) permanece prácticamente constante con el aumento del contenido de Nb^{5+} (es decir, en el rango de composición de $0,0 \leq x \leq 1,0$, **Figura 27c**) y luego disminuye drásticamente para la composición con el mayor contenido de Nb ($x = 2,0$). Asimismo, el campo coercitivo (E_c) disminuye casi linealmente con el contenido de Nb. Estos ciclos se vuelven mucho más delgados, a medida que se incrementa el contenido de Nb, y evidencian que la aparición de un comportamiento de relajación dieléctrica a temperatura ambiente (**Figura 26**), también asociado a la existencia un ciclo de histéresis P-E delgado y una polarización ferroeléctrica muy pequeña (**Figura 27b y c**). En consecuencia, a partir de estos resultados es posible inferir que la ferroelectricidad resulta claramente sensible a los fenómenos de coexistencia multifásica.

Para aclarar los efectos del contenido de Nb y, como consecuencia, los correspondientes fenómenos de coexistencia multifásica de la fase BNT-5BT sobre el comportamiento de almacenamiento de energía del sistema, en las **Figura 27e-f** se representan la densidad de energía recuperable (W_{rec}) y la eficiencia energética (η) de cada muestra obtenidas a partir de la **Figura 27b** y la **Figura 27d** y los valores se resumen en la **Tabla 4-1**. En esta figura se observa que tanto W_{rec} como η aumentan a medida que aumenta el contenido de Nb. En particular, en el caso de la muestra con 2 %mol de Nb_2O_5 , se logra alcanzar a temperatura ambiente, un valor de densidad de energía (W_{rec}) tan alto como $\sim 0,5 \text{ J/cm}^3$ y un campo eléctrico de 90 kV/cm (ver **Figura 27e y Tabla 4-1**).

Tabla 4-1. Valores de constante piezoeléctrica (d_{33}), densidad de energía recuperable (W_{rec}), eficiencia de almacenamiento de energía (η) y campo eléctrico máximo (E_B) de muestras sinterizadas a 1150°C. Para la comparación, se incluyen los datos informados de otros autores.

Sistema	d_{33} (pC/N)	W_{rec} (J/cm ³) 25°C	η (%)	E_B (kV/cm)	Ref.
BNT-5BT	132	0,08	5	70	Actual
BNT-5BT-05Nb	130	0,13	8	70	Actual
BNT-5BT-1Nb	30	0,27	16	70	Actual
BNT-5BT-2Nb	5	0,50	42	90	Actual
(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{0,94} Ba _{0,06} (Nb _{0,05} Ti _{0,95})O ₃	-	0,40*	97	90	[102]
0,96Bi _{0,5} Na _{0,84} K _{0,16} Ti _{0,97} Nb _{0,03} O ₃ -0,04SrTiO ₃	<10	0,10	68	60	[103]

*medido a 60 °C.

Desde una perspectiva más amplia, la **Tabla 4-1** muestra un resumen de los resultados obtenidos en el presente trabajo y algunos reportados por otros autores en los que también reflejan el efecto del agregado de Nb sobre las propiedades del almacenamiento de energía en cerámicas libre de plomo. La principal diferencia con los otros autores es que añaden Nb⁺⁵ sustituyendo Ti⁺⁴ a los sistemas BNT-5BT y BNKT-ST, mientras que el presente trabajo se añadió Nb₂O₅ por encima de la fase BNT-5BT. Aunque los otros autores analizaron una amplia gama de composiciones, se decidió reportar en la **Tabla 4-1** sólo la composición de cada autor en el que obtuvieron los valores más altos de W_{rec} y η . Por lo tanto, si se compara W_{rec} de la muestra BNT-5BT-2Nb con las de la cerámica basada en BNT-5BT recientemente publicada, como se muestra en la **Tabla 4-1**; por lo que se puede ver que la W_{rec} para la mayoría de las cerámicas basadas en BNT-5BT está entre 0,10 y 0,40 J/cm³. Claramente, la muestra BNT-5BT-2Nb obtenida en este trabajo de tesis desarrolla un valor de W_{rec} más alto (0,5 J/cm³), y muestra una ventaja competitiva en aplicaciones de almacenamiento de energía ferroeléctrica.

Finalmente, en este bloque se discute el efecto del Nb en la cerámica funcional basada en BNT-5BT desde el punto de vista de lo estructural y microestructural para revelar el origen físico de los cambios observados. Cristalográficamente, la estructura de la solución sólida se transforma de R-T (estructura BFM) a fase T debido a la gran distorsión causada por el agregado de Nb (**Figura 23** y **Figura 24**). Por lo tanto, el aumento del contenido de Nb incrementa las tensiones locales, y favorece la aparición de las nano-regiones polares (NRP) alrededor de temperatura ambiente (regiones de granos más pequeños identificadas en la **Figura 25**). Estas nano-regiones se encuentran asociadas con la heterogeneidad estructural local, y se evidencian en la fuerte dependencia de la permitividad real con la frecuencia debido a la existencia de la región multifásica alrededor

de las cercanías de temperatura ambiente y, en especial, en las muestras con el mayor contenido de Nb (es decir, $x= 2,0$ %mol, **Figura 26d**).

Además, la disminución en el tamaño medio de grano de la cerámica con mayor contenido de Nb (**Figura 26**), provoca la disminución del tamaño de dominio (d) que de acuerdo con la regla de Arlt [104] se encuentra relacionado con el tamaño de grano (TMG) a través de siguiendo la relación $d \propto (TMG)^{1/2}$. Por lo tanto, este hecho promueve la heterogeneidad local e induce la generación de NRP. Este cambio desde grandes dominios a NRP se evidencia en la existencia de ciclos de histéresis delgados con muy baja polarización remanente (**Figura 27**).

En resumen, los resultados demuestran que existe una fuerte relación entre los factores estructurales y microestructurales y el mayor rendimiento de almacenamiento de energía. Asimismo, esta relación resulta sensible a la incorporación de aditivos aliovalentes en la composición BNT-5BT.

4.1.1. Conclusiones parciales

En este bloque se obtuvieron piezocerámicas funcionales libres de plomo, basadas en titanato de sodio y bismuto [$0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT)], con propiedades dieléctricas y de almacenamiento de energía sintonizables mediante la modificación en el contenido de Nb_2O_5 . El agregado del Nb produjo una transformación en la solución sólida desde la región R-T (estructura MPB) a una fase T debido a la distorsión significativa causada por el agregado del Nb. Este hecho provoca que el aumento del contenido de Nb potencie los campos de deformación locales, dando lugar gradualmente a la aparición de las nano-regiones polares (NRP) que se encuentran asociadas con la heterogeneidad local alrededor de la temperatura ambiente. Simultáneamente, el tamaño medio de grano sufre una disminución con el aumento del contenido de Nb, promoviendo la disminución del tamaño del dominio e induciendo la generación de NRP que está fuertemente asociada con la heterogeneidad local. Debido a la estabilización de los NRP, así como a la naturaleza cristalográfica, se mejora significativamente el rendimiento de almacenamiento de energía, y se logra alcanzar un valor de densidad de energía (W_{rec}) de $\sim 0,5 \text{ J/cm}^3$ a temperatura ambiente y con un campo eléctrico de 90 kV/cm.

4.2. Sistema *BNT-5BT-BZT-5BCT*

Teniendo en cuenta que la acumulación de energía se encuentra estrechamente vinculada con el comportamiento tipo relaxor de los cerámicos [105], en esta sección se busca mejorar la capacidad de acumulación de energía del sistema BNT-5BT conformando una nueva solución sólida (BNT-5BT-BZT-5BCT) que conjugue los dos sistemas piezoeléctricos estudiados en este trabajo. De este modo, se busca que en el sitio A de la perovskita convivan los iones Bi^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} , que registran distintas cargas y distintos radios iónicos, mientras que en el sitio B se encuentren los iones Ti^{4+} y Zr^{4+} , que poseen distinto radio iónico. Sin embargo, dado que el sistema BZT-5BCT posee una temperatura de calcinación (1250 °C) muy superior respecto de la requerida para el BNT-5BT (1250 °C frente a 850 °C), el éxito para alcanzar la solución sólida deseada (BNT-5BT-BZT-5BCT) puede ser determinado por la selección adecuada de las temperaturas y de la metodología de trabajo. Es sabido que una temperatura de calcinación de 1250 °C sería excesiva para la formación de la fase BNT-5BT, mientras que la calcinación a 850 °C sería muy baja para el sistema BZT-5BCT. Para evitar este inconveniente, se realizaron dos metodologías diferentes. Por un lado, el método DIRECTO que consiste en realizar la calcinación y sinterización del sistema combinado a las mismas temperaturas que se utilizan para el BNT-5BT base, pero teniendo la consideración de utilizar muy pocas cantidades de BZT-5BCT de manera tal que pueda incidir en las propiedades del sistema final, pero que permita que las temperaturas de procesamiento no varíen de forma considerable. Por el otro lado, realizar el método INDIRECTO que implica calcinar los sistemas BNT-5BT y el BZT-5BCT por separado a sus respectivas temperaturas óptimas y luego mezclarlos (teniendo en cuenta también el agregado en pocas cantidades del BZT-5BCT) para realizar la sinterización a 1150 °C, que correspondería a la temperatura de sinterización del BNT-5BT.

Finalmente, los sistemas resultantes se caracterizan estructural, microestructural y funcionalmente y se comparan para evaluar la capacidad de acumulación de energía.

4.2.1. Caracterización del sistema *BNT-5BT-BZT-5BCT* obtenido por método indirecto

En primer lugar, se obtuvieron los polvos calcinados de composición BNT-5BT y BZT-5BCT, acorde a lo detallado en las secciones 3.1 y 3.2, respectivamente. Posteriormente, se formularon compuestos mezclando distintos contenidos de ambos polvos $(1-x)\text{BNT-5BT-x(BZT-5BCT)}$ ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$ %mol). De acuerdo a las proporciones de cada composición, se mezclaron los polvos calcinados del sistema BNT-5BT

(850 °C durante 2 h) y del sistema BZT-5BCT (1250 °C durante 4 h) a través de un molino de bolas (Fritsch Pulverisette 7, 500 rpm) durante 3 h, con intervalos de encendido/apagado de 15 min, en medio alcohólico (isopropanol) utilizando recipientes y bolas de circonia con una relación de una bola por gramo de muestra. Los polvos fueron secados en estufa a 100 °C durante 4 h y se tamizaron utilizando una malla ASTM 230 (abertura 62 μm) para luego añadir alcohol polivinílico como ligante (1,5 ml de PVA al 1% por cada gramo de polvo calcinado). Luego, el polvo resultante fue conformado en pastillas (8 mm de diámetro y 1 mm de espesor) y sinterizadas a 1150 °C durante 2 h siguiendo las condiciones de procesamiento especificadas en la **sección 2.2**.

En la **Figura 28a** se presenta el difractograma de rayos X de las muestras de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT)((1-x)(0,95(Bi_{0,5}Na_{0,5})TiO₃-0,05BaTiO₃)-x(0,5Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO₃-0,5BaTi_{0,8}Zr_{0,2}O₃)) sinterizadas a 1150 °C y obtenidas por método indirecto, donde únicamente se observa la formación de una estructura de tipo perovskita para todas las composiciones estudiadas. Mientras que, los espectros Raman muestran la evolución de la simetría cristalina a medida que aumenta la concentración de BZT-5BCT (**Figura 28b**). El aumento en el área de la banda ubicada en 316 cm^{-1} junto con su separación gradual de la banda en 254 cm^{-1} , y la creciente

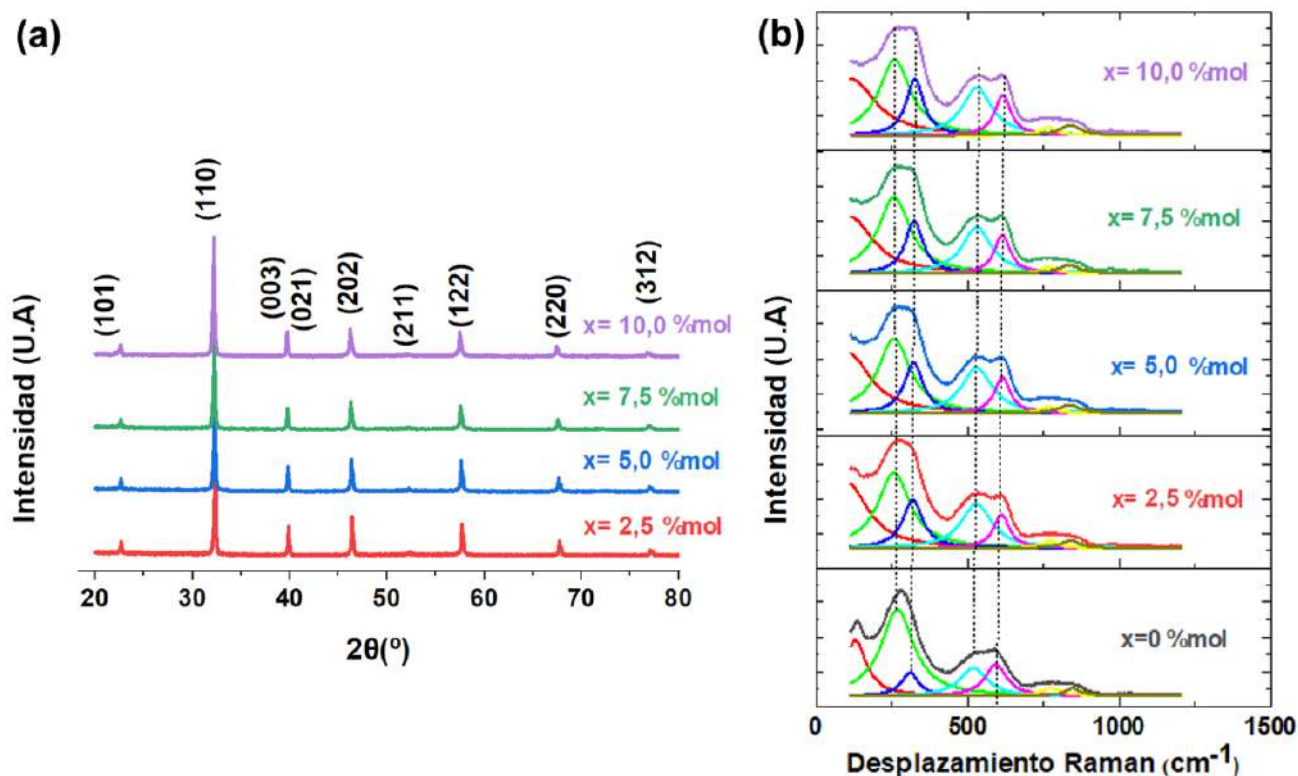


Figura 28. (a) Difractogramas de rayos X y (b) espectros Raman de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT) ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$, método indirecto).

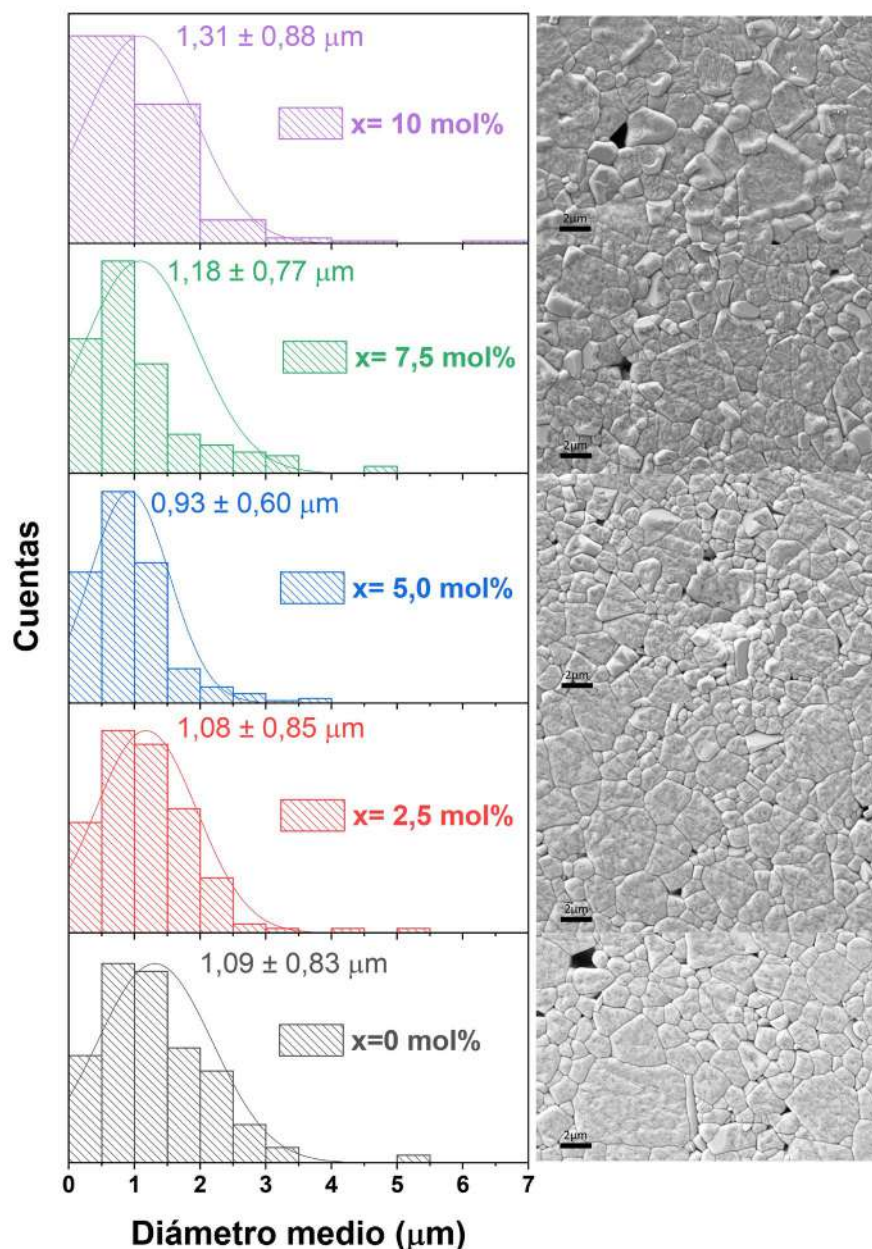


Figura 29. FE-SEM de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT) ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$, método indirecto). Escala: $2\mu\text{m}$. A la izquierda de cada imagen FE-SEM se trazan las distribuciones de tamaño de grano.

separación entre las bandas situadas en 520 cm^{-1} y 592 cm^{-1} son indicativos de la estabilización de simetría tetragonal con la adición de BZT-5BCT.

En la **Figura 29** se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) del sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT), acompañadas de las respectivas distribuciones de tamaño de grano. Los resultados indican que las muestras en el rango de composiciones analizadas exhiben estructuras con baja porosidad. El análisis de los histogramas de tamaño de grano revela una tendencia en la variación del tamaño medio de grano en función de la adición de BZT-5BCT. Específicamente, se observa que el tamaño medio de grano disminuye al incorporar BZT-5BCT, pasando de

1,09 \pm 0,83 μm para el sistema BNT-5BT puro, a 0,93 \pm 0,61 μm cuando $x = 5,0$ %mol, con cierta porosidad intergranular, fundamentalmente localizada en los puntos triples. Posteriormente, el tamaño medio de grano comienza a aumentar, alcanzando el mayor valor (1,31 \pm 0,88 μm) para la composición con $x = 10,0$ %mol.

Con el objetivo de estudiar la distribución de los distintos elementos y formación de fases secundarias se realizaron análisis de la distribución bidimensional de elementos de la muestra BNT-5BT- x (BZT-5BCT), con $x = 10$ %mol, utilizando espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Aunque, el análisis presentado se centra en la composición específica con $x = 10$ %mol, es importante señalar que el conjunto completo de muestras mostró la misma formación de fases. Los resultados obtenidos, representados en la **Figura 30**, revelan la existencia de dos tipos distintas morfologías: la matriz general con granos uniformes y una fase secundaria con forma de varillas. En la matriz general se observa la composición esperada para el sistema estudiado, mientras que las varillas presentan una concentración de Ti muy elevada. De acuerdo al análisis elemental detallado en la **Tabla 4-2**, esta fase secundaria responde a una composición de tipo $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ [106], donde algunos iones Ti^{+4} son reemplazados por iones Zr^{+4} y algunos iones Ba^{+2} son reemplazados por iones Na^{+1} , Bi^{+3} y, en menor medida, por Ca^{+2} . El análisis detallado de las microestructuras sugiere que las varillas, podrían

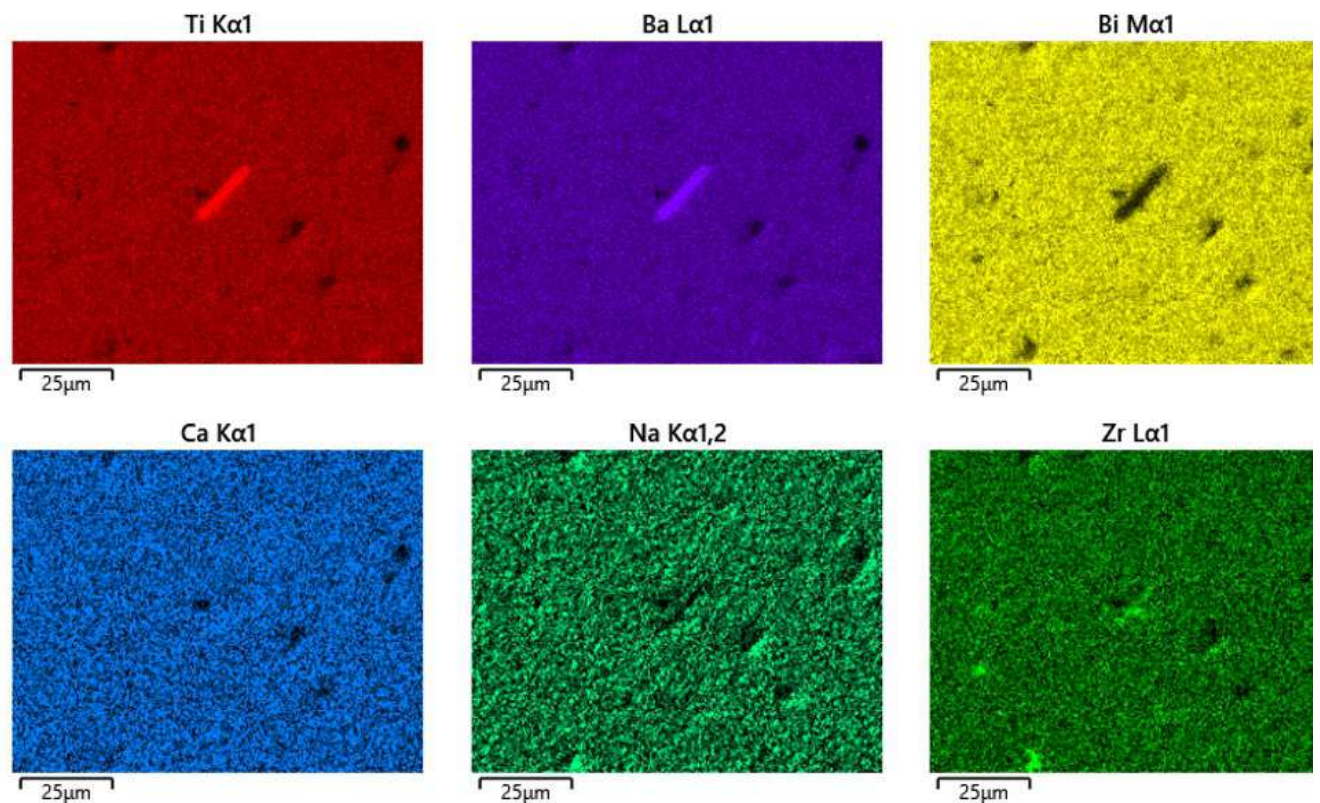


Figura 30. Distribución bidimensional de elementos de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- x (BZT-5BCT) ($x = 10,0$, método directo). Escala: 25 μm .

Tabla 4-2. Composición de varillas presentes en la muestra BNT-5BT-10(BZT-5BCT) obtenida mediante el método indirecto.

Elemento	% átomos
O	76,7
Ti	15,3
Ba	4,5
Na	1,3
Bi	1,26
Zr	0,77
Ca	0,05

tener un impacto significativo en las propiedades funcionales del material, debido a su diferencia en composición respecto a la matriz general. Asimismo, la mayor concentración, fundamentalmente, de titanio y bario en las varillas genera un desbalance en la composición de los granos que también modifica el comportamiento general.

Dado que en las muestras de BNT-5BT no se generan estas varillas, la formación de esta fase secundaria (que debido a su baja concentración no pudo ser registrada mediante DRX), resulta más pronunciada a medida que se incrementa el contenido de BZT-5BCT hasta un máximo en $x = 5,0$ %mol y luego vuelve a disminuir para el resto del rango de composiciones analizado. La aparición de fases secundarias hasta $x = 5,0$ %mol implica que parte de los elementos están formando estas fases en lugar de disolverse completamente en la matriz principal. Estas fases secundarias pueden actuar como obstáculos para el crecimiento de los granos de la matriz principal, impidiendo el movimiento de las fronteras de grano y limitando su crecimiento, además la energía disponible para el crecimiento de los granos de la matriz principal puede ser compartida o incluso desviada hacia la formación y crecimiento de las fases secundarias, resultando en una menor energía disponible para el crecimiento de los granos principales. A concentraciones mayores de $x = 5,0$ %mol, se alcanza una distribución más homogénea de la solución sólida y la formación de fases secundarias disminuye. Esto libera las fronteras de grano de la matriz principal de los obstáculos que estas fases secundarias proporcionaban, permitiendo un mayor movimiento de las fronteras de grano y facilitando el crecimiento de granos más grandes, además la mayor concentración de BZT-BCT que previamente formaba fases secundarias pueden disolverse en la matriz principal, alterando la estructura cristalina de manera que facilite el crecimiento de granos.

Desde un punto de vista funcional, se ha utilizado el diseño y control de la coexistencia multifásica para conseguir una mejora significativa en la actividad piezoeléctrica de los óxidos piezoeléctricos libres de plomo [107]. En este contexto, se puede obtener información complementaria sobre los efectos de la adición de BZT-5BCT en las transformaciones de fase del sistema BNT-5BT a partir de las curvas de permitividad dieléctrica frente a temperatura. Las propiedades dieléctricas dependientes de la temperatura se registran en el rango de frecuencia de 1 kHz a 1 MHz. La **Figura 31** muestra la dependencia de la temperatura de la permitividad real ϵ' y la tangente de pérdida dieléctrica ($\tan\delta$) de la cerámica BNT-5BT-x(BZT-5BCT) en función del contenido de BZT-5BCT. Las diferentes composiciones muestran las mismas dos anomalías dieléctricas. La primera anomalía del sistema a baja temperatura evoluciona de un estado ferroeléctrico a un estado relaxor (T_{F-R}). Esta temperatura característica se encuentra a una temperatura aproximada de 130 °C (1 kHz) para la muestra pura ($x = 0,0$), y su valor aumenta a medida que se adiciona mayor contenido de BZT-5BCT. Al igual que en el sistema puro, esta temperatura de transición se ve afectada por la frecuencia aumentando conforme ésta también aumenta (**Figura 31a-d**). Más importante aún, ϵ' y $\tan(\delta)$ en T_{F-R} muestran una transición de fase difusa con una fuerte dependencia de la frecuencia en la región cercana a temperatura ambiente debido a la existencia de una heterogeneidad composicional (**Figura 31a-d**), donde también el máximo de ϵ' disminuye y cambia a temperaturas más altas con la frecuencia, debido al fuerte carácter relaxor de estas composiciones. El aumento en el contenido de BZT-5BCT mejora notablemente el comportamiento relaxor, lo que implica la

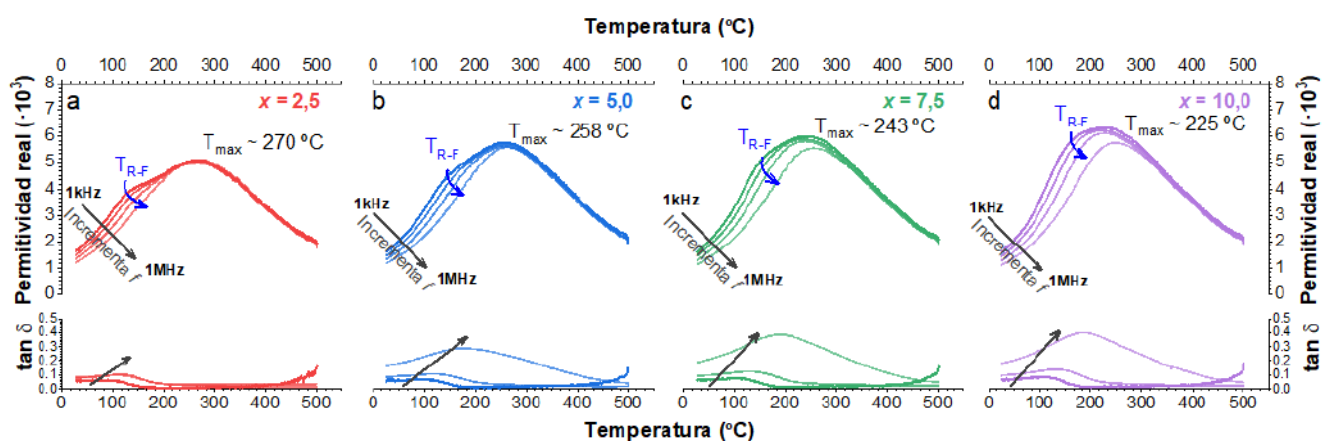


Figura 31. Identificación e influencia del contenido BZT-5BCT en las transiciones de fase del sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT). Permitividad de la temperatura dependiente de la temperatura y su dependencia de frecuencia en cerámicas BNT-5BT-x(BZT-5BCT), donde x toma valores de 2,5 (a), 5,0 (b) 7,5 (c) y 10 %mol (d). En la parte inferior de cada panel (a-d) se representan las pérdidas dependientes de la temperatura y el δ y su dependencia de frecuencia en el sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT).

percolación de las nano-regiones polares ergódicas, NRP, a temperatura ambiente y la capacidad de acoplamiento de las NRP [100]. Finalmente, la anomalía de alta temperatura corresponde a la relajación térmica de las NRP ergódicas [101] y se define tradicionalmente como T_{\max} . A medida que el contenido de BZT-5BCT aumenta, el valor de ϵ' máximo aumenta y se mueve a temperaturas más bajas. Además, como la T_{\max} disminuye con el agregado de BZT-5BCT, y T_{F-R} aumenta, se produce el solapamiento entre estas dos temperaturas características y, en consecuencia, el mayor grado relaxor pasa a afectar la dependencia de T_{\max} con la frecuencia. En cuanto a la disminución del valor de la temperatura de máxima permitividad, este comportamiento puede relacionarse con el cambio en la composición del sistema BNT-5BT a medida que se van incorporando los demás elementos de la solución sólida. En este punto cabe recordarse que, tal como se observó en la **sección 3.2**, la T_{\max} del sistema BZT-5BCT es muy inferior al del sistema BNT-5BT puro (T_{\max} del BZT-5BCT es de 80 °C, mientras que T_{\max} para BNT-5BT es de ~ 300 °C).

Los ciclos de histéresis (**Figura 32**) y en la **Tabla 4-3** se observa que, cuando se adiciona la menor concentración de BZT-5BCT tanto la polarización remanente (P_r), como el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) y el campo coercitivo disminuyen bruscamente y luego, a medida que se incrementa su concentración, los valores de P_r y d_{33} comienzan a aumentar, indicando una recuperación parcial del rendimiento piezoeléctrico. Esta variación en las propiedades puede relacionarse con la existencia de diferentes factores. Por un lado, el agregado de BZT-5BCT produce una estabilización de la estructura tetragonal y, por otro lado, genera cambios en el

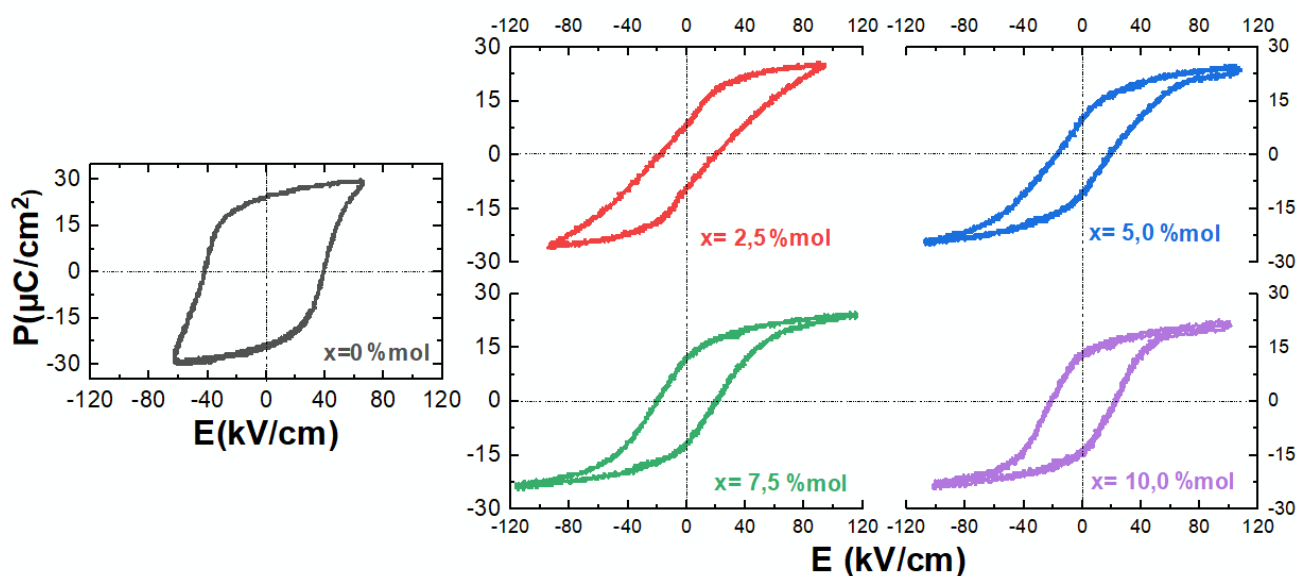


Figura 32. Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT) ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$ %mol, método indirecto).

tamaño de grano y la formación de fases secundarias que modifica la composición de los granos de la fase principal.

En la **Tabla 4-3** se presentan los valores de densidad determinados mediante el método de Arquímedes, los cuales muestran un incremento con la adición de BZT-5BCT, alcanzando un máximo de $5,79 \text{ g/cm}^3$ para la composición BNT-5BT-2,5(BZT-5BCT), seguido de una disminución en composiciones posteriores. Además, se incluyen los valores de la eficiencia de acumulación de energía (η) los cuales muestran la influencia significativa de BZT-5BCT en las propiedades físicas y funcionales del sistema BNT-5BT. En términos de capacidad de acumulación de energía, la adición de BZT-5BCT ha demostrado aumentar considerablemente la eficiencia energética del sistema BNT-5BT puro. La eficiencia inicial de $\eta = 8,8 \%$ se incrementa notablemente, alcanzando un valor máximo de $\eta = 38,0 \%$ para la composición con $x = 7,5 \%$ mol.

Tabla 4-3 . Valores característicos para muestras BNT-5BT-x(BZT-5BCT) sinterizadas a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ y obtenidas mediante el método indirecto.

Sistema	ρ (g/cm^3)	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C/cm}^2$)	E_c (kV/cm)	W_{rec} (J/cm^3)	W_{loss} (J/cm^3)	η (%)	E_B (kV/cm)
BNT-5BT	5,70	110	24,46	39,18	0,13	1,32	8,8	70
BNT-5BT-2,5(BZT-5BCT)	5,79	15	8,63	21,21	0,38	0,87	30,3	95
BNT-5BT-5,0(BZT-5BCT)	5,78	25	10,46	19,37	0,46	0,76	37,9	95
BNT-5BT-7,5(BZT-5BCT)	5,74	50	11,82	20,34	0,40	0,66	38,0	95
BNT-5BT-10,0(BZT-5BCT)	5,65	80	12,72	23,14	0,27	0,57	32,7	95

4.2.1. Caracterización del sistema BNT-5BT-BZT-5BCT obtenido por método directo

En esta sección, se analiza la caracterización del sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT), $(1-x)(0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3)-x(0,5\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3-0,5\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3)$ ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0 \%$ mol) obtenido mediante el método directo. Para ello todos los reactivos correspondientes a la formación de las dos fases se mezclaron y activaron mecanoquímicamente en un único paso, utilizando bolas de circonio en medio alcohólico, en un molino planetario durante 3 h y calcinados a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Finalmente, los polvos se prensaron uniaxialmente en discos y se sinterizaron a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h mediante las condiciones especificadas en la **sección 2.2**. La evaluación de propiedades se realizó de manera análoga a lo desarrollado previamente mediante el método indirecto, para lograr una comparación entre ambas metodologías de adición.

En la **Figura 33a** se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT) sinterizadas a 1150 °C y obtenidas por el método directo, donde se observa la formación de una estructura de tipo perovskita y sin detectarse la presencia de fases secundarias.

La evolución de las bandas identificadas mediante espectroscopía Raman muestra un aumento de la tetragonalidad con el incremento del contenido de BZT-5BCT, comportamiento observado en ambos métodos. Este aumento de la tetragonalidad se evidencia por el incremento del área de la banda ubicada en 316 cm^{-1} , su separación de la banda en 254 cm^{-1} , y la separación entre las bandas en 520 y 592 cm^{-1} (**Figura 33b**). No se observan diferencias significativas entre las áreas de las bandas en 316 cm^{-1} para las mismas composiciones obtenidas mediante ambos métodos, lo que sugiere que no existe una diferencia en la tetragonalidad del sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT) dependiendo del método de síntesis utilizado.

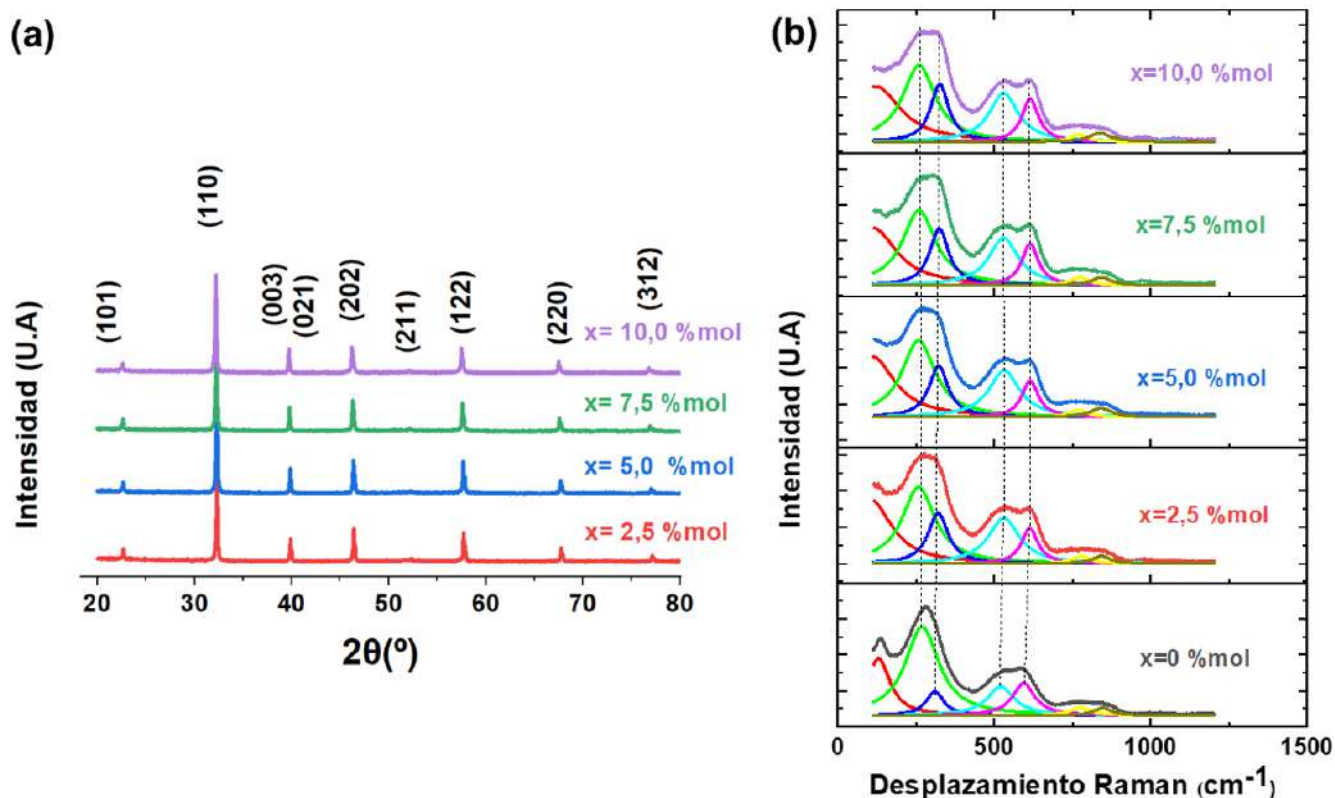


Figura 33. (a) Difractogramas de rayos X y (b) espectros Raman de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT) ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$, método directo).

En la **Figura 34** se muestran las micrográficas FE-SEM del sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT) con las respectivas distribuciones de tamaño de grano. Se observa que las muestras en el rango de composiciones analizado presentan estructuras con baja porosidad (menor que en el sistema indirecto), mientras que los histogramas permiten determinar que el tamaño medio de grano disminuye al adicionar BZT-5BCT desde 1,09

$\pm 0,83 \mu\text{m}$ para el sistema BNT-5BT puro hasta $0,77 \pm 0,59 \mu\text{m}$ para $x= 5,0 \text{ \%mol}$ y luego comienza a aumentar hasta un máximo de $1,85 \pm 1,23 \mu\text{m}$ correspondiente a la composición $x= 10,0 \text{ \%mol}$.

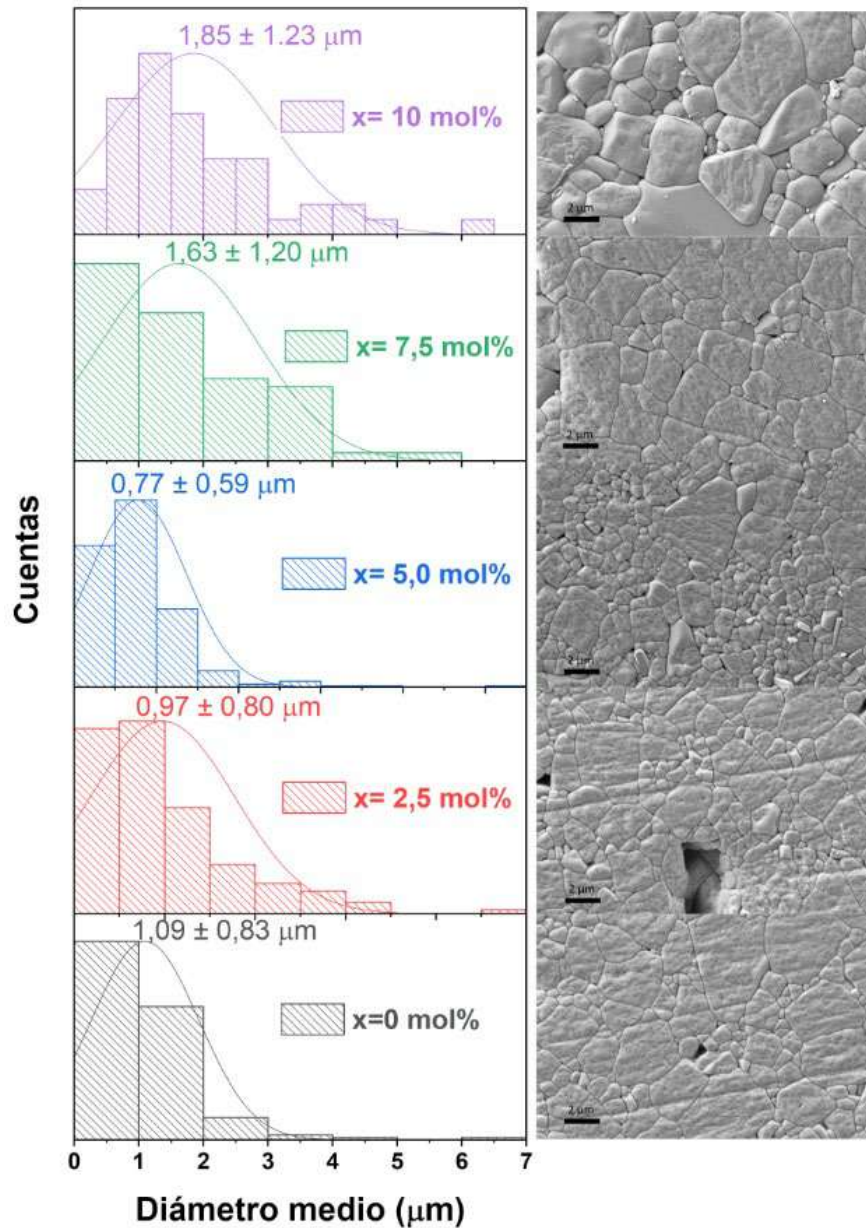


Figura 34. FE-SEM de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- x (BZT-5BCT) ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$, método directo). Escala: $2\mu\text{m}$. A la izquierda de cada imagen FE-SEM se trazan las distribuciones de tamaño de grano.

Para analizar la formación de diferentes microestructuras y las morfologías correspondientes se obtuvo mediante EDS la distribución bidimensional de elementos de la muestra BNT-5BT- x (BZT-5BCT), $x= 10 \text{ \%mol}$. Aunque en la **Figura 35** sólo se presenta el análisis para dicha composición, vale señalar que el conjunto completo de muestras presentó la misma formación de fases. El análisis indica que existen dos tipos de morfologías diferentes (matriz general y granos con forma de varillas) al igual que en el método indirecto, donde la matriz general tiene la composición esperada para el sistema y las varillas son fundamentalmente ricas en Ti

y Ba. A partir del análisis elemental presentado en la **Tabla 4-4** estas varillas podrían tener una composición cercana a la fase $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ con bajo contenido de Ca, Na, Bi y Zr. La cantidad de varillas existente también presentan una evolución análoga al método indirecto aumentando hasta un máximo para la composición $x = 5,0$ %mol y luego vuelven a disminuir en cantidad hasta un mínimo para $x = 10,0$ %mol, por lo cual se sugiere la misma justificación que en el método indirecto. Hasta la concentración $x = 5$ %mol se les atribuye a las fases secundarias la acción de obstaculizar el crecimiento de grano debido a que pueden disminuir el movimiento de las fronteras de grano, además de consumir energía para su formación, que en caso contrario podría estar

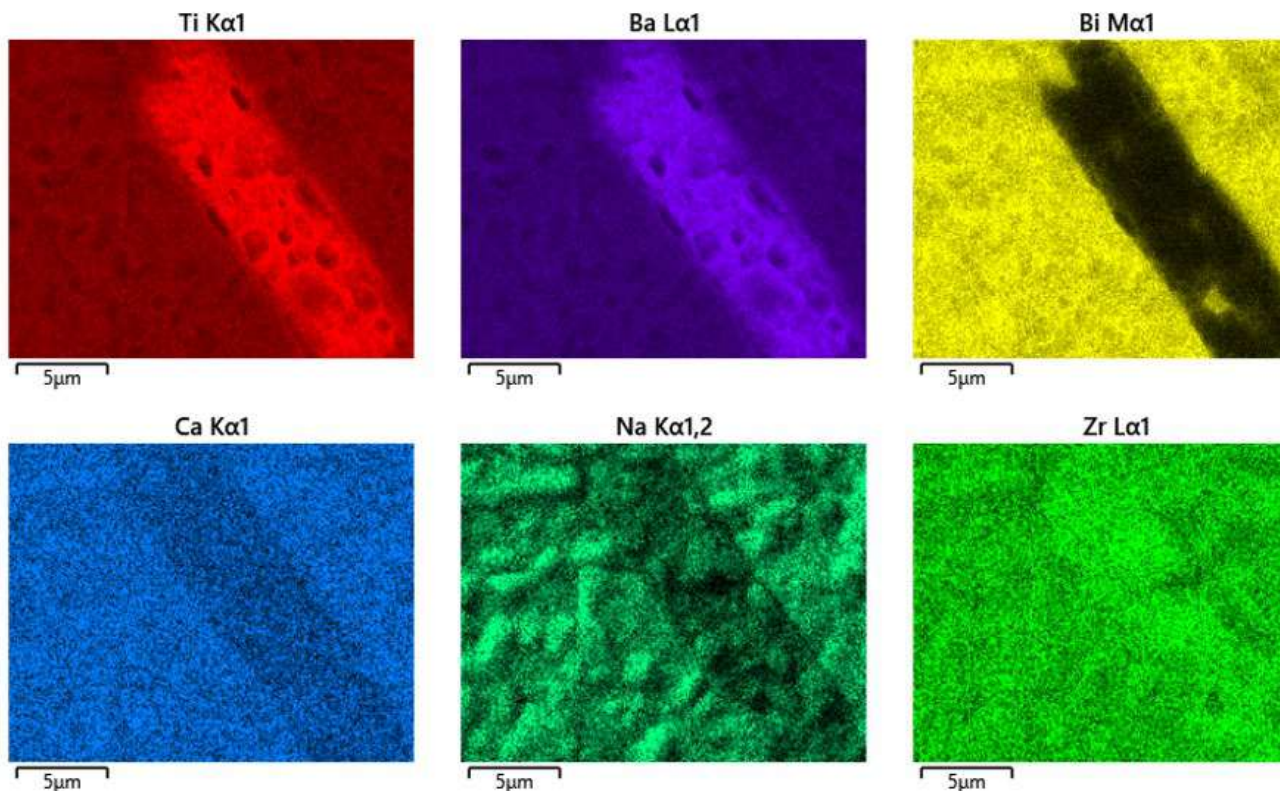


Figura 35. Distribución bidimensional de elementos de muestras sinterizadas de composición BNT-5BT-x(BZT-5BCT) ($x = 10,0$, método directo). Escala: $5\mu m$.

Tabla 4-4. Composición de varillas presentes en las muestras BNT-5BT-10(BZT-5BCT) sinterizadas a 1150 °C y obtenidas mediante el método directo.

Elemento	% átomos
O	75,0
Ti	17,7
Ba	6,0
Na	0,7
Bi	0,6
Ca	0,03
Zr	<0,03

destinada al crecimiento de granos. A concentraciones mayores a $x = 5$ %mol la disminución de fases secundarias libera en mayor medida las fronteras de grano, permitiendo mayor movimiento.

La dependencia de la permitividad real ϵ' y la tangente de pérdida dieléctrica ($\tan\delta$) de la cerámica BNT-5BT- x (BZT-5BCT) (método directo) en función del contenido de BZT-5BCT y de la temperatura se muestra en la **Figura 36**. El sistema obtenido de forma directa presenta una transición de estado ferroeléctrico a relaxor (T_{F-R}) y una anomalía de alta temperatura (T_{max}) donde se produce el máximo valor de la permitividad y se asocia a la transición desde el estado tetragonal al cúbico. El igual que en el caso del método indirecto, conforme aumenta el contenido de BZCT-5BCT, el valor de la T_{max} disminuye, mientras que el valor de la T_{F-R} aumenta. Sin embargo, los valores alcanzados resultaron inferiores a los registrados para el método indirecto ($T_{F-R} = 143^\circ\text{C}$ y $T_{max} = 206^\circ\text{C}$ para el método directo, mientras que $T_{F-R} = 150^\circ\text{C}$ y $T_{max} = 225^\circ\text{C}$ para el método indirecto, a 1 kHz). Al igual que en el método indirecto, a partir de la composición $x = 7,5$ %mol, la permitividad en la T_{max} es afectada por la frecuencia ya que como esta temperatura disminuye con el agregado de BZT-5BCT, y T_{F-R} aumenta, se solapan los dos valores. Teniendo en cuenta la menor temperatura máxima del BZCT respecto a la del BNT-5BT, éstas diferencias en la temperatura son indicativas de un mayor ingreso de los elementos en la fase BZT-5BCT en la solución sólida cuando se utiliza el método directo que en el indirecto.

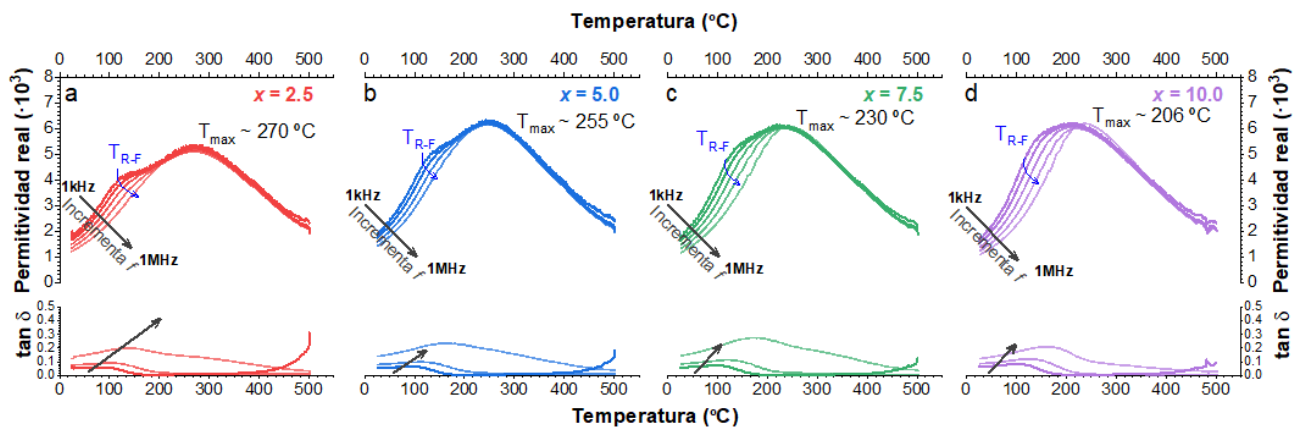


Figura 36. Permitividad de la temperatura dependiente de la temperatura y su dependencia de frecuencia en cerámicas BNT-5BT- x (BZT-5BCT) obtenidas por método directo, donde x toma valores de 2,5 (a), 5,0 (b), 7,5 (c) y 10,0 %mol (d). En la parte inferior de cada panel (a-d) se representan las pérdidas dependientes de la temperatura y el δ y su dependencia de frecuencia.

La **Figura 37** muestra los ciclos de histéresis del sistema BNT-5BT- x (BZT-5BCT) obtenido por medio del método directo, observándose que conforme aumenta la cantidad de BZT-5BCT tanto la polarización de saturación (P_s) como el campo coercitivo E_c siempre disminuyen. No ocurre lo mismo con la polarización remanente P_r la cual disminuye en $x = 2,5$ %mol respecto del sistema BNT-5BT puro, extrañamente sube en

la composición $x = 5,0$ %mol y luego vuelve a disminuir hasta la concentración máxima analizada. Este comportamiento extraño con 5 %mol puede atribuirse a variaciones composicionales debidas a la formación de fases secundarias. Asimismo, si se comparan las polarizaciones remanentes listadas en las **Tabla 4-3** y **Tabla 4-5** se observa que las correspondientes al método directo fueron inferiores a las obtenidas con el método indirecto. Nuevamente, estas disminuciones dan cuenta de una mejor formación de la solución sólida donde conviven diferentes elementos en la posición A y B de la perovskita.

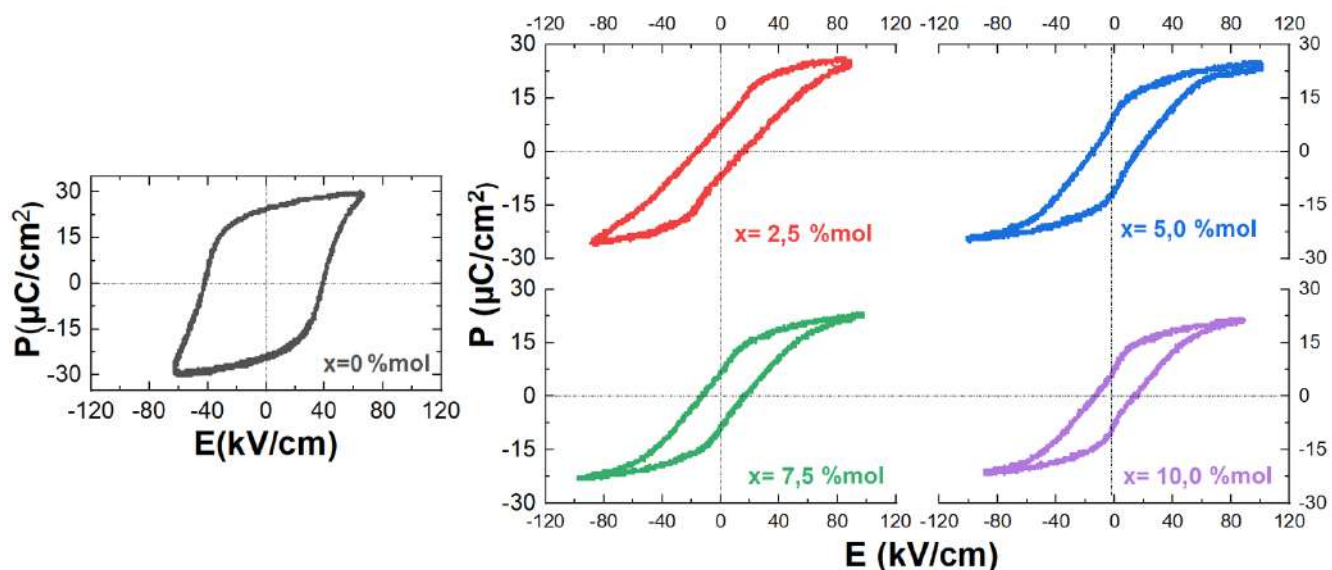


Figura 37. Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- x (BZT-5BCT) ($x = 0; 2,5; 5,0; 7,5$ y $10,0$ %mol, método directo).

En la **Tabla 4-5** muestra que la densidad varía en función de la cantidad de BZT-5BCT presentando un máximo en la composición $x = 2,5$ %mol y luego disminuye para el resto del rango de composiciones analizado. Al comparar con el sistema obtenido por el método indirecto, las densidades siguen el mismo patrón y además no se presentan diferencias significativas entre densidades correspondientes a las mismas composiciones.

En cuanto al coeficiente piezoeléctrico d_{33} , éste disminuye drásticamente al agregar BZT-5BCT y luego aumenta levemente hasta llegar a 40 pC/N para la composición más alta. El sistema obtenido por el método

Tabla 4-5. Valores característicos para muestras BNT-5BT- x (BZT-5BCT) sinterizadas a 1150 °C y obtenidas mediante método directo.

Sistema	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	P_r (μ C/cm ²)	E_c (kV/cm)	W_{rec} (J/cm ³)	W_{loss} (J/cm ³)	η (%)	E_B (kV/cm)
BNT-5BT	5,70	110	24,46	39,18	0,13	1,32	8,8	70
BNT-5BT-2,5(BZT-5BCT)	5,78	15	7,27	15,25	0,44	0,74	37,5	95
BNT-5BT-5,0(BZT-5BCT)	5,77	25	9,14	15,78	0,39	0,57	40,4	95
BNT-5BT-7,5(BZT-5BCT)	5,75	30	6,42	16,92	0,42	0,54	43,7	95
BNT-5BT-10,0(BZT-5BCT)	5,70	40	6,20	14,20	0,32	0,48	39,6	95

indirecto se comporta de manera similar sólo que el aumento del coeficiente es algo más elevado llegando a 80 pC/N. En ambos métodos se observa que la variación del campo coercitivo, la polarización remanente y el coeficiente piezoeléctrico presentan una fuerte dependencia con la composición. Este comportamiento da cuenta de la influencia de la conjunción de distintos factores intrínsecos y extrínsecos que afectan la existencia, tamaño y movilidad de dominios y, en consecuencia, las propiedades ferroeléctricas de estas soluciones sólidas [108]. Entre estos factores, se destacan el alejamiento del borde de fase morfotrópico, la existencia de defectos cristalinos, las variaciones en el tamaño de grano, la formación de fases secundarias, y la posible heterogeneidad composicional.

En el estudio de la capacidad de acumulación de energía del sistema BNT-5BT-x(BZT-5BCT), se observa una clara disminución de la pérdida de energía (W_{loss}). Este comportamiento es evidente dado que W_{loss} se calcula a partir del área dentro de la curva de histéresis, la cual se estrecha en todo el rango de composiciones analizadas. Por otro lado, la eficiencia energética (η), que depende tanto de la energía recuperada (W_{rec}) como de W_{loss} , muestra un incremento significativo, alcanzando un máximo de $\eta = 43,7 \%$ para la composición con $x = 7,5 \%$ mol. Este incremento en la eficiencia energética también se observa al emplear el método indirecto, aunque en este caso el valor máximo de eficiencia es ligeramente inferior, alcanzando $\eta = 38,0 \%$. Estos resultados indican que la adición de BZT-5BCT, al sistema BNT-5BT en la forma directa, optimiza sus propiedades de acumulación y eficiencia energética, destacando la composición con $x = 7,5 \%$ mol como particularmente más eficiente entre el rango de composiciones analizado.

4.2.2. Conclusiones parciales

En este estudio, se llevó a cabo la caracterización y comparación del sistema $(1-x)(0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3)-x(0,5\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3-0,5\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3)$ (BNT-5BT-x(BZT-5BCT)) obtenido mediante dos métodos alternativos: la mezcla de las fases BNT-5BT y BZT-5BCT obtenidas previamente (método indirecto) y la mezcla de todos los reactivos, requeridos para las distintas fases, desde el inicio (método directo).

Los resultados indican que ambos métodos producen materiales con estructuras de tipo perovskita. El análisis Raman revela un aumento de la tetragonalidad con el incremento del contenido de BZT-5BCT en ambos métodos, sin diferencias significativas en la tetragonalidad de las mismas composiciones.

Las micrografías FE-SEM de ambos métodos muestran estructuras con baja porosidad en todas las composiciones, con el tamaño medio de grano disminuyendo inicialmente con la adición de BZT-5BCT y luego aumentando en composiciones más altas. El análisis EDS revela la presencia de dos tipos de granos, confirmando la composición esperada para la matriz general y varillas de composición aproximada $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ con menor contenido de Zr, Bi, Na y Ca.

Las propiedades dieléctricas muestran una transición de estado ferroeléctrico a relaxor y una anomalía de alta temperatura (T_{max}) que se desplaza a menores temperaturas con el aumento del contenido de BZT-5BCT. Si bien, estos resultados sobre las propiedades dieléctricas sugieren que ambos métodos de síntesis son efectivos para la obtención de la solución sólida BNT-5BT-BZT-5BCT, el método directo produce temperaturas T_{F-R} y T_{max} ligeramente inferiores (143 °C y 206 °C, respectivamente), comparadas con el método indirecto (150 °C y 225 °C). Esta variación en las temperaturas características brinda indicios de una mejor incorporación de los distintos elementos en la solución sólida cuando se utiliza el método directo.

Los ciclos de histéresis muestran una disminución de la polarización de saturación (P_s) y el campo coercitivo (E_c) con el aumento de BZT-5BCT. La polarización remanente (P_r) muestra un comportamiento no lineal, disminuyendo en $x = 2,5$ %mol, aumentando en $x = 5,0$ %mol, y disminuyendo nuevamente a mayores concentraciones. Esta tendencia no lineal en P_r se observa para el método directo, pero no para el método indirecto. En las muestras obtenidas por el método indirecto se repite una disminución y posterior aumento tanto en P_r , como en E_c , mientras que en la muestra por el método directo se observa una tendencia general hacia el descenso y estabilización, a medida que se incrementa el contenido de BZT-5BCT. Esta diferencia en el comportamiento se relaciona con una menor incorporación de los elementos en la perovskita cuando se utiliza el método indirecto.

La densidad máxima se obtiene en la composición $x = 2,5$ %mol y sigue el mismo patrón para ambos métodos sin diferencias significativas. El coeficiente piezoeléctrico d_{33} disminuye drásticamente con la adición de BZT-5BCT, aumentando ligeramente en concentraciones más altas, alcanzando 40 pC/N por el método directo y 80 pC/N por el método indirecto.

La eficiencia energética (η) aumenta considerablemente con la adición de BZT-5BCT, alcanzando un máximo de $\eta = 43,7$ % para $x = 7,5$ %mol por el método directo, comparado con $\eta = 38,0$ % por el método indirecto. Esto destaca la capacidad de BZT-5BCT para optimizar las propiedades de acumulación y eficiencia energética

del sistema. Este comportamiento puede justificarse considerando el ingreso de elementos a la red cristalina, lo cual influye en la formación de la estructura relaxora. En el método directo, la incorporación de elementos en la red cristalina del BZT-5BCT parece ser más eficiente, permitiendo una distribución más homogénea de los elementos y favoreciendo la formación de una estructura relaxora.

En resumen, aunque ambos métodos producen materiales con propiedades similares, el método directo destaca por lograr una mayor eficiencia energética, lo cual sugiere un mayor potencial para optimizar las propiedades de acumulación de energía y atribuyéndole este efecto a la mejor incorporación y distribución de elementos. A su vez, en cuanto al procesamiento, este método directo potencia su posible aplicación debido a la facilidad de realizar una única etapa de activación mecanoquímica de los reactivos y tratamiento de calcinación de todo el sistema completo.

CAPÍTULO 5: DESARROLLO DE MATERIALES PIEZOELÉCTRICOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA

En este Capítulo se aborda el estudio de piezocerámicas libres de plomo basadas en BNT-5BT para generación de energía. Este trabajo comprende tanto la incorporación de aditivos (cobre y circonio) que permiten mejorar la capacidad de generación, como el análisis específico de esta propiedad donde los datos experimentales se complementa con un modelado de elementos finitos. En particular, se estudiaron dos sistemas de generación alternativos, uno enfocado a la generación de energía por parte de un piezoeléctrico, con diferentes geometrías, y otro que analiza el efecto de arreglos tipo multicapa con diferentes discos piezoeléctricos.

5.1. Adición de aditivos para mejorar la capacidad de generación de energía piezoeléctrica

Con la intención de mejorar la capacidad generación de energía se analizó el efecto del agregado de CuO en exceso (sistema BNT-5BT-xCu) y de ZrO₂. En este último caso se siguieron dos vías distintas de incorporación a la solución sólida BNT-5BT. En primera instancia el aditivo fue agregado en exceso (BNT-5BT-xZr) y, en modo alternativo, fue adicionado en forma sustitucional (sistema BNT_{1-x}5BT_{1-x}Zr_x), considerando la potencial incorporación del Zr⁴⁺ en los sitios B de la perovskita. A modo de cierre sobre el efecto de los aditivos, con las composiciones individuales de CuO y ZrO₂ que tuvieron las mejores propiedades, se formularon piezocerámicos conteniendo tanto CuO como ZrO₂. En todos los casos se evaluaron las propiedades estructurales, microestructurales, dieléctricas y ferroeléctricas.

5.1.1. Sistema BNT-5BT-xCu

En este apartado se investigó el efecto de la adición de CuO sobre el proceso de sinterización y las propiedades funcionales de la piezocerámica libre de plomo 0,95Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-0,05BaTiO₃-xCuO (BNT-5BT-xCu), obtenida por el método de reacción en estado sólido. Se adicionaron diferentes cantidades de CuO (x = 0,0; 0,5; 1,0 o 2,0 %mol) a la composición en el límite de fase morfotrópica 0,95Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO₃-0,05BaTiO₃. Los reactivos fueron activados mecanoquímicamente y calcinados a 850 °C, tal como se describió en la sección

2.1. Los polvos calcinados fueron molidos y prensados en discos. Teniendo en cuenta que otros investigadores han reportado que la adición de Cu disminuye considerablemente la temperatura de sinterización del $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ [87], antes de sinterizar todas las piezas, se debió realizar un estudio previo para determinar la temperatura de sinterización en la que se obtienen las mejores densidades. Finalmente se evaluaron las propiedades estructurales, microestructurales, dieléctricas y piezoeléctricas.

La **Figura 38** muestra la relación entre la temperatura de sinterización y la densidad relativa (método de Arquímedes), para las cerámicas BNT-5BT-xCu sinterizadas a 975, 1025, 1050, 1100 y 1150 °C. En trabajos previos dentro del grupo [68], se determinó que las muestras de BNT-5BT sin dopar alcanzan el valor de densificación más alto cuando la temperatura de sinterización es 1150 °C. Teniendo en cuenta estos resultados, las muestras sin dopar se sinterizaron a 1150 °C y la densidad relativa fue de 5,67 g/cm³. Se destaca que, excepto en los casos de las muestras con CuO sinterizadas a 975 °C o de las muestras BNT-5BT-0,5Cu sinterizadas a 1025 °C o 1150 °C, los valores de densidad de las muestras con la adición de CuO resultaron mayores en relación con el sistema puro. Por lo tanto, se encontró que la adición de CuO ayuda a obtener densidades relativas más altas incluso con una disminución en la temperatura de sinterización de los cerámicos de composición BNT-5BT. Este efecto del CuO, que permite reducir la temperatura de sinterización es

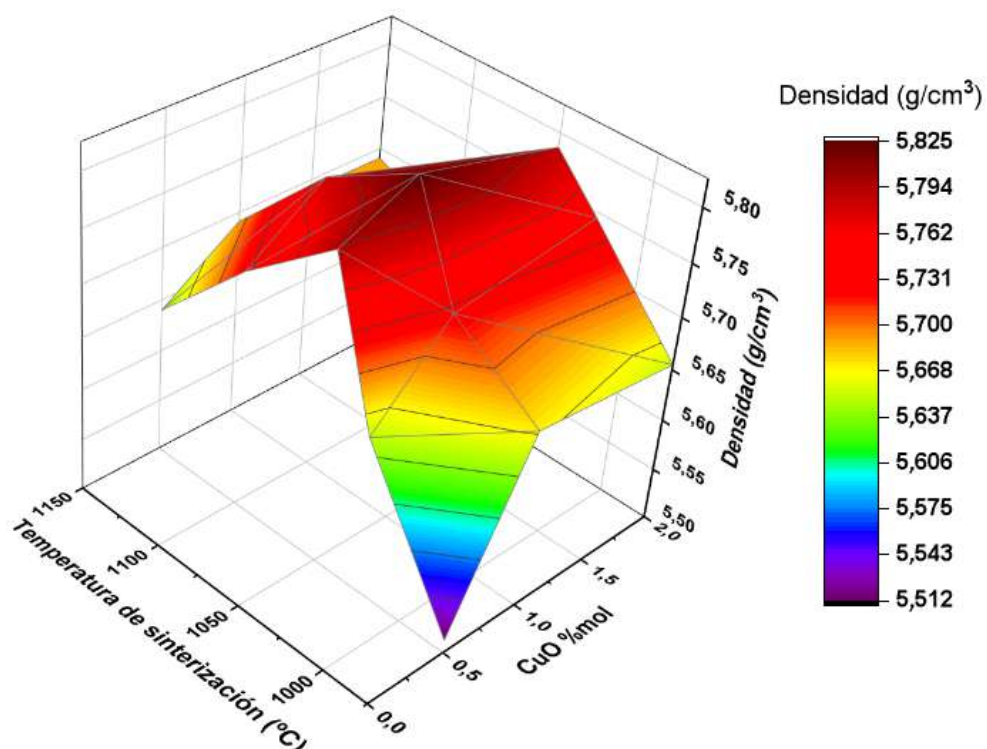


Figura 38. Densidad relativa en función de la temperatura de sinterización de cerámicas de composición BNT-5BT-xCu ($x = 0,5, 1, \text{ y } 2$ %mol).

sumamente importante, tanto desde el punto de vista energético, como desde la posibilidad de evitar la volatilización del bismuto y del sodio durante el tratamiento a alta temperatura. A continuación, el análisis de caracterización se centra en muestras BNT-5BT-xCu sinterizadas a 1050 °C, ya que dieron los valores de densidad más altos, y se compararán con el sistema puro.

A partir de los difractogramas de rayos X de las muestras de BNT5BT-xCu, se confirmó la existencia de una estructura de perovskita monofásica sin la formación de fases secundarias (**Figura 39a**). Además, a través de la **Figura 39b**, donde se muestra el análisis del pico ubicado en $39,0^\circ < \theta < 40,5^\circ$, se pudo determinar la coexistencia entre la simetría tetragonal, correspondiente al plano (111), y la simetría romboédrica, correspondientes a los plano (003) y (021), lo cual sugiere la estabilización de una estructura con BFM (similar a lo encontrado en el sistema BNT-5BT). Asimismo, se observa que a medida que se incrementa el contenido de CuO adicionado, la estructura tetragonal prevalece por sobre la romboédrica y se detecta un desplazamiento del pico hacia menores ángulos que podría relacionarse con el ingreso del cobre en la red. En efecto, teniendo en cuenta que los radios iónicos de los elementos en el sitio A de la perovskita son de 1,61 Å, 1,39 Å y 1,38 Å para los iones Ba^{2+} , Na^+ y Bi^{3+} , respectivamente, mientras que el radio iónico del Ti^{4+} en el sitio B es de 0,605

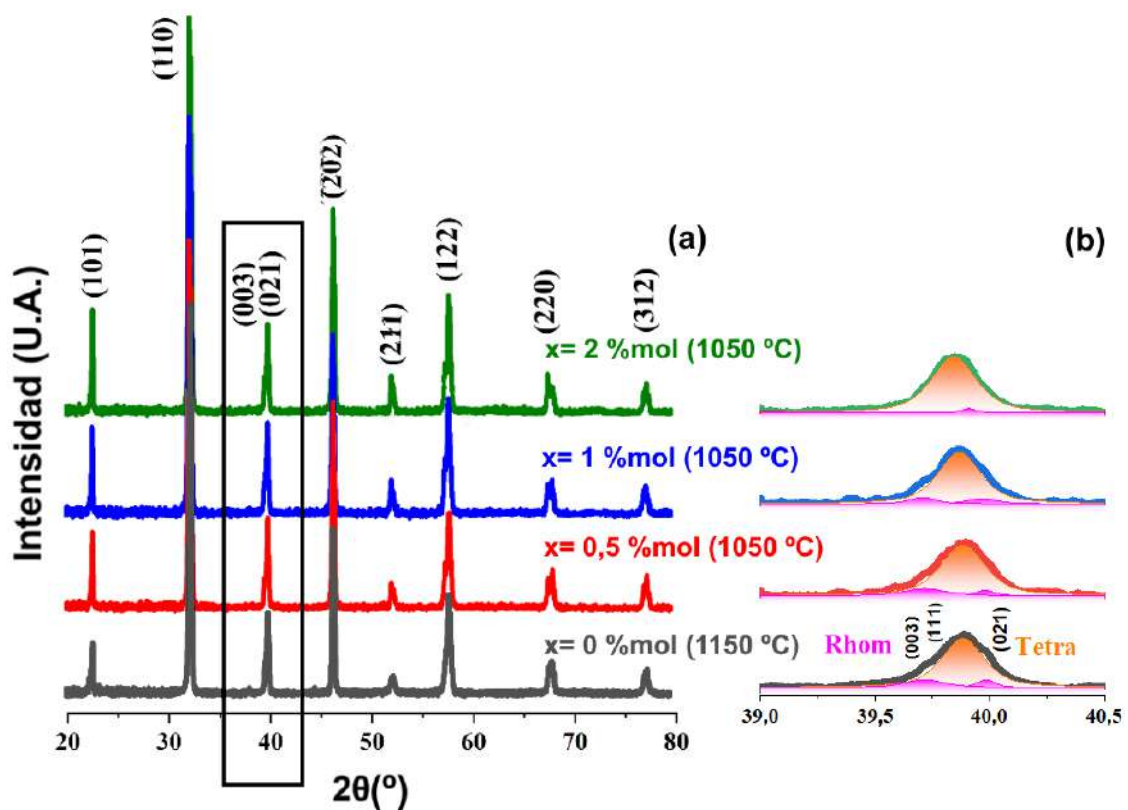


Figura 39. Difractogramas de rayos X de las cerámicas de composición BNT-5BT-xCu sinterizadas a 1150 °C en el caso de $x=0$ %mol y a 1050 °C en las de $x=0,5$; 1 y 2 %mol.

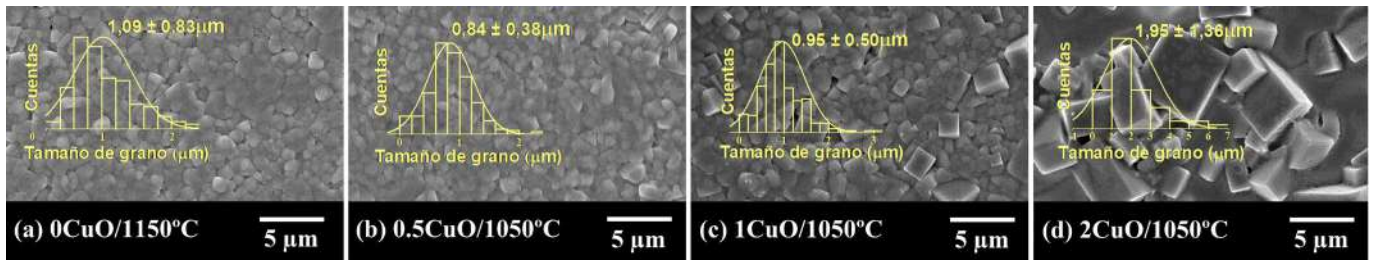


Figura 40. Micrografías SEM y distribución granulométrica de cerámica BNT-5BT-xCu. **(a)** x=0 %mol (1150 °C), **(b)** x= 0,5 %mol (1050 °C), **(c)** x= 1,0 %mol (1050 °C), **(d)** x= 2,0 %mol (1050 °C).

Å, y que el radio de los iones Cu^{+2} es de 0,73 Å, el reemplazo en los sitios A de la perovskita, produciría una disminución del volumen de la celda, mientras que el reemplazo en el sitio B generaría un aumento en el volumen [109]. En este caso, dado que, además del cambio en la estructura estabiliza con el incremento en la concentración de cobre adicionada, se observa un corrimiento de los difractogramas hacia menores ángulos se asume que se produce el reemplazo de iones Ti^{+4} por iones Cu^{2+} .

La **Figura 40** muestra las imágenes MEB de la cerámica BNT-5BT-xCu (x = 0,5; 1,0 y 2,0 %mol) sinterizada a 1050 °C, y la cerámica BNT-5BT pura sinterizada a 1150 °C. Previo a la observación, todas las muestras fueron pulidas a espejo y reveladas térmicamente. Las cerámicas sinterizadas exhibieron microestructuras homogéneas densas con baja porosidad, donde los poros se encontraron principalmente en los límites de grano y puntos triples. Si bien en ellas no se observa la existencia de posibles fases secundarias debido al agregado de CuO , se aprecia un cambio en la morfología desde granos poliédricos hacia granos con forma de cubos. Este

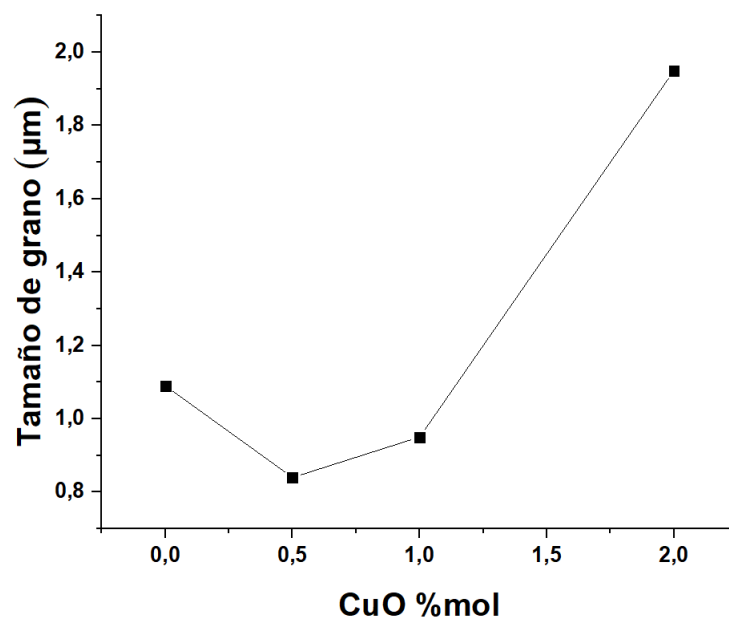
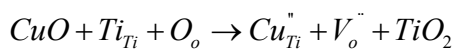


Figura 41. Relación entre el tamaño del grano y el contenido de CuO para muestras sinterizadas a 1050°C.

cambio en la morfología con la adición de CuO, también fue observada por Tian y col. [110] para el sistema BNT-BZT.

La **Figura 41** muestra la relación entre el tamaño de grano medio y la cantidad de CuO adicionado. El tamaño de grano promedio de BNT-5BT-xCu puro ($x = 0$ %mol) fue $1,09 \pm 0,83 \mu\text{m}$, mientras las muestras dopadas con el menor contenido de CuO mostraron un descenso en el tamaño de grano y un posterior incremento a medida que aumentó el contenido de CuO adicionado. El descenso en el tamaño de grano puede relacionarse con la formación de vacancias de oxígeno generadas para lograr la compensación de cargas luego de la sustitución de iones Ti^{+4} por iones Cu^{+2} , acorde a la **Ecuación 16**.



Ecuación 16

A mayores concentraciones y al igual que en trabajos anteriores [111–113], este comportamiento se atribuyó a la formación de una fase líquida por el agregado de CuO que mejora la sinterabilidad y favorece el crecimiento del grano.

Mediante espectroscopía Raman se confirmó la presencia de un límite de fase morfotrópica (BFM) debido a la alta sensibilidad de la técnica a la existencia de distorsiones en la estructura perovskita [114]. La **Figura 42** presenta los espectros Raman de muestras BNT-5BT-xCu sinterizadas, donde se observan las bandas

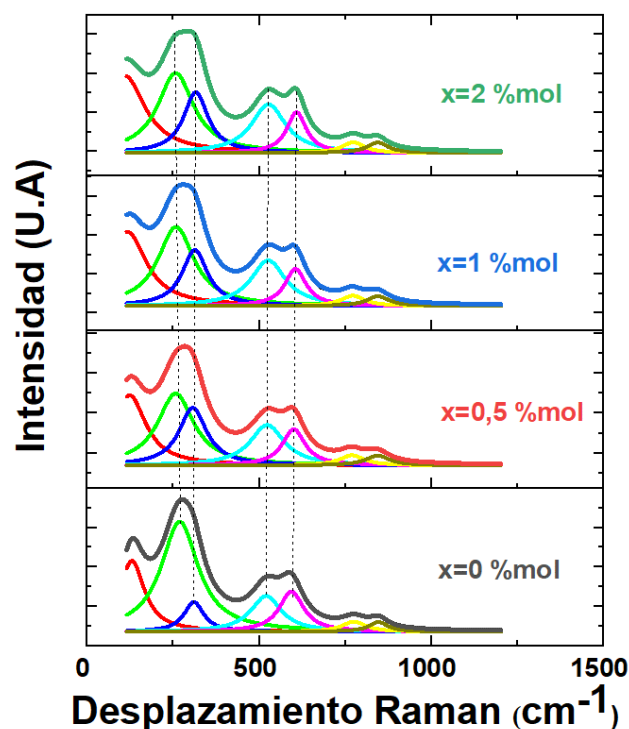


Figura 42. Espectros Raman de las muestras BNT-5BT-xCu sinterizadas a 1150 °C en el caso de $x = 0$ %mol y a 1050 °C en las de $x = 0,5 ; 1$ y 2 %mol. El pico azul $\sim 314 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la simetría tetragonal.

características del sistema BNT-5BT [70,114]. Como es sabido, el sistema BNT-5BT exhibe la coexistencia entre simetrías tetragonales y romboédricas [71]. No obstante, la adición de CuO introduce una distorsión en la red y, por lo tanto, se observan cambios en la distribución espacial. En este sentido, el modo a 130 cm^{-1} está asociado con la vibración Na-O. La banda ancha compuesta por los picos 157 , 273 , 314 y 404 cm^{-1} está dominada por la vibración Ti-O [93,115], mientras que las bandas a 533 y 616 cm^{-1} , pueden asociarse a las interacciones Ti-O-Ti del grupo TiO_6 . Las bandas cercanas a 765 y 856 cm^{-1} están relacionadas con una vibración de estiramiento Ti-O corta en el grupo TiO_6 distorsionado [72,73]. A partir del espectro, la aparición de una banda en $\sim 314\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a una simetría tetragonal [69], permite confirmar la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal en el sistema sin dopar. Este pico a 314 cm^{-1} aumenta a medida que aumenta la cantidad del dopante estudiado, y sugiere que la fase tetragonal aumenta con el agregado de CuO, confirmando lo analizado en el ensayo de DRX (Figura 39).

En la **Figura 43** se presentan las curvas dieléctricas en función de la temperatura de cerámicos de composición BNT-5BT sinterizado a 1150 °C y BNT-5BT-xCu sinterizados a 1050 °C . Las muestras BNT-

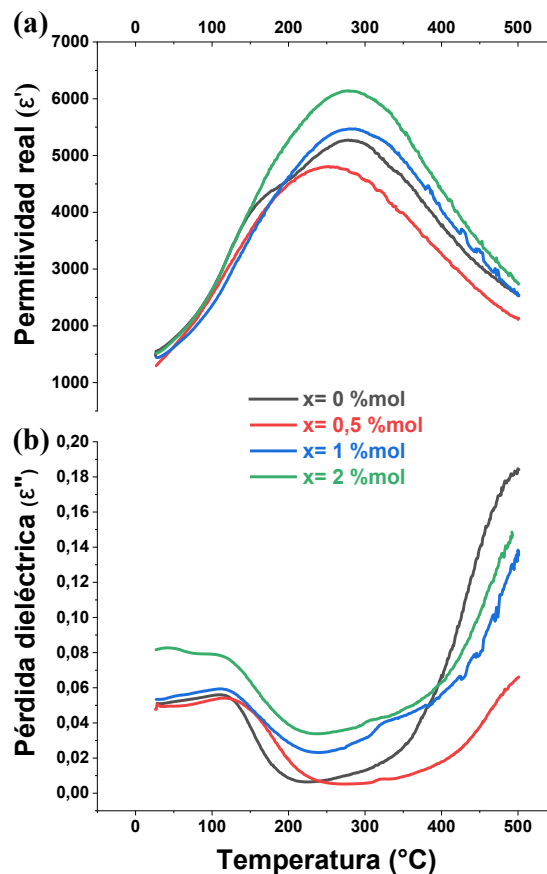


Figura 43. Dependencia de la temperatura de la permitividad real y la pérdida dieléctrica (a 1 kHz) de muestras cerámicas BNT-5BT-xCu.

5BT-xCu presentan altos valores de permitividad real en el rango de temperatura analizado exhibiendo una temperatura de transición ferroeléctrico-relaxor (T_{F-R}) en la región de 140 a 180 °C; que corresponde a la transición desde el estado relaxor no ergódico al estado relaxor ergódico [49]. El pico ancho a 300 °C (T_{max}) revela la existencia de una transición de fase difusa (TFD) con alta permitividad (ϵ_r). Se aprecia que los valores de permitividad dieléctrica a T_{max} y RT aumenta con la concentración de CuO, aunque la muestra con $x = 0,5$ %mol presenta una curva por debajo del sistema puro. Además, los picos de anomalía dieléctrica en T_{max} , para todas las cerámicas, son relativamente amplios, donde la permitividad dieléctrica real alcanzó un valor máximo de aproximadamente 6000 para muestras BNT-5BT-2Cu.

La **Figura 43b** sugiere que la pérdida dieléctrica en la muestra BNT-5BT-xCu es baja y aumenta cuando alcanza T_{max} . Esto indica que las pérdidas dieléctricas aumentan en muestras con altas composiciones de Cu. A partir de esta figura, se puede ver que la primera caída corresponde a la temperatura de transición T_{F-R} , que se desplaza a temperaturas más altas para la composición $x = 0,5$ %mol, pero disminuye nuevamente a medida que aumenta la cantidad de Cu. Este cambio en la temperatura de transición podría indicar que los iones Cu se incorporan dentro de la estructura perovskita. Este resultado se encuentra en concordancia con los análisis de difracción de rayos X, donde se evidenció la sustitución de iones Ti^{+4} por iones Cu^{+2} . Esta sustitución de iones aliovalentes genera vacancias de oxígeno para compensar cargas. Estas vacancias debida al dopaje aceptor [117],

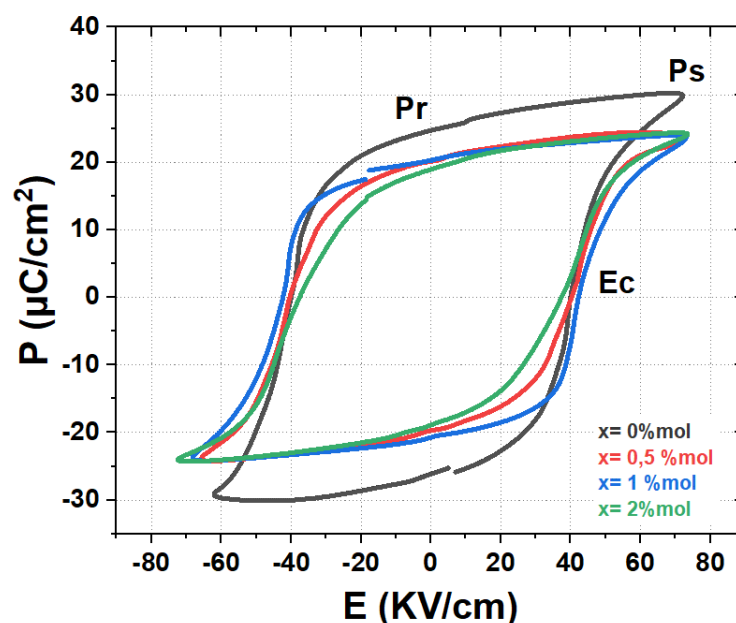


Figura 44. Ciclo de histéresis a temperatura ambiente de cerámicas de composición BNT-5BT-xCu ($x = 0; 0,5; 1$ y 2 %mol).

como se verá más adelante, también inducen un endurecimiento piezoeléctrico por la fijación del movimiento de los dominios ferroeléctrico.

La **Figura 44** muestra la forma de los ciclos de histéresis ferroeléctrica de estas muestras sinterizadas. Se observa claramente que los ciclos de histéresis a temperatura ambiente fueron influenciados por la adición de CuO, donde la polarización remanente P_r , disminuye con la concentración de CuO y la P_s disminuye respecto de la muestra pura, pero se mantiene constante para las muestras dopadas en el rango de composiciones analizadas. El campo coercitivo (E_c) para la muestra pura y con $x = 0,5$ se mantienen en el mismo valor. No obstante, se observan leves variaciones para las demás composiciones (aumenta para $x = 1,0$ y disminuye para $x = 2,0$). En el caso de la adición de CuO se observa que, con el aumento en la concentración se conjugan efectos competitivos como variaciones en la densidad, en el tamaño de grano, en la estructura estabilizada y en la concentración de defectos, permitiendo mantener la dureza del material, aunque con menores valores de polarización remanente y de saturación.

La **Figura 45** muestra la variación del coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) en función del contenido de CuO, donde se observa que el coeficiente d_{33} aumentó con el agregado de CuO y mostró el valor máximo de $d_{33} = 129$ pC/N para $x = 1,0$ %mol de CuO que corresponde a la muestra con el valor de densidad más alto, $\rho = 5,83$ g/cm³. Para analizar la variación del coeficiente piezoeléctrico con la composición, se deben considerar efectos tanto intrínsecos como extrínsecos. En efecto, el incremento en el valor de d_{33} con el agregado de CuO puede asociarse con el incremento en el tamaño de grano (respecto a la muestra con 0,5 %mol de CuO), dado que al

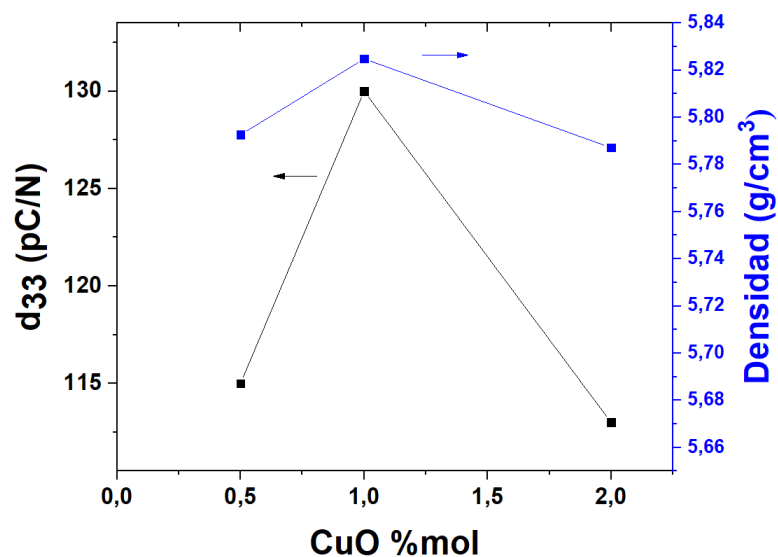


Figura 45. Variación del coeficiente piezoeléctrico d_{33} de BNT-5BT-xCu en función de la cantidad de CuO.

disminuir el contenido de bordes de grano se elimina el efecto de anclaje en el movimiento de las paredes de dominios (contribución extrínseca) [118]. Por otro lado, tal como fuera observado para la adición de Mn^{3+} [119], el reemplazo de iones Ti^{4+} por iones Cu^{2+} genera vacancias de oxígeno, lo cual induce una distorsión en la estructura perovskita y restringe el movimiento de las paredes de dominios resultando en una reducción en d_{33} y ϵ'_{Pr} (efecto intrínseco).

Finalmente se evaluaron las propiedades relacionadas con la generación de energía de estos sistemas. Teniendo en cuenta que el sistema BNT-5BT-xCu presentó ciclos de histéresis donde, luego de retirar el campo eléctrico, se retuvo gran parte de la polarización de saturación, se evaluó la variación del coeficiente piezoeléctrico de tensión ($g_{33} = d_{33}/\epsilon_0\epsilon_{33}'$) con el contenido de CuO, para analizar la capacidad de generación de energía. En la **Figura 46** se presentan los valores de g_{33} en función del rango de composiciones analizado. De la figura se aprecia que los valores de g_{33} son considerablemente más elevados en el sistema dopado respecto del puro, y en especial en el caso $x = 1,0$ %mol que presenta el coeficiente más alto. Estos datos resultan promisorios para incrementar la capacidad de generación de energía mediante el agregado de 1 %mol de CuO, a la vez que disminuir la temperatura de sinterización.

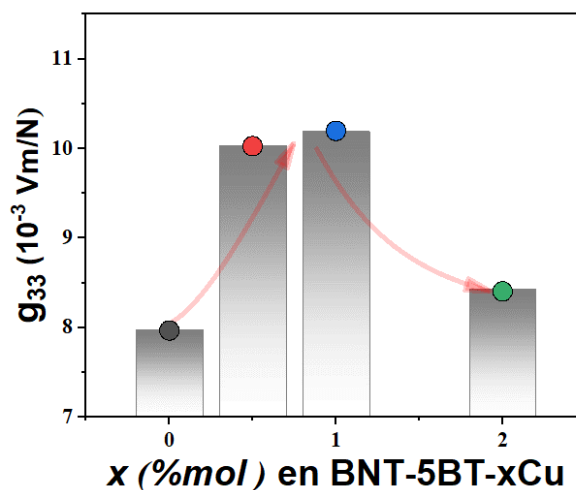


Figura 46. Coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) para muestras sinterizadas de composición BNT-5BT-xCu

5.1.1.1. Conclusiones parciales

Se investigó la influencia de la adición de CuO en las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas de cerámicas basadas en $0,95Bi_{0,5}Na_{0,5}TiO_3-0,05BaTiO_3$. Las muestras de BNT-5BT-xCu mostraron variaciones en sus propiedades funcionales con la concentración del aditivo incorporado. El CuO permitió mejorar la

sinterabilidad y la densidad del sistema. Más precisamente, la temperatura de sinterización se redujo de 1150 a 1050 °C (en 100 °C) y la densidad aumentó con respecto al sistema sin dopar de 5,67 g/cm³ a 5,83 g/cm³ para la composición $x = 1,0$ %mol. Además, para esta composición se logró el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) más alto. A través de los análisis mediante DRX y espectroscopía Raman se determinó que, si bien el cobre modifica la estructura estabilizada en la perovskita, incrementando el contenido de la fase tetragonal, la adición excesiva de CuO se acompañó de un notable crecimiento de grano debido a la formación de una fase líquida durante el proceso de sinterización. La permitividad dieléctrica y los valores de pérdida mostraron que las temperaturas de transición T_{F-R} y T_{max} se modificaron. Estos resultados fueron afectados por la sustitución de iones titanio por iones cobre con la consecuente generación de vacancias de oxígeno. De los resultados obtenidos se concluye que mediante la conjunción de efectos intrínsecos y extrínsecos (parámetros estructurales y microestructurales) se logró alcanzar un aumento importante la capacidad de generación de energía del sistema BNT-5BT con la adición de CuO, donde se registró un valor máximo para una composición de 1 %mol.

5.1.2. Sistema BNT-5BT-xZr

En esta sección se presentan los resultados correspondientes al sistema BNT-5BT con la adición de ZrO₂ a través de dos metodologías de adición de dopante diferentes. Una de ellas consiste en la incorporación de ZrO₂ en exceso respecto de la solución sólida BNT-5BT puro $0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3-x\text{ZrO}_2$ (BNT-5BT- $x\text{Zr}_{exc}$), $x = 0,0; 0,5; 1,0$ y $2,0$ %mol, mientras que la otra metodología consiste en el reemplazo sustitucional del Ti⁴⁺ del sistema BNT-5BT por Zr⁴⁺ $0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3-0,05\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ (BNT-5BT- $x\text{Zr}_{sust}$), $x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ y $4,0$ %mol. Teniendo en cuenta la posible mayor sustitución del dopante en la adición sustitucional, se incluyó una concentración adicional del 4,0 %mol por sobre el conjunto de composiciones analizadas para la adición en exceso. Esta evaluación contempla las propiedades estructurales, microestructurales, dieléctricas y ferroeléctricas, con énfasis en la capacidad de generación de energía.

5.1.2.1. Adición de Zr en exceso (BNT-5BT-xZr_{exc})

En esta sección se analiza la caracterización del sistema BNT-5BT dopado con Zr mediante su adición en exceso, donde se estudiaron las composiciones $0,95(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3-x\text{ZrO}_2$ (BNT-5BT- $x\text{Zr}_{exc}$), $x=0,0; 0,5; 1,0$ y $2,0$ %mol), sintetizadas por el método convencional de reacción en estado sólido. Los reactivos

fueron activados mediante molino planetario (500 rpm) durante 3 h en medio alcohólico y tratados térmicamente a 850 °C, para luego ser conformados y sinterizados a 1150 °C.

La **Figura 47** muestra los difractogramas de rayos X de los cerámicos $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3-x\text{Zr}$ ($x=0, 0,5, 1$ y 2 %mol) sinterizados a 1150 °C. Mediante los difractogramas es posible confirmar la formación de una solución sólida con una estructura tipo perovskita. Además, para profundizar en el análisis de las estructuras estabilizadas, en la **Figura 47b** se muestra una ampliación en la zona ubicada entre $39,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$ correspondientes a los planos (003) y (021). A partir de estas ampliaciones, se observa que los picos correspondientes a la fase romboédrica (rosa y azul) disminuyen conforme aumenta la cantidad de dopante. En contraposición al descenso en el contenido de la fase romboédrica, la intensidad del pico correspondiente a fase tetragonal aumenta (verde). Esta evolución en el contenido de ambas fases refleja la estabilidad de la fase tetragonal, por sobre la fase romboédrica, a medida que aumenta el contenido de ZrO_2 .

La proporción entre fases romboédrica (R) y tetragonal (T) analizada con DRX puede confirmarse a través del análisis mediante espectroscopía Raman (**Figura 48**). El aumento en el área de la banda ubicada en 316 cm^{-1} junto con su separación gradual de la banda en 254 cm^{-1} , y la creciente separación entre las bandas situadas en 520 cm^{-1} y 592 cm^{-1} son indicativos de la estabilización de simetría tetragonal con la adición de ZrO_2 .

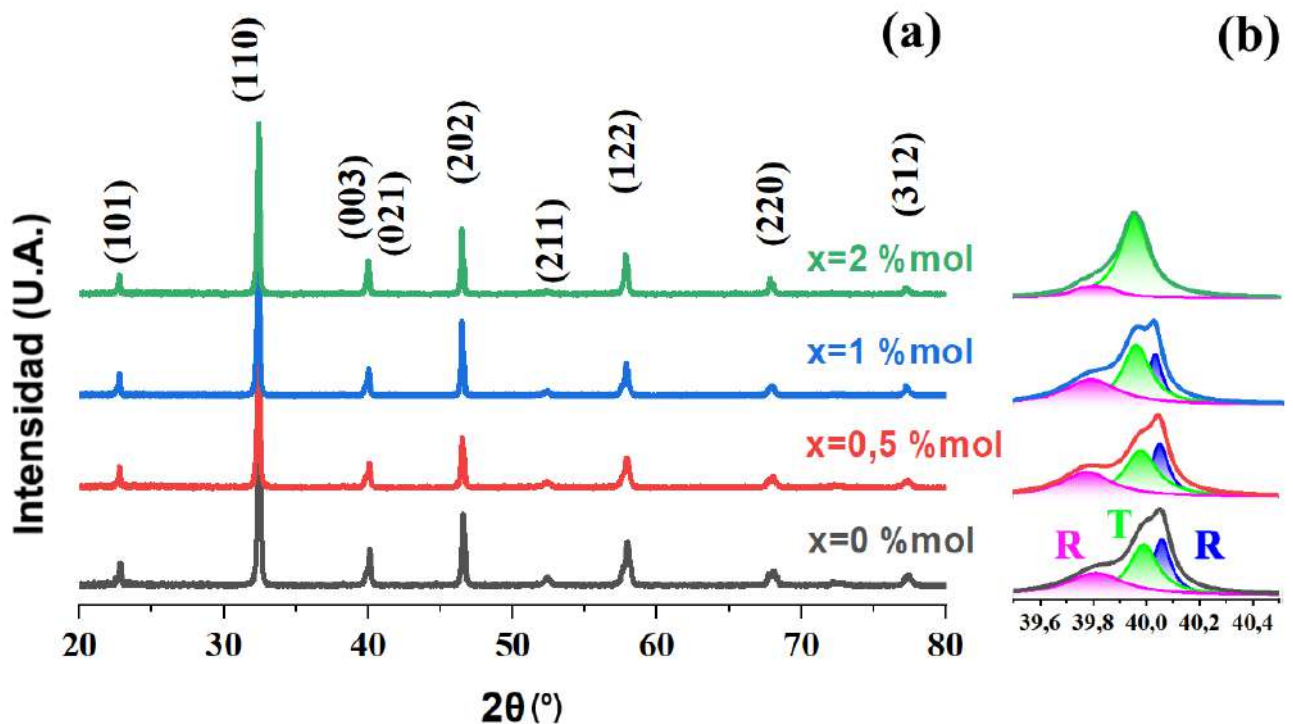


Figura 47. a. Difractogramas de rayos X de las cerámicas sinterizadas de composición $\text{BNT-5BT-xZr}_{\text{exc}}$. b. El inserto de la figura muestra un detalle de los difractogramas en el rango de 2θ entre $39,5^\circ$ y $40,5^\circ$. Esta ampliación se puede ajustar mediante la suma de tres picos gaussianos, que se indexan como picos tetragonales (en color verde), más los picos romboédricos (en color rosa y azul) de la fase perovskita.

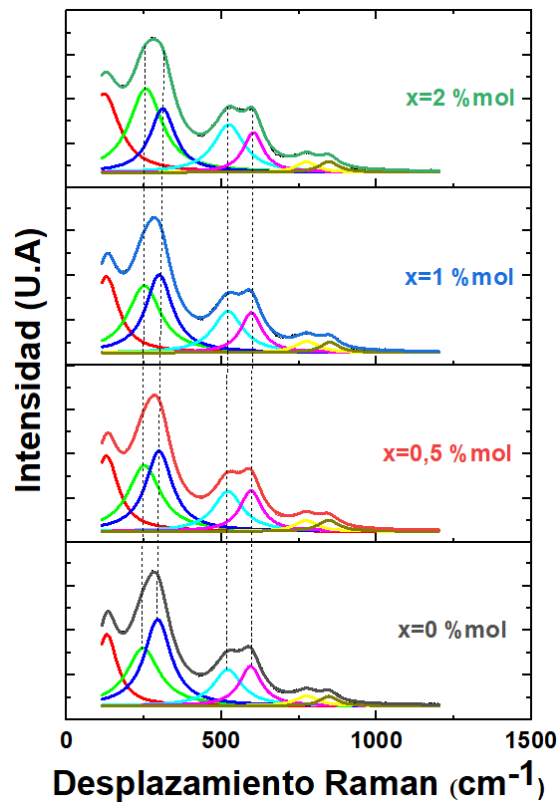


Figura 48. Espectros Raman de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- $x\text{Zr}_{\text{exc}}$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$ y $2,0$ %mol).

En la **Figura 49** se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) para el rango de composiciones analizado. El tamaño de grano medio del sistema BNT-5BT puro es de $1,09 \pm 0,89 \mu\text{m}$ aumenta con la concentración de ZrO_2 hasta llegar a un máximo de $1,78 \pm 1,40 \mu\text{m}$ para la muestra de mayor concentración ($x = 2$ %mol). El aumento en el tamaño de grano puede deberse a una reacción entre el dióxido de zirconio (ZrO_2) y el carbonato de sodio (Na_2CO_3), que produce circonato de sodio (Na_2ZrO_3) el cual posee un punto de fusión (851°C) menor a la temperatura de sinterización del sistema $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3-x\text{Zr}$, favoreciendo la cantidad de fase líquida y permitiendo que el grano crezca aún más en el proceso de sinterización [120,121].

El análisis de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) permitió detectar 3 tipos de fases diferentes. Una fase correspondiente a la matriz general y otras dos debidas a la aparición de fases secundarias. Una de las fases secundarias aparece en las tres composiciones dopadas analizadas, siendo rica en Ti, con menor contenido de Ba, Na y Bi, y pobre en Zr (**Tabla 5-1**), mientras que la otra sólo aparece en la composición $x = 2$ %mol con alta concentración en Zr y Na. La formación de aglomerados compuestos mayormente por Zr y Na se los relaciona directamente con la formación de Na_2ZrO_3 nombrado anteriormente, que si bien es un compuesto

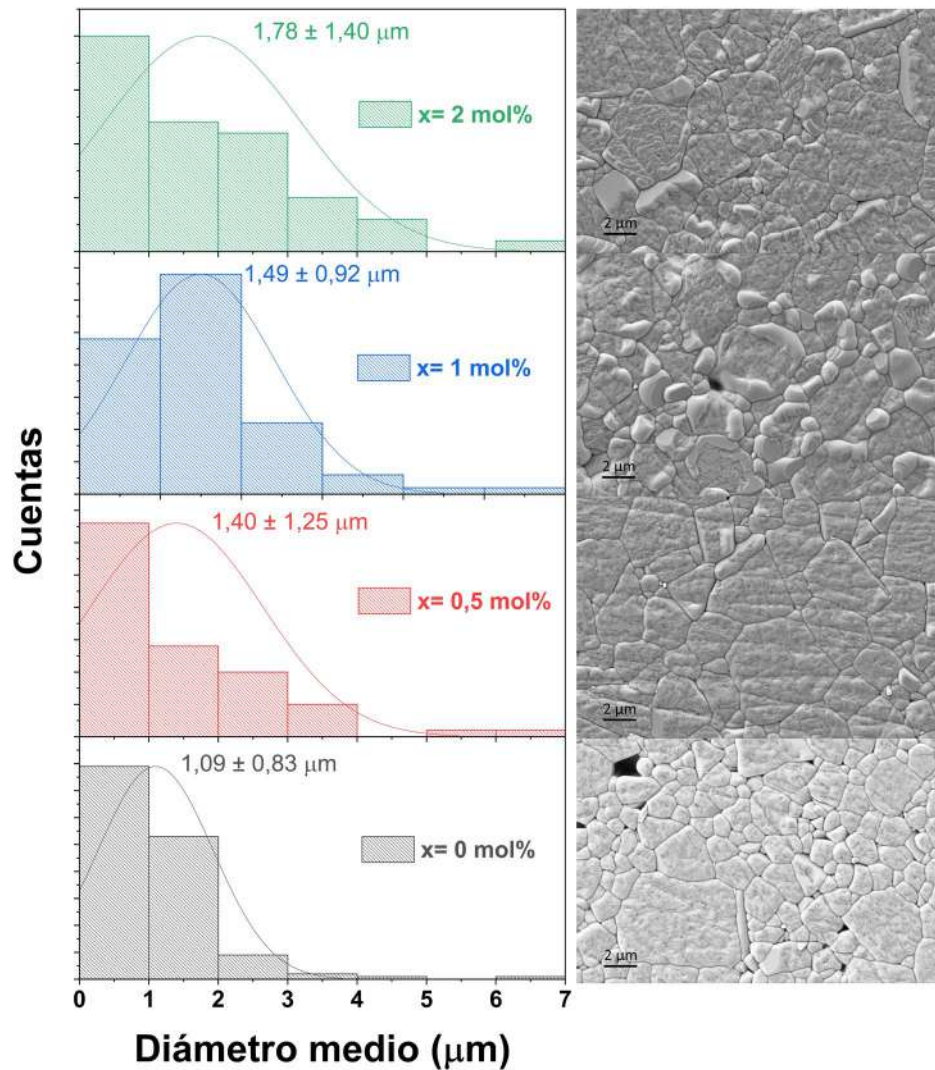


Figura 49. Micrografías FE-SEM y distribuciones granulométricas de cerámicas BNT-5BT- x Zr_{exc} ($x = 0; 0,5; 1$ y 2 %mol).

que se produce en todas las composiciones, en $x = 2,0$ %mol puede ocurrir que al ser el dopaje con Zr muy elevado se favorezca la formación de aglomerados. La **Figura 50** muestra el análisis EDS solo de la muestra con $x = 2,0$ %mol a modo de simplificación ya que presenta los dos tipos de fases secundarias analizadas. Asimismo, la formación de la fase secundaria rica en titanio, presenta una morfología y composición similar a la observada en la solución sólida BNT-5BT- x (BZT-BCT).

La evaluación de las propiedades dieléctricas (**Figura 51**) muestra que cuando se agrega ZrO₂, la temperatura de transición desde el estado ferroeléctrico al relaxor (T_{F-R}), correspondiente a la transición desde el estado relaxor no ergódico al estado relaxor ergódico, ocurre aproximadamente a 150 °C y disminuye conforme aumenta la cantidad de dopante en el rango de composiciones analizado. El pico correspondiente a la máxima permitividad se ensancha conforme aumenta la concentración lo cual revela la existencia de una transición de fase difusa que además presenta alta permitividad ($T_{max} \sim 265$ °C). Los valores de permitividad analizados en

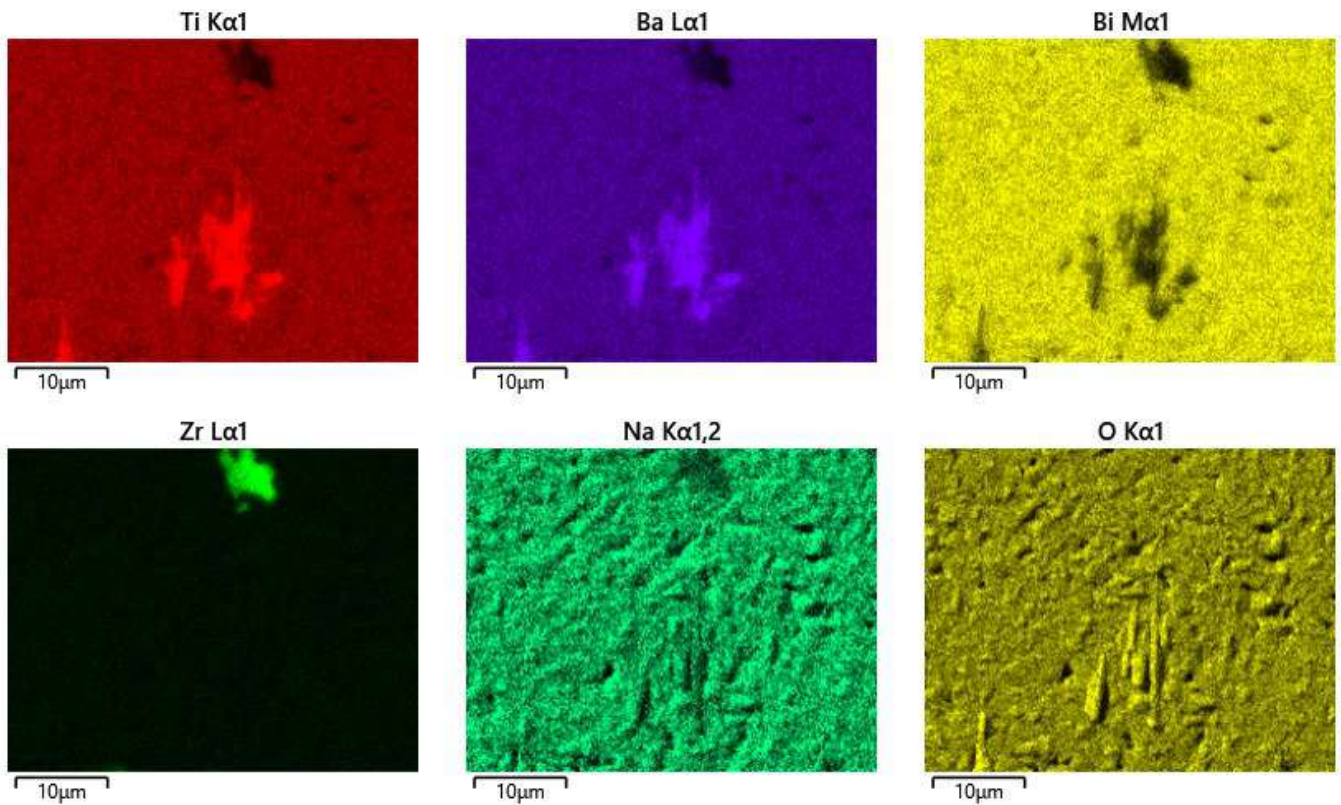


Figura 50. Distribución bidimensional de los elementos en la muestra BNT-5BT-2Zr_{exc}.

Tabla 5-1. Composición de varillas presentes en la muestra BNT-5BT-2Zr_{exc} sinterizadas a 1150°C.

Elemento	% átomos
O	69,8
Ti	20,0
Na	4,3
Bi	3,3
Ba	2,1
Zr	0,4

el rango de 25 a 500 °C disminuyen conforme aumenta la cantidad de dopante, partiendo de una permitividad $\epsilon_r \sim 6100$ para el sistema BNT-5BT puro y llegando a $\epsilon_r \sim 4500$ para la máxima concentración de ZrO₂. Este comportamiento está en concordancia con la disminución de la polarización remanente (**Figura 52**), lo que sugiere que la introducción de Zr⁺⁴ en la red cristalina (que posee un radio iónico $\sim 0,72 \text{ \AA}$, mayor al de Ti⁺⁴ $\sim 0,605 \text{ \AA}$) provoca distorsiones que dificultan la alineación de los dipolos bajo un campo eléctrico aplicado. Como resultado, se reduce la permitividad dieléctrica, que mide la capacidad de los dipolos para orientarse. Cabe aclarar que, mediante difracción de rayos X, los cambios en las contribuciones de las fases romboédricas y tetragonal con la composición, no permitieron detectar una tendencia en la posición de los picos con la composición. Las densidades de todas las muestras sinterizadas registraron escasas variaciones con la

composición (Tabla 5-2), en consecuencia, se no se consideró su influencia en las propiedades dieléctricas y piezoeléctricas.

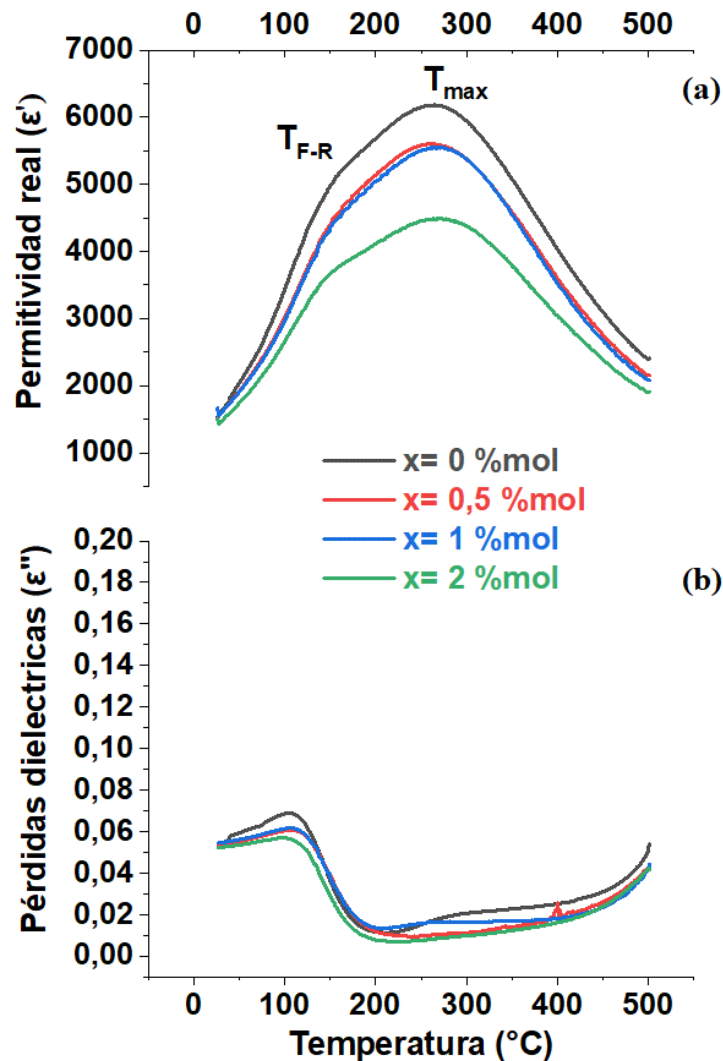


Figura 51. Dependencia de la permitividad real y la pérdida dieléctrica con la temperatura (a 1 kHz) de muestras cerámicas BNT-5BT-xZr_{exc} (x = 0; 0,5; 1 y 2 %mol).

Para el análisis de las propiedades ferroeléctricas, en la **Figura 52** se presentan los ciclos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente a través de la aplicación de un campo eléctrico (aproximadamente 90 kV/cm). Los campos coercitivos (E_c) de todas las muestras dopadas resultaron mayores respecto del sistema BNT-5BT puro ($E_c = 39,18$ kV/cm). En efecto, el campo coercitivo aumenta para la menor concentración de Zr analizada (0,5 %mol); y luego disminuye ligeramente en la medida que aumenta la concentración de dopante hasta llegar a un valor de 44 kV/cm para la composición $x = 2,0$ %mol. Respecto de la polarización remanente (P_r), ésta disminuye drásticamente al adicionar ZrO₂ y luego sigue disminuyendo conforme aumenta la concentración, aunque en forma más leve. La disminución de P_r y E_c es atribuido a que la posible sustitución de Ti⁺⁴ por Zr⁺⁴ provoca una disminución en la distancia de desviación del sitio B del centro de la celda unidad,

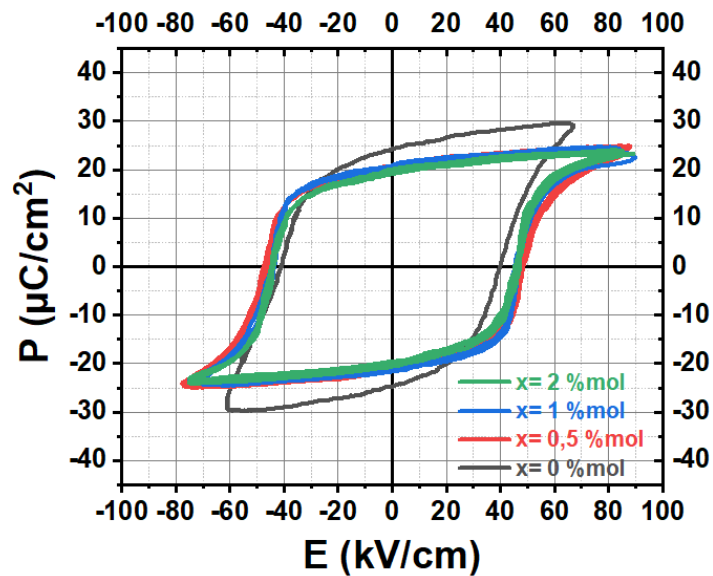


Figura 52. Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- xZr_{exc} ($x = 0,0; 0,5; 1,0$ y $2,0$ %mol).

al mover los átomos a ubicaciones centradas en el cuerpo, provocando que las propiedades piezoeléctricas puedan ser deterioradas [122]. Sin embargo, el aumento del E_c en las composiciones dopadas respecto al sin dopar puede deberse a las distorsiones en la red cristalina y la introducción de defectos, introducidas por el ingreso del Zr^{+4} a la red cristalina. Las distorsiones pueden incrementar la energía de barrera para el reordenamiento de los dipolos, o en el caso de los defectos, pueden actuar como centros de anclaje para el movimiento de los dominios ferroeléctricos, resultando en un aumento del campo coercitivo. Otro efecto para considerar es la formación de fases secundarias que retienen parte de los elementos y provocan cambios composicionales y vacancias en la fase principal.

En la **Tabla 5-2** se presenta un resumen de los valores ferroeléctricos característicos de los cerámicos de composición BNT-5BT- xZr_{exc} , además se agregan los valores de densidad (ρ) y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) observándose que ambos valores aumentan con la cantidad de dopante. El aumento del coeficiente d_{33} es atribuido al aumento del tamaño de grano como se mostró anteriormente. En general, los granos más grandes

Tabla 5-2. Valores característicos para muestras BNT-5BT- xZr_{exc} sinterizadas a $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Sistema	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/cm)
BNT-5BT	5,70	110	24,46	39,18
BNT-5BT-0,5 Zr_{exc}	5,73	115	20,70	48,24
BNT-5BT-1 Zr_{exc}	5,72	122	20,37	46,55
BNT-5BT-2 Zr_{exc}	5,69	135	19,58	45,96

tienden a favorecer un mayor coeficiente piezoeléctrico debido a la mayor movilidad de las paredes de dominio, mejor alineación de los dipolos y menor densidad de defectos en los límites de grano.

5.1.2.2. Adición de Zr sustitucionalmente ($BNT-5BT-xZr_{sust}$)

En los sistemas BNT-5BT con aditivos, analizados previamente, se utilizó la metodología de adición por exceso para continuar con la metodología de incorporación analizada para el caso del niobio y del cobre. No obstante, en el caso de la adición de circonio en exceso se registraron dificultades en cuanto a su incorporación dentro de la estructura perovskita, llevando a la formación de fases secundarias. Armstrong y col. estudiaron el efecto del agregado de ZrO_2 en exceso al $BaTiO_3$, y determinaron que se requiere de temperaturas mayores a $1320\text{ }^\circ\text{C}$ para que el Zr^{4+} pueda difundir dentro de la perovskita modificando la estructura cristalina [123]. Para temperaturas menores a $1320\text{ }^\circ\text{C}$ (como las requeridas para el sistema BNT-5BT), los autores determinaron la existencia de partículas de ZrO_2 localizadas en los bordes de grano. Este cambio de comportamiento puede relacionarse con una menor solubilidad del Zr^{4+} en la estructura perovskita debido a que posee un radio iónico mayor que el correspondiente al Ti^{4+} (Ti^{4+} con radio iónico $0,605\text{ \AA}$ y Zr^{4+} con radio iónico $0,72\text{ \AA}$). En consecuencia, se implementó una metodología de incorporación, que consistió en el reemplazo sustitucional del Ti^{4+} del sistema BNT-5BT por Zr^{4+} ($0,95(Bi_{0,5}Na_{0,5})Ti_{1-x}Zr_xO_3-0,05BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ($BNT-5BT-xZr_{sust}$), $x=0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ y $4,0\text{ \%mol}$). Teniendo en cuenta la posible mejor incorporación del dopante en la adición sustitucional, se incluyó una concentración adicional del $4,0\text{ \%mol}$ en el conjunto de composiciones analizadas para la adición de Zr en exceso. Una vez formuladas las muestras, se mezclaron todos los reactivos y se siguieron los mismos pasos que los detallados en la sección anterior (Sección 5.1.2.1).

Por medio de la caracterización de los sistemas resultantes, se seleccionaron las composiciones con mayor coeficiente de generación de energía (g_{33}), para realizar a posteriori ensayos de generación de energía mediante ensayos por compresión a diferentes frecuencias junto con el grupo de investigación en Multifísica Aplicada, Universidad Tecnológica Nacional FRBB, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Los difractogramas de rayos X de los cerámicos $0,95Bi_{0,5}Na_{0,5}Ti_{1-x}O_3-0,05BaTi_{1-x}O_3-xZr$ sinterizados a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ muestran la formación de una estructura perovskita, sin detectarse la aparición de fases secundarias (**Figura 53**). Analizando los picos ubicados entre $39^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$ se observa la coexistencia de simetrías tetragonal (verde) y romboédrica (rosa y azul). Al igual que en el caso de la adición en exceso, a medida que se aumenta

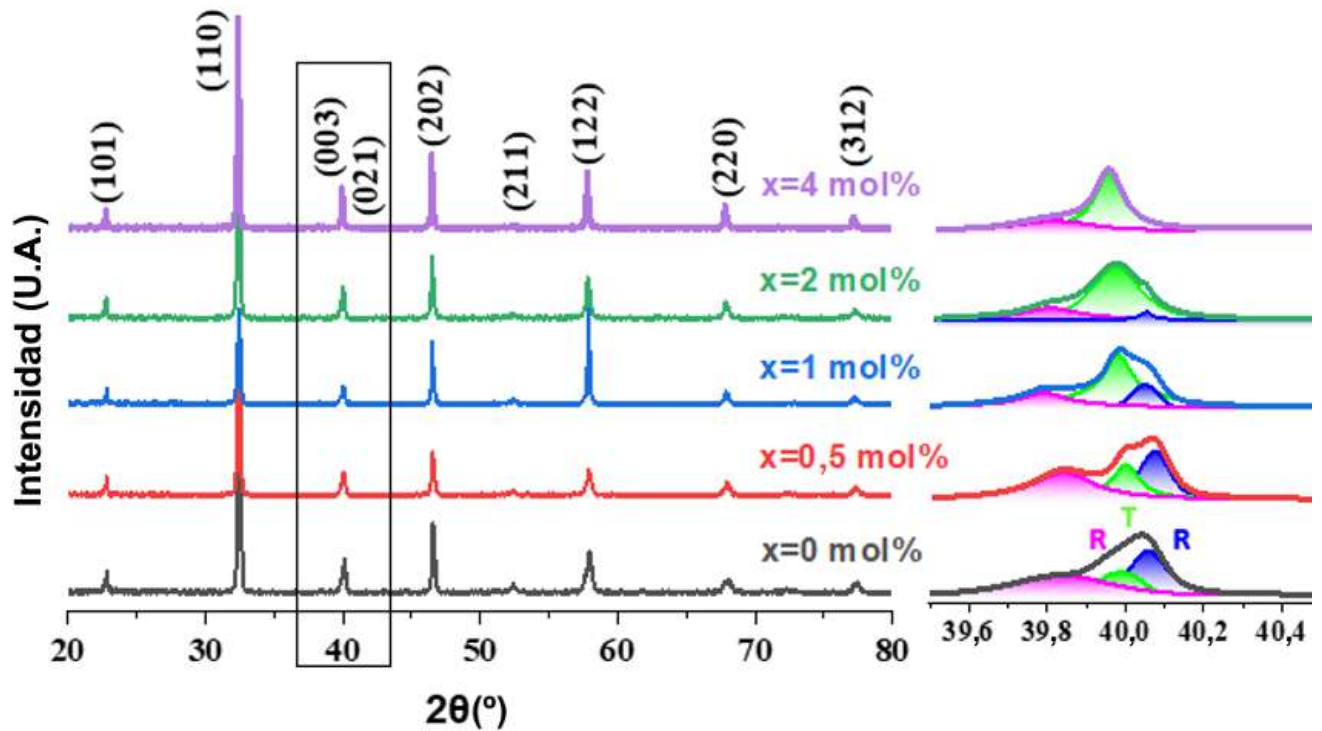


Figura 53. a. Difracción de rayos X de las cerámicas sinterizadas de composición BNT-5BT- $x\text{Zr}_{\text{sust}}$. **b.** El inserto de la figura muestra un en el rango de 2θ $39,5^\circ$ a $40,5^\circ$. Estos patrones son la suma de tres picos gaussianos, que se indexan como picos tetragonales (en color verde) más los picos romboédricos (en color rosa y azul) de la fase perovskita. el contenido de ZrO_2 , la contribución de la estructura tetragonal aumenta a expensas de la estructura romboédrica.

Los espectros Raman muestran la evolución de la simetría cristalina a medida que aumenta la concentración de ZrO_2 (**Figura 54**). El aumento en el área de la banda ubicada en 316 cm^{-1} junto con su separación gradual de la banda en 254 cm^{-1} , y la creciente separación entre las bandas situadas en 520 cm^{-1} y 592 cm^{-1} son indicativos de la estabilización de simetría tetragonal con la adición de ZrO_2 . Estos resultados concuerdan con los difractogramas de rayos X obtenidos.

A fin de estudiar en detalle la influencia de la adición de ZrO_2 sobre la microestructura de las cerámicas, se analizó la distribución granulométrica a partir de las micrografías obtenidas por FE-SEM, como se ilustra en la **Figura 55**. Como se puede observar, todas las composiciones analizadas presentan una microestructura densa con un número reducido de poros ubicados en los bordes de grano (puntos triples). Además, se observan las distribuciones de grano con un tamaño medio de $1,09 \pm 0,83\ \mu\text{m}$ para el sistema sin dopar que aumenta conforme aumenta la cantidad de Zr hasta un tamaño medio de $2,18 \pm 1,47\ \mu\text{m}$ para la máxima concentración analizada $x = 4\%$ mol. Ullah y col. también encontraron que al aumentar el dopaje de Zr el tamaño promedio de grano crecía, alcanzando una microestructura más densa con granos redondeados y rectangulares [124]. Sin

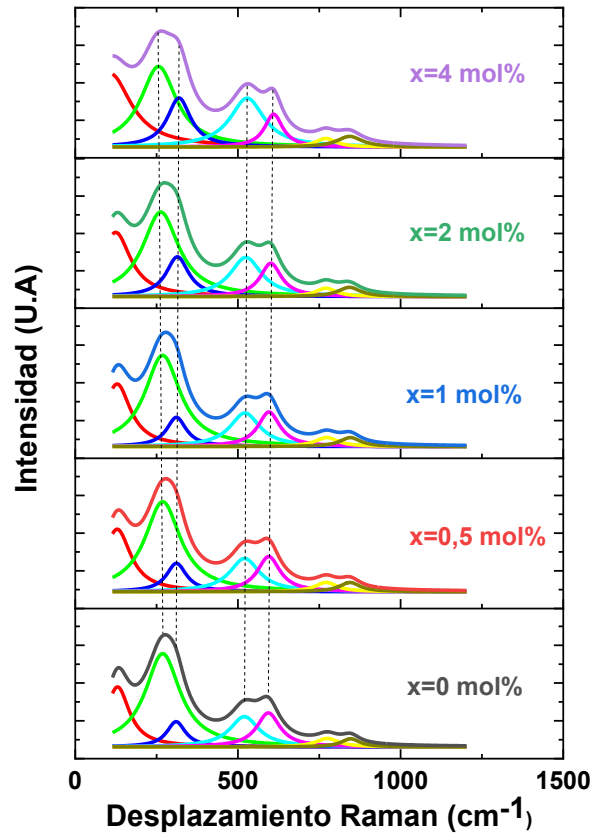


Figura 54. Espectros Raman de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- x Zr_{sust} ($x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ y 4 %mol).

embargo, Yao y col. determinaron una disminución en los tamaños de grano de las cerámicas basadas en BNT-BT para la baja adición de Zr^{4+} , mientras que observaron un incremento para la mayor cantidad de sustitución [122]. Los resultados obtenidos mediante FE-SEM y EDS (ver **Figura 56**) confirman que los iones Zr^{4+} se incluyeron parcialmente en la red de perovskita. De hecho, además de la incorporación en la red de perovskita, se segregaron partículas formando aglomerados ricos en Zr, que también retuvieron parte de los otros elementos de la fase principal (Ti, Na, Bi y Ba) (**Tabla 5-3**), a partir de la composición $x = 2,0$ %mol (igual a lo sucedido en el sistema obtenido por adición de Zr en exceso). Si bien estos aglomerados pueden observarse a partir de cierta composición, se considera que en las composiciones menores la fase está presente, aunque sin llegar a formar aglomerados. Al igual que en la adición en exceso, es probable que parte del óxido de circonio adicionado reaccione con el carbonato de sodio, formando Na_2ZrO_3 que funde durante el tratamiento de sinterizado y mejora el crecimiento de grano [120,121,125]. Asimismo, durante este proceso parte de los elementos pueden interdifundir para formar dos tipos de fases secundarias [126]. Al igual que en el caso de la adición en exceso, se observa en todas las composiciones otra fase secundaria y con forma de barra que se compone principalmente de titanio, bario y oxígeno con una baja cantidad de bismuto. La morfología con

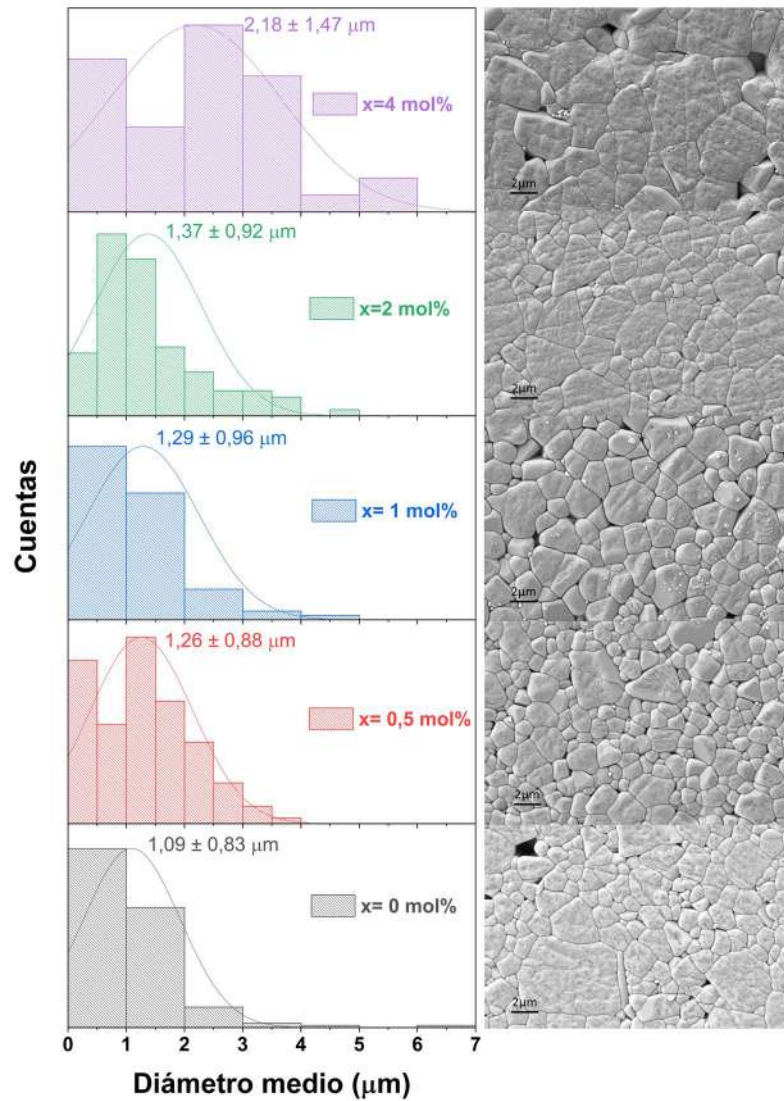


Figura 55. Micrografías FE-SEM y distribuciones granulométricas de cerámicas BNT-5BT- x Zr_{sust} ($x = 0; 0,5; 1$ y 2 %mol).

forma de barras resulta similar a lo observado en casos anteriores, a $\text{Bi}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Producto de la formación de estas fases secundarias, la fase principal sufre una pérdida de sus elementos compensado con la posible formación de vacancias.

La caracterización por espectroscopía de impedancia (**Figura 57**) muestra que cuando se agrega ZrO_2 , la temperatura de transición desde el estado ferroeléctrico al relaxor (T_{F-R}) permanece casi invariante, mientras que el pico correspondiente a la máxima permitividad se ensancha y la temperatura $T_{\text{máx}}$ se desplaza a menores valores.

La reducción de $T_{\text{máx}}$ con la adición de Zr^{4+} puede asociarse con el orden de los octaedros de BO_6 por el aumento en tamaño del catión ubicado en la posición B de la perovskita luego del reemplazo isovalente (Ti^{4+} con radio iónico $0,605 \text{ \AA}$ y Zr^{4+} con radio iónico $0,72 \text{ \AA}$).

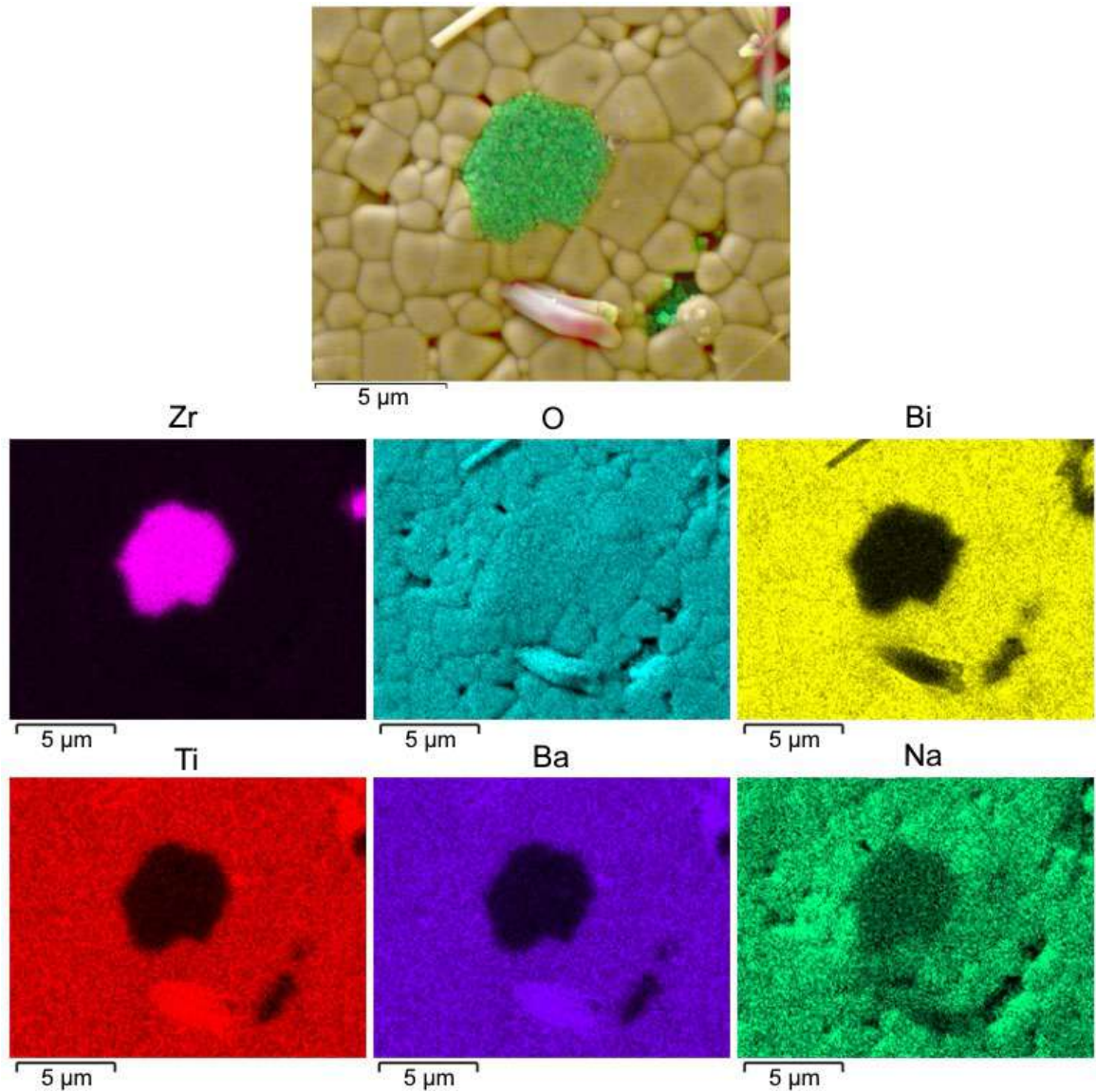


Figura 56. Distribución bidimensional de los elementos en la muestra BNT-5BT-2Zr_{sust} (x = 0,0; 1,0; 2,0 y 4,0 %mol).

Tabla 5-3. Composición de aglomerados presentes en la muestra BNT-5BT-2Zr_{sust} sinterizadas a 1150 °C.

Elemento	% átomos
O	71,4
Zr	18,8
Ti	4,2
Na	2,6
Bi	2,1
Ba	1,1

Los ciclos de histéresis (**Figura 58**) muestran que, a medida que aumenta la concentración de ZrO₂, y a diferencia de lo que ocurre en el caso de la adición en exceso, la polarización remanente (P_r) aumenta, mientras que el campo coercitivo (E_c) permanece casi invariante. En contraste, para la composición más alta (x = 4,0 %mol) se observa un marcado adelgazamiento del ciclo disminuyendo tanto P_r como E_c, asociado a la caída de

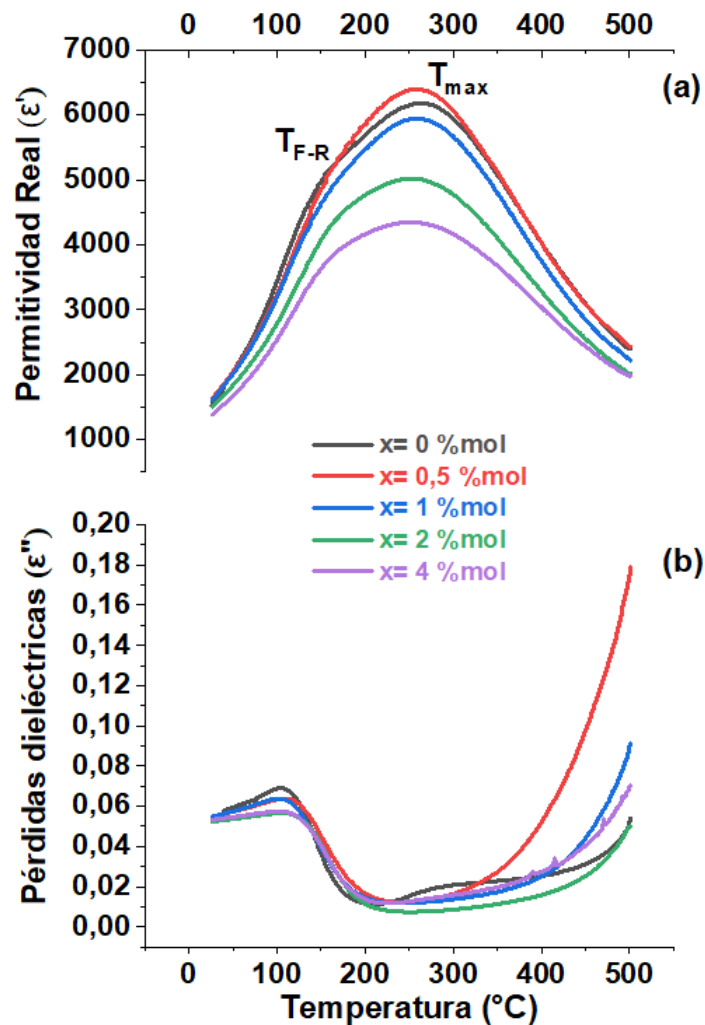


Figura 57. Dependencia de la permitividad real y la pérdida dieléctrica con la temperatura (a 1 kHz) de muestras cerámicas BNT-5BT- x Zr_{sust}.

la permitividad y de la densidad.

En la **Tabla 5-4** se presenta un resumen de los valores ferroeléctricos característicos (P_r y E_c) de los cerámicos de composición BNT-5BT- x Zr_{sustc}, junto con los valores de densidad (ρ) y coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) observándose que ambos valores aumentan con la cantidad de dopante, excepto para la composición $x = 4$ %mol en la que disminuye abruptamente. El aumento del coeficiente d_{33} es atribuido al aumento del tamaño de grano ya que los granos más grandes tienden a favorecer un mayor coeficiente piezoeléctrico debido a la mayor movilidad de las paredes de dominio. Sin embargo, en la composición BNT-5BT-4Zr el coeficiente d_{33} presenta el menor valor pese a que posee el mayor tamaño de grano que el resto de las composiciones. La caída notoria en el valor del coeficiente piezoeléctrico, la polarización remanente y el campo coercitivo de la muestra con la mayor concentración de circonio puede relacionarse con un mayor número de aglomerados ricos en Zr y Ti que provocan un aumento en la concentración de vacancias catiónicas en la fase principal. La aparición de

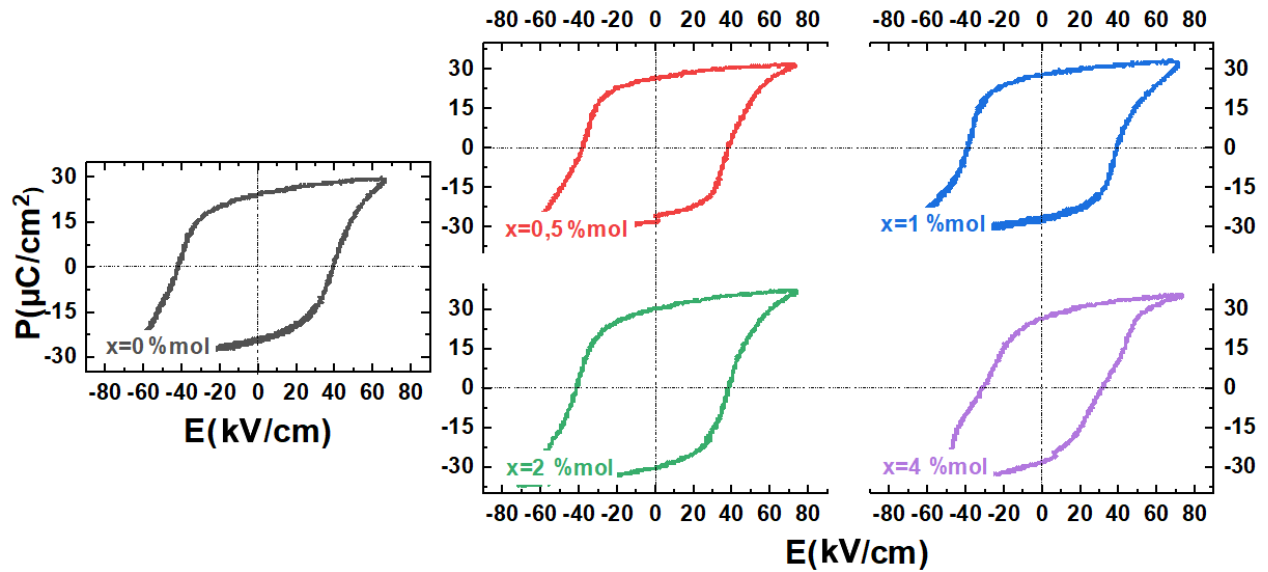


Figura 58. Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT- x Zr_{sust} ($x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ y $4,0\%$, fracción molar).

estas vacancias catiónicas, al igual de lo observado para el caso de la adición de Nb₂O₅, produce un adelgazamiento del ciclo de histéresis y una reducción en el coeficiente d_{33} .

Tabla 5-4. Densidad (ρ) y constante piezoeléctrica (d_{33}) para muestras sinterizadas BNT-5BT- x Zr_{sust}.

Sistema	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	P_r (μ C/cm ²)	E_c (kV/cm)
BNT-5BT	5,70	110	24,46	39,18
BNT-5BT-0,5Zr	5,71	117	26,42	37,93
BNT-5BT-1Zr	5,73	127	27,67	39,12
BNT-5BT-2Zr	5,74	140	30,10	38,26
BNT-5BT-4Zr	5,60	90	27,04	30,63

5.1.2.3. Capacidad de generación de energía

Con el objetivo de analizar la capacidad de generación de energía piezoeléctrica, en la **Figura 59** se presentan los valores del coeficiente piezoeléctrico de tensión ($g_{33}=d_{33}/\epsilon_0\epsilon_{33}$) en función de la concentración de Zr y considerando las dos metodologías de adición de dopante analizadas anteriormente (BNT-5BT- x Zr_{exc}, $x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ %mol y BNT-5BT- x Zr_{sust}, $x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0$ %mol). Cuando se adiciona Zr en exceso (BNT-5BT- x Zr_{exc}), el coeficiente piezoeléctrico de tensión no presenta un comportamiento claro en función de la composición, por otra parte, el valor más alto obtenido corresponde para la composición BNT-5BT-2Zr_{exc} con una magnitud de $10,38 \cdot 10^{-3}$ Vm/N. En el caso del sistema obtenido por adición de Zr⁴⁺ por sustitución del Ti⁴⁺ (BNT-5BT- x Zr_{sust}) se observa que la constante piezoeléctrica de tensión aumenta hasta un máximo de $10,54 \cdot 10^{-3}$

$^3 \text{Vm/N}$ para la composición $x = 2,0 \text{ \%mol}$ y posteriormente disminuye hacia $x = 4,0 \text{ \%mol}$ incluso cayendo por debajo del sistema no dopado. Los mayores valores de g_{33} para ambas metodologías se condice con los mayores valores registrados en la densidad, el coeficiente piezoeléctrico, e incluso en el crecimiento de la estructura tetragonal sin llegar a la desaparición de la fase romboédrica.

Al comparar el mayor coeficiente piezoeléctrico de tensión entre ambas metodologías de adición, se encuentra que la composición $\text{BNT-5BT-2Zr}_{\text{sust}}$ presenta el mayor valor, por lo tanto, en la **sección 5.2.2**, se presenta un análisis exhaustivo de la generación de energía, donde el estudio se centra en dicha composición y los valores obtenidos se comparan con el sistema sin dopar (BNT-5BT , $x=0$), como referencia.

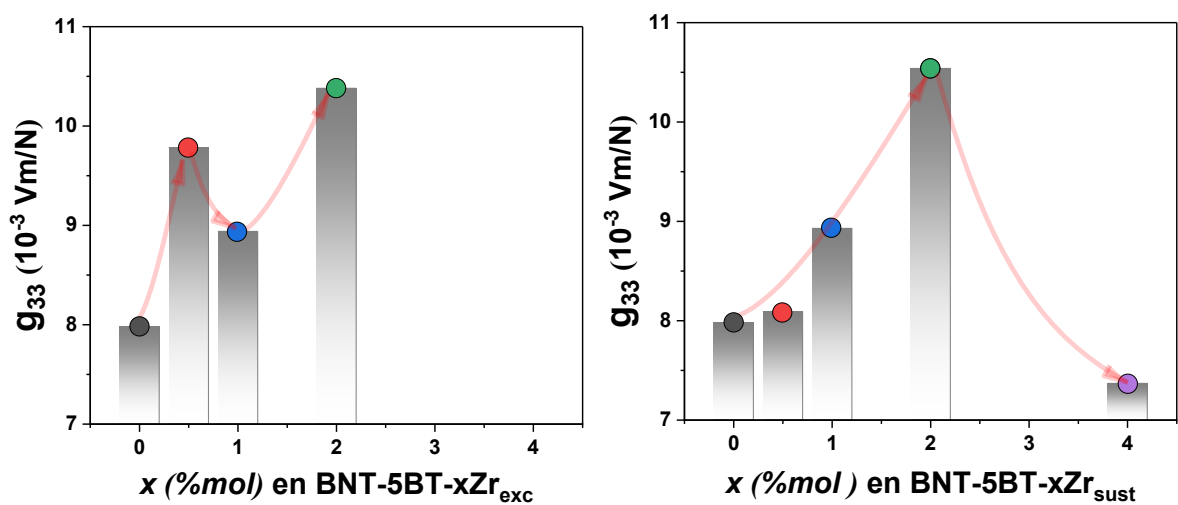


Figura 59. Coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) para muestras sinterizadas de composición $\text{BNT-5BT-xZr}_{\text{exc}}$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0$ y $2,0 \text{ \%mol}$) y $\text{BNT-5BT-xZr}_{\text{sust}}$ ($x = 0,0; 0,5; 1,0; 2,0$ y $4,0 \text{ \%mol}$).

5.1.2.4. Conclusiones parciales

Los difractogramas de rayos X de ambos sistemas, $\text{BNT-5BT-xZr}_{\text{exc}}$ y $\text{BNT-5BT-xZr}_{\text{sust}}$, muestran la formación de una estructura perovskita sin la presencia de fases secundarias. En ambos casos, se observa que al aumentar la concentración de Zr, los picos correspondientes a la fase romboédrica disminuyen, mientras que los picos de la fase tetragonal aumentan, indicando la estabilización de la simetría tetragonal con la adición de Zr.

Los espectros Raman confirman los resultados obtenidos por DRX. Para ambos sistemas, el aumento en el área de la banda ubicada en 316 cm^{-1} junto con su separación gradual de la banda en 254 cm^{-1} , y la creciente separación entre las bandas situadas en 520 cm^{-1} y 592 cm^{-1} son indicativos de la estabilización de la simetría tetragonal con la adición de Zr.

Las micrografías obtenidas por SEM muestran que el tamaño de grano promedio aumenta con la concentración de Zr en ambos sistemas, alcanzando un máximo en las muestras con mayor concentración de Zr. En BNT-5BT-xZr_{exc}, el tamaño de grano aumenta desde $1,09 \pm 0,89 \mu\text{m}$ para el sistema sin dopar a $1,78 \pm 1,40 \mu\text{m}$, mientras que en BNT-5BT-xZr_{sust} el tamaño de grano crece hasta $1,37 \pm 0,92 \mu\text{m}$ para el caso de $x=2\%$ mol. Además, el análisis EDS revela la formación de dos tipos fases secundarias en ambos sistemas. Una de ellas presenta forma de varilla que se compone principalmente de titanio, bario y oxígeno con una baja cantidad de los demás elementos, mientras que la otra fase secundaria se corresponde a un aglomerado de partículas con un alto contenido de Zr y menor concentración de los demás elementos. Las fases con forma de varillas aparecen en ambos sistemas en el rango completo de composiciones analizadas, mientras que los aglomerados lo hacen a partir de la composición $x = 2 \%$ mol, también para los dos sistemas.

La caracterización por espectroscopía de impedancia muestra diferencias significativas entre ambos sistemas. En BNT-5BT-xZr_{exc}, la temperatura de transición desde el estado ferroeléctrico al relaxor (T_{F-R}) disminuye con el aumento del dopante, y la permitividad máxima se reduce de $\epsilon_r \sim 6100$ a $\epsilon_r \sim 4500$ (con T_{max} que se mantiene prácticamente constante para todas las composiciones). En cambio, en BNT-5BT-xZr_{sust}, T_{F-R} permanece casi invariante, mientras que T_{max} se desplaza a menores valores. La variación en la permitividad dieléctrica en ambos sistemas son producto de las distorsiones estructurales introducidas por la adición de Zr.

Los ciclos de histéresis obtenidos muestran que en BNT-5BT-xZr_{exc}, el campo coercitivo (E_c) aumenta inicialmente y luego disminuye ligeramente con el aumento del dopante, mientras que la polarización remanente (P_r) disminuye drásticamente con la adición de Zr. En contraste, en BNT-5BT-xZr_{sust}, P_r aumenta con la concentración de Zr hasta $x = 2,0 \%$ mol y luego disminuye para la mayor concentración ($x = 4,0 \%$ mol), mientras que E_c permanece casi invariante y disminuye para la mayor concentración. Esta disminución para la mayor concentración se relaciona con la existencia de fases secundarias que retienen parte de los elementos de la fase principal y propicia la presencia de vacancias.

Por lo tanto, la adición de Zr tanto en exceso como por sustitución en el sistema BNT-5BT influye en la estructura cristalina, el tamaño de grano, y las propiedades dieléctricas y ferroeléctricas de las cerámicas. La metodología de dopaje afecta de manera diferente la estabilidad estructural y las fases secundarias formadas, así como las propiedades eléctricas y piezoeléctricas, siendo la incorporación sustitucional más efectiva para mejorar las propiedades de generación de energía del material.

5.1.3. Sistema codopado con Cu/Zr BNT-5BT2Zr_{sust}1Cu

Considerando los resultados obtenidos sobre el coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) en el sistema dopado con CuO (Sección 5.1.1) y el dopaje con ZrO₂ (Sección 5.1.2) se formuló una composición que contemple las composiciones en las que se obtuvieron los mejores valores de dicho coeficiente, es decir BNT-5BT-1CuO ($g_{33} = 10,38$ Vm/N) y BNT-5BT-2Zr_{sust} ($g_{33} = 10,54$ Vm/N). La composición resultante corresponde a la fórmula $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-0,05\text{BaTi}_{1-x}\text{O}_3-x\text{Zr}-y\text{CuO}$, $x = 2,0$ %mol y $y = 1,0$ %mol (BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu). Al igual que en las muestras anterior, los reactivos fueron activados mecanoquímicamente, calcinados a 850 °C, para asegurar la formación de fase perovskita, y posteriormente prensados uniaxialmente y sinterizados a 1050 °C durante 2 h. Finalmente, se evaluaron las propiedades estructurales, microestructurales, dieléctricas y ferroeléctricas de las cuatro composiciones involucradas.

Los difractogramas de rayos X representados en la **Figura 60a** muestran que se mantiene la estructura tipo perovskita del sistema sin dopar y sin detectarse presencia de fases secundarias. El análisis enfocado en el pico ubicado en $39,5^\circ < 2\theta < 40,5^\circ$ permite determinar la proporción entre las fases presentes. Como se analizó en las secciones anteriores, el sistema BNT-5BT presenta una coexistencia de las fases romboédricas (picos rosa

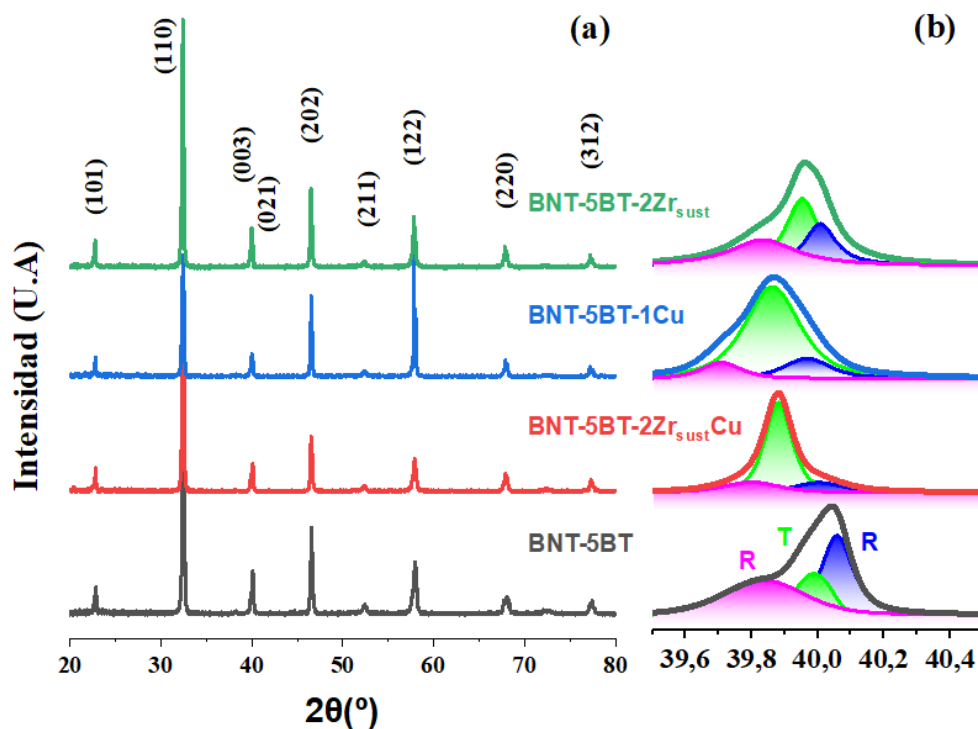


Figura 60. a. Difractogramas de rayos X de las cerámicas sinterizadas de composición BNT-5BT, BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu, BNT-5BT-1Cu y BNT-5BT-2Zr_{sust}. b. El inserto de la figura muestra un detalle la región de 2θ comprendida entre $39,5^\circ$ y $40,5^\circ$. Estos picos son la suma de tres picos gaussianos, que se indexan como picos tetragonales (en color verde) más los picos romboédricos (en color rosa y azul) de la fase perovskita.

y azul) y tetragonal (pico verde) debido a la presencia de un BFM, sin embargo, para la composición BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu se obtiene también una coexistencia de dichas fases, pero con una mayor proporción de fase tetragonal, incluso mayor que en los dopados con Cu y Zr. Más específicamente, si se ordenan las composiciones en forma creciente en fase tetragonal el resultado sería: BNT-5BT < BNT-5BT-2Zr_{sust} < BNT-5BT-1Cu < BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu. También, se observa un desplazamiento de los picos hacia menores ángulos dando cuenta de la sustitución de iones Ti⁴⁺ por los iones de mayor tamaño. El cambio en la fase tetragonal se puede confirmar con el análisis de espectroscopía Raman representado en la **Figura 61**, donde el pico azul ubicado en ~310 cm⁻¹ del sistema BNT-5BT, que es característico de dicha fase, aumenta en el mismo orden que el analizado en DRX. Además, se separa de la banda en 254 cm⁻¹ al desplazarse a mayores longitudes de onda, y se produce una mayor separación entre las bandas situadas en 520 cm⁻¹ y 592 cm⁻¹ lo cual también es indicativo de la estabilización de la fase tetragonal.

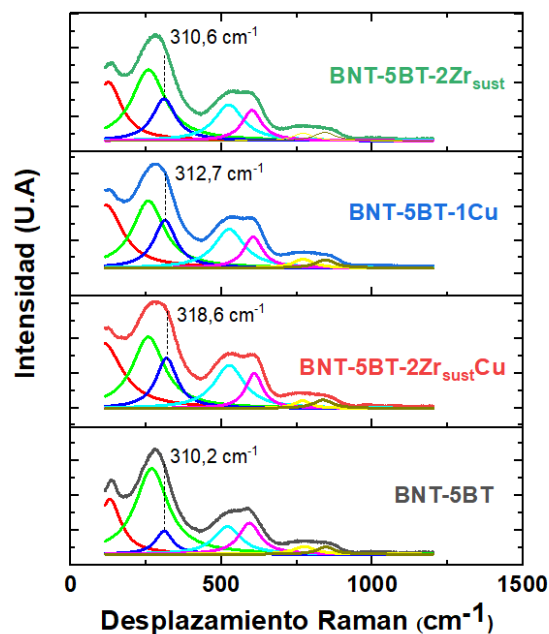


Figura 61. Espectros Raman de las muestras sinterizadas de composición BNT-5BT, BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu, BNT-5BT-1Cu y BNT-5BT-2Zr_{sust}.

En la **Figura 62** se muestran las curvas de histéresis de las composiciones consideradas. Los ciclos reflejan que el campo coercitivo prácticamente igual que aumenta ligeramente desde 41,8 kV/cm a 43,0 kV/cm respectivamente. No obstante, en la polarización remanente existe un cambio significativo que disminuye desde 25,0 μC/cm² para el sistema sin dopar a 21,6 μC/cm² para el sistema codopado, respectivamente. Si se los compara con los sistemas dopados individuales se observa que, el dopaje con Cu presenta un E_c similar (42,6

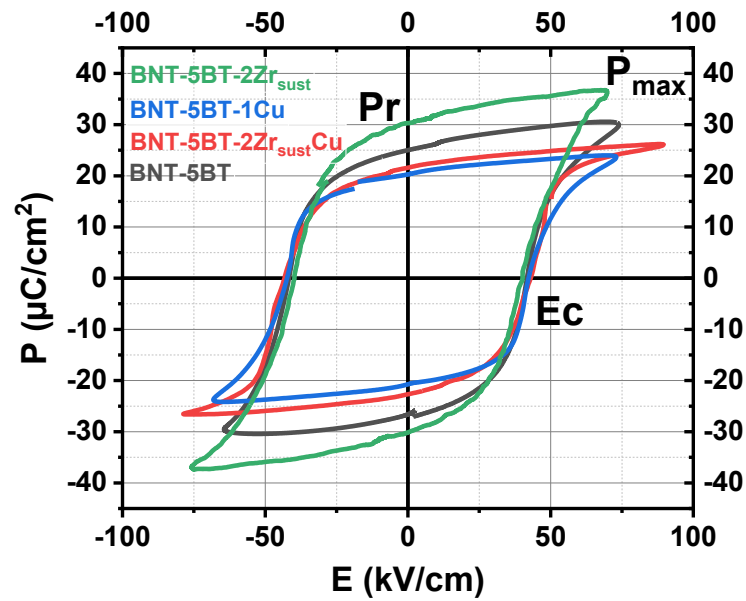


Figura 62. Ciclos de histéresis de las muestras sinterizadas de BNT-5BT, BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu, BNT-5BT-1Cu y BNT-5BT-2Zr_{sust}.

kV/cm) y una P_r ($\sim 20,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) aún menor al codopado, mientras que el dopaje con Zr resulta tener el ciclo de histéresis con menor $E_c \sim 39,5 \text{ kV}/\text{cm}$ y con mayor $P_r \sim 30,1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ de todos los sistemas.

La evaluación de las propiedades dieléctricas representada en la **Figura 63** muestra una disminución de la permitividad en todo el rango de temperaturas analizado al comparar el sistema codopado respecto del sistema BNT-5BT puro. En los análisis anteriores se determinó que el sistema BNT-5BT presenta dos transiciones, la transición de ferroeléctrico a relaxor ($T_{F-R} \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$) y la temperatura donde se encuentra la máxima permitividad a partir del cual el material se comporta como paraeléctrico ($T_{\text{max}} \sim 260 \text{ }^\circ\text{C}$), aunque, al adicionar conjuntamente Cu y Zr las temperaturas características se ven modificadas de forma evidente. La T_{F-R} aumenta hasta $195 \text{ }^\circ\text{C}$ y la T_{max} disminuye a $232 \text{ }^\circ\text{C}$, llegando a solaparse parcialmente con T_{F-R} . Respecto a los sistemas dopados individualmente, la T_{F-R} del sistema codopado es mayor (BNT-5BT-2Zr_{sust} y BNT-5BT-1Cu ambas con $T_{F-R} \sim 158 \text{ }^\circ\text{C}$) y la T_{max} menor (BNT-5BT-2Zr_{sust}, $T_{\text{max}} \sim 252 \text{ }^\circ\text{C}$ y BNT-5BT-1Cu, $T_{\text{max}} \sim 281 \text{ }^\circ\text{C}$). Dicho cambio puede reforzarse con el análisis de las pérdidas dieléctricas (**Figura 63b**) donde los puntos de inflexión se relacionan con las T_{F-R} [16].

La **Figura 64** muestra las micrografías obtenidas por FE-SEM donde se observan estructuras densas con bajo contenido de poros y granos uniformes con puntos triples bien definidos característicos de cerámicas basadas en BNT-5BT. La composición BNT-5BT-1Cu presenta granos con forma de cubos lo cual difiere de las demás composiciones que presentan la misma morfología. Este cambio con la adición de CuO, también fue

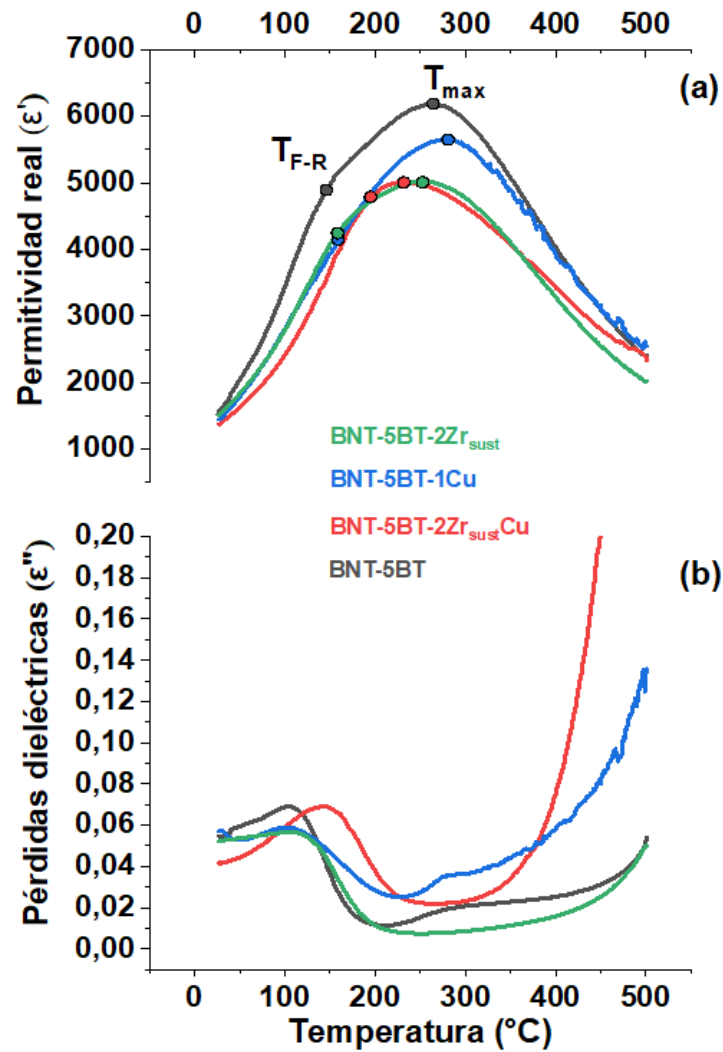


Figura 63. Dependencia de la permitividad real y la pérdida dieléctrica con la temperatura (a 1 kHz) de muestras cerámicas BNT-5BT, BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu, BNT-5BT-1Cu y BNT-5BT-2Zr_{sust}.

reportado por Tian y col. [110] para el sistema BNT-BZT. Además, se presentan las distribuciones granulométricas donde el tamaño de grano del sistema sin dopar ($1,09 \pm 0,89 \mu\text{m}$) aumenta a un máximo de $1,54 \pm 1,20 \mu\text{m}$ para el sistema BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu, seguido del BNT-5BT-2Zr_{sust} con un valor de $1,37 \pm 0,92 \mu\text{m}$. El sistema BNT-5BT-1Cu presentó un tamaño de grano de $0,95 \pm 0,46 \mu\text{m}$, incluso menor al sistema sin dopar.

Finalmente, en la **Tabla 5-5** se presentan los valores de densidad (ρ), coeficiente piezoelectrico (d_{33}) y coeficiente piezoelectrico de tensión (g_{33}) del sistema BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu y se los compara con los valores de las composiciones BNT-5BT-1Cu y BNT-5BT-2Zr_{sust}. Los valores de densidad para todos los sistemas dopados resultaron ser mayores a los del sistema sin dopar, aunque, el que presentó mayor densidad fue la composición BNT-5BT-1Cu. Los valores de densidad entre la composición codopada con Cu/Zr y la dopada con Zr resultaron ser muy similares. Los coeficientes piezoelectricos de los sistemas dopados también fueron

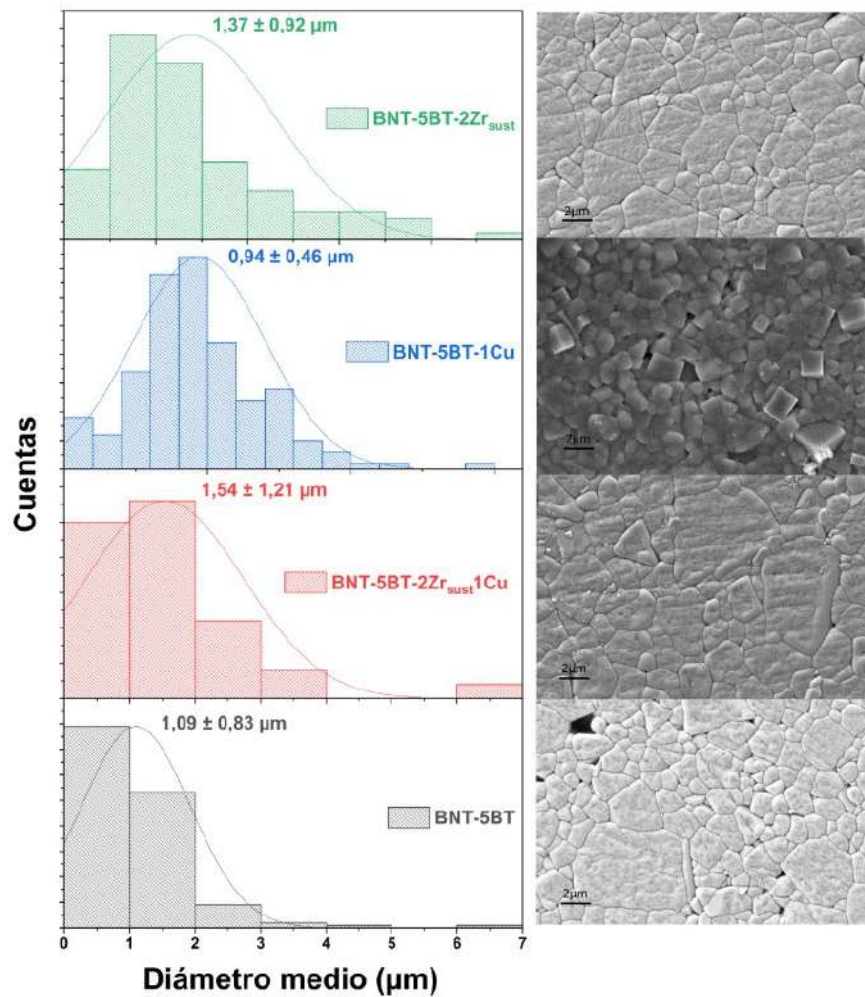


Figura 64. Micrografías FE-SEM y distribuciones granulométricas de cerámicas BNT-5BT, BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu, BNT-5BT-1Cu y BNT-5BT-2Zr_{sust}.

considerablemente superiores al sistema BNT-5BT puro. No obstante, el sistema BNT-5BT-2Zr_{sust} presenta un coeficiente $d_{33} = 135$ pC/N superior al sistema codopado BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu ($d_{33} = 130$ pC/N), lo cual es atribuido a una mayor coexistencia entre fases romboédricas y tetragonal, considerando que, según lo observado en los DRX (**Figura 60**) y en espectroscopía Raman (**Figura 61**), el sistema BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu posee una proporción de fase tetragonal marcadamente superior a la fase romboédrica lo cual se aleja aún más de una composición de BFM. Además, dicha comparación tiene concordancia con los valores de P_r obtenidos

Tabla 5-5. Comparación de valores característicos entre los sistemas dopados y codopados con Cu y Zr, medidos a temperatura ambiente.

Sistema	ρ (g/cm ³)	d_{33} (pC/N)	ϵ_{33}'	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)
BNT-5BT	5,70	110	1560	7,98
BNT-5BT-2Zr _{sust} 1Cu	5,74	130	1372	10,71
BNT-5BT-1Cu	5,82	130	1443	10,19
BNT-5BT-2Zr _{sust}	5,74	135	1503	10,54

en los ciclos de histéresis de la **Figura 62**, donde la polarización remanente de BNT-5BT-2Zr_{sust} es mayor a la de BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu. Un mayor P_r en el sistema dopado con Zr sugiere una mayor retención de dipolos alineados, lo cual contribuye directamente a un mayor coeficiente piezoeléctrico. Esto se debe a que un mayor número de dipolos alineados favorece una mayor respuesta piezoeléctrica.

Como se mencionó con anterioridad en otras secciones, el coeficiente g_{33} depende principalmente del coeficiente piezoeléctrico y de la permitividad real ($g_{33}=d_{33}/\epsilon_0\epsilon_{33}$), en consecuencia, aunque el sistema BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu no presentó el coeficiente piezoeléctrico más alto, su menor permitividad resultó en una mejora significativa del coeficiente piezoeléctrico de tensión. Esta combinación de propiedades dieléctricas con piezoeléctricas permitió alcanzar el mayor valor de g_{33} en comparación con los demás sistemas dopados.

5.1.3.1. Conclusiones parciales

La formulación del sistema BNT-5BT codopado con Cu y Zr (BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu) ha demostrado ser efectiva en mejorar las propiedades piezoeléctricas, alcanzando un coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) superior a los sistemas dopados individualmente con CuO o ZrO₂ y al sistema sin dopar. A pesar de no presentar el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) más alto, la menor permitividad del sistema codopado permitió una mejora significativa del coeficiente piezoeléctrico de tensión. La estabilidad de la fase tetragonal se confirmó a través de DRX y espectroscopía Raman, mostrando una mayor proporción de esta fase respecto de la fase romboédrica en la composición codopada. Además, el codopaje facilitó la obtención de un sistema con buenas propiedades a una temperatura de sinterización de 1050 °C, menor en 100 °C que la requerida para el sistema sin dopar, mejorando así la eficiencia del proceso de fabricación. La combinación de propiedades dieléctricas y piezoeléctricas, junto con la coexistencia optimizada de fases romboédricas y tetragonales, resalta la efectividad del codopaje para la mejora de materiales piezoeléctricos libres de plomo.

5.2. Evaluación experimental y modelado de la capacidad de generación de energía

En este apartado se analizaron dos configuraciones para evaluar la capacidad de generación de energía de los materiales desarrollados en este trabajo de tesis. Primeramente, se consideró la influencia de la geometría de las piezas sobre la generación de energía piezoeléctrica y posteriormente, se estudió un arreglo consistente en

distintos discos aplicados (*piezostack*) para potenciar la generación de energía. A continuación, se detallan tanto los resultados obtenidos como los comportamientos a través del cálculo numérico o analítico.

5.2.1. Efecto de la geometría sobre la capacidad de generación de energía

En los últimos años, la recolección y generación de energía piezoeléctrica ha despertado un gran interés debido a sus ventajas frente a otros transductores. En particular, la viga en voladizo es uno de los dispositivos más utilizados, donde el piezoeléctrico es fijado a una estructura metálica general (ver **Figura 12**), lo más cerca posible del extremo sujeto para lograr que tanto la tensión como la deformación sean máximas. Este tipo de transductor es principalmente adecuado para excitación ambiental basada en frecuencia debido a la posibilidad de sintonizar la frecuencia natural del sistema completo simplemente variando la longitud de la viga de soporte o colocando una masa en la punta [127]. En base a esta configuración, se evaluaron piezocerámicas sin plomo pertenecientes al sistema $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ (BNT-5BT sin aditivos) para recolección y generación de energía, analizando la influencia de la forma (disco o placa) de los elementos piezoeléctricos. Acorde a lo detallado en la **sección 3.1.**, las cerámicas se obtuvieron por el método del estado sólido y se sinterizaron a 1150 °C.

En la **Tabla 5-6** se resumen los parámetros geométricos, la densidad, la constante piezoeléctrica (d_{33}), y la relación d_{33}/ϵ_{33} (g_{33}) correspondientes a las muestras sinterizadas con geometría de disco o de placa. Los valores

Tabla 5-6. Parámetros electromecánicos y geométricos de los piezoocerámicos con distinta geometría.

Parámetro	Muestra en placa	Muestra en disco
L_1-d_p	12.1 mm	16.5 mm
L_2	83 mm	82 mm
b_s	20 mm	20 mm
b_p	11.1 mm	-
h_s	0.7 mm	0.7 mm
h_p	1.2 mm	1.2 mm
E_s	210 GPa	
ρ_s	7850 kg/cm ³	
ρ_p	5730 kg/cm ³	
d_{33}	105 pC/N	120 pC/N
d_{33}/ϵ'_{33} (1 kHz, RT)	0,0573	0,0655

listados en la tabla resultan similares a los reportados por otros investigadores para la solución sólida BNT-BT [10,128]. Cabe destacar, que el bajo valor del coeficiente d_{33} registrado para la muestra con geometría de placa puede ser atribuido al incremento local de temperatura producido por fricción durante el proceso de corte de las piezas.

En la **Figura 65** se presenta la generación de energía piezoeléctrica obtenida experimentalmente con la configuración de la viga en voladizo (**Figura 12**) para las muestras con las distintas geometrías. Los gráficos de la izquierda representan las respuestas temporales de la excitación global, mientras que los gráficos de la derecha son la respuesta temporal de la generación de voltaje para la muestra. Cada experimento se realizó utilizando una resistencia eléctrica fija de $324 \text{ k}\Omega$.

Se puede observar un barrido de aceleración no constante de 90 segundos para ambas muestras. Estos tiempos transcurridos fueron lo suficientemente grandes como para lograr una respuesta dinámica cuasiestática. Los valores máximos para la aceleración medida fueron aproximadamente $0,08 \text{ g}$ y $0,1 \text{ g}$ ($\text{g} = \text{aceleración de la gravedad}$) para las muestras de disco y placa, respectivamente. Estos valores de pico de aceleración baja se

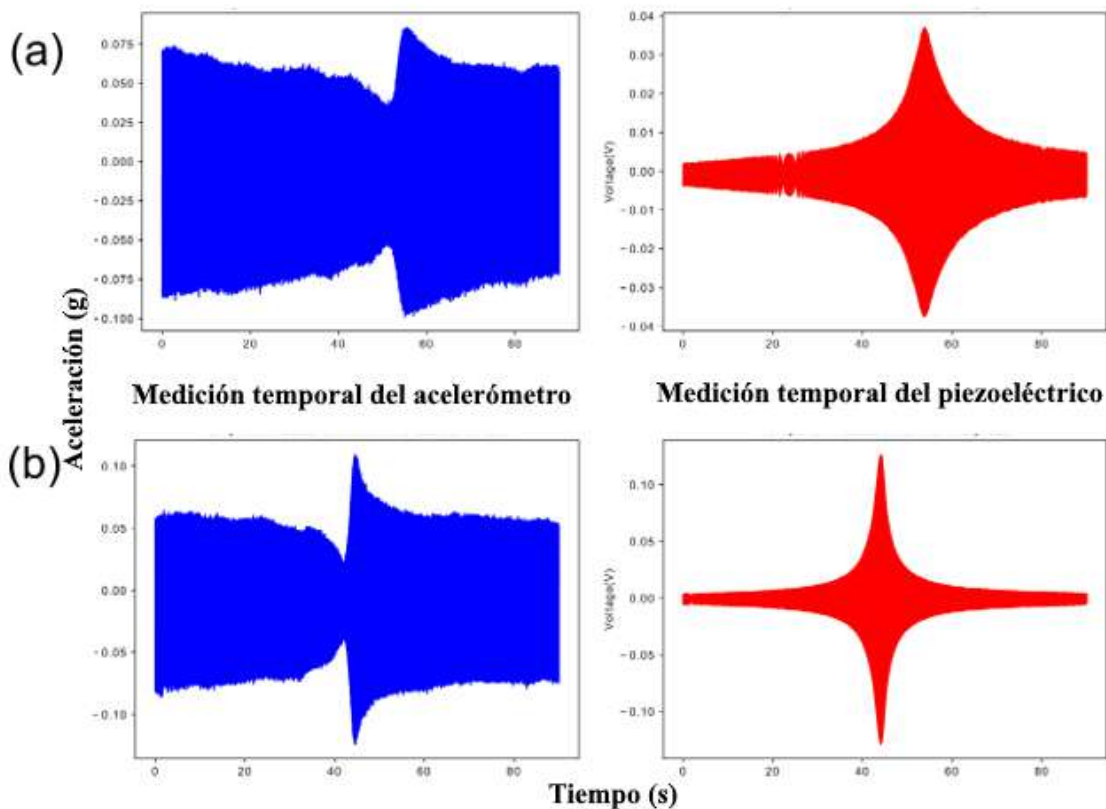


Figura 65. Respuesta temporal y FFT a partir de aceleración y voltaje medidos a partir de (a) muestra de disco y (b) muestra de placa.

utilizaron para preservar la linealidad en la respuesta [129]. Por otro lado, los voltajes generados fueron 0,04 V

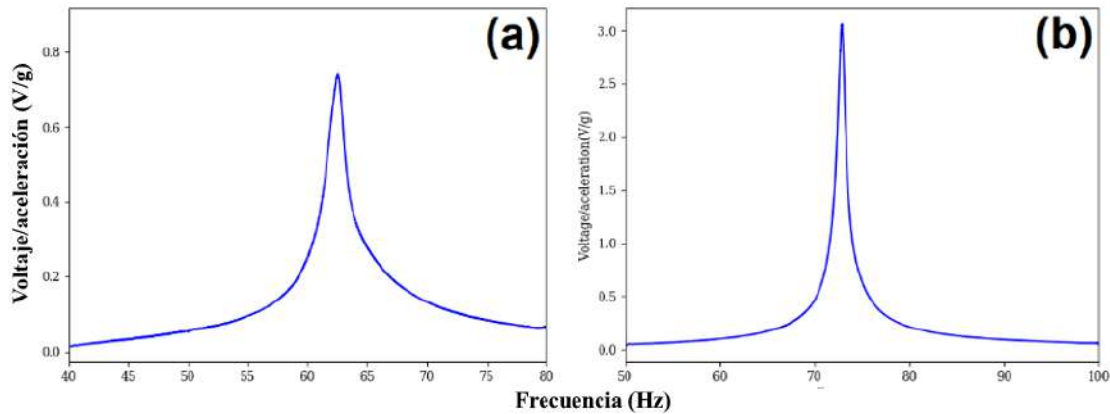


Figura 66. Curva V/g para las muestras (a) disco y (b) placa.

y 0,126 V para el disco y la placa, respectivamente. Un enfoque común para obtener independencia de la amplitud de excitación es dividir las señales del voltaje por la aceleración. Así, al realizar la transformada rápida de Fourier (FFT) en ambas señales, se obtiene la Función de Respuesta en Frecuencia (FRF). Las curvas FRF para ambas muestras se representan en la **Figura 66**. Se puede observar que los valores máximos de pico (V.g⁻¹) fueron alrededor de 3 y 0,75 para las geometrías de placa y disco, respectivamente. Además, las mismas figuras mostraron que la muestra con forma de placa presentó un mejor rendimiento incluso teniendo menores dimensiones, volumen total y coeficiente d_{33} . En cuanto a la frecuencia natural de las muestras, se midieron a 62,5 Hz y 72,9 Hz, respectivamente. Esta diferencia fue asignada a la diferencia de masas entre la muestra disco y placa ya que la masa es un factor que afecta directamente a la generación de energía piezoeléctrica, GEP. En particular, dado que para la muestra de placa había más masa involucrada cerca del extremo sujetado, responsable de un incremento en la rigidez estructural general, la frecuencia natural de todo el sistema para la placa registró un aumento.

Es importante tener en cuenta que el rendimiento global de la GEP depende de varias variables o parámetros tales como: i) Constantes piezoeléctricas, ii) Morfología piezoeléctrica, relacionada con la influencia de la morfología y dimensiones físicas (se espera que dimensiones mayores produzcan más energía). iii) Propiedades estructurales de la viga de apoyo, incluyendo material seleccionado (aluminio, acero, etc.) y dimensiones geométricas, que influyen fuertemente en el acoplamiento electromecánico del sistema.

A partir de los resultados experimentales (**Figura 66**) se observó que la forma de la placa logró un mejor rendimiento para la GEP en comparación con la forma del disco. Sin embargo, teniendo en cuenta los puntos i-iii) del párrafo anterior y el hecho de que ambas cerámicas (placa y disco) no eran del mismo volumen y no

estaban excitadas por la misma amplitud de aceleración, los datos recopilados experimentalmente que comparan ambas morfologías no fueron concluyentes para dar una comparación válida. Adicionalmente, la presencia de imperfecciones, el proceso de corte y las diferencias en los resultados del proceso de polarización para cada muestra, podrían producir cierta dispersión en los resultados. Además, en algunos casos, los defectos pueden reducir las propiedades piezoeléctricas, especialmente en el borde de las muestras, donde se pueden observar imperfecciones [130]. La placa se vio menos afectada por este fenómeno debido a su proceso de fabricación, donde se descartó la parte del borde.

Con el objetivo de analizar la influencia de la morfología en la generación de tensión, evitando las consideraciones antes mencionadas, se implementaron algunas simulaciones numéricas empleando el método de elementos finitos (MEF) para encontrar la mejor morfología.

Se construyeron dos modelos diferentes para simular ambas geometrías piezoeléctricas, como se puede observar en la **Figura 67**. Se realizaron mallas definidas por el usuario compuestas principalmente por elementos hexaédricos. El principal beneficio de usar este tipo de elementos es que se reduce los costos

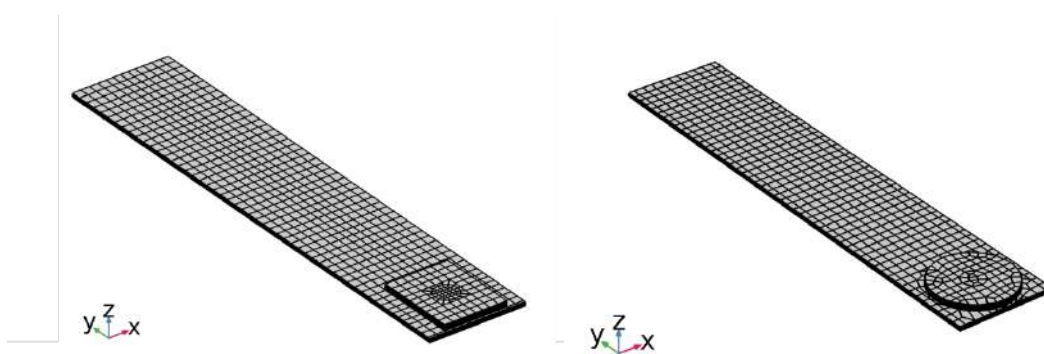


Figura 67. Mallas establecidas para ambas geometrías.

computacionales manteniendo resultados precisos en comparación con las mallas automáticas construidas incluso con menos elementos. La densidad de malla fue de 2944 elementos para el modelo del disco y 3104 para el de la placa.

Para realizar la simulación numérica, fue necesario el ensamblaje de matrices constitutivas denotadas en la **Ecuación 14** y **Ecuación 15**. Dado que algunos de estos parámetros no se obtuvieron del proceso de caracterización del material, se decidió utilizar datos numéricos de la misma composición de la literatura [50,131,132] y se encuentran resumidos en la **Tabla 5-7**.

Tabla 5-7. Parámetros constitutivos asumidos.

Parámetro	Valor
$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	580
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	733
d_{31}	-36,8 pC/N
d_{33}	131 pC/N
d_{15}	194 pC/N
s_{11}	9,01 mm ² N ⁻¹
s_{12}	-2,31 mm ² N ⁻¹
s_{33}	10 mm ² N ⁻¹
s_{55}	23,3 mm ² N ⁻¹
μ_{12}	0,25

Teniendo en cuenta que la cantidad de material piezoeléctrico determina la potencia generada en el sistema GEP, se eligió un criterio de volumen constante para hacer una comparación justa para ambas morfologías. Al adoptar las mismas dimensiones para el disco y la viga de acero que el sistema experimental, se propusieron tres casos extremos según este criterio:

1. *"Placa – Ancho"*: asumiendo espesores iguales, la misma longitud de la placa que el diámetro del disco se seleccionó ajustando la dimensión base.
2. *"Placa – Longitud"*: asumiendo espesores iguales, se seleccionó el mismo ancho de la placa que el diámetro del disco ajustando la dimensión de longitud.
3. *"Placa – Espesor"*: asumiendo que la longitud y el ancho son iguales al diámetro, la condición del volumen igual se obtuvo ajustando el grosor de la placa.

Los resultados numéricos para los cuatro modelos se representan en la **Figura 68**. Todos los valores se normalizaron con respecto al valor pico del caso de la mayor generación de tensión (espesor de placa). Este proceso se realizó para dar una comparación porcentual.

Es interesante notar que las frecuencias naturales de los dispositivos fueron modificadas para todas las configuraciones. Esto se debió a la variación de rigidez introducida en el sistema por la distribución de masa del elemento piezoeléctrico unido a la viga de acero.

En cuanto al rendimiento de GEP, los resultados numéricos mostraron que el caso *"Placa - Espesor"* produjo el pico más alto en la generación de voltaje. En este caso, era esencial tener en cuenta que el área de contacto entre la viga piezoeléctrica y la viga de acero es más alta que los otros tres casos cuyas áreas de contacto eran las mismas. Este resultado, sugiere que la maximización de esta magnitud es beneficiosa para la generación de

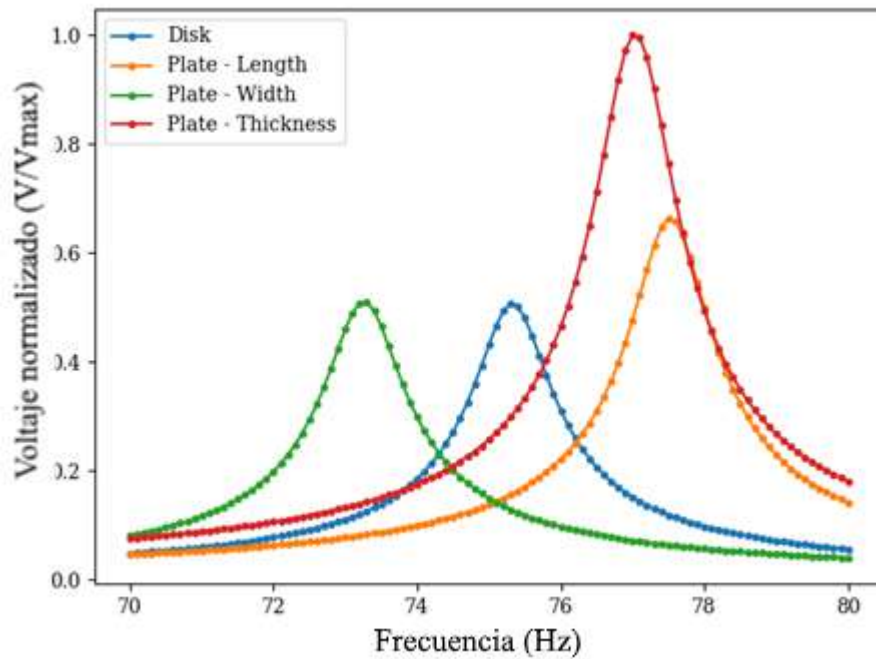


Figura 68. Resultados de la simulación de la generación de tensión normalizada bajo el mismo supuesto de volumen, para 1g de aceleración base y 324 k Ω de carga resistiva.

energía. No obstante, la reducción del espesor de las cerámicas piezoeléctricas es difícil de controlar debido a su fragilidad estructural. Cuando esta variable no se pudo reducir, el segundo caso que presentó una mejor generación de voltaje que el disco fue el caso “Placa - longitud”, donde la longitud del piezoeléctrico era igual al diámetro del disco. Los resultados muestran que, para este caso, se puede alcanzar el 60 % del valor de voltaje del caso de espesor de placa. En última instancia, el caso “Placa - Ancho” es comparable a la placa del disco. En este caso, casi la mitad (50%) del voltaje del caso “Placa - Espesor” puede ser generado para la por el GEP. Mientras que, en comparación con el caso “Placa - longitud”, la diferencia es de aproximadamente el 10%.

5.2.1.1. Conclusiones parciales

Se investigaron sistemas de cosecha/generación de energía obtenidos a partir de cerámicas de $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$, en el borde de fase morfotrópica, con dos geometrías diferentes (disco y placa). La muestra experimental con morfología de placa presentó mayor generación de voltaje en comparación con el disco bajo las mismas condiciones de excitación. Aunque el espesor de las muestras se mantuvo constante, los defectos de borde en los discos y los problemas experimentales al pegar las muestras a la viga podrían resultar en valores más bajos que los esperados.

Teniendo en cuenta estos posibles problemas y la diferencia de volumen entre las dos muestras, se realizó un estudio numérico para determinar si las diferencias observadas eran concluyentes. Para una comparación precisa, se eligió un criterio de volumen constante proponiendo cuatro casos diferentes: disco (con las dimensiones originales del sistema experimental); "Placa – Ancho" (asumiendo espesores iguales, se seleccionó la misma longitud de la placa que el diámetro del disco ajustando la dimensión base); "Placa – Longitud" (asumiendo espesores iguales, se seleccionó el mismo ancho de la placa que el diámetro del disco ajustando la dimensión de la longitud); "Placa – Espesor" (asumiendo que la longitud y el ancho eran iguales al diámetro, la condición de igual volumen se obtuvo ajustando el grosor de la placa). De acuerdo con los resultados de la simulación numérica, se determinó que los casos "Placa - Longitud" y "Placa - Espesor" presentaron mayor generación de voltaje que el caso del disco

5.2.2. Evaluación mediante arreglo en multicapas (piezostack)

En el apartado anterior se determinó que la configuración en placa posee una mayor capacidad de generación de energía piezoeléctrica que la configuración en disco. Sin embargo, debido a las dificultades propias del corte de las placas con el calentamiento localizado de las piezas, los valores experimentales encontrados resultaron inferiores a los esperados a través de la simulación numérica. En consecuencia, para mejorar la capacidad de recolección de los discos individuales y sortear el inconveniente en la manufactura de las placas que afecta a las propiedades finales obtenidas, se analizaron otras configuraciones para los dispositivos.

Entre las distintas configuraciones posibles para recolectar y generar energía piezoeléctrica se pueden mencionar la viga en voladizo [133] ya analizada en la **sección 5.2.1.**, el platillo [134], el puente [128] u opciones comerciales como electrodos interdigitados (Macro Fiber Composite [135]), QuickPAD (tecnología MIDÉ [136]) o piezocompuestos (APC International [137]). Recientemente, los transductores multicapa o piezoeléctricos han ganado atención para aplicaciones de recolección de energía [138]. Estructuralmente constan de una disposición de discos o cuadrados piezocerámicos y capas de electrodos, ambos de espesores muy pequeños, intercalados consecutivamente.

Las principales ventajas asociadas a los actuadores multicapa son su alta velocidad de actuación y posicionamiento de alta resolución; haciéndolos particularmente útiles para aplicaciones como nanoposicionamiento y microscopía. Por otro lado, como generador, sus beneficios podrían estar asociados a

su gran capacidad para soportar fuerzas (en comparación con las cerámicas en masa) y su alta capacitancia. Actualmente, varias marcas comerciales fabrican actuadores multicapa con más de 100 capas, cada una con un espesor del orden de nanómetros [139]. Alternativamente, algunos investigadores han construido sus transductores a partir de piezocerámicas en discos y electrodos entrelazados, con un número significativamente menor de capas que alcanzan niveles mejorados de generación de energía [140,141].

Finalmente, en base a estos antecedentes y a los resultados obtenidos en la **sección 5.1.2.3** (donde se compararon los coeficientes piezoeléctricos de voltaje obtenidos en el sistema BNT-5BT-xZr) se implementaron arreglos tipo *piezostack* (o también llamados multicapa) para potenciar la capacidad de energía. La estructura de este tipo de actuador se encuentra esquemáticamente representada en la **Figura 13**. Tal como puede notarse, este actuador está conformado por un arreglo de cerámicas piezoeléctricas apiladas intercaladamente en términos de su dirección de polarización. Adicionalmente, entre cada par de cerámicas, se colocó un electrodo que corresponde a un terminal positivo o negativo. Todos los terminales positivos y negativos resultantes fueron conectados a un mismo nodo conductor, logrando de esta forma, que todas las cerámicas piezoeléctricas sean conectadas en paralelo.

El procedimiento experimental para obtener el voltaje recolectado de los actuadores multicapa contempló el trabajo con 1, 3 o 5 capas de discos piezocerámicos para los sistemas BNT-5BT y BNT-5BT-2Zr_{sust}. Se supuso una fuerza de excitación sinusoidal F era una fuerza sinusoidal de amplitud F_m ($F = F_m \sin(\omega t)$), donde ω es la frecuencia de excitación angular. En los casos en que se utilizó más de un disco, las conexiones eléctricas se realizaron en paralelo y la orientación de la dirección de sondeo para dos discos consecutivos se eligió para

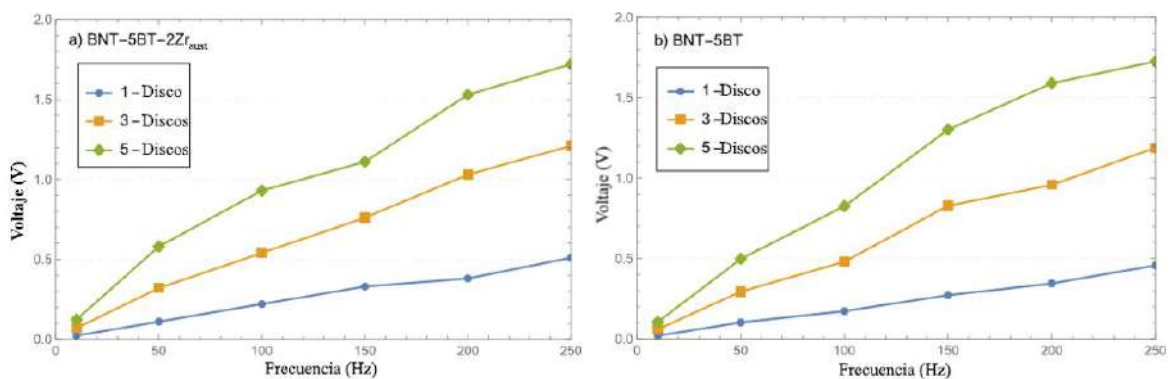


Figura 69. Voltaje de salida versus frecuencia de excitación, a) BNT-5BT-2Zr y b) BNT-5BT, para una carga de 10 N y condiciones de CA.

que fuera opuesta a sus vecinos. Además, se insertaron láminas de cobre entre los discos para que actuaran como electrodos.

En la primera prueba, el *piezostack* fue sometido a excitaciones a seis frecuencias diferentes (10, 50, 100, 150, 200 y 250 Hz). En cada frecuencia, la pila se comprimió mediante una fuerza armónica con una amplitud de 10 N y considerando la condición eléctrica de circuito abierto (CA). Las **Figura 69 (a) y (b)** representan la amplitud medida del voltaje de salida versus las frecuencias de carga, para materiales BNT-5BT-2Zr y BNT-5BT, respectivamente. Los resultados mostraron que el voltaje generado fue similar para ambos materiales y debido a la creciente rigidez de la pila, aumenta para valores de alta frecuencia. Para la frecuencia máxima de excitación, el voltaje generado con un disco fue de 0,457 V, para 3 discos fue de 1,188 V (un aumento del

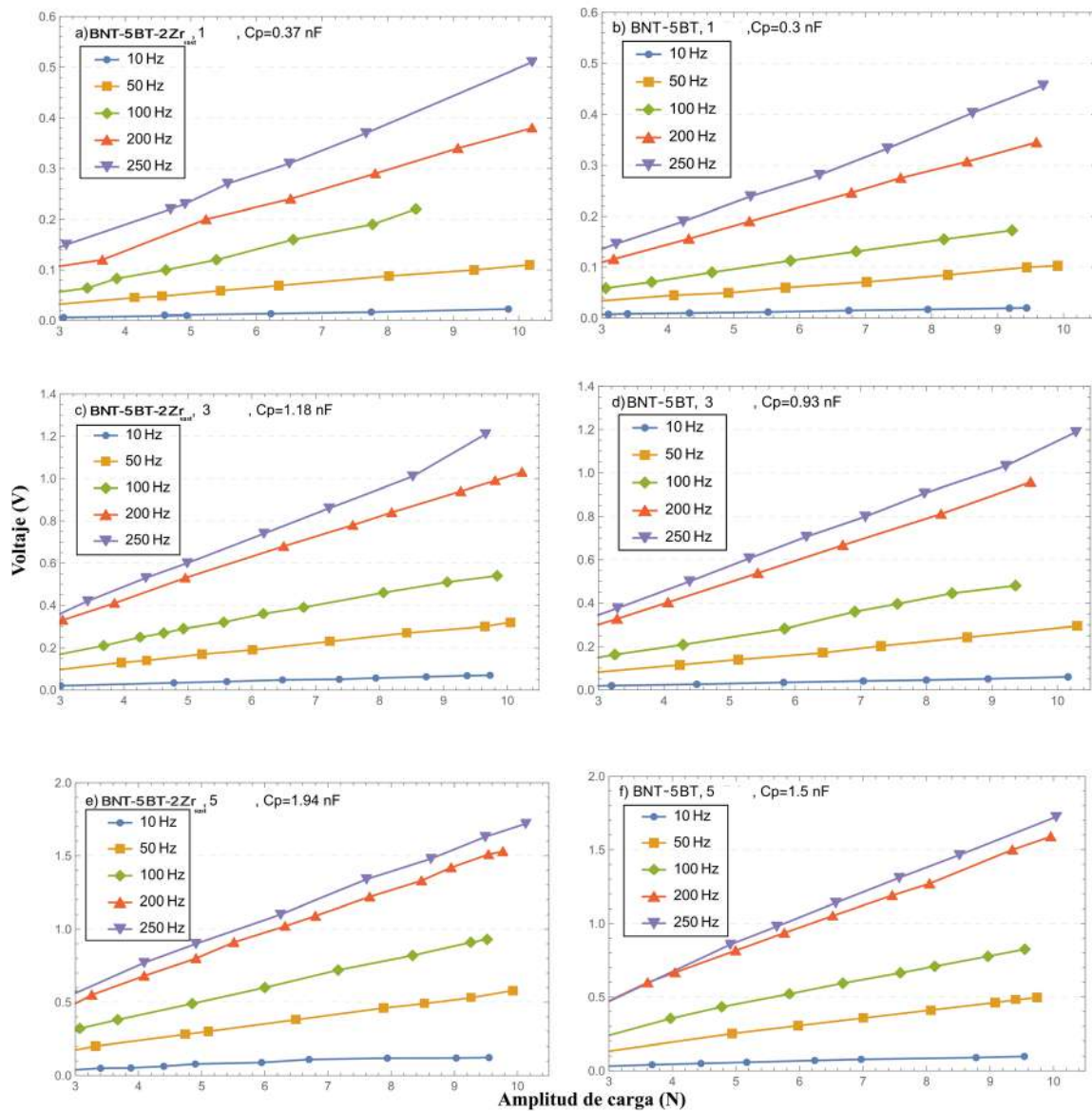


Figura 70. Voltaje de salida versus amplitud de carga, a, c y e) BNT-5BT-2Zr, y b, d y f) BNT-5BT, para varias frecuencias y condiciones de CA.

160%) y para el caso de 5 discos, el aumento fue del 275% (1,72 V).

El rendimiento de estos dos materiales para la recolección de energía se probó con una magnitud de carga variable de 3 a 10 N. La **Figura 70** muestra el voltaje de salida versus la amplitud de carga, para ambos materiales (BNT-5BT-2Zr_{sust} y BNT-5BT), considerando condiciones eléctricas de circuito abierto. Como se muestra en la **Figura 70**, cada curva corresponde a una frecuencia de excitación que oscila entre 10 y 250 Hz. Los valores más altos correspondieron a la frecuencia de excitación más alta, mientras que para la frecuencia de excitación más baja (10 Hz), los valores fueron del orden de 0,123 V con 5 discos y una carga máxima de 10 N. El voltaje generado aumentó en relación lineal a medida que aumenta la amplitud de la carga. Puede verse en la **Figura 70** que la pendiente de estas relaciones aumentó al aumentar la frecuencia y el número de discos. Aunque, en el caso del número de discos, se observó que el aumento de la pendiente fue mayor a bajas frecuencias. Por ejemplo, para 10 Hz el aumento de la pendiente fue mayor de tres veces entre un disco y tres discos y de seis veces entre un disco y cinco discos.

En el caso de 250 Hz, la pendiente de la matriz de tres discos fue 2,37 mayor que la de un disco y la pendiente de la matriz de cinco discos fue 3,6 mayor que la de un disco. Estas observaciones ocurrieron en ambos materiales sin cambios significativos.

Se examinó la influencia de la resistencia externa en el voltaje versus varias frecuencias de carga para la matriz de cinco discos y una magnitud de carga de 10 N. La **Figura 71** muestra el voltaje generado usando una resistencia de carga externa de 56, 130 y 323 kΩ. Se observó una tendencia similar para ambos materiales (**Figura 71 a y b**), sin embargo, para los valores más bajos de carga resistiva el material sin aditivos (BNT-5BT) presenta mayor generación a medida que aumenta la frecuencia, en comparación con el BNT-5BT-2Zr_{sust}.

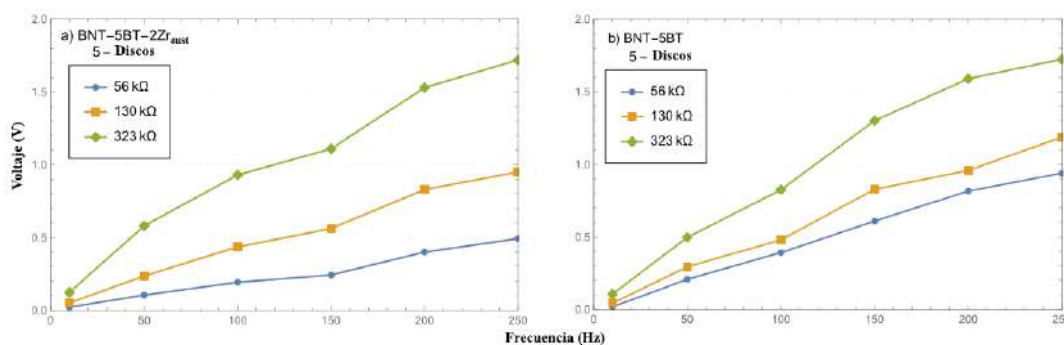


Figura 71. Voltaje de salida versus frecuencia de carga para $R = 56, 130$ y $323 \text{ k}\Omega$, a) BNT-5BT-2Zr y b) BNT-5BT, para una magnitud de carga de 10 N.

5.2.2.1. Identificación de la constante piezoeléctrica efectiva d_{33}

La ecuación que describe el comportamiento del circuito de una pila, compuesta por N discos conectados en paralelo a una carga resistiva (R), se expresa a través de la siguiente manera:

$$\sum_{i=1}^N \frac{d}{dt} \left(\int_{A_i} \mathbf{D} \cdot \mathbf{n} dA_i \right) = \frac{v(t)}{R}$$

Ecuación 17

donde $v(t)$ es el voltaje generado por la pila piezoeléctrica, \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \mathbf{n} es el vector de superficie normal de los electrodos con área A_i del i -ésimo disco. A su vez, el desplazamiento eléctrico está relacionado con el campo eléctrico E_j y el tensor de tensión T_{jk} por la ecuación constitutiva piezoeléctrica

$$D_i = d_{ijk} T_{jk} + \varepsilon_{ij}^T E_j$$

Ecuación 18

donde d_{ijk} representa el tensor de las constantes de deformación piezoeléctricas y ε_{ij}^T es el tensor de las constantes de permitividad a tensión constante. Dado que la frecuencia natural de la pila en la dirección axial está muy lejos de la frecuencia de excitación, en este modelo, no se considera la ecuación mecánica para analizar la dinámica del sistema electromecánico [142]. A continuación, se obtiene la ecuación electromecánica gobernante para la pila piezoeléctrica sometida a una excitación dinámica uniaxial, considerando la tensión sobre el espesor (h) de cada disco piezoeléctrico $T = p(t)$ y el campo eléctrico $E = -v/h$,

$$C_p^{eq} \dot{v}(t) + \frac{v(t)}{R} = d_{33}^{eff} \dot{F}(t)$$

Ecuación 19

donde $F(t) = Ap(t)$ es la carga dinámica, el punto implica una diferenciación con respecto al tiempo, A es la sección transversal de la pila, C_p^{eq} y d_{33}^{eff} son la capacitancia equivalente y la constante piezoeléctrica efectiva, respectivamente. Para lograr la respuesta de frecuencia electromecánica de la pila, la carga dinámica fue armónica con $p(t) = p_0 \cdot e^{j\omega t}$ (donde p_0 es la amplitud de carga) siendo ω la frecuencia de carga. Se supone que la respuesta de voltaje en estado estacionario es $v(t) = V \cdot e^{j\omega t}$ y luego resolviendo la **Ecuación 19** el voltaje complejo V puede ser expresado como:

$$V = \frac{j\omega Ad_{33}^{eff} p_0}{j\omega C_p^{eq} + 1/R}$$

Ecuación 20

Finalmente, la potencia de salida de la pila se calcula a través de

$$P = \frac{|V|^2}{R} = \frac{(\omega Ad_{33}^{eff} p_0)^2 R}{(\omega C_p^{eq} R)^2 + 1}$$

Ecuación 21

Se obtuvieron valores de potencia similares para ambos materiales, por lo que, en este caso, el análisis se concentra en el material con aditivo BNT-5BT-2Zr. La **Figura 72** muestra la potencia generada frente a la resistencia a la carga para una muestra de cinco discos fabricados con BNT-5BT-2Zr, considerando dos valores de magnitud de carga de 2,5 y 5 N (líneas punteadas). Utilizando el teorema de máxima transferencia de potencia que se produce cuando la impedancia eléctrica externa coincide con la impedancia interna de la pila, se obtiene la siguiente expresión:

$$P_{\max} = P|_{R=R^*} = \frac{\omega (Ad_{33}^{eff} p_0)^2}{2C_p^{eq}}$$

Ecuación 22

donde R^* es la carga eléctrica óptima. A partir de la última expresión, es posible calcular el coeficiente electromecánico efectivo d_{33}^{eff} utilizando el valor de potencia máxima registrado experimentalmente (ver **Figura 72**). De esta manera, utilizando la **Ecuación 22**, los valores obtenidos son $d_{33}^{eff} = 588$ and 625 pC/N, para una magnitud de carga de 2,5 y 5 N, respectivamente. Para relacionar estos valores con los hallados previamente en las mediciones de los coeficientes piezoeléctricos de los discos individuales, es necesario aplicar una expresión como la que presenta Xu *y col.* [143].

$$d_{33}^{eff} = cnd_{33}$$

Ecuación 23

donde c es una constante entre 0 y 1 y n es el número de capas piezoeléctricas. Usando la **Ecuación 24** y asumiendo $c = 0.95$ (un valor típico) se obtiene un valor promedio de $d_{33} = 128$ pC/N que difiere en menos de un 5% del valor encontrado experimentalmente $d_{33}^{eff} = 135$ pC/N

Las mediciones experimentales de la potencia generada se compararon con las soluciones analíticas calculadas utilizando la **Ecuación 21**. Para la excitación armónica a 250 Hz, las comparaciones se muestran en la **Figura 72** como la potencia de salida por volumen de pila, es decir, la densidad de potencia generada. Luego, sustituyendo estos valores en la expresión de potencia (**Ecuación 21**), la potencia versus la resistencia eléctrica se grafica en la **Figura 72** (líneas continuas), donde se observó un buen ajuste entre los resultados experimentales y analíticos.

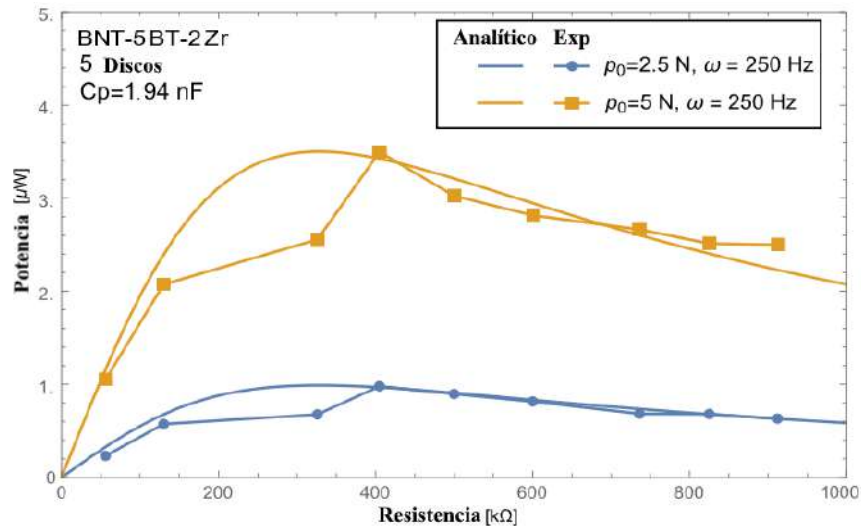


Figura 72. Potencia de salida versus resistencia de carga eléctrica bajo excitación armónica a 250 Hz para 5 discos de BNT-5BT-2Zr, considerando dos magnitudes de carga de 2.5 y 5 N.

5.2.2.2. Conclusiones parciales

Se realizó un ensayo específico de compresión uniaxial a diferentes frecuencias para los discos cerámicos de composición $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3-0,05\text{BaTiO}_3$ y $0,95\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-0,05\text{BaTi}_{1-x}\text{O}_3-x\text{ZrO}_2$ ($x = 2,0 \%$ mol). En este estudio, se exploró el uso potencial de pilas piezoeléctricas multicapa sin plomo como fuente de generación de voltaje para la recolección de energía

Se realizaron varias pruebas electromecánicas utilizando muestras piezoeléctricas configuradas en pilas multicapa compuestas por 1, 3 y 5 discos, tanto para BNT-5BT puro como con Zr. Estas pruebas revelaron que, cuando se someten a una magnitud de fuerza sinusoidal variable, frecuencia y carga eléctrica, las pilas piezoeléctricas multicapa podrían generar hasta 1,5 voltios (pico) en condiciones de 250 Hz, carga de 10 N y una configuración de circuito abierto (CA), en el escenario en el que la pila consta de 5 discos. Además, las pruebas demostraron un aumento en la generación con mayor carga, frecuencia, carga eléctrica y número de discos. Empleando un simple modelo matemático, se calculó una constante piezoeléctrica efectiva d_{33}^{eff} . Este

valor permitió la generación de distintas curvas de potencia en función de la carga eléctrica para dos cargas mecánicas diferentes. Se encontró que las curvas teóricas se alinean con los resultados experimentales, lo que confirma su concordancia. La comparación entre la constante piezoeléctrica efectiva d_{33}^{eff} calculada a través del modelo y aquel obtenido utilizando un medidor de d_{33} mostró una concordancia razonable.

CAPÍTULO 6:

CONCLUSIONES GENERALES

A través de este trabajo de tesis, se analizó el efecto de la adición de diferentes aditivos sobre el sistema piezoeléctrico **BNT-5BT** sobre sus propiedades estructurales, microestructurales, dieléctricas y ferroeléctricas y a la capacidad de generación y acumulación de energía. Además, se determinaron las condiciones de procesamiento del sistema **BZT-5BCT** y de la solución sólida **BNT-5BT-BZT-5BCT** que conjuga los dos sistemas piezoeléctricos estudiados. Los cerámicos de los diferentes sistemas se obtuvieron por el método de reacción en estado sólido con la activación mecanoquímica de los reactivos. En el caso de los sistemas para generación de energía, los ensayos experimentales se complementaron con estudios de simulación numérica en colaboración con investigadores de la Universidad Tecnológica Nacional FRBB, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

Se estudió la influencia de incorporarle tres posibles aditivos (**CuO**, **Nb₂O₅** y **ZrO₂**) a la solución sólida **BNT-5BT** y el comportamiento de la solución compuesta **BNT-5BT-BZT-5BCT** al variar la proporción entre ambos sistemas. Los aditivos y el sistema **BZT-5BCT** modificaron tanto las propiedades estructurales, debido a cambios en la estabilización de las fases presentes, como las propiedades microestructurales debido a variaciones en los mecanismos de crecimiento de grano durante el proceso de sinterizado. Los cambios estructurales y microestructurales resultaron en modificaciones en las propiedades dieléctricas (temperaturas de transición T_{F-R} y T_{max}) y en las características ferroeléctricas de los materiales sinterizados que hacen a las distintas composiciones estudiadas apropiadas para distintas aplicaciones tecnológicas. Por un lado, los materiales que registraron altos valores de coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) y coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) resultaron más atractivos para las aplicaciones en generación de energía (sistemas **BNT-5BT** con la adición de **ZrO₂** o **CuO**), mientras que en el caso de las cerámicas que mostraron un comportamiento más relaxor con bajos valores de polarización remanente y campo coercitivo mostraron un mejor desempeño para almacenamiento de energía (sistemas **BNT-5BT** con la adición de **Nb₂O₅** y solución compuesta **BNT-5BT-BZT-5BCT**).

El agregado del contenido de **Nb₂O₅** a la solución sólida **BNT-5BT** ha resultado en una disminución del tamaño medio de grano, lo cual ha promovido la reducción del tamaño de dominio e inducido la generación

de NRP. Esta estabilización de las NRP, junto con la modificación cristalográfica, ha contribuido significativamente a mejorar el rendimiento de **almacenamiento de energía** del material. Se ha logrado alcanzar una densidad energética (W_{rec}) de aproximadamente $0,5 \text{ J/cm}^3$ ($\eta = 42 \%$) a temperatura ambiente respecto del sistema sin dopar con $W_{rec} \sim 0,08 \text{ J/cm}^3$ y una eficiencia de $\eta = 5 \%$ (analizados ambos a temperatura ambiente y con un campo eléctrico de 90 kV/cm).

Se demostró la eficacia de dos métodos alternativos para la síntesis, el método indirecto y el método directo, del sistema **BNT-5BT-x(BZT-5BCT)**. Ambos métodos son efectivos para producir materiales con estructuras tipo perovskita. El análisis estructural, microestructural, dieléctrico y piezoeléctrico ha revelado que el método directo presenta una mayor eficiencia de **almacenamiento de energía** ($W_{rec} = 0,42 \text{ J/cm}^3$, $\eta = 43,7\%$) en comparación con el método indirecto ($W_{rec} = 0,40 \text{ J/cm}^3$, $\eta = 38,0\%$). Esta mayor eficiencia energética alcanzada con el método directo se atribuye a una mejor distribución de los elementos en la red cristalina, favoreciendo la formación de una estructura relaxora. Estos resultados sugieren que el método directo no sólo posee un mayor potencial para optimizar las propiedades de acumulación de energía, sino que también potencia su posible aplicación debido a la facilidad de realizar una única etapa de activación mecanoquímica de los reactivos y tratamiento de calcinación de todo el sistema completo.

El **CuO** introdujo una mejora en la sinterabilidad y la densidad del sistema base reduciendo la temperatura de sinterización en 100°C (de 1150 a 1050°C) y aumentando la densidad de $5,67\text{g/cm}^3$ a $5,83\text{g/cm}^3$ para la composición $x=1 \%$ mol. Además, para esta composición se logró el coeficiente piezoeléctrico más alto (d_{33}). La adición excesiva de CuO se acompañó de un notable crecimiento de grano debido a la formación de fase líquida durante el proceso de sinterización. La conjugación de las propiedades microestructurales y estructurales (efectos extrínsecos e intrínsecos) permitió un aumento en el coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) alcanzando un valor máximo de $10,19 \cdot 10^{-3} \text{ Vm/N}$ para la composición 1% mol. Estas propiedades propician su aplicación para la **generación de energía**.

Se ha demostrado que la adición de **ZrO₂** en el sistema BNT-5BT, tanto en exceso (BNT-5BT-xZr_{exc}) como por sustitución (BNT-5BT-xZr_{sust}), tiene un impacto significativo en las propiedades estructurales y eléctricas de las cerámicas, con implicaciones positivas sobre su capacidad de **generación de energía** a comparación al sistema BNT-5BT. En el caso de la composición BNT-5BT-xZr_{exc}, el coeficiente piezoeléctrico de tensión (g_{33}) no muestra una tendencia clara en función de la concentración de Zr, aunque el valor más alto registrado fue

para la composición BNT-5BT-2Zr_{exc} con una magnitud de $10,38 \cdot 10^{-3}$ Vm/N. Por otro lado, en el sistema BNT-5BT-xZr_{sust}, el coeficiente piezoeléctrico de tensión aumenta hasta un máximo de $10,54 \cdot 10^{-3}$ Vm/N para la concentración $x = 2$ %mol y luego disminuye a concentraciones más altas, incluso cayendo por debajo del sistema sin dopar.

El estudio de la capacidad de **generación de energía** piezoeléctrica en el sistema BNT-5BT con diferentes dopajes ha llevado a la formulación de una nueva composición codopada con Zr y Cu, denominada BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu. Esta composición ha mostrado ser efectiva en mejorar las propiedades piezoeléctricas, destacándose por un coeficiente piezoeléctrico de tensión g_{33} ($10,71 \cdot 10^{-3}$ Vm/N) superior a los sistemas dopados únicamente con CuO ($10,19 \cdot 10^{-3}$ Vm/N) o ZrO₂ ($10,54 \cdot 10^{-3}$ Vm/N) y al sistema sin dopar. Aunque no presenta el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) más alto, la menor permitividad del sistema codopado ha permitido una mejora significativa del coeficiente piezoeléctrico de tensión.

Esta composición, formulada a partir de las composiciones con mejores propiedades de generación obtenidas en los sistemas dopados individualmente con CuO y ZrO₂, muestra resultados prometedores en términos de propiedades estructurales, dieléctricas y piezoeléctricas. La disminución de la permitividad en el sistema codopado, combinado con un coeficiente piezoeléctrico razonablemente alto permitió alcanzar el mayor valor de g_{33} ($10,71 \cdot 10^{-3}$ Vm/N) en comparación con los demás sistemas dopados. Además, el codopaje permite obtener buenas propiedades a una temperatura de sinterización de 1050°C, 100 °C menor que la del sistema sin dopar, lo que mejora la eficiencia del proceso de fabricación. Estas características, junto con la combinación de propiedades dieléctricas y piezoeléctricas, demuestran la efectividad del codopaje para mejorar materiales piezoeléctricos libres de plomo.

Para realizar el análisis de la **geometría (disco y placa)** se propuso una viga en voladizo para evaluar el rendimiento de la generación de energía piezoeléctrica (GEP). La influencia morfológica en la generación de voltaje fue estudiada experimental y numéricamente por el Método de Elementos Finitos (MEF). Se simularon varios casos de cerámica piezoeléctrica en forma de placa y disco bajo una restricción de volumen constante. Los resultados mostraron una gran influencia de la morfología en la respuesta electromecánica del sistema. La muestra experimental con morfología de placa presentó mayor generación de voltaje en comparación con el disco bajo las mismas condiciones de excitación.

Se estudió el uso potencial de apilamientos de discos piezocerámicos como fuente de generación de voltaje para **generación de energía** en base al sistema BNT-5BT-2Zr_{sust} y su comparación con el sistema sin dopar BNT-5BT. Los resultados indican que el dopaje con Zr mejora los parámetros constitutivos piezoeléctricos d_{33} y g_{33} . En particular, las muestras con $x = 2,0$ %mol exhiben los parámetros piezoeléctricos más altos. Se realizaron varias pruebas electromecánicas utilizando muestras piezoeléctricas configuradas en pilas multicapa compuestas por 1, 3 y 5 discos, tanto para BNT-5BT y BNT-5BT-2Zr_{sust}. Estas pruebas revelaron que, cuando se someten a una magnitud de fuerza sinusoidal variable, frecuencia y carga eléctrica, las pilas piezoeléctricas multicapa conformadas por 5 discos podrían generar hasta 1,5 voltios (pico) en condiciones de 250 Hz, carga de 10 N y una configuración de circuito abierto (CA). Además, las pruebas demostraron un aumento en la generación con mayor carga, frecuencia, carga eléctrica y número de discos. Empleando un simple modelo matemático, se calculó una constante piezoeléctrica efectiva d_{33}^{eff} . Este valor nos permite la generación de distintas curvas de potencia en función de la carga eléctrica para dos cargas mecánicas diferentes. Se encontró que las curvas teóricas se alinean con los resultados experimentales, lo que confirma su concordancia. La comparación entre la constante piezoeléctrica efectiva d_{33}^{eff} calculada a través del modelo y aquel obtenido utilizando un medidor de d_{33} mostró una concordancia razonable.

A partir de los resultados alcanzados en este trabajo se plantea como trabajo futuro:

- I. Analizar el efecto de la adición de Nb₂O₅ sobre la capacidad de acumulación de energía del sistema BNT-5BT-BZT-5BCT. Mediante la incorporación de este aditivo se espera obtener una mejora en las propiedades de almacenamiento de este ferroeléctrico, debido a la conjunción de dos estrategias (incorporación de Nb₂O₅ al sistema BNT-5BT y formación de la solución sólida BNT-5BT-BZT-5BCT mediante el método directo), que individualmente mostraron las mejores eficiencias para la acumulación de energía.
- II. Complementar el análisis del coeficiente piezoeléctrico de tensión correspondiente al sistema BNT-5BT-2Zr_{sust}1Cu con los ensayos específicos de compresión uniaxial a diferentes frecuencias.
- III. Evaluar la presencia de fase ortorrómbica en el BFM perteneciente al sistema BZT-5BCT, a través de la técnica de cuantificación Rietveld, considerando que en el trabajo actual sólo se pudieron detectar

mediante difracción de rayos X y espectroscopía Raman las estructuras romboédricas y tetragonal. Este estudio también permitirá discernir las fases estabilizadas en la solución sólida BNT-5BT-BZT-5BCT.

- IV.** Desarrollar materiales compuestos basados en cerámicos libres de plomo correspondientes a la composición $0,5\text{Ba}(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3-0,5(\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{TiO}_3$ (BZCT) y un polímero termoestable y flexible (polidimetilsiloxano, PDMS) para ser empleados en aplicaciones de recolección de energía.

Referencias

- [1] C.C. Jin, F.F. Wang, L.L. Wei, J. Tang, Y. Li, Q.R. Yao, C.Y. Tian, W.Z. Shi, Influence of B-site complex-ion substitution on the structure and electrical properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based lead-free solid solutions, *Journal of Alloys and Compounds* 585 (2014) 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.152>.
- [2] W.-S. Kang, J.-H. Koh, $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics for energy-harvesting applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2057–2064. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.036>.
- [3] EU-Directive 2002/95/EC: “Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS),” *Official Journal of the European Union* 46 (L37), 19, (2003).
- [4] T.R. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *J. Electroceram.* 19 (2007) 113–126. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9047-0>.
- [5] W.-S. Kang, S.-K. Lee, J.-H. Koh, AC conductivity and dielectric properties of $(\text{Bi},\text{Na})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead free ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6925–6932. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.147>.
- [6] R. Dittmer, K.G. Webber, E. Aulbach, W. Jo, X. Tan, J. Rödel, Electric-field-induced polarization and strain in $0.94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ under uniaxial stress, *Acta Materialia* 61 (2013) 1350–1358. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.012>.
- [7] M. Cernea, L. Trupina, C. Dragoi, B.S. Vasile, R. Trusca, Structural and piezoelectric characteristics of BNT–BT0.05 thin films processed by sol–gel technique, *Journal of Alloys and Compounds* 515 (2012) 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.129>.
- [8] T. Takenaka, K. Sakata, Dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties of $(\text{BiNa})_{1/2}\text{TiO}_3$ -based ceramics, *Ferroelectrics* 95 (1989) 153–156. <https://doi.org/10.1080/00150198908245194>.
- [9] C. Ma, X. Tan, E. Dul’kin, M. Roth, Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Journal of Applied Physics* 108 (2010) 104105. <https://doi.org/10.1063/1.3514093>.
- [10] C. Ma, X. Tan, Phase diagram of unpoled lead-free – ceramics, *Solid State Commun.* 150 (2010) 1497–1500. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.06.006>.
- [11] M. Acosta, N. Novak, G.A. Rossetti, J. Rödel, Mechanisms of electromechanical response in $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 142906. <https://doi.org/10.1063/1.4932654>.
- [12] X.-Y. Tong, M.-W. Song, J.-J. Zhou, K. Wang, C.-L. Guan, H. Liu, J.-Z. Fang, Enhanced energy storage properties in Nb-modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ lead-free electroceramics, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 5780–5790. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00876-2>.
- [13] F. Blaabjerg, H. Wang, P. Davari, X. Qu, F. Zare, Energy Saving and Efficient Energy Use By Power Electronic Systems, in: N. Bizon, N. Mahdavi Tabatabaei, F. Blaabjerg, E. Kurt (Eds.), *Energy Harvesting and Energy Efficiency*, Springer International Publishing, Cham, 2017: pp. 1–14. https://doi.org/10.1007/978-3-319-49875-1_1.
- [14] Y.B. Jeon, R. Sood, J.-h. Jeong, S.-G. Kim, MEMS power generator with transverse mode thin film PZT, *Sensors and Actuators A: Physical* 122 (2005) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.12.032>.
- [15] G. Poulin, E. Sarraute, F. Costa, Generation of electrical energy for portable devices, *Sensors and Actuators A: Physical* 116 (2004) 461–471. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2004.05.013>.
- [16] J. Wu, *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials*, Springer Singapore, Singapore, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-8998-5>.
- [17] *Advanced Piezoelectric Materials*, Elsevier, 2017.
- [18] K.T.P. Seifert, *Lead-Free Piezoelectric Ceramics*, 2010.
- [19] C.K. Kwan, *Dielectric Phenomena in Solids, with emphasis on physical concepts of electronic processes*, Kwan Chi Kao, Elsevier Academic Press, California, USA 2004, Elsevier Academic, California, USA, 2004.
- [20] *Microestructura y textura Su control y efecto sobre las propiedades Ferro-Piezoelectricas de Cerámicas con estructura perovskita laminar y composición $(\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)_x$* , Universidad Autónoma de Madrid, 2003.
- [21] L. Jin, F. Li, S. Zhang, Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 1–27. <https://doi.org/10.1111/jace.12773>.
- [22] J. Ricote, *Relaciones microestructura-mpropiedades merropiezoelectricas en cerámicas de titanato de plomo modificado*, (1994).

- [23] C.W. Ahn, C.-H. Hong, B.-Y. Choi, H.-P. Kim, H.-S. Han, Y. Hwang, W. Jo, K. Wang, J.-F. Li, J.-S. Lee, others, A brief review on relaxor ferroelectrics and selected issues in lead-free relaxors, *Journal of the Korean Physical Society* 68 (2016) 1481–1494. <https://doi.org/10.3938/jkps.68.1481>.
- [24] W. Kleemann, The relaxor enigma — charge disorder and random fields in ferroelectrics, *J Mater Sci* 41 (2006) 129–136. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5954-0>.
- [25] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, M. Wuttig, Deviation from Curie-Weiss behavior in relaxor ferroelectrics, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8003–8006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.8003>.
- [26] D. Viehland, M. Wuttig, L.E. Cross, The glassy behavior of relaxor ferroelectrics, *Ferroelectrics* 120 (1991) 71–77. <https://doi.org/10.1080/00150199108216802>.
- [27] W. Li, D. Su, J. Zhu, Y. Wang, Mechanical and dielectric relaxation in neodymium-modified bismuth titanate ceramics, *Solid State Communications* 131 (2004) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.05.008>.
- [28] É. Bévilion, G. Geneste, Unstable polar mode and minimum of the dielectric constant in cubic BaSnO₃ under hydrostatic pressure, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 214106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214106>.
- [29] K. Miura, M. Azuma, H. Funakubo, Electronic and Structural Properties of ABO₃: Role of the B-O Coulomb Repulsions for Ferroelectricity, *Materials* 4 (2011) 260–273. <https://doi.org/10.3390/ma4010260>.
- [30] A. Deng, J. Wu, Enhanced strain and electrostrictive properties in lead-free BNT-based ceramics via rare earth doping, *Journal of Materiomics* 8 (2022) 401–407. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.08.002>.
- [31] X. Ma, L. Xue, L. Wan, S. Yin, Q. Zhou, Y. Yan, Synthesis, sintering, and characterization of BNT perovskite powders prepared by the solution combustion method, *Ceramics International* 39 (2013) 8147–8152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.088>.
- [32] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties and high tunability of Ba(Ti_{0.7}Zr_{0.3})O₃ ceramics under dc electric field, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 1285–1287. <https://doi.org/10.1063/1.1498496>.
- [33] X.G. Tang, H.L.W. Chan, A.L. Ding, Structural, dielectric and optical properties of Ba(Ti, Zr)O₃ thin films prepared by chemical solution deposition, *Thin Solid Films* 460 (2004) 227–231. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.071>.
- [34] U. Weber, G. Greuel, U. Boettger, S. Weber, D. Hennings, R. Waser, Dielectric Properties of Ba(Zr,Ti)O₃-Based Ferroelectrics for Capacitor Applications, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 759–766. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00738.x>.
- [35] B.L. Cheng, C. Wang, S.Y. Wang, H.B. Lu, Y.L. Zhou, Z.H. Chen, G.Z. Yang, Dielectric properties of (Ba_{0.8}Sr_{0.2})(Zr_xTi_{1-x})O₃ thin films grown by pulsed-laser deposition, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2295–2298. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.049>.
- [36] D. Hennings, A. Schnell, G. Simon, Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 65 (1982) 539–544. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x>.
- [37] P. Hansen, D. Hennings, H. Schreinemacher, Dielectric Properties of Acceptor-Doped □Ba,Ca□□Ti,Zr□O₃ Ceramics, (n.d.).
- [38] Z. Yu, C. Ang, R. Guo, A.S. Bhalla, Dielectric properties of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ solid solutions, *Materials Letters* 61 (2007) 326–329. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.04.098>.
- [39] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Structure-Property Phase Diagram of BaZr_xTi_{1-x}O₃ System, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008) 1769–1780. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02442.x>.
- [40] M. Banerjee, S. Mukherjee, S. Maitra, Synthesis and characterization of nickel oxide doped barium strontium titanate ceramics, *Cerâmica* 58 (2012) 99–104. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132012000100016>.
- [41] F. De Flaviis, N.G. Alexopoulos, O.M. Stafsudd, Planar microwave integrated phase-shifter design with high purity ferroelectric material, *IEEE Trans. Microwave Theory Techn.* 45 (1997) 963–969. <https://doi.org/10.1109/22.588610>.
- [42] R.C. Pullar, Y. Zhang, L. Chen, S. Yang, J.R.G. Evans, A.N. Salak, D.A. Kiselev, A.L. Kholkin, V.M. Ferreira, N.McN. Alford, Dielectric measurements on a novel Ba_{1-x}Ca_xTiO₃ (BCT) bulk ceramic combinatorial library, *J Electroceram* 22 (2009) 245–251. <https://doi.org/10.1007/s10832-008-9430-5>.

- [43] C.-X. Li, B. Yang, S.-T. Zhang, R. Zhang, W.-W. Cao, Effects of sintering temperature and poling conditions on the electrical properties of $\text{Ba}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}\text{TiO}_3$ diphasic piezoelectric ceramics, *Ceramics International* 39 (2013) 2967–2973. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.073>.
- [44] X. Wang, H. Yamada, C.-N. Xu, Large electrostriction near the solubility limit in BaTiO_3 – CaTiO_3 ceramics, *Applied Physics Letters* 86 (2005) 022905. <https://doi.org/10.1063/1.1850598>.
- [45] S. Jayanthi, T.R.N. Kutty, Extended phase homogeneity and electrical properties of barium calcium titanate prepared by the wet chemical methods, *Materials Science and Engineering: B* 110 (2004) 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.03.008>.
- [46] D.-S. Kang, M.-S. Han, S.-G. Lee, S.-H. Song, Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 515–518. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00085-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00085-7).
- [47] M.R. Panigrahi, S. Panigrahi, Structural analysis of 100% relative intense peak of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ceramics by X-ray powder diffraction method, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 1787–1791. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.01.040>.
- [48] K. Kumar, N. Sinha, S. Bhandari, B. Kumar, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of Ta-doped $0.50(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $0.50(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics, *Ceramics International* 41 (2015) 10237–10242. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.134>.
- [49] M. Vögler, J.E. Daniels, K.G. Webber, J. Rödel, Absence of toughening behavior in $0.94(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ – 0.06BaTiO_3 relaxor ceramic, *Scripta Materialia* 136 (2017) 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.04.023>.
- [50] T. Takenaka, K. Maruyama, K. Sakata, $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 2236–2239. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.2236>.
- [51] W. Liu, X. Ren, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics, *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 257602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.257602>.
- [52] D. Xue, Y. Zhou, H. Bao, C. Zhou, J. Gao, X. Ren, Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – $50(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ Pb-free ceramic at the morphotropic phase boundary, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 054110. <https://doi.org/10.1063/1.3549173>.
- [53] A. Piorra, A. Petraru, H. Kohlstedt, M. Wuttig, E. Quandt, Piezoelectric properties of $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ – $0.5[\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3]$ ferroelectric lead-free laser deposited thin films, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 104101. <https://doi.org/10.1063/1.3572056>.
- [54] H. Bao, C. Zhou, D. Xue, J. Gao, X. Ren, A modified lead-free piezoelectric BZT–xBCT system with higher T_c , *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 465401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/46/465401>.
- [55] J. Gao, L. Zhang, D. Xue, T. Kimoto, M. Song, L. Zhong, X. Ren, Symmetry determination on Pb-free piezoceramic $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ using convergent beam electron diffraction method, *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 054108. <https://doi.org/10.1063/1.4864130>.
- [56] D.S. Keeble, F. Benabdallah, P.A. Thomas, M. Maglione, J. Kreisel, Revised structural phase diagram of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ – $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 092903. <https://doi.org/10.1063/1.4793400>.
- [57] J. Gao, D. Xue, Y. Wang, D. Wang, L. Zhang, H. Wu, S. Guo, H. Bao, C. Zhou, W. Liu, S. Hou, G. Xiao, X. Ren, Microstructure basis for strong piezoelectricity in Pb-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics, *Applied Physics Letters* 99 (2011) 092901. <https://doi.org/10.1063/1.3629784>.
- [58] A. Bjørnetun Haugen, J.S. Forrester, D. Damjanovic, B. Li, K.J. Bowman, J.L. Jones, Structure and phase transitions in $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ – $0.5(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$ from -100 °C to 150 °C, *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 014103. <https://doi.org/10.1063/1.4772741>.
- [59] R. Theissmann, L.A. Schmitt, J. Kling, R. Schierholz, K.A. Schönau, H. Fuess, M. Knapp, H. Kungl, M.J. Hoffmann, Nanodomains in morphotropic lead zirconate titanate ceramics: On the origin of the strong piezoelectric effect, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 024111. <https://doi.org/10.1063/1.2753569>.
- [60] M. Prauzek, J. Konecny, M. Borova, K. Janosova, J. Hlavica, P. Musilek, Energy Harvesting Sources, Storage Devices and System Topologies for Environmental Wireless Sensor Networks: A Review, *Sensors* 18 (2018). <https://doi.org/10.3390/s18082446>.
- [61] N. Sezer, M. Koç, A comprehensive review on the state-of-the-art of piezoelectric energy harvesting, *Nano Energy* 80 (2021) 105567. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105567>.

- [62] H. Liu, J. Zhong, C. Lee, S.-W. Lee, L. Lin, A comprehensive review on piezoelectric energy harvesting technology: Materials, mechanisms, and applications, *Applied Physics Reviews* 5 (2018) 041306. <https://doi.org/10.1063/1.5074184>.
- [63] X. Hao, A review on the dielectric materials for high energy-storage application, *J. Adv. Dielect.* 03 (2013) 1330001. <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016>.
- [64] A.R. Jayakrishnan, J.P.B. Silva, K. Kamakshi, D. Dastan, V. Annapureddy, M. Pereira, K.C. Sekhar, Are lead-free relaxor ferroelectric materials the most promising candidates for energy storage capacitors?, *Progress in Materials Science* 132 (2023) 101046. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101046>.
- [65] H. Wang, H. Yuan, X. Li, F. Zeng, K. Wu, Q. Zheng, G. Fan, D. Lin, Enhanced energy density and discharged efficiency of lead-free relaxor $(1-x)[(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_{3-x}\text{KNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$ ceramic capacitors, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124879. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124879>.
- [66] Z. Liu, T. Lu, J. Ye, G. Wang, X. Dong, R. Withers, Y. Liu, Antiferroelectrics for Energy Storage Applications: a Review, *Adv. Mater. Technol.* 3 (2018) 1800111. <https://doi.org/10.1002/admt.201800111>.
- [67] Q. Li, J. Wang, Y. Ma, L. Ma, G. Dong, H. Fan, Enhanced energy-storage performance and dielectric characterization of $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ modified by CaZrO_3 , *Journal of Alloys and Compounds* 663 (2016) 701–707. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.194>.
- [68] A. Prado, L. Ramajo, J. Camargo, A. del Campo, P. Öchsner, F. Rubio-Marcos, M. Castro, Stabilization of the morphotropic phase boundary in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics through two alternative synthesis pathways, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 30 (2019) 18405–18412. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02194-z>.
- [69] S. Zhu, L. Cao, Z. Xiong, C. Lu, Z. Gao, Enhanced piezoelectric properties of 3-1 type porous $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3$ ferroelectric ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2251–2255. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.033>.
- [70] D. Rout, K.-S. Moon, V.S. Rao, S.-J.L. Kang, Study of the morphotropic phase boundary in the lead-free $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ system by Raman spectroscopy, *J. Ceram. Soc. Japan* 117 (2009) 797–800. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.797>.
- [71] B. Wylie-van Eerd, D. Damjanovic, N. Klein, N. Setter, J. Trodahl, Structural complexity of $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ as revealed by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 104112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.104112>.
- [72] M. Zannen, A. Lahmar, M. Dietze, H. Khemakhem, A. Kabadou, M. Es-Souni, Structural, optical, and electrical properties of Nd-doped $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 829–833. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.076>.
- [73] K.N. Singh, V. Sao, P. Tamrakar, S. Soni, V.K. Dubey, P.K. Bajpai, Structural and Raman Spectroscopic Study of Antimony Doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ Electroceramic, *MSCE* 03 (2015) 43–49. <https://doi.org/10.4236/msce.2015.38007>.
- [74] S. Prasertpalichat, T. Siritanon, N. Nuntawong, D.P. Cann, Structural characterization of A-site nonstoichiometric $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *J Mater Sci* 54 (2019) 1162–1170. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2939-3>.
- [75] J. Kreisel, A.M. Glazer, G. Jones, P.A. Thomas, L. Abello, G. Lucazeau, An x-ray diffraction and Raman spectroscopy investigation of A-site substituted perovskite compounds: the $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) solid solution, (n.d.).
- [76] M.A.-A. Mamun, A. Haque, A. Pelton, B. Paul, K. Ghosh, Fabrication and ferromagnetic resonance study of BZT-BCT/LSMO heterostructure films on LAO and Pt, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 478 (2019) 132–139. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.098>.
- [77] V.R. E., A. Mahajan, M.P.F. Graça, S.K. Mendiratta, J.M. Monteiro, M.A. Valente, Structure and ferroelectric studies of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 4395–4401. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.108>.
- [78] J.P.B. Silva, E.C. Queirós, P.B. Tavares, K.C. Sekhar, K. Kamakshi, J.A. Moreira, A. Almeida, M. Pereira, M.J.M. Gomes, Ferroelectric phase transitions studies in $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics, *J Electroceram* 35 (2015) 135–140. <https://doi.org/10.1007/s10832-015-0005-y>.
- [79] X. Deng, X. Wang, H. Wen, A. Kang, Z. Gui, L. Li, Phase Transitions in Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 1059–1064. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00836.x>.

- [80] M.B. Abdessalem, S. Aydi, A. Aydi, N. Abdelmoula, Z. Sassi, H. Khemakhem, Polymorphic phase transition and morphotropic phase boundary in $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_3$ ceramics, *Appl. Phys. A* 123 (2017) 583. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1196-7>.
- [81] T. Noma, S. Wada, M. Yano, T. Suzuki, Analysis of lattice vibration in fine particles of barium titanate single crystal including the lattice hydroxyl group, *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 5223–5233. <https://doi.org/10.1063/1.363508>.
- [82] V. Buscaglia, M.T. Buscaglia, M. Viviani, L. Mitoseriu, P. Nanni, V. Trefiletti, P. Piaggio, I. Gregora, T. Ostapchuk, J. Pokorný, J. Petzelt, Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2889–2898. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.005>.
- [83] P. Mishra, Sonia, P. Kumar, Enhanced dielectric and piezoelectric properties of BZT–BCT system near MPB, *Ceramics International* 40 (2014) 14149–14157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.001>.
- [84] L. Zhang, M. Zhang, L. Wang, C. Zhou, Z. Zhang, Y. Yao, L. Zhang, D. Xue, X. Lou, X. Ren, Phase transitions and the piezoelectricity around morphotropic phase boundary in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ lead-free solid solution, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 162908. <https://doi.org/10.1063/1.4899125>.
- [85] D.-J. Shin, J. Kim, J.-H. Koh, Piezoelectric properties of $(1-x)\text{BZT}-x\text{BCT}$ system for energy harvesting applications, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 4395–4403. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.022>.
- [86] S. Sahoo, T. Badapanda, D. Kumar, S.K. Rout, J. Ray, S.N. Tripathy, Exploration of structural, relaxor behavior and energy storage performance of $\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{1/3})\text{O}_3$ modified BaTiO_3 , *Journal of Molecular Structure* 1308 (2024) 138006. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138006>.
- [87] W. Jo, J.-B. Ollagnier, J.-L. Park, E.-M. Anton, O.-J. Kwon, C. Park, H.-H. Seo, J.-S. Lee, E. Erdem, R.-A. Eichel, J. Rödel, CuO as a sintering additive for $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2107–2117. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.008>.
- [88] Z.-H. Zhao, R.-F. Ge, Y. Dai, Large electro-strain signal of the BNT–BT–KNN lead-free piezoelectric ceramics with CuO doping, *J. Adv. Dielect.* 09 (2019) 1950022. <https://doi.org/10.1142/S2010135X1950022X>.
- [89] Y. Jia, X. Wei, L. Xu, C. Wang, P. Lian, S. Xue, A. Al-Saadi, Y. Shi, Multiphysics vibration FE model of piezoelectric macro fibre composite on carbon fibre composite structures, *Compos. B. Eng.* 161 (2019) 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.081>.
- [90] S. Trujillo, J. Kreisel, Q. Jiang, J.H. Smith, P.A. Thomas, P. Bouvier, F. Weiss, The high-pressure behaviour of Ba-doped $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ investigated by Raman spectroscopy, *J. Phys.: Condens. Matter.* 17 (2005) 6587–6597. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/41/027>.
- [91] F. Rubio-Marcos, A. del Campo, J.F. Fernandez, Confocal Raman Microscopy Can Make a Large Difference: Resolving and Manipulating Ferroelectric Domains for Piezoelectric Engineering, in: J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher (Eds.), *Confocal Raman Microscopy*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 531–556. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75380-5_22.
- [92] F. Rubio-Marcos, A. Del Campo, R. López-Juárez, J.J. Romero, J.F. Fernández, High spatial resolution structure of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ lead-free ferroelectric domains, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 9714. <https://doi.org/10.1039/c2jm30483j>.
- [93] A. Prado-Espinosa, J. Camargo, A. del Campo, F. Rubio-Marcos, M. Castro, L. Ramajo, Exploring new methodologies for the identification of the morphotropic phase boundary region in the $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 lead free piezoceramics: Confocal Raman Microscopy, *J. Alloys Compd.* 739 (2018) 799–805. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.308>.
- [94] J.E. García, F. Rubio-Marcos, Polymorphic phase boundary in piezoelectric oxides, *J. Appl. Phys.* 127 (2020) 131102. <https://doi.org/10.1063/5.0002983>.
- [95] D.A. Ochoa, F. Suñol, F. Rubio-Marcos, J.E. García, Enhancement of piezoelectric properties stability of submicron-structured piezoceramics obtained by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 4659–4663. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.016>.
- [96] F. Rubio-Marcos, A. Del Campo, J. Ordoñez-Pimentel, M. Venet, R.E. Rojas-Hernandez, D. Páez-Margarit, D.A. Ochoa, J.F. Fernández, J.E. García, Photocontrolled Strain in Polycrystalline Ferroelectrics via Domain Engineering Strategy, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 20858–20864. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03162>.

- [97] Y.S. Sung, J.M. Kim, J.H. Cho, T.K. Song, M.H. Kim, T.G. Park, notRoles of lattice distortion in $(1-x)\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 202901. <https://doi.org/10.1063/1.3428580>.
- [98] N. Petnoi, P. Bomlai, S. Jiansirisomboon, A. Watcharapasorn, Effects of Nb-doping on the micro-structure and dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) S113–S117. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.045>.
- [99] R. Zuo, H. Wang, B. Ma, L. Li, Effects of Nb⁵⁺ doping on sintering and electrical properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20 (2009) 1140–1143. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9840-9>.
- [100] L. Miaomiao, Z. Mankang, Z. Mupeng, H. Yudong, Excellent energy storage and discharge performances in $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ -based ergodic relaxors by enlarging the [AO12] cages, *J. Mater. Chem. C* 10 (2022) 8845–8853. <https://doi.org/10.1039/D2TC00812B>.
- [101] J. Shi, H. Fan, X. Liu, A.J. Bell, Large Electrostrictive Strain in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-(Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$ Solid solution, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 848–853. <https://doi.org/10.1111/jace.12712>.
- [102] H. Luo, H. Ke, H. Zhang, L. Zhang, F. Li, L. Cao, D. Jia, Y. Zhou, Enhanced ferroelectric and energy-storage properties of Nb-doped $0.94\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ ceramics prepared by a multi-ionic sol-gel method, *Physica B Condens. Matter.* 567 (2019) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.05.008>.
- [103] R.A. Malik, A. Hussain, M. Acosta, J. Daniels, H.-S. Han, M.-H. Kim, J.-S. Lee, Thermal-stability of electric field-induced strain and energy storage density in Nb-doped BNKT-ST piezoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2511–2519. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.010>.
- [104] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 1619–1625. <https://doi.org/10.1063/1.336051>.
- [105] H. Peng, T. Wu, Z. Liu, Z. Fu, D. Wang, Y. Hao, F. Xu, G. Wang, J. Chu, High-entropy relaxor ferroelectric ceramics for ultrahigh energy storage, *Nature Communications* 15 (2024) 5232. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49107-1>.
- [106] E. Brzozowski, M.S. Castro, Grain growth control in Nb-doped BaTiO_3 , *Journal of Materials Processing Technology* 168 (2005) 464–470. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.246>.
- [107] M. Al-Aaraji, W. Hasan, K. Al-Marzoki, Progress In Lead Free- Relaxor Ferroelectrics For Energy Storage Applications., *Journal of Physics: Conference Series* 1973 (2021) 012117. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012117>.
- [108] S.N. Borkar, P. Aggarwal, V.K. Deshpande, Effect of calcium substitution on structural, dielectric, ferroelectric, piezoelectric, and energy storage properties of BaTiO_3 , *Current Applied Physics* 39 (2022) 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.05.004>.
- [109] F. Zahra Krimech, S. Sayouri, Structure and dielectric behavior of Cu-doped BaTiO_3 ceramics, *Materials Today: Proceedings* 30 (2020) 909–917. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.349>.
- [110] H.Y. Tian, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, C.E. Buckley, The effects of CuO-doping on dielectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-Ba(Zr,Ti)O}_3$ lead-free ceramics, *Journal of Materials Science* 42 (2007) 9750–9755. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2005-z>.
- [111] C.-S. Chou, C.-L. Liu, C.-M. Hsiung, R.-Y. Yang, Preparation and characterization of the lead-free piezoelectric ceramic of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ doped with CuO, *Powder Technology* 210 (2011) 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.03.019>.
- [112] M. Saleem, I.-S. Kim, M.-S. Kim, B.-K. Koo, S.-J. Jeong, Large signal electrical property of CuO-doped of a $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$, *Journal of Electroceramics* 40 (2018) 88–98. <https://doi.org/10.1007/s10832-017-0106-x>.
- [113] P. Zheng, J.L. Zhang, S.F. Shao, Y.Q. Tan, C.L. Wang, Piezoelectric properties and stabilities of CuO-modified Ba(Ti,Zr)O_3 ceramics, *Applied Physics Letters* 94 (2009) 032902. <https://doi.org/10.1063/1.3072347>.
- [114] T. Wang, D. Wang, Y. Liao, Q. Zheng, H. Sun, K.W. Kwok, N. Jiang, W. Jie, C. Xu, D. Lin, Defect structure, ferroelectricity and piezoelectricity in Fe/Mn/Cu-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 38 (2018) 4915–4921. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.019>.
- [115] Q. Xu, Z. Song, W. Tang, H. Hao, L. Zhang, M. Appiah, M. Cao, Z. Yao, Z. He, H. Liu, Ultra-Wide Temperature Stable Dielectrics Based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaNbO}_3$ System, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 3119–3126. <https://doi.org/10.1111/jace.13693>.

- [116] Y. Tsur, T.D. Dunbar, C.A. Randall, Crystal and Defect Chemistry of Rare Earth Cations in BaTiO₃, *Journal of Electroceramics* 7 (2001) 25–34. <https://doi.org/10.1023/A:1012218826733>.
- [117] H.-S. Ma, M.-K. Lee, B.-H. Kim, K.-H. Park, J.-J. Park, S.-H. Lee, Y.-G. Jeong, K.-I. Park, C.K. Jeong, G.-J. Lee, Role of oxygen vacancy defects in piezoelectric thermal stability characteristics of Mn-doped (K,Na,Li)NbO₃ piezoceramics, *Ceramics International* 47 (2021) 27803–27815. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.207>.
- [118] C.A. Randall, N. Kim, J.-P. Kucera, W. Cao, T.R. Shrout, Intrinsic and Extrinsic Size Effects in Fine-Grained Morphotropic-Phase-Boundary Lead Zirconate Titanate Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 677–688. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02389.x>.
- [119] L. Li, J. Liu, J. Xu, S. Cao, Q. Chen, E. Pawlikowska, M. Szafran, F. Gao, M. Reece, H. Yan, Effect of MnO₂ on the microstructure and electrical properties of 0.83Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃-0.11Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.06Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ piezoelectric ceramics, *Ceramics International* 46 (2020) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.246>.
- [120] C. Peng, J.-F. Li, W. Gong, Preparation and properties of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-Ba(Ti,Zr)O₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Materials Letters* 59 (2005) 1576–1580. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.026>.
- [121] V.S. Iyer, V. Venugopal, S. Mohapatra, Z. Singh, K.N. Roy, R. Prasad, D.D. Sood, Standard molar Gibbs free energy of formation of Na₂ZrO₃(s), *The Journal of Chemical Thermodynamics* 20 (1988) 781–784. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(88\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0021-9614(88)90064-X).
- [122] Y.-Q. Yao, T.-Y. Tseng, C.-C. Chou, H.H.D. Chen, Phase transition and piezoelectric property of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}Zr_yTi_{1-y}O₃(y=-0.04) ceramics, *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 094102. <https://doi.org/10.1063/1.2803725>.
- [123] T.R. Armstrong, L.E. Morgens, A.K. Maurice, R.C. Buchanan, Effects of Zirconia on Microstructure and Dielectric Properties of Barium Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 605–611. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06182.x>.
- [124] T.-B. Xu, E.J. Siochi, J.H. Kang, L. Zuo, W. Zhou, X. Tang, X. Jiang, Energy harvesting using a PZT ceramic multilayer stack, *Smart Mater. Struct.* 22 (2013) 065015. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/22/6/065015>.
- [125] T.K. Song, J. Park, S. Lee, M. Lee, D. Kim, Y. Sung, M. Kim, J. Cho, B. Choi, S. Kim, Effects of Zr doping on the depolarization temperature and the piezoelectric properties in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃BaTiO₃ lead-free ceramics, *Journal of the Korean Physical Society* 57 (2010) 1905–1908. <https://doi.org/10.3938/jkps.57.1905>.
- [126] A. Ullah, M. Ullah, A. Ullah, A. Ullah, G. Saddiq, B. Ullah, A. Zeb, S. Ullah Jan, I.W. Kim, Dielectric and Electromechanical Properties of Zr-Doped BNT-ST Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Korean Phys. Soc.* 74 (2019) 589–594. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.589>.
- [127] S. Roundy, P.K. Wright, A piezoelectric vibration based generator for wireless electronics, *Smart Mater. Struct.* 13 (2004) 1131–1142. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/13/5/018>.
- [128] A. Jasim, H. Wang, G. Yesner, A. Safari, A. Maher, Optimized design of layered bridge transducer for piezoelectric energy harvesting from roadway, *Energy* 141 (2017) 1133–1145. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.10.005>.
- [129] C.D. Gatti, J.M. Ramirez, M. Febbo, S.P. Machado, Effect of nonlinearities and objective function in optimization of an energy harvesting device, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1052 (2018) 012098. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1052/1/012098>.
- [130] P. Balakrishna, K.P. Chakraborty, A. Singh, End-capping and other defects in pressed ceramic compacts, *IJEMS* 3 (1996) 196–200.
- [131] L. Pardo, A. García, K. Brebøl, E. Mercadelli, C. Galassi, Piezoelectric properties of lead-free submicron-structured (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ ceramics from nanopowders, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010) 115007. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/11/115007>.
- [132] L. Pardo, Á. García, K. Brebøl, E. Mercadelli, C. Galassi, Enhanced properties for ultrasonic transduction, phase transitions and thermal depoling in 0.96(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-0.04BaTiO₃ submicrometre-structured ceramics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 335404. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/33/335404>.
- [133] A. Erturk, P.A. Tarazaga, J.R. Farmer, D.J. Inman, Effect of strain nodes and electrode configuration on piezoelectric energy harvesting from cantilevered beams, (2009). <https://doi.org/10.1115/1.2981094>.

- [134] A. Moure, M.A. Izquierdo Rodríguez, S.H. Rueda, A. Gonzalo, F. Rubio-Marcos, D.U. Cuadros, A. Pérez-Lepe, J.F. Fernández, Feasible integration in asphalt of piezoelectric cymbals for vibration energy harvesting, *Energy Conversion and Management* 112 (2016) 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.030>.
- [135] Smart Materials: <https://www.smart-material.com/>, (n.d.).
- [136] MIDE Technology: <https://www.mide.com/>, (n.d.).
- [137] APM Ceramics: <https://www.americanpiezo.com/>, (n.d.).
- [138] C. Wang, S. Wang, Z. Gao, X. Wang, Applicability evaluation of embedded piezoelectric energy harvester applied in pavement structures, *Applied Energy* 251 (2019) 113383. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113383>.
- [139] PiezoDrive: <https://www.piezodrive.com/>, (n.d.).
- [140] C. Wang, Z. Song, Z. Gao, G. Yu, S. Wang, Preparation and performance research of stacked piezoelectric energy-harvesting units for pavements, *Energy and Buildings* 183 (2019) 581–591. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.11.042>.
- [141] M. Khalili, A. Biten, G. Vishwakarma, S. Ahmed, A. Papagiannakis, Electro-mechanical characterization of a piezoelectric energy harvester, *Applied Energy* 253 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113585>.
- [142] M. Naderer, T. Kainz, D. Schütz, K. Reichmann, The influence of Ti-nonstoichiometry in $\text{Bi}_{10.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, *Journal of the European Ceramic Society* 34 (2014) 663–667. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.010>.
- [143] A. Erturk, D.J. Inman, *Piezoelectric Energy Harvesting*, 1st ed., Wiley, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119991151>.