

MODELADO Y CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS PIEZOELÉCTRICOS PARA LA RECOLECCIÓN DE ENERGÍA EN SISTEMAS VIBRANTES

Santiago Osinaga^a, Mariano Febbo^b, Sebastián P. Machado^a, Javier Camargo^c, Andrea Prado Espinosa^c, Fernando Rubio Marcos^d, Leandro A. Ramajo^c y Miriam S. Castro^c

^a*Grupo de Investigación de Multifísica Aplicada, Universidad Tecnológica Nacional FRBB, 11 de Abril 461, 8000 Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina., smachado@frbb.utn.edu.ar*

^b*Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. Alem 1253, B8000CPB- Bahía Blanca, Argentina, mfebbo@uns.edu.ar;*

<http://www.uns.edu.ar>

^c*División Cerámicos, INTEMA, CONICET-UNMdP, Avda. Juan B. Justo 4302, B7068FDQ Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina, <http://www.intema.gob.ar>*

^d*Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España, <http://www.icv.csic.es/>*

Palabras Clave: Modelado, Caracterización, Cerámicos piezoeléctricos, cosecha de energía vibratoria.

Resumen La cosecha de energía para el abastecimiento eléctrico de sistemas electrónicos de baja potencia usados frecuentemente en el monitoreo de la salud estructural de máquinas y estructuras de gran porte, se impone cada vez más como alternativa al uso de baterías para este fin. En este sentido, contar con materiales piezoeléctricos capaces de generar la energía necesaria y más aún, que su origen sea nacional, se proyecta como línea de investigación de gran interés tecnológico y estratégico. En este trabajo se estudian cerámicos piezoeléctricos conformados en discos y en placas y con distintas composiciones, como solución al problema propuesto. Se estudiaron dos sistemas principales: BNKT por un lado y KNT-NTS por el otro. Ambas composiciones son libres de plomo, un hecho muy favorable dado que el plomo es un agente muy contaminante. Para su caracterización, se las insertó dentro de un sistema resonante mecánico y se las sometió a un barrido en frecuencias mediante un excitador electromagnético, registrándose su respuesta dinámica. Los parámetros físicos más relevantes fueron obtenidos mediante técnicas de identificación inversa usando un modelo analítico previamente desarrollado. De los resultados obtenidos se puede concluir que tanto la composición como la forma poseen influencia en la generación de energía y que el voltaje máximo generado presenta valores aptos para el uso propuesto.

1 INTRODUCCIÓN

La cosecha de energía es una de las técnicas más prometedoras para satisfacer las necesidades energéticas de una gran variedad de sistemas autoabastecidos.

Entre las técnicas más comunes para cosechar energía se encuentra el aprovechamiento de la energía solar, la energía térmica y las vibraciones (Roundy et al 2003). En los últimos años, la atención de un gran número de investigadores se ha concentrado en las vibraciones mecánicas como una de las principales fuentes de energía a cosechar debido a que están presentes en un sinnúmero de sistemas que van desde pequeñas fuentes domésticas a grandes estructuras (Anton y Sodano 2007, Sodano et al 2004). Su principal ventaja se basa en el gran acoplamiento electromecánico que implica una gran relación voltaje/deformación y que no requiere de un voltaje externo (bias) para la generación de energía (Jeon et. al. 2005, Roundy et. al. 2003). En la gran mayoría de las aplicaciones de cosecha de energía, el material piezoeléctrico más es el PZT (circonato titanato de plomo). Sin embargo, la toxicidad del plomo, uno de sus principales componentes, es una seria amenaza para el proceso de fabricación y el medioambiente. Como respuesta a ello, los cerámicos piezoeléctricos libres de plomo han atraído la atención de numerosos investigadores. Por ejemplo los niobatos, $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, BaTiO_3 bicapa, han sido recientemente publicados (Pang et al 2011, Thongtha y Bongkarn 2011, Wang et al 2010). En este sentido, los niobatos $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ basados en cerámicas del tipo KNN, han mostrado muy buenas propiedades piezoeléctricas, eléctricas y una alta temperatura de Curie. Cuando la proporción de K/Na alcanza el 50/50, el coeficiente piezoeléctrico alcanza su punto máximo (hasta 80pC/N). Esta composición se reporta con una composición de borde de fase morfológica, mientras que la polarización total puede ser maximizada debido al incremento en la orientación de los dominios. Sin embargo, la naturaleza cristalográfica exacta de este borde de fase en los materiales del tipo KNN, no es entendida completamente en la actualidad y puede ser diferente que la experimentada por el PZT (Birol et al 2011). Por otro lado, Saito et. al. 2004, reportaron propiedades piezoeléctricas excepcionalmente altas en el sistema $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, LiTaO_3 , LiSbO_3 . Este estudio, basado en modificaciones químicas en la vecindad de la MPB del sistema KNN por una sustitución simultánea en el sitio A (Li) y B (Ta y Sb) de la estructura de la perovskita ha dado un excelente resultado. En este sentido, una composición similar de 4 % mol de Litio y 10% mol de tantalio sustituyendo a la cerámica KNN sin agregado de aditivos alcanza unas propiedades interesantes llegando a un $d_{33} < 160\text{pC/N}$ sin antimonio (Rubio-Marcos et al 2010). Otro de los candidatos a reemplazar a los PZT es la solución sólida $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BiO}_3$ – $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, por tener propiedades más que interesantes debido a la presencia de un borde de fase morfológico en la composición $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ también presente en las soluciones solidas con base Plomo y la similitud electrónica del bismuto con el plomo (Zhou et al 2009).

En este trabajo se analizan y ensayan pastillas piezoeléctricas libres de plomo con distintas morfologías y composiciones, para la recolección de energía en sistemas vibrantes. Las mismas se componen principalmente de dos tipos: $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNKT, en la literatura) y $[(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})[(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})_{1-x}\text{Zr}_{5x/4}]]\text{O}_3$ con $x=0.01$, 0.005 (KNT-NTS) por el otro. Se considerarán pastillas con forma de disco y placas rectangulares. Para su caracterización, se las inserta en un sistema vibrante y se registra su respuesta dinámica de forma de obtener sus parámetros piezoeléctricos mediante técnicas de identificación inversa utilizando un modelo analítico previamente desarrollado.

El trabajo está estructurado de la siguiente manera. Después de una primera sección introductoria, la segunda sección describe el modelo matemático del sistema, que predice la generación de voltaje y potencia en función de su excitación mecánica. La sección 3 presenta los experimentos para los distintos casos analizados y los compara con los resultados derivados del modelo de la sección 2. Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo en una última sección en donde se comentan adicionalmente futuras perspectivas.

2 MODELO MATEMATICO

Para estudiar la generación de energía de las pastillas piezoeléctricas citadas en la introducción se las debe adosar a un sistema vibrante como el que se muestra en la Figura 1. Éste consiste en una viga de acero empotrada en un extremo a una base rígida sometida a una aceleración $g(t)$ y libre en el otro. La aceleración de la base es provista por un shaker (excitador electromagnético) y es del tipo senoidal de frecuencia variable.

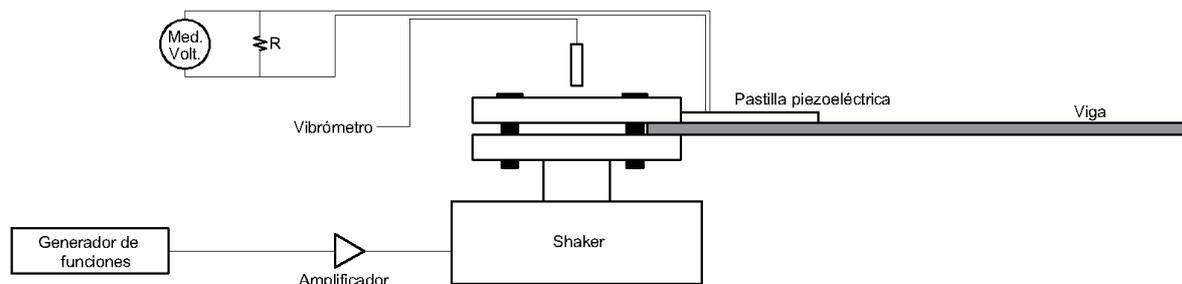


Figura 1: Diagrama esquemático del sistema estudiado

Debido a que el modelo matemático de esta clase de sistemas es ampliamente conocida, en lo sigue sólo daremos las expresiones finales del voltaje, la potencia y el desplazamiento de la estructura, que son las que se utilizarán para la comparación con los resultados experimentales. El lector poco familiarizado con esto puede consultar por ejemplo Machado et. al. 2015, para una descripción detallada del problema completo. Las ecuaciones finalmente resultan, para el voltaje:

$$V = \frac{\theta_j \Omega R}{\sqrt{1 + C^2 R^2 \Omega^2}} \bar{\eta}_j \quad (1)$$

y para el desplazamiento:

$$w(x, t) = \sum_{j=1}^N \Phi_j e^{i\Omega t} \bar{\eta}_j(x)$$

Donde la coordenada modal es:

$$\bar{\eta}_j = \frac{\Gamma_j \sqrt{1 + C^2 R^2 \Omega^2}}{\sqrt{(\omega_j^2 - \Omega^2 - 2CR\xi_j\omega_j\Omega^2)^2 + (2\Omega\xi_j\omega_j + R\Omega(\theta_j^2 + C\omega_j^2 - C\Omega^2))^2}} \quad (2)$$

Donde Γ_j es el j -ésimo acoplamiento modal, Φ_j la forma modal del modo j -ésimo, $\theta_j = b_g e_{31} \Phi_j'(L_p)$ el acoplamiento piezoeléctrico (siendo L_p la posición del extremo de la pastilla en la viga y b_g un factor que depende de las dimensiones de la pastilla piezoeléctrica), Ω es la frecuencia de excitación, R es la resistencia de carga, ω_j la j -ésima frecuencia natural del sistema vibrante, C la capacidad de la pastilla piezoeléctrica y ξ_j el j -ésimo coeficiente de amortiguamiento (ver Machado et. al, 2015 para la definición de estas constantes). Adicionalmente, el valor de e_{31} viene dado en términos de la constante piezoeléctrica d_{31} y el módulo de Young de la pastilla piezoeléctrica E_{33} , por $e_{31} = d_{31}E_{33}$.

Luego, la potencia sobre la resistencia de carga está dada simplemente por la expresión

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (3)$$

Cabe aclarar que en el caso de que la pastilla considerada se trate de un disco, aplicaremos la misma aproximación que la utilizada en (Machado et. al. 2015) que consiste en reemplazar al disco por un placa rectangular del mismo área y cuyo lado sea igual al diámetro del disco.

3 EXPERIMENTOS Y DISCUSIÓN

Una vez obtenidas las expresiones para el voltaje y el desplazamiento del sistema en análisis, en esta sección compararemos la expresión analítica del voltaje Eq.(1) con el voltaje observado en los experimentos para las diferentes pastillas. En función del diagrama esquemático de la figura 1, la excitación del sistema generada por el excitador electromagnético (shaker) que introduce una señal senoidal de frecuencia variable es provista por un generador de funciones (marca Rigol RIGOL DG 2041 A) y un amplificador de señales (laboratorio electrónica CCT-Bahía Blanca). En cuanto a las mediciones, la velocidad de la base se mide con un vibrómetro Laser (marca Polytec PDV-100-PLUS) cuyo resultado se deriva para obtener la aceleración respectiva. Al mismo tiempo, la señal de voltaje se registra a través de una placa adquisidora con filtro antialiasing y posteriormente, el voltaje y la aceleración son enviados a una computadora para su procesamiento y comparación. El montaje real del experimento puede observarse en la figura 2.



Figura 2: Diagrama esquemático del sistema estudiado

Como se ha señalado en la introducción las pastillas analizadas son de dos tipos, diferenciadas a partir de sus distintas composiciones químicas que se detallan a continuación:

- $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2})_{0.5}\text{TiO}_3$ o simplemente **BNKT**. Las pastillas se presentaron en la forma de discos y placas.

- $[(K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})_{1-x}Zr_{5x/4}]O_3$ con $x=0.01, 0.005$ o **KNT-NTS Zr0.01, Zr0.005 y 1-16 Hs**. La nomenclatura 1-16 Hs se refiere al proceso de fabricación. Mientras que las pastillas KNT-NTS Zr(0.01 y 0.005) fueron sinterizadas por 2 Hs, la de 1-16 Hs lo fue por 16 Hs. El proceso completo de fabricación puede consultarse en (Machado et al 2015). Las pastillas se presentaron en dos formas: discos, D1, D2 y placas P1, P2.

Las restantes características físicas y geométricas son proporcionadas por la tabla 1.

Piezo	BNKT A (placa)	BNKT B (placa)	BNKT C (disco)	KNL- NTS Zr 0.01 D1	KNL- NTS Zr 0.01 D2	KNL- NTS Zr 0.005 D1	KNL- NTS Zr 0.005 D2	KNL- NTS Zr 0.01 P1	KNL- NTS Zr 0.01 P2	KNL- NTS 1-16 HS
Espesor (mm) (mm)	0.71	1.12	1.22	1.00	0.90	1.12	1.10	1.02	1.00	0.7
Ancho (mm)	9.17	9.18						11.0	8.7	5.75
Largo (mm)	12.15	12.43						11.0	13.5	13.5
Diámetro (mm)			11.84	15.6	16.5	16.3	16.4			
Densidad (relativa)	5.76	5.76	5.76	4.61	4.57	4.70	4.66	4.62	4.64	4.60
Capacidad (nF)	1.28	0.87	0.85	1.13	0.75	1.2	1.54	0.76	0.71	0.7
d_{33} (pC/N)	129	87	90	120	231	228	117	130	85	95
E_{33} (gP/m)	92	92	92	129	129	136	136	129	129	105

Tabla 1: Valores físicos y geométricos de las pastillas piezoeléctricas usadas

Para realizar los experimentos, la señal senoidal de excitación introducida por el shaker se varió en forma lineal desde los 40/45 Hz hasta los 65/70 Hz. Este rango de frecuencias corresponde al primer modo del sistema vibrante. El post-procesamiento consistió en calcular las transformadas de Fourier de las señales de voltaje y aceleración y su cociente, denominada función respuesta en frecuencia (FRF). Esta cantidad, expresada en unidades de Volt/g ($g=9.8 \text{ m/s}^2$) es la que finalmente se compara con el modelo teórico.

Cabe aclarar que en la expresión del voltaje, Ec. (1), sólo se desconoce el valor de la constante piezoeléctrica d_{31} y el valor del coeficiente de amortiguamiento ξ_1 . Son éstos valores los que se obtienen del ajuste del modelo con los resultados experimentales.

A continuación, se presentan las gráficas de los experimentos y el modelo, con los valores que mejor ajustan en el sentido del método de los cuadrados mínimos. Los valores de estas constantes se presentan en la tabla 2. En todos los casos, se utilizó una resistencia

de carga de valor $R = 2.48 \times 10^5 \Omega$ que resulta del paralelo entre la resistencia física de la Fig. 1 $R = 3.30 \times 10^5 \Omega$ y la resistencia interna de la placa adquisidora $R = 1.00 \times 10^6 \Omega$. Asimismo, el máximo valor de la aceleración introducido por el shaker en la base para la frecuencia pico de generación (frecuencia natural del sistema) fue de aproximadamente $0.3 g = 2.94 \text{ m/s}^2$, en todos los casos.

La Figura 3 presenta los valores de voltaje en función de la frecuencia para tres diferentes pastillas del tipo BNKT. Allí se evidencia en primera medida un excelente acuerdo entre los valores experimentales y el modelo aunque también puede notarse la existencia de una gran dispersión en los máximos obtenidos de las FRF. Mientras que para la placa BNKT-A se tiene un máximo de 19.9 V/g en los otros casos sus valores se resienten considerablemente llegando a 0.6 y 3 para la placa BNKT-B y el disco BNKT-C respectivamente. Esto puede deberse a dos factores. O bien una despolarización de las muestras o bien a un problema de contacto en los electrodos. El problema de contacto se soluciona probando varias alternativas de armado del mismo quedándose con la que mejor responda. El problema de la despolarización requiere un estudio más profundo ya que implica medir las muestras para diferentes tiempos, luego del proceso de fabricación. Esto se dejará para futuros trabajos.

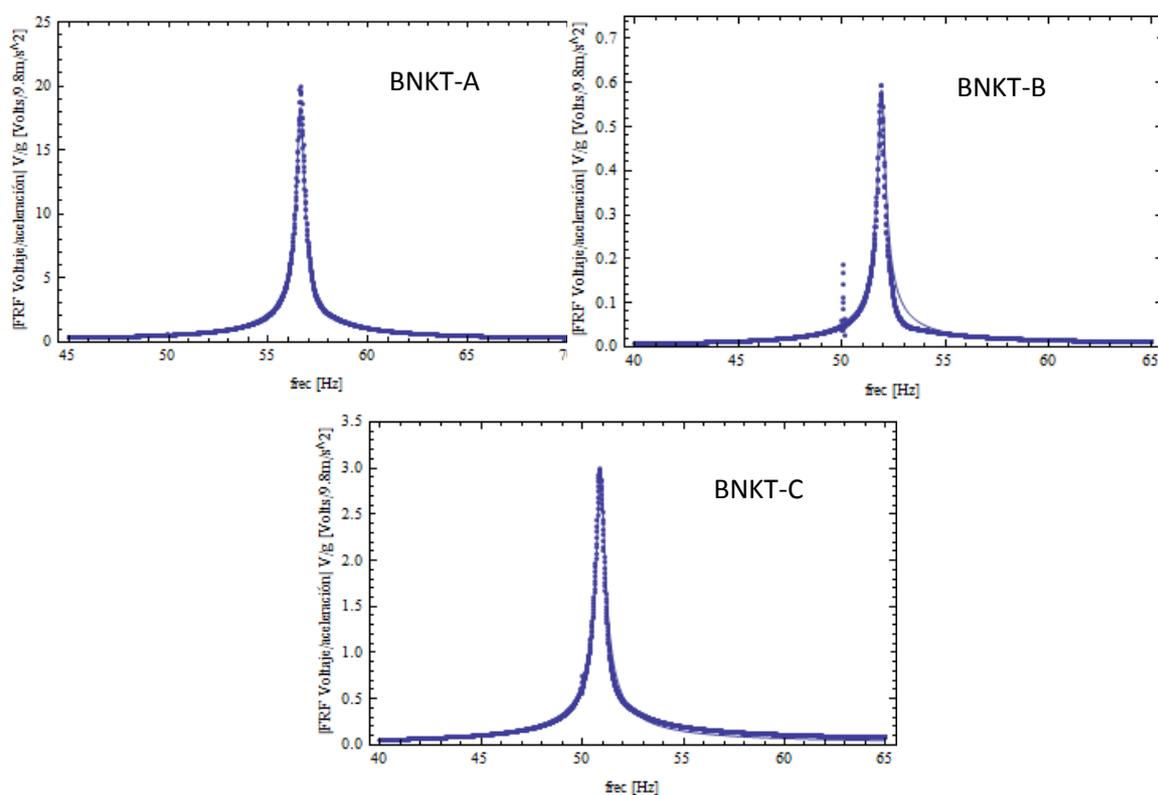


Figura 3: Voltaje obtenido en función de la frecuencia de excitación para las pastillas del tipo BNKT. Experimentos (puntos) y modelo (línea llena) con los parámetros de ajuste provistos por tabla 2.

La Figura 4 muestra la generación de voltaje para pastillas de la composición KNL-NTS en forma de discos. En este caso, las diferentes composiciones de Zirconio y los diferentes diámetros son las que las distinguen a unas de las otras. Nuevamente se observa un gran acuerdo entre el modelo y los experimentos para las 4 pastillas analizadas. En cuanto a la

generación de voltaje, también se observa una gran dispersión de los datos, encontrándose una generación de más de 20V/g para la pastilla KNL-NTS Zr 0.05 D2 (Disco 2) y mucho menores para los restantes casos. Nuevamente esto puede deberse a alguno de los dos problemas anteriormente mencionados.

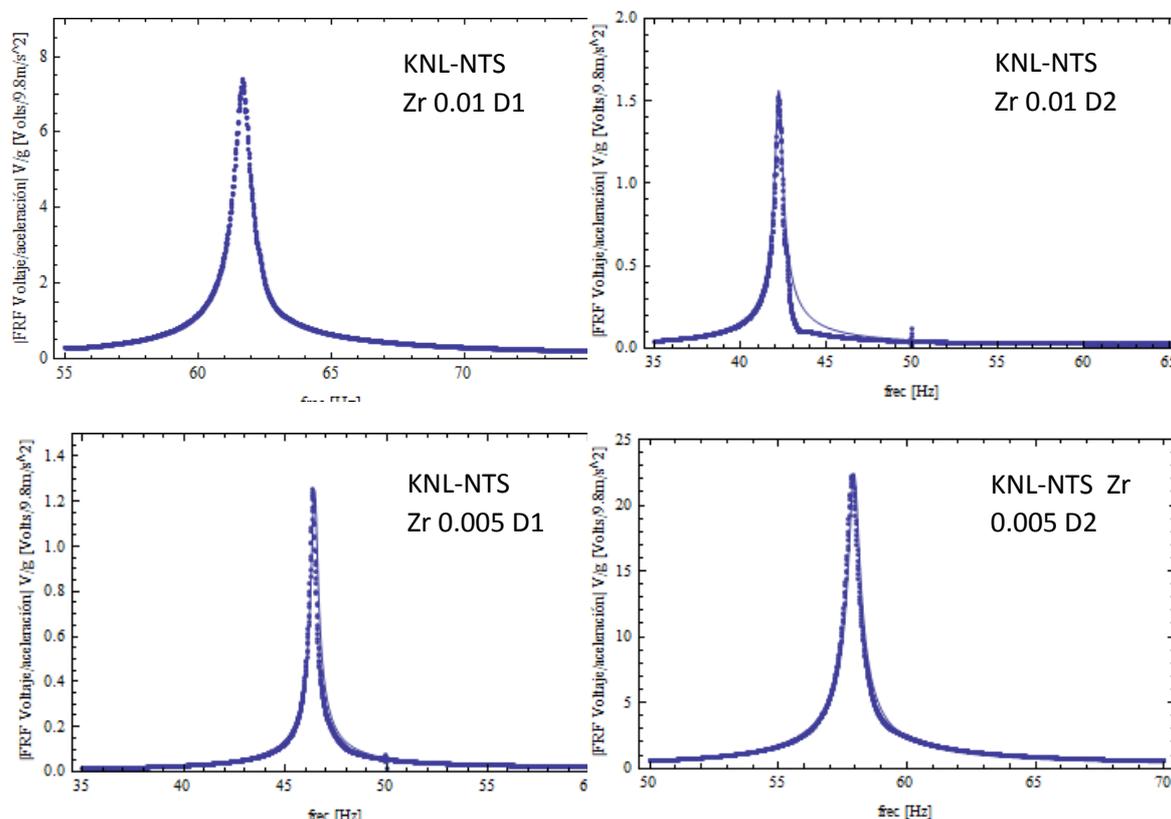


Figura 4: Voltaje en función de la frecuencia para las pastillas del tipo KNL-NTS en la forma de discos para diferentes contenidos de Zirconio. Experimentos (puntos) y modelo (línea llena) con los parámetros de ajuste provistos por tabla 2.

Por último, en la figura 5 podemos observar la generación de voltaje para pastillas de la composición KNL-NTS en forma de placas. Se analizaron 3 pastillas diferentes, con las dimensiones y características señaladas por la tabla 1. Aquí también se observa un gran acuerdo entre el modelo y los experimentos para las 3 pastillas analizadas. Sin embargo, la generación de voltaje en estos casos nunca alcanza los valores máximos de los casos anteriores siendo en todos los casos, menores a 7 V/g (4.17, 0.75 y 6.2 respectivamente). La cerámica con valor por debajo de 1 probablemente presenta el mismo problema que el mencionado anteriormente, debido a la comparación con cerámicas similares.

Respecto del amortiguamiento modal, los valores ajustados que se presentan en la tabla 2 exhiben valores razonables de entre 0.003 y 0.005 en todos los casos. Estos valores, resultan comparables con los que se pueden encontrar en la bibliografía específica (Erturk e Inman 2009)

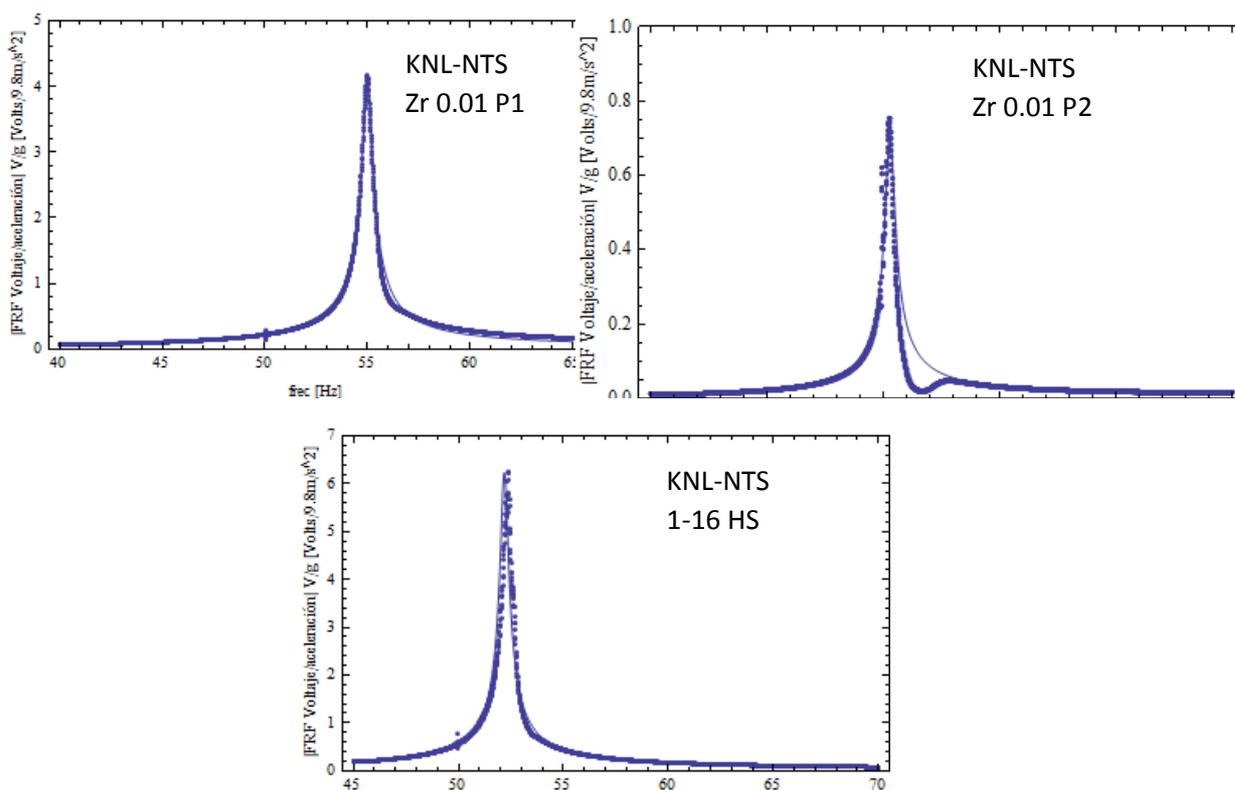


Figura 5: Voltaje en función de la frecuencia para las pastillas del tipo KNL-NTS en la forma de placas para diferentes contenidos de Zirconio. Experimentos (puntos) y modelo (línea llena) con los parámetros de ajuste provistos por tabla 2

Propiedades	d_{31}	ξ_1	$e_{31} = d_{31} * E_{33}$	V/g (pico)
BNKT-A	12,8	0.0031	1177,6	19,9
BNKT-B	0,8	0.005	73,6	0,59
BNKT-C	5,5	0.0039	506	3
KNL-NTS Zr 0.01 D1	8,9	0.0049	1148,1	7,4
KNL-NTS Zr 0.01 D2	2,2	0.0052	283,8	1,5
KNL-NTS Zr 0.005 D1	1,05	0.0035	142,8	1,25
KNL-NTS Zr 0.005 D2	22	0.0037	2992	22,3
KNL-NTS Zr 0.01 P1	5,7	0.0047	735,3	4,17
KNL-NTS Zr 0.01 P2	0,8	0.0041	103,2	0,75
KNL-NTS P1-16HS	8,8	0.0038	924	6,2

Tabla 2: Valores de ajuste obtenidos a partir de los experimentos

El resumen de todos los casos analizados se puede ver en la Figura 6. Allí se grafica la constante piezoeléctrica e_{31} que interviene en la expresión del voltaje (Ec. 1) a través de θ_1 (definida anteriormente). De esta forma se puede ver que la generación es directamente proporcional a e_{31} y no a d_{31} como se tiende a pensar comúnmente. Luego, es el producto de la constante piezoeléctrica de la pastilla d_{31} por su módulo de Young E_{33} lo que debe aumentarse conjuntamente para lograr una mayor generación de energía.

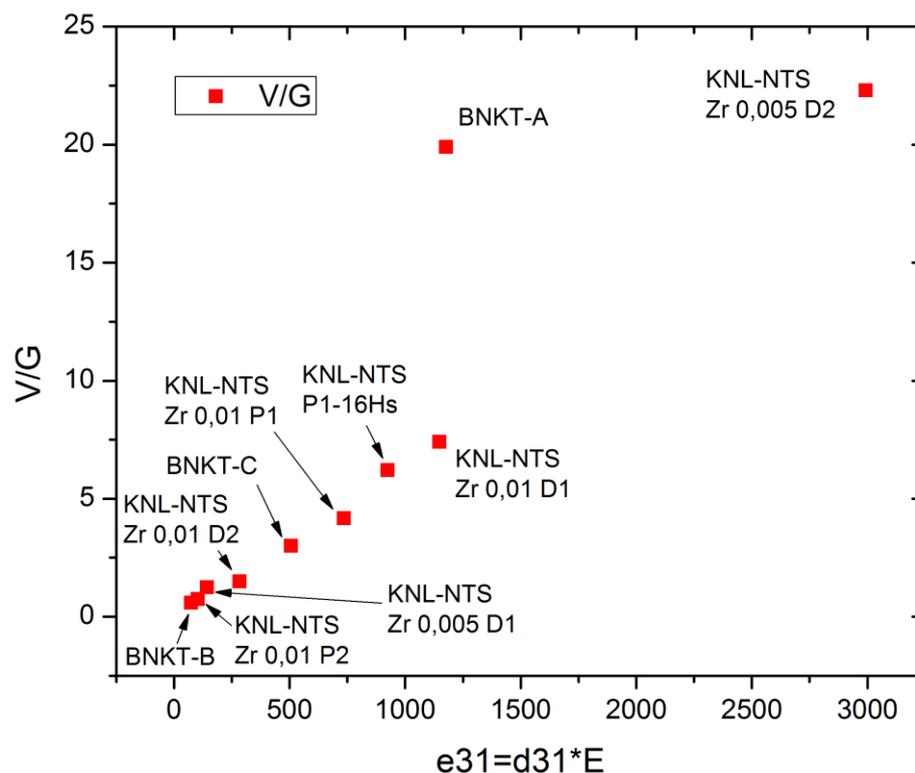


Figura 6: Voltaje obtenido en función de la frecuencia de excitación para las pastillas del tipo BNKT. Experimentos (puntos) y modelo (línea llena) con los parámetros ajustados provistos por la tabla 2.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron dos tipos de pastillas piezoeléctricas de origen nacional, BNKT y KNL-NTS en distintas formas y tamaños, para la generación de energía a partir de vibraciones. Las pastillas piezoeléctricas fueron adosadas a una viga soporte de acero y puestas a vibrar, con una excitación senoidal de frecuencia variable en el rango de la primer frecuencia natural del sistema. Un modelo matemático desarrollado anteriormente fue aplicado para predecir la generación de energía y así obtener la constante piezoeléctrica y el coeficiente de amortiguamiento modal de cada una de las pastillas a partir del ajuste del modelo con los experimentos usando el método de cuadrados mínimos. Con esta información fue posible obtener las composiciones y conformaciones geométricas (disco o

placa) que generan mayor energía. Entre ellas, se destacan la placa BNKT-A y el disco KNL-NTS Zr 0.005 D2 con valores picos de casi 20V/g que representan valores aptos para el uso propuesto. Las restantes pastillas analizadas, quedaron muy debajo de estos valores. Esto se debe a que probablemente posean problemas de despolarización por el tiempo desde el que fueron fabricadas o un mal contacto. Se deja para futuros estudios el análisis de la generación de energía en función del tiempo, que permitirá analizar el problema de la despolarización, y mejorar la implementación de los contactos eléctricos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONICET, Secretaría de Ciencia y Tecnología UNS, Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT-2013-2065), Secretaría de Ciencia y Tecnología UTN FRBB, UNMDP, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España.

REFERENCIAS

- Anton SR, Sodano HA, A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003-2006), *Smart Mater. Struct.* 16:R1-R21 2007.
- Birol H, Damjanovic D, Setter N, Preparation and characterization of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 861–866, 2006.
- Erturk A, Inman D J. An experimentally validated bimorph cantilever model for piezoelectric energy harvesting from base excitations. *Smart Mater. Struct.* 18:025009, 2009.
- Jeon YB, Sood R, Jeong JH, Kim S. G, MEMS power generator with transverse mode thin film PZT, *Sensors & Actuators A* 122, 16:22, 2005.
- Machado SP, Febbo M, Rubio-Marcos F, Ramajo LA, Castro MS, Evaluation of the performance of a lead-free piezoelectric material for energy harvesting, *Smart Mater. Struct* 24, 115011 (8pp) 2015.
- Poulin G, Sarraute E, Costa F, Generation of electric energy for portable devices: comparative study of an electromagnetic and a piezoelectric system, *Sensors & Actuators A* 116, 461:71, 2004.
- Pang X, Qiu J, Zhu K, Luo J, Study on the sintering mechanism of KNN-based lead-free piezoelectric ceramics, *J. Mater. Sci.* 46, 2345:2349, 2011.
- Ramajo LA, Parra R, Ramírez MA, Castro MS, Electrical and Microstructural Properties of Ca TiO₃-doped K1/2Na1/2Nb O₃-Lead Free Ceramics, *Bull. Mater. Sci.* 34, 1213:1217, 2011.
- Roundy S, Wright PK, Rabaey J, A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes, *Computer Communications* 26 1131–1144 2003.
- Rubio-Marcos F, Romero JJ, Martín-González MS, Fernández JF, Effect of stoichiometry and milling processes in the synthesis and the piezoelectric properties of modified KNN nanoparticles by solid state reaction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30, 2763:2771, 2010.
- Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M, Lead-free piezoceramics, *Nature* 432, 84:87, 2004.
- Shu YC, Lien IC, Efficiency of energy conversion for a piezoelectric power harvesting system, *J. Micromech. Microeng.* 16, 2429:2438 2006.

- Sodano HA, Inman DJ, Park G, A review of power harvesting from vibration using piezoelectric materials, *Shock Vib. Dig.* 36, 197:205, 2004.
- Thongtha A, Bongkarn T, Optimum Sintering Temperature for Fabrication of $0.8\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_{3-0.2}\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead-Free Ceramics by Combustion Technique *Eng. Mater.* 474, 1754:1759, 2011.
- Wang H, Zuo R, Liu Y, Fu J, Densification behavior, microstructure, and electrical properties of sol gel derived niobium-doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics, *J. Mater. Sci.* 45, 3677:3682, 2010.
- Zhou C., Liu X., Li W., Yuan C., Dielectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BiO}_3$ – $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BiCrO_3 lead-free piezoelectric ceramics, *J. Alloy. Compd.* 478, 381-385, 2009.