

Análisis de homogeneidad en piezocerámicos libres de plomo de $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ y $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ por Tomografía de Rayos X

Ariel O. Di Loreto ^{*1,2}; Agustín L. Frattini^{1,2}; Rodrigo Machado¹; Matías E. Peralta³; Felipe V. Díaz⁴; Marcelo G. Stachiotti¹

- (1) Laboratorio Materiales Cerámicos, Instituto de Física Rosario (IFIR-CONICET-UNR) - Rosario, Argentina.
(2) Fac. de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas-UNR - Rosario, Argentina.
(3) Dpto. de Validación de Equipos y Componentes-INTI - Rafaela-Argentina.
(4) Dpto. de Ingeniería Electromecánica-FRRA-UTN - Rafaela-Argentina.

* e-mail: adiloreto@fbiovf.unr.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se presentan ensayos no destructivos utilizando la técnica de tomografía de rayos X (TRX) para determinar la homogeneidad y distribución de defectos en piezocerámicos libres de plomo de composición $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT). Para realizar un estudio comparativo se analiza también la composición $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCHT). Las pastillas cerámicas fueron preparadas por el método convencional de reacción de estado sólido, calcinando a 1250 °C y sinterizando a dos temperaturas distintas: 1400 °C y 1500 °C. La TRX detectó la presencia de defectos o inclusiones con dimensiones de 50 a 300 μm . El porcentaje de defectos no supera el 3% en la cerámica de BCZT sinterizada a 1500 °C y es inferior a 0,5% en muestra sinterizada a 1400 °C. El porcentaje de inclusiones en BCHT es más del doble que en BCZT. Dado el tamaño de las mismas y analizando la densidad relativa de las pastillas, estas imperfecciones no son asignadas a porosidad remanente sino a inhomogeneidades del material que presentan distinta absorción a los rayos X. Una comparación con fotografías SEM, junto al análisis de esfericidad de las inclusiones, permite identificar estos defectos como regiones amorfas remanentes en el interior del material.

Palabras clave: Tomografía de Rayos X; Defectos; BCZT; BCHT; Ensayo no destructivo.

ABSTRACT

Non-destructive tests using the X-ray tomography (XRT) technique are presented to determine the homogeneity and distribution of defects in lead-free piezoceramics of composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT). In order to carry out a comparative study, the composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCHT) is also analyzed. The ceramic pellets were prepared by the conventional solid-state reaction method, calcining at 1250 °C and sintering at two different temperatures: 1400 °C and 1500 °C. XRT detected the presence of defects or inclusions with dimensions of 50 to 300 μm . The percentage of defects does not exceed 3% in the BCZT ceramic sintered at 1500 °C and is smaller than 0.5% in the sample sintered at 1400 °C. The percentage of inclusions in BCHT is more than double that in BCZT. Given their size and analyzing the relative density of the pellets, these imperfections are not assigned to remaining porosity but to material inhomogeneities that present different X-ray absorption. A comparison with SEM photographs, in addition to the sphericity analysis of the inclusions, allows these defects to be identified as remnant amorphous regions inside the material.

Keywords: X-Ray Tomography; Defects; BCZT; BCHT; nondestructive test.

INTRODUCTION

Los principales materiales usados en los dispositivos piezoeléctricos son sistemas basados en plomo, como $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT), debido a sus excelentes propiedades ferroeléctricas y piezoeléctricas. Sin embargo, la alta toxicidad del plomo ha motivado un fuerte interés en el desarrollo de materiales piezoeléctricos alternativos que no contengan plomo, sean ecológicos y biocompatibles [1-5]. $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) se considera uno de los más prometedores debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas [5-9]. Este material muestra un excelente coeficiente piezoeléctrico d_{33} , que es notablemente más alto que el de otras cerámicas piezoeléctricas libres de plomo.

La adición de una pequeña cantidad de materiales adecuados es un método tradicional que se utiliza para mejorar la densificación de estas cerámicas: CeO_2 [10], MnO_2 [11], Dy_2O_3 [12] y $\text{Ba}(\text{Cu}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ [13] han sido probados como ayudas de sinterización para BCZT. En un trabajo previo [14] mostramos que la sustitución de Zr por Hf es una estrategia simple y eficaz para mejorar la sinterización y acrecentar las

propiedades eléctricas de las cerámicas. En particular, los picos de transición de fase de la constante dieléctrica se vuelven más agudos, la pérdida dieléctrica y el campo coercitivo disminuyen y la respuesta piezoeléctrica (d_{33}) aumenta. Las mejoras se deben a una sinterización asistida por fase líquida que produce mayor tamaño de grano.

Debido a que la presencia de poros y/o inhomogeneidades deteriora las propiedades piezoeléctricas, en este trabajo se utiliza la técnica de tomografía de rayos X (TRX) para estudiar la homogeneidad y distribución de defectos en pastillas cerámicas de composiciones $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCZT) sinterizadas a 1400 °C y 1500 °C. Se estudia también la composición $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Hf_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ (BCHT) con el objeto de realizar un estudio comparativo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los cerámicos fueron preparados por el método convencional de reacción de estado sólido. Se utilizaron los siguientes precursores: $BaCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 , ZrO_2 o HfO_2 , seleccionados en cantidades estequiométricas y fueron molidos utilizando un molino planetario de alta energía Torrey Hills Technologies ND 0.4L con velocidades máximas de 350 rpm en el plato y 700 rpm en c/u de los cuatro satélites. Los polvos fueron diluidos en alcohol isopropílico y molidos usando jarras y bolas de ágata, durante 12 h [14]. A continuación, se evaporó el solvente durante 24 h a 60 °C y se realizó un calcinado a 1250 °C durante 4 h. Luego se efectuó una molienda post calcinado a bajas revoluciones durante 12 h. Utilizando alcohol polivinílico (PVA) disuelto en isopropanol como ligante, se prepararon pastillas mediante prensado uniaxial (150 MPa), con un diámetro de 10 mm y ~ 2 mm de espesor que finalmente fueron sinterizadas a 1400 °C y 1500 °C, durante 4 h. La densidad de las muestras se midió por el método de Arquímedes.

Para caracterizar la microestructuras se obtuvieron imágenes mediante SEM (FEI Quanta 200 FESEM Environmental) (IFIR-CONICET, Rosario), sin realizar ataque químico o térmico sobre las muestras. El microscopio cuenta con un detector EDAX para hacer análisis de composición química.

El estudio de TRX se efectuó en el INTI de Rafaela, con un tomógrafo General Electric Phoenix V/TOMEX/S. El equipo tiene un tubo de rayos X micro-foco de 240 kV/320 W y alcanza una resolución máxima de 10 μm en el escaneo de defectos. Todas las imágenes fueron analizadas usando Volume Graphics VGSTUDIO MAX 3.0 (Heidelberg, Alemania) [15]. Este software permite determinar, entre otras variables de interés, el volumen tridimensional de los defectos registrados por el tomógrafo. Para ello suma el número de voxels que comprende ese defecto. Un voxel es la unidad de volumen tridimensional utilizada para analizar imágenes 3D, es decir, es el equivalente del pixel en el tratamiento de imágenes 2D. Además, el mencionado software posibilita analizar la esfericidad y el diámetro de los defectos observados. La esfericidad se define como el cociente entre el área superficial de una esfera equivalente, con el mismo volumen que el defecto, y el área superficial de dicho defecto. El diámetro (equivalente) es el correspondiente a una esfera circunscrita en el defecto.

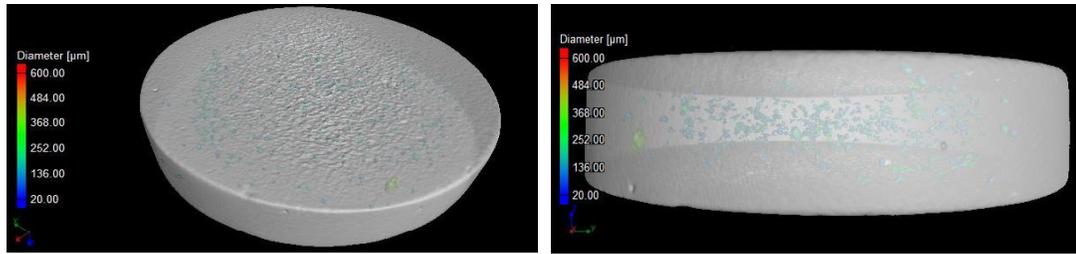
Para la caracterización piezoeléctrica, se depositaron electrodos por sputtering y pintura de Ag y se utilizó un medidor de d_{33} tipo Berlincourt (KCF technologies, modelo PM3001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

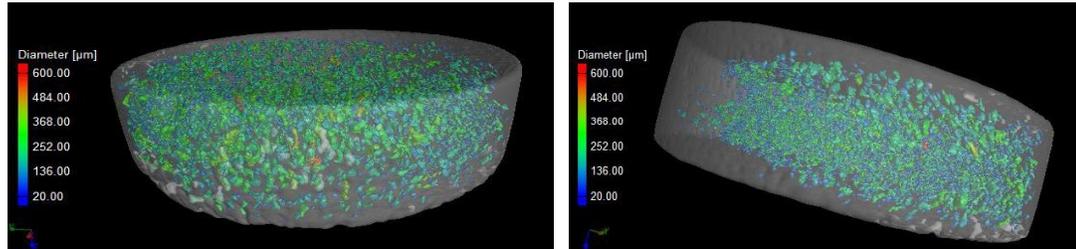
En las figuras 1 y 2 se muestran tomografías de rayos x para muestras cerámicas de BCZT y BCHT sinterizadas a 1400 °C y 1500 °C. Dada la resolución del tomógrafo y el tamaño de grano de las muestras cerámicas (< 20 μm), es de esperar no poder resolver poros o defectos con dimensiones del orden de 1-5 μm o menores [16]. Sin embargo, estas tomografías muestran la presencia de defectos con dimensiones en el rango 50-300 μm . Como estas longitudes son muy grandes en comparación con el tamaño de grano de las cerámicas, los defectos no parecerían ser poros sino inhomogeneidades del material con diferente absorción a los rayos X.

Al comparar las figuras 1a y 2a se puede notar un mayor tamaño de defectos en la muestra de BCHT que en la de BCZT (sinterizadas a 1400 °C) como lo indica la barra de colores de referencia. También puede verse fácilmente que ambas muestras tratadas a 1400 °C tienen menor concentración de defectos que las sinterizadas a 1500 °C (comparar Fig. 1a con 1b y Fig. 2a con 2b). Esto mismo se corrobora en los cortes transversales (vistas 2D, de figuras 1c-1d y figuras 2c-2d).

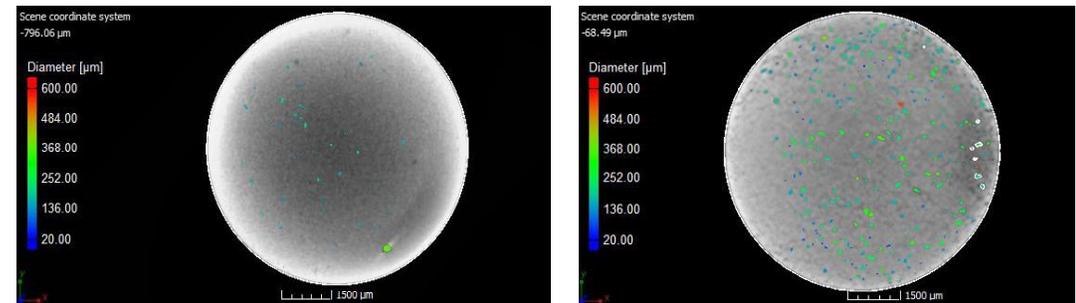
Por otro lado, en ambas figuras se observa que los defectos de mayor tamaño (señalados en tonos verdes y anaranjados) son muy alargados, es decir, no son esféricos. En cambio, las inclusiones más pequeñas muestran mayor esfericidad (colores azules). Un análisis más minucioso de la distribución de estos defectos se presenta a continuación, utilizando software de análisis de imágenes.



(a) Dos vistas de 3D de BCZT sinterizado a 1400°C.



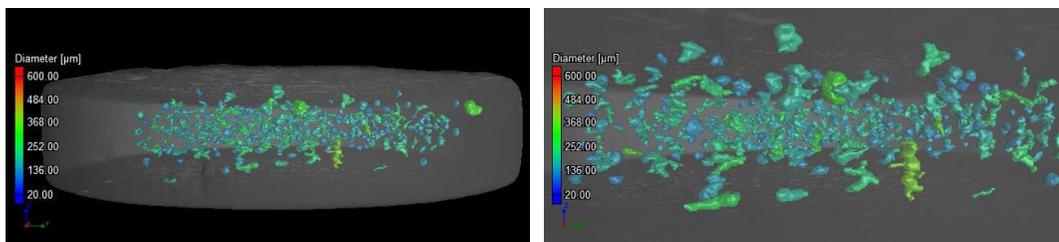
(b) Dos vistas 3D de BCZT sinterizado a 1500°C.



(c) BCZT sinterizado a 1400°C.

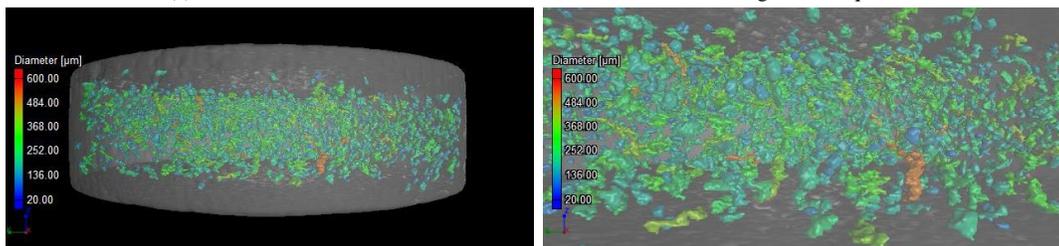
(d) BCZT sinterizado a 1500°C.

Figura 1. Tomografías en 2 vistas tridimensionales (3D) de muestras cerámicas de BCZT sinterizadas a 1400 °C (a) y 1500 °C (b). Vista de corte frontal (2D) de las mismas muestras: 1400 °C (c) y 1500 °C (d).



(a) BCHT sinterizado a 1400°C.

Zoom de la imagen a la izquierda.



(b) BCHT sinterizado a 1500°C.

Zoom de la imagen a la izquierda.

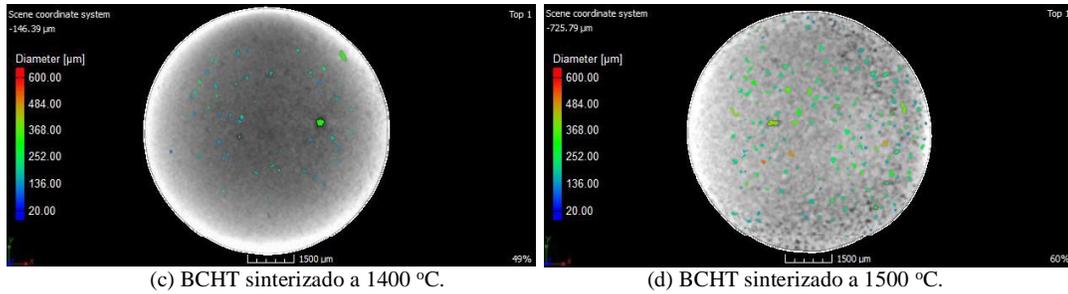
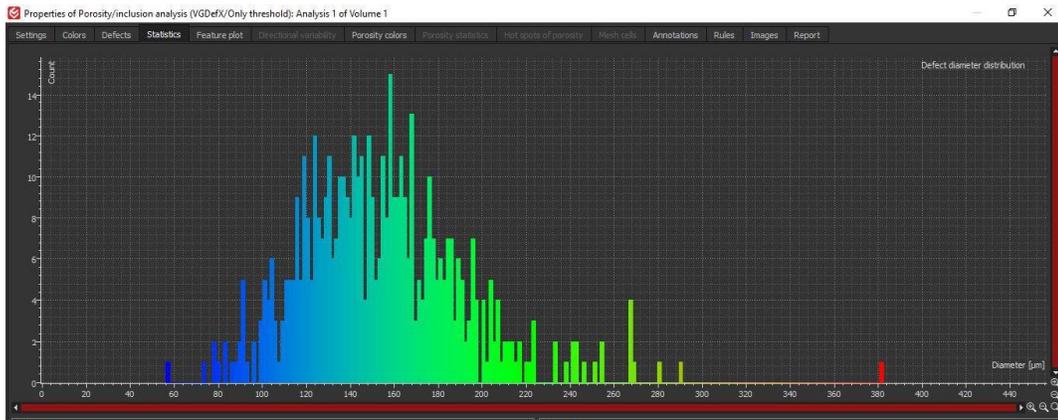
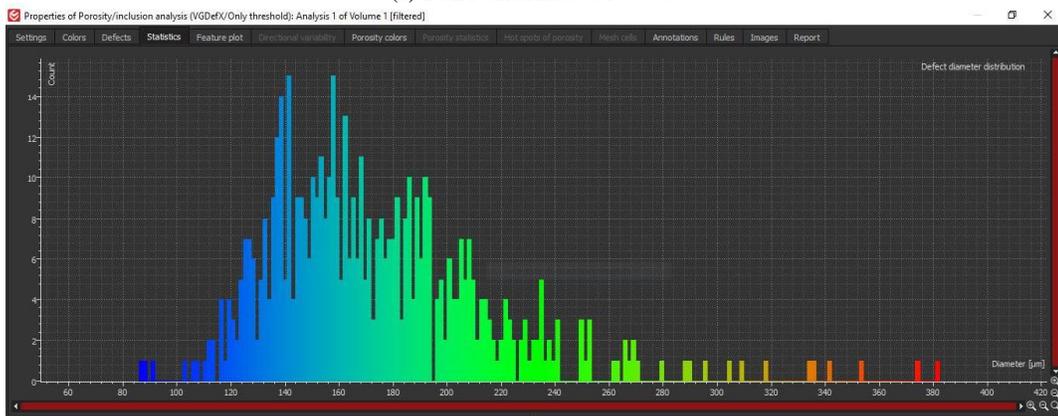


Figura 2. Tomografías de muestras cerámicas de BCHT sinterizadas a 1400 °C (a) y 1500 °C (b). A la derecha de cada una se muestra un zoom de la vista tridimensional correspondiente para detallar la forma de las inclusiones. Vista de corte frontal (2D) de esas mismas muestras: 1400 °C (c) y 1500 °C (d).

Las distribuciones de tamaño de los defectos en las muestras fueron analizadas usando Volume Graphics VGSTUDIO MAX 3.0. En la Figura 3 se presentan sólo los datos de las pastillas sinterizadas a 1400 °C. En todas las distribuciones se ven poblaciones dominantes entre 100 y 250 µm, con forma de campana bastante simétricas. Las principales diferencias a destacar son: (i) las muestras de BCZT tienen menor cantidad de defectos que la de BCHT para ambas temperatura de sinterización, y (ii) las muestras sinterizadas a 1400 °C tienen menor cantidad de defectos que sus contrapartes tratadas a 1500 °C (ver Tabla 1).



(a) BCZT sinterizado a 1400 °C.



(b) BCHT sinterizado a 1400 °C.

Figura 3. Estadística de distribución de inclusiones a 1400 °C para BCZT (a) y BCHT (b).

Es interesante analizar también la forma de las inclusiones. El análisis de esfericidad muestra que las inclusiones mayoritariamente no son esféricas, son bastante irregulares y muchas veces alargadas. La figura 4 muestra este hecho, donde una forma perfectamente esférica corresponde a un valor de esfericidad igual a 1 en el eje de ordenadas.

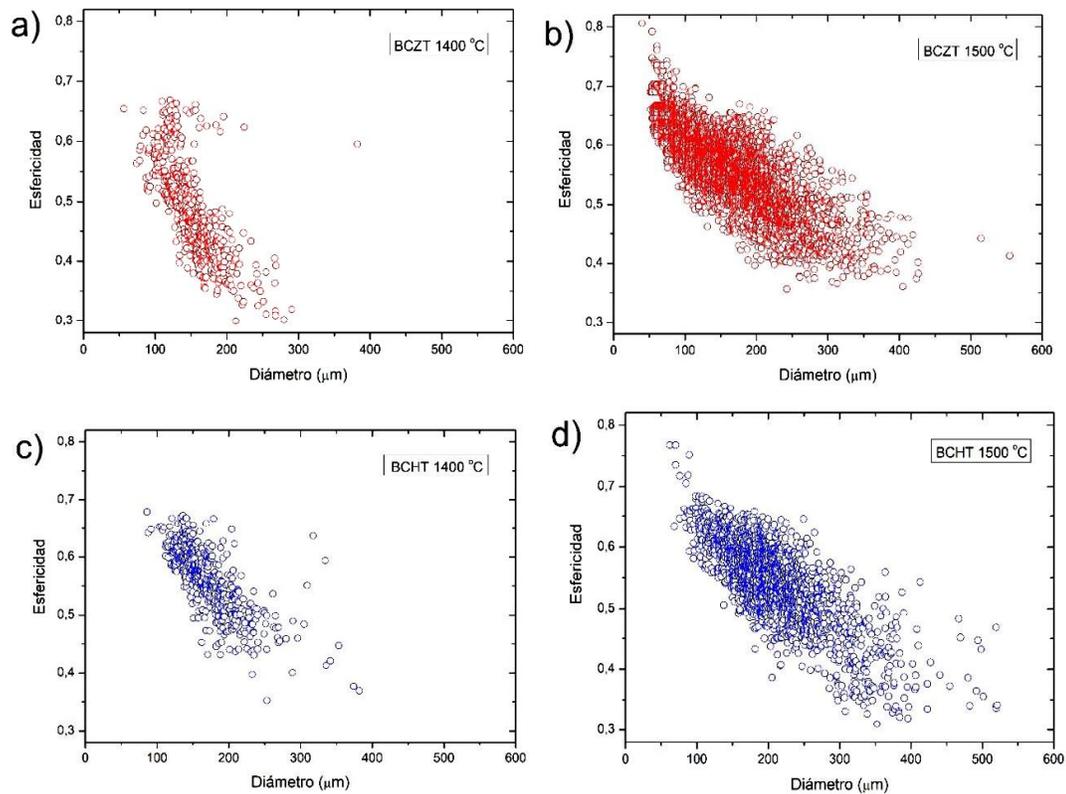


Figura 4. Relación entre esfericidad y diámetro de los defectos presentes en las dos cerámicas (BCZT y BCHT) sinterizadas a 1400 °C (a y c) y 1500 °C (b y d).

Claramente los defectos de mayor ‘diámetro’ o volumen presentan menor esfericidad. Justamente estas formas irregulares pueden distinguirse fácilmente en los zooms de la Fig. 2a y 2b, y tienen el mismo comportamiento, a mayor volumen menor esfericidad del defecto.

Como ya mencionamos, las longitudes y formas que presentan las inclusiones detectadas por TRX sugieren que éstas no pueden ser asignadas poros sino a inhomogeneidades del material con diferente absorción a los rayos X. Esta hipótesis es avalada analizando las densidades de las pastillas y fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM). Las densidades relativas porcentuales medidas para los cerámicos se presentan la Tabla 1.

Tabla 1. Densidades relativas porcentuales y coeficientes piezoeléctricos d_{33} de cerámicas de BCZT y BCHT sinterizadas a 1400 °C y 1500 °C.

	$T_{\text{sinterización}} = 1400\text{ °C}$			$T_{\text{sinterización}} = 1500\text{ °C}$		
	% defectos	Densidad relativa (%)	d_{33} (pm/V)	% defectos	Densidad relativa (%)	d_{33} (pm/V)
BCZT	0,22	97,7	350	2,6	95,9	280
BCHT	0,41	98,5	380	8,0	97,2	300

Las densidades se encuentran en el rango [95,9 % - 98,5 %], indicando que las pastillas son lo suficientemente densas como para obtener buenas propiedades ferro y piezoeléctricas. Si bien existe una correlación entre el porcentaje de defectos y densidad con la temperatura de sinterización (a mayor temperatura, mayor % de defectos y menor densidad), esta correlación no existe cuando comparamos los dos materiales a una misma temperatura. A 1500 °C, por ejemplo, el BZCT tiene 2,6 % de defectos con una densidad relativa de 95,9 % mientras el BCHT tiene una mayor concentración de defectos (8 %) pero una mayor densidad relativa (97,2 %). Esto confirma que las inclusiones observadas en las TRX no se pueden asignar a la porosidad de los

materiales.

Para analizar el origen de las inclusiones, se realizaron fotografías SEM de muestras cortadas con sierra diamantada. En la figura 5 se presenta una imagen para la muestra de BCZT sinterizada a 1400 °C. Se observan grietas o poros irregulares de dimensiones hasta aproximadamente 200 µm de longitud embebidas en una estructura uniforme grisácea, producida por el barrido del material tras el corte de la muestra. Estos “poros” son compatibles en dimensiones con los defectos revelados en las tomografías.

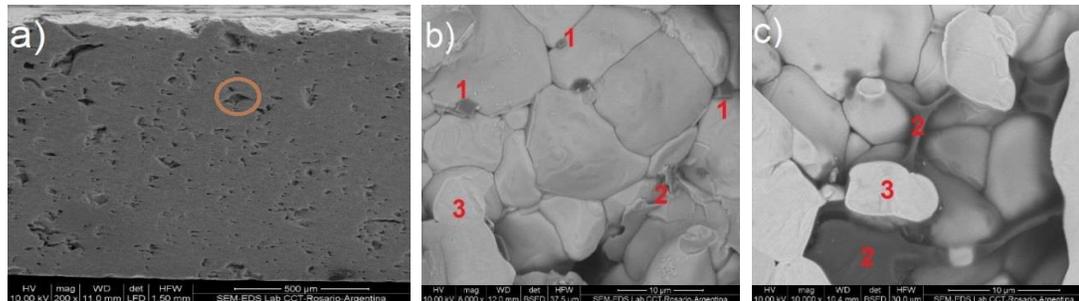


Figura 5. Imágenes SEM de una muestra de BCZT sinterizada a 1400 °C, magnificación 90x (a) y 10.000x (b-c). Las figuras (b) y (c) fueron tomadas en el interior de defecto señalado en (a).

Al observar dentro de estos defectos, con mayor magnificación (figura 5b y 5c), se destacan la presencia de nanocubos (1), regiones amorfas (2) y granos de BCZT completos y cortados (3). Las diferencias de composición se deducen del cambio de nivel de grises en la fotos de tipo BSED (dispersión de electrones retro dispersados) donde los grises oscuros indican mayor número atómico del elemento dispersante. La presencia de estas tres diferentes estructuras en el interior de material es similar a lo observado previamente en la superficie de cerámicos de BCZT, preparados con una intensa molienda post calcinado [17]. La figura 6 muestra imágenes panorámicas de la superficie de un cerámico de BCZT preparado a partir de polvos calcinados que fueron sometidos a un intenso grado de molienda (en seco por 12 hs) luego de calcar, y sinterizado a 1400 °C. En esa figura se visualizan nanocubos y regiones amorfas con dimensiones lineales del orden de 100 µm, similares a las observadas en el interior de las muestras estudiadas en este trabajo. Un análisis EDAX de esas regiones confirmó que los nanocubos tienen composición CaTiO_3 , mientras que las regiones amorfas son ricas en Ba y Zr.

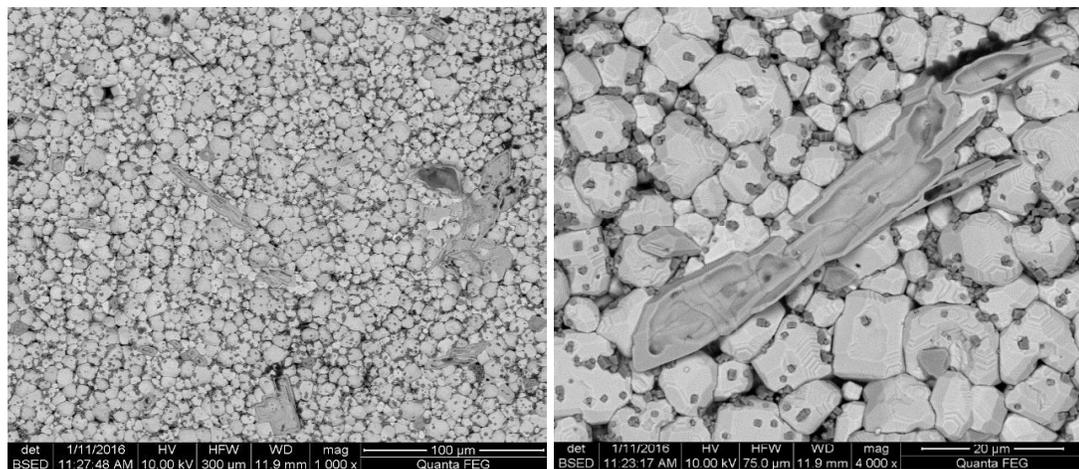


Figura 6. Cerámico de BCZT sinterizado a 1400 °C, preparado a partir de polvos con alto grado de molienda post calcinado (12 h en seco).

Debe destacarse que las muestras estudiadas en este trabajo se prepararon moliendo polvos post calcinado durante 12 h en medio líquido. Nuestros resultados previos del efecto de la intensidad molienda post calcinado [17] indicaron que no se observaron fases secundarias en los difractogramas de rayos x de las pastillas sinterizadas cuando se molieron en medio húmedo durante 6 h. En este trabajo, utilizando 12 h de molienda, tampoco se detectaron fases secundarias en los difractogramas de rayos x de las pastillas. Las

inclusiones observadas mediante las TRX podrían asignarse a regiones amorfas remanentes en el seno del material, surgidas por esa molienda húmeda demasiado intensa.

Por otro lado, como ya se mencionó, el porcentaje de inclusiones en las muestras de BCHT es mucho mayor que en BCZT. Esto se explica a partir de la presencia de fase líquida durante el sinterizado de BCHT [14], lo que provoca una mayor retención de fases amorfas o inhomogeneidades, visualizadas como defectos en las TRX. Si bien la muestra de BCHT tiene más inhomogeneidades se aprecia que su coeficiente d_{33} es mayor que en BCZT (ver Tabla 1). Esta aparente contradicción se explica por el mayor tamaño de grano que presentan las muestras de BCHT lo cual mejora sus propiedades piezoeléctricas [14].

Finalmente, los valores obtenidos para los coeficientes piezoeléctricos d_{33} no llegan a ser óptimos de acuerdo a la bibliografía [6]. La presencia de estas inclusiones amorfas que se observan claramente mediante esta técnica no destructiva puede explicar el origen de estas discrepancias.

CONCLUSIONES

Utilizando la técnica de tomografía computada de rayos X se detectó la presencia de inhomogeneidades en pastillas cerámicas piezoeléctricas libres de plomo de composiciones $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCZT) y $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (BCHT). La técnica evidencia claramente la presencia de defectos extendidos en el interior de las muestras cerámicas, cuyas dimensiones están en el rango 50-300 μm . El análisis de esfericidad indica que las inclusiones son irregulares y, las de mayor tamaño, son muy alargadas. Una comparación con fotografías SEM permite asignar las imperfecciones a regiones amorfas remanentes tras el sinterizado de las pastillas. El porcentaje de defectos amorfos no supera el 3% en cerámicas de BCZT sinterizadas a 1500 °C y es inferior a 0,5 % en muestras sinterizadas a 1400 °C. El porcentaje es más del doble en las muestras de BCHT sinterizadas a las mismas temperaturas. Esto concuerda con la presencia de fase líquida en el sinterizado de BCHT reportada previamente [14], causando una mayor retención de fase amorfa en el seno del material.

REFERENCIAS

- [1] Panda P., Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. *J. Mater. Sci.*, 44, 5049–5062 (2009).
- [2] Rödel J., Jo W., Seifert K., Anton E., Granzow T., Damjanovic D., Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1153–1177 (2009).
- [3] Leontsev S., Eitel R., Progress in engineering high strain lead-free piezoelectric ceramics. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11, 044302 (2010).
- [4] Xiao D., Progresses and further considerations on the research of perovskite lead-free piezoelectric ceramics. *J. Adv. Dielect.*, 1, 33-40 (2011).
- [5] Rödel J., Webber K., Dittmer R., Jo W., Kimura M., Damjanovic D., Transferring lead-free piezoelectric ceramics into application. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 35, 1659–1681 (2015).
- [6] Liu W., Ren X., Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Phys. Rev. Lett.*, 103, 257602 (2009).
- [7] Keeble D., Benabdallah F., Thomas P., Maglione M., Kreisel J., Revised Structural Phase Diagram of $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)$ - $(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)$. *Appl. Phys. Lett.*, 102, 092903 (2013).
- [8] Hao J., Bai W., Li W., Zhai J., Correlation Between the Microstructure and Electrical Properties in High-Performance $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95, 1998–2006 (2012).
- [9] Tian Y., Chao X., Wei L., Liang P., Yang Z., Phase Transition Behavior and Electrical Properties of Lead-Free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics. *J. Appl. Phys.*, 113, 184107 (2013).
- [10] Cui Y., Liu X., Jiang M., Zhao X., Shan X., Yuan W., C.R. Zhou. Lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ - CeO_2 ceramics with high piezoelectric coefficient obtained by low-temperature sintering. *Ceram. Int.* 38, 4761-4764 (2012).
- [11] Di Loreto A., Frattini A., Machado R., de Sanctis O., Stachiotti M., Preparation and Characterization of Mn-Doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ Ceramics. *Ferroelectrics*, 463, 105–113 (2014).
- [12] Zhi-Hui C., Jian-Ning D., Jiu-Jun X., Ying-Chun S., Jie Q., Jian-Hua Q., Dy_2O_3 Doped $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ Ceramics. *Ferroelectrics* 460, 49–56 (2014).
- [13] Li W., Liu X., Ma J., Wu Y., Cui Y., Low temperature sintering and properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ ceramics with $\text{Ba}(\text{Cu}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ addition. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24, 1551–1555 (2013).
- [14] Di Loreto A., Machado R., Frattini A., Stachiotti M.; Improvement of the sintering process in BCZT

lead-free ceramics by the replacement of Zr by Hf. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, 28, 1, 588-594 (2017).

[15] Volume Graphics. <https://www.volumegraphics.com/en/products/myvgl.html>; accedido el 10 Agosto de 2022.

[16] Yap E., Glauma J., Oddershede J., Daniels J.; Effect of porosity on the ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. *Scripta Materialia*, 145, 122–125 (2018).

[17] Di Loreto A., Fratini A, Stachiotti M.; Influence of post-calcination grinding on the properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ lead-free ceramics. *Materials Letters*, 191, 69-72 (2017).