



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Premio de la Academia de Ciencias de Cuba, 2019

Estudio de materiales antiferroeléctricos para aplicaciones en dispositivos electrocalóricos y capacitores de almacenamiento de energía

Yanela Mendez González¹ <https://orcid.org/0000-0002-8031-8574>

Aimé Peláiz Barranco² <https://orcid.org/0000-0003-4173-234X>

José de los Santos Guerra³ <https://orcid.org/0000-0002-7906-4343>

Arbelio Pentón Madrigal² <https://orcid.org/0000-0001-7943-4909>

Francisco Calderón Piñar¹ <https://orcid.org/0000-0002-8020-7620>

Pierre Saint-Grégoire⁴ <https://orcid.org/0000-0003-0731-9519>

Tongqing Yang⁵ <https://orcid.org/0000-0003-1166-7700>

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Cuba

² Facultad de Física (FF), Universidad de la Habana, Cuba

³ Instituto de Física, Universidad Federal de Uberlândia (UFU), Minas Gerais, Brasil

⁴ Universidad de Toulon, La Garde, Francia

⁵ Laboratorio de Investigación de Materiales Funcionales, Colegio de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Tongji, Shanghai, China.

*Autor para la correspondencia: yanela@imre.uh.cu

RESUMEN

Palabras clave

materiales antiferroeléctricos; efecto electrocalórico; propiedades de almacenamiento de energía; lazos de histéresis; mediciones dieléctricas

Introducción. En este trabajo se presentan las investigaciones realizadas sobre cerámicas antiferroeléctricas, en base a plomo y libres de plomo, como materiales con potencial para aplicaciones tecnológicas. **Objetivos.** Los aportes más significativos al conocimiento científico, que avalan la novedad y actualidad de las investigaciones realizadas, son: i) Investigación de la influencia de la concentración de lantano en las propiedades estructurales, dieléctricas y ferroeléctricas de los sistemas $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-x/4}\text{O}_3$ y $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 1, 2$ y 3 at%); ii) Estudio de la capacidad de almacenamiento de energía y el efecto electrocalórico en ambos sistemas; iii) Evaluación de las potencialidades de estas cerámicas para aplicaciones tecnológicas basadas en capacitores dieléctricos y dispositivos electrocalóricos. **Métodos.** Las propiedades físicas de las cerámicas fueron estudiadas por DRX, espectroscopia Raman y un circuito del tipo Sawyer-Tower. **Resultados.** La respuesta electrocalórica más alta fue alcanzada para las composiciones $(\text{Pb}_{0.980}\text{La}_{0.020})(\text{Zr}_{0.950}\text{Ti}_{0.050})_{0.995}\text{O}_3$ y $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3$, siendo uno de las más altas reportadas en la literatura científica para sistemas cerámicos. Mientras que, la cerámica $(\text{Bi}_{0.500}\text{Na}_{0.500})_{0.920}\text{Ba}_{0.065}\text{La}_{0.010}\text{TiO}_3$ reveló



las mejores propiedades de almacenamiento de energía. **Conclusiones.** Estos resultados abren la posibilidad de desarrollar nuevos sistemas cerámicos para ser usados en tecnologías de enfriamiento de próxima generación, sin la utilización de gases de efecto invernadero, reemplazando la compresión de gas convencional. Además, la obtención de materiales libres de plomo con alta densidad de almacenamiento de energía tiene gran importancia para el desarrollo de dispositivos de energía limpia y renovable como los capacitores dieléctricos, brindando un valor ecológico adicional al considerar la protección del medio ambiente.

Study of the antiferroelectric materials for applications in electrocaloric devices and energy-storage capacitors

ABSTRACT

Keywords

antiferroelectric materials; electrocaloric effect; energy-storage properties; hysteresis loops; dielectric measurement

Introduction. This proposal shows the studies achieved on both lead-based and lead-free antiferroelectric ceramics, as materials with potential for technological applications. **Objectives.** The most significant contributions to scientific knowledge, which support the novelty and topicality of this research, are: *i)* Investigation of the influence of the lanthanum concentration on the structural, dielectric and ferroelectric properties of both $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-x/4}\text{O}_3$ and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5/0.92}\text{Ba}_{0.08-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0, 1, 2$ and 3 at%) ceramics systems; *ii)* Study of energy storage properties and electrocaloric effect in both systems; *iii)* Evaluation of these ceramics for technological applications based on dielectric capacitors and electrocaloric devices. **Methods.** The physical properties of the ceramics were studied by XRD technique as well as Raman spectroscopy and a modified Sawyer-Tower circuit. **Results.** A large electrocaloric response has been reached for the $(\text{Pb}_{0.980}\text{La}_{0.020})(\text{Zr}_{0.950}\text{Ti}_{0.050})_{0.995}\text{O}_3$ and $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5/0.92}\text{Ba}_{0.05}\text{La}_{0.02}\text{TiO}_3$ compositions, which is significantly higher than those reported for ceramic systems. On the other hand, the $(\text{Bi}_{0.500}\text{Na}_{0.500/0.920}\text{Ba}_{0.065}\text{La}_{0.010}\text{TiO}_3$ ceramic revealed the best energy storage properties. **Conclusions.** These findings open the possibility of developing new ceramic systems to be used in next-generation cooling technologies, without the use of greenhouse gases, replacing conventional gas compression. In addition, the lead-free materials with high energy storage density are of great importance for the development of clean and renewable energy devices, such as dielectric capacitors, which provide additional ecological value because they contribute to environmental protection.

INTRODUCCIÓN

Los materiales ferroeléctricos (FE) y antiferroeléctricos (AFE) son de gran importancia no solo por los interesantes fenómenos que manifiestan, sino también por las múltiples aplicaciones que a partir de ellos se han desarrollado y las potencialidades que aún deben explorarse.⁽¹⁻⁵⁾ Entre los dispositivos donde han sido empleados materiales FE se encuentran los sensores electromecánicos, los interruptores de luz que responden a sonidos o movimientos, sensores usados diversas partes de los automóviles, sonares, velocímetros, sistemas de visión nocturna, entre otras.^(1,3,4) Por su parte, los materiales AFE son de gran interés debido, no solo a su elevada capacidad de almacenamiento de energía, sino también por presentar propiedades como el efecto electrocalórico (ECE, variación de la temperatura ΔT del material con la variación del campo eléctrico externo ΔE),⁽⁶⁾ donde muestran re-

sultados superiores con relación a los sistemas FE.^(5,7) En los últimos años se ha incrementado el interés por el estudio de estos sistemas debido a sus potencialidades tecnológicas en una amplia gama de aplicaciones, incluyendo capacitores de alta densidad de almacenamiento de energía y refrigeradores electrocalóricos.⁽⁵⁾ Tanto los estudios estructurales, como los relacionados con el comportamiento eléctrico de estos sistemas son temas abiertos en la literatura científica, destacándose la capacidad de almacenamiento de energía y el ECE.

Los capacitores dieléctricos, obtenidos a partir de cerámicas dieléctricas, se caracterizan por su alta densidad de potencia; sin embargo, su densidad de almacenamiento de energía es muy baja para su implementación en aplicaciones tecnológicas a mediana y gran escala.^(5,8) Por otra parte, de acuerdo a las investigaciones realizadas hasta el momento y reportadas en la literatura científica, los valores de la variación

de la temperatura ΔT obtenidos para sistemas cerámicos no superan los 3 °C.^(6,9,10) Teniendo en cuenta las limitantes que aún existen, se continua con las investigaciones sobre nuevos materiales AFE con vistas a lograr mejores propiedades de densidad de almacenamiento de energía y respuesta electrocalórica (alto valor de ΔT y del coeficiente electrocalórico $\xi = \Delta T/\Delta E$). Entre los materiales que han sido estudiados por la comunidad científica internacional, los sistemas de circonato-titanato de plomo (PZT – $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$), así como el sistema titanato de bismuto, sodio y bario (NBT–BT), son de mucho interés dado la optimización que se ha obtenido en varias de sus propiedades para composiciones cercanas a las regiones de fases morfoftrópica.^(1-3,11-13)

A pesar de las diversas investigaciones realizadas no existe un estudio sistemático sobre las propiedades de almacenamiento de energía y ECE para composiciones de $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ y NBT–BT, ambos modificados con diferentes concentraciones de lantano (iones La^{3+}), en la región de la fase antiferroeléctrica. En este sentido, se proponen como objetivos de este trabajo: *i*) realizar un amplio estudio que abarca propiedades estructurales, dieléctricas y ferroeléctricas en función de la concentración del dopante en cerámicas del tipo $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-x/4}\text{O}_3$ [PLZT $x/95/5$] y $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5/0.92}\text{Ba}_{0.08-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ [BNLBT– x] con $x = 0, 1, 2$ y 3 at% de lantano; *ii*) estudiar la capacidad de almacenamiento de energía y el efecto electrocalórico en ambos sistemas; y *iii*) evaluar las potencialidades de estas cerámicas para aplicaciones tecnológicas basadas en capacitores dieléctricos y dispositivos electrocalóricos, tema no reportado anteriormente para materiales de ambas familias.

MÉTODOS

Las cerámicas estudiadas fueron preparadas por el método de reacción de estado sólido.⁽²⁾ Para el análisis estructural, los patrones de DRX fueron obtenidos sobre los polvos sinterizados, a temperatura ambiente (25 °C), utilizando un difractómetro *Persee XD3* con geometría Bragg-Brentano (en modo acoplado $\theta:2\theta$). El refinamiento de la estructura fue llevado a cabo a partir del método de Rietveld usando el programa de FullProf.⁽¹⁴⁾ Los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un espectrómetro micro-Raman *Horiba Jobin Yvon* modelo *LabRam HR Evolution*. Para la determinación de las propiedades dieléctricas, fue utilizado un puente *LCR Hioki 3532-50*.

Las muestras fueron colocadas en un horno acoplado a un controlador de temperatura *Flyever FE50-RP* y al puente LCR. Para determinar las propiedades ferroeléctricas/antiferroeléctricas, a partir de la obtención del ciclo de histéresis ferroeléctrica, fue utilizado un circuito del tipo Sawyer-Tower acoplado al sistema experimental.⁽¹⁵⁾

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio estructural reveló la coexistencia de fases ferroeléctrica con simetría romboédrica (*R3c*) y antiferroeléctrica con simetría ortorrómbica (*Pbam*) para todas las composiciones de PLZT $x/95/5$ estudiadas.⁽¹⁶⁾ A partir del método de refinamiento Rietveld se estimó el porcentaje de las fases y se determinó el volumen de la celda unitaria en función de la concentración del lantano. El análisis dieléctrico, realizado en un amplio intervalo de temperatura y frecuencia, mostró la presencia de dos anomalías en la dependencia de la permitividad dieléctrica con temperatura para esta familia de materiales.⁽¹⁶⁾ La primera anomalía identificada a las más bajas temperaturas (nombrada como T_1) fue asociada a una transición AFE-FE y AFE-AFE para las muestras PLZT 1/95/5 y PLZT 2/95/5, respectivamente. Mientras que, la anomalía observada a las más altas temperaturas (alrededor de la T_m) ha sido asociada a una transición ferroeléctrica-paraeléctrica (FE-PE) para todas las composiciones. Ambos picos ocurren en la misma temperatura para ambas componentes de la permitividad dieléctrica, en todas las frecuencias analizadas. Además, el máximo de la permitividad dieléctrica real, alrededor de T_1 y T_m , ocurre a la misma temperatura para todos los valores de la frecuencia. El comportamiento dieléctrico observado alrededor de ambas anomalías, considerando su dependencia tanto con la temperatura como con la frecuencia, es típico de materiales que muestran una transición de fase normal.

Por otra parte, los parámetros dieléctricos de las composiciones estudiadas mostraron una dependencia con la concentración de lantano.⁽¹⁶⁾ Los valores de la temperatura asociada a la primera anomalía no mostraron una tendencia con el incremento de la concentración del dopante. Mientras que, el valor de T_m inicialmente disminuye con el incremento de la concentración de lantano hasta la composición PLZT 2/95/5, y luego aumenta para la muestra modificada con 3 at% de la tierra rara.⁽¹⁶⁾ La disminución de este parámetro hasta la composición modificada con 2 at% de lantano pudiera estar asociada a la disminución en la barrera de energía entre los estados polares (0, +P, -P) del material con la sustitución del plomo en la estructura perovskita.

Otras de las propiedades analizadas fue la estabilidad eléctrica de las fases en función de la concentración del dopante y la temperatura, a partir de la dependencia de la polarización con el campo eléctrico aplicado (curvas *P-E*). Los lazos de histéresis a temperatura ambiente sugirieron una mayor estabilidad eléctrica de la fase antiferroeléctrica (AFE) para todas las composiciones de PLZT $x/95/5$.⁽¹⁶⁾ Los estudios con temperatura indicaron una mayor estabilidad eléctrica de la fase ferroeléctrica (FE) con el incremento de la temperatura para la composición PLZT 1/95/5, así como una

mayor estabilidad eléctrica de la fase AFE en todo el intervalo de temperatura analizado para la composición PLZT 2/95/5.^(16,17) Como se abordó anteriormente, los materiales AFEs son los sistemas más prominentes para alcanzar un mayor valor de la densidad de almacenamiento de energía. Dado que para la muestra dopada con 2 at% de lantano se observó una mayor estabilidad de la fase AFE en todo el intervalo de temperatura estudiado, se procedió al estudio de la densidad de almacenamiento de energía (J_{alm}) y la eficiencia de energía (η) en función de la temperatura para esta composición. Un valor máximo de $J_{alm} = 0,68 \text{ J/cm}^3$ fue obtenido a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ para un campo máximo aplicado de 80 kV/cm , mientras que las pérdidas dieléctricas alcanzan su valor mínimo a temperatura ambiente.

Por otra parte, el comportamiento de la eficiencia de energía no mostró una tendencia con el incremento de la temperatura. Un valor máximo de η de 68 % fue obtenido a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, lo cual puede estar directamente asociado a la baja pérdida dieléctrica alcanzada en el material a esa temperatura. Las mejores propiedades de almacenamiento de energía fueron obtenidas en el intervalo de temperatura entre 100 y $160 \text{ }^\circ\text{C}$, alcanzándose valores de J_r y η entre $0,45$ - $0,68 \text{ J/cm}^3$ y 50 - 62% , respectivamente. El alto valor alcanzado en la eficiencia de energía sugiere que el sistema PLZT 2/95/5 pudiera ser utilizado para aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de energía.

Otra de las propiedades estudiadas para la composición $(\text{Pb}_{0,98}\text{La}_{0,02})(\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05})_{0,995}\text{O}_3$ fue la influencia de la temperatura en el efecto electrocalórico (ΔT), para diferentes valores del campo eléctrico aplicado. La figura 1 muestra los resultados obtenidos para esta composición. Como se puede observar, el máximo valor del cambio de temperatura electrocalórico alcanzado para esta composición fue de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, para un campo máximo aplicado relativamente bajo de 60 kV/cm .⁽¹⁸⁾ Este valor de ΔT es el más alto reportado en la literatura científica para materiales cerámicos, lo que muestra las potencialidades de este sistema para su uso en tecnología basada en dispositivos electrocalóricos.⁽¹⁸⁾

Entre los materiales estudiados por la comunidad científica internacional, los sistemas basados en plomo (Pb) han mostrado tener mejores propiedades de almacenamiento de energía y efecto electrocalórico con relación a las cerámicas sin Pb en su composición. Sin embargo, la principal desventaja de estos materiales recae en la presencia de elementos tóxicos en su composición, incluidos en la directiva europea,⁽¹⁹⁾ cuyo objetivo principal es restringir el uso de sustancias contaminantes en dispositivos electrónicos. Por tanto, en la actualidad existe la necesidad de encontrar sistemas cerámicos libres de plomo, como materiales alternativos, que tengan

propiedades similares a las exhibidas por el PZT en la región de fase morfotrópica. Entre las principales composiciones de interés, el sistema NBT-BT modificado con lantano se presenta como un excelente candidato para sustituir al PZT.

Los resultados de DRX a temperatura ambiente, obtenidos para las cerámicas libres de plomo estudiadas, revelaron la coexistencia de las fases antiferroeléctrica ($P4bm$) y ferroeléctrica ($P4mm$), ambas con simetría tetragonal para la composición $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,92}\text{Ba}_{0,08}\text{TiO}_3$.⁽²⁰⁾ Mientras que, las muestras modificadas con lantano mostraron coexistencia de fases antiferroeléctrica con simetría tetragonal ($P4bm$) y ferroeléctrica con simetría romboédrica ($R3c$).⁽²⁰⁾ A partir del método de refinamiento Rietveld se cuantificó el porcentaje de las fases y se determinó el volumen de la celda unitaria en función de la concentración del lantano.

Los resultados revelan una mayor fracción de volumen correspondiente a la fase FE ($P4mm$) con relación a la fase AFE con simetría $P4bm$ para la composición BNLBT-0.⁽²⁰⁾ Mientras que, para las composiciones modificadas los resultados muestran una disminución del porcentaje de volumen correspondiente a la fase AFE con simetría tetragonal $P4bm$, así como un aumento para la fase FE con simetría romboédrica $R3c$ con el incremento de la concentración de lantano.⁽²⁰⁾ Los resultados Raman a temperatura ambiente muestran que las propiedades estructurales son notablemente afectadas por la concentración del lantano, revelando la coexistencia de fases para todas las composiciones.⁽²¹⁾ Los resultados sugieren una sustitución mayoritaria de los iones de lantano por los de sodio en sitios dedecaédrico de la estructura romboédrica, para las composiciones BNLBT-2 y BNLBT-3.⁽²¹⁾

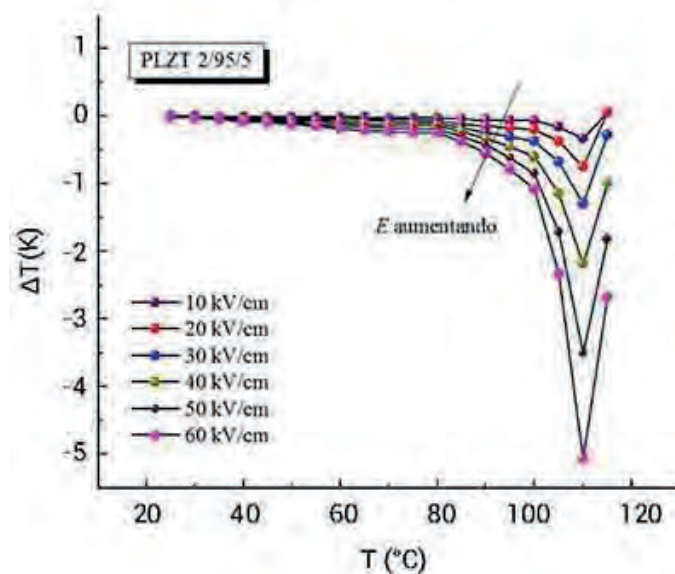


Fig. 1. Dependencia del efecto electrocalórico (ΔT) con la temperatura, para diferentes valores del campo eléctrico aplicado, para las cerámicas de PLZT 2/95/5 estudiada.⁽¹⁸⁾

Las propiedades dieléctricas también fueron analizadas a partir de la dependencia de las componentes real e imaginaria de la permitividad con temperatura y frecuencia. ^(20,22) Tres anomalías dieléctricas fueron identificadas en la componente real de la permitividad para las composiciones modificadas, las cuales han sido asociadas a diferentes tipos de transiciones de fase. ⁽²⁰⁾ La primera anomalía (T_1) observada en la dependencia de la permitividad dieléctrica con temperatura ha sido asociada a una transición de fase FE-AFE para las composiciones BNLBT-0, BNLBT-2 y BNLBT-3. ⁽²⁰⁾ Para la muestra BNLBT-1 la primera anomalía pudiera ser asociada a una transición de fase AFE-AFE. Mientras que, la anomalía observada alrededor de T_m pudiera estar asociada a una transición FE-PE para todas las composiciones. Los parámetros dieléctricos de las composiciones estudiadas mostraron una dependencia con la concentración de lantano. ⁽²⁰⁾ El comportamiento obtenido para T_m , el cual fue analizado a 1 kHz, no reveló una tendencia con el aumento de la concentración de los iones La^{3+} . Por otra parte, el valor de T_1 disminuye para la composición BNLBT-1 con relación al sistema sin modificar, y luego aumenta con el incremento de la concentración del lantano.

La estabilidad eléctrica de las fases FE y AFE fue analizada en función de la composición, la temperatura y la frecuencia para las cerámicas BNLBT-x estudiadas. ^(20,23) La figura 2 muestra los lazos de histéresis obtenidos en función de la temperatura para estas composiciones, como ejemplo de los resultados obtenidos. Como se puede observar, los resultados a temperatura ambiente sugieren una mayor estabilidad eléctrica de la fase AFE para la composición BNLBT-1, mientras que una mayor estabilidad eléctrica de la fase FE ha sido sugerida para el resto de las cerámicas (Fig. 2A). ⁽²⁰⁾ Los estudios con temperatura indican que la estabilización de la fase AFE se favorece con el incremento de la temperatura (Fig. 2B), ⁽²⁰⁾ lo cual es favorable para alcanzar una optimización en la respuesta de los materiales estudiados.

Las propiedades de almacenamiento de energía, las cuales fueron evaluadas a partir de los resultados de los lazos de histéresis, revelaron el valor más elevado de J_{alm} y η para la composición BNLBT-1 en todo el intervalo de temperatura analizado, indicando que este material pudiera ser un excelente candidato para aplicaciones en capacitores de almacenamiento de energía. Por otra parte, el máximo valor del cambio de temperatura electrocalórico fue de $2.11\text{ }^\circ\text{C}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$ para la composición BNLBT-2, con la aplicación de un campo eléctrico externo relativamente bajo de 50 kV/cm . ⁽²⁴⁾ Este valor de ΔT es el más alto reportado para materiales libres de plomo, indicando que este sistema pudiera ser un material electrocalórico prometedor para aplicaciones en dispositivos de enfriamiento de estado sólido. ⁽²⁴⁾

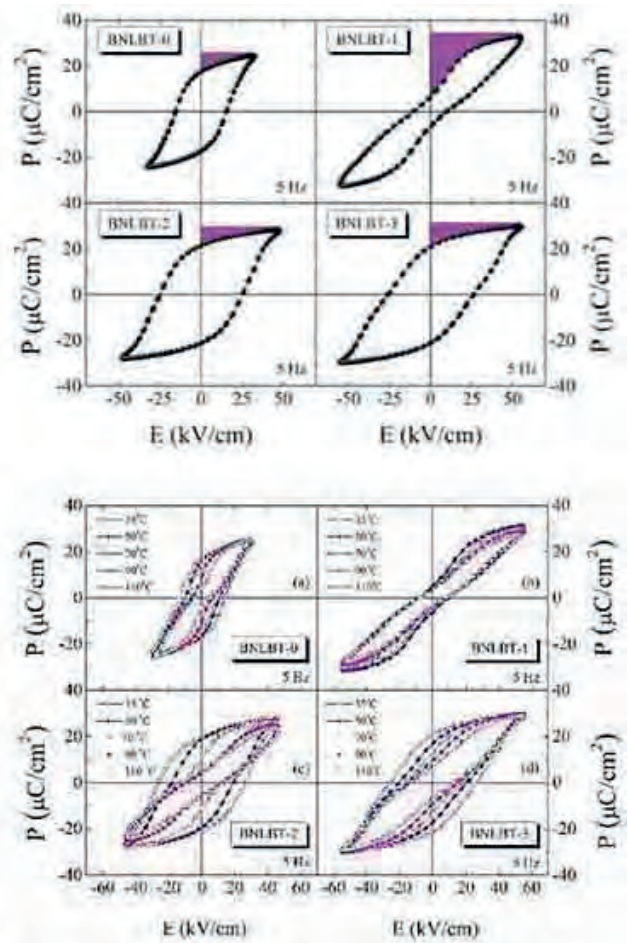


Fig. 2. Lazos de histéresis obtenidos (A) a temperatura ambiente y (B) en función de la temperatura, para las composiciones de BNLBT-x estudiadas. El área sombreada en la Figura de la izquierda representa la densidad de energía de almacenamiento.

Conclusiones

El resultado que se reivindica consiste en haber hecho una contribución sustantiva a la caracterización estructural, dieléctrica y ferroeléctrica, así como un estudio de las propiedades de almacenamiento de energía y efecto electrocalórico en dos familias de materiales cerámicos usado por primera vez en la búsqueda de potenciales aplicaciones tecnológicas. Los resultados alcanzados en la respuesta electrocalórica son los más altos reportados en la literatura especializada por la comunidad científica internacional, indicando el posible uso de estos materiales en tecnologías basadas en dispositivos electrocalórico. Además, los resultados de almacenamiento de energía alcanzados para las cerámicas libres de plomo indican el potencial de estos materiales para uso en dispositivos de energía limpia y renovable como los capacitores dieléctricos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jaffe B, Cook W, Jaffe H, editors. Piezoelectric Ceramics. London-New York: Academic Press; 1971.
2. Xu Y. Ferroelectric Materials and Their Applications. The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V.; 1991.
3. Haertling GH. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. J. Am. Ceram. Soc. 1999;82(4):797-818.
4. Rabe KM, Ahn CH, Triscone JM, editors. Physics of Ferroelectrics: A Modern Perspective. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2007.
5. Hao X. A review on the dielectric materials for high energy-storage application. J. Adv. Dielect. 2013;3(1):1330001.
6. Correia T, Zhang Q, editors. Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers. London: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2014.
7. Hao X, Zhai J, Kong LB, Xu Z. A comprehensive review on the progress of lead zirconate-based antiferroelectric materials. Prog. Mater. Sci. 2014;63:1-57.
8. Young SE, Zhang JY, Hong W, Tan X. Mechanical self-confinement to enhance energy storage density of antiferroelectric capacitors. J. Appl. Phys. 2013;113(5):054101.
9. Valant M. Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies. Prog. Mater. Sci. 2012;57(6):980-1009.
10. Ozbolt M, Kitanovski A, Tušek J, Poredoš A. Electrocaloric refrigeration: Thermodynamics, state of the art and future perspectives. Int. J. Refrig. 2014; 40:174-188.
11. Zuo-Guang Y. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric material: Synthesis, properties and applications. New York: Woodhead Publishing Limited; 2008.
12. Panda PK. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials. J. Mater. Sci. 2009;44(19):5049-5062.
13. Ma C, Tan X, Du'kin E, Roth M. Domain structure-dielectric property relationship in lead-free $(1-x)(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3$ ceramics. J. Appl. Phys. 2010;108(10):104105.
14. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B 1993; 192(1-2):55-69.
15. Sawyer CB, Tower CH. Rochelle Salt as a Dielectric. Phys. Rev. 1930; 35(3):269-273.
16. Mendez-González Y, Peláiz-Barranco A, Madrigal AP, Guerra JDS, Jie G, Xiucai W, Yang T. Effects of the lanthanum concentration on the $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{1-x/4}\text{O}_3$ antiferroelectric ceramic system. Rev. Cub. Fis. 2016;33(1):12-17.
17. Peláiz-Barranco A, Mendez-González Y, Guerra JDS, Wang X, Yang T. Switching and energy-storage characteristics in PLZT 2/95/5 antiferroelectric ceramic system. J. Adv. Dielect. 2016;6(4):1620003.
18. Mendez-González Y, Peláiz-Barranco A, Yang T, Guerra JDS. Enhanced electrocaloric effect in La-based PZT antiferroelectric ceramics. Appl. Phys. Lett. 2018;112(12):122904.
19. RoHS2. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the European Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Official Journal of the European Union 2011;L174:88-110.
20. Mendez-González Y, Peláiz-Barranco A, Guerra JDS, Madrigal AP, Saint-Grégoire P. Effect of the lanthanum concentration on the physical properties of the $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramic system. Mater. Chem. Phys. 2018;208:103-111.
21. Mendez-González Y, Peláiz-Barranco A, Curcio AL, Rodrigues AD, Guerra JDS. Raman spectroscopy study of the La-modified $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ lead-free ceramic system. J. Raman Spectrosc. 2019; 50(7):1044-1050.
22. Mendez-González Y, Calderón-Piñar F, Peláiz-Barranco A, Madrigal AP, Saint-Grégoire P, Guerra JDS. Structural and dielectric properties of the $(\text{Bi}_{0.500}\text{Na}_{0.500})_{0.920}\text{Ba}_{0.065}\text{La}_{0.010}\text{TiO}_3$ lead-free ceramic system. Ferroelectrics 2018; 533(1):85-91.
23. Guerra JDS, Peláiz-Barranco A, Calderón-Piñar F, Mendez-González Y. Room temperature antiferroelectric-phase stability in BNT-BT lead-free ceramics. Physica B 2017;525:114-118.
24. Mendez-González Y, Peláiz-Barranco A, Guerra JDS. Improved electrocaloric properties in La doped $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics. Appl. Phys. Lett. 2019;114(16):162902.

Recibido: 10 de abril de 2020

Aprobado: 11 de mayo de 2020

Conflictos de interés: Los autores declaran que no existe conflicto de intereses en relación con la investigación presentada.

Contribución de autoría:

1. Conceptualización: Yanela Mendez González, Aimé Peláiz Barranco, José de los Santos Guerra.
2. Curación de datos: Yanela Mendez González, Aimé Peláiz Barranco, José de los Santos Guerra.
3. Análisis formal: Yanela Mendez González, José de los Santos Guerra, Arbelio Pentón Madrigal.
4. Adquisición de fondos: Aimé Peláiz Barranco, Yanela Mendez González, José de los Santos Guerra.
5. Investigación: Yanela Mendez González, José de los Santos Guerra, Aimé Peláiz Barranco, Arbelio Pentón Madrigal, Francisco Calderón Piñar, Pierre Saint-Grégoire, Tongqing Yang.
6. Metodología: Aimé Peláiz Barranco, Yanela Mendez González, José de los Santos Guerra.
7. Administración del proyecto: Aimé Peláiz Barranco, José de los Santos Guerra.
8. Recursos: José de los Santos Guerra, Aimé Peláiz Barranco, Francisco Calderón Piñar, Arbelio Pentón Madrigal, Pierre Saint-Grégoire, Tongqing Yang.
9. Software: –
10. Supervisión: José de los Santos Guerra, Aimé Peláiz Barranco, Yanela Mendez González
11. Validación: Yanela Mendez González, José de los Santos Guerra, Francisco Calderón Piñar.
12. Visualización: Yanela Mendez González, José de los Santos Guerra, Aimé Peláiz Barranco, Francisco Calderón Piñar.
13. Redacción – borrador original: Yanela Mendez González.

14. Redacción – revisión y edición: Yanela Mendez González,
José de los Santos Guerra, Francisco Calderón Piñar.

Declaración de financiamientos

- Centro Latinoamericano de Física y Centro Internacional de Física Teórica (CLAF-ICTP, AF-13).
- Agencias brasileñas CNPq (303314/2016-8), CAPES (Finance Code 001) y FAPEMIG (PPM-00661-16 y APQ-02875-18).
- Academia de Ciencias del Tercer Mundo (RG/PHYS/LA Nos. 99-050, 02-225, y 05-043).
- Red Latinoamericana de Materiales Ferroelectricos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE) y al Instituto de Física de la Universidad Federal de Uberlândia (UFU) por permitir que la investigación se desarrollara en el marco de un proyecto de colaboración internacional. A los investigadores Xiucai Wang (Tongji University, China), Ana Laura Curcio y Ariano de Giovanni Rodrigues (DF/UFSCar, Brasil), Guo Jie (Xi'an Jiaotong University, China), Osmany García Zaldívar (IMRE, Cuba) y Atair Carvalho da Silva y Marco Aurelio de Oliveira (INFIS/UFU, Brasil) por sus contribuciones en la obtención de los resultados que se presentan.

