

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 620 690**

21 Número de solicitud: 201531920

51 Int. Cl.:

H01L 41/00 (2013.01)**C04B 35/472** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.06.2017

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)****C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**ALGUERÓ GIMÉNEZ, Miguel;
AMORÍN GONZÁLEZ, Harvey y
CASTRO LOZANO, Alicia**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel54 Título: **UN MATERIAL CERÁMICO PIEZOELÉCTRICO DE ALTA TEMPERATURA DE $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$
DISEÑADO QUÍMICAMENTE PARA POTENCIAR LA RESPUESTA EN VOLTAJE Y
PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DICHO MATERIAL CERÁMICO**

57 Resumen:

Un material cerámico piezoeléctrico de alta temperatura de $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ diseñado químicamente para potenciar la respuesta en voltaje, y un procedimiento para obtener dicho material cerámico.

La invención se refiere a un material cerámico piezoeléctrico de alta temperatura de $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025, que incluye un defecto puntual bajo diseño para potenciar la respuesta en voltaje. Además, la invención se refiere a un procedimiento para obtener dicho material cerámico por sinterización convencional de polvos nanocristalinos sintetizados por activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de precursores.

Finalmente, la invención se refiere también al uso del material cerámico $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ diseñado químicamente como parte de dispositivos detectores y dispositivos de detección de campo magnético.

ES 2 620 690 A1

UN MATERIAL CERÁMICO PIEZOELÉCTRICO DE ALTA TEMPERATURA DE BiScO₃-PbTiO₃ DISEÑADO QUÍMICAMENTE PARA POTENCIAR LA RESPUESTA EN VOLTAJE, Y UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DICHO MATERIAL CERÁMICO

5

DESCRIPCIÓN

La invención se refiere a un material cerámico piezoeléctrico de alta temperatura de BiScO₃-PbTiO₃ de fórmula Bi_{1-x+2y}Pb_{x-3y}Sc_{1-x}Ti_xO₃, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025, que incluye un defecto puntual bajo diseño para potenciar la respuesta en voltaje. Además, la invención se refiere a un procedimiento para obtener dicho material cerámico por sinterización convencional de polvos nanocristalinos sintetizados por activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de precursores. Finalmente, la invención se refiere también al uso del material cerámico de BiScO₃-PbTiO₃ diseñado químicamente como parte de dispositivos detectores y dispositivos de detección de campo magnético.

ESTADO DE LA TÉCNICA

El sistema BiScO₃-PbTiO₃ es el sistema más prometedor entre las soluciones sólidas con estructura perovskita de fórmula general BiMO₃-PbTiO₃, en la que M es un catión trivalente en coordinación octaédrica, con respuesta electromecánica potenciada en la frontera entre fases morfotrópicas ferroeléctricas (acrónimo inglés MPB correspondiente a ferroelectric morphotropic phase boundaries), y alta temperatura de Curie. Este material se ha investigado extensamente como una alternativa al estado de la técnica Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) para expandir la temperatura de operación de cerámicas piezoeléctricas de alta sensibilidad por encima de 200 °C hasta 400 °C.

Específicamente, el sistema binario (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ presenta un MPB entre las fases polimórficas ferroeléctricas de simetrías romboédrica *R3m* y tetragonal *P4mm* a x~0,64, composición para la que la temperatura de Curie T_C es ≈ 450 °C, consiguiéndose típicamente coeficientes piezoeléctricos d_{33} de ~ 450 pC N⁻¹ después de la polarización. Esta T_C está 100 °C por encima de la del Pb(Zr,Ti)O₃, como el coeficiente piezoeléctrico d_{33} , que también supera significativamente la cifra de ≈ 245 pC N⁻¹ para cerámicas del último material en su propio MPB. Además, el coeficiente piezoeléctrico de carga es comparable con aquellos de los materiales cerámicos piezoeléctricos de alta sensibilidad disponibles en el mercado de PZT modificado químicamente.

Sin embargo, y a pesar del intervalo teóricamente ampliado de temperatura de operación, posibilitado por la alta temperatura de Curie, el $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ no puede usarse directamente en la mayoría de aplicaciones. Ese es el caso de tecnologías de detección como acelerómetros, medida de vibraciones, hidrófonos o detectores de campo magnético, para los que el parámetro clave es el coeficiente piezoeléctrico de voltaje g_{33} , en vez del coeficiente piezoeléctrico de carga d_{33} . Este coeficiente es igual a d_{33} multiplicado por la permitividad recíproca, que es muy baja (o la permitividad muy alta) en $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ polarizado. Por lo tanto, y por las razones indicadas anteriormente, es necesario desarrollar nuevos materiales de $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ optimizados para aplicaciones específicas.

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención divulga un material cerámico piezoeléctrico de $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025, que exhibe una respuesta electromecánica potenciada en una frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica $R3m$ y tetragonal $P4mm$, una alta temperatura de Curie y la inclusión de un defecto puntual bajo diseño para potenciar la respuesta en voltaje.

15

20

Además, el cerámico piezoeléctrico de alta temperatura, de alta sensibilidad y respuesta en voltaje potenciada de la presente invención presenta una microestructura de grano fino altamente homogénea y densa con un tamaño de grano promedio que puede ajustarse entre 1,0 μm hasta 2,5 μm . En concreto, los materiales cerámicos con $x = 0,64$ e $y = 0,01$ tienen una temperatura de Curie de 395 $^\circ\text{C}$, y un coeficiente g_{33} de $4,8 \times 10^{-2} \text{ V m N}^{-1}$.

25

Además, la presente invención divulga un procedimiento para obtener dicho material cerámico que se refiere a su preparación por sinterización convencional de polvos nanocristalinos sintetizados por activación mecanoquímica de precursores en un molino planetario de alta energía. Este procedimiento, basado en polvos altamente reactivos, permite la supresión de la volatilización de PbO y Bi_2O_3 durante la sinterización a alta temperatura, de manera que pueden usarse mezclas estequiométricas de los precursores (Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , PbO , TiO_2 y Mn_2O_3), mientras se evita la necesidad de controlar la atmósfera durante el tratamiento térmico final enterrando las piezas en verde en polvo durante la sinterización. Esto es muy ventajoso para un control preciso de la composición y de la coexistencia de fases, durante la inclusión del defecto puntual bajo diseño, lo que no podía conseguirse de forma reproducible por tecnologías cerámicas convencionales tales como

30

35

síntesis en estado sólido por calentamiento de precursores.

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material cerámico piezoeléctrico caracterizado por que presenta

- 5
- la fórmula general $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025;
 - una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica $R3m$ y tetragonal $P4mm$; y
 - una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre 1,0 μm y 2,5 μm .

10

El material cerámico piezoeléctrico de la presente invención tiene una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica $R3m$ y tetragonal $P4mm$, que es responsable de la alta respuesta piezoeléctrica y, además, incluye un defecto puntual bajo diseño para potenciar la respuesta en voltaje que hace al material adecuado para su uso en tecnologías de detección.

15

La expresión "defecto puntual bajo diseño" se refiere a un defecto puntual que se introduce en o alrededor de un sitio concreto de la celda unidad de la estructura perovskita ABO_3 , específicamente mediante la sustitución controlada de Pb^{2+} por Bi^{3+} en el sitio A (coordinación cuboctaédrica), junto con la formulación de una vacante de Pb por cada dos sustituciones para la compensación de carga. Esta sustitución controlada que no requiere especies químicas adicionales, sino la introducción de una no estequiometría en sitio A, da como resultado un aumento significativo de la rigidez de la red cristalina y, por tanto, una disminución de la permitividad dieléctrica y los módulos elásticos. Además, esto se consigue mientras el material se mantiene en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica $R3m$ y tetragonal $P4mm$, que es requisito para una alta respuesta piezoeléctrica.

20

25

Adicionalmente, también se controla la microestructura durante la inclusión del defecto puntual bajo diseño, de manera que se obtiene una microestructura de grano fino, homogénea y densa optimizada para propiedades mecánicas óptimas.

30

En una realización preferida, el material cerámico piezoeléctrico de la presente invención presenta una microestructura de grano fino homogénea y densa con un tamaño de grano promedio de entre 1,0 μm y 1,5 μm .

35

En otra realización preferida de la presente invención, el material cerámico piezoeléctrico mencionado anteriormente presenta la fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que $x = 0,64$ e $y = 0,01$.

5 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener el material cerámico piezoeléctrico mencionado anteriormente, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 10 a) síntesis de un polvo nanocristalino de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025 por activación mecánicoquímica de una mezcla estequiométrica de Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , PbO y TiO_2 ; y
- b) sinterización del polvo nanocristalino obtenido en la etapa (a) en un intervalo de temperaturas de entre 1100 °C y 1150 °C.

La etapa (a) se realiza preferentemente en un molino planetario a 300 rpm durante 20 h.

15 En una realización preferida, la etapa (a) se realiza para la síntesis de un polvo nanocristalino de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x es 0,64 e y es 0,01.

20 Un tercer aspecto de la invención se refiere a un material compuesto cerámico piezoeléctrico que comprende

- el material cerámico piezoeléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y
- un material magnetostrictivo.

25 La expresión "material magnetostrictivo" se refiere a un material ferromagnético que cambia su forma o dimensiones durante el proceso de magnetización.

30 En una realización preferida, el material magnetostrictivo que forma el material compuesto cerámico piezoeléctrico se selecciona de la lista que consiste en Terfenol-D, Metglass, y óxidos con estructura espinela de fórmula AFe_2O_4 , en la que A es Ni, Co o una combinación de los mismos, y una combinación de los mismos.

En otra realización preferida de la presente invención, el material compuesto cerámico piezoeléctrico mencionado anteriormente es del tipo particulado, fibra o laminado.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material cerámico

piezoeléctrico como se ha descrito anteriormente, como parte de un dispositivo detector. Los ejemplos de dispositivos detectores son acelerómetros, detectores de vibraciones o hidrófonos. El material cerámico piezoeléctrico de la presente invención es el elemento activo en estas tecnologías de detección.

5

El último aspecto de la invención se refiere al uso del material compuesto cerámico piezoeléctrico descrito anteriormente como parte de un dispositivo de detección de campo magnético, funcionando como transductor magnetoeléctrico. El material compuesto cerámico piezoeléctrico de la presente invención, que comprende el material cerámico piezoeléctrico también objeto de la presente invención y un material magnetostrictivo, es el elemento activo en las tecnologías de detección de campo magnético.

A menos que se definan de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el entendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Los métodos y materiales similares o equivalentes aquellos descritos en el presente documento pueden usarse en la práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprende" y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción, o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG. 1 Patrones de XRD para muestras cerámicas de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$, que muestran la ausencia de segundas fases distintas de perovskita para una baja concentración del defecto puntual bajo diseño.

FIG. 2 Patrones de XRD para muestras cerámicas de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$ y estadística mejorada a través del pico de difracción 200 de la fase cúbica de alta temperatura, que muestran la coexistencia de fases polimórficas y su desplazamiento hacia la fase romboédrica.

35

FIG. 3 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para muestras cerámicas de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$, que muestran una microestructura de grano fino homogénea y densa.

5 FIG. 4 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) para muestras cerámicas de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,66$ e $y = 0,01$ sinterizadas a temperaturas crecientes, y patrón de XRD, que muestran la ausencia de crecimiento de grano, y la resituación del material en el centro de la frontera entre fases morfótropicas.

10 FIG. 5 Dependencia con la temperatura de la permitividad dieléctrica para muestras cerámicas de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con a) $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$, b) $x = 0,64, 0,65$ y $0,66$ e $y = 0,01$ c) $x = 0,64, 0,66$ y $0,68$ e $y = 0,025$, que muestran la posición de la transición ferroeléctrica (que determina la temperatura de operación máxima).

15 FIG. 6 Ciclos de histéresis ferroeléctricos para muestras cerámicas de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con a) $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$, b) $x = 0,64, 0,65$ y $0,66$ e $y = 0,01$ c) $x = 0,64, 0,66$ y $0,68$ e $y = 0,025$, que muestran un aumento limitado de la movilidad de la pared del dominio tras la inclusión del defecto puntual bajo diseño.

20 FIG. 7 Coeficiente magnetoeléctrico de voltaje para tricapas de Terfenol-D y $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0$ (no modificado) o $y = 0,01$ (modificado químicamente), que muestran una respuesta en voltaje potenciada por el uso del material que incluye el defecto puntual bajo diseño.

25 EJEMPLOS

Preparación de muestras cerámicas piezoeléctricas

Se sintetizaron polvos nanocristalinos de las fases con estructura perovskita de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que

30

x	y
0,64	0, 0,01 y 0,025
0,64 y 0,66	0,01
0,64, 0,66 y 0,68	0,025

La síntesis se realizó por activación mecanoquímica de mezclas estequiométricas de

Bi₂O₃ (Aldrich, 99,9 % puro), Sc₂O₃ (Aldrich, 99,9 % puro), PbO (Merck, 99 % puro), y TiO₂ (anatasa, Cerac, 99 % puro) con calidad analítica. Se utilizó un molino planetario Pulverisette 6 modelo Fritsch. En todos los casos, se homogeneizaron inicialmente alrededor de 10 g de la mezcla de los óxidos precursores en un mortero de ágata a mano, y se colocaron en un tarro de molienda de carburo de wolframio (WC) de 250 ml con siete bolas de WC de 2 cm de diámetro y 63 g de masa cada una para activación a 300 r.p.m. durante 20 h.

Se ha demostrado que estas condiciones proporcionan polvos monofásicos de perovskita totalmente cristalizados con homogeneidad química a escala nanométrica.

A continuación, se obtuvieron pastillas de 12 mm de diámetro por prensado uniaxial de aproximadamente 1 g de polvo nanocristalino, que después se sinterizaron en un crisol de Al₂O₃ cerrado dentro de un horno. Se seleccionaron temperaturas de 1100 °C, 1125 °C y 1150 °C, un tiempo a alta temperatura de 1 hora y velocidades de calentamiento/enfriamiento de ± 3 °C min⁻¹.

Obsérvese que en estas condiciones no tienen lugar pérdidas de PbO o Bi₂O₃ significativas, lo que permite evitar el uso de excesos de precursor inicial o de polvo sacrificial; es decir, enterrar los cuerpos verdes en polvo durante el tratamiento térmico. Esto es esencial para el control riguroso de la composición y de la coexistencia de fases, especialmente necesario para el problema abordado. En este caso, la inclusión de los defectos puntuales bajo diseño se consigue mientras se mantiene el control pleno de las características estructurales y microestructurales de las muestras. Se han obtenido valores de densificación por encima del 95 %, y microestructuras de grano fino homogéneas con tamaños de grano promedio entre 1,0 y 2,5 μm de forma consistente.

Caracterización de las muestras cerámicas piezoeléctricas

Las muestras para caracterización de las fases y la microestructura se prepararon por desbastado de los discos cerámicos para retirar la superficie (~ 100 μm), seguido de pulido hasta un acabado especular. Por último, se realizó un tratamiento térmico a 600 °C durante 2 h con $\pm 0,5$ °C min⁻¹ para recuperar el daño introducido y restaurar la coexistencia de fases polimórficas y las configuraciones de dominio de equilibrio, que se modifican por las tensiones de cizalla implicadas en el pulido.

La estabilidad de la fase perovskita durante la sinterización se controló por difracción

de rayos X (XRD) con un difractómetro de polvo Siemens D500 y radiación Cu K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Los patrones se registraron entre 20 y 50° (2θ) con un paso de $0,05^{\circ}$ (2θ) y un tiempo de conteo de 5 s . También se llevaron a cabo barridos lentos; paso de $0,02^{\circ}$ (2θ) y tiempo de conteo de 10 s entre 43 y 47° (2θ) a través del pico de difracción 200 de la fase cúbica de alta temperatura para el análisis de la distorsión ferroeléctrica y la evaluación de los porcentajes de fase en la región de frontera entre fases morfotróficas.

La microestructura se estudió con un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo FEI NovaTM NanoSEM 230 equipado con un espectrómetro de rayos X por dispersión de energías Oxford INCA 250 para análisis químico.

Después se prepararon condensadores cerámicos para las caracterizaciones eléctrica y electromecánica adelgazando los discos hasta $0,5 \text{ mm}$, pintando electrodos de Ag en las caras principales, y sinterizándolos a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

La caracterización eléctrica consistió en la medida de la permitividad dieléctrica y de los ciclos de histéresis ferroeléctricos. La dependencia con la temperatura de la permitividad y las pérdidas dieléctricas se midió entre temperatura ambiente (TA) y $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ con un medidor LCR de precisión HP4284A. Las mediciones se llevaron a cabo de forma dinámica durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento con una velocidad $\pm 1,5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ a varias frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz . Los ciclos de histéresis ferroeléctricos se obtuvieron a temperatura ambiente bajo ondas sinusoidales de voltaje con amplitud creciente hasta 10 kV y una frecuencia de $0,1 \text{ Hz}$, obtenidas mediante la combinación de un sintetizador/generador de función (HP 3325B) y un amplificador de alta tensión (TREK modelo 10/40), mientras que la carga se midió con un conversor de carga en voltaje de construcción propia y un programa para la adquisición y análisis de ciclos. Posteriormente, se polarizaron los discos cerámicos se para su caracterización electromecánica. Para ello se aplicó un campo de 4 kV mm^{-1} a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 min , que se mantuvo durante el enfriamiento hasta $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$. El coeficiente piezoeléctrico longitudinal d_{33} se midió entonces 24 horas después de la etapa de polarización con un medidor de tipo Berlincourt. Asimismo, se obtuvo el coeficiente piezoeléctrico transversal d_{31} por análisis complejo de las resonancias radiales piezoeléctricas de los discos mediante un método iterativo automático descrito en C. Alemany et al., J Phys D: Appl Phys 1995; 28: 945. Este procedimiento proporciona también los módulos elásticos s_{11}^E y s_{12}^E y la permitividad ϵ_{33}^{σ} del material polarizado todos en forma compleja y, por lo tanto, todas las pérdidas mecánicas, eléctricas y

electromecánicas.

Preparación y caracterización de un material compuesto magnetoeléctrico con las muestras cerámicas piezoeléctricas

5 Finalmente, se fabricaron materiales compuestos magnetoeléctricos con composiciones $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ seleccionadas. En concreto, se construyeron estructuras de tres capas que consistían en un disco cerámico piezoeléctrico, pegado entre dos piezas de la aleación metálica Terfenol-D (ETREMA Products Inc.) usando un adhesivo epoxi cargado con plata, y se caracterizó su respuesta magnetoeléctrica. Para ello se usó un sistema que consiste en la combinación de dos bobinas Helmholtz, diseñadas para proporcionar independientemente un campo magnético estático de hasta 1 kOe que imanta el material, y un campo magnético alterno de hasta 10 Oe a 10 kHz que actúa como estímulo (Serviciencia S.L.), mientras se mide el voltaje generado con un amplificador sintonizable. Se eligió una geometría 31 para obtener el coeficiente magnetoeléctrico transversal α_{31} en función del campo de imanación H , normalizado al espesor del elemento piezoeléctrico (0,5 mm).

Resultados

En la **Figura 1** se muestran los patrones de XRD para materiales cerámicos de $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$. No se encontraron segundas fases además de la fase perovskita en los cerámicos con $y = 0$ y $0,01$, mientras que en el material con $y = 0,025$ aparece un pequeño pico de difracción no identificado, lo que sugiere que la sustitución del Pb por Bi es incompleta para este nivel de Bi.

En la **Figura 2** se dan los patrones para $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$ y estadística mejorada a través del pico de difracción 200 de la fase cúbica de alta temperatura, junto con su desconvolución usando tres funciones pseudo-Voigt. Se supone la coexistencia de fases romboédrica y tetragonal para simplificar, aunque es conocido que el primer polimorfo es realmente monoclinico. Los resultados indican claramente que todos los materiales con una cantidad creciente de sustitución del Pb por Bi se encuentran dentro de la región de frontera entre fases morfotrópicas, aunque el porcentaje de fase romboédrica aumenta claramente con el valor de y , mientras que la distorsión tetragonal disminuye.

En la **Figura 3** se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM)

para $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con $x = 0,64$ e $y = 0, 0,01$ y $0,025$, es decir, los tres materiales con una cantidad creciente de Bi sustituyendo al Pb. Se obtiene una microestructura homogénea con un tamaño de grano promedio de 2,4, 1,2 y 1,3 μm para $y = 0, 0,01$ y $0,025$, respectivamente. Por tanto, la sustitución provoca una disminución característica del tamaño de grano.

Para obtener una serie de materiales cerámicos con coexistencia de fases comparable y una concentración creciente del defecto puntual bajo diseño, se procesó y caracterizó uno nuevo grupo de cerámicas con $x = 0,65$ e $y = 0,01$, $x = 0,66$ e $y = 0,01$, $x = 0,66$ y $0,025$, y $x = 0,68$ e $y = 0,025$.

Se estudió también la posibilidad de aumentar el tamaño de grano promedio en las muestras modificadas químicamente, de manera que se llevaron a cabo experimentos de sinterización adicionales a 1125 y 1150 $^{\circ}\text{C}$.

De hecho, el material con $x = 0,66$ e $y = 0,01$ mostró una coexistencia de fases comparable a la de $x = 0,64$ e $y = 0$ (material de referencia sin inclusión del defecto puntual bajo diseño). Su patrón de XRD se muestra en la **Figura 4**, junto con el de la cerámica con $x = 0,64$ e $y = 0,01$. Obsérvese el ligero aumento de la distorsión tetragonal con x . De esta manera, se ha conseguido obtener un material modificado químicamente introduciendo una no estequiometría en sitio A, que se mantiene en el centro del MPB.

En la **Figura 5** se muestran las dependencias con la temperatura de la permitividad y las pérdidas dieléctricas para los diferentes materiales $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, mientras que en la **Figura 6** se dan los ciclos de histéresis ferroeléctricos.

En las **Fig. 5(a) y 6(a)** se dan las curvas correspondientes a la serie inicial de materiales con $x = 0,64$ y un nivel creciente de sustitución de Pb por Bi. Obsérvese en la primera figura (**Fig. 5(a)**) la disminución continua de la temperatura de Curie con el incremento de y . La anomalía dieléctrica asociada con la transición ferroeléctrica se observa a una temperatura de 450, 395 y 375 $^{\circ}\text{C}$ para $y = 0, 0,01$ y $0,025$, respectivamente. También se encuentra un aumento característico de la permitividad y las pérdidas dieléctricas a temperatura ambiente con la sustitución por Bi. Los valores concretos se dan en la Tabla I, junto con las T_{Cs} .

Este aumento simultáneo de la permitividad y las pérdidas en las cerámicas no polarizadas podría interpretarse como una potenciación de la movilidad de las paredes de dominio. De hecho, los ciclos de histéresis ferroeléctricos muestran una disminución característica del campo coercitivo, de 2,5 hasta 2,0 kV mm⁻¹, cuando se introduce una concentración del defecto puntual de $y = 0,01$ al mismo tiempo que la polarización remanente aumenta desde 40 hasta 44 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Además, esto tiene lugar a pesar de la disminución del tamaño de grano promedio, cuyo efecto conocido es aumentar el campo coercitivo. Sin embargo, estos cambios podrían estar provocados alternativamente por el desplazamiento observado de la coexistencia de fases hacia el polimorfo romboédrico, que presenta un campo coercitivo menor que el de la fase tetragonal.

En las **Fig. 5(b) y 6(b)** se presentan los resultados para la serie de materiales cerámicos con valores crecientes de x e $y = 0,01$. Obsérvese en la primera figura el aumento continuo de la temperatura de Curie con x . La anomalía dieléctrica asociada con la transición ferroeléctrica se observa a una temperatura de 395, 407 y 415 °C para $x = 0,64$, 0,65 y 0,66, respectivamente. Los valores concretos se dan también en la Tabla I, junto con las T_{Cs} . Obsérvese que el campo coercitivo aumenta, de manera que el cerámico con $x = 0,66$ e $y = 0,01$ con la misma coexistencia de fases que el material de referencia ($x = 0,64$ e $y = 0$), presenta un campo coercitivo similar. Esto indica que la no estequiometría en sitio A introducida no potencia significativamente la movilidad de la pared del dominio y, de hecho, tampoco se obtiene una mayor polarización remanente.

En las **Fig. 5(c) y 6(c)** se presentan los resultados para la serie de cerámicas con x crecientes e $y = 0,025$. Obsérvese en la primera figura el aumento continuo de la temperatura de Curie con x . La anomalía dieléctrica asociada con la transición ferroeléctrica se observa a una temperatura de 375, 388 y 408 °C para $x = 0,64$, 0,66 y 0,68, respectivamente. En general, los materiales con $y = 0,025$ muestran una disminución sistemática de la permitividad y las pérdidas a temperatura ambiente con el incremento de x , junto con el aumento del campo coercitivo. Muestran también una anomalía dieléctrica y una polarización remanente reducidas. Todo esto indica fuertemente la presencia de una fase de frontera de grano formada por acumulación de defectos puntuales, segregados desde la fase perovskita que no pueden acomodarse en la misma. Los resultados también indican que este fenómeno es cada vez más relevante a medida que aumenta x , lo que sugiere que es una característica del polimorfo tetragonal.

35

En la Tabla I se dan los coeficientes piezoeléctricos de carga longitudinal y transversal

después de la polarización, así como los módulos elásticos.

Un primer resultado que merece la pena comentar es el aumento significativo de la permitividad de los materiales situados en el centro del MPB después de la polarización. La permitividad del $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ de alta sensibilidad no modificado aumenta desde 835 hasta 1486, mientras que las pérdidas dieléctricas no cambian. Modificaciones en el estado de tensión mecánica y/o en el porcentaje de fases en coexistencia en el MPB tras la polarización podrían ser responsables de este aumento de la permitividad. Esta es una cuestión pertinente para la respuesta en voltaje en aplicaciones de detección y la razón por la que se introdujo el defecto puntual bajo diseño. De hecho, los materiales con coexistencia de fases desplazada hacia el lado romboédrico tras la inclusión de la no estequiometría en sitio A; aquellos con $x = 0,64$ e $y = 0,01$ y $0,025$ muestran un aumento comparable.

También merece la pena destacar la disminución significativa de los módulos elásticos de los materiales cerámicos polarizados tras la introducción de la no estequiometría en sitio A. Esto ocurre para la serie de materiales con $x = 0,64$ e y creciente, y también para el material modificado químicamente y resituado en el centro del MPB mediante el ajuste del valor de x . Este último material no solo presenta coeficientes piezoeléctricos y módulos elásticos inferiores a los del $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ de referencia, sino también una permitividad más pequeña tras la polarización, y una disminución de las pérdidas dieléctricas, mecánicas y electromecánicas.

Las propiedades más interesantes se obtienen para el material con $x = 0,64$ e $y = 0,01$ que presenta una polarización remanente potenciada con un campo coercitivo reducido, que da como resultado coeficientes piezoeléctricos similares a aquellos de la composición de alta sensibilidad no modificada, pero con una permitividad dieléctrica significativamente menor (véase la Tabla I). Como resultado, su coeficiente piezoeléctrico de voltaje es mucho mayor que el del material de referencia. En concreto, el coeficiente g_{33} aumenta de $3,3 \times 10^{-2}$ a $4,8 \times 10^{-2} \text{ V m N}^{-1}$ tras la incorporación de la no estequiometría en sitio A. Este valor también es mayor que el de los PZT modificados químicamente disponibles en el mercado con valores g_{33} que varían entre 2 y $-2,8 \times 10^{-2} \text{ V m N}^{-1}$. Obsérvese que esta potenciación de la respuesta en voltaje es básicamente la consecuencia de una permitividad reducida del material polarizado, y que no está causada por una disminución de la contribución de la pared del dominio, sino de la contribución del cristal, ya sea como consecuencia de la modificación de la coexistencia de fases o como un efecto directo de la presencia de los defectos puntuales sobre la polarizabilidad. Además, el

material presenta un módulo elástico también reducido; puede suponerse entonces que la incorporación del defecto puntual bajo diseño causa un aumento global de la rigidez de la red con un efecto directo sobre la polarizabilidad y la deformabilidad.

5 Una nueva aplicación de los piezoeléctricos de alta sensibilidad es en materiales compuestos magnetoeléctricos, en los que se combinan con materiales magnetostrictivos para proporcionar magnetolectricidad como una propiedad del producto. Los transductores magnetoeléctricos se han considerado para una gama de tecnologías como detectores de campo magnético de alta sensibilidad que operan a temperatura ambiente. Se ha mostrado
10 que el coeficiente magnetoeléctrico de voltaje de la estructura piezoeléctrica-magnetostrictiva más sencilla consistente en dos capas viene dada por

$$\alpha_{E,31} = \frac{\partial E_3}{\partial H_1} = \frac{-2d_{31}^p q_{11}^m v_m}{(s_{11}^m + s_{12}^m) \varepsilon_{33}^p v_p + (s_{11}^p + s_{12}^p) \varepsilon_{33}^p v_m - 2(d_{31}^p)^2 v_m} \quad (1)$$

Donde d y q son los coeficientes piezoeléctricos y piezomagnéticos de las fases respectivas de volumen v , s son los módulos elásticos y ε la permitividad, mientras que los superíndices p y m se refieren al componente piezoeléctrico y magnético, respectivamente.
15 Obsérvese que la respuesta en voltaje no solo aumenta con la permitividad recíproca, sino también con el inverso de los coeficientes elásticos.

En la **Figura 7**, se compara el coeficiente magnetoeléctrico de voltaje de estructuras
20 de tres capas fabricadas con Terfenol-D y dos materiales de $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ incorporando o no la estequiometría en sitio A: $x = 0,64$ e $y = 0,01$, y el material de alta sensibilidad de referencia ($x = 0,64$ e $y = 0$). Se observa como el coeficiente magnetoeléctrico aumenta desde 0,2 hasta $1,05 \text{ V cm}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$ por la selección del material cerámico piezoeléctrico que incluye el defecto puntual bajo diseño.

25

Tabla I.

		ϵ_{33}^{σ} ($x\epsilon_0$)	Tan δ No maclado	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	d_{33} (pC N $^{-1}$)	d_{31} (pC N $^{-1}$)	ϵ_{33}^{σ} ($x\epsilon_0$)	s_{11}^E ($\times 10^{-12}$ m 2 N $^{-1}$)	s_{12}^E ($\times 10^{-12}$ m 2 N $^{-1}$)
y=0	x=0,64	835	0,095	450	440	-144+15i	Maclado 1486-143i	13,8-0,7i	-3,6+0,2i
	x=0,64	920	0,105	395	412	-115+10i	966-85i	11,7-0,5i	-2,7+0,1i
	x=0,65	890	0,102	407	404				
y=0,01	x=0,66	1015	0,100	415	366	-105+10i	1368-107i	11,6-0,4i	-3,4+0,1i
	x=0,64	1045	0,127	375	312	-70+8i	1012-113i	9,9-0,3i	-2,4+0,1i
	x=0,66	970	0,117	388	320				
y=0,025	x=0,68	955	0,101	408	274				

REIVINDICACIONES

1. Un material cerámico piezoeléctrico caracterizado por que presenta:
- la fórmula general $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025;
 - una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica $R3m$ y tetragonal $P4mm$; y
 - una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre 1,0 μm y 2,5 μm .
2. El material cerámico piezoeléctrico de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que tiene una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre 1,0 μm y 1,5 μm .
3. El material cerámico piezoeléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que tiene la fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que $x = 0,64$ e $y = 0,01$.
4. Un procedimiento de obtención del material cerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- a) síntesis de un polvo nanocristalino de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025 por activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de Bi_2O_3 , Sc_2O_3 , PbO y TiO_2 ; y
 - b) sinterización del polvo nanocristalino obtenido en la etapa (a) en un intervalo de temperatura de entre 1100 °C y 1150 °C.
5. El procedimiento de obtención de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la etapa (a) se realiza para la síntesis de un polvo nanocristalino de fórmula $\text{Bi}_{1-x+2y}\text{Pb}_{x-3y}\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x es 0,64 e y es 0,01.
6. Un material compuesto magnetoeléctrico que comprende
- el material cerámico piezoeléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y
 - un material magnetostrictivo.

7. El material compuesto magnetoeléctrico de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material magnetostrictivo se selecciona de la lista que consiste en Terfenol-D, Metglass, y óxidos con estructura espinela de fórmula AFe_2O_4 en la que A es Ni, Co o una combinación de los mismos, y una combinación de los mismos.

5

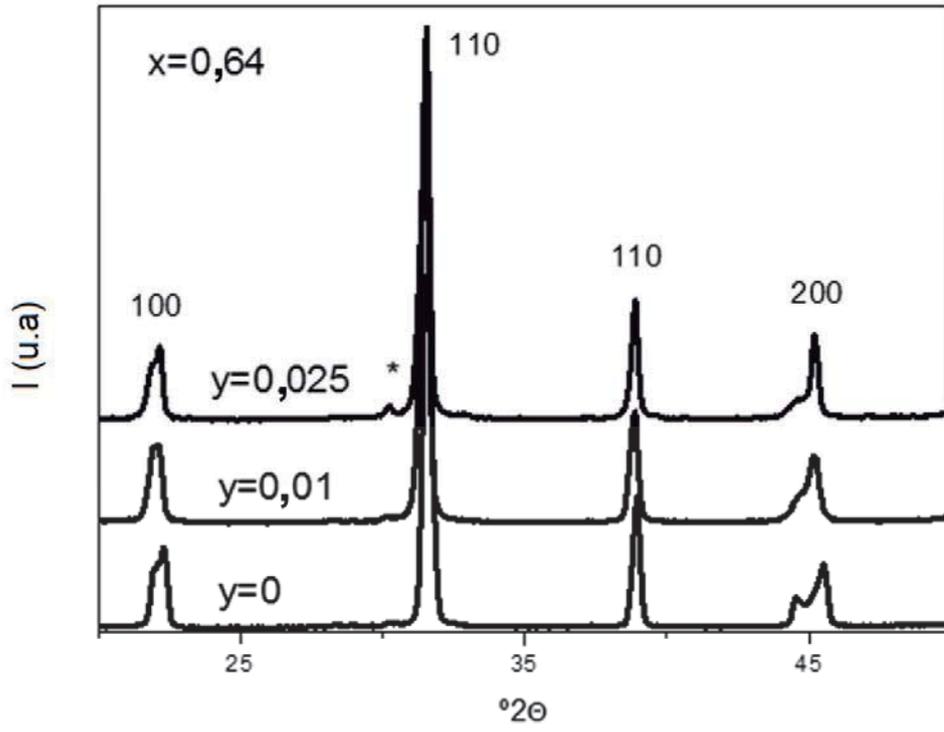
8. El material compuesto magnetoeléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que este es del tipo particulado, fibra o laminado.

9. Uso del material cerámico piezoeléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como parte de un dispositivo de detección.

10

10. Uso del material compuesto magnetoeléctrico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 como parte de un dispositivo de detección de campo magnético.

FIG.1



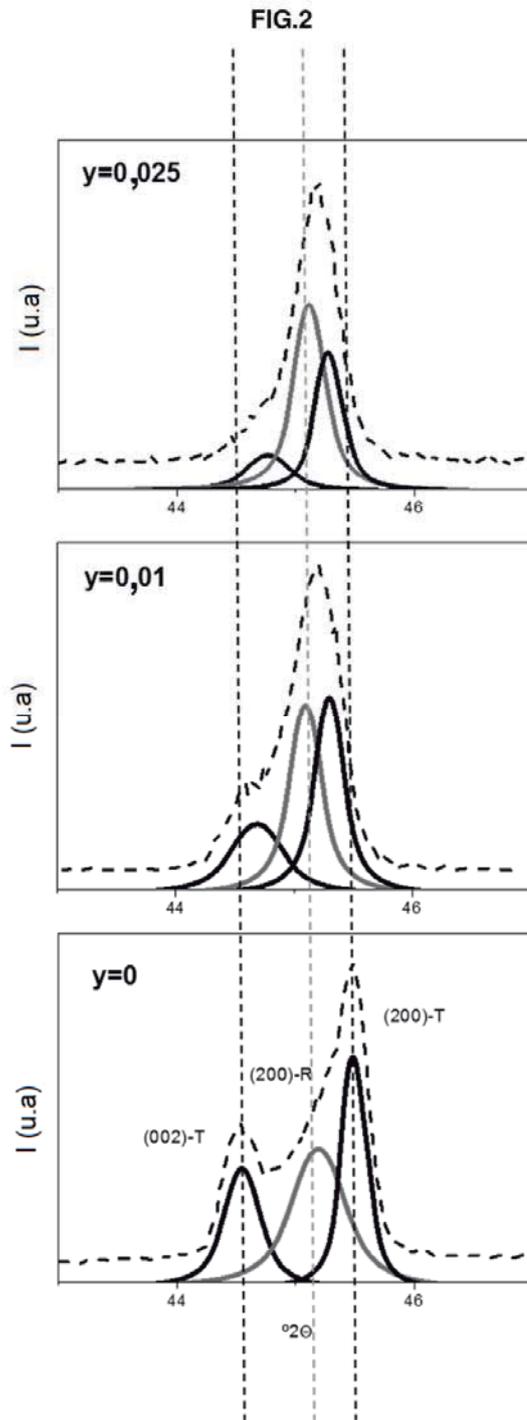


FIG.3

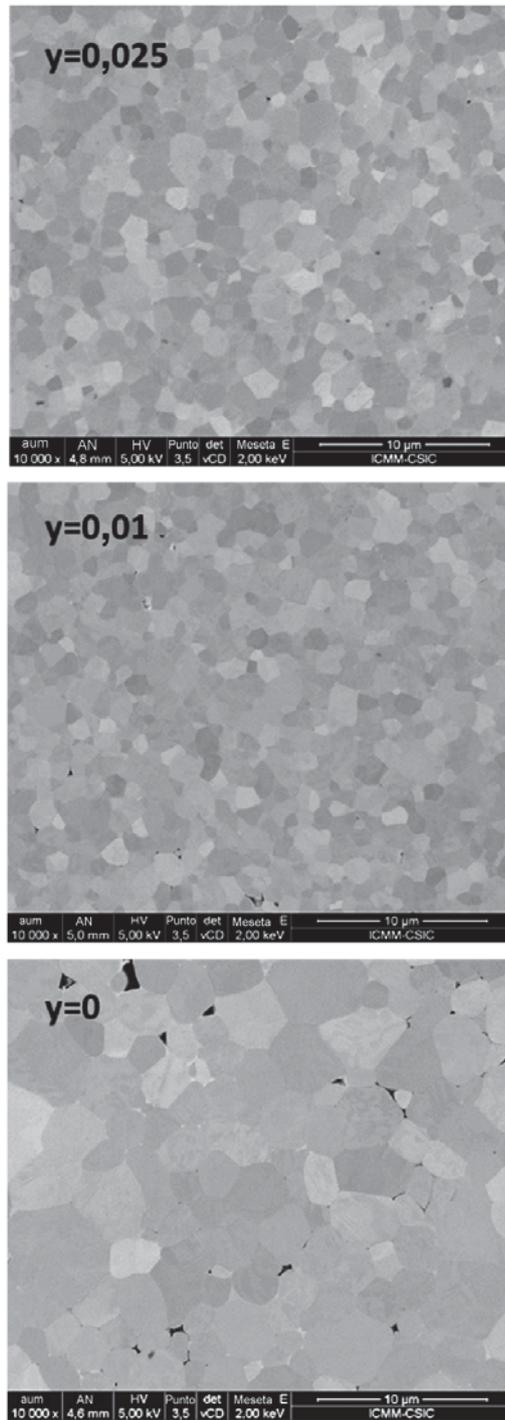


FIG.4

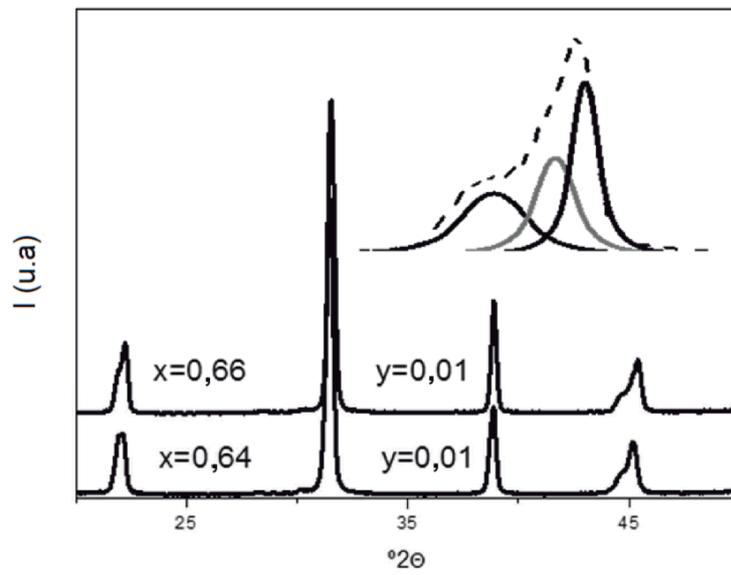
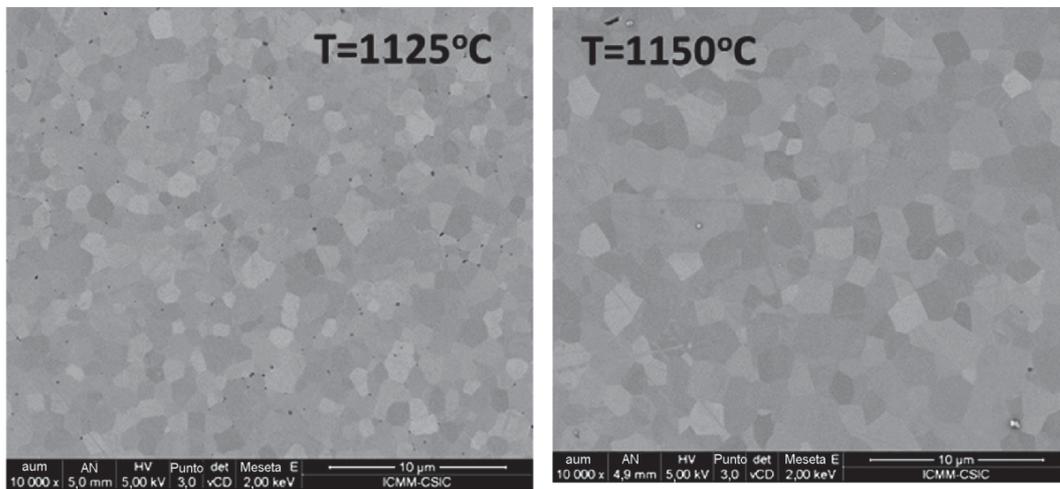
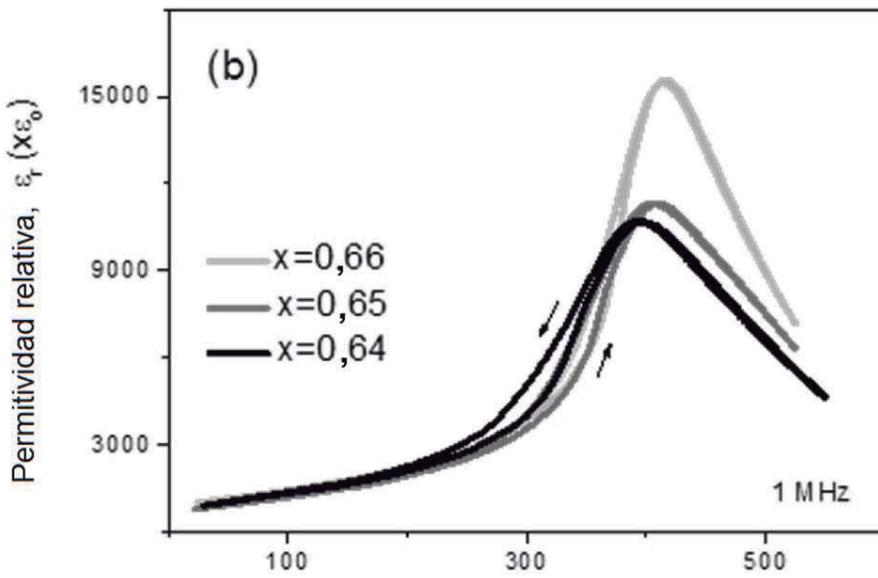
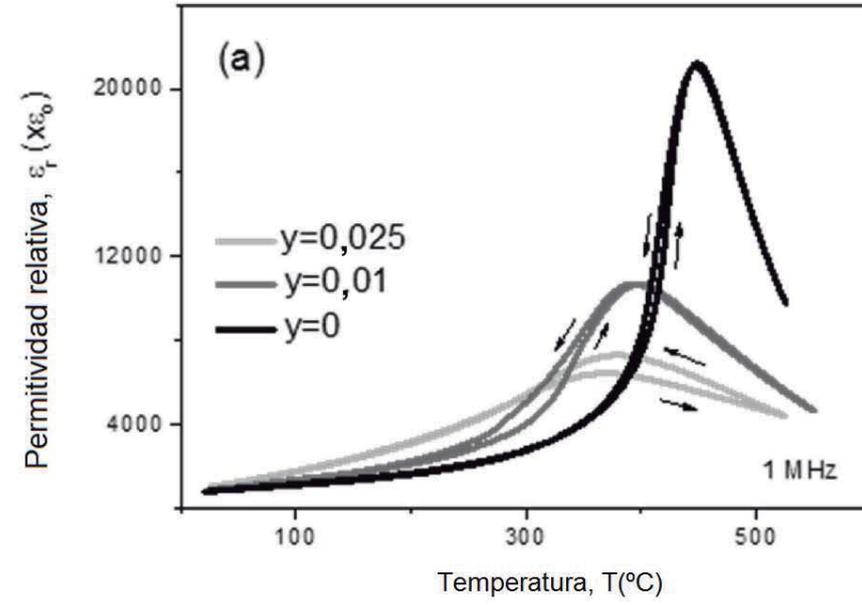


FIG.5



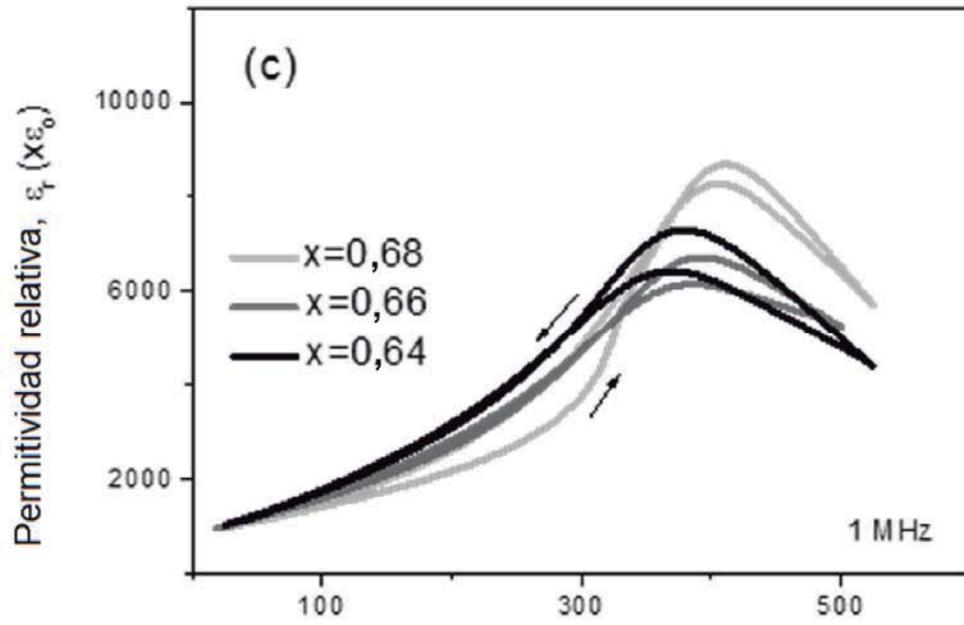
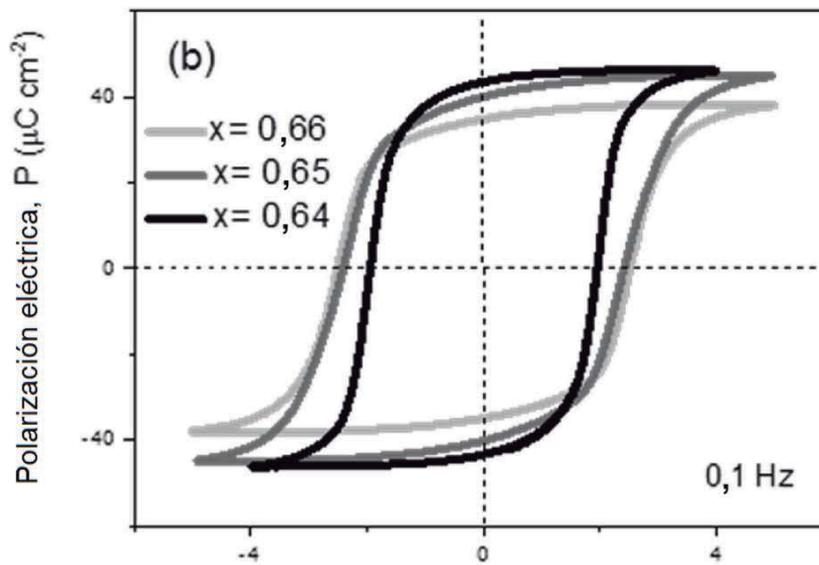
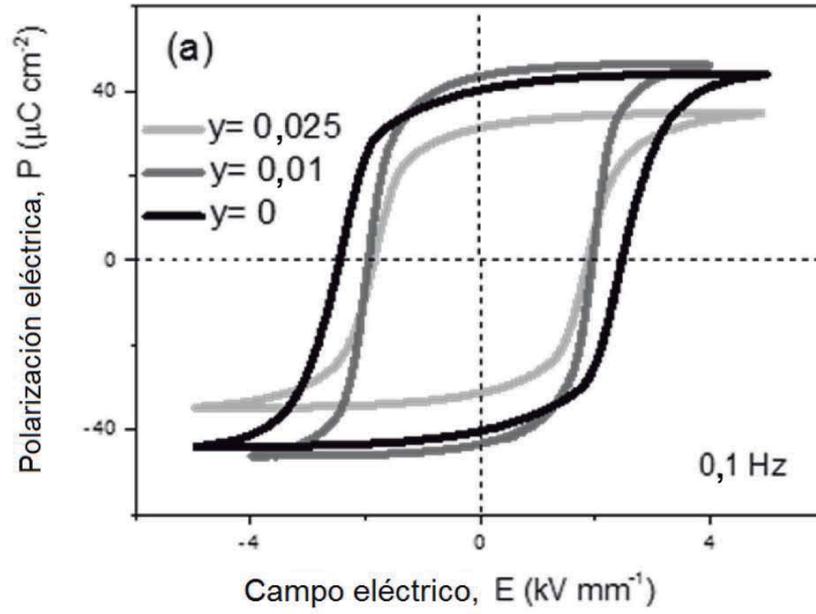


FIG.6



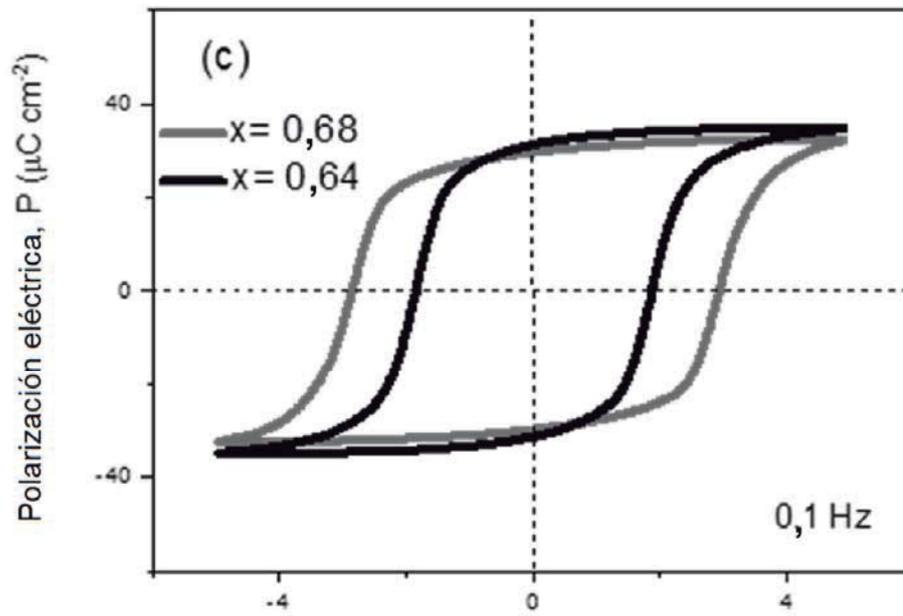
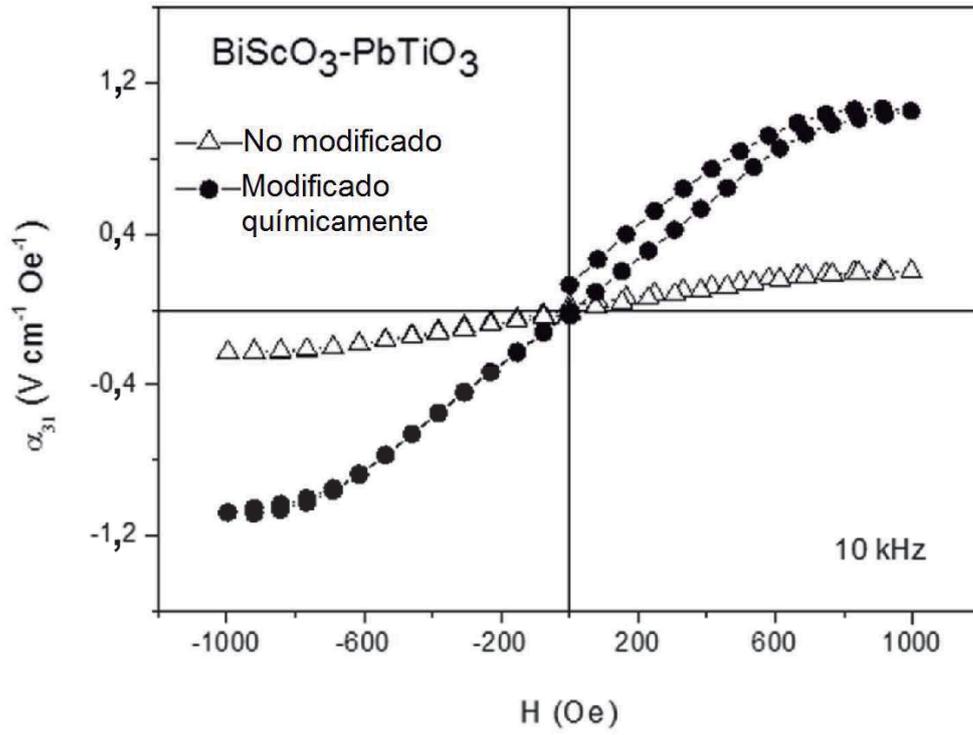


FIG.7





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②1 N.º solicitud: 201531920
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 29.12.2015
③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: **H01L41/00** (2013.01)
C04B35/472 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Zeyong Cai et al., EFFECTS OF SINTERING ATMOSPHERE ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BISCO3-PBTIO3 HIGH-TEMPERATURE PIEZOCERAMICS, Journal of Alloys and Compounds, 05/06/2012, Vol. 525, Páginas 149 - 153, ISSN 0925-8388 (print), <DOI: doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.092>, apartados: "Experimental procedure" y "Results and discussion" y figuras. 1 y 2.	1-10
A	Algueró M et al., HIGH TEMPERATURE PIEZOELECTRIC BISCO3-PBTIO3 SYNTHESIZED BY MECHANOCHEMICAL METHODS, Acta Materialia, 25/10/2011, Vol. 60, Páginas 1174 - 1183, ISSN 1359-6454, <DOI: doi:10.1016/j.actamat.2011.10.050>, apartados: "Experimental" y "Results and discussion".	1-10
A	Peiqing Long et al., STRUCTURE AND ELECTRICAL BEHAVIORS OF 0.36BISCO3-0.64PBTIO3 CERAMICS WITH OVERDOSING BI AND PB STARTING MATERIALS, Materials research Bulletin, 31/05/2015, Vol. 66, Páginas 213 - 218, ISSN 0025-5408 (print), <DOI: doi:10.1016/j.materresbull.2015.02.057>, apartados: "Experimental procedure" y "Results and discussion" y figuras. 1 y 2	1-10
A	Jianguo Chen et al., TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF BISCO3-PBTIO3 HIGH TEMPERATURE CERAMICS WITH MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY (MPB) COMPOSITION, Journal of Alloys and Compounds, 02/05/2012, Vol. 537, Páginas 280 - 285, ISSN 0925-8388, <DOI: doi:10.1016/j.jallcom.2012.05.041>, apartados: "Experimental procedure" y "Results and discussion" y figuras. 2 y 3.	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.06.2017

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.06.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-10	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Zeyong Cai et al., EFFECTS OF SINTERING ATMOSPHERE ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF BISCO3-PBTIO3 HIGH-TEMPERATURE PIEZOCERAMICS, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 525, Páginas 149 - 153	05.06.2012
D02	Algueró M et al., HIGH TEMPERATURE PIEZOELECTRIC BISCO3-PBTIO3 SYNTHESIZED BY MECHANOCHEMICAL METHODS, Acta Materialia, Vol. 60, Páginas 1174 - 1183	25.10.2011
D03	Peiqing Long et al., STRUCTURE AND ELECTRICAL BEHAVIORS OF 0.36BISCO3-0.64PBTIO3 CERAMICS WITH OVERDOSING BI AND PB STARTING MATERIALS, Materials research Bulletin, Vol. 66, Páginas 213 - 218	31.05.2015
D04	Jianguo Chen et al., TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIELECTRIC, PIEZOELECTRIC AND ELASTIC PROPERTIES OF BISCO3-PBTIO3 HIGH TEMPERATURE CERAMICS WITH MORPHOTROPIC PHASE BOUNDARY (MPB) COMPOSITION, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 537, Páginas 280 - 285	02.05.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general $37\text{Bi}(1+x)\text{ScO}_3-63\text{Pb}(1+x)\text{TiO}_3$ con $x=0, 0,002$, y que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal, con una microestructura con tamaño de grano promedio de 1,0 a 3 micrómetros (apartados: "Experimental procedure" y "Results and discussion" y figs. 1 y 2).

El documento D02 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ en la que x varía de 0,55 a 0,64, y que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal, con una microestructura con tamaño de grano promedio de 1,6 micrómetros (apartados: "Experimental" y "Results and discussion").

El documento D03 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general $0,36\text{BiScO}_3-0,64\text{PbTiO}_3$ y que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal con una microestructura con tamaño de grano promedio entre 1,5 y 2,5 micrómetros (apartados: "Experimental procedure" y "Results and discussion" y figs. 1 y 2).

El documento D04 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general general $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ en la que $x=0,63, 0,633, 0,635$ y $0,64$, y que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal, con una microestructura con tamaño de grano promedio de 5 micrómetros (apartados: "Experimental procedure" y "Results and discussion" y figs. 2 y 3).

Ninguno de los documentos citados divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general $\text{Bi}(1-x+2y)\text{Pb}(x-3y)\text{Sc}(1-x)\text{Ti}_x\text{O}_3$, en la que x varía de 0,64 a 0,68 e y varía de 0,01 a 0,025, que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal y una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre 1,0 y 2,5 micrómetros, según se recoge en la reivindicación 1.

La diferencia entre el material divulgado en los documentos citados y el material de la invención, es que los materiales divulgados son una composición sólida de $\text{BiScO}-\text{PbTiO}$ y no un material donde el Pb ha sido sustituido por el Bi.

Por otro lado, no sería obvio para el experto en la materia llegar al mismo material de la invención sin el ejercicio de la actividad inventiva y con razonables expectativas de éxito.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el material cerámico de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 3, su proceso de obtención, recogido en las reivindicaciones 4 y 5, el material compuesto magnetoeléctrico que comprende dicho material cerámico, recogido en las reivindicaciones 6 a 8, y sus usos, recogidos en las reivindicaciones 9 y 10, presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).