

# $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ 陶瓷的压电与介电性能研究

江向平, 易文斌, 陈 超, 涂 娜, 李小红, 展红全

(景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 景德镇 333001)

**摘 要:** 采用固相法制备了  $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ( $x=0.40\sim 0.65$ ) 无铅压电陶瓷, 研究了样品的物相结构、显微形貌、压电以及介电性能随  $x$  的变化规律。结果表明: 所有样品都具有钙钛矿结构并且居里温度  $T_C$  在  $340\sim 365^\circ\text{C}$  范围内; 当  $x=0.40$  和  $x=0.65$  时, 样品为四方相结构; 在  $0.45\leq x\leq 0.63$  范围内, 形成了典型的 PPT(polymorphic phase transition), 样品表现出较高的压电活性。当  $x=0.60$  时, 样品的压电性能最佳( $d_{33}=253\text{ pC/N}$ ,  $k_p=0.43$ ,  $T_C=359^\circ\text{C}$ )。

**关 键 词:** 铌酸钾钠; 多晶型转变; 压电性; 介电性

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Piezoelectric and Dielectric Properties of $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$ Ceramics

JIANG Xiang-Ping, YI Wen-Bin, CHEN Chao, TU Na, LI Xiao-Hong, ZHAN Hong-Quan

(Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Department of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

**Abstract:**  $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ( $x=0.40\sim 0.65$ ) lead-free piezoelectric ceramics were synthesized by solid-state reaction method. The influences of different  $x$  value on the phase structure, microstructure, piezoelectric and dielectric properties of samples were studied in detail. The results indicate that all samples possess pure perovskite structure and the Curie temperature of all samples are in the temperature range of  $340\sim 365^\circ\text{C}$ . The ceramic sample with  $x=0.40$  is in the tetragonal symmetry at room temperature and with the increase of  $x$  content, the phase structure of samples change gradually from pure tetragonal phase to coexistence of tetragonal and orthorhombic phase, while the ceramic sample with  $x=0.65$  has tetragonal phase. The polymorphic phase transition (PPT) from orthorhombic to tetragonal symmetry near room temperature locates in the composition of  $0.45\leq x\leq 0.63$  in which the ceramic samples possess relatively high piezoelectric activity. The ceramic sample ( $x=0.60$ ) with optimum piezoelectric properties ( $d_{33}=253\text{ pC/N}$ ,  $k_p=0.43$ ,  $T_C=359^\circ\text{C}$ ) is a promising lead-free piezoelectric material.

**Key words:** potassium sodium niobate; polymorphic phase transition; piezoelectric properties; dielectric properties

铅基压电陶瓷由于含铅量高达 60%以上, 在制备、使用以及废弃过程中会带来严重的环境污染,

收稿日期: 2012-04-23; 收到修改稿日期: 2012-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(51262009, 51062005, 91022027); 江西省自然科学基金(2010GQW0037, 2010GQW0038, 20114BAB216018, 20122BAB202001); 江西省主要学科学术和技术带头人培养对象计划项目(2010DD00800); 江西省高等学校“先进陶瓷材料”科技创新团队; 江西省教育厅项目(GJJ11204, GJJ10226, GJJ12488)  
National Natural Science Foundation of China (51262009, 51062005, 91022027); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (2010GQW0037, 2010GQW0038, 20114BAB216018, 20122BAB202001); Foundation of Training Academic and Technical Leaders for Main Majors of Jiangxi Province (2010DD00800); Colleges and Universities “Advanced Ceramics” Scientific and Technological Innovation Team of Jiangxi Province; Foundation of Jiangxi Provincial Department of Education (GJJ11204, GJJ10226, GJJ12488)

作者简介: 江向平(1964-), 男, 教授. E-mail: jiangxp64@163.com

因此研究无铅压电陶瓷具有十分重要的意义<sup>[1]</sup>。铌酸钾钠( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , 简称 KNN)无铅压电陶瓷因其具有高的居里温度和高的机电耦合系数而受到广泛关注<sup>[2-14]</sup>。然而, 纯 KNN 陶瓷具有不易烧结、致密度低等不足, 针对这些缺点相关科研人已展开了深入的研究, 例如采用热压烧结获得了相对密度高达 99% 的纯 KNN 无铅压电陶瓷, 其压电性能高达  $160 \text{ pC/N}$ <sup>[15]</sup>, 接近普通烧结方法( $80 \text{ pC/N}$ <sup>[16]</sup>)的两倍。但是, 采用特种工艺成本极高, 不利于大规模生产。因此许多研究者在采用普通烧结方法研究中发现, 在 KNN 中引入具有  $\text{ABO}_3$  型的钙钛矿或者类钙钛矿结构的物质可以形成固溶体<sup>[2-10]</sup>, 例如:  $\text{KNN-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TO}_3$ 、 $\text{KNN-K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  等, 室温下形成了类似于 Pb 基压电陶瓷中 MPB 的 PPT(polymorphic phase transition), 此时, 正交相与四方相共存, 可以有效提升其室温下的压电性能。然而, MPB 与 PPT 有着本质的区别, 主要表现在二者对温度的依赖性, PPT 是将其相变温度移至室温附近, 使得室温下两种铁电相共存, 具体表现为其压电性能对温度有极强的依赖性, 而 MPB 则是在一定温度范围内两种铁电相始终共存<sup>[10]</sup>。

左如忠等<sup>[2-3]</sup>在 KNN 中引入 3at%  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (NBT)或者 3at%  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (KBT) 在室温附近均出现了 PPT, 并且压电性能达到极大值。通过对比发现, 在 KNN 中引入 3at% NBT 与在 KNN 中引入 3at%KBT, 不同的只有 K、Na 含量, 可见 K、Na 含量对材料的性能有着重要的影响。在文献[2-3]的基础之上, 本工作固定 Nb、Ti、Bi 的摩尔含量, 仅调节 K、Na 的含量, 即  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  (简称  $\text{N}_x\text{K}_{(1-x)}\text{BNT}$ , 下同), 系统研究样品的物相结构、显微形貌、压电性能和介电性能随  $x$  的变化规律。

## 1 实验

采用固相法制备  $\text{N}_x\text{K}_{(1-x)}\text{BNT}$  ( $x=0.40\sim0.65$ )陶瓷样品。以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.8wt%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99wt%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.99wt%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99wt%)和  $\text{TiO}_2$  (99wt%)为原料。

实验步骤如下: (1)首先将所有原料在  $120^\circ\text{C}$  烘箱内烘 8 h 以上, 再按相应化学计量比准确称料; (2)将称好的原料经球磨 12 h 后烘干; (3)粉料经  $880^\circ\text{C}$  预合成后进行第二次球磨(12 h)再烘干; (4) 加入 PVA 溶液进行造粒; (5)将造好粒的粉料经成型( $\sim 12 \text{ MPa}$ )后置于电炉中先排胶再烧结( $1145\sim 1165^\circ\text{C}$ )

2 h。将烧结了的样品抛光后再上银电极, 然后置于  $80^\circ\text{C}$  的硅油中施以  $4\sim 5 \text{ kV/mm}$  极化 30 min, 放置 24 h 后测试其各项电性能。

利用 XRD(D8 Advance, Bruker axs)分析样品的物相结构, JSM-6700F(Japan)型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的断面形貌。样品的压电常数  $d_{33}$  由 ZJ-3A 型准静态  $d_{33}$  测量仪测得。利用 Agilent4294A 型精密阻抗分析仪测试样品的谐振频率  $f_r$  与反谐振频率  $f_a$ , 再根据公式  $\frac{1}{k_p^2} = 0.395 \frac{f_r}{f_a - f_r} + 0.574$  得出样品的平面机电耦合系数  $k_p$ 。介电温谱曲线也由 Agilent4294A 型精密阻抗分析仪测得。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 是  $\text{N}_x\text{K}_{(1-x)}\text{BNT}$  系列陶瓷样品  $2\theta=10^\circ\sim 60^\circ$  范围内的室温 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 所有样品均具有单一的钙钛矿结构, 说明 K、Na 含量的变化不会导致杂相, 因此该体系形成了一系列新的固溶体。另外, 当  $x=0.40$  时, 样品为典型的四方相结构, 随着  $x$  的增加, 样品从四方相逐渐变为正交与四方相共存结构, 例如: 当  $x=0.50$  时, 经换算此组分与在 KNN 中引入 3at% 的 NBT 或者 3at% 的 KBT 非常接近, 故  $x=0.50$  的样品室温下为正交与四方相共存的结构, 与文献[2-3]报道一致。而当  $x=0.65$  时, 样品又变成四方相结构。因此, 随着  $x$  的增加, 样品从四方相逐渐变成正交与四方相共存状态最后又变成四方相结构, 此现象表明 K、Na 相对含量的变化对样品的物相结构有着重要的影响。

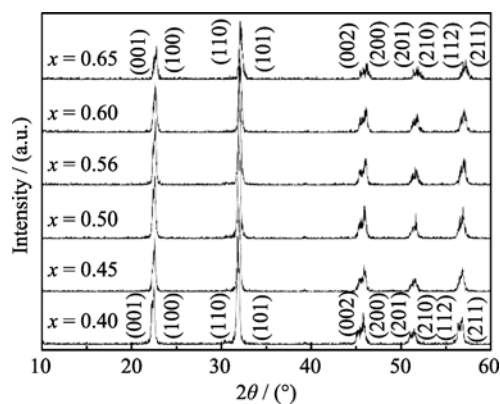


图 1  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ceramics

## 2.2 SEM 分析

图 2 是在最佳烧结温度下获得的  $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{BNT}$  陶瓷样品( $x=0.52, 0.56, 0.60, 0.65$ )断面的 SEM 照片。从图 2 可以看出, 所有样品都非常致密, 未发现明显的气孔, 仔细观察可以看出所有样品的晶粒轮廓清晰且具有典型的方形结构, 类似现象出现在文献[17]。值得指出的是, 当  $x=0.60$  时, 样品的晶粒尺寸最大, 平均尺寸约为  $3\ \mu\text{m}$ , 晶粒尺寸的增大有利于电畴在极化过程中转向, 从而提升其压电活性<sup>[18]</sup>, 说明掺杂适量( $x=0.60$ )的 Na 可以促进晶粒的发育, 可能是由于此时活化能最低, 在烧结过程中离子迁移更加容易, 故晶粒更容易生长。

## 2.3 介电分析

图 3 是  $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{BNT}$  系列陶瓷样品的介电常数随温度的变化关系曲线(相变温度详见表 1, 其中“—”表示在测试温度范围内观测不到介电峰)。从图 3 可以看出, 所有样品的居里温度集中在  $340\sim 365^\circ\text{C}$  之间。通常情况下居里温度以上, 其结构已经变成高度对称的立方相, 故不具备压电效应。值得注意的是, 在测试温度范围内并非所有的样品都能测到其正交-四方相变点  $T_{\text{O-T}}$ , 这是由于样品的  $T_{\text{O-T}}$  已经在室温以下, 说明 Na 的含量对样品的  $T_{\text{O-T}}$  有重要影响。例如, 当  $x=0.40$  和  $x=0.42$  时, 正交

到四方相变介电反常峰已经在室温以下, 随着  $x$  的增加, 正交到四方相变温度从室温以下逐渐升高到  $70^\circ\text{C}$  又降低到  $52^\circ\text{C}$ , 之后又升高到  $72^\circ\text{C}$  再降低到  $49^\circ\text{C}$ , 当  $x\geq 0.61$  时, 正交到四方相变温度又在室温以下, 仔细观察可以发现, 该系列样品的正交到四方相变温度均在  $72^\circ\text{C}$  以下, 离室温还是比较接近的, 这对

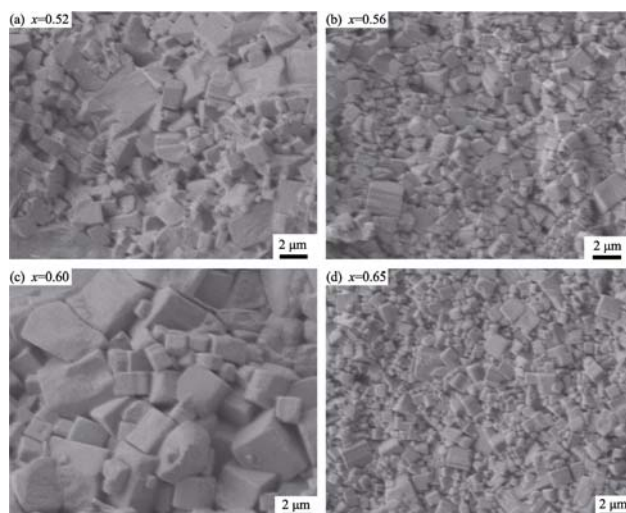


图 2 最佳烧结温度下  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  的样品断面的 SEM 照片

Fig. 2 Fractural SEM images for  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ceramics sintered at optimal temperatures

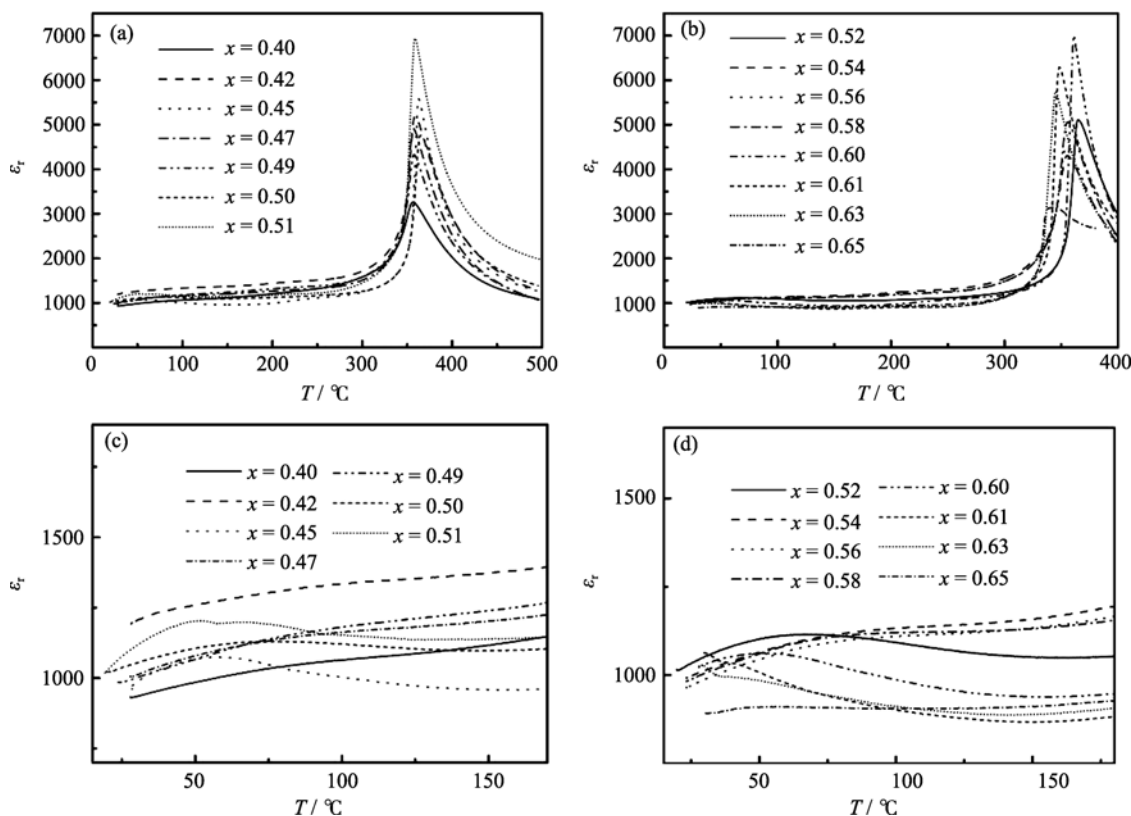


图 3  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  系列陶瓷样品在 10 kHz 下的相对介电常数  $\epsilon_r$  随温度变化的关系

Fig. 3 Dielectric constant  $\epsilon_r$  of  $[(\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ceramic samples at 10 kHz as a function of temperature

表 1  $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  陶瓷样品的压电性能及其相变温度  
Table 1 Piezoelectric properties and phase transition temperatures of  $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ceramic samples

$x$	0.40	0.42	0.45	0.47	0.49	0.50	0.51	0.52	0.54	0.56	0.58	0.60	0.61	0.63	0.65
$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	80	118	198	175	168	185	190	198	192	180	189	253	210	192	158
$k_p$	0.31	0.33	0.41	0.40	0.37	0.39	0.40	0.41	0.40	0.41	0.42	0.43	0.41	0.39	0.34
$T_C/^\circ\text{C}$	356	359	363	357	358	364	360	365	355	354	356	359	348	345	340
$T_{\text{O-T}}/^\circ\text{C}$	—	—	56	66	70	59	52	55	62	72	70	49	—	—	—

提升其压电性能有着重要的作用。另外, 在  $0.45\leq x\leq 0.60$  范围内, 尽管样品的  $T_{\text{O-T}}$  在室温附近内变化复杂但变化幅度不大, 这可能是因为 在  $0.45\leq x\leq 0.60$  范围内, Bi 和 Ti 的引入已经把该体系的  $T_{\text{O-T}}$  降至室温附近, 即只要固定 Bi 和 Ti 的含量, 在  $0.45\leq x\leq 0.60$  范围内所有的样品的压电性能都能保持较高的水平, 这具有非常重要的实践意义。

2.4 压电性能

图 4 是  $\text{N}_x\text{K}_{(1-x)}\text{BNT}$  陶瓷样品的压电常数和平面机电耦合系数与  $x$  关系曲线, 从图可以看出, 随着  $x$  的增加, 样品的压电常数先升高后降低, 之后又升高且保持一个相对较平稳的水平, 而当  $x=0.60$  时, 样品的压电常数达到最大值(253 pC/N, 详见表 1), 此数据高于文献报道值<sup>[2-3]</sup>。而当  $x$  进一步增加时, 样品的压电常数便逐渐降低至 158 pC/N, 说明 K、Na 的相对含量对该体系的压电性能有着重要的影响。出现上述现象的原因可能是由于当  $x=0.45$  时, 样品的  $T_{\text{O-T}}=56^\circ\text{C}$  较接近室温, 故表现出较高的压电性能, 随着  $x$  的增加, 样品的  $T_{\text{O-T}}$  逐渐升高导致越来越偏离室温, 故压电常数降低。而当  $x=0.50$  时, 样品的  $T_{\text{O-T}}=59^\circ\text{C}$ , 故又表现出较高的压电性能。之后随着  $x$  的增加,  $T_{\text{O-T}}$  又开始升高, 因此压电常数有小的回落。当  $x=0.58$  时, 样品的  $T_{\text{O-T}}$  又开始降低, 故

表现出较高的压电性能, 尤其是当  $x=0.60$  时, 样品的  $T_{\text{O-T}}=49^\circ\text{C}$ , 此温度与室温最接近并且晶粒尺寸最大(详见图 2), 因此压电性能达到最高。但是总的来说, 在  $0.45\leq x\leq 0.60$  范围内, 样品均表现出较高的压电活性, 其主要原因便是由于样品的  $T_{\text{O-T}}$  靠近室温, 此时正交与四方相共存即典型的 PPT 现象。必须指出的是, 当  $x=0.61$  和  $x=0.63$  时, 虽然在实验温度范围内观测不到样品的  $T_{\text{O-T}}$ , 但仍然表现出较高的压电活性, 尤其是  $x=0.61$  的样品, 其压电常数比其它样品( $x=0.60$  除外)都要高, KNN 基材料的正交-四方相变是一种弥散相变, 即此相变是在一段温度范围内完成的, 仔细观察图 3(d)可知,  $x=0.61$  和  $x=0.63$  的样品从室温开始随着温度的升高其介电常数便迅速降低, 这就可以得知, 此两个样品的  $T_{\text{O-T}}$  与室温也是非常接近的, 所以表现出较高的压电性能。另外, 还可以发现  $x=0.65$  的样品在室温附近不仅看不到介电反常峰, 并且在室温附近其介温曲线非常平坦, 这说明此时样品的  $T_{\text{O-T}}$  偏离室温较远, 在室温下已变成四方相结构, 故表现出较低的压电性能。再观察图 3 (c)可以发现, 类似于  $x=0.65$  的样品,  $x=0.40$  和  $x=0.42$  的样品在室温附近也看不到介电反常峰, 同时在室温附近其介温曲线非常平坦, 这说明组分为  $x=0.40$  与  $x=0.65$  的陶瓷样品在室温下

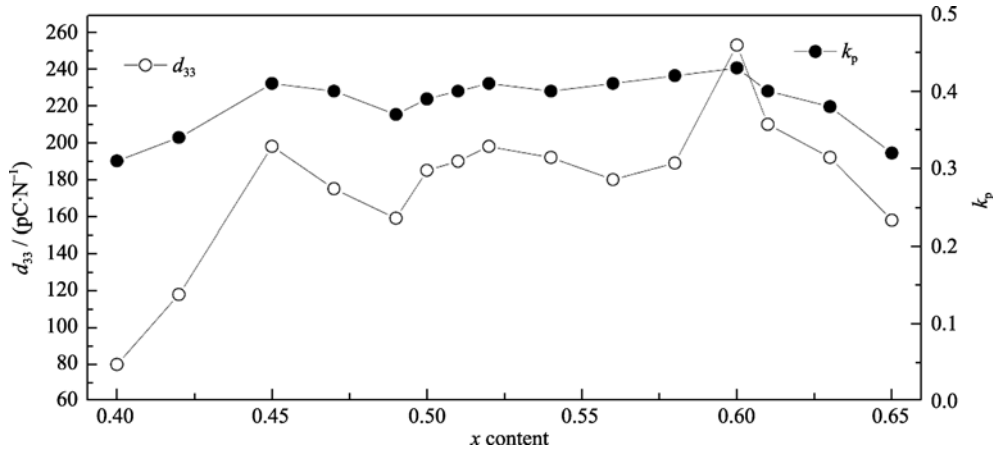


图 4  $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  陶瓷样品的压电常数  $d_{33}$  和平面机电耦合系数  $k_p$  与  $x$  关系  
Fig. 4 Piezoelectric constant  $d_{33}$  and planer coupling factor  $k_p$  of  $[(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})_{0.985}\text{Bi}_{0.015}](\text{Nb}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$  ceramic samples as a function of  $x$  content

均已变成四方相结构,与 XRD 分析相符。通常情况下,在同一个体系内,样品的压电常数越高则平面机电耦合系数也越大。从图 4 可以看出,样品的平面机电耦合系数变化趋势与压电常数的一致,文献也报道了类似现象<sup>[2-3, 5-6]</sup>。综上所述, $x=0.60$  的样品是一种非常有前景的无铅压电材料。

### 3 结论

通过系统研究 Na、K 的不同含量对  $N_xK_{(1-x)}BNT$  的物相结构、显微形貌、压电性能和介电性能的变化规律,得到以下主要结论:

1) 在  $0.40 \leq x \leq 0.65$  围内调节 Na、K 含量未改变  $N_xK_{(1-x)}BNT$  的钙钛矿结构,仍为单一的钙钛矿结构。

2) 采用固相法制备的  $N_xK_{(1-x)}BNT$  无铅压电陶瓷非常致密,所有样品的晶粒都具有典型的方形结构。

3) 该系列样品的居里温度主要集中在  $340 \sim 365^\circ\text{C}$  之间,随着  $x$  的增加,样品的正交到四方相变温度  $T_{O-T}$  变化比较复杂,但在  $0.45 \leq x \leq 0.63$  范围内,样品的  $T_{O-T}$  在室温附近,表现出较高的压电活性,  $T_{O-T}$  越接近室温,样品的压电活性越高。

4) 当  $x=0.60$  时,样品的压电性能最佳:  $d_{33}=253 \text{ pC/N}$ ,  $k_p=0.43$ ,  $T_C=359^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献:

- [1] Cross E. Materials science lead-free at last. *Nature*, 2004, **432(7013)**: 24–25.
- [2] Zuo R Z, Fang X S, Ye Q. Phase structures and electrical properties of new lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(9)**: 092904–1–3.
- [3] Zuo R Z, Fang X S, Ye Q. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-(Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$  ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90(8)**: 2424–2428.
- [4] Lin D M, Kwok K W, Chan W L H. Microstructure, dielectric and piezoelectric properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-Ba(Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$  lead-free ceramics with CuO sintering aid. *Appl. Phys. A*, 2007, **88(2)**: 359–363.
- [5] Jiang X P, Yang Q, Yu Z D, et al. Microstructure and electrical properties of  $\text{Li}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{TiO}_3$ -modified  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **493(1/2)**: 276–280.
- [6] Guo Y P, Kakimoto K I, Ohsato H. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85(18)**: 4121–4123.
- [7] TANG Fu-Sheng, DU Hong-Liang, LIU Dai-Jun, et al. Sintering characteristic and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  Ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(2)**: 323–327.
- [8] Ahn C W, Song H C, Nahm S, et al. Effect of  $\text{MnO}_2$  on the piezoelectric properties of  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xBaTiO}_3$  ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, **44(44)**: L1361–L1364.
- [9] Lin D M, Kwok K W, Lam K H, et al. Structure and electrical properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiSbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101(7)**: 074111–6.
- [10] Dai Y J, Zhang X W, Zhou G Y. Phase transitional behavior in  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(26)**: 262903–262905.
- [11] Zuo R Z, Lv D Y, Fu J, et al. Phase transition and electrical properties of lead free  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-BiAlO}_3$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **476(1/2)**: 836–839.
- [12] Park H Y, Cho K H, Paik D S, et al. Microstructure and piezoelectric properties of lead-free  $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xCaTiO}_3$  ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102(12)**: 124101–1–5.
- [13] Wang R P, Xie R J, Hanada K, et al. Phase diagram and enhanced piezoelectricity in the strontium titanate doped potassium-sodium niobate solid solution. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2005, **202(6)**: R57–R59.
- [14] 江向平, 余祖灯, 杨庆, 等 (JIANG Xiang Ping, et al). BiFeO<sub>3</sub> 掺杂改性铌酸钾钠无铅压电陶瓷. 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2010, **38(5)**: 788–792.
- [15] Jaeger R E, Egerton L. Hot pressing of potassium-sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45(5)**: 209–213.
- [16] Egerton L, Dillon D M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium—sodium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42(9)**: 438–442.
- [17] Du H L, Zhou W C, Zhu D M, et al. Sintering characteristics, microstructure, and dielectric relaxor behavior of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(9)**: 2903–2909.
- [18] Park H Y, Choi J Y, Choi M K, et al. Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(7)**: 2374–2377.