

$(1-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})_{0.5}\text{ZrO}_3$ 无铅压电陶瓷相结构及压电性能

赵林¹, 马健¹, 张俊¹, 吴波², 肖定全³

(1. 西南民族大学 电气信息工程学院, 成都 610041; 2. 成都信息工程大学, 信息材料及器件化应用四川省高校重点实验室, 成都 610225; 3. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610064)

摘要: 为了在获得较高压电性能的同时又不大大降低陶瓷的居里温度(T_C), 设计和制备了 $\text{Bi}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})_{0.5}\text{ZrO}_3$ 改性的 $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3$ 系无铅压电陶瓷((1-x)KNN-xBNNLZ), 研究了 BNNLZ 含量对 KNN 基无铅压电陶瓷相结构和电学性能的影响。研究表明, 所有陶瓷样品均具有较高的居里温度 $T_C(>300^\circ\text{C})$ 。随着 BNNLZ 含量的增加, 陶瓷的正交-四方相变温度(T_{O-T})不断向低温方向移动, 而三方-正交相变温度(T_{R-O})不断向高温方向移动, 最终在陶瓷中形成了三方-四方(R-T)共存相, R-T 共存相处于 $0.05<x<0.07$ 范围。BNNLZ 的加入引起陶瓷相结构的演化改变导致压电常数(d_{33})、介电常数(ϵ_r)、剩余极化强度(P_r)和机电耦合系数(k_p)都先增大后减小, 当 $x=0.06$ 时陶瓷具有最佳压电性能: $d_{33}=313\text{ pC/N}$, $k_p=42\%$, $P_r=25.48\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $\epsilon_r=1353$, $\tan\delta=2.5\%$, $T_C=327^\circ\text{C}$ 。

关键词: KNN; 压电性能; 相界构建

中图分类号: TM221 文献标识码: A

Phase Structure and Piezoelectric Property of $(1-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})_{0.5}\text{ZrO}_3$ Lead-free Piezoceramics

ZHAO Lin¹, MA Jian¹, ZHANG Jun¹, WU Bo², XIAO Ding-Quan³

(1. College of Electrical & Information Engineering, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China; 2. Sichuan Province Key Laboratory of Information Materials and Devices Application, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 3. School of Materials Science, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: To enhance the piezoelectric properties and maintain relatively higher Curie temperature (T_C), $(1-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})_{0.5}\text{ZrO}_3$ ((1-x) KNN-xBNNLZ) ceramics were prepared by conventional solid-state method. The effects of BNNLZ content on the phase structure and electrical properties of the ceramics were investigated in details. The results show that all ceramic samples exhibit higher $T_C(>300^\circ\text{C})$. With the increase of BNNLZ content, both orthorhombic-tetragonal phase transition temperature (T_{O-T}) and rhombohedral-orthorhombic phase transition temperatures (T_{R-O}) shift to room temperature simultaneously, and finally the R-T phase coexistence is constructed near room temperature in the compositions range of $0.05<x<0.07$. The phase transitions of the ceramics caused by BNNLZ addition lead to values of d_{33} , ϵ_r , P_r , and k_p increase firstly and then decrease. The ceramic with $x=0.06$ exhibits optimal properties: $d_{33}=313\text{ pC/N}$, $k_p=42\%$, $P_r=25.48\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $\epsilon_r=1353$, $\tan\delta=2.5\%$, together with a higher T_C of 327°C .

Key words: potassium-sodium niobate (KNN); piezoelectric properties; phase boundary construction

收稿日期: 2017-03-30; 收到修改稿日期: 2017-05-20

基金项目: 西南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2015NZYQN48)

Fundamental Research Funds for the Central Universities, Southwest Minzu University (2015NZYQN48)

作者简介: 赵林(1983-), 男, 硕士, 实验师. E-mail: zhaolin-111@163.com

通讯作者: 马健, 副教授. E-mail: majian33@hotmail.com

纯铌酸钾钠(KNN)基无铅压电陶瓷是室温铁电体 KNbO_3 和反铁电体 NaNbO_3 形成的固溶体, 其压电常数(d_{33})约为 80 pC/N, 居里温度(T_C)约为 410℃^[1-2]。近年来, 为了获得可与传统铅基压电陶瓷(PZT)相比拟的压电性能, 国内外的研究者们对 KNN 基无铅压电陶瓷展开了大量的改性研究^[1-6]。与诸多改性研究相比, 通过添加掺杂物在室温附近构建多相共存对 KNN 基无铅压电陶瓷的压电性能提高最为显著^[4]。研究者们利用此方法在室温附近构建正交-四方(O-T)相界^[7-12], 可将 KNN 陶瓷的压电性能提高 3 至 4 倍。此外, 通过添加掺杂物把三方-正交(R-O)相变温度(T_{R-O})调至室温附近也能提高 KNN 陶瓷的压电性能^[13-16], 但和构建 O-T 相界相比, 这种方法对压电性能的提高不大。为了大幅提升 KNN 陶瓷的压电性能, 有研究者将 T_{O-T} 和 T_{R-O} 同时调至室温附近, 在 KNN 陶瓷中构建出类似于 PZT 体系中的三方-四方(R-T)准同型相界, 由此获得的 KNN 无铅压电陶瓷体系, 压电性能均较优异^[17-30]。目前, 在构建 R-T 相改性 KNN 基无铅压电陶瓷的研究中, $\text{Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{NO}_3$ 型化合物是最常用的添加物之一, 其中 $\text{M}^+=\text{Na}^{+[18-19]}$, $(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.2}\text{Li}_{0.1})^{+[19-20,26]}$, $[(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})_{0.95}\text{Pb}_{0.05}]^{+[21]}$, $(\text{Na}_{0.82}\text{K}_{0.18})^{+[22,29-30]}$, $\text{Li}^{+[23,24]}$, $\text{Ag}^{+[27]}$, $(\text{Na}_{1-w}\text{K}_w)^{+[28]}$ 等; $\text{N}^{4+}=\text{Ti}^{4+[18-19,25]}$, $\text{Zr}^{4+[19-30]}$ 等。研究发现, 在 $\text{Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{NO}_3$ 中, 选 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子作为 M^+ 离子, Bi^{3+} 与其搭配可以有效降低 T_{O-T} ^[26,28], 选 Zr^{4+} 作为 N^{4+} 可以有效提升 T_{R-O} ^[20-21,28], 最终 T_{O-T} 和 T_{R-O} 均被调至室温附近, 在陶瓷中形成了 R-T 共存相。另外, 在对 KNN 改性研究中发现压电性能的提升往往以牺牲居里温度为代价^[1-2,4], 而居里温度是陶瓷能够实用化的一个非常重要的指标, 所以在构建 R-T 相大幅提升压电性能的同时, 如果能保证 T_C 不大幅下降, 将有助于陶瓷实用化。研究表明 Li^+ 和部分含 Li^+ 的化合物能够提升 KNN 陶瓷的 T_C ^[1-2], 所以在 $\text{Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{NO}_3$ 中用少量的 Li^+ 取代 M^+ 不仅能提升 T_C ^[1-2,4], 还能有效降低 T_{O-T} ^[4,20,24]。

综上, 选 Na^+ 作为 M^+ 离子, 选 Zr^{4+} 作为 N^{4+} 离子, 并添加少量的 Li^+ 取代 Na^+ , 又考虑到 Nd^{3+} 和 Bi^{3+} 具有相同的价态和相近的离子半径, 并且 Nd^{3+} 的添加也能够降低陶瓷的 T_{O-T} ^[31], 其作用与 Bi^{3+} 相同, 所以用少量的 Nd^{3+} 取代 Bi^{3+} , 形成不同于常规 $\text{Bi}^{3+}/\text{M}^+$ 均为 1:1 的添加体系, 最终本研究设计出 $\text{Bi}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})_{0.5}\text{ZrO}_3$ (简称 BNNLZ) 添加物来改性 $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3$ 陶瓷, 成功在 $(1-x)\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{NbO}_3-x\text{Bi}_{0.45}\text{Nd}_{0.05}(\text{Na}_{0.92}\text{Li}_{0.08})_{0.5}\text{ZrO}_3$ 陶瓷体系中构建出了 R-T 共存相, 并使陶瓷获得了较为优异的压电性能和较高的居里温度。

1 实验方法

采用传统固相法制备 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) 陶瓷。具体如下: 按照化学计量比依次称取 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99%)、 Li_2CO_3 (98%)、 Nb_2O_5 (99.5%)、 Bi_2O_3 (99%)、 Nd_2O_3 (99.9%)、 ZrO_2 (99%); 将称好的原料放入球磨罐中, 以无水乙醇为介质, 在球磨罐中滚动球磨 24 h; 取出烘干后, 置于马弗炉中 850℃ 下预烧 6 h; 在预烧好的粉料中加入适量 PVA 胶进行造粒, 将所造颗粒在 10 MPa 下干压成 $\phi 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的圆片; 将圆片排胶后, 在 1100~1140℃ 下烧结 3 h 得到陶瓷片; 陶瓷片上下两面刷银浆烘干成银电极, 室温下在硅油中施加 3~4 kV/mm 的直流电压极化 20 min, 静放 24 h 后测试电学性能。

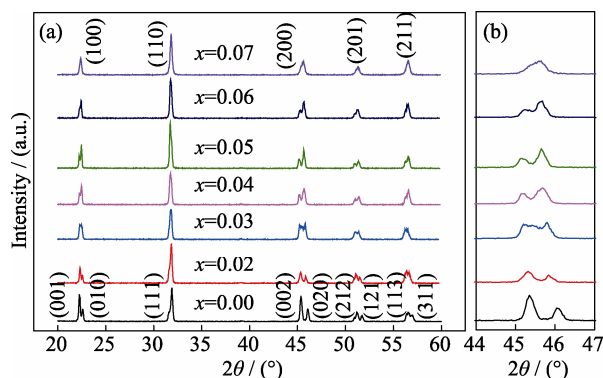
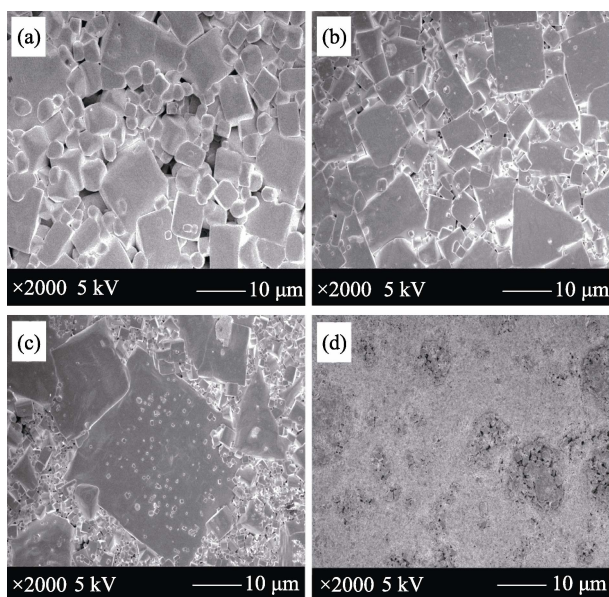
用 X 射线衍射仪(DX-2700, 丹东浩元仪器有限公司)对陶瓷片进行物相分析; 用扫描电镜(JSM-5900LV, 日本 JEOL 公司)进行表面形貌观察; 用准静态 d_{33} 测量仪(ZJ-3A, 中国科学院声学研究所)测定陶瓷样品的压电常数; 用 HP4294A(美国惠普公司)阻抗分析仪测试陶瓷样品的机电耦合系(k_p); 用 E4980A LCR 测试仪(美国 Agilent 公司)测试样品的介温曲线; 室温下的介电性能通过 Agilent 4294A(美国 Agilent 公司)数字电桥测试样品的电容 C 和介电损耗 $\tan\delta$ 来表征, 其中 ϵ_r 可通过 C 值换算求出; 用 Radiant Precision Workstation 铁电工作站(美国 Radiant 公司)测试样品的电滞回线。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷的相结构和显微结构

图 1(a)为 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷室温下 $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$ 的 XRD 图谱, 图 1(b)是陶瓷样品室温下 $2\theta=44^\circ\sim 47^\circ$ 的 XRD 放大图谱。从图 1(a)中可以看出所有陶瓷样品均具有单一的钙钛矿结构, 没有生成杂相。可通过 $2\theta=45^\circ$ 附近衍射峰的劈裂情况来初步判断陶瓷的相结构, 当 $x<0.03$ 时, $2\theta=45^\circ$ 附近的劈裂衍射峰为左高右低的双峰, 说明当没有 BNNLZ 掺入或掺入量较少时, KNN 陶瓷在室温下以 O 相为主导; 当 $0.03\leq x\leq 0.07$ 时, $2\theta=45^\circ$ 附近的劈裂衍射峰逐渐演变, 左右双峰的相对强度发生改变, 并最终有融为单峰的趋势, 说明随着 BNNLZ 含量的增加, 整个陶瓷体系的相结构发生了变化。

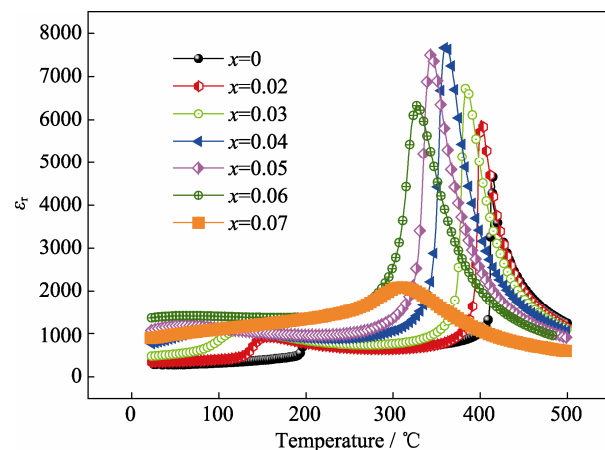
图 2(a)~(d)分别是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷在 $x=0, 0.03, 0.06, 0.07$ 时的 SEM 照片。从图 2(a)~(c)可以看出陶瓷晶粒呈现出大、小两种状态, 分散在

图 1 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷的 XRD 图谱Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics图 2 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics(a) $x=0$; (b) $x=0.03$; (c) $x=0.06$; (d) $x=0.07$

整个陶瓷中,小晶粒分布在大晶粒周围。纯 KNN 陶瓷存在明显的孔洞,致密度不高;随着 BNNLZ 掺杂量的增加,个别晶粒异常长大,而大部分晶粒进一步细化,陶瓷中细小晶粒填补了大晶粒周围的孔洞,陶瓷致密度越来越高,这将对陶瓷电学性能产生积极的影响。当 BNNLZ 含量达到 0.07 时,如图 2(d)所示,晶粒尺寸急剧下降,陶瓷中存在大量的毛孔,大大恶化了陶瓷性能。这可能是由于 BNNLZ 含量过多, Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 和 Nd^{3+} 等离子不能完全进入晶格,富余的离子只能富集在晶界处,导致陶瓷晶粒尺寸的急剧下降,也有文献报道 Zr^{4+} 、 Bi^{3+} 的过量会抑制晶粒的生长^[19-20]。

2.2 介电性能

$(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷在 10 kHz 测试频率下测得的室温至 500℃ 范围内的介温曲线如图 3 所示,从图中分别读出各组分曲线的最大介电常数对应的

图 3 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷在 10 kHz 下测得的介温曲线Fig. 3 Temperature dependence of the dielectric constant (ϵ_r) of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics measured at 10 kHz

温度,就得到各组分的居里温度 T_C 。此外,对于 $x=0.03, 0.05, 0.06, 0.07$ 的陶瓷组分样品,实验还测试了它们在 -150~250℃ 温度范围内的低温电容曲线,如图 4 所示,从中可以观察铁电相变温度随 BNNLZ 含量改变的演变情况。

随着 BNNLZ 不断掺入, KNN 陶瓷的 T_C 逐渐降低,从最高 413℃ ($x=0.00$) 降低至最低 309℃ ($x=0.07$),但整体上均较高 ($T_C > 300^\circ\text{C}$),同时也看到 T_{R-O} 不断升高,而 T_{O-T} 逐渐降低,室温区附近 O 相范围不断被压缩,当 $x=0.06$ 时, T_{R-O} 和 T_{O-T} 均被调至室温附近,在陶瓷中形成了 R-T 共存相, $T_{R-T}=52^\circ\text{C}$; 当 $x=0.07$ 时,图 4 的电容曲线变得弥散,介电峰几乎看不见,这是由于晶粒的严重细化导致 R-T 相界被压制所致^[28]。

综上,结合 XRD 图谱和介温曲线图,可以确定随着 BNNLZ 掺杂量的增加,在室温附近, KNN 陶瓷的相结构依次经历了如下变化: $x < 0.03$ 时,以 O 相为主导; $0.03 \leq x \leq 0.05$ 时,为 O-T 共存相; $0.05 < x \leq 0.07$ 时,为 R-T 共存相,且当 $x=0.07$ 时,为压制的 R-T 相。

图 5 为 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷不同组分在 100 kHz 频率下测得的室温介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta$),从图中可看出所有掺杂陶瓷的 ϵ_r 值均高于纯 KNN 的 ϵ_r 值,随着 BNNLZ 含量的增加, ϵ_r 先增大后减小,在 $x=0.06$ 处达到最大($\epsilon_r=1353$)。 ϵ_r 随 BNNLZ 掺杂含量的变化规律与陶瓷相结构的变化有很大关系^[20],当相界逐渐靠近室温时, ϵ_r 会不断增大;反之当相界偏离室温时, ϵ_r 开始减小。掺杂陶瓷的 $\tan\delta$ 值均低于纯 KNN 的 $\tan\delta$ 值,并随着 BNNLZ 含量的增加而小幅变化, $x=0.06$ 时, $\tan\delta=2.5\%$ 。

2.3 铁电性能

图 6(a)是 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷的室温电滞回线,图 6(b)是根据电滞回线得到的剩余极化强度

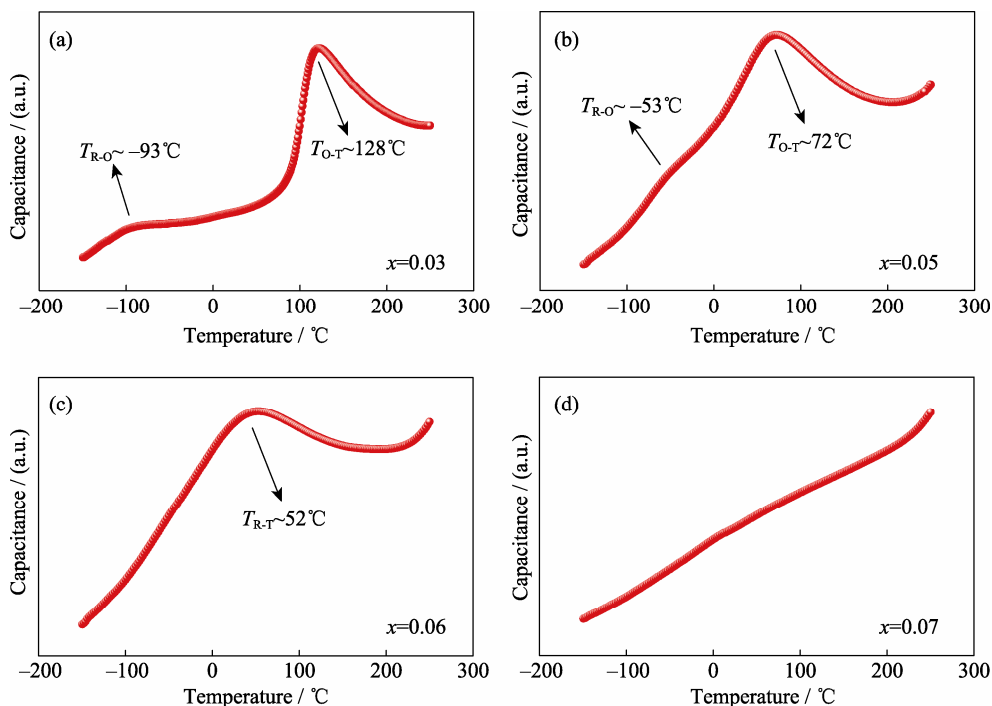


图 4 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷在 100 kHz 下测得的低温电容曲线
Fig. 4 Capacitance of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics with different content
(a) 0.03; (b) 0.05; (c) 0.06; (d) 0.07) from -150 – 220 °C measured at 100 kHz

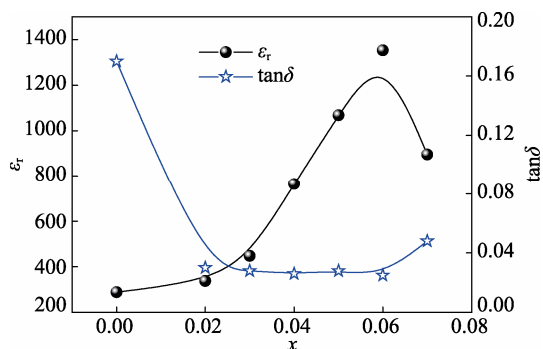


图 5 100 kHz 下 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷室温介电性能
Fig. 5 Room temperature value of ϵ_r and $\tan\delta$ of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics measured at 100 kHz

(P_r) 和矫顽场(E_c)随组分的变化关系。图 6(a)中所有陶瓷样品均呈现出正常铁电体的电滞回线,从图 6(b)中可看出,和未掺杂的 KNN 样品相比,BNNLZ 的加入增大了样品的矫顽场。根据对相结构分析的结果,随着 BNNLZ 的加入,陶瓷相结构从 O 相过渡到 O-T 共存相,再到 R-T 共存相,最后成为被压制的 R-T 相,相对应的剩余极化强度为: O 相时 $P_r < 18.35 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, O-T 共存时 $20.48 \mu\text{C}/\text{cm}^2 < P_r < 24.98 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, R-T 共存时 $P_r = 25.48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x=0.06$),当 R-T 相被压制时 $P_r = 15.50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ($x=0.07$)。以上数据说明,相结构的共存状态对陶瓷的铁电性能也有积极的影响,这是因为与单相(R、O 或 T)相比,铁电相的多相(R-O、O-T 或 R-T)共存状态增加了陶瓷相界区域内可能的自发极化方向,使得铁电畴沿外电场方向的反转变得更加容易^[19,21,23-26]。

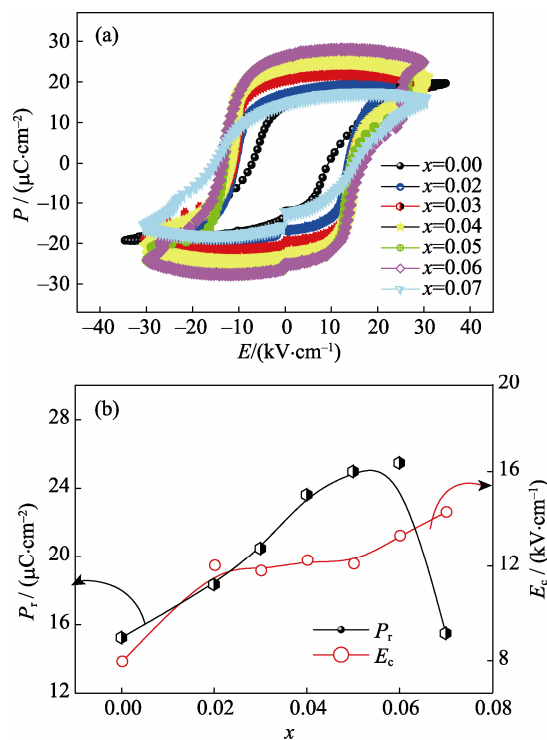


图 6 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷的电滞回线(a), P_r 和 E_c 随 x 的变化(b)
Fig. 6 (a) P-E hysteresis and (b) remnant polarization P_r and coercive field E_c of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics

2.4 压电性能

图 7(a)为 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷的压电常数(d_{33})和平面机电耦合系数(k_p)与陶瓷组分的关系,从图中可以看出,纯 KNN 陶瓷由于在室温下处于单

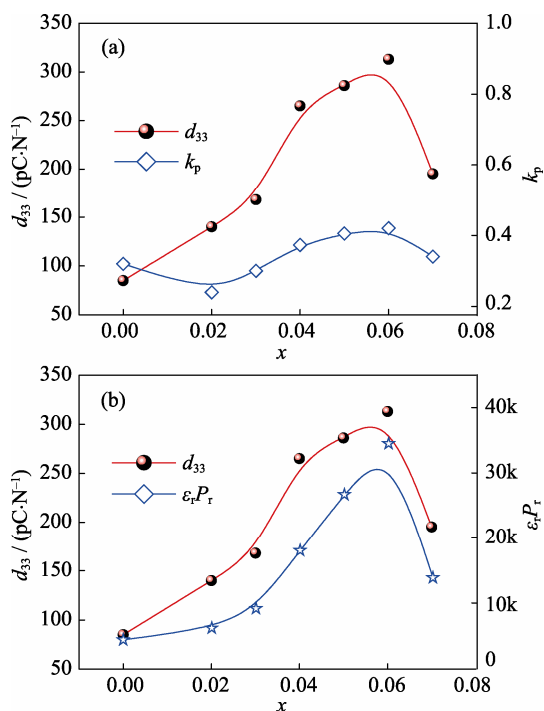


图 7 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ 陶瓷压电性能(a)和 d_{33} 、 $\epsilon_r P_r$ 随 x 的变化关系(b)

Fig. 7 (a) Piezoelectric properties and (b) the d_{33} and $\epsilon_r P_r$ values of $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ceramics as a function of x

一正交相且致密度较差, 因而 d_{33} 仅为 85 pC/N。随着 BNNLZ 掺入量的增加, d_{33} 逐渐增大, 达到最大值后又开始减小。这是因为掺入 BNNLZ 导致陶瓷相变, 相变过程中形成了多相共存区, 而在多相共存区陶瓷可能的自发极化方向增多, 所以导致了 d_{33} 的增大^[19,21,23-26]。当 $x=0.06$ 时, $T_{\text{R-O}}$ 和 $T_{\text{O-T}}$ 均被调至室温附近, 在陶瓷中构建了 R-T 共存相, 故此时 d_{33} 达到最大值(313 pC/N)。此后随着 BNNLZ 掺入量的增加, 陶瓷晶粒过度细化, 压电性能下降, d_{33} 迅速降低。平面机电耦合系数(k_p)与 BNNLZ 含量的关系与 d_{33} 随 BNNLZ 含量变化的情况总体上一致, 当 $x=0.06$ 时达到最大值(42%)。据报道^[7,13,28-30], d_{33} 正比于 $\epsilon_r P_r$, 因此根据电滞回线数据和室温介电、铁电数据作出图 7(b)以作对比。从图 7(b)可以看出随着 BNNLZ 含量的变化, d_{33} 和 $\epsilon_r P_r$ 的变化规律大致相同, 都在 $x=0.06$ 处达到最佳值, 说明较大的 ϵ_r 和 P_r 有利于 d_{33} 的提高。

由于最优组分 0.94KNN-0.06BNNLZ 陶瓷体系仍然具有较高的居里温度(327°C), 为了更好地了解该陶瓷体系的热稳定性, 对该陶瓷组分进行退极化处理。将极化好的陶瓷片在马弗炉中以 3°C/min 的升温速率从室温升到目标温度, 保温 30 min 后测量其压电性能。结果表明, 其压电系数 d_{33} 随退火温度的上升而缓慢降低, 当退火温度达到 285°C 时, 其 d_{33} 依然能保持在 261 pC/N(参见图 8), 为最大

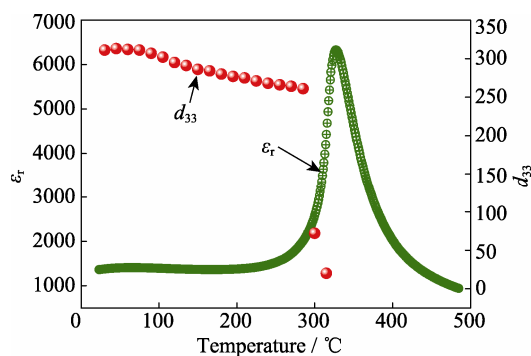


图 8 0.94KNN-0.06BNNLZ 陶瓷的压电性能随退火温度的变化

Fig. 8 Piezoelectric properties of the 0.94KNN-0.06BNNLZ ceramics as a function of annealing temperature

压电常数 d_{33} 的 83.4%, 说明该材料具有较好的温度稳定性, 其应用温度范围较为宽广。继续升高退火温度, 由于温度已接近陶瓷的居里温度, 压电性能迅速降低。

3 结论

用传统固相法制备了 $(1-x)\text{KNN}-x\text{BNNLZ}$ ($x=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) 陶瓷。通过调控 BNNLZ 的含量, 在陶瓷中构建出了 R-T 共存相, 大大提升陶瓷的压电性能。研究表明, 所有陶瓷样品的居里温度均较高($T_C > 300^\circ\text{C}$), 随着 BNNLZ 掺杂量的增加, 在室温附近, 陶瓷的相结构依次经历了从 O 相、O-T 共存相到 R-T 共存相的演变过程, R-T 共存相处于 $0.05 < x < 0.07$ 区间。随着 BNNLZ 掺杂量的增加, 陶瓷中相界的演化改变导致了 d_{33} 、 ϵ_r 、 P_r 、 k_p 都先增大后减小。当 $x=0.06$ 时陶瓷的最佳压电性能为: $d_{33}=313 \text{ pC/N}$, $k_p=42\%$, $P_r=25.48 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $\epsilon_r=1353$, $\tan\delta=2.5\%$, $T_C=327^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] WANG KE, SHEN ZONG-YANG, ZHANG BO-PING, *et al.* (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: status, prospects and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(1): 13–22.
- [2] LI J F, WANG K, ZHU F Y, *et al.* (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(12): 3677–3696.
- [3] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, *et al.* Perspective on the development of lead-free piezoceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(6): 1153–1177.
- [4] WU J G, XIAO D Q, ZHU J G. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries. *Chem. Rev.*, 2015, **115**(7): 2559–2595.
- [5] LI Z F, LI Y X, ZHAI J W. Grain growth and piezoelectric property of KNN-based lead-free ceramics. *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**(3): S2–S13.

- [6] LU Y Q, LI Y X. A review on lead-free piezoelectric ceramics studies in China. *J. Adv. Dielect.*, 2011, **1**(3): 269–288.
- [7] HAO H F, TAN G Q, REN H J, *et al.* Hydrothermal-assisted synthesis and sintering of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xLiTaO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(7): 9485–9491.
- [8] HUANG Y Q, DU H W, FENG W, *et al.* Influence of $SrZrO_3$ addition on structural and electrical properties of $(K_{0.45}Na_{0.51}Li_{0.04})(Nb_{0.90}Ta_{0.04}Sb_{0.06})O_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2014, **590**(25): 435–439.
- [9] WANG H, WU J G, CHENG X J, *et al.* New phase boundary and piezoelectric properties in $(K, Na)NbO_3$ based ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2014, **585**(5): 748–752.
- [10] JIANG M H, LIU X Y, CHEN G H. Phase structures and electrical properties of new lead-free $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3-LiSbO_3-BiFeO_3$ ceramics. *Scripta Mater.*, 2009, **60**(10): 909–912.
- [11] WANG Z, WU J G, XIAO M, *et al.* Phase transition and electrical properties of $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}Zr_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ lead-free piezoceramics. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(7): 9165–9169.
- [12] WONGSAENMAI S, ANANTA S, YIMNIRUN R. Effect of Li addition on phase formation behavior and electrical properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead free ceramics. *Ceram. Int.*, 2012, **38**(1): 147–152.
- [13] LIANG W F, WU W J, XIAO D Q, *et al.* Construction of new morphotropic phase boundary in $0.94(K_{0.4-x}Na_{0.6}Ba_xNb_{1-x}Zr_x)O_3-0.06-LiSbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**(21): 6871–6876.
- [14] ZHANG B Y, WU J G, WANG X P, *et al.* Rhombohedral-orthorhombic phase coexistence and electrical properties of Ta and $BaZrO_3$ co-modified $(K, Na)NbO_3$ lead-free ceramics. *Curr. Appl. Phys.*, 2013, **13**(8): 1647–1650.
- [15] ZHANG B Y, WANG X P, CHENG X J, *et al.* Enhanced d_{33} value in $(1-x)[(K_{0.50}Na_{0.50})_{0.97}Li_{0.03}Nb_{0.97}Sb_{0.03}O_3]-xBaZrO_3$ lead-free ceramics with an orthorhombic-rhombohedral phase boundary. *J. Alloys Compd.*, 2013, **581**(25): 446–451.
- [16] WU W J, CHEN M, DING Y C, *et al.* Phase structure and electrical properties of Yb and Mn co-substituted $(K_{0.48}Na_{0.52})NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *J. Alloys Compd.*, 2014, **588**(5): 496–501.
- [17] ZUO R Z, FU J. Rhombohedral-tetragonal phase coexistence and piezoelectric properties of $(NaK)(NbSb)O_3-LiTaO_3-BaZrO_3$ lead-free ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(5): 1467–1470.
- [18] LIANG W F, WANG Z, XIAO D Q, *et al.* Effect of new phase boundary on the dielectric and piezoelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xBaZrO_3-yBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ lead-free ceramics. *Integrated Ferroelectrics*, 2012, **139**(1): 63–74.
- [19] CHENG X J, WU J G, WANG X P, *et al.* Lead-free piezoelectric ceramics based on $(0.97-x)K_{0.48}Na_{0.52}NbO_3-0.03Bi_{0.5}(Na_{0.7}K_{0.2}Li_{0.1})_{0.5}ZrO_3-xBi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ ternary system. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**(12): 124107–1–7.
- [20] CHENG X J, WU J G, WANG X P, *et al.* Giant d_{33} in $(K,Na)(Nb,Sb)O_3-(Bi,Na,K,Li)ZrO_3$ based lead-free piezoelectrics with high Tc. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**(5): 052906–1–5.
- [21] WU J G, XIAO J Q, ZHENG T, *et al.* Giant piezoelectricity of $(K,Na)(Nb,Sb)O_3-(Bi,Na,K,Pb)ZrO_3$ ceramics with rhombohedral-tetragonal (R-T) phase boundary. *Scripta Mater.*, 2014, **88**(1): 41–44.
- [22] WU J G, WANG X P, CHENG X J, *et al.* New potassium-sodium niobate lead-free piezoceramic: giant- d_{33} vs sintering temperature. *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**(11): 114104–1–8.
- [23] ZHENG T, WU J G, CHENG X J, *et al.* Wide phase boundary zone, piezoelectric properties, and stability in $0.97(K_{0.4}Na_{0.6})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3-0.03Bi_{0.5}Li_{0.5}ZrO_3$ lead-free ceramics. *Dalton Trans.*, 2014, **43**(25): 9419–9426.
- [24] ZHENG T, WU J G, CHENG X J, *et al.* New potassium-sodium niobate material system: a giant- d_{33} and high-T(C) lead-free piezoelectric. *Dalton Trans.*, 2014, **43**(30): 11759–11766.
- [25] CHENG X J, WU J G, ZHENG T, *et al.* Rhombohedral–tetragonal phase coexistence and piezoelectric properties based on potassium–sodium niobate ternary system. *J. Alloys Compd.*, 2014, **610**(15): 86–91.
- [26] CHENG X J, WU J G, LOU X J, *et al.* Achieving both giant d_{33} and high T_C in potassium-sodium niobate ternary system. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(2): 750–756.
- [27] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, *et al.* New potassium-sodium niobate ceramics with a giant d_{33} . *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**(9): 6177–6180.
- [28] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(7): 2905–2910.
- [29] WANG X P, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Large d_{33} in $(K,Na)(Nb,Ta,Sb)O_3-(Bi,Na,K)ZrO_3$ lead-free ceramics. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(12): 4122–4126.
- [30] ZHENG T, WU J G, XIAO D Q, *et al.* Giant d_{33} in non-stoichiometric $(K,Na)NbO_3$ -based lead-free ceramics. *Scripta Mater.*, 2015, **94**(1): 25–27.
- [31] BATHELT R, SOLLER T, BENKERT K, *et al.* Neodymium doping of KNNLT. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(14): 3767–3772.