

文章编号: 1000-324X(2006)06-1281-11

## $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 基无铅压电陶瓷的研究进展

杜红亮<sup>1</sup>, 李智敏<sup>1</sup>, 周万城<sup>1</sup>, 屈绍波<sup>2</sup>, 裴志斌<sup>3</sup>

(1. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072; 2. 西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安 710049; 3. 空军工程大学理学院, 西安 710051)

**摘 要:** 由于钙钛矿结构无铅压电陶瓷具有高的压电性能, 已成为无铅压电陶瓷研究的热点. 本文综述了钙钛矿结构无铅压电陶瓷  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  的研究进展和趋势. 重点从添加第二组元、添加助烧剂、取代改性和制备方法四个方面, 归纳和分析了  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷的研究开发进展, 并对  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷今后的研究和发展提出一些建议.

**关 键 词:** 无铅压电陶瓷, 钙钛矿结构, 压电材料,  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$

**中图分类号:** TM282 **文献标识码:** A

### 1 引言

压电陶瓷是一种可实现机械能与电能相互转换的功能材料, 被广泛应用于军事、汽车、商业和医疗技术领域<sup>[1]</sup>. 目前, 对压电陶瓷的生产仍集中于传统的铅钛酸铅  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 基压电陶瓷<sup>[2,3]</sup>. 但是 PZT 基陶瓷中氧化铅的含量超过原料总质量的 60% 以上<sup>[4]</sup>. 氧化铅是一种易挥发性的有毒物质, 如果长时间工作在具有氧化铅的环境中, 这些氧化铅将蓄积在人的体内, 致使大脑和神经系统受到损伤. 另外, 如果这些铅基压电陶瓷废弃后管理不善被丢弃在大自然中, 这些物质中所包含的铅可以通过酸雨等途径进入水中、渗透进土壤, 造成对地下水和农田的污染, 给人类及生态环境带来严重的危害<sup>[5,6]</sup>, 这与人类社会的可持续发展相悖. 近年来, 许多国家都立法禁止使用含铅的电子材料. 根据《Science》上的报道, 日本规定到 2005 年 1 月, 欧盟规定到 2006 年 7 月 1 日, 所有新生产的电子产品都应是无铅的<sup>[7]</sup>. 但是由于现在无铅压电陶瓷的性能还无法达到取代铅基压电陶瓷的性能, 所以只能暂时把这些含铅的压电陶瓷列在被禁止的名单之外<sup>[8]</sup>. 然而, 由于人类可持续发展的需要, 压电陶瓷的无铅化是最终的发展方向<sup>[4]</sup>. 因此, 研究和开发无铅压电陶瓷是一项迫切的、具有重大社会和经济意义的课题<sup>[9]</sup>.

无铅压电陶瓷, 或称环境协调性压电陶瓷, 是指既具有满意的使用性能又具有良好环境协调性的一类新型功能陶瓷材料, 它要求材料体系本身不含对生态环境可能造成损害的物质 (特别是铅), 并且在制备、使用和废弃处理过程中不产生对环境可能有害的物质, 以及制备工艺应具有耗能少、对环境污染小等良好的环境协调性<sup>[10]</sup>. 由于碱金属铌酸盐系材料具有优良的压电性能和机械性能, 被认为是很有前途替代 PZT 的无铅压电材料. 在以“竞

收稿日期: 2005-11-15, 收到修改稿日期: 2006-03-03

基金项目: 国家自然科学基金 (10474077); 西北工业大学博士论文创新基金

作者简介: 杜红亮 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: duhongliang@126.com.

争和可持续发展”为主题的欧盟第五届框架会议上, 9 个欧盟国家的合作团体和丹麦的压电陶瓷生产商联合提出把碱金属铌酸盐系材料作为无铅压电陶瓷的一个重要研究方向<sup>[8]</sup>. 近来, Saito 等人在《Nature》上报告说, 他们通过组合设计, 研制成功了一种基于铌酸钾钠基的无铅压电陶瓷材料, 其电性能可以与 PZT 相媲美<sup>[11]</sup>. 这更使铌酸钾钠基材料成为当今无铅压电陶瓷材料的研究热点.

本文综述了钙钛矿结构无铅压电陶瓷 ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) 的研究思路、研究状况以及研究趋势, 并对 ( $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) 基无铅压电陶瓷今后的研究和发展提出一些建议.

## 2 钙钛矿结构无铅压电陶瓷

根据其晶体结构, 无铅压电陶瓷可以分为三种类型: 钙钛矿结构、铋层状结构和铋青铜结构<sup>[12]</sup>. 铋层状结构和铋青铜结构无铅压电陶瓷具有高的居里温度, 低的介电损耗, 高的机械品质因数, 高的温度、应力性能温度稳定性, 是适合应用于高温、高频领域的陶瓷材料, 但是, 由于铋层状结构和铋青铜结构材料具有大的各向异性, 决定了其自发极化转向受到较大的二维限制, 表现出差的压电性能和高的矫顽场强度<sup>[13]</sup>. 故这类无铅压电陶瓷不能应用于压电致动器、换能器和传感器等高压电性能的领域. 钙钛矿结构是压电陶瓷中最常见的结构. 钙钛矿是以俄罗斯地质学家 Perovskite 的名字命名的, 最初指的是  $\text{CaTiO}_3$ . 具有钙钛矿结构的材料可以用公式  $A^{12}B^6O_3^6$  表示, 上标数字代表着每个离子的配位数,  $A$  通常都是低价、半径较大的离子, 它和氧离子一起成面心立方结构紧密堆积;  $B$  通常都是高价、半径较小的离子, 处于氧八面体的体心位置. 在该结构每一个单胞中, 氧离子组成的氧

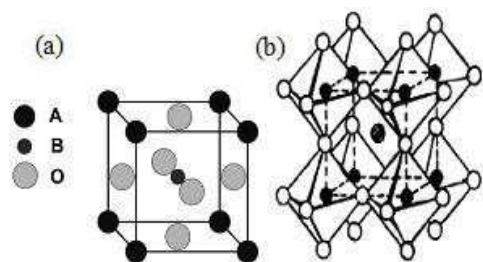


图 1 理想的钙钛矿晶体结构<sup>[14]</sup>

Fig. 1 Illustration of a perovskite unit-cell with chemical formula  $\text{ABO}_3$ <sup>[14]</sup>

八面体顶角相连组成了材料的基本构架. 每个氧离子由相邻的两个氧八面体共用, 则每一个单胞中拥有  $\frac{1}{2} \times 6 = 3$  个氧离子, 如图 1 所示<sup>[14]</sup>. 钙钛矿结构的铁电体的自发极化主要来源于  $B$  位离子偏离八面体中心的运动. 由于钙钛矿结构的特点, 具有钙钛矿结构的铁电体都具有多个自发极化方向, 例如, 四方相结构有 6 个自发极化方向, 菱方相结构有 8 个自发极化方向, 正交相有 12 个自发极化方向, 故一般具有钙钛矿结构的压电陶瓷都具有较高的压电性能<sup>[15]</sup>. 目前广泛使用的 PZT 基压电陶瓷就属于这种结构类型.

因此, 寻求具有高压电性能的无铅压电陶瓷必须从寻找具有钙钛矿结构的无铅压电陶瓷入手. 目前广泛研究的钙钛矿结构无铅压电陶瓷主要有: 钛酸钡  $\text{BaTiO}_3$  (简称为 BT)、钛酸铋钠 ( $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ) (简称为 BNT) 和铌酸钾钠 ( $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) (简称为 KNN) 基无铅压电陶瓷.

$\text{BaTiO}_3$  是最早发现的压电陶瓷, 对其结构与性能的研究已相当成熟, 其压电常数  $d_{33}$  可达  $190\text{pC/N}$ , 机电耦合系数  $k_p$  值可达 0.36, 但  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷在  $120^\circ\text{C}$  附近存在相变, 其工作温区比较窄, 居里温度不高, 使实际应用受到限制. 同时  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷一般需要高温烧结, 烧成温度达  $1300^\circ\text{C}$ , 且难于烧结致密化<sup>[16]</sup>.

BNT 是目前研究的最广泛的钙钛矿结构无铅压电陶瓷. 在 1960 年 Smolensky 等发明

了  $A$  位复合离子钙钛矿型 BNT 铁电体. 室温下的 BNT 属于三方钙钛矿晶系,  $a=3.891\text{\AA}$ ,  $\alpha=89^\circ36'$ , 居里温度  $T_c$  为  $320^\circ\text{C}$ , BNT 具有很强的铁电性, 室温下的剩余极化强度  $P_r$  为  $38\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 然而, 室温下 BNT 的矫顽场  $E_c(73\text{kV}/\text{cm})$  很高, 同时 BNT 在铁电相区电导率较高, 使得材料很难充分极化, 难以获得可实用的压电陶瓷<sup>[17]</sup>. 多年来, 国内外学者从  $A$  位、 $B$  位和  $A$ 、 $B$  位复合取代的角度作了大量改性研究. 总的说来, BNT 基无铅压电陶瓷主要有以下几个体系<sup>[12,18~28]</sup>:

- (1)  $(1-x)\text{BNT}-x\text{MTiO}_3$  ( $M$  为  $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}$ )
- (2)  $(1-x)\text{BNT}-x\text{MNbO}_3$  ( $M$  为  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ )
- (3)  $(1-x)\text{BNT}-x\text{ABO}_3$  ( $A$  为  $\text{Bi}$ 、 $\text{Na}$ ;  $B$  为  $\text{Sc}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Sb}$ )
- (4)  $\text{BNT}-\text{KNbO}_3-\text{Bi}_{1/2}\text{O}_3\text{Sc}_{1/2}\text{O}_3$ ,  $\text{BNT}-\text{NaNbO}_3-\text{BaTiO}_3$
- (5)  $\text{BNT}-\text{BaTiO}_3-\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BNT}-\text{BaTiO}_3-\text{CeO}_2$
- (6)  $\text{BNT}-(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BNT}-(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3-\text{NaNbO}_3$
- (7)  $\text{BNT}-\text{Ba}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$

尽管多年来人们对 BNT 进行了大量的改性研究, 提出了若干 BNT 基新体系, 合成了一些具有实用前景的无铅压电陶瓷, 但是, 到目前为止还没有找到性能全面达到铅基压电陶瓷的 BNT 基无铅压电陶瓷.

有关 KNN 基无铅压电陶瓷的研究进展下面将重点介绍.

### 3 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ 基无铅压电陶瓷

$\text{NaNbO}_3$  是室温下类钙钛矿结构的反铁电体, 存在复杂的结晶相变, 具有强电场诱发的

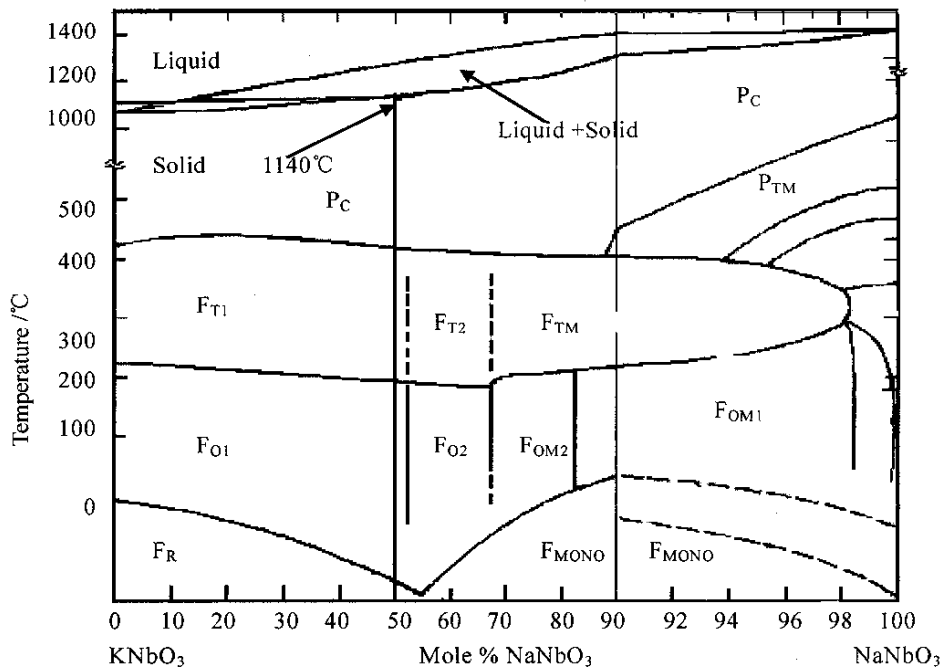


图 2  $\text{KNbO}_3-\text{NaNbO}_3$  的相图<sup>[38]</sup>

Fig. 2 Phase diagram for the system  $\text{KNbO}_3-\text{NaNbO}_3$ <sup>[38]</sup>

铁电性<sup>[29]</sup>. 以  $\text{NaNbO}_3$  为基, 加入  $\text{KNbO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、铋层状结构以及钨青铜结构铁电体, 可以合成性能较好的压电陶瓷<sup>[30~32]</sup>.  $\text{KNbO}_3$  具有与钛酸钡相似的结构, 居里温度为  $435^\circ\text{C}$ . 随着温度下降,  $\text{KNbO}_3$  依次发生立方结构  $\rightarrow$  四方结构 ( $435^\circ\text{C}$ ) 的顺电  $\rightarrow$  铁电相变, 四方结构  $\rightarrow$  正交结构 ( $225^\circ\text{C}$ ) 的铁电  $\rightarrow$  铁电相变以及正交结构  $\rightarrow$  三角结构 ( $-10^\circ\text{C}$ ) 的铁电  $\rightarrow$  铁电相变<sup>[33]</sup>. 尽管  $\text{KNbO}_3$  单晶具有大的压电性能, 其表面声波机电耦合系数  $k^2=0.53$ <sup>[34]</sup>, 但是,  $\text{KNbO}_3$  陶瓷却具有差的压电性能, 这是由于  $\text{KNbO}_3$  陶瓷烧结工艺要求严格, 采用传统的电子陶瓷工艺很难获得烧结致密的  $\text{KNbO}_3$  陶瓷, 且易破碎, 难以实际生产应用<sup>[35,36]</sup>. 反铁电体  $\text{NaNbO}_3$  和铁电体  $\text{KNbO}_3$  可以形成完全固溶体, 结构仍为钙钛矿结构, 类似与反铁电体  $\text{PbZrO}_3$  和铁电体  $\text{PbTiO}_3$  形成的固溶体. Egerton 和 Dillon 最先报道了  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$  压电陶瓷的压电性能, 特别是  $\text{Na/K}=1$  时,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  (简称为 KNN) 陶瓷的机电耦合系数达到峰值, 压电性能良好<sup>[37]</sup>. 然而, KNN 压电陶瓷有一个很大的缺点: 采用传统陶瓷工艺难以获得致密性良好的陶瓷体. 这主要有两个原因<sup>[5]</sup>: (1) 根据图 2  $\text{KNbO}_3$ - $\text{NaNbO}_3$  的相图可知, KNN 的相稳定性被限制在  $1140^\circ\text{C}$ ,  $>1140^\circ\text{C}$ , KNN 将不能以固态形式存在. 因此, 更高的烧结温度不能达到, 这就阻碍了 KNN 陶瓷体的致密化. (2) 由于在烧结过程中  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  的挥发, 使化学计量比发生偏离, 导致产生另外一种杂相  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_7$ , 当该物质遇到潮湿的环境时, 非常容易发生潮解. 这些极大地限制了该类材料的应用<sup>[35]</sup>.

为了克服上述缺陷, 国内外学者从添加第二组元、添加烧结助剂、离子取代改性和改善制备技术四个方面对 KNN 无铅压电陶瓷作了大量研究.

### 3.1 添加第二组元

KNN 在室温下具有钙钛矿正交相结构<sup>[33]</sup>, 如果加入具有其他结构的化合物, 预示着随着所添加化合物含量的变化存在一个相结构的变化, 也就是说存在准同型相界. 众所周知, 准同型相界对于压电陶瓷来说具有重要的意义, 组成处于准同型相界的 PZT 压电陶瓷都具有异常优秀的压电和介电性能<sup>[39]</sup>. 同时, 化合物的加入有可能与 KNN 形成新的相图, 提高

表 1 KNN 基二元系无铅压电陶瓷在准同型相界附近的介电、压电和铁电性能<sup>[38~41]</sup>

Table 1 Dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of KNN based lead-free piezoelectric ceramics near morphotropic phase boundary<sup>[38~41]</sup>

Composition	MPB	Density	$\tan\delta$		$T_c$	$d_{33}$	$E_c$	$P_r$	
	( $x$ =mol)	/g·cm <sup>-3</sup>	$\epsilon_r$	/%					
(1- $x$ )KNN- $x$ BaTiO <sub>3</sub>	0.06	4.44	1003	3.8	0.29	358	104	12	7.5
(1- $x$ )KNN- $x$ SrTiO <sub>3</sub>	0.04	—	1091	3.5	0.156	280	52	—	—
(1- $x$ )KNN- $x$ LiTaO <sub>3</sub>	0.05	4.44	570	—	0.36	400	200	13	9
(1- $x$ )KNN- $x$ LiNbO <sub>3</sub>	0.06	4.35	—	—	0.42	>450	235	—	—

KNN 的相稳定温度, 故可采取高的烧结温度. 另外, 从工艺性方面考虑, 由于多种氧化物的出现, 使最低共熔点降低, 因而可使陶瓷的烧结温度降低. 再者, 由于多种化合物形成固溶体的过程中, 自由能有所降低, 故能促进烧结的进行. Y. Guo 等人研究了 KNN 和其他化合物所组成的二元系的压电性能, 如,  $\text{KNN}-\text{ATiO}_3$  ( $A=\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ )<sup>[40,41]</sup>,  $\text{KNN}-\text{LiBO}_3$  ( $B=\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ )<sup>[42,43]</sup>. 研究表明: 这些化合物的加入克服了采用传统陶瓷工艺难以获得致密 KNN 陶瓷的缺点, 同时发现, 随着化合物添加量的变化有准同型相界出现, 并且在准同型相界附近

获得了致密性、压电、介电和铁电性能良好的 KNN 基无铅压电陶瓷. 同时也证实了化合物的加入确实提高了 KNN 的相稳定, 随着化合物添加量的增加, 烧结温度也逐渐升高. 特别是  $\text{LiTaO}_3$  和  $\text{LiNbO}_3$  的加入大大地提高了 KNN 陶瓷的压电性能, 其中压电系数  $d_{33}$  均大于  $200\text{pC/N}$ . 表 1 给出了 KNN 基二元系无铅压电陶瓷在准同型相界附近的压电、介电和铁电性能. 但是, Y. Guo 等人却没有对 KNN 基二元系无铅压电陶瓷的微观晶粒结构和机械品质因数进行报道. M. Kosec 等人重点研究了 KNN- $\text{SrTiO}_3$  的性能<sup>[44,45]</sup>, 结果发现: KNN- $\text{SrTiO}_3$  陶瓷表现出明显的弛豫介电特性, 在室温下  $0.85\text{KNN}-0.15\text{SrTiO}_3$  陶瓷的介电常数达到 3000, 这个值大大高于纯的 KNN 陶瓷在室温下的介电常数. 然而, M. Kosec 等人对 KNN- $\text{SrTiO}_3$  陶瓷的压电和铁电性能却没有报道.

### 3.2 添加烧结助剂

通过添加烧结助剂, 在烧结过程中出现液相, 是降低烧结温度的一种有效的方法. 液相烧结中的晶粒重排、强化接触可提高晶界迁移率, 使气孔充分排出, 促进晶粒的发育, 提高瓷体致密度, 达到降低烧结温度的目的. 但是这些液相在烧结的后期会留在陶瓷体的晶界, 恶化材料的介电和压电性能. 所以, 为了降低烧结温度, 同时又保持好的压电性能, 必须选择合适的烧结助剂, 使其在烧结的中间阶段存在液相, 烧结后期全部进入晶粒, 与基体材料完全形成固溶体. Saito 等人在 KNN 添加了  $\text{CuO}$ , 采用传统电子陶瓷工艺获得了性能和稳定性良好的 KNN 陶瓷<sup>[46]</sup>. 当  $\text{CuO}$  的添加量  $<0.001\text{mol}\%$  时,  $\text{CuO}$  的添加对烧结特性没有影响; 当  $\text{CuO}$  的添加量  $>5\text{mol}\%$  时, 压电和介电性能变差, 所以  $\text{CuO}$  的添加量为  $0.001\sim 5\text{mol}\%$ .  $\text{CuO}$  的熔点为  $1025^\circ\text{C}$ , 在  $1050\sim 1125^\circ\text{C}$  烧结时可出现液相, 液相填塞了晶粒间的空隙, 使得在整个烧结范围内都能得到相对密度大的致密陶瓷体. 另外, S.H. Park 等人通过添加  $1\%\text{ZnO}$ , 在  $1050^\circ\text{C}$  获得了致密的 KNN 陶瓷.  $1050^\circ\text{C}$  低的烧结温度可能是由于  $\text{ZnO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  或者  $\text{ZnO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  在烧结过程中出现了液相<sup>[47]</sup>. 表 2 给出了添加  $\text{CuO}$  和  $\text{ZnO}$  的 KNN 陶瓷的性能.

表 2  $\text{CuO}$  和  $\text{ZnO}$  作为烧结助剂的 KNN 基无铅压电陶瓷的性能<sup>[45,46]</sup>

Table 2 Properties of KNN based lead-free piezoelectric ceramics with  $\text{CuO}$  and  $\text{ZnO}$  as sintering aids<sup>[45,46]</sup>

Composition	Measurement time	Relative density/%	$\epsilon_r$	$\tan\delta/\%$	$T_c/^\circ\text{C}$	$k_p$	$Q_m$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$
KNN	1h	96.2	429	3.56	415	0.334	100.6	115
	28d	96.2	470	8.9	415	0.329	85.6	115
KNN-0.01CuO	1h	98.8	237	0.45	415	0.389	1408.6	96.2
	28d	98.6	231	0.45	415	0.377	1661.9	96.7
KNN-0.01ZnO	24h	—	500	0.06	400	0.4	—	123

Matsubara 等人研究了新颖的烧结助剂  $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$  和  $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$  对 KNN 陶瓷烧结特性、压电和介电性能的影响<sup>[48~52]</sup>. 研究表明: 随着烧结助剂添加量的逐渐增加, 最佳烧结温度从  $1140^\circ\text{C}$  降到了  $1060^\circ\text{C}$ , 当  $\text{K}_4\text{CuNb}_8\text{O}_{23}$  的添加量为  $0.5\text{mol}\%$  时, 在  $1090^\circ\text{C}$  烧结 KNN 陶瓷的体积密度达到  $4.40\text{g}/\text{cm}^3$ , 是理论密度 ( $4.51\text{g}/\text{cm}^3$ ) 的 97.5%. 这个密度基本上相当于 R. E. Jaeger 等人采用热压烧结法制备的 KNN 陶瓷的密度 ( $4.46\text{g}/\text{cm}^3$ ). Matsubara 等人认为体积密度的提高可以归结为烧结过程中液相的出现. Matsubara 等人在实验过程中

表 3  $K_4CuNb_8O_{23}$  和  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  作为烧结助剂的 KNN 基无铅压电陶瓷的性能<sup>[47~51]</sup>  
 Table 3 Properties of KNN based lead-free piezoelectric ceramics with  $K_4CuNb_8O_{23}$  and  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  as sintering aid<sup>[47~51]</sup>

Composition	Content Mol%	Sintering temperature/ $^{\circ}C$	density g/cm <sup>3</sup>	$\epsilon_r$	$T_c/^{\circ}C$	$k_p$	$Q_m$	$d_{33}$ /pC·N <sup>-1</sup>
$K_4CuNb_8O_{23}$	0.5	1090	4.40	220	410	0.4	1200	180
$K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$	0.38	1115	4.60	—	390	0.41	1300	190

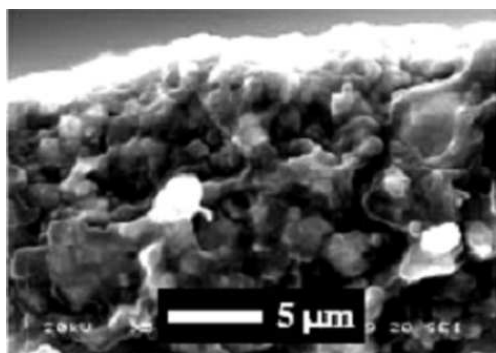


图 3 添加 0.5mol% $K_4CuNb_8O_{23}$  的  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  陶瓷的 SEM 照片<sup>[46]</sup>

Fig. 3 SEM photograph of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$  ceramics with 0.5mol% $K_4CuNb_8O_{23}$  at quenched from optimum sintering temperature to room temperature<sup>[46]</sup>

清楚地观察到添加 0.5mol%  $K_4CuNb_8O_{23}$  的 KNN 陶瓷从室温到最佳烧结温度 1090 $^{\circ}C$  的烧结过程中均有液相出现, 证实了液相的出现提高了 KNN 陶瓷的致密度. 图 3 是烧结过程中有液相出现的 SEM 图<sup>[48]</sup>. 当  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  的添加量为 0.38mol% 时, KNN 陶瓷的体积密度为 4.60g/cm<sup>3</sup>, 超过了理论密度, 这可能是由于  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  和 KNN 发生了反应. 并且, 所有添加  $K_4CuNb_8O_{23}$  和  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  的样品暴露到水中时均没有发生潮解现象. 另外, 研究发现添加  $K_4CuNb_8O_{23}$  和  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  的 KNN 陶瓷具有高的机械品质因数  $Q_m$ , 表现出“硬”性压电性能. 表 3 给出了  $K_4CuNb_8O_{23}$  和  $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  的添加量分别为 0.5mol% 和 0.38mol% 时, KNN 无铅压电陶瓷的性能.

### 3.3 离子取代

KNN 陶瓷具有钙钛矿结构, 其中 A 位离子  $Na^+$ 、 $K^+$  可被  $Li^+$  部分置取代, B 位的  $Nb^{5+}$  可被  $Ta^{5+}$ 、 $Sb^{5+}$  等部分取代而提高 KNN 陶瓷的性能.  $Li^+$  的取代, 促进了陶瓷的液相烧结.  $Ta^{5+}$  对  $Nb^{5+}$  的取代, 则降低了介电损耗, 使介电常数的温度性能得到改善, 使 KNN 陶瓷表现出“软”性压电性能. Saito 等人研究了  $Li^+$ 、 $Ta^{5+}$  取代对纯 KNN 陶瓷性能的影响<sup>[46]</sup>. Matsubara 等人研究了  $Li^+$ 、 $Ta^{5+}$  取代对 KNN- $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$  陶瓷性能的影响. 表 4 给出了他们的研究结果<sup>[52,53]</sup>.

### 3.4 制备工艺

为了克服采用传统的电子陶瓷工艺很难获得致密 KNN 陶瓷的缺点, 研究人员分别用热压烧结、放电等离子烧结和反应模板定向生长法制备了致密的 KNN 陶瓷.

#### 3.4.1 热压烧结

热压烧结指在烧成过程中施加一定的压力, 促使材料加速流动、重排与致密化. 与无压烧结相比, 热压烧结的主要特点是: 在烧结过程中施加外在压力, 有利于气孔、空位通过晶界扩散而排除 (压力取向的空位扩散), 以促使材料致密化, 同时晶粒生长较少, 从而可得到细晶粒的陶瓷材料. 不过此烧结法不易生产形状复杂制品, 烧结生产规模小, 成本高, 而且容易产生缺陷、引入杂质等<sup>[54]</sup>. R. E. Jaeger 等人采用热压烧结法制备了完全致密的 KNN

压电陶瓷, 居里温度  $T_c=420^\circ\text{C}$ , 压电系数  $d_{33}=160\text{pC/N}$ , 机电耦合系数  $k_p=0.45^{[55,56]}$ .

表 4 Li、Ta 取代的 KNN 基无铅压电陶瓷的性能<sup>[46,52,53]</sup>

Table 4 Properties of KNN based lead-free piezoelectric ceramics with Li and Ta substitution<sup>[46,52,53]</sup>

Composition	$\varepsilon_r$	$\tan\delta/\%$	$k_p$	$T_c/^\circ\text{C}$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$Q_m$
$[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Li}_{0.1}]\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_3$	624	7.1	0.307	380	104	273.4
$(\text{K}_{0.49}\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.1})\text{NbO}_3\text{-K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$	340	3.5	0.43	407	—	2000
$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.7}\text{Ta}_{0.3})\text{O}_3\text{-K}_{5.4}\text{Cu}_{1.3}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$	800	1.0	0.44	210	270	1300

### 3.4.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结 (SPS) 是一种能使陶瓷材料快速致密, 并且具有均匀的晶粒和高的电性能的烧结过程<sup>[57]</sup>. 图 4 给出了 SPS 烧结装置的示意图<sup>[58]</sup>. SPS 烧结方法由两个步骤组成: 首先, 粉末状样品被装在一个石墨模具中, 在模具的两端加上石墨冲, 然后在石墨冲的两端加上电极. 在烧结开始阶段, 高频率的脉冲电流被加在电极上, 使粉末粒子中的空位产生火花, 促使烧结进行. 在烧结的第二阶段, 脉冲电流被关闭, 改换为直流电, 这样使石墨模具成为发热体, 使炉温达到预设的温度<sup>[59]</sup>. 相对于传统的烧结工艺来说, SPS 烧结方法具有烧结时间短、烧结温度低的优点. 这些优点非常有利于制备致密的 KNN 陶瓷. R. Wang 等人采用 SPS 烧结方法制备了相对密度为 98% 的 KNN 陶瓷<sup>[60]</sup>. 由于烧结时间短, 采用 SPS 烧结方法制得的 KNN 陶瓷的晶粒小于热压法制备的晶粒, 故用 SPS 烧结方法制得的 KNN 陶瓷相对于热压法制备的样品来说具有高的介电常数和矫顽场、低的机电耦合系数和剩余极化.

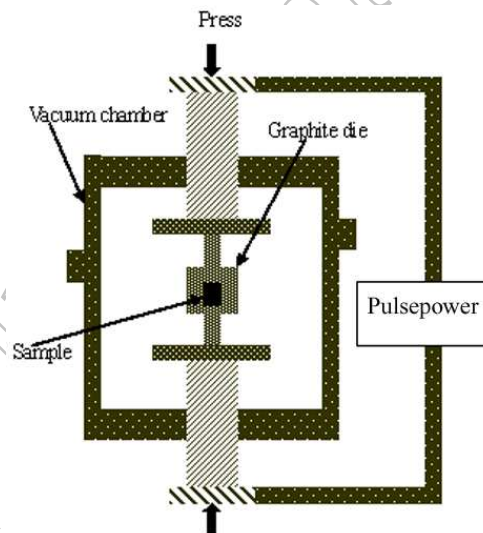


图 4 放电等离子烧结装置示意图<sup>[58]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of the apparatus for spark plasma sintering<sup>[59]</sup>

### 3.4.3 反应模板定向生长法

模板晶粒生长技术 (TGG) 是一类很重要的制备取向生长压电陶瓷的方法<sup>[61~65]</sup>. 它通过在预先合成好的精细粉体中添加模板晶粒, 利用剪力或磁力使模板在基体中定向排列. 热处理时, 在界面曲率驱动力和粉体表面自由能的推动下, 基体在模板上沿模板方向生长, 从而使陶瓷晶粒实现定向排列. 反应模板定向生长技术则是在热处理时, 原料反应生成产物晶相, 并在定向排列的模板上成核生长, 即在热处理的过程中同时完成了反应烧结和定向生长两个过程<sup>[66~69]</sup>. 模板晶粒生长技术的关键步骤是制备各向异性的模板晶粒<sup>[70]</sup>. 图 5 是流延法使模板粒子定向和模板晶粒生长的示意图.

G.L. Messing 课题组的研究表明模板的选取应该遵循以下几个原则<sup>[70]</sup>: (1) 模板最好与目的产物之间的结构具有相似性这样模板可以在适当的温度下通过局部规整反应容易地转

变为目的产物后仍然保持原来的模板取向度。(2) 模板离子最好具有高的形貌比, 这样在制备工程中容易被剪切力定向。(3) 模板粒子应具有高的热稳定性, 因为为了提高生长动力, 在模板晶粒生长过程中都包含有液相, 故模板粒子在液相中必须有高的稳定性, 这样才可以最大限度地模板的各向异性形貌保留下来。

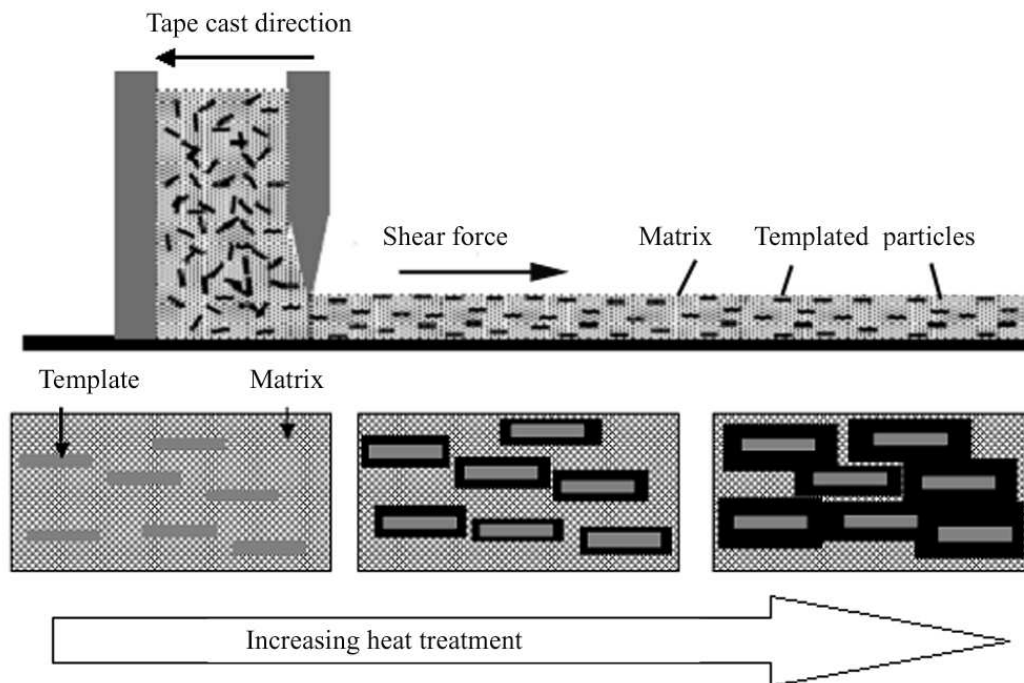


图 5 流延法使模板粒子定向和模板晶粒生长的示意图<sup>[70]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of template alignment by tape casting and the texture fraction increase with heating<sup>[70]</sup>

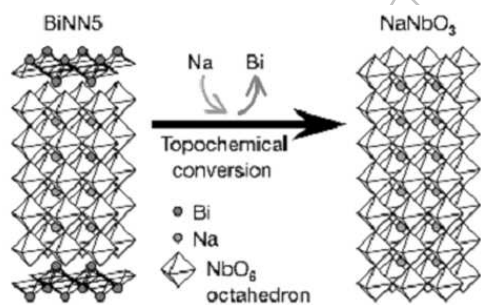


图 6 置换反应制备  $\text{NaNbO}_3$  模板粒子的示意图<sup>[11]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of  $\text{NaNbO}_3$  particles prepared by topochemical conversion<sup>[11]</sup>

是相当复杂的. 首先用熔盐法在  $1100^\circ\text{C}$  合成具有钙钛矿层结构的  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_3$ , 然后通过置换反应, 在  $\text{NaCl}$  熔液中用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  在  $950^\circ\text{C}$  置换掉钙钛矿层结构  $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_3$  中的  $\text{Bi}$  离子, 合成具有高形貌比的钙钛矿  $\text{NaNbO}_3$  模板粒子. 图 6 给出了这一过程的示意图. 尽管模板粒子的合成过程是复杂的, 不利于工业化的生产, 但是 Saito 等人的研究成果无疑为

Saito 等人采用反应定向模板生长技术, 以  $\text{NaNbO}_3$  为反应模板, 制备了高性能的  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.06})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$  无铅压电织构陶瓷, 其性能可以与 PZT 相媲美, 使无铅压电陶瓷的研究获得了重大突破<sup>[11]</sup>. 国际权威杂志《Nature》报道了他们的研究成果, 并且宾州大学的 L.E. Cross 博士把这一事件描述为“漫长黑暗中出现的曙光”, 并指出无铅化是压电陶瓷发展的最终方向<sup>[4]</sup>. 表 5 给出了取向生长的 KNN 无铅压电陶瓷与 PZT 性能的比较. 然而, Saito 等人制备具有大形貌比的钙钛矿  $\text{NaNbO}_3$  模板粒子的过程



无铅压电陶瓷的研究指明了方向, 突破了多年来无铅压电陶瓷与 PZT 性能上的巨大差距, 为今后无铅压电陶瓷的研究奠定了基础, 具有重要的意义.

表 5 KNN 基无铅压电织构陶瓷和 PZT4 压电陶瓷的性能<sup>[11]</sup>

Table 5 Properties of KNN based lead-free piezoelectric textured ceramics and PZT4 ceramics<sup>[11]</sup>

Composition	$\epsilon_r$	$k_p$	$T_c/^\circ\text{C}$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	$(S_{\max}/E_{\max})/\text{Pm}\cdot\text{V}^{-1}$
PZT4	2300	0.60	250	410	700
$(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ (textured)	1570	0.61	253	416	750

## 4 研究展望

近年来,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷的研究和开发取得了长足的进步, 得到许多在某些方面具有实用前景的  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷体系. 但是, 和铅基压电陶瓷相比,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷还有许多不足之处, 还需做大量的研究和开发工作. 同所有压电陶瓷材料的发展一样,  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷的研究发展主要体现在两个方面: 一是对  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷进行掺杂改性研究; 二是新的工艺方法的研究和运用. 掺杂是实现功能材料改性的有效方法之一, 通过掺杂调节材料组分, 可以达到调节或改变功能材料性能的目的, 因而适量掺杂是新型材料开发的一个重要方向. 在现有材料的基础上利用添加新的具有钙钛矿结构的化合物, 改变  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  的相图, 使高温烧结成为可能, 同时可以出现准同型相界, 获得优异的压电和介电性能. 另外就是选择既可以降低烧结温度, 又可以提高性能的烧结助剂. 在制备工艺方面, 主要是围绕获得均匀致密、高压电活性的材料进行研究. 尽管采用热压法和 SPS 烧结方法可以制得致密的 KNN 陶瓷, 然而, 这两种方法成本高, 规模小, 不易制备复杂形状样品, 故很难获得工业化的应用.

在压电材料中, 压电单晶的性能大大优于陶瓷的性能. 研究表明, 晶粒沿一定方向取向生长的压电陶瓷其性能比晶粒自由生长的陶瓷性能大幅度提高, 可以达到同组分单晶性能的 60%~80%<sup>[70]</sup>. 因此, 可以说, 晶粒定向后的压电陶瓷在性能上达到了可以与压电单晶体相比拟的程度. 在制备上, 取向生长的压电陶瓷具有制备时间短、成本低的优点, 是无铅压电陶瓷制备技术发展的一个新的方向.

尽管 Saito 等人研究发现 (001) 方向定向的 KNN 陶瓷具有优异的电性能, 然而其他方向的研究却还没有报道. 由于 KNN 陶瓷在室温下为钙钛矿正交结构, 具有 (110) 等 12 个自发极化方向, 所以, 从理论上来说沿 (110) 和 (111) 方向取向生长的 KNN 陶瓷更应当具有优异的性能, 这将是下一个阶段 KNN 陶瓷研究的一个重要方向, 同时有可能在压电性能上获得新的突破.

## 参考文献

- [1] Abraham T. *Am. Ceram. Bull.*, 2000, (9): 45.
- [2] Peng Chune, Li Jingfeng, Gong Wen. *Mater. Lett.*, 2005, (59): 1576–1580.
- [3] Chu Baojin, Chen Daren, Li Guorong, et al. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2002, (22): 2115–2121.

- [4] Eric Cross. *Nature*, 2004, **(432)**: 24.
- [5] Maeder M D, Damjanovic D, Setter N. *Journal of Electroceramics*, 2004, **(13)**: 385–392.
- [6] Xu G S, Duan Z Q, Wang X F, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2005, **(275)**: 113–119.
- [7] Li Y, Moon K, Wong C P. *Science*, 2005, **308 (6)**: 1419.
- [8] Wanda W. *Wolny. Ceram. Inter.*, 2004, **(30)**: 1079–1083.
- [9] 肖定全. 电子元件与材料, 2004, **11**: 62–65.
- [10] 肖定全, 万 征. 压电与声光, 1999, **21 (5)**: 363–366.
- [11] Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takaol, Toshihiko Tanil, *et al.* *Nature*, 2004, **(432)**: 84–87.
- [12] Wang X X, Chan H L W, Choy C L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **(86)**: 1809–1811.
- [13] 晏海学, 李承恩, 周家光, 等 (YAN Hai-Xue, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15 (2)**: 209–220.
- [14] 李标荣, 莫以豪, 王蓓珍. 无机介电材料, 第 1 版. 上海: 上海科学技术出版社, 1986, 14.
- [15] L.Eric Cross. Fundamental physics of ferroelectrics 2000: Aspen Center for Physics Winter Wkshp., edited by R. E. Cohen.
- [16] Takenaka T, Nagata H. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2005, **25 (12)**: 2693–2700.
- [17] Takenaka T, Sakata K, Takegahara K. *Ferroelectrics*, 1990, **106 (1-4)**: 375–380.
- [18] 初宝进, 李国荣, 江向平, 等 (CHU Bao-Jin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15 (5)**: 815–821.
- [19] Takenaka T, Nafara H. *Key Engineering Materials*. 1999, **157-158**: 57–64.
- [20] Takenaka T. *Ferroelectrics*, 1999, **230**: 87–98.
- [21] Nagata H, Nobuhiro K, Nobuhtsa K, *et al.* *Ferroelectrics*, 1999, **229 (1-4)**: 273–278.
- [22] Nagata H, Takenaka T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37 (9B)**: 5311–5314.
- [23] Nagata H, Takenaka T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36 (9B)**: 6055–6057.
- [24] Takenaka T, Okuda T, Takegahara K. *Ferroelectrics*, 1997, **196 (1-4)**: 175–178.
- [25] Sasaki A, Chiba T, Mamiya Y, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38 (9B)**: 5564–5567.
- [26] Li Y M, Chen W, Zhou J, *et al.* *Ceram. Inter.*, 2005, **31**: 139–142.
- [27] Li Y M, Chen W, Xu Q, *et al.* *Journal of Electroceramics*, 2005, **14**: 53–58.
- [28] Wang X X, Chan H L W, Choy C L. *Solid State Commun.*, 2003, **125**: 395–399.
- [29] Megaw H D. *Ferroelectrics*, 1974, **7**: 87–89.
- [30] Henson R M, Zeyfang R R, Kiehl K V. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1977, **60 (1-2)**: 15–17.
- [31] Zeyfang R R, Henson R M, Maier W J. *J. Appl. Phys.*, 1977, **48 (7)**: 3014–3017.
- [32] Tennery V J, Hang K W. *J. Appl. Phys.*, 1968, **39 (10)**: 4749–4753.
- [33] Shirane G, Newnham R, Pepinsky R. *Phys. Rev.*, 1954, **96 (3)**: 581–588.
- [34] Wada S, Seike A, Tsurumi T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**: 5690–5697.
- [35] Kakimoto K, Masuda I, Ohsato H. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2005, **25 (12)**: 2719–2722.
- [36] Masuda I, Kakimoto K, Ohsato H. *Journal of Electroceramics*, 2004, **13**: 555–559.
- [37] Egerton L, Dillon D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1959, **42**: 438.
- [38] Ringgaard E, Wurlitzer T. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2005, **25 (12)**: 2701–2706.
- [39] 裴志斌, 杜红亮, 车 俊, 等 (PEI Zhi-Bin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20 (4)**: 988–992.
- [40] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H. *Solid State Commun.*, 2004, **129**: 279–284.
- [41] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**: 6662–6666.
- [42] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 4121–4123.
- [43] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H. *Mater. Lett.*, 2005, **(59)**: 241–244.
- [44] Kosec M, Bobnar V, Hrovat M, *et al.* *J. Mater. Res.*, 2004, **19 (6)**: 1849–1854.
- [45] Bobnar V, Bernard J, Kosec M. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85 (6)**: 994–996.
- [46] Yasuyoshi Saito. Alkali Metal-Containing Niobate-Based Piezoelectric Material Composition and a Method for Producing the Same. United States Patent, Patent No.: US6, 387, 25 B1, May 14, 2002.
- [47] Park S H, Ahn C W, Nahm S, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**: 1072–1074.
- [48] Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**: 7159–7163.

- [49] Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**: 258–263.
- [50] Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88** (5): 1190–1196.
- [51] Sato F, Hirano S, Matsubara M, *et al.* United States Patent, Patent No.: US6, 884, 364 B2, Apr. 26, 2002.
- [52] Matsubara M, Kikuta K, Hirano S. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97** (7): 114105.
- [53] Matsubara M, Yamaguchi T, Kikuta K, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**: 6136–6142.
- [54] 吉亚明, 蒋丹宇, 冯 涛, 等 (JI Ya-Ming, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (3): 275–282.
- [55] Jaeger R E, Egerton L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **45** (5): 209–213.
- [56] Haertling G H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **50** (6): 329–330.
- [57] 高 濂, 宫本大树 (GAO Lian, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (2): 129–133.
- [58] Wu Y, Uekawa N, Kakegawa K, *et al.* *Mater. Lett.*, 2002, (57): 771–775.
- [59] Enrique R R, Sebastian D, Minoru U, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88** (5): 1150–1157.
- [60] Wang R, Xie R, Sekiya T, *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2004, (39): 1709–1715.
- [61] 曾江涛, 李永祥, 杨群保, 等. 电子材料与元件, 2004, **11**: 66–70.
- [62] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (4): 921–926.
- [63] Sabolsky E, Trolrier-McKinstry S, Messing G L. *J. Appl. Phys.*, 2003, **93** (7): 4072–4080.
- [64] Sabolsky E, James A R, Kwon S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78** (17): 2552–2554.
- [65] Zeng Jiangtao, Li Yongxiang, Yang Qunbao, *et al.* *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2005, (25): 2727–2730.
- [66] Tani T. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32**: 1217–1220.
- [67] Sugawara T, Nomura T, Kimura T, *et al.* *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2001, **109** (10): 897–900.
- [68] Seno Y, Tani T, *et al.* *Ferroelectrics*, 1999, **224**: 365–372.
- [69] David L. West, David A. Payne. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** (7): 1132–1137.
- [70] Messing G L, Trolrier-McKinstry S, Sabolsky E M, *et al.* *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 2004, **29**: 45–96.

## Researches and Developments of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based Lead-free Piezoelectric Ceramics

DU Hong-Liang<sup>1</sup>, LI Zhi-Min<sup>1</sup>, ZHOU Wan-Cheng<sup>1</sup>, QU Shao-Bo<sup>2</sup>, PEI Zhi-Bin<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an, 710072, China; 2. Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Educational Ministry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. The College of Science, Air Force Engineering University, Xi'an, 710051, China)

**Abstract:** Lead free piezoelectric ceramics with perovskite structure have attracted considerable attention as new piezoelectric materials because of their good piezoelectric properties. In this paper, The research progress and trend of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ceramics were summarized and reviewed with emphasizes on the addition of new compositions and sintering aids, ions substitution and processing techniques. The future research works for the developments of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based lead free piezoelectric ceramics were also suggested.

**Key words** lead free piezoelectric ceramics; perovskite structure; piezoelectric materials  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$