

بررسی تأثیر دوپنت‌های اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن بر خواص پیزوسرامیک نیوبات سدیم پتاسیم

نوع مقاله: علمی پژوهشی

هاجر احمدی مقدم*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه شهرکرد

* hajar.ahmadi@sku.ac.ir**چکیده:**

پیزوسرامیک‌های نیوبات سدیم پتاسیم به عنوان پیزوالکتریک عاری از سرب به دلیل خواص مناسب مورد توجه هستند. در این تحقیق تأثیر دوپنت‌های اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن بر رفتار چگالش، خواص پیزو الکتریک و دی الکتریک پیزوسرامیک نیوبات سدیم پتاسیم دوپ شده بالیتیم ($K_{0.5}Na_{0.5}O_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ ، $KNNL$) بررسی گردید. به این منظور ترکیبات ($K_{0.5}Na_{0.5}O_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$ ، $KNNL-X$ ، $X = Mo$ ، Ti) با روش حالت جامد سنتز شد. نتایج نشان داد که استفاده از این دوپنت‌ها منجر به بهبود چگالش سرامیک $KNNL$ می‌گردد که می‌تواند به دلیل افزایش سرعت نفوذ ناشی از ایجاد عیب جای خالی اکسیژن باشد. کاهش در ضربی پیزو الکتریک $KNNL$ در حضور دوپنت‌ها می‌تواند به سخت شدن رفتار پیزوسرامیک به دلیل وجود جاهای خالی اکسیژن نسبت داده شود. افزایش در ثابت دی الکتریک و کاهش در تلفات دی الکتریک نمونه‌های دوپ شده را می‌توان ناشی از افزایش چگالی و کاهش تخلخل دانست. نمونه‌های $KNNL-Mo$ کمترین مقادیر ضربی پیزو الکتریک و بیشترین مقادیر ثابت دی الکتریک را نشان دادند.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲ آذر ۱۳۹۸

پذیرش: ۱۸ دی ۱۳۹۸

کلید واژه:

نیوبات سدیم پتاسیم؛ اکسید تیتانیوم؛ اکسید مولیبدن؛ ضربی پیزو الکتریک؛ خواص دی الکتریک

سازمان‌های بین‌المللی می‌باشد. بنابراین در دهه‌های اخیر، تحقیقات گسترده‌ای برای معرفی مواد پیزوسرامیک‌های عاری از سرب برای جایگزین شدن به جای پیزوسرامیک‌های بر پایه سرب متمرکز شده است و ترکیباتی مانند تیتانات بیسموت و نیوبات‌های قلیایی معرفی شده‌اند [۱-۳]. در میان پیزوسرامیک‌های عاری از سرب، ترکیبات نیوبات سدیم پتاسیم ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ، KNN) به دلیل خواص پیزو الکتریک

۱- مقدمه

زیرکونات تیتانات سرب ($PbTiO_3-PbZrO_3$ ، PZT) به عنوان مهم‌ترین پیزوسرامیک شناخته شده به دلیل خواص فروالکتریک عالی خود به صورت گسترده در دی الکتریک‌ها، مبدل‌ها و سنسورها استفاده می‌شوند. کاربرد پیزوسرامیک‌های بر پایه سرب به دلیل سمی بودن عنصر سرب و مضرات آن بر سلامتی و محیط زیست در حال محدود شدن از طرف



O_3 با مقادیر متفاوت دوپنت Sr و Ba بررسی گردید و مقدار $x=0.025$ به عنوان مقدار بهینه با بیشترین مقادیر ضربی پیزوالکتریک و دی الکتریک معروفی گردید [۸].

TiO_2 وندرل و همکارانش گزارش دادند که استفاده از دوپنت KNN در مقادیر کم منجر به بهبود چگالش و در نتیجه افزایش خواص پیزوالکتریک KNN می‌گردد [۱۴] و استفاده از دوپنthenای سه ظرفیتی مانند لاتتانیوم باعث ایجاد ریزی ساختار یکنواخت در پیزوسرامیک KNN می‌شود [۱۲]. بنابراین در تحقیق حاضر اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن (سه ظرفیتی) به عنوان دوپنت انتخاب شدند و تاثیر این دوپنthenها بر خواص پیزوالکتریک و دی الکتریک پیزوسرامیک $KNNL-6$ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به جدول ۱ شعاع یونی کاتیونها، کاتیونها Mo^{3+} و Ti^{4+} در مکان B ساختار پروسکایت نیوبات سدیم پتابسیم می‌توانند قرار بگیرند.

جدول ۱- شعاع یونی یونهای اصلی و جایگزین در مکانهای A و B ساختار KNN [۱۵].

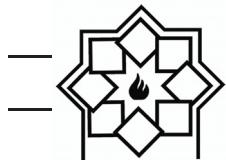
مکان B		مکان A					یون
Mo^{3+}	Ti^{4+}	Nb^{5+}	Li^+	Na^+	K^+		
شعاع یونی ۸۳	۷۲/۵	۶۴	۹۴	۱۳۹	۱۶۴	(pm)	

۲- فعالیت‌های تجربی

سرامیک‌های عاری از سرب حاوی یک درصد دوپنت با فرمول شیمیایی $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}Nb_{0.99}X_{0.01}O_3$ ($KNNL-X$) با روش حالت جامد سنتر گردید. کربنات سدیم (K_2CO_3 , ۹۹.۹% purity), کربنات پتابسیم (Na_2CO_3 , ۹۹.۵% purity) و اکسید نیوبیوم (Nb_2O_5 , ۹۹.۹% purity)، اکسید

عالی و هم چنین دمای کیوری نسبتاً بالا بهترین گزینه می‌باشد. نیوبات سدیم پتابسیم محلول جامدی از نیوبات پتابسیم فرووالکتریک و نیوبات سدیم آتنی فرووالکتریک می‌باشد [۴,۵]. کاربرد این پیزوسرامیک به دلیل چگالش ضعیف آنها در طی تف جوشی و واستگی زیاد خواص آنها به ترکیب استوکیومتریشان محدود می‌شود. دمای تف جوشی بالای پیزوسرامیک‌های KNN (بالای $1000^\circ C$) نه تنها منجر به تبخیر عناصر قلیایی و در نتیجه تغییر ترکیب استوکیومتری می‌گردد بلکه هم چنین باعث رشد دانه افراطی نیز می‌شود [۲, ۶].

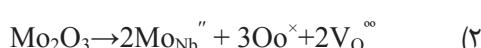
دوپ کردن KNN با عناصر مختلف برای جانشینی در مکانهای A و B ساختار پروسکایت آن (ABO_3) مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۱۱]. دوپ کردن Li در مکان A نیوبات سدیم پتابسیم $((K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO_3$, $KNNL-6$) خواص پیزوالکتریک آن را بهبود می‌دهد [۵]. وندرل و همکارانش تاثیر عناصر گروه لانتانیدها را بر خواص پیزوسرامیک $((K_{0.5}Na_{0.5})_{1-3x}La_xNbO_3$, KNN) مورد بررسی قرار دادند. نتایج به دست آمده نشان داد که لاتتانیوم منجر به افزایش ثابت دی الکتریک، کاهش دمای کیوری و کاهش اندازه دانه ریزساختار KNN می‌گردد و هم چنین مشخص شد که با کاهش شعاع یونی دوپنت لانتانیدها، خواص پیزوالکتریک سرامیک KNN بهبود می‌یابد [۱۲]. چاو و همکارانش نشان دادند با جایگزینی همزمان Ba در مکان A و Mg در مکان B ساختار پروسکایت نیوبات سدیم پتابسیم، ثابت دی الکتریک و پلاریزاسیون باقی مانده به دلیل ریزدانه شدن ریزساختار کاهش می‌یابد [۱۳]. خواص پیزوسرامیک $[(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-2x}(Sr_{0.75}Ba_{0.25})_x]_{0.93}Li_{0.07}Nb_{0.93}Bi_{0.07}$



پوشش داده شد. میدان الکتریکی 5 kV/mm در محیط روغن سیلیکون با دمای 120°C به مدت 20 دقیقه بر نمونه‌ها اعمال گردید. ضریب پیزوالکتریک نمونه‌ها با دستگاه d_{33} meter مدل Berlincourt در فرکانس 100 Hz اندازه گیری شد. خواص دی الکتریک نمونه‌ها با دستگاه LCR meter در دمای محیط در فرکانس 1 kHz محاسبه گردید.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ تغییرات چگالی نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی آورده شده است. با افزایش دمای تف جوشی چگالی نمونه‌ها به دلیل افزایش سرعت نفوذ افزایش می‌یابد [۱۶]. هم‌چنین طبق نتایج، استفاده از دوپنت‌ها منجر به بهبود در چگالی پیزوسرامیک KNNL می‌گردد. در دمای تف جوشی بالاتر از 1075°C چگالی نمونه‌ها کاهش می‌یابد و این کاهش در چگالی به فراریت اکسیدهای قلیایی در دماهای بالا نسبت داده می‌شود [۱۰]. بنابراین دمای 1075°C به عنوان دمای بهینه تف جوشی در نظر گرفته می‌شود. چگالی نمونه KNNL-Ti در دمای بهینه حدود 98 درصد چگالی تئوری به دست آمد که به مقدار 4 درصد بیشتر از چگالی نمونه KNNL می‌باشد. با توجه به واکنش 1 و 2 به دلیل ظرفیت کمتر Ti^{4+} و Mo^{3+} نسبت به Nb^{5+} ، در اثر جایگزینی این کاتیون‌ها برای حفظ خთایی الکتریکی، جای خالی اکسیژن ایجاد می‌شود و جای خالی اکسیژن از طریق افزایش نفوذ می‌تواند منجر به بهبود چگالش سرامیک نیوبیات سدیم پتاسیم گردد [۱۵، ۱۷].



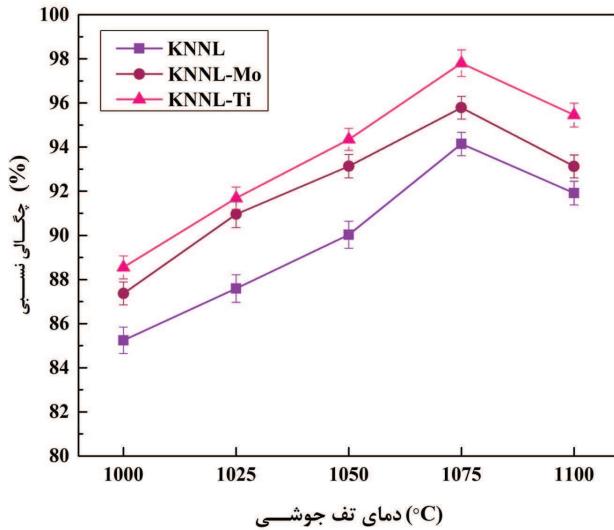
تیتانیوم (Mo_2O_3 , 99.9% purity) و اکسید مولیبدن (TiO_2 , 99.9% purity) با مارک مرک به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. بعد از توزین مواد اولیه طبق ترکیب استوکیومتری، در آسیاب سیارهای درون محافظه پلاستیکی فشرده با استفاده از گلوله‌های زیرکونیایی به قطر 5 mm درون محیط ایزوپروپانول به مدت 6 ساعت با سرعت 300 دور بر دقیقه مخلوط گردیدند. دوغاب حاصل پس از خشک شدن در آون، در دمای 850°C به مدت 4 ساعت کلسینه شدند. بعد از کلسیناسیون به منظور کاهش اندازه ذرات و دستیابی به پودر مناسب برای پرس، پودر گلخه حاصل از کلسیناسیون، تحت آسیاب سایشی در محیط ایزوپروپانول به مدت 2 ساعت با سرعت 400 دور بر دقیقه با نسبت وزنی گلوله‌های زیرکونیایی به پودر 10 به 1 قرار گرفت. پودر حاوی کمی رطوبت الكل حاصل، از الک مش 100 برای گرانوله کردن عبور داده شد و برای یکنواختی رطوبت آن به مدت 24 ساعت در ظرف دربسته نگهداری شد. نمونه‌های دیسکی شکل به قطر 10 mm و ضخامت 2 mm با استفاده از روش پرس تک محوره با فشار پرس 300 MPa تهیه گردید. نمونه‌ها در رنج دمایی $1100-1000^\circ\text{C}$ با فاصله 25°C به مدت 2 ساعت تف جوشی شدند.

چگالی نمونه‌های تف جوشی شده طبق استاندارد-ASTM C-373 با استفاده از روش ارشمیدس تعیین گردید. با دستگاه Asenware AW-XDM 300 (XRD) مدل پراش اشعه x (XRD) نمونه‌ها صورت گرفت. مورفولوژی و ریز ساختار نمونه‌های تف جوشی شده با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی Leica Cambridge S-360 SEM (بررسی گردید). برای فرآیند قطبی کردن، ابتدا سطح نمونه‌ها با چسب نقره

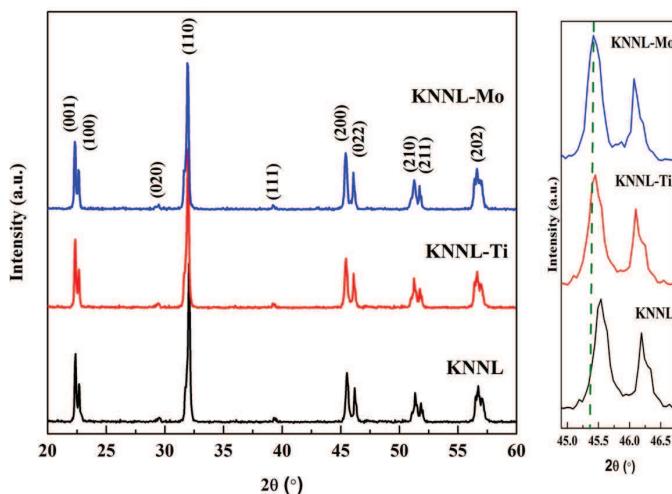


پراش KNNL، به سمت زاویه‌های کمتر جایه جا شده‌اند. با توجه به جدول ۱، شعاع یونی Ti^{4+} و Mo^{3+} بزرگتر از Nb^{5+} می‌باشند، بنابراین در اثر جایگزینی یون‌های دوپینت به جای Nb^{5+} ، فاصله بین صفحات اتمی در ساختار KNNL افزایش یافته و منجر به جابجایی پیک‌ها به سمت زوایای کمتر می‌گردد. با توجه به این که شعاع یونی Mo^{3+} بزرگتر از Ti^{4+} می‌باشد، بنابراین مقدار جابجایی پیک‌ها در نمونه KNNL-Mo بیشتر مشاهده می‌شود [۸، ۱۸].

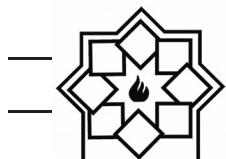
الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌های مختلف تف جوشی شده در دمای $1075^{\circ}C$ در شکل ۲ نشان داده شده است. در نمونه‌ها دوب شده فاز ثانویه یا ناخالصی مشاهده نگردید که می‌تواند به دلیل مقدار کم دوپینت و تشکیل شدن محلول جامد باشد [۱۲]. پیک‌های (۲۰۰) و (۰۲۲) در الگوهای پراش در محدود زاویه ۴۵ تا 47° درجه بیان گر ساختار اورتورمبیک نمونه‌ها است [۱۰، ۱۲]. پیک‌های مربوط به نمونه‌های دوب شده نسبت به پیک‌های الگوی



شکل ۱- تغییرات چگالی نمونه‌ها بر حسب دمای تف‌جوشی.

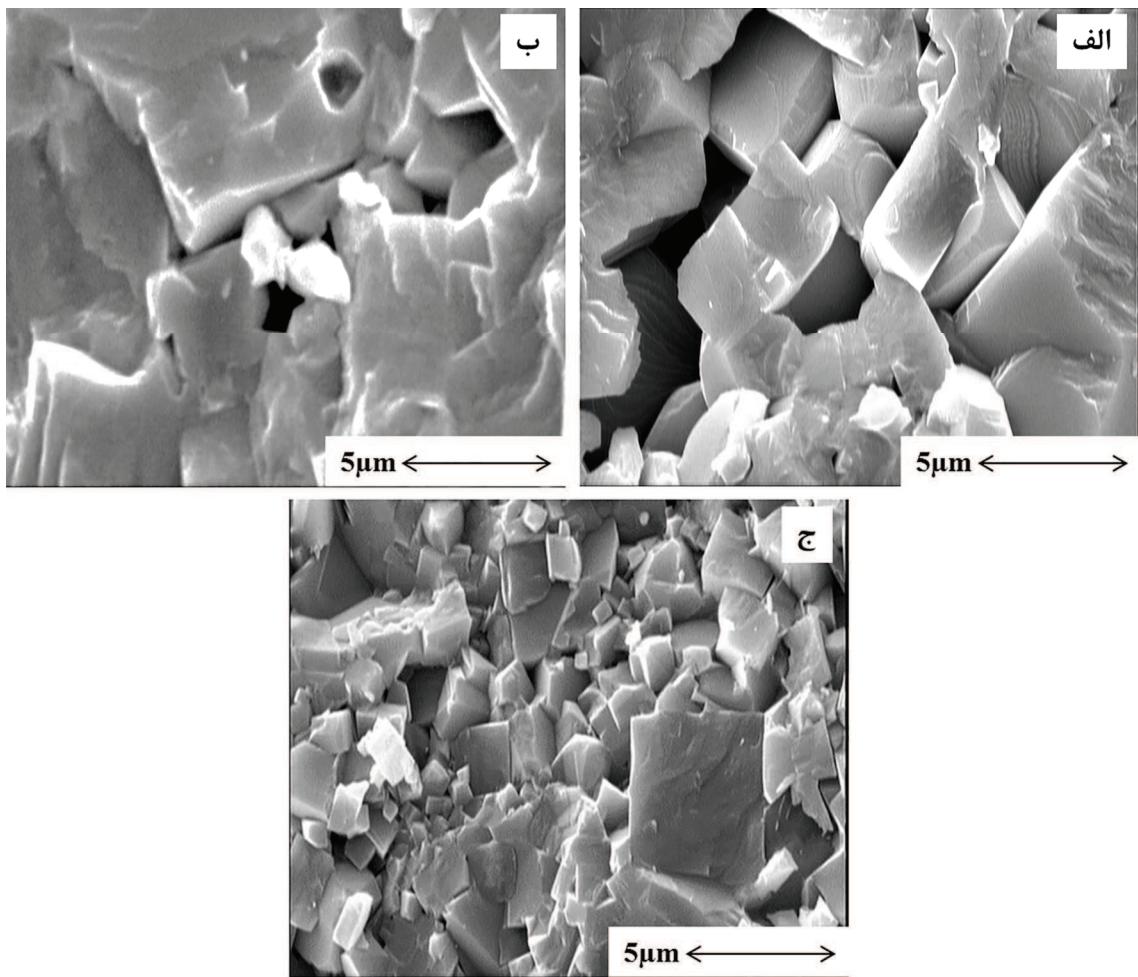


شکل ۲- الگوهای پراش اشعه X مربوط به نمونه‌ها تف‌جوشی شده در دمای $1075^{\circ}C$.



KNNL نسبت به نمونه KNNL-Ti کوچکتر می‌باشد. در تفجوشی سرامیک‌ها، افزودنی‌ها از طریق مکانیزم‌های مختلف مانند ایجاد عیوب، تشکیل فاز مایع و جلوگیری از رشد دانه می‌توانند منجر به بهبود چگالش شوند [۱۵]. در اینجا دوپنت اکسید تیتانیوم علاوه بر ایجاد عیوب جای خالی اکسیژن، می‌تواند از طریق کاهش رشد دانه و در نتیجه کاهش مقدار تخلخل منجر به بهبود چگالش گردد [۱۵، ۱۶]. تغییر ریزساختار در نمونه KNNL-Mo می‌تواند به دلیل تشکیل فاز مایع در طی تفجوشی باشد [۲، ۱۶].

شکل ۳ تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌های مختلف تفجوشی شده در دمای 1075°C را نشان می‌دهد. طبق شکل ۳ دوپنت‌ها تاثیر چشم گیری بر ریزساختار پیزوسرامیک KNNL دارند. دانه‌های مکعبی شکل که مشخصه ریزساختار سرامیک‌های نیوبات سدیم پتاسیم می‌باشد، در نمونه‌ها مشاهده می‌گردد [۶]. متراکم بودن ریزساختار نمونه‌های KNNL-Mo و KNNL-Ti نسبت به نمونه KNNL نیز در تصاویر SEM مشخص است که با نتایج چگالی نیز مطابقت دارد. اندازه دانه‌های نمونه



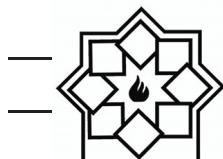
شکل ۳- تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌ها تفجوشی شده در دمای 1075°C .
.KNNL-Ti، KNNL-Mo (الف)، KNNL (ب) و (ج)



پلاریزاسیون بار فضایی منجر به افزایش ثابت دیالکتریک می‌گردد [۲۱، ۲۰-۲۳]. نمونه KNNL-Mo با وجود دانسیته کمتر نسبت به KNNL-Ti ثابت دیالکتریک بیشتری دارند که دلیل این رفتار را می‌توان با مقایسه KNNL-ریزساختار نمونه‌ها توجیه نمود. ریزساختار نمونه Ti به صورت دو مدلی حاوی دانه‌های ریز و درشت کنار هم می‌باشد و وجود دانه‌های ریز منجر به کاهش ثابت دیالکتریک می‌گردد [۲۴]. مکانیزم جلوگیری از رشد دانه در حضور دوپنthenها به توزیع غیر یکنواخت دوپنthenها در دانه و مرز دانه نسبت داده می‌شود که غلظت بالاتر دوپنthen در مرزهای دانه می‌تواند از رشد دانه جلوگیری کند [۱۴]. نتایج تحقیق مکووس و همکارانش نشان داد که مقدار افزودنی TiO₂ در دانه‌های سرامیک KNbO₃ کمتر از مرزهای دانه می‌باشد و هم چنین TiO₂ در مرزهای دانه نیز به صورت غیر یکنواخت توزیع شده است [۲۵]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این احتمال وجود دارد که دوپنthen TiO₂ به صورت غیر یکنواخت در مرزهای دانه سرامیک KNNL-Ti توزیع شده باشد. توزیع غیر یکنواخت دوپنthen منجر می‌شود که برخی از دانه‌ها رشد کمتری نسبت به دانه‌هایی که مرزهای آنها TiO₂ کمتری دارند، داشته باشند و به این ترتیب دوپنthen TiO₂ می‌تواند از رشد برخی از دانه‌ها که مقدار TiO₂ در مرزهای دانه آنها زیاد است، جلوگیری کند و در نتیجه منجر به ایجاد ریزساختار دو مدلی حاوی دانه‌های ریز و درشت گردد [۱۴، ۲۵]. هم چنین دلیل ایجاد ریزساختار دو مدلی حاوی دانه‌های با اندازه بزرگ و ریز در کنار هم، به توزیع غیر یکنواخت فاز مذاب در طی تف جوشی نسبت داده شده است [۶]. در جدول ۲ خواص

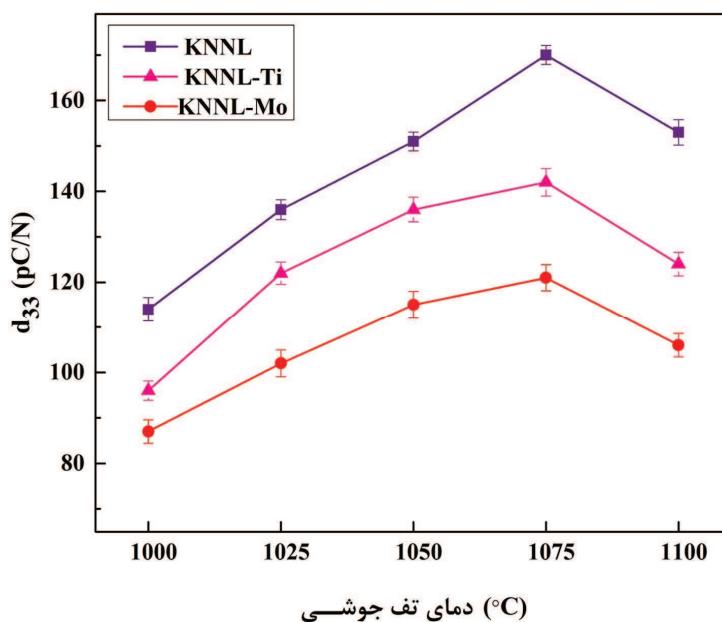
در شکل ۴ تغییرات ضربی پیزوالکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی آنها آورده شده است. روند تغییرات ضربی پیزوالکتریک مشابه تغییرات چگالی با دمای تف جوشی (شکل ۱) می‌باشد. با افزایش دمای تف جوشی و در نتیجه افزایش چگالی و کاهش درصد تخلخل ضربی پیزوالکتریک افزایش می‌یابد [۱۸، ۲۴]. نمونه‌های دوپ شده ضربی پیزوالکتریک کمتری نسبت به نمونه KNNL دارند. گزارش شده است که وجود عیب جاهای خالی اکسیژن در پیزوسرامیک‌ها به صورت مانعی در برابر چرخش و حرکت دومین‌ها عمل می‌کنند و منجر به کاهش ضربی پیزوالکتریک و رفتار پیزوالکتریک سخت در آنها می‌گردد [۲۰، ۱۹]. بنابراین وجود جاهای خالی اکسیژن می‌توانند همزمان باعث بهبود چگالش و کاهش ضربی پیزوالکتریک گردند و کاهش در ضربی پیزوالکتریک به دلیل وجود این عیب و رفتار سخت پیزوسرامیک غالب بر افزایش ضربی پیزوالکتریک در نتیجه افزایش چگالی می‌باشد. با توجه به واکنش‌های ۱ و ۲ مقدار جاهای خالی اکسیژن ایجاد شده در نمونه KNNL-Mo نسبت به نمونه Ti بیشتر می‌باشد. بنابراین به دلیل چگالی کمتر و مقدار جاهای خالی اکسیژن بیشتر نمونه‌های KNNL-Mo ضربی پیزوالکتریک کمتری خواهد داشت.

در شکل ۵ و ۶ تغییرات خواص دیالکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی مشخص شده است. افزایش در ثابت دیالکتریک (شکل ۵) و کاهش در تلفات دیالکتریک (شکل ۶) پیزوسرامیک KNNL در حضور دوپنthenها مشاهده می‌شود. خواص دیالکتریک پیزوسرامیک‌ها وابستگی زیادی به مقدار تخلخل موجود در ریزساختار آنها دارد. کاهش مقدار تخلخل از طریق افزایش

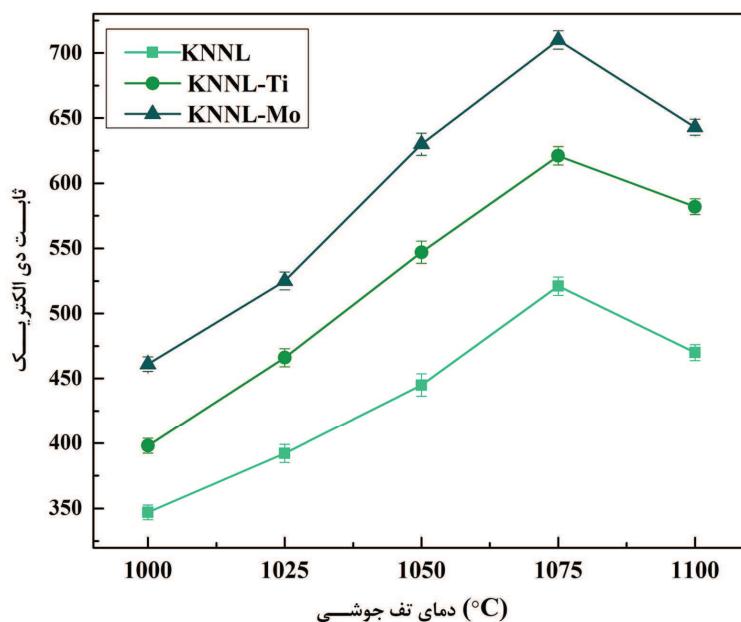


شده به وسیله اکسید منگنز [۲۶]، اکسید آنتیموان [۲۷]، اکسید زیرکونیوم [۱۴] و گروه اکسیدها لانتانیدها [۱۲] گرارش شده توسط دیگران محققان بهبود داشته‌اند.

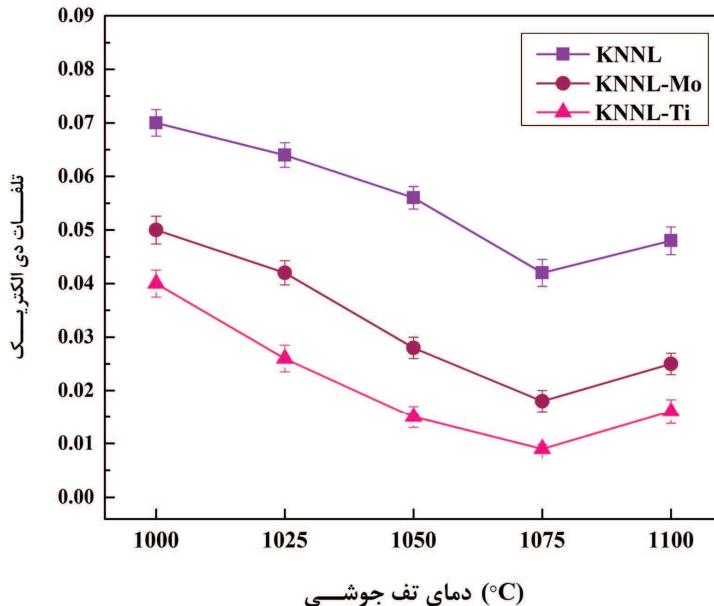
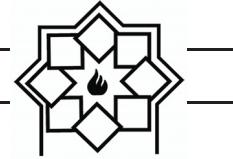
نمونه‌ها در دمای تف جوشی 1075°C خلاصه شده است. خواص دی الکتریک نمونه‌های دوب شده با اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن در این تحقیق نسبت به نمونه‌های دوب



شکل ۴- تغییرات ضریب پیزوالکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی.



شکل ۵- تغییرات ثابت دی الکتریک نمونه‌ها بر حسب دمای تف جوشی.



شکل ۶- تغییرات تلفات دی الکتریک نمونه‌ها بر حسب دما تف جوشی.

شکل ۷- خواص نمونه‌ها در دما تف جوشی ۷۵°C.

نمونه	چگالی نسبی (%)	ضریب پیزوالکتریک (pC/N)	ثابت دی الکتریک	تلفات دی الکتریک
KNNL	۹۴/۰۴	۱۷۰	۵۲۱	۰/۰۴۲
KNNL-Ti	۹۷/۸	۱۴۲	۶۱۸	۰/۰۰۹
KNNL-Mo	۹۵/۷	۱۲۱	۷۱۰	۰/۰۱۸

خالی اکسیژن باشد. بهبود در خواص دی الکتریک، افزایش ثابت دی الکتریک و کاهش تلفات دی الکتریک، نمونه‌های KNNL-Ti و KNNL-Mo را می‌توان به چگالی بالاتر آنها نسبت داده شود.

۴- نتیجه گیری

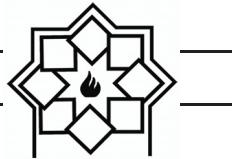
در تحقیق حاضر تأثیر دوپندهای اکسید تیتانیوم و اکسید مولیبدن به مقدار ۱ درصد مولی بر خواص پیزوسرامیک نیوبات سدیم پتاسیم دوپ شده با لیتیم ($(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.094}$) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شعاع یونی تیتانیوم و مولیبدن، این کاتیون‌ها در موقعیت B ساختار پروسکایت نیوبات سدیم پتاسیم قرار می‌گیرند. بهبود در چگالش و کاهش مقدار ضریب پیزوالکتریک KNNL-6 در نمونه‌های دوپ شده می‌تواند ناشی از ایجاد

مراجع

- [1] J. Fuentes, J. Portelles, A. Pérez, M. D. Durruthy-Rodríguez, C. Ostos, O. Raymond, J. Heiras, M. P. Cruz, and J. M. Siqueiros, "Structural and dielectric properties of La-and Ti-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics," Applied Physics A, vol. 107, pp. 733-738, 2012.



- $\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04}$) ($\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}$) O_3 -based piezoelectric ceramics," *Journal of the European ceramic society*, vol. 34, pp. 2249-2257, 2014.
- [10] E. Shafiee, M. D. Chermahini, A. Doostmohammadi, M. R. Nilforoushan, and B. Zehipour, "Influence of sintering temperature on densification, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Li/Sb Co-doped KNN pizoceramics," *Ceramics International*, vol. 45, pp.22203-22206, 2019.
- [11] Y. Liu, G. Xu, J. Liu, D. Yang, and X. Chen, "Dielectric, piezoelectric properties of MnO_2 -doped ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.05LiNbO₃ crystal grown by flux-Bridgman method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp.95-99, 2014.
- [12] Vendrell, J. E. García, E. Cerdeiras, D. A. Ochoa, F. Rubio-Marcos, J. F. Fernández, and L. Mestres, "Effect of lanthanide doping on structural, microstructural and functional properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics," *Ceramics International*, vol. 42, pp.17530-17538, 2016.
- [13] X. Chao, X. Ren, X. Zhang, Z. Peng, J. Wang, P. Liang, D. Wu, and Z. Yang, "Excellent optical transparency of potassium-sodium niobate-based lead-free relaxor ceramics induced by fine grains," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, pp.3684-3692, 2019.
- [14] X. Vendrell, J. E. García, X. Bril, D. A. Ochoa, L. Mestres, and G. Dezanneau, "Improving the functional properties of ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 piezoceramics by acceptor doping," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, pp.125–130, 2015.
- [15] M. Barsoum and M.W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, CRC press, 2002.
- [16] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, New York, Marcel Dekker, 1995.
- [2] J. J. Zhou, L. Q. Cheng, K. Wang, Z. W. Zhang, J. F. Li, H. Liu, and J. Z. Fang, "Low-temperature sintering of (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics with addition of LiF," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp.1161-1167, 2014.
- [3] J. Du, G. Z. Zang, X. J. Yi, D. F. Zhang, and Z. F. Huang, "Effects of $\text{W}_{2/3}\text{Bi}_{1/3}$ substitute on piezoelectric properties of KNN-based ceramics," *Materials Letters*, vol. 70, pp.23-25, 2012.
- [4] F. Rubio-Marcos, J. J. Romero, M. G. Navarro-Rojero, and J. F. Fernandez, "Effect of ZnO on the structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp.3045-3052, 2009.
- [5] Z. Fu, J. Yang, P. Lu, L. Zhang, H. Yao, F. Xu, and Y. Li, "Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics," *Ceramics International*, vol. 43, pp.12893-12897, 2017.
- [6] J. J. Zhou, L. Q. Cheng, K. Wang, X. W. Zhang, J. F. Li, H. Liu, and J. Z. Fang, 2014. "The phase structure and electric properties of low-temperature sintered (K,Na) NbO₃- based piezoceramics modified by CuO," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 2927-2931, 2014.
- [7] B. Malic, J. Bernard, J. Hole, D. Jenko, and M. Kosec, "Alkaline-earth doping in (K, Na) NbO₃ based piezoceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp.2707-2711, 2005.
- [8] Z. Geng, K. Li, D. Shi, L. Zhang, and X. Shi, "Effect of Sr and Ba-doping in optical and electrical properties of KNN based transparent ceramics," *Journal of materials science: materials in electronics*, vol. 26, pp. 6769-6775, 2015.
- [9] L. Ramajo, M. Castro, A. Del Campo, J.F. Fernandez, and F. Rubio-Marcos, "Influence of B-site compositional homogeneity on properties of ($\text{K}_{0.44}$



- additive for KNbO_3 ceramics," *Ceramics International*, vol. 34, pp.89-94, 2008.
- [26] Y. Liu, G. Xu, J. Liu, D. Yang, and X. Chen, "Dielectric, piezoelectric properties of MnO_2 -doped ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 -0.05LiNbO₃ crystal grown by flux-Bridgman method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 603, pp. 95-99, 2014.
- [27] E. Shafiee, M. Delshad Chermahini, A. Doostmohammadi, M. R. Nilforoushan, and B. Zehipour, "Influence of sintering temperature on densification, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Li/Sb Co-doped KNN pizoceramics," *Ceramics International*, vol.45, pp.22203-22206, 2019.
- [17] X. Wei, Y. Cao, L. Lu, H. Yang, and X. Shen,"Synthesis and characterization of titanium doped sodium beta"-alumina," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 6222-6226, 2011.
- [18] J. Du, J. Wang, G. Zang, and X. Yi, "Phase transition behavior and piezoelectric properties of low-Li and high-Sb modified KNN based piezoceramics," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp.4077-4079, 2011.
- [19] H. Ahmadi moghadam, and M. Abdolghafar, "Low-temperature sintering of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ lead free ceramics using nano CuO sintering aid," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp.13161-13167, 2017.
- [20] E. M. Alkoy, and M. Papila, "Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics," *Ceramics International*, vol. 36(6), pp.1921-1927, 2010.
- [21] Z. Hou, F. Ye, and L. Liu, "Effects of pore shape and porosity on the dielectric constant of porous β -SiAlON ceramics," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35(15), pp.4115-4120, 2015.
- [22] B. P. Kumar, H. H. Kumar, and D. K. Kharat, "Effect of porosity on dielectric properties and microstructure of porous PZT ceramics," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 127(2-3), pp.130-133, 2006.
- [23] H. I. Hsiang, F. S. Yen, and C. Y. Huang, "Effects of porosity on dielectric properties of BaTiO_3 ceramics," *Japanese journal of applied physics*, vol. 34(4R), pp.1922-1925, 1995.
- [24] R. Hayati and A. Barzegar, "Microstructure and electrical properties of lead free potassium sodium niobate piezoceramics with nano ZnO additive," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 172, pp. 121-126, 2010.
- [25] D. Makovec, I. Pribošić, and M. Drofenik, 2008. " TiO_2 as a sintering