

## Lityum Katkılı Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Esaslı Seramiklerin Elektriksel Özellikleri ve Empedans Spektroskopisi

Ayşe BERKSOY-YAVUZ<sup>1,2</sup>, Sedat ALKOY<sup>1,2</sup>, Ebru MENŞUR –ALKOY<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kocaeli.

<sup>2</sup>ENS Piezoaygıtlar Ltd., Kocaeli.

<sup>3</sup>Maltepe Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İstanbul.

e-posta: aberksoy@gyte.edu.tr, sedal@gyte.edu.tr, ebrualkoy@gyte.edu.tr

Geliş Tarihi:22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

### Özet

Kurşun içermeyen piezoelektrik potasyum sodyum niyobat ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ) (KNN) yüksek piezoelektrik özellikleri, Curie sıcaklığı ve elektromekaniksel özellikleri nedeniyle son yıllarda yaygın olarak araştırılmaktadır. Ancak, KNN seramiklerin sinterlenmesi esnasında potasyum yapıdan kolayca uzaklaşmaktadır. Böylece yapıda potasyum kaybı olduğu için geleneksel sinterleme yöntemi ile yoğunlaşması ve dolayısıyla yüksek elektriksel özellikler elde edilmesi zordur. Amaçlanan yüksek özelliklere ulaşabilmesi için yoğunlaşma sorununun aşılması gerekmektedir. Bu çalışmada, % 4 mol Li (KL4) ve % 7 mol Li (KL7) katkısı ile üretilen KNN seramiklerin yapısal ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca, KNN seramiklerin elektriksel davranışları farklı sıcaklıklarda empedans spektroskopisi ile 10 Hz-10 MHz aralığında ölçülmüştür. KL4 ve KL7 seramiklerin Curie sıcaklıkları yapılan ölçümler sonucu sırasıyla, 468°C ve 502°C olarak ölçülmüştür. % 7 Li katkısı ile ortorombik-tetragonal faz dönüşümü oda sıcaklığının altına ötelenmiştir. KL4 ve KL7 seramiklerin oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti değerleri 100 kHz frekansta sırasıyla 345 ve 615 olarak ölçülmüştür. Artan lityum katkısı ile KNN seramiklerin dielektrik kayıp değerleri azalmıştır.

### Anahtar kelimeler

Piezoelektrikler;  
Kurşunsuz seramikler;  
KNN; Empedans  
spektroskopisi.

## Electrical Properties and Impedance Spectroscopy of Lithium Doped Potassium Sodium Niobate (KNN) Based Ceramics

### Abstract

Among various lead-free piezoelectrics, ( $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ) (KNN) ceramics have been heavily investigated in recent years due to their high piezoelectric properties, high Curie temperature and their electromechanical properties. However, potassium leaves the structure easily during the sintering process of KNN ceramics. Thus, it becomes rather hard to densify KNN through conventional sintering methods due to potassium deficiency and good electrical properties cannot be achieved. The difficulties related to the densification of KNN ceramics must be overcome to achieve good properties. In this study, the structural and dielectric properties of 4 mol % Li (KL4) and 7 mol % Li (KL7) modified KNN ceramics were investigated. Furthermore, electrical behaviors of KNN ceramics were analyzed using AC impedance spectroscopy from 100 Hz to 10 MHz at various temperatures. The Curie temperatures of KL4 ve KL7 ceramics were measured as 468 °C ve 394 °C, respectively. The orthorombic-tetragonal phase transition shifted below room temperature with 7 mol % Li doping. The dielectric constants of KL4 and KL7 ceramics were measured as 345 and 615 at 100 kHz, respectively. The dielectric loss decreased with Li modification.

### Key words

Piezoelectrics; Lead-Free ceramics; KNN; Impedance spectroscopy.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

1950'li yıllardan beri, kurşun zirkonat titanat [(Pb,Zr)TiO<sub>3</sub>, PZT] esaslı piezoelektrik seramikler mükemmel piezoelektrik ve elektriksel özellikleri nedeniyle elektronik aygıt teknolojisinde sensör, ultrasonik dönüştürücü, eyleyici gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Heartling, 1999;

Saito et al. 2004). Ancak, PZT esaslı seramikler ağırlıkça % 60'tan fazla kurşun içermektedir. Kurşun oksit sinterleme esnasında buharlaşmakta ve uzun süre çevrede kalmakta olup sürekli maruz kalındığında da beyin ve sinir sistemlerinde ciddi hasarlara neden olmaktadır. Bu nedenle, Avrupa Birliği yasaları ile elektronik aygıt teknolojisi harici

malzemelerde kurşun kullanımı sınırlandırılmıştır. Ancak, elektronik aygıt teknolojisinde önemli yeri olan PZT' nin yerini alabilecek alternatif sistemler geliştirildiğinde bu malzemelerin kullanımları da yasaklanacaktır (Saito et al. 2004; Ringgaard and Wurlitzer, 2005; Maeder et al. 2004; Hagh et al. 2009). Bu nedenle, günümüzde kurşun içermeyen perovskit yapılı ferroelektrikler, tungsten bronz tipi oksitler ve tabakalı bizmut yapılı oksitler yaygın olarak araştırılmaktadır (Menşur Alkoy and Papila, 2010).  $ABO_3$ -perovskit yapılı ferroelektrikler içerisinde yer alan ve ferroelektrik  $KNbO_3$  ile anti-ferroelektrik  $NaNbO_3$ 'ün bir katı eriyiği olan potasyum sodyum niyobat  $[(K_{1-x}Na_x)NbO_3]$ , KNN] esaslı seramikler yüksek Curie sıcaklığı ( $T_c \approx 420^\circ C$ ), yüksek piezoelektrik özellikleri bakımından dikkat çekmektedir (Egerton and Dillon 1959; Saito et al., 2004; Hagh et al. 2009). Ancak, KNN seramiklerdeki alkali bileşenlerin KNN'nin sinterleme sıcaklığında kolayca sıvı faza geçmeleri ve özellikle potasyumun uçucu olması nedeniyle yapıda yoğunlaşma problemi ortaya çıkmaktadır. Yoğunlaşma problemi ortadan kalkmadıkça geleneksel katıhal kalsinasyon yöntemi kullanılarak elde edilen seramikler ile amaçlanan elektriksel özelliklere ulaşılması oldukça zordur (Hollenstein et al. 2005; Ringgaard and Wurlitzer 2005; Maeder et al., 2005; Menşur Alkoy et al., 2011).

Günümüzde KNN seramiklerin hazırlanmasında birçok farklı teknik kullanılarak yoğunlaşma sorunu aşmaya çalışılmaktadır. Jaeger ve Egerton (1962)'nin çalışmasında sıcak presleme tekniği (HP) ile KNN seramiklerde % 99 görelî yoğunluğa ulaşılmış ve böylece yüksek elektriksel özellikler ( $K \approx 420$ ,  $d_{33} \approx 160$  pC/N) elde edilmiştir (Jaeger and Egerton 1962). Ayrıca, spark plasma sinterleme (SPS) tekniği kullanılarak üretilen KNN seramiklerde  $920^\circ C$  gibi düşük sinterleme sıcaklıklarında dahi yüksek yoğunluk ve yüksek piezoelektrik özelliklere ( $d_{33} \approx 148$  pC/N,  $k_p \approx \% 38,9$ ) ulaşılmıştır (Zhang et al. 2006). Ancak, bu teknikler seri üretim gerektiren endüstriyel uygulamalarda geleneksel sinterleme yöntemine göre daha yüksek maliyet gerektirdiği için tercih edilmemektedir. Bu nedenle, KNN seramiklere daha düşük maliyetli olan  $K_4CuNb_8O_{23}$

(KCN),  $K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$  (KCT) ve  $CuO$  gibi sinterleme yardımcıları ekleme,  $CaTiO_3$ ,  $LiTaO_3$  gibi perovskit yapılı bileşikler eklenerek yeni bir katı eriyik formuna dönüştürme gibi yöntemler tercih edilmektedir (Menşur Alkoy and Papila 2010; Wu et al. 2008; Hagh et al. 2009; Saito et al. 2006; Zhang et al. 2009). Ayrıca yapıya benzer özellikteki ( $Li^+$ ,  $Sb^{5+}$  ve  $Ta^{5+}$  vb.) iyonlar ekleyip KNN seramiklerin yoğunlaşma davranışı düzenlenebilir. Li, Ta ve Sb gibi elementler ile stokiyometrilere düzenlenen KNN seramikler morfolofik faz sınırı yakınında olduğu için yüksek piezoelektrik ve elektromekaniksel özellikler sergiledikleri bilinmektedir (Hollenstein et al. 2006; Hagh et al. 2009; Saito et al. 2006).

KNN'deki elementlere kıyasla daha küçük atomik yarıçapa sahip olan  $Li^+$  (atomik yarıçapı:  $0,76 \text{ \AA}$ )  $ABO_3$  yapısında A konumundaki  $Na^+$  ( $1,38 \text{ \AA}$ ) ve  $K^+$  ( $1,02 \text{ \AA}$ ) iyonlarının yerine yerleşmektedir. Bu çalışmanın temel amacı, yapılan Li katkısı ile katıhal kalsinasyon yöntemi ile elde edilen KNN'nin yoğunlaşma davranışının düzenlenmesi ve katının yapısal ve elektriksel özelliklere olan etkilerinin empedans spektroskopisi tekniği kullanılarak detaylı olarak incelenmesidir.

Empedans spektroskopisi dielektrik malzemelerin empedans özelliklerinin ve dielektrik gevşeme (relaxation) davranışlarının incelenmesinde kullanılan bir tekniktir (Moulson and Herbert, 2003). Empedans ( $Z^*$ ) gerçek ( $Z'$ ) ve sanal olmak ( $Z''$ ) üzere iki bölümden oluşmaktadır. Gerçek ve sanal kısımlar sırasıyla direnç (R) ve kapasitans (C) ile bağlantılıdır. Bağlantı 1'de empedans ifade edilmiştir ( $j = \sqrt{-1}$ ). Burada  $\omega$  açısal frekanstır.

$$Z^* = [R^{-1} + j\omega C]^{-1} \quad (1)$$

Polikristalin malzemelerin kütsel kısmı için eş değer devre paralel bağlı bir direnç ve bir kapasitörden oluşmaktadır. Eğer malzeme içerisinde taneler dışında tane sınırı fazı veya elektrot tane etkileşmesi varsa bu durumda eş değer devrede her bir paralel eleman birbirine farklı şekillerde bağlanır. Bu malzemedeki malzemeye değişen bir durumdur.

## 2. Materyal ve Metot

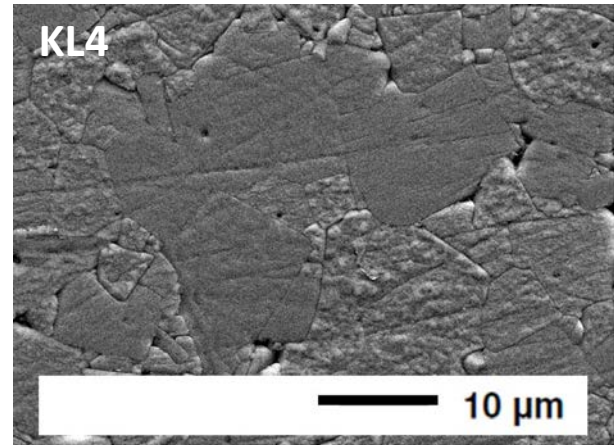
Lityum katkılı ( $K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04}$ ) $NbO_3$  (KL4) ve ( $K_{0.465}Na_{0.465}Li_{0.07}$ ) $NbO_3$  (KL7) seramikleri geleneksel sinterleme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ), sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ ), niyobyum oksit ( $Nb_2O_5$ ), lityum karbonat ( $Li_2CO_3$ ) ve tantal oksit ( $Ta_2O_5$ ) (Alfa-Aesar, Ward Hill, MA) başlangıç tozları olarak kullanılmıştır. KNN tozları K:Na oranı 1:1 olacak şekilde hazırlanmıştır. Başlangıç tozları stokiometrik oranlarda tartıldıktan sonra bir kaba konulmuş ve etanol ile aynı kaba konularak  $ZrO_2$  bilyalar yardımıyla 24 saat süre ile bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Bu karışımlar kurutulduktan sonra KL4 ve KL7 tozlarına  $900^\circ C$ 'de 4 saat süre ile iki kez kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Her kalsinasyon sonrası tozlara 24 saat süre ile bilyalı değirmende öğütme işlemi uygulanmış ve kurutulmuştur. Öğütme işlemi uygulanan KL4 ve KL7 tozlarının ortalama tane boyutu sırasıyla 0,64 ve 0,68  $\mu m$  olarak ölçülmüştür. Bu tozlara polimerik esaslı bağlayıcı eklenerek 12 saat süre ile bilyalı değirmende karıştırılmıştır. Kurutulduktan sonra tozlar 12 mm çapındaki disk şeklindeki kalıba konulduktan sonra 75 MPa basınç uygulanarak eş eksenli kuru preste pelet haline getirilmiştir. KL4 ve KL7 örnekler  $5^\circ C/dk$  ısıtma ve soğutma hızlarında sırasıyla  $1070^\circ C$ 'de 4 saat ve  $1090^\circ C$ 'de 1 saat sinterlenmiştir. KL4 ve KL7 seramiklerin Arşimet tekniği kullanılarak ölçülen yoğunlukları sırasıyla % 94 ve %95,3'tür. Örneklerin her iki yüzeyi elektriksel ölçümler için SiC zımpara kullanılarak paralel hale getirilmiştir. Elektriksel ölçüm uygulanacak örneklerin her iki yüzeyine gümüş-paladyum (Ag-Pd) elektrot ince bir katman halinde sürülmüş ve  $5^\circ C/dk$  ısıtma ve soğutma hızlarında  $850^\circ C$ 'de 30 dakika pişirilmiştir.

Isıl dağlama uygulanan örneklerin mikroyapısal özellikleri taramalı elektron mikroskop (SEM) (XL30, FEI, USA) aracılığı ile incelenmiştir. Elektriksel özellikler 100 Hz'den başlanarak 10 MHz'e kadar 573K-798K sıcaklık aralıklarında empedans analizör (4194A, Agilent, USA) kullanılarak ölçülmüştür. AC akım uygulanmıştır. Ölçüm sırasında numuneler

fırının içerisindeki düzenekte bulunan paralel plaka şeklindeki iki elektrotun arasına yerleştirilmiştir.

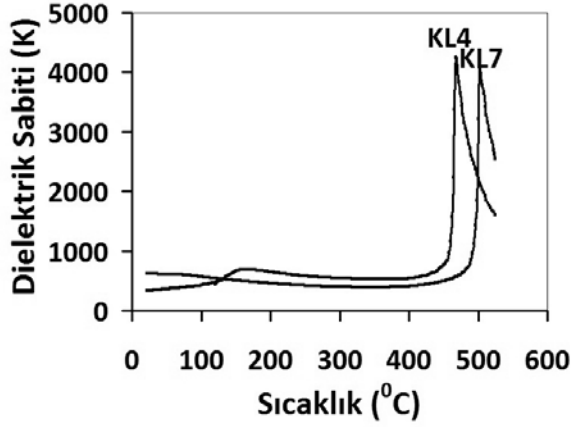
## 3. Bulgular ve Tartışma

Isıl dağlama işlemi uygulanan KL4 seramiğinin mikroyapı görüntüsü Şekil 1'de gösterilmektedir. Önceki çalışmalarımızda raporlanan katkısız KNN seramiklere ait mikroyapı görüntüleri ile kıyaslandığında lityum katkısı belirgin olarak yoğunlaşma davranışını düzenlemektedir (Menşur Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012).

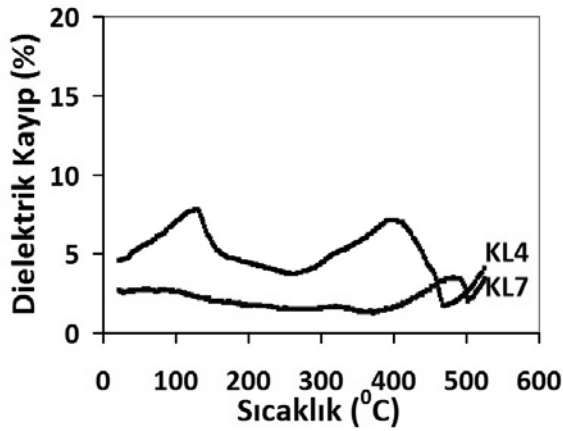


Şekil 1. KL4 örneğinin SEM mikrofrafı.

Şekil 2'de ise KL4 ve KL7 seramiklerin kıyaslamalı olarak 100 kHz frekans değerinde alınmış sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümleri verilmiştir. KL4 seramiğinde  $154^\circ C$  sıcaklıkta ferroelektrik ortorombik-ferroelektrik tetragonal faz dönüşümü ( $T_{O-T}$ ) ve  $468^\circ C$  sıcaklıkta ise ferroelektrik tetragonal-paralelektrik kübik faz ( $T_c$ ) dönüşümü meydana gelmektedir. Artan Li katkısı ile KL7 seramiklerde tetragonal-kübik faz dönüşüm sıcaklığı ( $T_c$ ) artarak  $502^\circ C$  olarak ölçülmüştür. Ayrıca %7 Li katkısı ile ortorombik-tetragonal faz dönüşüm sıcaklığı oda sıcaklığının altına ötelenmiştir. KL4 ve KL7 seramiklerin oda sıcaklığındaki dielektrik sabitleri sırasıyla 345 ve 615 olarak ölçülmüştür. Şekil 3'te ise KL4 ve KL7 seramiklerinin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp (tan loss) ölçümleri verilmiştir. Oda sıcaklığında artan lityum katkı oranı ile dielektrik kayıp azalmaktadır.



Şekil 2. KL4 ve KL7 seramiklerin kıyaslamalı sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti ölçümleri.



Şekil 3. KL4 ve KL7 seramiklerin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıpları.

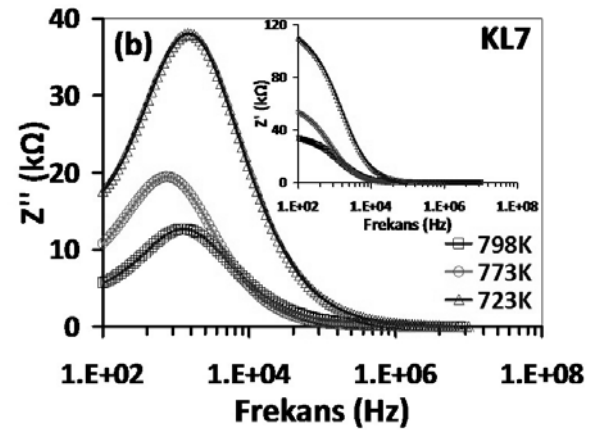
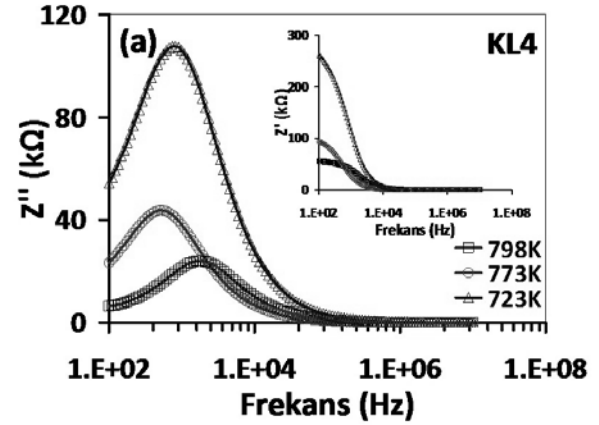
Şekil 4(a) ve (b)'de KL4 ve KL7 seramiklerinin farklı sıcaklıklardaki frekansın bir fonksiyonu olarak gerçek ve sanal empedans ölçümlerine yer verilmiştir. Yüksek sıcaklıktaki  $Z''$  empedans değerlerinde artıp maksimuma ulaştıktan sonraki azalma davranışı dielektrik gevşeme (relaxation) aşamasına işaret etmekte ve Debye davranışından sapma meydana gelmektedir (Menşur Alkoy and Berksoy-Yavuz, 2012). Yüksek sıcaklıklardaki bu  $Z''$  tepe değerleri daha açık olarak gözlenebilmektedir. Bu durum artan sıcaklık ile birlikte gevşeme frekansının daha yüksek değerlere ötelendiğine işaret etmektedir.

Her bir örnek için gevşeme süreleri  $Z''$ -f grafiğinden ( $2\pi f_{\text{mak}}\tau_z = 1$ ) hesaplanmıştır. KL4 ve KL7 seramiklerin 723K-798K sıcaklıklarındaki gevşeme frekansı ve süreleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. KL4 ve KL7 seramiklerinin gevşeme süreleri.

Örnek Adı	Sıcaklık (K)	Gevşeme Frekansı $f_{\text{mak}}$ (Hz)	Gevşeme Süresi $\tau_z$ (s)
KL4	798 K	$1,32 \times 10^2$	$1,96 \times 10^{-4}$
	773 K	$5,05 \times 10^2$	$2,86 \times 10^{-4}$
	723 K	$2,11 \times 10^3$	$7,55 \times 10^{-5}$
KL7	798 K	$1,44 \times 10^3$	$1 \times 10^{-4}$
	773 K	$7,40 \times 10^2$	$2,15 \times 10^{-4}$
	723 K	$1,31 \times 10^3$	$1,21 \times 10^{-4}$

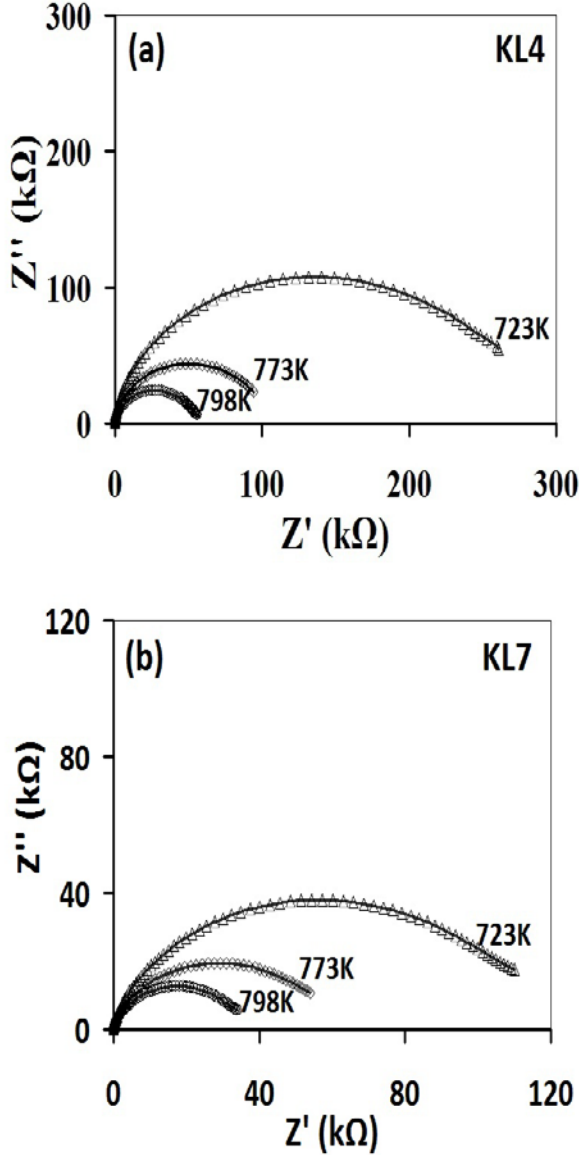
Artan sıcaklık ile KL4 ve KL7 seramiklerde  $Z'$  ve  $Z''$  değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu sıcaklık ile bağlantılı olan bu davranış uzay yüklerinin ortaya çıkması sonucu AC iletkenliğin artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca artan Li katkısı  $Z'$  ve  $Z''$  değerlerinde azalma meydana gelmiş ve iletkenlik artmıştır.



Şekil 4. (a) KL4 ve (b) KL7 seramiklerinin farklı sıcaklıklardaki frekansa bağlı olarak gerçek ( $Z'$ ) ve sanal ( $Z''$ ) empedans ölçümleri.

Empedans spektroskopisindeki Cole-Cole eğrileri (Nyquist diyagram) geniş bir frekans aralığında tane ve tane sınırı etkisini belirlemede kullanılan etkili bir tekniktir (Nobre and Lanfredi, 2003). Bazen birden fazla yarım daire gözlenebilir. Yüksek

frekans değerlerindeki ilk yarım daire, tane içindeki malzeme özellikleri ile bağlantılıken daha düşük frekanslardaki ikinci yarım daire ise tane sınırları etkisi ile bağlantılıdır. KL4 ve KL4T seramiklerin farklı sıcaklıklardaki (723K-798K) Cole-Cole eğrileri Şekil 5(a) ve (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 5. (a) KL4 ve (b) KL7 seramiklerinin Cole-Cole eğrileri.

773 K' den sonra Cole-Cole eğrileri artan sıcaklık ile eğri yarıçapları azalmakta ve bir yay şeklini almaktadır. Ayrıca KL4 ve KL7 seramiklerin 723K-798K sıcaklık aralığındaki tüm Cole-Cole eğrilerinde sadece tane etkisi gözlenmektedir. Ancak daha önceki çalışmamızdaki % 1 mol CuO katkılı KNN seramiklerin aynı frekans aralıklarındaki Cole-Cole eğrilerinde tane sınırı etkisinin varlığı gözlenmiştir. Bu etki tane sınırında ikincil fazın varlığına işaret

etmektedir. Örneklerin bulk ( $R_b$ ) ve tane sınırı ( $R_{gb}$ ) dirençleri yayın  $Z'$  eksenine ile kesişmesi ile belirlenmektedir (Moulson and Herbert, 2003). Ancak KL4 ve KL7 seramiklerde tane sınırı etkisi gözlenmediği için  $R_{gb}$  değerleri belirlenememiştir. Tablo 2'de her bir örneğin belirli sıcaklıklardaki  $R_b$ ,  $C_b$  değerlerine yer verilmiştir.

**Tablo 2.** KL4 ve KL7 seramiklerin: Bulk direnci ( $R_b$ ), bulk kapasitans ( $C_b$ ), gevşeme frekansı ( $f_0$ ) ve hesaplanan açısal frekansı değerleri.

Örnek Adı	T (K)	$R_b$ (kΩ)	$C_b$ (F)	$\omega R_b C_b$
KL4	798 K	12,8	$2,15 \times 10^{-8}$	0,228
	773 K	100	$4,65 \times 10^{-9}$	1,4751
	723 K	280	$4,59 \times 10^{-9}$	1,0659
KL7	798 K	33	$5,70 \times 10^{-9}$	1,575
	773 K	125	$3,84 \times 10^{-9}$	1,1160
	723 K	65	$8,69 \times 10^{-10}$	0,9828

Tablo incelendiğinde KL4 ve KL7 seramikler için  $R_b$  değerleri artan sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır ve bu davranış bu malzemelerin öz direncinin doğasındaki negatif sıcaklık katsayısına (NTCR) işaret etmektedir (Sen and Choulhary, 2004).

#### 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, geleneksel sinterleme yöntemi ile üretilen Li katkılı KNN seramiklerin yapısal özellikleri ve dielektrik özellikleri detaylı olarak incelenmiştir. Lityum katkısı ile KNN seramiklerin yoğunlaşma davranışları ve elektriksel özellikleri düzenlenmiştir. Empedans spektroskopisi yöntemi ile dielektrik gevşeme davranışı geniş bir frekans aralığında sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte gevşeme frekansı daha yüksek frekanslara ötelenmiştir.

#### Teşekkür

Çalışmaya finansal destek veren TÜBİTAK'a (Proje No: 109M038 ve 110M627) teşekkür edilir.

#### Kaynaklar

Egerton, L., Dillon, D.M., 1959. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system potassium-sodium niobate, *Journal of the American Ceramic Society*, **42** (9), 438-442.

- Hagh, N.M., Kerman, K., Jadidian, B., Safari, A., 2009. Dielectric and piezoelectric properties of  $\text{Cu}^{2+}$ -doped alkali niobates *Journal of European Ceramic Society Soc.*, **29 (11)**, 2325-2332.
- Heartling, G.H., 1999. Ferroelectric ceramic: history and technology. *Journal of American Ceramic Society* **82(4)**, 797-818.
- Hollenstein, E., Davis, E., Damjanaovic, D., Setter, N., 2005. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$  ceramics, *Applied Physics Letters*, **87 (18)**, 182905.
- Jaeger, R.E., Egerton, L., 1962. Hot pressing of potassium-sodium niobates, *Journal of the American Ceramic Society*, **45 (5)**, 209-213.
- Maeder M.D., Damjanovic, D., Setter N., 2004 Lead free piezoelectric materials, *Journal of Electroceramic*, **13 (3)**, 385-392.
- Menşur Alkoy, E., Papila, M., 2010. Microstructural features and electrical properties of copper oxide added potassium sodium niobate ceramics, *Ceramic International*, **35 (6)**, 1921-1927.
- Menşur Alkoy, E., Yavuz, A.B., Tekdaş, S., 2011. Electric field-induced strain behavior in Lithium- and Copper-added potassium sodium niobate piezoceramics and 1-3 piezocomposites *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **58 (9)**, 1804-1810.
- Menşur Alkoy, E., Yavuz, A.B., 2012. Electrical properties and impedance spectroscopy of pure and copper oxide added potassium sodium niobate ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **59 (10)**, 1121-1128.
- Moulson, A.J., and Herbert, J.M., 2003, *Electroceramics: Materials Properties and Applications*, John Wiley and Sons Inc., 85-89
- Nobre, M.A.D, Lanfredi, S., 2003. Electrical characterization by impedance spectroscopy of  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ceramics. *Materials Research*, **6 (2)**, 151-155
- Nobre ,M.A.D., Lanfredi, S., 2001. New evidence of grain boundary phenomenon in  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  ceramic: an analysis by impedance spectroscopy. *Materials Letters*, **50**, 322-327
- Ringgaard, E., Wurlitzer, T. 2005. Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *Journal of European Ceramic Society*, **25 (12)**, 2701-2706.
- Saito, Y., and Takao, H., 2006. High performance lead-free piezoelectric ceramics in the  $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  Solid Solution System. *Ferroelectrics*, **338**, 17-32.
- Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori ,K., Homma, T., Nagaya, T. and Nakamura, M., 2004. Lead-free piezoceramics. *Nature*, **432**, 84-87.
- Sen, S., and Choudhary, R.N.P., 2004. Impedance studies of Sr modified  $\text{BaZr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$  ceramics. *Materials Chemicals Physics*, **87 (2-3)**, 256-263.
- Wu, J.G., Xiao, D.Q., Wang, Y.Y., Wu, W. J., Zhang B., and Zhu, J.G., 2008. Improved temperature stability of  $\text{CaTiO}_3$ -modified  $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.98}\text{Li}_{0.04}](\text{Nb}_{0.91}\text{Sb}_{0.05}\text{Ta}_{0.04})\text{O}_3$  lead-free piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, **104**, 024102-4.
- Zhang, B.P., Li, J.F., Wang, K., and Zhang, H., 2006. Compositional dependence of piezoelectric properties in  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$  lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, **89 (5)**, 1605-1609.
- Zhang, S., Lim, J.B., Lee, H.J., and Shrout T.R., 2009. Characterization of hard piezoelectric Lead-Free Ceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, **56 (8)**, 1523-1527.