



بررسی تاثیر مقدار ژلاتین بر ویژگی ساختاری نانوپودر پیزوالکتریک بدون سرب ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ تهیه شده به روش سل ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین

غلامحسین خرّمی^{*}، ملیحه موسوی

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بجنورد، بجنورد

(دریافت مقاله: ۹۵/۸/۲۹، نسخه نهایی: ۹۵/۱۱/۱۶)

چکیده: در این پژوهش، نانوپودر پیزوالکتریک بدون سرب ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ (KNN) به روش سل ژل اصلاح شده به ازای مقادیر متفاوت ژلاتین در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد سنتز شد. از نیترات سدیم، نیترات پتاسیم و آمونیوم نایوبیوم اکزالات به عنوان مواد اولیه استفاده شوند. ژلاتین که یک پلیمر طبیعی است به منظور عامل پلیمریزاسیون و پایدار کننده و نیز آب مقطر به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار بلوری پودرها به روش پراش پرتو X (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و اندازه متوسط بلورکها، کرنش شبکه و فشار شبکه با استفاده از فرمول شرر، روش ویلیامسون-هال (W-H) و روش نمودار اندازه-کرنش (SSP) برآورد شدند. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) نانوپودر ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃ تهیه شده به ازای مقادیرهای متفاوت ژلاتین، اندازه‌ی متوسط ذرات را بین ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر نشان دادند. طرح پراش الکترونی ناحیه‌ی انتخابی (SAED) نمونه‌ها نشان دهنده‌ی آن است که ذرات دارای ساختار بلوری منظم هستند.

واژه‌های کلیدی: ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO₃؛ سل ژل اصلاح شده؛ پیزوالکتریک؛ نانوپودر؛ نمودار اندازه-کرنش.

مقدمه

پتاسیم نایوبایت (KNN) به دلیل داشتن دمای کوری بالا و ضریب پیزوالکتریکی نسبتاً بالاتری نسبت به دیگر ترکیب‌های بدون سرب، به عنوان جایگزینی مناسب برای PZT مطرح شد [۴، ۶]. روش متداول و قدیمی برای تهیه ترکیب KNN و دیگر سرامیک‌ها، روش واکنش حالت جامد (مخلوط اکسیدی) است که شامل چندین بار آسیاکاری و گرمادهی‌های طولانی در دماهای بالا است. این روش، به دلیل دمای کلسینه‌ی بالا مشکلاتی از قبیل عدم توانایی در کنترل تعادل شیمیایی، افت و خیز ترکیب از حالت تناسب عنصری و ایجاد ناکاملی‌های میکروساختار را به همراه دارد [۷، ۸]. افزون بر این، تهیه‌ی ترکیب KNN با چگالی بالا به دلیل ویژگی فراری بودن بالای سدیم و پتاسیم در دماهای بالا با این روش مشکل است. بنابراین باید تا حد امکان تولید ترکیب‌های KNN در دمای

از جمله سرامیک‌های پیزوالکتریک که به طور گسترده‌ای در صنعت استفاده می‌شوند، می‌توان به تیتانات سرب (PT)، تیتانات زیرکونیوم سرب (PZT) و تیتانات سرب-سرب منیزیم نایوبایت (PMN-PT) اشاره کرد [۱، ۲]. بیش از ۶۰ درصد این ترکیب‌ها از اکسید سرب تشکیل شده است. این واقعیت که اکسید سرب در فرایند تولید، تبخیر می‌شود و می‌تواند برای زمان‌های طولانی در محیط باقی بماند و اینکه ورود آن به بدن موجودات زنده می‌تواند بر سیستم عصبی آن‌ها آسیب برساند، سبب شده است که اتحادیه اروپا (EU) در سال ۲۰۰۳، PZT را در فهرست مواد خطرناک قرار دهد. از آن زمان بررسی‌های بسیاری برای جایگزینی آن با مواد بی‌خطر و سازگار با محیط زیست صورت گرفته است [۳-۵]. ترکیب بدون سرب، سدیم

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۵۳۹۲۹۱۷۳، پست الکترونیکی: khorrani1983@gmail.com

تکلیس پایین صورت گیرد. برای رفع معایب مربوط به روش واکنش حالت جامد، روش‌های جدید برای تهیه‌ی پودر ترکیب-های سرامیکی بر پایه‌ی محلول معرفی شده‌اند. پودرهای تهیه شده با استفاده از روش‌های شیمیایی مرطوب در مقایسه با روش مخلوط اکسیدی، دارای اندازه‌ی کوچکتر و یکنواخت شیمیایی بهتر و نیز دمای کلسینه‌ی پایین‌تری هستند [۶]. از جمله روش‌های سنتز شیمیایی مرطوب می‌توان روش‌های سل-ژل، همروسوبی، هایدروترمال و سولوترمال را نام برد [۹-۱۱]. بین این روش‌ها، سل-ژل بیشترین استفاده را در تهیه‌ی پودرهای سرامیکی دارد. استفاده از عامل پلیمری مناسب در روش سل-ژل برای دستیابی به فرآورده‌ی یکنواخت بسیار حائز اهمیت است، زیرا نقش مهمی در کنترل شکل‌گیری فرآورده و جلوگیری از به هم چسبیدن نانوذرات KNN دارد. همچنین با توجه به ملاحظه‌های زیست محیطی و تمایل استفاده از روش‌های سازگار با محیط زیست (روش‌های سبز)، در این پروژه از پلیمرهای طبیعی برای تهیه‌ی نانوذرات استفاده شد.

در این پژوهش برای نخستین بار نانوپودر پیزوالکتریک بدون سرب $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ به روش سل-ژل اصلاح شده به ازای مقادیر مختلف ژلاتین در دمای تکلیس به نسبت پایین $700^{\circ}C$ سنتز شد. از برتری‌های این روش بر دیگر روش‌های گزارش شده، می‌توان بر دمای تکلیس نسبتاً پایین، آسانتر بودن و قابلیت صنعتی شدن آن اشاره کرد. خواص ساختاری نانوپودر KNN سنتز شده با استفاده از پراش پرتو X مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها، کرنش و فشار شبکه با استفاده از فرمول شرر، روش ویلیامسون-هال (W-H) و روش نمودار اندازه-کرنش (SSP) برآورد شد. همچنین ریخت، شکل و اندازه‌ی متوسط نانوپودر سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی مورد بررسی قرار گرفت.

کارهای آزمایشگاهی

برای سنتز نانوپودر $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ از نیتрат سدیم ($NaNO_3$)، نیترات پتاسیم (KNO_3) و آمونیوم نایوبوم اکزالات ($C_4H_4NNbO_9 \cdot xH_2O$) به عنوان مواد آغازین و آب یون زدایی شده به عنوان حلال استفاده کردیم. در این روش از ژلاتین که پلیمری طبیعی است به عنوان عامل پلیمریزاسیون و پایدارکننده استفاده شد. ژلاتین مورد استفاده در این پژوهش

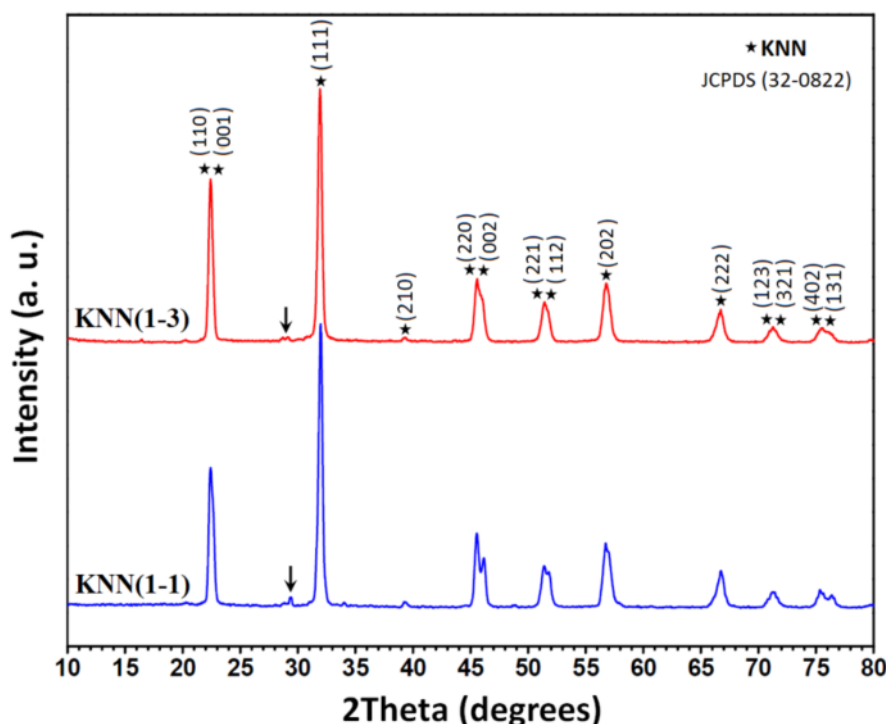
که به ژلاتین نوع B معروف است از پوست گاو تهیه می‌شود و قابلیت حل شدن در آب را دارد. در این پژوهش، نسبت وزنی مقدار ژلاتین به ماده نهایی ۱ و ۳ در نظر گرفته شد. برای تهیه نانوپودر KNN، نخست دمای آب یون‌زدایی شده به یاری حمام روغن به حدود ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شد، سپس مقدار توزین شده ژلاتین را به تدریج و همزدن دائم به آب اضافه می‌شود. برای حل ۱۵ گرم ژلاتین از حدود ۲۰۰ سی‌سی آب یون‌زدایی شده استفاده شد. سپس برای تهیه محلولی از کاتیون‌های K^+ ، Na^+ و Nb^{5+} مقادیر محاسبه شده‌ی این مواد در کمترین مقدار آب یون‌زدایی شده حل شد. برای حل ۱/۲۴ نیترات سدیم، ۱/۴۷ گرم نیترات پتاسیم و ۱۰/۳۸ گرم آمونیوم نایوبات اکزالات به ترتیب از ۱۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ سی‌سی آب یون-زدایی شده استفاده شد. برای تهیه‌ی سل، محلول کاتیون‌های فلزی پس از مخلوط شدن با هم، به محلول ژلاتین به تدریج افزوده شد و با همزدن دائمی در دمای $80^{\circ}C$ ، ژل مورد نظر به‌دست آمد. ژل تولید شده از نظر رنگ و چسبندگی شبیه عسل است. سرانجام، ژل حاصل در دمای $700^{\circ}C$ با شیب دمایی ۴ درجه بر دقیقه به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. پودر حاصل پس از تکلیس سفید رنگ است.

نانوپودر KNN سنتز شده به کمک پراش پرتو X، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (CM120, Philips) مشخصه‌یابی شدند. از این به بعد برای سادگی، نمونه‌ی سنتز شده به ازای نسبت وزنی ماده نهایی به ژلاتین برابر ۱ و ۳ به ترتیب با KNN(۱-۱) و KNN(۱-۳) نشان داده می‌شود.

برداشت

پراش پرتو X (XRD)

طرح پراش پرتو X نمونه‌های سنتز شده با استفاده از تابش $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) و با قدرت تفکیک ۰/۰۲ برای 2θ و در محدوده‌ی زوایای ۱۰ تا ۸۰ درجه تهیه شدند. طرح پراش پرتو X پودرهای KNN(۱-۱) و KNN(۱-۳) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. چنانکه در شکل ۱ نشان می‌دهد، هر دو نمونه دارای طرح پراش پرتو X تقریباً مشابه بوده و دارای فاز اصلی، پروسکایت است. در طیف پراش پرتو X نمونه‌ها، علاوه بر قله-های اصلی، یک قله با شدت ناچیز در حوالی زاویه ۲۹ درجه مشاهده می‌شود که به ترکیب اکسید پتاسیم وابسته است.



شکل ۱ طرح پراش پرتو X نمونه های تهیه شده (علامت پیکان در شکل ها، قله ی مربوط به اکسید پتاسیم را نشان می دهد).

بیشتر است که این جداسازی نیز می تواند نشان دهنده ی بلوری شدن بهتر نمونه KNN(۱-۱) باشد. نتایج به دست آمده از بررسی طیف های پرتو X نمونه ها به اختصار در جدول ۱ آمده است. اندازه ی متوسط بلورکها با استفاده از فرمول شرر^۲، روش ویلیامسون-هال^۳ و نیز روش نمودار اندازه-کرنش^۴ با به-کارگیری از داده های XRD محاسبه شد.

فرمول شرر

اندازه متوسط بلورکها با استفاده از قله اصلی طیف XRD، با استفاده از فرمول شرر، بنابر رابطه زیر برآورد شد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D اندازه میانگین بلورکها برحسب نانومتر (nm)، k ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد و بین ۰/۹۴ تا ۱ است که در اینجا ۱ در نظر گرفته شد، و λ طول موج پرتو X به کارگرفته، θ زاویه برگ و β پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است [۱۲]. اندازه بلورکهای به دست آمده به کمک فرمول شرر در جدول ۲ آورده شده است.

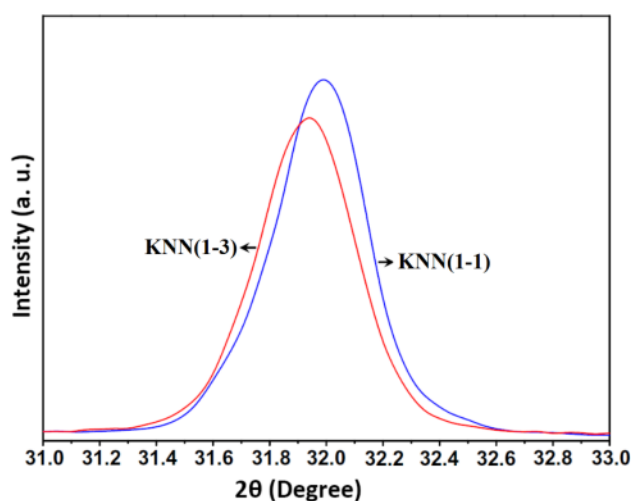
بررسی طیف های XRD به دست آمده از نمونه های سنتز شده مشخص شد که هر دو نمونه دارای ساختار راست گوشه با گروه فضایی Bmm2 هستند، قله های پراشی با استفاده از نرم افزار Xpert و با توجه به کارت پرتو X استاندارد (JCPDS 32-0822) شاخص گذاری شد، نتایج به دست آمده در جدول ۱ آورده شده اند. قله ی اصلی که در حوالی $32^\circ = 2\theta$ مشاهده می شود به دسته صفحات (۱۱۱) وابسته است. برای مقایسه بهتر قله ی اصلی هر دو نمونه در شکل ۲ آورده شده اند. چنانکه مشاهده می شود شدت قله ی اصلی نمونه KNN(۱-۱) از KNN(۱-۳) بیشتر بوده و این می تواند نشان دهنده ی بلوری شدن بهتر نمونه KNN(۱-۱) باشد و نیز جابه جایی قله ی اصلی می تواند به سبب مقدار متفاوت کرنش شبکه ای در این دو نمونه باشد. در طرح پراش پرتو X هر دو نمونه دو جفت قله در حوالی زوایای $44/5^\circ$ و $51/5^\circ$ درجه (بر حسب 2θ) دیده می-شود که تا حدی با یکدیگر همپوشانی کرده اند. برای بررسی دقیق تر، هر یک از این قله ها، با استفاده از نرم افزار اورجین^۱ با تابع گوسین برازش شد و در شکل ۳ ارائه شده است. جداسازی این قله ها در نمونه KNN(۱-۱) از KNN(۱-۳)

2- Scherrer formula
3- Williamson-Hall method
4- Size-Strain Plot

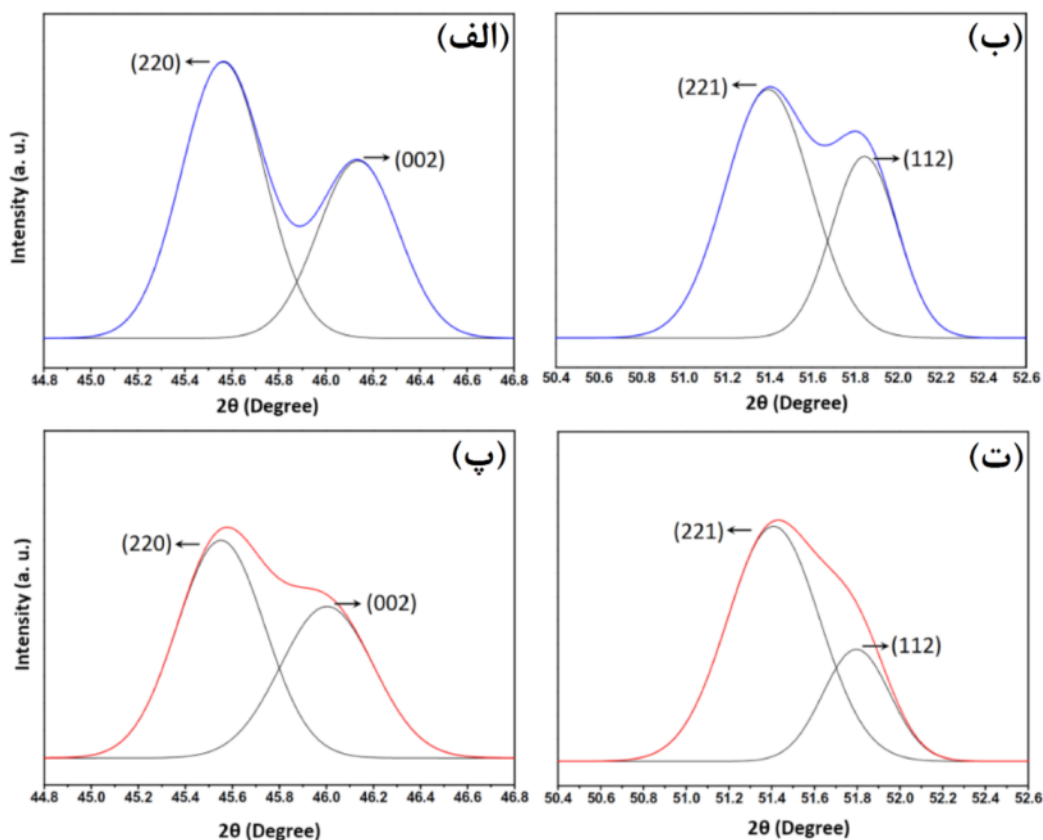
1- Origin

جدول ۱ نتایج به دست آمده از بررسی ساختاری نمونه‌های KNN سنتز شده در محیط ژلاتین

نمونه	ساختار	گروه فضایی	ثابت‌های شبکه (nm)			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
KNN(۱-۱)	راست گوشه	Bmm2	۵/۶۹	۵/۵۷	۳/۹۳	۱۲۴
KNN(۱-۳)	راست گوشه	Bmm2	۵/۶۸	۵/۵۸	۳/۹۴	۱۲۵



شکل ۲ طرح پراش پرتو X قله‌ی اصلی (۱۱۱) نمونه‌های سنتز شده.



شکل ۳ طرح پراش پرتو X نمونه‌های KNN(۱-۱) { (الف) و (ب) } و KNN(۱-۳) { (پ) و (ت) } در زوایای ۴۴/۸ تا ۴۶/۸ و ۵۰/۴ تا ۵۲/۶ درجه.

جدول ۲ نتایج به دست آمده از بررسی ساختاری نمونه‌های KNN سنتز شده در محیط ژلاتین.

روش SSP					روش W-H					فرمول شرر	نمونه
σ (GPa)	Y (GPa)	ϵ_{rms}	ϵ	D (nm)	σ (GPa)	Y (GPa)	ϵ_{rms}	ϵ	D (nm)	D (nm)	
۱٫۲۵	۱۰۴	۰٫۰۱۰	۰٫۰۱۲	۱۶٫۶۶	۰٫۲۰۸	۱۰۴	۰٫۰۰۱۵	۰٫۰۰۲	۲۴٫۰۷	۲۲٫۲۹	KNN(۱-۱)
۲٫۰۸	۱۰۴	۰٫۰۱۶	۰٫۰۲۰	۲۱٫۱۶	۰٫۲۳۹	۱۰۴	۰٫۰۰۲۳	۰٫۰۰۳	۳۲٫۰۱	۲۳٫۳۱	KNN(۱-۳)

روش ویلیامسون- هال

دو عامل اصلی؛ اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها (D) و کرنش شبکه (ϵ) در پهن شدن قله‌های براگ نقش دارند که با استفاده از روش ویلیامسون- هال (W-H) می‌توان هر دو عامل را محاسبه کرد. در این روش در محاسبات از چندین قله‌ی پراشی استفاده می‌شود. این روش براساس این فرض است که پهنای انتگرالی یک قله‌ی پراشی با مجموع پهنای انتگرالی مولفه‌های لورنتزی و گوسین آن برابر است. به عبارت ساده‌تر پهنای یک قله‌ی براگ برابر است با مجموع پهن‌شدگی مربوط به اندازه ذرات و کرنش موجود در شبکه.

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad (۲)$$

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta \quad (۳)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (۴)$$

با رسم نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $4\epsilon \sin \theta$ ، برازش خطی نقاط و سپس با استفاده از شیب و عرض از مبدا خط برازش شده می‌توان به ترتیب کرنش (ϵ) و اندازه بلورک‌ها (D) را به دست آورد [۱۳]. نمودار (W-H) مربوط به نمونه‌ها در شکل ۴ ارائه شده است و نتایج حاصل در جدول ۲ خلاصه شده‌اند.

روش نمودار اندازه-کرنش

در این روش نیز همانند روش ویلیامسون- هال برای تعیین اندازه بلورک‌ها و کرنش موجود در شبکه از چندین قله‌ی پراشی استفاده می‌شود. روش ویلیامسون- هال بیشتر در موردی به کار می‌رود که دارای منطقه‌های پراشی همسانگرد هستند. در مواردی که این مناطق ناهمسانگردند بهتر است از روش نمودار اندازه‌ی کرنش استفاده شود. از مزایای این روش کاهش میزان تاثیر قله‌های براگ است که در زوایای بزرگتر رخ می‌-

دهند. این قله‌ها به‌طور معمول دارای دقت کمتری هستند. در این روش برای محاسبه اندازه دانه‌ها و کرنش از رابطه‌ی ۵ استفاده می‌شود:

$$(d_{hkl} \beta \cos \theta)^2 = \frac{K}{D} (d_{hkl}^2 \beta \cos \theta) + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (۵)$$

در این رابطه K عددی ثابت و برابر $\frac{4}{3}$ است. با رسم نمودار

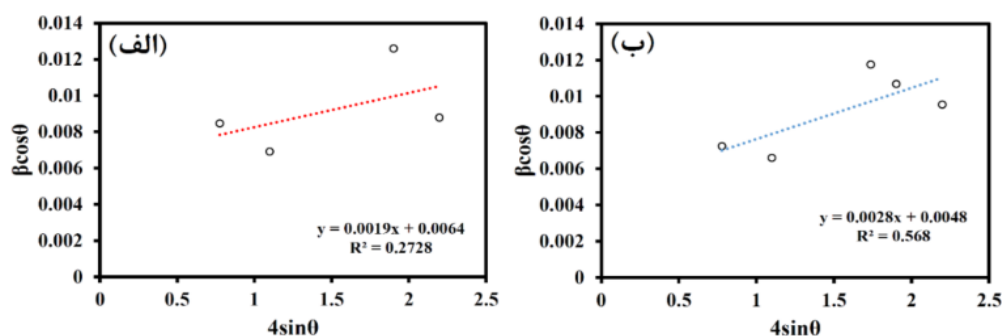
$(d_{hkl} \beta \cos \theta)^2$ بر حسب $(d_{hkl}^2 \beta \cos \theta)$ و برازش خطی نقاط، می‌توان اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه را به دست آورد [۱۳]. که ریشه‌ی میانگین مربعی کرنش، ϵ_{rms} ، از رابطه

$$\epsilon_{rms} = \frac{\epsilon}{2\sqrt{2\pi}} \quad (۶)$$

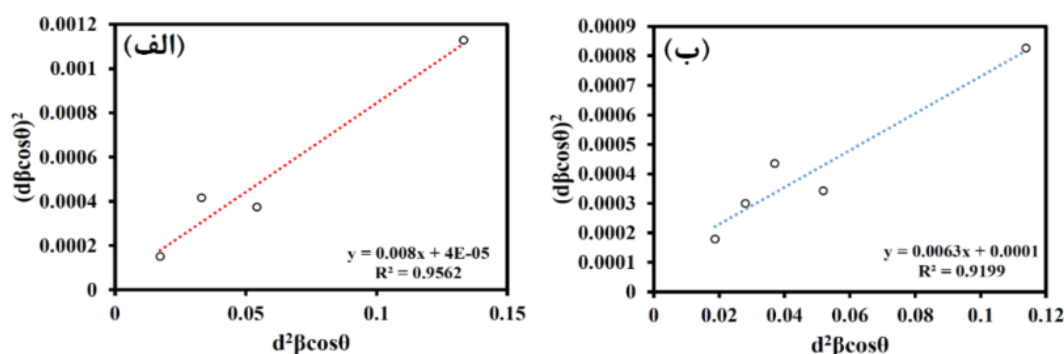
به نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. چنانکه ملاحظه می‌شود مقادیر به دست آمده برای کرنش شبکه ناچیز بوده و کرنش شبکه در نمونه KNN(۱-۱) از نمونه KNN(۱-۳) کمتر است که این نشان‌دهنده بلوری شدن بهتر نمونه KNN(۱-۱) است. در کرنش‌های شبکه کوچک، به کمک قانون هوک، یک رابطه خطی بین کرنش شبکه و فشار شبکه برقرار می‌شود:

$$\sigma = Y\epsilon \quad (۶)$$

که σ فشار شبکه و Y مدول یانگ است. مدول یانگ برای ترکیب KNN با ساختار راست گوشتی ۱۰۴ GPa گزارش شده است [۱۳]. نتایج حاصل از این بخش اختصار در جدول ۲ آورده شده‌اند. نتایج به دست آمده از روش‌های ویلیامسون- هال و نمودار اندازه-کرنش همخوانی خوبی با یکدیگر دارند و نشان می‌دهند که با افزایش مقدار ژلاتین کرنش شبکه (ϵ) در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش کرنش شبکه با جابه‌جایی قله‌ی اصلی XRD که در شکل ۲ مشاهده می‌شود به‌خوبی همخوانی دارد.



شکل ۴ نمودار W-H نمونه‌های (الف) KNN(۱-۱) و (ب) KNN(۱-۳).

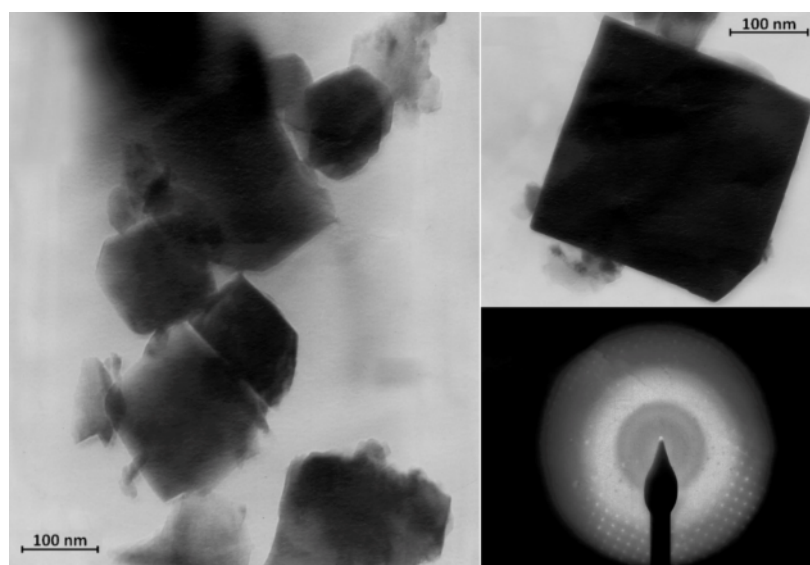


شکل ۵ نمودار SSP نمونه‌های (الف) KNN(۱-۱) و (ب) KNN(۱-۳).

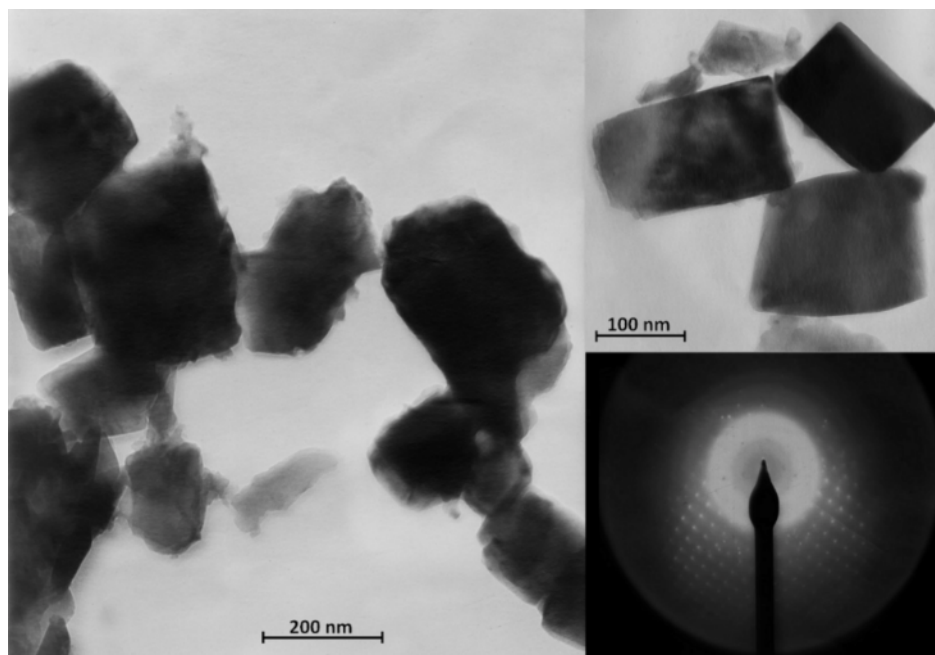
که این می‌تواند به علت مقدار بیشتر ژلاتین استفاده شده در سنتز نمونه KNN(۱-۳) باشد. ژلاتین به سبب داشتن گروه‌های آلی فراوان از طریق گروه‌های OH خود با کاتیون‌های فلزی پیوند برقرار کرده و مانع نزدیک شدن بیش از حد کاتیون‌ها به هم و جمع شدگی ذرات می‌شود، در نتیجه موجب کاهش اندازه ذرات می‌شود. طرح پراش الکترونی آن‌ها نشان دهنده‌ی آن است که ذرات دارای ساختار بلوری منظم هستند.

میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM)

شکل‌های ۶ و ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی به همراه طیف پراش الکترون ناحیه‌ی انتخابی (SAED) نمونه‌های KNN(۱-۳) و KNN(۱-۱) را به ترتیب نشان می‌دهد. ذره‌های به‌دست آمده دارای شکل مکعبی بوده و میانگین اندازه‌ی آنها در حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر است. اندازه‌ی ذرات نمونه KNN(۱-۳) نسبت به نمونه KNN(۱-۱) کوچک‌تر بوده



شکل ۶ تصویر TEM و طیف پراش الکترونی (SAED) نمونه KNN(۱-۱).



شکل ۷ تصویر TEM و طیف پراش الکترونی (SAED) نمونه KNN(۱-۳).

برداشت

نانوپودر KNN به روش سل-ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین در دمای تکلیس 700°C سنتز شد. عامل پلیمرساز در تهیهی نانوذرات به روش سل-ژل نقش بسیار مهمی ایفا می‌کند. ژلاتین به سبب داشتن گروه‌های آلی فراوان از طریق گروه‌های OH خود با کاتیون‌های فلزی پیوند برقرار کرده و مانع نزدیک شدن بیش از حد کاتیون‌ها به هم و رشد دانه‌ها می‌شود. بررسی میزان ژلاتین استفاده شده در تهیه نانوپودر KNN نشان داد که افزایش نسبت آن به ماده نهایی افزون بر کاهش اندازه ذره‌ها، شدت قله‌های پراشی را کم می‌کند. بررسی طرح پراش X نمونه‌ها نشان داد که ساختار بلوری نمونه‌ها راست گوشه‌ای است. نتایج به‌دست آمده از روش‌های ویلیامسون-هال و نمودار اندازه-کرنش همخوانی خوبی با یکدیگر دارند و نشان می‌دهند که با افزایش مقدار ژلاتین مقدار کرنش شبکه (ϵ) در نمونه‌ها افزایش می‌یابد. تصاویر میکروسکوپ تراکسیلی نشان داد که ذرات تهیه شده دارای شکل مکعبی بوده و افزایش میزان ژلاتین مصرفی در تهیه پودر KNN باعث کاهش اندازه ذرات می‌شود.

مراجع

- [1] Khorrami G.H., Khorsand Zak A., Kompany A., "Optical and structural properties of X-doped ($X = \text{Mn, Mg, and Zn}$) PZT nanoparticles by

Kramers-Kronig and size strain plot methods", *Ceramics International*, 38 (2012) 5683-5690.

[2] Ghasemifard M., Hosseini S., Khorsand Zak A., Khorrami G.H., "Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41 (2009) 418-422.

[3] Shvartsman V.V., Lupascu D.C., "Lead-Free Relaxor Ferroelectrics", *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (2012) 1-26.

[4] Zhang S., Xia R., Shrout T., "Lead-free piezoelectric ceramics vs. PZT?", *Journal of Electroceramics*, 19 (2007) 251-257.

[5] Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K., "Lead-free piezoelectric ceramics based on perovskite structures", *Journal of Electroceramics*, 19 (2007) 259-265.

[6] Khorrami G.H., Kompany A., Khorsand Zak A., "A facile sol-gel approach to synthesize KNN nanoparticles at low temperature", *Materials Letters*, 110 (2013) 172-175.

[7] Kang I. Y., Seo I. T., Cha Y. J., Choi J. H., Nahm S., Sung T. H., Paik J. H., "Low temperature sintering of ZnO and MnO_2 -added ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 2381-2387.

[8] Pang X., Qiu J., Zhu K., Du J., "Effect of ZnO on the microstructure and electrical properties of ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}$) NbO_3 lead-free piezoelectric ceramics",

method under hydrothermal–solvothral conditions", Research on Chemical Intermediates, 37 (2011) 185-193.

[12] Zak A.K., Yousefi R., Majid W.A., Muhamad M., "*Facile synthesis and X-ray peak broadening studies of $Zn_{1-x}Mg_xO$ nanoparticles*", Ceramics International, 38 (2012) 2059-2064.

[13] Khorsand Zak A., Majid W.A., Abrishami M., Yousefi R., "*X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods*", Solid State Sciences, 13 (2011) 251-256.

Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 23 (2011) 1083-1086.

[9] Li L., Gong Y. Q., Gong L. J., Dong H., Yi X. F., Zheng X. J., "*Low-temperature hydro/solvothral synthesis of Ta-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powders and piezoelectric properties of corresponding ceramics*", Materials & Design, 33 (2012) 362-366.

[10] Zhang F., Bai S., Karaki T., "*Preparation of plate-like potassium sodium niobate particles by hydrothermal method*", physica status solidi (a), 208 (2011) 1052-1055.

[11] Bai L., Zhu K., Qiu J., Zhu R., Gu H., Ji H., "*Synthesis of $(K,Na)NbO_3$ particles by traditional hydrothermal method and high-temperature mixing*