

Solvothermal Synthesis of $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ Powders and the Electric Properties of Corresponding Ceramics

Lu Li, Yue-qiu Gong*, Lun-jun Gong, Hui Dong

(Faculty of Materials, Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Xiangtan, China)

Email: yqgong@xtu.edu.cn

Abstract: A series of lead-free piezoelectric $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ (hereafter, abbreviated as KNNT $_x$) ($x=0\sim 0.4$) powders were prepared successfully by solvothermal method at relatively low temperature (180°C). The corresponding ceramics were obtained using conventional solid-solution method. X-ray diffractions and scanning electron microscopy observations show that a well homogeneous and single-phase solid solution with perovskite structure over the whole composition is formed. The grain size is about $1\sim 5\mu\text{m}$. After investigating density, microstructure and electric properties of these ceramics, we found that the optimum sintering temperature of these samples is in the range of $960\sim 980^\circ\text{C}$. In addition, the tantalum (Ta) contents have an obvious relation with the best poling temperature (T_p). With the increasing of Ta content, the optimum T_p shifts toward lower temperature. This result is considered to be closely related to the phase temperature of orthorhombic and tetragon (T_{O-T}). The piezoelectric constant d_{33} and planar mode electromechanical coupling coefficient K_p of KNNT0.3 ceramics showed maximum values of 156 pC/N and 0.32 , respectively. These materials have potential application values in micro-sensor, actuator and acoustic surface wave devices.

Keywords: solvothermal; Ta-doping; $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$

溶剂热合成 $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ 粉体及其陶瓷的电学性能研究

黎露, 龚跃球*, 龚伦军, 董辉

(湘潭大学材料与光电物理学院, 湘潭, 中国, 411105)

Email: yqgong@xtu.edu.cn

摘要: 用溶剂热法在较低的温度下 (180°C) 成功合成了一系列无铅压电粉体材料 $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$ (简称为 KNNT $_x$) ($x=0\sim 0.4$), 并用传统的固相反应法制备了对应体系的陶瓷。X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明: KNNT $_x$ ($x=0\sim 0.4$) 陶瓷形成了均一、单相的钙钛矿结构固溶体, 晶粒尺寸在 $1\sim 5\mu\text{m}$ 。通过研究陶瓷的密度、微观形貌及其电学性能, 发现陶瓷的最佳烧结温度在 $960\sim 980^\circ\text{C}$ 范围内。另外, 最佳极化温度与钽含量有关。随着钽浓度的增加, 最佳极化温度会向低温方向偏移, 这与陶瓷的正交-四方 ($O-T$) 相转变温度 (T_{O-T}) 密切相关。KNNT0.3 陶瓷具有最大的压电常数 ($d_{33}=156\text{ pC/N}$) 和平面机电耦合系数 ($K_p=0.32$), 该体系材料在微传感器、执行器和声表面波器件中具有潜在的应用价值。

关键词: 溶剂热; 钽掺杂; $K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{1-x}Ta_xO_3$

1 引言

传统的锆钛酸铅(PZT)基压电陶瓷以其优异的电学性能而广泛应用于各种电声器件^[1]。但这些含铅陶瓷在生产、使用和废弃处理过程中都会对人类健康造成危害。美、日、欧盟等国已开始着手立法禁止生产和使用含铅的电子产品。因此, 研究开发新型无铅压电陶瓷是一项具有巨大社会和经济效益的课题。

基金项目: 湖南省教育厅划块项目 (08C862, 10C1249)

近年来, 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷因其具有较高的居里温度^[2]和机电耦合系数、相对较低的介电常数^[3]、良好的压电性能^[4]等诸多优点而受到研究者的关注。特别是在2004年, 日本科研人员利用反应模板晶粒生长(RTGG)技术成功制备了压电系数 $d_{33}=416\text{ pC/N}$ 的 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3\text{-LiTaO}_3\text{-LiSbO}_3$ 织构陶瓷^[5], 在全球引起了新一轮研究无铅铌酸钾钠基压电陶瓷的热潮。研究 $K_xNa_{1-x}NbO_3$ 相图发现, 在 $x=0.5$ 时 $K_xNa_{1-x}NbO_3$ 陶

瓷会形成准同型相界(MPB)而具有最佳的电学性能^[4, 6-7]。因此, $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (简称为KNN)基陶瓷被认为是最具发展潜力的无铅压电陶瓷的候选材料。

尽管KNN陶瓷具有诸多优点,但是由于在高温下碱金属元素易挥发以及晶相的不稳定性,通过传统固相法制备的KNN陶瓷很难致密化。作为原始材料的碱金属碳酸盐在空气中容易潮解,难以保持组分合适的化学计量比。目前,解决这些缺点的普遍途径主要有以下几类:使用新颖的烧结剂(如: CuO ^[8-10], Fe_2O_3 ^[11], BaO ^[12], $K_4CuNb_8O_{23}$ ^[13], $K_{5.4}Cu_{1.3}Ta_{10}O_{29}$ ^[14], $(K, Na)-GeO_3$ ^[15]);采用新的烧结技术,像热压烧结^[16, 17]和火花等离子体烧结^[18, 19]以及采用新的合成方法,如 sol-gel法、水热合成法等。溶剂热法作为水热合成法的延伸常被用来制备铁电陶瓷材料^[20]。目前最有效的提高陶瓷压电性能的途径就是掺杂。当用Li、Ta、Sb等元素对KNN陶瓷进行A位、B位或同时A、B位掺杂时^[5, 21-24], KNN陶瓷的压电性能显著提高。

本文通过溶剂热合成方法,成功制备了钽掺杂的KNN基粉末并用传统的固相反应法制备了对应体系的陶瓷,对陶瓷电学性能进行了研究。

2 实验

将异丙醇与去离子水按 4:1 的体积比混合均匀作为反应溶剂。称取一定量分析纯的 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 作为反应的初始原料,一定量的 $(K^+/Na^+=4/1)NaOH$ 与 KOH 以提供钠源和钾源。保持碱/Nb(Ta)摩尔比为 4/1;在 6mol/L 的碱溶液中加入 Nb_2O_5 和 Ta_2O_5 粉末,装入高压釜中,在 180℃ 反应 24h 后,自然冷却至室温;取出沉淀物,用无水乙醇和 1mol/L 的醋酸洗涤至中性后置于干燥箱,80℃ 干燥 10h,得到白色粉体。

将 3wt.% 的 PVA 加入到所得粉末中造粒,然后在 20MPa 压力下成型。经排胶后,在 940~1060℃ 下保温 4h 烧结成陶瓷。将得到的陶瓷片被上银浆,在 550℃ 烧银;然后再在不同温度的硅油中极化,极化电压 3~5kV/mm,极化时间 20min,静置一段时间后,测量相关性能。

用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D/Max-III A)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-6610LV)对样品进行物相分析和形貌观察;采用准静态 d_{33} 测量仪(中国科学院声学研究所)测压电常数 d_{33} ;用阿基米德方法测量陶瓷的密度。平面机电耦合系数采用 HP4294 阻抗分析仪测量后计算得到相应数值。

3 结果分析与讨论

3.1 KNNTx ($x=0\sim0.4$) 粉体及陶瓷的 XRD 分析

图 1 为通过溶剂热反应得到的 KNNTx 粉体及其在各自最佳烧结温度下的陶瓷的 XRD 图。由于异丙醇的临界温度($T_c=235.03^\circ C$)比水($T_c=374.4^\circ C$)低很多,所以异丙醇更容易达到超临界状态。也就是说,使用异丙醇做溶剂能够有效的降低反应温度。KNN 粉末已经通过水热反应在 230℃ 成功获得^[25],因此以异丙醇和水的混合溶液作为溶剂可以在更低的反应温度下制备 KNN。从图 1(a)可以看出样品中没有出现杂相,表明高纯的 KNNTx ($x=0, 0.3$)粉体成功的被制备出来。图 1(b)显示 KNNTx 陶瓷在不同钽掺杂含量下均具有相似的 XRD 图谱,表明钽已经很好地进入到 KNN 晶格,形成了单相钙钛矿结构固溶体。随着钽含量的增加,所有衍射峰都略微向高角度偏移,这是由于钽的原子半径(0.068nm)比铌(0.069nm)稍小,当部分钽取代 Nb 以后,会引起 KNN 晶胞的收缩,晶面间距减小所导致的。根据布拉格方程: $\sin\theta=\lambda/2d$,从而 2θ 角会增加。另外,从图 1(b)中可以看出在 $x=0.2\sim0.3$ 范围内,位于 45° 角附近的衍射峰由双峰合并为单峰,因此类似于准同型相界(MPB)的区域或许存在于此组分区间。

3.2 KNNTx ($x=0\sim0.4$) 粉末和陶瓷的显微结构

图 2 为经过溶剂热反应所得的不同钽掺杂浓度的粉体及陶瓷的扫描电镜图。其中图 2(a)对应的是纯 KNN 粉末,从图 2(b)-2(e),钽掺杂量逐渐增加。由图 2 可以看出,纯 KNN 粉体颗粒呈四方块状,但大小不均匀。最大晶粒尺寸达到 $5\mu m$ 。随着钽含量的逐渐增加,粉体粒径逐渐降低,且颗粒大小更加均一。由于用溶剂热法制备的粉体粒径比传统固相烧结法要小^[26],所以制备陶瓷的烧结温度也将大幅降低^[28]。图 2(f)-图 2(h)分别为纯 KNN、KNNT0.1 和 KNNT0.3 陶瓷的扫描电镜图,其烧结温度均为 $960^\circ C$ 。从这三副图中可以看出,纯的 KNN 陶瓷有明显的孔洞,致密

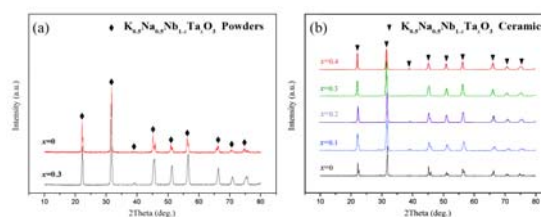


图 1 KNNTx ($x=0\sim0.4$)粉体及其陶瓷的 XRD 图谱
Fig 1 XRD patterns of KNNTx ($x=0\sim0.4$) powders and ceramics

度较差。随着钽含量的增加，陶瓷的平均晶粒尺寸明显降低，样品变得更加的均一、致密，表面气孔明显减少。这可能是由于在烧结过程中钽能有效抑制晶粒的生长的缘故^[26]。

3.3 KNNTx (x=0~0.4) 陶瓷的电学性能

图 3 为 KNNTx (x=0~0.4) 系列陶瓷的压电常数与烧结温度的变化关系图。 d_{33} 的测量是在 5kV/mm 的直流电压和各自最佳极化温度下极化 20 分钟后得到的。由图 3 可知，在 $x=0.3$ 时，该体系陶瓷的压电常数 d_{33} 的最大值比其他组分均要大。这个结果证明了上述 XRD 的分析结果，即在 $x=0.2\sim 0.3$ 组分范围内有类似于 MPB 的区间存在。类似的现象也在其它文献

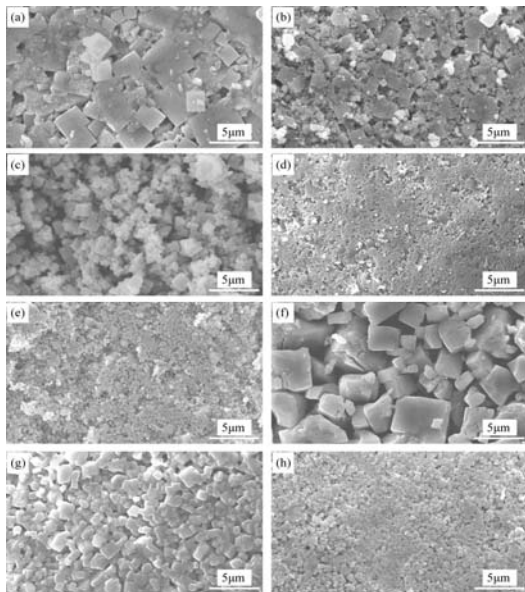


图 2 KNNTx (x=0~0.4) 粉末及陶瓷的表面形貌扫描电镜图
Fig 2 SEM photograph of the surfaces of KNNTx (x=0~0.4) powders and ceramics

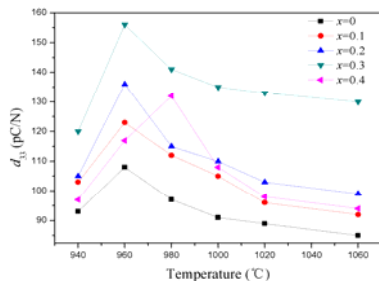


图 3 KNNTx (x=0~0.4) 陶瓷的压电常数随烧结温度的变化关系图
Fig 3 Sintering temperature dependence of piezoelectric constant for KNNTx (x=0~0.4) ceramics

中报到过^[27]。从图 4 还可看出各样品的最佳烧结温度有细微的改变。如从 $x=0$ 到 $x=0.3$ 范围内，KNNTx 陶瓷的最佳烧结温度均为 960°C，而在 $x=0.4$ 时，最佳烧结温度变为 980°C。这与 Matsubara 等^[29]报道的最佳烧结温度随钽掺杂量增加而线性增加的现象不尽相同。另外，通过溶剂热方法得到的陶瓷样品，其烧结温度要比用传统固相烧结法低 200°C 左右，从而能有效抑制因高温下碱金属的挥发而导致的陶瓷样品化学组分的偏离。

图 4 为 KNN 与 KNNT0.3 陶瓷的密度随烧结温度的变化关系图。

从图中可以看出，KNNT0.3 陶瓷的密度比 KNN 陶瓷大，这是由于钽比铌具有更大的原子量。KNN 与 KNNT0.3 陶瓷的密度随着烧结温度的升高先快速增加，在烧结温度为分别为 980°C 和 1000°C 时达到最大值；然后缓慢下降，且其相对密度最大值均超过 90%^[27]。另外从图 3 和图 4 的比较中还可以观察到，陶瓷压电常数与密度达到最大值所对应的最佳烧结温度有所不同。如对于 KNN 陶瓷，其在 960°C 时，压电常数出现峰值，而其密度却在 980°C 达到最大值。这可能和碱金属元素在烧结过程中易挥发的特性有关^[21]。

图 5 为 KNNTx (x=0~0.4) 系列陶瓷的压电常数与极化温度 (T_p) 的变化关系图。样品在 3kV/mm 的极化电压下极化 20min。

从图中可以清楚的看到， T_p 对陶瓷样品的压电常数有明显的影 响。每种组分的最佳极化温度在 25~180°C 范围内是不同的。随着陶瓷中钽浓度的增加，最佳的 T_p 向较低的温度方向移动。例如，KNNT0.1 陶瓷的最佳 $T_p=140^\circ\text{C}$ ，而 KNNT0.4 陶瓷的最

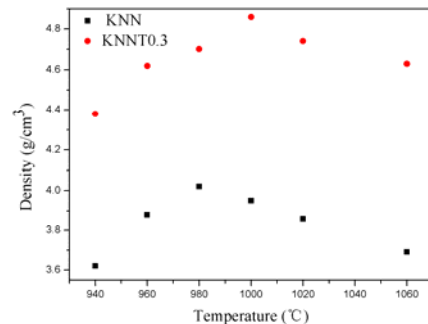


图 4 KNNTx (x=0, 0.3) 陶瓷的密度随烧结温度变化的关系图
Fig 4 Sintering temperature dependence of density for KNNTx (x=0, 0.3) ceramics

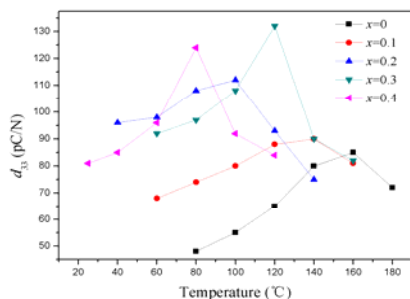


图5 KNNT_x ($x=0\sim 0.4$)陶瓷的压电常数随极化温度的变化关系图
Fig 5 Poling temperature dependence of piezoelectric constant for KNNT_x ($x=0\sim 0.4$) ceramics

佳 T_p 已经降到 80°C 。但是 KNNT_{0.3} 陶瓷却出现反常, 它的最佳 $T_p=120^\circ\text{C}$ 。我们知道 MPB 在 PZT 陶瓷中起着很重要的作用, 因为它的电学性质在 MPB 附近存在最大值。KNN 基陶瓷的 MPB 却不同于 PZT 陶瓷。PZT 陶瓷中的 MPB 是一条近乎垂直的相界, 不受温度变化的影响。而 KNN 基陶瓷中的 MPB 实际上是一个正交-四方 ($O-T$) 复合相转变线 (polymorphic phase transition (PPT)), 它受温度的影响强烈。因此, 通过改变极化温度也可能得到优异压电性能的陶瓷。

从已报道的 KNNT_x ($x=0\sim 0.4$) 陶瓷的介电-温度谱^[26, 29]中可以发现, $O-T$ 相转变温度随钽掺杂含量的增加逐渐向低温方向移动, 这与最佳 T_p 随钽含量增加的移动方向一致。而且当 T_p 越靠近 $O-T$ 相转变温度时, 压电常数通常有更好的表现。所以在 PPT 附近选择一个最佳的 T_p 是提高陶瓷压电性能的一个有效途径。

4 结论

采用溶剂热的方法成功的制备了均一, 颗粒细小的 KNNT_x ($x=0\sim 0.4$) 粉体。通过高温烧结后得到其陶瓷并对陶瓷的电学性能进行了研究。得到的结论如下:

(1) 用溶剂热方法得到的陶瓷, 其最佳烧结温度比用传统固相烧结法降低了近 200°C , 从而有效的抑制了高温下碱金属元素的挥发, 保持了陶瓷化学组分的稳定。

(2) KNNT_x ($x=0\sim 0.4$) 系列陶瓷在 $x=0.3$ 处具有最佳电学性能。其压电常数 $d_{33}=156\text{pC/N}$, 平面机电耦合系数 $K_p=0.32$ 。

(3) KNNT_x ($x=0\sim 0.4$) 系列陶瓷的最佳极化温度和钽的含量密切相关。最佳极化温度 (T_p) 在不同组分呈现不同的值, 且比较接近各组分的 $O-T$ 相转变温度。

5 致谢

作者感谢湘潭大学材料与光电物理学院钟向丽老师及易习峰同学在论文准备过程中的帮助。

References (参考文献)

- [1] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25(6): 809-810.
- [2] G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky. Dielectric Properties and Phase Transitions of NaNbO_3 and $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ [J]. *Physical Review*, 1954, 6(3): 581-588.
- [3] L. Egerton, D. M. Dillon. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in The System Potassium-Sodium Niobate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, 42(9): 438-442.
- [4] L. Wu, J. L. Zhang, C. L. Wang, et al. Influence of Compositional Ratio K/Na on Physical Properties in $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ Ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(8): 084116.
- [5] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, et al. Lead-Free Piezoceramics[J]. *Nature*, 2004, 432: 84-87.
- [6] J. F. Li, K. Wang, B. P. Zhang, et al. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 706-709.
- [7] Y. J. Dai, X. W. Zhang, K. P. Chen. Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(4): 042905.
- [8] H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki, et al. Microstructural Evolution of Crystalline-Oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics with A Sintering Aid of CuO [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 1951-1956.
- [9] X. H. Li, M. Jiang, J. Liu, et al. Phase Transitions and Electrical Properties of $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-xBiScO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics with A CuO Sintering Aid[J]. *Physical Status Solidi A*, 2009, 206(11): 2622-2626.
- [10] D. Lin, K. W. Kwok and H. L. W. Chan. Structure, Dielectric, and Piezoelectric Properties of CuO -Doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-BaTiO}_3$ Lead-Free Ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(7): 074113.
- [11] R. H. Zuo, Z. K. Xu, T. L. Li. Dielectric and Piezoelectric Properties of Fe_2O_3 -Doped $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{0.96}\text{Li}_{0.04}\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04}\text{O}_3$ Lead-Free Ceramics[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008, 69(7): 1728-1732.
- [12] Z. S. Ahn, W. A. Schulze. Conventionally Sintered $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ with Barium Additions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1987, 70(1): 18-21.
- [13] M. Matsubara, Y. Yamaguchi, K. Kikuta, et al. Sinterability and Piezoelectric Properties of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ Ceramics with Novel Sintering Aid[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(10): 7159-7163.
- [14] M. Matsubara, Y. Yamaguchi, K. Kikuta, et al. Sintering and Piezoelectric Properties of Potassium Sodium Niobate Ceramics with Newly Developed Sintering Aid[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44(1A): 258-63.
- [15] J. Bernard, A. Benčan, T. Rojac, et al. Low-Temperature Sintering of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(7): 2409-2411.
- [16] G. H. Haertling. Properties of Hot-Pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, 50(5): 329-330.
- [17] R. E. Jaeger, L. Egerton. Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1962, 45(5): 209-213.
- [18] B. P. Zhang, J. F. Li, K. Wang, et al. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of the American*

- Ceramic Society*, 2006, 89(5): 1605-1609.
- [19] J. F. Li, K. Wang, B. P. Zhang, et al. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(2): 706-709.
- [20] N. Wei, D. M. Zhang, X. Y. Han, et al. Synthesis and Mechanism of Ferroelectric Potassium Tantalate Niobate Nanoparticles by The Solvothermal and Hydrothermal Processes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1434-1437.
- [21] J. F. Li, Y. Zhen, B. P. Zhang, et al. Normal Sintering of (K,Na) NbO_3 -Based Lead-Free Piezoelectric Ceramics [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(4): 783-786.
- [22] S. J. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, et al. Piezoelectric Properties in Perovskite $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.052\text{LiSbO}_3$ Lead-Free Ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(10): 104108.
- [23] Y. H. Zhen, J. F. Li. Normal Sintering of (K,Na) NbO_3 -Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(12): 3669-3675.
- [24] Y. Lv, C. Wang, J. Zhang, et al. Modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.1})\text{O}_3$ Ceramics with High Q_m [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(19): 3425-3427.
- [25] J. H. Lv, M. Zhang, M. Guo, et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ Powders[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, 4(6): 571-577.
- [26] Y. Lv, C. Wang, J. Zhang et al. Influence of Compositional Ratio K/Na on Properties in KNNT Ceramics[J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(2): 284-287.
- [27] Y. Zhou, M. Guo, C. Zhang. Hydrothermal Synthesis and Piezoelectric Property of Ta-Doping $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramic[J]. *Ceramics International*, 2009, 35(8): 3253-3258.
- [28] R. Z. Zuo, J. Rödel, R. Z. Chen, et al. Sintering and Electrical Properties of Lead-Free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ Piezoelectric Ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 2010-2015.
- [29] M. Matsubara, K. Kikuta, and S. Hirano. Piezoelectric Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3\text{-K}_{5.4}\text{CuTa}_{10}\text{O}_{29}$ Ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(7): 114105.