

## Effects of Ta Substitution on Dielectric and Piezoelectric Properties of Pb-free $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ Ceramics

Jung-Hoon Lee, Gyung-Hyun Ryu, Yeon-Soo Sung<sup>†</sup>, Jong-Ho Cho, Tae-Kwon Song, and Myong-Ho Kim

School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

(Received June 1, 2011; Revised August 25, 2011; Accepted August 26, 2011)

### Ta 치환에 따른 비납계 $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ 세라믹의 압전 및 유전 특성

이정훈 · 류경현 · 성연수<sup>†</sup> · 조종호 · 송태권 · 김명호

창원대학교 나노신소재공학부

(2011년 6월 1일 접수 ; 2011년 8월 25일 수정 ; 2011년 8월 26일 승인)

#### ABSTRACT

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) based ceramics with superior piezoelectric properties have been extensively used in various domestic and industrial appliances. However, PZT ceramics causing environmental contamination and health problems need to be eventually replaced by any of Pb-free materials.  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  (NKNT), one of Pb-free piezoelectric ceramics, has long been known but its properties are not fully understood and developed. In this study, dielectric and piezoelectric properties of Pb-free NKNT ceramics were studied with Ta substitution for B-site at  $x=0\sim 0.6$ . It was found that polymorphic phase transition (PPT) between orthorhombic and tetragonal phases was notably influenced by Ta substitution. The highest piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) of 284 pC/N was occurred at  $x=0.45$ .

**Key words :** PPT, Pb-free, NKNT

#### 1. 서 론

Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) 계열의 세라믹 재료들은 우수한 압전 및 유전 특성을 가지며 각종 센서 및 액추에이터, 변환기 등과 같은 압전 소자 응용에 이용되고 있다. 그러나 PZT는 납(Pb) 성분을 포함하고 있어 제조 및 폐기물 처리 과정에서 인체에 치명적 중독현상과 많은 유해물질을 발생시켜 환경오염을 야기하는 문제가 있다. 이를 근본적으로 해결하기 위하여 납을 포함하지 않는 친환경적인 비납계(Pb-free) 압전 세라믹에 대한 관심이 높아지고 있으며 많은 연구가 진행되고 있으나 기존의 PZT를 대체할만한 특성이 있는 재료는 개발되지 않고 있는 실정이다.<sup>1,2)</sup> PZT의 대체 가능 물질 중 하나인  $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$  (NKN)은 A 자리에 Na<sup>+</sup>와 K<sup>+</sup>가 함께 들어가는 ABO<sub>3</sub>의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 압전 재료로서 상온에서 사방정(orthorhombic)의 상구조를 가지며, 높은 상전이 온도( $T_C=420^\circ\text{C}$ ), 낮은 항전계( $E_C=5\text{ kV/cm}$ ), 그리고 높은 잔류분극( $P_r=30\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ ) 등의 특성을 가진다.<sup>2,3)</sup> 그러나 원료물질인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 흡습성 및 소결 중의 휘발문제로 인하여 높은 밀도를 가진 소결체를 제조하기 어렵고 실용적인 소재로 활용되기에는 제반 특성들이 PZT에 비하여 미흡하다. 따라서 LiTaO<sub>3</sub>,<sup>4)</sup> K<sub>5,4</sub>CuTa<sub>10</sub>O<sub>29</sub>,<sup>5)</sup> 등을 NKN에 첨가하거나 Hot press<sup>6)</sup> 등의 방법으로 소결 밀도와 압전 특성을 높이는 방향으로 연구가 진행되어 왔다.

NKN은 상공존 영역인 morphotropic phase boundary (MPB, 서로 다른 두 개의 orthorhombic 상)와 polymorphic phase transition (PPT, orthorhombic과 tetragonal 상) 온도( $T_{O-T}$ )에서 2상이 공존하여 단일상의 영역보다 많은 분극 방향(tetragonal [001] 방향으로 총 6방향, orthorhombic [110] 방향으로 총 12방향)을 가지게 되어 높은 압전 특성들이 향상될 수 있다.<sup>7-11)</sup> NKN의 MPB는 A 자리의 조성 에 의해 주로 결정되는 반면 PPT는 B 자리의 조성 에 의해 주로 결정 된다. MPB는 온도의존성을 갖지 않으나 PPT는 온도 의존성을 가지기 때문에 측정 온도에 따라 압전 특성이 달라진다. 즉 PPT의 온도와 압전계수 측정온도가 일치할 때 압전계수 값은 최대값을 나타내고 벗어날수록 특성값은 감소하는 경향을 가진다.<sup>6-9)</sup> 현재까지 A 자리에 Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>와 B 자리의 Sb<sup>5+</sup>, Ta<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup> 등을 치환하여 MPB와 PPT의 거동에 따른 연구들이 보고되고 있다. 이는

<sup>†</sup>Corresponding author : Yeon-Soo Sung

E-mail : yssung@changwon.ac.kr

Tel : +82-55-213-3719 Fax : +82-55-262-6486

NKN 기반으로 한 압전 세라믹의 특성 향상에 영향을 주었다.<sup>10-20</sup> 그러나 대부분의 연구결과들은 A 자리와 B 자리의 동시 치환에 따른 결과로서 각각의 효과에 대한 원인 규명이 쉽지 않다. 따라서 본 연구는 A 자리를 MPB 조성인  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})\text{NbO}_3$ <sup>8)</sup>으로 고정하고 B 자리에 Ta의 치환량을 변화시키면서  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  (NKNT) 세라믹의 유전 및 압전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

출발 원료로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.95%),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.995%),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.9%) 그리고  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99%)를 사용하여 일반적인 세라믹 제조방법인 고상 반응법으로 시편을 제조하였다. 시편의 조성은  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ 로  $x=0\sim 0.6$ 으로 조절하여 화학식에 맞추어 칭량하였다. 흡습성이 있는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 는 200°C의 오븐에서 6시간 이상 충분히 건조하였으며, 습도를 제어한 글로브 박스 (glove box)를 이용하여 칭량하였다. 분말의 혼합은 원하는 조성 비율의 분말을 이트리아 안정화 지르코니아 (YSZ) 볼(ball)과 함께 무수 (anhydrous) 에탄올을 용매로 하여 2시간 동안 습식 밀링 (milling)하였다. 밀링 후 분말은 90°C로 유지된 오븐에서 건조 후 700°C에서 5시간 동안 1차 하소(calcination) 하였다. 분말의 균질성을 높이기 위해 습식 밀링, 건조를 반복 후 850°C에서 5시간 동안 2차 하소하였다. 최종 하소된 분말을 다시 습식 밀링하였고 건조시킨 후 성형을 위한 결합제로서 5 wt%의 polyvinyl alcohol (PVA) 수용액을 분말에 0.5 wt% 첨가하여 막자 사발에 고루 섞어 150  $\mu\text{m}$  sieve로 체가름 하였다. 시편의 성형은 일축 가압 성형법으로 150 MPa의 압력을 가해 직경 10 mm, 두께 ~1 mm의 원판형태로 시편을 제조하였다. 소결 온도는 Ta 조성 변화에 따른 용점(melting point)의 변화를 고려하여 열분석(TG-DTA)을 하였고, 그 결과를 참고하여 1080~1250°C에서 4시간 동안 소결 (sintering) 하였다. 소결 중 원료분말의 휘발을 최소화하기 위해 내경 15 mm, 높이 15 mm의 알루미늄 도가니에 시편을 넣고 동일 조성의 분말로 완전히 덮은 상태에서 소결하였다.

소결된 시편의 겉보기밀도는 아르키메데스 (Archimedes) 원리에 의해 산출되었다. X-선 회절 장치 (MiniflexII, Rigaku) 분석을 통해 각 시편의 상을 확인하였으며 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, Jeol, JMS-5610)을 사용하여 시편의 미세구조 변화를 관찰하였다. 압전 및 유전특성을 측정하기 위하여 소결된 시편을 400, 800, 1200 연마지 (emery paper)로 양면을 0.5 mm 두께로 연마하였고 silver paste를 양 표면에 도포 후 공기 중에서 650°C에서 30분간 열처리하였다. 압전 특성의 측정을 위하여 준비된 시편을 120°C의 실리콘 오일 (silicone oil) 속에서 30분간 4 kV/mm의 직류 전압으로 분극 (poling) 처리하였고 이어서 직류 전기장을 인가한 채 상온으로 field cooling을 하였다. 24시

간의 시효 (aging) 처리된 시편을 임피던스 분석기 (Impedance Analyzer, HP 4192A)를 사용하여 온도 변화에 따른 유전상수 ( $\epsilon$ )와 손실 ( $\tan\delta$ )을 측정하였으며, 압전계수 (piezoelectric coefficient,  $d_{33}$ )는 piezo- $d_{33}$  meter (IACAS, ZJ-6B)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a)는 Ta의 치환에 따른 NKNT 세라믹에서의 X-선 회절패턴을 나타내었다. 측정과정에서 발생할 수 있는 오차를 최소화하기 위해 5N silicon (99.999%) 분말을 표준 물질로 사용하여 보정하였다. 전 조성에서 순수한 페로브스카이트 구조를 확인하였으며, 2차상은 발견되지 않았다. Fig. 1(b)는 55°~58°에서의 회절패턴을 나타내었다.  $x=0$ 의 조성에서 회절피크는 a-와 b-의 격자상수가 비슷하고 c-격자상수가 다른 3개의 피크로서 orthorhombic의 상을 확인하였으며 Ta의 치환에 따라 tetragonal의 상으로 상전이 하였다.  $x=0.6$ 에서 a-, b-, c-의 격자 상수가 동일한 하나의 피크를 갖는 cubic 상을 확인하였다. NKNT 세라믹에서 Ta의 치환량에 따른 X-선 회절패턴만으로는 정확한 PPT를 확인할 수 없었으나  $0 < x < 0.4$ 에서 orthorhombic 상이 관찰되었고  $x=0.5$ 에서 tetragonal 상으로 상전이 하였다. 이 결과들로 orthorhombic 상과 tetragonal 상 간의 PPT가  $0.4 < x < 0.5$  사이로 판단되며 tetragonal 상과 cubic 상 간의 PPT는  $0.5 < x < 0.6$  사이로 생각된다.

Fig. 2는 Ta의 치환에 따른 NKNT 세라믹의 미세구조 사진으로 전체적으로 낱알 (grain)의 모양은 각이 진 형태였으며 불순물상은 보이지 않았다. 전체조성에서 낱알의 크기와 기공의 분포는 크게 변하지 않았다. Ta의 치환량에 따른 열분석 결과를 토대로 소결온도를 조절하였음에도 불구하고 상대밀도는 90~92%로 낮았다. 이는 NKN의 근본적인 문제로서 소결밀도의 개선이 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 NKNT 세라믹에서 Ta의 치환에 따른 유전상수의

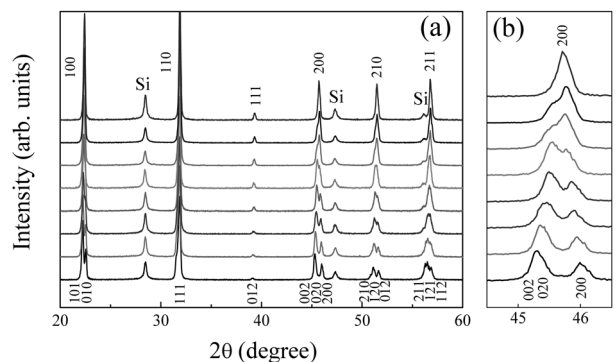
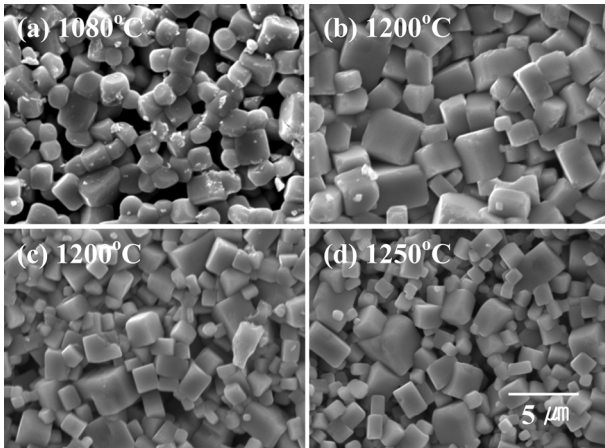
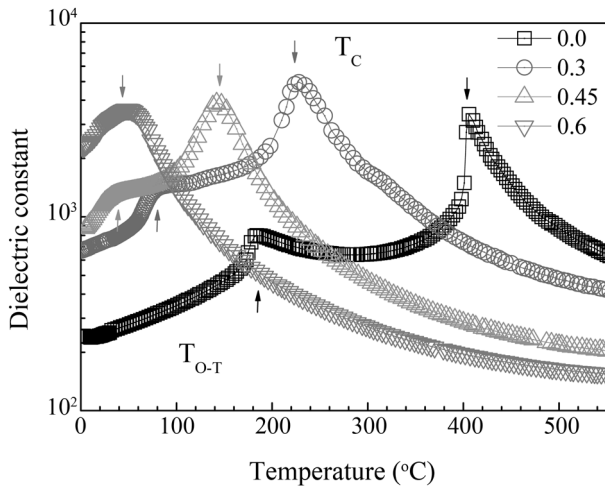


Fig. 1. XRD patterns of  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics sintered at 1080~1250°C for 4 h in air in the  $2\theta$  range from 20° to 60° (a) and from 54° to 58° (b).



**Fig. 2.** SEM images of  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics with (a)  $x = 0$  (b)  $x = 0.40$ , (c)  $x = 0.45$ , (d)  $x = 0.6$ , Sintering temperatures were also indicated.

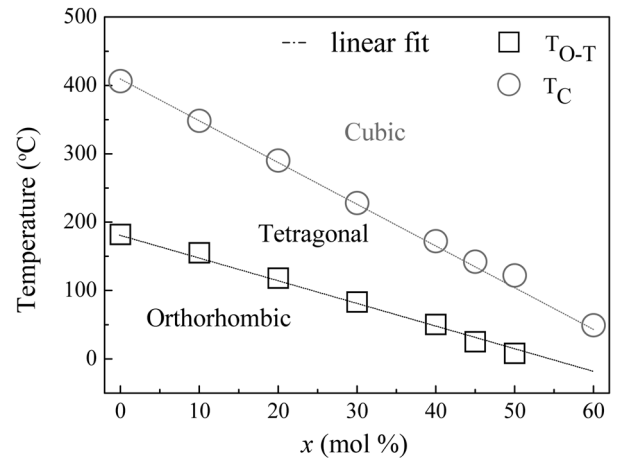


**Fig. 3.** Temperature dependence of dielectric constant ( $\epsilon$ ) of  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics with  $x = 0\text{--}0.6$  at 100 kHz.

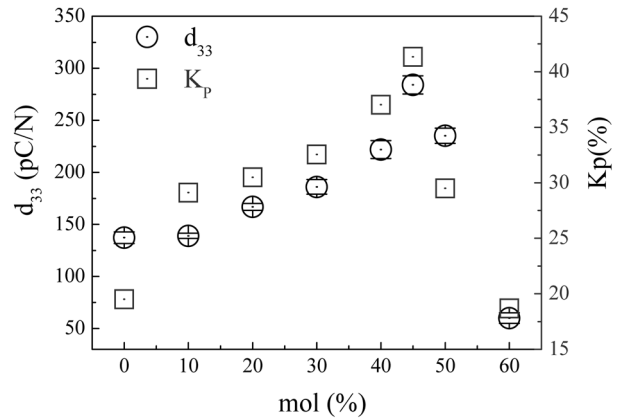
변화를 온도에 따라 나타낸 것이다.  $x=0$ 에서 상전이 온도  $T_C$  및  $T_{O-T}$ 는 각각  $406^\circ\text{C}$ ,  $182^\circ\text{C}$  이었다. Ta의 치환량이 증가함에 따라  $T_{O-T}$  및  $T_C$ 는 감소하였다.<sup>21)</sup> 실온부근의  $T_{O-T}$ 를 정확하게 알아보기 위해  $0^\circ\text{C}$ 까지 저온유전 측정을 하였다.  $T_{O-T}$ 는  $x = 0.45$  일 때 상온부근인  $20^\circ\text{C}$ 의 온도에서 확인하였다.

Fig. 4는 Ta의 치환에 따른  $T_{O-T}$  및  $T_C$  변화를 나타낸 그래프로서 X-선 회절 결과와 관련하여  $T_{O-T}$  상전이 및  $T_C$  상전이를 확인하였다. Ta 치환량의 증가함에 따라  $T_C$  및  $T_{O-T}$ 는 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이를 정량적인 수식으로 정리하면  $T_C = 406^\circ\text{C} - 5.9^\circ\text{C}x$  (mol%),  $T_{O-T} = 182^\circ\text{C} - 3.5^\circ\text{C}x$  (mol%)로 나타났다.

Fig. 5는 NKNT 세라믹에서 Ta의 치환에 따른 압전계수 ( $d_{33}$ ) 값의 변화를 보였다.  $d_{33}$ 는  $x=0$  일 때  $121\text{ pC/N}$ 를 보였고 Ta 치환량의 증가에 따라 점차적으로 증가했다가



**Fig. 4.** A temperature-composition phase diagram showing the phase regions of cubic, tetragonal, and orthorhombic phases divided by  $T_C$  and  $T_{O-T}$ .



**Fig. 5.** Room temperature piezoelectric coefficient ( $d_{33}$ ) and electromechanical coupling factor ( $K_p$ ) of  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  ceramics sintered at  $1080\text{--}1250^\circ\text{C}$  for 4 h in air.

$x = 0.45$ 에서 최대값인  $284\text{ pC/N}$ 을 보였으며 그 이상 치환되면 감소하여  $x=0.6$  일 때 최저값  $60\text{ pC/N}$ 을 나타내었다. 이 결과는 PPT의 온도의존성과 일치하는 결과로서,  $x = 0.45$  일 때 가장 높은 압전계수 값을 보인 것은 PPT가 압전계수 측정온도인 상온에 위치하기 때문이다.  $d_{33}$  경향과 비슷하게,  $K_p$  또한 Ta 치환량의 증가에 따라 점차 증가하여  $x = 0.45$ 에서 가장 높은  $41\%$ 를 보였고 그 이상 치환됨에 따라 감소하는 경향을 나타냈다.

소결밀도는 Ta의 치환에 따라  $90\text{--}92\%$ 의 낮은 상대밀도 값을 보였다. 이는 NKN계 세라믹스의 고질적인 문제인 Na+, K+ 휘발에 의한 영향으로 판단하였고 이를 개선하기 위해 시편들을 도가니에 넣고 같은 조성의 분말을 덮어서 재소결하였다. 그 결과  $x = 0.45$  일 때 상대밀도는  $96\%$ 로 향상시킬 수 있었다.

#### 4. 결 론

고상 반응법으로 제조한  $(\text{Na}_{0.53}\text{K}_{0.47})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  세라믹에서 Ta의 치환량에 따른 미세구조, 압전 및 유전 특성을 조사하였다. X-선 회절패턴 결과로부터 순수한 페로브스카이트 구조가 관찰되었으며 2차상은 발견되지 않았다.  $x=0\sim 0.4$ 에서 orthorhombic 상이 나타났으며  $x=0.45$ 에서는 압전 및 유전특성으로부터 orthorhombic 상과 tetragonal 상이 공존한다는 것을 알 수 있었다.  $x=0.6$ 에서는 cubic 상이 관찰되었다.  $K_p$ 의 경우 Ta의 치환량이 증가에 따라  $x=0.45$ 에서 가장 높은 41%를 보였으며 이는 압전 특성과 같은 경향성을 나타냈다. 미세구조의 사진으로부터 각 조성에 따른 낱알의 크기는 각이 진 형태였으며 Ta 치환에 따른 불순물상은 관찰되지 않았다.  $T_C$  및  $T_{O-T}$ 는 Ta의 치환량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다.  $T_{O-T}$ 는  $x=0.45$  일 때  $20^\circ\text{C}$ 이었고 압전계수는  $x=0.45$ 에서 최대값인 284 pC/N을 보였다.

#### Acknowledgment

이 논문은 2009년 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초 연구사업임 (2011-0027238) 또한 2010년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (2011-0026389).

본 연구는 교육과학기술부에서 시행한 「경남 창원과학 연구단지육성사업」 기초·원천 R&D 과제 지원사업으로 수행되었음.

#### REFERENCES

1. B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-lead Titanate Solid-solution Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **25** 809-10 (1954).
2. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, "Lead-free Piezoelectric," *Nature*, **432** 84-7 (2004).
3. G. H. Haertling, "Properties of Hot-pressed Ferroelectric Alkali Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [6] 329-30 (1967).
4. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, " $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  Lead-free Piezoelectric Ceramics," *Materials. Lett.*, **59** [2] 241-44 (2005).
5. M. Matsubara, K. Kikura, and S. Hirano, "Piezoelectric Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3\text{-K}_{5.4}\text{CuTa}_{10}\text{O}_{29}$  Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **97** [6] 114105 (2005).
6. R. E. Jaeger and L. Egerton, "Hot Pressing of Potassium-sodium Niobates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [5] 209-13 (1962).
7. Y. Guo, K. Kakimoto, and H. Ohsato, "Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$  Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **85** [10] 4121-23 (2004).
8. V. J. Tennery and K. W. Hang, "Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the  $\text{NaNbO}_3\text{-KNbO}_3$  System," *J. Appl. Phys.*, **29** [9] 4740-53 (1968).
9. M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, and S. Hirano, "Enhanced Ferroelectric Properties of  $\text{LiNbO}_3$  Substituted  $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$  Lead-free Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition," *J. Appl. Phys.*, **97** [10] 114105-111 (2005).
10. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Faffe : "Piezoelectric Ceramics," Academic Press, 1971.
11. Y. J. Dai, X. W. Zhang, and P. Chen, "Morphotropic Phase Boundary and Electrical Properties of  $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$  lead-free ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **94** [1] 042905-907 (2009).
12. A. Thomas, T. Skidmore, P. Comyn, and S. J. Milne, "Temperature Stability of  $([\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3]_{0.93}\text{-}[\text{LiTaO}_3]_{0.07})$  Lead-free Piezoelectric Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **94** [1] 222902-904 (2009).
13. E. K. Akdogan, K. Kerman, M. Abazari, and A. Safari, "Origin of High Piezoelectric Activity in Ferroelectric  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})\text{-}(\text{Nb}_{0.84}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$  ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **92** [3] 112908-910 (2008).
14. Y. Chang, Z. Yang, Y. Hou, Z. Liu, and Z. Wang, "Effects of Li Content on the Phase Structure and Electrical Properties of Lead-free  $(\text{NK}_{0.46-x/2}\text{Na}_{0.54-x/2}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.76}\text{Ta}_{0.20}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **90** [6] 232905-907 (2007).
15. J. L. Zhang, X. J. Zong, L. Wu, Y. Gao, P. Zheng, and S. F. Shao, "Polymorphic Phase Transition and Excellent Piezoelectric Performance of  $(\text{K}_{0.55}\text{Na}_{0.45})_{0.965}\text{Li}_{0.035}\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.20}\text{O}_3$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **95** [7] 022909-911 (2009).
16. Y. Watanabe, K. Sumida, S. Yamada, S. Sago, S. Hirano, and K. Kikuta, "Effect of Mn-doping on the Piezoelectric Properties of  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{0.67}\text{Ta}_{0.33})\text{O}_3$  Lead-free Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **47** [10] 3556-58 (2008).
17. Y. Zupei, Y. Chang, and L. Wei, "Phase Transitional Behavior and Electrical Properties of Lead-free  $(\text{K}_{0.44}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.96-x}\text{Ta}_x\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$  Piezoelectric Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **90** [1] 042911-913 (2007).
18. Y. Saito and H. Takao, "High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the  $(\text{N,K})\text{NbO}_3\text{-LiTaO}_3$  Solid Solution System," *Ferroelectrics.*, **338** [1] 17-32 (2006).
19. Y. G. Lv, C. L. Wang, J. L. Zhang, L. Wu, M. L. Zhao, and J. P. Xu, "Tantalum Influence on Physical Properties of  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$  Ceramics," *Mater. Res. Bull.*, **44** 284-87 (2008).
20. Y. S. Sung, J. M. Kim, J. H. Jeong, T. K. Song, H. H. Chong, T. G. Park, D. Do, S. S. Kim, and M. H. Kim, "Effects of Na Nonstoichiometry in  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5+x})\text{TiO}_3$  Ceramics," *Appl. Phys. Lett.*, **96** [1] 022901-903 (2010).
21. S. Triebwasser, "Study of Ferroelectric Transitions of Solid-solution Single Crystals of  $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ ," *Phys. Rev.*, **114** [4] 63-70 (1959).