

偏铌酸铅压电陶瓷及其超声无损检测应用

周同彪¹, 张 浩¹, 史秀梅², 曾 涛¹

(1. 上海材料研究所 上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海 200437;
2. 中国兵器科学研究院宁波分院, 宁波 315103)

摘 要: 偏铌酸铅是一种重要的钨青铜结构高居里温度功能陶瓷, 在高温领域具有很大的应用前景, 但其存在压电活性低, 难以烧结等问题, 这些问题限制了该陶瓷的应用。元素掺杂取代是改性偏铌酸铅陶瓷的研究热点。综述了偏铌酸铅陶瓷的特点以及部分改性后的陶瓷在超声无损检测等领域的应用前景, 对用偏铌酸铅陶瓷制作换能器的研究工作具有一定的借鉴意义。

关键词: 偏铌酸铅; 掺杂改性; 超声无损检测; 高温应用

中图分类号: TG115.28 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-6656(2022)01-0066-04

Lead metaniobate piezoelectric ceramics and its ultrasonic nondestructive testing application

ZHOU Tongbiao¹, ZHANG Hao¹, SHI Xiumei², ZENG Tao¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China; 2. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

Abstract: Lead metaniobate is an important tungsten and bronze structure with high Curie temperature function ceramic, which has great applications in the field of high temperature. However, the low piezoelectric activity and difficulty in sintering of lead metaniobate limit the application of the ceramic. Substitution by element doping is a hot topic for modified lead metaniobate ceramics. This paper reviews the characteristics of lead partial niobate ceramics and the application prospects of partially modified ceramics in ultrasonic nondestructive testing. It has certain reference significance for the research work of making transducer with lead metaniobate ceramics.

Key words: lead metaniobate; doping modification; ultrasonic nondestructive testing; high temperature application

随着航天和军工事业的发展, 高温等特殊无损检测环境下压电换能器的应用越来越重要^[1]。压电材料作为压电传感器最基本的元件, 其压电及力学性能势必会影响整个传感器的工作状态, 如压电材料的居里温度决定了其使用温度的上限; 压电弹性常数会影响压电传感器的信号发射功率; 机械品质因数影响着传感器的灵敏度等。通常研究的高温压电陶瓷材料有以下 4 种: 钙钛矿结构高温压电陶瓷; 钨青铜结构压电陶瓷; 碱金属铌酸盐高温材料; 铋层

状结构高温压电陶瓷。目前, 压电单晶材料 LiNbO_3 , $\text{YCa}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ 等是制作高温领域压电换能器的主要材料^[2]。由于单晶材料生产工艺复杂、价格昂贵、难以批量化生产、抗冲击等力学性能较差, 所以难以在高温领域广泛使用。钙钛矿结构高温陶瓷是研究最多的陶瓷, 最具代表性的高温钙钛矿陶瓷是钛酸铅^[3-4] (PbTiO_3), 该陶瓷具有较高的居里温度 ($490\text{ }^\circ\text{C}$), 介电常数小且压电弹性常数大, 但由于其立方相下晶格常数较大, 在极化过程中容易产生击穿现象。另一种商用化的钙钛矿结构高温压电陶瓷是锆钛酸铅^[5] (PZT), 其居里温度较低, 使用温度大都在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 从而在高温压电领域的应用大大受限。除此之外, 还有一种常研究的高温压电陶瓷是 Bi 层状结构的压电陶瓷, 其晶体结构对称性低, 且呈板状, 使得其矫顽电场强度很大, 难于极

收稿日期: 2021-10-14
基金项目: 上海材料研究所技术创新项目 (21181302)
作者简介: 周同彪 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为压电材料与器件
通信作者: 张 浩, zhanghao324419@126.com

化^[6],同时,其压电活性很低,压电系数通常低于 $20\text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$,不利于实际应用。铌青铜结构的偏铌酸铅具有居里温度高,压电各向异性大等特点,并且其在接近居里温度时也不会发生强烈的退极化现象,因此适合用于高温压电陶瓷换能器的制作^[7]。

1 偏铌酸铅压电陶瓷的特性

偏铌酸铅(PbNb_2O_6)是最早发现的四方铌青铜结构(TTB)铁电体,同时也是第一个被发现的非钙钛矿型铁电体。该体系陶瓷的居里温度很高(约 $570\text{ }^\circ\text{C}$),且在接近居里温度的情况下依然能保持很强的抗退极化能力,其压电各向异性很大,机械品质因数很低(约为 10),因此适用于制作高温超声换能器^[8]。偏铌酸铅的缺点也同样明显,其压电性能较差,机电耦合系数较低,且烧结性能也较差,而且纯偏铌酸铅的铁电相在室温下并不是稳定相。室温下,偏铌酸铅通常具有两种相,一种是正交铁电相,另一种是三方非铁电相^[9]。正交铁电相在 $1\text{ }250\text{ }^\circ\text{C}$ 附近形成。在室温下,偏铌酸铅只有三方相是稳定相,当温度为 $1\text{ }200\sim1\text{ }250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,偏铌酸铅会形成四方相,温度低于 $1\text{ }200\text{ }^\circ\text{C}$ 时会形成稳定的三方相,即非铁电相。当烧结温度达到 $1\text{ }250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,将得到四方相结构的偏铌酸铅,在降温至居里温度以下时可得到正交铁电相(亚稳相)的偏铌酸铅。为制得铁电相的偏铌酸铅,研究人员曾尝试过采用快速降温的方式,但急速降温会使得陶瓷内的应力无法释放,相变产生的极大体积变化会导致陶瓷碎裂,不利于得到完整的陶瓷材料。这些问题导致无法大规模生产偏铌酸铅材料,增加了制备完好陶瓷片的难度。在烧结过程中,偏铌酸铅将由三方相转变为四方相,晶粒会异常长大,导致气孔与裂纹的产生;同样,在冷却过程中相变带来的体积变化也会导致陶瓷开裂破碎,因此难以得到较高致密度的偏铌酸铅陶瓷样品。

为了得到烧结性能和压电性能更好的偏铌酸铅陶瓷体系,很多学者做了大量的研究,指出可通过元素掺杂取代来进行陶瓷的改性工作^[10-11]。

2 偏铌酸铅压电陶瓷的掺杂改性

掺杂离子的离子半径与原本结构中格点的离子半径不同会导致晶格的晶格常数发生改变,破坏原有晶格的长程有序性,改变材料的相变能垒,从而改变陶瓷的烧结性能和压电性能。与此同时,当掺杂

的离子价态与原晶格离子的价态不同时,根据鲍林法则,为保持晶体结构的稳定性,晶格结构中会出现氧空位或者是铅空位,进而导致晶格大小和晶界状态发生改变,影响宏观晶粒的生长及电畴壁的偏转,使得材料的介电性能和压电性能发生改变。

由于偏铌酸铅填满型铌青铜结构的特殊性,其晶体结构中含有未填满的孔隙。根据掺杂位置的不同,将离子掺杂分成 A 位,B 位和 C 位掺杂。其中 A 位有四棱柱(A_1)和五棱柱(A_2)两种孔隙掺杂位置, A_1 位有 12 个配位数,而 A_2 位有 15 个配位数。单个偏铌酸铅晶胞中的 Pb 离子随机填充在 A 位的其中 5 个位置上^[12](首先占据 A_2)。在掺杂过程中,一般由离子半径较大的低价态阳离子占据 A 位,例如 Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 等离子^[11, 13-16]。同样,铌青铜结构 B 位根据对称性不同也可分为 B_1 位(位于晶胞边线的中点)和 B_2 位(晶胞内部), B_1 和 B_2 配位数都为 6。通常 B 位则是由价态较高、尺寸相对较大的阳离子占据,如 Nb^{5+} , Ta^{5+} , La^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} 等离子^[15-18]。若已知 B 位离子的半径,则可计算出 A 位及 C 位孔隙的大小,对阳离子有效半径的计算可为掺杂离子的选择提供参考。C 位孔隙通常由尺寸小、价态低的离子占据,如 Li^+ , Mg^+ 等离子。在对阳离子的有效半径、C 位置的尺寸、容忍因子、离子的荷电数及电价平衡等的参量后发现,大部分离子并不能进入 C 位,故这方面的研究较少。

A 位掺杂的离子主要是取代偏铌酸铅中的 Pb 位和占据一些 A 位孔隙,此时阳离子会发生乱序现象。Pb 和 O 间的共价键通常被认为是偏铌酸铅晶胞的正交畸变,同时也是平面内相对于角共享八面体 BO_6 的极化驱动力。 Pb^{2+} 的 $6s^2$ 电子构型会影响铁电体的铁电畸变,其中 Pb—O 共价键导致了四方晶格的应变,这反过来也稳定了四方相的自发极化。故在 A 位上进行掺杂对陶瓷性能的影响是很大的。某些商业化生产的烧结性能较好的偏铌酸铅陶瓷就是利用 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} 等在 A 位进行掺杂取代的。

仅在 A 位上进行取代也并不能得到最好的效果,CAI 等^[16]发现只在偏铌酸铅的 A 位掺杂 Ca 元素,可使得材料的相对密度和压电性能得到提升,但是所得到的铁电正交结构稳定性较低,在远低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下其开始向顺电相转变,导致材料高温压电性能不稳定,压电性能骤降。这主要是因为掺杂 Ca 元素引起了晶格畸变程度增大,笔者在此

基础上又加入了 Mn^{4+} 来取代 B 位,双位点的掺杂会提高材料的压电相结构稳定性和热稳定性。试验表明,A 位 Ca^{2+} 和 B 位 Mn^{4+} 共掺杂完全抑制了顺电相的转变,材料原本在退火温度约为 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现的压电性能骤降现象消失,不仅提高了压电性能的上限,同时扩大了使用的温度范围。

A,B 位共取代可为获得稳定的、制备完好的偏铌酸铅高温陶瓷材料提供参考。双位点掺杂的陶瓷材料具有更好的稳定性和压电性能,这主要是因为元素可在 TTB 晶格中占据不同 A 位和 B 位位置,提高了陶瓷的烧结行为和极化效率。研究表明,A,B 位的双位点掺杂有助于提高 $PbNb_2O_6$ 系压电陶瓷的压电性能和工艺稳定性,且能获得居里温度较高的改性陶瓷材料,可满足高温环境的应用要求。

3 压电陶瓷材料在超声换能器中的应用

3.1 高温测量超声波探针

压电换能器是超声无损检测探头的主要元件,而压电材料的性能决定了换能器的性能。换能器是实现电信号和声信号之间相互转换的元件。在无损检测过程中,其既需要向检测物体发射超声波,同时也需要接收物体反射的超声波,这就要求换能器中的压电陶瓷材料具有很高的压电弹性常数、机电耦合系数以及压电电压常数。此外,在高温无损检测领域仍需要考虑压电材料的居里温度及温漂问题,保证压电材料在高温环境下的温度稳定性。偏铌酸铅具有高居里温度和较高的压电各向异性,这使得其在高温换能器领域有很大的应用前景。

REHMAN 等^[19]研制了用于浸入式高温测量的超声波探针。该探头由压电传感器和缓冲棒组成,在脉冲回波模式下工作。陶瓷的居里温度约为 $540\text{ }^{\circ}\text{C}$,背衬由固体聚酰胺制成,采用高温环氧树脂来黏合二者。探针的工作温度可高达 $215\text{ }^{\circ}\text{C}$,且不需要散热。采用由钢芯和不锈钢组成的复合缓冲棒作为延迟线,削弱了脉冲回波模式下的杂散信号,获得了较高的信噪比。为达到成像目的,包覆缓冲棒的一端连接压电传感器,另一端被加工成半球形,可实现超声波的聚焦,提高空间分辨率。该探针的工作频率为 5 MHz 。当探针在高温下完全浸入硅油中时,使用机械光栅扫描和测量可以观察到产生的超声波图像。

3.2 高温高频超声波换能器

由于偏铌酸铅陶瓷具有较高的压电各向异性,

所以用其制作换能器可得到较高的信噪比,且较高的压电各向异性有助于提高采集图像的分辨率和灵敏度。借此特点可制作高频超声换能器,将其应用于医学超声诊断和工业超声无损检测领域。YUAN 等^[20]研究的掺杂 W 元素的偏铌酸铅具有较低的介电损耗和较高的压电弹性常数($d_{33}=108\text{ pC/N}$)和较高居里温度($448\text{ }^{\circ}\text{C}$)。改性过的偏铌酸铅陶瓷介电常数低,可用于分辨率较高的场合。利用改性过的偏铌酸铅陶瓷制作的高频换能器脉冲波形好、频率特性曲线光滑且杂波较少。该类改性后的偏铌酸铅压电陶瓷在高温高频压电换能器的应用中具有很大的潜力。

3.3 声波测井压电接收换能器

声波测井技术是勘探石油和天然气的重要手段,而压电换能器是声波测井装置的重要元件。典型压电接收换能器有以下 3 种^[21]:矩形叠片接收换能器;圆形叠片接收换能器;圆柱形压电接收换能器。矩形叠片接收换能器因其结构简单,性能稳定,是声波测井中常用的换能器结构。为兼顾接收灵敏度,所设计的换能器矩形面积较大,适合于大尺寸的常规正交偶极子声波测井设备。这给制作大尺寸压电陶瓷材料带来一定的挑战;同时声测井压电接收换能器需要具备较高的灵敏度和较宽的频带,对压电材料的电学性能提出了严格的要求^[22]。

李玉臣等改进了传统的压电陶瓷制备工艺,制备了可用于声波测井系统多极子的压电陶瓷材料。该材料的介电常数约为 280,损耗低至 0.68% ,居里温度为 $489\text{ }^{\circ}\text{C}$,压电常数达 92 pC/N ,机电耦合系数为 0.40。所制备的压电材料具有谐振频率单一,接收信号幅度宽,稳定性好,灵敏度较高等特点,同时其烧结性能也得到改善,使大尺寸烧结成为可能。改进的偏铌酸铅系压电陶瓷完全满足新一代声波测井系统多极阵列多极子接收换能器的使用要求。

3.4 高温超声成像压电换能器

在地质开采或空间探索等领域,钻探岩石或地表往往面临着高温挑战。比如,在对较深的油气田、地热井进行钻探时,环境温度往往高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,普通 PZT(锆钛酸铅压电陶瓷)在此温度下难以工作。油井探测中最常用的是厚度方向伸缩模式的压电换能器,相比于 PZT, $PbNb_2O_6$ 陶瓷厚度方向的机械耦合系数较大,厚度方向的振动是其主要振动模式,且其具有优异的耐高温性,有望用于高温环境下的井壁超声成像领域。杨秀攀等基于井下高温的环境,利用

有限元方法仿真了偏铌酸铅压电陶瓷超声成像在声波钻探测量方面的振动模态。仿真结果的时域分析表明,由偏铌酸铅压电陶瓷模拟的换能器,其自发自收的信号波形良好,没有明显拖尾,说明 PbNb_2O_6 压电陶瓷在高温环境下井壁超声成像领域具有应用潜力。

3.5 低频超声骨密度测定仪

超声骨密度测定仪采用低频率常数改性的压电陶瓷材料来产生超声波^[23],利用声波透射原理来检测人体的骨质情况,具有检查速度快、诊断安全、准确,检查方式方便、科学,评价依据可靠等特点。李玉臣等以偏铌酸铅为主体,对其进行复合添加改性,得到低频率常数改性偏铌酸铅压电陶瓷材料,该材料完全达到了骨密度仪超声换能器的使用要求。改性后的偏铌酸铅基陶瓷材料具有谐振频率单一,灵敏度高,接收信号幅度宽,稳定性好等特点。

4 结语

通过元素掺杂可对偏铌酸铅陶瓷进行改性,将元素掺杂在偏铌酸铅钨青铜结构的不同格点位置对陶瓷性能的影响也不同,总的来说元素掺杂可以大幅提高材料的烧结性能和压电性能。改性后的陶瓷材料在高温换能器及高温超声无损检测领域都有着较大的应用前景。但改性后的偏铌酸铅陶瓷大都失去了压电各向异性大的特点,降低了换能器的分辨率和灵敏度,有望在后续工作中通过研究元素掺杂对晶体结构的影响来调控材料的压电各向异性。此外,随着工业技术的发展,高温压电换能器的使用环境变得复杂(如温差较大、低氧分压、辐射等),制作要求也更加严苛。因此,制备出综合性能优异,复杂环境耐受性好的高温压电陶瓷材料成为了今后工作的重点方向。

参考文献:

[1] 吴金根,高翔宇,陈建国,等. 高温压电材料、器件与应用[J]. 物理学报,2018,67(20):207701.
[2] PALATNIKOV M N, SANDLER V A, SIDOROV N V, et al. Anomalous dielectric and piezoelectric properties and electrical conductivity of heavily doped $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$ crystals[J]. Inorganic Materials,2016,52(2):147-152.
[3] DAMJANOVIC D, BUDIMIR M, DAVIS M, et al. Piezoelectric anisotropy: Enhanced piezoelectric response along nonpolar directions in perovskite

crystals[J]. Journal of Materials Science,2006,41(1):65-76.
[4] 黄建,张学伍,赵程,等. 钛酸铅系功能陶瓷改性的研究现状及改性陶瓷的应用现状[J]. 机械工程材料,2021,45(6):94-98.
[5] BÜYÜKALACA O, BULUT H. Detailed weather data for the provinces covered by the Southeastern Anatolia Project (GAP) of Turkey [J]. Applied Energy,2004,77(2):187-204.
[6] GUAN S B, YANG H B, LIU G W, et al. Effect of BiScO_3 doping on the structure and properties of $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics[J]. Journal of Electroceramics,2019,43(1/2/3/4):26-33.
[7] SAHU K R, CHAKRABORTY K R, DE U. Crystallographic phases in PbNb_2O_6 and piezoelectricity [J]. Materials Today: Proceedings,2019,11:869-874.
[8] PARKS D A, ZHANG S J, TITTMANN B R. High-temperature (>500 degrees C) ultrasonic transducers: an experimental comparison among three candidate piezoelectric materials [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control,2013,60(5):1010-1015.
[9] OLSEN G H, SØRBY M H, HAUBACK B C, et al. Revisiting the crystal structure of rhombohedral lead metaniobate[J]. Inorganic Chemistry,2014,53(18):9715-9721.
[10] SAHINI M G, GRANDE T, FRAYGOLA B, et al. Solid solutions of lead metaniobate-stabilization of the ferroelectric polymorph and the effect on the lattice parameters, dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties [J]. Journal of the American Ceramic Society,2014,97(1):220-227.
[11] CHEN X M, WANG J, LIANG X X, et al. Crystallite structure, microstructure, dielectric, and piezoelectric properties of $(\text{Pb}_{1.06-x}\text{Ba}_x)(\text{Nb}_{0.94}\text{Ti}_{0.06})_2\text{O}_6$ piezoelectric ceramics prepared using calcined powders with different phases [J]. Materials Chemistry and Physics,2014,143(3):1149-1157.
[12] OLSEN G H, SØRBY M H, SELBACH S M, et al. Role of lone pair cations in ferroelectric tungsten bronzes[J]. Chemistry of Materials,2017,29(15):6414-6424.
[13] CHANDRAMOULI K, SRINIVAS REDDY G, RAMAM K. Electromechanical studies of Ce-doped lead Barium niobate (PbNb_{60}) ceramics [J]. Scripta Materialia,2008,59(2):235-238.

(下转第 73 页)

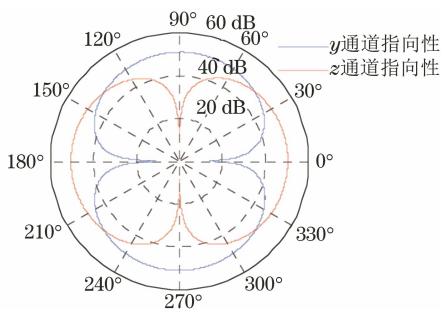


图 7 矢量水听器 y, z 通道 100 Hz 频率处的指向性

小, 1 000 Hz 处凹点深度为 11 dB。文章以 100 Hz 频率处的指向性作为代表反映该矢量水听器的指向性。

研究表明, 单个矢量水听器定向角度误差随凹点深度的增加而减小, 通常认为当凹点深度大于 40 dB 时, 定向误差可忽略。

4 结语

完成了一种三维同振型矢量水听器的设计与制作, 实物性能与理论分析结果基本符合。该水听器在 20 Hz 的低频范围仍有较好的灵敏度和“8”字型指向性, 可以应用于浮标、潜标、UUV(无人水下航行器)等平台, 进行低频水声矢量信号监测。

参考文献:

[1] 孙玉, 胡博, 王晓春. 国际矢量水听器技术发展态势文献计量分析[J]. 情报探索, 2015(11):15-17, 21.

[2] 莫喜平. 我国水声换能器技术研究进展与发展机遇[J]. 中国科学院院刊, 2019, 34(3):272-282.

[3] 郭静, 张国军, 刘源, 等. 四元阵型 MEMS 矢量水听器微结构设计[J]. 传感技术学报, 2016, 29(2):171-176.

[4] LIU M R, JIAN Z M, ZHANG G J, et al. Design of MEMS bionic vector hydrophone based on NBR sound-transparent cap[J]. Sensor Review, 2015, 35(3):303-309.

[5] LIU M R, ZHANG G J, SONG X P, et al. Design of the monolithic integrated array MEMS hydrophone[J]. IEEE Sensors Journal, 2016, 16(4):989-995.

[6] PYO S, KIM J, KIM H, et al. Development of vector hydrophone using thickness-shear mode piezoelectric single crystal accelerometer[J]. Sensors and Actuators A:Physical, 2018, 283:220-227.

[7] 陈实. 基于 IMO 新标准的船舶舱室噪声研究[D]. 大连:大连理工大学, 2013.

[8] 苏冠龙, 许肖梅. 水下打桩和船舶噪声对斑海豹听觉影响的初步分析[J]. 应用海洋学学报, 2013, 32(2):178-183.

[9] 杨德森, 洪连进. 矢量水听器原理及应用引论[M]. 北京:科学出版社, 2009.

(上接第 69 页)

[14] IVERSON B J, SLAMOVICH E B, BOWMAN K J. Preferential substitution of Barium in orthorhombic lead metaniobate[J]. Ferroelectrics, 2010, 408(1):9-19.

[15] VENET M, VENDRAMINI A, ZABOTTO F L, et al. Piezoelectric properties of undoped and titanium or Barium-doped lead metaniobate ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(12):2443-2446.

[16] CAI K, JIANG F, DENG P Y, et al. Enhanced ferroelectric phase stability and high temperature piezoelectricity in PN ceramics via multisite co-doping[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10):3165-3172.

[17] KATO M, KIMURA T. Effects of La_2O_3 on the microstructure and piezoelectric properties of PbNb_2O_6 [J]. Ferroelectrics, 2001, 263(1):353-358.

[18] WU F M, GAO M, WANG Z K, et al. Synthesis and

properties of $\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6$ high Curie temperature piezoelectric ceramics [J]. Integrated Ferroelectrics, 2017, 181(1):90-95.

[19] REHMAN A U, JEN C K, IHARA I. High temperature immersion type ultrasonic imaging probes[J]. AIP Conference Proceedings, 2001, 557(1):845-852.

[20] YUAN J J, CHEN X M, LIAN H L, et al. Effects of the doping of W^{6+} ions on the structure and electrical properties of $\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_6$ piezoelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2015, 41:S662-S667.

[21] 杜霄, 周静, 杨雨舟, 等. 声测井压电接收换能器研究进展[J]. 石油化工应用, 2021, 40(8):1-4, 47.

[22] 乔文孝, 鞠晓东, 车小花, 等. 声波测井技术研究进展[J]. 测井技术, 2011, 35(1):14-19.

[23] ACHARYA V V N, BHANUMATHI A, UCHINO K, et al. Investigation on modified lead Barium niobate to optimize the piezoelectric properties [J]. Ferroelectrics Letters Section, 2000, 27(1/2):7-10.