第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.06.20190630

# MgO 掺杂铌酸钾钠基晶体材料的制备、结构及性能

许亚萍，江民红，李玲娜，李德东，李　林，饶光辉

(桂林电子科技大学材料科学与工程学院，广西信息材料重点实验室，广西 桂林 541004)

**摘　要：**采用无籽固相晶体生长法制备 MgO 掺杂的 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基无铅压电单晶。采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和压电铁电测试仪等研究了 MgO 掺杂对 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基晶体的生长、微结构和压电铁电性能的影响。结果表明：添加 MgO 后，仍可采用无籽固相晶体生长法制备出 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基单晶；MgO 的加入没有明显改变 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基单晶的晶体结构，MgO 溶入铌酸钾钠晶格形成了均匀的固溶体；适量 MgO 的添加有利于提高 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基单晶的压电和铁电性能、降低介电损耗，当 MgO 的掺杂量为 0.6%(质量分数)时，$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基单晶的压电常数 $d_{33}$=203 pC/N，介电损耗 tan$\delta$=0.028，介电常数 $\varepsilon$=221，矫顽电场 $E_c$=7 kV/cm，剩余极化强度 $P$r=36.5 μC/cm$^2$。

**关键词：**铌酸钾钠；压电单晶；氧化镁掺杂；铁电压电性能；无籽固相晶体生长
**中图分类号：**TU528　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)06–0913–06
**网络出版时间：**2020–03–24



# Preparation, Structure and Properties of MgO-doped Potassium Sodium Niobate Based Single Crystals

*XU Yaping*, *JIANG Minhong*, *LI Lingna*, *LI Dedong*, *LI Lin*, *RAO Guanghui*
(Guangxi Key Laboratory of Information Materials,School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology，Guilin 541004,Guangxi, China)

**Abstract:** MgO-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based lead-free piezoelectric single crystals were prepared by a seed-free solid-state crystal growth method. The effect of MgO doping on the growth, microstructure and piezoelectric ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based crystals was investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and piezoelectric ferroelectric tester. The results show that MgO-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based single crystals can be prepared by a seed-free solid-state crystal growth method. The MgO doping does not change the crystal structure of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based single crystal, and MgO dissolves into the lattice of potassium sodium niobate to form a uniform solid solution. An appropriate MgO doping content is beneficial to improving the piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based single crystals and decreasing its dielectric loss. When the doping content of MgO is 0.6%, the piezoelectric constant of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based single crystal ($d_{33}$) is 203 pC/N, the dielectric loss (tan$\delta$) is 0.028, the dielectric constant ($\varepsilon$) is 221, the coercive electric field ($E$c) is 7 kV/cm, and the residual polarization intensity ($P_r$) is 36.5 μC/cm$^2$.

**Keywords:** potassium sodium niobate; piezoelectric single crystal; magnesium oxide doping; ferroelectric properties; seed-free solid-state crystal growth method

铅基压电材料具有较好的压电性能，已被广泛应用在压电换能器和传感器等领域。该类材料中含有大量的铅，对人类生存环境造成潜在的危害。因此，压电材料的无铅化已经成为科技工作者和相关企业的追求。$K_xNa_{1-x}NbO_3$ (KNN)体系无铅压电材料因具有压电系数大、Curie 温度高等特点，

收稿日期：2019–09–12。　修订日期：2019–09–18。
基金项目：国家自然科学基金(51562004, 51571142)；广西自然科学杰出青年基金和创新团队基金 (2016GXNSFFA380007，2016GXNSFGA380001)；国家留学人员科技活动项目择优资助(优秀类)；广西信息材料重点实验室(171004-Z)。
第一作者：许亚萍(1993—)，女，硕士研究生。
通信作者：江民红(1978—)，男，博士，教授。

**Received date:** 2019–09–12.　**Revised date:** 2019–09–18.
**First author:** XU Yaping (1993–), female, Master candidate.
**E-mail:** xuyaping135@163.com.
**Correspondent author:** JIANG Minhong (1978–), male, Ph.D., Professor.
**E-mail:** jmhsir@tom.com.

被认为是最有可能替代铅基压电材料的无铅压电材料之一[1–3]。目前，对 KNN 体系压电材料的研究主要集中在陶瓷材料领域。在同组分材料体系中，具有单晶结构的压电材料的性能要比具有陶瓷结构的更好。如 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$xPbTiO_3$ 铅基压电单晶其压电系数 $d_{33}$ 达到 2 800 pC/N[4]，而同组分的 $0.675[Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3]$–$0.325(PbTiO_3)$陶瓷的 $d_{33}$ 仅能达到 480 pC/N[5]。

单晶材料的制备方法有顶部籽晶法、熔盐法、浮区法、固相法和气相法等[6]。罗豪甦等采用顶部籽晶法制备了 $K_{0.25}Na_{0.75}NbO_3$ 柱状单晶[7]。Lin 等[8–9]采用熔盐法制备了 KNN 单晶。Inagaki 等[10]采用浮区法制备 KNN 基单晶。John 等采用固相法，以 $KTaO_3$ 为籽晶制备了 KNN 基单晶[11]。这些方面各有优缺点，如浮区法污染小、晶体生长速度快、缺陷少，但是对原料和设备要求高[12–13]。熔盐法设备简单、成本低，但是制备单晶的效率低、尺寸小，污染环境[14–15]。顶部籽晶法制备的晶体质量较高、形状尺寸可控，但是设备要求高、成本高[16–18]。传统固相法操作方便、设备简单，但是对籽晶的要求高，籽晶选择困难[19–20]。文献[21]研究了一种无籽固相晶体生长法，其继承了传统固相法的优点，同时避免了籽晶带来的问题[22]，采用该方法制备的 KNN 单晶的尺寸目前已达到厘米级[23–24]。但是，目前无籽固相晶体生长法存在压电和铁电性能不佳等问题。研究表明[25]，添加适量的 MgO 可以提高 KNN 陶瓷的压电和介电性能，如 Kim 等发现适量 MgO 掺杂可以提高 $0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$0.02Li_{0.04}(Sb_{0.06}Ta_{0.1})O_3$ 陶瓷的结构性能以及压电、介电性能。Mg 掺杂对碱金属铌酸盐压电陶瓷的性能有显著影响。2018 年，Di 等发现 Mg 掺杂 $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ 陶瓷，可以提高陶瓷致密度，降低 Curie 温度和剩余极化[26]。同年，Li 等发现在 $0.7BiFeO_3$–$0.3BaTiO_3$ 陶瓷中掺入 0.6%MgO 可以提高压电性能和高温稳定性[27]。

采用无籽固相晶体生长法制备了 MgO 掺杂的 $(1–x)(99.6Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3–0.4MnBiO_3)–xMgO$($(1–x)$(99.6KNN–0.4MB)–$x$MgO)单晶，研究了 MgO 对 KNN 基晶体的生长、微结构和电学性能的影响。

# 1 实验

## 1.1 样品制备

采用无籽固相法制备了$(1–x)$(99.6KNN–0.4MB)–$x$MgO 单晶，以 $K_2CO_3$(99%)，$Na_2CO_3$(99.8%)，$Nb_2O_5$(99.5%)，MgO(98%)，$MnO_2$(85.0%)和 $Bi_2O_3$(99%)粉末为原料。准确称取原料，将混合物球磨 24~36 h，然后干燥，在 750 ℃煅烧 6 h，再将煅烧粉末球磨 12~18 h，然后在 10 MPa 压力下压制成直径为 25 mm，厚度为 2~3 mm 的圆坯，圆坯在 1 110 ℃空气气氛中烧结 21 h。切取晶体，磨片，磨至厚度为 0.5~0.70 mm。在 600 ℃空气气氛中退火 6 h，披银，在 100 ℃的硅油中 3 kV /mm 的电压下极化 20 min。

## 1.2 样品表征

用 S-4800 型扫描电子显微镜分析产物的形貌。用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。

用 ZJ-3AN 型压电常数测试仪测定试样的压电常数，测试条件：试样放置 24 h，室温。用 P-PMF 型铁电测量仪测量样品的电滞回线，测试条件：室温，电场 10~40 kV。用 Agilent 4294A 型阻抗分析仪测定样品的介电常数和介电损耗，测定条件：温度范围 20~500 ℃，升温速率 2 ℃/min。

# 2 结果与讨论

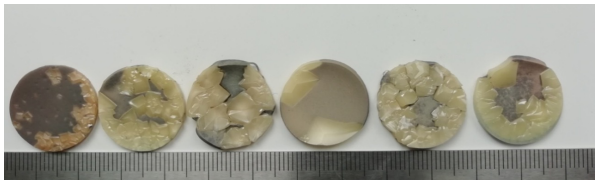
图 1 为不同采用无籽固相晶体生长法制备的 MgO 掺杂的 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基材料的样品照片。由图 1 可见，添加 MgO 后，晶体生长情况更好，晶体更大，特别是当 MgO 的掺杂量为 0.5%时,晶体尺寸最大，且晶体个数少，更适合进一步生长成更大的单晶。MgO 的添加使 KNN 基单晶样品的表面平整度和晶体尺寸有一定程度的提高，这说明，在本实验条件下，MgO 的添加有利于晶体的长大和晶体质量的提高。

图 2 为不同 MgO 掺杂量的 KNN 基晶体的粉末 XRD 谱。由图 2 可知，所有 MgO 掺杂的 KNN 基晶体样品都具有典型的钙钛矿结构，在 XRD 谱的测试范围内没有发现杂相的衍射谱，说明 $Mg^{2+}$完全进入 KNN 晶格并形成了固溶体。图 2b 为 $2\theta$ 在 45°附近的衍射峰的峰形，所有样品在该处的衍射峰均分为 2 个峰。当 MgO 的掺杂量为 0%时，样品在该处的两劈裂峰的高度为左高右低，且 $I_{(022)}/I_{(200)}\geqslant 2$，表明晶体为正交相。当 MgO 的掺杂量为 0.3%时，两劈裂峰的高度大致相当，即 $I_{(022)}/I_{(200)}\approx 1$，这符合正交相与四方相共存的结构特征。当 MgO 的掺杂量 0.3%~0.6%时，尽管 $I_{(022)}/I_{(200)}$比值略有降低但依然较为接近，说明此时晶体仍然具有正交相与四方相共存的结构，只是四方相的含量略有降低。另外，由图 2b 可以看出，随着 MgO 掺杂量的增加，衍射

峰的峰位逐渐向高角度方向偏移，这是因为 Mg 离子半径(0.066nm)比 Na 离子半径(0.097 nm)和 K 离子半径(0.133 nm)小，因此 $Mg^{2+}$取代 *A* 位 $Na^{+}$和 $K^{+}$，使得晶面间距减小，从而导致衍射峰的峰位向高角度方向偏移[29]。

图 3 为(1–*x*)(99.6KNN–0.4MB)–*x*MgO 样品的自然表面处于陶瓷与单晶界面附近的 SEM 照片。由图 3 可见，所有样品都存在一个清晰的单晶与陶瓷的固–固界面。在陶瓷区内，方形颗粒清晰可见，而单晶区自然表面较光滑但残留有许多露头晶粒。在界面处，单晶通过吞噬陶瓷区域中的小晶粒而长大。从图 3 可见，MgO 掺杂对 2 个区域的自然表面形貌的影响较大，随着 MgO 的含量逐渐增多，单晶区液相也逐渐增多，单晶区表面看起来更加致密、光滑，而陶瓷区多晶颗粒的尺寸逐渐增大。

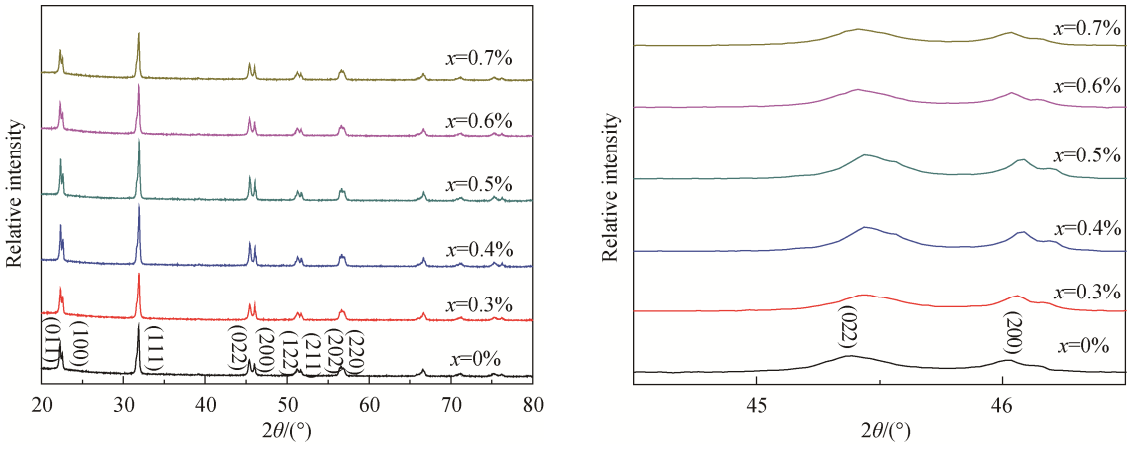
图 4 为(1–*x*)(99.6KNN–0.4MB)–*x*MgO 样品的陶瓷区的 SEM 照片。由图 4 可见，未掺杂样品图 4a 中方形颗粒清晰可见，但是致密度不够，存在较多的孔隙。随着掺杂量的增加，多晶颗粒的尺寸逐渐增大，且晶粒的异常长大越来越明显，异常长大的晶粒吞噬周边小晶粒也越来越明显，图 4b 和图 4c 中熔融状态的晶粒清晰可见，这一现象与陶瓷和晶体交界处的陶瓷形貌相同，这也说明 MgO 掺杂促使陶瓷晶粒转化为单晶，更有利于单晶的长大。晶粒的异常长大和吞噬，使得晶粒数减少，形状也逐渐的不规则，而不规则的大晶粒之间的空隙被小晶粒填充，使得陶瓷的致密度大大增加，孔隙明显减少。据此推测 MgO 掺杂能够改善陶瓷压电和铁电性能，这与掺杂提高陶瓷致密度有关[30]。



From left to right is *x*=0%, *x*=0.3%, *x*=0.4%, *x*=0.5%, *x*=0.6%, *x*=0.7%.

图 1　(1–*x*)(99.6KNN–0.4MB)–*x*MgO 样品照片

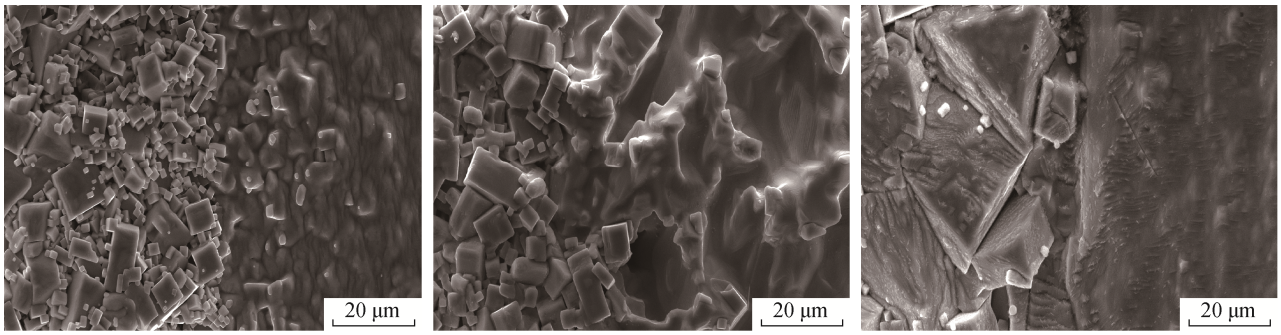
Fig. 1　Photos of (1–*x*) (99.6KNN–0.4MB)–*x*MgO samples




(a) Crystal powdet　　(b) 2*θ*=45°

图 2　(1–*x*)(99.6KNN–0.4MB)–*x*MgO 晶体粉末的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of (1–*x*) (99.6KNN–0.4MB)–*x*MgO crystal powder

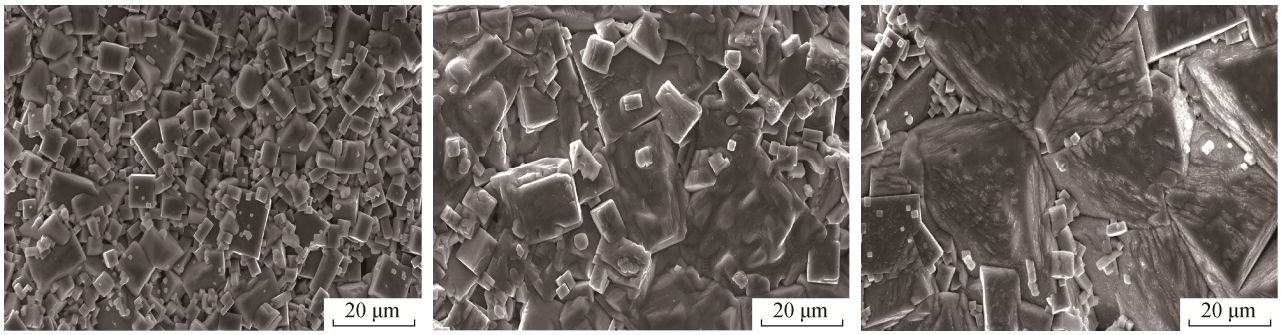



(a) *x*=0%　　(b) *x*=0.4%　　(c) *x*=0.6%

图 3　样品的陶瓷-单晶界面区的自然表面 SEM 照片

Fig. 3　Natural surface SEM photographs in the interface between the crystal and ceramic area of samples

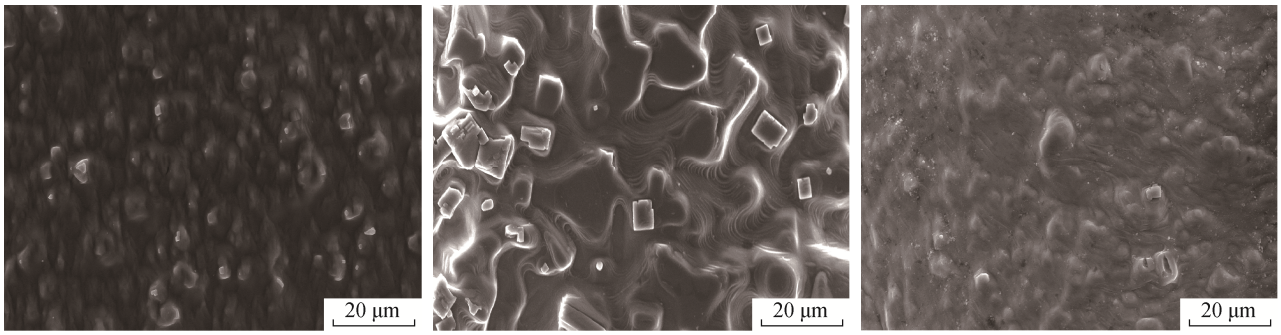
图 5 为(1–$x$)(99.6KNN–0.4MB)–$x$MgO 样品的单晶区的 SEM 照片。由图 5a 可以看到，单晶表面存在很多未被完全吞噬的晶粒。随着掺杂量的增加，未被完全吞噬的晶粒数目明显减少，单晶表面逐渐趋于光滑，随着 MgO 掺杂的增加，单晶区表面更加致密、光滑。在图 5b 中台阶形状的结构层层堆叠，即生长台阶。推测单晶生长为二维生长机制[31]。而所有单晶表面都没有发现孔隙，说明单晶的致密度很高，这有助于单晶性能的提高。




(a) $x$=0% (b) $x$=0.4% (c) $x$=0.6%

图 4 样品的陶瓷区的自然表面 SEM 照片

Fig. 4 Natural surface SEM photographs in the ceramic region of samples

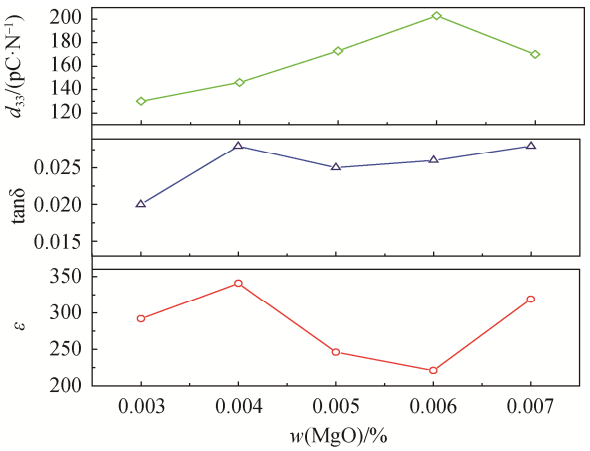



(a) $x$=0% (b) $x$=0.4% (c) $x$=0.6%

图 5 样品的单晶区的自然表面 SEM 照片

Fig. 5 Natural surface SEM photographs in the single crystal region of samples

图 6 为不同 MgO 掺杂量的单晶压电性能。由图 6 可知，随着 MgO 掺杂量的增加，晶体样品的压电常数 $d_{33}$ 逐渐升高，当掺杂量为 0.6%时样品的 $d_{33}$ 达到最大值 203 pC/N。当 MgO 的掺杂量继续增加，压电常数反而降低，当掺杂量为 0.7%时，样品的 $d_{33}$ 降低至 170 pC/N。样品的介电常数 $\varepsilon$ 随着 MgO 掺杂量的增加，呈波浪线形，当掺杂量为 0.4%时样品的 $\varepsilon$ 达到最大值 341，当掺杂量为 0.6%时介电常数样品的 $\varepsilon$ 最小为 221。所有样品的介电损耗 tan$\delta$ 都较小，当 MgO 掺杂量为 0.3%时样品的介电损耗 tan$\delta$ 值最小 0.020，具有较高实际应用价值。XRD 结果表明，当 MgO 的掺杂量 0.4%~0.6%时，晶体具有正交相与四方相共存的结构。通常，当晶体中存在正交相与四方相共存的结构时，电畴的活性加强从而更容易偏转，从而使晶体的压电性能和介电性能等得到提高。另外，由晶体表面形貌 SEM 照片可知，相对未掺杂 MgO 的晶体，MgO 掺杂的 KNN 基晶体的表面更加平滑致密，这也是晶体的压电和介电等性能得到改善的原因。




$w$—Mass fraction.

图 6 不同 MgO 掺杂量的单晶样品的压电性能

Fig. 6 Comparison of piezoelectric properties of single crystal samples with different MgO doping content

图 7 为不同 MgO 掺杂量单晶样品在室温下、测试频率为 10 Hz 时的电滞回线。由图 7 可知，单晶样品的电滞回线呈饱和状，当 MgO 掺杂量为 0.5%时，样品具有最高的剩余极化强度($P_r$)，约为 37.4 μC/cm$^2$，在各 KNN 基单晶体系中相对较高，且样品的矫顽电场($E_c$)相对较低，约为 7 kV/cm，表明该单晶样品具有优异的铁电性能。同样，当掺杂量为 0.6%时，铁电性能也相对较好，$P_r$ 达到 36.5 μC/cm$^2$，与掺杂量为 0.5%时的电滞回线十分接近。样品具有的较高的饱和强度、较低矫顽场的电滞回线特征[32]，表明(1–$x$)(99.6KNN–0.4MB)–$x$MgO 单晶具有极化较容易、开关易切换和稳定性较好的特性。此外，较低的矫顽场表明样品的电畴容易偏转、活性较大，这使得单晶具有较高的压电性能，这与压电性能的分析结果基本一致[33]。

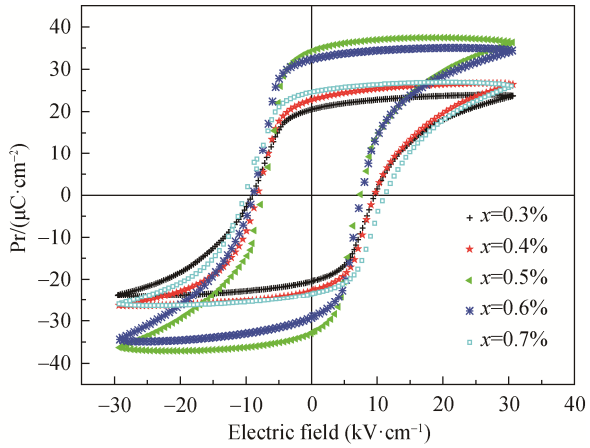



图 7　不同 MgO 掺杂量的单晶样品的电滞回线

Fig. 7　Electric hysteresis loop of single crystal samples with different MgO doping content

## 3　结论

1) 采用无籽固相法制备了 MgO 掺杂的(1–$x$)(99.6KNN–0.4MB)–$x$MgO 单晶，MgO 掺杂仍能实现晶体的生长。当掺杂量为 0.5%时，单晶尺寸最大，更适合进一步生长。所有 MgO 掺杂的 KNN 基晶体样品都具有典型的钙钛矿结构，在 XRD 的测试限度内没有发现杂相的衍射谱。

2) MgO 的含量的对陶瓷区和晶体区 2 个区域的自然表面形貌的影响较大，通过样品的 SEM 照片观察，随着 MgO 含量的增加陶瓷区异常长大的晶粒更大，晶粒的数目更少，更有利于单晶的形成。同时，掺杂也使得陶瓷区更加致密，孔隙明显减少。随着 MgO 含量的增加单晶的自然表面形貌趋于光滑，单晶表面未发现明显孔隙，说明单晶的致密度很高。所有样品都存在一个清晰的单晶与陶瓷的固–固界面。

3) 不同 MgO 掺杂量的单晶样品的介电损耗 tan$\delta$ 相对较低，最大值仅有 0.028，最小为 0.020。当掺杂量为 0.6%时样品的 $d_{33}$ 达到最大值 203 pC/N，当掺杂量为 0.4%时样品的 $\varepsilon$ 达到最大值 341。电滞回线呈饱和状，当 MgO 的含量为 0.6%时，样品的剩余极化强度($P_r$)较大，约为 36.5 μC/cm$^2$，且样品的矫顽电场($E_c$)仅有 7 kV/cm，表明其具有优异的铁电性能。MgO 掺杂的(1–$x$)(99.6KNN–0.4MB)–$x$MgO 单晶压电铁电性能相对较高，有较高的实际应用价值。

**参考文献**:

[1] 王燕. 钙钛矿型无铅压电陶瓷的液相法制备及电学性质研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
WANG Yan. The Research on Liquid-phase Preparation of Perovskite Lead-free Piezoelectric Ceramics and the Electrical Properties (in Chinese, dissertation). Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.

[2] WANG K, LI J F. Domain engineering of lead-free Li-modified (K, Na)$NbO_3$ polycrystals with highly enhanced piezoelectricity[J]. Adv Funct Mater, 2010, 20(12): 1924–1929.

[3] 姚卫增. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的制备与物性的研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
YAO Weizeng. Preparation and Physical Properties of (K, Na)$NbO_3$-based Lead-Free Piezoelectric Ceramics (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong University, 2019.

[4] HU Q, ALIKIN D O, ZELENOVSKIY P S, et al. Phase distribution and corresponding piezoelectric responses in a morphotropic phase boundary $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$–$PbTiO_3$ single crystal revealed by confocal Raman spectroscopy and piezo-response force microscopy[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(14): 4131–4138.

[5] BERKSOY–YAVUZ A, MENSUR–ALKOY E. Enhanced soft character of crystallographically textured mn-doped binary 0.675[$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$]–0.325[$PbTiO_3$] ceramics[J]. J Electron Mater, 2018, 47(11): 6557–6566.

[6] 张津玮, 江民红, 宋嘉庚, 等. 无籽固相生长工艺制备 KNN 基无铅压电单晶[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2016, 41(3): 883–889.
ZHANG Jinwei, JIANG Minhong, SONG Jiageng, et al. J Guangxi Univ (in Chinese), 2016, 41(3): 883–889.

[7] DENG H, ZHAO X, ZHANG H, et al. Orientation dependence of electrical properties of large-sized sodium potassium niobate lead-free single crystals[J]. CrystEngComm, 2014, 16(13): 2760–2765.

[8] LIN D, LI Z, ZHANG S, et al. Dielectric/piezoelectric properties and temperature dependence of domain structure evolution in lead free $(K_{0.5}Na_{0.5})$ $NbO_3$ single crystal[J]. Solid State Commun, 2009, 149(39/40): 1646–1649.

[9] LIN D, LI Z, ZHANG S, et al. Influence of $MnO_2$ doping on the dielectric and piezoelectric properties and the domain structure in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ single crystals[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(4): 941–944.

[10] INAGAKI Y, KAKIMOTO K, KAGOMIYA I. Crystal growth and

ferroelectric property of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ and Mn-doped $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ crystals grown by floating zone method[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(2): 301–306.

[11] FISHER J G, BENČAN A, HOLC J, et al. Growth of potassium sodium niobate single crystals by solid state crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2007, 303(2): 487–492.

[12] 宋更新. 浮区法生长 $LaCoO_3$ 和 $TiO_2$ 单晶及它们的电磁特性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
SONG Gengxin. $LaCoO_3$ and $TiO_2$ Single Crystal Grown by Floating Zone Method and Their Electromagnetic Properties (in Chinese, dissertation). Changchun: JiLin University, 2010.

[13] TSUCHIDA K, KAKIMOTO K, KAGOMIYA I. Effect of crystal growth direction on domain structure of Mn-doped (Na, K) $NbO_3$ crystal[J]. Jpn J Appl Phys, 2013, 52(9S1): 09KD02.

[14] 钟志勇. 晶体生长时的固液相结构变化分析[J]. 人工晶体学报, 2003(1): 55–62.
ZHONG Zhiyong. Analysis on the structure transformation during crystal growth from liquid[J]. J Synth Cryst, 2003(1): 55–62.

[15] 张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术[M]. 北京: 科学技术出版社, 1997.

[16] BELRUSS V, KALNAJS J, LINZ A, et al. Top-seeded solution growth of oxide crystals from non-stoichiometric melts[J]. Mater Res Bull, 1971, 6(10): 899–905.

[17] LU Q, LONG X, HU Y. Top-seeded solution growth and characterization of PMN–0.31PT piezoelectric single crystals[J]. CrystEngComm, 2010, 12(12): 4317–4320.

[18] 何超, 杨晓明, 王祖建等. 弛豫铁电单晶的顶部籽晶法生长[J]. 中国科学: 技术科学, 2017, 47(11): 1126–1138.
He C, Yang X M, Wang Z J, et al. Sci Sin Tech (in Chinese), 2017, 47: 1126–1138.

[19] MATSUZAWA S, MASE S. Method for producing a single crystal of ferrite: U.S. Patent 4, 339, 301[P]. 1982–7–13.

[20] IMAEDA M, MATSUZAWA S. Growth of yttrium iron garnet single crystal by solid–solid reaction[C]. 1st Japan Int. SAMPE Symp, 1989: 419–424.

[21] 江民红, 刘心宇, 邓满姣. 铌酸钾钠织构陶瓷与铌酸钾钠单晶的制备方法[P]. CN Patent,101913868A. 2010–12–15.
JIANG M, LIU X, DENG M. CN Patent,101913868A. 2010–12–15.

[22] JIANG M, HAN S, ZHANG J, et al. Large-scale grain growth in the solid-state process: From “Abnormal” to “Normal” [J]. J Cryst Growth, 2018, 483: 258–264.

[23] JIANG M, RANDALL C A, GUO H, et al. Seed-free solid‐state growth of large lead-free piezoelectric single crystals:$(Na_{1/2}K_{1/2})NbO_3$[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(10): 2988–2996.

[24] 宋嘉庚, 江民红, 李林, 等. 无籽固相法生长的 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 基压电单晶预合成 工艺、结构与性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 9(9): 1271–1279.
SONG Jiageng, JIANG Minhong, LI Lin, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 9(9): 1271–1279.

[25] KIM H K, LEE S H, LEE S G, et al. Effect of various sintering aids on the piezoelectric and dielectric properties of $0.98(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$0.02Li_{0.04}(Sb_{0.06}Ta_{0.1})O_3$ ceramics[J]. Mater Res Bull, 2014, 58(4): 218–222.

[26] DI LORETO A, FRATTINI A, MACHADO R, et al. Influence of *A*-site magnesium doping on structural and electrical properties of $BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$ ceramics[J]. J Mater Sci-Mater El, 2018, 29(23): 19783–19790.

[27] LI Z, PENG W, ZHOU C, et al. Enhanced real-time high temperature piezoelectric responses and ferroelectric scaling behaviors of MgO-doped $0.7BiFeO_3$–$0.3\ BaTiO_3$ ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(12): 14439–14445.

[28] JIANG M, LI X, LIU J, et al. Structural and electrical properties of Cu-doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$–$MgTiO_3$ lead-free ceramics[J]. J Alloy Compd, 2009, 479(3): 18–21.

[29] 张世荣, 李红卫. 高品位氟碳铈矿焙烧分解过程的研究[J]. 材料研究与应用, 1997, 2(4): 113–116.
ZHANG S, LI H. Mater Res Appl (in Chinese), 1997, 2(4): 113–116.

[30] 丁士华, 张红霞, 陈涛. *A* 位掺杂 $Bi_2(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_7$ 陶瓷结构与介电性能[J]. 西华大学学报, 2008, 2(4): 83–85.
DING S, ZHANG H, CHEN T. J Xihua Univ (in Chinese), 2008, 2(4): 83–85.

[31] HURLE, DONALD T J, et al. Handbook of crystal growth[M]. Elsevier Science & Technology, 1993.

[32] 王大力. PNN–BS–PT 与 BT–CT–BH 三元压电陶瓷的相结构及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
WANG Dali. Phase structure and properties in ternary piezoceramics: PNN–BS–PT and BT–CT–BH. Harbin: Harbin institute of technology, 2014.

[33] QIN Y, ZHANG J, YAO W, et al. Domain configuration and thermal stability of $(K_{0.48}Na_{0.52})\ (Nb_{0.96}Sb_{0.04})\ O_3$–$Bi_{0.50}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.50}ZrO_3$ piezoceramics with high $d_{33}$ coefficient[J]. Acs Appl Mater Inter, 2016, 8(11): 7257–7265.