第 48 卷第 9 期
2020 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 9
September，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200074

降温速率对无籽固相法生长铌酸钾钠基单晶结构和性能的影响

李德东，江民红，李 林，许亚萍，姚小玉，李文迪，倪双阳，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了铌酸钾钠基压电单晶，研究了晶体生长降温阶段的冷却速率对该单晶的结构和性能的影响。结果表明：通过优化降温速率有利于单晶的生长，易生长尺寸更大的单晶体；当降温速率较低时，晶体表面更平坦，晶体质量较高；在研究范围内，降温速率的改变对单晶的晶体结构的影响较小；当降温速率为 2.0 ℃/min 时，所制备的铌酸钾钠基压电单晶表现出优异的压电性能，其正压电系数 d_{33} 达 510 pC/N，逆压电系数 d^*_{33} 达 1 425 pm/V，同时晶体还具有较低的介电损耗 tanδ=0.02，且 Curie 温度较高 T_C =416 ℃，和剩余极化强度 P_r=20 μC/cm^2。通过优化降温速率采用无籽固相法生长的铌酸钾钠基单晶是一种较有前景的压电铁电单晶材料，具有较大的潜在应用价值。

关键词：铌酸钾钠；压电单晶；无籽固相晶体生长；降温速率；压电性能
中图分类号：TB32　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1446–09
网络出版时间：2020–07–13



Effect of Cooling Rate on Structure and Properties of Potassium Sodium Niobate-based Single Crystals Prepared by Seed-free Solid-state Crystal Growth Method

LI Dedong, *JIANG Minhong*, *LI Lin*, *XU Yaping*, *YAO Xiaoyu*, *LI Wendi*, *NI Shuangyang*, *RAO Guanghui*
(Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: The potassium sodium niobate (KNN) single crystal was successfully prepared by the seed-free solid-state crystal growth method, and the effect of cooling rate on the structure and electricity properties of KNN single crystal was systematically studied. The results show that optimizing the cooling rate can promote the growth of single crystals, and it is easy to grow single crystals with larger sizes; when the cooling rate is lower, the crystal surface is flatter and the quality of the crystal is higher; The effect of the crystal structure of the single crystal is small; when the temperature reduction rate is 2.0 ℃/min, the prepared potassium-sodium niobate piezoelectric single crystal exhibits excellent piezoelectric properties, and its positive piezoelectric coefficient d_{33} reaches 510 pC/N, the inverse piezoelectric coefficient d^*_{33} is 1 425 pm/V, and the crystal also has a lower dielectric loss tanδ=0.02, a higher Curie temperature T_C=416 ℃, and a larger remanent polarization P_r=20 μC/cm^2. This shows that the potassium-sodium niobate-based single crystals grown by seed-free solid-state crystal growth method by optimizing the cooling rate is a promising piezoelectric ferroelectric single crystal material and has great potential application value.

Keywords: sodium potassium niobate; piezoelectric single crystal; seed-free solid-state method; cooling rate; piezoelectric properties

压电材料是一种具有机械能和电能之间的相互转换功能的重要电子信息类功能材料，具有广泛的用途，如广泛应用于各类传感器、制动器、结构和医疗监测设备、麦克风、蜂鸣器、谐振器和滤波器等。如今，在 5G 通讯等前沿科技领域也发挥着越来越重要的作用[1–2]。在众多的压电材料体系中，锆钛酸铅(PZT)以其较高的 Curie 温度和优异的压电性能而备受关注，目前已广泛应用于众多电子设备。然而，铅基压电材料中大量铅元素的存在，使其在制备、加工、使用和后处置等过程中容易引起环境、

收稿日期：2020–02–15。　修订日期：2020–03–15。
基金项目：国家自然科学基金(51562004，61571142)，广西自然科学杰出青年基金(2016GXNSFFA380007)，广西自然科学基金(2016GXNSFGA380001)，广西信息材料重点实验室(桂林电子科技大学，项目编号：171004-Z)和广西八桂学者基金。
第一作者：李德东(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：江民红(1978—)，男，研究员。

Received date: 2020–02–15.　**Revised date:** 2020–03–15.
First author: LI Dedong (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 1658794343@qq.com
Correspondent author: JIANG Minhong (1978–), male, Professor.
E-mail: jmhsir@tom.com

健康等方面的问题。为了人类社会的可持续发展，各个国家开始逐渐禁止铅基材料的使用[3–4]。因此，对无铅压电材料的研究越来越重视。在众多的无铅压电材料中，具有较好的压电性能和较高的 Curie 温度等优点的铌酸钾钠($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, KNN)基无铅压电材料备受关注，已成为一种极具替代铅基压电材料前景的无铅压电材料[5–6]。而 Mn、Bi 和 B 等元素作为常见的掺杂剂，在 KNN 基压电陶瓷中广泛使用。BHARATHI 等[7]用 B_2O_3 作为掺杂剂制备了 KNN–B_2O_3 压电陶瓷，提高了 KNN 陶瓷的压电系数 d_{33}=116 pC/N 和剩余极化强度 P_r=23 μC/cm^2；李月明等[8]用 Mn 作为掺杂剂制备了 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$–$MnCO_3$ 压电陶瓷，其 d_{33}=338 pC/N、P_r=24.8 μC/cm^2 和介电损耗为 2.3%；江民红等[9]制备了 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$BiMnO_3$–$LiSbO_3$ 压电陶瓷，其 d_{33}=230 pC/N 和 Curie 温度 T_C=370 ℃。

2004 年，Saito 等[10]制备了 KNN 基织构陶瓷，发现其压电常数高达 416 pC/N，从而引发了人们对 KNN 体系的研究热情。织构陶瓷材料具有一定的方向性，所以在性能方面比对应的普通陶瓷更有优势[11–12]。这是因为多晶陶瓷的晶粒取向是随机的，其压电响应为各个可能方向上的平均值。而利用单晶或织构陶瓷的各向异性，可以选择性能最优的晶向，从而可以发挥它们最佳的压电性能[13–14]。在众多可以用来制备 KNN 基单晶的方法中，无籽固相晶体生长法以其低能耗、低成本、工艺简单和能有效抑制元素挥发等优点而备受关注[15–16]。目前，利用无籽固相晶体生长法已经制备出体积较大、性能优异的 KNN 单晶[15-20]。但该方法在制备 KNN 晶体过程中仍然存在许多问题，需要不断地优化晶体生长工艺等，从而改善晶体尺寸和质量。研究表明：在制备晶体的过程中，降温速率是影响晶体生长和晶体质量的一个重要因素，对晶体的生长尺寸、形貌和质量等有重要影响[21–23]。此外，由于无籽固相法生长 KNN 基晶体时，在高温下体系中存在较多的液相，这有助于晶体的生长，因此降温速率对 KNN 晶体的生长也会产生较重要的影响[18]。

采用无籽固相法制备 Mn、Bi 和 B 元素共掺的 KNN 基压电单晶，研究了在晶体生长降温阶段的冷却速率对晶体生长、结构和性能的影响，为进一步优化晶体生长工艺、制备高质量大尺寸的 KNN 基单晶提供实验依据。

1　实验

1.1　样品制备

通过改变降温速率采用无籽固相晶体生长法制备了 99.7($99.6K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$0.4MnBiO_3$)–$0.3B_2O_3$ 无铅压电单晶，设置的降温速率分别为：0.5、1.0、2.0 和 4.0 ℃/min；所使用的原料为：Na_2CO_3(99.8%), K_2CO_3(99%), MnO_2(85%), Nb_2O_5 (99.5%), Bi_2O_3(99%)和 B_2O_3(98%)。这些药品需置于 120 ℃的烘箱中干燥 6 h，在用于配料。配料完成后，在装有无水乙醇的球磨罐中球磨 24 h，将制备的粉料在 750 ℃条件下预烧 6 h，再在球磨罐中球磨 24 h。将二次球磨后的粉料烘干、筛粉，在 100 MPa 的单向压力下压成直径为 25 mm、厚为 2~3 mm 的圆片状坯体，再置于箱式炉中在 1 110 ℃下保温 21 h 后冷却，在冷却过程中控制降温速率制得样品。从制备的样品基体中取出晶体样品，沿晶体的裸露面将单晶打磨成 0.6~0.7 mm 厚的矩形薄片。将打磨好的薄片上下两面进行披银，并在 600 ℃保温 20 min 进行烧银，然后将晶体样品放在 100 ℃的硅油浴中进行极化处理，极化电压为 30 kV/cm，保持 30 min。

1.2　样品表征

用 450 FEG Quanta 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析单晶和陶瓷区表面的形貌，用 X–Max20 型能谱仪(EDS)分析单晶样品成分。用 D8–Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构和物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 35 mA。使用 ZJ–3AN 型准静态压电常数测试仪测试样品的压电常数(d_{33})。用 TF ANALYZER 2000HS 型铁电综合测试系统测试室温下单晶样品的电滞回线和应力–应变曲线。用 HP4278A 型阻抗分析仪测试样品在 20-500 ℃范围内的介电温谱和室温下的谐振频率 f_r 及反谐振频率 f_a，并根此计算得晶体的厚度方向机电耦合系数 k_t 以及机械品质因数 Q_m 等。

2　结果与讨论

图 1 为不同降温速率下的 KNN 单晶样品实物图。从图 1 可以看出，单晶几乎都是从边缘开始逐渐往圆片中部生长[18]。当降温速率较小时(0.5 ℃/min)，单晶数量较多，但尺寸也都较小，这可能由于降温较慢时，能为晶粒生长提供更多能量，形核较多且都有时间长大，因此每个单晶的尺寸则较小。当降温速率逐渐增加到 1.0 和 2.0 ℃/min 时，单晶尺寸逐渐增大。这是因为，当降温速率升高后，

小于临界尺寸的晶粒来不及长大，在液相的辅助下，大于临界尺寸的晶体生长可以通过吞噬周边的小晶粒而生长得更大。当降温速率进一步增加到 4.0 ℃/min 后，由于单晶中的热应力来不及完全平缓释放，从而使晶体开裂且变形更加严重。因此，在本实验中降温速率为 2.0 ℃/min 时，更利于 KNN 基晶体的生长。

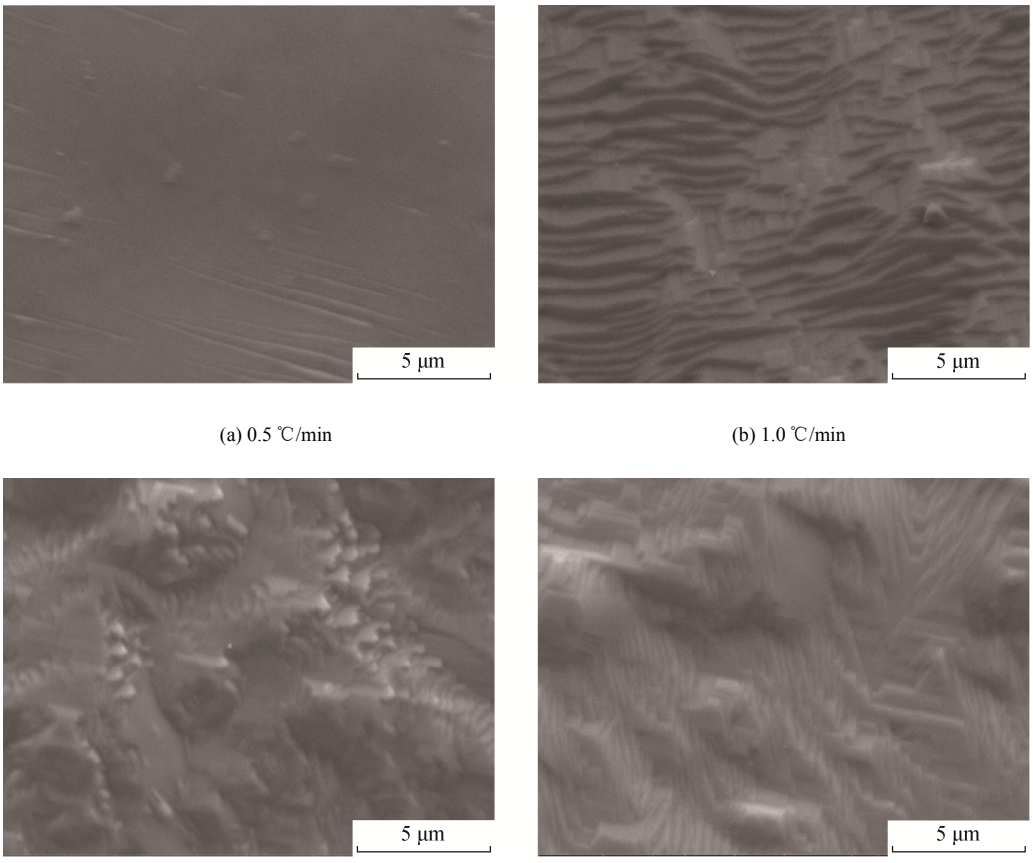
图 2 为不同降温速率下生长的 KNN 基单晶的表面形貌扫描电子显微镜照片。从图 2a 可以看出，当降温速率较小时，单晶表面形貌较为平坦，晶体



Cooling rates from left to right were 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 ℃/min, respectively.

图 1 不同降温速率的样品实物图

Figure 1 physical sample with different cooling rates



(a) 0.5 ℃/min (b) 1.0 ℃/min

(c) 2.0 ℃/min (d) 4.0 ℃/min

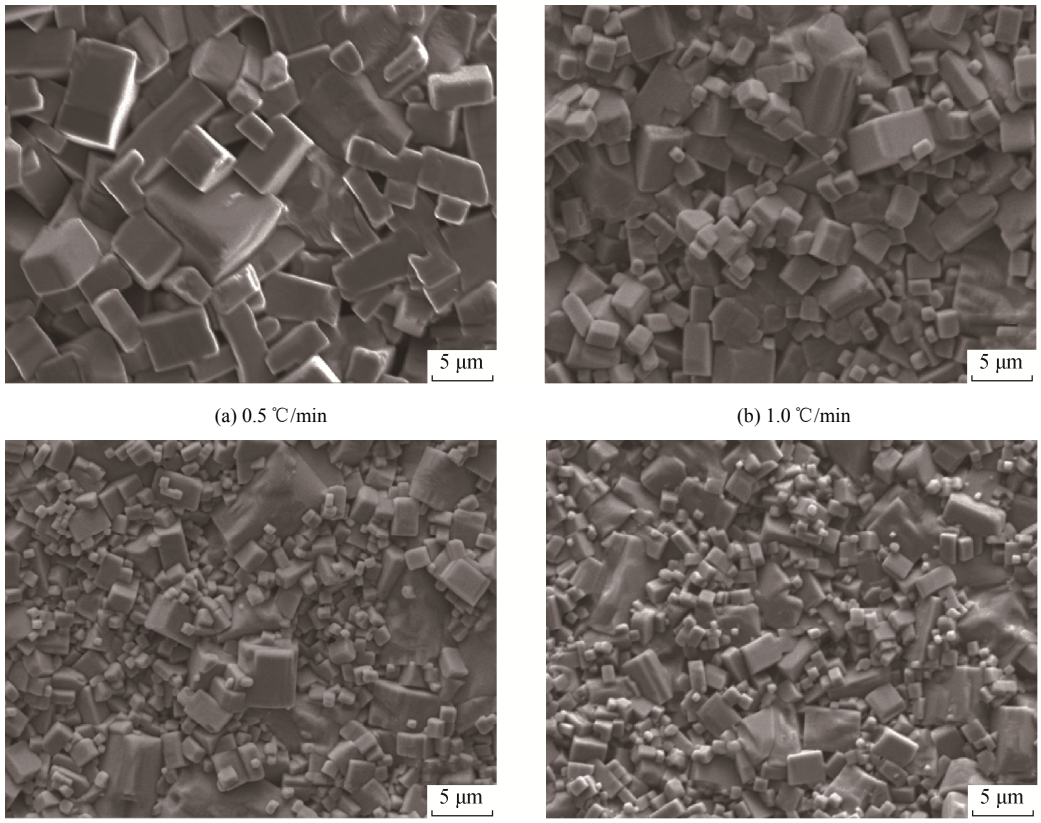
图 2 不同降温速率下的 KNN 基单晶的自然表面形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of KNN-based single crystals with different cooling rates

生长时裸露面上生长台阶不明显，说明晶体生长较充分使物质扩散更为充分、均匀。当降温速率逐渐增大时，裸露面上生长台阶开始显露出来，更清楚地表现为层状生长模式，这可能是因为冷却速率较大时样品表面的物质无法均匀输运分布，因而留下较大的生长台阶。当降温速率进一步加快，晶体生长过程中更加来不及吞噬表面残留的物质，而表现出山丘状形貌，如图 2c 和图 2d 所示，但晶体表面仍然隐约可见层状生长台阶。另外，由图 2 可见，所有晶体的表面都具有十分致密的组织结构，这有利于提高晶体的压电等性能。

为了比较单晶区与陶瓷基体之间微结构的差别，图 3 为不同降温速率下的样品中陶瓷区的自然表面形貌 SEM 照片。由图 3 可以看出，所有样品中陶瓷区的晶粒均呈方形，各个晶粒的尺寸差别较大，但大小晶粒都均匀交错分布；随着冷却速度的增加，陶瓷区的陶瓷晶粒尺寸逐渐减小，这是因为当降温速率越快时，小于临界尺寸的小晶粒越是来不及长

大。然而，陶瓷区内晶粒的细化却有利于单晶区晶体的生长，因为细小的晶粒更容易被大晶粒吞噬，从而使大晶粒更大。这与前面的分析一致。另外，在 $BiFeO_3$–$PbTiO_3$ 体系陶瓷中，当通过改变冷却介质来改变降温速率时发现，陶瓷的晶粒尺寸也有相应的变化趋势[24]。



(a) 0.5 ℃/min　(b) 1.0 ℃/min

(c) 2.0 ℃/min　(d) 4.0 ℃/min

图 3　不同降温速率下的 KNN 基陶瓷的自然表面形貌 SEM 照片

Fig. 3　SEM images of KNN based ceramics with different cooling rates

表 1　不同降温速率下的单晶样品中元素含量

Table 1　Element contents of single crystal samples at different cooling rates

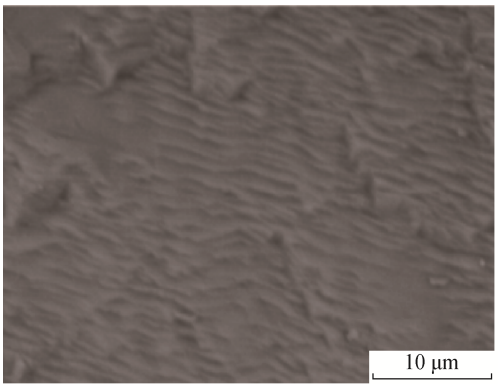
Cooling rates	*x*/%					
	K	Na	Nb	O	Mn	Bi
0.5 ℃/min	7.77	11.17	19.17	61.80	0.06	0.03
1.0 ℃/min	8.71	10.53	20.13	60.57	0.05	0.01
2.0 ℃/min	9.22	10.40	20.55	59.76	0.01	0.06
4.0 ℃/min	9.57	10.14	21.55	58.67	0.06	0.01
Theoretical content	9.94	9.94	19.88	60.08	0.08	0.08

x—Mole fraction.

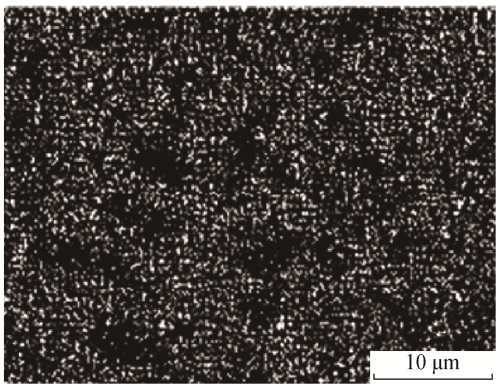
为探究不同降温速率对 KNN 单晶成分的影响，选取了不同降温速率下的样品，对其晶体部分进行 EDS 面扫，样品的理论组成和不同降温速率下样品的元素含量如表 1 所示。由表 1 可见，随着冷却速度的增加，晶体中 K 和 Nb 元素含量明显增加，而 Na 和 O 元素含量则有所降低。这是因为冷却速率对最易挥发性的 K 元素影响最大，冷却速率较快时 K 元素来不及挥发，挥发量减小从而含量明显增多，但冷却速率过快晶体吸氧不充分从而使 O 元素含量明显降低。但由表 1 也可见，忽略 Mn 和 Bi 的微量成分，所有样品中 *A* 位(K+Na)、*B* 位(Nb)和 O 元素的原子比仍均接近 1:1:3，与配料时的元素含量接近，这有利于晶体保持稳定的钙钛矿结构。

为了研究各元素在晶体区的分布，图 4 为当降温速率为 2.0 ℃/min 时单晶样品的 EDS 面扫图谱，从 4 图中均匀分布的小点可以看出，单晶部分各元素均匀分布，表明所制备的 KNN 基晶体的主要元素成分与配方接近，且均匀分布。

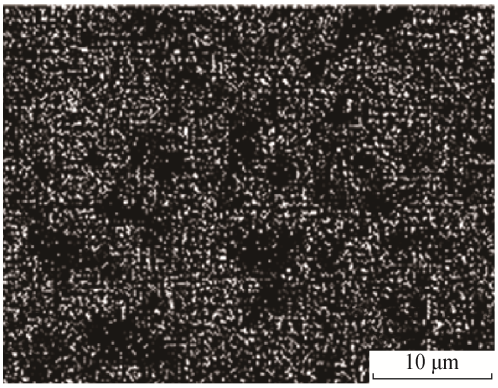
为分析降温速率对 KNN 基单晶样品的晶体结构的影响，对单晶粉末进行了 XRD 分析，结果如图 5 所示。由图 5 可知，不同降温速率下获得的 KNN 基单晶粉末皆具有单一的钙钛矿结构，在 X 射线衍射的测试范围内没有第二相存在，说明降温速率的改变对单晶的晶体结构的影响不明显。



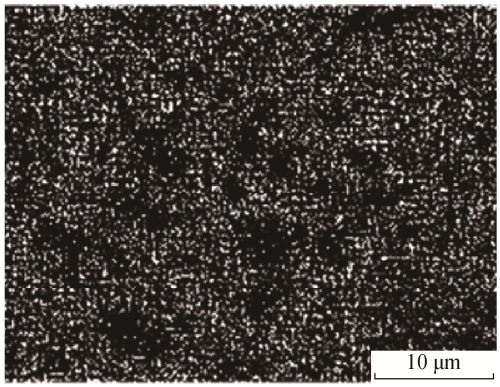
(a) SEM photograph



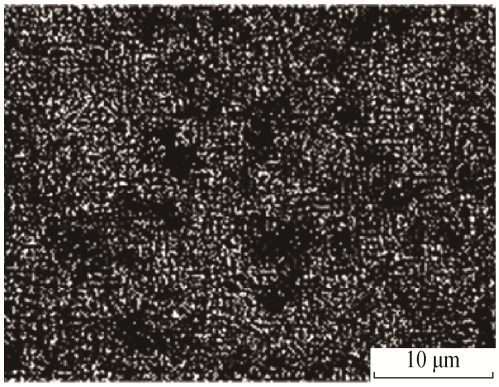
(b) EDS spectrum of K in Fig. 4(a)



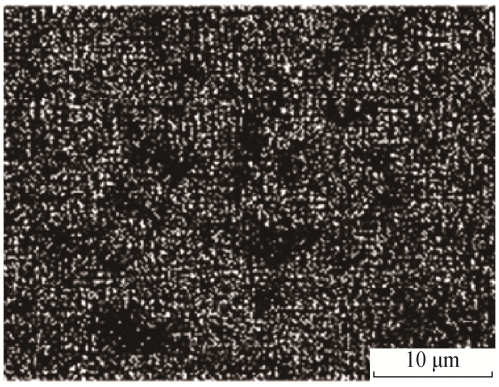
(c) EDS spectrum of Na in Fig. 4(a)



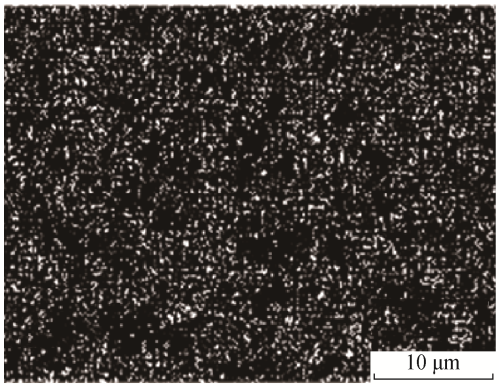
(d) EDS spectrum of Nb in Fig. 4(a)



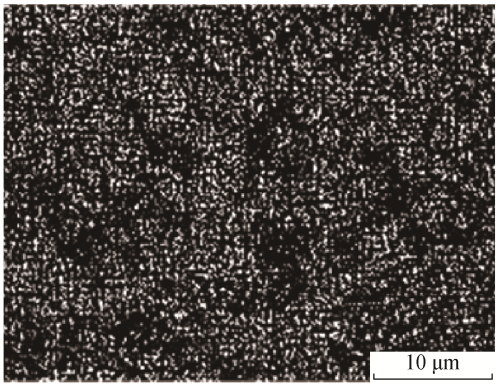
(e) EDS spectrum of O in Fig. 4(a)



(f) EDS spectrum of Bi in Fig. 4(a)



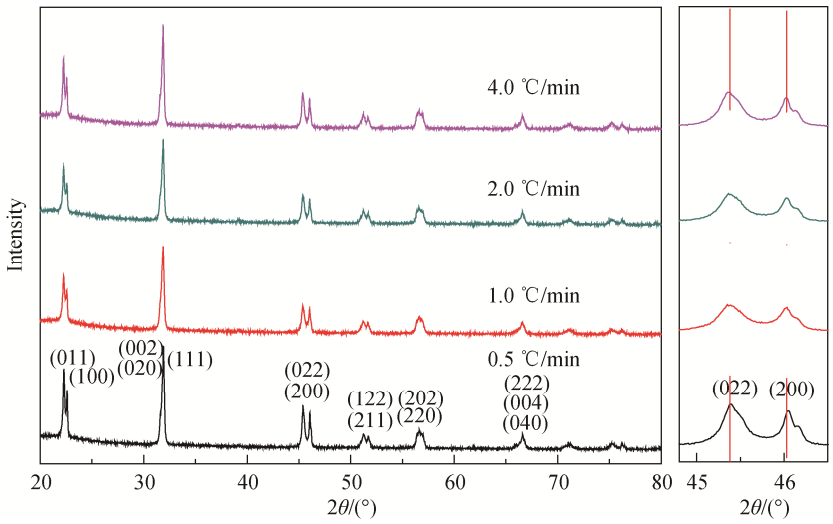
(g) EDS spectrum of Mn in Fig. 4(a)



(h) EDS spectrum of B in Fig. 4(a)

图 4 降温速率为 2.0 ℃/min 时生长的单晶样品的 EDS 面扫图谱

Fig. 4 EDS surface scanning of single crystal samples grown at a cooling rate of 2.0 ℃/min



(a) 2θ=20°–80°　　(b) 2θ=45°–46°

图 5　不同降温速率下 KNN 基单晶粉末的 XRD 谱

Fig. 5　XRD patterns of KNN-based single crystal powders at different cooling rates

图 5b 为单晶粉末样品在衍射角为 45°–46°间的局部衍射谱。由图 5 可以看出，不同降温速率样品的 45°衍射峰没有明显的变化。对于 KNN 粉末 XRD 谱，在衍射角位于 45.5° 左右时，当(022)晶面的衍射强度约等于(200)晶面衍射强度的 2 倍时，KNN 为正交相钙钛矿结构；当(200)晶面的衍射强度约等于(022)晶面衍射强度的 2 倍时，KNN 为四方相钙钛矿结构[25–26]。由图 5b 可知，由于不同降温速率下的 KNN 基晶体样品的(022)和(200)晶面的衍射强度比例接近为 1:1，因此制备的 KNN 晶体样品具有正交相与四方相共存结构，冷却速率对 KNN 单晶的晶体结构没有明显的影响。

图 6 为不同降温速率与 KNN 基单晶的压电常数 d_{33} 和介电损耗的关系。由图 6 可以看出，单晶的压电常数随降温速率的增加呈先增加后减小的趋势，当降温速率为 2.0 ℃/min 时，单晶具有最大的 d_{33} 值，为 510 pC/N。这是因为，当降温速率较慢时，K 元素挥发严重，从而在内部留下较多的空位等缺陷，导致单晶的压电性能相对较低。当降温速率适当增加时，K 元素挥发明显被抑制 *A* 位空位等缺陷明显减少，A、B 和 O 位的原子比最接近 1:1:3，接近理想的钙钛矿结构配位，晶体完整、质量较高，故当降温速率为 2.0 ℃/min 时晶体具有较好的压电性能。但是，当降温速率过大时，会产生较多的氧空位，同时晶粒内部会产生较大热应力，导致晶体中产生了裂纹等缺陷，从而严重恶化了晶体的压电性能。另外，由图 6 可见，晶体的介电损耗(tanδ)随降温速率的增加先增加后趋于稳定，当降温速率为 0.5 ℃/min 时，介电损耗最小，为 0.01，后逐渐稳定在 0.02。晶体的介电损耗增加的原因主要在于，较快的降温速率使晶体中残留了较多氧空位以及较大的热应力[27–28]。

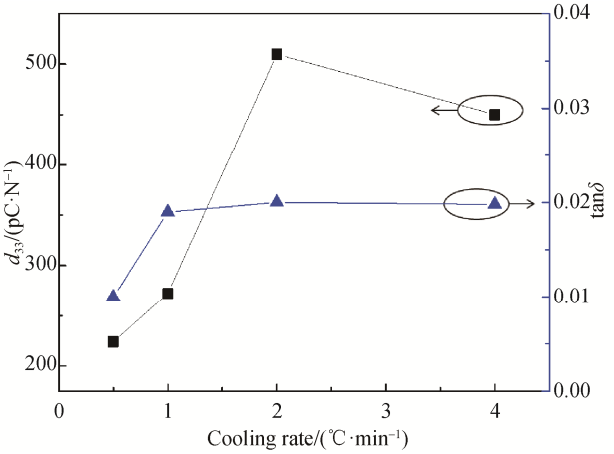


图 6　不同降温速率下 KNN 基单晶的压电性能和介电损耗

Fig. 6　Piezoelectric properties and dielectric losses of KNN-based single crystals at different cooling rates

图 7 为 KNN 基单晶的厚度方向伸缩机电耦合系数 k_t 和机械品质因数 Q_m 与降温速率关系曲线。由图 7 可以看出，单晶的厚度伸缩机电耦合系数随降温速率的增加呈先增加后减小的趋势，当降温速率为 2.0 ℃/min 时，单晶具有最大的 k_t 值，为 0.40。同时，单晶的品质因数随降温速率的增加也呈先增加后减小的趋势，当降温速率为 1.0 ℃/min 时，单晶具有最大的 Q_m 值，为 60。k_t 的计算公式[29]为：

$$k_t^2 = \frac{\pi}{2}\cdot\frac{f_f}{f_a}\tan\left(\frac{\pi}{2}\cdot\frac{f_a - f_f}{f_a}\right) \quad (1)$$

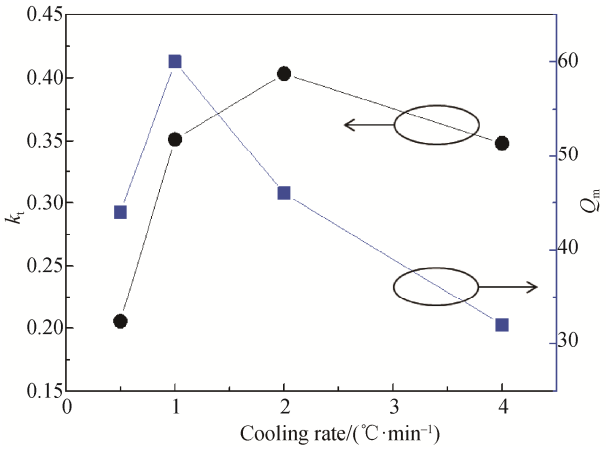
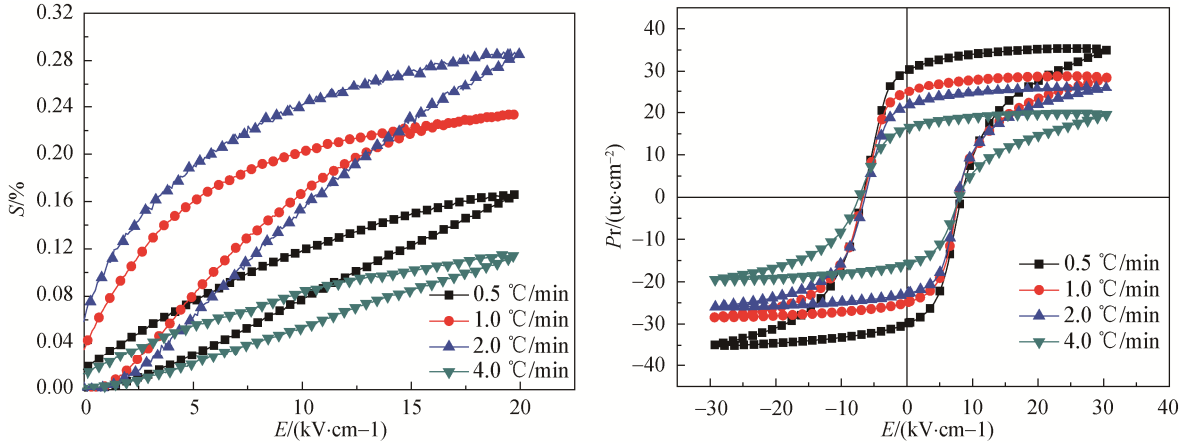


图 7 不同降温速率下 KNN 基单晶的 k_t 和 Q_m

Fig. 7 Thickness electromechanical coupling factor k_t and the quality factor Q_m of KNN-based single crystals at different cooling rates

式中：f_r 为谐振频率；f_a 为反谐振频率。说明选择合适的降温速率可以获得较高的机电耦合系数 k_t 和机械品质因数 Q_m，这可能与相应的晶体质量的改善有关，同时也与此时晶体获得较高的压电性能相一致。

图 8 为 KNN 基单晶在 0.1 Hz 下的电场–应变曲线和在 10 Hz 下的电滞回线。由图 8a 可知，随着降温速率的增加，在相同的外电场作用下 KNN 基单晶的应变先增加后减小，在 20 kV/cm 电场下当冷却速率为 2.0 ℃/min 时的晶体样品获得最高的应变量 S_{max}，为 0.285%。这个规律与前述晶体的压电常数随冷却速率的变化规律相吻合。由于逆压电系数：$d^*_{33}=S_{max}/E_{max}$[30]。因此在 20 kV/cm 电场下，当冷却速度为 2.0 ℃/min 时的晶体的逆压电系数 d^*_{33} 为 1 425 pm/V。从图 8b 可以看出，所有单晶样品都呈现矩形且饱和的电滞回线，且矫顽电场 E_r 较低，约为 8 kV/cm。此外，晶体的剩余极化强度 P_r 随着降温速率的增加而逐渐减小，最大值在 0.5 ℃/min 处取得，P_r 最大值为 30.2 μC/cm^2。这表明所制备的 KNN 单晶具有优异的铁电性能。随降温速率的增加晶体的剩余极化强度和饱和极化强度的降低，可能与晶体中的缺陷增多以及热应力增大有关[27]。

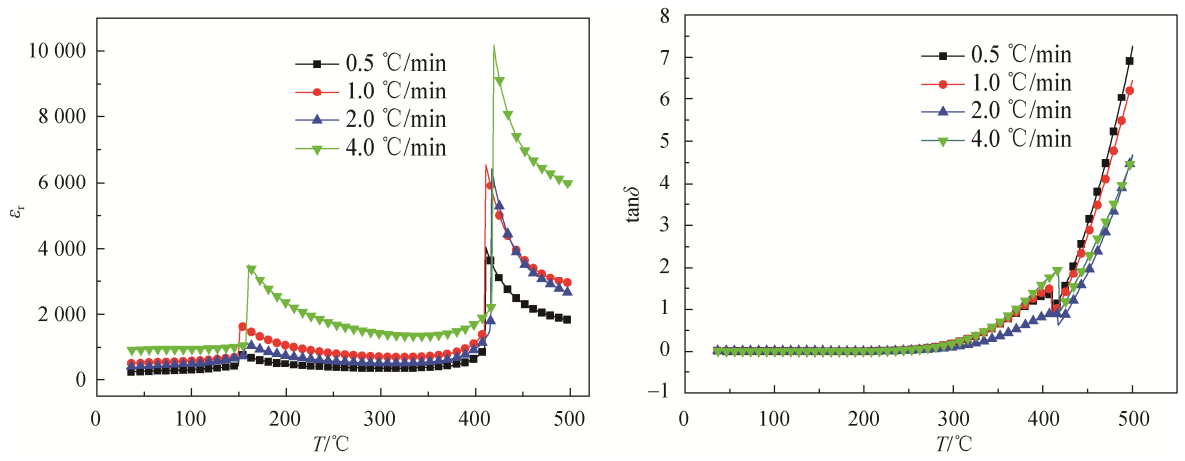


(a) Unipolar strain curve (b) *P*–*E* hysteresis loop

图 8 不同降温速率下 KNN 基单晶的电场–应变曲线和电滞回线

Fig. 8 Unipolar strain curve and *P*–*E* hysteresis loop of KNN–based single crystal at different cooling rates

图 9 为 KNN 单晶在 10 kHz 下的介电温谱和介电损耗温谱。由图 9a 可见，不同降温速率下的 KNN 单晶样品均呈现典型的 KNN 体系的介电常数(ε_r)–温度(T)关系，从室温到 500 ℃范围内所有样品都存在两个异常转变点，分别对应于正交相到四方相的转变温度(T_{O-T})和四方相到立方相的 Curie 温度(T_C)[31–32]。随着降温速率的增加，晶体样品的 2 个相转变温度略有升高，T_{O-T} 在降温速率为 0.5 ℃/min 时为 148 ℃，当在降温速率为 4.0 ℃/min 时则升高到 158 ℃，T_C 则相应地从 408 ℃升高到 416 ℃。晶体的 Curie 温度向高温移动有利于拓展单晶的高温应用范围，保持晶体在高温下的压电铁电性能温度稳定性。这两个相转变温度的微弱变化与晶体结构有关，由于改变降温速率对晶体的物相组成影响较小，所以对两个相转变温度的影响也相对较小。由于降温速率的适当增加有利于晶体中 A、B 和 O 位的原子比最接近 1:1:3，趋于理想的钙钛矿结构配位，故晶体的 T_{O-T} 和 T_C 均有所升高。文献[33–34]报道，纯 KNN 材料的 T_{O-T} 和 T_C 分别为 200 和 420 ℃左右。由图 9b 可见，在低温(25–250 ℃)下，各样品的介电损耗变化不明显，冷却速率对样品的介电损耗影响也不大；在 300 ℃以上特别是 T_C 以上，各样品的介电损耗迅速升高，这主要是与相变及高温热激发有关。



(a) ε_r–T　　(b) tanδ–T

图 9　在不同降温速率下 KNN 基单晶的介电温谱和介电损耗温谱

Fig. 9　Temperature dependence of the dielectric permittivity and dielectric loss of KNN-based single crystal at different cooling rates

3　结论

1) 降温速率的变化对晶体生长、微结构和电性能具有一定的影响，通过优化降温速率可以促进晶体生长，增大单晶尺寸，当降温速率为 2.0 ℃/min 时，可获得尺寸较大的 KNN 基晶体；当降温速率较小时，单晶数量较多，但尺寸也都较小；当降温速率逐渐增加到 1.0 和 2.0 ℃/min 时，单晶尺寸逐渐增大；但当降温速率进一步增加到 4.0 ℃/min 后，晶体开裂且变形更加严重。但改变降温速率对单晶的晶体结构和物相组成没有明显的影响。

2) 当降温速率较小时，单晶表面形貌较为平坦，晶体生长时裸露面上生长台阶不明显；当降温速率逐渐增大时，裸露面上生长台阶开始显露出来，表现为层状生长模式；当降温速率进一步加快，晶体表面表现出山丘状形貌，但晶体表面仍然隐约可见层状生长台阶。所有晶体的表面都具有十分致密的组织结构。所有样品中陶瓷区的晶粒均呈方形，各个晶粒的尺寸差别较大，但大小晶粒都均匀交错分布；随着降温速率的增加，陶瓷区的晶粒尺寸逐渐细化。

3) 随着降温速率的增加，晶体的压电性能先增加后减小，在 2.0 ℃/min 时取得最大值：d_{33}=510 pC/N，d_{33}=1 425 pm/V；当降温速率为 2.0 ℃/min 时，单晶具有最大的 k_t 值，为 0.40。当降温速率为 1.0 ℃/min 时，单晶具有最大的 Q_m 值，为 60。而晶体的介电损耗逐渐增加，后稳定在 0.02 左右。所有单晶样品都呈现矩形且饱和的电滞回线，且矫顽电场 E_r 较低，约为 8 kV/cm。此外，晶体的剩余极化强度 P_r 随着降温速率的增加而逐渐减小，最大值在 0.5 ℃/min 处取得，P_r 最大值为 30.2 μC/cm^2。

4) 随着降温速率的增加，晶体样品的两个相转变温度略有升高，当降温速率为 0.5 ℃/min 时 T_{O-T}=148 ℃，当在降温速率为 4.0 ℃/min 时则升高到 158 ℃，T_C 则相应地从 408 ℃升高到 416 ℃。

参考文献:

[1] KORUZA J, BELL A J, FRÖMLING T, et al. Requirements for the transfer of lead-free piezoceramics into application[J]. J Materiomics, 2018, 4(1): 13–26.

[2] SHROUT T R, ZhANG S J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?[J]. J Electroceramics, 2007, 19(1): 113–126.

[3] WU J, XIAO D, ZHU J. Potassium-sodium niobate lead-free piezoelectric materials: past, present, and future of phase boundaries[J]. Chem Rev, 2015, 115(7): 2559–2595.

[4] RÖDEL J, J O W, SEIFERT KT, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2009, 92(6): 1153–1177.

[5] LI J F, WANG K, ZHU F Y, et al. (K, Na)NbO_3-based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(12): 3677–3696.

[6] HOLLENSTEIN E, DAMJANOVIC D, SETTER N. Temperature stability of the piezoelectric properties of Li-modified KNN ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(13–15): 4093–4097.

[7] BHARATHI P, VARMA K. Effect of the addition of B_2O_3 on the density, microstructure, dielectric, piezoelectric and ferroelectric properties of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics[J]. J Electr Mater, 2014, 43(2): 493–505.

[8] 李月明, 洪璐, 沈宗洋, 等. 锰掺杂量对 $0.96K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$–$0.04Bi_{0.5}Na_{0.5}ZrO_3$ 无铅压电陶瓷性能的影响[J]. 机械工程材料, 2018, 42(4): 17–12.
LI Yueming, HONG Lu, SHEN Zongyang, et al. Mater Mech Eng(in Chinese), 2018, 42(4): 17–12.

[9] 江民红, 刘心宇, 陈国华, 等. $LiSbO_3$ 含量对 $BiMnO_3$ 掺杂 $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 陶瓷的结构与压电性能的影响研究[J]. 无机材料学

报, 2013, 28(3): 321–325.
JIANG Minhong, LIU Xinyu, CHEN Guohua, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2013, 28(3): 321–325

[10] SAITO Y, TAKAO H, TANI T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84.

[11] CHANG Y, POTERALA S F, YANG Z, et al. ⟨001⟩ textured $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$ piezoelectric ceramics with high electromechanical coupling over a broad temperature range[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(23): 232905.

[12] CHANG Y, POTERALA S, YANG Z, et al. Enhanced electromechanical properties and temperature stability of textured $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-based piezoelectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(8): 2494–2498.

[13] LI P, CHEN X, WANG F, et al. Microscopic insight into electric fatigue resistance and thermally stable piezoelectric properties of (K, Na)NbO_3-based ceramics[J]. ACS Appl Mater Interf, 2018, 10(34): 28772–28779.

[14] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. J Appl Phys, 1997, 82(4): 1804–1811.

[15] JIANG M, ZHANG J, RAO G, et al. Ultrahigh piezoelectric coefficient of a lead-free $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based single crystal fabricated by a simple seed-free solid-state growth method[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(47): 14845–14854.

[16] 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.

[17] SONG J, HAO C, YAN Y, et al. Enhanced piezoelectric property and microstructure of large $CaZrO_3$–doped $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$–based single crystal with 20 mm over[J]. Maters Lett, 2017, 204: 19–22.

[18] 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.

[19] ZHANG J, JIANG M, CHENG G, et al. Microstructure, piezoelectric, ferroelectric and dielectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ single crystals prepared by seed-free solid-state crystal growth[J]. Ferroelectrics, 2016, 502(1): 210–220.

[20] HAO C, GU Z, CHENG G, et al. Composition design and electrical property of a pure $K_xNa_{1-x}NbO_3$ single crystal fabricated by the seed-free solid-state crystal growth[J]. J Mater Sci: Mater Electr, 2017, 28(24): 18357–18365.

[21] 周存, 孙菲. 水溶液中磷酸二氢钾结晶影响因素的研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(9): 193–195.
ZHOU Cun, SUN Fei. New Chem Mater(in Chinese), 2017, 45(9): 193–195.

[22] 刘志辉, 罗玉峰, 龚洪勇, 等. 降温速率对升级冶金硅定向凝固生长多晶硅少子寿命的影响[J]. 人工晶体学报, 2017, (1): 13–17.
LIU Zhihui, LUO Yufeng, GONG Hongyong, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2017, (1): 13–17.

[23] 万旭升, 赖远明. 降温速率对硫酸钠溶液晶体析出影响的试验研究[J]. 冰川冻土, 2016, 38(2): 431–437.
WAN Xusheng, LAI Yuanming. J Glaciol Geocr(in Chinese), 2016, 38(2): 431–437.

[24] SHEN S, CHEN J, JIAN J, et al. The effect of cooling rate on structural and electrical properties of multiferroic BLF–PT ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(12): 5497–5502.

[25] 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.

[26] PENG X, ZHANG B, ZHU L, et al. Multi-phase structure and electrical properties of $Bi_{0.5}Li_{0.5}ZrO_3$ doping $K_{0.48}Na_{0.56}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. J Adv Ceram, 2018, 7(1): 79–87.

[27] LIU H, WANG, L, ZHANG, F, et al. The effect of the annealing atmosphere on the properties of $Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ferroelectric thin films[J]. Ceram Inter, 2019, 45(15): 18320–18326.

[28] SHALINI K, GIRIDHARAN N V. Observation of room temperature ferromagnetism and magneto-electric coupling in dual transition element substituted ferroelectric potassium sodium niobate[J]. Ceram Inter, 2019, 45(15): 19002–19014.

[29] 何世蛟. 钽铌酸钾钠无铅压电单晶的生长及机电性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
HE Shijiao. Study on growth and electromechanical properties of potassium sodium tantalate niobate(in Chinese, dissertation). Haerbin: Harbin Institute of Technology, 2012.

[30] HUAN Y, WANG X, WEI T, et al. Defect control for enhanced piezoelectric properties in SnO_2 and ZrO_2 co-modified KNN ceramics fired under reducing atmosphere[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(5): 2057–2065.

[31] LV X, WU J, ZHU J, et al. Enhanced temperature stability in the *R*–*T* phase boundary with dominating intrinsic contribution[J]. Phys Chem Chem Phys, 2018, 20(30): 20149–20159.

[32] TIAN H, HU C, MENG X, et al. Top-seeded solution growth and properties of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ crystals[J]. Cryst Growth Des, 2015, 15(3): 1180–1185.

[33] MATSUBARA M, KIKUTA K, HIRANO S. Piezoelectric properties of $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$–$K_{5.4}CuTa_{10}O_{29}$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2005, 97(11): 114105.

[34] IZZUDDIN I H J, JUMAL M H, ZAINUDDIN Z, et al. Piezoelectric enhancements in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based ceramics *via* structural evolutions[J]. Ceram Inter, 2019, 45(14): 17204–17209.