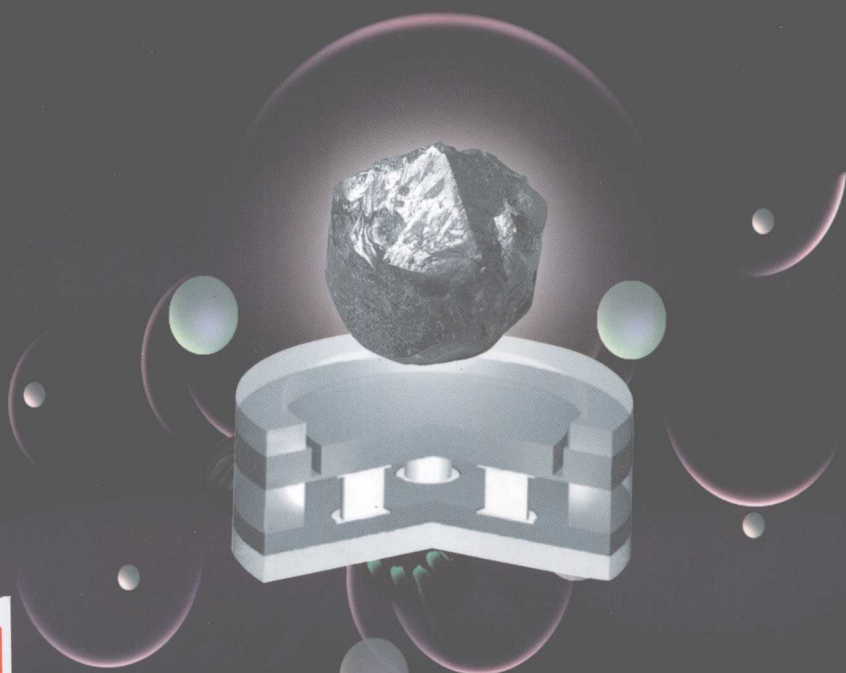


晶体材料

—— 生长、性能及应用

徐家跃 金 敏 著



化学工业出版社

新型弛豫铁电晶体

—— 生长、性能及应用

徐家跃 金 敏 著



化学工业出版社

· 北 京 ·

新型弛豫铁电晶体是 20 世纪 90 年代兴起的一类新型压电材料。本书以晶体材料为主线, 总结近年来弛豫单晶的研究进展, 重点介绍我国科学家在锆钛酸铅晶体、铌锌酸铅-钛酸铅晶体、铌镁酸铅-钛酸铅晶体、高居里温度弛豫单晶等方面的研究成果, 并展望了新型弛豫铁电晶体的发展和应用前景。

本书可供从事电子材料、晶体技术等领域研究机构、学校师生及相关企业学习参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型弛豫铁电晶体——生长、性能及应用/徐家跃,
金敏著. —北京: 化学工业出版社, 2007. 10
ISBN 978-7-122-01164-0

I. 新… II. ①徐…②金… III. 弛豫-铁电晶体-
研究 IV. TM22

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 145614 号

责任编辑: 李彦玲
责任校对: 战河红

装帧设计: 潘 峰

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
880mm×1230mm 1/32 印张 8 字数 241 千字 2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

前言

新型弛豫铁电晶体是指以铌锌酸铅-钛酸铅和铌镁酸铅-钛酸铅为代表的一类复合钙钛矿结构固溶体晶体。对其的研究由来已久，但新型弛豫铁电单晶的兴起，却是因为它们在准同型相界附近具有非常优异的压电性能。比如，其压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_{33} 分别由传统 PZT 陶瓷的 700pC/N 和 70% 提高到 2000pC/N 和 90% 以上，其场致应变高达 1.7%。这意味着新型弛豫铁电单晶在水声探测、超声成像、无损探伤以及超灵敏传感器和驱动器等领域将有重要应用，因此被誉为铁电学领域 50 年来“一次激动人心的突破”。

凡事有一利必有一弊。弛豫铁电单晶的优异性能是与它的复杂结构分不开的。多组元成分、复杂的结构以及特殊的结晶习性使晶体生长极为困难。幸运的是，经过全世界科学家的共同努力，弛豫单晶生长研究已取得了可喜的突破。特别是坩埚下降法，已成为弛豫单晶最有效的生长技术。在这些研究工作中，国内外华人科学家发挥了重要作用。写作此书，一方面是想总结弛豫单晶这些年来的研究成果，为进一步推动其应用打下基础，另一方面也希望通过这本书，表达我对那些活跃在弛豫单晶研究领域的华人科学家的敬意，是他们的杰出贡献使弛豫单晶从实验室逐步走向了应用。

笔者自 1997 年起就参与新型弛豫铁电单晶 PZNT 的生长研究，在生长工艺方面做了一些创新性工作，包括两步法、底部籽晶法等。我的研究生金敏为本书写作查阅了大量文献，并撰写了部分章节，特别是在力学性能方面做了不少研究工作。撰写弛豫单晶这样一本著作，涉及的远不止晶体生长工作，有不少理论方面的知识我也是边学习边写作，因此一定会有不少不足之处，敬请读者批评指正。

中国科学院上海硅酸盐研究所范世骥研究员、罗豪甦研究员、殷庆瑞研究员、王评初研究员、许桂生研究员以及他们的课题组在新型弛豫铁电

单晶生长和应用方面做过很多出色的工作。特别是罗豪魁研究员，在PMNT下降法生长及其应用领域做出了持续创新性工作，得到国内外同行的高度评价。本书中吸收了他们的不少研究成果，在此表示真挚谢忱！近年来，笔者开展新型弛豫铁电单晶研究，受到过中国科学院重大项目、上海市自然科学基金重点项目、知识创新工程前沿以及国家自然科学基金等资助，一并致谢！

徐家跃

2007年8月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 压电材料	1
1.2 新型弛豫铁电晶体	5
参考文献	9
第 2 章 介电弛豫及新型弛豫铁电晶体	12
2.1 基本概念	12
2.1.1 铁电体	12
2.1.2 弛豫铁电体	15
2.2 介电弛豫的物理模型	17
2.2.1 德拜弛豫模型	17
2.2.2 成分起伏理论	18
2.2.3 玻璃态极化理论	20
2.2.4 超顺电理论	21
2.2.5 微畴-宏畴转变模型	22
2.2.6 有序-无序模型	23
2.2.7 其它模型	25
2.3 钙钛矿结构弛豫铁电体	27
2.4 弛豫铁电体高压电活性的本质	30
参考文献	33
第 3 章 PZT 固溶体单晶	36
3.1 PbZrO_3 - PbTiO_3 固溶体	36
3.2 PZT 单晶生长	43
3.2.1 助熔剂法生长	44
3.2.2 水热法生长	48
3.2.3 坩埚下降法生长	51

3.3 PZT 单晶性能	53
参考文献	56
第4章 铌钽酸铅-钛酸铅晶体	59
4.1 PZNT 及其高温溶液的析晶行为	59
4.2 晶体生长与缺陷	62
4.2.1 助熔剂法生长及其改进	62
4.2.2 顶部籽晶法	65
4.2.3 厚膜生长技术	68
4.2.4 晶体生长机理与形貌学	71
4.2.5 生长缺陷	74
4.3 物理性能及组分优化	76
4.3.1 晶体结构	76
4.3.2 热性能	79
4.3.3 压电性能	83
4.3.4 铁电性能	88
4.3.5 力学性能	93
4.3.6 压电性能的温度特性	96
4.3.7 性能与组分的依赖关系	97
4.4 下降法生长及其技术创新	100
4.4.1 助熔剂-坩埚下降法	101
4.4.2 通气诱导成核技术	105
4.4.3 两步生长工艺	108
4.4.4 区熔凝固技术	111
4.4.5 底部籽晶溶液生长技术	115
参考文献	119
第5章 铌镁酸铅-钛酸铅晶体	125
5.1 晶体生长	125
5.1.1 相图	125
5.1.2 助熔剂法	127
5.1.3 坩埚下降法	133
5.1.4 固相生长法	139

5.1.5 区熔法	144
5.2 电性能	146
5.2.1 介电性能	146
5.2.2 压电性能	149
5.2.3 铁电性能	155
5.2.4 热释电性能	165
5.3 光学性能	169
5.3.1 一般光学性质	169
5.3.2 电光性质	172
5.4 热学性能	175
5.4.1 比热	175
5.4.2 热应变和热膨胀	176
参考文献	177
第6章 高居里温度弛豫单晶	182
6.1 铌钽酸铅-钛酸铅晶体	182
6.1.1 助熔剂法生长及其性能	183
6.1.2 助熔剂坩埚下降法生长 PINT	186
6.1.3 PMINT 混晶生长	188
6.1.4 晶体结构及相图	195
6.2 铌镱酸铅-钛酸铅晶体	197
6.3 铌钪酸铅-钛酸铅晶体	201
6.4 $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 固溶体系	204
6.5 其它高 T_c 弛豫晶体	209
参考文献	211
第7章 新型弛豫铁电晶体的应用	216
7.1 医学超声成像和水声器件	216
7.1.1 医用超声成像概述	216
7.1.2 超声换能器用压电材料	217
7.1.3 医用超声换能器	218
7.1.4 水声换能器	224
7.2 驱动器	227

7.3 其它应用	233
7.3.1 加速度计	233
7.3.2 超声马达	234
7.3.3 热释电器件	237
参考文献	241

第 1 章

绪 论

1.1 压电材料

压电现象是居里兄弟 (Pierre Curie 和 Jacques Curie) 1880 年在 α 石英晶体上发现的。所谓压电效应, 是指当沿着压电材料的某些方向施加作用力使其发生形变后材料表面出现等量正负电荷的现象。压电效应是可逆的, 有正压电效应和逆压电效应之分。在压电材料上施加电场, 使其发生形变的现象, 就是逆压电效应。

除石英晶体外, 还有很多材料具有压电特性。具有压电效应的这些材料统称为压电材料。最常见的压电材料有压电晶体 (如石英、铌酸锂、钽酸锂)、压电陶瓷 (如 PZT), 还有很多有机压电材料 (如聚偏氟乙烯)。人体和动物骨头的压电性对骨骼生长和功能起到重要的调节作用^[1]。随着材料制备技术的发展, 压电薄膜也越来越受到重视。

早期压电晶体主要用于制作石英振荡器、加速度计等。声表面波 (Surface Acoustic Wave, SAW) 技术的产生, 大大扩展了压电晶体的应用领域。到 20 世纪 60 年代, SAW 滤波器、振荡器等元器件已广泛应用于军事和工业领域, 包括雷达、通信、电子对抗、遥测遥控等。SAW 器件的普及也带动了压电晶体的发展, 人工水晶、铌酸锂、钽酸锂等晶体的生长技术日益成熟, 新晶体材料不断涌现。90 年代发展起来的新型压电晶体四硼酸锂, 具有高机电耦合系数和零温度系数等优点, 迅速成为 SAW 基片家族的新成员, 现已实现了工业化应用^[2-4]。近年来, CDMA 技术的发展推动了硅酸镓镧系列压电晶体的研究。迄今为止, 已发现有 60 余种具有硅酸镓镧结构的压电晶体材料, 其中包括 LGS、SGG、SNGS 等^[5-7]。

第二次世界大战期间, 美国、日本和前苏联科学家几乎同时发现了

BaTiO₃ 陶瓷的强压电性, 但该材料的频率稳定性欠佳。1954 年 B. Jaffe 等人发现, PbZrO₃-PbTiO₃ 形成的锆钛酸铅 (PZT) 固溶体在准同型相界 (Morphotropic Phase Boundary, MPB) 附近具有良好的压电和介电性能, 其机电耦合系数接近钛酸钡陶瓷的一倍, 力学性能和温度稳定性也比钛酸钡陶瓷有显著的提高^[8]。一般认为, PbZrO₃-PbTiO₃ 的 MPB 成分约为 53 : 47 (摩尔比)。由于 PZT 陶瓷具有居里温度高、压电性强、稳定性好等优点, 而且很容易通过掺杂改性或调整成分在很大范围内调节其性能, 以满足不同需要, 因此在短短的几年中 PZT 陶瓷迅速发展成为压电陶瓷的主流, 极大地拓展了压电陶瓷的应用, 从传统的滤波器、换能器等扩展到压电变压器、引燃引爆装置、超声延迟线等领域^[9]。

在 PZT 陶瓷发现后的十多年间, 钙钛矿结构铁电体被广泛研究。其中前苏联科学家 G. A. Smolensky 等人在复合钙钛矿型铁电体方面的研究对压电陶瓷的发展影响最大^[10]。他们研究了 $A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$ 型和 $A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$ 型铁电体, 发现了 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 和 $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 等多种新铁电材料。采用不同价态的元素复合替代钙钛矿结构中的 A、B 位离子, 不仅增加了调节压电陶瓷性能的自由度, 而且极大地丰富了压电陶瓷的种类。

1965 年, 日本松下电气公司 H. Ouchi 等人率先在二元系 PZT 组成中加入了 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, 制成了三元系压电陶瓷, 简称 PCM。由 PZT 陶瓷衍生出来的三元系陶瓷, 具有优良的压电性能, 在压电陶瓷的发展和应用中占有重要地位, 并开创了压电陶瓷研究的新篇章^[11]。三元系压电陶瓷具有如下特点: ① PbO 组分挥发少, 容易烧成; ② 加入到主成分中的各种固溶物能大幅度改善陶瓷的介电和压电性能; ③ PZT 由正方晶相向菱面晶相转变的相界是一个点, 而三元系的相界为一条线, 因此比较容易得到性能满足各种要求的材料^[9]。

三元系陶瓷的第三组分通常是能与 PbZrO₃-PbTiO₃ 二元系完全固溶的化合物, 并能提高其压电性能。研究发现, 前面提及的复合钙钛矿结构铁电体是三元系陶瓷最合适的第三组分, 其共同特点是在掺入 PbZrO₃-PbTiO₃ 二元体系后, 能够完全固溶但不改变整个晶格的钙钛矿型结构。由于引入 A 位和 B 位的离子具有很大的自由度, 因此逐渐由

三元系发展到多元体系，压电陶瓷的种类迅速发展壮大。表 1-1 列出了这类复合钙钛矿型化合物的分类和特性。其中 F 代表铁电体 (Ferroelectric)；AF 代表反铁电体 (Anti-ferroelectric)；P 代表顺电体 (Paraelectric)^[11]。

从表 1-1 看出，所列这些复合钙钛矿型化合物，大多数本身也具有铁电性或反铁电性，作为压电材料一开始就受到重视。特别是从 20 世纪 70 年代开始，弛豫型铁电体因为其高介电特性和大电致伸缩效应引起了工程界的关注。在基础研究方面，介电弛豫的机理也是铁电学领域的重要课题，提出了多种理论模型，从而推动了铁电学的发展。从工程应用的角度看，单晶的各向异性特征会使材料的物理性能沿某些方向得到加强。因此，有理由相信，高质量的弛豫铁电晶体将会有比陶瓷更为优异的压电性能，同时，单晶材料对于弄清介电弛豫的物理机理也有一定的帮助。事实上，从复合钙钛矿型弛豫铁电体被发现开始，与压电陶瓷平行的另一发展路线就是弛豫铁电晶体的研究。这些研究既包括复杂体系的相关系、晶体生长、组分与物理性能关系等材料制备学问题，也包括弥散相变机理、畴结构等基础科学问题，还包括相关器件研究等工程科学内容。

表 1-1 复合钙钛矿型化合物

一般表达式	化 合 物	居里点/℃	备 注
	$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	—	P
	$\text{Ba}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	—	P
	$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	—	P
	$\text{Sr}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	—	P
	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-80	F
	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-120	F
$\text{A}^{+2}(\text{B}_{1/3}^{+2}\text{B}_{2/3}^{+5})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	-98	F
	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	140	F
	$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-70	F
	$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	-140	F
	$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$	-180	F
	$\text{Pb}(\text{Cd}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	270	F

续表

一般表达式	化 合 物	居里点/℃	备 注
$A^{+2}(B_{1/2}^{+3}B_{1/2}^{+5})O_3$	$Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	—	P
	$Ba(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	—	P
	$Ca(Cr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	—	P
	$Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	112	F
	$Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	-30	F
	$Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	90	F
	$Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	26	F
	$Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	280	AF
	$Pb(Yb_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	280	AF
$A^{+2}(B_{1/2}^{+2}B_{1/2}^{+6})O_3$	$Pb(Lu_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	280	AF
	$Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	90	AF
	$Pb(Cd_{1/2}W_{1/2})O_3$	400	AF
	$Pb(Mn_{1/2}W_{1/2})O_3$	200	AF
	$Pb(Zn_{1/2}W_{1/2})O_3$	110~120	AF
	$Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$	39	AF
	$Pb(Co_{1/2}W_{1/2})O_3$	32	AF
	$Pb(Ni_{1/2}W_{1/2})O_3$	<-3	AF
	$Pb(Mg_{1/2}Te_{1/2})O_3$	—	P
$A^{+2}(B_{1/2}^{+2}B_{1/2}^{+4})O_3$	$Pb(Mn_{1/2}Te_{1/2})O_3$	—	P
	$Pb(Co_{1/2}Te_{1/2})O_3$	—	P
	$Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3$	-75	F
$A^{+3}(B_{1/2}^{+2}B_{1/2}^{+4})O_3$	$La(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$	—	P
	$Nd(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$	—	P
$(A_{1/2}^{+1}A_{1/2}^{+3})BO_3$	$(Na_{1/2}La_{1/2})TiO_3$	—	P
	$(K_{1/2}La_{1/2})TiO_3$	—	P
	$(Na_{1/2}Ce_{1/2})TiO_3$	—	P
	$(Na_{1/2}Nd_{1/2})TiO_3$	—	P
	$(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	320	F
	$(K_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$	380	F

注：本表引自文献 [11]。F—铁电体，AF—反铁电体；P—顺电体。

1996 年，Y. Yamashita 教授在第 12 届国际应用铁电学会议上就新型弛豫铁电晶体的发展，做了题为“Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?”的学术报告，认为高性能弛豫铁电晶体是未来压电材料的发展趋势。图 1-1 是他给出的过去 60 年来压电材料的发展态势图^[12]。可以说，从 20 世纪 40 年代的 BaTiO₃，到 50 年代的 PZT 陶瓷，以至于

现在的弛豫型铁电单晶，压电材料不仅在性能上越来越好，在组成体系上越来越复杂，在材料制备方面也越来越困难。而这些问题，也为材料科学家和物理学家发挥其聪明才智提供了最好的舞台。

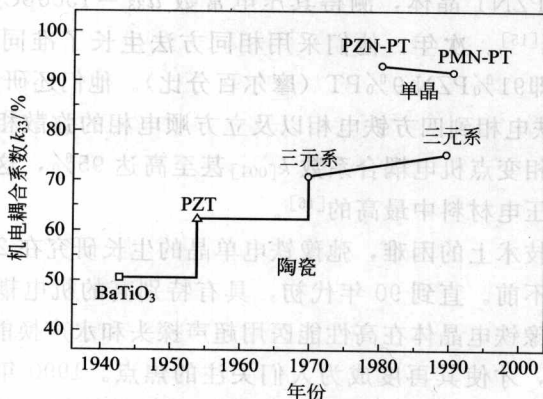


图 1-1 压电材料的发展趋势

1.2 新型弛豫铁电晶体

新型弛豫铁电晶体是指以铌锌酸铅-钛酸铅 $[\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$ ，简称 PZN-PT 或 PZNT] 和铌镁酸铅-钛酸铅 $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$ ，简称 PMN-PT 或 PMNT] 为代表的一类复合钙钛矿结构固溶体晶体。这类晶体可以看成是弛豫型铁电体 $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 与普通铁电体 PbTiO_3 (PT)组成的固溶体，其通用化学式可写为： $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ，其中 A 位原子通常是 Pb，B 位原子有两种占位，B' 为 Mg、Zn、Fe、Sc、Ni、In 等，而 B'' 为 Nb、Ta 或 W。原则上，这些元素占位替换可以形成种类极其丰富的弛豫型铁电体材料，但是多数化合物都存在这样的问题，有用的材料不多。目前，晶体生长和应用研究主要集中在铌锌酸铅-钛酸铅 (PZNT)、铌镁酸铅-钛酸铅 (PMNT) 以及高居里点弛豫型铁电晶体铌钽酸铅-钛酸铅 (PINT)、铌钨酸铅-钛酸铅 (PSNT)、铌镱酸铅-钛酸铅 (PYNT) 等少数几种材料上。

复合钙钛矿结构铁电体 $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ 的介电弛豫特性是前苏联科学家 G. A. Smolensky 等人最早发现的 (如表 1-1)。1961 年，他们在 PMN 单

晶中首次观察到了介电弛豫行为^[13]。1969年,日本科学家 Nomura 等人首次报道了弛豫铁电体 PZN 与普通铁电体 PT 赝二元固溶体 (PZNT) 的准同型相界^[14]。1981年, Kuwata 等人采用助熔剂法生长了达到压电测试要求尺寸的 PZNT 晶体,测得其压电常数 $d_{33} = 1500 \text{ pC/N}$, 机电耦合系数 $k_{33} = 90\%$ ^[15]。次年,他们采用相同方法生长了准同型相界成分的 PZNT 晶体,即 91%PZN-9%PT (摩尔百分比)。他们还研究了 PZNT91/9 晶体从三方铁电相到四方铁电相以及立方顺电相的弥散相变特性,发现在三方到四方相变点机电耦合系数 $k_{[001]}$ 甚至高达 95%, 这是当时报道的所有钙钛矿型压电材料中最高的^[16]。

由于生长技术上的困难,弛豫铁电单晶的生长研究在 20 世纪 80 年代中期一度停滞不前。直到 90 年代初,具有特别高的机电耦合系数和压电常数的新型弛豫铁电晶体在高性能医用超声探头和水声换能器等器件上巨大的应用潜力,才使其再度成为人们关注的焦点。1990 年前后,美国宾州大学的 T. R. Shrout 和 Z. P. Chang 等人采用助熔剂方法生长出了最大尺寸达 15mm 的 PMNT70/30 单晶,其压电常数 d_{33} 达到 1500 pC/N ^[17], Z. G. Ye 也生长出差不多大的 PMN 晶体,并研究了 PMN-PbO 赝二元相图^[18]。1994~1996 年间,日本东芝公司科学家 Y. Yamashita 等人先后报道了 PZNT、PMNT、PSNT 等晶体的生长结果,并利用 PZNT91/9 晶体成功研制出单元超声成像探头^[19-21]。几乎与此同时,美国宾州大学科学家 M. L. Mulvihill、S. E. Park 和 T. R. Shrout 等人采用高温溶液法生长出尺寸达 20mm 的 PZNT 单晶,这一晶体尺寸已能达到部分 B 超探头对压电材料的要求^[22]。他们还研究了晶体组成对压电性能的影响,系统测试了不同取向晶片的压电性能,发现沿 $\langle 001 \rangle$ 方向 PZNT 晶体的压电性能明显高于其它方向。比如, PZNT92/8 晶体的压电常数 d_{33} 高达 2500 pC/N , 机电耦合系数 k_{33} 达 94%, 场致应变达 1.7%, 且滞后很小^[23]。图 1-2 是 PZNT 晶体超强场致应变曲线,是由 S. E. Park 等人测试的。1997 年 3 月,《Science》杂志报道了这一重要研究结果,著名铁电学家 L. E. Cross 教授认为这是半个世纪以来铁电学领域“一次激动人心的突破”^[24]。

研究表明,新型弛豫铁电晶体的主要压电性能指标都远远高于目前普遍使用的 PZT 压电陶瓷。为了便于比较,表 1-2 给出了 PZNT、PMNT

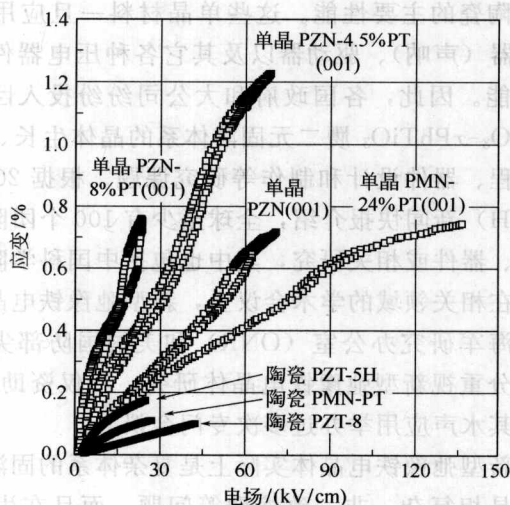


图 1-2 〈001〉取向三方 PZNT 和 PMNT 晶体应变与外电场关系曲线

表 1-2 PZNT、PMNT 单晶与 PZT-5H 陶瓷的主要性能

性 质	PZNT91/9	PMNT67/33	PZT-5H
密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	8.3	8.0	7.5
熔点 $\text{MP}/^\circ\text{C}$	1226	1276	—
介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0	4200	4000	3400
介电损耗 $\tan\delta/\%$	<0.1	<0.1	2
居里温度 $T_c/^\circ\text{C}$	180	150	190
三方/四方相变温度 $T_\pi/^\circ\text{C}$	85	50	—
机电耦合系数			
$k_{33}/\%$	92	90	75
$k_{33}/\%$	0.82	0.82	0.68
$k_t/\%$	0.62	0.64	0.505
压电应变常数 $d_{33}/(\text{pC}/\text{N})$	2500	2500	593
压电电压常数 $g_{33}/(10^{-3} \text{ V} \cdot \text{m}/\text{N})$	—	43	19.7
声速 $v_t/(\text{m}/\text{s})$	2700	3600	4560
声阻抗 $Z/[10^6 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$	22	28.8	34

晶体与 PZT-5H 陶瓷的主要性能。这些单晶材料一旦应用于医用超声成像仪、水声换能器（声呐）、驱动器以及其它各种压电器件，将极大地提高这些装备的性能。因此，各国政府和大公司纷纷投入巨资，竞相开展 $(1-x)\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ 赝二元固溶体系的晶体生长、性能表征、组成优化、电畴工程、器件设计和制作等研究课题。根据 2001 年美国国立卫生研究院（NIH）新闻快报介绍，全球至少有 100 个团队在从事新型弛豫铁电晶体生长、器件或相关研究，其中也包括中国科学院上海硅酸盐所两个研究小组。在相关领域的学术会议上，新型弛豫铁电晶体成为人们关注的焦点。美国海军研究办公室（ONR）和美国国防部尖端研究项目署（DARPA）等十分重视新型弛豫铁电晶体研究，不仅资助相关研究课题，还就晶体材料及其水声应用举办过多次专门会议。

众所周知，新型弛豫铁电晶体实际上是复杂体系的固溶体化合物，不仅存在组分多、晶相复杂、非一致熔融等问题，而且在生长过程中 PbO 严重挥发，并且腐蚀铂金坩埚，因此晶体生长技术的发展是实现其应用的关键。由于这些晶体都是非一致熔融合合物，基本上都只能采用助熔剂法生长，不同研究者之间的差别主要是工艺参数的变化。助熔剂法生长晶体，多数情况下都是自发成核，因此晶体尺寸很难长大，而且晶体质量也不高。Kobayashi 等人在坩埚底部设计了一个通气装置，让氧气快速通过坩埚底部以形成冷心，诱导熔体成核，从而有效地提高了晶体的产率^[25]。后来，日本东芝公司 Harada 等人将通气诱导成核技术引入 PZNT 晶体的坩埚下降法生长，大大提高了晶体的尺寸和产率，晶体最大直径可达 50mm，但由于早期成核速率太快，且气流波动大，通气法生长的晶体往往比较疏松，还存在比较严重的包裹缺陷，最终获得的实际可用晶片尺寸通常也只有 20mm 左右^[26]。

1996 年，应国际铁电学界的邀请，在美国 HP 公司等企业资助下，中国科学院上海硅酸盐研究所范世骅研究员和罗豪甦研究员两小组率先在国内开展新型弛豫铁电晶体生长及相关基础研究，分别主攻 PZNT 和 PMNT 晶体。他们采用该所擅长的坩埚下降法生长技术，建立了从原料制备、籽晶发育到腐蚀、定向等一整套工艺，通过优化生长参数，在晶体质量和尺寸上都达到了国际先进水平，引起了国内外同行的极大关注^[27, 28]。近年来，徐家跃研究小组在 PZNT 晶体生长方面开展了大量的