

铅基弛豫型铁电单晶研究进展及其应用

郭益平, 罗豪甦, 徐海清, 贺天厚, 方必军, 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要: 铅基弛豫型铁电单晶由于其具有潜在的巨大商业和军用价值日益受到了人们的重视。本文主要对新型压电单晶的研究进展进行了较为全面的概述。并对其在电声换能技术中的应用前景进行了分析。同时指出了目前研究中存在的主要问题并提出展望。

关键词: 铁电单晶; 压电性能; 电声换能

中图分类号: 0799

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2001)04-0330-07

Progresses in Relaxor Ferroelectric Single Crystals and Their Potential Application

GUO Yi-ping, LUO Hao-su, XU Hai-qing, HE Tian-hou, FANG Bi-jun, YIN Zhi-wen

(Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(Received 19 April 2001; accepted 21 May 2001)

Abstract: The lead-based relaxor ferroelectric single crystals have received increasing attention for their potential application in many fields. This paper summarizes the progresses in piezoelectric crystals, and their potential application in electron acoustic energy transfer system. The problems associated with the materials were discussed. The promising developing direction was also pointed out.

Key words: ferroelectric single crystal; piezoelectric properties; electron acoustic energy transfer

1 引言

具有钙钛矿结构的铅基弛豫型铁电材料的一般通式为 $Pb(B_1, B_2)O_3$, 其中 B_1 为低价离子(如 Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} , In^{3+} 等), B_2 为高价离子(Nb^{5+} , Ta^{5+} 或 W^{6+})。这种弛豫型铁电相与正常铁电相 $PbTiO_3$ (PT) 形成一个准同型相界(MPB), 与 PZT 一样, 把三方相(假立方相)与四方相分开, 如图 1 所示。该种弛豫型铁电单晶在最近十几年中受到了很大的重视。这是由于固溶体单晶在准同型相界附近(靠近三方相)表现出异常高的压电常数和机电耦合系数, 因此

收稿日期: 2000-04-19; 修订日期: 2001-05-21

基金项目: 国家自然科学基金重大资助项目(59995520); 上海市科学技术发展基金项目(005207015, 99XD14024)

作者简介: 郭益平(1973-), 男, 浙江省人, 博士研究生。

在医用超声成像、声纳等电声转换等高技术方面有非常诱人的应用前景。正如 Sciences 275 (1997)1878 所介绍^[1]:“这是铁电界 50 年来的一次激动人心的革命性突破。”和常用的压电材料 PZT 铁电陶瓷相比较, 弛豫型铁电单晶 $[x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3]$ 略为 PZNT、 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ 略为 PMNT 和 $x\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ 略为 PSNT 的压电常量 d_{33} 、机电耦合系数 k_{33} 从 700pC/N 和 70% 左右分别提高到了 2000pC/N 和 92% 以上, 其应变

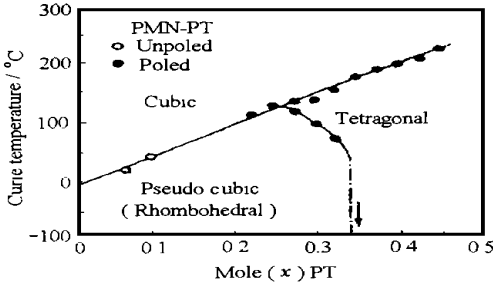


Fig. 1 Phase diagram of (1-x) PMN-xPT at low temperature

比通常为 0.1% 左右的压电材料高出一个数量级, 最高达到 1.7%^[2-6]。用弛豫型铁电单晶制备的新一代相阵列式 B 型扫描超声探头, 图像分辨率和频带宽度将大大提高^[7-10], 可以大大提高诊断效率, 可望代替传统的 PZT 陶瓷探头; 另外, 由于弛豫铁电单晶在电场作用下可以诱导出特别高的应变, 因此可以在许多驱动器中得到应用。美、日等国家的许多大公司特别看好弛豫型铁电单晶的应用前景, 近几年投入了大量研究经费进行此类单晶的生长及 B 超和驱动器方面的应用研究。

本文综述了弛豫型铁电单晶的最近研究进展、存在的主要问题及其在电声换能技术中的应用前景。

2 弛豫型铁电单晶的研究进展及主要存在的问题

PZT 陶瓷在过去的 20 多年做过许多掺杂研究, 但其压电性能提高很少, PZT 单晶的生长又很困难^[11], 而 $\text{Pb}(\text{B}_1, \text{B}_2)\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ 系单晶的生长相对容易, 已有许多关于复杂钙钛矿如 PMNT、PZNT、PSNT 等晶体生长的报道, 主要是采用高温熔剂法或改进的布里奇曼法来生长单晶(见表 1)。

Table 1 Possible lead perovskite single crystal preparation method

| Method | Advantage | Disadvantage | Reference |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Flux | Handy | Reproducibility Crystal size | [12], [13], [14], [15] |
| Kyropurus Modified Bridgman | Reproducibility Reproducibility | High PbO evaporation | [16], [17] [6], [33], [34] |
| Solution Bridgman | Low PbO evaporation | Reproducibility | [31] |
| Traveling zone melt | Low PbO evaporation | | [18] |
| Hydrothermal | No PbO evaporation | Composition | [19] |
| Solid state epitaxy | Composition control | Crystal quality | |

高温熔剂法是该类晶体生长最早采用的方法, 通过在冷却过程中自发核的相互竞争而获得单晶。其中 Kuwata, Uchino 及 Nomura^[2-4] 在 80 年代初生长出了近 MPB 成分及三方相区可用于性能表征的 PZNT 单晶, 并对其压电性能首次进行表征。在室温测得 PZNT91/9 的 d_{33} 达 1500~1570pC/N, k_{33} 达 90~92%, 但四方相的压电性能却较低, 其 $d_{33} < 800\text{pC/N}$, $k_{33} < 80\%$ 。他们还发现了一种异常现象, 即三方相 PZNT 单晶的压电性能最大的切型不是垂直其自发极化方向 $[111]$, 而是 $[001]$ 方向。

自此以后,几乎整个 80 年代,弛豫型铁电单晶的生长没有实质性的进展。直到 1989,1990 年美国宾州大学的 Shroud 与 Chang 等用熔剂法生长出了 15mm 的 PMNT70/30 单晶,并测得其 d_{33} 也达到 $1500\text{pC/N}^{[12]}$,最近 Ye Z.G 等也用同样的方法生长出了纯 PMN 及 PMNT 单晶,其最大尺寸分别为 13mm 和 5mm^[20-21]。图 2 表示压电材料的发展趋势²⁴。由图可以看出,在过去 20 年中,压电陶瓷的 d_{33} 没有获得明显的提高,因此,高 d_{33} , k_{33} 单晶的研究至关重要。

尽管在 1981 年和 1989 年已分别报道了 PZNT 和 PMNT 单晶具有特别高的机电耦合系数和压电特性,但是在近几年才发现它们在高性能医用超声探头及相关设备的应用潜力。日本东芝公司的 Yamashita, Saitoh 等在重复出 Kuwata 等人的工作后,于 1994 年,1995 年向美国申请了利用弛豫型铁电单晶制备超声探头的专利^[23-25]。自此,在每年数千万美元的新型压电单晶的世界市场以及每年高达数十亿美元的以之为探头的高分辨率、大带宽的医用超声成像仪对材料需求的驱动下,出现了 Pb(B₁, B₂)

O₃-PbTiO₃ 系单晶生长、性能研究、电畴结构及相关设备研究的热潮。宾州大学的 Shroud, Park 与 Mulvihill 采用高温熔剂法,获得了 10~15mm 的 PZNT 单晶^[26],其晶体尺寸达到部分超声探头的要求。并且发现性能最好的单晶为三方相结构(PZNT92/8),其中 $d_{33} > 2000\text{pC/N}$, k_{33} 达 94% 左右,介电损耗 $< 1\%$ 。远远小于多晶陶瓷材料的介电损耗。国际著名期刊《SCIENCE》对 Shroud 等人的工作进行了报道,但是,所获得的晶体尺寸还不能满足大多数超声探头的要求。

1997 年, Kobayashi, Shimanuki 及 Yamashita 等通过改进的熔剂法(通过氧气流冷却坩埚底部以增大温度梯度,控制自发核的数量)获得了可用于医学超声探头的大尺寸单晶。其最大晶体重 415g,尺寸达 $43\text{mm} \times 42\text{mm} \times 40\text{mm}^{[27]}$ 。并首次测量了相阵列超声探头所用振动模式的 k_{33}' , 达 84%(PZT 只有 67%)。1998 年,该课题组还用溶液布里奇曼法生长出了直径为 30mm,长度为 20mm 的 PZNT 单晶^[28]。同时他们也进行了用熔剂法生长近 MPB 成分的 PSNT58/42 单晶的工作,采用 PbO + B₂O₃ 作为熔剂,获得了 2~15mm 的 PSNT67/33 单晶^[29],其成分与原始设计的成分偏离较大。

1996 年以来,中国科学院上海硅酸盐研究所采用改进的布里奇曼法(坩埚下降法)进行了 PMNT 单晶的生长,PMNT 单晶尺寸已达到 $\phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$,晶片尺寸达到 $20\text{mm} \times 20\text{mm}^{[6, 30-31]}$,满足了 B 超探头、声纳的尺寸要求。晶体的性能良好,机电耦合系数 k_{33} 约为 94%, k_{33}' 约为 86%, k_t 约为 62%,压电系数 d_{33} 为 2400pC/N ,介电常数 ϵ 约为 5000,介电损耗 $\tan \delta < 1\%$ 。同时对晶体的生长工艺、生长机理,电畴结构进行了系统的研究。发现晶体生长的显露面顺序依次为(111)、(110)、(001)面,首次绘制出了 PMNT 固溶体体系的高温二元相图,分析了晶体的组分凝情况(PMNT67/33 的有效分凝系数为 0.94),实现了对电畴结构的有效调控。另外还发现由于该晶体的居里温度及三方、四方相变温度较低,为了获得较高的三方、四方相变温度(85℃以上),则必须降低 PT 的含量(居里温度将进一步降低),其应用受到了一定的限制。但由表 1 可以看出,该方法由于成本较低,重复性好,产业化的前景高而倍受瞩目。

目前在弛豫型铁电单晶的研究中存在的主要问题包括:由于 PZNT91/9 材料的钙钛矿相稳

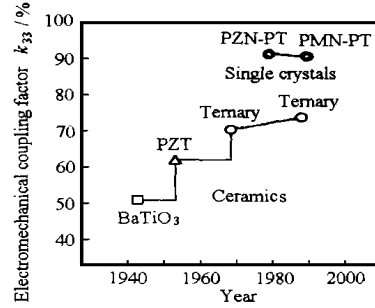


Fig. 2 Piezoelectric characteristics trend of various piezoelectric materials

定性很差, 易分解成焦绿石相(几乎没有压电性能), 因此晶体生长较为困难; 通过熔剂法、溶液布里奇曼法生长该晶体的重复性、一致性差, 很难形成规模生产。高质量的 PMNT67/33 单晶可以较容易地采用改进的布里奇曼法生长, 该方法也为大规模生长晶体奠定了基础。但由于它的居里温度($T_c < 155^\circ\text{C}$)和三方、四方相变温度($T_{tr} < 65^\circ\text{C}$)相对较低。而医用超声的正常使用温度为 $10 \sim 65^\circ\text{C}$, 作为发射声纳则需要大功率而发热, 因此使其应用受到了一定的限制。PSNT58/42 单晶具有相对高的居里温度($T_c > 250^\circ\text{C}$)及三方、四方相变温度, 然而它也有两个主要缺点: 即高熔点和价格昂贵(Sc_2O_3)。高熔点更容易造成 PbO 的挥发和对铂金坩埚的腐蚀, 给晶体生长的控制带来不利。另外单晶的均匀性也是一个很突出的关键问题。它由两个原因引起: 第一, 晶体生长过程中发生了组分分凝。图 3 为 PMNT 的高温二元相图, 有效分凝系数可表示为:

$$k = \frac{k^*}{k^* + (1 - k^*) \exp(-v \hat{q}_n / D)}$$

其中 $k^* = C_s / C_L(0)$, D 为溶质在熔体中的扩散系数, \hat{q}_n 为溶质边界层厚度, v 为晶体生长过程中界面的移动速率。

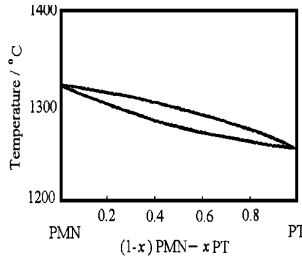


Fig. 3 Schematic of phase diagram of $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ in an isolated system

当从熔体中以较慢的速度生长晶体时, 溶质边界层内的 PbTiO_3 不断增加。因此, 靠近籽晶底部的单晶 PbTiO_3 含量较低, 而晶体顶部的单晶 PbTiO_3 含量较高, 而且当边界层的 PbTiO_3 浓度超过某一个临界值时, 将导致成分过冷, 出现枝晶生长; 第二, 由于工程化畴(engineered domain configuration)的应用, 准同型相界附近(靠近三方相)的单晶具有最佳性能的方向并不是晶体结构所具有的自发极化[111]方向, 而是[001]方向的多畴结构, 如图 4 所示。畴的分布对电性能也有很大的影响。

按照以上分析, 下一步的研究重点应包括: (1)如何获得成分较为均匀、性能优越的晶体; (2)开展具有高居里点和高三方、四方相变温度的新型弛豫型铁电单晶的研究开发。

3 弛豫型铁电单晶在电声换能技术中的应用

表 2 为 PMNT、PZNT 单晶与 PZT5A、PZT5H 陶瓷的性能比较。压电单晶比 PZT 陶瓷具有高得多的压电常数(d_{33})、高机电耦合性能及较低的声阻抗(Z_{33}')必将引起超声换能器件的突破性发展。新型压电单晶在军事和民用上的应用研究才刚刚起步。研究发现, PMNT、PZNT 单晶的介电常数、压电常数和机电耦合系数在三方、四方相变温度以下具有很好的温度稳定性, 并具有良好的切割强度、抗压强度和阻抗匹配特性, 已基本上满足了电声换能技术的应用要求。其在电声换能技术的应用方面主要包括:

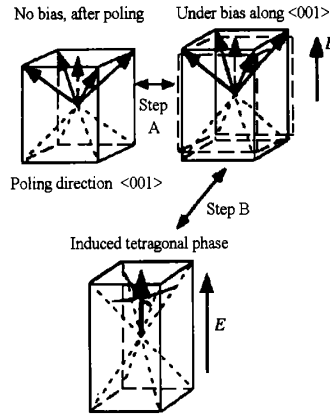


Fig. 4 Schematic diagram of domain configuration in $\{001\}$ rhombohedral oriented crystal under bias (step A-piezoelectricity; step B-induced phase transition)

- (1) 医用 B 超探头: 新型压电单晶高的机电耦合系数和低介电损耗可以大大增加 B 超频带宽度和图像的分辨率, 表 3 为模拟的实验结果。
- (2) 声纳、鱼雷制导超声换能器: 新型压电单晶在电场的驱动下最大应变可达 1.7%, 而且应变滞后非常小, 是传统 PZT 陶瓷无法比拟的。该种类型的晶体还具有很好的机械强度。PMNT67/33 的抗压强度可达 150MPa (维氏硬度)。在声纳方面的应用具有诱人的应用前景。
- (3) 炮弹引信: 由于新型压电单晶的压电常数大, 产生的电荷多, 因而放电能量大。
- (4) 飞机方向舵、机翼后沿等部件的驱动: 新型压电单晶的形变大, 响应快, 可保证驱动更有效。
- (5) 火箭、船舶、雷达等所用的测量与控制陀螺及加速度计: 新型压电单晶有很大的压电常数, 可使陀螺及加速度计灵敏度提高。
- (6) 前线指挥部、飞机舱等处的主动降噪等系统: 用压电材料发出声波抵消噪声, 新型压电单晶将使收、发声元件更灵敏、更有效。

Table 2 Physical and electrical properties of PZNT91/9, PMNT67/33 single crystal and PZT5A, PZT5H ceramic

| Properties | PZNT91/9 | PMNT67/33 | PZT5A | PZT5H |
|--|------------|------------|-------|-------|
| Density [$\times 10^6$ kg/m ³] | 8.42 | 8.0 | 7.66 | 7.80 |
| $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ at 1kHz before poling | 6000-10000 | 3000-10000 | 1600 | |
| $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ at 1kHz after poling | 2200 | 4300 | 2000 | 3100 |
| Dielectric loss tg δ [%] | 1.4 | 0.9 | 2.0 | 2.0 |
| Curie temperature [°C] | 182 | 150 | 290 | 195 |
| Transition temperature T_{tr} [°C] | 85 | 60 | | |
| Piezoelectric constant d_{33} [pC/N] | 2000-3000 | 1500-2400 | 700 | |
| Coupling factor k_t [%] | 55 | 60 | 51 | 51 |
| k_{33} [%] | 88 | 84 | 68 | 68 |
| Sound velocity v [m/s] | 3940 | 4690 | 4500 | 4500 |
| V_{33} [m/s] | 2570 | 3690 | 3900 | 3900 |
| Acoustic impedance Z_{il} [$\times 10^6$ kg/m ² s] | 33 | 37.5 | 34 | 34 |
| Z_{33} [$\times 10^6$ kg/m ² s] | 22 | 29 | 30 | 30 |

Table 3 Comparison of pulse echo characteristics by simulation

| Properties | Single acoustic matching layer | | Two acoustic matching layer | |
|----------------------------|--------------------------------|----------|-----------------------------|----------|
| | T96(PZT5A) | PZNT91/9 | T96(PZT5A) | PZNT91/9 |
| Relative sensitivity[dB] | 0 | 8.7 | 2.9 | 10.0 |
| Center frequency[MHz] | 3.69 | 3.75 | 3.65 | 3.76 |
| -6dB fraction bandwidth[%] | 56.9 | 78.4 | 67.5 | 87.3 |

4 展 望

弛豫型铁电单晶在医用超声成像仪和声纳中存在着潜在商业和军用价值。研究表明, 由于PMNT具有高的钙钛矿相稳定性和较低的熔点($< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$), 改进的布里奇曼法可以成功地从熔体中生长出PMNT压电单晶, 但由于固溶体本身存在的组分分凝而使晶体的均匀性成为一个关键的问题。如何完善晶体生长的工艺参数以实现晶体生长速率与完整性、均匀性的最佳匹配(包括采用动力学的方法), 以获得性能优越的单晶将是今后的一个研究重点。另外, 由于PMNT相对较低的居里温度和三方、四方相变温度, 因此对同时具有较高居里温度和三方、四方相变温度的三元压电单晶 $x\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x-y)\text{PbTiO}_3$ (PSMNT)^[32] 和二元单晶 $x\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ (PIN-PT)^[33-34] 的研究开发将是一个非常具有前途的方向。

参 考 文 献

- Service R E. Shape-changing Crystals Get Shifter. *Science*. 1997, **275**: 1878
- Kuwata J, Uchino K and Nomura S. Phase Transition in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ System. *Ferroelectrics*, 1981, **37**: 579
- Park S E and Shrout T R. Characteristics of Relaxor-based Piezoelectric Single Crystals for Ultrasonic Transducers. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1997, **44**(5): 1140
- Kuwata J, Uchino K and Nomura S. Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.91 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.09 PbTiO_3 Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1982, **21**: 1298
- Hanxing Yu and Clive A. Randall. Dendritic Domain Configurations in $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Single Crystals. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**(10): 5733
- Xu G, Luo H, Wang B, Xu H and Yin Z. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Novel Relaxor Ferroelectric Single Crystals PMNT. *Chin. Sci. Bull.*, 2000, **45**(6): 491
- Shiroh Saitoh, Takashi Takeuchi, Tsuyoshi Kobayashi et al. A 3.7 MHz Phased Array Ultrasonic Probe Using 0.91 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.09 PbTiO_3 Single Crystal. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1999, **46**(2): 414
- Shiroh Saitoh, Tsuyoshi Kobayashi, Kouichi Harada et al. A 20 MHz Single-element Ultrasonic Probe Using 0.91 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.09 PbTiO_3 Single Crystal. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1998, **45**: 1071
- Shiroh Saitoh, Tsuyoshi Kobayashi, Kouichi Harada et al. Forty-channel Phased Array Ultrasonic Probe Using 0.91 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.09 PbTiO_3 Single Crystal. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. & Freq. Control.*, 1999, **46**(1): 52
- Shiroh Saitoh, Takashi Takeuchi, Tsuyoshi Kobayashi et al. An Improved Phased Array Ultrasonic Probe Using 0.91 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.09 PbTiO_3 Single Crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 3380
- Yohachi Yamashita, Kouichi Harada, Yasuharu Hosono et al. Effect of B-sites Ions on the Electromechanical Coupling Factors of $\text{Pb}(\text{B}''\text{B}')\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ Piezoelectric materials. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**: 5288
- Shrout T R, Chang Z P, Kim N and Markgraf S. Dielectric Behavior of Single Crystals Near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ Morphotropic Phase Boundary. *Ferro. Lett.*, 1990, **12**: 63
- Fushimi S and Ikeda T. Single Crystals of Lead Zirconate Titanate Solid Solution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1964, **3**: 171
- Galasso F and Darby W. Preparation of Single Crystals of Complex Perovskite Ferroelectric and Semiconducting Compounds. *Inorg.*

- Chem.*, 1965, **4**(1): 71
- 15 Fontana M D and Abdi F. Electro-optical Properties of A Single Domain PbTiO₃ Crystal. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(5): 2102
- 16 Bonner W A and Van Uitert L G. Growth of Single Crystals of Pb₃MgNb₂O₉ by the Kypoulos Technique. *Mat. Res. Bull.*, 1967, **2**: 131
- 17 Grahmaier L C. PbTiO₃ Grown from the Melt. *Ferroelectrics*, 1976, **13**: 501
- 18 Dibenedetto B and Cronan C J. Single Crystals of (Pb, Sr)TiO₃ Grown by Traveling Heater Method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1968, **51**(7): 364
- 19 Yanagisawa K, Kanai H and Yamashita Y. Hydrothermal Crystal Growth of Lanthanum-modified Lead Zirconate Titanate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995 **34**(9B): 5346
- 20 Ye Z G, Tissot P, Schmid H. Pseudo-binary Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbO Phase Diagram and Crystal Growth of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [PMN]. *Mat. Res. Bull.*, 1990 **25**: 739
- 21 Dong M, Ye Z G. High Temperature Solution Growth and Characterization of the Piezo-ferroelectric (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃[PMNT] Single Crystals. *J Cryst. Growth.*, 2000, **209**: 81
- 22 Yamashita Y and Ichinose N. Can Relaxor Piezoelectric Materials out Perform PZT? In: East Brunswick, NJ U.S. A. *Proceeding of the tenth IEEE international symposium on application of Ferroelectric*, 1996, 71
- 23 Yamashita Y, Yokohama Y, Satitoh S. United States Patent, 5 410 209. 1995
- 24 Saitoh S, Yokohama Y, Izumi M, Yamashita Y, et al. United States Patent, 5 295 487. 1994
- 25 Saitoh S, Izumi M, Yamashita Y, Yokohama Y, et al. United States Patent, 5 402 791. 1995
- 26 Mulvihill M L, Park S E, Risch G et al. The Role of Processing Variables in the Flux Growth of Lead Zinc Niobate-lead Titanate Relaxor Ferroelectric Single Crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 51
- 27 Kobayashi T, Shimanuki S, Saitoh S, et al. Improved Growth of Large Lead Zinc Titanate Piezoelectric Single Crystals for Medical Ultrasonic Transducer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 272
- 28 Shimanuki S, Saitoh S, Yamashita Y. Single Crystal of the Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ System Grown by the Vertical Bridgman Method and Its Characterization. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**(6A): 3382
- 29 Yamashita Y and Kouichi Harada. Crystal Growth and Electrical Properties of Lead Scandium Niobate-lead Titanate Binary Single Crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**: 6039
- 30 Yin Z, Luo H, Wang P, et al. Growth, Characterization and Properties of Relaxor Ferroelectric PMN-PT Single Crystals. *Ferroelectrics*, 1999, **299**: 207
- 31 Luo H, Gu X, Wang P, et al. Growth and Characterization of Relaxor Ferroelectric PMNT Single Crystals. *Ferroelectrics*, 1999, **231**: 97
- 32 Yiping Guo, Haiqing Xu, Haosu Luo, et al. Growth and Electrical Properties of Ph(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ternary Single Crystals by A Modified Bridgman Technique. *J. Cryst. Growth.*, 2001, **226**(1): 111
- 33 Naohiko Yasuda, Hidehiro Ohwa, Motoyuki Kume, et al. Piezoelectric Properties of A High Curie Temperature Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Binary System Single Crystal Near A Morphotropic Phase Boundary *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000 **39**: 66
- 34 Naohiko Yasuda, Hidehiro Ohwa, Motoyuki Kume, et al. Temperature Dependence of Piezoelectric Properties of A High Curie Temperature Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Binary System Single Cryst al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 5586