

压电材料的研究新进展

温建强[†] 章力旺

(中国科学院声学研究所 北京 100190)

摘要 压电材料作为机电转换的功能材料,在高新技术领域扮演着重要的角色。锆钛酸铅压电陶瓷凭借其优良的性能,自投入使用以来成为最广泛使用的压电材料。近年来,探索和发展潜在的替代新型材料备受重视。本文就近些年来国内外压电材料技术研究进展中呈现的无铅化、高性能化、薄膜化的新趋势进行了综述,并对今后的研究提出一些发展性的建议。

关键词 压电材料, 压电性能, 无铅压电材料, 压电薄膜

中图分类号: TM282

文献标识码: B

文章编号: 1000-310X(2013)05-0413-06

New advances in piezoelectric materials

WEN Jianqiang ZHANG Liwang

(Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Piezoelectric materials play an important role in high technology application fields as functional materials using their electromechanical transduction ability. Lead zirconate titanate (PZT) piezoceramics has become the most widely used piezoelectric materials with excellent performance since it was first put into practical usage around 1950. Recently, scientific interest has been focused on exploration and development of novel materials as potential candidate for future devices requirement. The lead-free, high performance piezoelectric materials and thin film piezoelectric materials are developed rapidly. The new advances in this field are reviewed. Some suggestions for future research are also proposed in order to promote the piezoelectric materials development to meet the new challenges.

Key words Piezoelectric materials, Piezoelectric performance, Lead-free piezoelectric materials, Piezoelectric thin films

1 引言

1880 年 P.Curie 和 J.Curie 首次发现石英晶体有压电效应,1954 年美国 B.Jaffe 发现了锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷,此后逐渐发展为国内外主流的

压电材料,在功能材料领域占有重要的地位^[1]。压电材料发展的类型主要有单晶、多晶、微晶玻璃、有机高分子、复合材料等。20 世纪 80 年代以来,随着压电陶瓷材料从二元系向三元、多元系的开发研究高潮的结束,压电材料的研究一度进展缓慢。

2012-10-01 收稿; 2013-01-23 定稿

作者简介: 温建强 (1976-), 男, 江西赣州人, 副研究员, 研究方向: 压电材料与器件。

章力旺 (1964-), 男, 高级工程师。

[†] 通讯作者: 温建强, E-mail: wjq@mail.ioa.ac.cn

随着科学技术快速发展，应用需求牵引下的开发探索给予了压电材料研究的新动力，加上科技工作者在基础性研究和生产工艺改进上的不懈努力，近十几年来，新型的压电材料不断涌现出，并呈现出无铅化、高性能化、薄膜化的态势，使得压电材料研究的面貌焕然一新，带动相应的应用器件研究也日趋活跃。本文就近些年来国内外压电材料技术研究中呈现出的新趋势和最新进展进行介绍，并对今后研究的努力发展方向进行展望，并提出一些建议。

2 压电材料研究的新趋势

2.1 无铅化

随着环境保护和社会可持续发展的要求，发展环境协调性材料及技术已是公认的大势所趋。为了防止环境污染，国内外科研人员对无铅压电材料开展了大量的研究工作并取得了令人鼓舞的进展^[2]。据统计，近十几年来无铅压电材料的研究文献数量增长了上百倍^[3]，应指出的是，日本的研究在世界上占了主导地位，发表的论文和专利数量是最多的。我国近些年来也加大了研究资助的力度，在无铅压电材料的研究也相当活跃，并在上海组织召开了 2010 年无铅高性能压电材料国际研讨会，就无铅压电材料的制备、结构、性能及器件应用等进行了深入的交流。

无铅压电材料体系主要有钛酸钡（BT）、铌酸盐、钛酸铋钠（BNT）以及铋层状结构四大类。其中 BaTiO₃ 是历史上最早发现的一种压电陶瓷材料，在 1954 年发现 PZT 材料之前曾被广泛地应用，由于压电活性不高和温度稳定性差，应用发展受到了很大的限制^[4]。近些年来，在对钛酸钡单晶的研究中发现了反常高压电活性。S.Wada 等人^[5]对钛酸钡单晶在室温四方铁电相的非自发极化方向<111>的电场-应变行为研究中发现，小电场下钛酸钡单晶的压电系数 d₃₃ 达到了 203 pC/N，远远超过了在<001>方向的 125 pC/N，而且在特定的电场下单斜相具有高达 295 pC/N 的 d₃₃，他们认为这与单斜相中工程化畴结构形态有关。在对低温下[001]取向极化的钛酸钡单晶的压电性能的研究中则发现，在 0℃左右，d₃₃ 高达 500 pC/N，k₃₃ 高达 85%，在~95℃左右，d₃₃ 高达 400 pC/N，k₃₃ 高达 79%，比同温度下 PZT 压电陶瓷的性能要高很多，表明钛酸钡单晶在低温

下压电应用前景是非常好的。2004 年《Nature》杂志报道了西安交通大学任晓兵提出基于点缺陷对称性原理实现可逆电畴翻转的理论，试图解释 BaTiO₃ 晶体中产生的大电致形变效应^[6]。2009 年他和刘文凤共同报道了高压电性能的锆钛酸钡 Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(BZT-x BCT) 系无铅压电陶瓷的研究^[7]，提出了三重临界点的准同型相界（MPB）的理论，即只有当 MPB 出现立方相、三方相、四方相的三相临界点时，材料才具有高压电性能。在临界点附近的三方—四方 MPB 组分具有较弱的极化各向异性，使得极化状态从四方相<001>向三方相<111>转向所需的能量势垒很低，因而能够具有高压电和介电活性。PZT 材料就满足该条件，对于 BZT-BCT 材料而言，当 x=0.5 时形成三方-四方准同型相界，其 d₃₃ 高达 620 pC/N，电致伸缩形变为 0.057%。对于 Ba(Sn_{0.12}Ti_{0.88})O₃-x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})O₃ (BTS-x BCT)材料，薛德祯研究发现具有一个始于三相临界点的相界的最佳成分是 30BCT，其压电系数达到 530 pC/N^[8]。

日本研究学者^[9-11]则相继报道了以水热法合成的 BaTiO₃ 为原料制备出压电活性非常高的研究成果。利用微波烧结、分段烧结或模板晶粒定向生长 TGG 技术烧结制备的 BaTiO₃ 陶瓷的 d₃₃ 值分别达到了 360、460、788 pC/N。介电常数值分别达到了 4200、5000、1661。对于钛酸钡陶瓷出现强压电活性的起源机制的理解上还存在着争议，不过对钛酸钡基陶瓷潜能进行重新思考是必要的。

NaNbO₃ 在室温下是反铁电具有钙钛矿结构的斜方结构，适当添加如 KNbO₃、LiNbO₃ 等可以获得性能较好的铌酸盐系统无铅压电材料。2004 年日本丰田中央研究院的 Y.Saito 等^[12]在《Nature》上报道了研究 Li⁺、Ta⁵⁺ 及其 Sb⁵⁺ 等共同取代改性对 Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ 压电性能影响，采用反应模板生长 (Reactive-Templated Grain Growth, RTGG) 制备出取向性的织构 (K_{0.44}Na_{0.52}Li_{0.04}) (Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O₃ 材料，其优异的性能可以与传统的 PZT-4 材料相媲美，其压电常数 d₃₃=416 pC/N，机电耦合系数 K_p=61%，介电常数达 1570，居里温度 T_c=253℃，引起了世界范围的极大关注，大大促进了无铅压电材料的研究和开发。图 1 所示为 Y.Saito 给出的无铅与铅基体系材料的压电常数 d₃₃ 的比较图^[12]。

在 Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ 系统中引入 BaTiO₃ 进行 A 位

取代可以形成 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$ ，在取代量 $x=0.06\text{-}0.07$ 处存在着三方-四方的准同型相界，日本专利报道了 $0.92\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.08\text{BaTiO}_3$ 体系中，掺入少量的 Nd、Y、La、Ce、Sm 等稀土元素，其 d_{33} 最高可达 253 pC/N ， K_{33} 可达 57% ，居里温度达到 $278\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3(\text{NBT-KBT})$ 系压电材料的研究中，发现其三方-四方准同型相界在 $x=0.19$ ，此处材料的径向耦合系数和弹性柔顺系数出现极大值^[13]。在靠近相界的高钠区，具有较高的厚度机电耦合系数 k_t ($46\%\sim 48\%$)，高频率常数 N_t (约 $3000\text{ Hz}\cdot\text{m}$)，较低的 K_p ($15\%\sim 20\%$) 和较小的相对介电常数 ($400\sim 800$)，是一类优良的、各向异性的高频超声换能器材料。在富钾区材料处于四方相时的稳定性较好，且 $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 去极化温度 ($270\text{ }^\circ\text{C}$) 较高。由于钠在高温下挥发，一般采用热压烧结和放电等离子技术 (SPS) 烧结，近年来主要通过掺杂稀土 Sr、Li、La、Nb、Ce 等元素来改进。其中通过 Li 改性的 BNT-BKT 压电材料 $d_{33}=176\text{ pC/N}$ ， $K_{33}=60\%$ ，比原来的压电活性提高了一个数量级^[14]。此外，对 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系统进行掺杂改性也可能获得高压电性材料。无铅化单晶研究中值得注意的是，铌青铜结构的压电单晶 $\text{K}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Ta}_{0.61}\text{Nb}_{0.39}\text{O}_3$ 的压电常数 d_{33} 可以高达 431 pC/N ^[15]。

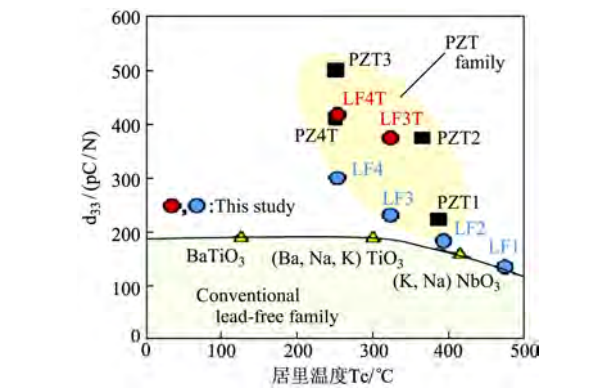


图1 无铅和铅基体系材料的 d_{33} 比较

从目前的研究进展来看，无铅压电材料已经取得了长足的进步，有某些性能与铅基压电材料已非常接近，显示出无铅压电材料的强大潜力。不过与铅基压电材料相比，无铅压电材料的实用化的综合性能还存在着不少差距，加之制造工艺较困难，今后还需进行更多深入的研究工作。

2.2 高性能化

内容高性能化中最突出的是压电材料的单晶

化。从压电材料的发展趋势图 2 中^[16]，可以看出，在过去的二三十年里，压电陶瓷的 d_{33} 一直没有取得明显地提高。直到 20 世纪 90 年代以来，以 PMN-PT 和 PZN-PT 为代表弛豫铁电单晶的新型压电材料的发现掀起了高 d_{33} ， k_{33} 单晶研究的高潮。

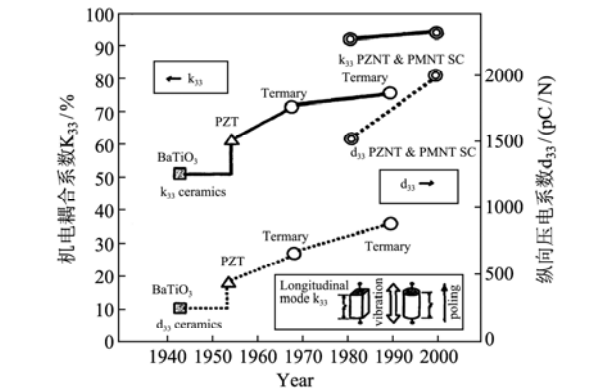


图2 压电材料的 d_{33}/K_{33} 发展趋势

1997 年国际上开始陆续成功生长出接近实用化要求的大尺寸高质量的弛豫铁电单晶，如 T.Kobayashi 等用改进的助溶剂法生长出最大尺寸为 $43\text{ mm}\times 42\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ 的 PZN-PT 单晶^[17]，机电性能 K_{33} 高达 92% ，压电性能 d_{33} 达 2000 pC/N ， $[001]$ 方向的电致应变为 1.7% ，储能密度大 130 J/kg ，几乎高出传统 PZT 陶瓷 10 倍。美国《Science》杂志评述认为^[18]，这是半个世纪以来压电材料领域取得的激动人心的重大突破，有望带动下一代宽带、高灵敏度、高分辨率医学超声换能器、大位移驱动器及其它机电器件的升级换代。2000 年《Nature》杂志也对获得突破性进展的新型压电单晶方面的研究进行了报道^[19]。在我国较早开展此类晶体生长研究的中科院上海硅酸盐研究所和西安交通大学，在基础研究和晶体生长工艺方法探索方面取得了卓有成效的成果，并发展出有自身特色的单晶方法，在生长技术、工艺参数、性能表征等方面具备良好的基础，目前已能批量生长高质量的 PMN-PT 单晶，晶体尺寸可达 $\phi 50\text{ mm}\times 80\text{ mm}$ ，而且生长方法比较成熟、重复性和稳定性较好，其性能指标和单晶尺寸一度处于国际领先水平。

由于国内外科研技术人员对单晶生长的不懈努力，近些年来，弛豫铁电晶体生长尺寸、数量、质量已基本达到满足实际应用的要求(如 TRS 公司近年来已能生长直径 100 mm 的 PMN-PT 和 PIN-PMN-PT 晶体以及 MMT 公司能生长直径

75 mm, 长度超过 200 mm 的 PZNT 晶体, 见图 3 所示), 这为相应的器件应用及产品的商业化奠定了基础。目前, 在民用方面, 弛豫铁电单晶已成功地应用于医用超声成像的高档 B 超探头上, 使其图像分辨率和频带宽度大大提高, 图像质量大大改善。美国 GE 公司和日本东芝公司等目前已有商用的产品提供。据估算, 这方面的年市场额度将达到 20 亿美元。在军用方面, 美国海军部门对这种性能优异的新型压电单晶高度重视, 投入了大量的资金和人力, 以期利用这种材料大大提高水声换能器的作用距离, 推出新一代的具有强大水下威慑力量的超远程水下感知探测能力的水下武器装备。相关专家认为一旦研制成功预计将对水下声呐工程技术领域带来重大的影响, 尤其是随着弛豫铁电单晶提高居里温度到传统 PZT 陶瓷水平上的研究工作的展开, 陆续生长出了居里温度在 360 ℃ 的 $\text{Pb}(\text{Yb}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 晶体, (其压电性能 d_{33} 达 2500 pC/N) 以及其他较高居里温度的 $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PINT) 晶体和 $(1-x)\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3\text{-xPbTiO}_3$ (PSNT) 晶体等, 其新声呐器件的性能会更加优异^[20]。

新型压电单晶在基础理论方面开展的工作也较多, 不过就其高性能的起因解释还没有取得一致的意见, 从微观畴的观测结果来看, 三方相和四方相共存时形成的多畴状态可能是一个重要原因。架构一个普适的物理模型是今后理论研究的一个主要方向。

由于晶体生长周期长、价格成本昂贵, 加之受热稳定性的影响, 迄今为止, 成功生长出的实用化的大尺寸弛豫铁电单晶以 PMNT 居多, 成分分布的不均匀, 导致性能一致性还不够理想, 因此, 制作价格适当、性能更好的、大尺寸单晶仍然是今后努力的主要方向。此外, 研究还表明, 织构化是多晶材料获取高性能的另一个重要手段。利用模板晶粒生长或掺杂晶种的多晶织构化生长技术, 在原本无规则的多晶的进行定向排列生长, 形成织构化的微观结构, 获得单晶的物理性能, 在某一方向上获得强的压电性能, 这方面的研究已有不少, 尤其是在无铅压电材料和高温压电材料上, 这里就不详细介绍了。

2.3 薄膜化

传统的压电体材料及其工艺受尺寸的限制, 难以适应现代电子器件微型化、小型化、集成化发展方向的要求。随着微观世界探索进程的加速, 微机电系统 (MEMS) 飞速发展, 迫切要求压电材料实现薄膜化, 从而为相应微器件的设计和制作研究创造条件。

目前基于压电薄膜已经开展了微型马达、微加速度计、微麦克风、微位移器、膜状传感器等微型器件的研究。国际上做出较大贡献的有美国明尼苏达的 D.L.Polla 小组、宾夕法尼亚州立大学的 S.Trolier-Mckinstr 小组和瑞士的联邦技术研究院的 P.Muralt 小组等。如 P.Muralt 等人^[21]基于 15~100 μm 厚的硅单晶上用溶胶-凝胶方法沉积出 1 μm 厚的 PZT 压电薄膜作定子, 并采用激光切割的方法加工了直径 2.5 mm 的转子, 制作了转速可达 200 rad/s 的压电微马达。在生物医疗领域, 利用压电微马达驱动, 可制备多自由度的手术钳, 从而在很小的伤口 (如小于 10 mm) 内, 在内窥镜下进行复杂手术, 该微创手术非常有利于病人的康复。此外, 还可进行显微操作, 如细胞分选、分类及其操作。

近年来, 无线技术发展和低功耗的微型器件的不断涌现, 能量收集技术引起了成为国内外学者研

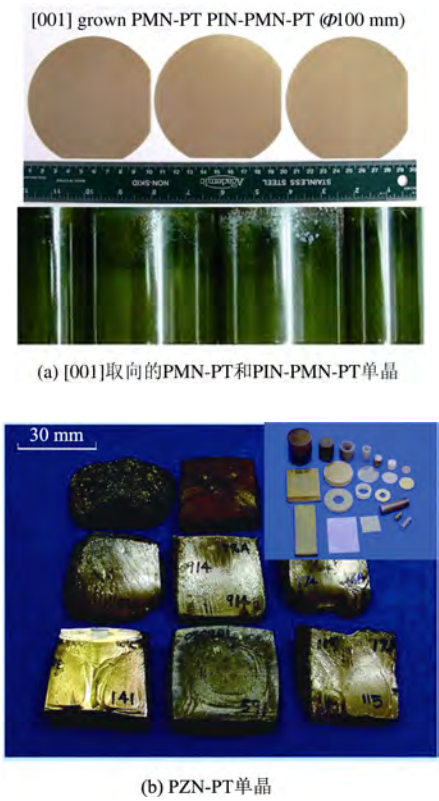


图3 大尺寸的弛豫铁电单晶

究的热点，美国国防部先进研究项目局还专门成立了能量回收项目组，资助从振动环境中收集能量技术的研究。麻省理工学院的 Rajendra K.sood 等人^[22]设计了向微小无线传感器或主动标签供电的悬臂梁结构的压电微发动装置。长宽在 300 μm 范围内悬臂梁主要由 SiO₂/ZrO₂ 电子扩散阻挡层，PZT 压电膜，顶部的 Pt 叉指电极层，以及 SU-8 胶制作的质量块组成。在 13.7 kHz 的一阶共振频率下、端部位移约 3 μm，可以输出 1 μW 的电能，峰值电压达 2.36 V，通过整流处理后，将电能储存在电容中。2006 年，美国《Science》杂志上报了佐治亚理工学院的王中林领导的研究小组在纳米压电发动机上取得的重大研究成果^[23]。2009 年他们又成功制作了利用生物活体带动的新型交流纳米发动机^[24]。剧烈跑动下的仓鼠，背部植入纳米压电发动机产生了高达 200 mV 的电源，为自我运转、远程无线操纵的生物探测器应用在携带式民用和军用设备上提供了广阔的前景。

作为微机电系统 MEMS 用驱动源的压电薄膜，不仅要求工作电压低、重量轻、体积小、成本低、容易与半导体工艺兼容，而且还需要驱动器单位体积的输出力足够大，传感器的噪声小。研究表明，能胜任的只有微米级厚度的膜及多层膜，因此，近些年来 1~10 μm 以至更厚的压电薄膜是国内外研究的热点和重要发展方向^[25]。压电薄膜的制备技术主要有复合溶胶-凝胶法、水热法、网版印刷法。不同制膜工艺对薄膜的内应力状态有影响，从而改变薄膜的性质。在衬底表面引入晶种能降低成膜的温度还可获得定向取向晶粒的薄膜。此外，高性能的 PZT 材料是压电薄膜的首选。墨尔本皇家理工大学的 S.Sriram 等人^[26]研究制备的 (Pb_{0.92}Sr_{0.08}) (Zr_{0.65}Ti_{0.35})O₃ 薄膜的压电性能 d₃₃ 可达 458-608 pC/N，远远高于 ZnO 压电薄膜，为高性能的器件设计提供了很好的材料基础。

值得注意的是，2004 年美国《科学》杂志报道了美、德、中联合研制的高性能 BaTiO₃ 膜^[27]，实验中采用合适的衬底、控制膜的厚度，改变膜的应变，使得 BaTiO₃ 膜的居里温度从 120 ℃度提高到 400~540 ℃，剩余极化 Pr 达 50~70 μC/cm²，这一研究成果被认为是近 10 年来压电薄膜材料的最重大发现之一，极大地鼓舞了今后无铅系统压电薄膜的研究发展。

2.4 其他

近年来，国内外利用应力、温度和电场的诱导相变，直接利用相变过程中的自发极化变化发展了反铁电压电材料和一系列的新应用。典型的有富锆的 PZT95/5 和掺杂 La 和 Nb 的 PSZT 体系。已有不少研究不仅提供了各种应用的可靠实验依据，而且开发了各种创新应用的新途径，如爆电换能，诱导相变的机电和热电换能，热耦合变压器以及利用复合效应来设计各种可能的系统。此外，压电材料兼具传感和驱动性能，能实现多种直接效应和转换、耦合、传输、存储和自动反馈等功能，因而成为设计和发展智能材料和器件的重要支撑性材料，也是近年的热门研究课题。如利用压电效应和电致伸缩效应的叠合研制成功的智能减振器以及热释电电压变压器等。另外，具有独特优势的压电纤维复合材料也是国际上关注的热点之一，由于篇幅所限，这里就不详细介绍了。

3 展望

首先，要继续加强基础理论研究，尤其是结构-性能关系的研究，弄清掺杂取代机制，探明其微观显微结构和电畴运动学上的作用，创新性设计出具有代表性的新压电材料体系。此外，研究中要注意的是运用多种观测工具来较为全面地反映材料的本质。比如光学、电子或声学显微成像，各自以不同性能（光学、电学、力学）造成衬度而成像，可以从各个角度或侧面反映材料本质，进而为新压电材料的设计提供更好的思路。

其次，围绕高技术领域下压电材料研究的新特点，明确我国在这领域内下一步的研究重点，尽可能减少无序重复研究；同时，各研究所、高校间需要协同合作，发挥各自优势，集中力量攻克关系国防安全和国计民生的关键难题，加大研发兼具重大影响力和高的实际应用价值的压电材料，推进其商品化进程。

最后，压电材料的发展要与其他学科或技术的发展密切相关，应加大学科交叉性和相互渗透性研究，特别是在 MEMS 技术是一个典型的多学科交叉的前沿性领域，几乎涉及自然及工程科学的所有领域，因此，要注意和利用相邻学科技术的新进展，加强各学科之间以及学科与工艺之间相互作用和

渗透，有效拓展其创新性研究。

参 考 文 献

[1] DAMJANOVIC D. Comments on origins of enhanced piezoelectric properties in ferroelectrics[J]. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control., 2009, 56(8): 1574-1585.

[2] SHROUT T R, ZHANG S J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?[J]. J. Electroceram., 2007, 19: 113-126.

[3] ROEDEL M J, JO W, SEIFERT T P, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92(6): 1153-1177.

[4] ZHANG S J, YU F P. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2011, 94(10): 3153-3170.

[5] WADA S, SUZUKI S, NOMA T, et al. Enhanced piezoelectric property of barium titanate single crystals with engineered domain configurations[J]. J. Appl. Phys. Pt.1.1, 1999, 38: 5505-5511.

[6] REN X B. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by reversible domain[J]. Nat. Mater. 2004, 3: 91-94.

[7] LIU W F, REN X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics[J]. Phy. Rev. Lett. 2009, 103: 257602.

[8] XUE D Z, ZHOU Y M, BAO H X, et al. Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti, Sn)O₃-x(Ba, Ca)TiO₃ ceramics[J]. Appl. Phys. Lett., 2011, 99: 122901.

[9] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, et al. Considerations for BaTiO₃ ceramics with high piezoelectric properties fabricated by microwave sintering method[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2008, 47(11): 8468-8471.

[10] KARAKI T, YAN K, ADACH M. Barium titanate piezoelectric ceramics manufactured by two-step sintering[J]. Jpn. J. App. Phys. 2007, 46(10B): 7035-7038.

[11] WADA S, TAKEDA K, MURAISHI T, et al. Preparation of [110] grain oriented barium titanate ceramics by templated grain growth method and their piezoelectric properties[J]. Jpn. J. Appl. Phys. 2007, 46(10B): 7039-7043.

[12] SAITO Y, TANI T, NONOYAMA T, et al. Lead-free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432(7013): 84-87.

[13] SAFARI A, ABAZARI M. Lead-free piezoelectric ceramics and thin films[J]. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2010, 57(10): 2165-2176.

[14] AKSEL E, JONES J L. Advances in lead-free piezoelectric materials for sensors and actuators[J]. Sensors, 2010, 10(3): 1935-1954.

[15] ZHOU Z X, LI J, ZHOU Z X, et al. Piezoelectric properties of the lead-free K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.61}Nb_{0.39}O₃ single crystal[J]. J. Phys. D: Appl. Phys, 2009, 42(12): 25405.

[16] PARK S E, HACKENBERGER W. High performance single crystal piezoelectrics: applications and issues, Current Opinion[J]. 2010, Sol. State Mat. Sci., 6(1): 11-18.

[17] KOBAYASHI T, SHIMANUKI S, SAITOH S, et al. Improved growth of lead zinc niobate titanate piezoelectric single crystals for medical ultrasonic transducers[J]. Jpn. J. Appl. Phys. 1997, 36(9B): 6035-6038.

[18] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor-PT single crystals: status and perspective[J]. J. Appl. Phys. (Appl. Phys. Review), 2012, 111, 031301.

[19] FU H X, COHEN R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single crystal piezoelectrics[J]. Nature, 2000, 403: 281-283.

[20] ZHANG S J, LI F, SHERLOCK N P. Recent developments on high Curie temperature PIN-PMN-PT ferroelectric crystals[J]. J. Cryst. Growth., 2011, 318(1): 846-850.

[21] MURALT P. Piezoelectric in micro and nanosystems: solutions for a wide range of applications[J]. J. Nanosci. Nanotechnol., 2008, 5(4): 2560-2567.

[22] CHIDAMBARAM N, MAZZALAI A, MURALT P. Measurement of effective piezoelectric coefficients of PZT thin films for energy harvesting application with interdigitated electrodes[J]. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2010, 59(8): 1624-1631.

[23] WANG Z L, SONG J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. Science. 2006, 312: 242-246.

[24] YANG R, QIN Y, LI C, et al. Converting biomechanical energy into electricity by a muscle-movement-driven nanogenerator[J]. Nano Lett., 2009, 9(3): 1201-1205.

[25] 温建强, 刘美丽. PZT 厚膜及高频换能器的研究[J]. 应用声学, 2010, 29(1): 74-80.

[26] SRIRAM S, BHASKARAN M, HOLLAND A S, et al. Measurement of high piezoelectric response of strontium-doped lead zirconate titanate thin films using a nanoindenter[J]. J. Appl. Phys., 2007, 101: 101-105.

[27] CHOI K J, BIEGALSKI M, LI Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films[J]. Science., 2004, 306: 1005-1009.