(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104919093 B
(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201380067374.9

(22)申请日 2013.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104919093 A

(43)申请公布日 2015.09.16

(30)优先权数据
61/732,062 2012.11.30 US
61/774,139 2013.03.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/072673 2013.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/130119 EN 2014.08.28

(73)专利权人 奎斯特综合有限责任公司
地址 美国华盛顿

(72)发明人 V·弗拉泰洛

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李英

(51)Int.Cl.
C30B 7/00(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开平5-319971 A,1993.12.03,全文.
CN 1274954 A,2000.11.29,全文.
US 2002/0179000 A1,2002.12.05,全文.
US 2003/0106489 A1,2003.01.12,全文.
CN 1414149 A,2003.04.30,全文.
US 7427818 B2,2008.09.23,全文.
US 2010/0001619 A1,2010.01.07,全文.
US 8124251 B2,2012.02.28,全文.
J. Rodríguez Contreras et al.. "Surface treatment effects on the thickness dependence of the remanent polarization of PbZr0.52Ti0.4803 capacitors".《APPLIED PHYSICS LETTERS》.2003,第83卷(第1期),第126-128页.

审查员 程愉悻

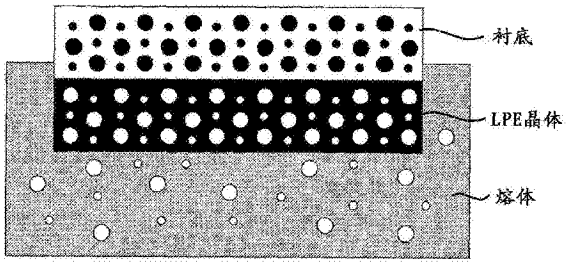
权利要求书1页 说明书25页 附图14页

(54)发明名称

生长锆钛酸铅单晶的方法

(57)摘要

通过液相外延到具有合适的结构与晶格参数匹配的衬底上来实现锆钛酸铅(PZT)和其它钙钛矿的单晶的生长。需要用于稳定生长的溶剂和特定生长条件以实现Zr与Ti的所需比例。



CN 104919093 B

1.使用液相外延来生长锆钛酸铅(PZT)单晶的方法,该锆钛酸铅(PZT)单晶具有包含$a = 4.03 \pm 0.02$ Å, $c = 4.15 \pm 0.02$ Å和b=a的室温PZT晶格参数,该方法包括:

在溶液中提供衬底,其中该衬底具有钙钛矿晶体结构和生长平面中的一个或多个周期性重复距离,所述周期性重复距离是2%以内的相同晶体取向的PZT周期性重复距离的整数倍,并且其中该溶液包含溶剂和溶质,并且其中该溶质包含PZT或PZT前体PbO、TiO_2、ZrO_2、$PbZrO_3$(PZ)和$PbTiO_3$(PT);和

使用液相外延由该溶液使PZT单晶生长到该衬底上,其中该溶液的温度保持在恒定生长温度的25℃内。

2.权利要求1的方法,其中该溶剂包括选自由PbF_2、LiF、NaF、KF、Na_3AlF_6、PbO、$Pb_3(PO_4)_2$、$PbCl_2$、B_2O_3、WO_3、MoO_3、V_2O_5、P_2O_5、$PbWO_4$、$PbMoO_4$、$Li_2B_4O_7$、$Na_2B_4O_7$、$K_2B_4O_7$和$Pb_2V_2O_7$组成的组中的化合物。

3.权利要求1的方法,其中该衬底具有至少一个在4.05 ± 0.04Å或4.05 ± 0.04Å乘以2或$\sqrt{2}$范围内的室温衬底晶格参数。

4.权利要求1的方法,其中PT和PZ在熔体中的溶解度相等或者氧化钛和氧化锆在熔体中的溶解度相等。

5.权利要求1的方法,其中该PZT是$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$。

6.权利要求1的方法,其中该PZT包含少于10摩尔%的离子掺杂剂。

7.权利要求1的方法,其中该衬底选自$NdScO_3$、$PrScO_3$、$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$、$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$、$Ba(Fe_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Fe_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yTa_{1-y})O_3$。

8.权利要求1的方法,其中该衬底包含选自弛豫铁电组合物和正常铁电组合物的组合物。

9.权利要求8的方法,其中该正常铁电组合物包含具有$PbTiO_3$的组成的钛酸铅,并且该弛豫铁电组合物选自以下构成的组:

具有$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$的组成的铌镁酸铅,

具有$PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$的组成的铌铟酸铅,

具有$PbYb_{1/2}Nb_{1/2}O_3$的组成的铌镱酸铅,

铌镁酸铅与铌铟酸铅的混合物,和

铌镁酸铅与铌镱酸铅的混合物。

10.权利要求1的方法,进一步包括通过包括研磨和抛光的方法从该衬底去除该PZT单晶。

11.压电装置,其包含根据权利要求10的方法可获得的独立的PZT单晶。

12.权利要求11的压电装置,其中该压电装置选自换能器、接收器、传感器和致动器。

13.用于通过在线检查来表征管道的系统,其包含权利要求12的压电装置,其中该压电装置是换能器和/或接收器。

生长锆钛酸铅单晶的方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2012年11月30日提交的美国专利申请号61/732,062和2013年3月7日提交的美国专利申请号61/774,139的权益。通过引用以其全文将各自的公开内容并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 钙钛矿

[0005] 钙钛矿是具有类似于矿物钙钛矿(钛酸钙—$CaTiO_3$)的晶体结构的一类化合物。类似于石榴石和一些其它矿物,钙钛矿是网络化合物—也就是说它们由具有用于阳离子(正离子,最常见为金属元素)的特定空穴的阴离子(负离子,最常见为氧O^{2-})网络限定。周期表中一半的金属可以插入到该阳离子位点并仍具有钙钛矿结构,只要满足价态和离子尺寸的限制。最常见的钙钛矿式子是ABO_3,但其他阴离子也是可能的,并出现具有空位的偏离化学计量比的化合物。A位点是通常被具有大于或等于O^{2-}的离子半径的阳离子占据的大的12-配位立方八面体空穴,因为该位点在尺寸和配位方面等价于氧空位。B位点是较小的6-配位八面体空穴。

[0006] 在$A((A_zA'_{(1-z)})BO_3)$位点上或更通常在$B(A(B_xB'_{(1-x)})O_3)$位点上具有两种阳离子的有序和无序化合物有可能具有由多个简单钙钛矿表示的式单元和晶胞。有序和无序的$A_2BB'O_6$(经常写作$A(B_{1/2}B'_{1/2})O_3$)趋向于立方/四方/正交/单斜晶胞,而有序的$A_3BB'_2O_9$(经常写作$A(B_{1/3}B'_{2/3})O_3$)趋向于六方/菱形晶胞。

[0007] 该ABO_3化学计量将化学计量氧化物钙钛矿的A和B位点上平均阳离子价态的总和限制为6+,但这可以以各种组合来实现。如果A位点完全被二价离子例如Pb^{2+}填充,平均B位点价态必须为4+。特别地,$A^{+2}B_xB'_{1-x}O_3$化合物以有序和无序状态出现,其具有的化学计量取决于不同的B价态,该B价态必须具有4+的加权平均,例如$A^{2+}B^{3+}_{1/2}B'^{5+}_{1/2}O_3$(1/2×3+1/2×5=4)和$A^{2+}B^{2+}_{1/3}B'^{5+}_{2/3}O_3$(1/3×2+2/3×5=4)。

[0008] 由于共同的结构,在两种钙钛矿之间容易形成固溶体,其中两种端元,例如ABO_3和$A'B'O_3$可以以$0<x<1$的分数混合成一系列无序材料$A_xA'_{1-x}B_xB'_{1-x}O_3$。如果A=A',这在某种程度上可以简化为$AB_xB'_{1-x}O_3$,如本申请中所讨论的材料的情况。然而,由于固溶体不是具有固定组成的线性化合物,如本领域技术人员公知的那样,这些固溶体具有复杂的熔化和结晶行为。对于甚至简单的二元固溶体相图而言,以任意组成结晶的化合物将往往偏向于较高熔点的化合物。

[0009] 钙钛矿因其一系列令人关注的性质而包括多种技术上重要的材料。这些材料可以是铁电体、铁磁体、多铁性体、压电体、热电体、磁性体、磁阻体、电光体、磁光体等等。

[0010] 压电锆钛酸铅

[0011] 锆钛酸铅(PZT—$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$)是作为钛酸铅(PT—$PbTiO_3$)和锆酸铅(PZ—$PbZrO_3$)之间的固溶体的钙钛矿。其是压电性的,也就是说在该材料的机械与电状态之间存在线性的机电相互作用。技术上最令人关注的组成是在准同形相界(MPB)处的接近等摩尔的$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$,其中菱形-四面体(R-T)相变的接近导致电介常数和压电系数提高。通

常使用添加剂以调节压电PZT陶瓷的压电、介电和颗粒性质。

[0012] PZT是最常用的压电钙钛矿，这是由于其压电与介电性质的优异组合、高居里温度、高R-T转变温度和制造硬(高矫顽力)与软(低矫顽力)材料两者的能力。其可以以陶瓷形式商购，但是还存在通过气相法形成的实验薄膜。这是因为，不同于一些其他压电钙钛矿，还没有成功地将其生长为任何显著尺寸的单晶。PZ端元和所有PZT固溶体均是非同成分的，也就是说该晶体组合物不能由相同组成的熔体生长。甚至成功用于生长非同成分的弛豫铁电-PT固溶体的Bridgman法(如下文将讨论的)也不能实际克服使用该材料的热力学问题。因此需要发明以允许生长具有显著尺寸的单晶。

[0013] 在表1中给出了接近MPB(x＝0.52个原子/式单元(a/fu))的该$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$的室温晶格参数。(001)平面中的a和b晶格参数的平均值在MPB处为~4.055 Å，表明几乎不存在对Zr浓度x的依赖性。在晶体可能生长的高温下，该化合物在结构上变为立方的。

[0014] 表I：以Å计的$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$晶格参数

[0015]

x (a/fu)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0.49	4.03		4.16
0.53	4.03	4.08	4.15
0.56	4.03	4.06	4.14
0.59	4.03	4.06	4.14

[0016] 弛豫铁电-正常铁电固溶体

[0017] 弛豫铁电-正常铁电材料是介于高介电常数弛豫铁电材料和高居里温度正常铁电体例如钛酸铅(PT)之间在B位点上的无序钙钛矿固溶体。通过在压电系数d_{33}、机电耦合k_{33}、介电常数$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$和>1％的饱和应变方面的提高并同时具有较低的损耗和较低的模量，在压电换能器、致动器和传感器中这些材料已经取得了单晶形式的技术重要性。

[0018] 弛豫钙钛矿材料具有式$Pb(B_xB'_{(1-x)})O_3$，其中B是低价态阳离子，B'是高价态阳离子。两种典型的式单元是(1)$Pb(B^{2+}_{1/3}B'^{5+}_{2/3})O_3$，例如$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PMN)和$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$(PZN)，和(2)$Pb(B^{3+}_{1/2}B'^{5+}_{1/2})O_3$，例如$Pb(In^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2})O_3$(PIN)和$Pb(Yb^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2})O_3$(PYN)。已经通过Bridgman法生长了二元PMN-PT固溶体的第一代单晶，并且该单晶提供了具有>0.9的超高机电耦合因数k_{33}和>1500pC/N的压电系数d_{33}的高性能。

[0019] 然而，这些材料在温度和声功率方面受T_{R-T}(菱形至四方相变温度)的限制，这在显著低于居里温度T_C的温度下发生。对于许多应用而言，热稳定性是介电与压电性质变化方面的要求，并且热去极化可由制造后工艺所致。

[0020] 除了热环境外，在机电装置例如高功率超声换能器或致动器中使用的铁电晶体还经受高电场，这使晶体具有低介电/机械损耗和相对高的矫顽场成为必需。发现PMN-PT和PZN-PT晶体的机械品质因数(Q)(晶体的机械损耗的倒数)小于100，类似于“软”PZT陶瓷。低机械Q将单晶PMN-PT限制于以低工作循环操作的低频致动器或谐振功率换能器。此外，晶体的矫顽场(E_C)，仅为2-3kV/cm，将其用途限制在低AC电压应用或需要“偏置”驱动电平的装

置。

[0021] 在PIN、PMN和PT(PIMNT)以及PYN、PMN和PT(PYMNT)当中的第二代三元固溶体具有改进的性质，但是仍具有比PZT低得多的居里温度和R-T转变温度以及低得多的机械Q和矫顽力。因此，对于提高的温度使用范围、热稳定性和声功率来说需要具有高居里温度和R-T转变温度的单晶体系。

[0022] 这些材料的结晶路径与相图一样复杂。按照定义，弛豫-PT铁电单晶是固溶体。对于简单的二元固溶体相图，从任何给定熔体组合物中首先结晶的晶体组成将往往偏向于较高熔点的化合物。两个熔点相隔越远，液相线(其中在加热时最后的固相熔化或在冷却时最先的固相出现的温度)与固相线(其中在冷却时最后的液相凝固或在加热时最先的液相出现的温度)偏离得越多，因此出现越多的偏析。已经通过Bridgman法成功地将PMN-PT和PIMNT生长至最大3”的直径。然而，非同一偏析系数$K_{PT}\approx0.85$导致由更难熔的PMN相的选择性消耗所造成的组成梯度。已经试图用区熔匀化减轻这一点，但是仍存在产品不均匀性的显著技术问题。

[0023] 因此，PMN-PT的商业晶体生长由将在晶体主体中产生所需MPB单斜或多相区域的组成的熔体开始，但是事实上两端具有不同的晶体结构，富PMN的底部(首先结晶)在室温下为稳定的菱形晶系，中间是具有与菱形晶系或四方晶系共存的单斜晶系结构的MPB，富PT的顶部(最后结晶)在室温下为稳定的四方晶系。名义31％的PT初始装料将由晶种处26％的PT浓度变化至端部处40％的PT浓度。仅具有31-37％的PT浓度的中央MPB区域用于装置用途，将菱形晶系底部(26-30％PT)和四方晶系顶部(38-40％PT)切掉作为废料。

[0024] 表II：PMN弛豫铁电体以及它们与PT正常铁电体的固溶体的室温结构和晶格参数。在MPB区域中以通过R＝菱形、M＝单斜、O＝正交和T＝四方所显示的比例存在多个相。对菱形相的早期数据常常不记录(nr)菱形角，而是仅记录伪立方晶格常数a。

[0025]

组成	PT(%)	结构	菱形		单斜				四方		参考
			a(Å)	α(°)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	a(Å)	c(Å)	文献
PMN	0	R	4.0464	nr							[1]
PMN-PT	10	R	4.0386	nr							[1]
PMN-PT	20	R	4.0302	nr							[2]
PMN-PT	25	R	4.024	89.915							[3]
PMN-PT	30	R	4.017	89.89							[4]
PMN-PT	31	R30% M70%	4.017	89.89	4.018	4.007	4.026	90.15			[4]
PMN-PT	33	M75% T25%			4.019	4.006	4.032	90.19	4.005	4.046	[4]
PMN-PT	35	T65% M/035%			4.018	4.000	4.035	90.12	4.000	4.044	[4]
PMN-PT	37	T80%							3.998	4.049	[4]
PMN-PT	39	T							3.994	4.047	[4]
PMN-PT	39.5	T							3.989	4.054	[5]
PMN-PT	42	T							3.984	4.054	[5]
PMN-PT	44	T							3.976	4.048	[5]
PMN-PT	47	T							3.978	4.056	[5]
PT	100	T							3.9006	4.155	[6]

[0026] [1]B.Dkhil,J.M.Kiat,G.Calvarin,G.Baldinozzi,S.B.Vakhrushev和E.Suard,“Local and long range polar order in the relaxor-ferroelectric compounds $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ and $PbMg_{0.3}Nb_{0.6}Ti_{0.1}O_3$”,Phys.Rev.B 65(2001)024104。

[0027] [2]H.W.King,S.H.Ferguson,D.F.Waechter和S.E.Prasad,“An X-ray Diffraction Study of PMN-PT Ceramics Near the Morphotropic Phase Boundary”,Proc.ICONS 2002 Inter.Conf.Sonar。

[0028] [3]O.Noblanc,P Gaucher and G.Calvarin,“Structural and dielectric studies of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$ ferroelectric solid solutions around the morphotropic boundary”,J.Appl.Phys.79(1996)4291。

[0029] [4]B.Noheda,D.E.Cox,G.Shirane,J.Gao和Z.-G.Ye,“PhaseDiagram of the

Ferroelectric Relaxor(1-x)$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$-x$PbTiO_3$",Physical Review B 66(2002)054104。

[0030] [5]J.C.Ho,K.S.Liu和I.N.Lin,"Study of Ferroelectricity in the PMN-PT System Near the Morphotropic Phase Boundary",J.Mat.Sci 28(1993)4497。

[0031] [6]S.A.Mabud和A.M.Glazer,"Lattice Parameters and Birefringence in $PbTiO_3$ Single Crystals",J.Appl.Cryst.12(1979)49。

[0032] 高温溶液生长

[0033] 高温溶液(HTS)生长可用于生长"困难"的材料,这些材料出于各种原因不适于通过常规块体技术(其中由熔化的目标化合物直接生长晶体)生长。下面的列表覆盖了与PZT相关的一些情况。

[0034] • 非同成分熔化的材料(包括包晶熔化)是其中所关注的化合物在熔化曲线上的局部最大值(或最小值)处不直接由相同组成的液体结晶的那些。虽然钛酸铅是同成分熔化的(图1);但部分由于氧化锆(ZrO_2—锆氧化物)化合物的难熔属性,锆酸铅不是同成分熔化的(图2)。由于对坩埚和其它炉材料的使用温度的限制或成分的高蒸气压,高熔点氧化物经常在块体技术的范围之外。

[0035] • 包括固溶体例如PZT和掺杂PZT的复合混合物具有其中结晶化合物可极为远离熔体组成的相图。

[0036] • 具有挥发性成分例如氧化铅的化合物可能不得不在比它们的熔点低得多的温度下进行平衡和生长以便为稳定的。优选工艺温度不超过900℃。这反过来又限制了晶体成分的溶解度。

[0037] HTS生长给予改变包括温度、化学环境和气氛的生长条件的能力,以便可以使不稳定的晶体材料稳定化。由溶剂、溶质、坩埚、气氛和炉组成的晶体生长体系以每一种可能的方式应该为稳定的。

[0038] PZT的高温溶液生长

[0039] 之前已经研究过锆钛酸铅(PZT-$PbZr_xTi_{1-x}O_3$)晶体的HTS生长。该主要溶剂是所谓的"自熔剂",具有过量的PbO[7,8,9]和氟化物溶剂[10,11,12,13]KF、NaF和PbF_2,氟化物溶剂[10,11,12,13]KF、NaF和PbF_2是单独的或在包含一种或多种卤化物化合物和PbO、$Pb_3(PO_4)_2$和/或B_2O_3的混合物中。这些研究包括缓慢冷却、等温、局部冷却、溶剂蒸发和顶部播种溶液生长的特定技术,为了成功所有这些均需要PZT的高溶解度。已经公开的试验和结果总结在表III中。

[0040] 表III:HTS PZT晶体生长的生长参数

[0041]

溶剂	方法	T (起始)	T (结束)	浓度	X (熔体)	X (晶体)	参考文献
PbO (过量)	等温	1100 ℃ 1200 ℃ 1300℃	恒定	各种	各种	富 Zr	[7]
PbO (过量)	缓慢冷却	1170℃	950℃	各种	图 3	图 3	[8]
PbO (过量)	缓慢冷却	1170℃	950℃	0.15	0.4	0.06	[9]
$PbO-B_2O_3$ (15:1)	等温	967-1017℃	恒定			0.65-0.93 $+PbTiO_3$	[9]
$PbO-PbF_2$	缓慢冷却	1200℃	800℃	0.15	图 4	图 4	[10]

[0042]

(50:50起始 60:40 结束)							
$KF-PbF_2$ (50:50起始 70:30 结束)	缓慢冷却	1200℃	800℃	0.15	图 5	图 5	[10]
$KF-PbF_2$	缓慢冷却	1150℃	950℃	0.10	各种	0-0.4 和 0.85	[11]
$(PbO)_{0.4}(PbMoO_4)_{0.6}$	缓慢冷却	各种	各种	各种	0.5	0.28	[12]
$(KF)_{0.4}(PbF_2)_{0.6}$	缓慢冷却	各种	各种	各种	0.5	0.26	[12]
$(NaF)_{1/3}(PbF_2)_{2/3}$	缓慢冷却	各种	各种	各种	0.5	0.4	[12]
$(KF)_{0.30}(PbF_2)_{0.66}(Pb_3(PO_4)_2)_{0.04}$	缓慢冷却	1115℃	800℃	0.15	0.5	0.45	[13]

[0043] [7]S.Fushimi和T.Ikeda,“Phase Equilibrium in the System $PbO-TiO_2-ZrO_2$”, J.Am.Ceram.Soc.50:119(1967)。

[0044] [8]R.Clarke和R.W.Whatmore,“The Growth and Characterization of

$PbZr_xTi_{1-x}O_3$ Single Crystals",J.Cryst.Growth 33:29(1976)。

[0045] [9]T.Hatanaka和H.Hasegawa,"Observation of Domain Structures in Tetragonal $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$Single Crystals by Chemical Etching Method",Jpn.J.App.Phys.31:3245(1992)。

[0046] [10]S.Fushimi和T.Ikeda,"Single Crystals of Lead Zirconate-Titanate Solid Solutions",Japan.J.Appl.Phys.3:171(1964)。

[0047] [11]S.Fushimi和T.Ikeda,"Optical Study of Lead Zirconate-Titanate",J.Phys.Soc.Japan 20:2007(1965)。

[0048] [12]K.Tsuzuki等人,"Growth of Pb(Zr-Ti)O_3Single Crystal by Flux Method",Japan.J.Appl.Phys.7:953(1968)。

[0049] [13]K.Tsuzuki等人,"The Growth of Ferroelectric $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$Single Crystals",Japan.J.Appl.Phys.12:1500(1973)。

[0050] 不同的作者还采用了称为熔剂生长的技术,这种技术与溶液生长不同,在于成分不完全溶解。在熔剂法中,晶体生长并不是通过成核和生长进行,而是通过颗粒之间各种养分的输送,由此以较小晶粒为代价生长更大的晶粒。用于这种应用的$PbO-KF-PbCl_2$熔剂在生长温度下具有非常高的蒸气压,并且在生长运行过程中高达2/3的助熔剂可蒸发。

[0051] 这些结果均未达到作为PZT晶体生长的可行方法的水平。

[0052] • 由于这些晶体生长技术的固有限制,所得晶体在一侧上至多为几毫米并且通常是薄片。点播种法必须在三维上长出,与常见的块体结晶法例如Bridgman法和Czochralski法(其中存在平面晶体生长前沿)相比这是非常耗时的方法。这样的点播种法固有地制备具有良好发展的刻面。这样的刻面是最慢的生长方向,并通常仅通过一些种类的逐步繁殖(step propagation)或位错模型而增长。

[0053] • >900℃的高温尤其导致PbF_2、PbO、KF、NaF和$PbCl_2$物质的高蒸发。一种或多种物质的蒸发给予了连续变化的化学环境和不稳定的生长条件。

[0054] • 在温度范围内的缓慢冷却固有地给出了多种生长条件,这些生长条件无疑是组成改变的来源。未报道组成变化的那些作者可能仅就有限的晶体样品或由表征方法(例如X射线粉末衍射)产生的平均值进行报道。

[0055] • 没有作者测量过PZ和PT,或ZrO_2和TiO_2在生长条件下的溶解度。因此,并不知道在怎样的饱和(液相线)温度下任何给定的熔体组成可实际产生晶体。事实上,完全有可能的是在一些情况下并非所有的氧化锆或PZ溶解在熔体中,并且可通过该熔剂法而非真正的THS生长来发生任何晶体生长。

[0056] • 取决于溶剂的选择、熔体中相对于TiO_2的ZrO_2分数x以及尚未恰当记录的其它因素(包括实际生长温度),存在高于和低于一致性所观察到的Zr/Ti分布系数的多样性。

[0057] • 在一些情况下,可以观察到相分离为富Zr和富Ti相。一组观察到在$3Na_2O-4MoO_4$溶液中PZT的正混合热。在固相烧结中未观察到这样的相分离。

[0058] 因此需要可以维持均匀的MPB组成并制备平面晶体生长前沿以生长大晶体的发明方法。

[0059] 凝固点降低(冰点降低测定法)

[0060] 冰点降低测定法是通过降低一种或多种组分的凝固点来研究多组分溶液的性质。

通常其用于测量溶解在一种组分的块体液体中的少量的另一种组分的解离程度或分子量。

[0061] 如果二元熔体中两种熔体成分C和D不形成固溶体(至少没有以显著的程度),由于在C-D液体溶液中的混合熵,将C加入液体形式的D中降低了纯C的固体(假定为晶体)的凝固点。如果假设这是理想溶液,并且在相同与不同原子之间的吸引力相同,可以由拉乌尔定律和克劳修斯-克拉珀龙方程进行推导,获得:

[0062] $$ln(X_C) = -\frac{\Delta H_f}{nR}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M}\right) \qquad (1)$$

[0063] 其中X_C是C的摩尔分数,ΔH_f是C的熔化焓,n是范特霍夫因子,R是气体常数,T_M是纯C熔体的熔化温度,T是以K计的首次出现固相时稀释溶液的液相线温度。

[0064] 范特霍夫因子n名义上是D溶解于C的理想溶液时的粒子数目,其不同于C熔化为溶液时的粒子数目。在非理想溶液中,根据D的原子或络合物是否彼此吸引(较小的n)或排斥(较大的n),n可以呈现较宽范围的值。根据液体性质,对于不同的C组分,D的n可为不同的。

[0065] 液相外延

[0066] 外延是当一种材料的晶体在另一种材料顶部生长并与另一种材料叠合时。液相外延(LPE)以原子显示在图6中并绘图显示在图7中。其它HTS技术例如缓慢冷却、局部冷却、溶剂蒸发和顶部播种溶液生长需要高溶质浓度,并通常涉及在宽温度范围内冷却,使得热力学条件明显变化,通常的结果是晶体组成也变化。LPE的独特之处在于其是一种接近平衡的高温溶液生长技术,在接近恒定的生长条件下由相对稀的熔体进行该技术。因此,采用膜与衬底之间的适当匹配可以实现在恒定目标化学计量下的高晶体品质。

[0067] 为了生长品质晶体,膜和衬底必须在结构、晶格参数和热膨胀系数方面具有可接受的匹配。可以通过一些块体法生长的同成分熔化的衬底晶体可以与必须通过HTS技术生长的非同成分的膜匹配以制备具有有效复合性质的膜/衬底组合。该衬底必须具有良好的晶体品质,因为任何缺陷将繁殖到膜中。与点播种方法相比,LPE具有高体积生长速率,因为该晶体仅需要在具有平面生长前沿的一个维度上扩张。与气相法相比,存在高得多的养分流动,因此,在较高的生长速率下较厚的膜是实际的,事实上,对于足够好的热膨胀系数匹配,可以实现具有类似于衬底厚度量级的膜厚度,有效地生长块体晶体板,该块体晶体板可以通过经研磨和抛光移除衬底而制成独立的。最好由较稀的熔体进行LPE,由此避免晶粒的均匀成核,并可以在各种过冷下控制晶体生长。此外最好在可能的最低温度下实施LPE以尽可能接近平衡地获得所需相。特别地,在较低的生长温度下避免反位缺陷。为了良好的生长,该溶剂必须润湿该衬底。

[0068] 迄今为止LPE已经在用于薄膜磁泡和厚膜磁光应用的在直拉生长的非磁性石榴石衬底上的HTS生长磁性石榴石方面达到其顶峰。已显示LPE是用于生长仅含有～1摩尔%限制性稀土氧化物的厚膜石榴石法拉第旋转器材料(～500微米膜)的实用的高产技术。石榴石体系类似于钙钛矿,类似之处在于该材料适应性强,因为晶体结构由氧原子的网络限定。

[0069] 发明概述

[0070] 提供本概述以便以介绍将在下文在发明详述中进一步描述的简化形式的概念选择。本概述并非意在确定要求保护的主题的关键特征,也非意在用于帮助确定所要求保护的主题的范围。

[0071] 在一方面，提供使用液相外延来生长锆钛酸铅（PZT）单晶的方法，该锆钛酸铅(PZT)单晶具有包含$a = 4.03 \pm 0.02$ Å，$c = 4.15 \pm 0.02$ Å和$b = 4.08 \pm 0.02$ Å或b＝a的室温PZT晶格参数，该方法包括：

[0072] 在溶液中提供衬底，其中该衬底具有钙钛矿晶体结构和生长平面中的一个或多个周期性重复距离，所述周期性重复距离是2％以内的相同晶体取向的PZT周期性重复距离的整数倍，并且其中该溶液包含溶剂和溶质，并且其中该溶质包含PZT或PZT前体PbO、TiO_2、ZrO_2、$PbZrO_3$(PZ)和$PbTiO_3$(PT)；和

[0073] 采用液相外延由该溶液使PZT单晶生长到该衬底上，其中该溶液的温度保持在恒定生长温度的25℃内。

[0074] 在另一方面，提供生长外延钙钛矿单晶的方法，其包括在溶液中提供衬底，其中该衬底包含选自弛豫组合物和铁电组合物的组合物。

[0075] 在另一方面，提供压电装置，其包含根据所公开的方法形成的PZT单晶。这样的压电装置包括换能器、接收器、传感器和致动器。

[0076] 附图描述

[0077] 当结合附图时本发明的前述方面和许多附带优点将变得更好理解，如同参考下列详述变得更容易理解那样，其中：

[0078] 图1：显示在温度最大值下同成分熔化的$PbTiO_3$的PbO-TiO_2相图。

[0079] 图2：显示非同成分熔化的$PbZrO_3$的PbO-ZrO_2相图。

[0080] 图3：过量PbO的溶液中的PZT的数据。晶体组成由晶格参数和铁电转变温度来确定，并因此可以是多种组成或组成梯度的平均值。富Ti和富Zr区域之间的转变非常接近于$PbTiO_3$端。

[0081] 图4：在PbO-PbF_2溶液中并由1200℃冷却至800℃的PZT(15摩尔％)的数据。初始的溶剂组成为50-50，但是通过PbF_2的优先蒸发，在试验结束时溶剂组成为60-40。由铁电转变温度的光学观察确定晶体组成，因此一系列温度指示在本文中通过观察到的最小值和最大值所显示的一系列组成。在x＝0.5的等摩尔熔体浓度下观察到相分离为富Ti和富Zr相以及在区域之间的转变。

[0082] 图5：在KF-PbF_2溶液中并由1200℃冷却至800℃的PZT(15摩尔％)的数据。初始的溶剂组成为50-50，但是通过PbF_2的优先蒸发，在试验结束时溶剂组成变成70-30。由铁电转变温度的光学观察确定晶体组成，因此一系列温度指示通过观察到的最小值和最大值所显示的一系列组成。在x＝0.55-0.6的熔体浓度下观察到相分离为富Ti和富Zr相。该组成范围还具有一些差品质的晶体(标记为X)，这些晶体似乎具有介于富Ti和富Zr领域之间的中间组成。这些可以在允许更完整的固溶体的临时条件下从熔体中沉淀。

[0083] 图6：描述原子尺度上的LPE的示意图。

[0084] 图7：液相外延晶体生长炉的剖视图。

[0085] 图8：所需的外延膜钙钛矿(上)和目前可用的衬底材料(下)的晶格参数(在Schlom后)。

[0086] 图9：根据公式(3)在任意单个粒子(n＝1)溶剂D中ZrO_2和TiO_2的经计算的液相线曲线。

[0087] 图10：与n＝1、2和3的公式(3)(线)比较的C＝TiO_2的共晶数据(点)。通过预期的n

将数据点分组。

[0088] 图11:与n=1、2和3的公式(3)(线)比较的C=ZrO_2的共晶数据(点)。通过预期的n将数据点分组。

[0089] 图12:与理想溶液的冰点理论比较的TiO_2-D相图的共晶数据。

[0090] 图13:与理想溶液的冰点理论比较的ZrO_2-D相图的共晶数据。

[0091] 图14:根据公式(3)在任意单一粒子溶剂D中C=ZrO_2和TiO_2的经计算的液相线曲线,n(ZrO_2)=1.45,n(TiO_2)=0.63。

[0092] 图15:图14中曲线图的低浓度区域的详图。

[0093] 发明详述

[0094] 通过液相外延到具有合适的结构与晶格参数匹配的衬底上来实现锆钛酸铅(PZT)和其它钙钛矿的单晶生长。需要用于稳定生长的溶剂和特定生长条件。

[0095] 在一方面,提供使用液相外延来生长锆钛酸铅(PZT)单晶的方法,该锆钛酸铅(PZT)单晶具有包含$a = 4.03 \pm 0.02$ Å, $c = 4.15 \pm 0.02$ Å和$b = 4.08 \pm 0.02$ Å或b=a的室温PZT晶格参数,该方法包括:

[0096] 在溶液中提供衬底,其中该衬底具有钙钛矿晶体结构和生长平面中的一个或多个周期性重复距离,所述周期性重复距离是2%以内的相同晶体取向的PZT周期性重复距离的整数倍,并且其中该溶液包含溶剂和溶质,并且其中该溶质包含PZT或PZT前体PbO、TiO_2、ZrO_2、$PbZrO_3$(PZ)和$PbTiO_3$(PT);和

[0097] 采用液相外延由该溶液使PZT单晶生长到该衬底上,其中该溶液的温度保持在恒定生长温度的25℃内。

[0098] 该方法根据本领域技术人员已知的传统LPE技术进行。所要求保护的方法的独特之处在于衬底、溶剂和溶质的选择。

[0099] 如本文中所用的,将"溶液"定义为组合的溶质与溶剂。如本文中所用的,溶质是溶解在溶剂中并结晶为所得晶体的化合物。该溶质可以作为所需晶体化合物或作为所需晶体化合物的个别成分溶解。

[0100] 如本文中所用的,"溶剂"是溶解溶质并且不会被显著纳入所得晶体中的物质。该溶剂可以由单一物质或物质的混合物组成,并且可以包括该晶体的一种或多种成分,例如PbO。在熔化曲线的溶剂分支上,添加溶质降低了溶剂的熔化温度。在熔化曲线的溶质分支上,添加溶剂降低了溶质的熔化温度。如果不存在中间化合物,那么两条曲线在最低共晶温度处相遇并由此限定了液相线。溶质作为从液体中凝固的第一相的结晶发生在熔化曲线的溶质液相线分支上。所需的是该共晶处于尽可能低的温度下并尽可能靠近相图的溶剂端。

[0101] 衬底材料概述

[0102] 在选择衬底时,该材料应满足多个以下限制。在一个实施方案中,该衬底满足所有这些限制。

[0103] • 结构、晶格参数和热膨胀系数与所需的膜组合物匹配至~2%以内(这里为0.08Å)。可需要优选在待沉积材料的晶格参数的0.25%或0.01 Å内的更好匹配以防止失配位错的形成。如一些衬底材料那样,PZT具有多个正交或准正交的晶格参数(表I)。衬底的取向必须包含匹配于该膜平面中的(一个或多个)晶格间距的晶格。必要的是,该膜和该

衬底在生长温度下具有足够接近(2%或更好)的晶格匹配,在该生长温度下PZT和许多衬底晶体均已转化为立方结构。同样所需的是,膜和衬底通过热膨胀系数的密切匹配(这更容易测量和规定)具有在室温下的密切的晶格匹配。本领域技术人员将理解,晶体方向的非简并性和衬底与膜的潜在孪晶将根据冷却方案、盘的各向异性应力场和膜与衬底之间的应力而在冷却时发生。后者将演变为使应力能最小化并给予可能的最好匹配。在生长后,在电场中的极性调整可用于改进或施加特定匹配。

[0104] • 与该膜的化学相容性。不允许相互扩散或反应或者允许最少的相互扩散或反应。

[0105] • 与所选择的LPE溶剂相容。低溶解度和/或溶解速率使得膜生长远远优于衬底溶解。膜与衬底之间的共同成分有助于实现这一点。

[0106] • 品质良好,具有低位错密度,由此这样的缺陷不会繁殖到膜中。应将其抛光至外延品质表面,不具有亚表面损伤并具有良好的平坦度。

[0107] • 室温与LPE生长温度之间无破坏性相变。要理解的是,这些铁电材料的非破坏性相变通过八面体原子的优先位移来发生,而非来自于剪切转变。因此名义上不同的晶体方向的多畴区域容易共存而不断裂。

[0108] • 没有会致命污染该膜的成分,不应发生任何破损和溶解。

[0109] • 由低成本化学品制得。

[0110] • 如果其要成为最终装置的一部分,那么不具有有害于装置运行的性质。

[0111] • 可以通过一些大规模块体法,优选Czochralski法或Bridgman法生长。这包含其自身的一组限制。

[0112] 对该膜的可生长性和晶格匹配的衬底限制对于成功的LPE是首要的。

[0113] 在一个实施方案中,该衬底具有至少一个在$4.05 \pm 0.04\text{Å}$或$4.05 \pm 0.04\text{Å}$乘以2或$\sqrt{2}$范围内的衬底室温晶格参数。

[0114] 在一个实施方案中,该衬底选自$NdScO_3$、$PrScO_3$、$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$、$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$、$Ba(Fe_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Fe_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Mn_yTa_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yNb_{1-y})O_3$、$Ba(Ni_yTa_{1-y})O_3$。

[0115] 钛酸锶最常用于压电钙钛矿薄膜的气相外延(VPE),该薄膜经常具有一个或多个缓冲/晶格匹配层。然而,其具有对PZT和PMN-PT的高晶格错配(3-6.5%),这种错配是VPE薄膜所容许的,但不是LPE厚膜所容许的。PZT已经由蒸气外延生长,但是从未由液体外延生长。

[0116] 已经通过LPE在钛酸锶衬底上生长介于弛豫$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$与铁电钛酸铅$PbTiO_3$之间的不同固溶体。尽管具有看上去类似的首字母缩写,但是PZN-PT与PZT之间的化学差别极大,尤其因为ZrO_2是高熔点耐火材料且ZnO在PbO基溶剂中的溶解要容易得多。

[0117] 图8显示了可用的钙钛矿衬底(图8底部)和可能在它们上生长的所关注的外延薄膜化合物(图8顶部)的晶格参数。图8显示了在$PrScO_3$(~ 4.027 Å)和$LaLuO_3$(~ 4.17 Å)之间在可用的衬底材料中的明显差距(当需要衬底匹配PZT的b和c晶格参数时这是正确的)。

[0118] 弛豫衬底

[0119] 在一个实施方案中，该衬底包含选自弛豫铁电组合物和正常铁电组合物的组合物。要理解的是其可以包括具有零混合正常铁电体的纯弛豫铁电体的晶体衬底。

[0120] 在一个实施方案中，通过Bridgman法生长该衬底。

[0121] 在一个实施方案中，该正常铁电组合物包含具有$PbTiO_3$(PT)的大致组成的钛酸铅。

[0122] 包含所有三种上述实施方案的材料对于其它应用在技术上是重要的并因此已经具有制备高品质晶体的发展良好的方法。它们还具有在室温下对PZT的所需的准同形相界(MPB)组合物的密切的结构与晶格匹配。在用于晶体生长的高温下，它们将具有立方晶体结构，因此根据定义是非孪晶的。由于与该膜的共同成分，它们预期具有类似于PZT的热膨胀系数，将与该膜化学相容，并且如果在熔体中破损或溶解的话对熔体的污染将少得多。它们因此具有大多数理想衬底特性。该方法的目标组合物是其中晶体结构容易在多种结构之间转变并出现于生长的晶坯中心的MPB组合物。这些晶体的正常制备方法在MPB范围外产生废料菱形晶系底部和四方晶系顶部，其在室温下具有稳定结构并且不能用于MPB晶体的预期用途。这些材料代表本发明中衬底晶体的理想来源，目前尚未以任何方式被利用。

[0123] 在一个实施方案中，该弛豫铁电组合物包含具有$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$(PMN)的大致组成的铌镁酸铅。PMN-PT是最高度商业化的弛豫铁电-正常铁电单晶。因为纯PMN不是固溶体，所以其可以通过Bridgman法生长为均匀晶体，并具有对PZT的MPB组合物的优异的晶格匹配。固溶体PMN-PT具有略为逊色但仍然良好的对PZT的晶格匹配。

[0124] 在一个实施方案中，该弛豫组合物包含具有$PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$(PIN)的大致组成的铌铟酸铅。

[0125] 在一个实施方案中，该弛豫组合物包含具有$PbYb_{1/2}Nb_{1/2}O_3$(PYN)的大致组成的铌镱酸铅。

[0126] 在一个实施方案中，该弛豫组合物包含铌镁酸铅与铌铟酸铅的混合物。使用PIN的商业产品是PIN-PMN-PT(PIMNT)的三元固溶体晶体。这些三元固溶体具有甚至比PMN-PT更好的对PZT的MPB组合物的晶格匹配。

[0127] 在一个实施方案中，该弛豫组合物包含铌镁酸铅与铌镱酸铅的混合物。生长了试验数量的PYN-PMN-PT(PYMNT)和其它三元弛豫铁电-正常铁电组合物。

[0128] 稀土钪酸盐

[0129] 稀土钪酸盐$REScO_3$在图8中显示为衬底材料。这些已经用于气相沉积各种功能氧化物的钙钛矿层状膜。在表IV中报道了稀土钪酸盐数据。钪酸钕是可商购的，但是对PZT的更好的晶格匹配是优选的。可以制备钪酸镨并且其可以以试验数量获得。$LaScO_3$因>2200℃的过高熔化温度而被认为不可通过Czochralski法生长，该过高熔化温度带来铱坩埚熔化的风险。钪分类为稀土，并且非常昂贵。对镥而言也是如此，因此$LaLuO_3$(也仅可以以试验数量获得)也非常昂贵。不知道这些材料的晶格结构在加热时如何演变，但是它们不会经历破坏性相变。

[0130] 表IV：一些稀土钪钙钛矿的晶格参数a、b和c。这些结构对PZT的晶格匹配需要在对角线$(a+b)/2\sqrt{2}$上观察它们。a/b比率限定了平面内变形的程度，容许因子T限定了这种钙钛矿如何容易地形成；较接近1的T和a/b的值往往具有较接近立方体的较高对称性。

[0131]

晶体	a (Å)	b (Å)	c (Å)	(a+b) /2√2 (Å)	c/2 (Å)	a/b	T
$DyScO_3$	5.440	5.717	7.903	3.946	3.952	0.952	0.857
$TbScO_3$	5.466	5.731	7.917	3.960	3.959	0.954	0.860
$GdScO_3$	5.480	5.746	7.932	3.970	3.966	0.954	0.867
$SmScO_3$	5.527	5.758	7.965	3.991	3.983	0.960	0.870
$NdScO_3$	5.575	5.776	8.003	4.014	4.002	0.965	0.880
$PrScO_3$	未公布			~4.027			0.890
$LaScO_3$	5.678	5.787	8.098	4.054	4.049	0.981	0.910

[0132] 熔体和生长条件

[0133] 成功的晶体生长在某些条件下发生，尤其是包括熔体组成、气氛、坩埚材料、温度、压力和可能的其它变量。所有这些变量构成了非常复杂的多维相图。这可以通过固定一些变量(例如在空气中在1个大气压下从铂坩埚中生长)来进行简化。这仍然保留熔体组成与温度。以小且恒定的过冷从熔化、液相线或饱和温度T_S(在该温度下固相生长是热力学上有利的)开始进行LPE。这意味着由相图的液相线表面限定任何熔体组成的生长温度。因此，必须由可以由此实现所需组合物的稳定生长的熔体组成来限定生长条件。必须避免一种或多种成分的蒸发或选择性消耗形式的不稳定性。

[0134] 在PbO、ZrO_2、TiO_2、至少两种中间相$PbZrO_3$和$PbTiO_3$以及附加溶剂成分之间的相图是复杂的。在理解本发明时，有用的是思考二元相图，其中C是溶质，D是溶剂。对$PbZrO_3$和$PbTiO_3$而言存在比ZrO_2和TiO_2少得多的热力学数据，因此该讨论将基于C＝ZrO_2或TiO_2和D＝溶剂之间的二元相图，所述溶剂可以是单一化合物或混合物。ZrO_2和TiO_2更难熔，具有比所关注的溶剂高得多的熔化温度，所述溶剂由于HTS的性质与优点而具有低熔化温度。该二元相图将由具有接近于该相图的溶剂侧的共晶或最低温度的更难熔组分的熔化曲线来控制。再一次，这对HTS而言是所需和必要的，对LPE甚至更是如此。所需相的生长必须发生在熔化曲线的溶质分支上，而不是在其中溶剂将是凝固的第一相的溶剂侧上。溶质的熔化行为可以通过公式(I)来近似，溶剂充当稀释物质，尽管这与常规解释如何生长(溶质溶解在溶剂中)相反。将公式(I)外推至其中$X_C << X_D$的极端浓缩区域超出了正常理论范围，但是是理解数据的有用方式。

[0135] 可以将公式(1)重新排列以获得

[0136] $$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_M}-\frac{nR}{\Delta H_f}ln(X_C) \qquad (2)$$

[0137] 其可用于拟合文献中的现有数据，或

[0138] $$T=\frac{1}{\frac{1}{T_M}-\frac{nR}{\Delta H_f}ln(X_C)} \qquad (3)$$

[0139] 其可用于构建常规相图液相线曲线。

[0140] 如果C是TiO_2，文献给出了值$R/\Delta H_f \approx 0.001434K^{-1}$，并且$T_M \approx 1855℃$ (2128K)。如果C是ZrO_2，文献给出了值$R/\Delta Hf \approx 0.0000955K^{-1}$且$T_M \approx 2709℃$ (2982K)。在所有这些数字的报道值中存在一些变化。图9描绘了对于$C=ZrO_2$和TiO_2且n＝1的公式(3)。这些曲线类似于在图1和2中看到的曲线(其中溶剂D是PbO)。为简化起见，在下文中，ZrO_2和TiO_2将缩写为Zr和Ti。

[0141] 如果$X_{Zr}=X_{Ti}$，如冷却那样沿相图竖直向下行进，清楚的是，ZrO_2的固相线到达远高于TiO_2的固相线的温度，因此沉淀的第一相将是富Zr相；对于PZT相图，这里ZrO_2或$PbZr_xTi_{1-x}O_3$，x显著大于0.5。各组分ZrO_2(或PZ)和TiO_2(或PT)结晶的驱动力将取决于在该组分的特定浓度和生长温度下该组分相对于饱和曲线的过冷。

[0142] 显示晶体中和熔体中Zr对Ti的相对分数的氧化锆相对于氧化钛的分配系数K_{Zr}定义为：

[0143] $$K_{Zr}=\frac{x}{\frac{X_{Zr}}{X_{Zr}+X_{Ti}}} \qquad (4)$$

[0144] 其中在图9或图1-图2的这种情况下为大于1。重新排列公式(4)获得：

[0145] $$x=\frac{K_{Zr}(X_{Zr}+X_{Ti})}{X_{Zr}} \qquad (5)$$

[0146] 其中K_{Zr}依赖于结晶温度，该结晶温度又依赖于熔体组成。对于任何所需x和生长温度T，需要特定对X_{Zr}和X_{Ti}以便在相同温度下给出该比率，并沉淀x＝0.5的等摩尔晶体。

[0147] 如果在恒定温度下观察该相图，仅有极低的Zr组成将具有与更高浓度的Ti组成相同的饱和温度。在熔体中在足够低的Zr分数下，$K_{Zr}<1$甚至可为优选的。

[0148] 现有技术的研究人员尚未确定允许选择生长条件以优化所需组合物的生长的热力学数据。在X_{Zr}和X_{Ti}浓度以及生长温度(如果等温)或温度范围(如果缓慢冷却)方面在相图上选择基本随机的点已经可预见地导致随机晶体组成。两条溶解度曲线的强烈分离使得在生长条件离开其中$x \approx 0.5$的区域之前在MPB附近所需大致等摩尔的PZT晶体几乎不可能生长至任何显著尺寸。通过冷却、消耗和蒸发而不断变化的生长条件加剧了这一点。

[0149] 因此需要改进的理解以看出是否存在导致改进的结晶行为的溶剂与一组生长条件。本发明部分包括冰点研究以确定是否存在这样的情况—其中在ZrO_2和TiO_2中给定的溶剂或一类溶剂的冰点降低常数n不同，使得能实现液相线曲线的相合。

[0150] ACerS-NIST陶瓷相平衡图提供了$C=ZrO_2$和TiO_2的二元相图的数据挖掘(data mine)，由此可以提取组成和温度方面的多个共晶数据点。这些数据具有不同的精确度并包含大量稀释材料D。下面利用该数据。

[0151] 图10和11显示了对于n＝1、2和3采用名义公式(3)的TiO_2和ZrO_2的原始数据。通过预期的n将该数据分组，但是散点表明实际的n变化相当大。下面显示了这是系统性的并可以得到创造性地使用。

[0152] 图12将TiO_2-D熔体1/T对$\ln(X_C)/n$的共晶数据拟合至公式(2)，其中将n取为对给定溶剂D的唯一粒子的预期数。如预期那样存在数据的相当多的散布，因为n在真实溶液中由于组分彼此有利或不利地相互作用而将偏离理论。然而D＝氧化物的数据块合理地接近理

想溶液的理论曲线。出乎预料地，与对氧化物相比，D＝氟化物的数据系统性拟合至更低的熔化曲线，$n_{氟化物}/n_{氧化物}\approx0.63$。

[0153] 图13拟合了ZrO_2-D熔体的类似数据。对于氧化锆，存在较少的可用点。大部分氧化物数据与理论相符。然而在这种情况下，对氟化物的数据和对强路易斯酸例如V_2O_5和WO_3的数据，n在相反方向上偏离，$n_{氟化物-路易斯酸}/n_{氧化物}\approx1.45$。这对应于溶剂的提高的缔合和$ZrO_2$的较高溶解度，可能是由于这些溶质在熔体中缔合以产生络合物例如低熔点ZrF_4。对于TiO_2在任一方向上均未观察到路易斯酸偏离。采用这样的少量具有不确定的精确度的数据，这些数字并非定量的，但是显示出定性的趋势。

[0154] 已经通过密封坩埚以相对低的溶剂蒸发速率由PbF_2、$Na_2B_4O_7$和$Na_2B_4O_7$-NaF混合物生长ZrO_2。有些人已经发现在接近1000℃的各种溶剂中ZrO_2的各种溶解度；在NaF78％-$Na_2B_4O_7$22％中为11.5摩尔％，在KF78％-$B_2O_3$22％中为15.6摩尔％，在KF62.5％-$V_2O_5$37.5％中为20摩尔％和在PbF_2为7摩尔％中。这些大部分良好地符合现有模型，但是对于PbF_2的后一数据与图13不一致。PbF_2和KF78％$B_2O_3$22％具有过度挥发，这可能是问题的原因。常规已知路易斯酸例如V_2O_5提高溶解度。

[0155] 图14描绘了$n(ZrO_2)=1.45$和$n(TiO_2)=0.63$的公式(3)。这导致两条液相线曲线相交。对于二-或三-粒子溶剂，$n(ZrO_2)=2\times1.45$，$n(TiO_2)=2\times0.63$和$n(ZrO_2)=3\times1.45$，$n(TiO_2)=3\times0.63$的情况出现了类似的相交曲线。这些关系将导致大于相交浓度的等摩尔浓度使富氧化锆相首先结晶(如在前一种情况中的那样)和小于相交浓度的等摩尔浓度使富氧化钛(TiO_2—钛氧化物)相在熔体冷却时首先结晶。如果溶体组成仅高于相交浓度，结晶的第一相将是富氧化锆，直到熔体充分消耗而进入富氧化钛区域，在冷却后导致两种相。图15更详细地显示了图14的低浓度区域。这种新的模型允许解释先前的结果。两种固相的表观不混溶性事实上并非由固体热力学所致，而是由溶液热力学所致。

[0156] 在通过曲线相交给出的生长温度下，如图14和15中所示，仅仅在非常特别的相交组成下出现特殊情况$K_{Zr}=1$，且$X_{Zr}=X_{Ti}$。

[0157] 用于导出图14和15的数据的不确定品质以及它们是针对ZrO_2-TiO_2而不是针对PZ-PT的事实意味着这些图不足以预测最佳生长条件，但是它们给出了对任何给定溶剂确定这样的条件的形式体系(formalism)。

[0158] 优选的溶剂将包含低熔化温度的氟化物化合物例如PbF_2($T_M=830$℃)，碱金属卤化物LiF($T_M=848$℃)、NaF($T_M=956$℃)或KF($T_M=858$℃)或其一些混合物，因为这样的化合物既影响$n(TiO_2)$又影响$n(ZrO_2)$。

[0159] 不那么优选但是也可能的溶剂将包含强路易斯酸例如MoO_3、WO_3、V_2O_5或P_2O_5。等摩尔盐化合物例如Li_2MoO_3不是路易斯酸，而是相当温和的路易斯碱。然而，当较高级的路易斯酸盐例如$Li_2Mo_2O_7$在溶液中离解时，它们可为酸性的。同样，铅化合物例如$PbMoO_3$和$Pb_3(PO_4)_2$是路易斯酸，因为它们溶解到路易斯中性PbO和路易斯酸MoO_3和P_2O_5中。

[0160] 所有这些化合物在高温下具有显著的蒸气压。强路易斯碱氧化物MoO_3、WO_3、V_2O_5或P_2O_5自身具有比化合物形式高得多的蒸气压，但是它们以其各自氧化物的形式更有效地作为溶剂，例如Li_2MoO_4具有差的氧化锆溶解度。离子在熔体中的重新排列可导致形成具有较高或较低蒸气压的化合物。

[0161] 作为熔体成分的PbO在高温下还具有显著的蒸气压。已经表明，PZ不能从纯PbF_2-

ZrO_2熔体中沉淀，但是PbO必须存在。因此清楚的是，使其浓度低于ZrO_2和TiO_2的组合浓度的PbO蒸发对于PZT的结晶将是不利的。因此必须向溶剂中添加过量的PbO以确保这不会发生。已经发现，如果添加PbO，那么PZ生长得更好；PbO64％-$PbF_2$36％溶剂用于生长PZ。如果6％的B_2O_3用作熔体添加剂以减少溶剂蒸发，那么生长改进。

[0162] LPE的附加衬底考虑因素

[0163] 成功的液相外延需要选择良好匹配于所需PZT组合物的结构、化学、晶格参数和热膨胀的衬底。其优选为在PZT晶格参数的2％或0.08Å以内的立方、菱形或四方钙钛矿以防止形成失配位错。

[0164] c-取向的PZT膜因此预期需要接近该范围内a和b的平均值的衬底晶格参数，其为4.055 Å或8.11 Å，如果发生有序化使得晶胞的晶格参数加倍。本领域技术人员将理解PZT和可能的衬底在生长温度下可具有立方晶体结构，并在生长温度与室温之间存在非破坏性相变。导致晶体方向的非简并性和非破坏性畴孪晶的相变将根据冷却程序、盘的各向异性应力场和膜与衬底之间的应力而在冷却时发生。后者将演变以使应力能最小化并给出可能的最好匹配。在生长后，在电场中的极性调整可用于改进或施加特定匹配。

[0165] 钙钛矿的刻面方向为原始钙钛矿晶胞的(001)、(010)和(100)方向。存在最缓慢的生长方向，并且生长通常通过在台阶和位错处的生长来进行，这产生了具有成束大台阶(macro-steo)、生长小丘和在台阶与位错处的可能的杂质偏析的生长状态表面。这对其中需要垂直于衬底的快速生长方向和光滑均匀的生长表面的LPE而言是不需要的。这最好发生在其中几乎所有表面位点都是生长位点的原子级粗糙的非刻面生长方向。

[0166] 可以通过在与结晶学取向刻面有意的错取向(通常偏离该刻面例如(001)方向0.5-2.0°)处切割的衬底上生长来实现非刻面表面。如果该刻面方向的结晶学性质在最终晶体中是所需的，那么这可为是所需的。或者可以在并非刻面的结晶学取向上进行生长，例如如在石榴石的LPE中所用的(111)。这使得通过x射线衍射表征所得膜与错取向的衬底相比更为实用。

[0167] 如果在生长平面中存在晶格参数的不对称，那么这可用于通过将较小的衬底晶格参数对齐a(PZT) = 4.03 Å并将较大的衬底晶格参数对齐b(PZT) = 4.08 Å以便在生长平面中使正交PZT晶体取向。

[0168] 最重要地，该衬底必须可生长至大尺寸。潜在的衬底包括现有衬底材料、此前并未以晶体形式制造的现有材料和化合物的创新性使用。

[0169] 现有衬底材料

[0170] 某些已知衬底材料可能可以用于通过LPE生长PZT。钛酸锶最通常用于压电钙钛矿薄膜的气相外延(VPE)，该薄膜通常具有一个或多个缓冲/晶格匹配层。然而，其具有对PZT和PMN-PT的高晶格错配(3-6.5％)，这种错配是VPE薄膜所容许的，但不是LPE厚膜所容许的。这种材料还难以生长，并且被认为不是作为用于PZT的LPE的衬底材料所需的。

[0171] 钪酸钕(平均晶格参数4.014 Å，平均a-b错配1％)是可商购的，可以制备钪酸锿(平均晶格参数4.027 Å，平均a-b错配0.7％)，并其可以以试验数量获得。这些晶格匹配可为可行的，但是这些材料昂贵，难以生长并具有受限的可获得性。根据其良好的晶格匹配和现有供应，这种材料具有低至中等的用作衬底材料的前景。

[0172] 铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)和铌铟酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅(PIN-PMN-PT)

[0173] 由图8将要注意的是，根据MPB组成的膜的所需的外延生长，PMN-PT目前在现有技术中分类为外延材料。作为衬底材料其还是未知的。通过Bridgman法成功地将块体PMN-PT和含有铌铟酸铅的三元固溶体(例如PIN-PMN-PT)生长至最大3”的直径。然而，非同一偏析系数$K_{PT}\approx0.85$导致由更难熔的相的选择性消耗所造成的组成梯度。因此，PMN-PT的商业晶体生长由将在晶体主体中产生所需相的组成的熔体开始，但是事实上两端具有不同的晶体结构，富PMN的底部(首先结晶)为菱形晶系，中间是具有与菱形晶系或四方晶系共存的单斜晶系结构的MPB，富PT顶部(最后结晶)为四方晶系。仅中央MPB区域用于装置用途，并且将菱形晶系底部和四方晶系顶部作为废料切除。

[0174] 出于以下原因，这些材料用作用于PZT的LPE的衬底是最需要的：

[0175] • PMN-PT具有对PZT的完美的结构匹配。

[0176] • PMN-PT和PIN-PMN-PT具有可块体生长的钙钛矿中对PZT的最密切的晶格参数匹配。

[0177] • PMN-PT和PIN-PMN-PT具有与PZT的共同成分氧化铅和氧化钛。

[0178] • 因此PMN-PT和PIN-PMN-PT即使溶解了一定数量也不太可能污染熔体。

[0179] • PMN-PT和PIN-PMN-PT最有可能具有匹配PZT的恰当热膨胀系数。

[0180] • 已经以大尺寸工业制备PMN-PT和PIN-PMN-PT。提出的衬底材料是该工艺的废料副产物。

[0181] 铌镁酸铅(PMN)和铌铟酸铅(PIN)

[0182] 块体弛豫铁电PMN和PIN不是固溶体，而是在室温下具有菱形结构的化学计量化合物。因此，通过Bridgman法和顶部播种溶液生长法生长它们。将理解的是，这些化合物是具有等于零的PT浓度的固溶体的一种特例端元。因为这些化合物缺乏固溶体的强压电性质，所以它们还未商业化。并不已知这些材料作为衬底材料。

[0183] 出于以下原因，这些材料用作用于PZT的LPE的衬底是最需要的：

[0184] • PMN和PIN具有对PZT的完美的结构匹配。

[0185] • PMN和PIN具有可块体生长钙钛矿中对PZT的最密切的晶格参数匹配。

[0186] • PMN和PIN具有与PZT的共同成分氧化铅。

[0187] • 因此PMN和PIN即使溶解了一定数量也不太可能污染熔体。

[0188] • PMN和PIN最有可能具有匹配PZT的恰当热膨胀系数。

[0189] • 可以通过Bridgman法以块体生长PMN和PIN，不具有例如在固溶体中发生的组成梯度。

[0190] $AE(AM_{1/4}Nb_{3/4})O_3$和$AE(AM_{1/4}Ta_{3/4})O_3$

[0191] 这类化合物(表V)以名义上无序的粉末形式报道，其中碱土金属(AE)在钙钛矿A位点上，碱金属(AM)在1/4的B位点上，铌或钽在3/4的B位点上。报道该化合物具有立方晶体结构，这已经被发现并非如此。此前如在现有技术实施例#4中所述生长$Sr(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$，但是该化合物被证实在重新加热时具有破坏性相变。$Ba(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$在本文中首次报道为具有代表提高的有序化的双倍晶格参数的四方晶系。

[0192] 表V：现有和预期的$AE(AM_{1/4}Nb_{3/4})O_3$与$AE(AM_{1/4}Ta_{3/4})O_3$化合物

[0193]

化合物	a (Å)	b (Å)	c (Å)	T	√2b (Å)	参考文献
$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	5.98	5.69	8.10	0.941	8.047	本申请
$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$	6.00	5.68	8.12	0.941	8.039	本申请
$Ba(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	4.137			0.997		[14], [15]
$Sr(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	~4.00			0.970		[16]
$Ba(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$	8.28		8.02	1.028		本申请

[0194] [14]F.Galasso,Perovskites and High T_C Superconductors,Gordon and Breach,New York,1990。

[0195] [15]F.Galasso和J.Pinto,“Preparation of $Ba(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$ and $Sr(Na_{0.25}Ta_{0.75})O_3$ with the perovskites structure”,Inorg.Chem.4:255(1965)。

[0196] [16]V.J.Fratello等人,“A New Perovskites Substrate Material,Strontium Lithium Tantalate”,在第14届晶体生长国际会议上发表的受邀讲话,Grenoble,France,2004年8月9-13日。

[0197] $Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$和$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$在本文中首次报道具有恰当的正交结构,如在钙钛矿中常见的那样晶胞在a-b平面中旋转45°,因此a-b晶格参数为$\sqrt{2}$倍不同,c翻倍,但是这些具有吸引人的相当于~8.075Å的b-c平面平均晶格参数(这是PZT a-b平均值的大致翻倍,错配仅为~0.04%)。基于$Sr(Li_{1/4}Ta_{3/4})O_3$的经验,这些化合物可能是同成分熔化的,并可以通过Czochralski法生长。这些化合物具有对PZT的优异的室温晶格匹配,但是可具有略微不同的热膨胀系数。如果在熔体中破损或溶解,那么它们也可污染熔体。块体晶体生长的可行性尚未确定,但是这被认为是可能的,并且成分是廉价的。这些材料仅具有中等的用作衬底材料的前景。

[0198] $Ba(TM^{3+}_{1/2}M^{5+}_{1/2})O_3$和$Ba(TM^{2+}_{1/3}M^{5+}_{2/3})O_3$,M=Nb和Ta

[0199] 已知这些类别的化合物在B位点上具有三价(TM^{3+}:Nb-Ta=1:1表VI)和二价(TM^{2+}:Nb-Ta=1:2表VII)过渡金属。这些化合物各自以六方、氟化铁铵和立方/四方钙钛矿结构结晶。如可以数值预测的那样,1:2的B-位点化学计量比更倾向于六方对称性。

[0200] 表VI:$Ba[TM^{3+}_{1/2}Nb_{1/2}]O_3$和$Ba[TM^{3+}_{1/2}Ta_{1/2}]O_3$已报道的化合物

[0201]

化合物	a(Å)	T	参考文献
$Ba(Cr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	六方	1.050	[17]
$Ba(Mn_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	4.083	1.043	[14]
$Ba(Mn_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	4.076	1.043	[14]
$Ba(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	4.06	1.042	[14]及本申请
$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	4.056	1.043	[14]
$Ba(Co_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	4.06 $(NH_4)_3FeF_6$	1.047	[14]
$Ba(Ni_{1/2}Nb_{1/2})O_3$	~4.1(可能更低)	1.054	[14]
$Ba(Ni_{1/2}Ta_{1/2})O_3$	估计 4.05	1.054	未报道

[0202] [14]F.Galasso,Perovskites and High TC Superconductors,Gordon and Breach,New York,1990。

[0203] [17]JCPDS粉末衍射文件。

[0204] 表VII:$Ba(TM^{2+}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$和$Ba(TM^{2+}_{1/3}Ta_{2/3})O_3$已报道的化合物

[0205]

化合物	a(Å)	T	参考文献
$Ba(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	未报道		[14]
$Ba(Mn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	六方		[14]
$Ba(Fe_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.085		[14]
$Ba(Fe_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	4.10		[14]
$Ba(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.09		[14]
$Ba(Co_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	六方		[14]
$Ba(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.074		[14]
$Ba(Ni_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	六方		[14]
$Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	8.04/8.40		[14]
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	4.094		[14]
$Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$	六方		[14]

[0206] [14]F.Galasso,Perovskites and High TC Superconductors,Gordon and Breach,New York,1990。

[0207] 过渡金属Mn、Fe、Co、Ni和Cu根据氧分压和温度能够具有多种价态。这使相图复杂

化。Fe(和Mn)显著地以2+和3+两种价态出现。在尖晶石结构Fe_3O_4中存在这二者的组合，但是该化合物实际上具有两个不同的对称位点，因此其实际上是$Fe^{3+}{}_2Fe^{2+}O_3$。钙钛矿并非如此，但是初步试验表明对于作为过渡金属的Fe与Mn两者，有可能存在介于2+和3+钙钛矿之间的连续固溶体，例如$Ba(Fe^{2+}{}_xFe^{3+}{}_{(1-3x)/2}Nb_{(1+x)/2})O_3$。作为本研究的一部分，通过粉末法制造了TM＝Fe和Mn的$Ba(TM^{2+}{}_{1/7}TM^{3+}{}_{2/7}Nb_{4/7})O_3$化合物，并且其显示为单一相固溶体。Fe和Mn的平衡价态随气氛和温度变化。预计Fe^{2+}在低氧气氛下在熔化温度下为稳定价态，所述低氧气氛例如通常用于由铱坩埚高温晶体生长的97％N_2-3％O_2。Fe^{3+}在如可用于无坩埚浮区生长那样在纯O_2气氛中是稳定价态，但这还没有确定。这些化合物相对于价态变化、还原和在较低温度下的蒸发更可能是稳定的。该Nb化合物将具有比Ta化合物低的熔化温度。它们具有立方晶体结构并因此不经受相变。$Ba(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$的晶格参数与PZT的平均a-b晶格参数相同，用于优异的晶格匹配。

[0208] 在文献中没有记录熔化这些化合物或确定它们的相图。此前研究过含有Ni^{2+}的钙钛矿，并且$Ca(Ni^{2+}{}_{1/3}Nb_{2/3})O_3$在～1650℃同成分熔化，而$Sr(Ni_{1/2}Nb_{1/2})O_3$在～1875℃非同成分熔化。在典型的低氧条件下实现Ni^{3+}或Fe^{3+}可为有问题的。Cr^{3+}有可能，但是记录的化合物为六方晶系。Ba化合物预期具有比之前的Ca和Sr工作更高的熔化温度，并更倾向于还原的Nb和Ta作为结果。由于尤其在低氧分压下铁氧化物的高蒸气压，通过浮区晶体生长法进行这些材料的初步研究，并且最有可能需要通过Bridgman法进行的全规模生产。

[0209] 这些化合物具有对PZT的优异的室温晶格匹配和稳定的立方结构，但是可具有略微不同的热膨胀系数。如果在熔体中破损和溶解，它们也可污染熔体。块体晶体生长的可行性尚未确定，预期其需要相当大的开发。这些材料因此仅具有低等的作为衬底材料的前景。

[0210] PZT生长条件

[0211] 由此测定的对优选PZT组合物$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$的生长条件如下：

[0212] • 选择X_{Zr}和X_{Ti}熔体浓度使得存在其中这两种浓度与过冷的组合产生所需晶体浓度x的生长温度，其中在MPB处x＝0.52。

[0213] • 优选的是添加PZT或PZ与PT的组合，因为已经确定这些材料比ZrO_2和TiO_2更易于溶解。这些材料可为预反应或商购的。

[0214] • 保持生长条件接近恒定，使得在生长过程中平衡x不会显著改变。

[0215] • 保持生长温度接近恒定对于保持分配系数恒定为必要的。

[0216] • 在700-900℃的温度下生长。

[0217] • 显然，PbO、ZrO_2和TiO_2的熔体浓度将随着晶体生长和熔体被消耗而改变。这些成分各自的结晶量因此必须是熔体中总数量的足够小的分数，以便导致饱和温度仅微小的变化。这可以采用大型深熔体来实现。

[0218] • 饱和温度的略微变化可以通过生长温度的小的倾斜来进行补偿以保持恒定的过冷。总倾斜不超过25℃以便不会改变分配系数。

[0219] • 任何成分的选择性蒸发将在整个生长过程中系统性地改变熔体组成。虽然密封系统可以避免这一点，但是还存在其它技术挑战。作为替代，优选的是保持生长温度低于900℃以便降低蒸发低于显著量。还可以添加B_2O_3以减少蒸发，并且V_2O_5也可以起到类似作用。用挡板控制该炉抑制气体动力学，使得较少的蒸发材料逸出控制含Pb蒸气所需的排气系统。

[0220] • LPE技术在一个优化实施方案中独到地提供这些条件。

[0221] • 最需要的是该熔体组成使得$X_{Zr}=X_{Ti}$且$K_{Zr}\approx1$，使得不存在改变熔体组成的熔体选择性消耗。这通过以下方法来优化。

[0222] • 选择溶剂，该溶剂包含与理想溶液近似相比对ZrO_2更高的溶解度。或者可以通过更高的ZrO_2熔点降低或更高的范特霍夫因子来描述。这样做的溶剂具体包括PbF_2、LiF、NaF、KF、Na_3AlF_6、PbO、$Pb_3(PO_4)_2$、$PbCl_2$、B_2O_3、WO_3、MoO_3、V_2O_5、P_2O_5、$PbWO_4$、$PbMoO_4$、$Li_2B_4O_7$、$Na_2B_4O_7$、$K_2B_4O_7$、$Pb_2V_2O_7$。

[0223] • 氟化物化合物和潜在的其它卤化物化合物

[0224] • 氟化铅PbF_2在晶体中具有最小的杂质风险

[0225] • 碱金属氟化物LiF、NaF和KF是公知的溶剂；由于Li的离子尺寸和价态组合，其最不可能被纳入该晶体

[0226] • 冰晶石Na_3AlF_6也是公知的溶剂

[0227] • 其它卤化物，尤其是$PbCl_2$也可以类似地起作用

[0228] • 强路易斯酸

[0229] • MoO_3、WoO_3、V_2O_5、P_2O_5是显著的例子。

[0230] • 具有这些路易斯酸的铅化合物也是路易斯酸，例如$PbMoO_4$、$PbWO_4$、$Pb_2V_2O_7$和$Pb_3(PO_4)_2$

[0231] • 选择溶剂，该溶剂包含与理想溶液近似相比对TiO_2更低的溶解度。或者可以通过更低的TiO_2熔点降低或更低的范特霍夫因子来描述。这样做的溶剂具体包括上面讨论的氟化物。

[0232] • 选择这些成分的熔体浓度处于或接近该交叉点，该交叉点必须提前确定。

[0233] • 选择生长温度处于或接近该交叉点，该交叉点必须提前确定。

[0234] • 为了稳定的PZT生长，应当存在至少等浓度的PbO $X_{Pb}\geq X_{Zr}+X_{Ti}$。优选的熔体组成实施方案包括下列成分，该组成以摩尔百分比计。

[0235] 1.PbF_2-KF-$Pb_3(PO_4)_2$溶剂

[0236] a.PbF_2—58摩尔%

[0237] b.KF—27摩尔%

[0238] c.$Pb_3(PO_4)_2$—5摩尔%

[0239] d.$PbZrO_3$—5摩尔%

[0240] e.$PbTiO_3$—5摩尔%

[0241] 2.PbF_2-PbO-B_2O_3溶剂

[0242] a.PbF_2—80摩尔%

[0243] b.PbO—5摩尔%

[0244] c.B_2O_3—5摩尔%

[0245] d.$PbZrO_3$—5摩尔%

[0246] e.$PbTiO_3$—5摩尔%

[0247] 3.LiF-PbO-V_2O_5溶剂

[0248] a.LiF—65摩尔%

[0249] b.PbO—20摩尔%

[0250] c.V_2O_5—5摩尔%

[0251] d.$PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$—10摩尔%

[0252] 这些溶剂均可溶于50%硝酸、5%乙酸和45%水的混合物中。它们具有对溶质的合理溶解度，该溶解度大致等于氧化锆和氧化钛的溶解度，并且该溶剂组分不太可能作为杂质纳入。

[0253] 下面的衬底材料是优选实施方案并具有适于生长PZT的良好的结构与晶格匹配。

[0254] • 菱形或四方相的PMN-PT是优选实施方案。

[0255] • 菱形或四方相的PIN-PMN-PT

[0256] • 菱形PIN或PMN

[0257] • 现有稀土钪酸盐$NdScO_3$和$PrScO_3$，其还未用于液相外延。

[0258] • 化合物$Sr(Na_{1/4}Ta_{3/4})O_3$和$Sr(Na_{1/4}Nb_{3/4})O_3$，其之前还未被准确表征或生长。

[0259] • $Ba(TM^{2+}{}_xTM^{3+}{}_{(1-3x)/2}B'_{(1+x)/2})O_3$，TM＝Fe、Ni和Mn，B＝Nb和Ta且x＝0-1/3。

[0260] 在一个实施方案中，该溶液包含ZrO_2或$PbZrO_3$，并且其中ZrO_2或PZ的溶解度高于通过理想溶液理论预测的溶解度。在一个实施方案中，该溶液包含TiO_2或$PbTiO_3$，并且其中TiO_2或PT的溶解度低于通过理想溶液理论预测的溶解度。在一个实施方案中，熔体中PT和PZ的溶解度大致相等。在一个实施方案中，氧化钛和氧化锆在该熔体中的溶解度大致相等。

[0261] 之前的工作表明，由其中PZ或PT是强烈优选的体系的生长在热力学上导致从所需接近等摩尔组合物中显著移除的晶体。因此，溶剂、PZT浓度和其中PZ与PT的溶解度接近相等的生长条件对PZT的MPB组合物的稳定生长来说是最需要的，由此可以形成具有恒定组成的大晶体。使用将氧化锆/锆酸铅的溶解度提高至高于使用具有氧化物材料的大部分相图所观察到的溶解度和通过理想溶液理论预测的溶解度的溶剂组分对实现这一点是必要的。此外，使用将氧化钛/钛酸铅的溶解度降低至低于使用具有氧化物材料的大部分相图所观察到的溶解度和通过理想溶液理论预测的溶解度的溶剂组分对进一步改进PZ与PT的相对溶解度至几乎相等是极为需要的。

[0262] 通常添加相对于块体组合物为供体或受体的在A和B位点上的离子掺杂剂以改进压电材料的压电性质，最具体为矫顽力和机械品质因数Q。这些可以包含但不限于La^{3+}、Bi^{3+}、Na^+、W^{6+}和Mn(混合价态)。在一个实施方案中，该PZT包含少于10摩尔%的离子掺杂剂。

[0263] 在一个实施方案中，该方法进一步包括从衬底上移除PZT单晶的步骤。在一个实施方案中，从衬底上移除PZT单晶包括研磨和抛光。在衬底上或是从衬底上移除，可该PZT晶体纳入装置等用于本领域技术人员已知的任何用途。

[0264] 现有技术实施例#1—高温溶液生长

[0265] 先前的研究人员配制了具有根据下式的摩尔组成的熔体：

[0266] $[(ZrO_2)_\varepsilon(TiO_2)_{1-\varepsilon}]_y(PbO)_{1-y}$

[0267] ε值为大约0.1、0.15、0.2、0.3、0.4、0.5、0.54、0.6和0.85。将这些组合物的50克装料(其中氧化物均为至少99.99%纯度)放置在铂坩埚中，用折边的铂盖密封铂坩埚。将这些放置在氧化铝坩埚中并放在马弗炉中。将样品加热至1170°并通过缓慢冷却法以3℃/小时的速率进行晶体生长直到熔体达到950℃。在该温度下，使用插入并附着到该氧化铝坩埚的氧化铝棒将该坩埚翻转，以便从铂坩埚侧壁上生长的晶体中除去大部分残留的熔体。在冷却至室温后，用50%硝酸和50%水的混合物进一步清洁该晶体。该混合物充分溶解氧化铅，

但是也从PZT晶体表面上蚀刻一些氧化铅。所得晶体在它们最长的尺度上仅具有1毫米的尺寸。

[0268] 经测定，$Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$的晶体可以仅以$0.84\leqslant x\leqslant 1$和$0\leqslant x\leqslant 0.25$以良好的品质生长，并且完全没有晶体可以以$0.25<x<0.68$生长，包括在技术上重要的值0.52。

[0269] 现有技术实施例#2—高温溶液生长

[0270] 先前的研究人员由摩尔比为1:1:2、1:10:15、1:14:40的$PbO-KF-PbF_2$溶剂生长了最大尺度为1毫米的PZT晶体，最佳结果来自于1:10:15。存在42-50％的溶剂损失。未测量晶体的组成。

[0271] 现有技术实施例#3—高温溶液生长

[0272] 先前的研究人员使用以下熔剂晶体生长方法。

[0273] 通过在900℃下煅烧纯度>99％的成分制备具有组成$Pb(Zr_{0.525}Ti_{0.475})O_3$的PZT粉末。以40％和60％的量添加摩尔比为2:1:2的$PbO-KF-PbCl_2$溶剂。将该装料放置在体积为50立方厘米的铂坩埚中，将铂坩埚放置在立式电炉中。将样品加热至1150-1200℃并保持5-10小时以溶解该PZT。随后通过缓慢冷却法以10°/小时的速率冷却至950℃来生长该晶体，随后将其冷却至室温。通过在35％硝酸和65％水的温热混合物中溶解该熔剂来将该晶体与该熔剂分离。生长过程中熔剂损失为22-32％。

[0274] 确定组成为$x=0.43$、0.50、0.49和0.55的晶体，尺度为$1\times 0.5\times 0.1$毫米，但是没有可重现地获得目标组合物的晶体。对于较低溶剂浓度40％溶剂熔体观察到ZrO_2的第二相晶体。

[0275] 现有技术实施例#4—衬底晶体生长

[0276] 将由205.43克碳酸锶$SrCO_3$、12.85克碳酸锂Li_2CO_3和230.61克氧化钽Ta_2O_5组成的装料在球磨机中混合并在等静压机中压制为固体坯体。将该装料放置在尺度为50毫米直径×50毫米高的铱坩埚中，并放入RF加热的炉中。该组合物的熔点为1915℃。通过Czochralski法以1毫米/小时的提拉速率使用相同材料的(100)取向晶种(已经在先前的生长流程中在铱丝晶种上制得)从该熔体生长$SrLi_{0.25}Ta_{0.75}O_3$晶体。该晶体具有4.01 Å的测量晶格参数。所得晶坯取向至(100)方向，研磨成柱形并横向切割为切片，随后将切片抛光至外延光洁度。

[0277] 经测定，该材料在室温至900℃之间具有破坏性相变，这阻止其成功地用作衬底材料。

[0278] 实施例#5—高温溶液生长

[0279] 混合由116.83克氟化铅PbF_2、12.98克氟化钾KF、36.25克磷酸钾$Pb_3(PO_4)_2$、18.78克锆酸铅$PbZrO_3$和15.16克钛酸铅$PbTiO_3$组成的装料。将该装料放置在100毫升体积的铂坩埚中，随后放置在图7的具有空气气氛的立式电阻加热管式炉中。将该熔体加热至900℃，用铂桨搅拌10-16小时以溶解所有成分。将熔体冷却至850℃，并使冷的指状铂(用室温空气的稳态流冷却)浸入该熔体中。以5℃/小时的速率冷却至800℃。在生长结束后，从熔体中取出冷的指状物和在其上生长的PZT晶体和多晶，并将该晶体缓慢冷却至室温。任何残留溶剂可以溶解在50体积％硝酸、5体积％乙酸和45体积％水的混合物中。

[0280] 实施例#6—液相外延

[0281] 混合由116.83克氟化铅PbF_2、12.98克氟化钾KF、36.25克磷酸钾$Pb_3(PO_4)_2$、18.78

克锆酸铅$PbZrO_3$和15.16克钛酸铅$PbTiO_3$组成的装料。将该装料放置在100毫升体积的铂坩埚中，随后放置在图7的具有空气气氛的立式电阻加热管式炉中。将该熔体加热至900℃，用铂桨搅拌10-16小时以溶解该PZT。将熔体冷却至825℃，并将水平取向的25毫米直径的(111)-取向PMN-PT衬底浸入该熔体中。以40rpm搅拌该衬底，每1-5转后反转。这是稳定过冷熔体，由此晶体可以在恒定温度下生长。在10小时生长后，从熔体中取出该衬底和在其上生长的PZT晶体，并以1000rpm旋转以除去残余熔体。将该晶体缓慢冷却至室温。任何残留溶剂可以溶解在50体积％硝酸、5体积％乙酸和45体积％水的混合物中。通过背面研磨从该晶体上移除衬底并将该晶体抛光至所需厚度。

[0282] 实施例#7—衬底晶体生长

[0283] 在空气中在150℃下预先干燥合适量的碳酸钠Na_2CO_3，在空气中在600℃下预先干燥碳酸锶$SrCO_3$并在空气中在1000℃下预先干燥氧化钽Ta_2O_5。在球磨机中混合由180.81克碳酸锶$SrCO_3$、16.23克碳酸钠Na_2CO_3和202.96克氧化钽Ta_2O_5组成的装料，在等静压机中将其压制为固体坯体，并将其放置在尺度为50毫米直径×50毫米高度的铱坩埚中，并放入RF加热的炉中。可以通过Czochralski法使用在之前的生长流程中在铱丝晶种上制得的相同材料的(100)取代晶种以1毫米/小时的提拉速率由该熔体生长$BaLi_{0.25}Ta_{0.75}O_3$晶体。使用X射线衍射法将所得晶坯取向至(100)方向，研磨成柱体并横向切割为切片，随后将该切片抛光至外延光洁度。这些衬底可用于晶格参数在±1内匹配的钙钛矿(例如PZT)的液相外延生长。

[0284] 非PZT钙钛矿晶体生长

[0285] 在另一方面，提供了生长外延钙钛矿单晶的方法，包括在溶液中提供衬底，其中该衬底包含选自弛豫组合物和铁电组合物的组合物。

[0286] 虽然PZT晶体生长是本公开的主要焦点，但是本领域技术人员将理解，已经公开了可应用于生长非同成分熔化的非PZT钙钛矿晶体的方法。由此这类钙钛矿富含作为铁电体、压电体、磁性体、电光体、多铁性体并具有其它重要性质的化合物，其覆盖了单独化合物的薄膜和厚膜以及不同化合物的多层。特别地，通过熔剂选择和在现有衬底之间的间隙中使用新衬底平衡了难熔和非难熔或不太难熔的组分的相对溶解度的本发明是广泛适用的。

[0287] 并入PZT晶体的装置

[0288] 在另一方面，提供压电装置，包含根据公开的方法形成的PZT单晶。此类压电装置包括换能器、接收器、传感器和致动器。

[0289] 提供特定系统以便通过在线检查来表征管道，所述系统包含PZT压电装置，该装置为换能器和/或接收器。在一个实施方案中，所述管道配置为传输选自液体和气体的物质。

[0290] 基于超声的在线检查(ILI)工具，有时称为“智能猪(smart pigs)”是可商购的，用于液体管道的壁厚度测量和裂纹检测。这些工具可以以约束或自由流动方式运行。它们通过用穿过管道液体而耦合的超声信号探询管壁并接收由管内壁和外壁反射的信号来表征该管壁。

[0291] 但是在气体管道中，在换能器-气体和气体-管道界面处的声学信号对气体或空气的阻抗匹配不佳，在钢材与气体的阻抗之间具有150,000:1的差异。在没有液体耦合剂的情况下，难以采用现有技术从管道后壁或管道中裂纹尖端处接收可测量的信号。需要精确测量壁厚度并最终需要检测气体管道中的裂纹的行业是公知的。

[0292] 几十年来，对于多种换能器应用选择的材料是具有接近准同形相界的组成的锆钛酸铅(PZT)多晶陶瓷。掺杂并制造“硬”PZT陶瓷以具有高Q值，以便最大化输出效率。但是陶瓷在晶体学取向方面是固有地不均匀的，导致显著降低的耦合因子k_{33}。

[0293] 已经由二元固溶体弛豫-PT铁电组合物例如$(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$(PMN-PT或PMNT)制得第一代压电单晶。这些提供了高性能：>0.9的超高机电耦合因子k_{33}和改进的频带宽度。但是这些材料在温度和声功率方面受与PZT相比低得多的运行温度范围的限制。

[0294] 在机电装置(例如高功率超声换能器或致动器)中使用的晶体将经受高电场，这使得晶体有必要具有低介电/机械损耗和相对高的矫顽场。PMN-PT晶体的介电损耗据报道为大约≤0.4％级别，类似于在“硬”PZT基压电体中观察到的值，但是发现它们的机械品质因数Q小于100，类似于“软”PZT陶瓷。低机械Q因此将单晶限制于以低工作循环操作的低频致动器或谐振功率换能器。此外，晶体的低矫顽场(E_C)，仅为2-3kV/cm，将其用途限制在低ac电压应用或需要“偏置”驱动电平的装置。在陶瓷中，矫顽力可以通过晶界来提供，但是在无缺陷单晶中，这必须是材料的固有性质。

[0295] 具有高运行温度、高压电系数、高机电耦合因子、高Q和改进的矫顽力的单晶PZT体系因此是换能器应用向前迈进的一大步。目前仅以有限和非商业化的尺寸、品质和组成实现了单晶PZT。PZT晶体将独特地非常适于促进提高的小型化的小尺度阵列。已经证实，小型化阵列基换能器减少了声场中的固有偏差造成的称为旁瓣的干扰(artifcat)。提出这一点作为用于更高功率阵列换能器和更高灵敏度的接受器提高来自管道后壁的返回信号的支持技术。

[0296] 所设想的换能器对于换能中的等效信号水平将需要较低的驱动电压，并且作为接受器更为灵敏。较低的驱动电压也意味着可以使用较小和较低功率的电子部件。改进的换能器的小型化将能够用于高密度在线检查(ILI)工具。同样，提高的电子元件小型化将允许用于相同数量的换能器的较小工具和具有相同工具尺寸的较高密度的工具。

[0297] 虽然已经显示和描述了示例性实施方案，要理解的是可以在不离开本发明的精神与范围的情况下进行各种改变。

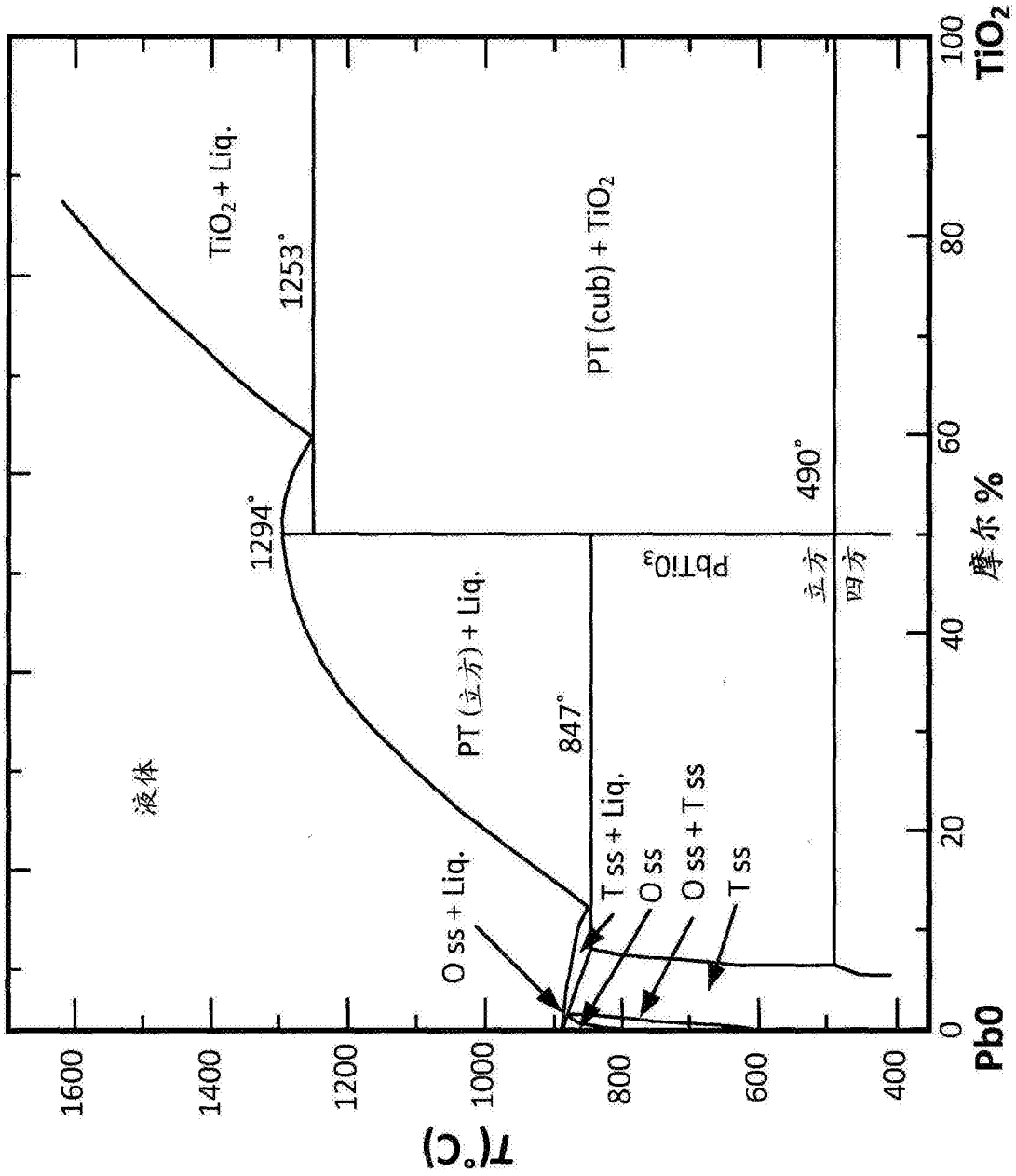

TiO2
PbO
摩尔 %
T(°C)
液体
TiO2 + Liq.
1253°
1294°
PT (cub) + TiO2
490°
PbTiO3
立方
四方
PT (立方) + Liq.
847°
O ss + Liq.
T ss + Liq.
O ss
O ss + T ss
T ss

图1

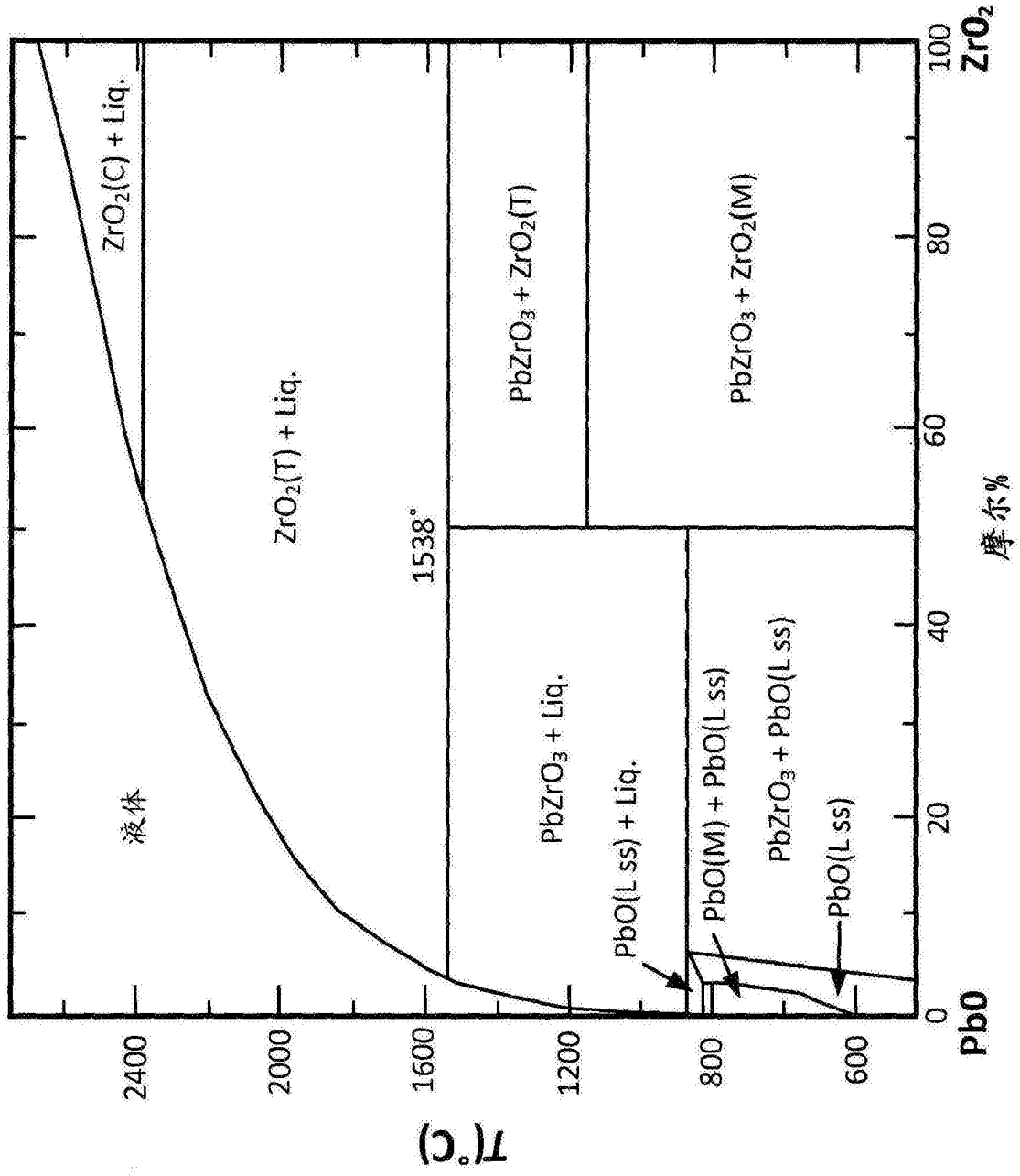

T(°C)
2400
2000
1600
1200
800
600
液体
ZrO2(C) + Liq.
ZrO2(T) + Liq.
1538°
PbZrO3 + Liq.
PbO(L ss) + Liq.
PbZrO3 + ZrO2(T)
PbZrO3 + ZrO2(M)
PbO(M) + PbO(L ss)
PbZrO3 + PbO(L ss)
PbO(L ss)
0
20
40
60
80
100
PbO
ZrO2
摩尔%

图2

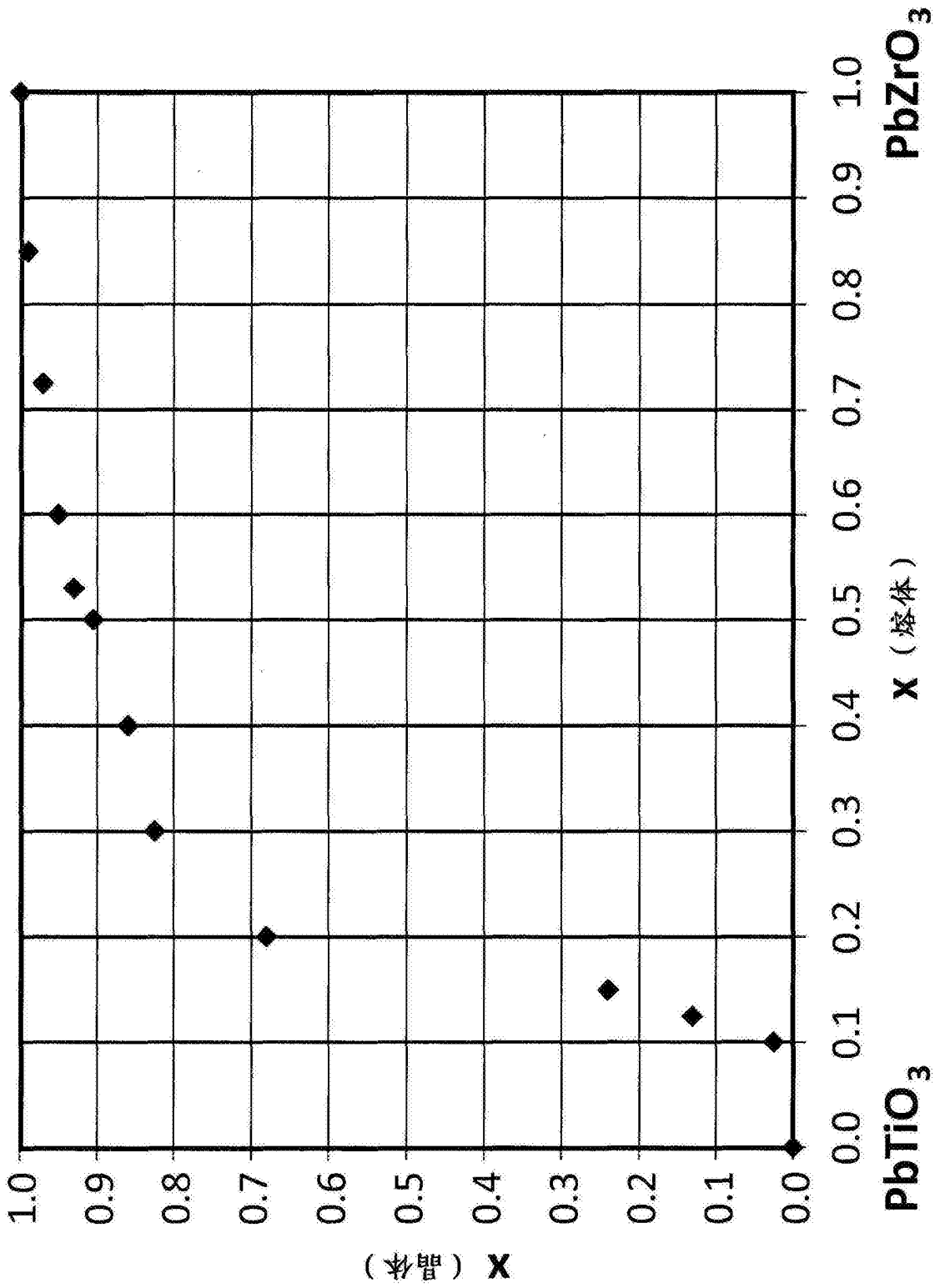


图3

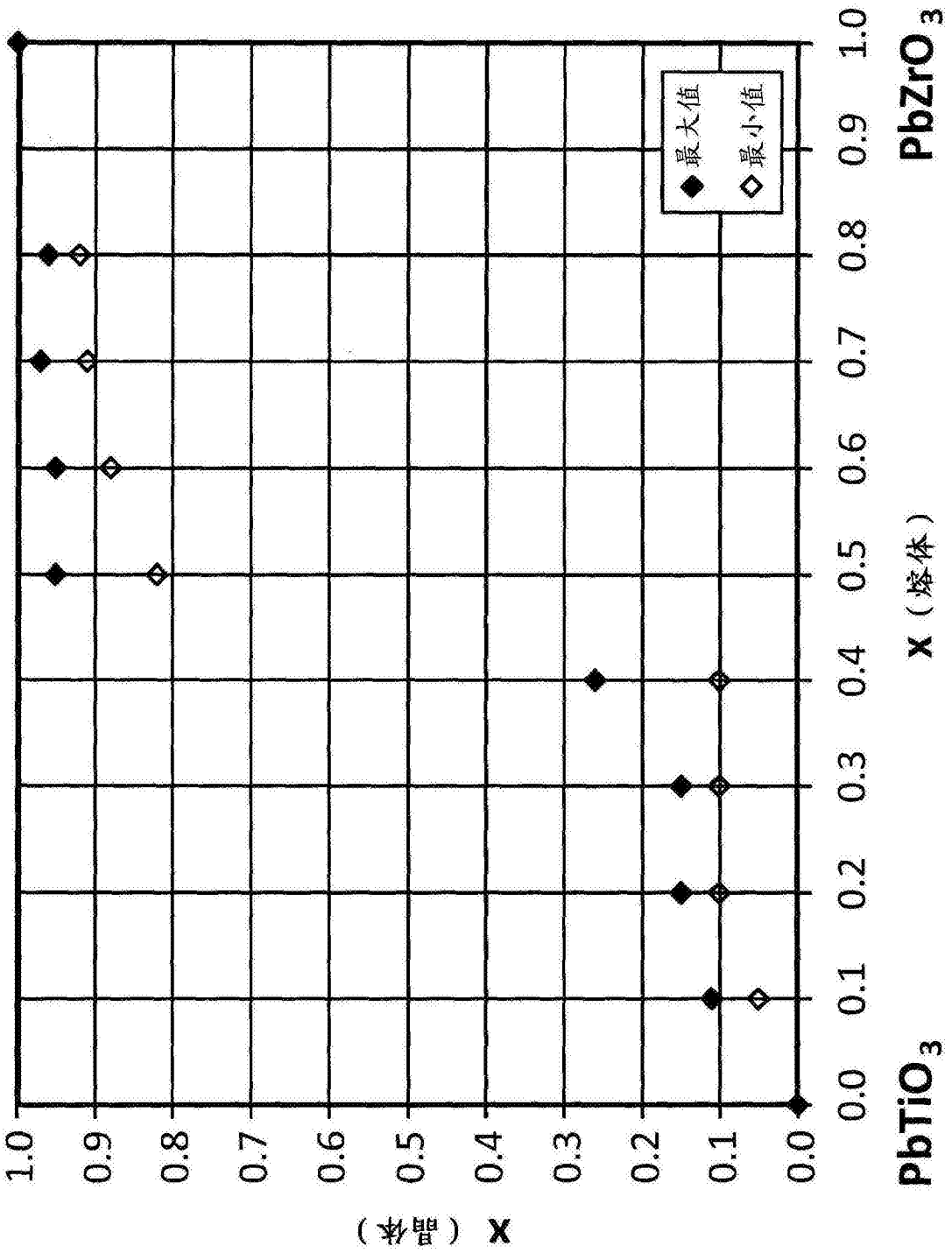


图4

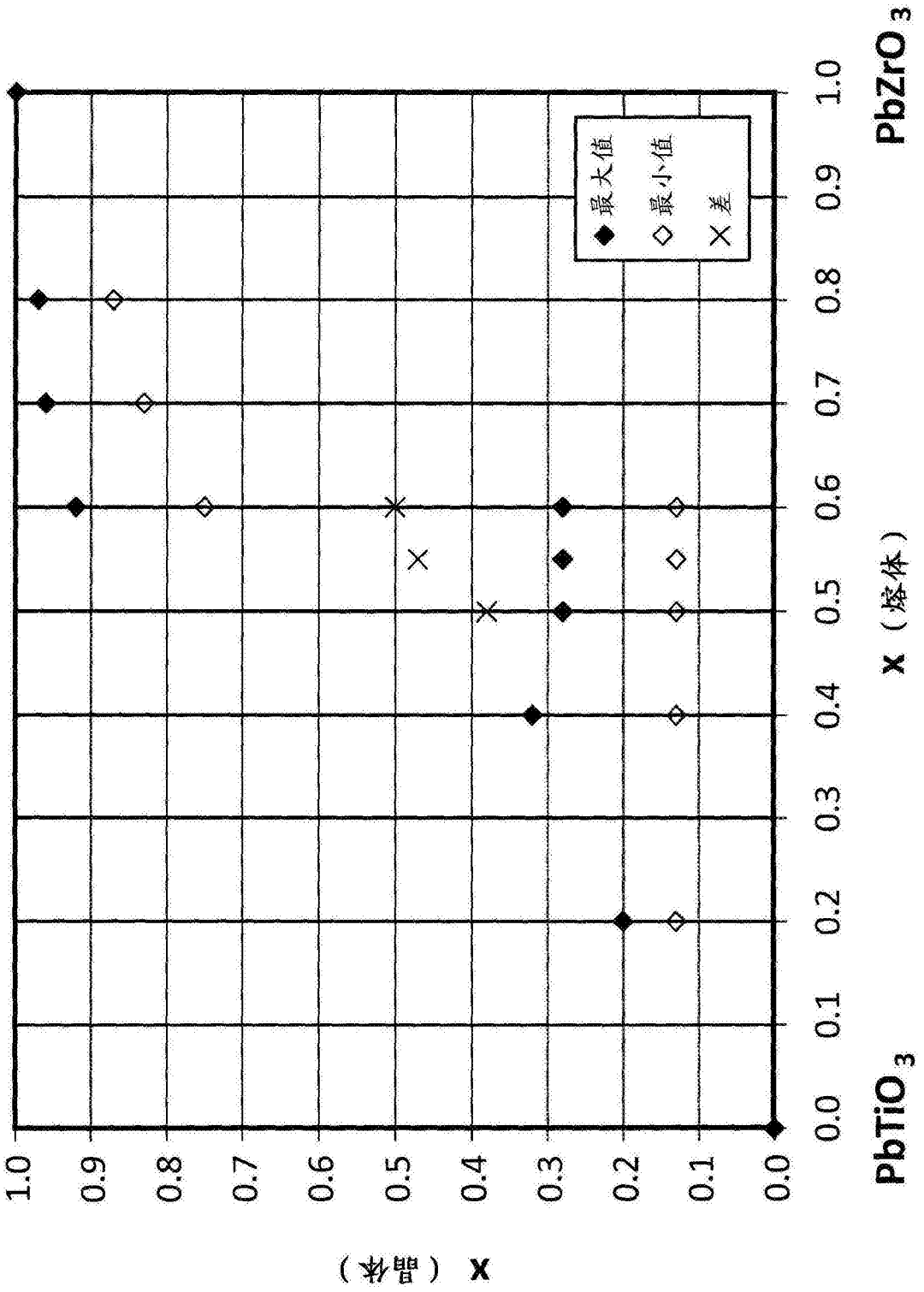


图5

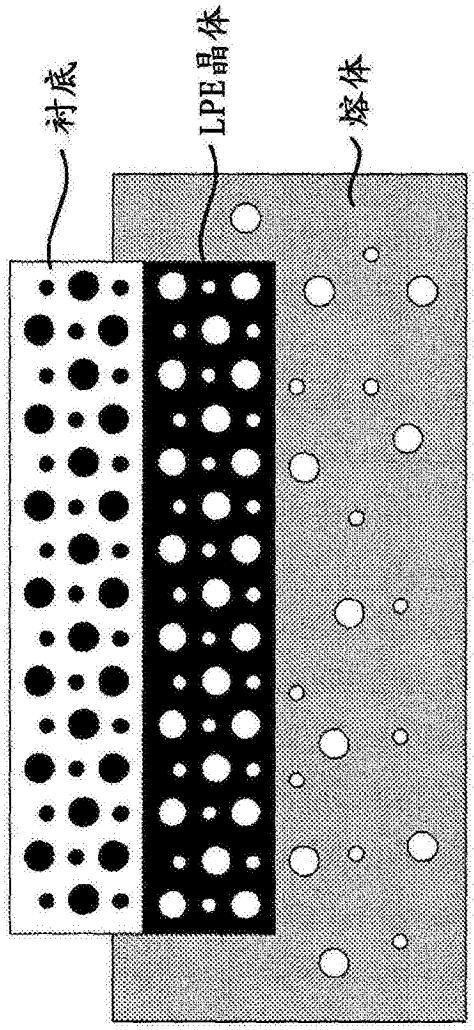


图6

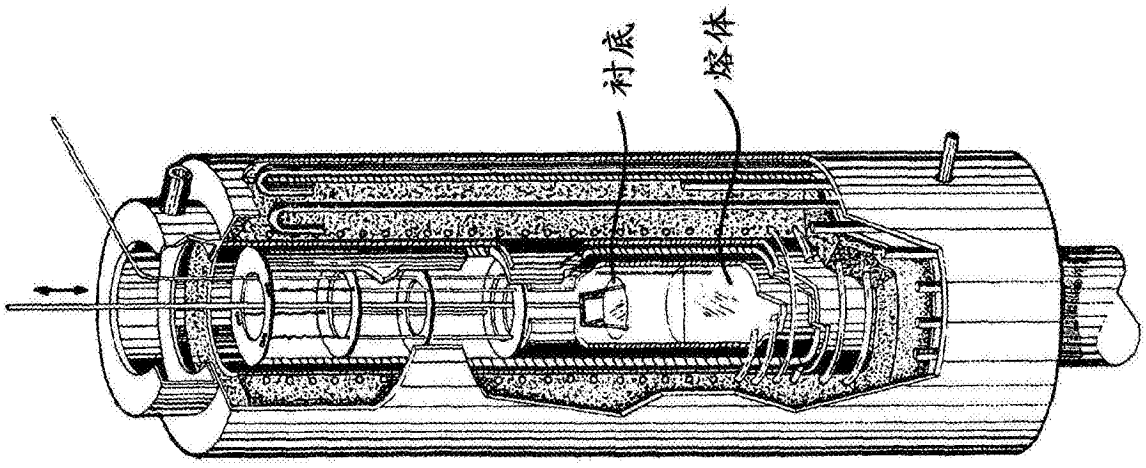


图7

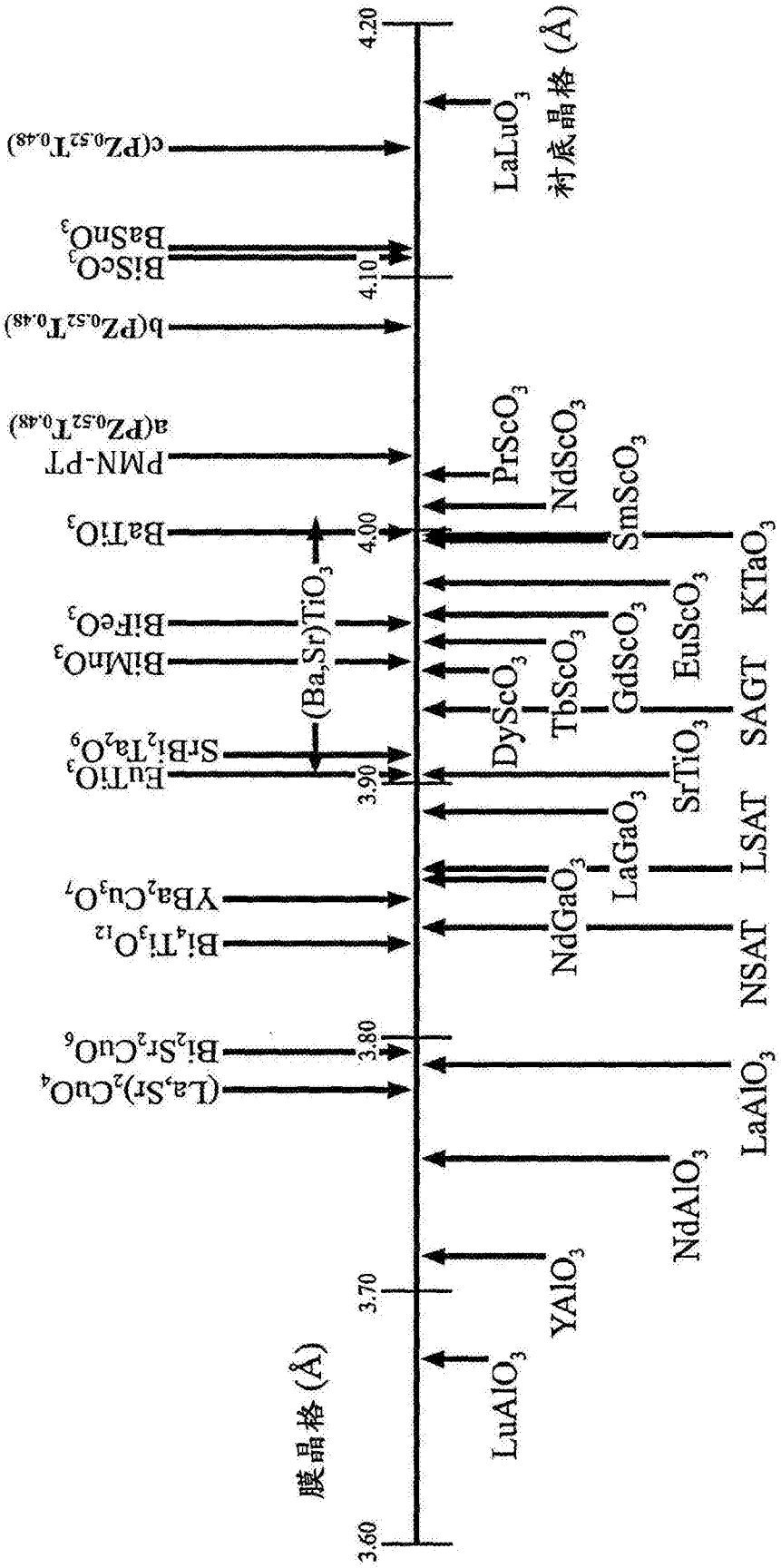

膜晶格 (Å)
衬底晶格 (Å)
3.60
3.70
3.80
3.90
4.00
4.10
4.20
LuAlO3
YAlO3
NdAlO3
LaAlO3
(La,Sr)2CuO4
Bi2Sr2CuO6
Bi4Ti3O12
NSAT
YBa2Cu3O7
NdGaO3
LaGaO3
LSAT
EuTiO3
SrBi2Ta2O9
SrTiO3
SAGT
(Ba,Sr)TiO3
BiFeO3
BiMnO3
DyScO3
TbScO3
GdScO3
EuScO3
KTaO3
BaTiO3
SmScO3
PMN-PT
NdScO3
a(PZ0.52T0.48)
PrScO3
b(PZ0.52T0.48)
BiScO3
BaSnO3
c(PZ0.52T0.48)
LaLuO3

图8

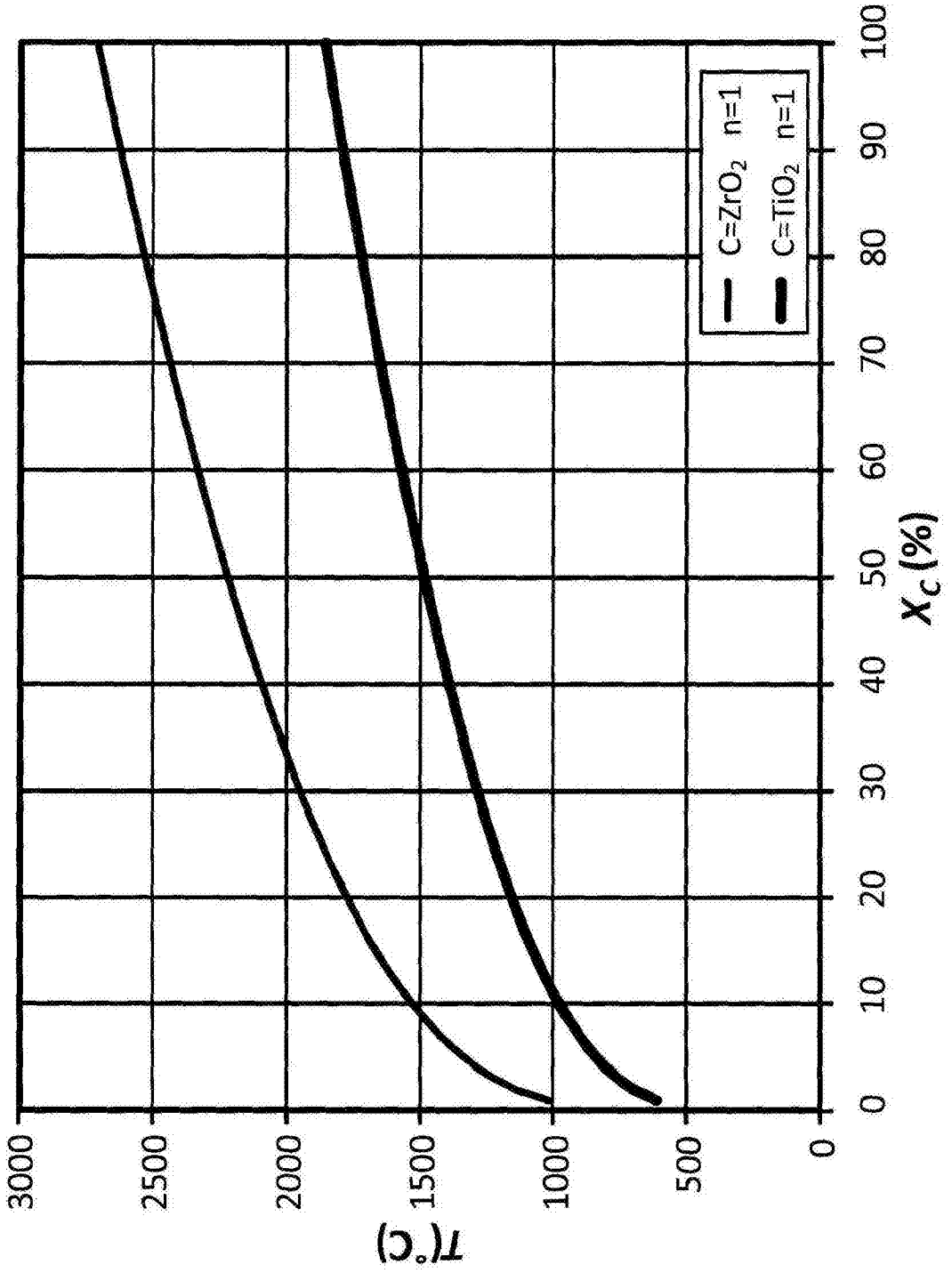

C=ZrO2 n=1
C=TiO2 n=1
Xc (%)
T(°C)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
3000
2500
2000
1500
1000
500
0

图9

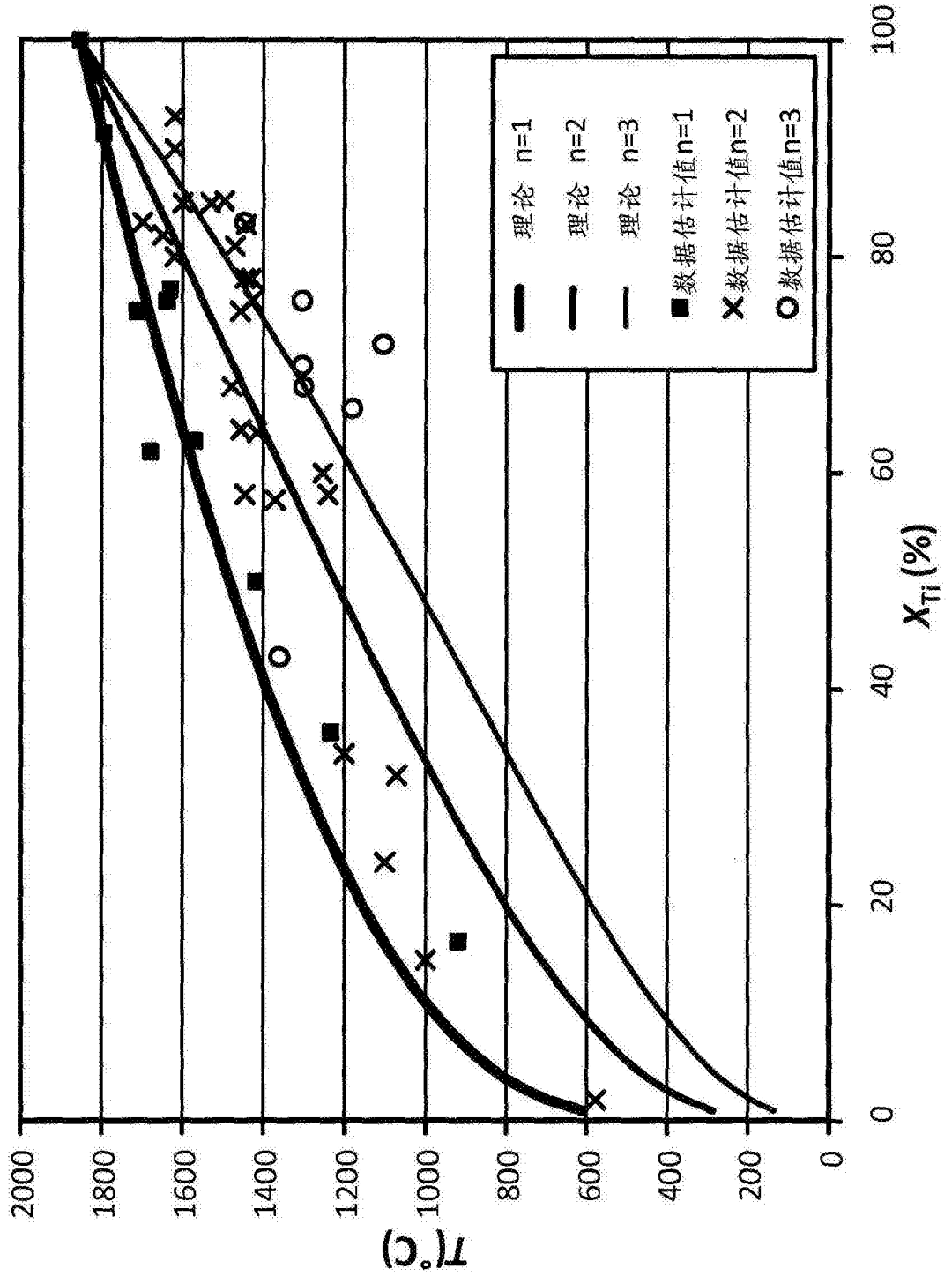

理论 n=1
理论 n=2
理论 n=3
数据估计值n=1
数据估计值n=2
数据估计值n=3
T(°C)
X_{Ti} (%)
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
20
40
60
80
100

图10

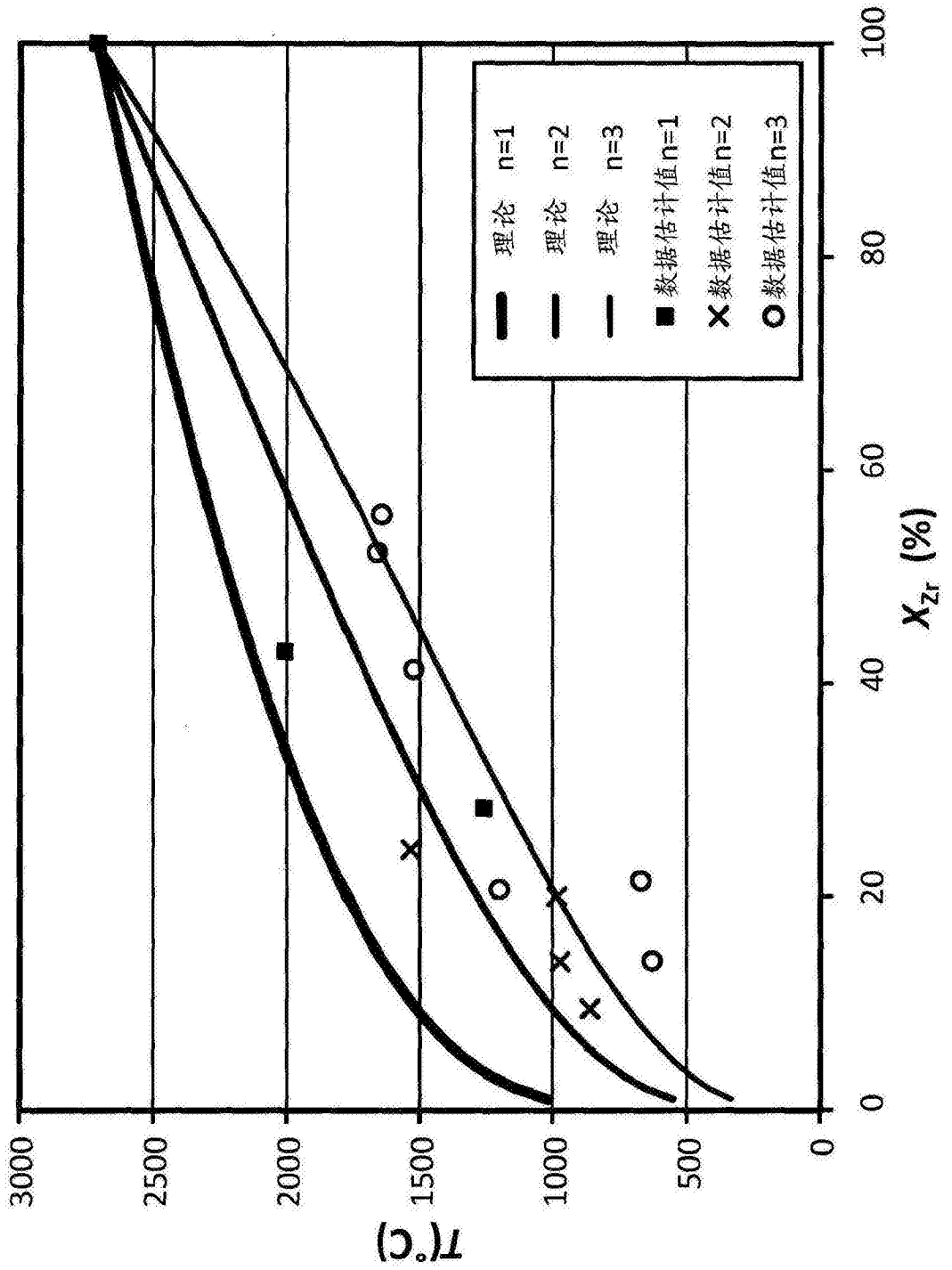

理论 n=1
理论 n=2
理论 n=3
数据估计值n=1
数据估计值n=2
数据估计值n=3
T(°C)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0
20
40
60
80
100
X_{Zr} (%)

图11

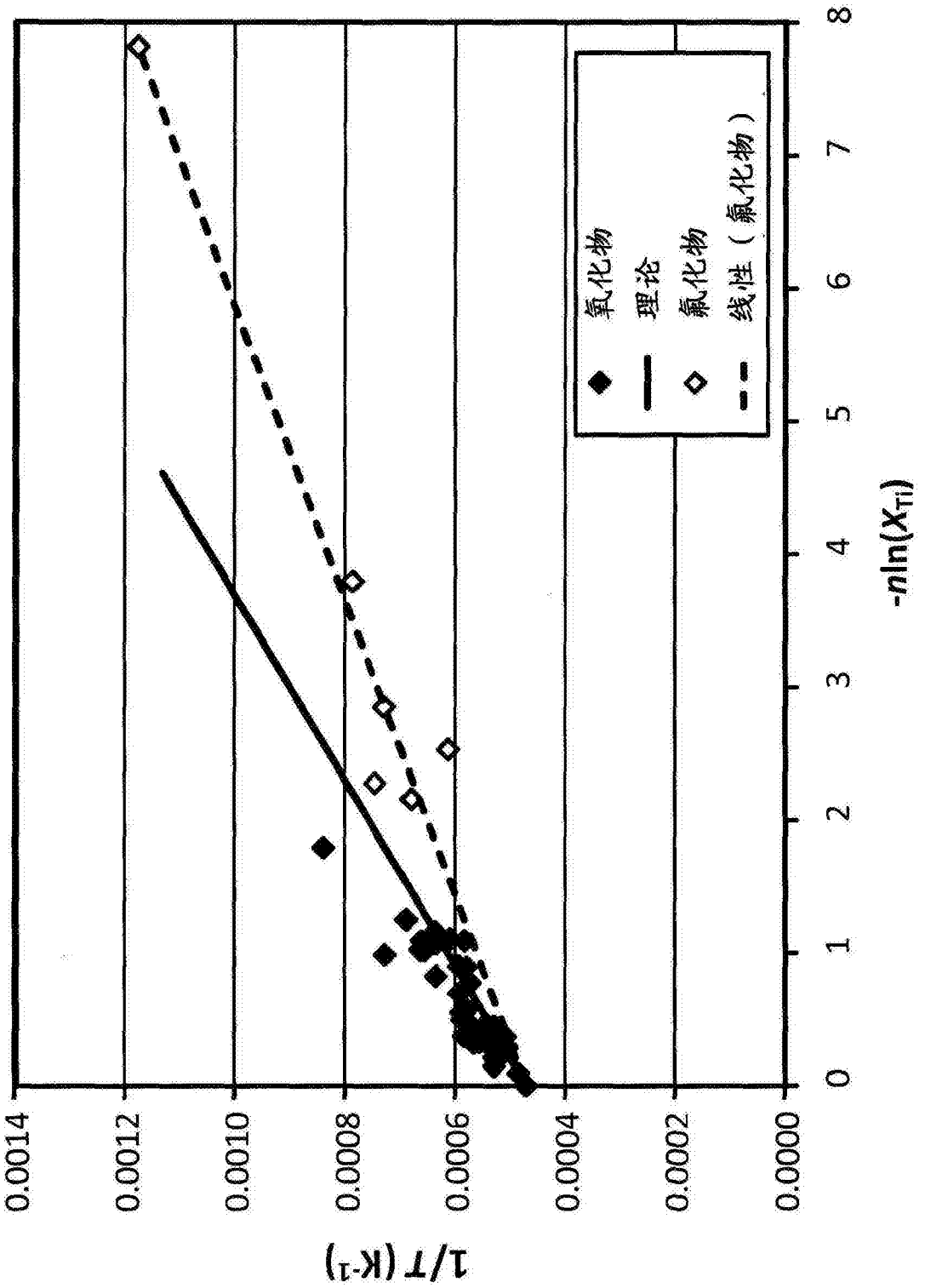

氧化物
理论
氟化物
线性（氟化物）
0.0014
0.0012
0.0010
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0.0000
1/T (K-1)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
-nln(XTi)

图12

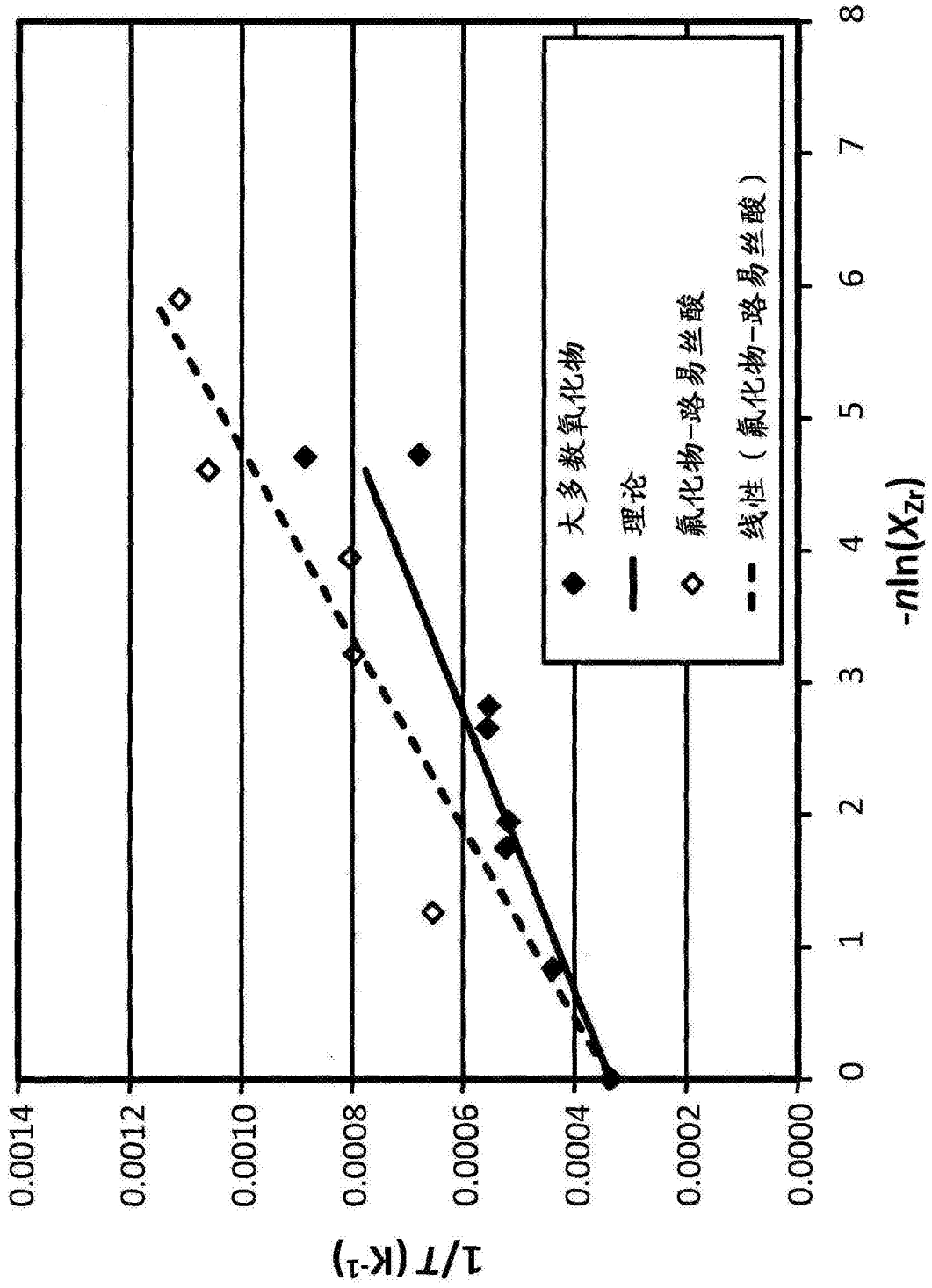

大多数氧化物
理论
氟化物-路易丝酸
线性（氟化物-路易丝酸）
1/T (K-1)
-nln(XZr)
0.0014
0.0012
0.0010
0.0008
0.0006
0.0004
0.0002
0.0000
0
1
2
3
4
5
6
7
8

图13

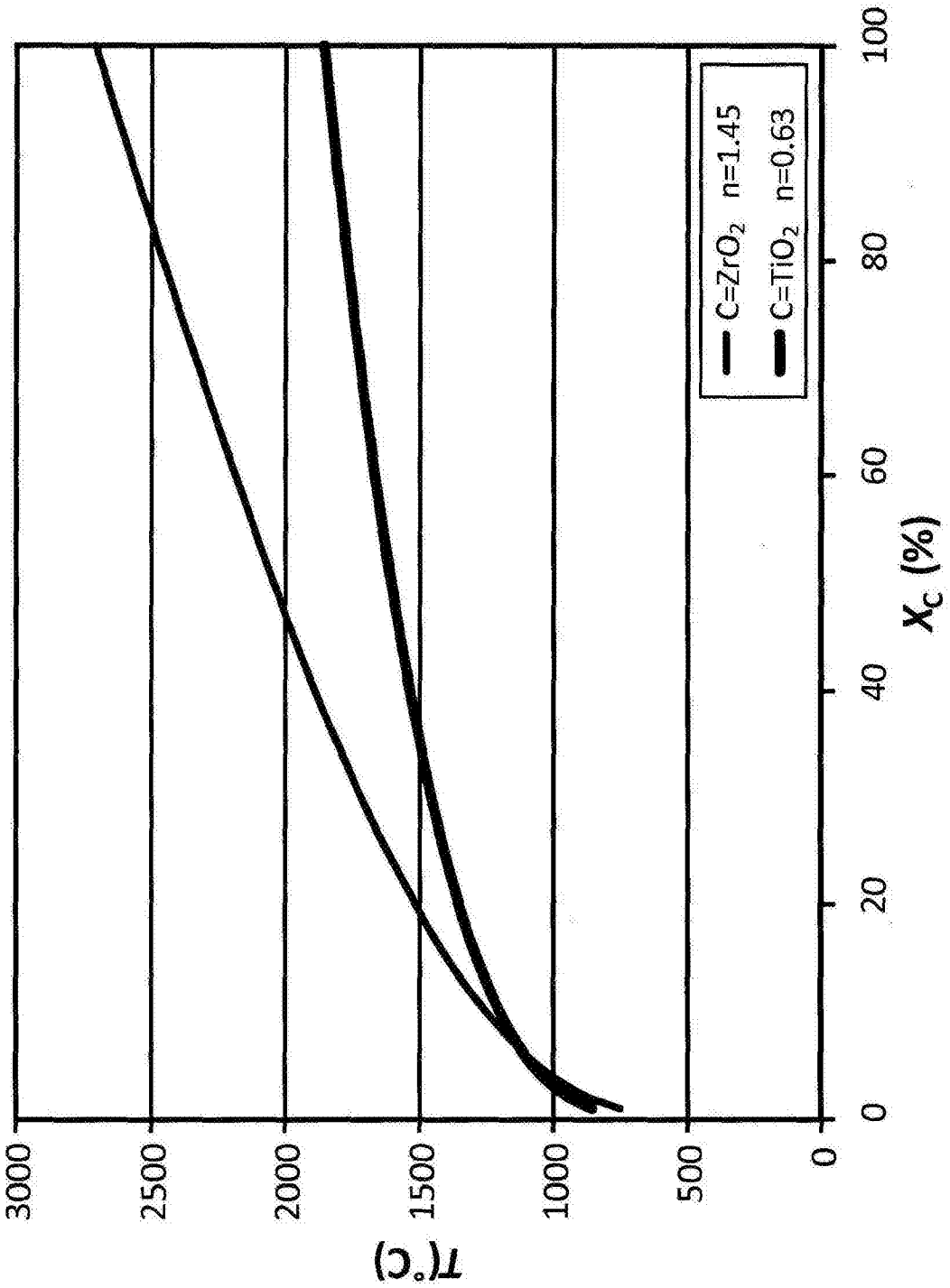

C=ZrO2 n=1.45
C=TiO2 n=0.63
Xc (%)
T(°C)
0
20
40
60
80
100
3000
2500
2000
1500
1000
500
0

图14

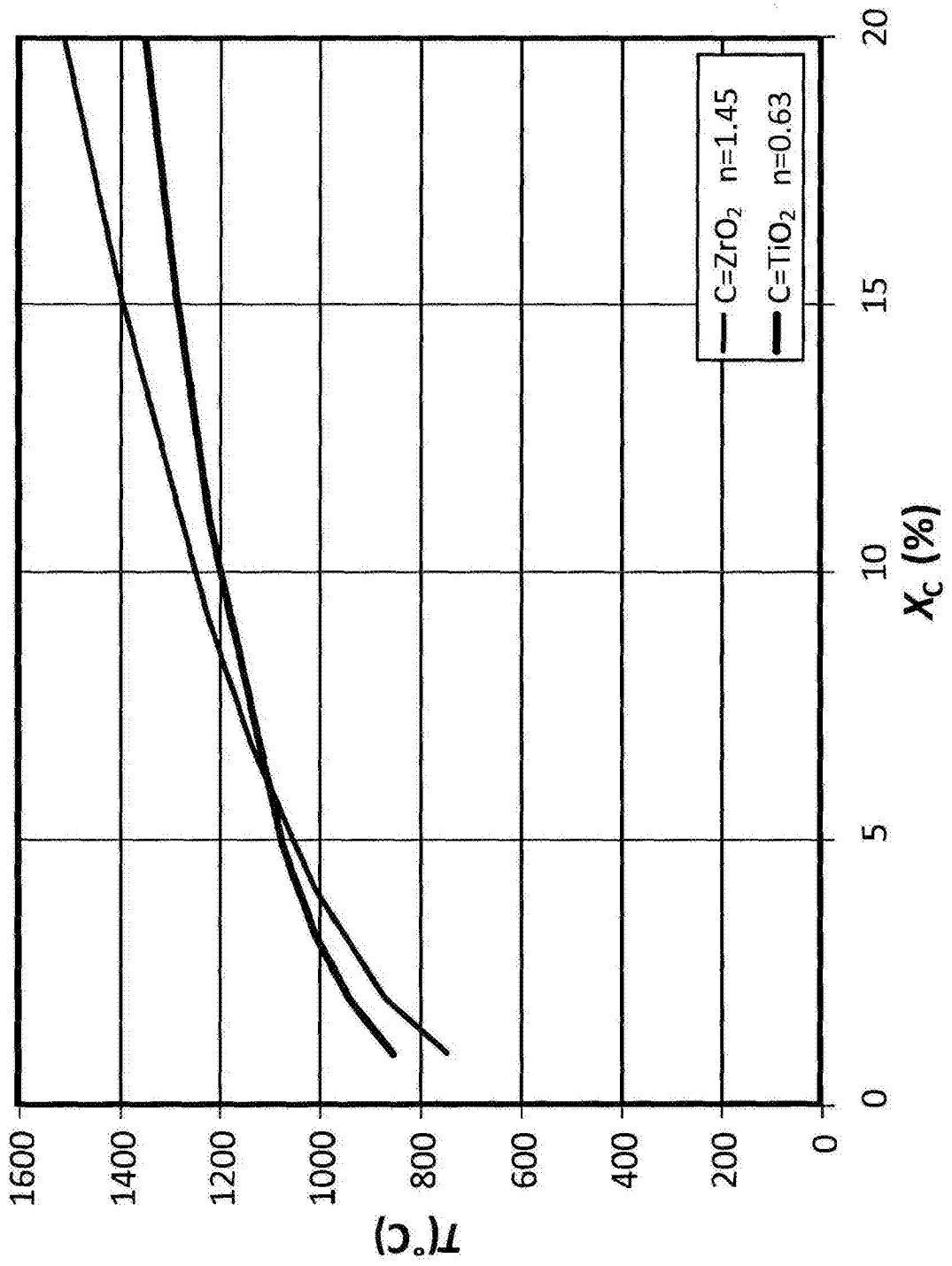

C=ZrO2 n=1.45
C=TiO2 n=0.63
T(°C)
Xc (%)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
0
5
10
15
20

图15