

引用格式: 郑曙光, 徐卓. 高性能 PMN-PT 系铁电单晶在医疗超声中的产业化进展[J]. 声学技术, 2021, 40(5): 739-742. [ZHENG Shuguang, XU Zhuo. Industrialization progress of high-performance PMN-PT ferroelectric single crystals in medical ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2021, 40(5): 739-742.] DOI: 10.16300/j.cnki.1000-3630.2021.05.023

高性能 PMN-PT 系铁电单晶在 医疗超声中的产业化进展

郑曙光, 徐卓

(西安交通大学电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 陕西西安 710049)

摘要: PMN-PT 系铁电单晶因其出色的压电和高机电耦合系数的特性, 在超声换能器领域具有非常好的应用前景。近年来, 我国一些研究团队在铁电单晶的理论研究和晶体生长上取得了突破性成就, 为铁电单晶在医疗超声领域的大规模应用奠定了坚实的基础。文章概述了近年来一些研究团队在铁电单晶上的研究进展, 以及医用超声换能器领域中使用铁电单晶的工作进展, 总结了国内超声企业在铁电单晶换能器产业化的进程。

关键词: 铁电单晶; PMN-PT; PIN-PMN-PT; 医疗超声; 换能器

中图分类号: R445.1 O782 文献标识码: A 文章编号: 1000-3630(2021)-05-0739-04

Industrialization progress of high-performance PMN-PT ferroelectric single crystals in medical ultrasound

ZHENG Shuguang, XU Zhuo

(Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of Education Ministry, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China)

Abstract: PMN-PT series ferroelectric single crystal have great application prospects in the field of ultrasonic transducers due to its excellent piezoelectricity and high electromechanical coupling coefficient. In recent years, some research teams in China have made breakthrough achievements in the theoretical research, crystal growth, and device design of ferroelectric single crystals, which gives a solid support to the commercialization of ferroelectric single crystals in the medical ultrasound applications. In this article, the recent research progress on ferroelectric single crystals and its application progress in the medical ultrasound transducers are introduced, and the industrialization of ferroelectric single crystal transducers by domestic ultrasound companies is summarized.

Key words: ferroelectric single crystal; PMN-PT; PIN-PMN-PT; medical ultrasound; transducers

0 引言

医疗超声诊断系统相对于其他影像设备, 价格低廉、无创、实时, 其临床应用范围越来越广。超声换能器是其核心关键部件, 主要类型是压电型换能器。压电材料的性能决定了换能器的性能参数, 如带宽、灵敏度等, 从而决定了超声图像的质量。锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) 陶瓷及其复合材料是主流的压电材料, 其纵向压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_{33} 约为 $500 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 和 0.7。铁电单晶材料, 拥有较好的压电性能和较高的介电常数, $d_{33} > 1500 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, k_{33} 约为 0.9, 可以显著提高医学

超声成像系统的图像质量^[1], 适合换能器的高性能化和超声系统小型化的发展需求^[2]。

近年来, 国内外研究团队在铁电单晶的理论研究、晶体生长上取得了突破性成就, 给超声换能器带来了新的发展机遇。在本文中, 概述了近年来一些团队在铁电单晶上的研究进展, 总结了国内研究机构和超声企业在铁电单晶换能器产业化上的现状和前景。

1 铁电单晶的新突破

铁电单晶压电性能的研究进程如图 1 所示^[3]。大尺寸的铁电单晶一般分为三代。第一代是二元系的如 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 等单晶, 由美国宾州州立大学的 Park 等^[4]在 1997 年合成, 开启了铁电单晶商用化的序幕, 其居里温度低, 应用受到了限制。第二代铁电单晶是三元系

收稿日期: 2020-07-13; 修回日期: 2020-09-20

作者简介: 郑曙光(1976—), 男, 湖北宜昌人, 博士研究生, 研究方向为铁电单晶材料及器件。

通信作者: 徐卓, E-mail: xuzhuo@xjtu.edu.cn

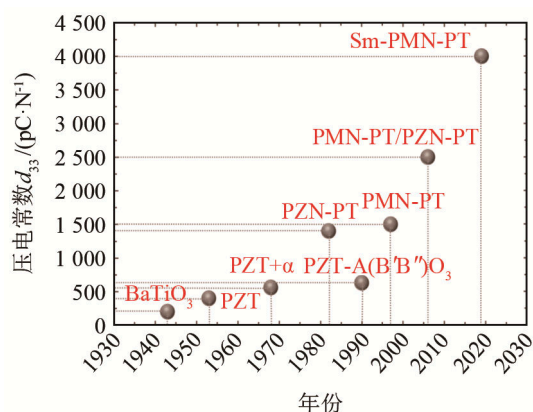


图1 铁电单晶的研究进程

Fig.1 The research milestones on ferroelectric single crystals

的单晶，如 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT) 具有相对较高的居里温度 T_c 、相变温度 T_t 和矫顽场强 E_c ，增强了温度和电场稳定性^[5]，这大大扩展了铁电单晶在高温和高功率场合的应用。为进一步提高性能、稳定性和一致性，发展出了第三代铁电单晶：各种掺杂改性的 PMN-PT 单晶^[6]。最新的里程碑式的研究成果是 2019 年西安交通大学发布的钐掺杂的 PMN-PT 铁电单晶，照片如图 2 所示，其 d_{33} 达到 $4000 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ ，介电常数达到 12000，相对于非钐掺杂的铁电单晶，其压电性能提高了 60%，介电常数 ϵ 提高了一倍，应变提高了约 90%，是目前压电性能最好的材料^[7]。理论研究发现，这种材料的巨压电效应来

源于“增强的局域结构无序性”、“准同型相界”和“工程畴结构”这三种高压电效应起因的有机结合，为进一步优化综合性能给出了一种方法^[8]。各种研究还发现，交流过极化能有效地提高铁电晶体的压电性能和稳定性^[9]。

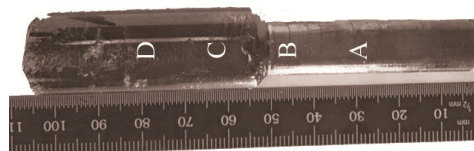


图2 钐掺杂的 PMN-PT 单晶照片

Fig.2 Sm-doped PMN-PT single crystal

铁电单晶商用化的条件是大尺寸、均匀、稳定。直径 1 in (1 in=2.54 cm) 以上的大尺寸 PMN-PT 单晶一般都是采用改进的 Bridgman 技术即坩埚下降法生长出来，最先由 H.C. Materials 开始商用化^[10]。近年来，直径 3 in 的铁电单晶的生长技术有了很大发展，其稳定性、均匀性都大大提高^[11]。目前市场上主要的铁电单晶供应商有美国 CTS (2016 年收购了 CTG AM，即原 H.C. Materials)、美国 TRS、日本 JFE、韩国 CeraComp 等。当前主要的商用铁电单晶的性能参数如表 1 所示，性能稳定，故与文献中的最高性能还有不小差距。表 1 中，Loss 表示介电损耗， k_t 表示厚度伸缩机电耦合系数， N_t 表示厚度频率常数， Q_m 表示机械品质因数。

表 1 主要商用铁电单晶的性能参数对比

Table 1 Characteristic parameters of main commercial ferroelectric single crystals

名称	$T_t/(^{\circ}\text{C})$	$T_c/(^{\circ}\text{C})$	ϵ	Loss/%	$E_c/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	k_{33}	k_t	$N_t/(\text{Hz}\cdot\text{m})$	Q_m
CTS PMN-28% PT	90~100	120~130	5 500	-	2.5	1 190	0.9	0.6	-	-
CTS PIN33%-PMN-PT	115~135	160~200	4 532	-	5.5-7	1 338	0.89	0.54	-	-
JFE PMN-PT	89	143	6090	≤ 0.5	0.22	1 800	0.94	-	1 920	-
TRS X2A	90~100	>132	4 000~6 000	≤ 0.6	1.9~2.5	1 300~2 000	0.89~0.94	0.54~0.58	2 270	80
TRS X4	110~130	-	4 000~6 000	≤ 0.6	4.5-6	1 200~1 900	0.89~0.95	0.54~0.58	-	150
Ceracomp DPSC	85	150	10000	≤ 0.5	3	3 000	0.94	-	-	100
Ceracomp HPSC	95	150	5000	≤ 0.5	5	1 450	0.91	-	-	>500

中国的铁电单晶生长技术和研究一直处于国际一流水平。西安交通大学首先成功生长出了直径 5 in 的 PIN-PMN-PT 单晶^[12]，如图 3 所示。国内团队提供的单晶材料的性能、一致性都已达到国际一流水平^[5]，其成本具有很大的优势。这是一个大幅度提升国产医疗超声换能器性能的契机。

2 单晶换能器在医疗超声中的现状

在医疗超声领域，好的图像质量主要是指较高的分辨率、较高的对比度、较大的穿透深度和较高的血流灵敏度。对于换能器，则是追求较高的灵敏

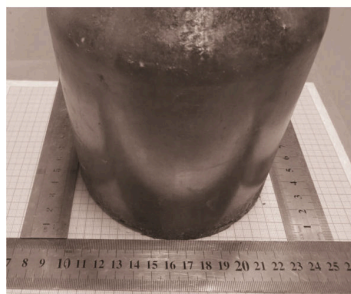


图 3 直径 5 in PIN-PMN-PT 单晶
Fig.3 PIN-PMN-PT single crystal of 5 in diameter

度、更宽的带宽、合适的中心频率及较窄的脉冲长度。对于压电材料，则希望有较大的压电系数 d_{33} 、合适的介电常数 ϵ 以及较高的机电耦合系数 k_{33} 和 k_t ^[6,13]。铁电单晶相对于压电陶瓷，具有非常优越的压电性能和很高的机电耦合系数，成为高品质超声换能器的首选材料^[14-16]。

单晶换能器具有非常宽的带宽，非常方便谐波成像，能显著提高图像分辨率并消除伪像。飞利浦(Philips)于 2004 年首先将 PMN-PT 单晶应用在商用化的医疗影像设备上，称之为“PureWave”纯净波技术^[10]。通用电气(GE)推出了系列单晶换能器，称为“XDclear”技术。西门子(Siemens)、日立(Hitachi) (2019 年 12 月被富士(Fujifilm)收购)、东芝(Toshiba) (2016 年 12 月被佳能(Canon)收购)等也相继推出了自己的单晶换能器产品。这些公司凭借单晶换能器较好的图像质量，牢牢占据了超声设备的高端市场。国内的医疗超声企业正在努力追赶，迈瑞于 2013 年收购了美国的 Zonare；万东医疗于 2018 年收购了意大利百胜医疗 Esaote；东软于 2019 年收购了韩国单晶换能器厂家 Humanscan，在往高端市场发力。迈瑞、开立、祥生、飞依诺、汕超、爱声、嘉瑞等都加大了单晶超声换能器的研发投入，在完成了普通陶瓷到陶瓷复合材料换能器的升级换代后，近两年内都有自己研发的单晶换能器的样品试制成功。

国内超声企业和研究机构，都是以 64、80 或 96 阵元 3 MHz 单晶相控阵换能器开始试制。图 4 是今年一款试制的国产 96 阵元单晶相控阵产品与

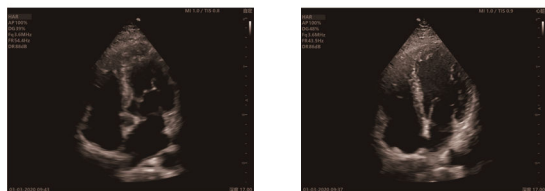


图 4 国外产品(左)和国产样品(右)的心脏谐波模式图像
Fig.4 The images of cardiac harmonic mode given by foreign transducer (left) and domestic sample (right)

国外在售的同类型换能器的谐波模式下的图像对比，国产单晶相控阵图像质量已达国际一流水平。

为进一步提高压电材料的性能，单晶复合材料也得到了研究^[14,17-18]，其构型一般采用 1-3 型或 2-2 型。单晶复合材料非常适合做成宽带宽的超声换能器，它有着以下三个优点：(1) 这种结构充分利用了单晶的高的纵向机电耦合系数 k_{33} ，而不是传统的厚度模式的 k_t ，从而提高了机-电之间的转换效率；(2) 复合材料的声阻抗低，可以更加方便、灵活的设计制造更宽带宽的换能器；(3) 复合材料的电学性能可以很方便地通过单晶-聚合物的体积比来调整，以适应各种不同应用场景，特别是眼科和血管内超声。但由于单晶复合材料制备工艺的难度大，产品的一致性和成品率比较低，因而成本太大，目前在医用超声领域还没有大规模商用化。

3 单晶换能器大规模产业化的机遇和挑战

经过多年的研究，PMN-PT 系铁电单晶的相变温度低、晶体不均匀等难题已得到有效解决，大尺寸高性能铁电单晶材料已经商用化，国内厂商量产其成本将进一步下降。铁电单晶换能器大规模产业化的原材料问题已基本解决。这是第一个机遇。

国内超声企业经过这些年的发展壮大，在超声系统的硬件和软件上获得了深厚的积累，中端产品的性能已达到国际一流水平，对高性能换能器的需求更加迫切，有很大的市场需求。这是第二个机遇。

国内超声企业在陶瓷复合材料的换能器上已经取得了长足进步，换能器设计和生产的技术能力有了很大发展，已经有能力涉足单晶换能器的大规模产业化。这是第三个机遇。随着研发的继续投入和生产工艺的提高，国产单晶一维换能器、二维面阵换能器也将逐步推向市场，彻底打破国外垄断，占据更多的市场份额。

十三五以来，科技部启动了“数字诊疗装备研发”重点专项，自 2016 年来在医用超声领域共有近 20 个项目立项，其中中央财政经费过千万的项目见表 2。在这些项目的目标中，多处提到要研发、生产具有自主知识产权的单晶换能器。科技部支持国内企业自主创新，打破国外企业的垄断，期望在高端医疗装备市场上成长并占据重要地位。

单晶换能器也面临着一些挑战。首先是单晶换能器生产工艺过程的成品率较低，须进一步改善生产工艺。其次是在使用过程中单晶换能器温度升高比

表 2 科技部十三五重点专项中超声领域重大项目
Table 2 The major project list in medical ultrasound

项目名称	项目牵头承担单位
乳腺三维超声容积成像系统及面阵探头的研制	无锡祥生医学影像有限责任公司
多功能动态实时三维超声成像系统	深圳迈瑞生物医疗电子股份有限公司
消化超声内镜及关键部件开发	飞依诺科技(苏州)有限公司
无线探头式掌上智能超声成像诊断仪	广州索诺星信息科技有限公司
掌上彩色超声成像系统研发	飞依诺科技(苏州)有限公司
高解析度光学及超声复合电子内窥镜系统	深圳开立生物医疗科技股份有限公司

PZT 快, 需要精心设计和加工适当的匹配层、背衬和合适的散热结构。再次是陶瓷及陶瓷复合材料的性能近年来也有了很大提高, 其成本比单晶有优势。最后, 单晶换能器还面临着新型换能器技术如电容性微机械超声换能器(Capacitive Micromachined Ultrasound Transducer, CMUT)、压电型微机械超声换能器(Piezoelectric Micromachined Ultrasound Transducer, PMUT)的挑战。美国 Butterfly 公司于 2019 年推出的 iQ 系列超声设备, 使用 CMUT 技术, 在超声设备微型化方面引领潮流, 其换能器的成本极具优势。Philips 经过多年的持续研发后, 其 PMUT 产品也即将推出。

4 总结与展望

高性能铁电单晶的生长技术已经成熟, 其成本将大大降低, 国内企业的单晶材料将大规模上市, 铁电单晶在医用超声上的大规模产业化指日可待。国内超声换能器研发和制造企业将利用这个时机, 和科研院所一起, 追赶上国际先进水平。预计三年内, 国产单晶换能器将成为中高端超声设备的标配, 从而在中高端市场逐渐站稳, 并进一步提高低端市场的技术水平, 提升中国的医疗水平, 促进全民健康。而更高性能的、大尺寸的铁电材料在继续研发中, 压电型医用超声换能器的技术还有很大的潜力待发掘, 三匹配层或梯度匹配层、高阻抗失配层技术、单晶面阵换能器、高密度接线技术都将是研究的重点和发展的方向。

参 考 文 献

[1] ZHANG S J, LI F. High performance ferroelectric relaxor-PbTiO₃

- single crystals: Status and perspective[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(3): 031301.
- [2] 陈思平. 医学超声影像产业现状和发展[J]. 应用声学, 2005, 24(4): 201-207.
- [3] SUN E W, CAO W W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications[J]. Progress in Materials Science, 2014, 65: 124-210.
- [4] PARK S E, SHROUT T R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(4): 1804-1811.
- [5] QIAO L, LI Q, QIU C R, et al. Temperature dependence of elastic, piezoelectric, and dielectric matrixes of [001]-poled rhombohedral PIN-PMN-PT single crystals[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2019, 66(11): 1786-1792.
- [6] ZHANG S J, LI F, YU F P, et al. Recent developments in piezoelectric crystals[J]. Journal of the Korean Ceramic Society, 2018, 55(5): 419-439.
- [7] LI F, CABRAL M J, XU B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals[J]. Science, 2019, 364(6437): 264-268.
- [8] LI F, ZHANG S J, LUO J, et al. 111]-oriented PIN-PMN-PT crystals with ultrahigh dielectric permittivity and high frequency constant for high-frequency transducer applications[J]. Journal of Applied Physics, 2016, 120(7): 074105.
- [9] QIU C, WANG B, ZHANG N, et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity[J]. Nature, 2020, 577(7790): 350-354.
- [10] CHEN J, PANDA R. Review: commercialization of piezoelectric single crystals for medical imaging applications[C]//IEEE Ultrasonics Symposium, 2005. Rotterdam, Netherlands. IEEE, 2005: 235-240.
- [11] ECHIZENYA K, NAKAMURA K, MIZUNO K. PMN-PT and PIN-PMN-PT single crystals grown by continuous-feeding Bridgman method[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 531: 125364.
- [12] GUO H S, SONG K X, LI Z R, et al. 5" diameter PIN-PMN-PT crystal growth by the Bridgman method[J]. Journal of Advanced Dielectrics, 2020, 10(3): 2050001.
- [13] ZHANG S J, LI F, JIANG X N, et al. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers-A review[J]. Progress in Materials Science, 2015, 68: 1-66.
- [14] ZHOU Q F, LAM K H, ZHENG H R, et al. Piezoelectric single crystal ultrasonic transducers for biomedical applications[J]. Progress in Materials Science, 2014, 66: 87-111.
- [15] 曹文武, 孙恩伟, 杨彬. 巨压电弛豫铁电单晶及其在医用超声换能器中的应用[J]. 自然杂志, 2017, 39(1): 37-42.
- CAO Wenwu, SUN Enwei, YANG Bin. Relaxor-based ferroelectric single crystals with giant piezoelectric properties and their applications in medical ultrasound transducers[J]. Chinese Journal of Nature, 2017, 39(1): 37-42.
- [16] 唐浒, 彭珏, 陈思平. 医学超声单晶探头的进展及新技术[J]. 中国医疗器械信息, 2014, 20(4): 16-21, 42.
- TANG Hu, PENG Jue, CHEN Siping. Development of single crystal ultrasound transducer for medical imaging[J]. China Medical Device Information, 2014, 20(4): 16-21, 42.
- [17] ZHOU W, ZHANG T, OU-YANG J, et al. PIN-PMN-PT single crystal 1-3 composite-based 20 MHz ultrasound phased array[J]. Micromachines, 2020, 11(5): 524.
- [18] HOU S, YANG X Y, FEI C L, et al. Fabrication of PMN-PT/epoxy 2-2 composite ultrasonic transducers and analysis based on equivalent circuit model[J]. Journal of Electronic Materials, 2018, 47(11): 6842-6847.