

BSPT 基高温压电材料:机遇与挑战

侯育冬, 赵海燕, 郑木鹏, 朱满康, 严 辉
(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘要: BiScO₃-PbTiO₃ (BSPT) 是一种新型钙钛矿结构压电材料, 兼具高居里温度、高压电活性的优点, 可用于构建高温极端环境中工作的高性能压电器件. 结合本课题组的研究工作, 从晶体结构、改性方法、制备技术等方面评述了 BSPT 材料的研究进展, 重点阐述了不同材料体系的组分设计思路及相关高温压电器件应用, 并对其发展方向进行了展望.

关键词: 材料设计; 器件应用; 压电陶瓷; 高温; 钙钛矿; 居里温度

中图分类号: TM 282

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2020)06-0664-16

doi: 10.11936/bjtxb2020030001

BSPT-based High Temperature Piezoelectric Materials: Opportunities and Challenges

HOU Yudong, ZHAO Haiyan, ZHENG Mupeng, ZHU Mankang, YAN Hui

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: BiScO₃-PbTiO₃ (BSPT) is a new type of piezoelectric material with perovskite structure, which has the advantages of high Curie temperature and high piezoelectric properties, and can be used to build high-performance piezoelectric devices that work in extremely high temperature environments. In this paper, the research advances of BSPT-based materials were reviewed based on our group's work from the aspects of crystal structure, modification method, and preparation technology. The composition design strategies of different systems and the application of high-temperature piezoelectric devices were emphasized, and their development directions are prospected.

Key words: material design; device application; piezoelectric ceramics; high temperature; perovskite; Curie temperature

压电材料是一类可以实现机械能与电能相互转换的新型功能材料, 广泛应用于电子信息、人工智能、工业制造等诸多领域. 随着现代科学技术的飞速发展, 一些特殊领域对可在极端高温环境工作的压电材料的需求越来越迫切. 如汽车电子、航空航天、武器装备等领域使用的高速发动机、内燃机, 以及相关重要部位的自检测、传感与通信电子设备的工作环境高达 200 ~ 300 °C, 急需匹配以高温压

电材料为核心的新一代压电器件^[1]. 目前, 工业领域应用的主体压电材料是锆钛酸铅 (Pb(Zr, Ti)O₃, PZT) 及其改性材料. 尽管 PZT 基材料综合电学性能优异, 但是其居里温度 (T_c) 较低 (250 ~ 380 °C), 由于材料热退极化的原因, 其安全使用温度通常被限制在居里温度一半以下^[2], 使其难以应用于高温压电器件制造. 因此, 开发具有优异电学性能的高温压电材料刻不容缓.

收稿日期: 2020-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51677001); 北京市自然科学基金资助项目 (2202008, 2192009)

作者简介: 侯育冬 (1974—), 男, 教授, 主要从事先进电子陶瓷材料与器件方面的研究, E-mail: ydhou@bjut.edu.cn

居里温度(T_c)是铁电相与顺电相的转变温度。通常认为,压电陶瓷材料的居里温度越高,其使用温度越高。而作为高温压电材料,首先要求其具有较高的居里温度。目前,在压电材料体系中,商业化应用的LiNbO₃单晶,其居里温度高达1 150 ℃,可以实现650 ℃高温环境下的应用。LiNbO₃单晶同时具有良好的热稳定性、化学稳定性和压电性,机械品质因数(Q_m)高,声学传输损耗低,是制作高温换能器、滤波器器件中应用量最大的铁电性压电单晶。然而,单晶是一种脆性晶体,易开裂,且制造工艺复杂,价格昂贵,不易实现大规模工业生产。相对于压电单晶,压电陶瓷生产工艺简单,制造成本较低。在压电陶瓷中,根据晶体结构分类,具有较高居里温度的压电材料主要有钙钛矿结构体系、铋层状结构体系和钨青铜结构体系等。铋层状结构体系居里温度高,各向异性强,但是制备困难,难以烧结;钨青铜结构体系介电常数小,压电稳定性好,但矫顽场高,难以极化。特别是,这2种体系材料由于其特殊的晶体构型限制,压电活性都较低,一般压电常数 d_{33} 仅为几十pC/N,无法应用于高性能压电器件制造^[3-5]。

钙钛矿结构体系中氧八面体基元以对顶方式互连,并在空间沿三维方向自由延展,因而有利于极化耦合并获得强压电活性,是目前研究与应用最为广泛的压电陶瓷材料。最具代表性的钙钛矿结构压电陶瓷体系主要有Pb(Zr, Ti)O₃、BiScO₃-PbTiO₃、(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-BaTiO₃、(Ba, Ca)(Zr, Ti)O₃和(K, Na)NbO₃等。然而,它们虽同属钙钛矿结构,但是高温退极化行为却大为不同。(K, Na)NbO₃不易烧结,且压电性能温度稳定性差。本课题组^[6]利用先进的多种原位测试技术,对其他4类典型钙钛矿结构压电陶瓷0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.8Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃、0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃、0.94(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO₃-0.06BaTiO₃和Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃进行了高温退极化行为研究。研究发现,虽然NBT-BT居里温度比较高(278 ℃),但是由于其在温度高于80 ℃时,存在铁电态到遍历弛豫态的转变^[7-8],这个过程伴随着由极性微区的热演化导致的强介电损耗而引起热退极化行为,限制了它在更高温度的应用。而BCZT本身居里温度低,同时也由于存在低温相变的原因,在超过室温的30~40 ℃就开始发生退极化。PZN-PZT综合压电性能较好,但由于居里温度仍较低(326 ℃),在215 ℃附近开始发生退极化行为。相比之下,BSPT陶瓷由于具有较高的居里温度

(420 ℃)和退极化温度(327 ℃),在室温至350 ℃的宽温区间内压电性能优异(>500 pC/N),因而是制备高温压电器件的最佳候选材料。

1 BSPT基材料的发展

1.1 晶体结构

PZT诞生于20世纪50年代,是目前应用最广泛和最成熟的压电陶瓷材料。它是由PbTiO₃和PbZrO₃两种钙钛矿结构氧化物形成的固溶体陶瓷,压电性能随 $n(\text{Zr})/n(\text{Ti})$ 不同而发生变化。根据经典PZT体系的晶体结构研究结果发现,准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)组分的材料具有异常高的介电与压电性能,这主要是源于体系中2种等效能态(如四方相和三方相)之间的耦合特性增强了材料的极化率,从而使材料在人工极化过程中获得最佳的畴定向^[1]。参考PZT的研究成果, Eitel等^[1]打破传统晶体化学设计思维,根据MPB理念,结合钙钛矿结构容差因子与居里温度之间的关系分析(如图1^[1]所示),设计并成功制备出具有稳定钙钛矿结构的新型铋酸铋-钛酸铅(BiScO₃-PbTiO₃, BSPT)体系^[1,3]。该体系具有优异的电学性能:压电常数 $d_{33} = 450$ pC/N,机电耦合系数 $k_p = 0.56$,相对介电常数 $\epsilon_r = 2\ 010$,居里温度 T_c 更是高达450 ℃,比PZT陶瓷高出100 ℃,可同时满足高温、高压电性能的要求。由于BSPT综合性能优异,一经提出,迅速引起人们广泛关注,被称为最有希望实现高温应用的压电陶瓷。

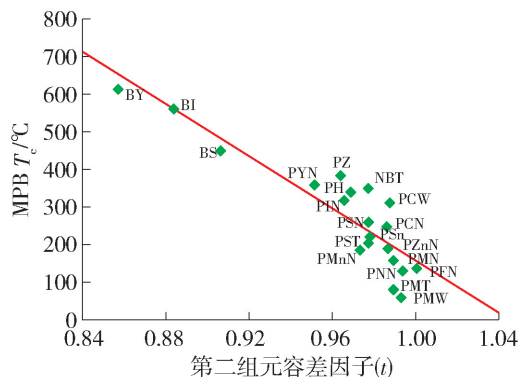
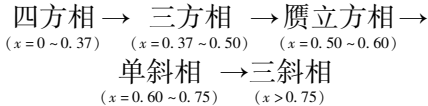


图1 PbTiO₃基材料MPB组分的居里温度与第二组元容差因子之间的关系^[1]

Fig. 1 Curie temperature of PbTiO₃-based MPBs versus end member tolerance factor^[1]

钙钛矿结构BSPT陶瓷是改性后的PbTiO₃基陶瓷材料,其中具有相似6s²孤电子对的Bi³⁺与Pb²⁺共同占据A位,Sc³⁺与Ti⁴⁺共同占据B位。通过对

$(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ 固溶体微结构的详细研究^[9],发现当体系处于三方相时,在 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 晶面可观察到 71° 和 109° 畴;当体系处于四方相时,畴结构由 90° 和 180° 畴组成;当体系处于 $x < 0.57$ 的三方相时,在 $1/2\{hkl\}$ 处出现超晶格,这是由于 $R3c$ 空间点群中氧八面体的反相旋转造成的。 BiScO_3 本身是亚稳结构,常规陶瓷工艺难以制备出纯钙钛矿相。在 $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ 体系中,具有简单钙钛矿结构的 PbTiO_3 能够起到稳定剂的作用。Inaguma等^[10]利用高压合成技术制备出宽组成范围的 $(1-x)\text{PbTiO}_3\text{-}x\text{BiScO}_3$ 固溶体,完善了整个BSPT体系结构认知。研究发现,当 $0 \leq x \leq 0.75$ 时,可以得到纯钙钛矿结构;当 $x > 0.75$ 时,出现杂相;MPB位于 x 约0.37处。随着 BiScO_3 摩尔分数的增加,钙钛矿结构发生以下相转变:



Eitel等^[11]利用变温透射电镜(transmission electron microscope, TEM)和介电测量技术对 $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ 单晶进行了详细的微结构研究,确认了在三方相时存在可逆氧八面体反相旋转。当 PbTiO_3 摩尔分数从0.60增加到0.62时,高温 $R3m$ 相和低温 $R3c$ 相的转变温度从 200°C 迅速倾斜下降到室温附近,在 $x=0.64$ 的MPB位置处,未观察到氧八面体反相旋转,最终确认了高温 $R3m$ 相和低温 $R3c$ 相的相变曲线,绘制出BSPT二元体系相图(如图2^[11]所示),为后续研究起了重要的指导作用。

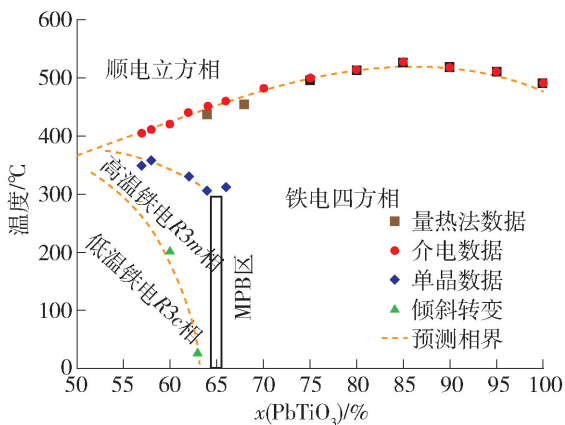


图2 钙钛矿 $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ 体系相图^[11]

Fig. 2 Phase diagram for the perovskite $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-}x\text{PbTiO}_3$ system^[11]

在大多数已被研究的压电材料体系中,通常呈现的共同规律是居里温度越高,压电活性越低(如

图3^[12]所示),这可以用唯象理论中的“硬极化延展”(hard polarization extension)效应来解释^[12]。

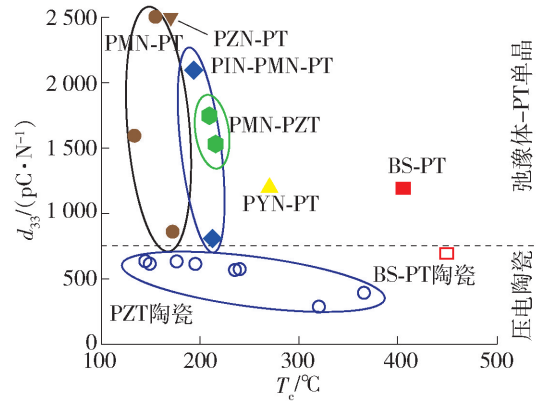


图3 居里温度与压电常数 d_{33} 之间的关系^[12]

Fig. 3 Relationship between Curie temperature and piezoelectric constant d_{33} ^[12]

但是BSPT材料却同时兼具了高居里温度和高压电活性,其原因引起人们极大兴趣。为排除多晶陶瓷中晶界等特征微结构可能对性能产生的影响,Kong等^[12]以BSPT单晶为研究对象,深入探索BSPT同时具有高压电性和高热稳定性的物理起源。研究人员利用原位X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、拉曼光谱、介电温谱等测试技术,研究了温度驱动下BSPT相结构的演变行为,并结合Landau-Ginzburg-Devonshire理论进行分析,结果发现MPB相区的体系处于 $P4mm$ 和 Cm 两相竞争共存状态,同时具有相结构的局部无序性,从而使材料具有高压电活性。进一步分析铁电有序参数的温度驱动变化,揭示出BSPT本征的结构稳定性在实现热稳定性方面起到关键作用。现有压电陶瓷高温退化研究大多采用热退火技术,即样品在高温热冲击后回归室温测试压电常数。由于该技术属于非原位实时测量,压电陶瓷在降温过程中存在不同程度的电畴取向调整,导致测试结果难以准确反映压电陶瓷的热稳定性。本课题组^[6]利用自主研发的原位 d_{33} 高温测试仪,在宽温区范围内首次精准测试了BSPT陶瓷的压电常数变化(如图4所示),结合原位变温XRD结构解析,直接证实BSPT具有优异的高温压电性源于其高退极化温度,并与其稳定的钙钛矿结构相关。Fang等^[13]通过相图,结合原位 d_{33} 和原位TEM微观结构演变测试,探讨了压电热稳定性与微观结构的关系。对于BSPT来说,其热稳定的微结构,造就了它垂直的MPB相界特征,也就是它具有良好热稳定性的原因。

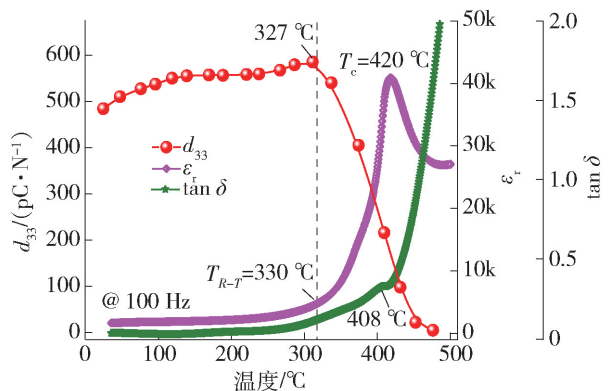


图4 BSPT压电陶瓷原位测试的电学性能(d_{33} 、 ϵ_r 和 $\tan \delta$)随温度的变化关系^[6]

Fig. 4 Electric properties (d_{33} , ϵ_r and $\tan \delta$) of BSPT piezoceramics as a function of temperature measured by *in situ* techniques^[6]

1.2 BSPT基材料体系研究进展

与其他压电体系一样,BSPT压电单晶也表现出优异的电学性能。Zhang等^[14-17]采用助熔剂法成功生长出BSPT66和BSPT57单晶,并通过实验得到弹性系数 s_{ij} 、 c_{ij} ,压电系数 d_{ij} 、 e_{ij} 、 g_{ij} 、 h_{ij} ,介电常数 ϵ_{ij} 、 β_{ij} ,以及机电耦合系数 k_{ij} 等电学参数,为以后BSPT体系材料的研究打下基础。BSPT单晶性能可与PZN-PT、PMN-PT等弛豫铁电单晶相媲美,且具有优异的高温稳定性,是一种很有前途的高温压电材料。但是由于单晶本身复杂的制备工艺及成本问题,使其难以大规模工业化推广。因此,BSPT的后续研究主要集中在多晶陶瓷方面。

压电陶瓷是一种机电转换材料,基于正逆压电效应,可用于构建换能器、致动器、压电变压器等多种压电器件。BSPT陶瓷压电性能优异,同时又兼具高居里温度。但是,它的机械品质因数(Q_m)很低,这对于实现大功率压电器件应用非常不利。Ryu等^[18]在BSPT二元体系中引入 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 作为第三组元成功将 Q_m 提升至1 000,并同时保持了420 °C的高居里温度。经大功率测试,振动速率达到了0.72 m/s。后续研究^[19]表明,此三元体系的弛豫电学行为主要是由于阳离子排布的局部异质性导致了化学组分的不均一。Mn是压电陶瓷改性中常用的受主掺杂物。Chen等^[20]采用高温固相法制备Mn改性BSPT64硬性压电陶瓷,分析了结构变化对介电和压电性能的影响。结果显示,随着Mn摩尔分数的增加,陶瓷晶粒尺寸增大,介电损耗明显下降,机械品质因数(Q_m)和振动速率明显提升。在Mn摩尔分数为3%时,居里温度为431 °C,机械品

质因数(Q_m)和振动速率分别为134和1.05 m/s,材料大功率特性明显改善。

在提高BSPT体系压电常数等主要电学参数指标方面,与PZT陶瓷的发展历程相似,人们最初主要是通过掺杂手段,做了大量的研究改性工作。 La^{3+} 是PZT改性中常用的施主掺杂元素,其取代钙钛矿A位会诱导铅空位形成,增加畴壁运动活性并大幅提升压电常数。Eitel等^[21]以PZT的施主掺杂机制作为参考,对BSPT进行了 La^{3+} 掺杂改性,但是实际结果与PZT不同,发现掺杂改性后BSPT材料的压电性能并未有显著提高。随后,研究人员^[22-26]分别进行了Mn、Fe、Bi、Zr等对BSPT的掺杂改性研究,也均得出相似结论,即单一掺杂手段对BSPT的电学性能提升效果并不显著。他们分析认为可能的原因是在烧结过程中, Pb^{2+} 挥发形成的铅离子空位一定程度上被 Bi^{3+} 所取代,因而能够提高BSPT的软性压电性能,也就是BSPT体系本身的特征组成结构已经具有施主掺杂提高压电性能的增强机制,从而导致外部引入的变价取代离子无法继续提高材料电学性能。但同时,研究人员也发现,掺杂后的BSPT热稳定性有所提升,是制作高温传感器等压电器件的优良之选。

由于单一元素掺杂模式对提高BSPT陶瓷电学性能调控作用有限,因此,研究人员对该体系的改性研究逐渐向外加组元构建三元或多元BSPT基复合体系策略方向转变。Sebastian等^[27]对四元体系 $Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3-BiFeO_3-BiScO_3-PbTiO_3$ 进行了研究,发现此四元体系基本可维持BSPT的高居里温度,但压电性能有所降低。Jiang等^[28]制备了 $yBiGaO_3-(1-x-y)BiScO_3-xPbTiO_3$ 三元体系,研究表明, Ga^{3+} 在钙钛矿B位部分取代 Sc^{3+} 使得B位离子的位移畸变增加,从而一定程度增强材料的铁电稳定性,提高了居里温度。Yao等^[29]通过在BSPT基体中引入弛豫铁电体 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 构建 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3-BiScO_3-PbTiO_3$ 三元体系,样品主要性能参数为 $d_{33} = 453$ pC/N, $k_p = 0.58$, $T_m = 405$ °C。此后,他们又在BSPT基体中引入另一类重要的弛豫铁电体 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$,构建出 $BiScO_3-PbTiO_3-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 三元体系^[30],并从电畴构型角度探讨了其退极化机制。结果表明,非180°畴具有高的热稳定性,材料在高温下退极化的难易取决于非180°畴所占比例,特别是四方相中的非180°畴比例比三方相高,所以具有更好的热稳定性。

近年来,随着对压电陶瓷理论认识的不断深入,

人们在改善 BSPT 性能方面,更多地开始引入材料设计思想,来有针对性地提升其特定电学性能指标.本课题组^[31]为进一步拓宽 BSPT 的工作温度区间,在 BSPT 基础上,引入具有高居里温度($T_c = 830\text{ }^\circ\text{C}$)的 BiFeO_3 作为第三组元,设计构建出 $0.36((1-x)\text{BiScO}_3-x\text{BiFeO}_3)-0.64\text{PbTiO}_3$ 三元体系 (BS-BF-PT),成功将居里温度提高到约 $500\text{ }^\circ\text{C}$, d_{33} 为 125 pC/N . 经进一步氧气气氛烧结,有效降低氧空位浓度,大幅提高极化电场,将 BS-BF-PT 压电性能提升至 165 pC/N . 考虑到氧气气氛烧结过程中涉及到高压氧气的操作,推广应用存在一定安全隐患. 随后,本课题组改进工艺,采用淬火策略^[32]成功将 BS-BF-PT 的 d_{33} 提升至 151 pC/N ,比常规空气烧结样品的压电性提高了 21% . 通过结构解析发现,淬火工艺提高 BS-BF-PT 压电性能的机理主要包括 2 点:一方面,淬火处理引起的氧空位浓度减少有利于降低漏电流密度,从而实现样品极化电场的增大;另一方面,淬火工艺有利于冻结材料的高温态,从而部分稳定 $\text{FeBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 中间相,由此产生的异质界面极化效应可以促进畴尺寸的增长和畴取向度的增强(如图 5 所示),从而导致 BS-BF-PT 体系压电性能的提升. 淬火这种简单、易实现的操作工艺为克服此类压电陶瓷的高漏电流问题,设计制备高居里温度压电陶瓷提供了有价值的参考.

此外,Liu 等^[33]通过相界设计,成功制备出具有大电致应变和温度稳定压电常数的 $(1-y)[x\text{BiScO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3]-y\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ 陶瓷 (BS-PT-BZT). 研究表明,当 $x=0.36, y=0.01$ 时,三方-四方相共存构成 MPB 相界(如图 6 所示),提供了优异的电学性能和温度稳定性. BZT 的加入能够改善电畴局部压电响应,从而导致宏观压电和应变增强,有望用于高温压电致动器领域.

最近,本课题组采用多重 MPB 相界设计理论,构建了 $x\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-y\text{BiScO}_3-z\text{PbTiO}_3$ 新型三元体系($x\text{PIN}-y\text{BS}-z\text{PT}$)(如图 7 所示)^[34]. 研究结果发现,MPB 组成为 $x=0.03, y=0.35, z=0.62$ (记为 3-62PT)的样品室温 d_{33} 值为 492 pC/N , T_c 为 $413\text{ }^\circ\text{C}$;而另一 MPB 组成为 $x=0.04, y=0.345, z=0.615$ (记为 4-615PT)的样品具有最佳的综合高温压电性能; $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时 d_{33} 值高达 478 pC/N ,以此为基准,在 $50\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 的超宽温度范围内原位 d_{33} 值的波动小于 $\pm 10\%$ (如图 8 所示). 结合多种原位技术表征与压电理论分析,首次揭示了复杂 MPB 组成中特征分级电畴构型(如图 9 所示)有助于同时获得高

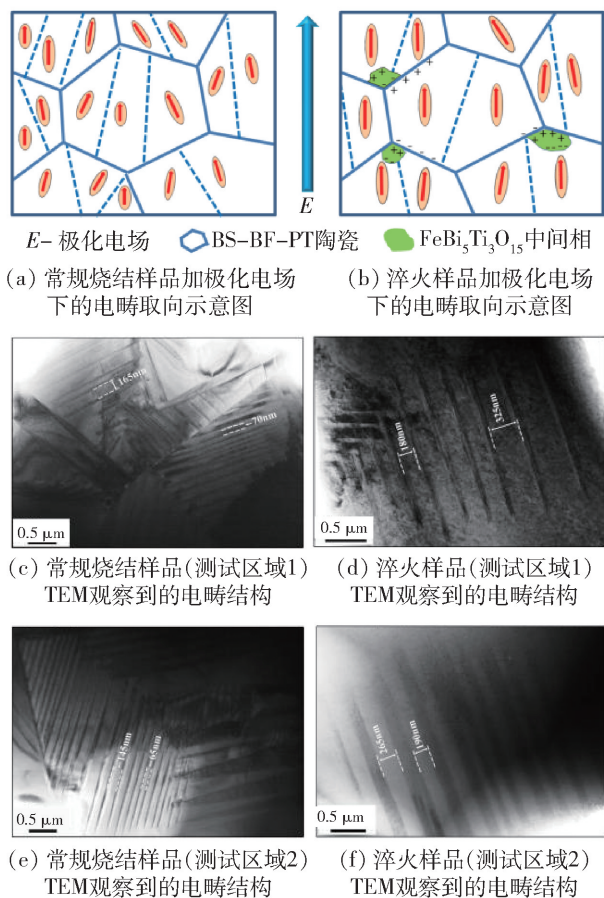


图 5 不同工艺制备的 BS-BF-PT 样品在外加极化电场下的电畴取向示意图和 TEM 观察到的电畴结构图^[32]

Fig. 5 Schematic diagram of domain orientation with an external poling field and the domain configuration observed by TEM of the BS-BF-PT samples prepared in different processes^[32]

压电性和高温稳定性,该研究是本领域的重要研究进展.

自 BSPT 材料体系问世以来,在各国科研人员的共同努力下,改性手段增多,家族体系不断丰富,目前主要材料体系及性能参数归纳如表 1 所示. 除单晶和陶瓷之外,BSPT 基多功能薄膜^[58-59]以及多层材料^[60-63]设计研究也开展得如火如荼,这也反映出高温领域对新型压电材料需求的迫切.

1.3 制备工艺及方法

在制备方法方面,除传统固相法之外,人们也采用各种先进制备工艺来合成 BSPT 基材料并研究相关电学性能影响因素. Zhang 等^[64]利用高能球磨法制备 BSPT 材料,这也是我国研究者较早对 BSPT 材料作为压电陶瓷的研究报道. Amorín 等^[65]利用放电等离子烧结技术 (spark plasma sintering, SPS) 制

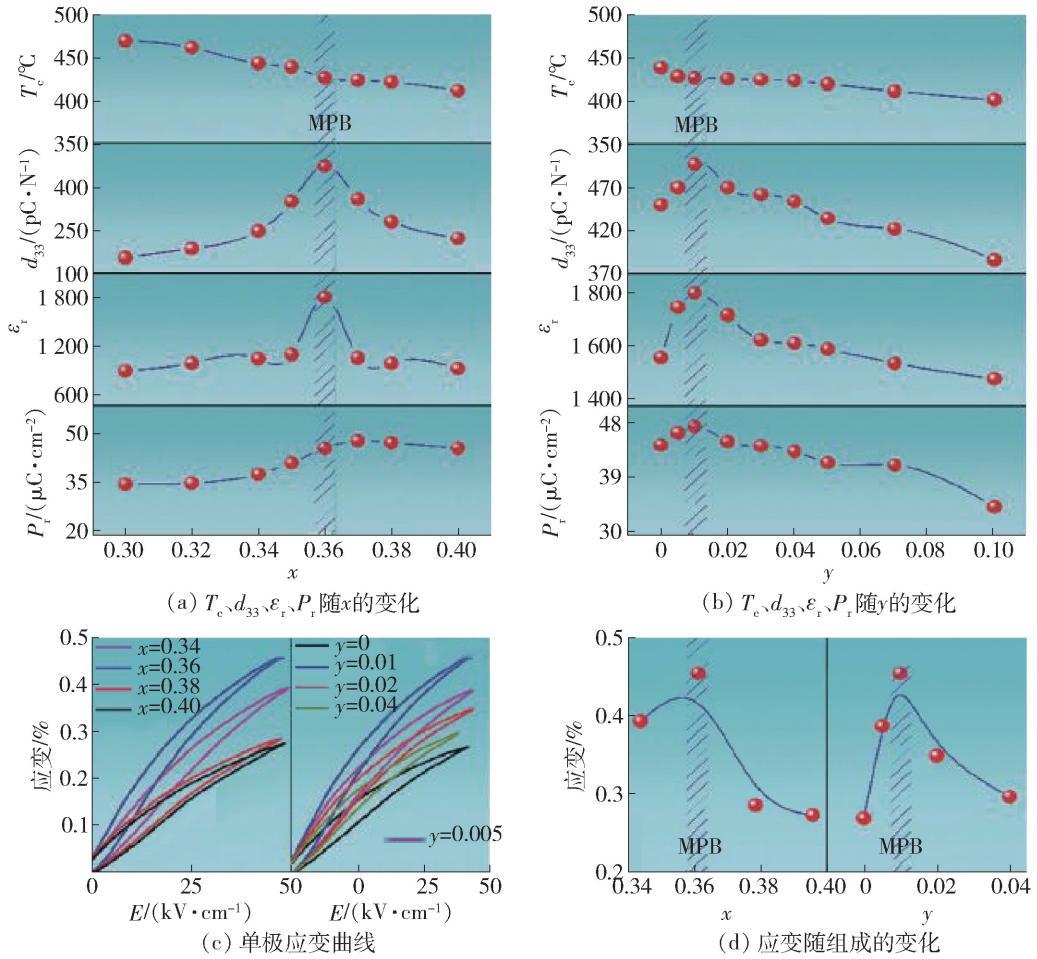


图 6 $(1-y)[xBS-(1-x)PT]-yBZT$ 陶瓷的电学性能随组成的变化关系^[33]

Fig. 6 Composition dependence of the electric properties of $(1-y)[xBS-(1-x)PT]-yBZT$ ceramics^[33]

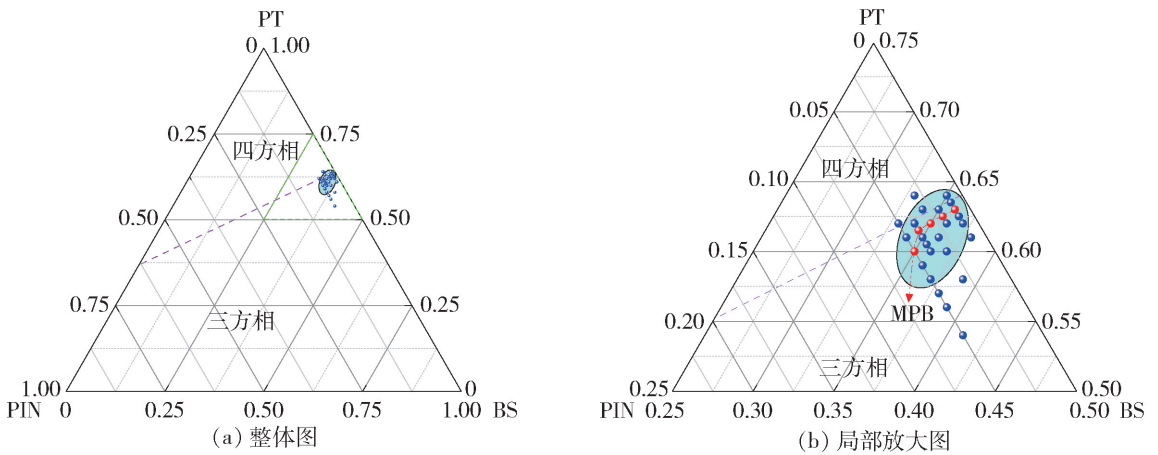


图 7 $xPIN-yBS-zPT$ 体系三元相图^[34]

Fig. 7 Ternary phase diagram of the $xPIN-yBS-zPT$ system^[34]

备 BSPT 纳米陶瓷, 研究指出, 控制晶粒生长的关键是在热激活被触发之前, 使粒子在压力下重新排列, 从而在烧结最初阶段获得致密结构^[66]. 此外, 尺寸效应研究揭示, 当晶粒尺寸小于 28 nm 时, 会出现铁

电异常现象. 此后, 邹婷婷^[67] 以 BSPT 体系为研究对象, 用柠檬酸化学法先期制备纳米陶瓷粉体, 并进一步通过两段法烧结制备出高性能细晶陶瓷, 确定了 BSPT 陶瓷两段式烧结晶粒不长大的动力学临界

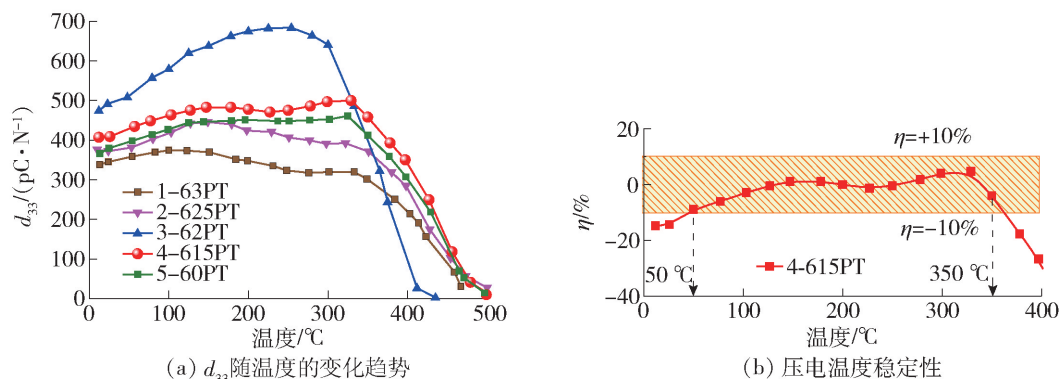


图8 MPB 样品原位 d_{33} 随温度的变化关系以及 4-615PT 样品的压电温度稳定性^[34]

Fig. 8 Variation of the *in situ* d_{33} of MPB samples with temperatures and the temperature stability of 4-615PT sample^[34]

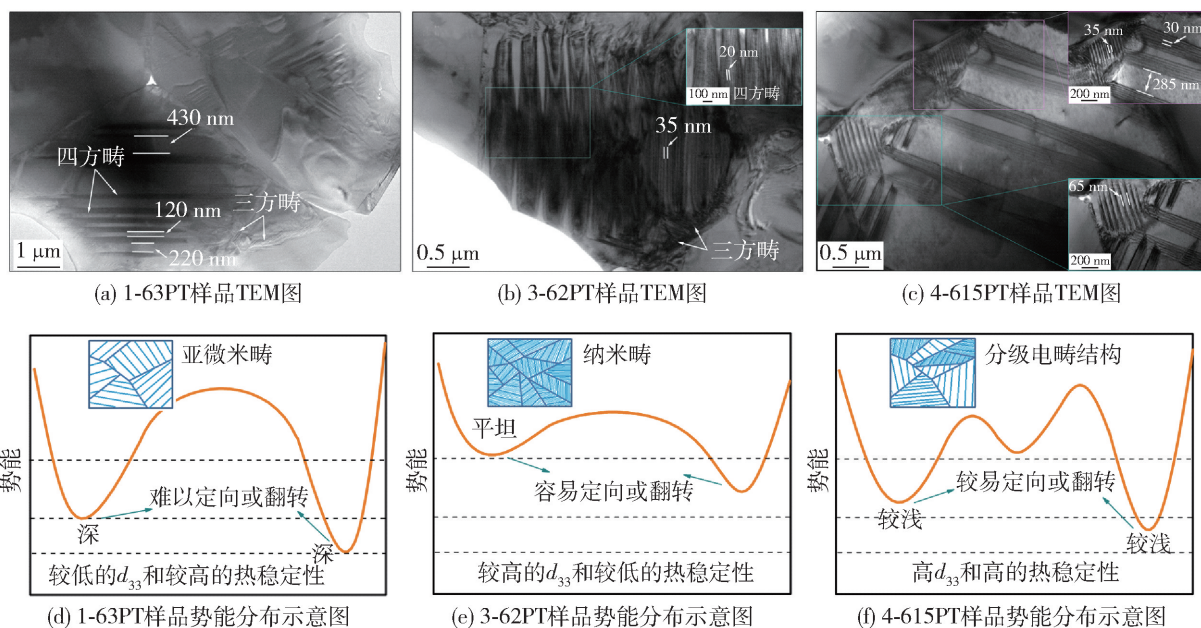


图9 TEM 观察到的 3 个 MPB 样品电畴构型以及不同体系中的势能分布示意图^[34]

Fig. 9 Domain configuration of three MPB samples observed by TEM and the schematic diagram of potential energy distribution in different systems^[34]

区域。实验结果表明,该体系准同型相界位于 $x = 0.635$ 处,样品压电常数 d_{33} 高达 700 pC/N ,同时晶粒尺寸仅为 $1.47 \mu\text{m}$ 。同期,王寒^[68]以 BSPT 为研究对象,采用溶胶-凝胶法制备粉体,通过常规烧结、两段式无压烧结以及放电等离子烧结,探索了三方相 BSPT 陶瓷块体的尺寸效应。结果表明,随着晶粒尺寸增大,样品的压电常数呈现先减小(在纳米级区域),再增大,随后略微减小的趋势。高性能样品集中在晶粒尺寸为 $1.5 \mu\text{m}$ 附近的区域,其压电常数高达 600 pC/N ,分析认为晶粒尺寸效应是电畴尺寸与电畴密度变化共同作用的结果,二者的协同效应决定样品的压电性能。对于 BSPT 体系,当晶粒尺寸为

$1.5 \mu\text{m}$ 左右时,电畴尺寸与电畴密度影响具有最大的叠加协同效果,导致样品具有优异的压电活性。此外,Ahn 等^[38]通过改变煅烧温度和烧结温度来研究晶体结晶情况对性能的影响,发现在煅烧温度为 $780 \text{ }^\circ\text{C}$ 、烧结温度为 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,BSPT 基样品呈现三方、四方混合相,压电常数最佳为 440 pC/N ,介电常数为 1479 ,居里温度为 $397.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

常规陶瓷工艺制备的 BSPT 基压电陶瓷平均晶粒尺寸通常在微米级别以上,这对于发展微型片式多层压电器件不利。此类元件需要减小陶瓷晶粒尺寸到亚微米级别以下,即构建细晶陶瓷,以利于在有限的尺度内提升叠层数,获取高电学品质。以往细

表1 主要 BSPT 基材料体系及性能参数
Table 1 Performance parameters of BSPT-based system

材料	$T_c/T_m/^\circ\text{C}$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	ε_r	$\tan \delta$	k_p	Q_m	参考文献
BSPT	450	460	2 010		0.56		[3]
BSPT		308	1 560	0.021	0.437		[35]
BSPT	400	380			51		[36]
BSPT	423	370	1 084	0.045			[37]
BSPT	450	441	1 050	0.039	0.58	28	[2]
BSPT64	397.5	440	1 479				[38]
BSPT	415	366	1 015	0.001			[39]
BSPT-Mn	431	317	930	0.006 8	0.57	130	[20]
BSPT-La	365	465	1 316				[21]
BSPT-Fe	440	298		0.033	0.49		[25]
BSPT-Fe	451	398	987		0.54	526	[26]
BSPT-Mn	468	270	1 112	0.01	0.477	200	[22]
BSPT-Zr	404	430	1 290	0.036			[24]
BSPT-Ga	438	247	651	0.0087			[40]
BSPT-Fe	460	452	1 733	0.035	0.54	24	[41]
BSPT-MnT	435	310					[42]
BSPT-Bi ₂ O ₃	438	380	1 800	0.022	0.484		[43]
BSPT-PSN	408	555	2 100		0.59		[44]
BSPT-PMgN	156	509	3 100	0.066	0.46	18	[45]
BSPT-PMnN-xFe	453	280	625	0.01		310	[46]
BG-BSPT	494	180			0.3		[28]
BSPT-PSN	405	453	1 051.3	0.041	0.58		[29]
BSPT-LN	458	465			0.57		[47]
BMT-BF-BSPT	450	328		0.036	0.44		[27]
BSPT-PZN-Mn	436	560			0.59		[48]
BSPT-PZN	417	490			0.574		[30]
BSPT-LN	383	505	1 570	0.07	0.47		[49]
BSPT-PNN	171	490	3 160	0.046	0.44	28	[50]
BSPT-PNN	400	522	2 216	0.049	0.596		[51]
BSPT-PNN	417	531			0.58	18	[52]
BSPT-PCN	403	505	2 030	0.043	0.559		[53]
BSPT-FMn	492	235		0.006	0.38	280	[54]
BSPT-BT	393	350					[55]
PMnS-BSPT	365	300	1 346	0.0074	0.43	59	[56]
BSPT-BZT	425	520					[33]
BSPT-PZ	317	426	1 703			0.55	[57]
BSPT-BT	393	350	1 890	0.08			[55]
BSPT-BF	500	151	673	0.015			[32]
BSPT-PIN	413	492	2 040	0.039			[34]
BSPT57 单晶	402	3 000	13.7	0.04			[16]
BSPT 单晶	402	1 150	3 000	0.04			[15]

晶陶瓷的制备多采用放电等离子烧结技术或热压烧结技术等特种工艺,不仅工艺复杂,而且成本高昂,不利于工业化推广。近期,本课题组成功开发出一类新型细晶陶瓷低成本制备技术——基于部分非晶化纳米前驱体的 BSPT 细晶陶瓷制备工艺^[69]。首先,通过工艺控制,利用高能球磨法合成出部分非晶化纳米粉体作为前驱粉体,进一步,结合一步无压烧结技术,在 900 °C 低温下成功制备出具有优异压电性能的致密 BSPT 亚微米晶陶瓷,其平均晶粒尺寸为 170 nm, d_{33} 为 220 pC/N, g_{33} 为 40×10^{-3} Vm/N, 在高性能微型化压电器件领域显示出重要的应用前景。常规陶瓷烧结过程中,陶瓷快速致密化与晶粒快速生长一般发生在相同温度段,因而在烧结后期获得致密陶瓷的同时,晶粒往往也长大到微米级别。但是在本工作中,却出现了不同的现象:随烧结温度升高,陶瓷的晶粒尺寸与相对密度呈现出不同的变化趋势,这种差异性有利于在低温段获得致密的 BSPT 细晶陶瓷(见图 10)。

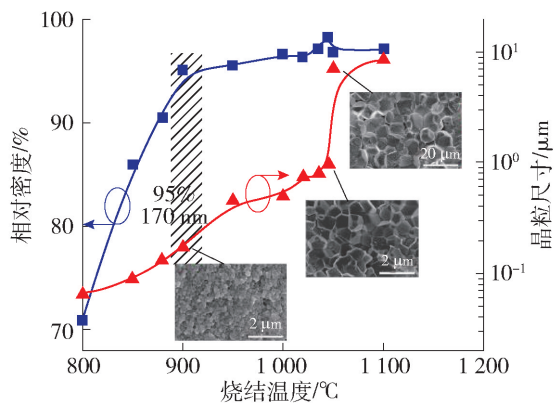


图 10 BSPT 陶瓷的致密化和晶粒长大行为与烧结温度的关系(内插图分别为 900、1 045、1 050 °C 烧结的样品 SEM 照片)^[69]

Fig. 10 Densification and grain growth behavior as a function of sintering temperature for BSPT ceramics (The insets are representative SEM images of 900, 1 045 and 1 050 °C sintered BSPT ceramic)^[69]

根据实验数据,本课题组分析低温致密化机理主要包含两方面(见图 11):一是烧结过程中由非晶相形成的低温液相有助于加速物质运输;二是在晶界处沉积的纳米晶粒可以起到填充晶界气孔的作用,增加陶瓷的致密性。这一研究作为更多细晶陶瓷的制备提供了重要参考。

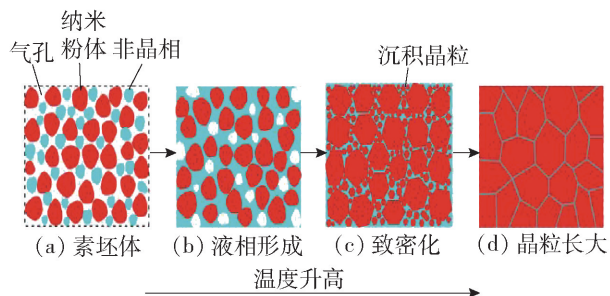


图 11 烧结过程中 BSPT 陶瓷微观结构演变示意图^[69]

Fig. 11 Schematic diagram of the microstructure evolution in BSPT ceramics during the sintering process^[69]

2 BSPT 基压电器件及应用

作为重要的功能陶瓷之一,压电陶瓷新材料的开发主要用于满足不同类型压电器件的制造需求。利用压电陶瓷所特有的正逆压电效应,目前已制造出种类繁多的压电器件,在民用与军事等高新技术装备领域发挥着重要作用,并形成庞大的商业市场。商用 PZT 是常规压电器件制造的主体材料,但是因其高温退极化严重而无法用于高温压电器件。BSPT 居里温度和退极化温度高,具有优异的高温电学性能,已成为高温压电器件组装的重要材料选择。包括本课题组在内的研究人员对 BSPT 基高温压电器件开展了持续研究,重点关注于压电致动器、超声换能器和能量收集器等新型压电陶瓷器件的开发。

2.1 压电致动器

压电致动器是基于压电陶瓷逆压电效应,即将电能转化为机械振动及位移形变的电子元器件,具有抗电磁干扰、响应快、节能等诸多优点,在医疗、通信、航空航天等领域有广泛应用。通常,压电致动器由压电材料、弹性金属板和环氧树脂组成专门的工作机构。但是,环氧树脂无法承受极端温度,而在实际应用中,不需外部冷却的高温环境应用的压电致动器成为相关领域亟待解决的关键技术问题。Chen 等^[70]基于 BSPT 压电陶瓷制成剪切-弯应变模式高温压电致动器,其结构及测试原理如图 12 所示。Chen 等研究了不同温度、不同电场和不同频率下器件的性能表现,发现致动器的位移随着热负荷和电负荷的增加呈现先增大后减小的趋势,最大位移 17.5 μm 出现在 300 °C、5 kV/cm 处,证明该致动器可在 300 °C 的高温下工作。

与单层压电致动器相比,基于片式多层结构设计的多层压电致动器各方面性能更为优异,因其负载大、效率高、响应快等优点而受到广泛关注。特别

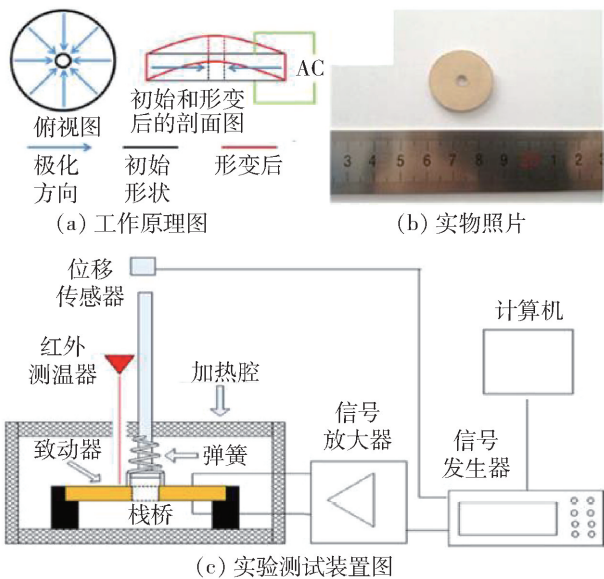


图 12 剪切-弯应变环形致动器^[70]

Fig. 12 Shear-bending ring shape actuator^[70]

是在需要精密定位和高驱动力的领域,如精密光学设备、精密机械电子、精密微电子操作等方面得到广泛应用. 在特殊高温工作环境领域,为提高柴油发动机的燃烧效率,多层压电致动器已被发展用于取代传统电磁阀. 由于喷油腔环境温度高于 150 °C,传统 PZT 基压电陶瓷的应用受到限制. Chen 等^[71]通过多层结构设计,将 BSPT 陶瓷制成多层高温压电致动器,其实物照片如图 13 所示^[72]. 在 25 ~ 250 °C 温度范围内多层器件的驱动性能实验结果表明,BSPT 多层致动器比 PZT-5H 致动器有更好的温度稳定性. 在 7.5 kV/cm 的电场作用下,在 200 °C 多层致动器的应变可达到 0.115%.

2.2 压电超声换能器

超声换能器是各种超声应用的关键电子部件,能够通过超声波扫描提供目标结构状况监测,在基础设施性能与效率保障等方面发挥着重要作用. 近年来,核电工业、燃气轮机、空间探测技术等领域迅猛发展,这些高温恶劣环境中的应用对超声换能器的工作性能提出了挑战. 为获得宽工作频带,Lin 等^[73]利用有限元仿真技术优化设计出 1-3 型 BSPT/环氧树脂复合材料超声换能器(见图 14),并对换能器的电学性能和声学性能进行了系统的表征. 实测参数与模拟结果相吻合,证明 1-3 型 BSPT/环氧树脂复合材料构建的换能器有重要应用前景.

Bilgunde 等^[74]基于物理模型设计,在有限元方法模拟指导下,提出了一种 BSPT 基压电材料制备的超声换能器用于高温结构健康监测(见图 15).

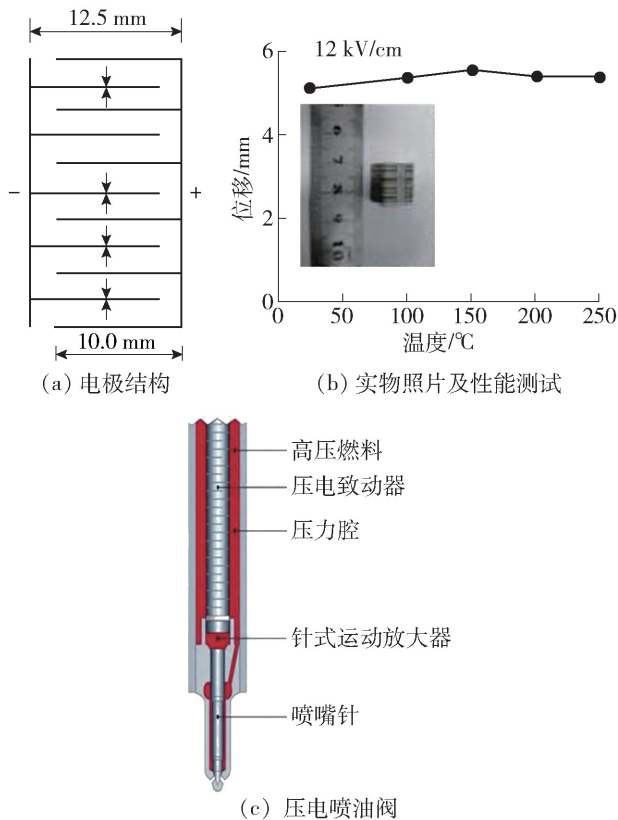
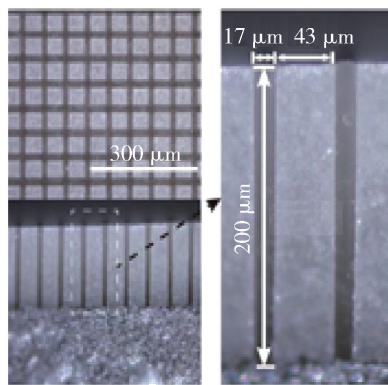
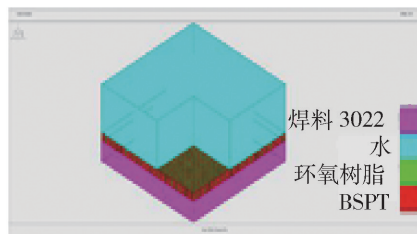


图 13 高温多层致动器及压电喷油阀^[72]

Fig. 13 High temperature multilayer actuator and piezoelectric injection valve^[72]



(a) 1-3型BSPT/环氧树脂复合材料



(b) 1-3型超声换能器仿真结构

图 14 1-3 型 BSPT/环氧树脂复合超声换能器^[73]

Fig. 14 1-3 BSPT/epoxy composite ultrasonic transducer^[73]

通过研究温度变化对器件换能性能的影响,发现从 20 ℃ 到 260 ℃,第一个回波的振幅降低 6 dB,频率降低 0.1 MHz,初步证明其高温应用的潜能。

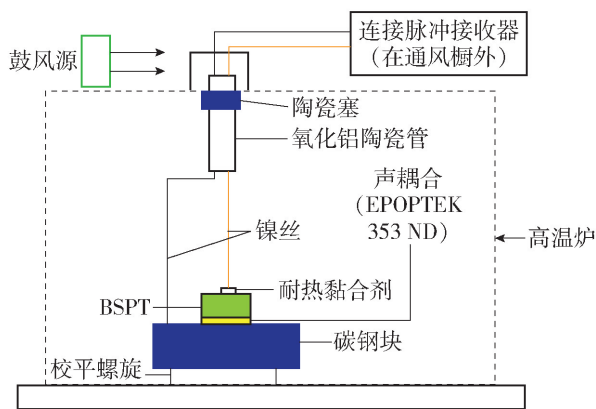


图 15 高温脉冲回波实验装置^[74]

Fig. 15 Schematic of the experimental set-up for high temperature pulse echo contact measurements^[74]

此外,Fei 等^[75]将 BSPT 材料设计制作成单元件超声换能器(见图 16),并详细研究了换能器的压电性能和声学性能的温度稳定性。结果表明其在 200 ℃ 高温下仍能保持良好性能。众多研究结果证实 BSPT 压电陶瓷作为超声换能器具有重要的应用价值,在高温领域具有巨大的应用潜力。

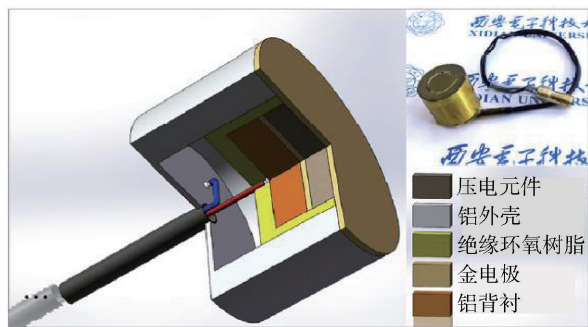


图 16 BSPT 超声换能器结构示意图及实物图^[75]

Fig. 16 Structure schematic and photograph of the BSPT ultrasonic transducer^[75]

2.3 压电能量收集器

随着化石能源的日益枯竭,迫切需要发展新能源技术以实现经济的可持续发展。基于正压电效应,压电能量收集器能够将环境中废弃的机械能收集转化为电能,从而实现清洁发电。面对特殊高温领域微电子器件的供电需求,Wu 等^[76]将 BSPT 压电陶瓷制作成悬臂梁式压电能量收集器(见图 17),并测试了其高温工作性能。研究结果表明,该压电能量收集器可以在室温到 250 ℃ 宽温范围内实现振

动发电。随后,研究人员将压电能量收集器结构进行改进,设计制备出杠铃状压电能量收集器,结构如图 18^[77]所示。在 25 ℃、1 g 加速度的激励条件下,其最大输出功率为 4.76 μW,在 175 ℃ 的高温下,最大输出功率可增加 1 倍。结果证明,BSPT 压电陶瓷在高温压电能量收集领域有巨大应用潜力。

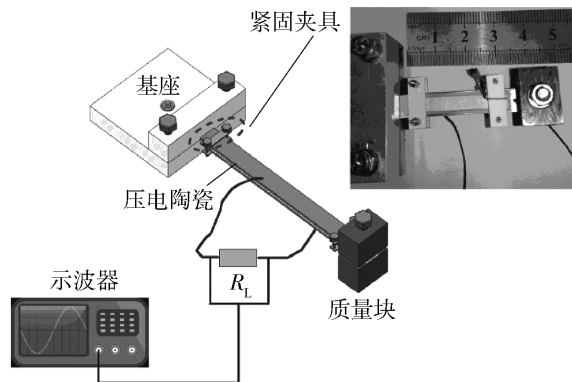


图 17 悬臂梁式高温压电能量收集器的示意图及实物图^[76]

Fig. 17 Schematic diagram and photograph of cantilever high temperature energy harvester^[76]

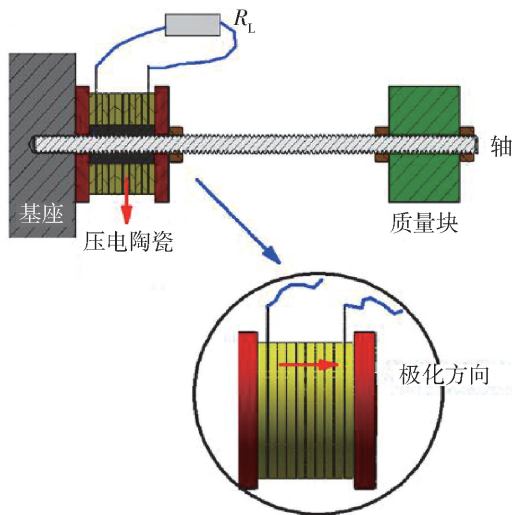
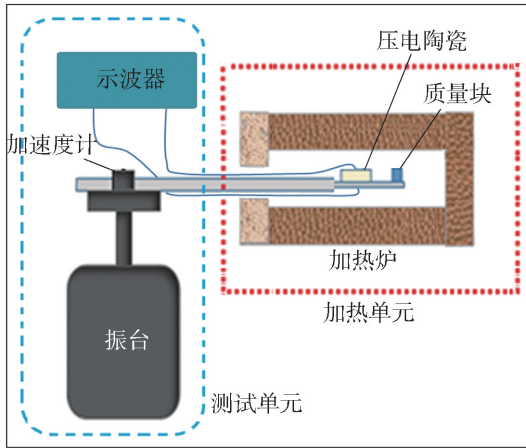


图 18 杠铃状压电能量收集器示意图^[77]

Fig. 18 Schematic diagram of barbell-shaped energy harvester^[77]

近期,本课题组^[78]通过优化材料与器件制作工艺,设计研发出性能优异的悬臂梁式 BSPT 高温压电能量收集器,并利用自主搭建的高温发电测试系统(见图 19(a)(b)),实现了室温至 450 ℃ 宽温区范围内器件的原位发电表征。器件结构设计方面,通过 ANSYSR 15.0 软件模拟设计具有不同厚度的梯度式悬臂梁,如图 19(c)所示。该悬臂梁的优点是装配悬臂梁的陶瓷样品可用方形、长方形或最普通的圆片,陶瓷样品形状具有广泛的可选择性。以

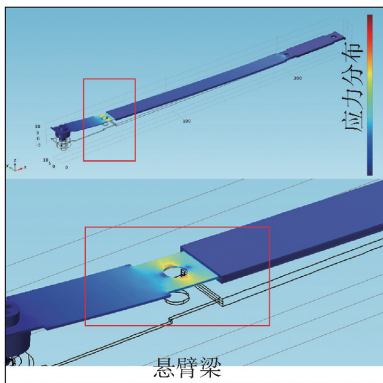
10 mm × 10 mm × 0.6 mm 的压电陶瓷样品为例,测试了其高温压电能量采集性能及其温度稳定性. 如图 20 所示,BSPT64 压电能量收集器在 350 °C 高温环境下仍具有优异的发电特性,更重要的是,器件还具有良好的温度稳定性,输出电压值在 100 ~ 250 °C 之间波动低于 ±20%,这表明其在高温压电发电领域具有良好的工业应用前景,有望替代电池实现高温传感器等微电子器件的自供电.



(a) 示意图



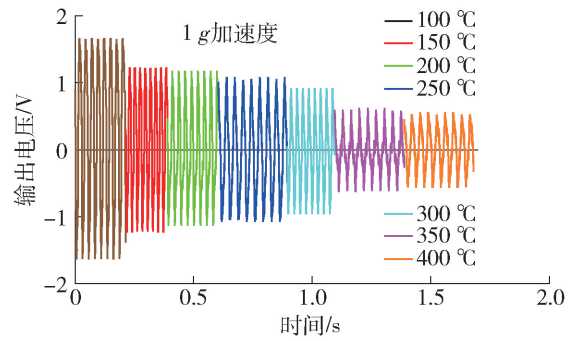
(b) 实景照片



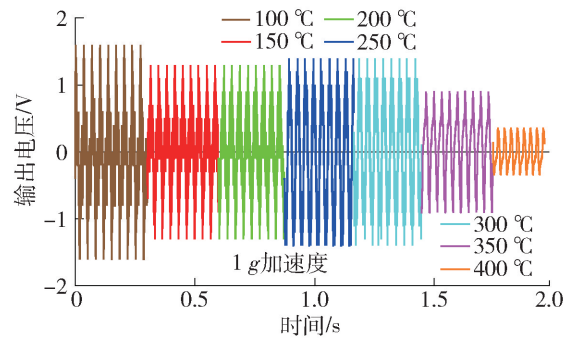
(c) 悬臂梁仿真模拟

图 19 悬臂梁式高温压电能量收集测试系统^[78]

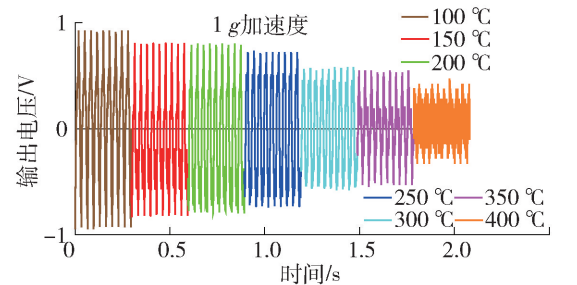
Fig. 19 Cantilever beam type high temperature piezoelectric energy harvesting test system^[78]



(a) $x=0.63$



(b) $x=0.64$



(c) $x=0.65$

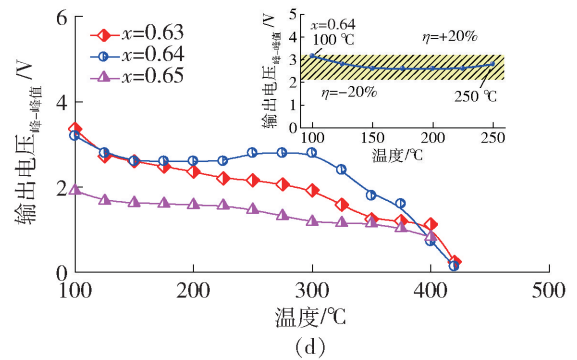


图 20 不同组成的 BSPT 压电能量收集器的高温压电能量收集性能^[78]

Fig. 20 High temperature energy harvesting performance of BSPT piezoelectric energy harvesters with different compositions^[78]

3 总结与展望

高温压电材料有着广泛的应用前景和重大的研究价值. 在众多压电材料体系中,BSPT 基材料以其

优良的高温压电特性,成为当前高温压电器件制造材料的重要选择.近年来,在各国科研人员的共同努力下,BSPT基材料体系研究及器件化工作取得长足进展,并在一些领域得到应用.但是,材料研究无止境,在高性能BSPT基材料设计合成及高端器件应用道路上,还需开展大量研究工作:

1) 材料设计方面,现有BSPT基压电材料研发多源于经典PZT材料的改性设计思想,但往往实验结果出现较大差异.因而,在经典压电理论基础上,需要大力发展BSPT基材料高通量计算方法,结合相界设计与晶体结构调制理论深入研究,构建出兼具高压电性能与高退极化温度的新型BSPT基高温压电材料,并逐步完善相关物理机制.

2) 材料合成方面,由于压电器件的发展趋势是“轻薄短小”,势必对材料合成工艺提出更高要求.现有传统陶瓷工艺制备的BSPT基陶瓷多为粗晶组织结构,不适于发展叠层共烧的小型器件,因而未来材料工艺不仅需要高效合成高活性前驱微细粉体,更需要寻找到成本低、步骤简单的BSPT基细晶陶瓷烧结技术,这对陶瓷工艺是一个挑战.

3) 器件应用方面,高温压电器件从研发到市场化是一个综合工程,器件的结构设计、封装、可靠性测试等从实验室现场模拟到实际高温环境服役还有很长的路要走.这方面,在发展高性能BSPT基材料的基础上,需要有针对性地进一步拓展高集成度压电器件设计方法及优化配套电源管理系统,同时需要发展高温原位压电器件可靠性测试技术,而这对设计新型高温压电器件必不可少.

参考文献:

- [1] EITEL R E, RANDALL C A, SHROUT T R, et al. New high temperature morphotropic phase boundary piezoelectrics based on $\text{Bi}(\text{Me})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(10): 5999-6002.
- [2] CHEN J G, SHI H D, LIU G X, et al. Temperature dependence of dielectric, piezoelectric and elastic properties of $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ high temperature ceramics with morphotropic phase boundary (MPB) composition [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 537: 280-285.
- [3] EITEL R E, RANDALL C A, SHROUT T R, et al. Preparation and characterization of high temperature perovskite ferroelectrics in the solid-solution $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$ [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41: 2099-2104.
- [4] 顾大国, 李国荣, 郑嘹赢, 等. 锰对改善 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 高温压电陶瓷性能的研究 [J]. *无机材料学报*, 2008, 23(3): 626-630.
- GU D G, LI G R, ZHENG L Y, et al. Electrical properties of Mn-modified $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ piezoelectrics for high temperature application [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(3): 626-630. (in Chinese)
- [5] ZHOU Z, LIANG R, LI Y, et al. Enhanced electrical resistivity of Al_2O_3 addition modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ high-temperature piezoceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(12): 3925-3929.
- [6] ZHAO H, HOU Y, ZHENG M, et al. Revealing the origin of thermal depolarization in piezoceramics by combined multiple in-situ techniques [J]. *Materials Letters*, 2019, 236: 633-636.
- [7] LI J F, WANG K, ZHU F Y, et al. (K, Na) NbO_3 -based lead-free piezoceramics: fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(12): 3677-3696.
- [8] RIEMER L M, LALITHA K V, JIANG X, et al. Stress-induced phase transition in lead-free relaxor ferroelectric composites [J]. *Acta Materialia*, 2017, 136: 271-280.
- [9] RANDALL C A, EITEL R E, SHROUT T R, et al. Transmission electron microscopy investigation of the high temperature $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ piezoelectric ceramic system [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(11): 9271-9274.
- [10] INAGUMA Y, MIYAGUCHI A, YOSHIDA M, et al. High-pressure synthesis and ferroelectric properties in perovskite-type $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ solid solution [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(1): 231-235.
- [11] EITEL R E, ZHANG S J, SHROUT T R, et al. Phase diagram of the perovskite system $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(5): 2828-2831.
- [12] KONG L, LIU G, ZHANG S, et al. Origin of the enhanced piezoelectric thermal stability in $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(23): 232901.
- [13] FANG M, RAJPUT S, DAI Z, et al. Understanding the mechanism of thermal-stable high-performance piezoelectricity [J]. *Acta Materialia*, 2019, 169: 155-161.
- [14] ZHANG S J, LEBRUN L, RHEE S, et al. Crystal growth and characterization of new high Curie temperature $(1-x)\text{BiScO}_3\text{-xPbTiO}_3$ single crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 236: 210-216.

- [15] ZHANG S, RANDALL C A, SHROUT T R. High Curie temperature piezocrystals in the BiScO_3 - PbTiO_3 perovskite system [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(15): 3150-3152.
- [16] ZHANG S, RANDALL C A, SHROUT T R. Characterization of perovskite piezoelectric single crystals of 0.43BiScO_3 - 0.57PbTiO_3 with high Curie temperature [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(8): 4291-4295.
- [17] ZHANG S, RANDALL C A, SHROUT T R. Dielectric, piezoelectric and elastic properties of tetragonal BiScO_3 - PbTiO_3 single crystal with single domain [J]. *Solid State Communications*, 2004, 131(1): 41-45.
- [18] RYU J, PRIYA S, SAKAKI C, et al. High power piezoelectric characteristics of BiScO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2002, 41: 6040-6044.
- [19] RYU J, PRIYA S, UCHINO K. High- T_m relaxor ferroelectrics: 0.3BiScO_3 - 0.6PbTiO_3 - $0.1\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(2): 251-253.
- [20] CHEN J, HU Z, SHI H, et al. High-power piezoelectric characteristics of manganese-modified BiScO_3 - PbTiO_3 high-temperature piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, 45(46): 465303.
- [21] EITEL R E, SHROUT T R, RANDALL C A. Tailoring properties and performance of $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ based piezoceramics by lanthanum substitution [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(12): 8146-8150.
- [22] ZHANG S, EITEL R E, RANDALL C A, et al. Manganese-modified BiScO_3 - PbTiO_3 piezoelectric ceramic for high-temperature shear mode sensor [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(26): 262904.
- [23] SEHIRLIOGLU A, SAYIR A, DYNYS F. High temperature properties of BiScO_3 - PbTiO_3 piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(1): 014102.
- [24] SEHIRLIOGLU A, SAYIR A, DYNYS F. Doping of BiScO_3 - PbTiO_3 ceramics for enhanced properties [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(6): 1718-1724.
- [25] STERIANOU I, REANEY I M, SINCLAIR D C, et al. High-temperature $(1-x)\text{BiSc}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(24): 242901.
- [26] WINOTAI P, UDOMKAN N, MEEJOO S. Piezoelectric properties of Fe_2O_3 -doped $(1-x)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ ceramics [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2005, 122(2): 257-263.
- [27] SEBASTIAN T, STERIANOU I, SINCLAIR D C, et al. High temperature piezoelectric ceramics in the $\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - BiFeO_3 - BiScO_3 - PbTiO_3 system [J]. *Journal of Electroceramics*, 2010, 25: 130-134.
- [28] JIANG Y, QIN B, YUE X, et al. Feature of morphotropic phase boundary of $y\text{BiGaO}_3$ - $(1-x-y)\text{BiScO}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$ high-temperature piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(7): 074116.
- [29] YAO Z, LIU H, LIU Y, et al. Morphotropic phase boundary in $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ - BiScO_3 - PbTiO_3 high temperature piezoelectrics [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(29): 4449-4451.
- [30] YAO Z, LIU H, HAO H, et al. Structure, electrical properties, and depoling mechanism of BiScO_3 - PbTiO_3 - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ high-temperature piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(1): 014105.
- [31] ZHAO H, HOU Y, YU X, et al. Construction of high T_c BiScO_3 - BiFeO_3 - PbTiO_3 and its enhanced piezoelectric properties by sintering in oxygen atmosphere [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(19): 194103.
- [32] ZHAO H, HOU Y, YU X, et al. Enhanced piezoelectric property in quenched BiFeO_3 -based piezoceramics: role of defects and mesophase [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(5): 1562-1566.
- [33] LIU Z, ZHAO C, LI J F, et al. Large strain and temperature-insensitive piezoelectric effect in high-temperature piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(3): 456-463.
- [34] ZHAO H, HOU Y, YU X, et al. Ultra-broad temperature insensitive ceramics with large piezoelectricity by morphotropic phase boundary design [J]. *Acta Materialia*, 2019, 181: 238-248.
- [35] 刘琦, 周桃生, 姜丹, 等. 预烧温度对 0.363BiScO_3 - 0.637PbTiO_3 高温压电陶瓷性能的影响 [J]. *压电与声光*, 2011, 33(1): 126-129.
- LIU H, ZHOU T S, JIANG D, et al. Effect of the calcination temperature on properties of high temperature 0.363BiScO_3 - 0.637PbTiO_3 piezoelectric ceramics [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2011, 33(1): 126-129. (in Chinese)
- [36] ALGUERÓ M, RAMOS P, JIMÉNEZ R, et al. High temperature piezoelectric BiScO_3 - PbTiO_3 synthesized by mechanochemical methods [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(3): 1174-1183.

- [37] CAI Z, WANG G, YU G, et al. Effects of sintering atmosphere on microstructure and electrical properties of BiScO₃-PbTiO₃ high-temperature piezoceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 525: 149-153.
- [38] AHN J H, KOH J H. Enhanced piezoelectric properties of (Bi, Sc) O₃-(Pb, Ti) O₃ ceramics by optimized calcination process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 689: 138-144.
- [39] PASCUAL-GONZ LEZ C, BERGANZA E, AMORÍN H, et al. Point defect engineering of high temperature piezoelectric BiScO₃-PbTiO₃ for enhanced voltage response [J]. Materials and Design, 2016, 108: 501-509.
- [40] POLITOVA E D, KALEVA G M, MOSUNOV A V, et al. Influence of gallium substitutions on the structure, dielectric and piezoelectric properties of BiScO₃-PbTiO₃ ceramics [J]. Physica Scripta, 2014, 89(4): 044007.
- [41] WU J, YU Y, LI X, et al. Investigation on resonant vibration performances of Fe-doped BiScO₃-PbTiO₃ ceramics in high-temperature environment [J]. Journal of the American Ceramic Society 2015, 98(10): 3145-3152.
- [42] BERGANZA E, PASCUAL-GONZ LEZ C, AMORÍN H, et al. Point defect engineering of high temperature piezoelectric BiScO₃-PbTiO₃ for high power operation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(16): 4039-4048.
- [43] SHANG X, LIU H, GUO J, et al. Enhancing the properties of high-temperature BiScO₃-PbTiO₃ piezoceramics via Bi addition [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(9): 3072-3076.
- [44] ZHAO T L, BOKOV A A, WU J G, et al. Giant piezoelectricity of ternary perovskite ceramics at high temperatures [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(2): 1807920.
- [45] TALANOV M V, BUSH A A, KAMENTSEV K E, et al. Structure-property relationships in BiScO₃-PbTiO₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics near the morphotropic phase boundary [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(2): 683-693.
- [46] JIA H, HU X, CHEN J. Temperature-dependent piezoelectric strain and resonance performance of Fe₂O₃-modified BiScO₃-PbTiO₃-Pb(Nb_{1/3}Mn_{2/3})O₃ ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(7): 2348-2353.
- [47] CHEN Y, ZHU J, XIAO D, et al. Structural and piezoelectric properties of LiNbO₃-modified BiScO₃-PbTiO₃ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 470: 420-423.
- [48] YAO Z, LIU H, CAO M, et al. Effects of Mn doping on the structure and electrical properties of high-temperature BiScO₃-PbTiO₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ piezoelectric ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(8): 1257-1261.
- [49] ZHANG Q, LI Z, ZHANG N, et al. Structure and dielectric/piezoelectric properties of LiNbO₃-doped BiScO₃-PbTiO₃ ceramics with morphotropic phase boundary composition [J]. Journal of Materials Science, 2011, 47(2): 696-701.
- [50] WANG D, JIANG Z, YANG B, et al. Enhanced electrical properties of novel Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-BiScO₃-PbTiO₃ ternary system near morphotropic phase boundary [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2013, 52: 101101.
- [51] ZHAO T L, FEI C, DAI X, et al. Structure and enhanced piezoelectric performance of BiScO₃-PbTiO₃-Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ternary high temperature piezoelectric ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 11-18.
- [52] MENG X, CHEN Q, FU H, et al. Influence of PNN on the structure and electronic properties of BSPT ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(15): 12785-12794.
- [53] ZHAO T L, CHEN J, WANG C M, et al. Ferroelectric, piezoelectric, and dielectric properties of BiScO₃-PbTiO₃-Pb(Cd_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ternary high temperature piezoelectric ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 114(2): 027014.
- [54] CHEN J, JIN G, WANG C M, et al. Reduced dielectric loss and strain hysteresis in Fe and Mn comodified high-temperature BiScO₃-PbTiO₃ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(12): 3890-3896.
- [55] QIAO H, HE C, WANG Z, et al. Improved electrical properties of BaTiO₃ modified BiScO₃-PbTiO₃ ceramics with high Curie temperature [J]. Ceramics International, 2017, 43(14): 11463-11468.
- [56] DENG B, WEI Q, HE C, et al. Effect of Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O₃ addition on the electrical properties of BiScO₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 397-404.
- [57] HU Q, YANG Y, WANG Y, et al. Thermal stability of xBiScO₃-(1-x-y)PbZrO₃-yPbTiO₃ ternary piezoelectric system with enhanced piezoelectric and piezoelectric properties [J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 6817-6822.
- [58] WEN H, WANG X, DENG X, et al. Characterization of

- (100)-oriented BiScO₃-PbTiO₃ thin films synthesized by a modified sol-gel method [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(22): 222904.
- [59] XIAO J, TOMCZYK M, REANEY I M, et al. Tailoring ferroelectric properties of 0.37BiScO₃-0.63PbTiO₃ thin films using a multifunctional LaNiO₃ interlayer [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(7): 4037-4044.
- [60] DINESH KUMAR S, MAGESH J, SUBRAMANIAN V. Tuning of bandwidth by superposition of bending and radial resonance modes in bilayer laminate composite [J]. *Materials and Design*, 2017, 122: 315-321.
- [61] DINESH KUMAR S, MAGESH J, SUBRAMANIAN V. Temperature dependent magnetoelectric studies in co-fired bilayer laminate composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 753: 595-600.
- [62] SANTA-ROSA W, VENET M, M'PEKO J C, et al. Environmentally-friendly magnetoelectric ceramic multilayer composites by water-based tape casting [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(4): 1065-1072.
- [63] QAISER M A, MA X Z, MA R, et al. High-temperature multilayer actuators based on CuO added BiScO₃-PbTiO₃ piezoceramics and Ag electrodes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(9): 5424-5431.
- [64] ZHANG L, XU Z, LI Z, et al. Preparation and characterization of high T_c (1-x) BiScO₃-xPbTiO₃ ceramics from high energy ball milling process [J]. *Journal of Electroceramics*, 2007, 21: 605-608.
- [65] AMORÍN H, JIMÉNEZ R, RICOTE J, et al. Apparent vanishing of ferroelectricity in nanostructured BiScO₃-PbTiO₃ [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(28): 285401.
- [66] HUNGRÍA T, AMORÍN H, ALGUERÓ M, et al. Nanostructured ceramics of BiScO₃-PbTiO₃ with tailored grain size by spark plasma sintering [J]. *Scripta Materialia*, 2011, 64(1): 97-100.
- [67] 邹婷婷. 高温细晶压电陶瓷铈钛酸铅的制备及尺寸效应研究 [D]. 北京: 清华大学, 2009.
- ZOU T T. Study on preparation and size effect of fine grain high temperature BiScO₃-PbTiO₃ ceramic [D]. Beijing: Tsinghua University, 2009. (in Chinese)
- [68] 王寒. (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃ 压电陶瓷的制备与晶粒尺寸效应研究 [D]. 北京: 中国地质大学, 2010.
- WANG H. Preparation and grain size effect of (1-x) BiScO₃-xPbTiO₃ piezoelectric ceramic [D]. Beijing: China University of Geosciences. 2010. (in Chinese)
- [69] YUE Y, HOU Y, ZHENG M, et al. Building submicron crystalline piezoceramics: one-step pressureless sintering partially amorphized nanopowder [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102: 2658-2665.
- [70] CHEN J, LIU G, CHENG J, et al. Actuation performance and heat generation of shear-bending actuator based on BiScO₃-PbTiO₃ ceramics from 25 to 300 °C [J]. *Applied Physics Letters* 2015, 107(3): 032906.
- [71] CHEN J, LIU G, LI X, et al. High-temperature actuation performance of BiScO₃-PbTiO₃ ceramics and their multilayer configuration [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2013, 60(3): 446-450.
- [72] 吴金根, 高翔宇, 陈建国, 等. 高温压电材料、器件与应用 [J]. *物理学报*, 2018, 67: 207701.
- WU J G, GAO X Y, CHEN J G, et al. Review of high temperature piezoelectric materials, devices and applications [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67: 207701. (in Chinese)
- [73] LIN P, FEI C, HOU S, et al. 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃/epoxy 1-3 composite for ultrasonic transducer applications [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18: 5685-5690.
- [74] BILGUNDE P, BOND L J. Development of BS-PT based high temperature ultrasonic transducer [J]. *Health Monitoring of Structural & Biological Systems*, 2017, 1017014.
- [75] FEI C, ZHAO T, ZHANG J, et al. 0.36BiScO₃-0.64PbTiO₃ piezoelectric ceramics for high temperature ultrasonic transducer applications [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 743: 365-371.
- [76] WU J, SHI H, ZHAO T, et al. High-temperature BiScO₃-PbTiO₃ piezoelectric vibration energy harvester [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(39): 7186-7194.
- [77] WU J, CHEN X, CHU Z, et al. A barbell-shaped high-temperature piezoelectric vibration energy harvester based on BiScO₃-PbTiO₃ ceramic [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(17): 173901.
- [78] ZHAO H, HOU Y, YU X, et al. A wide temperature insensitive piezoceramics for high-temperature energy harvesting [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102: 5316-5327.

(责任编辑 吕小红)