

高温压电材料、器件与应用

吴金根 高翔宇 陈建国 王春明 张树君 董蜀湘

Review of high temperature piezoelectric materials, devices, and applications

Wu Jingen Gao Xiangyu Chen Jianguo Wang Chun-Ming Zhang Shujun Dong Shuxiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207701 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181091

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181091>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[氧空位缺陷对 \$\text{PbTiO}_3\$ 铁电薄膜漏电流的调控](#)

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO_3 ferroelectric thin film

物理学报.2018, 67(18): 187701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

[铈镁交替掺杂 \$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3\$ 薄膜高调谐性能](#)

High tunable dielectric properties of Ce and Mg alternately doped $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ films

物理学报.2016, 65(14): 147701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.147701>

[界面极化注极聚丙烯薄膜驻极体的电荷存储特性研究](#)

Study on charge storage characteristics of PP film electret charged by interface polarization method

物理学报.2015, 64(23): 237702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.237702>

[ZnO 薄膜/金刚石在不同激励条件下声表面波特性的计算与分析](#)

Calculation and analysis of surface acoustic wave properties of ZnO film on diamond under different excitation conditions

物理学报.2013, 62(11): 117701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.117701>

[铁电薄膜漏电流的应变调控](#)

Strain control of the leakage current of the ferroelectric thin films

物理学报.2013, 62(6): 067701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.067701>

特邀综述

高温压电材料、器件与应用*

吴金根¹⁾⁶⁾ 高翔宇¹⁾ 陈建国^{3)†} 王春明^{4)†} 张树君^{5)†} 董蜀湘^{1)2)†}

1)(北京大学工学院材料科学与工程系, 北京 100871)

2)(北京大学, 磁电功能材料与器件北京市重点实验室, 北京 100871)

3)(上海大学材料学院, 上海 200444)

4)(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

5)(伍伦贡大学, 澳大利亚先进材料研究所, 伍伦贡, NSW 2500, 澳大利亚)

6)(西安交通大学电子与信息工程学院, 电子陶瓷与器件教育部重点实验室与国际电介质研究中心, 西安 710049)

(2018年6月4日收到; 2018年7月20日收到修改稿)

作为重要的功能材料, 压电材料已经在国民经济的多个领域里有着重要应用. 随着现代工业的快速发展, 特别是新能源、交通和国防工业的高速发展, 功能材料的应用已经从常规使用转向极端环境下的服役. 本文综述了具有高居里点的压电材料, 包括钙钛矿型压电陶瓷、铋层状结构氧化物压电陶瓷、钨青铜结构压电陶瓷以及非铁电电压电单晶等; 介绍了其晶体结构特征和高温压电性能、最新研究进展, 并列举了一系列的高温压电器件和应用, 包括高温压电探测器、传感器、换能器和驱动器等. 另外, 本文总结了高温压电材料的热点研究问题, 并展望了今后的发展方向.

关键词: 高温压电材料, 极端环境, 压电探测, 传感器

PACS: 77.55.-g, 77.65.Dq, 77.84.-s, 77.84.Cg

DOI: 10.7498/aps.67.20181091

1 引言

早在1880年, Jacques Curie和Pierre Curie兄弟^[1]在石英晶体上首次发现了压电效应, 石英晶体的压电效应起源于它的不对称中心晶体结构. 压电效应发现之初只是作为晶体的一个物理现象来研究, 在应用上没有引起人们的重视. 第一次世界大战的爆发, 推动了压电晶体在应用方面的快速发展. 1916年, 朗之万^[2]发明了石英晶体声换能器(Langevin type transducer), 应用于水下声波发射和声回波接收, 并成功探测到了水下潜行的潜艇. 直到今天, 基于压电换能器的声回波法, 仍然是水声学领域的基本声探测方法. 1918年, Cady^[3]研

究了罗息盐压电晶体在谐振频率附近的机电耦合性能, 成功研制了第一个罗息盐电声器件, 1921年又发展了石英晶体谐振器, 随后, 压电晶体作为频率控制、滤波器、晶振等电声器件广泛应用于无线通信领域^[4,5].

1942年, 美国、俄罗斯、日本的三个研究组几乎同时发现了具有钙钛矿相结构的钛酸钡(BaTiO_3)铁电陶瓷. 在居里温度以下, 这种铁电陶瓷的晶粒属于一种具有不对称中心的四方相晶体结构并拥有自发极化. 经过高电压极化处理后, 铁电陶瓷的晶粒具有很强的剩余极化强度, 因此可产生很强的压电效应, 它的压电系数是石英晶体的60倍^[6-8]. BaTiO_3 陶瓷的发现, 开创了铁电压电陶瓷发展的

* 国家自然科学基金(批准号: 51772005, 51072003, 51872166, 51872180)、上海市自然科学基金(批准号: 18ZR1414800)、山东大学基本科研业务费(批准号: 2016JC036, 2017JC032)和磁电功能材料与器件北京市重点实验室资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kpfocus@shu.edu.cn; wangcm@sdu.edu.cn; shujun@uow.edu.au; sxdong@pku.edu.cn

新时代。目前,基于BaTiO₃陶瓷的铁电电容器(而不是压电元件)已经成为现代电子领域不可或缺的基础元器件,普遍应用于手机、电脑电路主板。因此,BaTiO₃陶瓷的发现具有划时代的意义。

1954年,Jaffe^[9]发现铁电体钛酸铅(PbTiO₃)与反铁电体锆酸铅(PbZrO₃)可以形成连续固溶体,在准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)附近的组分具有优异的压电性能,它们的固溶体在MPB处优异的介电、压电、铁电性能的起源一直引起人们的广泛研究兴趣。有人认为MPB处优异的性能是由于菱方相和四方相的共存,菱方相有8个自发极化取向,四方相有6个自发极化取向,两者共存时具有14种可能的自发极化取向,MPB处沿极化方向取向的自发极化总量较单纯的菱方相或者四方相都多,因而压电陶瓷在MPB处性能最优^[10]。另外,也有人发现在Pb(Mg, Nb)O₃-PbTiO₃, Pb(Zn, Nb)O₃-PbTiO₃等铅基体系的MPB附近也存在单斜相。因此,人们也认为单斜相作为MPB两侧的菱方相和四方相之间的过渡相有利于铁电相之间的极化偏转,使得锆钛酸铅(Pb(Zr, Ti)O₃, PZT)压电陶瓷在MPB附近具有优异压电性能^[11,12]。PZT压电陶瓷与BaTiO₃压电陶瓷相比具有更高的压电系数和更宽的温度稳定性,很快便取代BaTiO₃压电陶瓷成为目前应用最广泛的压电材料,PZT压电陶瓷自其发现以来,数十年间一直是压电材料领域的统治者,其产品也一直占据压电材料的主要市场。

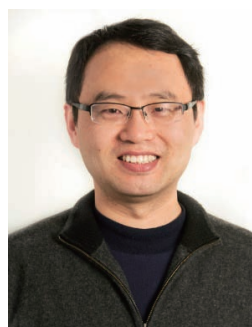
近年来,随着压电材料应用范围的进一步拓展,在一些极端环境下对压电陶瓷的服役性能提出了新的挑战。例如工业上使用的超声加工、超声焊



陈建国,上海大学材料工程学院副教授。2005年获得郑州大学材料科学学士学位,2010年获得上海大学材料学博士学位,2011—2012年到北京大学工学院博士后流动站工作,2013年加入上海大学材料工程学院。主要从事新型Bi(Me)O₃压电、多铁性系固溶体制备、表征和器件化研究等工作。先后主持2项国家自然科学基金,1项上海市自然科学基金,1项上海市优秀青年资助计划及上海大学创新基金,参与多项国家自然科学基金和上海市重大专项。发表同行评议学术论文80余篇,被引用600余次。



王春明,山东大学物理学院、晶体材料国家重点实验室教授、博士生导师。主要从事铁电、压电物理研究,目前主要致力于高居里温度压电陶瓷结构和性能方面的研究。在电介质物理领域已发表研究性学术论文90余篇。



张树君,澳洲伍伦贡大学先进材料研究院教授。曾任美国宾州州立大学材料研究所资深科学家和材料科学与工程系教授。在*Science Bulletin*; *IEEE Transaction on Ultrasounds, Ferroelectric and Frequency Control*; *Journal of the American Ceramic Society*和*Journal of Electronic Materials*等期刊担任副编辑。担任IEEE国际铁电、超声、频率控制学会执行委员会委员。拥有7个美国专利,发表400余篇论文,被引用超过11000次,H因子为51。主要研究方向包括压电、铁电功能材料材料合成、结构表征、性能测试与器件应用。



董蜀湘,北京大学工学院材料科学与工程系特聘研究员、教授,北京大学终身教授,美国Virginia Tech大学兼职教授。2014—2017年连续入选Elsevier物理与天文领域中国高被引学者和最具世界影响力的中国学者。发明的1.5 mm直径压电微马达项目曾获美国宾州州立大学MRL 2000年材料科学进步一等奖(第一获奖人)。长期从事压电、铁电、磁电功能材料与器件方面的研究,创立的“磁-弹-电”耦合的等效电路方法,是目前国际上公认的三种比较成功的磁电功能材料的理论方法之一;最早发明了世界上最小的压电微马达,研发出低温驱动器、高温压电马达与高温驱动器,以及具有微纳米分辨率的系列直线压电马达;发现了最强的磁-电耦合复合材料、磁电复合材料的超高磁场灵敏度、磁电材料的电压增益效应和电流-电压转换效应;发现谐振声场扰动的目标定位方法、声谐振腔的氢气检测方法等。发表文章150余篇。被引用超过6700次;拥有30余项授权的美国和中国发明专利。自2008年以来,承担国家自然科学基金委重点项目1项,面上基金3项;承担国家863项目1项;承担北京市科技专项2项,以及承担企业合作项目多项。在多个重要国际、国内会议上和多所国内外大学做特邀报告50余次。

接等大功率超声换能器,核反应堆中使用的高温超声定位探测器,内燃机中使用的燃油电喷压电阀等,必须选用具有高居里点的压电材料,这样才能保证压电器件可在较宽温度范围内正常工作.在航空航天领域,高温压电加速度传感器也发挥着重要作用.2006年7月美国发射成功的航天飞机“发现者3号”,仅一个机翼部分就安装了66个温度响应极好的压电加速度传感器,用以密切监测宇宙飞船的机翼工作状态^[13].在石油勘探领域,在钻探过程中,探头传感器需要对周围环境的温度、压力、流量、密度、化学组成等数据进行采集,而且探头附近的环境温度会在很宽范围内变化,这要求相关的压电传感器能够承受较高的温度^[14].目前高级汽车电喷系统中的喷油器普遍采用压电式喷油器,与传统的机械式化油器比较,电控汽油喷射系统可以使汽车发动机功率提高5%—10%,汽油消耗率降低5%—10%,废气排放量减少20%^[15].

市场上的压电式喷油器中压电陶瓷驱动器多采用传统的PZT压电陶瓷,虽然PZT压电陶瓷有着压电系数高、性能稳定、机械强度大等优点,但其居里温度 T_C 约为360 °C,所以安全使用温度仅在180 °C以下,这限制了它在特殊环境中的使用.例如在内燃机高温环境下,如果压电陶瓷的服役温度超过了 $1/2 T_C$,会引起压电陶瓷严重的退极化,导致压电性能衰退甚至失能.这迫使人们研发能够在更高温度下服役、使用的压电材料.

通常来讲,为了使压电材料及器件能够稳定地在高温环境下正常工作,压电材料的服役温度往往被限制在其居里温度的一半以下^[16].这里定义 $T_C \geq 400$ °C的压电材料为高温压电材料.长期以来,人们一直在寻找性能优异、工作温度高的压电材料,但进展缓慢.目前特种高温压电器件不得不使用生产工艺复杂、成本高昂的压电单晶材料,但其压电性能十分有限,而且压电晶体在抗极端冲击和振动方面,也不如压电陶瓷材料.因此,开发出性能优异、成本低廉、温度稳定性好的高温压电材料具有紧迫性.

2 常见非高温压电陶瓷

2.1 钙钛矿型非高温压电陶瓷

BaTiO₃是最早被发现的具有钙钛矿结构的压电陶瓷.1947年,美国人罗伯茨(Roberts)发现

BaTiO₃陶瓷在高电压极化处理以后,能获得优异的压电性,并且在极化电压取消后,优异的压电效应依然存在^[6].BaTiO₃陶瓷是典型的ABO₃型钙钛矿结构,BaTiO₃属于多晶陶瓷,易于高温烧结成型,适合大规模制备;室温下拥有优异的介电、压电性质(介电常数1600,压电常数120 pC/N),目前已获得广泛应用^[8].但BaTiO₃陶瓷的缺点是其居里点 T_C 偏低(仅为120 °C)、烧结温度高达1300 °C.

PbTiO₃压电陶瓷在常温下属于典型的钙钛矿结构,如图1所示,A为离子半径较大的Pb离子,B为Ti离子,其余的面心位置为O离子.其居里温度 T_C 为490 °C,介电常数小,压电性能高,压电各向异性好,是一种有前途的高温压电材料.但是这种陶瓷存在着烧结上的困难,在冷却时立方相转变为四方相的过程中,容易出现微细裂纹,大的轴向比使其矫顽场大,难以极化.因此,必须通过添加适量的元素掺杂改性来克服以上工艺难点,获得性能优良的压电陶瓷材料.但这一过程往往又会导致居里温度 T_C 的严重下降.

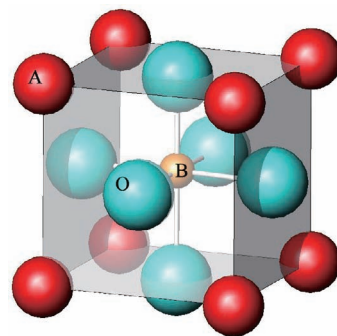


图1 ABO₃钙钛矿结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of ABO₃ perovskite structure.

PZT压电陶瓷是铁电体PbTiO₃与反铁电体PbZrO₃形成的连续固溶体,由于优良的压电和介电性能,PZT一直占据压电陶瓷的主要应用市场,成为商业化最普及的压电陶瓷,但PZT居里温度 T_C 一般较低(150—360 °C),限制了压电陶瓷在高温环境(大于200 °C)中的应用^[9].

2.2 碱金属铌酸盐基压电陶瓷

在目前应用最为广泛、以PZT为基体的二元和三元压电陶瓷体系中,PbO(或Pb₃O₄)的含量约占原料总量的70%.这类材料在生产、使用及废弃后处理都会给生态环境造成损害,不利于可持续发展.

早在2003年, 欧盟就发布RoHS (restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment) 和WEEE (waste electrical and electronic equipment) 指令, 并于2006年7月1日施行, 明确限制铅等6种有毒、有害物质在电子电气设备中的使用. 随着人们对可持续发展的关注, 环境友好型的无铅压电陶瓷在不断的发展. 虽然目前无铅压电陶瓷材料的压电性能和居里温度均不算高, 但人们通过掺杂、取代或引入新组元等方式来实现其性能的优化. 例如, 铌酸盐基压电陶瓷被认为是最有潜力同时拥有高压电性能和高居里点的材料, 目前已成为国内外研究的热点, 本文对此做进一步介绍.

1959年, Egerton和Dillon^[17]研究了NaNbO₃-KNbO₃ 复合的二元系陶瓷的压电性能, 开启了碱金属铌酸盐基压电陶瓷研究的方向. 研究表明, 在摩尔比K/Na = 1时, 压电系数 $d_{33} = 80$ pC/N, 机电耦合系数 $k_p = 0.36$, 其压电性能取得最优值, 材料此时的居里温度 T_C 为420 °C, 属于高温压电材料, 同时具有高的声学速度、相对低的密度、低的介电常数等优点. 经过很多科研工作者的完善, KNbO₃-NaNbO₃ 固溶体(KNN)的相图终于完成, 如图2所示^[18].

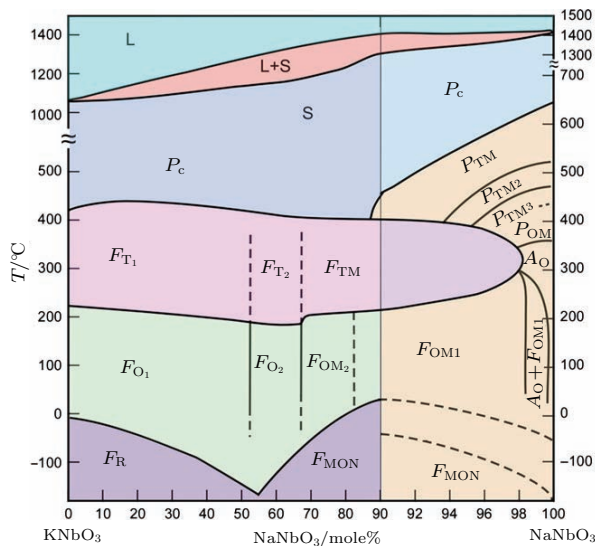


图2 KNbO₃-NaNbO₃ 固溶体的相图^[18]

Fig. 2. Phase diagram of KNbO₃-NaNbO₃ solid solution^[18].

由于Li, Na, K等碱金属在高温下易挥发, 采用传统陶瓷烧结工艺很难获得致密的陶瓷体, 且碱金属铌酸盐基压电陶瓷存在矫顽场高、机械加工性能差、难于极化等缺点, 因而实际应用困难. 为

了解决以上问题, 人们针对碱金属铌酸盐基压电陶瓷展开了广泛而深入的研究. 2004年, Saito等^[19]在《Nature》上报道了高性能Li, Sb和Ta元素共掺杂的KNN基无铅压电陶瓷材料, 通过织构效应, KNN陶瓷的压电系数可以高达416 pC/N, 获得了与PZT-4相当的压电性能, 掀起了研究铌酸钠钾基无铅压电陶瓷的高潮. 2004年, Guo等^[20]首次报道了Li掺杂可以显著提高KNN陶瓷的性能, 他指出 $(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-xLiNbO_3$ 在 $x = 0.06$ 附近可以形成一个正交-四方相的多晶相转变 (polymorphic phase transition, PPT), 从而使陶瓷的压电性能达到极值: 压电常数 d_{33} 达200—235 pC/N, 平面机电耦合系数 k_p 达0.38—0.44, 横向机电耦合系数 k_t 达到0.44—0.48, 居里温度 T_C 进一步提高, 达到452—510 °C. 2005年, Guo等^[21]在KNN中引入LiTaO₃ 形成 $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-LiTaO_3$ 固溶体, 材料在LiTaO₃ 的浓度为5—6 mol%附近存在MPB, 当LiTaO₃ 的浓度为5 mol%时, 材料的压电系数可以达到200 pC/N, 机电耦合系数 k_p 为0.36, 相对介电常数为570, 材料在200 °C和420 °C处分别有正交-四方和四方-立方2个相变点.

此后10多年, 不断有针对KNN基压电陶瓷材料改性的研究报道, 但主要是围绕压电性能的优化而不是提高居里点. 2006年, Zang等^[22]对KNN进行Li, Sb掺杂改性, 材料的正交-四方的相转变温度 T_{O-T} 明显降低, 改性后材料的相对介电常数 $\epsilon_r > 1300$, 压电系数 $d_{33} > 260$ pC/N, 机电耦合系数 $k_p > 0.50$, 居里温度 T_C 可达约390 °C. 2007年, Wu等^[23]研究了Ag元素对 $(K_{0.44-x}Na_{0.52}Li_{0.04}Ag_x)(Nb_{0.91}Ta_{0.05}Sb_{0.04})O_3$ 体系相结构的影响, 在 $x = 0.02$ 时压电性能最优异, 得到陶瓷性能 d_{33} 约为263 pC/N, k_p 约为0.453, T_C 约为353 °C. 此后, 人们逐渐认识KNN的高压电性能来源于室温附近的正交-四方相的PPT, 但也严重影响了材料性能的温度稳定性. 2008年, Zhang等^[24]在Sb掺杂的KNN中引入CaTiO₃后, 成功将正交-四方的PPT温度降低到室温以下, 材料的温度稳定性有所提高, 可以在-50—200 °C使用, 同时压电系数还能保持在约200 pC/N. 2011年, Zuo等^[25]研究 $(Na, K)(Nb, Sb)O_3-LiTaO_3-BaZrO_3$ 时发现, 在菱方-四方相共存的组分处 ($BaZrO_3$ 的含量约为0.025), 材料的性能最优, 压电系数 d_{33} 可以达到365 pC/N, 机电耦合系数 k_p 达到

0.45, 但材料的居里温度会因BaZrO₃的引入而降低. 2013年, Zhang等^[26]制备了菱方-四方相界附近的0.96(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{1-x}Sb_xO₃-0.04BaZrO₃组分的压电陶瓷, 菱方-四方的相界位于0.04 ≤ x ≤ 0.07的组分处, 材料在相界附近的压电、介电性能明显增强, x = 0.07处的材料压电系数约高达425 pC/N, 与2004年Saito等^[19]报道的织构后KNN陶瓷材料的压电性能相当. 此后许多学者进一步改性KNN压电陶瓷材料, 压电性能有进一步提高^[27-30].

此外, Wang等^[31]通过掺杂的方式提出了提高KNN基压电陶瓷温度稳定性的方法, 利用原位同步X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)方法观察到在KNN基体掺杂CaZrO₃可以在电场作用下引入新相, 提高PPT的温度稳定性, 在室温至140 °C范围内高场下的有效压电系数d₃₃^{*}基本不变^[32], 通过掺杂MnO₂可以减少缺陷、提升铁电性, 使d₃₃^{*}的温度稳定性提高到170 °C^[33]. 2018年, Li等^[34]报道了用织构陶瓷的方法制备了一种高压电性KNN压电陶瓷(d₃₃ = 700 pC/N, d₃₃^{*} = 980 pm/V、高机电耦合系数k_p = 0.76), 但居里温度较低(T_C = 242 °C). 这种高压电性源自陶瓷取向带来的极化翻转中间相, 以及纳米畴结构引起的畴壁能量降低和畴活性增加.

3 高温压电陶瓷

3.1 钙钛矿型高温压电陶瓷

2001年, Eitel等^[35]首先报道了具有高居里点的新型含铋钙钛矿体系Bi(Me)O₃-PbTiO₃, 其中Me³⁺是半径相对较大的阳离子, 如Sc³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, In³⁺等. 根据他们的结果, 发现具有较小容忍因子t的材料与PbTiO₃组成的固溶体往往具有更高的居里温度.

容忍因子t通过以下公式计算^[36]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1)$$

式中r_A, r_B, r_O分别为A位、B位和O离子的半径; 立方钙钛矿结构的容忍因子为1. 通过容忍因子的大小可以判断钙钛矿结构的稳定性: 当t在0.88—1.09时, 钙钛矿结构才是稳定的. 研究者们根据容忍因子, 将PbTiO₃与其他钙钛矿结构的铁电体进行复合, 形成二元系或者三元系固溶体.

以(1-x)BiScO₃-xPbTiO₃(BS-PT)固溶体为例, 当PbTiO₃含量x > 50 mol%时, 可以获得稳定的菱方铁电相; 当x = 64 mol%时, 会发生菱方相到四方相的转变, 即达到MPB. 在MPB附近, 压电系数d₃₃可达到460 pC/N. 其居里温度为450 °C, 远高于商用的PZT压电陶瓷. 同时, 介电常数可达2000, 机电耦合系数达到0.56, 剩余极化强度P_r = 32 μC/cm², 矫顽场E_C = 20 kV/cm^[37].

2003年, Iniguez等^[38]根据第一性原理计算, 认为BS-PT体系的铁电性和压电性来自于Bi的6s和O的2p轨道的杂化. 2003年, Zhang等^[39]成功制备了菱方相BiScO₃-PbTiO₃单晶, 室温介电常数3000, 介电损耗4%, 居里温度为404 °C, 矫顽场E_C = 13.7 kV/cm, 压电系数为1150 pC/N, 机电耦合系数高达0.9. 2005年, Zhang等^[40]报道了通过添加Mn来提高BS-PT陶瓷的电阻和温度稳定性, 从而应用于切变模式传感器. 2006年, Chen等^[41]研究了MPB附近BS-PT陶瓷的热稳定性. 2008年, Zou等^[42]报道了柠檬酸法和使用两段式烧结制备的细晶BS-PT陶瓷, 其压电系数d₃₃达到700 pC/N. 尽管BiScO₃-PbTiO₃压电陶瓷相对于PZT压电陶瓷具有较高的居里温度和相当的压电性能, 但由于其机械品质因子较小以及原料价格昂贵的问题, 限制了其广泛使用, 人们也尝试着对其进行性能改性以及大规模使用后的成本控制^[43-45].

3.2 铋层状结构氧化物压电陶瓷

铋层状结构氧化物在1949年由Aurivillius^[46]首次合成, 其有趣的层状结构和较高的居里温度引起了科研工作者的广泛关注^[47-54]. 特别是近20年来, 科研工作者对铋层状结构氧化物的晶体结构、铁电特性、压电特性、铁磁性以及磁电耦合特性进行了大量的研究^[55-80]. 从结构上讲, 铋层状结构氧化物是由ABO₃结构的钙钛矿层和含铋的(Bi₂O₂)²⁺层沿铋层状结构氧化物的c轴方向有规律地相互交替排列而成. 其化学通式为(Bi₂O₂)²⁺(A_{m-1}B_mO_{3m+1})²⁻, 其中A为Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, La³⁺等适合于12配位的+1, +2, +3价离子或它们组成的复合离子, B为Fe³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, W⁶⁺等适合于八面体配位的离子或它们组成的复合离子, m为整数, 对应(Bi₂O₂)²⁺层之间的钙钛

矿层 ($A_{m-1}B_mO_{3m+1}$)²⁻ 内的八面体层数, 其值一般为 1—5, 铋层状结构氧化物的晶体结构如图 3 所示, 选择 Bi₂WO₆, Bi₃TiNbO₉, Bi₄Ti₃O₁₂, SrBi₄Ti₄O₁₅ 分别作为 $m = 1—4$ 的代表性氧化物.

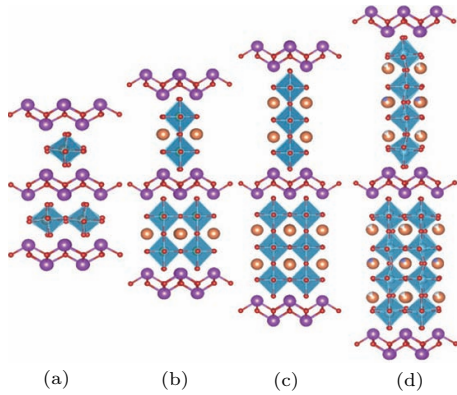


图 3 铋层状结构氧化物的晶体结构 (a) Bi₂WO₆ ($m = 1$); (b) Bi₃TiNbO₉ ($m = 2$); (c) Bi₄Ti₃O₁₂ ($m = 3$); (d) SrBi₄Ti₄O₁₅ ($m = 4$)
 Fig. 3. Crystal structure of bismuth layer-structured oxides: (a) Bi₂WO₆ ($m = 1$); (b) Bi₃TiNbO₉ ($m = 2$); (c) Bi₄Ti₃O₁₂ ($m = 3$); (d) SrBi₄Ti₄O₁₅ ($m = 4$).

铋层状结构氧化物具有以下的主要特点: 居里温度高, 自发极化强, 介电常数低, 电阻率高, 压电性能和介电性能各向异性大, 老化率低, 谐振频率的时间和温度稳定性好, 机械品质因数高和易烧结等. 然而, 作为高温压电材料, 铋层状结构氧化物

有两个明显的缺点: 一是压电活性低, 这是由其特殊的晶体结构所决定的, 也就是其自发极化转向受二维结构限制; 二是矫顽场高, 不利于极化. 同时, 其特殊的晶体结构导致铋层状结构氧化物单晶难以制备, 一般尺寸小于毫米级, 而且质量难以保证. 因此, 对铋层状结构氧化物的压电性能的研究多集中于多晶陶瓷. 由于铋层状结构氧化物的特殊晶体结构, 铋层状结构多晶陶瓷的晶粒各向异性明显, 晶粒一般为片(盘)状或棒(针)状. 图 4 为铋层状结构 Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ 多晶陶瓷的微观形貌图, 从图中可以看出, 晶粒呈片状. 片状的面为 a - b 面, 垂直于片 a - b 面为 c 轴方向, 说明晶粒沿 a - b 方向的生长率远远大于沿 c 轴方向的生长率.

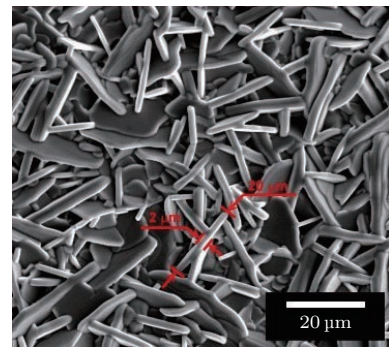


图 4 铋层状结构多晶陶瓷的微观形貌
 Fig. 4. Microstructure morphology of bismuth layer-structured polycrystalline ceramics.

表 1 常见铋层状结构氧化物压电陶瓷的电学性能参数
 Table 1. Electrical parameters of general bismuth layer-structured ceramic oxides.

m	Compound	$T_C/^\circ\text{C}$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	ϵ_r (1 kHz)	$\tan \delta/\%$	Q_m	Ref.
2	Bi ₃ TiNbO ₉	907	3	115	0.2	1350	[81]
2	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉	936	5	97	0.2	2600	[82]
2	SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	438	10	137	—	1600	[83]
2	BaBi ₂ Nb ₂ O ₉	241	—	250	0.1	—	[84]
2	PbBi ₂ Nb ₂ O ₉	590	15	260	—	—	[47]
2	Na _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉	776	10	155	0.5	1250	[85]
3	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	637	16	148	0.4	1022	[86]
4	Bi ₅ FeTi ₃ O ₁₅	759	7	118	0.4	—	[87]
4	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	790	7	169	0.2	5017	[88]
4	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	521	15	218	0.5	—	[89]
4	BaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	400	23	260	1.0	—	[90]
4	PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	560	11	147	—	—	[50]
4	Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	657	16	145	0.5	3000	[91]
4	K _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅	555	21	212	0.6	1602	[92]

注: T_C , 居里温度; d_{33} , 压电常数; ϵ_r , 相对介电常数 (1 kHz 测试频率); $\tan \delta$, 介电损耗 (1 kHz); Q_m , 机械品质因数.

铋层状结构氧化物压电陶瓷的种类繁多, 到目前为止, 已报道有50余种. 铋层状结构氧化物压电陶瓷的居里温度差别很大, 既有居里温度仅为110 °C的BaBi₂Ta₂O₉, 也有居里温度为521 °C的SrBi₄Ti₄O₁₅, 还有居里温度高达936 °C的CaBi₂Nb₂O₉. 同时, 不同的铋层状结构氧化物压电陶瓷, 其压电性能也不同. 表1为传统固相合成工艺制备的多种原型铋层状结构氧化物陶瓷材料的性能参数. 同时, 图5也总结了这些原型陶瓷氧化物的居里温度和压电系数. 从表1和图5可以看出, 居里温度高于900 °C的原型铋层状结构陶瓷氧化物的压电系数一般约为5 pC/N; 居里温度高于500 °C的原型铋层状结构陶瓷氧化物的压电系数一般约为15 pC/N; 压电系数 d_{33} 大于20 pC/N的原型铋层状结构陶瓷氧化物的居里温度 T_C 大多在400 °C以下. 然而, 居里温度在400 °C以下的铋层状结构氧化物陶瓷相对于BiScO₃-PbTiO₃, KNN基压电陶瓷, 其压电性能没有任何优势可言. 因此, 对铋层状结构氧化物陶瓷材料的研究多集中于居里温度高于500 °C的铋层状结构氧化物.

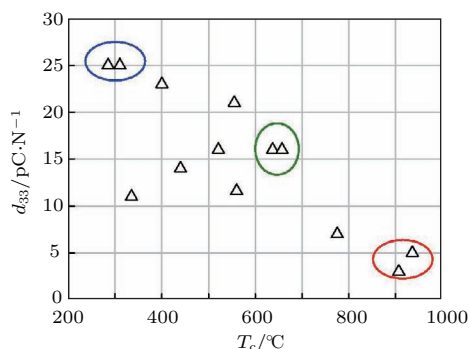


图5 铋层状结构陶瓷氧化物的压电常数 d_{33} 和居里温度 T_C 关系图

Fig. 5. Piezoelectric coefficient d_{33} as a function of Curie temperature T_C for bismuth layer-structured ceramic oxides.

为了提高铋层状结构氧化物压电陶瓷的压电性能, 在对其组分、结构及性能的研究中发现, 通过控制工艺、组分优化等方法可以明显提高铋层状结构氧化物的电学性能. 工艺改善的目的是通过一些特殊的工艺处理能够控制晶粒的生长取向从而得到织构化的陶瓷, 比如模板晶粒生长制备的CaBi₄Ti₄O₁₅, 其压电系数 d_{33} 可达45 pC/N, 而传统工艺制备的CaBi₄Ti₄O₁₅, 其压电系数只有7 pC/N; 放电等离子体烧结制备的CaBi₂Nb₂O₉, 其压电系数 d_{33} 可达19 pC/N, 而传统工艺制备的CaBi₄Ti₄O₁₅, 其压电系数只有5—7 pC/N. 但

是, 晶粒定向技术或放电等离子体烧结等通过控制工艺方法制备铋层状结构氧化物压电陶瓷工艺程序繁琐复杂, 产量低, 成品合格率低, 且成本甚为昂贵. 表2总结了通过组分优化(传统固相反应、普通烧结)制备的铋层状结构氧化物压电陶瓷的性能参数, 结合表1和表2, 可以看出经性能优化后的铋层状结构氧化物压电陶瓷, 其压电性能一般提高2—3倍, 同时居里温度也有少许下降(如图6所示). 按居里温度高低, 将铋层状结构氧化物压电陶瓷分为三个系列: $T_C \approx 600$ °C, $T_C \approx 800$ °C, $T_C \approx 900$ °C. 居里温度 $T_C \approx 600$ °C的组分以Bi₄Ti₃O₁₂和Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅为代表, 其中Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅-Co陶瓷的压电系数 d_{33} 可达33 pC/N, 居里温度 T_C 为663 °C. 居里温度 $T_C \approx 800$ °C的组分以CaBi₄Ti₄O₁₅为代表, 其中CaBi₄Ti₄O₁₅-Mn, Nb陶瓷的压电系数 d_{33} 可达23 pC/N, 居里温度 T_C 为790 °C. 居里温度 $T_C \approx 900$ °C的组分以CaBi₂Nb₂O₉和Bi₃TiNbO₉为代表, 其中CaBi₂Nb₂O₉-Ce和Bi₃TiNbO₉-Ce陶瓷的压电系数 d_{33} 可达16 pC/N, 居里温度 $T_C \approx 900$ °C. 图6也列出了两款商用的性能优化的钛酸铋基铋层状结构氧化物压电陶瓷的居里温度和压电系数. 从图6可以看出, 在同等居里温度的条件下, 目前铋层状结构氧化物压电陶瓷的压电性能已超过商用的两款钛酸铋基高温压电陶瓷的性能. 但是, 决定高温压电陶瓷作为传感元件应用有多种因素, 比如电阻率、介电常数、介电损耗等, 特别是这些电学参数在高温下是否还保持稳定、可靠.

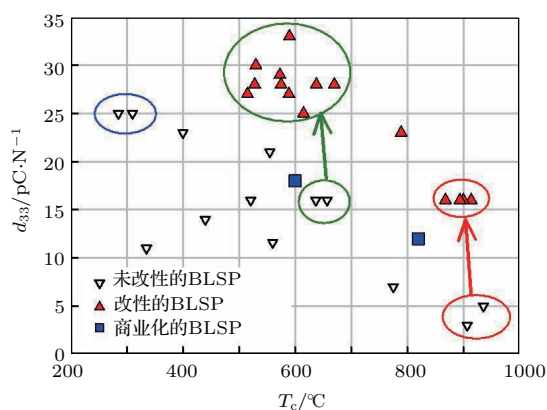


图6 铋层状结构陶瓷氧化物的压电常数 d_{33} 和居里温度 T_C 关系图 (BLSP 为铋层状结构压电陶瓷的简称)

Fig. 6. Piezoelectric coefficient d_{33} as a function of Curie temperature T_C for modified bismuth layer-structured ceramic oxides (BLSP is short for bismuth layer-structured piezoelectric ceramic).

表2 组分优化后的铋层状结构氧化物陶瓷的电学性能参数
Table 2. Electrical parameters of modified bismuth layer-structured oxide ceramic.

m	Compound	$T_C/^\circ\text{C}$	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	ϵ_r	$\tan \delta/\%$	Q_m	Ref.
2	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉ -NaCe	900	16	85	0.22	8280	[82]
2	CaBi ₂ Nb ₂ O ₉ -KCe	868	16	118	0.18	3200	[93]
2	Bi ₃ TiNbO ₉ -Ce	894	16	117	0.12	5500	[81]
2	Na _{0.5} Bi _{2.5} Nb ₂ O ₉ -LiNb	789	21	192	0.16	2700	[85]
3	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -CrW	638	28	146	0.56	635	[86]
4	Bi ₅ Ti ₃ FeO ₁₅ -Mn	765	23	0.3			[87]
4	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ -Co	782	14	181	0.12	8350	[88]
4	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ -LiCe	800	26	91	2.8	953	[94]
4	CaBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ -NbMn	790	23	150	0.2	—	[95]
4	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ -Ce	515	27	215	~0.2	—	[88]
4	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ -Co	528	28	~230	~0.5	—	[96]
4	SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅ -Mn	530	30	220	0.5	—	[97]
4	Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅ -Co	663	33	152	0.1	3840	[92]
4	Na _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅ -LiCe	660	30	~150	0.2	7300	[80]
4	K _{0.5} Bi _{4.5} Ti ₄ O ₁₅ -Co	575	28	~200	0.5	—	[98]

3.3 钨青铜陶瓷

钨青铜结构化合物具有自发极化大、居里温度较高、介电常数较低、光学非线性较大等特点,因而在全息存储、集成光学与光信号处理等领域具有广泛的应用前景.钨青铜与钙钛矿的结构类似,晶体也是以氧八面体作为基本结构单元^[99],其化学通式为 $A_6B_{10}C_4O_{30}$,其中, A, B 可分别由两种离子占据,可写为 $[(A1)_2(A2)_4C_4][(B1)_2(B2)_8]O_{30}$ ^[100],式中 $A1$ 配位数为15, $A2$ 配位数为12, C 配位数为9, $B1$ 和 $B2$ 配位数为6. $A1$ 和 $A2$ 位常为离子半径较大的 $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+$ 等占据; $B1$ 和 $B2$ 位常为 $\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Ti}^{4+}$ 等占据; C 位由离子半径较小的 $\text{Li}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 等占据.钨青铜结构的氧八面体结构单元共顶连接,连接成的网络间隙可以分为三棱柱、四棱柱和五棱柱共存的间隙或者六棱柱间隙,按照间隙的种类,钨青铜可以分为非化学计量钨青铜、共生钨青铜和四方钨青铜^[101–104],其中四方钨青铜(tetragonal tungsten bronze, TTB)是最常见的、应用最广泛的钨青铜结构铁电材料^[105–107].

钨青铜的单个晶胞高度等于一个氧八面体的高度,顺电相时,所有的原子都位于 $z = 0$ 和

$z = 1/2$ 且垂直于 c 轴的镜面,其中 z 是指与氧八面体距离底面的距离与 c 轴长度的比值,晶体结构由于中心对称的存在而没有自发极化.铁电相时,氧八面体中心的离子和间隙位置(主要是 A 位)的离子均沿 c 轴方向发生位移,形成具有沿 c 轴电偶极矩的非中心对称结构,这也是钨青铜型晶体铁电性的来源^[108].

偏铌酸铅(PbNb_2O_6)是最早发现的钨青铜型铁电体,其晶体结构如图7所示^[109],在室温下有两种相:一种是具有斜方结构的铁电相,居里温度为 570°C ,高于居里温度时转变为四方顺电相;另一种是三方非铁电相,在 1200°C 时转变为四方相^[110].其中,非铁电相为室温稳定相,铁电相为亚稳相. PbNb_2O_6 的居里温度高达 570°C ,具有很强的抗退极化性能. d_{33}/d_{31} 比值很大(压电常数 d_{33} 指材料受力方向与电荷输出方向和极化方向相同,压电常数 d_{31} 指材料受力方向或电荷输出方向垂直于极化方向,且二者相互垂直),具有很高的静水压压电性能.此外,它的机械品质因数 Q_m 异常低,因而在超声波无损检测、医学诊断等领域有着广泛的应用.但是 PbNb_2O_6 陶瓷存在着压电性能和机电耦合系数较低,难以烧结等缺点,目前

主要通过掺杂改性来提高其烧结性能和压电性能。(Pb,Ba)Nb₂O₆ 的压电性能可达 85 pC/N, 但是居里温度却急剧下降到 400 °C. Cai 等^[111] 通过 A 位的 Ca, Mn 共掺杂改性了 PbNb₂O₆, 尽管材料的居里温度较纯的 PbNb₂O₆ 略有降低, 但依旧可以高达 531 °C. 掺杂后的压电系数可以保持在 71 pC/N, 由于掺杂促进了材料的烧结活性和极化效率, 改性后的 PbNb₂O₆ 的温度稳定性有较明显的提高.

表 3 列出了常见的压电陶瓷及其材料性能, 包括压电系数、机电耦合系数、机械品质因子、居里温度、相对介电常数、介电损耗等. 从表 3 可以看出, 压电陶瓷材料的压电系数在 100—600 pC/N, 机械品质因子随材料的种类有很大的变化, 表中 BaTiO₃ 的居里温度最低 (115 °C), 具有钨青铜结构的 PbNb₂O₆ 居里温度最高, 可以高达 570 °C, 但其压电系数偏低, 只有 85 pC/N. 现实应用中, 人们可以根据应用的需求来合理选择压电陶瓷材料, 比

如制备压电谐振器件 (压电马达、变压器等), 可以选择机械品质因子较高的“硬性”材料; 制备传感器、能量回收器等器件时, 可以选择电压压电系数 (g_{33}) 比较大的材料; 制备驱动器等器件时, 可以选择应变压电系数较大、可以在低驱动电压下发生较大形变的材料.

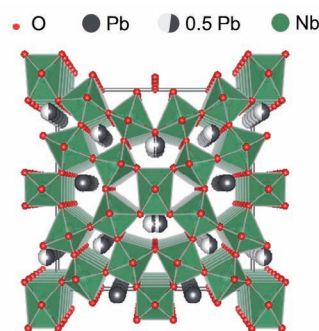


图 7 PbNb₂O₆ 的晶体结构 (点群为 $Cm2m$)^[109]
Fig. 7. Crystal structure of PbNb₂O₆ (space group is $Cm2m$)^[109].

表 3 常见的压电陶瓷及其对应的材料性能

Table 3. Common piezoelectric ceramics and their material properties.

Piezoelectric ceramics	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	k_p	Q_m	$T_C/^\circ\text{C}$	ϵ_r (1 kHz)	$\tan \delta$ (1 kHz)
BaTiO ₃ ^[112,113]	190	0.36	300	115	1700	0.01
PZT-4 ^[112,113]	289	0.58	500	328	1300	0.004
PZT-5A ^[112,113]	374	0.6	75	365	1700	0.02
PZT-5 H ^[112,113]	593	0.65	65	193	3400	0.02
PZT-8 ^[112,113]	218	0.5	1000	300	1000	0.004
Pb ₂ Nb ₂ O ₆ ^[112,113]	85	0.36	11	570	225	—
PbTiO ₃ ^[112,113]	56	0.096	1050	460	190	—
0.36BS-0.64PT ^[37]	460	0.56	—	450	2000	—
(K _{0.44} Na _{0.52} Li _{0.04})(Nb _{0.84} Ta _{0.10} Sb _{0.06})O ₃ ^[19]	416	0.61	—	253	1570	—

4 高温压电单晶材料

压电晶体作为压电材料的重要组成部分, 在高温领域也有重要应用. 高温压电单晶材料早期主要是石英、电气石、GaPO₄ 和 AlN 等非铁电压电晶体以及 LiNbO₃ 铁电晶体, 近年来无相变非铁电单晶材料受到学者的广泛注意, 表 4 列举了常见的高温压电单晶材料. 硅酸镓镧晶体和硼酸氧钙稀土晶体在熔点前无相变, 且易于采用提拉法制备, 逐渐成为研究热点. 这些晶体作为高温驱动器、传感器、谐振器、声表面波 (surface acoustic wave, SAW) 器件

等, 在航空航天、地质勘探、核工业和汽车发动机等高温环境中具有重要的应用价值.

4.1 石英晶体

石英是最早得到应用的压电材料, 其化学成分为 SiO₂ (图 8 ^[123]), 熔点为 1750 °C, 密度为 2.65 g/cm³. 石英晶体在 573 °C 以下为 α -石英, 在 573—870 °C 为 β -石英, 都具有压电效应, 但 870 °C 以上变为鳞石英后则压电性消失, 但在 350 °C 时会有机械孪生发生, 使压电性能降低, 所以其使用温度范围被限制在 350 °C 以下.

表4 常见高温高压电单晶材料性能对比
Table 4. Performance comparison of common high temperature piezoelectric single crystal material.

材料	晶体结构	$d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$	Q_m	$T_C/^\circ\text{C}$	ϵ_r	$\tan \delta$	生长方法
α -石英 [114,115]	32	2	$\sim 10^6$	570	5	—	水热
电气石 [116]	3m	2	—	—	—	—	无
LiNbO_3 [117]	3m	21	—	1140	84	—	提拉
GaPO_4 [118]	32	5	—	950	6	—	水热
AlN [119,120]	6mm	5—6	—	> 2000	~ 9	—	物理气相传输; 助熔剂法
硅酸镓铟晶体 (LGS) [121]	32	6—7	—	~ 1470	—	—	提拉, 坩埚下降法
硼酸盐晶体 (ReCOB) [122]	m	6	—	~ 1500	11	—	提拉, 坩埚下降法

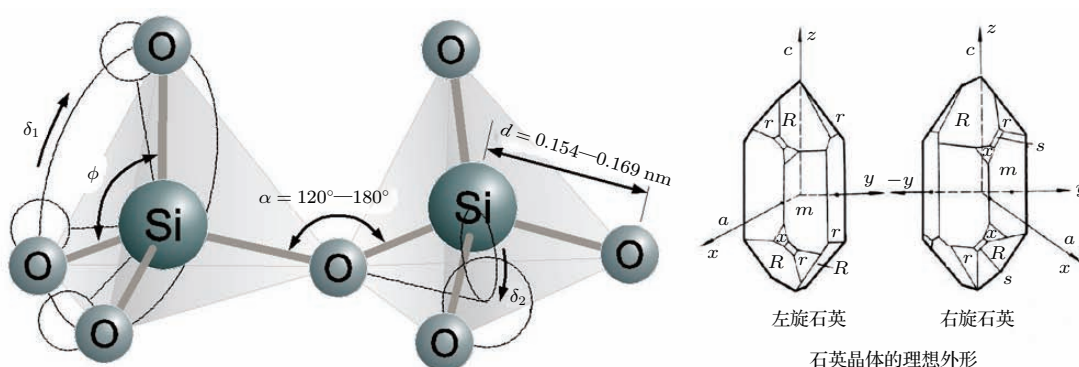


图8 石英晶体的晶胞结构及理想外形 [123]

Fig. 8. Crystal cell structure and ideal shape of quartz crystal [123].

石英晶体的化学物理性能稳定, 弹性振动损耗极小, 具有机械品质因子高、机械损耗和介电损耗极低、带宽窄的特性 [124].

天然石英晶体由于数量限制, 远远不能满足人们对压电器件的需求, 水热法成为生产人造石英晶体的重要方法, 目前基于石英晶体机电耦合效应制备的晶振, 已经广泛应用于通信、导航、广播、电子手表、手机等电子设备中 [115].

4.2 电气石

电气石是一种天然晶体(图9 [125]), 化学式为 $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{B}_3\text{Al}_6\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{31}$, 有时还包括 Li, Mn, Ti, Fe, Cr 等元素. 在电气石的晶体结构中, 6个硅氧四面体的角顶指向同一个方向, 晶体结构属于 3m 对称, 所以结构不存在对称中心, 因而具有压电性. 其压电性能 d_{33} 和介电常数约分别为 2 pC/N 和 5. 电气石相比石英晶体在熔点前没有相变和孪生, 但受限于其强热电效应, 只能应用在

600 °C 以下的压力传感器中, 电气石的人工生长方法还在探索中 [126].

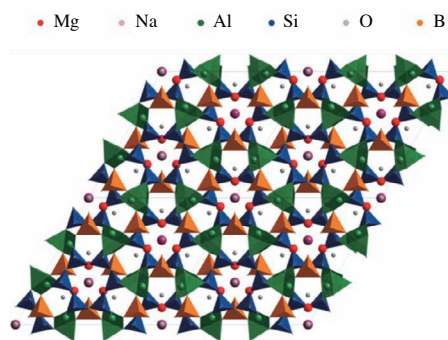


图9 电气石的晶体结构 [125]

Fig. 9. Crystal structure of tourmaline [125].

4.3 LiNbO_3 晶体

1949年, 美国研究者首次研制出了同时具有较高居里温度和较大压电性能的 LiNbO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 等铁电晶体材料 [127]. LiNbO_3 晶体室温下

铁电相为三方晶系, 如图 10 所示^[128], 为 ABO_3 型晶体结构的一种类型, 具有很高居里温度 $1150\text{ }^\circ\text{C}$, 机电耦合系数为 0.6, 压电常数 d_{15} 约 75 pC/N , 用提拉法容易生长出大尺寸单晶, 但其物理性能不够稳定, 高温电阻低、损耗大, 所以其使用温度不能超过 $600\text{ }^\circ\text{C}$. LiNbO_3 首次制备是采用提拉法^[129], 但样品组分不均匀, 之后陆续提出双坩埚连续加料法^[130]、助熔剂法^[131,132]、气相运输平衡技术^[133,134]等, 其中助熔剂法和气相运输平衡技术都无法做到大规模生产, 双坩埚连续加料法则由于清洗问题而导致生产成本很高.

LiNbO_3 晶体可用来制备压电滤波器和 SAW 器件、高温条件下的换能器和微声器件等. 因为 LiNbO_3 晶体对热敏感、热稳定性差, 所以在 SAW 领域石英和 LiTaO_3 占比更大. LiNbO_3 晶体通过掺杂 Fe, Cu, Mn 等元素改性后在光学领域也有巨大的应用.

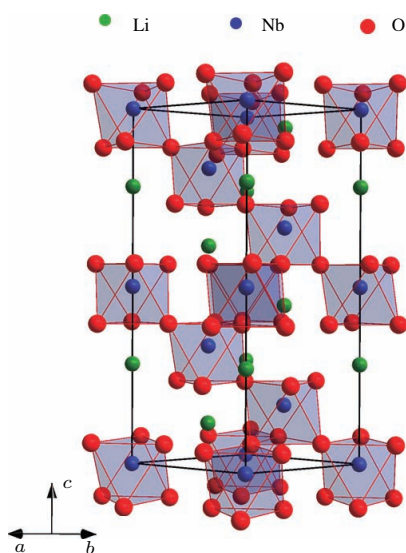


图 10 LiNbO_3 的晶胞结构^[128]
Fig. 10. LiNbO_3 crystal cell structure^[128].

4.4 GaPO_4 晶体

GaPO_4 (GPO) 晶体和石英晶体结构相同, 因而很多特性和石英相似, 具有高电阻率、高机械品质因数, 室温下 Q_m 可达 2000, 在 α - β 相转变点 $970\text{ }^\circ\text{C}$ 以下压电性能稳定^[135]. GPO 最先采用水热法制备晶体^[136], 但难以避免晶体内部 OH^- 集团的存在, 影响晶体内部有序/无序极化率, 限制了其在压电方面的应用, 之后 Li 等^[137] 提出高温助熔剂法生产 GPO 晶体, 有效抑制了内部 OH^- 的存在.

GPO 晶体被用于体声波 (bulk acoustic wave, BAW) 器件和 SAW 器件所需要的温度补偿切型, 其机电耦合系数明显优于石英晶体. 1994 年 AVL 公司把 GPO 应用于非冷却小型压力换能器^[138], Fachberger 等^[139] 将 GPO 晶体制备成高温 SAW 装置, 并在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下实现了高频滤波应用.

4.5 AlN 晶体

AlN 晶体为六方纤锌矿结构, 其晶体结构不存在对称中心, 如图 11 所示^[140], 所以具有压电性, 由于其高电阻率 (10^{11} — $10^{13}\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$) 和高介电击穿电压, 在微电子领域得到广泛应用. AlN 晶体具有较弱的压电效应: $d_{33} = 5.6\text{ pC/N}$, $d_{14} = 9.7\text{ pC/N}$, 但具有非常高的居里温度. AlN 晶体的熔点为 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 在熔点前没有相变, 因此在晶体熔点温度以下, 其压电效应理论上一直存在. AlN 晶体在 SAW 和 BAW 器件中具有重要应用^[141].

AlN 晶体制备方法有氢化物气相外延 (hydride vapor phase epitaxy, HVPE) 法、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 法、金属有机化合物气相沉积 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 法、物理气相传输 (physical vapor transport, PVT) 法等. 其中 PVT 法由于生长速率快、结晶完整性好、安全性好成为制备大尺寸 AlN 晶体的有效方案^[142].

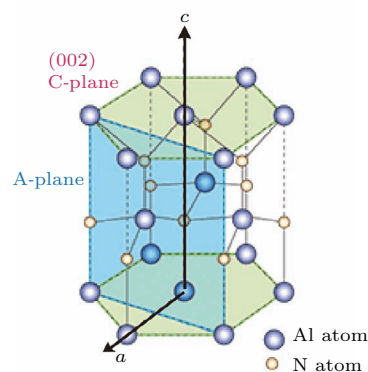


图 11 AlN 的晶胞结构^[140]
Fig. 11. Crystal cell structure of AlN^[140].

4.6 硅酸镓镧晶体

硅酸镓镧 ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS) 晶体属于三方晶系 (图 12^[143]), 其中十面体 A 和八面体 B 处于 $z = 0$ 的位置, 四面体 C 和 D 处在 $z = 1/2$ 的位置, 其晶体结构不存在对称中心, 所以具有

压电性, 有效压电常数为6—7 pC/N, 1470 °C 熔点以下没有相变. LGS 晶体容易采用提拉法制备大尺寸晶体^[121,144], 但由于晶体的无序结构, 导致在高温条件下电阻率较低, 高温下损耗较大, 使用温度小于600 °C. 目前, 很多研究者对LGS 晶体进行掺杂改性, 如稀土元素等大原子掺杂($\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ 和 $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) 可以提高其机电耦合系数^[145,146]; Kumatoriya 等^[147] 研究了Al元素掺杂($\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$), 发现 $d_{11} = -6.11$ pC/N 比LGS 晶体略有提高; Dou 等^[144] 研究了Fe元素掺杂制备的 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.85}\text{Fe}_{0.15}\text{SiO}_{14}$ 晶体, 有效隔离系数可达0.6, 同时由于用Fe元素取代了Ga元素使得成本降低. 但LGS 晶体内部无序化现象降低了其在高温下的电阻率(在700 °C时小于 $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)^[148].

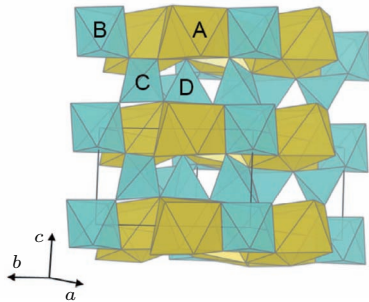


图12 LGS 的晶体结构图^[143]
Fig. 12. Crystal structure diagram of LGS^[143].

研究者在有序化LGS 晶体方面做了很多工作, 来提高LGS 晶体在高温环境下的机电耦合系数和电阻率. 例如Zhang 等^[149] 制备了有序化晶体 $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNGS) 和 $\text{Ca}_3\text{NbAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ (CNAS), CNGS 在30—900 °C 介电常数表现出接近零温度系数的特性, 而CNAS 和普通LGS 相比具有相当的机电耦合系数和压电常数, 但由于Al取代了Ga, 成本明显降低. Xiong 等^[150] 用Al取代Ga元素制备了有序化 $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Al}_{0.9}\text{Ga}_{0.1})\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 晶体, 发现其在室温到900 °C 温度范围内 d_{11} 和 ϵ_{11}/ϵ_0 分别从3.99 pC/N, 13.7 增加到5.67 pC/N, 15.4. Zhang 等^[151] 研究了 $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 和 $\text{Ca}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 有序化晶体从室温到900 °C 范围内的压电和介电性能, 发现在500 °C 以上这些晶体机械品质因子比无序型LGS 晶体提高1—2个数量级.

LGS 晶体在谐振器、滤波器、SAW 和 BAW 器件上的应用研究很多. Douchet 等^[152] 研究并比较了石英、GPO 和LGS 晶体的悬臂梁振动结构, 发现LGS 晶体超声衰减更慢, 声速低于其他SAW 材料. le Traon 等^[153] 对LGS 和GPO 晶体的 Q_m 和温度稳定性做了研究, 指出GPO 室温 Q_m 约为700000, 且温度延迟系数为 -12 ppm/K ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$), 都远优于LGS 晶体 (Q_m 约为10000). Tortissier 等^[154] 对LGS 晶体SAW 器件的高温传播性能进行了研究, 并制作了SAW 器件用于检测特殊环境下的化学成分.

4.7 硼酸氧钙稀土晶体

硼酸氧钙稀土 (ReCOB , 其中 Re 表示稀土元素) 晶体主要包括 GdCOB , YCOB 和 LaCOB , 属于单斜晶系, 其晶体结构如图13所示^[155], 不存在对称中心, 所以具有压电性, 熔点大约在1500 °C, 且在熔点以下没有相变发生, 压电常数 d_{11} 较大, 达4—7 pC/N, 具有较高 Q_m 值和较低损耗. ReCOB 通常采用提拉法生长晶体, 在熔点以上可以很容易制备出大尺寸晶体^[156,157]. ReCOB 晶体具有高阻抗特性, YCOB 晶体在800 °C 时电阻值可达 $10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ ^[158], 表明其在高温条件下使用的巨大潜力.

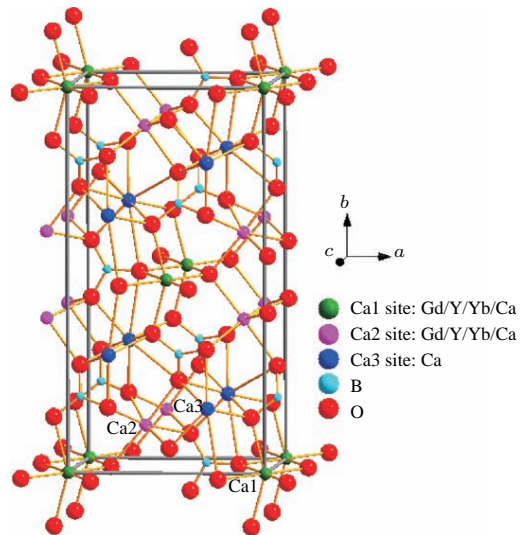


图13 Yb, Gd 共掺的 ReCOB 晶体的结构图^[155]
Fig. 13. Crystal structure diagram of ReCOB crystal co-doped by Yb, Gd^[155].

Zhang 等^[159]研究了GdCOB晶体的不同切型,发现机电耦合系数 k_{26} 可达0.25, $d_{26} = 11.7 \text{ pC/N}$,在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电阻率为 $5 \times 10^6 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$,机械品质因子 Q_m 为4000. Yu 等^[160,161]采用提拉法制备了YCOB晶体,并测试了不同切型的高温压电性能,之后又研究了PrCOB和NdCOB晶体,制作了厚度切变模式声波谐振器,在 $-140\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ 获得零温度频率切型,两者机电耦合系数 k_{26} 和压电常数 d_{26} 分别为0.30和 15.8 pC/N , 0.29和 15.1 pC/N .

4.8 其他高温压电晶体

除了以上介绍的晶体以外,还有一些比较重要的高温压电晶体,例如黄长石型晶体、硅钛钡石型晶体等. 黄长石型晶体(通式为 $(A_1A_2)_2\{(B_1B_2)(C_1C_2)\}_3O_7$)易于采用提拉法制备,引起很多研究者兴趣,在室温到 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内表现出优良温度稳定性,但不同晶体的 d_{14} 压电常数差别很大,为 $3.2\text{--}14.5 \text{ pC/N}$ 不等^[162-165]. 硅钛钡石型晶体 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 采用提拉法制备,其 d_{15} 和 d_{33}^* 在 $20\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ 热稳定性优秀,变化小于6%,在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时电阻率大于 $10^7 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$,这使得其在高温传感领域会有很大的应用前景^[166].

5 高温压电器件及应用

关于高温压电器件,目前应用最多的属于高温驱动器和高温传感器. 比如内燃机电喷中的高温多层压电致动器、航空航天和能源领域的高温压电传感器、高温振动环境下的压电能量采集和压电自传感自发射器件,以及其他一些科学仪器中需要在高

温环境下工作的无磁压电马达和纳米压电驱动器等,下面分别予以介绍.

5.1 高温压电驱动器

5.1.1 多层压电驱动器

多层压电驱动器由于其负载大、精度高、效率高、响应快、无电磁干扰等优势,引起了广泛关注. 对于高温驱动应用,比较典型的是燃油电喷中的高温压电阀. 为了提高柴油发动机燃烧效率,多层压电驱动器已广泛用来取代电磁阀,这可以有效提高燃油燃烧效率,减少 CO_2 和 NO_x 排放,并降低发动机运行噪音. 然而,由于喷油腔环境温度在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上,传统PZT压电陶瓷材料在这个温度长期服役会产生严重退极化和老化问题. 在国防领域,为提高拦截导弹的机动能力,改善导弹响应特性,敏捷导弹引入姿控式直接侧向力产生附加转动力矩,辅助空气舵快速改变导弹姿态. 采用高温多层压电驱动器直接控制阀门对尾喷管侧向旁路进行脉宽式调节是实现导弹直接侧向力控制的重要手段. 最近国际上发展的BS-PT高温压电陶瓷,因其更高的居里温度和较高的压电系数 d_{33} ,有望取代PZT压电陶瓷并克服目前存在的高温老化问题.

图14(a)给出了BS-PT陶瓷制作的多层压电驱动器实物照片. 在 7.5 kV/cm 电场下,多层BS-PT压电驱动器在温度点 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的应变和位移分别高达 0.115% 和 $11.5 \text{ } \mu\text{m}$,在 $25\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$,BS-PT陶瓷应变值大约是单层陶瓷的80%. 在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下位移损失只有大约18%,这一结果与低温共烧PZN-PZT/Ag多层驱动器接近,但具有更好的温度稳定性^[167]. 图14(b)显示了高温压电多层驱动器在柴油内燃机喷油阀中的应用示意图.

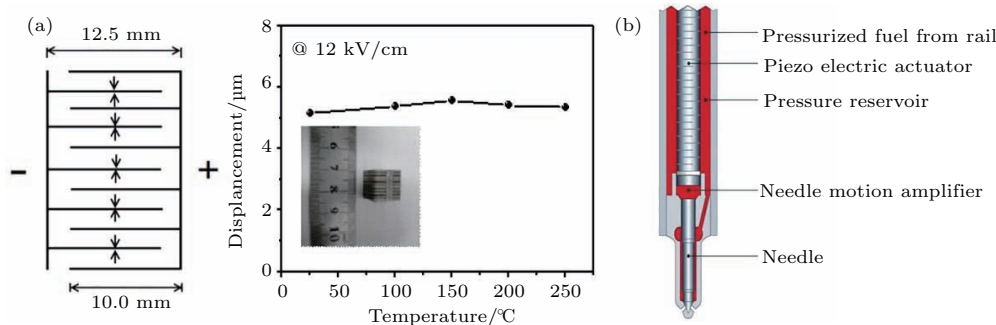


图14 (a) 高温多层驱动器,安全使用温度在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 以内; (b) 压电喷油阀

Fig. 14. (a) High temperature multilayer actuator, with safety-use temperature within $250 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) piezo-electric injection valve.

5.1.2 赝压电双晶片致动器

传统的压电双晶片由2片极化方向相反的压电陶瓷片构成, 在外加电压作用下因一片伸长、一片缩短可协同产生弯致动. 压电双晶片通常利用环氧树脂将两个压电陶瓷片粘接构成, 但在高温环境下环氧树脂因挥发会造成压电致动器永久失效. 有人采用银钯电极和陶瓷多层共烧的方法获得压电双晶片, 但制备工艺复杂、成本高. 2013年, Shi等^[168]设计了一种仅仅由一片压电陶瓷构成、也可以产生弯致动的悬臂梁式赝压电双晶片致动器. 如图15所示, 压电陶瓷片的上下表面制备有对称的叉指电极, 同时在上下面执行面内极化. 图15还给出了极化后的极化强度分布. 施加电场后, 陶瓷片的上下表面分别膨胀和收缩, 迫使压电片像压电双晶片那样产生弯致动. 悬臂梁式赝压电双晶片在自由端产生的位移可以通过如下的公式计算:

$$\delta_D = 3d_{33,\text{eff}}VL^2/(2t_1l_p), \quad (2)$$

式中 δ_D 为自由端的位移; $d_{33,\text{eff}}$ 为有效压电系数; V 为施加在赝压电双晶片上的电压; L 为赝压电双晶片的长度; t_1 赝压电双晶片的厚度; l_p 为叉指电极的电极间距.

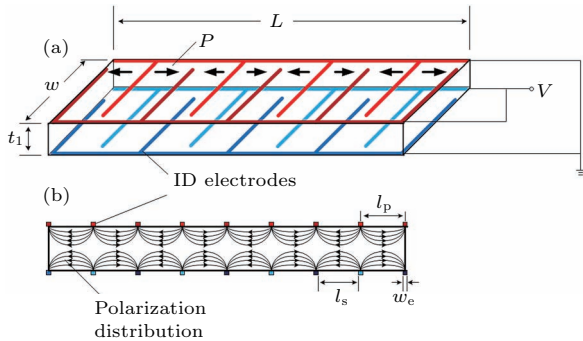


图15 (a) 赝压电双晶驱动器上下表面的电极分布示意图; (b) 横截面处的极化强度分布^[168]

Fig. 15. (a) Schematic of a pseudo-bimorph with electrodes on both sides of the element; (b) polarization distribution in the plate from a cross section view^[168].

实验对比了PZT压电陶瓷赝压电双晶片致动器和传统的PZT压电双晶片致动器的位移-温度稳定特性. 在100 V/mm电场驱动下, 赝压电双晶片驱动器由于其单片结构特征, 明显表现出了比传统的压电双晶片更好的位移-温度稳定性. 需要指出的是, 实验因为采用软性PZT压电陶瓷, 它的使用温度仅为150 °C. 但如果换成高居里点的压电陶瓷材料, 使用温度可以进一步提升. 此外, 这种悬

臂梁式单片压电致动器一般仅适合于小驱动力的场合.

5.1.3 剪切弯应变压电致动器

图16所示的是一个工作在剪切-弯应变模式的单圆环片结构压电致动器, 它也属于赝压电双晶片致动器的一种. 如前文所述, 传统压电双晶片致动器是由压电陶瓷、弹性金属板通过环氧树脂黏合构成, 这种结构不适合高温驱动. 前面介绍的悬臂梁式赝压电双晶片致动器的驱动力一般比较小, 而圆环形轴对称结构的驱动方式可以改进压电致动器的驱动力. 图16显示了一个无需环氧树脂粘接、更适合高温下驱动的环形BS-PT陶瓷致动器的工作原理和仿真位移.

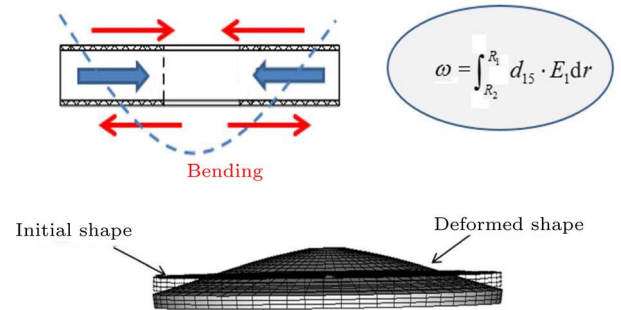


图16 剪切弯应变压电致动器有限元模拟的应变图

Fig. 16. Strain diagram by finite element simulation of shear-strain piezoelectric actuator.

压电圆环是轴对称的, 沿径向极化, 而电场是沿压电圆环的厚度方向施加. 这样可以通过压电圆环的轴对称剪应变产生弯应变. 在剪切弯应变变形下, 环形致动器中心沿轴方向(厚度方向)产生的位移 D , 可由以下公式估计:

$$D = (R_1 - R_2)d_{15}E_1, \quad (3)$$

式中 R_1 和 R_2 分别为外圈和内圈半径; d_{15} 为压电系数; E_1 为施加在样品上的电场. 在室温下, BS-PT环形驱动器产生的位移约为8 μm , 在200 °C时达到20 μm . 该驱动器在200 °C的温度下表现出了良好的温度稳定性^[169].

5.1.4 高温压电马达

压电致动器拥有纳米定位的功能, 但受限于压电材料本身的应变极限, 它可产生的位移范围非常有限(微米-毫米). 不同于压电致动器, 压电马达可以通过周期重复运动, 将压电材料产生的微小应变通过摩擦传递给一个滑块, 因此可产生连续运动.

压电马达虽然保留了压电致动器的亚微米、纳米定位功能,但由于摩擦损失,其驱动力也降低了.用于精密定位的压电马达多设计为直线马达,下面介绍两个典型的高温直线压电马达.

1) L_1 - B_2 模式直线马达

这种压电马达驱动定子为一个电极被划分成四部分的矩形压电陶瓷片,工作模式为复合驱动双模式 L_1 和 B_2 ,其中第一纵振动模式 (L_1) 和第二弯曲振动模式 (B_2) 被同步激发,两种振动模式耦合形成一个理想的、方向可控的椭圆运动模式,然后通过摩擦力将压电驱动定子的椭圆运动模式转换为一个滑块的直线运动 [170]. 图 17 (a) 显示了压电马达结构示意图,图 17 (b) 显示了压电马达照片.压电马达中采用 Mn 掺杂 BS-PT 陶瓷,尺寸为 16.35 mm(长) × 4.7 mm(宽) × 2.0 mm(厚),陶瓷片沿厚度方向极化,其顶部电极分为四部分,作为驱动电路两相输入端,底部电极是整个区域作为接地电极.

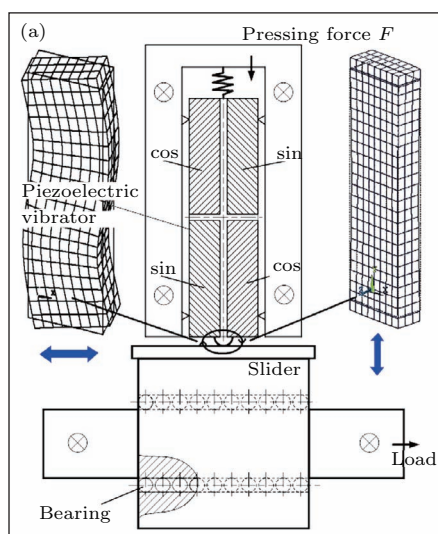


图 17 (a) L_1 - B_2 压电马达结构示意图; (b) L_1 - B_2 压电马达照片 [170]

Fig. 17. (a) Schematic diagram of L_1 - B_2 piezoelectric motor; (b) photo of L_1 - B_2 piezoelectric motor [170].

在 90 °C 时,直线马达显示的最大驱动力为 1.18 N; 在 200 °C 时,虽然马达最大驱动力和运动速度分别减小到 0.35 N 和 41.7 mm/s,但仍能稳定工作.驱动力或速度的降低主要归因于 Mn 掺杂 BS-PT 陶瓷在 200 °C 时振型分裂,以及辅助支撑材料在高温下的机械振动能量损耗.

2) B_1 - B_1 模式直线马达

如上所述的 L_1 - B_2 压电驱动器负载和速度性能在 150 °C 以上温度显著下降,随着温度升高,压电驱动器 L_1 和 B_2 模态谐振频率差增大.因此,Chen 等 [171] 提出了一种新型 B_1 - B_1 模式的直线马达.马达的驱动定子为一个简单的压电方块,它的电极沿对角线被划分成四个部分.分别在电极对 a 和 b,以及 c 和 d 上施加相位差为 $\pi/2$ 的一对高频交流电压信号,可以激发两个正交的 B_1 ($B_{1,x}$, $B_{1,y}$) 弯曲模态.两个模态的合成,也可以在压电定子的驱动头部产生一个方向可控的椭圆运动,从而通过摩擦驱动滑块产生直线运动.图 18 (a) 显示压电马达示意图,图 18 (b) 是压电定子实物图,它由一个 Mn 掺杂 BS-PT 方形压电陶瓷片组成,尺寸为 10 mm(长) × 10 mm(宽) × 1 mm(厚).

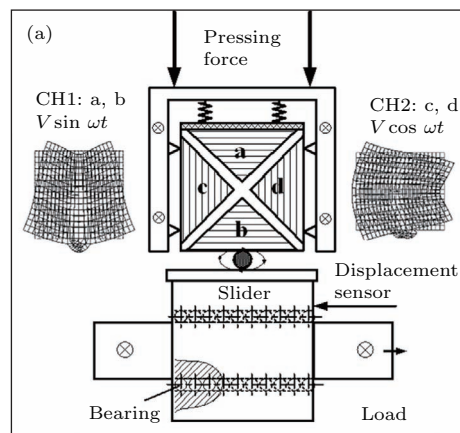


图 18 (a) B_1 - B_1 压电马达示意图; (b) B_1 - B_1 压电马达实物图 [171]

Fig. 18. (a) Schematic diagram of B_1 - B_1 piezoelectric motor; (b) photo of B_1 - B_1 piezoelectric motor [171].

由于结构的对称性更好, 高温下两个 B_1 模式的耦合不会因为谐振频率的漂移而劈裂. 实验结果表明在 B_1 - B_1 模式下, Mn 掺杂 BS-PT 压电马达比在 L_1 - B_2 模式下运行的马达具有更好的温度稳定性.

5.1.5 高温压电钻探机

在地质开采、空间探索等领域的岩石或者地表的钻探中, 往往会面临高温挑战. 比如, 在对较深的油气田、地热井进行钻探以及空间探索中对地表温度较高的金星、水星表面进行钻探采样时, 环境温度往往高于 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 对钻探设备构成了挑战. 针对这种情况下的应用, 美国 JPL 的 Bar-Cohen 等设计了由压电驱动器驱动的岩石打孔钻探机, 该钻探机基于 ultrasonic/sonic driller/corer (USDC) 原理, 图 19 给出了该压电钻探机的结构原理图 [172].

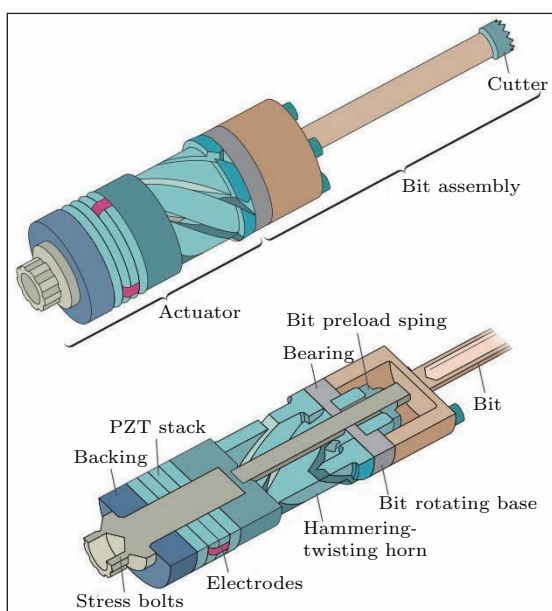


图 19 基于 USDC 原理的压电钻探机结构示意图 [172]

Fig. 19. Schematic diagram of piezoelectric drill based on USDC principle [172].

该压电钻探机由 3 个核心部件构成: 压电驱动器 (ultrasonic actuator)、钻探组件 (bit assembly) 以及钻探刀头 (cutter), 压电驱动器由电信号驱动产生高频 (通常为超声频段) 机械振动, 并将机械能传递给自由质量块, 自由质量块继而冲击钻探刀头使得刀头上产生机械脉冲, 利用刀头的机械脉冲对岩石进行破碎. 其中压电驱动器的材料主要为 LiNbO_3 晶体. Bar-Cohen 等 [173] 的实验发现该高温压电钻探机可以在高达 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中有效工作. 当该压电钻探机用于钻探浮石岩时, 室温下的

钻探速度可以达到 50 mm/min , 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时的钻探速度可以达到 1.3 mm/min [174].

5.2 高温压电换能器

5.2.1 高温能量回收器

压电驱动器是基于逆压电效应, 将电能转化为机械振动、位移, 而基于压电效应的器件也可以将机械能转化为电能, 继而用作能量回收器. 2016 年, Wu 等 [175] 利用 BS-PT 压电陶瓷材料制备了可以用在高温环境下的 d_{31} 模式悬臂梁结构压电振动能量回收器. 传统的悬臂梁式 PZT 压电振动能量回收器, 因相对较低的居里温度, 以及采用环氧树脂黏合的复合结构, 严重制约了其在高温环境中的应用. 图 20 给出了 d_{31} 模式的高温能量回收器的结构示意图及高温测试装置示意图, 该器件采用机械夹持结构代替环氧树脂黏合, 从而避免了高温下器件性能因环氧树脂失效而衰退.

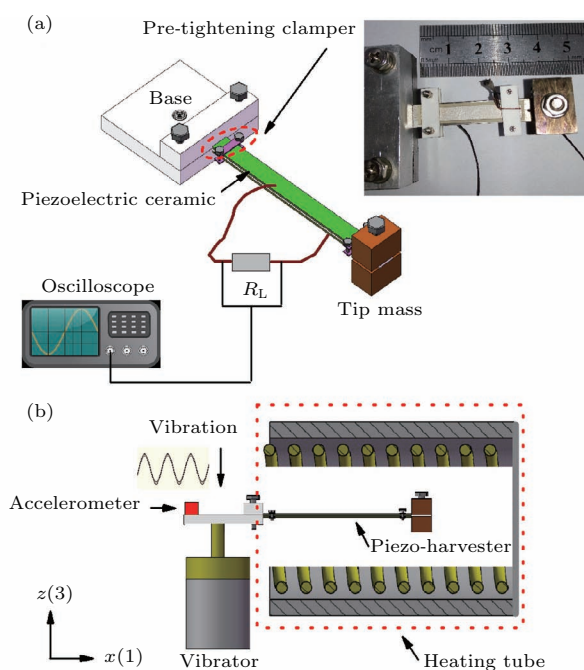


图 20 (a) d_{31} 模式的高温能量回收器结构示意图; (b) 高温测试装置示意图 [175]

Fig. 20. (a) Schematic diagram of d_{31} mode high-temperature energy harvester; (b) schematic diagram of high temperature test device [175].

图 21 给出了 d_{31} 模式的高温能量回收器在不同温度下的输出电压随频率变化关系, 在 1 个重力加速度的激励下, 室温时最大输出电压约为 8 V (峰峰值), 输出功率为 $13.5\text{ }\mu\text{W}$, 而在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 器件的最大输出电压可以高达 12 V (峰峰值), 最大

输出功率高达 $23.5 \mu\text{W}$. 这是第一次在实验中发现 BS-PT 压电陶瓷作为能量回收器件在高温下 ($150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$) 产生的功率输出竟然比在室温下高

出 1 倍. 研究进一步揭示, 这种压电陶瓷材料在高温下其电畴活性被强化, 因而增强了它的高温压电性能.

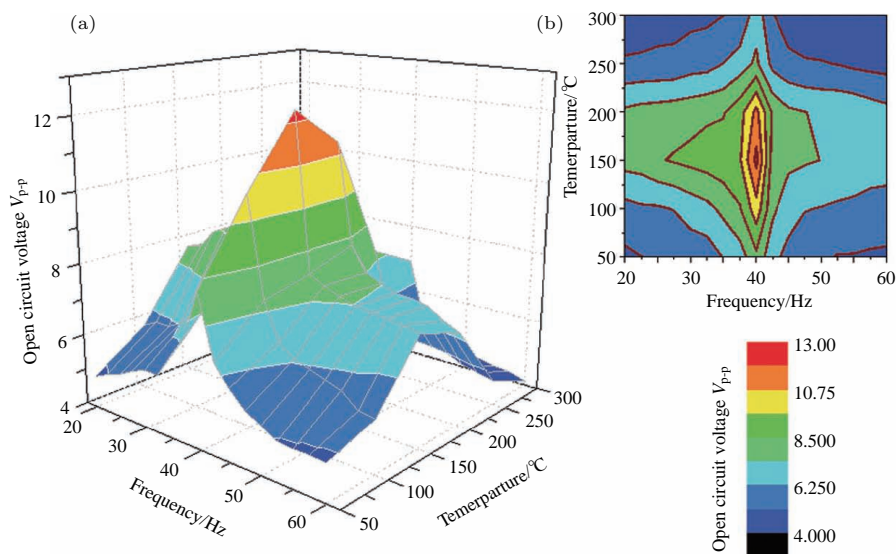


图 21 d_{31} 模式的高温能量回收器在不同温度下的输出电压随频率变化关系 (a) 三维视图; (b) 等高线视图 [175]
 Fig. 21. Relationship between output voltage and frequency of d_{31} mode high-temperature energy harvester at different temperatures: (a) Three dimensions view; (b) contour view [175].

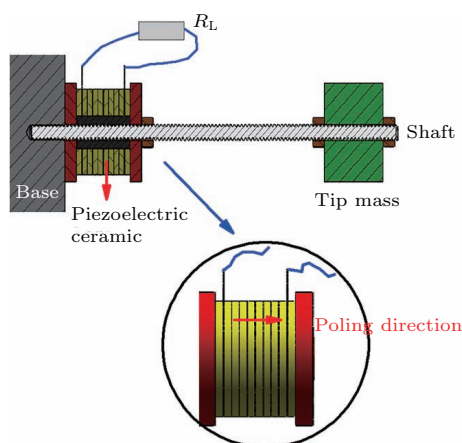


图 22 杠铃状 d_{33} 模式的高温压电振动能量回收器件结构示意图 [176]
 Fig. 22. Schematic diagram of barbell-shaped d_{33} mode high-temperature piezoelectric vibration energy harvester device [176].

悬臂梁结构的 d_{31} 模式压电振动能量回收器在强的振动幅度下, 压电元件很容易发生脆性断裂, 严重影响其使用寿命. 为此, 2016 年, Wu 等 [176] 提出了一种工作在 d_{33} 模式的杠铃状新型结构高温压电振动能量回收器件, 所用的材料为高居里点的铌酸铋-钛酸铅压电陶瓷. 该压电能量回收器件的结

构示意图如图 22 所示, d_{33} 型能量回收器中压电陶瓷处于压缩工作模式, 可以承受更大的冲击力, 因而可以长期工作在强的振动环境当中. 室温时该能量回收器的最大输出功率约为 $4.76 \mu\text{W}$, 实验结果再次显示 BS-PT 压电陶瓷在高温 ($175\text{ }^\circ\text{C}$) 时最大输出功率可以增加 1 倍. 随着温度的进一步升高, 由于 BS-PT 压电陶瓷材料的退极化, 最大输出功率在更高的温度下呈现下降的趋势.

5.2.2 高温超声换能器

高温压电晶体 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)$, LiNbO_3 , AlN 是三种常被用作高温超声换能器的材料, 可以在高温下激发出超声波, Parks 等 [177] 对比了这三种材料制备的高温超声换能器在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下连续工作 55 h 的情况, 器件组装结构如图 23 (a) 所示.

实验中的高温渐变测试是先把器件放置于高温环境下, 再对器件在室温和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下测试超声性能; 多次测试后, 结果显示热处理引起的变化量小于实验中的误差, 如图 23 (b) 所示. YCBO 样品在室温到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内做了脉冲-回声响原位测试, 图 23 (c) 结果显示器件在不同温度下仍然具备很好的温度稳定性.

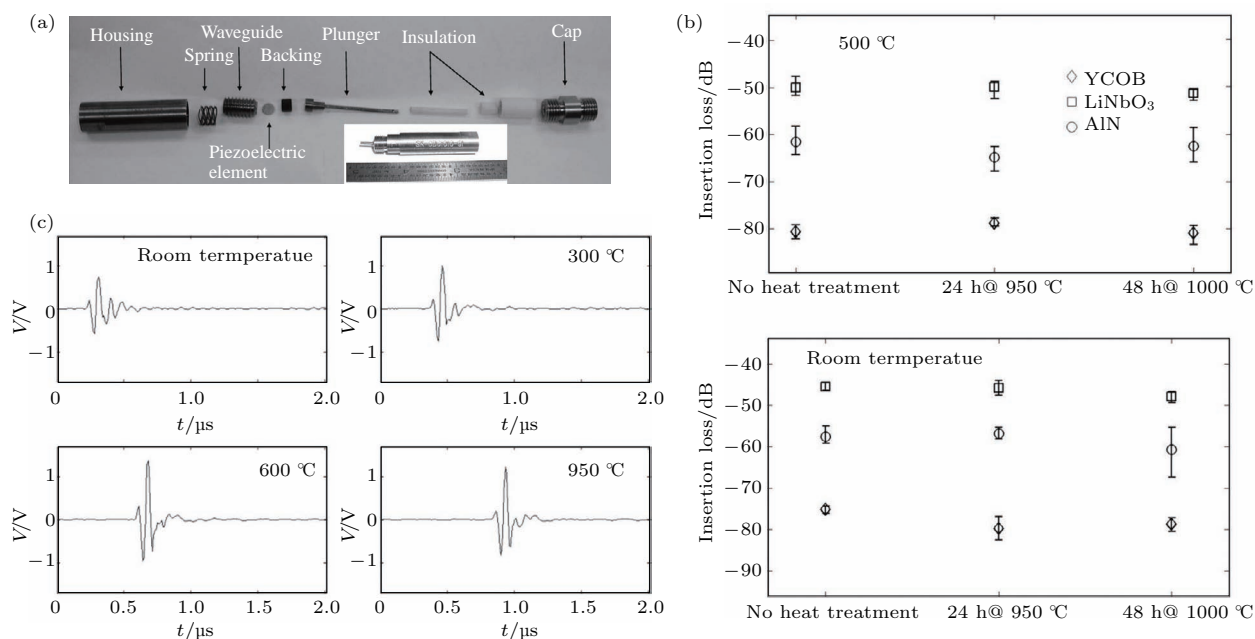


图 23 高温超声换能器^[177] (a) 完整组装图与配件; (b) 热渐变测试, 上图是 500 °C 结果, 下图是室温结果; (c) 原位测试时, YCOB 器件在室温, 300 °C, 600 °C, 950 °C 下的波形
 Fig. 23. High temperature ultrasonic transducer^[177]: (a) Complete assembly and accessories; (b) thermal gradient test, the upper figure is the results under 500 °C, nether figure is room temperature results; (c) *in-situ* test waveform of YCOB device under room temperature, 300 °C, 600 °C, 950 °C.

5.2.3 高温声发射传感器

与超声换能器不同的是, 声发射传感器要求工作在宽带响应频率范围内. 铁电材料在声发射传感器中应用广泛, 但是受到材料性能的影响, 在 500 °C 及以上应用很受限. Johnson 等用非铁电电压 YCOB 单晶材料设计和制备了压电声发射传感器, 结构如图 24 (b)^[178,179], 采用 Hsu-Nielsen 测试方法, 从室温测到 1000 °C 以上的温度范围, 测试搭建装置如图 24 (a) 所示.

测试结果如图 24 (d) 所示, YCOB 传感器灵敏度在室温和 1000 °C 下基本不衰减, 在 Hsu-Nielsen 测试中使用了一根铁棒, 传感器能够分别检测在 30 kHz 和 120 kHz 零阶对称和不对称模式, 此外还能检测到铁棒在 1000 °C 下一阶不对称模式, 如图 24 (c) 所示, 测试结果与有限元软件 Comsol 计算结果一致.

5.3 高温压电传感器

5.3.1 高温压电振动传感器

发动机是航空航天飞行器的核心, 而发动机内部运动状况的实时、动态监测又直接关系到飞行器的安全. 为了准确地测试发动机内部高温环境下

各种部件的运动状态, 通常传感器需要直接放置在发动机表面或叶片上, 承受的温度在 1000 °C 以上. YCOB 晶体因其在高温下稳定的压电和机电耦合性能, 受到广泛关注. Kim 等^[180] 设计、制备了一种切变式 YCOB 晶体高温加速度计, 用于 1000 °C 以上环境温度下的振动传感, 结构如图 25 (a) 所示.

高温环境测试装置如图 25 (b) 所示, 加速度计的测试温度从室温一直测到 1000 °C, 频率范围为 50—350 Hz, 图 25 (c) 测试结果显示在测试温度和频率范围内灵敏度基本稳定, 保持在 5.9 ± 0.06 pC/N. 同时对器件的可靠性进行测试, 图 25 (d) 显示样品在 1000 °C 保持 9 h 依然很稳定. Kim 等^[181] 之前还测了从 80 Hz—1 kHz、室温到 1000 °C 压电传感器温度稳定性, 它的灵敏度保持在 5.7 pC/g 左右, 保持了很好的温度和频率稳定性.

Zhang 等^[182] 用 YCOB 晶体设计制备了压缩型 (厚度振动模式) 压电加速度计, 晶体采用 XY1w-15°/45° 切型厚度模式, 尺寸 15 mm×7 mm×2 mm, 结构如图 26 (a) 所示, 其中 4 为压电单元, 2 为质量块. 加速度计在室温到 1000 °C, 100—600 Hz 测试, 灵敏度稳定保持在 (2.4 ± 0.4) pC/g, 如图 26 (b) 所示.

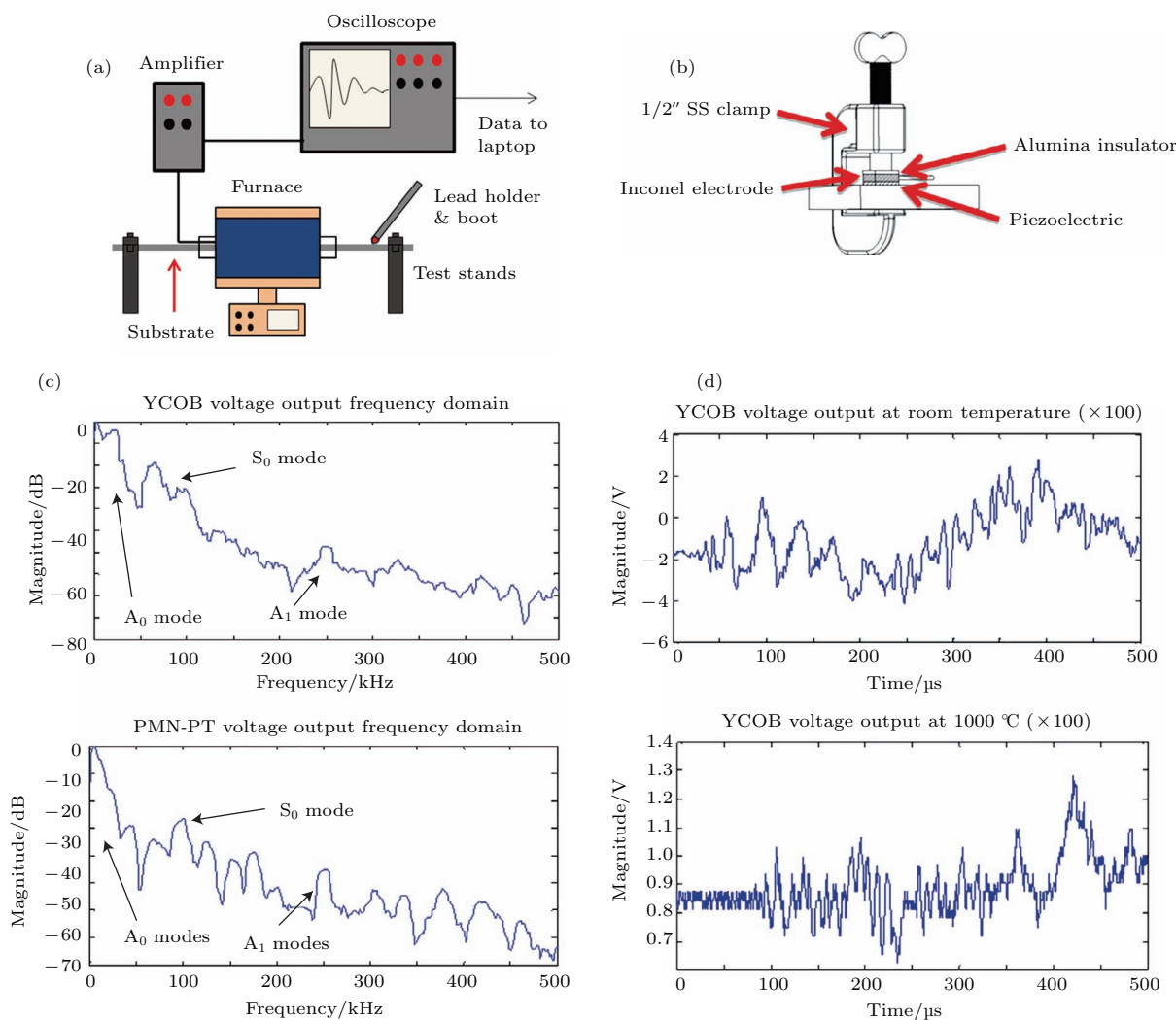


图 24 YCOB 高温声发射传感器样品和测试^[178,179]: (a) Hsu-Nielsen 声发射测试搭建; (b) 高温传感器设计图; (c) 传感器测试电压输出响应与温度关系; (d) 传感器室温和 1000 °C 下电压输出响应波形

Fig. 24. Test of YCOB high temperature acoustic emission sensor samples^[178,179]: (a) Setup of Hsu-Nielsen acoustic emission test; (b) design of high temperature sensor; (c) relationship between voltage output response and temperature of sensor; (d) waveform of the output voltage at room temperature and 1000 °C.

5.3.2 高温声表面波传感器

SAW 器件包括 SAW 滤波器、谐振器、延迟器等, 是最常见的压电元件, 广泛应用于移动通信等消费电子领域. 常规的炉子或腔体中温度监控常用热电偶或温度计, 但都需要电源连接, 而 SAW 传感器可以通过无线传输方式测试温度, 这在发动机内部局部零部件, 如叶片的温度检测有特别重要的意义. 图 27 (a) 展示了 SAW 传感器在无线传输领域应用时的工作原理.

Hamidon 等^[183]用 GPO 压电晶体制备了一款高温 SAW 传感器, 测试频率为 434 MHz、温度达到 600 °C, 其 S_{11} 参数在 600 °C 测试了 301 h, S_{11} 测试曲线如图 27 (b) 所示, 并未观测到 GPO 晶体氧

化现象, 所以其高温稳定性是可靠的. Pereira da Cunha 等^[184]用 LGS 晶体开发了一款在高温下使用的 SAW 器件, 采用光刻方式在 Pt/Rh/ZrO₂ 表面镀 LGS 薄膜, 把多个器件在高温下无线连接在一起, 室温到 925 °C 下频率-温度响应测试结果如图 27 (c) 所示.

Aubert 等^[186]研究了 AlN/蓝宝石和钨叉指电极的结构在高温 (1050 °C) 下使用情况, 实物如图 28 (a) 所示, 测试了器件的长时间工作稳定性, 结果如图 28 (b) 所示, 在 1050 °C 时 AlN 层发生了严重的氧化情况, 但在 1000 °C 以下表现出很好的稳定性.

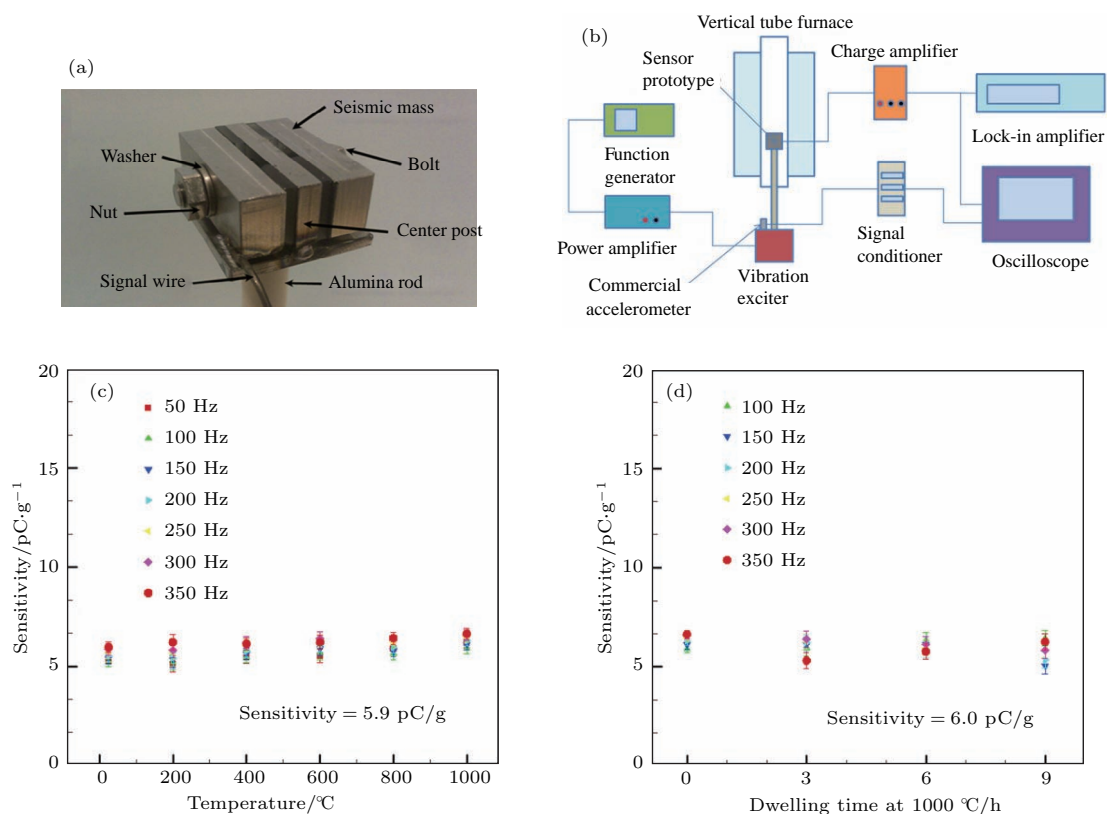


图 25 YCOB 晶体高温压电振动传感器实物与测试 (a) 样品实物图; (b) 高温传感器实验测试装置; (c) 从室温到 1000 °C, 50—350 Hz 的振动灵敏度测试; (d) 1000 °C 下可靠性测试 [180]

Fig. 25. Photo and test setup of YCOB high temperature piezoelectric vibration sensor: (a) Sample photo; (b) experimental test setup of high temperature sensor; (c) vibration sensitivity test from room temperature to 1000 °C in the range of 50–350 Hz; (d) reliability test under 1000 °C [180].

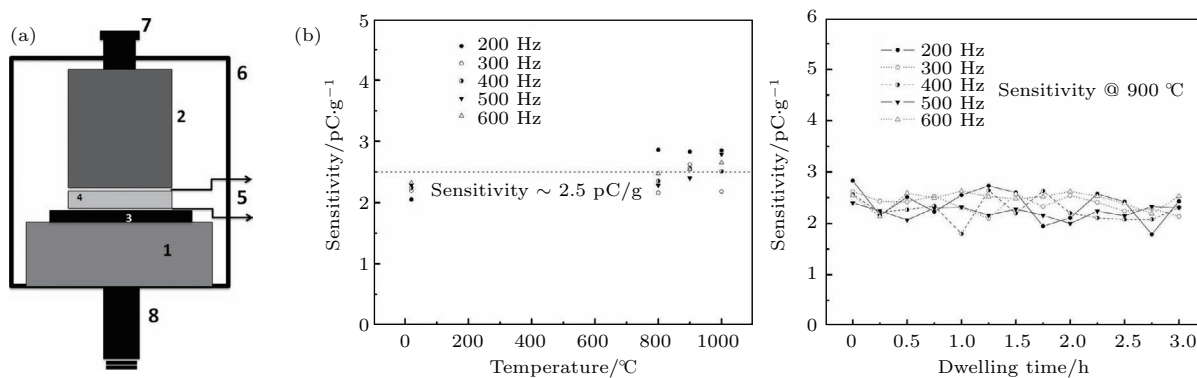


图 26 YCOB 压电加速度计测试 (a) 加速度计结构; (b) 高温应用测试结果 [182] (100—600 Hz、室温到 1000 °C)

Fig. 26. YCOB piezoelectric accelerometer test: (a) Structure of the accelerometer; (b) high temperature test results [182] (100–600 Hz, room temperature to 1000 °C).

5.3.3 高温气体、压力传感器

在高温燃烧过程中, 环境气体和压力是需要严密监控的对象, 压电气体传感器的工作原理是采用微天平工作模式通过薄膜对气体分子进行吸附, 压电元件谐振频率会随质量发生变化. 图 29 (a) 给出了传感器的工作原理示意图, 图 29 (b) 是 LGS 气体

传感器对氢气/氩气环境中氧气含量的监控结果图, 可以看出器件能实现在室温到 600 °C 范围内气体监控 [187,188]. Takeda 等 [189] 用硅酸铝酸钙 (CAS) 晶体制备了压力传感器, 动态应力加载下测试结果如图 29 (c) 所示, 尽管没有定量结果, 但给出了在 700 °C 下应力响应输出波形.

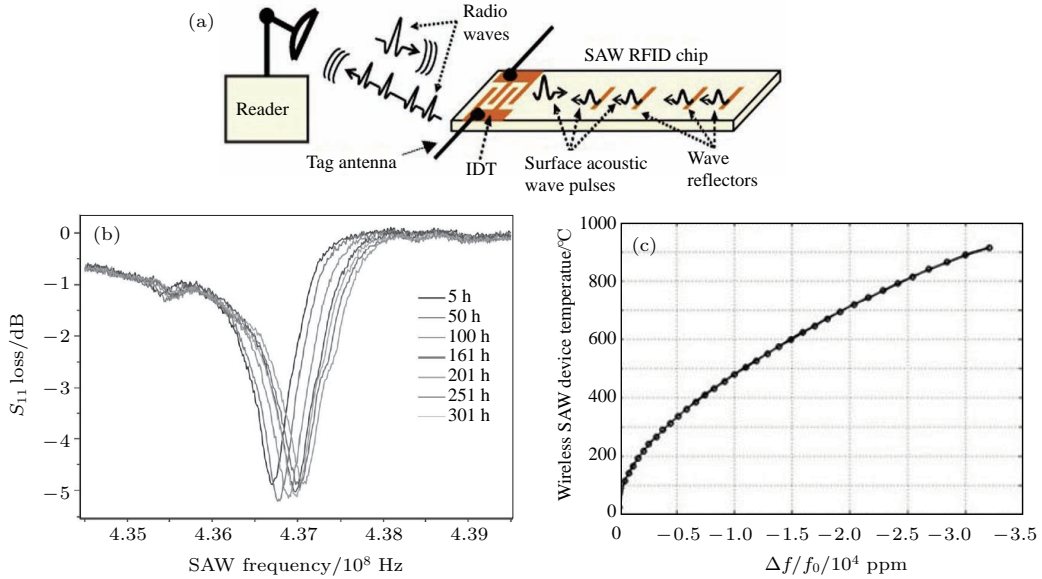


图 27 高温 SAW 器件 (a) SAW 器件在无线传输中的工作原理 [185]; (b) S_{11} 参数在不同频率、600 °C 下测试 301 h; (c) 室温到 925 °C 测试频率随温度变化曲线
 Fig. 27. High temperature SAW device: (a) Working principle of SAW devices in wireless transmission [185]; (b) S_{11} parameters are tested for 301 h at different frequencies under 600 °C; (c) frequency curve vs temperature under room temperature to 925 °C.

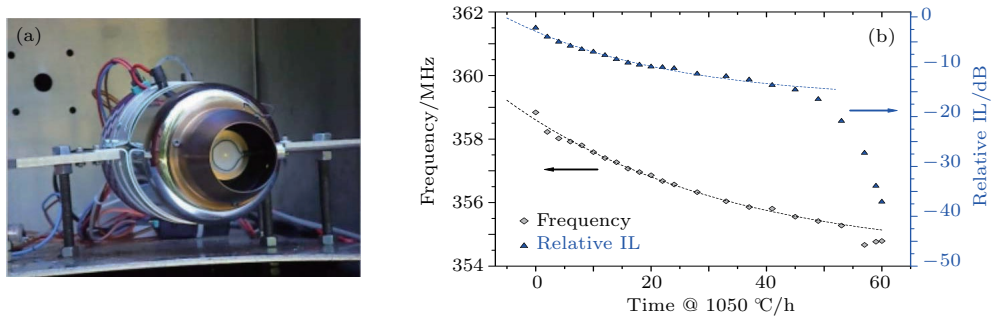


图 28 (a) Al/蓝宝石 SAW 器件在高温下应用的实物图 [184]; (b) 在 1050 °C、不同频率下测试结果 [186]
 Fig. 28. (a) picture of Al/Sapphire SAW devices that applied in high temperature environment [184]; (b) test results under 1050 °C at different frequencies [186].

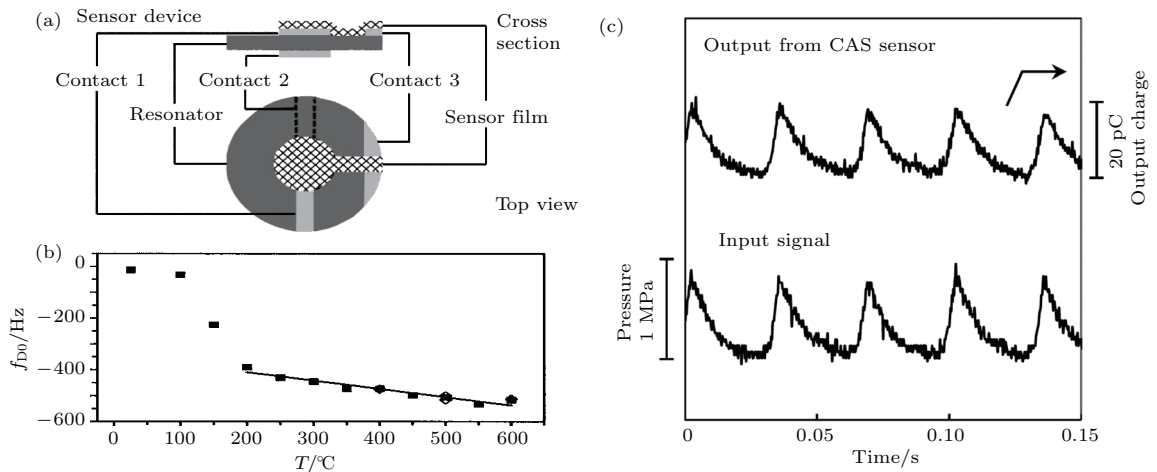


图 29 高温气体、压力传感器 (a) 气体传感器工作原理 [187]; (b) LGS 气体传感器对氢气/氩气环境中氧气含量的监控结果图 [188]; (c) CAS 晶体制备了压力传感器, 动态应力加载下测试结果 [189]
 Fig. 29. High temperature gas and pressure transducer: (a) Working principle of gas sensor [187]; (b) monitoring of oxygen content in hydrogen/argon by LGS gas sensor [188]; (c) pressure sensors made by calcium silicate aluminate (CAS) crystals, and its test results under dynamic stress loading [189].

6 关于高温压电材料性能的讨论

在高温压电材料中, 非铁电性压电晶体(如前面提到的石英晶体、AlN 晶体等), 通常表现出很高的居里温度, 但它们的压电性能十分有限. 主要原因是这些高温晶体的压电性源自晶体结构的不对称性, 而不是铁电性. 这些晶体不存在自发极化和铁电相关的电畴. 而铁电陶瓷因拥有电畴, 可以依靠电畴在电场下的取向或翻转产生大的压电响应. 目前也有许多学者尝试将一些具有高居里温度的铁电材料生长成单晶^[39], 这样不仅可以改善压电性能, 同时还具有相对高的居里温度 T_C , 这是今后努力的重要方向之一.

下面主要讨论高温压电陶瓷材料的压电性能和居里温度的关系, 以及存在和需要解决的问题. 压电陶瓷已经发展出非常丰富的材料种类, 同时压电陶瓷的组分也具有非常灵活的可设计性, 以 $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$ 固溶体为例, 人们设计出了一系列不同容忍因子的组分, 同时也发现材料的居里温度与容忍因子之间几乎存在线性关系, 如图 30 所示^[35], 容忍因子越小, 材料的居里温度越高, 容忍因子越接近于 1, 材料的居里温度越小. 关于材料的容忍因子与居里温度之间的关系, 至今仍缺少对应的机理解释. 但从晶体结构的容忍因子定义来看, 当材料为立方相(顺电相)时, 材料的容忍因子为 1. 容忍因子越小, 说明材料的结构畸变越大, 晶体结构上越偏离立方相, 而材料的居里温度(铁电相-顺电相转变温度点)则因为结构畸变的变大而提高.

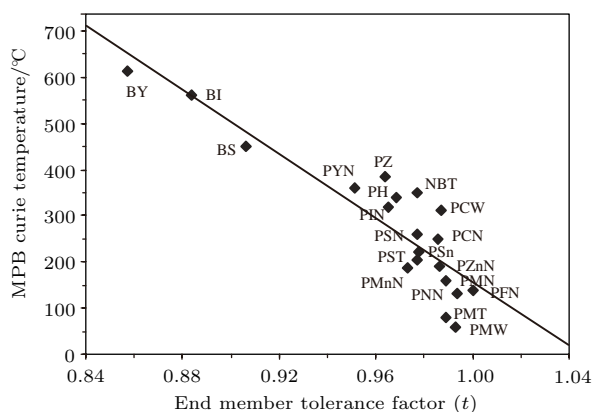


图 30 ABO_3 组分的容差因子 t 与 $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$ 固溶体的 MPB 组分居里温度的关系^[35]

Fig. 30. ABO_3 components tolerance factor t and its relationship with the Curie temperature of MPB components in $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$ solid solution^[35].

表 5 详细列出了 $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$ 固溶体 MPB 组分的容忍因子与其居里温度之间的关系, 当 ABO_3 为 $Pb(Mg, W)O_3$ 组分时, 该组元的容忍因子为 0.993, 居里温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$; 而当 ABO_3 为 $BiYbO_3$ 组分时, 容忍因子降低到 0.857, 此时材料的居里温度增加到 $613\text{ }^\circ\text{C}$. 从表 5 的数据可以明显发现, 随着掺杂组元容忍因子的减小, 居里温度明显提高.

表 5 $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$ 固溶体 MPB 组分的居里温度与 ABO_3 组元的容忍因子之间的关系^[35]

Table 5. Curie temperature of MPB components in $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$ solid solution with respect to the tolerance factor of ABO_3 ^[35].

Abbreviation	S. S end member $(1-x)ABO_3-xPbTiO_3$	End member tolerance factor	MPB Curie temperature / $^\circ\text{C}$
PMW	$Pb(Mg, W)O_3$	0.993	60
PMT	$Pb(Mg, Ta)O_3$	0.989	80
PNN	$Pb(Ni, Nb)O_3$	0.994	130
PFN	$Pb(Fe, Nb)O_3$	1.001	140
PMN	$Pb(Mg, Nb)O_3$	0.989	160
PMnN	$Pb(Mn, Nb)O_3$	0.973	187
PZnN	$Pb(Zn, Nb)O_3$	0.986	190
PST	$Pb(Sc, Ta)O_3$	0.977	205
PSn	$PbSnO_3$	0.978	220
PCN	$Pb(Co, Nb)O_3$	0.985	250
PSN	$Pb(Sc, Nb)O_3$	0.977	260
PCW	$Pb(Co, W)O_3$	0.987	310
PIN	$Pb(In, Nb)O_3$	0.965	320
PH	$PbHfO_3$	0.969	340
NBT	$(Na, Bi) NbO_3$	0.977	350
PYN	$Pb(Yb, Nb)O_3$	0.951	360
PZ	$PbZrO_3$	0.964	385
BS	$BiScO_3$	0.907	450
BI	$BiInO_3$	0.884	560
BY	$BiYbO_3$	0.857	613

另外, 我们发现压电陶瓷的压电活性 d_{33} 与居里温度 T_C 之间存在一定的矛盾, 普遍来讲, 居里温度越高, 材料的压电活性越低. 图 31 给出了常见压电陶瓷的压电系数及居里温度随组分的变化关系, 常见的 PZT 压电陶瓷的压电系数普遍高于 300 pC/N , 但居里温度普遍不超过 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 而具

有高居里温度的铋层状结构氧化物压电陶瓷、类钙钛矿层状结构压电陶瓷的压电系数普遍低于 30 pC/N. 压电活性与居里温度之间的对立关系, 目前仍缺乏合理的机理解释. 直观上人们只能利用唯象理论来解释, 压电活性与材料内部的自发极化强度有关, 材料的自发极化强度越大, 材料的压电活性越大, 但同时材料的温度稳定性会降低, 居里温度随压电活性的增加而减小, 它们之间的量化关系还有待进一步研究. 深入理解影响材料压电活性和居里温度的内在机理, 将为同时提高压电材料的压电活性和居里温度提供有力理论指导. 退极化是压电材料高温失效的重要现象, 对于压电材料退极化的测量目前仍然没有有效准确的方法进行评判, 有研究者提出了一种高温原位的准静态压电常数 Berlincourt 测试方法, 可以观察压电材料的压电系数随温度的变化关系, 从而有效地研究材料的退极化现象 [191,192].

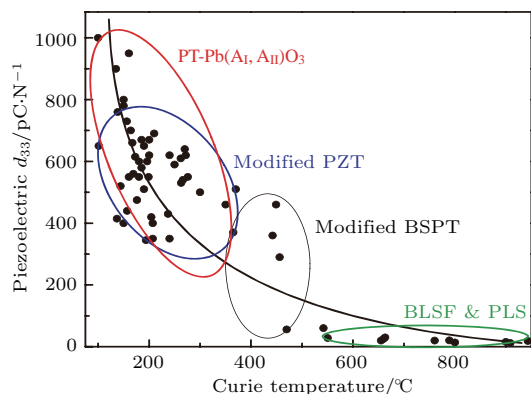


图 31 常见压电陶瓷的压电系数及居里温度随组分的变化关系 [190]

Fig. 31. Piezoelectric coefficients and Curie temperature of common piezoelectric ceramics with respect to components [190].

至于应用方面, 高温压电器件在新能源、核能、油井钻探、航空航天、内燃机(汽车工业)以及国防等领域具有十分迫切的应用需求. 比如核电站需要实时对高温下运行的核心部件进行早期健康预警, 核反应堆中也需要使用高温超声波定位探测器用于液位检测; 在航空航天领域, 需要采用高温压电传感器对飞行发动机、机翼等部件进行温度、振动加速度以及叶片疲劳等进行实时监测; 在汽车工业中, 内燃机使用的燃油电喷阀等, 必须选用具有高居里点的高温压电阀; 在石油钻探、地质勘探等领域, 也需要压电传感器对周围环境的温度、压力、密度、化学组成等数据进行采集及分析; 而在国防领域, 超高速飞行器也迫切需要具有耐高温、高压的

压电驱动器与传感器. 压电材料的高温特性直接决定了压电器件在高温环境下的使用效果和寿命. 目前, 由于高温压电材料发展缓慢, 已经严重制约了压电器件在极端环境中的服役.

器件在高温条件下应用不仅对其材料性能提出了很高要求, 例如半居里温度点应高于实际使用温度, 压电常数 d_{33} , d_{31} 等都要在室温到使用温度范围保持基本稳定, 同时作为驱动器对材料的有效压电常数 d_{33}^* 也要求在使用温度以下保持较高温度的稳定性 [167]. 其次, 在器件设计时尽量避免树脂等有机物做粘接剂, 采用新型结构设计或压力装配的方式实现多层结构的位移输出, 减小在高温环境粘接材料的失效 [168,169]. 此外, 作为压电驱动器不可避免的是整体结构的装配, 而其中的所有材料都要能够经受高温环境考验, 夹具、电线都需要考虑在工作温度的疲劳寿命等因素 [170,171].

作为换能器, 首要考虑的因素就是压电常数、介电常数和机电耦合系数随温度和振动的变化特性, 尤其是对 500 °C 以上超声换能器, 在高温探测环境中, 对材料的以上性能的稳定性的要求更高, 因此通常采用高居里点的材料如 YCOB, LN 晶体等 [177-179]. 其次, 在结构设计方面, 尤其要考量整个机械结构在高温环境下的热疲劳性能, 温度和振动同时作用时材料的退极化效应更明显, 尤其是 d_{31} 常数往往相比 d_{33} 更容易退极化, 因此在结构设计时要综合考虑材料性能与结构优化的关系 [175,176].

传感器在高温环境下应用广泛, 在汽车喷油阀、涡轮引擎、爆破点火系统监控等领域有不可替代的地位. 目前常用的传感器有压阻式和电容式两种, 但是在高温环境下都存在材料失效的问题, 得益于紧凑的结构、快速响应以及易集成的优势, 压电式高温传感器成为高温传感器主流 [182]. 材料的温度稳定性是高温传感器的首要考虑因素, 高温环境下高温加速度计材料需要保持高电阻率、低机械损耗、窄带宽、高温稳定性、高机电耦合系数 [181]. SAW 器件所用材料在高温下高电阻率、温度膨胀系数和柔顺系数、机械损耗都需要保持稳定 [186], 因而高温晶体 YCOB 等则成为这些高温传感器的首选材料 [157,193]. 表 6 给出了不同压电材料在传感器制备上的重要性能参数对比, 可以看出压电单晶材料由于其熔点约为 1500 °C, 相比多晶陶瓷单晶在约 1000 °C 的高温环境中更具有应用潜能.

表6 不同压电材料传感器相关性能参数^[190]Table 6. Related performance parameters of different piezoelectric materials that serve as sensor^[190].

材料类型	灵敏度	电阻率	Q_m	温度稳定性	最高使用温度/°C	时效
钙钛矿型	高	低-中	20—2000	低	$\ll T_c$	是
铋层状	中	中	500—8000	中	$\ll T_c$	低
LiNbO ₃	中	低	1000—3000	中	< 500	低
石英	低	高	高	高	~300	—
电气石	低	高	高	高	~900	—
Li ₂ B ₄ O ₇	低	低	—	中	~500	—
AlN/GaN	低	高	—	高	~700	—

7 总结与展望

本文总结了常见的高温压电陶瓷、压电单晶材料的发展及器件应用现状。尽管高温压电材料种类丰富、性能各异，并在驱动器、压电马达、能量回收器、传感器等应用领域取得了一系列的成果，但在实际应用中仍存在较多问题，包括：

1) 多数压电陶瓷不兼备高的压电系数和高的居里温度，以铋层状结构氧化物压电陶瓷为例，居里温度高于 500 °C 的铋层状压电陶瓷的压电系数一般小于 15 pC/N；而压电系数大于 20 pC/N 时，其居里温度往往低于 400 °C；

2) 压电单晶往往具有较高的居里温度，但其压电系数低、制备工艺复杂、成本高昂，众多因素限制了压电单晶在高温环境下的广泛使用，比如在高温环境下压电单晶的抗冲击、振动问题；

3) 多数压电陶瓷含有铅元素，随着人们对环境问题和可持续发展的日益关注，开发无铅高温压电陶瓷已经成为一个重要研究方向；目前铋酸盐体系的压电陶瓷有望代替传统含铅压电陶瓷，但其居里温度低，室温到其铁电相变之前的温度范围内，由于多晶相变的存在，材料的性能温度稳定性较差，大规模取代含铅的压电陶瓷仍然需要解决众多问题；

4) 在压电驱动器器件应用方面，由于受限于材料，目前多数的器件最高使用温度低于 500 °C，并不能满足更高温度下的使用需求；随着汽车、航空、能源等产业领域的快速发展，越来越迫切地要求压电材料可在高温、甚至高压极端环境下长期可靠的服役；

5) 一般情况下，高温环境也伴随着高压、高辐

射、高腐蚀、低氧等恶劣环境，这需要研究高温压电材料在这些苛刻极端环境下长期服役的性能变化。例如氧化物压电材料会在高温低氧条件下失氧，从而产生氧空位，氧空位的存在会使材料的电阻大为降低，从而造成压电传感器件高温性能恶化甚至失效。

以上几点将是今后高温压电材料发展中需要重点研究和克服的问题。

参考文献

- [1] Curie J, Curie P 1880 *Bull. Soc. Min. France* **3** 90
- [2] Yun C, Ishii T, Nakamura K, Ueha S, Akashi K 2001 *J. Appl. Phys.* **40** 3773
- [3] Cady W G 2018 *Piezoelectricity: Volume Two* (New York: Courier Dover Publications) pp667–731
- [4] Wang C L, Li J C, Zhao M L 2009 *Piezoelectric Ferroelectric Physics* (Beijing: Science Press) p73 (in Chinese) [王春雷, 李吉超, 赵明磊 2009 压电铁电物理(北京: 科学出版社) 第 73 页]
- [5] Zhang F X, Wang L K 2001 *Modern Piezoelectric Research* (Vol. 2) (Beijing: Science Press) p3 (in Chinese) [张福学, 王丽坤 2001 现代压电学(中册)(北京: 科学出版社) 第 3 页]
- [6] Zhang F X 1987 *Applications of Piezoelectrics and Ferroelectrics* (Beijing: National Defense Industry Press) p1 (in Chinese) [张福学 1987 压电铁电应用(北京: 国防工业出版社) 第 1 页]
- [7] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 31101
- [8] Uchino K 2010 *Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology* (Cambridge: Woodhead Publishing Ltd) p5
- [9] Jaffe B (translated by Lin S H) 1979 *Piezoelectric Ceramics (Version 1)* (Beijing: Science Press) p1 (in Chinese) [贾菲 B 著(林声和译) 1979 压电陶瓷(第一版)(北京: 科学出版社) 第 1 页]

- [10] Kumar A, Bhanu Prasad V, James Raju K C, James A R 2015 *J. Mater. Sci.: Mater. El.* **26** 3757
- [11] Ye Z G, Noheda B, Dong M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 184114
- [12] Noheda B, Cox D, Shirane G, Park S, Cross L, Zhong Z 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3891
- [13] Liu J K 2012 *Piezoelectric and Optics* **34** 1 (in Chinese) [刘军凯 2012 压电与声光 **34** 1]
- [14] Shi W, Ran Y Z, Zuo J H, Wang Q, Tao T, Ouyang K 2011 *Journal of Tongren University* **13** 5 (in Chinese) [石维, 冉耀宗, 左江红, 王强, 陶涛, 欧永康 2011 铜仁学院学报 **13** 5]
- [15] Ouyang Y, Li L C, Xu Y S, Gan J R 1999 *Automobile Electronics* **4** 5 (in Chinese) [欧阳烨, 李凌川, 徐元森, 甘俊仁 1999 汽车电器 **4** 5]
- [16] Luan G D, Zhang J D, Wang R Q 2005 *Piezoelectric Transducer and Transducer Array* (Beijing: Peking University Press) p80 (in Chinese) [栾桂冬, 张金铎, 王仁乾 2005 压电换能器和换能器阵 (北京: 北京大学出版社) 第 80 页]
- [17] Egerton L, Dillon D M 1959 *J. Am. Ceram. Soc.* **42** 438
- [18] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (New York: Academic Press) p247
- [19] Saito Y, Takao H, Tani T, Nonoyama T, Takatori K, Homma T, Nagaya T, Nakamura M 2004 *Nature* **432** 84
- [20] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4121
- [21] Guo Y, Kakimoto K, Ohsato H 2005 *Mater. Lett.* **59** 242
- [22] Zang G Z, Wang J F, Chen H C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 212908
- [23] Wu J, Wang Y, Xiao D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132914
- [24] Zhang S, Xia R, Hao H, Liu H, Shrout T R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 152904
- [25] Zuo R, Fu J 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1467
- [26] Zhang B, Wu J, Cheng X 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 7718
- [27] Cheng X, Wu J, Wang X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 52906
- [28] Wang X, Wu J, Xiao D 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **136** 2905
- [29] Wu J, Wang X, Cheng X 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 114104
- [30] Fernando R M, Rigoberto L J 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 23080
- [31] Wang K, Yao F Z, Jo W, Gobeljic D, Shvartsman V V, Lupascu D C, Li J F, Rödel J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 4079
- [32] Yao F Z, Wang K, Jo W, Webber K G, Comyn T P, Ding J X, Xu B, Cheng L Q, Zheng M P, Hou Y D, Li J F 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 1217
- [33] Zhang M H, Wang K, Du Y J, Dai G, Sun W, Li G, Hu D, Thong H C, Zhao C, Xi X Q, Yue Z X, Li J F 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 3889
- [34] Li P, Zhai J, Shen B 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705171
- [35] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, Rehrig P W, Hackenberger W, Park S E 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 5999
- [36] Goldschmidt V M, Krystallochemie D G D 1926 *Science of Nature* **14** 477
- [37] Eitel R E, Randall C A, Shrout T R, Park S E 2002 *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** 2099
- [38] Iniguez J, Vanderbilt D, Bellaniche L 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224107
- [39] Zhang S, Randall C A, Shrout T R 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3150
- [40] Zhang S, Eitel R E, Randall C A, Shrout T R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 262904
- [41] Chen S, Dong X, Mao C, Cao F 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 3270
- [42] Zou T T, Wang X H, Wang H, Zhong C F, Li L T, Chen I W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 192913
- [43] Wang Y, Cai K, Shao T, Zhao Q, Guo D 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 164102
- [44] Chen J, Hu Z, Shi H, Li M, Dong S 2012 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 465303
- [45] Zhang S, Yu Y, Wu J, Gao X, Huang C, Dong S 2018 *J. Alloy. Compd.* **731** 1140
- [46] Aurivillius B 1949 *Ark. Kemi* **1** 463
- [47] Subbarao E C 1962 *J. Phys. Chem. Solids* **23** 665
- [48] Subbarao E C 1962 *J. Am. Ceram. Soc.* **45** 166
- [49] Takenaka T, Sakata K 1980 *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** 31
- [50] Takenaka T, Sakata K 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 1092
- [51] Rae A D, Thompson J G, Withers R L 1991 *Acta Cryst. B* **47** 870
- [52] Rae A D, Thompson J G, Withers R L, Willis A C 1990 *Acta Cryst. B* **46** 474
- [53] Withers R L, Thompson J G, Rae A D 1991 *J. Solid State Chem.* **94** 404
- [54] Wang C M, Zhao L, Wang J F, Zhang S J, Shrout T R 2009 *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **3** 7
- [55] Ismunandar, Kennedy B J 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 541
- [56] Macquart R, Kennedy B J, Kubota Y, Nishibori E, Takata M 2000 *Ferroelectrics* **248** 27
- [57] Hervochoes C H, Snedden A, Riggs R, Kilcoyne S H, Manuel P, Lightfoot P 2002 *J. Solid State Chem.* **164** 280
- [58] Borg S, Svensson G 2001 *J. Solid State Chem.* **157** 160
- [59] Ismunandar, Kamiyama T, Hoshikawa A, Zhou Q, Kennedy B J, Kubota Y, Kato K 2004 *J. Solid State Chem.* **177** 4188
- [60] de Araujo C A P, Cuchiaro J D, McMillan L D, Scott M C, Scott J F 1995 *Nature* **374** 627
- [61] Auciello O, Foster C M, Ramesh R 1998 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** 501
- [62] Auciello O, Scott J F, Ramesh R 1998 *Phys. Today* **51** 22
- [63] Du X, Chen I W 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3253
- [64] Du X, Chen I W 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3260
- [65] Du X, Chen I W 1998 *J. Am. Ceram. Soc.* **81** 3265
- [66] Ganpule C S, Stanishevsky A, Aggarwal S, Melngailis J, Williams E, Ramesh R, Joshi V, de Araujo C P 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3874
- [67] Chon U, Kim K B, Jang H M, Yi G C 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3137
- [68] Ding Y, Liu J S, Qin H X, Zhu J S, Wang Y N 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 4175
- [69] Kimura M, Sawada T, Ando A, Sakabe Y 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5557

- [70] Takeuchi T, Tani T, Saito Y 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5553
- [71] Hong S H, Trolier McKinstry S, Messing G L 2000 *J. Am. Ceram. Soc.* **83** 113
- [72] Pardo L, Castro A, Millan P, Alemany C, Jimenez R, Jimenez B 2000 *Acta Mater.* **48** 2421
- [73] Yan H, Li C G, Zhou J G, Zhu W M, He L X, Song Y X 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6339
- [74] Mao X, Wang W, Chen X, Lu Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082901
- [75] Bai W, Gao Y Q, Zhu J Y, Meng X J, Lin T, Yang J, Zhu Z Q, Chu J H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 064901
- [76] Wu F, Chen Z, Chen Y B, Zhang S, Zhou J, Zhu Y, Chen Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 212501
- [77] Birenbaum A Y, Ederer C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214109
- [78] Zhao H, Kimura H, Cheng Z, Osada M, Wang J, Wang X, Dou S, Liu Y, Yu J, Matsumoto T, Tohei T, Shibata N, Ikuhara Y 2014 *Sci. Rep.* **4** 5255
- [79] Wang C M, Wang J F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 202905
- [80] Wang C M, Wang J F, Zhang S J, Shrout T R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 094110
- [81] Wang Q, Wang C M, Wang J F, Zhang S 2016 *Ceram. Int.* **42** 6993
- [82] Wang C M, Zhang S J, Wang J F, Zhao M L, Wang C L 2009 *Mater. Chem. Phys.* **118** 21
- [83] Sun L, Feng C, Chen L, Huang S 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3875
- [84] Zhang H, Yan H, Reece M J 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 014109
- [85] Jiang X P, Yang Q, Zhou S L, Chen C, Chen Y, Tu N, Yu Z D 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 1109
- [86] Chen Y, Liang D, Wang Q, Zhu J 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 074108
- [87] Wang Q, Liang Y, Wang C M, Wang C L, Zhao M L 2015 *Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications (SPAWDA)* Jinan, October 30–November 2, 2015 p70
- [88] Zhao T L, Wang C M, Wang C L, Wang Y M, Dong S 2015 *Mat. Sci. Eng. B* **201** 51
- [89] Cao Z P, Wang C M, Zhao T L, Yu S L, Wu H Z, Wang Y M, Wang Q, Liang Y, Wei Y N, Zhang Y, Liu Y, Tang X S 2015 *Ceram. Int.* **41** 13974
- [90] Fang P, Fan H, Xi Z, Chen W 2012 *Solid State Commun.* **152** 979
- [91] Wang C M, Zhao L, Liu Y, Withers R L, Zhang S, Wang Q 2016 *Ceram. Int.* **42** 4268
- [92] Wang C M, Wang J F 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 918
- [93] Wang C M, Wang J F, Zhang S J, Shrout T R 2009 *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **3** 49
- [94] Cai K, Huang C, Guo D 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 155302
- [95] Shen Z Y, Luo W Q, Tang Y, Zhang S, Li Y 2016 *Ceram. Int.* **42** 7868
- [96] Wang Q, Cao Z P, Wang C M, Fu Q W, Yin D F, Tian H H 2016 *J. Alloys Compd.* **674** 37
- [97] Cao Z P, Wang C M, Lau K, Wang Q, Fu Q W, Tian H H, Yin D F 2016 *Ceram. Int.* **42** 11619
- [98] Guo Z L, Wang C M, Zhao T L, Yu S L, Cao Z P 2013 *Mater. Chem. Phys.* **140** 260
- [99] Magneli A 1949 *Arkiv for Kemi* **1** 213
- [100] Jamieson P B, Abrahams S C, Bernstein J L 1969 *J. Chem. Phys.* **50** 4352
- [101] Hussain A, Gruehn R, Ruseher C H 1979 *J. Alloys Compd.* **246** 51
- [102] Skokan M R, Moulton W G, Morris R C 1978 *B. Am. Phys. Soc.* **23** 231
- [103] Franeombe M H 1960 *Acta Crystallogr.* **13** 131
- [104] Sleight A W 1966 *Acta Chem. Scand.* **20** 1102
- [105] Stennett M C, Reaney I M, Miles G C, Woodward D I, West A R, Kirk C A, Levin I 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 104114
- [106] Chen X M, Yuan Y, Sun Y H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 074108
- [107] Zhu X L, Wu S Y, Chen X M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 162906
- [108] Bai Y 2011 *M. S. Thesis* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [白阳 2011 硕士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [109] Tizeff. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a3/PbNb2O6.png/116px-PbNb2O6.png>[2018-09-16]
- [110] Li M Y, Cheng L, Gu X Y, Zhang Y P, Liao R H 2006 *Journal of Ceramics* **27** 3 (in Chinese) [李明月, 程亮, 顾幸勇, 张玉平, 廖润华 2006 陶瓷学报 **27** 3]
- [111] Cai K, Jiang F, Deng P, Ma J, Guo D 2015 *J. Am. Ceram. Soc.* **98** 3165
- [112] Luan G D, Zhang J D, Wang R Q 2005 *Piezoelectric Transducer and Transducer Array* (Beijing: Peking University Press) p93 (in Chinese) [栾桂冬, 张金铎, 王仁乾 2005 压电换能器和换能器阵 (北京: 北京大学出版社) 第 93 页]
- [113] Kenji U 2010 *Ferroelectric Devices* (New York: Taylor & Francis Group CRC Press) p171
- [114] Zhang P L, Zhong W L 1996 *Piezoelectric Materials and Device Physics* (Jinan: Shandong Science & Technology Press) p113 (in Chinese) [张沛霖, 钟维烈 1996 压电材料与器件物理 (济南: 山东科学技术出版社) 第 113 页]
- [115] Qin Z K 1980 *Piezoelectric Quartz Crystal* (Beijing: National Defense Industry Press) p100 (in Chinese) [秦自楷 1980 压电石英晶体 (北京: 国防工业出版社) 第 100 页]
- [116] Shekhar P C, Schreuer J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 13516
- [117] Smith R T 2003 *J. Appl. Phys.* **42** 2219
- [118] Krempl P, Schleinzer G, Wallno Fer W 1997 *Sensors & Actuators A: Physical* **61** 361
- [119] Sotnikov A V, Schmidt H, Weihnacht M, Smirnova E P, Chemekova T Y, Makarov Y N 2010 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **57** 808
- [120] Riekkinen T, Nurmela A, Molarius J 2009 *Thin Solid Films* **517** 6588
- [121] Bohm J, Chilla E, Flannery C, Frohlich H J, Hauke T, Heimann R B, Hengst M, Straube U 2000 *J. Cryst. Growth* **216** 293
- [122] Yu F P 2011 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong University) (in Chinese) [于法鹏 2011 博士学位论文 (济南: 山东大学)]

- [123] Kyawthetlatt (Nus). <https://cpb-us-w2.wpmucdn.com/blog.nus.edu.sg/dist/3/3243/files/2013/08/image2-1qaf3mb.png> [2013-08]
- [124] Gong M X 2001 *International Electronic Elements* **26** 9 (in Chinese) [龚美霞 2001 国外电子元器件 **26** 9]
- [125] Helen Brand. <https://www.iycr2014.org/learn/crystallography365/articles/20141209> [2014-02-09]
- [126] London D 2011 *Can. Mineral.* **49** 117
- [127] Somma C, Reimann K, Flytzanis C, Elsaesser T, Woerner M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 146602
- [128] Solid State. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:LiNbO3.png> [2008-04-15]
- [129] Carruthers J R, Peterson G E, Grasso M, Bridenbaugh P M 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 1846
- [130] Kitamura K 1999 *J. Cryst. Growth* **197** 889
- [131] Malovichko G I, Grachev V G, Yurchenko L P, Proshko V Y, Kokanyan E P, Gabrielyan V T 1992 *Physica Status Solidi* **133** K29
- [132] Malovichko G I, Grachev V G, Kokanyan E P, Schirmer O F, Betzler K, Gather B, Jermann F, Klauer S, Schlarb U, Wöhlecke M 1993 *Appl. Phys. A* **56** 103
- [133] Jundt D H, Fejer M M, Byer R L 1990 *IEEE J. Quantum Elect.* **26** 135
- [134] Bordui P F, Jundt D H, Standifer E M, Norwood R G, Sawin R L, Galipeau J D 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3766
- [135] Haines J, Cambon O, Prudhomme N, Fraysse G, Keen D A, Chapon L C, Tucker M G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 10
- [136] Philippot E, Ibanez A, Goiffon A, Cochez M, Zarka A, Capelle B, Schwartzel J, Détaint J 1993 *J. Cryst. Growth* **130** 195
- [137] Li J, Liang X, Xu G, Zhao H, Wang J 2007 *Piezoelectrics and Acousto-optics* **29** 695
- [138] Krempel P, Schleinzner G, Wallnofer W 1997 *Sensors & Actuators A: Physical* **61** 361
- [139] Fachberger R, Bruckner G, Knoll G, Hauser R, Biniash J, Reindl L 2004 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **51** 1427
- [140] Orbotech. <http://www.spts.com/tech-insights/mems/surface-smoothing-for-aln> [2018-09-16]
- [141] Sotnikov A V, Schmidt H, Weihnacht M, Smirnova E P, Chemekova T Y, Makarov Y N 2010 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **57** 808
- [142] Zhao C L, Song B, Zhang X H, Han J C 2012 *Materials Review A: Review* **26** 11 (in Chinese) [赵超亮, 宋波, 张幸红, 韩杰才 2012 材料导报 A: 综述篇 **26** 11]
- [143] Oreshko A P, Ovchinnikova E N, Rogalev A, Wilhelm F, Mill B V, Dmitrienko V 2018 *J. Synchrotron Rad.* **25** 1
- [144] Dou R, Liu W, Zhang Q, Zhang Q, Ding S, Shi Z, Sun D, Wang J 2017 *Appl. Phys. A* **23** 1
- [145] Sato J, Takeda H, Morikoshi H, Shimamura K, Rudolph P, Fukuda T 1998 *J. Cryst. Growth* **191** 746
- [146] NaKao H, Nishida M, Shikida T, Shimisu H, Takeda H, Shiosaki T 2006 *J. Alloy. Compd.* **408–412** 582
- [147] Kumatoriya M, Sato H, Nakanishi J, Fujii T, Kadota M, Sakabe Y 2001 *J. Cryst. Growth* **229** 289
- [148] Zhang S, Yoshikawa A, Kamada K, Frantz E, Xia R, Snyder D W, Fukuda T, Shrout T R 2008 *Solid State Commun.* **148** 213
- [149] Zhang S, Kong H, Xia R, Zheng Y, Xin J, Shrout T R 2010 *Solid State Commun.* **150** 435
- [150] Xiong K, Zheng Y, Tu X, Zhang S, Kong H, Shi E 2014 *J. Cryst. Growth* **401** 820
- [151] Zhang S, Zheng Y, Kong H, Xin J, Frantz E, Shrout T R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 114107
- [152] Douchet G, Sthal F, Bigler E, Bourquin R 2010 *Solid State Sci.* **12** 325
- [153] le Traon O, Masson S, Chartier C, Janiaud D 2010 *Solid State Sci.* **12** 318
- [154] Tortissier G, Blanc L, Tetelin A, Lachaud J, Benoit M, Conédéra V, Dejous C, Rebière D 2009 *Procedia Chemistry* **1** 963
- [155] Zhong D, Teng B, Kong W, Ji S, Zhang S, Li J, Cao L, Jing H, He L 2017 *J. Alloy. Compd.* **692** 413
- [156] Fei Y, Chai B H T, Ebberts C A, Liao Z M, Schaffers K I, Thelin P 2006 *J. Cryst. Growth* **290** 301
- [157] Zhang S, Yu F, Xia R, Fei Y, Frantz E, Zhao X, Yuan D, Chai B H T, Snyder D, Shrout T R 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 884
- [158] Takeda H, Nakao H, Izukawa S, Shimizu H, Nishida T, Okamura S, Shiosaki T 2006 *J. Alloy. Compd.* **408–412** 474
- [159] Zhang S, Fei Y, Chai B H T, Frantz E, Snyder D W, Jiang X, Shrout T R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202905
- [160] Yu F, Zhang S, Zhao X, Yuan D, Wang Q, Shrout T R 2010 *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters* **4** 103
- [161] Yu F, Zhang S, Zhao X, Yuan D, Wang Q, Shrout T R 2011 *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters* **5** 47
- [162] Shen C, Zhang S, Cao W, Cong H, Yu H, Wang J, Zhang H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 64106
- [163] Shen C, Zhang S, Wang D, Xu T, Yu H, Cao W, Wang J, Zhang H 2015 *Crystengcomm* **17** 1791
- [164] Takeda H, Hagiwara M, Noguchi H, Hoshina T, Takahashi T, Kodama N, Tsurumi T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 242907
- [165] Zhang Y, Yin X, Yu H, Cong H, Zhang H, Wang J, Boughton R I 2012 *Cryst. Growth Des.* **12** 622
- [166] Shen C, Zhang H, Cong H, Yu H, Wang J, Zhang S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 44106
- [167] Chen J, Liu G, Li X, Chen Z, Dong S X 2013 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **60** 446
- [168] Shi H, Chen J, Liu G, Xiao W, Dong S X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 242904
- [169] Chen J, Li X, Liu G, Chen Z, Dong S X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 012909
- [170] Li X, Chen J, Chen Z, Dong S X 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 072902
- [171] Chen J, Chen Z, Li X, Dong S X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 052902
- [172] Stewart Sherrit. <https://www.techbriefs.com/component/content/article/3-ntb/tech-briefs/mechanics-and-machinery/9440> [2011-03-01]

- [173] Bar-Cohen Y 2014 *High Temperature Materials and Mechanisms* (New York: CRC Press/Taylor and Francis group) pp427–465
- [174] Bao X, Scott J, Boudreau K, Bar-Cohen Y, Sherrit S, Badescu M, Zhang S, Shrout T R 2009 *SPIE 2009* **7292** 72922B
- [175] Wu J, Shi H, Zhao T, Yu Y, Dong S X 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 7186
- [176] Wu J, Chen X, Chu Z, Shi W, Yu Y, Dong S X 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 173901
- [177] Parks D, Zhang S, Tittmann B 2013 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **60** 1010
- [178] Johnson J A, Kim K, Zhang S, Wu D, Jiang X 2014 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **61** 805
- [179] Johnson J A, Kim K, Zhang S, Di Wu, Jiang X 2013 *Proceedings of Spie.* **8694** 869428
- [180] Kim K, Zhang S, Salazar G, Jiang X 2012 *Sensors and Actuators A: Physical* **178** 40
- [181] Kim K, Zhang S, Huang W, Yu F, Jiang X 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 126103
- [182] Zhang S, Jiang X, Lapsley M, Moses P, Shrout T R 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 13506
- [183] Hamidon M, Skarda V, White N, Krispel F, Krempf P, Binhack M, Buff W 2006 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **53** 2465
- [184] Pereira da Cunha M, Lad R J, Moonlight T, Moulzolf S, Canabal A, Behanan R, Davulis P M, Frankel D, Bernhardt G, Pollard T, McCann D F 2011 *IEEE Sensors Proceedings* 2011 p614
- [185] RFSAW Inc., <https://rfsaw.com/> [2018-09-16]
- [186] Aubert T, Bardong J, Legrani O, Elmazria O, Badredine Assouar M, Bruckner G, Talbi A 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 14505
- [187] Fritze H, Tuller H L, Seh H, Borchardt G 2001 *Sensors and Actuators B* **76** 103
- [188] Fritze H, Seh H, Tuller H L, Borchardt G 2001 *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** 1473
- [189] Takeda H, Hagiwara M, Noguchi H, Hoshina T, Takahashi T, Kodama N, Tsurumi T 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 242907
- [190] Zhang S, Yu F 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 3153
- [191] Huang C, Cai K, Wang Y, Bai Y, Guo D 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 1433
- [192] Wang Y, Cai K, Jiang F, Zhang J, Guo D 2014 *Sensor Actuat A: Physical* **216** 335
- [193] Zhang S, Fei Y, Frantz E, Snyder D W, Chai B H, Shrout T R 2008 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* **55** 2703

INVITED REVIEW

Review of high temperature piezoelectric materials, devices, and applications*

Wu Jingen¹⁾⁶⁾ Gao Xiangyu¹⁾ Chen Jianguo^{3)†} Wang Chun-Ming^{4)†}
Zhang Shujun^{5)†} Dong Shuxiang^{1)2)†}

1) (Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Beijing Key Laboratory of Magneto-Electrical Functional Materials and Devices, Peking University, Beijing 100817, China)

3) (College of Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

4) (School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

5) (Australian Institute of Advanced Materials, Wollongong University, Wollongong, NSW 2500, Australia)

6) (Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, School of Electronic and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(Received 4 June 2018; revised manuscript received 20 July 2018)

Abstract

Piezoelectric functional materials have been extensively studied and employed in numerous devices. With the rapid development of modern industries, such as power plants, aerospace, automotive, renewable energy and material processing industries, the high temperature piezoelectric materials that can work in extreme environments are in great demand.

Piezoelectric materials including piezoelectric single crystals, ceramics and films, are at the heart of electromechanical actuation and sensing devices. A variety of applications where piezoelectric actuators and sensors operate at elevated temperatures ($T > 200$ °C) would be extremely desired. The actuators need to work efficiently with high strokes, torques, and forces while operating under relatively harsh conditions. These include high-temperature fans and turbines, motors for valves or natural gas industries, kiln automation, and actuators for automotive engines such as fuel injectors and cooling system elements. Yet, the majority of industrial actuator applications are at or below the 250 °C temperature limit. In addition to the increase in operational temperatures of piezoelectric motors and actuators, a future area of interest is high-temperature MEMS research, which can be used for high-temperature valving. On the other hand, the piezoelectric sensors have been widely used for structural health monitoring applications. This is due to their wide bandwidth, versatility, simplicity, high rigidity, high stability, high reproducibility, fast response time, wide operating temperature range, insensitivity to electric and magnetic fields, the capacity for miniaturization and minimal dependence on moving parts and low power consumption, and wide piezoelectric materials and mechanisms selections, which will greatly benefit the sensing applications. In addition to the temperature usage range, the piezoelectric sensors must withstand the harsh environments encountered in space, engine, power plants, and also need to possess high sensitivity, resistivity, reliability, stability and robustness.

In order to use the piezoelectric materials for a specific high temperature application, many aspects need to be

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772005, 51072003, 51872166, 51872180), the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 18ZR1414800), the Fundamental Research Fund for Shandong University, China (Grant Nos. 2016JC036, 2017JC032), and the Beijing Key Laboratory for Magneto-electric Materials and Devices.

† Corresponding author. E-mail: kpfocus@shu.edu.cn; wangcm@sdu.edu.cn; shujun@uow.edu.au; sxdong@pku.edu.cn

considered together with piezoelectric properties, such as phase transition, thermal aging, thermal expansion, chemical stability, electrical resistivity, and the stability of properties at elevated temperature. In this paper, ferroelectric materials with high Curie point, including perovskite-type ferroelectrics, bismuth layer structured ferroelectrics, tungsten-bronze structured ferroelectrics, together with non-ferroelectric piezoelectric single crystals, are surveyed. The crystal structure characteristics, high temperature piezoelectric properties, and recent research progress are discussed. A series of high temperature piezoelectric devices and their applications are reviewed, including high temperature piezoelectric detectors, sensors, transducers, actuators, etc. Finally, recent important research topics, the future development of high temperature piezoelectric materials and the potential new applications are summarized.

Keywords: high temperature piezoelectric materials, extreme environments, piezoelectric detect, sensors

PACS: 77.55.-g, 77.65.Dq, 77.84.-s, 77.84.Cg

DOI: [10.7498/aps.67.20181091](https://doi.org/10.7498/aps.67.20181091)