

用于高温加速度传感器的铋层状 压电陶瓷性能研究

侯立敏, 马 丞, 王国华, 聂 晶

(北京航空航天大学 仪器科学与光电工程学院, 北京 100191)

摘要: 针对目前高温加速度传感器存在的高温压电性能差、应用温度范围窄等问题, 对传感器敏感元件的压电性能及温度稳定性进行了研究; 采用固相法制备了不同含量 Bi_2O_3 掺杂的 $\text{Bi}_{3.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Ti}_{2.98}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12}$ 基压电陶瓷, 采取的 Bi_2O_3 补偿式掺杂方案有效降低了压电陶瓷内氧空位浓度, 一方面氧空位浓度的降低减少了其对电畴的钉扎作用, 使压电陶瓷的压电铁电性能增强, 掺杂量为 0.6 mol% 的样品压电常数达到了 35.3 pC/N; 另一方面氧空位浓度的降低有效降低了陶瓷高温下的电导率, 使其温度稳定性增强, 陶瓷在 600 °C 高温处理后仍具有 29.8 pC/N 的压电常数; 优异的压电性能和热稳定性是确保高温压电加速度传感器兼具高灵敏度及可靠温度性能的关键, 实验结果证明制备的 BIT 基压电陶瓷在高温压电加速度传感器的应用中有巨大潜力。

关键词: 加速度传感器; 高温应用; 压电陶瓷; 铋层状结构; 钛酸铋

Research on the Properties of Bismuth Layered Piezoelectric Ceramics for High Temperature Accelerometer

HOU Limin, MA Cheng, WANG Guohua, NIE Jing

(School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Aiming at the problems of poor high-temperature piezoelectric performance and narrow application temperature range of high temperature accelerometer, this paper studies the piezoelectric properties and temperature stability of sensor sensitive components. The $\text{Bi}_{3.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Ti}_{2.98}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12}$ -based piezoelectric ceramics with different contents of Bi_2O_3 are prepared by the solid-state method. Using the Bi_2O_3 compensation doping scheme to effectively reduce the oxygen vacancy concentration in the piezoelectric ceramics. On the one hand, the decrease of oxygen vacancy concentration reduces the pinning effect on the domains and enhances the piezoelectric and ferroelectric properties. The piezoelectric constant d_{33} of the sample with 0.6 mol% doping is 35.3 pC/N; On the other hand, the decrease of oxygen vacancy concentration effectively reduces the conductivity of ceramics at high temperature, and enhances the temperature stability of the ceramics. The ceramics have a piezoelectric constant of 29.8 pC/N after high-temperature treatment at 600 °C. It is crucial for excellent piezoelectric performance and thermal stability to ensure the high sensitivity and reliable temperature performance of high-temperature piezoelectric accelerometer. Experimental results show that the prepared $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT) piezoelectric ceramics have great potential for applying high-temperature piezoelectric accelerometer.

Keywords: accelerometer; high-temperature application; piezoelectric ceramics; bismuth layer-structured; $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

0 引言

振动监测对于航空航天、军事、能源、交通等领域的机械安全运行至关重要, 特别是涡轮发动机、内燃机

以及核电主泵等在 500 °C 甚至更高温度工作环境下运行的仪器设备^[1-3]。因此, 能够进行高温环境现场监测的高性能振动传感器受到广泛关注。而如航空航天以及飞

收稿日期:2025-04-14; 修回日期:2025-05-06。

作者简介:侯立敏(1998-),女,博士研究生。

通讯作者:聂 晶(1985-),男,博士,副研究员,博士生导师。

引用格式:侯立敏,马 丞,王国华,等.用于高温加速度传感器的铋层状压电陶瓷性能研究[J].计算机测量与控制,2025,33(6):313-320.

机工业领域对于高温振动测试的要求则更为严苛, 70% 以上的飞机发动机故障可以通过振动形式表现出来, 例如出现转子失衡或轴承断裂等情况, 发动机将会产生高频振动, 及时的振动监测将大幅度降低飞机维修成本和事故发生率, 有效延长飞机服役寿命。飞机发动机在工况下表面温度通常为 300 °C 以上, 核心机部位如涡轮、燃烧室等温度更是达到了 600~1 000 °C 以上, 通常情况下振动传感器需要安装到被监测的发动机表面以保障监测的灵敏度和准确度, 从而保障飞机的正常运行, 这也对于振动传感器的结构以及测量精度提出了更高的要求^[4-5]。

加速度传感器凭借高灵敏度、宽频率响应、小型化、低成本等显著优势, 成为振动监测领域的首选方案^[6-7]。尤其是在高频振动监测、极端环境应用及数字化集成等方面较传统速度传感器和位移传感器具备突出优势。根据敏感元件类型, 加速度传感器主要分为电容式、压阻式、谐振式和压电式 4 类, 其中压电式加速度传感器凭借宽量程、强高温抗干扰能力、高稳定性、结构简洁、安装便捷及成本经济等特性, 尤其适用于高温环境下的加速度测量场景^[8-9]。

当下, 在高温压电加速度传感器研究领域, 西方国家占据着世界领先地位, 其核心技术依旧被美国 PCB 公司、Endevco 公司以及 MEGGITT 公司等知名企业掌握。例如 MEGGITT 公司研制的型号为 Model 6233C 的压电加速度传感器灵敏度最高可以达到 100 pC/g, 测量最高温度为 482 °C; MEGGITT 公司研制的另一款型号为 Model 6243M3 的压电加速度传感器可以在 650 °C 下使用, 灵敏度为 5.5 pC/g。上述传感器随着其适用温度的升高, 灵敏度明显下降, 这主要是受敏感元件在高温下的压电性能影响。需要特别指出的是, 上述公司研制的高温压电加速度传感器使用的压电材料以及结构设计等均作为其核心技术, 目前尚未在公开文献中披露。

国内对于高温压电加速度传感器的研究起步较晚, 进展与国外相比具有较大差距。目前自主研发的商用高温压电加速度传感器温度通常在 500 °C 以下并且存在灵敏度低、温度稳定性差等问题。例如厦门乃尔公司推出的可以在 482 °C 环境温度下工作的压电加速度传感器, 灵敏度为 50 pC/g^[10]。顾宝龙等人^[11]研制了基于铌酸锂单晶的高温压电加速度传感器, 最高使用温度为 550 °C, 灵敏度为 15 pC/g。2016 年, 聂泳忠等人^[12]设计了一种钛酸铋陶瓷与铌酸锂单晶复合的压电加速度传感器(压电陶瓷室温下的压电常数 $d_{33} = 20$ pC/N), 最高使用温度 480 °C, 灵敏度为 4.898 pC/g。曾宏川^[10]等人使用 Y 切型硅酸钾钽钙(CTGS)单晶, 通

过优化晶体切型以及设计质量块结构成功设计了能适用于 600 °C 的压电加速度传感器, 但其平均灵敏度仅为 2.56 pC/N。

上述高温压电加速度传感器选用的主要敏感元件为铌酸锂、硅酸钾钽钙等压电单晶材料。压电单晶材料存在显著的技术瓶颈, 如压电性能依赖于特定切型、化学掺杂改性技术难度高、制作成本高、制备工艺复杂、机械强度低。相比较而言, 铋层状结构压电陶瓷性能易调控、制备工艺简单、成本低、居里温度高、压电性能优异, 成为高温压电传感器敏感元件的首选材料。但其存在的高温压电性能低、温度稳定性差的问题限制了其在高温压电加速度传感器中的应用。

本文针对上述问题, 选用钛酸铋(BIT, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)基压电陶瓷为研究对象, 对其压电、铁电性能以及高温稳定性进行了研究。通过掺杂过量的 Bi_2O_3 制备了一系列具有高压电性能的 BIT 基压电陶瓷材料。可以有效补偿 BIT 基压电陶瓷在烧结过程中 Bi 元素挥发导致的氧空位, 从而降低压电陶瓷材料中的载流子浓度, 最终使压电陶瓷的性能得到有效提升, 其中掺杂 0.6 mol% Bi_2O_3 的压电陶瓷获得了 35.3 pC/N 的压电常数(d_{33}), 且具有优异的温度稳定性, 经 600 °C 热处理后 d_{33} 仍有 29.8 pC/N, 本工作对 600 °C 以上高温压电加速度传感器研究具有极为重要的借鉴意义。

1 高温压电加速度传感器

1.1 压电加速度传感器原理

压电加速度传感器有压缩式和剪切式两种结构, 以压缩式压电加速度传感器为例, 其结构如图 1 所示。压电加速度传感器主要由紧固螺栓、质量块、敏感元件(压电元件)、基座四部分组成。将基座固定在待测物体表面, 当给待测物体一个特定的加速度时, 加速度传感器会受到同样大小加速度。通过质量块的作用, 压电元件将受到与待测物体加速度方向相反的惯性力从而产生变形。基于压电元件的压电效应, 其上下表面会累积等量异性电荷从而产生电势差, 将上述电荷信号通过信号调理电路输出, 就可以计算出被测物体的加速度大小^[6,8]。压电元件产生的电荷量 Q 与被测物体加速度 a 关系如式(1)所示:

$$Q = d \cdot Ma \quad (1)$$

其中: d 为压电材料的压电常数, M 为质量块质量。

电荷灵敏度(S_q)是压电加速度传感器设计过程中尤为重要的参数, 其表达式如下:

$$S_q = \frac{Q}{a} \quad (2)$$

将式(1)代入式(2), S_q 最终可表达为:

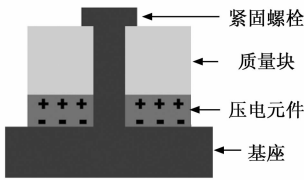


图 1 压缩式压电加速度传感器结构示意图

$$S_q = dMn \tag{3}$$

其中： n 为压电元件的数量。从式 (3) 可以看出，压电加速度传感器灵敏度的大小主要取决于两个值，即压电常数 d 和质量块重量 M 。虽然增大质量块质量 M 在一定程度上可以提高传感器的 S_q ，但这样会导致传感器的固有频率以及频宽降低，同时还会增加传感器体积并导致被测物体产生较大附加质量进而影响测量精度。因此提高压电陶瓷的 d 值是提高传感器灵敏度的有效方案。

压电陶瓷高温下的性能衰减及居里温度低也是影响高温压电加速度传感器应用的关键因素。通常来说，压电陶瓷的最高使用温度为其居里温度 (T_c) 的一半，超过该温度压电陶瓷的压电性能将显著降低。若温度进一步升高至居里温度以上，压电陶瓷的相结构将会由铁电相变为顺电相，从而失去压电性能。现有研究中，具有高居里温度的压电陶瓷压电性能通常较低，并且压电陶瓷的高温稳定性会由于其高温下增加的电导率而劣化。因此，研制具有高压电常数和优异温度稳定性的压电陶瓷成为高温压电加速度传感器研究的关键。

1.2 压电陶瓷组分设计

由于 BIT 基铋层状压电陶瓷具有居里温度高 ($T_c > 650\text{ }^\circ\text{C}$)、制备简单、性能可调控、抗疲劳和成本低廉等优势，成为国内外高温压电加速度传感器敏感元件的首选材料。BIT 压电陶瓷的晶体结构如图 2 所示，为铋氧层 $[(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}]$ 与三层钙钛矿层 $[(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2+}]$ 沿 c 轴交替排列构成的三明治结构。BIT 压电陶瓷的铁电性主要来源于其钙钛矿层中 Ti^{4+} 离子的位移以及 TiO_6 八面体链沿 a 轴的旋转，因此通过离子掺杂以改变离子位移能够显著提高 BIT 的压电铁电性能^[13-14]。

近年来，国内外科研领域的学者们围绕掺杂改性展开了广泛而深入的研究工作。大量的研究表明，B 位双离子掺杂可以大大提升 BIT 陶瓷的压电性能，如梁志豪等人^[15]通过 Mn/W 共掺杂制备的 BIT 基压电陶瓷， d_{33} 为 18.1 pC/N；Peng 等人^[16]通过 W/Nb 共掺杂制备了 BIT 基压电陶瓷， d_{33} 达到了 22.8 pC/N。然而，对于单一的掺杂方法，BIT 的压电性能仍然没有更高的提升。Nie 等人^[17]提出了 A/B 位共同掺杂的方法，制备了 Ce 掺杂 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ti}_{2-9x}\text{W}_{0.03}\text{Ta}_{0.03}\text{O}_{12}$ 压电陶瓷，压电性能

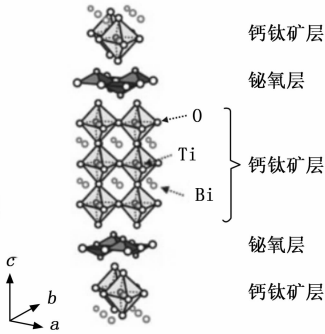
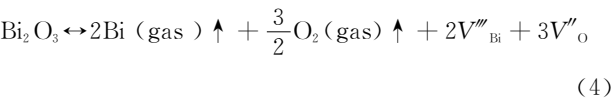


图 2 BIT 压电陶瓷晶体结构示意图

得到了进一步提升 ($d_{33} = 24.7\text{ pC/N}$)。尽管通过各种离子掺杂技术设计的 BIT 基压电陶瓷性能获得了较大提升，但由于 BIT 陶瓷样品存在氧空位浓度过高、高温稳定性较差等问题，仍旧不能满足现有的高温压电加速度传感器技术要求。

此外，影响 BIT 陶瓷压电性能的另一重要因素是其较高的电导率，特别是在高温情况下，BIT 内部缺陷浓度过高将使其性能急剧下降。BIT 陶瓷的缺陷来源主要是在高温烧结过程中钙钛矿层的 Bi 挥发产生的铋空位 (V'''_{Bi}) 和氧空位 (V''_{O})，具体的化学表达式如下：



其中：氧空位是影响 BIT 陶瓷高温电导率的主要因素，所以降低氧空位浓度是提高 BIT 陶瓷高温压电性能和稳定性的关键。

因此本工作以 Ce/W/Nb 离子共掺杂的 BIT 陶瓷材料为基础，提出了过量 Bi_2O_3 掺杂补偿的方案，降低由于 Bi 挥发产生的高氧空位浓度，从而使压电陶瓷的高温压电性能和稳定性增强，以满足高温压电加速度传感器的应用需求。

2 敏感元件的制备与性能表征

2.1 压电陶瓷制备工艺

采用传统固相法制备了不同 Bi_2O_3 含量掺杂的 BIT 基压电陶瓷，化学式为 $\text{Bi}_{3.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Ti}_{2.98}\text{W}_{0.01}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{12} - x\text{ mol}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.6, 2, 6$)，分别简写为 BCTWN0, BCTWN0.6, BCTWN2, BCTWN6。按照化学计量比依次称量所有原料 Bi_2O_3 (99%)， TiO_2 (99%)， CeO_2 (99.99%)， WO_3 (99.99%)， Nb_2O_5 (99.8%)，将原料置于聚四氟乙烯球磨罐中，以无水乙醇为介质，使用行星式球磨机湿磨 12 h；球磨完成后，将浆料取出烘干得到混合均匀的粉末，置于马弗炉中并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下预烧 3 h；预烧完成的混合粉末进行二次球磨及烘干后得到均匀的 BCTWN 陶瓷粉末。使

用聚乙烯醇缩丁醛 (PVB, polyvinyl butyral) 作为黏结剂进行陶瓷粉末造粒, 使用不锈钢模具在 2 MPa 压力下将造粒完成的陶瓷粉末干压成直径 10 mm, 厚度 0.8 mm 的圆片。将圆片置于马弗炉中, 在 600 °C 保温 3 h 进行排胶, 随后在 1 030~1 070 °C 条件下保温 2 h 得到烧结致密的陶瓷片。本实验上述关键工艺参数 (球磨时间、预烧温度、烧结温度等) 的确定参考了压电陶瓷制备领域的常规实践参数^[15-16, 18], 并根据实际实验环境进行相关调整。

对陶瓷片进行电学性能测试前, 需将其上下表面分别刷涂银浆, 并在 600 °C 温度下高温固化 25 min, 随后将具有电极的陶瓷片置于 160 °C 硅油中, 在 10 kV/mm 的电场强度下极化 30 min。

2.2 性能测试与表征

使用型号为 JSM-IT700HR 的场发射扫描电子显微镜 (SEM, scanning electron microscope) 对陶瓷样品的表面微观形貌进行分析。使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray diffraction) 对陶瓷样品室温下的物相组成进行分析, 测试条件为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线, 扫描速率 20°/min, 扫描范围 10°~60°。使用 ZJ-6BN 型准静态 d/g 压电常数测量仪测试陶瓷样品的压电常数。使用 TF Analyzer 3000 型铁电分析仪测试陶瓷样品室温下的电滞回线 (P-E, polarization-electric field), 测试频率为 1 Hz。

使用 Tonghui 2839 型阻抗分析仪对陶瓷样品的电容 C 、介电损耗 $\tan\delta$ 以及高温环境下的阻抗谱进行测试, 利用电容值 C 可以计算进一步得到压电陶瓷的介电常数 ϵ_r , 计算公式如下:

$$\epsilon_r = \frac{Ct}{\epsilon_0 s} \quad (5)$$

其中: t 为陶瓷样品厚度, ϵ_0 为真空介电常数 (8.85×10^{-12} F/m), s 为样品电极面积。高温阻抗性能测试使用上述阻抗分析仪配合高温管式炉进行, 测试频率为 20 Hz~1 MHz, 温度范围为 450~600 °C, 测试完成后使用 Z-view 软件对结果进行拟合。

3 实验结果与分析

3.1 微观结构分析

图 3 为不同 Bi_2O_3 掺杂量的压电陶瓷样品表面 SEM 图片, 所有陶瓷样品烧结致密, 没有明显的孔洞和缺陷, 这是陶瓷具有优异电性能的原因之一。所有样品的晶粒呈现出铋层状压电陶瓷结构具有的典型片状形貌, 这是由于在铋层状晶体结构中 (001) 晶面的表面能较低, 从而导致烧结过程中晶体沿 a/b 轴所在平面 (晶粒长度方向) 的生长速度远大于 c 轴方向 (晶粒厚度方向)。图 3 (a) 为 BCTWN0 陶瓷的 SEM 图像, 晶粒厚

度约为 1~8 μm , 长度约为 5~50 μm , 随着掺杂量的增加, $x=0.6$ 时晶粒平均尺寸没有明显变化, 如图 3 (b) 所示。随着 Bi_2O_3 掺杂量的进一步增加, 晶粒平均尺寸减小, 长度为 5~10 μm 的小尺寸晶粒数量增加, 如图 3 (c) (d) 所示。根据陶瓷烧结理论, 陶瓷烧结过程受烧结温度和样品内部氧空位浓度的影响, 氧空位含量较高的样品具有更高的晶界扩散系数, 可以加速质量运输过程, 晶界迁移速度加快, 晶粒尺寸也随之增加^[18]。在本实验中, 随着 Bi_2O_3 掺杂量的增加, 过量掺杂的 Bi 离子会进入晶格弥补由于高温烧结 Bi 元素挥发产生的氧空位, 从而使得陶瓷内部氧空位浓度下降, 使得烧结过程晶界扩散系数降低, 质量运输速度减慢, 晶粒尺寸减小。

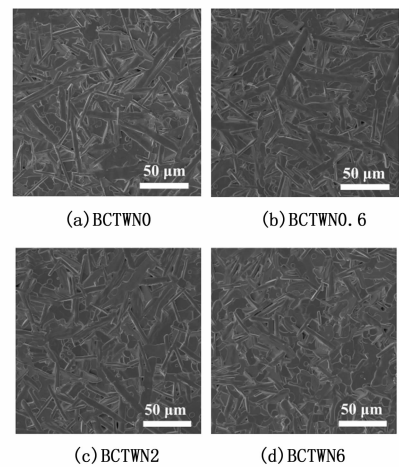


图 3 压电陶瓷的 SEM 图像

3.2 物相结构分析

图 4 为 BCTWN x 陶瓷样品在室温下测试得到的 XRD 图谱。所有样品的 XRD 衍射峰与 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 标准卡片 (PDF # 35-0795) 特征峰一一对应, 没有观察到第二相析出, 说明所有掺杂元素均固溶进入晶格内。且所有样品的最强峰均为 $2\theta \approx 30^\circ$ 处 (117) 晶面对应的衍射峰, 符合铋层状结构陶瓷最强衍射峰为 (112 $m+1$) 晶面的特点, 其中 m 表示晶体结构中 TiO_6 八面体的层的数目, 本实验 BCTWN 压电陶瓷样品 $m=3$ 。此外, 随着 Bi_2O_3 掺杂量的增加, 对比各组分压电陶瓷的 XRD 衍射峰发现, 衍射峰的峰位和形状没有发生明显的变化, 说明 Bi_2O_3 掺杂量的改变对陶瓷的晶体结构没有产生明显影响。

3.3 压电、铁电性能分析

表 1 为 BCTWN x 压电陶瓷的电学性能。陶瓷样品的 d_{33} 呈现出随着掺杂量增加先增大后减小的趋势, 在掺杂量 $x=0.6$ 时取得最大值 ($d_{33}=35.3$ pC/N), 是纯 BIT 陶瓷 d_{33} 的 10 倍^[19], 此时压电陶瓷的介电损耗 $\tan\delta$

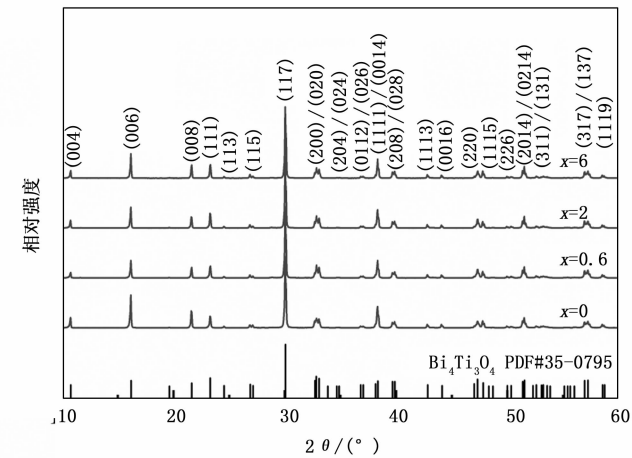


图 4 BCTWN_x 陶瓷样品的 XRD 图谱

仅 0.355%。此外所有压电陶瓷的 $\tan\delta$ 均低于 0.53%，较低的介电损耗是压电陶瓷具有优异压电性能的原因之一，从而保证传感器各项性能参数更稳定。

表 1 BCTWN_x 的基本电学性能

组分	$d_{33}/(\text{pC/N})$	ϵ_r	$\tan\delta/\%$
BCTWN0	29.3	96.51	0.529
BCTWN0.6	35.3	105.82	0.355
BCTWN2	32	101.25	0.389
BCTWN6	30.1	100.25	0.456

图 5 为 BCTWN_x 陶瓷样品在 8 kV/mm 电场下测得的 P - E 曲线。所有压电陶瓷均具有饱和的电滞回线，说明所有压电陶瓷均具有良好的铁电性能。通过对 4 组样品的饱和极化强度 ($P_{\max}$) 以及剩余极化强度 (P_r) 进行对比，发现随着 Bi_2O_3 掺杂量的增加， $P_{\max}$ 和 P_r 呈现出先增加后减小的趋势，与压电常数变化趋势一致，在掺杂量 $x=0.6$ 时取得最佳性能： $P_{\max}=9.03\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ， $P_r=7.33\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这是由于随着过量 Bi 元素的掺杂，陶瓷内部铋空位和氧空位浓度降低，即聚集在畴壁附近以及铁电电极界面处的氧空位减少。氧空位聚集效应被有效缓解，因此由氧空位聚集引起的畴壁钉扎效应减弱，电畴更加容易翻转，陶瓷的压电、铁电性能随之增加^[20]。然而随着 Bi_2O_3 掺杂量进一步增加至 $x=2$ 时，氧空位浓度的降低使得晶粒尺寸下降，根据之前的报道^[15, 21-22]，晶粒细化会导致压电陶瓷中无压电响应的晶界比重增加，晶界和畴壁之间的强耦合使得电畴在极化过程中翻转更困难，从而导致压电陶瓷极化不充分，陶瓷的压电性能以及铁电性能因此下降。

3.4 高温环境性能分析

为了进一步评估 Bi_2O_3 掺杂量对 BCTWN_x 压电陶瓷内部缺陷浓度的影响，分别对掺杂量 $x=0$ 和 $x=0.6$ 两组样品在 450~600 °C 内，20 Hz~1 MHz 频率范围

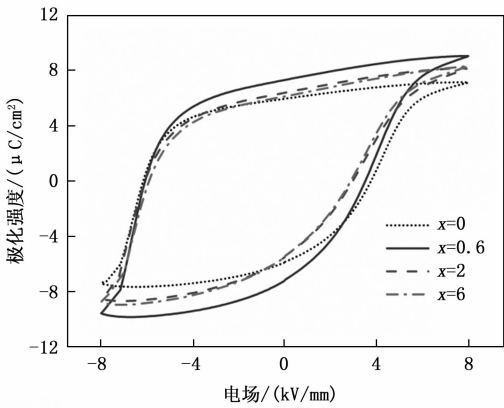


图 5 BCTWN_x 在 8 kV/mm 电场和 1 Hz 频率测得的 P - E 曲线

内测得的交流阻抗谱图进行了分析，如图 6 所示，其中浅灰色的散点图为测试数据，黑色实线为拟合数据。根据图 6 (a) (b) 所示，在各温度下两样品的半圆弧并不是规整的半圆，更趋向于由两个半圆弧拼接而成，其中高频区，即左下角接近坐标轴原点区域的半圆弧代表陶瓷中晶粒响应电阻的贡献，高频区域即右侧半圆弧代表晶界响应电阻的贡献。观察图 6 (a)，(b) 可以发现随着温度的升高，半圆弧的直径均变小，这意味着随着温度升高样品的电阻率下降。其中图 6 (b) BCTWN0.6 样品的圆弧半径要大于图 6 (a) BCTWN0 样品的圆弧半径，说明 BCTWN0.6 陶瓷样品具有更高的电阻率。根据之前的研究^[23]，BIT 压电陶瓷中的载流子主要包括氧空位、电子以及空穴，而高温下其导电行为是以氧空位作为载流子主导的离子导电。BIT 基压电陶瓷中大量氧空位的存在会导致陶瓷电阻率的下降。而阻抗谱测试结果显示的 BCTWN0.6 陶瓷样品电阻率的提高证明了 Bi_2O_3 的掺杂有效降低了样品的氧空位浓度，使陶瓷样品的电阻率上升，这有利于陶瓷样品压电铁电性能的提升，同时对于提高压电陶瓷的高温稳定性以及高温器件稳定性有重要意义。

为了更加精确地区分陶瓷材料晶粒响应和晶界响应电阻的贡献，使用拟合软件 Z-View 对测试数据进行了拟合，拟合等效电路如图 6 (c) 所示，其中 R_g 代表晶粒电阻， CPE_g 代表晶粒电容， R_{gb} 代表晶界电阻， CPE_{gb} 代表晶界电容。拟合结果即图 6 (a) (b) 中黑色的实线，拟合曲线与测试曲线贴合非常紧密，这证明了拟合的可靠性。

拟合完成后得到的数据可以根据下式计算得到样品晶粒和晶界的电导率 σ ：

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{t}{Rs}$$

(6)

其中： ρ 为陶瓷样品的电阻率， t 为样品厚度， R

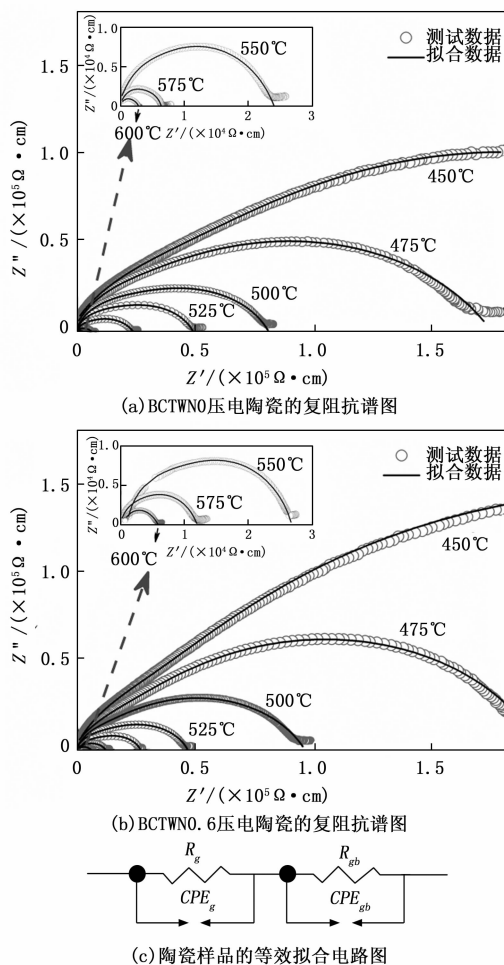


图 6 450~600 °C 压电陶瓷样品的复阻抗图谱, 20 Hz~1 MHz

为样品电阻, s 为样品面积。然后将 $\ln\sigma$ 和 T^{-1} 的关系绘制在图 7 中, 并利用 Arrhenius 公式分别计算晶粒和晶界的激活能 E_a , 如式 (7) 所示:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (7)$$

其中: σ_0 为导电率的高温极限, k_B 为 Boltzmann 常数 (1.38×10^{-23} J/K), T 为开尔文温度。将 Arrhenius 公式计算拟合得到的 E_a 总结到图 7 中, 对于 BCTWN0 和 BCTWN0.6 样品来说, 晶粒激活能分别为 1.1 eV 和 1.12 eV, 晶界激活能分别为 1.82 eV 和 1.92 eV。激活能通常表示陶瓷内长程载流子从亚稳态跃迁到激发态所需的最低能量, E_a 的值越高代表陶瓷内部载流子越难迁移, 陶瓷样品绝缘性能越好。BCTWN0.6 样品的 E_a 高于 BCTWN0, 说明 BCTWN0.6 陶瓷的电阻率更高, 电导率更低, 较低的电导率会使材料在极化过程中极化更为充分, 陶瓷材料压电、铁电性能得以增强。

为了进一步评估制备的 BCTWN_x 陶瓷样品在高温下的性能表现以及稳定性, 测试了所有样品经过室温至

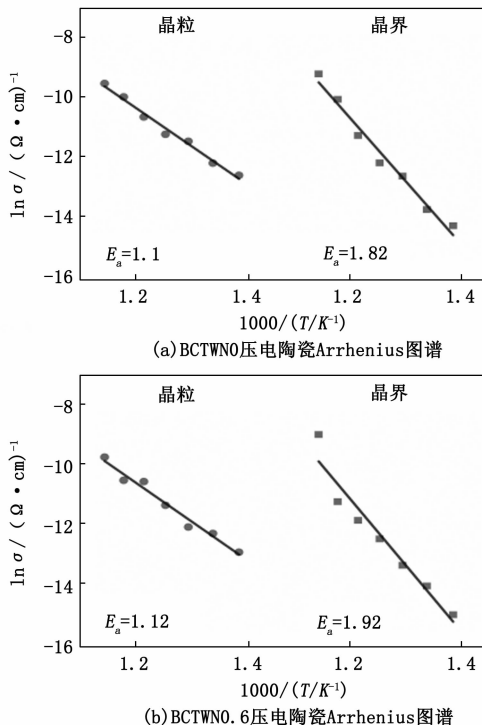
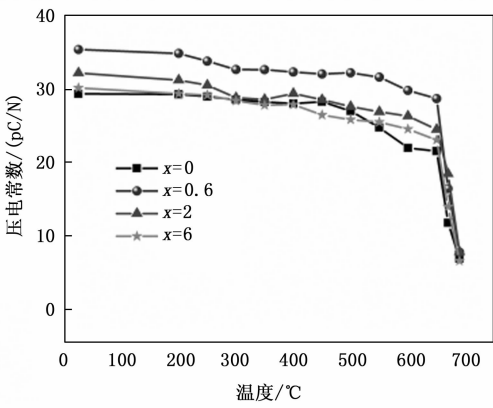


图 7 压电陶瓷样品 Arrhenius 图谱及拟合激活能

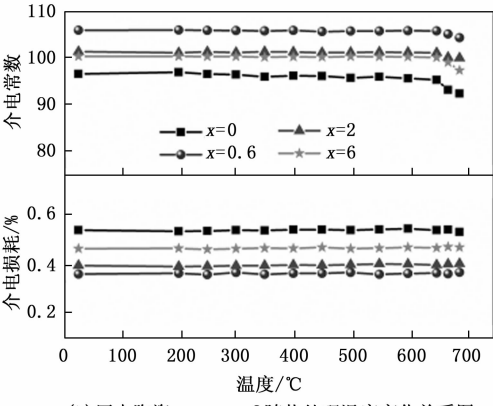
700 °C 高温处理后 d_{33} 、 ϵ_r 以及 $\tan\delta$ 的变化, 如图 8 所示, 所有样品都具有良好的温度稳定性。由图 8 (a) 可知, 经过 600 °C 高温处理, BCTWN0-BCTWN6 四个陶瓷样品的 d_{33} 分别为 22.1, 29.8, 26.3 以及 24.6 pC/N。组分为 BCTWN0.6 的陶瓷样品获得了最优的温度稳定性, 室温至 600 °C 压电陶瓷的 d_{33} 变化率仅为 15.6%, 证明所制备的 BCTWN0.6 陶瓷样品适合作为敏感元件应用于 600 °C 高温压电器件中。此外, 图 8 (b) 的测试结果显示所有样品的 ϵ_r 经过高温处理后没有发生明显波动, 在 675 °C 时有所下降, 这是由于此时压电陶瓷经过该温度处理后出现了退极化, 陶瓷的取向极化贡献降低引起的。所有陶瓷样品经过高温处理后 $\tan\delta$ 没有发生明显的变化, 再次证明了所有陶瓷样品均具有优异的温度稳定性。

4 结束语

本工作针对高温加速度传感器敏感元件的压电、铁电性能以及温度稳定性优化进行了研究。采用固相法制备了不同含量 Bi_2O_3 掺杂的 BIT 基压电陶瓷, 所有陶瓷样品均具有致密的微观形貌以及较低水平的介电损耗。研究结果表明采用的过量 Bi_2O_3 掺杂可以有效降低压电陶瓷内部的氧空位浓度, 从而进一步的降低陶瓷样品介电损耗, 使压电陶瓷的压电铁电性能得到提升, BCTWN0.6 样品获得了最佳的电学性能: $d_{33} = 35.3$ pC/N, $\tan\delta = 0.355\%$; 同时 Bi_2O_3 的掺杂使压电陶瓷内部氧空



(a) 压电陶瓷 d_{33} 随热处理温度变化关系图



(b) 压电陶瓷 ϵ_r 、 $\tan \delta$ 随热处理温度变化关系图

图 8 压电陶瓷压电、介电性能随热处理温度变化关系图

位浓度下降进而使得陶瓷的电导率下降, 压电陶瓷高温稳定性得到提升, 经过 600 °C 高温处理 d_{33} 仍能保持 29.8 pC/N。本工作制备的压电陶瓷具有优异的电学性能以及温度稳定性, 可以作为敏感元件应用于高温压电加速度传感器中。但是, 目前对于压电陶瓷在高温下的传导机制研究还不够深入, 后续可以通过模拟计算以及搭建新的测试平台等方法更详细的分析高温下压电陶瓷微观传导机理, 进而有针对性的通过畴工程或化学掺杂改性增加压电陶瓷在高温下的电阻率和压电性能, 大大增加压电陶瓷的适用性。

参考文献:

[1] SARKER M R H, KARIM H, MARTINEZ R, et al. A lithium niobate high-temperature sensor for energy system applications [J]. IEEE Sensors Journal, 2016, 16 (15): 5883 - 5888.

[2] GYEKENYESI A L, SALAZAR G, KIM K, et al. Piezoelectric accelerometer for high temperature (1 300 °C) sensing [C] \ San Diego, California, United States: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2012.

[3] JIANG X, KIM K, ZHANG S, et al. High-temperature

piezoelectric sensing [J]. Sensors (Basel), 2013, 14 (1): 144 - 169.

[4] ZHANG S, JIANG X, LAPSLEY M, et al. Piezoelectric accelerometers for ultrahigh temperature application [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96 (1): 013506.

[5] WANG G, XIE L, JIANG C, et al. High performance piezoelectric crystal cut designed using LiNbO₃ for high temperature acoustic emission sensing application [J]. CrystEngComm, 2022, 24 (3): 691 - 697.

[6] PYO S, KIM J, KIM H, et al. Development of vector hydrophone using thickness-shear mode piezoelectric single crystal accelerometer [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2018, 283: 220 - 227.

[7] NARASIMHAN V, LI H, JIANMIN M. Micromachined high-g accelerometers: a review [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2015, 25 (3): 033001.

[8] WU T, YOU D, GAO H, et al. Research status and development trend of piezoelectric accelerometer [J]. Crystals, 2023, 13 (9): 1363.

[9] 廖秋刚, 张军明, 姚兴圣, 等. 压电加速度计电荷灵敏度比较法校准的探究 [J]. 工业计量, 2023, 33 (2): 17 - 20.

[10] 曾宏川, 彭 斌, 张万里. 基于 CTGS 的高温压电加速度传感器研究 [J]. 压电与声光, 2021, 43 (3): 320 - 327.

[11] 顾宝龙, 赵振平, 陈浩远, 等. 基于铌酸锂的高温压电加速度传感器设计 [J]. 中国测试, 2017, 43 (11): 74 - 78.

[12] 聂泳忠, 颜黄苹, 黄元庆. 铋层状与铌酸锂复合压电陶瓷传感器的温度特性 [J]. 厦门大学学报, 2016, 55 (3): 441 - 444.

[13] NOGUCHI Y, MIYAYAMA M. Defect control and properties in bismuth layer structured ferroelectric single crystals [M]. Germany: Springer, 2012: 405 - 459.

[14] DORRIAN J F, NEWNHAM R E, SMITH D K, et al. Crystal structure of Bi₄Ti₃O₁₂ [J]. Ferroelectrics, 1972, 3 (1): 17 - 27.

[15] 梁志豪, 黄荣厦, 张 艺. B 位 Mn/W 共掺杂对 Bi₄Ti₃O₁₂ 铋层状压电陶瓷的电学性能影响 [J]. 陶瓷学报, 2023, 44 (4): 719 - 726.

[16] PENG Z, CHEN Q, CHEN Y, et al. Microstructure and electrical properties in W/Nb co-doped Aurivillius phase Bi₄Ti₃O₁₂ piezoelectric ceramics [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 59: 125 - 130.

[17] NIE R, YUAN J, CHEN Q, et al. Crystal distortion and electrical properties of Ce-doped BIT-based piezoelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102 (9): 5432 - 5442.

- [18] XIE S, XU J, CHEN Y, et al. Flexural fracture mechanisms and fatigue behaviors of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -based high-temperature piezoceramics sintered at different temperatures [J]. *Ceramics International*, 2018, 44 (14): 16758–16765.
- [19] SHULMAN H S, TESTORF M, DAMJANOVIC D, et al. Microstructure, electrical conductivity, and piezoelectric properties of bismuth titanate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 79 (12): 3124–3128.
- [20] ROJAC T, BENCAN A, DRAZIC G, et al. Domain-wall conduction in ferroelectric BiFeO_3 controlled by accumulation of charged defects [J]. *Nature Materials*, 2016, 16 (3): 322–327.
- [21] CHEN Y, LIANG D, WANG Q, et al. Microstructures, dielectric, and piezoelectric properties of W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116 (7): 074108.
- [22] CHEN H, SHEN B, XU J, et al. The grain size-dependent electrical properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ piezoelectric ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551: 92–97.
- [23] TAKAHASHI M, NOGUCHI Y, MIYAYAMA M. Estimation of ionic and hole conductivity in bismuth titanate polycrystals at high temperatures [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 172 (1/2/3/4): 325–329.
- [6] 李 伟, 呼延菊, 沙爱民, 等. 基于 3D 数据和双尺度聚类算法的路面裂缝检测 [J]. *华南理工大学学报 (自然科学版)*, 2015, 43 (8): 99–105.
- [7] UZAIR M H U, MOEEZ A, SENTHAN M, et al. Stereo-based 3D reconstruction of potholes by a hybrid, dense matching scheme [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19 (10): 3807–3817.
- [8] GUAN J C, YANG X, DING L, et al. Automated pixel-level pavement distress detection based on stereo vision and deep learning [J]. *Automation in Construction*, 2021, 129.
- [9] JIWON B, KYUNGYONG C. Pothole classification model using edge detection in road image [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10 (19): 6662–6662.
- [10] SUNGSIK P, VANTHAN T, DONGEUN L. Application of various YOLO models for computer vision-based real-time pothole detection [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11 (23): 11229–11229.
- [11] JOSEPH R, SANTOSH D, ROSS G, et al. You only look once: unified, real-time object detection [C] // *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2016: 779–788.
- [12] JOSEPH R, ALI F. YOLO9000: better, faster, stronger [C] // *Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2017: 7263–7271.
- [13] JOSEPH R, ALI F. YOLOv3: an incremental improvement [J]. *Arxiv Preprint Arxiv*: 1804. 02767, 2018: 1–8.
- [14] BOCHKOVSKIY A, WANG C Y, LIAO H Y M. YOLOv4: optimal speed and accuracy of object detection [J]. *ArXiv abs/2004. 10934*, 2020: 1–17.
- [15] WANG D Y, LIU Z, GU X Y, et al. Automatic detection of pothole distress in asphalt pavement using improved convolutional neural networks [J]. *Remote Sensing*, 2022, 14 (16): 3892–3892.
- [16] CHEN H, YAO M, GU Q. Pothole detection using location-aware convolutional neural networks [J]. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, 2020, 11 (3): 899–911.
- [17] YE W L, JIANG W, TONG Z, et al. Convolutional neural network for pothole detection in asphalt pavement [J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2021, 22 (1): 42–58.
- [18] WANG A, CHEN H, LIU L, et al. YOLOv10: Real-time end-to-end object detection [J]. *Advances in Neural Information Processing Systems*, 2024, 37: 107984–108011.
- [19] ZHANG X, LIU C, YANG D, et al. RFACONV: innovating spatial attention and standard convolutional operation [J]. *Arxiv Preprint Arxiv*: 2304. 03198, 2023.
- [20] WU T, TANG S, ZHANG R, et al. Cgnet: a lightweight context guided network for semantic segmentation [J]. *IEEE Transactions on Image Processing*, 2020, 30: 1169–1179.
- [21] WOO S, PARK J, LEE J Y, et al. CBAM: convolutional block attention module [J]. *European Conference on Computer Vision*, 2018: 1–17.
- [22] JIE H, LI S, GANG S, et al. Squeeze-and-excitation networks [J]. *Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2020, 42 (8): 2011–2023.
- [23] WANG C Y, BOCHKOVSKIY A, LIAO H Y M. YOLOv7: Trainable bag-of-freebies sets new state-of-the-art for real-time object detectors [C] // *Proceedings of the IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition*, 2023: 7464–7475.
- [24] WANG C Y, YE H I H, MARK L H Y. YOLOv9: learning what you want to learn using programmable gradient information [C] // *European Conference on Computer Vision*, Cham: Springer Nature Switzerland, 2024: 1–21.