动态综述

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022042202

铋基无铅压电敏感材料的性能调控研究进展

杨凤娟[1,2,3*]，钟海英[1]，陈艳斌[1]，王　奕[1]

（1. 厦门工学院 机械科学与电气工程学院，福建 厦门 361021；
2. 西安交通大学 机械制造系统工程国家重点实验室，西安 710049；
3. 厦门工学院 柔性制造装备集成福建省高校重点实验室，福建 厦门 361021）

摘　要： 基于无铅压电陶瓷的高性能器件的应用日益广泛。铋基材料具有一定的综合性能，尤其在高温压电领域，是一种有潜力替代锆钛酸铅（PZT）基材料的候选体系。文章综述了与如何调控无铅压电材料性能这一关键问题相关的国内外研究进展，对调节相界、掺杂、调控制备工艺和畴工程等多方面进行了阐述，并尝试分析了无铅压电体系在实用化道路上存在的亟待解决的问题。

关键词： 无铅压电材料；铁酸铋-钛酸钡；高温压电陶瓷；性能调控；掺杂；畴工程

中图分类号： TN304　**文章编号：** 1001－5868(2022)03－0539－08

Progress on Performance Modification of Bismuth-based Lead-free Piezoelectric Sensitive Materials

YANG Fengjuan[1,2,3], ZHONG Haiying[1], CHEN Yanbin[1], WANG Yi[1]

(1. Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361021, CHN; 2. State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, CHN; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Flexible Manufacturing Equipment Integration of Fujian Province, Xiamen Institute of Technology, Xiamen 361021, CHN)

Abstract: High-performance electronic devices with lead-free piezoelectric materials have been widely applied in various fields. Bismuth-based materials have certain comprehensive properties, especially in the field of high temperature piezoelectric, which is a candidate system with potential to replace PZT-based materials. In this paper, an overview of the research advances related to the key problem of how to modified the properties of lead-free piezoelectric materials is provided, focusing on the following aspects, such as the control of material components to modify the multiphase boundary, doping, adjustment of preparation process and domain engineering. In addition, this perspective tries to analyze the problems that still need to be solved in the practical applications of lead-free piezoelectric materials.

Key words: lead-free piezoelectric materials; Bismuth ferrite barium titanate; high temperature piezoelectric ceramics; performance modification; doping; domain engineering

0　引言

锆钛酸铅（PZT）基压电材料由于具有优良的力电耦合效应和对外场反应迅速的能力，已被广泛应用于制作各种不同结构的元器件[1-2]。自 2006 年王中林等[3]首次利用 ZnO 纳米线发明了压电纳米发电机后，开发具有环保型、尺寸小、输出物理量敏感度高、结构简单的压电发电元件或传感元件[1,4-6]迅速成为人们的研究热点。而现阶段传感器等电子元件日益微型化、多功能化、集成化和智能化的发展趋势更是对传感器的核心元件——敏感材料提出了更高的要求。开发具有高性能的新型压电材料对于促进电子信息相关产业的发展具有重要的意义。

收稿日期：2022－04－22.

基金项目：福建省高校杰出青年科研人才培育计划项目（2018）；福建省中青年教师教育科研项目（JT180769）；机械制造系统工程国家重点实验室开放基金项目（sklms2019001）.

* **通信作者：**杨凤娟　**E-mail：** funfunyang@126.com

1 无铅压电敏感材料的分类和性能

1.1 分类

压电材料按照晶体结构主要可分为钙钛矿型、钨青铜型、铋层状型、焦绿石型四类。目前，以传统的具有钙钛矿 ABO_3 型结构的 PZT 基铁电材料在压电应用领域中已经得到了广泛的推广，但由于 PZT 中含有超过 60% 的有毒元素(Pb)，在其制备过程中会对环境和人体造成严重危害，所以寻找一种能够代替 PZT 的无铅压电材料是目前压电材料领域研究的迫切课题。当前研究较多的无铅压电材料主要包括 $BiFeO_3$（BF）基、$BaTiO_3$（BT）基、$Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$（BNT）基和 $K_{1-x}Na_xNbO_3$（KNN）基等几种体系[7-9]。如图 1 所示[8]，Bi 基钙钛矿铁电材料具有高居里温度(T_{Cuire})和较理想的压电系数(d_{33})，近年来更因大应变响应和好的储能特性而成为一类备受关注的高温无铅压电体系[10-11]。

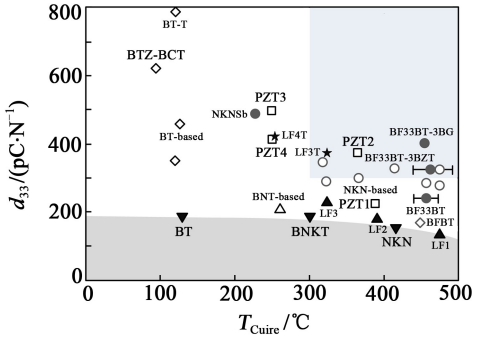


图 1 不同压电陶瓷的居里温度和压电系数之间的关系

1.2 关键性能

压电陶瓷是一种重要的电子功能材料，高性能的新型无铅压电材料应具有一些关键性能：(1)优越的压电特性(压电系数、机电耦合系数等)，是实现机电转换的基本要求；(2)低电导性，保证敏感材料得到充分极化，使压电性能得以充分体现，在使用过程中不易出现电击穿；(3)高居里温度和高的温度稳定性，即压电材料在较高的温度范围内能保持较高的压电响应和电阻率，以及较低的介电损耗，满足高温器件的使用要求；(4)良好的耐久性(电疲劳性能等)，这是保证材料使用寿命的前提。

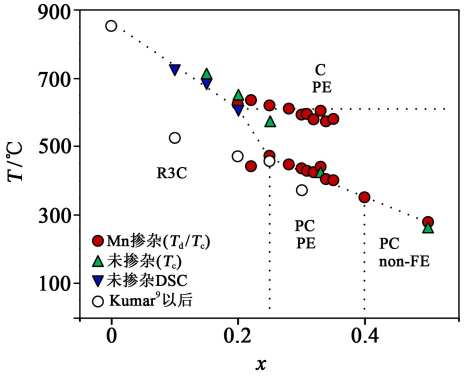
2 性能调控的手段

$BiFeO_3$-$BaTiO_3$（BF-BT）材料作为典型的 $BiFeO_3$ 基固溶体材料，因其在室温下能同时表现出铁电性能和铁磁性能，这一体系在多铁性材料领域一直被广泛关注。但该体系陶瓷在烧结时 Bi^{3+} 易挥发，Fe^{3+} 离子变价，产生氧空位，导致室温漏电流大，难以极化，材料的压电性能无法充分体现。因此，如何解决这个问题在压电材料领域一直是研究的热点。目前，研究人员通过采用调控材料组分等方法来调节多相相界、等价或不等价掺杂，以及采用调控制备工艺过程和畴工程等多方面来对材料的性能进行调控，取得了一定的效果。

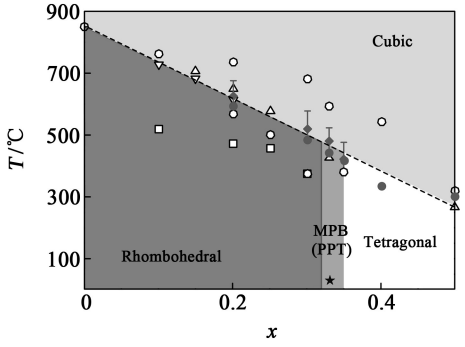
2.1 控制相界位置

研究表明，PZT 材料的高压电性能归因于钙钛矿 $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 形成固溶体构成四方相-斜方相准同型相界(MPB)[12-15]。基于此，人们对不同 $BaTiO_3$ 含量的无铅 $BiFeO_3$-$x$$BaTiO_3$ 材料体系进行了一系列研究，得到了相应的相结构变化信息或结构相图，从图 2(a)[16]看出 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$（BF-BT)材料的居里转变温度随着 $BaTiO_3$ 百分数的增加而降低，在不同的温度和组分范围内形成了四个不同的相区，即立方顺电相(C PE)，菱形结构(R3c)，假立方铁电相(PC FE)和假立方非铁电相(PC non-FE)；而图 2(b)却显示出不同的相结构[8]，即立方结构(右上角)、菱形结构(左下角)和四方结构(右下角)，同时在 $x=0.32\sim0.35$ 附近存在四方-菱形准同型相界(MBP)。在最新研究中，Yabuta 等[17]利用透射电子显微镜(TEM)和倒易空间映射(RSM)技术观察到了 $0.72BiFeO_3$-$0.28BaTiO_3$ 固溶体单晶更精细和复杂的畴结构，并指出该结构的对称性可能是单斜，而此晶体结构在过去经常被粉末衍射实验识别为更高对称性的菱形结构。由此可见，$BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 体系的组成和晶体结构、压电介电性能和居里温度等都不尽相同，目前还没有一个统一的说法，但一致认为在多相共存区 MPB 处良好的压电性能与铁电畴翻转路径变多的原因有关。除此之外，有研究者[18]通过对不同 Mn 掺杂$(1-x-y)BiFeO_3$-$xBi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$yBaTiO_3$ 陶瓷的 XRD 和 SEM 结果分析发现组分-结构相界位置与陶瓷晶粒尺寸有关，随着晶粒尺寸的增加，陶瓷中菱形-伪立方相界远离富 BF 区。而 Liu 等[19]通过热力学分析了外延 $BiFeO_3$ 薄膜中的应变工程相界问题，发现在拉伸失配应变下存在一种新的正交-菱形(OR)相界，显示出增强的内在压电响应机制，这与广泛研究的归因于压电响应增强外在机制的四方-菱形相界形成对比。因此，制备化学成分在 MPB 周围的压电陶瓷或者通过各种手段调节多相相界位

置是获得良好压电性能的有效方法[8,16-21]。



(a)　基于介电常数测量和差示扫描量热法得到的 $BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ 固溶体体系



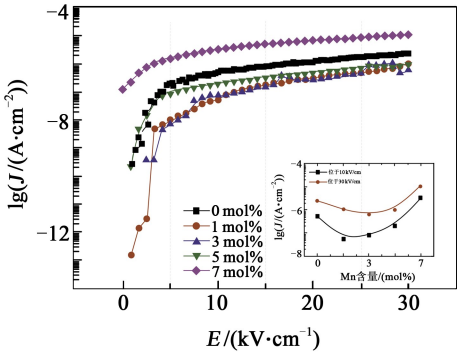
(b)　基于变温介电测量和高温 XRD 结果得到的 $BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ 固溶体体系

图 2　$BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ 固溶体材料体系的相图

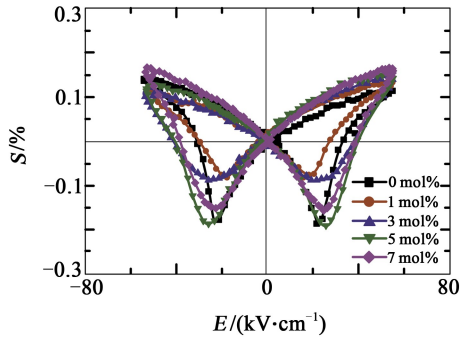
2.2　掺杂改性

掺杂元素替代 ABO_3 钙钛矿结构中原来晶胞的位置(A 位掺杂、B 位掺杂或 A-B 位共掺杂),可以用于调节局部缺陷化学的变化,是一种常用的改性手段。Gd, Sr, K, Na, La 和 Mn 等多种元素[16,22-33]已被广泛地用于掺杂研究,不等价掺杂(施主掺杂和受主掺杂)将导致晶胞本身的电中性被破坏,体系内部氧空位浓度将发生变化,影响畴壁的运动,从而调整 Bi 基 ABO_3 型钙钛矿铁电材料的压电系数、机电耦合系数、剩余极化强度、相对介电常数和介电损耗等宏观机电性能。

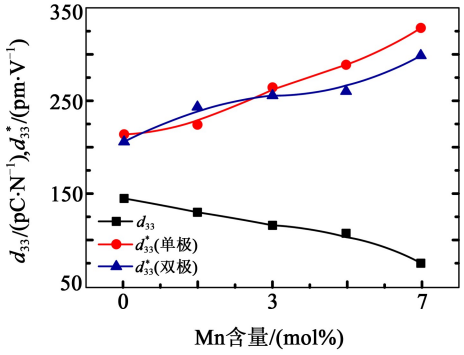
目前,人们普遍认为施主掺杂可以提高 Bi 基铁电体的电阻率[16,22-24]。而 Mn 元素作为一种常见的 B 位取代元素,不仅可以作为掺杂剂有效地保持价态平衡,还可以通过过量的氧化锰在晶界聚集,从而增加陶瓷的电阻率,因此适量的掺杂可以提高陶瓷的致密度和均匀性,促进陶瓷的烧结[22]。已有不少研究表明 Mn 掺杂可以改善 BF-BT 陶瓷漏电流大的问题,使其更容易被极化,从而提高 BF-BT 基陶瓷的压电性能和铁电性能(如图 3[23]),降低介电损耗[16,22-24],甚至可以提高居里温度和退极化温度[24]。如图 3 所示[23],不同 Mn 含量的掺杂对 $0.67Bi(Fe_{1-y}Mn_y)O_3$-$0.33BaTiO_3$ 陶瓷的漏电流密度、应变蝶形曲线和压电常数(d_{33} 和 d^*_{33})均产生显著影响,在 1mol% Mn 掺杂时显示出最小的漏电流密度和最小的电致负应变。此外,稀土元素与 $BiFeO_3$ 中的 Bi 离子半径较为接近,因此也通常用于 A 位取代,材料中产生的氧空位较少,漏电流也随之减少,Bi 在烧结过程中的挥发量降低。Nd 掺杂的 $0.7(Bi_{1-x}Nd_x)FeO_3$-$0.3BaTiO_3$ + 0.1wt% MnO_2 陶瓷在 60 kV/cm 时获得最大应变(S_{max} ~ 0.2%)和逆压电系数(d^*_{33} = 333 pm/V),但随着 Nd 浓度的增加,铁电相和弛豫相的共存将导致剩余极化(P_r)降低[25]。经水淬处理的 La^{3+} 掺杂 0.7BF-0.3BT 陶瓷在 55 kV/cm 时具有最大应变(S_{max} = 0.188%)和逆压电系数(d^*_{33} = 340 pm/V)[27],少量 La^{3+} 取代 Ba^{2+} 可以改善漏导的程度,提高剩余极化强度,对增强铁电和压电性能更有效。但是过量的 La 掺杂反而会使漏导更严重,剩余极化强度大大下降,铁电性随之降低[34]。而 $0.67Bi_{1.03}FeO_3$-$0.33BaTi_{1-x}Nb_xO_3$ 陶瓷良好的压电响应是由于 Nb 掺杂导致的高晶格畸变等多重因素引起的[26]。再者,2005 年,Spaldin 等[10]使用密度泛函理论预测了 $BiGaO_3$ 将具有与 $PbTiO_3$ 相似的结构,但四方畸变度更强,而 $BiAlO_3$ 与反铁电畸变 $PbZrO_3$ 具有相同的结构特征,且具有大的极化强度,从而提出用 $Bi(Al,Ga)O_3$ 无铅系统代替传统 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 材料的建议。此后人们围绕这组体系展开了一系列研究[35-36],虽然高温高压的合成条件限制了纯固溶体的制备,但是将这二者作为掺杂组元引入 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 陶瓷中以期改善无铅压电材料的压电和铁电性能,并降低介电损耗的相关研究[28-29],仍然吸引了不少关注。此外,



(a)　漏电流密度与电场(J-E)特性关系



(b) 应变与电场(*S*-*E*)的蝶形曲线



(c) 小场和高场压电常数(d_{33} 和 d_{33}^*)与 Mn 含量的关系

图 3 0.67Bi($Fe_{1-y}Mn_y$)O_3-0.33$BaTiO_3$(y=0,1,3,5,7 mol%)陶瓷的特性曲线

还有不少研究利用第三组元(如 Bi($Zn_{1/2}Ti_{1/2}$)O_3[18,37]和 Bi($Mg_{1/2}Ti_{1/2}$)O_3[30])对 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 陶瓷进行掺杂改性,减少了介电损耗,提高了电阻率,获得了良好的高温稳定性等宏观性能。

2.3 制备工艺调控

众所周知,材料压电性能取决于陶瓷的密度和微观结构,而无铅压电陶瓷的制备流程涉及多个合成工艺步骤,不同的工艺参数对压电陶瓷的微观结构和宏观性能具有非常重要的影响。尤其对于含有挥发性元素(如 Bi 和 Pb 元素)的压电陶瓷材料,各种制备工艺条件,如原料的选择、烧结气氛、烧结温度、烧结时间、热处理方法等因素,对宏观性能的影响更加突出。

2.3.1 温度的影响

烧结温度对无铅 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 陶瓷的密度、晶粒尺寸和压电性能有着至关重要的作用[38-41]。研究人员通过传统固相反应烧结法研究了不同烧结温度对 0.75$BiFeO_3$-0.25$BaTiO_3$[38]和 Mn 改性 0.67$Bi_{1.05}FeO_3$-0.33$BaTiO_3$[39]无铅压电陶瓷压电性能与微观结构的影响,通过对陶瓷材料的晶粒尺寸、密度、介电常数、压电常数和机电耦合系数等的综合优化分析,获得了相应的最佳烧结温度区间,铁电和压电性能得到改善。Yang 等[40]在研究 Sc 掺杂和烧结温度对 0.725$BiFe_{1-x}Sc_xO_3$-0.275$BaTiO_3$ + $y$mol% MnO_2 多铁性陶瓷微观结构、多铁性和压电性能的影响的时候也发现该陶瓷可以在 930～990 ℃低温范围内良好烧结,并具有纯钙钛矿结构。烧结温度的升高改善了陶瓷的致密化、电绝缘、铁电和压电性能。Cheon 等[41]在研究锰掺杂对 0.75$BiFeO_3$-0.25$BaTiO_3$ 陶瓷影响的时候发现,掺杂的效果强烈依赖于烧结温度和掺杂浓度,MnO_2 掺杂小于 0.5wt%时抑制烧结过程中大孔的形成,当烧结温度升高到晶粒尺寸大于几微米时,压电性能显著增加,与 Mn 掺杂浓度无关,从而得出与 Mn 掺杂相比,晶粒尺寸对压电性能的影响更大的结论。

2.3.2 原料的影响

Cheng 等[42]采用常规固相法分别利用纳米 $BaTiO_3$/Bi_2O_3/Fe_2O_3 和 $BaCO_3$/TiO_2/Bi_2O_3/Fe_2O_3 两种原料,制备了 0.7BF-0.3BT 陶瓷。研究结果表明,与 $BaCO_3$/TiO_2 相比,纳米 $BaTiO_3$ 可以减少陶瓷中的气孔和氧空位,导致密度增加,漏电流密度降低。采用纳米 $BaTiO_3$ 制得的 0.7BF-0.3BT 陶瓷可获得增强的铁电和压电性能(d_{33} = 210 pC/N,k_p = 0.34 和 P_r = 31.2 μC/cm²)、较高的居里温度(514 ℃),以及良好的老化性能(d_{33} 保持 72 h 以上)和温度稳定性(400 ℃)。

2.3.3 烧结气氛

2009 年,Leontsev 等[16]采用 O_2 气氛烧结,制备出具有一定压电性能(d_{33} = 116 pC/N)和较高居里温度(450 ℃)的 Mn 掺杂 0.25$BaTiO_3$-0.75$BiFeO_3$ 陶瓷,使电阻率提高了五个数量级,在高温压电材料领域引起了各国研究人员的高度关注。随后,Yang 等[43]研究了铋补偿和烧结条件对无铅压电陶瓷 0.7$Bi_{1+x}FeO_3$-0.3$BaTiO_3$($0 \leqslant x \leqslant 0.04$)的微观结构和电性能的影响,研究结果表明,适当的铋补偿对微结构和电性能有重要影响。当 x = 0.02 且烧结时间 t_s = 3 h 时,获得了最佳的压电和铁电性能以及最高的相对密度,即 d_{33} = 192 pC/N,P_r = 41.71 μC/cm²,T_C = 493 ℃。Fujii 等[32]通过对 0.3$BaTiO_3$-0.1Bi($Mg_{1/2}Ti_{1/2}$)O_3-0.6$BiFeO_3$ 陶瓷采用相同成分的煅烧粉末做气氛烧结与无气氛烧结进行了对比,实验发现气氛烧结得到的陶瓷漏电流密度降低,在外加电场下的最大场致应变从 366 pm/V 提高到 799 pm/V。由此可见,在合适的气氛中烧结可以有效降低材料的漏电流,改善无铅压电材料的电性能,

而这可能与铋空位－氧空位缺陷偶极子浓度的降低有关。

2.3.4　热处理方法

为了实现纯 $BiFeO_3$ 的合成，研究者[44]通过在空气中快速烧结并快速冷却使材料的介电性能大幅提升。之后，人们开始把这种快速冷却的方法运用到 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 基无铅压电材料体系中[8,18,43,45]。Song 等[45]研究了不同烧结温度下正常冷却和淬火冷却制备的 $0.67Bi_{1.05}FeO_3$-$0.33BaTiO_3$ 陶瓷的结构、介电、铁电和压电性能，并将经过热处理后的性能改善结果归因于热处理过程中缺陷数量的减少。进一步地，该课题组[8]采用水淬法制备了三种不同掺杂 $0.67BiFeO_3$-$0.33BaTiO_3$ 基无铅压电材料，具有高居里温度（>450 ℃），较好的压电性（240～400 pC/N）和铁电性（剩余极化强度 0.19～0.24 C/m^2，矫顽场 2.4～2.8 MV/m）以及耐疲劳性，与炉冷得到的陶瓷材料相比，其漏电流大小降低约 3 个数量级，这可能是压电性能得以提高的原因之一。然而另有研究者[18]通过对不同 Mn 掺杂 $(1-x-y)BiFeO_{3-x}Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_{3-y}BaTiO_3$ 陶瓷进行退火并随后淬火处理提高了富 BZT 陶瓷的压电响应，并指出与缺陷偶极子效应的机制不同，残余内应力的消除才是铁电极化反转和压电响应的潜在机制。特别地，Alikin 等[46]对标准固相反应（SSR）和机械力化学辅助合成（MAS）两种方法制备的 Sm 改性 $Bi_{0.88}Sm_{0.12}FeO_3$ 陶瓷的相结构分布、畴结构和极化反转行为进行了研究，表明材料合成工艺在控制和优化材料的结构和性能方面发挥了重要的作用。

2.3.5　织构化

通过使用模板引导和定向陶瓷颗粒到相同晶体方向的方法制备得到的材料力学性能和压电性能可以接近其单晶对应物，这种诱导织构的出现是提高铅基和无铅压电陶瓷压电和介电性能的重要方法[47]。目前常用织构化处理的方法主要有模板晶粒生长（TGG）和反应性模板晶粒生长（RTGG）两种，其中模板种子变体常见的主要有以下几种：$BaTiO_3$（BT），$SrTiO_3$（ST），$NaNbO_3$（NN），$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$（NBT），铋层结构铁电体（BLSF）等，典型的流延工艺如示意图 4[47]所示，图中，t_{blade} 表示流延机刮刀的厚度，绿色短线为种子模板晶粒，黄底阴影部分为混合着种子模板晶粒的流延浆料，黑色箭头表示流延浆料沿流延方向定向。

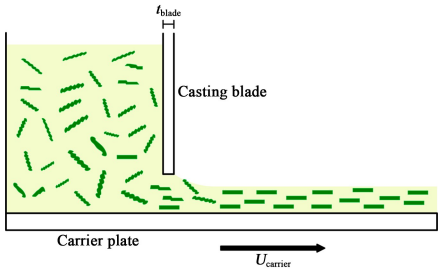


图 4　典型的流延工艺示意图[47]。其中，混合种子模板（短线）的流延浆料（阴影部分）沿流延方向定向。

2004 年，Saito 等[21]通过 RTGG 制备了掺 Li^+，Ta^{5+} 和 Sb^{5+} 的 KNN 织构化陶瓷，压电性能（d_{33}=416 pC/N）得到突破，掀起了一股无铅压电材料的研究热潮。随后人们又陆续研究了一系列 KNN 基织构体系衍生物[48-49]，使用 $0.97(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.93}Sb_{0.07})O_3$-$0.03CaZrO_3$ 厚膜制造的压电能量捕获装置在共振频率下最大功率密度达 21.4 μW/mm^3，这是迄今为止使用无铅压电材料制造的能量捕获装置所观察到的最大功率密度[49]。此外，Zhai 课题组分别采用不同的钙钛矿片状 NBT（或 ST）和 BT 模板颗粒，制备了具有高度织构的〈001〉取向 $0.90(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$-$0.05KNbO_3$-$0.05SrTiO_3$[50]和 $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$[51]陶瓷，系统地研究了晶粒取向、微结构演化、相稳定性、铁电压电性能和应变响应的变化情况，为研制高性能环保型致动器装置奠定了基础。特别地，继续探索更多适用于织构化处理的潜在候选材料系统是未来进一步开发无铅压电应用的重要研究方向。由于模板种子和陶瓷基体合成过程的复杂性，织构化无铅压电陶瓷的制备至关重要。但是制备过程必须量化与合成陶瓷基体中模板种子、浆料制备、流延工艺和烧结相关的多个变量，以期对压电陶瓷的最终压电和介电性能产生重大影响。因此，如何优化织构化陶瓷制备工艺，是材料得以大规模应用的一个关键条件。

2.4　畴工程调控

过去大量研究结果表明，压电材料的宏观性能与铁电畴结构及其畴演变是密切相关的[52-55]。2006 年，Wada 等[56]研究了沿[111]极化的钛酸钡单晶压电系数（d_{33} 和 d_{31}）随铁电畴结构尺寸减小而增大的现象，同时预测当电畴尺寸大于 20 μm 时，钛酸钡单晶压电系数几乎趋向于单畴时的理论值，当电畴尺寸降至 1 μm 时，有望得到超过 1 000 pC/N 的超高压电系数。近些年来，又有研究者[57]通过

TEM 进一步研究了 KNN 陶瓷的巨压电系数 d_{33}（～570 pC/N）是归因于纳米畴（1～2 nm）和高密度铁电畴壁的共同作用。这种“铁电畴尺寸越小，压电性越强”的“畴尺寸效应”在过去得到广泛认同。但在最近的工作中，陈龙庆等[58]基于热力学分析和相场模拟研究了 $BaTiO_3$ 铁电晶体压电系数的铁电畴尺寸依赖性，发现了与传统认知相反的畴尺寸效应，即“畴尺寸越大，压电系数越高”，并指出压电效应的尺寸依赖性归根结底取决于铁电畴的极化反转能力。由此可见，适当的畴结构工程调控有望成为提高压电性能的一个有效办法。吴家刚课题组[59]通过对 BF-BT 陶瓷畴尺寸与电性能关系的研究提出了一种新的畴结构演变关系图如图 5[59]，指出通过控制 BF 基钙钛矿弛豫铁电体的铁电畴尺寸，可以获得具有良好温度稳定性的大应变。因此，通过铁电畴结构工程调控优化铁电材料宏观性能将成为铁电压电材料领域研究的重点。图中，γ 和 T_m 分别表示介电弥散度因子和介电常数峰值所对应的温度，T_f 表示纳米极化微畴被冻结时的特征温度；P_r 表示电滞回线中的剩余极化强度，LT 表示低温，HT 表示高温。

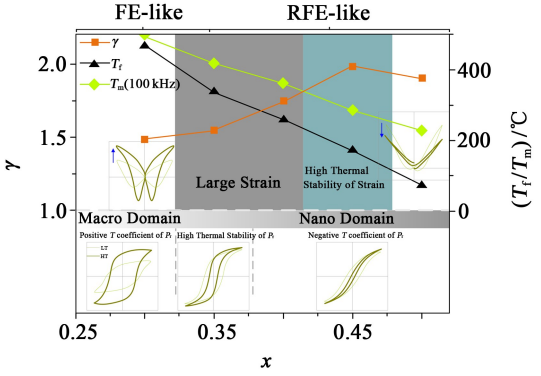


图 5 基于 $BiFeO_3$-$x$$BaTiO_3$ 陶瓷的畴尺寸与电性能关系的畴结构演变关系图 γ 和 T_f，以及不同温度下的 P-E/S-E 回线随 BT 含量增加的新关系图[59]

3 小结和展望

近年来无铅压电陶瓷性能的快速提高，促使无铅压电陶瓷在传感器、致动器和超声器件领域得到了部分应用。但对于更大规模的应用，还需要实现良好的综合性能和稳定性。$BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 材料作为近年来备受关注的无铅压电体系，有望成为替代 PZT 材料的一种候选材料，具有十分明显的优越性，但仍然还存在着一些问题亟待解决：

（1）关于该陶瓷体系的组成和晶体结构、压电介电性能和居里温度等，不同学者得到的结论不尽相同，目前还没有一个统一的说法，这还需要开展更加精细和系统的研究；

（2）多数研究表明，无铅压电材料虽然收获了高压电性能，但也牺牲了相应的居里温度和退极化温度，导致其温度稳定性差，这将极大地限制其应用，如何改善综合性能是一个非常重要的问题；

（3）制备工艺方法和条件对无铅压电材料的性能至关重要。系统研究该体系的合成工艺条件，有效提高材料致密性和控制室温漏电流，使压电性能得以体现出来是实现高压电性能的关键所在；

（4）压电材料性能是实用化的关键，研究微观结构与宏观性能之间的关系是理解相应物理机制的基础，因此需要进一步深入探讨；

（5）BF-BT 薄膜的研究是下一步无铅压电器件小型化和集成化的重要前提；

（6）对基于 BF-BT 系统的耐久性进行研究，这对提高无铅压电陶瓷材料使用的可靠性，预防其失效具有重要的指导意义。

参考文献：

[1] 王中林. 压电电子学与压电光电子学[M]. 北京：科学出版社，2012.
Wang Z L. Piezoelectric Electronics and Piezoelectric Optoelectronics[M]. Beijing: Science Press, 2012.

[2] Lonkar C M, Kharat D K, Prasad S, et al. Chapter 25-Synthesis, Characterization, and Development of PZT-based Composition for Power Harvesting and Sensors Application, in: Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2015: 551-577.

[3] Wang Z L, Song J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. Science, 2006, 312(5771): 242-246.

[4] (美)厄尔图克，(美)英曼. 压电能量收集[M]. 舒海生，赵丹，史肖娜，译. 北京：国防工业出版社，2015.
Erturk A, Inman D J. Piezoelectric Energy Harvesting[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2015.

[5] Chen X, Guo S, Li J, et al. Flexible piezoelectric nanofiber composite membranes as high performance acoustic emission sensors[J]. Sensor Actuat A-Phys., 2013, 199: 372-378.

[6] 郑木鹏，侯育冬，朱满康，等. 能量收集用压电陶瓷材料研究进展[J]. 硅酸盐学报，2016，44(3)：359-366.
Zheng M P, Hou Y D, Zhu M K, et al. Research progress of piezoelectric ceramics for energy harvesting[J]. J. Chin. Ceram Soc., 2016, 44(3): 359-366.

[7] Wang D W, Wang G, Murakami S, et al. $BiFeO_3$-$BaTiO_3$: A new generation of lead-free electroceramics[J]. J. Adv. Dielect., 2018, 8(6): 1830004.

[8] Lee M H, Kim D J, Park J S, et al. High-performance lead-free piezoceramics with high curie temperatures[J]. Adv. Mater., 2015, 27: 6976-6982.

[9] 吴家刚. 铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的发展与展望[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2019, 42(2): 143-153.
Wu J G. Development and prospect of potassium sodium niobate-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. J. of Sichuan Normal University (Natural Science), 2019, 42(2): 143-153.

[10] Baettig P, Schelle C F, LeSar R, et al. Theoretical prediction of new high-performance lead-free piezoelectrics [J]. Chem. Mater., 2005, 17(6): 1376-1380.

[11] Okuno Y, Sakashita Y. Born effective charges and piezoelectric coefficients of $BiXO_3$[J]. Jpn. J. Appl. Phys., 2009, 48: 09KF04.

[12] Noheda B, Cox D E, Shirane G, et al. A monoclinic ferroelectric phase in the $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ solid solution[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(14): 2059-2061.

[13] Fu H, Cohen R E. Polarization rotation mechanism for ultrahigh electromechanical response in single-crystal piezoelectrics[J]. Nature, 2000, 403: 281-283.

[14] 杨凤娟, 程　璇, 张　颖. 掺镧锆钛酸铅陶瓷电致畴变过程中的相变[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2777-2782.
Yang F J, Cheng X, Zhang Y. Phase transition of lanthanum-doped lead zirconate titanate ceramics during electric-field-induced domain switching[J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2015, 25(10): 2777-2782.

[15] Jean F, Courtois C. The PZT System, in: M. Pomeroy (Ed.) Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses[M]. Oxford: Elsevier, 2021: 345-357.

[16] Leontsev S O, Eitel R E. Dielectric and piezoelectric properties in Mn-Modified $(1-x)BiFeO_3$-$xBaTiO_3$ ceramics [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2009, 92(12): 2957-2961.

[17] Yabuta H, Watanabe M, Watanabe T, et al. Structural investigation of ferroelectric $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ solid solutions near the rhombohedral-pseudocubic phase boundary [J]. Appl. Phys. Lett., 2020, 116: 252902.

[18] Lin Y, Zhang L, Zheng W, et al. Structural phase boundary of $BiFeO_3$-$Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$BaTiO_3$ lead-free ceramics and their piezoelectric properties[J]. J. Mater. Sci-Mater. El, 2015, 26: 7351-7360.

[19] Liu Y Y, Yang L, Li J Y. Strain-engineered orthorhombic-rhombohedral phase boundary in epitaxial bismuth ferrite films[J]. J. Appl. Phys., 2013, 113: 183524.

[20] Kim S, Khanal G P, Nam H W, et al. Structural and electrical characteristics of potential candidate lead-free $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ piezoelectric ceramics[J]. J. Appl. Phys., 2017, 122: 164105.

[21] Saito Y, Saito H X, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics [J]. Nature, 2004, 432: 84-87.

[22] Yao Z, Xu C, Hao H, et al. Manganese-doped $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ high-temperature piezoelectric ceramics: Phase structures and defect mechanism[J]. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2016, 13(3): 549-553.

[23] Kim D J, Lee M H, Park J S, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of Mn-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics[J]. J. Electroceram, 2014, 33: 37-41.

[24] Kim D J, Lee M H, Song T K. Comparison of multi-valent manganese oxides (Mn^{4+}, Mn^{3+}, and Mn^{2+}) doping in $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ piezoelectric ceramics[J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2019, 39: 4697-4704.

[25] Wang D, Khesro A, Murakami S, et al. Temperature dependent, large electromechanical strain in Nd-doped $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free ceramics [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2017, 37: 1857-1860.

[26] Habib M, Akram F, Ahmad P, et al. Donor multiple effects on the ferroelectric and piezoelectric performance of lead-free $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics [J]. Mater. Lett., 2022, 315: 131950.

[27] Habib M, Lee M H, Kim D J, et al. Enhanced piezoelectric performance of donor La^{3+}-doped $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free piezoceramics[J]. Ceram. Int., 2020, 46: 7074-7080.

[28] Khan S A, Akram F, Bae J, et al. Enhancing piezoelectric coefficient with high curie temperature in $BiAlO_3$-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free ceramics [J]. Solid State Sci., 2019, 98: 106040.

[29] Khan S A, Malik R A, Akram F, et al. Synthesis and electrical properties of $0.65Bi_{1.05}Fe_{1-x}Ga_xO_3$-$0.35BaTiO_3$ piezoceramics by air quenching process[J]. J. Electroceram, 2018, 41: 60-66.

[30] Zhou C, Feteira A, Shan X, et al. Remarkably high-temperature stable piezoelectric properties of $Bi(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics [J]. Appl. Phys. Lett., 2012, 101: 032901.

[31] Fujii I, Iizuka R, Nakahira Y, et al. Electric field induced lattice strain in pseudocubic $Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-modified $BaTiO_3$-$BiFeO_3$ piezoelectric ceramics [J]. Appl. Phys. Lett., 2016, 108: 172903.

[32] Fujii I, Mitsui R, Nakashima K. Effect of sintering condition and V-doping on the piezoelectric properties of $BaTiO_3$-$Bi(Mg_{1/2}Ti_{1/2})O_3$-$BiFeO_3$ ceramics[J]. J. Ceram. Soc. Jpn, 2013, 121(8): 589-592.

[33] 黄志强, 何秀将, 何新华, 等. Sb_2O_3 掺杂 $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ 压电陶瓷的结构及电性能研究[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(3): 565-571, 586.
Huang Z Q, He X J, He X H, et al. Structure and electrical properties of Sb_2O_3-doped $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ piezoelectric ceramics[J]. J. Synth. Cryst., 2021, 50(3): 565-571, 586.

[34] 张晓燕, 杜　强, 赵晓楠, 等. $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$LaFeO_3$ 三元

多铁性陶瓷材料的制备及性能[J]. 稀有金属材料与工程，2020，49(2)：520-525.

Zhang X Y，Du Q，Zhao X N，et al. Preparation and properties of multiferroic $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$LaFeO_3$ ceramics [J]. Rare Metal Mat. Eng.，2020，49(2)：520-525.

[35] Belik A A，Wuernisha T，Kamiyama T，et al. High-pressure synthesis，crystal structures，and properties of perovskite-like $BiAlO_3$ and pyroxene-like $BiGaO_3$[J]. Chem. Mater.，2006，18(1)：133-139.

[36] Zylberberg J，Belik A A，Takayama-Muromachi E，et al. Bismuth aluminate：A new high-TC lead-free piezo-/ferroelectric[J]. Chem. Mater.，2007，19(26)：6385-6390.

[37] Shan X，Zhou C，Cen Z，et al. $Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O_3$ modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free piezoelectric ceramics with high temperature stability[J]. Ceram. Int.，2013，39：6707-6712.

[38] Lee Y J，Kim J S，Han S H，et al. Effect of sintering temperature on the piezoelectric properties in $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ceramics[J]. J. Korean Phys. Soc.，2012，61(6)：947-950.

[39] Kim D J，Lee M H，Park J S，et al. Effects of sintering temperature on the electric properties of Mn-modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ bulk ceramics[J]. J. Korean Phys. Soc.，2015，66(7)：1115-1119.

[40] Wan Y，Li Y，Li Q，et al. Microstructure，ferroelectric，piezoelectric，and ferromagnetic properties of Sc-Modified $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ multiferroic ceramics with MnO_2 addition [J]. J. Am. Ceram. Soc.，2014，97(6)：1809-1818.

[41] Joo H W，Kim D S，Kim J S，et al. Piezoelectric properties of Mn-doped $0.75BiFeO_3$-$0.25BaTiO_3$ ceramics[J]. Ceram Int.，2016，42：10399-10404.

[42] Cheng S，Zhao L，Zhang B P，et al. Lead-free $0.7BiFeO_3$-$0.3BaTiO_3$ high-temperature piezoelectric ceramics：Nano-$BaTiO_3$ raw powder leading to a distinct reaction path and enhanced electrical properties[J]. Ceram. Int.，2019，45：10438-10447.

[43] Yang L，Chen C，Jiang X，et al. Enhanced ferroelectric and piezoelectric properties of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ lead-free ceramics by simultaneous optimization of Bi compensation and sintering conditions [J]. Ceram. Int.，2022，48：12866-12874.

[44] Chen J，Xing X，Watson A，et al. Rapid synthesis of multiferroic $BiFeO_3$ single-crystalline nanostructures [J]. Chem. Mater.，2007，19(15)：3598-3600.

[45] Lee M H，Park J S，Kim D J，et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ solid solution ceramics[J]. Ferroelectrics，2013，452：7-12.

[46] Alikin D O，Turygin A P，Walker J，et al. The effect of phase assemblages，grain boundaries and domain structure on the local switching behavior of rare-earth modified bismuth ferrite ceramics[J]. Acta Mater.，2017，125：265-273.

[47] Moriana A D，Zhang S. Lead-free textured piezoceramics using tape casting：A review[J]. J. Materiomics，2018，4：277-303.

[48] Zhang H，Zhu Y，Fan P，et al. Temperature-insensitive electric-field-induced strain and enhanced piezoelectric properties of 〈001〉 textured $(K，Na)NbO_3$-based lead-free piezoceramics[J]. Acta Mater.，2018，156：389-398.

[49] Chae S J，Na J W，Kim D S，et al. Application of [001]-textured $(K，Na)(Nb，Sb)O_3$-$CaZrO_3$ thick films to piezoelectric energy harvesters[J]. Ceram. Int.，2022.

[50] Bai W，Li H，Xi J，et al. Effect of different templates and texture on structure evolution and strain behavior of 〈001〉-textured lead-free piezoelectric BNT-based ceramics[J]. J. Alloy Compd.，2016，656：13-23.

[51] Bai W，Chen D，Li P，et al. Enhanced electromechanical properties in 〈001〉-textured $(Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O_3$ lead-free piezoceramics[J]. Ceram. Int.，2016，42：3429-3436.

[52] Ozaki T，Kitagawa S，Nishihara S，et al. Ferroelectric properties and nano-scaled domain structures in $(1-x)BiFeO_{3-x}BaTiO_3$ ($0.33<x<0.50$) [J]. Ferroelectrics，2009，385：155-161.

[53] Yang F J，Cheng X，Zhou Z D，et al. An analysis of domain reorientation in PLZT ceramics by in situ Raman spectroscopy[J]. J. Appl. Phys.，2009，106：114115.

[54] Hang Q，Xing Z，Zhu X，et al. Dielectric properties and related ferroelectric domain configurations in multiferroic $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ solid solutions[J]. Ceram. Int.，2012，38S：S411-S414.

[55] 杨凤娟，程 璇，张 颖. 电疲劳对掺镧锆钛酸铅陶瓷电致畴变行为的影响[J]. 硅酸盐学报，2015，43(3)：292-299.

Yang F J，Cheng X，Zhang Y. Effect of electric fatigue on electric-induced domain switching for lanthanum-doped lead zirconate titanate ceramics[J]. J. Chin. Ceram. Soc.，2015，43(3)：292-299.

[56] Wada S，Yako K，Yokoo K，et al. Domain wall engineering in barium titanate single crystals for enhanced piezoelectric properties[J]. Ferroelectrics，2006，334：17-27.

[57] Xu K，Li J，Lv X，et al. Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics [J]. Adv. Mater.，2016，28：8519-8523.

[58] Wang B，Li F，Chen L Q. Inverse domain-size dependence of piezoelectricity in ferroelectric crystals[J]. Adv. Mater.，2021，33：2105071.

[59] Li C，Zheng T，Wu J. Competitive mechanism of temperature-dependent electrical properties in $BiFeO_3$-$BaTiO_3$ ferroelectrics controlled by domain evolution [J]. Acta Mater.，2021，206：116601.

作者简介：

杨凤娟(1983—)，女，博士，副教授，主要研究方向为功能材料及功能器件的应用。