

稀土钙氧硼酸盐高温压电晶体及其传感器件

于法鹏¹, 姚贵腾¹, 王国良¹, 刘学良^{1,2}, 赵 显^{1,3}

(1. 山东大学, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 山东本源晶体科技有限公司, 济南 250100;
3. 山东大学光学高等研究中心, 山东 青岛 266200)

摘 要: 稀土钙氧硼酸盐 $\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (RECOB, RE:Y 和稀土元素) 系列晶体具有高的熔点、高的电阻率、低的介电损耗和适中的压电活性, 是一类重要的高温压电晶体材料。介绍了该类晶体的提拉法制备工艺、宽温域电弹性能表征及其在高温传感技术领域的研究新进展, 包括以该类晶体为基础的高温声表面波温度传感器件、高温压电换能器件以及高温振动加速度传感器件, 阐述了该类高温压电晶体与传感器件在工业领域中的潜在应用及技术优势。

关键词: 稀土钙氧硼酸盐晶体; 提拉法; 晶体生长; 高温压电; 传感应用

中图分类号: O738 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0563-12

网络出版时间: 2022-01-24



Rare-earth Calcium Oxyborate High-temperature Piezoelectric Crystals and Sensors

YU Fapeng¹, YAO Guiteng¹, WANG Guoliang¹, LIU Xueliang^{1,2}, ZHAO Xian^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials and Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;
2. Shandong Original Crystal Technology Co., LTD, Jinan 250100, China;
3. Center for Optics Research and Engineering, Shandong University, Qingdao 266200, Shandong, China)

Abstract: Rare-earth calcium oxyborate crystals (*i.e.*, $\text{RECa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$, RECOB, RE:Y and rare-earth elements) are promising piezoelectric materials for high-temperature sensing application due to their high melting point, high electrical resistivity, low dielectric loss and moderate piezoelectric activity. Single crystal growth of RECOB crystals was introduced, the characterization of electro-elastic properties and the research progress of RECOB piezoelectric crystals in the high-temperature sensing field were represented. High-temperature surface acoustic wave sensor for temperature sensing, high-temperature piezoelectric transducers and vibration sensors were described. The potential applications and technical advantages of RECOB crystals and related sensors were introduced.

Keywords: rare earth calcium oxyborate crystal; Czochralski method; crystal growth; high-temperature piezoelectric; sensing application

自 1880 年 Curie 兄弟发现压电效应以来, 压电材料和压电器件的研究和生产得到很大的发展。目前开发的压电器件有用于频率选择的滤波器, 频率控制的谐振器, 高灵敏度的温度、压力、气体、流量加速度传感器以及压电超声换能器等, 其已广泛应用于通讯、导航、自动控制、计量检测、传感技术等领域。压电传感技术已成为 21 世纪重要的高新

技术领域之一。近年来, 航空航天、核电能源和石油工业等工业技术的快速发展, 迫使人们探索具有高阻抗、低损耗、高压电活性且性能温度稳定性优良的新型高温压电材料, 用于各类高温压电传感器件研发^[1-3]。

具有高压电活性的铁电材料是压电传感应用的重要材料之一。早在 1942 年, 研究人员发现了性能

收稿日期: 2021-06-07。 修订日期: 2021-07-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51872165); 山东省重大科技创新工程项目(2019JZZY010313); 山东省自然科学基金(ZR2020KA003)。

第一作者: 于法鹏(1982—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 赵 显(1970—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-06-07. Revised date: 2021-07-29.

First author: YU Fapeng (1982—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fapengyu@sdu.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Xian (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhaoxian@sdu.edu.cn

优异的 BaTiO₃ 压电陶瓷, 其有效压电常数 d_{15} 可达 270 pC/N; 此后, 又发现了 Pb(Zr, Ti)O₃ 压电陶瓷, 同样拥有较好的压电性能, 有效压电常数 d_{33} 报道为 600 pC/N^[4-5]。基于 Pb(Zr, Ti)O₃ 压电陶瓷的压电换能器、驱动器、压力传感器等获得了迅猛发展。2000 年以来发展起来的铅基弛豫铁电陶瓷和单晶, 具有更加优异的压电性能, 交流极化后压电性能还可以进一步提升^[6-8]; 2018 年, 李飞等报道的掺 Sm 的 Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 压电陶瓷, 压电常数 d_{33} 可达 1 500 pC/N^[9], 同组份的 Sm-Pb(Mg_{1/3}, Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 弛豫铁电单晶, 压电常数则可提高至 (3 400~4 100) pC/N^[10]。然而, 铅基弛豫铁电陶瓷和单晶最高使用温度受限于 Curie 相变温度, 从而限制了其在高温传感技术领域中的应用。相比于压电陶瓷, 高温压电单晶具有更低的损耗以及更加优异的压电性能温度稳定性, 为高温压电传感器件的设计和研发提供了重要材料基础。近年来, 广泛关注的高温压电晶体主要有铌酸锂 LiNbO₃(LN)、钽酸镓镧 La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄(LGT)、磷酸镓 GaPO₄、硅酸铝钙 Ca₂Al₂SiO₇(CAS)、硅酸钛钡 Ba₂TiSi₂O₈(BTS)、三硼酸铋 α-BiB₃O₆(BIBO)、氮化铝 AlN 和稀土钙氧硼酸盐 RECa₄O(BO₃)₃(RECOB, RE:Y 和稀土元素)等系列晶体^[11-31]。其中, RECOB 系列晶体倍受关注^[32-38]。该系列晶体的机电耦合系数高(约 30%), 有效压电常数大(约 15 pC/N), 均为石英晶体的近 4 倍。另外, RECOB 系列晶体容易采用提拉法生长, 能够获得高质量、大尺寸(约 3 in)单晶, 该类晶体具有高的直流电阻率(约 2×10⁸ Ω·cm@ 800 °C)且电弹性能在宽温区范围内具有良好的温度稳定性, 成为新一代高温压电晶体材料。

本工作介绍了 RECOB 系列晶体的生长、电弹性能以及以该系列晶体为基础的高温压电传感器的设计和研制进展。

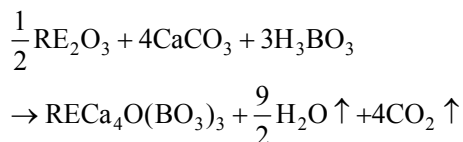
1 RECOB 系列晶体的生长

1.1 多晶料的合成

RECOB 系列晶体生长用多晶原料一般采用固相反应的方法来制备, 即把起始原料按照一定配比, 通过机械混合并在高温下反应生成所需的化合物相。

用于 RECOB 晶体生长的起始原料为: 4N 级的稀土氧化物、CaCO₃ 和 H₃BO₃。原料称量前需确保干燥, 特别是稀土氧化物 La₂O₃ 易吸潮, 要在配料之前进行充分的烘干, 选择条件为 300 °C 恒温(2~3)h。

按照化学计量配比称料, 配料的化学方程式如下:



其中: PrCOB 晶体采用的稀土氧化物原料为 Pr₆O₁₁。

由于 H₃BO₃ 在高温下容易挥发, 在配料过程中通常将 H₃BO₃ 过量原料总质量的 1.5%(质量分数), 避免在合成过程中 H₃BO₃ 挥发导致的化学组分偏离。

准确称量原料后, 利用混料机使所配原料充分的混合均匀, 混料时间不小于 24 h; 然后将混合均匀的原料移入高纯氧化铝坩埚中, 进行第 1 次预烧, 温度控制在 920~950 °C, 驻留时间为 10 h; 第 1 次预烧结束后, 坩埚中的原料会发生“收缩现象”, 这与原料分解产生的 CO₂ 的释放有关。随后, 预烧后的料块取出放入到玛瑙研钵中将其充分研磨, 细化之后再加入 1.0%(质量分数)的 H₃BO₃, 补充第 1 次烧料过程中损失的 H₃BO₃。将原料再次混合后, 在 400 kN 的压力下压制成致密料饼。压料的目的一方面是为了使原料之间紧密接触, 便于高温下进行充分的固相反应; 另一方面减小原料体积, 便于在钨金坩埚中装入足量的多晶原料。最后, 将压制的料饼放入高纯氧化铝坩埚中进行第 2 次烧结, 通常选择在 1 150 °C 的高温中恒温 15 h 以上, 确保固相反应充分完成。固相反应时间对于晶体生长的质量有着重要影响, 固相反应越充分, 获得的多晶原料的物相越纯, 生长过程中硼元素的挥发也就越不明显, 晶体的生长均匀性也会越好, 单晶质量越高。

1.2 晶体的生长

RECOB 系列晶体可采用提拉法也可以采用坩埚下降法进行生长。由于 RECOB 晶体的熔点较高(~1 510 °C), 为防止钨金坩埚氧化, 较多的采用中频感应式单晶生长炉进行晶体生长。生长炉内的气氛通常由 98.0%(体积分数)的氮气和 2.0%(体积分数)的氧气组成。

RECOB 系列晶体沿结晶学 *b* 轴, 也就是[010]方向容易生长, 因此优选 *b* 向籽晶进行单晶生长。当多晶原料熔化后, 通常将熔体温度高于熔点(50~80) °C 并恒温(1~3)h, 使熔体充分混合均匀。然后以 10 °C/h 的速率降温至高于熔点 20 °C 附近, 利用 *b* 向籽晶进行引晶生长。引晶阶段, 将籽晶在熔体中浸泡 0.5h, 使籽晶稍微熔化, 然后开始籽晶的延续生长。该过程可通过观察籽晶周围的光圈大小来判断籽晶生长过程的收缩或扩大趋势, 确保引晶

过程顺利进行。在引晶阶段, 为尽量减少籽晶中的缺陷延续, 可采用相对较高的提拉速率(>3.0 mm/h)和旋转速率[(15~25) r/min]使其能够稳定连续的生长出一段优质籽晶, 然后进入放肩生长过程。该过程中, 晶体拉速一般控制在(0.5~1.0)mm/h, 温控速率控制在(0.3~2.0) °C/h, 缓慢的生长过程是获得优质单晶的关键工艺之一。研究表明, 提拉速度过快容易生成杂晶等缺陷, 太慢则会造成不必要的时间浪费。因此在放肩阶段要根据晶体生长速率的变化, 控制适宜的降温速率、提拉速率和晶转速率, 一般应控制放肩角 $\alpha < 90^\circ$ 。当晶体达到预定生长尺寸时, 通过恒温或回升温度方式可使晶体自然转至等径生长阶段。等径生长阶段的提拉速率和晶转速率影响着熔体中自然对流和强迫对流之间的状态变化。

表 1 为生长该系列晶体在等径阶段所采用的参

数以及获得的晶体尺寸^[35-36,39-45]。当达到预期晶体生长尺寸后, 将晶体从熔体中缓慢提出终止生长, 待恒温数小时后以(15~50) °C/h 的速率降至室温。图 1 为提拉法生长的 RECOB 系列晶体的实物照片。

表 1 RECOB 系列晶体生长参数及尺寸

Table 1 Growth parameters and dimensions of RECOB crystals

Crystals	Pulling rate/ (mm·h ⁻¹)	Rotation rate/ (r·min ⁻¹)	Diameter/mm	Reference
TmCOB	0.5	20~25	20~25	[39]
ErCOB	1.0	20~25	45	[40]
YCOB	0.5~1.2	3~10	3 in	[41]
GdCOB	1.0~3.0	30~50	20~50	[42~43]
SmCOB	1.0~3.0	30~50	20~30	[44]
NdCOB	1.0	16	30	[35]
PrCOB	0.5~1.0	16	30	[36]
LaCOB	0.5	15~20	15~20	[45]



图 1 提拉法生长的 RECOB 系列晶体实物照片

Fig. 1 Photographs of RECOB crystals grown by Czochralski pulling method

2 RECOB 系列晶体电弹性能

2.1 室温电弹性能

RECOB 系列晶体属于单斜晶系 m 点群。该系列压电晶体的电弹常数矩阵的形式为:

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$$

$$s_{ij} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & s_{15} & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & s_{25} & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & s_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & s_{46} \\ s_{15} & s_{25} & s_{35} & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{46} & 0 & s_{66} \end{pmatrix}$$

该系列晶体有 4 个独立的介电常数, 10 个独立的压电常数和 13 个独立的弹性常数。根据 IEEE 压电测试标准^[46], 利用阻抗法对 RECOB 系列晶体的电弹性能进行了表征和研究。

图 2 为 RECOB 压电晶体的电弹常数测算用样

品切型。该系列晶体相对介电常数、弹性常数、机电耦合系数和压电常数的测算方法和步骤如下：

1) 利用平衡电桥法测定 X 方片(样品 a)、Y 方片(样品 b)和 Z 方片(样品 c)以及旋转切型(样品 d)的电容,按照式(1)和式(2)求算 4 个独立的相对介电常数 $\varepsilon_{ij}^T / \varepsilon_0$ 。

$$\varepsilon_{11,22,33}^T / \varepsilon_0 = \frac{C_{11,22,33} \cdot t}{A \cdot \varepsilon_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{33}^T(\theta) = \varepsilon_{11}^T \sin^2 \theta + 2\varepsilon_{13}^T \cos \theta \sin \theta + \varepsilon_{33}^T \cos^2 \theta \quad (2)$$

式中: A 为晶片的面积; t 为晶片的厚度; ε_0 为真空介电常数(8.85 pF/m)。

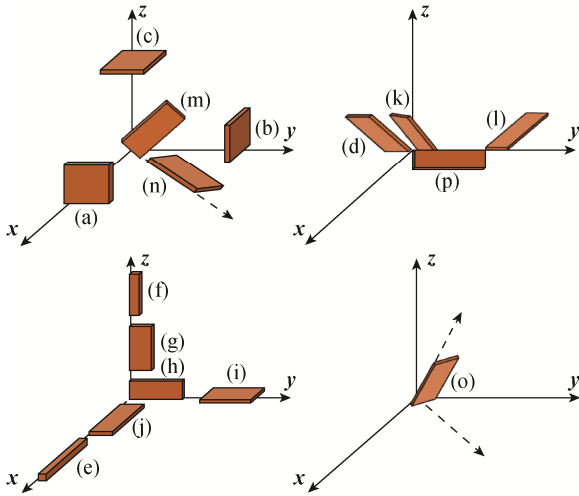


图2 晶体切型 (a) X方片, (b) Y方片, (c) Z方片, (d) (XZw/45°)长条片, (e) X棒, (f) Z棒, (g) XZ长条片, (h) XY长条片, (i) ZY长条片, (j) ZX长条片, (k) (XZw/30°)长条片, (l) (XZw/-45°)长条片, (m) (XYt/45°)长条片, (n) (ZXt/45°)长条片, (o) (YZtw/45°/-45°)长条片, (p) (ZYl/45°)长条片

Fig. 2 Crystal cuts (a) X square plate, (b) Y square plate, (c) Z square plate, (d) (XZw/45°) plate, (e) X-rod, (f) Z-rod, (g) XZ plate, (h) XY plate, (i) ZY plate, (j) ZX plate, (k) (XZw/30°) plate, (l) (XZw/-45°) plate, (m) (XYt/45°) plate, (n) (ZXt/45°) plate, (o) (YZtw/45°/-45°) plate, (p) (ZYl/45°) plate

2) 采用 d_{33} 准静态测量仪直接测量 X 方片和 Z 方片的压电常数 d_{11} 和 d_{33} 数值,并以此判断正交坐标轴的方向。利用谐振法测算长棒样品 e 和样品 f 的弹性常数 s_{11}^E 和 s_{33}^E 以及压电常数 d_{11} 和 d_{33} , 相关公式为式(3)~式(5); 长条片样品 g~样品 j 相关的压电常数 d_{13} 、 d_{12} 、 d_{32} 和 d_{31} 以及相对应的弹性常数 s_{33}^E 、 s_{22}^E 和 s_{11}^E 可通过式(5)、式(8)和式(9)测算得出。沿样品 g 和样品 j 的长度方向施加电场,利用压电常数 d_{35} 和 d_{15} 所激发的厚度切变振动模式测算得弹性常数 s_{55}^E , 沿长条片样品 h 和样品 i 的长度方向施加电

场,利用压电常数 d_{24} 和 d_{26} 所激发的宽度切变振动模式测算得弹性常数 s_{44}^E 和 s_{66}^E , 同时分别由式(4)~式(7)计算得到压电常数 d_{35} 、 d_{15} 、 d_{24} 和 d_{26} 。弹性常数 s_{13}^E 、 s_{15}^E 和 s_{35}^E 可由长条片样品 d、样品 k 和样品 l 的旋转切型的长度伸缩振动模式并运用式(8)和式(10)测算得到。同样,弹性常数 s_{23}^E 、 s_{12}^E 和 s_{25}^E 可测量长条片样品 m~样品 o 并运用式(8)、式(11)~式(13)计算得出。弹性常数 s_{46}^E 可由长条片样品 p 通过厚度切变振动模式并运用式(4)、式(5)、式(7)和式(14)测算得出。为进一步核算部分压电常数的数值大小,可通过设计更多的旋转切型加以验证。如利用样品 d 和样品 l 并运用式(15)和式(16)来验证压电常数 d_{15} 的大小,通过(YZw/θ)(θ=30°/-30°)切型并运用式(17)和式(18)来验证压电常数 d_{35} 等。

$$s^E = \frac{1}{4\rho l^2 f_a^2 (1-k^2)} \quad (3)$$

$$k^2 = \frac{\pi f_r}{2 f_a} \cot \frac{\pi}{2} \left(\frac{f_r}{f_a} \right) \quad (4)$$

$$d = k(\varepsilon s)^{1/2} \quad (5)$$

$$s^E = \frac{1}{4\rho w^2 f_a^2 (1-k^2)} \quad (6)$$

$$s^E = \frac{1}{4\rho t^2 f_a^2 (1-k^2)} \quad (7)$$

$$s^E = \frac{1}{4\rho l^2 f_r^2} \quad (8)$$

$$\frac{k^2}{1-k^2} = \frac{\pi f_a}{2 f_r} \cot \frac{\pi}{2} \left(\frac{f_r}{f_a} \right) \quad (9)$$

$$s_{33}'(XZw/\theta) = s_{11} \sin^4 \theta + 2s_{15} \sin^3 \theta \cos \theta + (2s_{13} + s_{55}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + s_{33} \cos^4 \theta + \quad (10)$$

$$2s_{35} \sin \theta \cos^3 \theta \quad (10)$$

$$s_{22}'(XYt/45^\circ) = (s_{22} + 2s_{23} + s_{44} + s_{33})/4 \quad (11)$$

$$s_{11}'(ZXt/45^\circ) = (s_{11} + 2s_{12} + s_{66} + s_{22})/4 \quad (12)$$

$$s_{33}' = (YZtw/45^\circ/-45^\circ) = (4s_{22} + s_{11} + s_{33} + 2s_{15} + 2s_{13} + s_{55} + 2s_{35} + 4s_{23} + 4s_{12} + 4s_{25} + 2s_{44} + 2s_{66} + 4s_{46})/16 \quad (13)$$

$$s_{44}'(XYl/45^\circ) = s_{44}/2 + s_{46} + s_{66}/2 \quad (14)$$

$$d_{13}'(XZw/\theta) = d_{11} \sin^2 \theta \cos \theta - d_{33} \sin \theta \cos^2 \theta - d_{31} \sin^3 \theta + d_{13} \cos^3 \theta + d_{15} \sin \theta \cos^2 \theta - \quad (15)$$

$$d_{35} \sin^2 \theta \cos \theta \quad (15)$$

$$d_{13}'(XZw/45^\circ) + d_{13}'(XZw/-45^\circ) = \sqrt{2}/2(d_{11} + d_{13} - d_{35}) \quad (16)$$

$$\begin{aligned}
d_{33}'(YZw/\theta) &= d_{11} \sin^3 \theta + d_{31} \sin^2 \theta \cos \theta + \\
& d_{13} \sin \theta \cos^2 \theta + d_{33} \cos^3 \theta + d_{15} \sin^2 \theta \cos \theta + (17) \\
& d_{35} \sin \theta \cos^2 \theta \\
d_{33}'(YZw/30^\circ) + d_{33}'(YZw/-30^\circ) &= \\
& \sqrt{3}/4(d_{31} + 3d_{33} + d_{15})
\end{aligned} \quad (18)$$

为便于对比 RECOB 系列晶体的压电性能, 选取了横向伸缩振动模式的 d_{12} 和剪切振动模式的 d_{26} 进行探讨。

表 2 为 RECOB 系列晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, 弹性常数 s_{22}^E 和 s_{66}^E 、机电耦合系数 k_{12} 和 k_{26} 以及压电常数 d_{12} 和 d_{26} 的测算结果。由表 2 可知, 该系列晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 、弹性常数 s_{22}^E 、机电耦合系数 k_{12} 和压电常数 d_{12} 数值非常接近, 而压电常数 d_{26} 存在较大差别。该系列晶体的相对介电常数、弹性常数 s_{66}^E 、机电耦合系数 k_{26} 、压电常数 d_{26} 均表现出很强的

规律性, 与稀土离子半径的大小变化存在较大关联。

图 3 为该系列晶体相对介电常数随着稀土离子半径的变化。由图 3 可见, 该系列晶体相对介电常数 $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 总体上随着稀土离子半径的增大而逐渐增大, 但在 NdCOB 和 PrCOB 晶体处出现最值, LaCOB 晶体的介电常数有所降低。进一步研究了该系列晶体弹性常数 s_{66}^E 、机电耦合系数 k_{26} 以及压电常数 d_{26} 随稀土离子半径的变化, 结果如图 4a~4c 所示。在一定范围内, 该系列晶体的弹性常数 s_{66}^E 、机电耦合系数 k_{26} 以及压电常数 d_{26} 均随稀土离子半径的增大而增大, 在 NdCOB 和 PrCOB 晶体处达到最值。如压电常数 d_{26} , YCOB 晶体的仅为 7.8 pC/N, 随着稀土离子半径的增大, NdCOB 和 PrCOB 晶体的 d_{26} 数值分别可达 15.0 pC/N 和 15.8 pC/N, 而 LaCOB 晶体的压电常数 d_{26} 有所降低, 约为 11.8 pC/N。LaCOB 晶体压电性能的相对降低, 与晶体中 La_{Ca} 反位缺陷的形成有关^[47]。

表 2 RECOB 晶体的室温电弹常数

Table 2 Electro-elastic constants of RECOB crystals at room temperature

Crystals	RE ³⁺ (nm)	$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$s_{22}^E/(\text{pm}^2\cdot\text{N}^{-1})$	$s_{66}^E/(\text{pm}^2\cdot\text{N}^{-1})$	$k_{12}/\%$	$k_{26}/\%$	$d_{12}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$d_{26}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$
TmCOB	0.088	9.1	11.3	9.1	6.9	16.4	15.4	19.2	3.8	7.8
ErCOB	0.089	9.5	11.8	10.0	6.7	16.5	15.2	18.5	3.6	7.6
YCOB	0.090	9.6	12.0	9.6	7.0	16.3	15.2	19.0	3.9	7.8
GdCOB	0.094	9.4	13.5	10.1	7.3	18.0	16.6	24.7	4.1	11.5
SmCOB	0.096	9.9	13.9	10.1	7.4	18.4	15.6	27.0	4.0	12.7
NdCOB	0.098	9.9	15.5	10.2	7.5	18.5	15.7	30.0	3.9	15.0
PrCOB	0.099	9.8	15.3	10.1	7.9	19.0	15.1	31.5	3.9	15.8
LaCOB	0.103	9.3	15.0	9.5	7.6	17.0	15.0	25.0	3.8	11.8

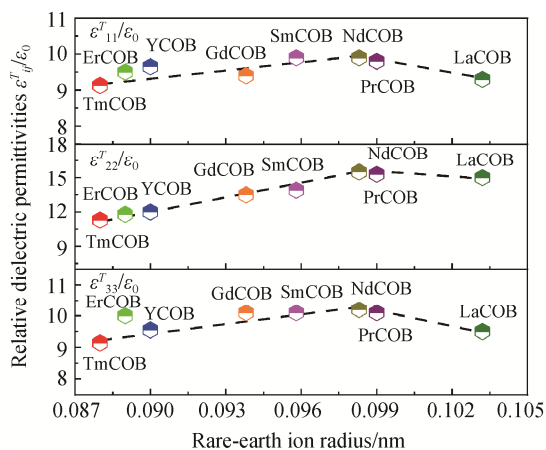


图 3 RECOB 晶体相对介电常数 $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 随稀土离子半径变化曲线

Fig.3 Variations of relative dielectric permittivities $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ 、 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ and $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ for RECOB crystals as a function of rare-earth ionic radius

2.2 高温电阻率测算及表征

晶体的电阻率是二阶张量。由晶体的物理对称性可知, 单斜晶系 m 点群的压电晶体共有 4 个独立的电阻率常数, 分别为 ρ_{11} 、 ρ_{22} 、 ρ_{33} 和 ρ_{13} 。通过对 X 切片、Y 切片和 Z 切片进行测量, 可以有效测定电阻率常数 ρ_{11} 、 ρ_{22} 和 ρ_{33} , 而 ρ_{13} 可通过旋转切型的电阻率常数计算得到。电阻率有关测算公式如下:

$$\rho = \frac{RS}{l} = \frac{US}{Il} \quad (19)$$

其中: U 为直流电压; I 为直流电流; S 为样片电极面面积; l 为晶片厚度。研究发现, 该系列晶体沿 Y 方向的电阻率普遍比 X 和 Z 方向的电阻率数值高。

图 5 为该系列晶体沿 Y 方向的电阻率随温度变化曲线。由图 5 可知, 在相同温度下, ErCOB 和 YCOB 晶体具有较其它同系列晶体更高的电阻率, 而 PrCOB 晶体的电阻率数值相对为最低。为便于对

比, 表 3 进一步给出了 900 °C 时各晶体的电阻率测算数值。

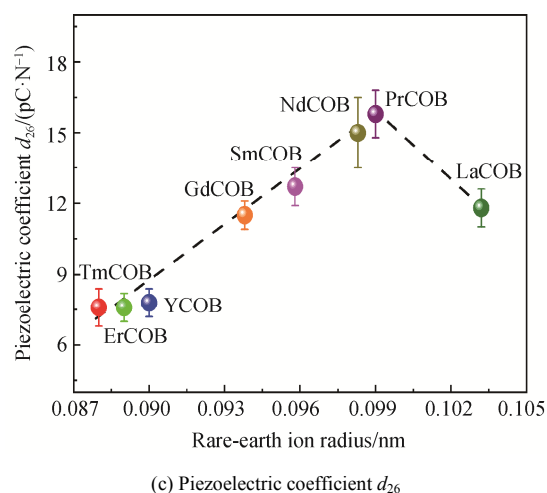
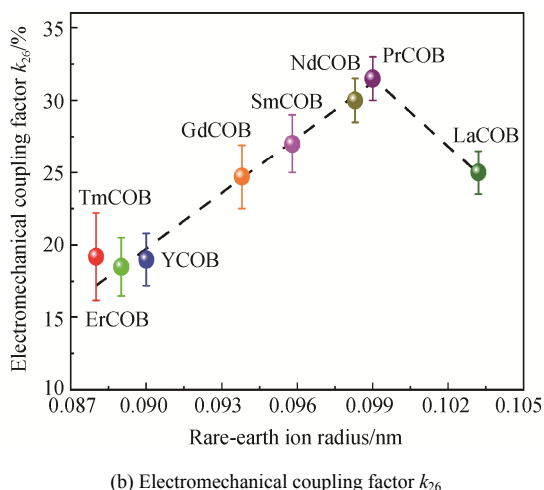
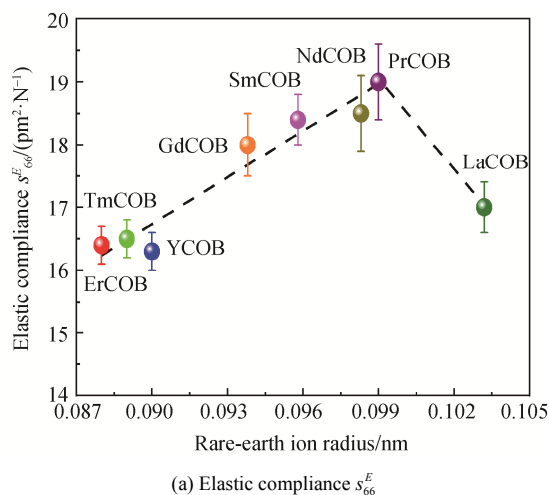


图 4 RECOB 晶体弹性常数 s_{66}^E 、机电耦合系数 k_{26} 和压电常数 d_{26} 随稀土离子半径变化曲线

Fig. 4 Variations of elastic compliance s_{66}^E , electromechanical coupling factor k_{26} and piezoelectric coefficient d_{26} as a function of rare-earth ionic radius for RECOB crystals

该系列晶体沿 Y 方向的电阻率 ρ_{22} 随着稀土离

子半径的增加从 ErCOB [$r(\text{Er}^{3+})=0.089 \text{ nm}$] 到 LaCOB [$r(\text{La}^{3+})=0.103 \text{ nm}$], 晶体的电阻率逐渐降低(LaCOB 例外)。当高温 900 °C 时, 该系列晶体电阻率数值维持在 $\rho=1.0\times 10^6\sim 1.0\times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}$ 范围。晶体电阻率高低与内部缺陷浓度有关。电阻率随温度的变化可以用 Arrhenius 方程来描述, 公式如下:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (20)$$

其中: E_a 为激活能; k_B 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度。通过对 $\ln\rho$ 和 $1/T$ 作图, 由曲线的斜率可以计算得到各晶体的激活能, 分别为(0.55~0.83) eV。EPR 测试表明, 该系列晶体的高温导电行为与晶体内部氧空位缺陷有关^[48-49]。通过数据拟合, 推算了该系列晶体的室温电阻率数值。结果发现, 室温下 ErCOB 和 YCOB 晶体的电阻率 $>10^{17} \Omega\cdot\text{cm}$, 远高于其它同系列晶体。随着稀土离子半径的增大, RECOB 晶体的电阻率依次降低, 其中 PrCOB 晶体的室温电阻率最低, 约为 $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$, LaCOB 晶体的电阻率略有升高, 可达 $10^{15} \Omega\cdot\text{cm}$ 。

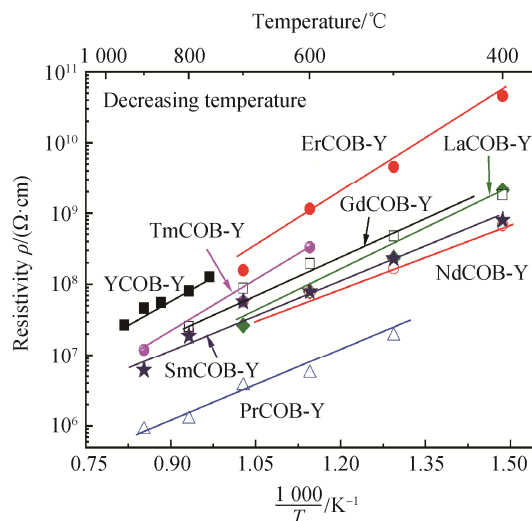


图 5 RECOB 晶体电阻率的温度依赖性

Fig. 5 Temperature dependence of electrical resistivity for RECOB crystals

表 3 RECOB 系列晶体在 25 °C 和 900 °C 时的电阻率数值
Table 3 Electrical resistivities of RECOB crystals at 25 °C and 900 °C

Crystals	Resistivity/ ($\Omega\cdot\text{cm}$)			
	$\rho_{22}(@25^\circ\text{C})$	ρ_{11}	ρ_{22}	ρ_{33}
TmCOB	8×10^{16}	6×10^7	1.2×10^7	2.3×10^6
ErCOB	3×10^{17}	1.3×10^7	4.5×10^7	3.0×10^6
YCOB	1×10^{17}	2.1×10^7	4.6×10^7	6.5×10^6
GdCOB	2×10^{15}	5.7×10^6	6.6×10^6	2.3×10^6
SmCOB	8×10^{14}	2.8×10^6	6.1×10^6	3.8×10^6
NdCOB	5×10^{14}	1.1×10^6	1.6×10^6	1.0×10^6
PrCOB	1×10^{14}	1.0×10^5	8.9×10^5	0.1×10^5
LaCOB	8×10^{14}	1.2×10^6	1.3×10^6	0.6×10^6

2.3 电弹性能的温度依赖性

研究了 20~1 000 °C 范围内 RECOB 晶体介电、弹性、机电和压电常数的温度依赖性。在室温下, 该系列晶体的介电损耗数值均低于 0.1%, 当温度升高到 900 °C 时, 介电损耗均显著增大。其中, PrCOB 晶体的介电损耗最大(大于 560%), 而 ErCOB 晶体的介电损耗相对最小, 分别为 $\tan\delta_{11}=33\%$ 、 $\tan\delta_{22}=28\%$ 和 $\tan\delta_{33}=44\%$ 。另外, 该系列晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$ 和 $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ 均随着温度的升高而逐渐增大, 而 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 却呈现出不同的变化趋势。

图 6 为该系列晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 和介电损耗 $\tan\delta_{22}$ 在 20~1 000 °C 范围内的变化。由图可见, ErCOB、YCOB、GdCOB 和 SmCOB 晶体的相对介电常数的温度系数均为正值。其中, ErCOB 和 YCOB 晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 均随温度的升高而显著增大, 表现了较强的温度依赖性。GdCOB 和 SmCOB 晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 随温度的升高而缓慢增大, 表现出相对较弱的温度依赖性。与上述晶体不同, NdCOB、PrCOB 和 LaCOB 晶体的相对介电常数 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 随温度升高先减小后增大。

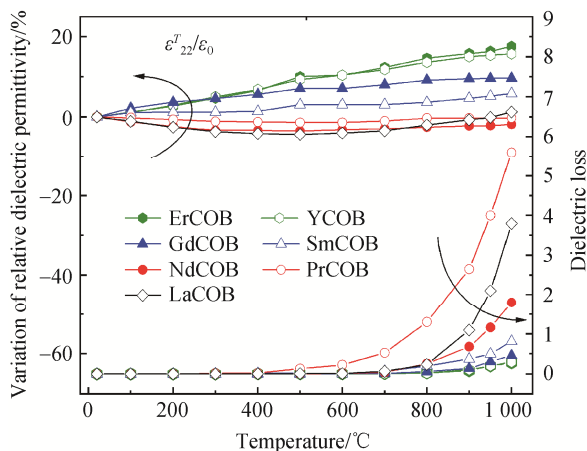
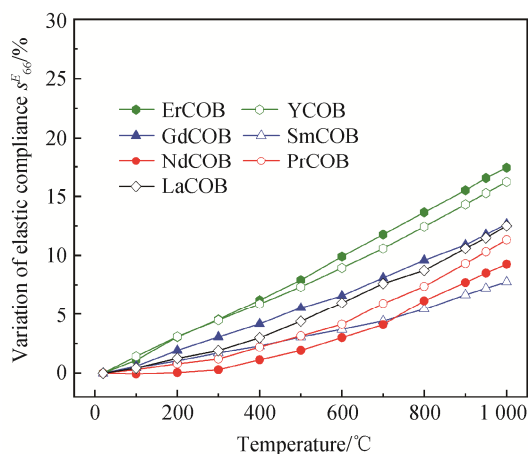


图 6 RECOB 晶体相对介电常数 $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ 和介电损耗 $\tan\delta_{22}$ 随温度变化曲线

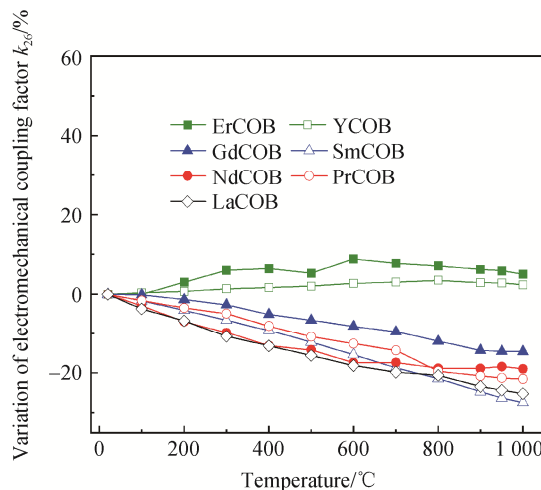
Fig. 6 Variations of relative dielectric permittivity $\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$ and dielectric loss $\tan\delta_{22}$ for RECOB crystals as a function of temperature

选择压电常数 d_{26} 相关的振动模式, 研究了相关弹性常数、机电耦合系数和压电常数随温度的依赖性, 结果如图 7 所示。图 7a 为 RECOB 系列晶体弹性常数 s_{66}^E 在 20~1 000 °C 的范围内随温度的变化。结果表明, 该系列晶体弹性常数 s_{66}^E 随温度的升高呈现不同的变化趋势。其中, ErCOB 和 YCOB 晶体在该温度范围内均显示出较大的变化, 变化率约为

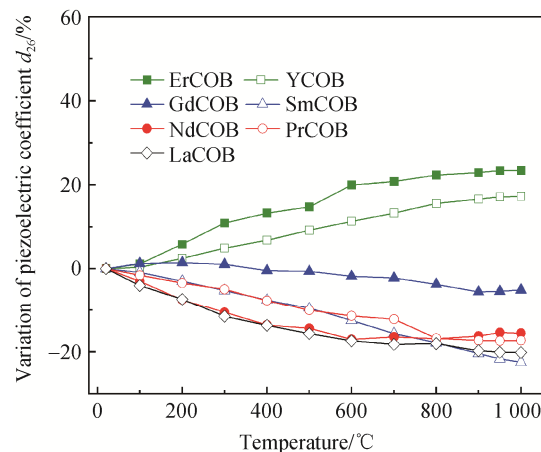
16%~17%。而 SmCOB、NdCOB 和 PrCOB 晶体的弹性常数 s_{66}^E 变化率相对较低(~10%), 但温度系数均为正值。



(a) Elastic compliance s_{66}^E



(b) Electromechanical coupling factor k_{26}



(c) Piezoelectric coefficient d_{26}

图 7 RECOB 晶体弹性常数 s_{66}^E 、机电耦合系数 k_{26} 和压电常数 d_{26} 随温度变化曲线

Fig. 7 Variations of elastic compliance s_{66}^E , electromechanical coupling factor k_{26} and piezoelectric coefficient d_{26} for RECOB crystals as a function of temperature

图 7b 为 RECOB 系列晶体机电耦合系数 k_{26} 在 20~1 000 °C 范围内的变化。研究发现, 在整个测试温度范围内, 随着温度的增加, ErCOB 和 YCOB 晶体的机电耦合系数 k_{26} 随温度的升高略有增大, 而 GdCOB、SmCOB、NdCOB、PrCOB 和 LaCOB 晶体的机电耦合系数则出现不同程度的降低, 变化率在 -15% ~ -27% 之间。相比之下, YCOB 晶体的机电耦合系数最为稳定。

结合 RECOB 系列晶体介电常数、弹性常数和机电耦合系数的温度依赖性, 计算得到了该系列晶体压电常数 d_{26} 在 (20~1 000) °C 范围内随温度的变化, 结果如图 7c 所示。研究表明, 随着稀土离子半径的增大, 该系列晶体压电常数的温度系数由正变负。其中, ErCOB 和 YCOB 晶体表现出正的温度系数, 变化率在 17%~22% 之间。然而, GdCOB、SmCOB、NdCOB、PrCOB 和 LaCOB 晶体表现出负的温度系数。其中, GdCOB 晶体压电常数 d_{26} 的变化率相对最低(小于 -10%)。

3 RECOB 基高温压电传感器件

3.1 高温声表面波温度传感器

声表面波(Surface Acoustic Wave, SAW)器件是能够利用声-电能量转换对压电材料基片表面上传播的声信号进行处理的功能电子器件, 具有体积小、重量轻、可靠性好等优点。近年来, 研究人员利用 SAW 原理研发了多种对温度信号敏感的传感器件, 在工业技术领域展现出明朗的应用前景。

2015 年, 曾义红等^[50]以 YCOB 晶体为基底, 设计了声表面波谐振器, 并以此为基础研制了高温温度传感器原型器件。图 8 为单端口 SAW 谐振器的结构示意图及不同温度下 SAW 谐振器的反射系数和谐振频率-温度特性曲线。SAW 谐振器主要由基底、叉指换能器(IDT)和 2 组反射栅组成, 图 8a 为单端口 SAW 谐振器的结构示意图。研究人员采用光刻剥离技术直接在 X-90°和 Z-90°切型的 YCOB 晶体基底上设计制作了 SAW 谐振器, 利用矢量网络分析仪测量了不同温度下 SAW 原型器件的反射系数(s_{11}), 测试结果如图 8b 所示。图 8c 为谐振频率随温度变化曲线。结果表明, 研制器件的谐振频率随温度变化呈现良好的线性关系, 谐振频率的测试偏差 < 0.25%, 具有优异的高温稳定性。相比铌酸锂基 SAW 传感器^[51], 利用 YCOB 晶体研制的高温 SAW 温度传感器更具优势。

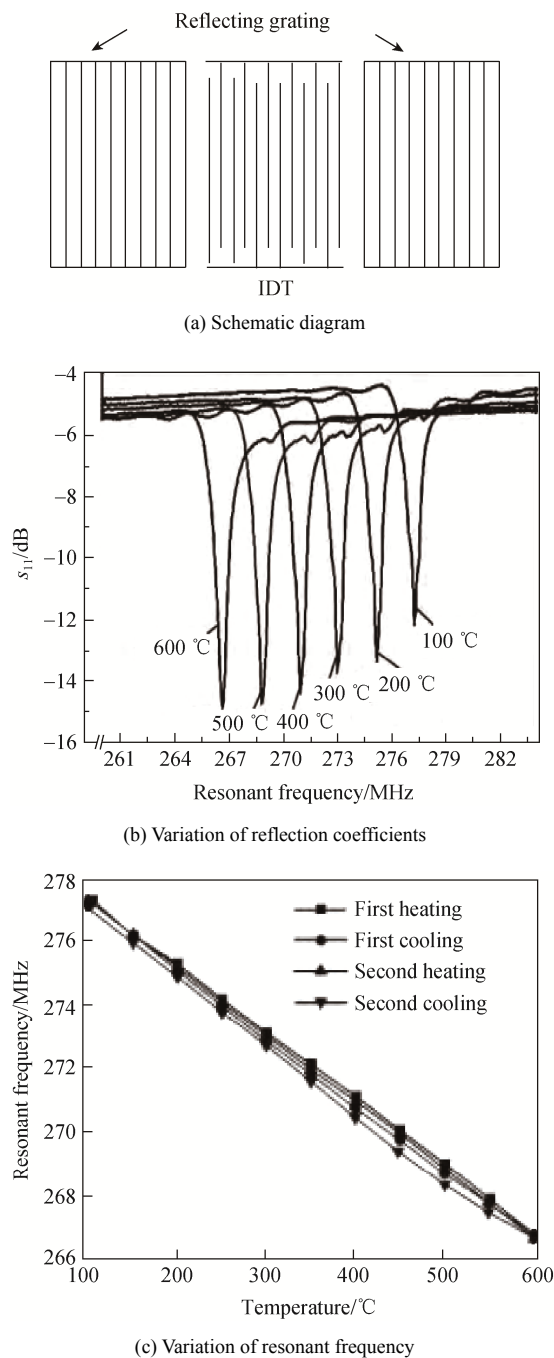


图 8 单端口 SAW 谐振器的结构示意图及不同温度下 SAW 谐振器的反射系数和谐振频率-温度特性曲线^[50]

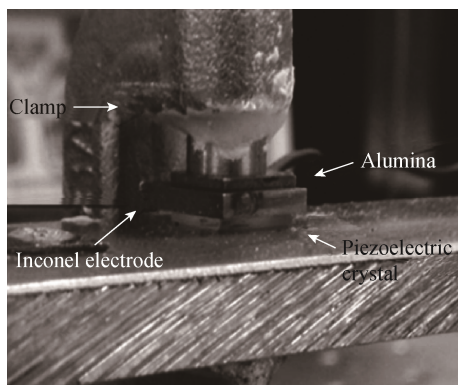
Fig. 8 Schematic diagram of a single port SAW resonator, reflection coefficients of SAW resonators at different temperatures and resonant frequency as a function of temperature^[50]

3.2 高温压电超声换能器研究

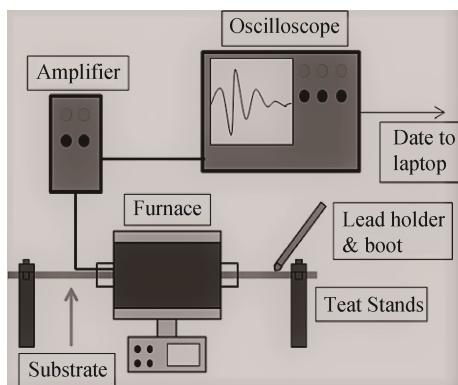
在 RECOB 系列晶体中, YCOB 晶体具有相对较高的电阻率和较低的介电损耗, 压电活性适中 ($d_{26}=7.8$ pC/N), 在高温压电超声换能器件领域具有潜在应用。

2014 年, Joseph 等^[52]基于 YCOB 晶体优异的

高温压电性能, 利用其厚度剪切振动模式(d_{26}), 选用 $YXt/30^\circ$ 切型制备了压电元件, 成功试制了接收型高温压电换能器。图 9 为 YCOB 基压电换能器与负载连接装置以及高温性能测试装置示意图。研究人员采用镍-铬-铁基固溶强化合金作为压电晶片电极, 用耐高温的夹持装置将带有电极的 YCOB 晶片固定在 309 不锈钢基底上进行实验。为防止信号干扰, 在上电极与夹持装置之间增加了氧化铝隔板, 原型换能器件与负载连接装置如图 9a 所示。按照 Hsu-Nielsen 实验设计原理, 将上述原型换能器件和负载置于高温炉内, 测试压电换能器在高温环境下的声波接收性能, 连接装置如图 9b 所示, 超声波波源产生超声检测波后, 声信号被位于高温炉内的 YCOB 基压电换能器接收, 声信号变为电信号并被外部放大器和示波器捡取, 完成信号分析。无论是在 30~120 kHz 范围的零阶 Lamb 波还是在 240 kHz 的一阶反对称波, YCOB 基压电换能器都能检测到相应频率的声波信号, 且在室温到 1 000 $^\circ\text{C}$ 范围内均



(a) YCOB based piezoelectric transducer and load connection device



(b) High temperature testing equipment for receiving performance evaluation

图 9 YCOB 基压电换能器与负载连接装置以及高温性能测试装置示意图^[52]

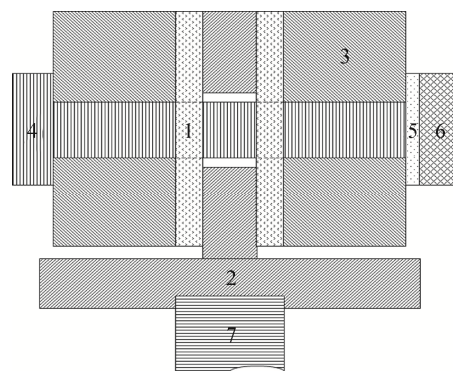
Fig. 9 YCOB based piezoelectric transducer with the load connection device, and the high temperature testing equipment for receiving performance evaluation^[52]

能实现信号接收, 证明 YCOB 基压电换能器具有优异的宽温域工作特性, 能够满足高温 1 000 $^\circ\text{C}$ 的应用要求, 具有良好的应用前景。与锆钛酸铅(PbZrO_3 - PbTiO_3 , PZT)基压电换能器相比^[53-54], YCOB 晶体基换能器的工作温度范围及性能温度稳定性更为优良, 在宽温域无损探伤应用方面优势显著。

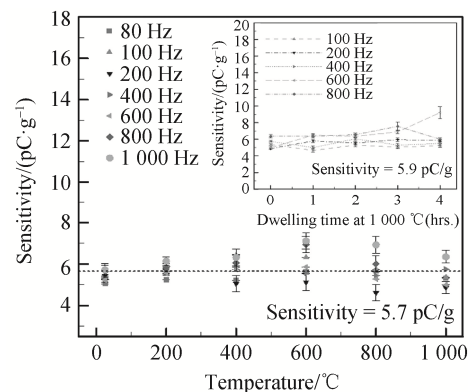
3.3 高温振动加速度传感器研究

瞄准航空航天、核电源等领域对高温压电振动加速度计的应用需求, 近年来, 研究人员利用 RECOB 系列晶体试制了工作温度高于 800 $^\circ\text{C}$ 的高温压电振动加速度传感器原型器件。

2011 年, Kyungrim 等^[55-56]基于 YCOB 压电晶体设计了一款剪切式高温压电加速度传感器, 其组装结构示意图以及不同频率下灵敏度随温度变化曲线如图 10 所示。在图 10a 中, 4 片 YCOB 压电晶体元件 1 对称地排列在中心柱 2 的两侧, 通过质量块 3 与螺栓 4 进行刚性紧固, 再用垫圈 5 和螺母 6 夹住质量块和 YCOB 晶体 1, 最后使用高温黏合剂将中心柱的底部粘结到氧化铝棒 7 上。图 10b 为原



(a) Schematic diagram of piezoelectric accelerometer



(b) Sensitivity as a function of temperature and dwelling time

图 10 剪切模式压电加速度传感器的结构示意图以及不同频率下灵敏度随温度变化曲线^[55]

Fig. 10 A schematic of the shear-mode accelerometer, and the stability of the sensitivity as a function of temperature under different frequency range^[55]

型器件在 80~1 000 Hz 频率范围内灵敏度随温度的变化, 最高测试温度达到 1 000 °C。研究表明, 在该测量温度和频率范围内, YCOB 基高温压电加速度原型器件的灵敏度可达 5.7 pC/g 左右。在高温 1 000 °C 条件下持续 4 h, 该传感器依然能够保持压电传感信号输出, 表明该类压电晶体材料能够用于超高温工况环境。

2010 年至今, 山东大学晶体材料国家重点实验室开展了 RECOB 系列高温压电晶体的生长、性能及传感应用基础研究^[20,22,32–39,45,47–49]。2018 年, 于法鹏等^[57]通过压电关键功能基元研究, 优化了 RECOB 晶体组分和配比, 设计了 YGdCOB 新型高温压电晶体并研制了最佳压电灵敏元件, 试制了一款超高温压电振动传感器, 通过热膨胀匹配技术解决了传感器高温气密封难题, 在高温下实现了长时工作。图 11 为相关实物图及性能测试结果。其中, 图 11a 为采用 YGdCOB 高温压电晶体设计的压电灵敏元件实物图, 按照器件组装要求设计成圆环状。图 11b 为研制的高温振动传感器外观实物图, 其中, 外壳、

底座、螺栓、螺母等均采用 Inconel 601 特种合金制作, 该合金在高温下具有优异的耐腐蚀抗氧化性能, 高温铠装电缆内的信号引线直接焊接到传感器内部合金件上, 高温铠装电缆的外壳与传感器外壳通过激光焊接方式紧密焊接, 确保传感器件的抗电磁干扰能力和气密性。图 11c 为 YGdCOB 基高温压电振动传感器在 777 °C 环境下压电电荷随外界加速度的变化。在测试加速度范围内, 该传感器动态电荷信号表现出优异的线性度(0.97%)。测试了 YGdCOB 基高温压电振动传感器在 320 Hz 下灵敏度随温度的变化, 结果如图 11d 所示。研究表明, 该研制器件的平均灵敏度为 1.14 pC/g, 室温至 1 000 °C 范围内的温漂仅为 3.2%。2020 年, 该团队利用 YGdCOB 压电晶体, 进一步设计出一款剪切式微小型超高温压电振动加速度传感器, 结构简单、质量轻、温度稳定性好, 瞬时工作温度可达 1 000 °C。研制器件在工作温度上限和温度稳定性等方面, 明显优于国外同类型产品 (Meggitt 6243M 系列产品), 具有明朗应用前景。

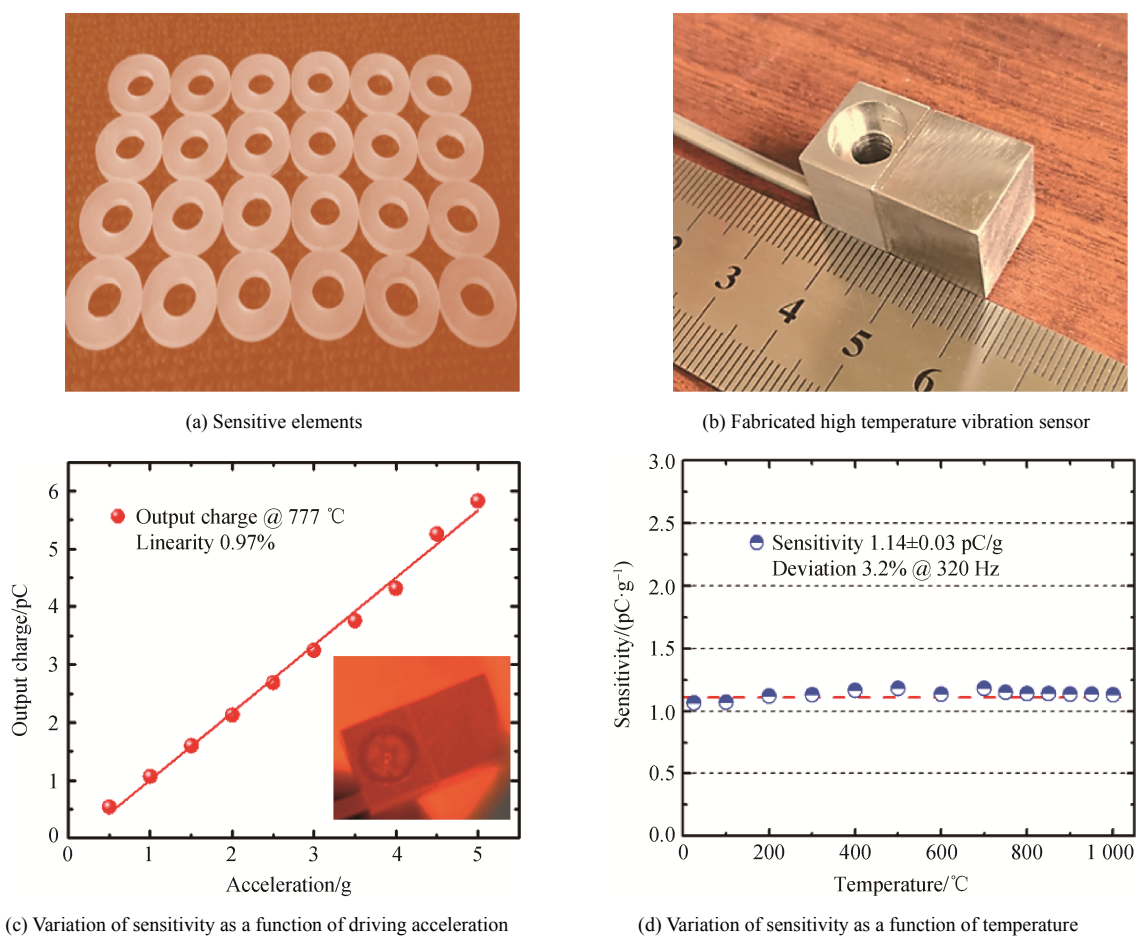


图 11 YGdCOB 晶体压电灵敏元件以及封装的高温压电振动传感器实物图以及传感器在 777 °C 条件下灵敏度随加速度的变化以及 320 Hz 频率条件下传感灵敏度随温度变化曲线

Fig. 11 Piezoelectric sensing elements and the fabricated high temperature vibration sensor based on YGdCOB crystal. Variations of sensitivity as a function of driving acceleration at 777 °C and as a function of temperature under 320 Hz

4 结论及展望

介绍了近些年研究的 RECOB 系列高温压电晶体, 包括单晶生长、高温传感器件研制和性能测试。研究表明, RECOB 系列晶体不仅具有优异的高温电阻特性, 而且在室温到 1 000 °C 范围内具有优良的介电、弹性、机电和压电性能及其温度稳定性。基于该系列晶体, 目前已研发出多款适用于宽温域环境的压电传感器件, 包括声表面波温度传感器、压电超声换能器和压电振动加速度传感器等, 最高工作温度已达 1 000 °C。相关研究为推动新型高温压电传感器的实际应用奠定了重要基础。

目前, 新型高温压电传感器件的研发和应用仍有不少问题需要进一步解决。如严苛条件下(高温低压、强辐照、热震荡等)压电传感器件的性能稳定性和抗疲劳特性, 压电传感器件的抗热冲击性以及热循环条件下的性能稳定性等。高温压电传感器的市场需求量较大, 而目前报道的几类传感器更多的还处于实验室研发阶段, 工艺不够成熟, 距产业化应用仍有较长的路要走。

参考文献:

- [1] JIANG X N, KIM K, ZHANG S J, et al. High-temperature piezoelectric sensing[J]. *Sensors*, 2014, 14: 144–169.
- [2] TURNER R C, FUIERER P A, NEWNHAM R E, et al. Materials for high temperature acoustic and vibration Sensors: A Review[J]. *Appl Acoust*, 1994, 41: 299–324.
- [3] ZHANG S J, YU F P. Piezoelectric materials for high temperature sensors[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(10): 3153–3170.
- [4] BERLINCOURT D, JAFFE H. Elastic and piezoelectric coefficients of single-crystal barium titanate[J]. *Phys Rev*, 1958, 111(1): 143–148.
- [5] BERLINCOURT D. “Piezoelectric crystals and ceramics, chapter 2” in ultrasonic transducer materials: piezoelectric crystals and ceramics[M]. London, 1971: 63–124.
- [6] 山下洋八, 孙亿琴, 罗聪, 等. 铅基钙钛矿型压电单晶和交流极化[J]. *应用技术学报*, 2020, 20(4): 299–314.
YAMASHITA Yohachi(John), SUN Yiqin, LUO Cong, et al. *J Technol (in Chinese)*, 2020, 20(4): 299–314.
- [7] 李龙, 许晴, 赵祥永, 等. 新型热释电材料性能及其在红外探测器中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42(4): 423–431.
LI Long, XU Qing, ZHAO Xiangyong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2014, 42(4): 423–431.
- [8] LUO C, KARAKI T, YAMASHITA Y, et al. High temperature and low voltage AC poling for 0.24Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.46Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30PbTiO₃ piezoelectric single crystals manufactured by continuous-feeding bridgman method[J]. *J Materiomics*, 2020, 7(3): 621–628.
- [9] LI F, LIN D B, CHEN Z B, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design[J]. *Nat Mater*, 2018, 17(4): 349–354.
- [10] LI F, CABRAL M J, XU B, et al. Giant piezoelectricity of Sm-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ single crystals[J]. *Science*, 2019, 364: 264–268.
- [11] OGI H, NAKAMURA N, SATO K, et al. Elastic, anelastic, and piezoelectric coefficients of langasite: resonance ultrasound spectroscopy with laser-doppler interferometry[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2003, 50(5): 553–560.
- [12] PHILIPPOT E, IBANEZ A, GOIFFON A, et al. A quartz-like material: gallium phosphate (GaPO₄): crystal growth and characterization[J]. *J Cryst Growth*, 1993, 130: 195–208.
- [13] KREMPL P, SCHJEINZER G, WAJLNÖFER W. Gallium phosphate, GaPO₄: a new piezoelectric crystal material for high-temperature sensorics[J]. *Sens Actuators, A*, 1997, 61: 361–363.
- [14] ZHANG S J, FEI Y T, FRANTZ E, et al. High-temperature piezoelectric single crystal ReCa₄O(BO₃)₃ for sensor applications[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2008, 55(12): 2703–2708.
- [15] FRITZE H, TULLER H L. Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(7): 976–977.
- [16] SHEN C Y, ZHANG H J, CONG H J, et al. Investigations on the thermal and piezoelectric properties of fresnoite Ba₂TiSi₂O₈ single crystals[J]. *J Appl Phys*, 2014, 116(4): 044106.
- [17] ZHANG S J, KONG H K, XIA R, et al. Growth and high-temperature electromechanical properties of Ca₃NbX₃Si₂O₁₄ (X = Ga and Al) piezoelectric crystals[J]. *Solid State Commun*, 2010, 150(9/10): 435–438.
- [18] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Investigation of Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ piezoelectric crystals for high temperature sensors[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(11): 114103.
- [19] JIANG C, CHEN F F, YU F P, et al. Thermal expansion and electro-elastic features of ba₂TiSi₂O₈ high temperature piezoelectric crystal[J]. *Crystals*, 2019, 9(1): 11.
- [20] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. 6 MHz BAW resonators fabricated using new piezoelectric crystals PrCa₄O(BO₃)₃ and NdCa₄O(BO₃)₃[J]. *Phys Status Solidi RRL*, 2011, 5(2): 47–49.
- [21] SHROUT T R, YU F P, ZHANG S J, et al. Elasto-acoustic properties of ReCa₄O(BO₃)₃ (Re=La, Pr, Nd, Y, Gd) piezoelectric crystals[C]// 2011 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control and the European Frequency and Time Forum (FCS) Proceedings, San Francisco, USA, 2011: 1–4.
- [22] YU F P, HOU S, ZHAO X, et al. High-temperature piezoelectric crystals ReCa₄O(BO₃)₃: a review[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2014, 61(8): 1344–1356.
- [23] ZHANG S J, JIANG X N, LAPSLEY M, et al. Piezoelectric accelerometers for ultrahigh temperature application[J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 96(1): 013506.
- [24] TROLIER-MCKINSTRY S, ZHANG S J, BELL A J, et al. High-performance piezoelectric crystals, ceramics, and films[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2018, 48(1): 191–217.
- [25] FU X W, VILLORA E G, OSHIMA Y, et al. Thermal and piezoelectric properties of La₃Ta_{0.5}Ga_{5.1}Al_{0.4}O₁₄ (LTGA) for high temperature sensors[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 647: 1086–1090.
- [26] CHEN F F, KONG L F, YU F P, et al. Investigation of the crystal growth, thickness and radial modes of α-BiB₃O₆ piezoelectric crystals[J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(3): 546–551.
- [27] GUERIN S, O'DONNELL J, HAQ E U, et al. Racemic amino acid piezoelectric transducer[J]. *Phys Rev Lett*, 2019, 122(4): 047701.
- [28] ZU H F, WU H Y, WANG Q M. High-temperature piezoelectric crystals for acoustic wave sensor applications[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2016, 63(3): 486–505.

- [29] MOCKEL R, REUTHER C, GOTZE J. REECOB: 20 years of rare earth element calcium oxoborates crystal growth research[J]. *J Cryst Growth*, 2013, 371: 70–76.
- [30] ZU H F, ZHENG Y Q, WANG Q M. Characterization of the electromechanical properties of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ single crystals up to 800 °C[J]. *J Appl Phys*, 2019, 126(4): 045104.
- [31] TAKEDA H, HAGIWARA M, NOGUCHI H, et al. Calcium aluminate silicate $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ single crystal applicable to piezoelectric sensors at high temperature[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(24): 242907.
- [32] ZHANG S J, YU F P, XIA R, et al. High temperature ReCOB piezocrystals: Recent developments[J]. *J Cryst Growth*, 2011, 318(1): 884–889.
- [33] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Dielectric and electromechanical properties of rare earth calcium oxyborate piezoelectric crystals at high temperatures[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2011, 58(4): 868–873.
- [34] YU F P, HOU S, ZHANG S J, et al. Electro-elastic properties of $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ piezoelectric crystals[J]. *Phys Status Solidi A*, 2014, 211(3): 574–579.
- [35] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Characterization of neodymium calcium oxyborate piezoelectric crystal with monoclinic phase[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, 10(4): 1871–1877.
- [36] YU F P, ZHANG S J, CHENG X F, et al. Crystal growth, structure and thermal properties of noncentrosymmetric single crystals $\text{PrCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(26): 5226–5231.
- [37] YU F P, DUAN X L, ZHANG S J, et al. Rare-earth calcium oxyborate piezoelectric crystals $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$: growth and piezoelectric characterizations[J]. *Crystals*, 2014, 4(3): 241–261.
- [38] YU F P, ZHANG S J, ZHAO X, et al. Investigation of the dielectric and piezoelectric properties of $\text{ReCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2011, 44(13): 135405.
- [39] HOU S, YU F P, LIU Y Q, et al. Crystal growth and characterization of thulium calcium oxyborate high-temperature piezoelectric crystals[J]. *CrystEngComm*, 2015, 17(3): 553–560.
- [40] JIANG H D, WANG J Y, HU X B, et al. Growth and optical properties of $\text{ErCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 234: 699–703.
- [41] FEI Y T, CHAI B H T, EBBERS C A, et al. Large-aperture YCOB crystal growth for frequency conversion in the high average power laser system[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 290: 301–306.
- [42] ZHANG S J, ZHANG J G, CHENG Z X, et al. Studies on the growth and defects of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1999, 203: 168–172.
- [43] ZHANG S J, CHENG Z X, LU J H, et al. Studies on the effective nonlinear coefficient of $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystals[J]. *J Cryst Growth*, 1999, 205: 453–456.
- [44] ZHANG S J, YANG H, CHENG Z X, et al. Crystal growth, thermal and optical properties of $\text{SmCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 208: 482–486.
- [45] LIU Y Q, WEI L, YU F P, et al. Crystal growth and efficient second-harmonic-generation of the monoclinic $\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ crystal[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(30): 6035–6039.
- [46] IEEE Standard on Piezoelectricity, ANSI/IEEE Standard 176 [S]. New York, 1987.
- [47] LU X Y, LI L L, TIAN S W, et al. Origin of the abnormal reduction of the dielectric response for ReCOB crystals and its mechanism: theoretical and experimental exploration[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(29), 10109–10120.
- [48] TIAN S W, LI L L, CHEN, F F, et al. Electrical properties of yttrium calcium oxyborate crystal annealed at high temperature and low oxygen partial pressure[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(3): 363–371.
- [49] TIAN S W, LI L L, LU X Y, et al. Electrical conduction mechanism of rare-earth calcium oxyborate high temperature piezoelectric crystals[J]. *Acta Mater*, 2020, 183: 165–171.
- [50] 曾义红, 舒琳, 邓森洋, 等. 基于 YCOB 的高温声表面波谐振器的研究[J]. *压电与声光*, 2015, 37(1): 17–23.
- ZENG Yihong, SHU Lin, DENG Senyang, et al. Piezoelectrics Acoustooptics (in Chinese), 2015, 37(1): 17–23.
- [51] WENG H T, DUAN F L, ZHANG Y F, et al. High temperature SAW sensors on LiNbO_3 substrate with SiO_2 passivation layer[J]. *IEEE Sens J*, 2019, 19(24): 11814–11818.
- [52] JOHNSON J A, KIM K, ZHANG S J, et al. High-temperature acoustic emission sensing tests using a yttrium calcium oxyborate sensor[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2014, 61(5): 805–814.
- [53] MIAO H C, HUAN Q, LI F X, et al. Excitation and reception of pure shear horizontal waves by using face-shear d_{24} mode piezoelectric wafers[J]. *Smart Mater Struct*, 2016, 25(11): 11LT01.
- [54] HUAN Q, MIAO H C, LI F X, et al. A uniform-sensitivity omnidirectional shear-horizontal (SH) wave transducer based on a thickness poled, thickness-shear (d_{15}) piezoelectric ring[J]. *Smart Mater Struct*, 2017, 26(8): 08LT01.
- [55] KIM K, ZHANG S J, HUANG W B, et al. $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB) high temperature vibration sensor[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(12): 126103.
- [56] KIM K, ZHANG S J, SALAZAR G, et al. Design, fabrication and characterization of high temperature piezoelectric vibration sensor using YCOB crystals[J]. *Sens Actuators, A*, 2012, 178: 40–48.
- [57] 于法鹏. 一种微小型超高温压电振动加速度传感器及其装配方法[P]. CN Patent, 202010547527.1. 2020–08–18.
- YU Fapeng. A miniature ultra-high temperature piezoelectric vibration acceleration sensor and assembly method (in Chinese). CN Patent, 202010547527.1. 2020–08–18.