

高温振动传感器用 $0.365\text{BiScO}_3\text{-}0.635\text{PbTiO}_3$ 压电陶瓷锰掺杂 机制再认识

倪雷坤¹, 许文龙¹, 房远勇², 吴 健², 赵 俊¹, 郑木鹏¹, 侯育冬¹

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 材料循环低碳再生全国重点实验室, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124; 2. 北京强度环境研究所, 北京 100076)

摘 要: 高温振动传感器是航空航天、核能开发等领域核心装备健康检测不可或缺的关键器件, 满足其使用要求的压电陶瓷除需具备高压电性能与高居里温度(T_C)外, 还应兼具高绝缘电阻率(ρ)和高时间常数(τ)以增强高温服役稳定性。 $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ (BS-PT)体系因高居里温度和高压电性能而备受关注, 然而, 其高温绝缘特性较差, 难以用于高温振动传感器。锰掺杂是常用的压电陶瓷改性手段, 以往对 Mn 掺杂 BS-PT 的研究在 Mn 离子价态分布和取代位置上尚存争议, 且缺乏以高温振动传感器应用为导向的多参数协同研究。本工作采用传统固相法制备系列 MnO_2 掺杂 BS-PT 陶瓷, 旨在厘清缺陷化学机制并获取满足高温振动传感器用压电陶瓷组分。通过 X 射线光电子能谱仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜的协同分析, 证实 Mn 元素以 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 价态共存, 且主要取代钙钛矿结构 B 位 Sc^{3+} 。相对于 Mn^{3+} 等价取代, Mn^{2+} 异价取代形成的缺陷偶极子发挥显著的硬性掺杂作用, 有效限制自由氧空位移动, 结合与掺杂关联的晶界效应, 在 Mn 掺杂固溶限处的 BS-PT 组分获得优异的压电性能, T_C 为 $441\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 压电电压常数 g_{33} 为 $0.012\text{ V}\cdot\text{m}/\text{N}$, 同时高温绝缘特性优异, $\rho_{350\text{ }^\circ\text{C}}$ 保持 $10^9\ \Omega\cdot\text{cm}$, $\tau_{350\text{ }^\circ\text{C}}$ 从 0.006 s 提升至 0.072 s 。本工作阐明的缺陷化学机制及优化的综合性能, 对高温振动传感器的应用具有重要价值。

关键词: 铋酸铈-钛酸铅; 压电陶瓷; 锰掺杂; 固溶限; 高温电阻率

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1190-12

网络出版时间: 2026-01-30



随着航空航天、核能开发及相关尖端技术领域的迅猛发展, 关键功能材料与器件面临着日益严苛的高温工作环境挑战。特别是用于实时原位监测航空发动机和核电主泵健康状态的高温振动传感器, 迫切需要在 $200\text{~}400\text{ }^\circ\text{C}$ 的宽温区内实现长期可靠运行^[1]。目前, 商业上主导的锆钛酸铅 [$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$] (PZT) 基陶瓷虽具备优异的压电性能, 但其居里温度 (T_C) 低于 $380\text{ }^\circ\text{C}$, 导致其实际工作温度上限不足 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 难以满足高温应用需求^[2-3]; 另外, 尽管铋层状结构陶瓷(如 $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) 拥有高达 $790\text{ }^\circ\text{C}$ 的居里温度, 但其压电常数过低 ($d_{33}\approx 8\text{ pC}/\text{N}$), 严重制约其作为高性能振动传感器的实际应用^[4]。在此背景下, $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ (BS-PT) 陶瓷的问世提供了可能的解决方案, 该体系在准同型相界附近不仅表现出可与 PZT 相媲美的优异压电响应 ($d_{33}\approx 450\text{ pC}/\text{N}$),

同时还拥有约 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 的高居里温度^[5-6]。BS-PT 陶瓷因兼具高压电响应和高居里温度的独特优势, 而成为应用于 $200\text{~}400\text{ }^\circ\text{C}$ 温区高温振动传感器的最有潜力的候选压电材料之一, 吸引了科研领域的广泛关注。

然而, 在实际的高温振动传感器工况下, 压电陶瓷的绝缘特性, 即高电阻率(ρ), 以及与之密切相关的时间常数(τ), 同样是决定器件性能与长期可靠性的关键因素^[7-8]。一方面, 高绝缘电阻率是确保压电振动传感器在高温工作环境中免于发生热击穿或因过度漏电而失效的重要参数。另一方面, 压电传感器在响应外部应力(如振动)时, 必须产生并维持足够持久的电荷信号, 以供后续电子系统进行准确的检测与采集。电荷的维持时间与材料的时间常数直接相关, 时间常数(τ)计算公式如式(1)所示:

收稿日期: 2025-11-12。 修订日期: 2025-12-22。

基金项目: 国家自然科学基金(522721103, 524721117)。

第一作者: 倪雷坤(1999-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 侯育冬(1974-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-12. Revised date: 2025-12-22.

First author: NI Leikun (1999-), male, Master candidate.

E-mail: a1812067011@163.com

Correspondent author: HOU Yudong (1974-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: ydhou@bjut.edu.cn

$$\tau = RC = \rho \varepsilon_r \varepsilon_0 \quad (1)$$

式中: R 为电阻值; C 为电容量; ε_r 为相对介电常数; ε_0 为真空介电常数。 τ 值与材料的电阻率(ρ)呈严格的正比关系^[8]。因此, 对于 BS-PT 陶瓷在高温振动传感器方向上的应用而言, 在保持材料优异压电特性的同时, 如何显著提升绝缘电阻率与时间常数, 是解决高温漏电与信号准确采集, 并最终实现其在 200~400 °C 温区可靠应用的核心挑战之一。

为了有效提升 BS-PT 陶瓷的绝缘电阻率以满足高温应用需求, 引入受主掺杂元素是一种行之有效的改性策略。在众多掺杂元素中, 锰作为一种典型的多价态过渡金属元素, 在不同类型压电材料改性方面得到了广泛应用。例如, Xi 等^[9]在近期对 BiFeO₃-BaTiO₃ 体系的研究中, 通过精细的 Mn 掺杂缺陷工程, 在 Mn 的固溶限附近实现了对材料极化构型、铁离子价态和畴结构的协同优化调控, 显著提升了材料的高温绝缘电阻率, 这为高温压电材料的改性提供了重要思路。事实上, 将 Mn 掺杂应用于 BS-PT 体系的研究也已有近 20 年的历史, 研究者们普遍证实 Mn 掺杂能有效降低介电损耗 $\tan\delta$, 提高机械品质因数 Q_m ^[10]。然而, 学术界对于 Mn 在 BS-PT 晶格中的具体缺陷作用机理却始终未达成统一共识, 相关报道中存在明显的差异和矛盾。这些争议主要集中在 Mn 的价态分布、晶格占位及其对微观结构的影响上, 例如, Drahus 等^[11]利用电子顺磁共振(EPR)分析认为是同价的 Mn³⁺取代 Sc³⁺, 并通过电子陷阱机制提升了电阻率, 但是未观察到明显的硬化效应。Berganza 等^[12]的研究则提出 Mn²⁺取代 Sc³⁺形成了缺陷偶极子, 并认为缺陷偶极子钉扎畴壁引起硬化效应, 而 Chen 等^[10]和 Yao 等^[13]的研究则共同认定 Mn²⁺/Mn³⁺取代了 Ti⁴⁺, 表现出典型的受主硬化特征。与此同时, 在与 Mn 掺杂关联的陶瓷微观结构演化上也存在报道差异: Chen 等^[10]和 Yao 等^[13]均报道 Mn 掺杂能够促进晶粒的异常长大, 但 Berganza 等^[12]的研究通过工艺控制获得了晶粒尺寸几乎不变的样品, 并指出晶粒长大效应可能掩盖本征的点缺陷机理。此外, 需要注意的是以往关于 Mn 掺杂的材料改性研究主要集中在为数不多的几个特定掺杂组分上, 缺乏与 Mn 掺杂量相关的元素价态分布解析以及对 Mn 在 BS-PT 中固溶限的系统性探讨, 而这些因素的准确分析是认识缺陷工程的关键^[9]。

因此, 本工作采用传统固相法制备了组分系列化的 MnO₂ 掺杂 0.365BiScO₃-0.635PbTiO₃ 体系, 结

合精细结构表征与综合电学性能分析, 系统地再探讨 Mn 掺杂 BS-PT 体系的缺陷化学机制, 厘清掺杂离子价态分布、选择性占位、固溶限及相关因素对微结构演变和电学性能的作用规律, 这对于阐明高温性能优化机理, 推进 BS-PT 基高温振动传感器实用化具有重要意义。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相法制备了系列不同 MnO₂ 掺杂量的 BS-PT 陶瓷, 其具体组分为 0.365BiScO₃-0.635PbTiO₃- $x\%$ (摩尔分数) MnO₂(简称为 BSPT- $x\%$ MnO₂, 其中 $x=0.00, 0.01, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00$)。实验用到的原料 Bi₂O₃(99%, 质量分数, 下同)、Sc₂O₃(99%)、Pb₃O₄(99%)、TiO₂(99%)和 MnO₂(99%)由国药集团化学试剂有限公司生产。首先, 按化学计量比称量烘干后的原料, 然后放入含有氧化锆球的尼龙球磨罐中, 加入无水乙醇作为介质, 置于行星球磨机以 400 r/min 转速球磨 12 h。浆料烘干后, 放入氧化铝坩埚于 800 °C 煅烧 2 h, 随后将煅烧后的产物再进行 2 次球磨粉碎。在煅烧粉体中滴加 5%(质量分数)聚乙烯醇(PVA)进行造粒, 并置于金属模具中在 300 MPa 保压 5 min 压制成直径为 11.5 mm 的素坯体圆片。素坯体经 560 °C 排胶 2 h 后放置于密闭的氧化铝坩埚中, 并以同组分粉体作为气氛保护粉, 于 1050 °C 烧结 2 h 后随炉冷却, 得到 BSPT- $x\%$ MnO₂ 陶瓷。

1.2 样品表征

采用德国布鲁克有限公司的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析陶瓷相组成, 辐射源为 Cu 靶 ($\lambda=0.15406$ nm), 扫描速率为 2 (°)/min, 步长为 0.02°, 间隔时间为 0.2 s, 并使用 GSAS 软件对 XRD 衍射数据进行 Rietveld 精修。采用日本日立有限公司配备能量色散 X 射线光谱仪的 S4800 型扫描电子显微镜对经 850 °C 保温 30 min 热蚀处理后的陶瓷断面进行微观形貌观测和元素分析, 并用 Nano Measurer 软件统计分析陶瓷的晶粒尺寸分布。采用美国赛默飞有限公司的 Escalab-250 型 X 射线光电子能谱仪分析元素价态。在电学性能测量前, 烧结陶瓷的抛光表面先涂覆一层薄银浆, 随后在 700 °C 热处理 20 min 形成银电极。之后, 所有样品需放置于 120 °C 硅油中并施加 5 kV/mm 直流电场进行人工极化 30 min, 极化后在室温静置 24 h。采用中国科学院 ZJ-6A 型准静态 d_{33} 测试仪测试材料的压电电荷系数。采用

美国安捷伦 4294A 型精密阻抗分析仪测量材料的机电耦合系数 k_p , 采用和控温箱联用的 E4980A 型 LCR 数字电桥测量介电性能随温度的变化曲线。采用美国吉时利 6517B 型静电计测试材料的直流电阻率随温度的变化曲线。采用哈尔滨巨浪科技有限公司 TZFD-600 型变温准静态 d_{33} 测试系统测试原位 d_{33} 随温度的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 元素价态与微观形貌分析

图 1a 为不同掺杂量样品中 Mn 2p 的高分辨 X 射线光电子能谱(XPS)。通过对 Mn 2p 峰进行拟合分析, 可以清晰地看到所有样品均呈现出由 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 特征峰组成的非对称峰型。这一结果证实在本实验条件下, Mn 元素在 BS-PT 陶瓷中并非以单一价态存在, 而是呈现出 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 混合共存的状态。为了进一步探究 Mn 价态分布随掺杂量的变化规律, 对不同掺杂样品的 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 拟合峰面积进行定量计算, 结果如图 1b 所示。在较低掺杂量 (0.25%) 时, Mn^{2+} 在混合价态中占据主导地位, 其相

对含量高达 79%。然而, 随着 MnO_2 掺杂量的持续增加, Mn^{2+} 的相对含量逐渐降低, 而 Mn^{3+} 的相对含量则不断增加, 这表明掺杂浓度是调控 Mn 离子价态分布的关键因素。在确定了 Mn^{2+} 和 Mn^{3+} 共存的状态后, 还需进一步明确它们在 BS-PT 钙钛矿晶格 (ABO_3) 中的具体取代位置, 即对于基体 B 位 Sc^{3+} 和 Ti^{4+} 离子的取代情况。根据 Hume-Rothery 定律, 当溶质离子与溶剂离子的半径差小于 15% 时, 易于形成无限或有限固溶体^[14]。表 1 列出不同价态 Mn 掺杂离子与 BS-PT 基体中 A、B 位离子的有效离子半径。计算结果显示, Mn^{2+} 与 Sc^{3+} 的半径差约为 11% (小于 15%), 但与 Ti^{4+} 的半径差高达 37% (远大于 15%), 而 Mn^{3+} 与 Sc^{3+} (约 13%) 和 Ti^{4+} (约 7%) 的半径差均小于 15% 的阈值。基于 Hume-Rothery 定律推断, Mn^{2+} 由于其较大的离子半径, 几乎不可能取代 Ti^{4+} , 其唯一的占位通道是取代 Sc^{3+} 。然而, 对于 Mn^{3+} 而言, 由于其半径同时满足取代 Sc^{3+} 和 Ti^{4+} 的条件, 仅从离子半径规则判断, 尚无法确定其优先占位倾向。因此, Mn^{3+} 的具体占位归属仍需后续表征分析来佐证。

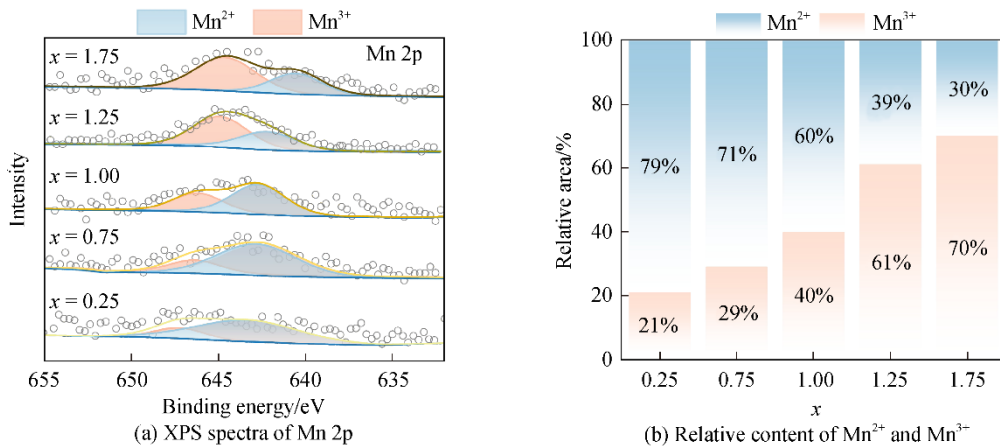


图 1 BSPT-x% MnO₂ 样品中 Mn 2p 的 XPS 谱及 Mn²⁺、Mn³⁺ 相对含量的变化

Fig. 1 Mn 2p XPS spectra of the BSPT-x% MnO₂ samples and the variation in the relative content of Mn²⁺ and Mn³⁺

表 1 掺杂离子与 BS-PT 的 A、B 位离子的离子半径及配位数
Table 1 Ionic radii and coordination numbers of the dopant ion and the A, B-site ions in BS-PT

	Cation	Ionic radii/Å	Coordination number
Dopant ion	Mn ²⁺	0.83	6
	Mn ³⁺	0.645	6
B-site ion	Sc ³⁺	0.745	6
	Ti ⁴⁺	0.605	6
A-site ion	Bi ³⁺	1.030	12
	Pb ²⁺	1.490	12

图 2a 为不同 Mn 掺杂量 BS-PT 陶瓷的 XRD

谱。由图 2a 可见, 所有组分均呈现出钙钛矿结构, 没有检测到其他杂相。为了更精确地观察 Mn 离子掺杂引发的晶格畸变, 图 2b 为 $2\theta \approx 31^\circ$ 附近衍射峰的局部放大图。如图 2b 所示, XRD 主峰由于 MnO_2 掺杂量的变化产生了不同的峰位偏移。当掺杂量为 0.25% 时, 主峰发生了明显的峰位左移, 这表明 BS-PT 中由于引入 Mn 离子产生了晶格膨胀^[15], 这一现象与 XPS 分析结果高度吻合: 在 $x=0.25$ 组分中, Mn 离子以 Mn^{2+} (相对含量 79%) 为主导, 且 Mn^{2+} 半径 ($r=0.83 \text{ \AA}$) 明显大于 Sc^{3+} ($r=0.745 \text{ \AA}$), 因此, Mn^{2+}

取代 Sc³⁺ 导致晶格膨胀现象。然而, 当掺杂量持续增加到 1% 时, 主峰转而发生了明显的峰位右移, 这说明此时晶格产生了显著的收缩^[16]。根据 XPS 分析数据, Mn³⁺ 的相对含量在此掺杂浓度范围内逐渐增加。晶格收缩必然是由于较小半径的掺杂离子取代了钙钛矿基体晶格中半径更大的 B 位元素所致。而基于 Hume-Rothery 定律初步分析认为 Mn³⁺ ($r=0.645 \text{ \AA}$) 可能取代 Sc³⁺ ($r=0.745 \text{ \AA}$) 或 Ti⁴⁺ ($r=0.605 \text{ \AA}$), 这里需要注意若 Mn³⁺ 取代 Ti⁴⁺, 反而会导致晶格膨胀, 这与 XRD 实验观测到的晶格收缩现象完全相反, 因此, 唯一的合理解释是 Mn³⁺ 取代了半径更大的同价态 Sc³⁺, 导致了晶格收缩。这一结果有力地证明了在 BS-PT 体系中, Mn²⁺ 和 Mn³⁺ 均优先取代 B 位的 Sc³⁺。当掺杂量从 1% 继续增加后, 主峰峰位不再发生明显移动。可以初步推断, 在掺杂量 1% 附近, Mn 离子在 BS-PT 基体中达到固溶限, 过量的 Mn 不再进入晶格^[17]。

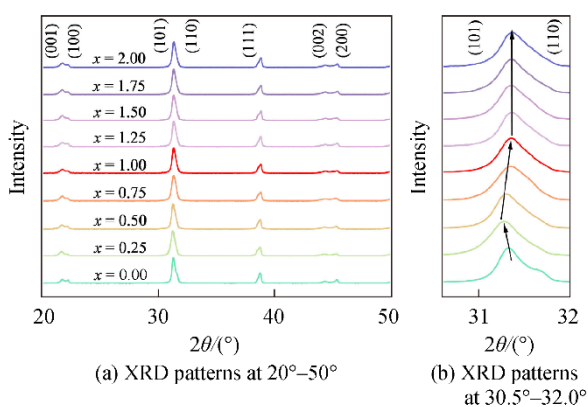


图 2 BSPT-x% MnO₂ 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of BSPT-x% MnO₂ samples

为了进一步分析 Mn 掺杂机制及其对物相组成的精细影响, 采用 GSAS 软件对 $x=0.00$ 、 0.25 及 1.00 样品的 XRD 数据进行了 Rietveld 全谱拟合精修

表 2 BSPT-x% MnO₂ 陶瓷样品的精修晶格参数

Table 2 Rietveld refined lattice parameters of BSPT-x% MnO₂ ceramic samples

x	Space group	Lattice parameters			Cell volume/ \AA^3	Phase content/%	Weighted profile residual $R_{wp}/\%$	Profile residual $R_p/\%$	Expected profile residual $R_{exp}/\%$
		$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$					
0.00	$P4mm$	3.997	3.997	4.085	65.261	66	9.86	6.47	1.42
	$R3m$	4.034	4.034	4.034	65.662	34			
0.25	$P4mm$	4.005	4.005	4.079	65.432	63	9.85	6.12	1.46
	$R3m$	4.032	4.032	4.032	65.527	37			
1.00	$P4mm$	3.998	3.998	4.077	65.160	58	9.24	5.9	1.49
	$R3m$	4.022	4.022	4.022	65.076	42			

图 4a~图 4e 为不同 MnO₂ 掺杂量 BS-PT 陶瓷的断面形貌。所有组分均呈现出致密的微观结构,

(图 3)。精修拟合结果列于表 2。由表 2 可知, 所有样品的可信度因子 R_{wp} 均位于 9.24%~9.86% 之间, 表明拟合结果高度可靠。拟合结果显示, 所有样品的相结构均为四方相 ($P4mm$) 和三方相 ($R3m$) 两相共存。处于 MPB 相界的未掺杂样品 ($x=0$), $P4mm$ 与 $R3m$ 的相比比例约为 2:1^[18]。随着 Mn 掺杂量的提升, $P4mm$ 相含量逐渐减少, 而 $R3m$ 相含量逐渐增加。当 $x=1.00$ 时, $R3m$ 相含量达到 42%, $P4mm$ 相含量减少至 58%。这说明 Mn 的引入促使 BS-PT 体系逐渐偏离准同型相界 (MPB) 向三方相转变, 这也很好地解释了观察到的 XRD 衍射峰形状改变的现象。此外, 基于精修结果计算的晶格体积呈现出从 $x=0.00$ (65.397 \AA^3) 到 $x=0.25$ (65.467 \AA^3) 的膨胀, 以及随后至 $x=1.00$ (65.125 \AA^3) 的收缩现象。这种先膨胀后收缩的晶格体积变化规律与前文基于 XRD 峰位偏移分析得出的结论高度吻合, 从而进一步定量证实了 Mn 离子 (无论是 Mn²⁺ 还是 Mn³⁺) 主要取代基体 B 位 Sc³⁺ 的掺杂机制。

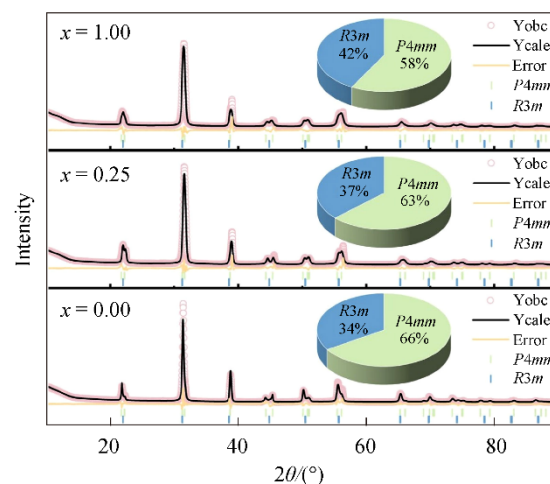
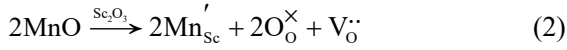


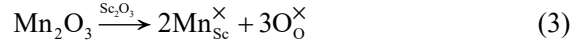
图 3 $x=0.00$ 、 0.25 , 以及 1.00 样品的 XRD 精修谱
Fig. 3 Rietveld refinement results of XRD for $x=0$, 0.25 , and 1.00 samples

晶粒发育良好且晶界清晰。然而, Mn 的掺入对晶粒尺寸呈现出一种复杂的非线性调控行为, 如图 4f 所

示。未掺杂的 BS-PT 样品具有 4.91 μm 的平均晶粒尺寸(AGS), 当引入 0.25% MnO₂ 时, 晶粒尺寸显著细化至 3.62 μm, 该现象可归因于缺陷拖拽机制^[19]。根据前文 XPS 分析, 在低掺杂阶段 Mn 主要以 Mn²⁺ 形式存在, 其以异价受主掺杂模式取代 Sc³⁺, 相关缺陷反应如下:



该反应必然会伴随产生电荷补偿所需的氧空位 (V_O[•])。在高温烧结过程中, 这些由 Mn'_{Sc} 和 V_O[•] 构成的带电缺陷及缺陷偶极子 (Mn'_{Sc} - V_O[•]) 会对晶界迁移产生强烈的钉扎阻力, 从而抑制陶瓷晶粒的长大^[20]。然而, 当掺杂量从 0.25% 增加到 1.00% 时, 晶粒尺寸又呈现出反常的增长现象, 从 3.62 μm 回升至 4.51 μm, 该现象推测可归因于 Mn 离子价态分布特征的转变。XPS 分析(图 1b)已表明, 在此掺杂浓度区间内 Mn³⁺ 的相对含量不断增加, 同时, XRD 结果(图 2b)也证实相应晶格畸变转变为收缩行为, 表明 Mn³⁺ 通过电中性的等价取代 Sc³⁺ 成为主导的掺杂形式:



由于等价取代 (Mn[×]_{Sc}) 不会引入额外的氧空位, 因而随着 Mn³⁺ 比例的上升, 由缺陷偶极子 (Mn'_{Sc} - V_O[•]) 对所引起的静电拖拽效应随之减弱, 晶界迁移阻力降低使得晶粒细化趋势发生逆转, 陶瓷平均晶粒尺寸重新开始增大。当掺杂量超过 1.00% 后, 晶粒尺寸几乎不再发生变化, 这一趋势与 XRD 衍射峰不再偏移的现象完全一致, 有力地证明了掺杂 1.00% MnO₂ 达到其在 BS-PT 基体中的固溶限。进一步掺杂 MnO₂, 过量的锰离子将进入晶界, 对晶格畸变与微结构调制作用减弱。此外, 为了从元素层面进一步验证该取代机制, 对 x=1.50 组分进行了 EDS 元素面分布分析(图 4g)。结果清晰地显示, 在晶界处存在明显的 Sc 元素析出现象。更重要的是, 在这些析出区域中并未检测到 Ti 元素的富集现象。这从微观形貌和成分分布的角度提供了直接证据, 证明了 Mn 离子 (Mn²⁺ 和 Mn³⁺) 主要取代占据了 BS-PT 基体中 B 位 Sc³⁺ 的晶格位置, 从而导致了 Sc 元素的析出。

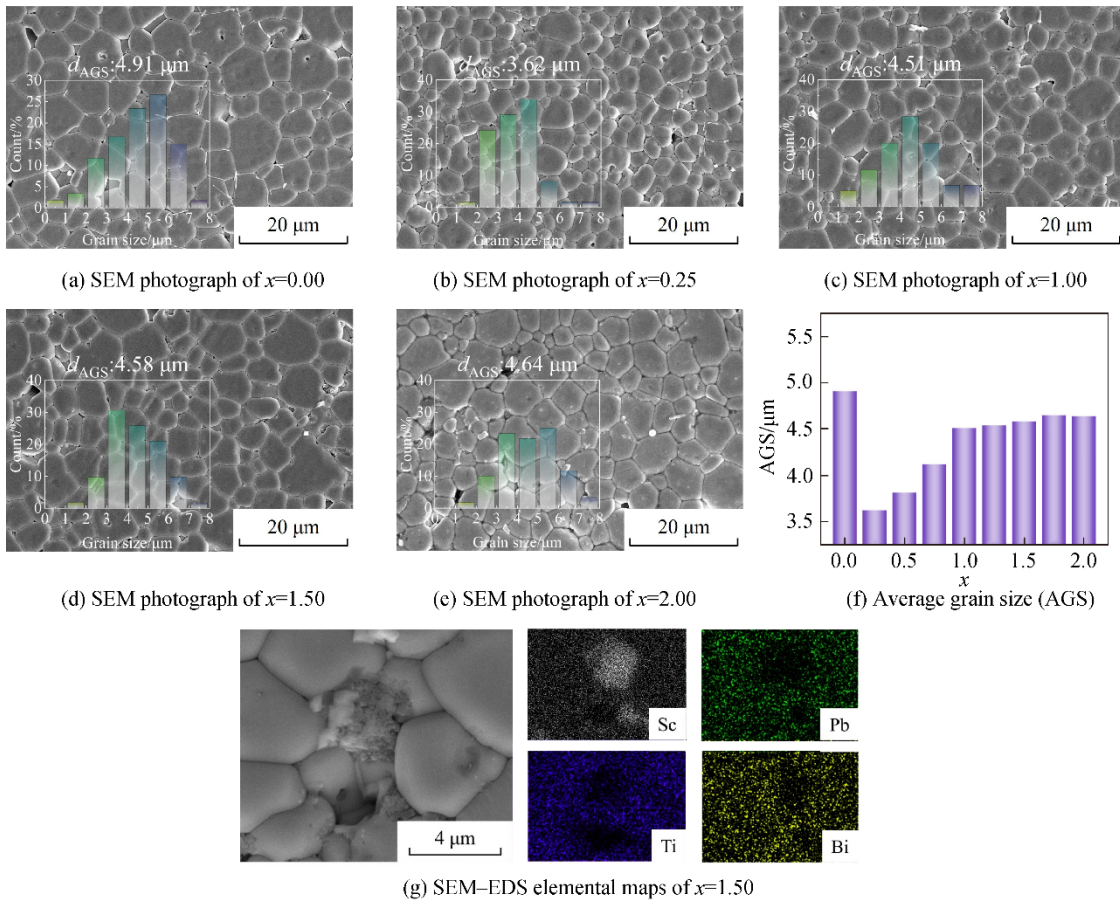


图 4 BSPT-x% MnO₂ 陶瓷断面 SEM 照片、平均晶粒尺寸对比及 x=1.50 组分 EDS 元素面分布图
 Fig. 4 SEM cross-sectional photographs and average grain size comparison of BSPT-x% MnO₂ samples, and EDS elemental maps of the x=1.50 composition

2.2 电学性能分析

前述的掺杂元素价态分布演变、体系晶格畸变与微观形貌变化, 最终必然反映在宏观电学性能上。图 5a 为所有 Mn 掺杂 BS-PT 陶瓷样品的介电常数随温度变化的曲线。相对于未掺杂样品, 掺杂组分在相变点附近呈现出增强的弥散介电峰^[21]。Mn 的掺入对居里温度(T_C)影响较小, 纯 BS-PT 样品($x=0.00$)的 T_C 为 444 °C, 即便是掺杂量达到固溶限的 $x=1$ 组分, 其 T_C 也仅轻微下降至 441 °C, 这种高居里温度的保持特性($\Delta T_C < 3$ °C)对于高温压电器件应用而言至关重要。然而, 从介电峰的形态来看, 随着 Mn 掺杂量的增加, 介电峰呈现出明显的宽化趋势, 表明体系的弥散相变与弛豫行为显著增强^[22]。为了定量描述弥散程度, 采用修正的 Curie-Weiss 定律^[23]对样品介温谱进行拟合:

$$1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m = (T - T_m)^\gamma / C \quad (4)$$

式中: ε_m 为介电常数的最大值; ε_r 为温度 T 下的介电常数; T_m 为对应 ε_m 的温度; C 为 Curie-Weiss 常数; γ 为弥散因子。 γ 值介于 1 至 2 之间, $\gamma=1$ 代表常规铁电体, 而 $\gamma=2$ 则代表具有完全弥散相变的

理想弛豫铁电体^[24]。所有样品在 1 kHz 下由式(4)推导出的 γ 值如图 5b 所示。由图 5b 可见, γ 值从未掺杂($x=0.00$)时的 1.57 稳步增至 $x=1.00$ 时的 1.78, 证明 Mn 的掺入显著增强了 BS-PT 体系的弛豫行为。在低掺杂量(如 $x=0.25$)时, 体系中占据主导地位的是缺陷 Mn'_{Sc} (即 Mn^{2+} 取代 Sc^{3+})。这种异价取代不仅引入了半径差异($r_{Mn^{2+}} > r_{Sc^{3+}}$)导致的晶格畸变, 还带来了局域电荷不平衡。局域电场与局域应力场的共同作用, 显著破坏了原有的铁电长程序, 宏观上即表现为弛豫行为的快速增强^[22]。然而, 当 Mn 掺杂量继续增大, 掺杂模式转变为等价取代(Mn^x_{Sc})为主时, 体系弛豫行为的变化趋缓。这是因为 Mn^{3+} 与 B 位 Sc^{3+} 的电价差为零, 而破坏铁电长程序的主要驱动力源于异价离子分布产生的局域随机电场^[25], 这种等价取代仅因离子半径差引入局域应力场, 但不会像 Mn^{2+} 异价取代那样引入带电缺陷中心 (Mn'_{Sc}) 或额外的电荷补偿缺陷 (V_O^\bullet)。因此, Mn^{3+} 无法形成强烈的局域随机电场来进一步剧烈破坏铁电长程序, 由此导致弥散因子 γ 的增长速率在 Mn^{3+} 含量占主导的高掺杂区间趋于饱和。

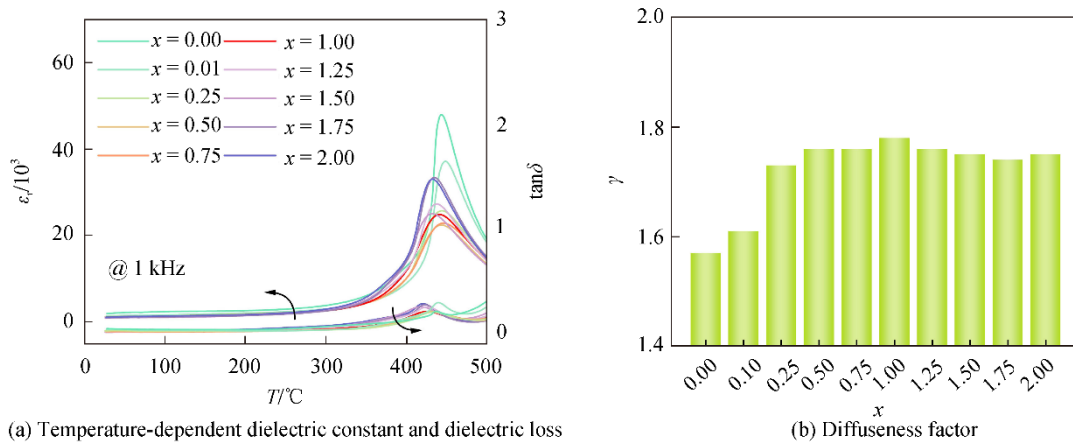


图 5 BSPT- $x\%$ MnO₂ 的介电温谱和弥散因子 γ 对比

Fig. 5 Comparison of the dielectric curves and diffuseness factors (γ) of BSPT- $x\%$ MnO₂ samples

如图 6a 和 6b 所示, 介电损耗 $\tan\delta$ 与介电常数 ε_r 呈现出高度一致的变化规律: 两者均在低掺杂量 ($x=0.25$) 处发生骤降, 随后下降幅度趋缓, 最终在固溶限 $x=1.00$ 处分别降至最低值约 0.5% 和 905。这种非线性的变化行为可归因于 Mn 离子价态分布变化所导致的缺陷化学机制差异^[26]。在低掺杂阶段 ($x \leq 0.25$), 主导的异价 Mn^{2+} 取代 Sc^{3+} 引入大量缺陷偶极子 ($Mn'_{Sc} - V_O^\bullet$), 其对铁电畴壁运动施加强烈钉

扎, 直接导致介电响应的急剧衰减^[27-28]。当掺杂量进一步增加 ($x > 0.25$), 随着 Mn^{3+} 等价取代 Sc^{3+} (Mn^x_{Sc}) 机制逐渐占据主导, 由于其不再引入额外的氧空位, 缺陷偶极子的生成速率显著降低, 宏观表现为介电损耗与介电常数下降趋势的变缓。值得注意的是, 随着总掺杂量 x 的提升, 尽管 Mn^{2+} 的相对比例下降, 其绝对浓度实际上仍在持续累积。这意味着体系内的硬性钉扎作用仍在不断增强, 致使 $\tan\delta$ 和 ε_r 持续

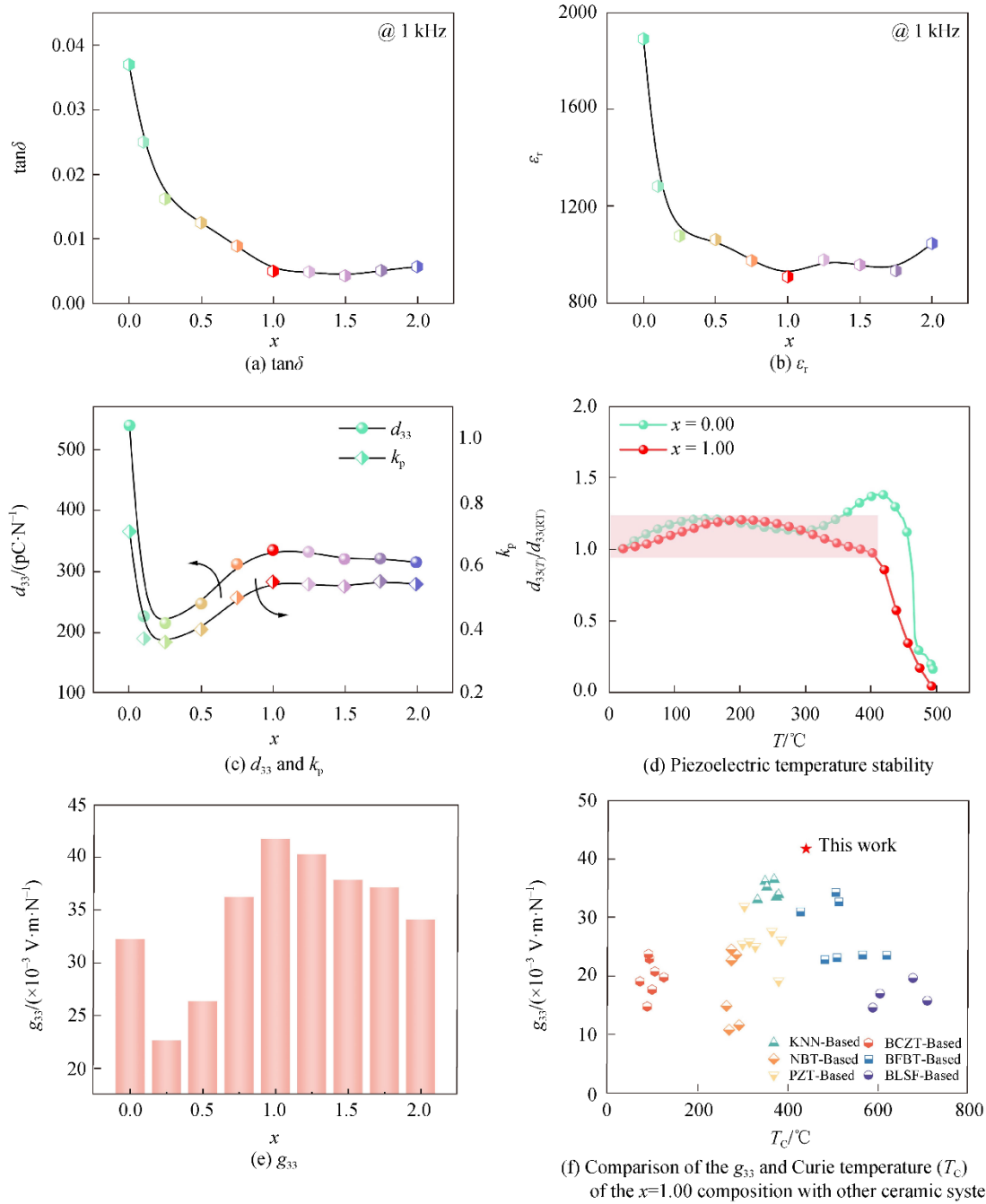


图 6 BSPT- $x\%$ MnO₂ 的介电损耗 $\tan\delta$ 、介电常数 ϵ_r 、压电电荷系数 d_{33} 、机电耦合系数 k_p 、压电温度稳定性、压电电压系数 g_{33} 以及最优组分 $x=1.00$ 与其他陶瓷体系的对比^[32-69]

Fig. 6 Dielectric loss ($\tan\delta$), dielectric constant (ϵ_r), piezoelectric charge coefficient (d_{33}), electromechanical coupling coefficient (k_p), piezoelectric temperature stability, piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) of BSPT- $x\%$ MnO₂ samples, and comparison of the optimal composition ($x=1.00$) with other ceramic systems^[32-69]

降低至最低点。然而，压电常数 d_{33} 呈现出一种截然不同的“先降后升”的 V 形变化(图 6c)，这与 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 的单调下降趋势完全不同。 d_{33} 从 $x=0.00$ 时的 532 pC/N 骤降至 $x=0.25$ 时的 215 pC/N，随后反常回升至 $x=1.00$ 时的 325 pC/N，并在到达固溶限后保持相对稳定。这种独特的 V 形变化趋势与图 4f 中观察到的晶粒尺寸变化趋势高度吻合。这说明 d_{33} 不

仅受缺陷偶极子钉扎的影响，同时还受到微观结构(即晶粒尺寸)的调控。在 $x=0.25$ 时， d_{33} 达到最小值，这是缺陷钉扎和与晶粒尺寸关联的晶界效应共同作用的结果：一方面，缺陷偶极子提供了强烈的畴壁钉扎效果^[28]；另一方面，晶粒尺寸显著细化(图 4f)，导致晶界含量激增，阻碍了畴壁运动^[29]。这两种机制的协同作用致使畴壁运动严重受阻，宏观压电响

应被削弱。此外, 根据 Rietveld 精修结果(表 2), Mn 离子的引入还促使 BS-PT 体系逐渐偏离 MPB 向三方相演变, 这种相结构的改变也会导致材料本征压电活性降低^[18]。对于 d_{33} 在 $x > 0.25$ 后的反常回升, 虽然此时 Mn^{2+} 的绝对浓度仍在累积, 理论上会对畴壁保持钉扎作用, 但在此掺杂阶段, 晶粒尺寸的恢复增大对宏观压电响应产生了更为关键的主导作用。经典铁电理论与最新的研究进展均表明, 多晶压电陶瓷的压电响应很大一部分来源于畴壁运动的外在贡献, 而晶界是阻碍畴壁移动的主要因素^[29-30]。随着 x 从 0.25 增加至 1.00, 晶粒尺寸从 3.62 μm 显著恢复至 4.51 μm , 这意味着晶界密度大幅降低, 有效地释放了被晶界束缚的铁电畴。此外, 相结构的演变在此阶段也发挥了一定的补偿作用。尽管体系整体上偏离了 MPB 点, 但在掺杂区间范围内, 随着 x 的增加, 具有 8 个极化取向的三方相($R3m$)含量逐渐增多, 而只具有 6 个极化取向的四方相($P4mm$)含量逐步减少^[3]。这种相组分的变化在一定程度上软化了晶格, 与晶粒尺寸再次增大产生协同作用, 共同克服缺陷偶极子的钉扎阻力, 主导了 d_{33} 的回升。同时, 由图 6c 可见, 机电耦合系数 k_p 与 d_{33} 呈现相同的 V 形变化趋势, 再次印证此前掺杂机制分析的合理性。需要说明的是, 压电热稳定性对高温振动传感器应用十分重要。图 6d 对比了未掺杂样品 ($x=0.00$) 与掺杂组分 ($x=1.00$) 在室温~500 $^{\circ}C$ 原位 d_{33} 归一化后的变化曲线。结果显示, 掺杂组分 ($x=1.00$) 在室温~400 $^{\circ}C$ d_{33} 变化率始终控制在 20% 以内, 表现出优异的热稳定性; 相比之下, 未掺杂样品 ($x=0.00$) 在 350 $^{\circ}C$ 后 d_{33} 出现异常升高, 这是高温热激活畴壁运动加剧所致。而在 $x=1.00$ 组分中, 由于缺陷偶极子有效钉扎了畴壁, 抑制了高温下畴壁的过度移动, 从而克服了 d_{33} 随温度剧烈波动的缺陷, 使其在宽温区内保持相对平稳^[31]。此外, 压电电压常数 g_{33} 是衡量材料在承受应力时产生电场强度的关键参数。 g_{33} 计算公式如下:

$$g_{33} = d_{33} / (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r) \quad (5)$$

如图 6e 所示, 由于 d_{33} 和 ϵ_r 的演化趋势在 $x=0.25$ 后发生“解耦”(d_{33} 回升而 ϵ_r 持续下降), 导致 g_{33} 呈现出持续增长的趋势。在固溶限 $x=1.00$ 时, 体系获得了最佳平衡点: ϵ_r 被抑制至最低(905), 而 d_{33} 已恢复至较高水平(325 pC/N)。这使得 g_{33} 在该组分位置达到最大值, 高达 0.042 V·m/N。为了突显该性能的优越性, 图 6f 进一步将本工作的 $x=1.00$ 组分与其他代表性高温压电陶瓷体系进行了对比^[32-69]。结果

清晰显示, Mn-BSPT 陶瓷($x=1.00$)的室温 g_{33} 显著优于大多数同类材料, 展现出压电传感器应用方面巨大的潜力。然而, 对于高温振动传感器而言, 仅评估室温性能是不足的。为了评价材料的高温服役能力, 进一步计算并对比了关键组分在 350 $^{\circ}C$ 压电电压常数。结果显示, 未掺杂样品 ($x=0.00$) 在该温度下的 g_{33} 仅为 0.008 V·m/N, 而 $x=1.00$ 组分凭借优异的热稳定性保持了高达 0.012 V·m/N 的数值, 相较未掺杂样品 ($x=0.00$) 显著提升了 50%。这一结果证实, 无论是在室温还是高温环境下, $x=1.00$ 组分均具备更优异的信号输出能力。

为满足高温振动传感器的应用需求, 除了要具备优异的压电性能, 压电陶瓷的高温绝缘特性也至关重要, 其与器件精确采集信号及服役稳定性密切相关。图 7a 展示了不同组分在高温测试条件下的电阻率 ρ 随温度的变化关系。如图所示, Mn 掺杂能够显著增强 BS-PT 体系高温电阻率, 这与掺杂引起的缺陷演变密切相关。在未掺杂的 BS-PT ($x=0.00$) 中, 高温下的电导主要由本征氧空位 (V_O^{\cdot}) 的迁移贡献^[20], 而在 Mn 掺杂后, 体系中存在大量受主型 Mn'_{Sc} , 它们与 V_O^{\cdot} 形成缺陷偶极子 ($Mn'_{Sc} - V_O^{\cdot}$)。这种缺陷偶极子能够有效限制自由氧空位移动, 阻碍其在高温下的长程迁移, 从而显著抑制离子电导, 促使高温电阻率大幅提高^[70]。进一步, 高温绝缘性能的巨大差异在图 7b 中得到了量化对比。在 350 $^{\circ}C$ 时, 未掺杂组分 ($x=0.00$) 的绝缘电阻率已低于 $10^8 \Omega \cdot cm$, 而 $x=1.00$ 组分的电阻率仍能保持在 $10^9 \Omega \cdot cm$ 水平, 提升了一个数量级。根据时间常数公式(1)计算^[8], $x=0.00$ 组分在 350 $^{\circ}C$ 的时间常数 τ 值仅为 0.006 s; 而 $x=1.00$ 组分的 τ 值则达到了 0.072 s, 提升了 12 倍。高温电阻率和时间常数的显著提升, 为 BS-PT 改性体系在高温压电振动传感器领域的应用奠定了坚实的性能基础。最后, 为了评估材料在实际高温工况下的应用潜力, 图 8 进一步对 $x=0.00$ 、1.00、2.00 组分在高温 350 $^{\circ}C$ 下的电学性能进行了综合对比。结果显示, 虽然未掺杂样品 ($x=0.00$) 具有最高的 T_C , 但在高温下, 其各项关键应用指标均表现最差。相比之下, 位于固溶限的 $x=1.00$ 组分在保持高居里温度 ($T_C = 441 \text{ }^{\circ}C$) 的前提下实现了性能的全面反超, 其压电电压常数 ($g_{33, 350 \text{ }^{\circ}C}$) 高达 0.012 V·m/N, 高温绝缘电阻率 ($\rho_{350 \text{ }^{\circ}C}$) 保持在 $10^9 \Omega \cdot cm$ 量级, 时间常数 ($\tau_{350 \text{ }^{\circ}C}$) 达到 0.072 s, 而介电损耗 ($\tan \delta_{350 \text{ }^{\circ}C}$) 仅为 6.2%。这种在高温服役温度下多参数的协同优化, 确立了

$x=1.00$ 组分作为本研究应用于高温振动传感器核心

材料的最优组分。

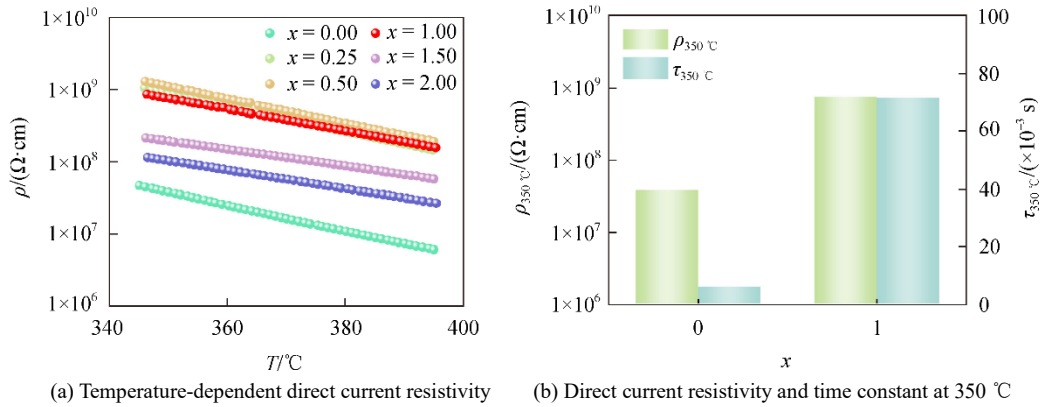


图 7 BSPT- $x\%$ MnO₂ 的直流电阻率 ρ 及时间常数 τ
Fig. 7 DC resistivity (ρ) and time constant (τ) of BSPT- $x\%$ MnO₂ samples

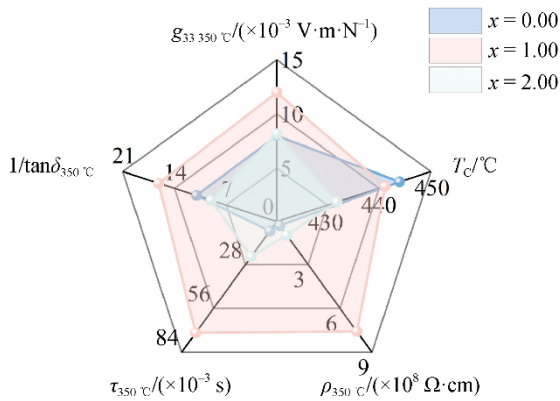


图 8 最优组分 $x=1.00$ 的电学性能与本工作其他组分的对比
Fig. 8 Electrical properties of the optimal $x=1.00$ composition compared with other compositions

3 结论

采用传统固相法成功制备了不同 $x\%$ MnO₂ ($x=0.00\sim 2.00$) 掺杂量的 BS-PT 陶瓷。通过 XPS、XRD、SEM 等先进结构表征手段，结合电学性能深入分析，厘清了 Mn 在 BS-PT 体系中的多价态共存、占位行为和缺陷化学机制。在低掺杂量 $x=0.25$ 时，Mn²⁺ 占主导，表现为 Mn_{Sc}['] 异价取代模式；随掺杂量增加，Mn³⁺ 相对含量逐渐上升，掺杂转变为 Mn_{Sc}^x 等价取代模式。基于硬性掺杂效应与晶界效应的博弈，有效实现压电性能与介电性能变化趋势的解耦。在研究的体系中，位于 $x=1.00$ 掺杂固溶限处的 BS-PT 组分兼具优异的高温压电性能(350 °C 压电电压常数 $g_{33}=0.012\text{ V}\cdot\text{m}/\text{N}$)，高绝缘性(350 °C 高温电阻率 $10^9\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ ，时间常数 0.072 s)与高居里温度($T_C=441\text{ }^\circ\text{C}$)，有望实现高温压电振动传感器工业应用。

参考文献:

- [1] XU S J, WANG C Q, YE L X, et al. Mn-doped 0.67BiFeO₃-0.33BaTiO₃ ceramic sensor for high-temperature structural health monitoring[J]. Ceram Int, 2024, 50(18): 34331-34337.
- [2] LEE K W, LEE D G, LEE G S, et al. Simultaneously achieving large transducer figure-of-merits and high curie temperature through acceptor doping in PMN-PAN-PZT ternary system for high power applications[J]. J Eur Ceram Soc, 2026, 46(2): 117747.
- [3] CHEN L, LIU H, QI H, et al. High-electromechanical performance for high-power piezoelectric applications: Fundamental, progress, and perspective[J]. Prog Mater Sci, 2022, 127: 100944.
- [4] WEN Q L, SHEN Z Y, WU H S, et al. Boosting comprehensive electrical properties of CaBi₄Ti₄O₁₅ ceramics by multi-ion doping for high-temperature piezoelectric sensor applications[J]. Ceram Int, 2025, 51(19): 28236-28245.
- [5] EITEL R E, RANDALL C A, SHROUT T R, et al. Preparation and characterization of high temperature perovskite ferroelectrics in the solid-solution (1-x)BiScO₃-xPbTiO₃[J]. Jpn J Appl Phys, 2002, 41(Part 1, No. 4A): 2099-2104.
- [6] HU L Q, FU L W, REN X D, et al. High-temperature piezoelectric ultrasonic transducer based on BiScO₃-PbTiO₃ ceramics[J]. Sens Actuat A Phys, 2023, 362: 114657.
- [7] WU J, MA X S, ZHOU D H, et al. High-entropy high-temperature high-piezoelectricity ceramics[J]. Adv Mater, 2025, 37(17): 2419134.
- [8] ZHANG S J, ALBERTA E, EITEL R E, et al. High temperature piezoelectric materials for actuators and sensors[J]. Smart Struct Mater 2005 Act Mater Behav Mech, 2005, 5761: 279.
- [9] XI K B, GUO J Z, ZHENG M P, et al. Defect engineering with rational dopants modulation for high-temperature energy harvesting in lead-free piezoceramics[J]. Nanomicro Lett, 2024, 17(1): 55.
- [10] CHEN J G, HU Z Q, SHI H D, et al. High-power piezoelectric characteristics of manganese-modified BiScO₃-PbTiO₃ high-temperature piezoelectric ceramics[J]. J Phys D: Appl Phys, 2012, 45(46): 465303.
- [11] DRAHUS M D, JAKES P, ERDEM E, et al. Manganese-doped (1-x) BiScO₃-xPbTiO₃ high-temperature ferroelectrics: Defect structure and mechanism of enhanced electric resistivity[J]. Phys Rev B, 2011, 84(6): 064113.
- [12] BERGANZA E, PASCUAL-GONZÁLEZ C, AMORÍN H, et al. Point

- defect engineering of high temperature piezoelectric BiScO₃-PbTiO₃ for high power operation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(16): 4039-4048.
- [13] YAO Z H, LIU H X, CAO M H, et al. Effects of Mn doping on the structure and electrical properties of high-temperature BiScO₃-PbTiO₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ piezoelectric ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2011, 46(8): 1257-1261.
- [14] YAN Y K, CHO K H, PRIYA S. Identification and effect of secondary phase in MnO₂-doped 0.8Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-0.2Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ piezoelectric ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(11): 3953-3959.
- [15] WEN Q L, GUO H H, SHEN Z Y, et al. MnO₂ doping induced structural tuning drives superior piezoelectric response in CaBi₄Ti₄O₁₅-based ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2025, 14(4): 9221051.
- [16] DONG Y, ZHUANG C B, OUYANG X, et al. Investigations on electric properties and domain structures of Nd-doped 0.70Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.30PbTiO₃ relaxor ferroelectric ceramics with high piezoelectric properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(14): 6012-6020.
- [17] JIANG J H, CHEN S M, ZHAO C L, et al. Effects of Sb doping on electrical conductivity properties in fine-grain KNN-based ferroelectric ceramics[J]. *Crystals*, 2022, 12(9): 1311.
- [18] ZHAO H Y, HOU Y D, YU X L, et al. Building high transduction coefficient BiScO₃-PbTiO₃ piezoceramic and its power generation characteristics[J]. *J Electroceram*, 2019, 43(1): 123-130.
- [19] CABALLERO A C, FERNÁNDEZ J F, MOURE C, et al. Grain growth control and dopant distribution in ZnO-doped BaTiO₃[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(4): 939-944.
- [20] QIAO Y, WANG L L, ZHANG D Y, et al. Effects of heterovalent ions doping-induced oxygen octahedral distortion and defect chemical change on piezoelectric characteristics and thermal stability of PHT-PIN ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2024, 485: 150145.
- [21] CROSS L E. Relaxor ferroelectrics[J]. *Ferroelectrics*, 1987, 76(1): 241-267.
- [22] LI F, ZHANG S J, DAMJANOVIC D, et al. Local structural heterogeneity and electromechanical responses of ferroelectrics: Learning from relaxor ferroelectrics[J]. *Adv Funct Mater*, 2018, 28(37): 1801504.
- [23] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals[J]. *Ferroelectrics*, 1982, 44(1): 55-61.
- [24] LI J L, LI F, XU Z, et al. Multilayer lead-free ceramic capacitors with ultrahigh energy density and efficiency[J]. *Adv Mater*, 2018, 30(32): 1802155.
- [25] BOKOV A A, YE Z G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(1): 31-52.
- [26] TAN P, HUANG X L, WANG Y, et al. Deciphering the atomistic mechanism underlying highly tunable piezoelectric properties in perovskite ferroelectrics *via* transition metal doping[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 10619.
- [27] LI Z, THONG H C, ZHANG Y F, et al. Defect engineering in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic for enhanced electromechanical transducer efficiency[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(1): 2005012.
- [28] LEE D G, GO S H, YOO I R, et al. Mn-doped 0.15Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.48Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.37PbTiO₃ piezoelectric ceramics for high performance high-power transducers[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(21): 33480-33488.
- [29] RANDALL C A, KIM N, KUCERA J P, et al. Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1998, 81(3): 677-688.
- [30] LI Z, LI C B W, THONG H C, et al. Grain size effect on piezoelectric properties of rhombohedral lead zirconate titanate ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(17): 27733-27741.
- [31] FANG M X, RAJPUT S, DAI Z H, et al. Understanding the mechanism of thermal-stable high-performance piezoelectricity[J]. *Acta Mater*, 2019, 169: 155-161.
- [32] ZHANG Z D, YANG B, GU W, et al. Significantly toughened PZT-based piezoelectric ceramics simultaneously keeping excellent electrical properties *via* incorporating trace amount of yttria-partially-stabilized zirconia[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(23): 35614-35620.
- [33] CEN Z Y, ZHOU C R, CHENG J, et al. Effect of Zr⁴⁺ substitution on thermal stability and electrical properties of high temperature BiFe_{0.99}Al_{0.01}O₃-BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 567: 110-114.
- [34] CEN Z Y, ZHOU C R, YANG H B, et al. Structural, ferroelectric and piezoelectric properties of Mn-modified BiFeO₃-BaTiO₃ high-temperature ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2013, 24(10): 3952-3957.
- [35] CHEN X Y, MA Z Q, LI B, et al. Enhanced piezoelectric performance of Cr/Ta non-equivalent Co-doped Bi₄Ti₃O₁₂-based high-temperature piezoceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2024, 13(3): 263-271.
- [36] CHENG X Y, VENKATARAMAN L K, LI Y W. Simultaneous enhancement of piezoelectric constant and thermal stability in lead-free Fe-doped 0.94(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO₃-0.06BaTiO₃ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 891: 161880.
- [37] DU J Z, QIU L, YANG C, et al. Structure and electrical properties in CuO-modified BCZT lead-free piezoelectric ceramics[J]. *J Electroceram*, 2022, 49(3): 125-134.
- [38] ELKELANY E A, MAHMOUD A E, ABDEL-FATTAH Z M, et al. New insights into the effect of glass addition on the piezoelectric and thermal stability properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O₃ Pb-free ceramic by defect engineering of MPB[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 38305-38317.
- [39] GAO B, YAO Z H, LAI D Y, et al. Unexpectedly high piezoelectric response in Sm-doped PZT ceramics beyond the morphotropic phase boundary region[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 836: 155474.
- [40] GAO S, LI P, QU J W, et al. Crystallographic texture and phase structure induced excellent piezoelectric performance in KNN-based ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(6): 3481-3490.
- [41] HE S, JIANG G C, WANG Q, et al. Effect of SiO₂-Li₂O₃-CuO additive on piezoelectric properties of PMS-PZT ceramics at low sintering temperature[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 1005: 176079.
- [42] HUA Y, QIAN J, YANG Y X, et al. Broad temperature plateau for high piezoelectric coefficient by embedding PNRs in single-phase KNN-based ceramics[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(4): 2414348.
- [43] HWANG S Y, LEE G J, QI Y Z, et al. Enhanced thermal stability by short-range ordered ferroelectricity in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based piezoelectric oxides[J]. *Mater Horiz*, 2023, 10(7): 2656-2666.
- [44] JIANG D W, ZHOU Z Y, LIANG R H, et al. Highly orientated Bi₄Ti₃O₁₂ piezoceramics prepared by pressureless sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(2): 1244-1250.
- [45] KIM T W, LEE G, ICHIMURA M, et al. Enhanced soft piezoelectric properties of Sb₂O₃ doped 0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃-0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ materials[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 987: 174163.
- [46] KURUVILA K M, DHAYANITHI D, GIRIDHARAN N V. Investigation of structural and enhanced piezoelectric properties in low lead content Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-BaTiO₃-PbTiO₃ system[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 897: 163195.
- [47] LENG S L, YE F, WAN S Q, et al. Optimizing piezoelectric properties and temperature stability *via* Nb₂O₅ doping in PZT-based ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 39479-39487.
- [48] LI Q, WEI J X, CHENG J R, et al. High temperature dielectric,

- ferroelectric and piezoelectric properties of Mn-modified BiFeO₃-BaTiO₃ lead-free ceramics[J]. *J Mater Sci*, 2017, 52(1): 229–237.
- [49] LI R L, ZHAO P, WANG Y Y. Enhanced piezoelectric properties of KNN ceramics through stress bending between KNN and ZnO particles[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(22): 45557–45565.
- [50] LIN J Y, CUI B H, CHENG J R, et al. Achieving both large transduction coefficient and high Curie temperature of Bi and Fe Co-doped PZT piezoelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 474–479.
- [51] LIU C, ZOU J, WANG X W, et al. Processing, microstructure and piezoelectric properties of Li-doped BCZT ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(3): 4119–4128.
- [52] LIU D, LI J R, WANG L, et al. Energy harvesting properties for potassium-sodium niobate piezoceramics through synergistic effect of phase structure and texturing engineering[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(1): 836–843.
- [53] LIU Y Y, DU X, ZHANG H, et al. Enhanced dielectric and piezoelectric temperature stability of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ porous ceramics for energy harvesting[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(5): 6430–6438.
- [54] QI X C, REN P R, TONG X Q. Effect of heterovalent-ion doping and oxygen-vacancy regulation on piezoelectric properties of KNN based lead-free ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(22): 34795–34804.
- [55] RASHID A, KURUVILA K M, PAPPACHAN S, et al. Effect of bismuth and titanium ions on structural, optical and electrical properties of lead-free K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2023, 34(7): 686.
- [56] SHI W, WU Y T, TU H, et al. Enhanced piezoelectric response of Bi₄Ti₃O₁₂-based ceramics through engineered domain configuration and grain size[J]. *Scr Mater*, 2025, 258: 116493.
- [57] SHI Y J, DONG X Y, ZHAO K Y, et al. Potential high-temperature piezoelectric ceramics with remarkable performances enhanced by the second-order jahn-teller effect[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(12): 14385–14393.
- [58] SUN M Z, DU J, CHEN C, et al. Enhanced piezoelectric properties in M (M = Co or Zn)-doped Ba_{0.99}Ca_{0.01}Ti_{0.98}Zr_{0.02}O₃ ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 17351–17360.
- [59] SUN Y Y, YANG H B, GUAN S B, et al. Strong piezoelectricity of Li₂CO₃-doped BiFeO₃-BaTiO₃-Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature and high temperature stability[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 819: 153058.
- [60] SWAIN S, KUMAR KAR S, KUMAR P. Dielectric, optical, piezoelectric and ferroelectric studies of NBT–BT ceramics near MPB[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 10710–10717.
- [61] TANG W Q, LIANG T X, LIU Y, et al. Improvement of electrical properties for CaBi₄Ti₄O₁₅ piezoelectric ceramics by rare earth La³⁺ modification[J]. *J Electroceram*, 2025, <https://doi.org/10.1007/s10832-025-00435-8>.
- [62] TANG W B, WANG C H, WANG Y Q, et al. Enhanced and reliable high-power performance of PMN–PZT-based piezoelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(10): 17106–17115.
- [63] TAO C W, WANG R X, LI L, et al. Bi(Zn_{0.5}Ti_{0.5})O₃ induced domain evolution and its effect on electrical property and thermal stability of 0.8Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-0.2Bi_{0.5}K_{0.5}TiO₃ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 810: 151942.
- [64] TINA G A, RANJAN R. Simultaneous enhancement of *d*₃₃ and depolarization temperature of the morphotropic phase boundary composition of the Pb-free piezoceramic Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO₃-BaTiO₃[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2025, 45(7): 117271.
- [65] WANG C, NING L, LI Y, et al. MnCO₃ modified PMN-PZT piezoelectric ceramics with enhancing mechanical quality factor and low loss[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(7): 10835–10842.
- [66] WANG X J, HUAN Y, ZHU Y X, et al. Defect engineering of BCZT-based piezoelectric ceramics with high piezoelectric properties[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(1): 184–195.
- [67] XU W L, HOU Y D, XI K B, et al. Grain refinement and polarization enhancement synergistically triggered NBT-based piezoceramics enabling sustainable high power generation[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 968: 172253.
- [68] YANG H B, ZHOU C R, LIU X Y, et al. Structural, microstructural and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics with high thermal stability[J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47(12): 4233–4239.
- [69] ZHOU X J, ZHOU C R, ZHOU Q, et al. Investigation of structural and electrical properties of B-site complex ion (Mg_{1/3}Nb_{2/3})₄⁺-modified high-curie-temperature BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics[J]. *J Electron Mater*, 2014, 43(3): 755–760.
- [70] LIU Y, ZHANG Y H, ZHU L L, et al. Enhanced piezoelectric activity with good thermal stability and improved electrical resistivity in Ta–Mn Co-doped CaBi₄Ti₄O₁₅ high-temperature piezoceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(14): 22532–22538.

作者贡献声明:

倪雷坤: 实验测试、参与数据分析、绘制图表、设计论文框架、论文撰写、修订论文;

许文龙: 完善论文框架、参与数据分析、修订论文;

房远勇: 参与数据分析;

吴健: 参与数据分析;

赵俊: 完善论文框架、参与数据分析、修订论文;

郑木鹏: 参与数据分析、修订论文;

侯育冬: 提出研究方向、设计论文框架、参与数据分析、修订论文。

Re-Understanding Manganese Doping Mechanism of 0.365BiScO₃–0.635PbTiO₃ Piezoelectric Ceramics for High-Temperature Vibration Sensors

NI Leikun¹, XU Wenlong¹, FANG Yuanyong², WU Jian², ZHAO Jun¹, ZHENG Mupeng¹, HOU Yudong¹

(1. State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Education Ministry of China, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

2. Beijing Institute of Structure and Environment Engineering, Beijing 100076, China)

Extended Abstract

Introduction High-temperature vibration sensors are indispensable key components for the health detection of core equipment in

fields such as aerospace and nuclear energy. The BiScO₃-PbTiO₃(BS-PT) system has attracted much attention due to its high Curie temperature ($T_c \approx 450$ °C) and excellent piezoelectricity ($d_{33} \approx 450$ pC/N). However, the poor insulation properties of this material hinder its application in high-temperature vibration sensors because high electrical resistivity (ρ) and a long time constant (τ) are critical to prevent thermal runaway and ensure signal integrity. Manganese (Mn) doping is a commonly used modification method for piezoelectric ceramics. Previous studies on Mn-doped BS-PT were controversial regarding the valence state distribution and substitution positions of Mn ions, which could not be conducive to the design of high-temperature piezoelectric ceramics with the collaborative optimization of multiple electrical parameters. Therefore, this work was to clarify the defect chemical mechanism associated with manganese doping through refined structural characterization combined with electrical performance analysis, and to obtain the modified BS-PT piezoelectric ceramic components suitable for high-temperature vibration sensors.

Methods 0.365BiScO₃-0.635PbTiO₃- $x\%$ MnO₂ (BSPT- $x\%$ MnO₂, $x=0.00, 0.01, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50, 1.75, 2.00$) ceramics were synthesized by a conventional solid-state reaction method. The powders were firstly calcined at 800 °C for 2 h and then sintered at 1050 °C for 2 h. The phase composition was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The rietveld refinements were performed using a software named GSAS. The microstructure and elemental distribution were examined by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The average grain size was estimated by a software named Nano Measurer. The Mn valence states were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). For electrical measurements, poled samples (120 °C, 5 kV/mm, 30 min) were used. The piezoelectric coefficient (d_{33}) was measured by a model CAS ZJ-6A quasi-static meter. The electromechanical coupling coefficient (k_p) was measured by a model Agilent 4294A impedance analyzer. The temperature-dependent dielectric properties were measured by a model Agilent E4980A LCR analyzer. The high-temperature DC resistivity (ρ) was measured by a model Keithley 6517B high-resistance electrometer. The *in-situ* d_{33} was measured by a model Julang TZFD-600 variable temperature quasi-static d_{33} measurement system.

Results and discussion The Mn doping mechanism and high-temperature performance of BS-PT ceramics are systematically clarified. The XPS results confirm the coexistence of Mn²⁺ and Mn³⁺. To quantitatively verify the substitution site, the rietveld refinement reveals a non-monotonic evolution of unit cell volume. Based on the EDS evidence of Sc segregation without Ti precipitation, Mn ions preferentially substitute for B-site Sc³⁺. The dominant aliovalent substitution introduces defect dipoles accompanied with strong local random electric fields, significantly enhancing a relaxor behavior, while triggering a "hardening" effect that reduces $\tan\delta$ and ϵ_r . The decoupling of piezoelectric and dielectric properties is achieved in specific compositions due to the grain boundary effect compensating for the hardening effect, especially obtaining the optimal piezoelectric voltage constant (g_{33}) at the component with x of 1.00. For high-temperature capabilities, the optimal composition ($x=1.00$) demonstrates a superior stability, with *in-situ* d_{33} variation remaining within 20% up to 400 °C. The thermally stable defect dipoles effectively trap oxygen vacancies, leading to a high resistivity of 10^9 Ω·cm and an enhanced time constant of 0.072 s at 350 °C. Consequently, the ceramic with x of 1.00 exhibits a high g_{33} of 0.012 V·m/N when evaluated at a unified service temperature of 350 °C, which is 50% higher than that of the undoped counterpart. These results indicate that the modified ceramic achieves an optimal balance of sensitivity and insulation for high-temperature vibration sensors.

Conclusions This work clarified the Mn doping mechanism in BS-PT ceramics. The results of correlative XPS, Rietveld refinement, and EDS analysis confirmed that Mn ions could preferentially substitute for B-site Sc³⁺. The dominant aliovalent substitution induced a hardening effect, while the recovery of d_{33} was dominated by grain size restoration. The optimal composition ($x=1.00$) exhibited a robust stability with d_{33} variation within 20% at 400 °C. The thermally stable defect dipoles could obtain a high resistivity (10^9 Ω·cm) and time constant (0.072 s) at 350 °C. Meanwhile, a superior piezoelectric voltage coefficient (g_{33}) of 0.012 V·m/N was achieved at 350 °C, which was 50% higher than that of the undoped counterpart, validating its potential for high-temperature sensors.

Keywords bismuth scandate-lead titanate; piezoelectric ceramics; manganese doping; solid solution limit; high-temperature resistivity