

压电传感器关键材料高温辐照耦合场下性能仿真分析

周成宁¹, 何攀¹, 陈雪莹¹, 刘才学¹, 黄彦平¹, 刘易松^{1,2}

(1. 中国核动力研究设计院先进核能技术全国重点实验室, 成都 610213;

2. 哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 核电厂泵、阀、驱动机构等关键设备安全、稳定、可靠运行迫切需要性能稳定的压电传感器, 而压电陶瓷是传感器的关键材料; 为掌握压电陶瓷材料在高温辐照耦合场下力学与电学性能的变化规律, 采用 γ 射线辐照模型、原子位移损伤仿真分析模型和分子动力学模型建立了压电陶瓷材料辐照仿真模型, 对其在 300 K、573 K、755 K 和 800 K 温度, 以及 10 eV、30 eV、50 eV 不同初级碰撞原子 (PKA) 下的力学与电学性能进行了研究; 经仿真计算分析发现压电陶瓷材料在高温与高辐照剂量耦合场下产生了较多的缺陷, 材料的机械性能与电学性能发生一定的变化, 进而导致了压电陶瓷材料的损伤与压电性能发生变化; 该成果可用于压电陶瓷材料在高温辐照耦合场下性能变化特性分析, 并为用于高温高辐照环境下压电传感器的研制提供理论支撑。

关键词: 振动传感器; 高温辐照; 压电性能; 压电系数

Simulation and Analysis of Key Material Performance for Piezoelectric Sensors under High-temperature Irradiation Coupling Fields

ZHOU Chengning¹, HE Pan¹, CHEN Xueying¹, LIU Caixue¹, HUANG Yanping¹, LIU Yisong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Technology, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China; 2. School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The safe, stable and reliable operation of pumps, valves, drive mechanisms and other key equipment in nuclear power plants urgently requires piezoelectric sensors with stable performance, and piezoelectric ceramics are key materials for sensors. In order to obtain the changes of mechanical and electrical properties of piezoelectric ceramic materials under high-temperature irradiation coupling fields, an irradiation simulation model of piezoelectric ceramic materials is established by using the models of γ -ray irradiation, atomic displacement damage simulation and analysis, and molecular dynamics. These models are studied with the different temperatures of 300 K, 573 K, 755 K, and 800 K, and different primary knock-on atoms (PKA) of 10 eV, 30 eV, and 50 eV. Simulation calculations and analysis show that the piezoelectric ceramic materials have more defects under the coupling field of high temperature and high irradiation dose, which changes the mechanical and electrical properties of materials, leading to damage to piezoelectric ceramic materials and changes in piezoelectric properties. The results are applied for the characteristic analysis of piezoelectric ceramic material performance changes under high temperature irradiation coupling fields, and provide a theoretical support for piezoelectric sensor development in high temperature and high irradiation environments.

Keywords: vibration sensors; high-temperature irradiation; piezoelectric properties; piezoelectric coefficient

0 引言

反应堆系统安全、稳定、可靠运行是核电厂安全的

重要保障, 而反应堆关键设备的故障与否是决定反应堆系统健康状态的关键因素。反应堆系统中的关键设备,

收稿日期: 2024-03-26; 修回日期: 2024-05-08。

基金项目: 中国核动力研究设计院原创基金项目 (KJCX-2022-YC1-11); 四川省自然科学基金青年基金项目 (2023NSFSC0861)。

作者简介: 周成宁 (1989-), 博士研究生, 副研究员。

通讯作者: 何攀 (1979-), 研究员, 博士生导师。

引用格式: 周成宁, 何攀, 陈雪莹, 等. 压电传感器关键材料高温辐照耦合场下性能仿真分析[J]. 计算机测量与控制, 2025, 33(3): 330-337.

如主泵、驱动机构、压力容器、管道等^[1], 通常服役于高温、辐照、振动等恶劣、复杂的工况条件下, 从而对用于其健康监测的压电振动传感器提出了较高的技术要求。作为压电类振动传感器的关键材料, 压电陶瓷材料在核电、航空航天、冶金化工等领域都有大量的应用需求^[2]。根据晶体结构不同, 压电陶瓷材料主要包括钙钛矿结构、钨青铜结构、铋层状结构和钙钛矿层状结构 4 种^[3]。其中, 钙钛矿结构和铋层状结构压电陶瓷材料被广泛使用, 前者主要以 PZT 基为代表, 后者主要以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[4]、 $\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ^[5] 等材料为代表。目前, 由于钙钛矿结构压电陶瓷材料生产加工成本较高、压电系数较低等原因, 因此铋层状结构压电陶瓷材料是高温压电振动传感器核心元件的首选材料, 其晶格结构如图 1 所示。据调研, 国外的主要同类产品, 如美国 Piezo Technologies 公司的 K-12、K-15 传感器, 丹麦 Ferroperm 公司的 Pz46 传感器等, 均采用铋层状结构材料作为压电陶瓷材料^[6]。而国内对于高温压电陶瓷材料的研究起步晚, 部分高温振动传感器长时间工作经常发生灵敏度漂移等问题, 进而导致传感器可靠性下降。与国外同类产品相比还存在一定的差距。

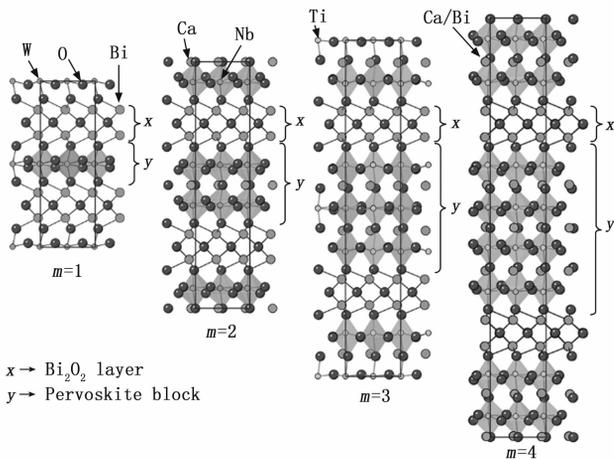


图 1 4 种铋层状晶格结构

NBN 作为铋层状结构压电陶瓷材料具有较高的临界超导转变温度和压电系数^[7-9], 以及良好的硬度、耐磨性和抗腐蚀性能^[10-12], 因此在高温压电传感器的应用领域逐渐引起了研究人员的重视。而 NBN 压电陶瓷作为压电类传感器的重要研制材料, 其力学、电学性能会受外界环境的变化产生一定程度的影响^[13-15]。因此, 必须对高温、辐照耦合场下 NBN 的力学性能与电学性能进行仿真计算分析, 以掌握其性能变化特性。本文以压电陶瓷 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 为研究对象, 如图 2 所示, 从第一性原理和分子动力学出发^[14], 通过建立 γ 射线辐照模型、原子位移损伤仿真分析模型、压电性能分子动力学模型, 研究分析 NBN 在高温辐照耦合场下力学与电

学性能的变化。

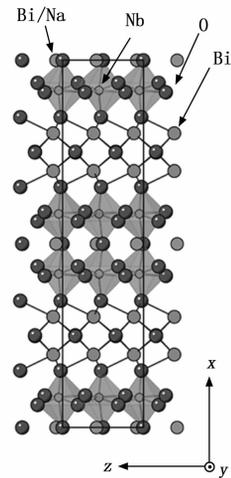


图 2 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 晶体结构

1 NBN 材料辐照仿真模型

1.1 γ 射线辐照模型

γ 是原子核能级跃迁退激时释放出的射线, 本质上是一种高能量的电磁波。同时, γ 射线是一种脱离了放射性物质的原子束缚的粒子流, 能以直线方式在空间飞行。 γ 射线与固态物质的作用主要通过高能康普顿电子, 此类电子通过生成大量的次级电子—空穴对来吸收能量。一般地, 电子—空穴对会很快发生复合, 对材料本身的各类物理性能影响不大。然而, 康普顿电子通过与原子核发生反应, 吸收 γ 光子, 使得原子发生位移, 从而生成深能级的缺陷。所以, γ 射线电离产生的次级粒子也可以引起位移效应, 并导致材料的物理性质发生变化。

γ 射线粒子可将能量直接传递至靶粒子, 能量计算公式如下:

$$T_m = \frac{2E_\gamma^2}{M_2C^2 + 2E_\gamma} \quad (1)$$

其中: T_m 表示 γ 粒子传给靶粒子的能量; E_γ 表示 γ 粒子具有的能量; M_2 表示靶粒子的质量; C 表示光速。

1.2 原子位移损伤仿真分析模型

为了清晰地反映 PKA 碰撞导致的离位缺陷形成以及相应演化过程, 本文模拟过程采用不同 PKA 的 Na 原子从 $[010]$ 方向入射。一般地, 级联碰撞包含弹道、热峰和淬火 3 个阶段。其中, 在弹道阶段, 高速运动的初级离位原子对周围的高速冲击导致其偏离平衡位置并形成空位和间隙缺陷。随着时间推移, 此类缺陷逐渐增多, 周围的原子动能下降, 直到低于离位阈能; 在热峰阶段, 级联碰撞过程中各原子的动能逐渐升高, 因此形成高温融化区, 即热峰区域。此后, 随着熔融区域的温

度快速降低，原子冷却结晶。由于本文模拟采用的是第一性分子动力学，其模拟尺度较小，导致低 PKA 设置以及包含 224 原子的晶胞很难出现大规模的原子离位。因此，本文模拟主要针对第一碰撞原子进行离位研究。

1.3 NBN 压电性能分子动力学模型

对于有限温度以及辐照耦合环境下的压电效应计算，第一性原理较为乏力，主要问题在于 Kohn-Sham 方程的建立需要 Born-Oppenheimer 近似^[16-20]。而在实际情况中，电子的运动速度远远大于原子的运动速度。因此，可认为原子核相对不动，以便于对电子的运动方程进行求解。以上设定主要是因为求解多粒子薛定谔方程过程中体系的自由度过多，难以直接求解。但原子都静止在晶格格点，且体系中不包含热振动，因此，第一性原理难以适用于求解包含温度及含时体系。考虑到上述因素，本文采用第一性分子动力学模拟压电性能，并通过统计力学方法，以及利用时间平均取代系综平均求解高温辐照耦合场下材料的压电性能。通过压电系数的定义，其本构方程以及等价统计力学表示可以写为：

$$d_{kj} = \left(\frac{\partial P_k}{\partial \sigma_{ij}} \right)_{E,T} = \left(\frac{\partial \eta_{ij}}{\partial E_k} \right)_{\sigma,T} = \frac{1}{k_B T} [(M_k \eta_{ij}) - (M_k)(\eta_{ij})] = \frac{1}{k_B T} (\Delta M_k \Delta \eta_{ij}) \quad (2)$$

其中： k, i, j 表示笛卡尔坐标系的的方向，值为 1~3； P 表示宏观极化强度； σ 表示外应力； η 表示宏观应变； E 示外电场； k_B 表示玻尔兹曼常数； T 表示绝对温度； M 表示电偶极矩。宏观应变张量可表示为：

$$\eta = \frac{1}{2} (\mathbf{H}_0^{-1} \mathbf{G} \mathbf{H}_0^{-1} - 1) \quad (3)$$

其中： $\mathbf{G} = \mathbf{H} \mathbf{H}$ ， \mathbf{H} 为分子动力学晶胞的晶格矢量矩阵， \mathbf{H}_0 为该温度下晶格矢量矩阵的统计平均值。 $\Delta X = X - \langle X \rangle$ ， X 为 M 或者 η 。

对于电偶极矩 $\mathbf{M}_k = \sum_{\Omega} eZ \times \Delta l_k$ ，其中 e 为电子电荷， Z 为 Born 有效电荷， Δl 为离子偏离顺电相格点的位移， Ω 代表对整个超胞进行求和。因此，极化强度可以定义为 $P_k = M_k / \Omega$ 。完整的 Born 有效电荷 Z 是一个 3×3 阶张量，其值由第一性原理计算通过密度泛函微扰理论直接求解，并随原子位置的移动发生变化。考虑到其非主轴值对电荷变化相对较小，且分子动力学模拟中原子位置变化相对频繁，因此，选取 Z 主轴的平均值作为各向同性的恒定值。300 K 温度下，通过第一性分子动力学模拟晶格常数，计算出 Bi、Na、Nb 和 O 的 Z 值分别为 4.67、1.13、7.47 和 -3.02。

2 高温辐照耦合下 NBN 损伤分析

2.1 300 K 下的辐照损伤分析

本文研究选择的 PKA 入射离子为 Na 离子，其在

[010] 方向第一近邻原子为钙钛矿亚晶胞区域相邻的 O 离子。在 300 K 温度下，研究发现 PKA 入射的能量为 10 eV、30 eV 时，只有入射的 Na 与碰撞的 O 发生了较为明显的离子位移。图 3 (a) 给出了 10 eV 的 PKA 下的 Na 和碰撞的 O 的位移演化曲线。由于 Na 的初始速度较高，在短时间内其位移迅速增加，在约 0.03 ps 时到达最大离位值，此时与 O 发生碰撞，Na 原子的位移逐渐降低，而 O 原子的位移随后迅速增加，可见被碰撞的 O 原子的最大离位位移出现时间相比作为 PKA 的 Na 晚约 0.01 ps。由于碰撞过程已经有能量的消耗，因此尽管 O 原子的质量相对 Na 更低，但其最大位移仍然略小于作为 PKA 的 Na。两个原子的离位位移都在 0.1 ps 后大幅下降，到 1 ps 后其位移波动趋于稳定，PKA 的能量消耗殆尽，恢复为正常的热震荡行为。可以看出 10 eV 的 PKA 并没有造成辐照损伤，原子在经历短时间的小幅位移后即恢复到正常热震荡位置。

图 3 (b) 给出了 30 eV 的 PKA 下的 Na 和碰撞的 O 的位移演化曲线。可以看出，随着 PKA 的能量增加，到 30 eV 时，被碰撞的 O 的离位位移显著增加，在较长时间内稳定在 2~2.5 Å，相比 10 eV 时的最大离位位移增加一倍，且其回到晶格格点的弛豫时间明显增加。10 eV 的 PKA 碰撞时，不到 0.1 ps 的时间即回到原本 O 所在格点附近，而 30 eV 的 PKA 碰撞后约 1.4 ps O 才回到原本所在格点，但此时晶格仍然没有产生永久的离位缺陷。当 PKA 的能量进一步增加到 50 eV 时，如图 3 (c) 所示，作为 PKA 的 Na 将能量传递给第一碰撞的 O 以后，其离位位移迅速降低。但被碰撞的 O 则发生大幅位移，其离位位移达到约 4 Å，并且在模拟时间内并未回到原本的晶格格点，可见其产生了永久性的离位缺陷。另外，由于第一碰撞的 O 原子产生位移的过程中占据了其余 O 原子的格点，相邻 O 原子的库伦斥力也导致第二、第三、第四碰撞 O 原子产生离位位移。其中，第四 O 原子晶格经过较长时间热振动后逐步回到原本格点，但第二和第三 O 原子也由于第一碰撞 O 原子的永久离位而产生了相应的小幅度永久离位位移。通过以上分析发现，Nb 和 Na 较少受 PKA 入射影响，在 Na_{0.5}Bi_{2.5}Nb₂O₉ 晶格内基本不产生位移，一方面是由于 Na 和 Nb 原子相对 O 原子普遍更重，动能传递过程中产生的速度较小；另一方面则是由于 Na 和 Nb 都是正离子，O 产生永久位移后，不会受到长程库伦斥力作用。

2.2 573 K 温度下的辐照损伤分析

573 K 下的原子离位情况如图 4 所示。

可以看出，其大致情况与 300 K 时类似，但是由于 573 K 温度下的原子热震荡更强，在 30 eV 的 PKA 入射下，第一碰撞的 O 原子以更快的时间回到原本所在

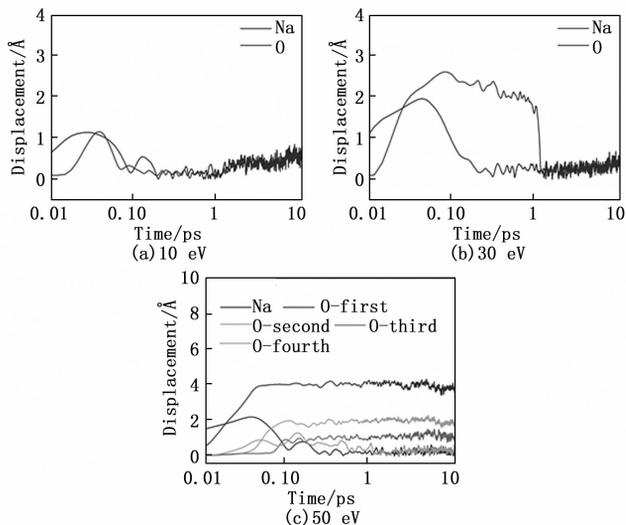


图 3 300 K 温度以及 (a) 10 eV、(b) 30 eV 和 (c) 50 eV 的 PKA 下的原子位移演化

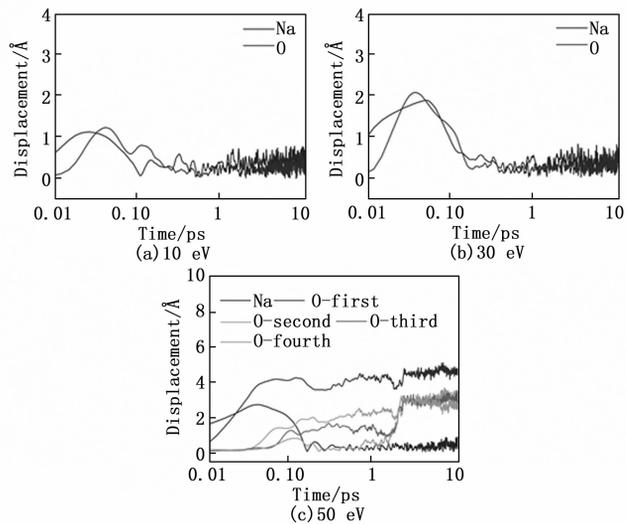


图 4 573 K 温度以及 (a) 10 eV、(b) 30 eV 和 (c) 50 eV 的 PKA 下的原子位移演化

晶格格点, 展现出较短时间的原子弛豫行为, 图 4 (b) 显示的第一碰撞 O 原子的弛豫时间少于 0.3 ps, 显著小于 300 K 时的情况。此外, 原子的热振动也一定程度上促进了第二、第三和第四原子离位, 如图 4 (c) 所示。在 300 K 时, 其第二、第三和第四碰撞 O 原子虽然受库伦斥力作用, 产生了原子离位, 但是受晶格格点的周期性势能影响, 其原子的离位位移较小。而在 573 K 的情况下, 原子受热振动影响, 逐步趋向于降低库伦斥力, 产生了较大幅度的位移。图 4 (c) 显示出其第二、第三和第四碰撞 O 原子的位移最终都维持 3 Å 左右, 显著大于 300 K 时的情况。因此, 高温下的热震荡可能促使离子产生更强更多的离位位移, 但是相应的其回归格点的弛豫时间则可能更短。

2.3 755 K 温度下的辐照损伤分析

图 5 反映了高温下的强烈热振动行为可以叠加成高能 PKA 以产生更大的离子位移, 其中, 图 5 (c) 最明显。

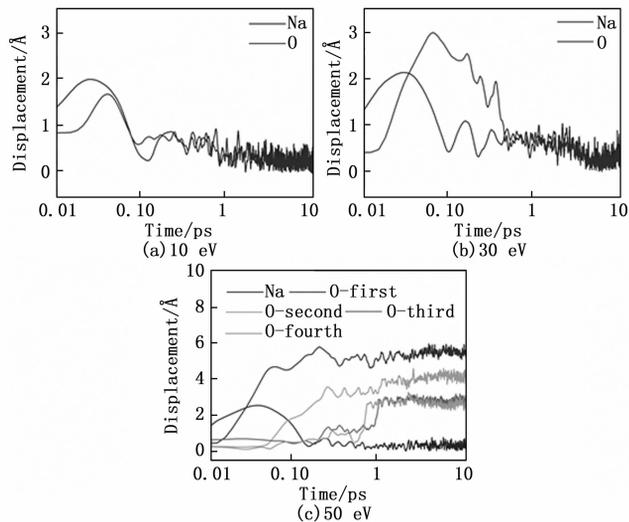


图 5 775 K 温度以及 (a) 10 eV、(b) 30 eV 和 (c) 50 eV 的 PKA 下的原子位移演化

与 300 K 和 573 K 的情况相比, 50 eV 的 PKA 入射能量激发的离位位移显著增加, 这表明高温、高辐照剂量的耦合可在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料中产生更多的缺陷, 此类缺陷可能会对材料的机械性能与电学性能产生影响。同样, 可以发现 10 eV 和 30 eV 的 PKA 不足以激发出永久损伤, 表明辐照剂量在低于某一阈值的情况下, 材料的微观结构可保持在相对完好的状态。

2.4 800 K 温度下的辐照损伤分析

图 6 展示了 800 K 温度下不同的能量 PKA 入射时产生的位移演化情况。

可以发现, 在 10 eV 和 30 eV 时原子虽然具有瞬时的较高位移, 但均不会对材料产生永久性的离位损伤, 且高温下其原子弛豫时间明显降低, 有助于离位原子的快速复位。而当入射能量达到 50 eV 时, 由于 Na 对 [010] 方向的 O 原子产生强烈碰撞, O 原子因此在模拟时间内不可逆的离位损伤, 同时由于其库伦斥力作用, 邻近的 O 原子也随之产生离位位移。由图 6 (c) 可以看出, 第二、第三和第四碰撞的 O 原子并非受初始 PKA 的影响而产生永久离位, 其离位大部分发生在 1.2 ps 后, 此时由于受到第一碰撞的 O 原子强烈的库伦斥力作用, 在热振动下逐渐产生离位。对比 300 K 时的情况可以发现, 高温下的热振动促进了这种离位的产生, 而低温时库伦排斥力尚不足以克服晶格势垒而产生大幅度的离位。因此, 从原子离位角度进行分析可以发现, 低温有助于减少辐照产生的离位损伤, 而高温虽然

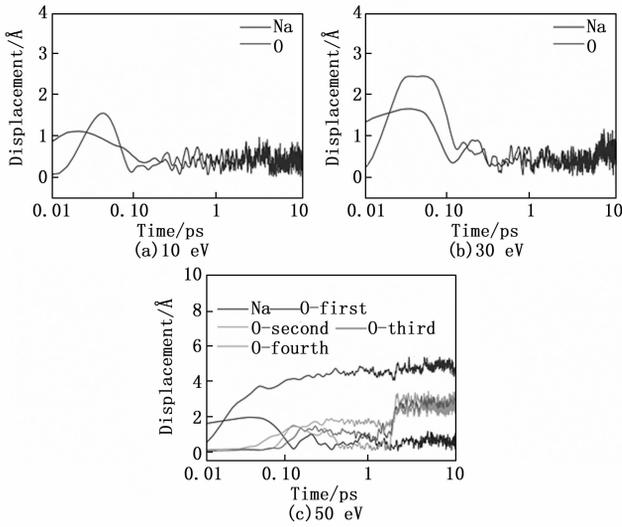


图 6 800 K 温度以及 (a) 10 eV、(b) 30 eV 和 (c) 50 eV 的 PKA 下的原子位移演化

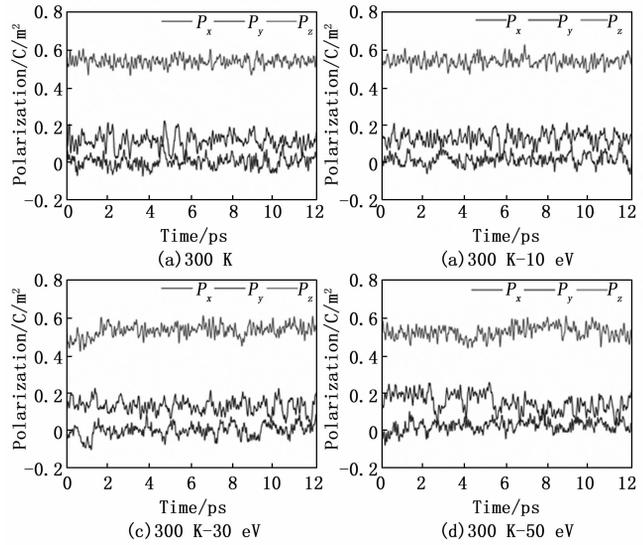


图 7 300 K 温度下不同 PKA 输入的极化强度演化

会增多离位损伤，但也会加快了离子回归晶格格点的复位速度。

3 高温辐照耦合环境下 NBN 压电性能分析

3.1 300 K 温度辐照耦合对压电性能的影响分析

极化强度的波动是影响材料压电性能的重要因素，图 7 (a) 给出了 300 K 情况下不用 PKA 输入的极化波动情况。

可以看出， $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料的极化强度主要在 z 方向上， x 方向由于镜面对称要求其平均极化基本为零， y 方向根据 Cmc_2 的空间对称性也要求为零，但是由于在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料中 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$ 共同占据钙钛矿区域的 A 位，在所设置的超胞中破坏了滑移反映对称，因此 y 方向上出现了较小的极化强度。总体来看，300 K 情况下 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料的极化强度演化规律相对平稳，围绕某一恒定值做小幅度震荡。随着 PKA 的输入，其动能冲击邻近的原子，导致原子振动加强，因此极化强度的波动值也变得剧烈起来，但都基本都在 1~2 ps 内迅速恢复到恒定值附近震荡。但是 50 eV 的 PKA 导致了第一碰撞的 O 原子沿 y 方向发生永久离位位移损伤，因此其 y 方向上的极化强度出现了明显上升，如图 7 (d) 所示。

根据式 (2) 可以计算出各个温度下的压电常数，本文按照 mm2 点群进行计算，包含 5 个独立的压电常数 d_{31} 、 d_{32} 、 d_{33} 、 d_{24} 和 d_{15} 。分别统计出其电偶极矩和宏观应变的波动，计算出在 300 K 下 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料的压电矩阵为：

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 5.03 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 96.1 & 0 & 0 \\ -1.91 & 5.31 & 23.3 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

对于 PKA 入射的体系，需进行足够长时间的模拟，待系统稳定之后，仍然选取总共 12 ps 的时间进行动力学统计。300 K 以及 10 eV 的 PKA 入射后的系统的压电矩阵为：

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 13.4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 88.6 & 0 & 0 \\ -6.71 & 5.62 & 22.7 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (5)$$

300 K 以及 30 eV 的 PKA 系统平衡后，其压电矩阵为：

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0.23 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 89.4 & 0 & 0 \\ 7.79 & 7.01 & 23.6 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

300 K 以及 50 eV 的 PKA 系统平衡后，其压电矩阵为：

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 15.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 110.7 & 0 & 0 \\ -6.85 & 17.2 & 34.0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

从压电性能方面而言，其 300 K 下的压电性能与 10 eV 和 30 eV 的 PKA 入射后重新平衡的系统相等，因为其结构本身并没有发生任何变化，离子离位后经过一段时间弛豫仍回归至晶格格点。但本次模拟所得结果略有不同，主要原因是统计方法需要大尺寸超胞以及长时间的模拟才能尽可能消除温度波动造成性能波动。而第一性分子动力学模拟由于计算量大，且所选取的超胞较小（仅包含 224 个原子）和模拟时间较短（收集时间 12 ps），导致性能起伏，这可能导致了所获得的压电常数存在一定差异，但仍可发现 300 K 且无 PKA 入射与 10 eV、30 eV 的 PKA 入射后模拟得到的系统压电性能相对一致。此外，需要注意的是，经过 50 eV 的 PKA 入射后的系统，可发现其原子发生明显的离位位移，致

使极化强度发生大幅改变, 且体系内第一碰撞的 O 原子在模拟时间范围内没有返回晶格格点, 这导致系统处于局域亚稳态。图 7 (d) 的极化波动也反映出极化强度的不稳定性, 导致其压电性能相较没有 PKA 入射时的系统略有升高, 特别是 d_{33} 和 d_{32} 的升高幅度十分明显。

3.2 573 K 温度辐照耦合对压电性能的影响分析

图 8 是 573 K 下 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料的极化强度演化情况。可以看出, 高温下由于热振动加强, 导致其极化波动显著增加, 并且极化强度的平均值略有降低。此外, 模拟发现 PKA 的输入能够显著影响铁电材料的极化方向, 如图 8 (d) 所示, 由于 PKA 的入射方向为 [010], 所以沿 y 方向的极化强度有瞬间的增强。与此同时, z 方向的极化强度则在此时显著降低, 经过约 3 ps 的弛豫后, 其极化强度的波动才重新回到平衡值附近振动。此情况说明高辐照剂量有可能导致铁电材料的退极化, 并且可能是影响压电陶瓷性能的主要原因。但本文第一性原理分子动力学模拟所采用的超胞较小, 50 eV 对应的辐照剂量约为 4×10^9 Gy, 而完全退极化所需的 PKA 应更高。因此, 对 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷材料而言, 极高的辐照剂量才能使得其出现退极化。

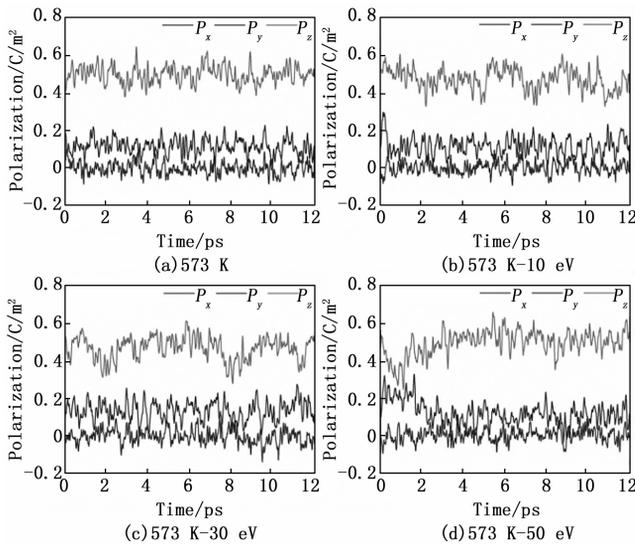


图 8 573 K 温度下不同 PKA 输入的极化强度演化

573 K 下的 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系统的压电矩阵计算为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 24.2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 62.32 & 0 & 0 \\ 1.82 & 10.8 & 27.7 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

10 eV 的 PKA 入射后的系统的压电矩阵为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 24.7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 97.4 & 0 & 0 \\ 12.3 & 17.1 & 32.6 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

30 eV 的 PKA 入射后的系统的压电矩阵为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 11.8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 85.5 & 0 & 0 \\ -1.78 & 21.8 & 33.1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (10)$$

50 eV 的 PKA 入射后的系统的压电矩阵为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -3.33 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 98.2 & 0 & 0 \\ 6.98 & 17.9 & 30.3 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (11)$$

通过模拟发现, PKA 入射具有提升陶瓷压电性能的作用。由于压电性能反应的是计划波动与应变波动的耦合, 高温、高辐照剂量下会造成大量缺陷, 进而导致辐照肿胀。本次模拟也显示出辐照会导致较强的极化波动, 而这种增强效果可能源于两类效果的叠加。另外, 由于高温下热波动性增强, 而第一性分子动力学模拟的尺度与时间都相对较小, 因此, 当前统计结果的误差相对偏大, 仅能作为定性参考。

3.3 755 K 温度辐照耦合对压电性能的影响分析

图 9 展示了 755 K 下不同 PKA 输入的极化强度演化。同 300 K 和 573 K 的情况相比, 温度导致的无序热震荡大幅降低了材料的极化强度, 与众多铁电材料测试得到的结果一致, 极化强度随温度升高而下降。此外, 可以明显地看出 PKA 的输入会导致异常极化波动, 特别是在图 9 (d) 中, 多个 O 原子的离位移动导致其沿 y 方向的极化强度大幅增加。因此, 该结果表明这种离位缺陷可能对压电性能造成影响。

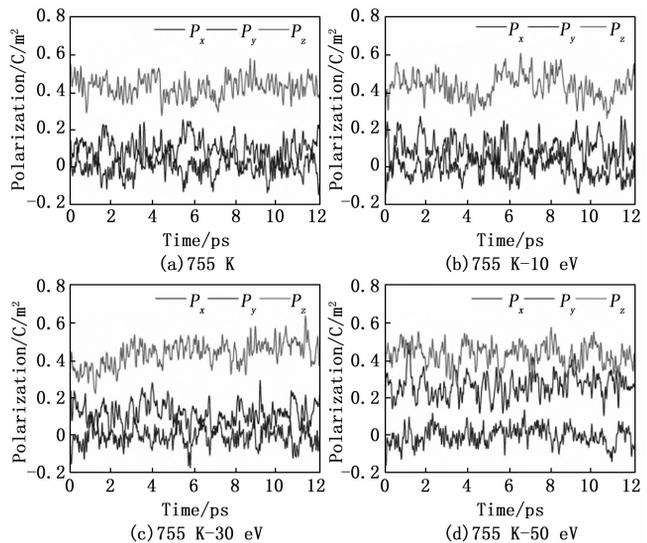


图 9 755 K 温度下不同 PKA 输入的极化强度演化

755 K 下的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 系统的压电矩阵同样可以计算为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0.07 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 88.72 & 0 & 0 \\ 2.90 & 4.42 & 21.6 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (12)$$

10 eV 的 PKA 入射后的系统的压电矩阵为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -7.01 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 96.65 & 0 & 0 \\ 8.78 & 6.13 & 22.1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (13)$$

30 eV 的 PKA 入射后的系统的压电矩阵为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -30.0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 112.6 & 0 & 0 \\ 17.7 & 0.30 & 23.4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (14)$$

50 eV 的 PKA 入射后系统的压电矩阵为:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -30.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 59.7 & 0 & 0 \\ 20.7 & 4.43 & 27.4 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (15)$$

基于上述计算结果, 可得高温使得热波动性增强, 导致当前统计结果的误差相对偏大, 类似于 573 K 温度下的模拟。同时, 发生明显变化的是 50 eV 入射的体系, 该体系下不仅第一碰撞的 O 原子出现离位位移, 另有 3 个次级原子也出现了离位位移, 按照 224 个原子计算, 其离位概率为 1.786%。由式 (15) 可以看出, 经历 50 eV 的 PKA 入射后, 面内剪切压电系数 d_{24} 出现大幅下降。因此, 50 eV 的 PKA 入射后体系性能的变化可能源于晶格内部较多的离位损伤。

3.4 800 K 温度辐照耦合对压电性能的影响分析

对于 800 K 下的温度辐照耦合情况, 通过模拟发现 z 方向的自发极化强度随温度波动在 6 ps 附近趋近于零, 如图 10 (a) 所示。此时并无 PKA 入射, 出现极化强度大幅度波动的原因是温度波动趋近于 $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料的居里温度。然而, 当前的分子动力学模拟尚无法完全准确的描述原子-原子间的相互作用, 进而导致材料的微观结构与实验数据存在差异。而铁电相变对晶格参数等相当敏感, 目前研究表明所有描述铁电相变序的分子动力学模拟都会低估其相变温度。因此, 虽然本次模拟选用的 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料实验测得的居里温度约为 1 050 K, 但是由于分子动力学模拟的低估, 其居里温度可能十分接近 800 K。因此, 随温度震荡才会出现 z 方向极化强度的突变。需要注意的是, 图 10 (c) 表明, 处于接近居里温度时, PKA 的入射能够显著地扰乱铁电序, 可能促进顺电相的出现, 进而导致材料失去压电性能。因此, 具有较高居里温度的铋层状结构的压电材料可以有效避免压电材料在辐照条件下的失效问题。

3.5 NBN 压电系数 d_{33} 计算分析

利用单晶的压电矩阵, 通过取向平均方法可以估算出 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷的纵向压电系数 d_{33} , 即

$$d_{33, \text{ceramics}} = \frac{\sqrt{2}}{8}(d_{31} + d_{15}) + \frac{\sqrt{2}}{16}(d_{32} + d_{24}) + \frac{5\sqrt{2}}{16}d_{33} \quad (16)$$

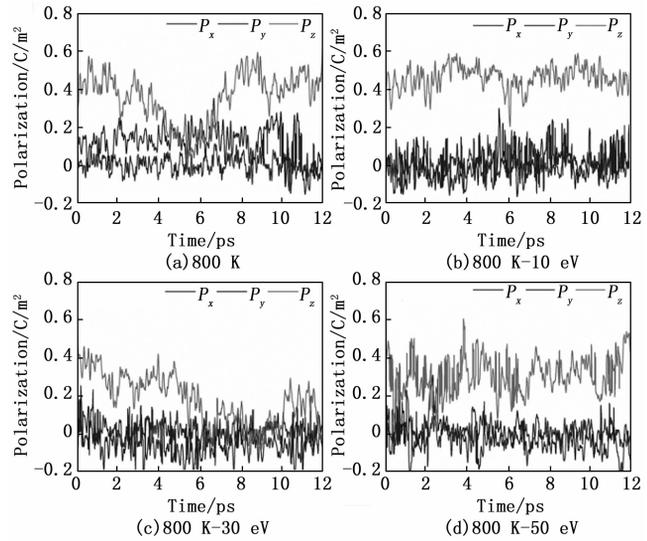


图 10 800 K 温度下不同 PKA 输入的极化强度演化

计算结果如图 11 所示, 其中, 图 11 (a) 和 (b) 表明在低温以及低剂量的辐照下压电陶瓷的 d_{33} 值会上升, 这是因为辐照导致原子离位, 进而促进极化波动和应变波动提高压电性能。但辐照、高温下耦合, 如图 11 (c) 所示, 在高温、高辐照剂量的情况下, 晶格内部会生成大量缺陷, 可能导致陶瓷的压电性能出现下降。

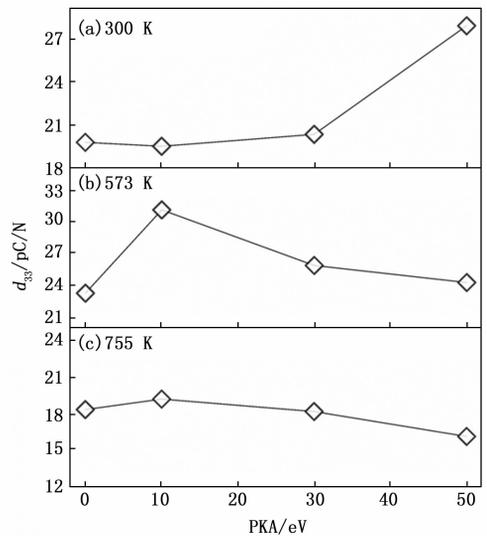


图 11 不同 PKA 输入后的陶瓷纵向压电性能变化

虽然高温以及高辐照剂量可能导致压电性能的下落, 但在本文研究的仿真模拟中选择的是 10 eV、30 eV 和 50 eV 三个 PKA 等级, 对应的辐照剂量分别为 8×10^8 Gy、 2.4×10^9 Gy 和 4×10^9 Gy。对于试验中通常采用的 3×10^6 Gy 剂量, 明显低于模拟中的剂量, 可见在该辐照剂量以及 755K 的环境情况下, 不足以使 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 陶瓷产生大量的缺陷并影响其压电性能。

4 结束语

通过分析不同温度 (300 K、573 K、755 K、800 K) 和不同 PKA 能量等级 (0 eV、10 eV、30 eV、50 eV) 下 NBN 不同原子的离位位移, 本文发现高温下的热震荡可能促使离子产生更强更多的离位位移, 但是对应的回归格点的弛豫时间则可能更短。755 K 下激发的离位位移明显大于 300 K 与 573 K 的情况, 这表明高温与高辐照剂量的耦合能够在 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ 材料中产生更多的缺陷, 这些缺陷可能对材料的机械性能与电学性能产生影响。从原子离位角度进行分析, 本文发现低温有助于减少辐照产生的离位损伤, 而高温下虽然离位损伤增多, 但相应的也会加快离子回归晶格格点的复位速度。同样地, 本文发现 10 eV 和 30 eV 的 PKA 不足以激发出永久损伤, 表明辐照剂量在低于某一阈值的情况下, 材料的微观结构可以保持在相对完好的状态。

参考文献:

[1] 李学礼, 戈道川, 林志贤, 等. 动态故障树在反应堆保护系统可靠性评估中的实践应用 [J]. 核技术, 2021, 44 (10): 71-78.

[2] 孙静, 郭旗, 郑齐文, 等. 基于 SOI 结构的辐照传感器的辐照响应特性研究 [J]. 核技术, 2019, 42 (12): 43-48.

[3] TAN Z, XI J, XING J, et al. Understanding the piezoelectric origin of bismuth layer-structured ferroelectric polycrystal using first-principle method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42 (9): 3865-3876.

[4] ZHENG L, SUN P, ZHENG P, et al. Significantly tailored energy-storage performances in $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-SrTiO}_3$ -based relax or ferroelectric ceramics by introducing bismuth layer-structured relax or $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ for capacitor application [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9 (15): 5234-5243.

[5] KIM D, LEE M, KIM J, et al. The improvement of piezoelectric properties in $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics prepared with heat-treated rutile TiO_2 [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2024, 84 (4): 307-312.

[6] ZHOU X, XUE G, LUO H, et al. Phase structure and properties of sodium bismuth titanate lead-free piezoelectric ceramics [J]. Progress in Materials Science, 2021, 122: 100836.

[7] WEI X, ROY P, YANG Z, et al. Ultrathin epitaxial NBN superconducting films with high upper critical field grown at low temperature [J]. Materials Research Letters, 2021, 9 (8): 336-342.

[8] LICATA O, SARKER J, BACHHAV M, et al. Correlation between thickness dependent nanoscale structural chemistry and superconducting properties of ultrathin epi-

taxial NBN films [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 282: 125962.

[9] GUAN S, WU X, SHI W, et al. Enhanced piezoelectric response of Aurivillius ferroelectrics by constructing a novel solid solution and combining traditional chemical substitution [J]. Journal of Applied Physics, 2023, 133 (1).

[10] SALAZAR R, SERRANO M, ABDELKEFI A. Fatigue in piezoelectric ceramic vibrational energy harvesting: A review [J]. Applied Energy, 2020, 270: 115161.

[11] CHEN X, SUN J, GUO B, et al. Effect of the particle size on the performance of BaTiO_3 piezoelectric ceramics produced by additive manufacturing [J]. Ceramics International, 2022, 48 (1): 1285-1292.

[12] 高正远, 黄乃宝, 邵志刚, 等. PEMFC 钛双极板表面 NBN 改性研究 [J]. 电源技术, 2019, 43 (10): 1690-1693.

[13] MENG Z, ZHANG H, ZHU M, et al. Lead Zirconate Titanate (a piezoelectric ceramic) -Based thermal and tactile bimodal organic transistor sensors [J]. Organic Electronics, 2020, 80: 105673.

[14] KHARE I, SZYMANSKI N, GALL D, et al. Electronic, optical, and thermoelectric properties of sodium pnictogen chalcogenides: A first principles study [J]. Computational Materials Science, 2020, 183: 109818.

[15] GUO Q, LI F, XIA F, et al. Piezoelectric ceramics with high piezoelectricity and broad temperature usage range [J]. Journal of Materiomics, 2021, 7 (4): 683-692.

[16] LUDEA E, DARIO A, SALAZAR E, et al. The kinetic energy pauli enhancement factor and its role in determining the shell structure of atoms and molecules [J]. Advances in Quantum Chemistry, 2018, 76: 59-78.

[17] FISCHER E, SAALFRANK P. Beyond cavity Born-Oppenheimer: On nonadiabatic coupling and effective ground state Hamiltonians in vibro-polaritonic chemistry [J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2023, 19 (20): 7215-7229.

[18] SCHNAPER T, SIDLER D, RUGGENTHALER M, et al. Cavity Born-Oppenheimer Hartree-Fock ansatz: Light-matter properties of strongly coupled molecular ensembles [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2023, 14 (36): 8024-8033.

[19] ZHOU X, ZHANG Y, YIN R, et al. Neural network representations for studying gas-surface reaction dynamics: beyond the Born-Oppenheimer static surface approximation [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2021, 39 (10): 2917-2930.

[20] SHI Y, WASSERMAN A. Inverse Kohn-Sham density functional theory: Progress and challenges [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12 (22): 5308-5318.