

辐射对压电材料结构与性能的影响

黄建锋^{1,2}, 周志勇¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100864)

摘 要: 压电材料是一类极其重要的功能材料, 利用其正/逆压电效应可以制成压电传感器、换能器和驱动器等, 在航空航天、核能、医疗等领域有广泛应用。在航天、核能等领域, 压电材料面临高辐射的严苛服役环境, 对压电材料的抗辐射能力提出了更高要求。本文总结了辐射对钙钛矿结构包括锆钛酸铅[Pb(Zr, Ti)O₃]、铌酸钾(KNbO₃)、钛酸钡(BaTiO₃)和以及铋层状结构压电材料如 Bi₄Ti₃O₁₂ 等的晶体结构和电学性能的影响。研究表明, 在高剂量辐射下, 压电材料的相结构维持在铁电相, 但是晶粒一定程度上会受到破坏, 同时压电材料的电学性能普遍随着辐射剂量的增强而减弱, 但辐射也可以改善压电材料的抗疲劳性能, 理论上辐射可以作为压电材料改性的一种方式。

关键词: 压电材料; 辐射; 晶体结构; 电学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0803-09

网络出版时间: 2023-02-08



Effect of Radiation on Structure and Properties of Piezoelectric Materials

HUANG Jianfeng^{1,2}, ZHOU Zhiyong¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100864, China)

Abstract: Piezoelectric materials are an extremely important functional materials that can be used for piezoelectric sensors, transducers and actuators due to their positive/reverse piezoelectric effects. These materials are widely used in aerospace, nuclear energy and medical fields. Among them, in the fields of aerospace and nuclear energy, piezoelectric materials have a harsh service environment of high radiation, which puts higher requirements on the radiation resistance of piezoelectric materials. This review summarized the effect of radiation on the crystal structure and electrical properties of piezoelectric materials with a perovskite structure, *i.e.*, lead zirconate titanate (Pb(Zr, Ti)O₃), potassium niobate (KNbO₃), and barium titanate (BaTiO₃) as well as bismuth layered structure piezoelectric materials such as Bi₄Ti₃O₁₂. It is indicated that at high doses of radiation, the phase structure of piezoelectric materials is maintained in the ferroelectric phase, but the grains are damaged to some extent, while the electrical properties of piezoelectric materials generally weaken with increasing radiation doses. However, radiation can improve the fatigue resistance of piezoelectric materials, and radiation can be thus used as a promising way to modify piezoelectric materials.

Keywords: piezoelectric materials; radiation; crystal structure; electrical properties

进入 21 世纪, 核能和航天事业快速发展, 根据世界核能协会(WNA)的数据, 目前, 全球核电装机容量容量已经超过了 300 GW, 核能正为全人类提供源源不断的低碳能源, 核能发电是实现 2050 年全球达到二氧化碳排放量为零的重要支柱, 为了避

免发生切尔诺贝利、福岛这类严重的核事故, 对不同类型的核反应堆运行状态动态监控至关重要, 如安装于核电厂内部检测核反应产生的电离辐射是否泄漏的动态监测系统, 该系统可以动态显示反应堆内的电离辐射信息, 如发生电离辐射泄露可以迅速

收稿日期: 2022-09-07。 修订日期: 2022-10-01。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51932010)。

第一作者: 黄建锋(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 周志勇(1980—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2022-09-07. Revised date: 2022-10-01.

First author: HUANG Jianfeng (1999—), male, Master candidate.

E-mail: huangjianfeng21@mails.ucas.ac.cn

Correspondent author: ZHOU Zhiyong (1980—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zyzhou@mail.sic.ac.cn

发现电离辐射泄露事故的位置,对反应堆的安全运行有重要的保障作用^[1-2]。为了保证在核反应产生的电离辐照环境下各类仪器设备的动态响应正常,如对振动与冲击进行测量的压电加速度传感器,则必须提高其抗辐射能力。同时压电材料作为众多驱动器和传感器的核心部件广泛应用于粒子加速器、外空间探测器和卫星中;压电材料作为铁电随机存取存储器(FRAM)的理想候选材料之一,FRAM 相对于电可擦除可编程只读存储器(EEPROM)的主要优势之一是它们优秀的抗辐射能力,这使得 FRAM 广泛应用于航天器和卫星中^[3]。虽然目前国内各类航天器大多都在远低于地球磁层的近地轨道运行,电离辐射很大程度上被地球磁场屏蔽,但未来在进行探月工程与深空探测时,离开了地球磁层的保护,各类航天器会直接暴露在外太空的电离辐照之中,可能会造成航天器某些使用压电器件的功能模块失灵引发航天器故障。可见,电离辐射是制约人类进行深空探索的主要因素之一,对用于强电离辐射环境下的压电器件所用的压电材料抗辐射能力提出了新的要求,故辐射如何影响压电材料晶体结构与电学性能成为了压电材料研究的热点问题之一。钟维烈等^[4]研究表明,PZT 陶瓷具有良好的抗辐射能力,且辐射后 PZT 陶瓷的电学性能和自然老化变化趋势一致,认为辐射可以作为一种良好人工老化的方式。

辐射引起压电材料多种电学性能的变化会显著影响使用这些压电材料设备的性能。然而,目前预测材料在电离辐射中性能与结构的变化和提高材料抗辐射能力的技术都无法应对当前面临的挑战。但辐射随机诱导的缺陷在合适的辐射条件下可以产生对材料体系有利的结构变化,因此可利用辐射对压电材料的物理特性进行定向修改,如采用合适的中子辐照强度和辐射时间,可以调控压电材料中产生缺陷的类型和浓度,从而可以定向的改变压电材料结构,由全新的晶体结构中产生从未发现的性能^[5]。系统的研究辐射影响下压电材料晶体结构和压电性能的变化,不仅仅可以加速抗辐射压电材料制备的研究,更可以深入了解辐射与压电材料相互作用背后的物理机理。

不同辐照环境下的电离辐射组成是极其复杂的,其中,中子辐射强度可以用中子注量表示,其含义为在空间一定点上,以任何方向入射以该点为中心的球体的中子数目除以该球体的最大截面积所得的商,常用单位是 n/cm^2 , n 代表中子。但核反应产生的电离辐射与太空中的电离辐射是组成极其复

杂的,核辐射主要由 α 、 β 、 γ 3 种射线组成,其中 α 、 β 射线由于穿透力弱、影响小、 γ 射线穿透力强危害大,同时核反应会产生放射性同位素,如 ^{137}Cs (铯-137)、 ^{131}I (碘-131)等,温永江等针对美国“冥王星”TORY II-C 反应堆运行后产生的放射性裂变产物造成的辐射进行研究,采用点核积分算法计算得到该种反应堆满功率运行 10 h 后屏蔽层外表面剂量当量率最大可达到 67.185 SV/h ^[6]。太阳系外太空中的电离辐射主要由随机发生的强烈太阳辐射(太阳粒子事件,即 SPEs)与银河宇宙射线(GCR)组成。太阳粒子辐射是太阳发射的高能粒子,主要组成是质子和电子其次是 α 粒子,太阳粒子辐射爆发持续时间也不同,一般持续 30~50 min,也可能持续从数小时到数天,且持续时间越短,喷射的粒子能量越高。银河宇宙射线(GCR)是高速运动的粒子流,称之为初级宇宙线,银河宇宙射线含有 79%的质子,20%的 α 粒子,1%的重金属原子核等,其中能量在 $10^2 \sim 10^5 \text{ MeV}$ 范围内的粒子注量率较高^[7]。物质在电离辐射下吸收的能量称为吸收剂量,它的国际单位制单位是 Gy, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$;以往惯用的单位是 rad, $1 \text{ rad} = 0.01 \text{ Gy}$ 。

由辐射引起的晶体结构的破坏始于单个原子位置的变化,在快中子撞击下晶体结构产生的点缺陷如图 1 所示:

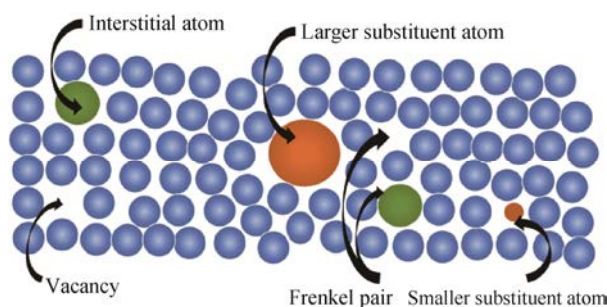


图 1 辐射产生的主要点缺陷类型示意图^[8]

Fig. 1 Schematic diagram of the main point defect types produced by radiation^[8]

由于中子碰撞传递给原子核的能量很大,每次初级碰撞会敲除该原子形成空位,并且随后产生的级联碰撞也可能产生空位;间隙原子是碰撞后移位到间隙并且不进入空位的原子;杂质原子可能是在辐照前就存在于晶体结构中的原子,或在快中子撞击下参加核反应而形成的新原子。

中子与原子发生弹性碰撞之后,被激发的原子离开了它原来晶格中的位置,表明在辐射照射下,晶体中会同时产生空位和间隙原子,既产生 Frenkel

缺陷。随着级联碰撞的发展,在晶体中逐渐形成了空位高度集中且周围间隙原子增加的区域;并且中子辐照产生的碰撞级联大小和结构在很大程度上取决于被辐照材料元素原子量^[5]。

1 辐射对 PZT 基压电材料的影响

$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)作为最广泛使用的压电材料,具有很高的压电系数,特别是在靠近准同形相界(MPB)附近时,其电学性能异常优异;PZT 的压电性能高度依赖于铁电畴和点缺陷的相互作用,而后者通常会受到辐照的影响^[9]。

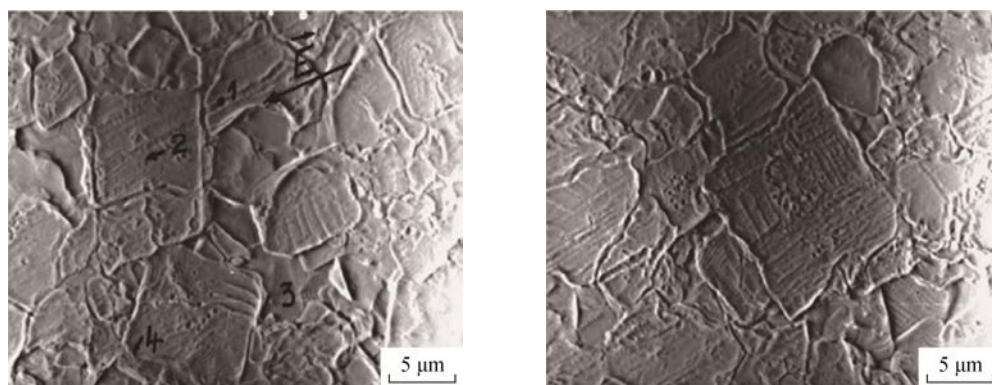
点缺陷可以通过晶胞中不同位点元素的占有率体现,而晶体的衍射强度是元素散射因子及其占有率的函数,表明可以从 XRD 谱中确定不同位置元素的占有率。因此 Alexandra 等利用 Rietveld 晶体结构优化的方式,量化分析了 $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 粉末暴露在 $1.7 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$ 中子剂量下 1 h 后 Pb、O 原子的占位情况。结果表明,辐照后 Pb 和 O 的位点占有率显著降低,四方相中的 O 空位优先在 O(1)上产生,O(1)在四方相中的占有率从 1.002 7 下降到 0.961 9,减少了 4.1%,而 O(2)的占有率没有显著变化,表明 O(1)处的空位比 O(2)处的空位更易产生,而且 Pb 位点的占有率下降更加明显,四方相中占有率从 0.968 7 减少到 0.911 2,减少了 5.7%^[10],上述结果

符合中子碰撞理论。

文献[11]研究了中子辐照对 $\text{PMN-PT}[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3]$ 单晶的压电性能的影响,XRD 谱结果表明,结晶度的半峰宽随着辐照的增加而逐渐增大,在 98° 附近的衍射峰的半峰宽增加尤其明显,表明中子碰撞产生的点缺陷引起了 PMN-PT 结晶度下降,因此辐照一定程度上会改变单晶的结晶度。

由于压电陶瓷的畴结构会直接影响其压电性能,Toacsan 等研究了随着中子辐射剂量的增加 PZT 陶瓷晶体结构与畴结构的变化^[12]。结果表明,室温下晶胞的 c 轴长度与 a 轴长度的比值随着中子辐射剂量的增加而持续下降;四方性减弱,说明随着辐射剂量的增加晶体结构有从四方相向立方相转变的趋势。在低剂量中子辐射下由于晶格弛豫现象,晶胞体积变化很小,但在较高辐射剂量下,由于大半径的离子进入晶胞间隙导致晶胞体积显著增加。

图 2 为快中子辐照前后 PZT 样品晶粒内部的畴结构($\phi=10^{18} \text{ n/cm}^2$)。由图 2 可知,在经过中子辐射 PZT 陶瓷增加了许多变形、破碎的晶粒,同时铁电畴的尺寸减小、数量减少,而且晶粒中的铁电畴排布变得随机, 90° 畴壁运动是晶体结构产生四方相向立方相相变趋势的原因,且相变趋势与 180° 畴壁翻转无关。



(a) Domain structure before fast neutron irradiation

(b) Domain structure after fast neutron irradiation

图 2 快中子辐照前后畴形貌的变化^[11]

Fig. 2 Changes in domain morphology before and after fast neutron irradiation^[11]

为了探究辐射导致压电材料性能下降的原因,Bastani 等使用溶胶-凝胶法在镀铂的 Si 衬底上制备了(100)方向择优取向的 PZT 薄膜,分别使用 X 射线和质子 2 种不同的辐射源研究辐射对 PZT 薄膜的影响。结果表明,随着辐射剂量的增加,样品的铁电、介电和压电响应都随之降低,并且暴露于 X 射线的样品性能下降程度比暴露于质子辐射的样品大^[13]。

对辐射后的样品进行热处理(在空气中 450°C 处理 10 min);热处理后 PZT 薄膜的铁电、介电和压电响应大部分恢复,与辐射前比较仅仅相差 3%。表明在低于 PZT 薄膜结晶温度进行热处理可以恢复辐射引起的性能下降,可知辐射诱导引起的铁电、介电和压电响应下降行为与点缺陷效应一致,与晶体结构变化导致性能下降不同,可知 PZT 薄膜性能下降

是由辐射引起的点缺陷导致的。文献[14]研究表明,辐照之后 PZT 薄膜的铁电、压电性能均下降,但经过 673 K 退火后,得到了类似结果;通过退火处理空间电荷与缺陷重新排布,畴壁运动增强,使得薄膜的机电响应恢复。但 Brewer 等^[15]发现,随辐射强度增强 PZT 薄膜的机电响应下降趋势不是线性变化的。其用 ^{60}Co 作为放射源,发现在低辐射剂量下(<2Mrad),PZT 薄膜介电、铁电和压电响应均得到增强。暴露在电离辐射下的 PZT 薄膜,氧空位处会捕获由辐射诱导产生的电荷,并产生更多与氧空位相关的物质^[16–17],如式(1)所示。

$$V_{\text{O}}^{\bullet} + e' = V_{\text{O}}^{\bullet} \quad (1)$$

因辐射产生可移动的 $V_{\text{O}}^{\bullet}$ 可能会使畴壁的钉扎作用减少,畴壁振动轻微增强,因此小剂量辐射下压电响应反而增强。但随着辐射剂量的增加,积累的自由电子使得 $V_{\text{O}}^{\bullet}$ 急剧积累,在界面处无序排列,阻碍畴壁运动并产生内偏场,产生类似铁电疲劳机制导致的铁电死层,从而使得机电响应下降^[18–19]。

为了增强 PZT 薄膜抗辐射能力,Brewer 等采用化学溶液沉积法(CSD)制备了掺杂 4%Mn 的 PZT 薄膜,掺杂 Mn 的 PZT 薄膜样品具有更大的孔隙率和更小的晶粒尺寸,Mn 掺杂的 PZT 薄膜在经过 10 Mrad 的伽马辐射之后机电响应无明显下降,表现出非常优越的抗辐射能力^[20]。PZT 通过 Mn 离子受主掺杂,相比未掺杂的 PZT 薄膜氧空位浓度增大,形成的 $\text{Mn}_{\text{Zr/Ti}}^{\bullet} - V_{\text{O}}^{\bullet}$ 缺陷偶极子可稳定畴壁运动^[21–22]。由于形成了稳定的缺陷偶极子 Mn 掺杂的 PZT 薄膜氧空位迁移率降低,表现出优异的抗退极化能力与铁电疲劳密切相关^[23]。

Brewer 等^[15]通过计算发现,辐射新产生或激活的缺陷对 Mn 掺杂 PZT 薄膜的畴壁钉扎效应影响有限。同时 PZT 中的 Mn 掺杂引起的电荷不平衡由氧空位补偿,氧空位与取代的 Mn 形成缺陷偶极子,这种缺陷偶极子的形成导致可移动的氧空位浓度有效降低^[24–25],上述原因使 Mn 掺杂 PZT 薄膜经过 10 Mrad 的伽马辐射后压电响应无明显下降。因此在 PZT 压电材料中可以通过掺杂形成缺陷偶极子提升其抗辐射能力。

2 辐射对 KNbO_3 基压电材料的影响

对具有钙钛矿结构的 KNbO_3 基压电材料,众多研究人员通过使用各种物理化学方法对 KNbO_3 的结构及其相变过程进行了详细研究,建立了可靠的相变过程^[26]。

菱方 $\rightarrow$ 正交 $\rightarrow$ 四方 $\rightarrow$ 立方

$R3m$ 238K $Amm2$ 498K $P4mm$ 708K $Pm3m$

Stash 等使用 2 种不同强度的快中子($1 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ 、 $3 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$)研究辐射对 KNbO_3 单晶结构和性能的影响,在上述 2 种中子辐射剂量辐射下, KNbO_3 单晶依旧保持自发极化,但自发极化强度明显变弱^[27]。 KNbO_3 单晶经过中子辐射后,正交向四方与四方向立方的相转变温度分别下降 7 K 和 3 K,但阳离子的配位数保持不变,K 离子和 Nb 离子的配位数依然是 8。自发极化减弱是由于辐射引起的氧空位和晶体中原子的位移、几何结构重组共同导致的,在一定的空位浓度下,由于阳离子和阴离子在不同方向的位移,空位周围的极化强度几乎为零^[28],这最终导致经过辐射后 KNbO_3 晶体的自发极化减弱。辐射使 KNbO_3 晶体中的位错和铁电畴相互作用导致局部应力场的形成,从而降低了相转变温度。

对 KNN 基无铅陶瓷进行抗辐射研究,发现其抗辐射能力要相比锆钛酸铅基陶瓷差得多,如 Dai 等制备了 KNN 基无铅陶瓷,其成分为 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3 - (\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5})\text{TiO}_3 - \text{BaZrO}_3$ (KNN-BLT-BZ),使用 ^{60}Co 作为放射源,辐射剂量达到 50 Mrad(Si),性能变化如图 3 所示,研究发现,机电响应在 10 Mrad 辐照剂量之内快速退化,之后随着辐射剂量的增加机电响应下降较为缓慢,如在 10 Mrad 辐射剂量下介电常数下降降低了 25%,在 20 Mrad 辐射剂量下 d_{33} 降低了 30%以上,在 15 Mrad 辐射剂量下压电材料的综合性能下降了 30%,这是由于 KNN 基陶瓷比 PZT 陶瓷具有更复杂的微观结构和界面,存在较多缺陷,在辐射的影响下载流子更易被捕获,在陶瓷内建立了更强的内置电场,导致其各项性能快速退化^[29]。

3 辐射对 BaTiO_3 基压电材料的影响

与 KNN 基压电材料相似 BaTiO_3 基压电材料受到辐射后性能也会快速退化。Medhi 与 Nath 等使用 ^{60}Co 作为放射源研究了辐射对钛酸钡基陶瓷的晶体结构与压电性能的影响^[30–31],通过 XRD 分析发现,辐射不会改变 BaTiO_3 、 $\text{BaTi}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_3$ 的四方相结构,但是辐射诱导的缺陷会引起钛酸钡基陶瓷产生微应变,Medhi 与 Nath 采用 Williamson-Hall 模型^[32]计算短程晶格应变,模型见式(2):

$$\beta \cos \theta = 0.9 \lambda / D + 4 \varepsilon \sin \theta \quad (2)$$

其中: D 为晶粒的平均尺寸; ε 为微应变; β 为 bragg 角(2θ)处的半峰全宽(FWHM); θ 为衍射角; λ 为做

XRD 时 X 射线的波长。根据 Williamson-Hall 模型计算得出 BaTiO_3 、 $\text{BaTi}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_3$ 陶瓷微应变的分别从 0.19% 增加到 0.24%、0.13% 增加到 0.16%。由

图 4 可知, $\text{BaTi}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_3$ 陶瓷辐照后晶粒尺寸减小并且破碎成了许多不规则的晶粒, 与通过 Williamson-Hall 模型计算的微应变结果相对应。

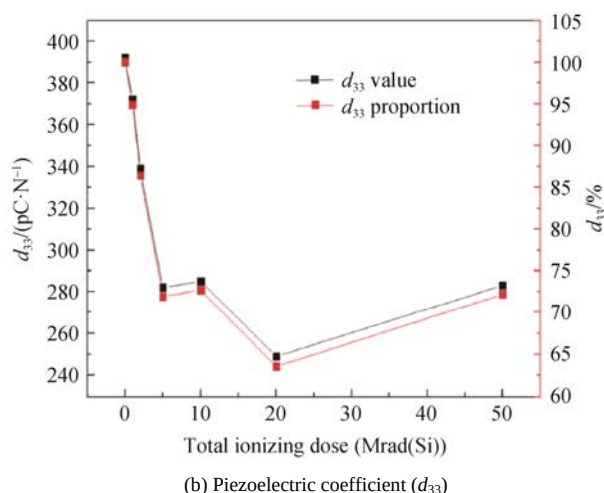
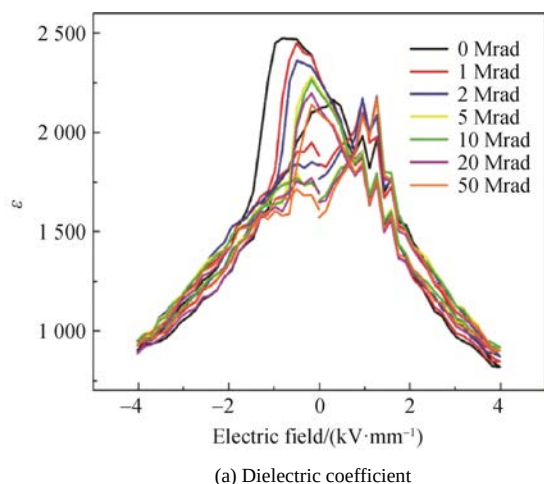


图 3 KNN 基无铅陶瓷电学性能随辐射剂量变化曲线^[29]

Fig. 3 Variation of electrical properties of KNN-based lead-free ceramics with radiation dose^[29]

辐射前后 BaTiO_3 陶瓷的电学性能如表(1)所示:

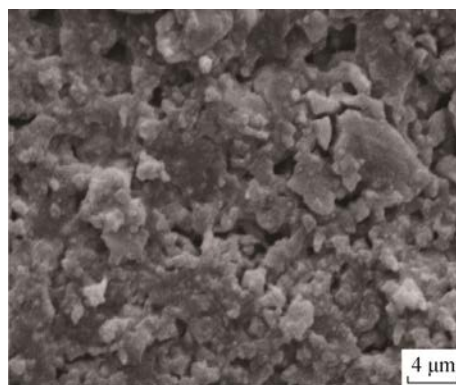
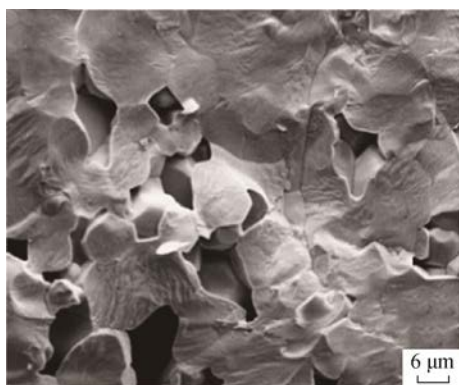
表 1 辐射前后 BaTiO_3 陶瓷的电学性能^[29]

Table 1 Electrical properties of BaTiO_3 ceramics before and after radiation^[29]

Performance	Before radiation	After radiation
Microstrain/%	0.19	0.24
$P_r/(\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2})$	5.09	0.63
$E_C/(\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1})$	3.44	0.72
$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	99	85
$K_p/\%$	27.93	21.12
$T_C/^\circ\text{C}$	120	100
Strain/%	0.082	0.058
γ	1.78	1.92

Nath 发现经过辐射后的 BaTiO_3 陶瓷具有与反铁

电材料类似的双电滞回线, 这是由于辐射后晶粒破裂而导致局部应变, 随机的局部应变破坏了 BaTiO_3 陶瓷内部长程有序的极性, 导致无法维持剩余极化, 从而产生类似反铁电的双电滞回线, 电滞回线产生束腰现象^[33]。由于辐射使 BaTiO_3 晶体的晶胞参数有立方相转变的趋势, 晶体变得更容易获得对称中心, 铁电四方相到顺电立方相的转变变得也更容易, 同时辐照后晶粒尺寸的减小, 由于尺寸效应 Curie 温度向低温移动, 上述原因导致 Curie 温度下降至 100°C 。但 Shanmuga 等使用 Au^{9+} 重离子束对 NBT-BT 陶瓷进行辐射处理, NBT-BT 陶瓷电学性能变化与 Medhi 等的研究成果一致, 但未出现电滞回线束腰现象, 辐射使得电子-声子相互作用增强引晶粒尺寸增大, NBT-BT 陶瓷由弛豫铁电体变得非弛豫^[34]。



(a) Before radiation

(b) After radiation

图 4 $\text{BaTi}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_3$ 陶瓷辐射前后晶粒形貌变化^[30]

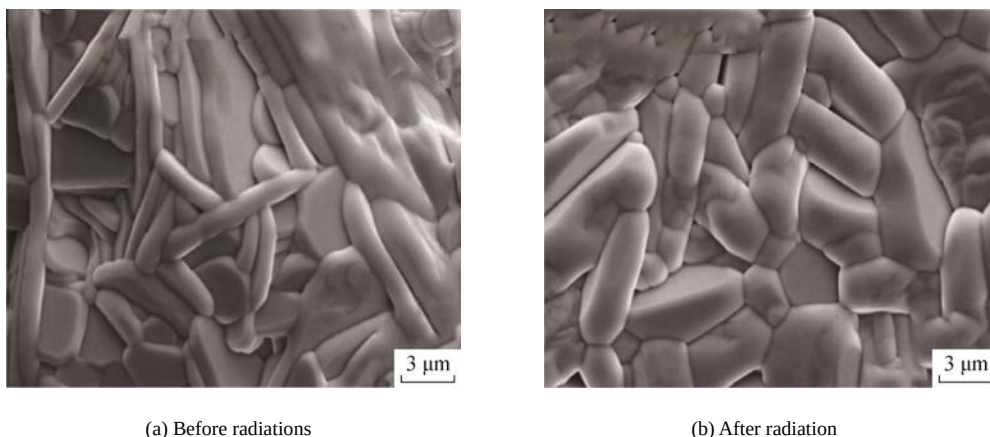
Fig. 4 Changes in grain morphology of $\text{BaTi}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}\text{O}_3$ ceramics before and after radiation^[30]

4 辐射对铋层状压电材料的影响

铋层状结构铁电体(BLSF)化学通式为 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$, 其中: m 是钙钛矿层中含有 A 位阳离子的 BO_6 八体层数量。铋层状压电材料的晶体结构特点为沿 c 轴方向 m 层钙钛矿层与 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层交替排布^[35]。

Cho 等使用固态反应法制备了多种铋层状压电陶瓷化学式分别为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)、 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLaT)和 $\text{Bi}_{3.1}\text{Nd}_{0.9}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNdT)。使用 ^{60}Co 作为辐射源处理压电陶瓷样品, 发现 BIT、BLaT 和

BNdT 压电陶瓷的剩余极化(2Pr)值在辐射照射剂量达 3 000 kGy 之后分别下降了 14.2%、8%和 3.4%。铋层状压电陶瓷受到电离辐射后, 由于氧空位等缺陷导致其电学性能降低, 而 La、Nd 等稀土金属掺杂有效的增强了氧离子在晶胞结构中的稳定性, 从而提高了铋层状压电陶瓷的抗辐射性能, 故与 BLaT 和 BNdT 陶瓷相比, BIT 陶瓷的电学性能明显下降^[36]。BIT 陶瓷压电陶瓷辐射前后晶粒变化如下图 5 所示。辐射后晶粒保持 BIT 陶瓷典型的片状形貌, 且晶粒没有出现明显破碎情况。



(a) Before radiations

(b) After radiation

图 5 BIT 陶瓷辐射前后晶粒形貌变化^[34]

Fig. 5 Changes in grain morphology before and after radiation of BIT ceramics^[34]

与 BaTiO_3 基压电陶瓷相比, 铋层状压电陶瓷由于其晶体结构非常稳定, 在辐射量远超 BaTiO_3 基压电陶瓷的情况下, 晶体结构几乎没有变化, 因此铋层状压电陶瓷作为 1 种无铅压电陶瓷, 其在高剂量电离辐射环境下的具有广泛的应用前景。王海圣等利用 ^{60}Co 作为放射源对 2 层和 4 层的铋层状的压电陶瓷材料及其压电加速度传感器进行累积总剂量 100 Mrad(Si)辐射实验, 数据表明, 辐射前后压电加速度传感器灵敏度变化率小于 $\pm 2\%$, 机电响应变化不大, 通过实验可知铋层状压电加速度传感器性能受电离辐射影响较小^[37]。

Zan 等通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BLT)薄膜^[38]。经过高达 150 kGy 辐射剂量的 BLT 薄膜, XRD 谱依旧保持单相铋层状结构, 使用 Debye-Scherrer 模型计算平均晶粒尺寸, 发现随着辐射剂量的增加逐渐变大, Debye-Scherrer 模型如下所示:

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

其中: D 为晶粒的平均尺寸; β 为 Bragg 角(2θ)处的

半峰全宽(FWHM); λ 为 XRD 测试时 X 射线的波长。

与铋层状压电陶瓷一样辐射后 BLT 薄膜剩余极化强度(2Pr)和矫顽场(2Ec)随着辐照剂量的增加而减小。由图 6a 可见, 辐射后 BLT 薄膜衍射峰强度发生改变, 正常情况下 BLT 薄膜最强衍射峰为(117)峰, 但随着辐射剂量的增加, (117)峰衍射强度急剧衰弱, 最强衍射峰由(117)峰变为(020)峰; 这是由于当辐射剂量足够大时, 薄膜生长过程中原子很容易被具有高表面能的(020)晶面吸引并聚集在该晶面上, 从而导致其优先生长^[39]。同时, BLT 薄膜出现了(004)、(006)和(008)峰衍射强度增加现象, 可知经过电离辐射后 BLT 薄膜的 c 轴取向增强, 由于良好的 c 轴取向, 使得辐射后 BLT 薄膜抗疲劳特性增强。由于辐射引起的轻微变形导致 BLT 薄膜的部分晶粒破碎变小, 这些较小的晶粒堵塞漏电流通道, 导致漏电流减小、电阻增大^[40]。

表 2 为 4 种压电材料体系(包含单晶、陶瓷、薄膜)辐射前后性能变化, 负号代表性能衰退。由表 2 可知, PZT 基与铋层状压电材料抗辐射能力较强。

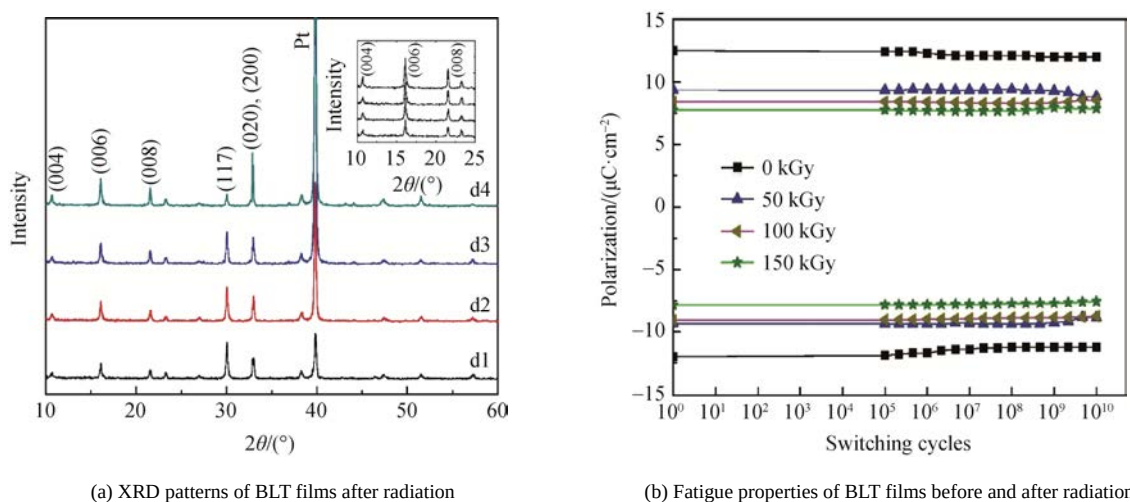
图 6 辐射对 BLT 薄膜的晶体结构与疲劳特性的影响^[38]Fig. 6 Effect of radiation on the crystal structure and fatigue properties of BLT films^[38]

表 2 辐射后压电材料的性能变化

Table 2 Changes in the properties of piezoelectric materials after irradiation

Material systems	Sample	Radiation dose	Performance changes	References
PZT	PZT ceramics	500 Mrad	$\Delta\epsilon_r$: -35%	[41]
PZT	PZT ceramics	500 Mrad	Δd_{33} : -30%	[41]
PZT	PMN-28%PT crystals	16 Mrad	$\Delta\epsilon_r$: -2%	[12]
PZT	PMN-28%PT crystals	16 Mrad	Δd_{33} : -2%	[12]
PZT	Pb _{1.2} (Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ film	2 Mrad	$\Delta\epsilon_r$: -18%	[13]
PZT	Pb _{1.2} (Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ film	2 Mrad	Δd_{33} : -28%	[13]
PZT	Pb _{1.2} (Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ film	2 Mrad	ΔP_r : -21%	[13]
KNbO ₃	KNN-BLT-BZ ceramics	10 Mrad	$\Delta\epsilon_r$: -25%	[29]
KNbO ₃	KNN-BLT-BZ ceramics	10 Mrad	Δd_{33} : -28%	[29]
KNbO ₃	KNN-BLT-BZ ceramics	10 Mrad	ΔP_r : -20%	[29]
BaTiO ₃	BaTiO ₃ ceramics	200 Gy	Δd_{33} : -14%	[30]
BaTiO ₃	BaTiO ₃ ceramics	200 Gy	ΔP_r : -88%	[30]
BaTiO ₃	BaTiO ₃ ceramics	200 Gy	T_C : (120→100 °C)	[30]
BaTiO ₃	BaTi _{0.975} Sn _{0.025} O ₃ ceramics	200 Gy	Δd_{33} : -55%	[31]
BaTiO ₃	BaTi _{0.975} Sn _{0.025} O ₃ ceramics	200 Gy	ΔP_r : -81%	[31]
BaTiO ₃	BaTi _{0.975} Sn _{0.025} O ₃ ceramics	200 Gy	T_C : (109→69 °C)	[31]
BIT	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ ceramics	3 000 kGy	Δd_{33} : -9%	[36]
BIT	Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ ceramics	3 000 kGy	ΔP_r : -14%	[36]
BIT	Bi _{3.25} La _{0.75} Ti ₃ O ₁₂ film	150 kGy	ΔP_r : -55%	[38]
BIT	Bi _{3.25} La _{0.75} Ti ₃ O ₁₂ film	150 kGy	ΔE_C : -16%	[38]

5 结论

辐射对压电材料的影响是复杂的，目前的研究仅停留在辐射前后晶体结构和电学性能变化，辐射后钙钛矿型压电材料的晶体结构存在铁电相向顺电相转变的趋势。辐射对铁电畴作用的物理机制仍不

清楚，但从已有的实验结论可以看出，PZT 压电陶瓷与壁层状压电陶瓷具有良好的抗辐射能力。针对辐射对压电材料的影响研究，提出以下 4 点展望：

- 1) 需要提出辐射对压电材料作用的物理模型，确定不同类型、剂量的电离辐射对压电材料的影响。
- 2) 由于畴结构直接影响压电材料的压电性能，

需要明确辐射是如何影响铁电畴的结构。

3) 找到可以提高压电材料抗辐射能力的普适方式。

4) 最终进行各类型压电器件的抗辐射能力测试。

参考文献:

- [1] CHOI Y C, PARK J H, CHOI K S. An impact source localization technique for a nuclear power plant by using sensors of different types[J]. *ISA Trans*, 2011, 50(1): 111–118.
- [2] 毛世平, 杨靖, 张祖伟, 等. 强脉冲 γ 线辐射对压电陶瓷材料性能的影响[J]. *压电与声光*, 2020, 42(5): 678–680, 685.
MAO Shiping, YANG Jing, ZHANG Zuwei, et al. Piezoelectr Acoutoopt (in Chinese), 2020, 42(5): 678–680, 685.
- [3] SCOTT J F, ARAUJO C A, BRETT MEADOWS H, et al. Radiation effects on ferroelectric thin-film memories: Retention failure mechanisms[J]. *J Appl Phys*, 1989, 66(3): 1444–1453.
- [4] 钟维烈, 张沛霖. 压电陶瓷的受辐射效应[J]. *山东大学学报(自然科学版)*, 1980(2): 27–33.
ZHONG Weilie, ZHANG Peilin. *J Shandong Univ: Nat Sci (in Chinese)* 1980(2): 27–33.
- [5] WAS G S. *Fundamentals of radiation materials science*[M]. Heidelberg, Springer, 2007: 51–97.
- [6] 温永江, 王成龙, 张大林, 等. 核热推进反应堆外环境辐射场研究[J]. *原子能科学技术*, 2022, 56(12): 2662–2669.
WEN Yongjiang, WANG Chenglong, ZHANG Dalin, et al. *At Energy Sci Technol (in Chinese)*, 2022, 56(12): 2662–2669.
- [7] 杨瑞. 量子点激光器空间电离辐射损伤效应研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
YANG Rui. *Research on ionizing radiation effect of quantum dot laser (in Chinese, dissertation)*. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [8] IVANOV S A, STASH A I. Influence of neutron irradiation on the characteristics of phase transitions in multifunctional materials with a perovskite structure[J]. *Russ J Inorg Chem*, 2020, 65(12): 1789–1819.
- [9] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: history and technology[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(4): 797–818.
- [10] HENRIQUES A, GRAHAM J T, LANDSBERGER S, et al. Crystallographic changes in lead zirconate titanate due to neutron irradiation[J]. *AIP Adv*, 2014, 4(11): 117125–117131.
- [11] YONG-II K, NAMKYOUNG C, GEUNWOO K, et al. Effect of neutron irradiation on properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, 15(11): 8414–8417.
- [12] TOACSAN M I, IOACHIM V, NEDELCU L, et al. Accelerate ageing of PZT-type ceramics[J]. *Prog Solid State Chem*, 2007, 35(2–4): 531–537.
- [13] BASTANI Y, CORTÉS-PENAB A Y, WILSON A D, et al. Effects of high energy X-ray and proton irradiation on lead zirconate titanate thin films' dielectric and piezoelectric response[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(19): 192906–192906.
- [14] ANGADI B, VICTOR P, JALI V M, et al. High energy Li ion irradiation effects in ferroelectric PZT and SBT thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 434(1–2): 40–48.
- [15] BREWER J, WILLIAMS S C, CRESS C D, et al. Effects of crystallization interfaces on irradiated ferroelectric thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(21): 212905–212910.
- [16] BASSIRI-GHARB N, FUJII I, HONG E, et al. Domain wall contributions to the properties of piezoelectric thin films[J]. *J Electroceram*, 2007, 19(1): 47–65.
- [17] PARK C H, CHADI D J. Microscopic study of oxygen-vacancy defects in ferroelectric perovskites[J]. *Phys Rev B*, 1998, 57(22): 961–964.
- [18] SCOTT J F, ARAUJO C A, MELNICK B M, et al. Quantitative measurement of space charge effects in lead zirconate–titanate memories[J]. *J Appl Phys*, 1991, 70(1): 382–388.
- [19] TAGANTSEV A K, STOLICHNOV I, COLLA E L, et al. Polarization fatigue in ferroelectric films: Basic experimental findings, phenomenological scenarios, and microscopic features[J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(3): 1387–1401.
- [20] BREWER S J, WILLIAMS S C, GRIFFIN L A, et al. Enhanced radiation tolerance in Mn-doped ferroelectric thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(2): 022906–022910.
- [21] XIN Hong, REN Wei, WU Xiaoqing, et al. Lead zirconate titanate thick films with (100) preferential orientation[J]. *J Appl Phys*, 2013, 114(2): 027017–027021.
- [22] HUI Wei, CHEN Yongjun. Ferroelectric and pyroelectric properties of Mn-doped lead zirconate titanate ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 41(5): 6158–6163.
- [23] STEVEN J B, CARMEN Z D, CONNOR P C, et al. Effect of top electrode material on radiation induced degradation of ferroelectric thin film structures[J]. *J Appl Phys*, 2016, 120(2): 024101–024109.
- [24] XIN Hong, REN Wei, WU Xiaoqing, et al. Effect of Mn doping on structures and properties of chemical solution deposited lead zirconate titanate thick films with (100) preferential orientation[J]. *J Appl Phys*, 2013, 114(2): 027017–027021.
- [25] ZHANG Q, WHATMORE R W. Improved ferroelectric and pyroelectric properties in Mn-doped lead zirconate titanate thin films[J]. *J Appl Phys*, 2003, 94(8): 5228–5233.
- [26] SHIRANE G, DANNER H, PAVLOVIC A, et al. Phase transitions in ferroelectric KNbO_3 [J]. *Phys Rev*, 1951, 93(4): 672–673.
- [27] STASH A I, IVANOV S A, STEFANOVICH S. Y, et al. Features of the structural states of KNbO_3 single crystals before and after fast-neutron irradiation[J]. *Crystallogr Rep*, 2017, 62(1): 23–32.
- [28] BY L K, HELEN D M. The structure of potassium niobate at room temperature: the solution of a pseudo symmetric structure by fourier methods[J]. *Acta Crystallogr*, 1967, 22(5): 639–648.
- [29] DAI Gang, DU Yijia, ZHOU Quanfeng, et al. Degradation of KNN-based lead free piezoelectric material under gamma irradiation[J]. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2018, 65(8): 1964–1968.
- [30] NATH A K, MEDHI N. Gamma ray irradiation effects on the ferroelectric and piezoelectric properties of barium titanate ceramics[J]. *J Mater Eng Perform*, 2013, 22(9): 2716–2722.
- [31] NATH A K, MEDHI N. Effect of gamma ray irradiation on the ferroelectric and piezoelectric properties of barium stannate titanate ceramics [J]. *Radiat Phys Chem*, 2013, 91: 44–49.
- [32] WILLIAMSON G K, HALL W H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram[J]. *Acta Metall*, 1953, 1: 22–31.
- [33] DAI Xunhun, XU Zhengkui, VIEHLAND D. Effect of oxygen octahedron rotations on the phase stability, transformational characteristics and polarization behavior in the lead zirconate titanate crystalline solution series[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(10): 2716–2722.

- 2815–2827.
- [34] SHANMUGA S S, BINAY K, ASOKANC K, et al. Effect of SHI irradiation on NBT–BT ceramics: transformation of relaxor ferroelectric to ferroelectric nature[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 265: 296–301.
- [35] AURIVILLIUS B. Mixed bismuth oxides with layer lattices I. the structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ [J]. *Arkiv kemi*, 1949, 1: 463–480.
- [36] CHOA S Y, CHOIA G P, KIMA E Y, et al. Gamma-ray irradiation effects on electrical properties of bismuth layer structured ferroelectric ceramic[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(17): 15694–15698.
- [37] 王海圣, 谭祥虎, 韩哲. 铋层状压电陶瓷及其传感器总剂量辐照效应研究[J]. *山东陶瓷*, 2019, 42(2): 3–6.
- WANG Haisheng, Tan Xianghu, HAN Zhe. *Shandong Ceram* (in Chinese), 2019, 42(2): 3–6.
- [38] WANG Zan, JIANG Wei, LI San-Xi, et al. Effects of ^{60}Co γ -ray irradiation on microstructure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2016, 366(10): 1–5.
- [39] KAO M C, CHEN H Z, YOUNG S L. Ferroelectric properties and leakage current mechanisms of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films with a -axis preferred orientation prepared by sol–gel method[J]. *Mater Lett*, 2008, 62(4–5): 629–632.
- [40] KIM K T, KIM C I. The effect of orientation on structure and ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films[J]. *Surf Coat Tech*, 2004, 177–178(8): 770–773.
- [41] 娄利飞, 高峰, 杨银堂, 等. PZT 压电陶瓷的总剂量辐照效应实验研究[J]. *压电与声光*, 2008(5): 585–587.
- LOU Lifei, GAO Feng, YANG Yintang, et al. *Piezoelectr Acoutoopt* (in Chinese), 2008(5): 585–587.