

DOI:10.11858/gywlxb.20261083

铁电陶瓷冲击放电理论与相变动力学研究进展

冯秋¹, 葛铭悦¹, 熊政伟², 李俊¹, 金柯¹, 高志鹏^{1,2*}

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室, 四川 绵阳 621999;

2. 西南科技大学数理学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:铁电陶瓷凭借其高剩余极化与冲击诱导相变去极化特性, 成为脉冲功率器件的核心介质。本文系统评述了自 20 世纪 50 年代以来, 特别是近 20 年间, 钙钛矿结构铁电陶瓷(涵盖锆钛酸铅基系列及钛酸钡钠基、铌酸钾钠基、铁酸钡基、铌酸银基等无铅体系)在冲击波加载下的电响应规律、理论模型与相变机制研究进展。在材料体系演进层面, 梳理了从传统高性能铅基体系主导, 向兼具高能量/高功率密度与环保优势的新型无铅体系转型的脉络; 在理论模型层面, 剖析了铁电陶瓷放电波形随冲击压力变化的共性变化趋势, 总结了从恒流源模型、相变动力学模型到弛豫模型的发展轨迹, 重点评述了涵盖全压力范围的"压电-铁电"双机制放电理论模型及冲击加载下铁电材料状态方程 (equation of state for ferroelectric materials under shock loading) 的构建逻辑; 在物理机制层面, 重点论述了动态冲击与静态高压加载下相变行为的本质差异, 阐释了单轴应力降低相变势垒与多晶取向统计效应导致相变窗口展宽的微观机理。最后, 指出了当前压电模型仍限于唯象描述、存在多尺度非平衡模拟不足等局限, 并展望了机器学习势分子动力学与织构工程调控等发展方向。

关键词: 铁电材料; 脉冲功率; 相变机理; 力电模型

中图分类号 O521.2

文献标识码: A

1. 绪论

1.1 铁电材料储能与应用

随着现代高能物理、国防工业及脉冲功率技术领域的飞速发展, 对脉冲功率源的小型化、模块化以及高功率密度提出了日益严苛的要求。在这些应用场景中, 系统往往需要在微秒甚至纳秒量级内释放巨大的电能[1-6]。现有电化学电池、热电池及超级电容器等储能器件虽已广泛应用于多类自主电气系统, 但其在极端脉冲工况下的功率输出能力仍受到一定限制。如图 1 所示的 Ragone 关系表明, 电池和燃料电池虽具有较高能量密度, 但其功率密度受限于电化学反应动力学过程, 难以满足瞬态高功率输出需求[1, 3];

而传统介电电容器虽然功率密度极高, 但其能量密度较低, 导致在储存相同能量时体积庞大, 难以满足极端工况下对紧凑型高能电源的需求[7]。相比之下, 铁电材料作为一类非线性介电材料[8-10], 凭借其非线性介电响应、高介电常数以及独特的能量转换机制, 在脉冲功率领域展现出独特优势。与传统储能方式不同, 铁电材料具有极性结构, 有极高的剩余极化强度 (P_r), 经极化处理后能以束缚电荷的形式储存高密度的电能[2-5, 11,12]。当铁电陶瓷受到冲击波加载时, 会瞬间发生结构相变(如铁电(FE)-反铁电(AFE)/顺电(PE)相变), 在极短时间内去极化从而释放储存的束缚电荷, 产生高达数千安培的电流和数十万伏

收稿日期: 2026-04-20; 修回日期: 2026-06-08

基金项目: 国家自然科学基金(U2430204, U23A20567)

作者简介: 冯秋(1999-), 男, 硕士, 主要从事铁电材料性能与相变机理研究。

E-mail: 1792883857@qq.com

通信作者: 高志鹏(1985-), 男, 博士, 研究员, 主要从事极端条件铁电材料及高压功能材料研究

E-mail: 18881179363@163.com

特的电压[2,4,13], 因此可以被设计为冲击铁电功率器件。此外, 铁电陶瓷器件具有优良的化学稳定性, 其贮存寿命比电池和电化学电容器高出三到四个数量级, 特别适用于对长期免维护和高可靠性有严格要求的极端环境[2]。

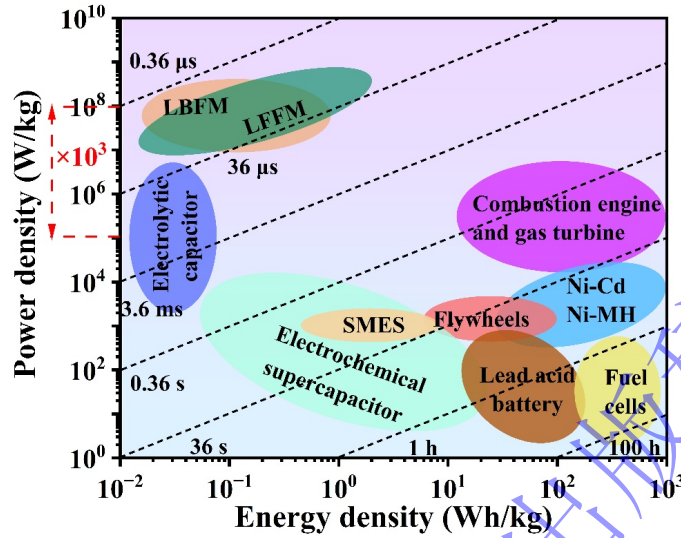


图1 不同储能器件的功率密度 (P_d) 与能量密度 (E_d) 对比图 (Ragone 图)。图中铅基铁电陶瓷与无铅铁电陶瓷的冲击功率源有着最高的功率密度。

Fig. 1 Comparison of power density (P_d) and energy density (E_d) for different energy storage devices (Ragone plot). The shock power sources based on lead-based ferroelectric materials (LBFM) and lead-free ferroelectric materials (LFFM) exhibit the highest power densities.

基于上述优势, 自主式高功率铁电器件已在采矿工程、油气勘探、远程供电及地球物理探测等领域得到广泛应用[14], 其典型应用场景如图2所示。特别是在脉冲功率领域, 这些设备常被用作磁通量压缩发生器 (Flux Compression Generator, FCG) 的种子电源, 或作为能够产生 GW 级功率的高效脉冲功率放大器[14]。此外, 铁电器件凭借其高电压、大电流、便携紧凑以及一次性瞬态爆发的特性, 在多种特殊场合展现出巨大的应用潜力[15-20]。

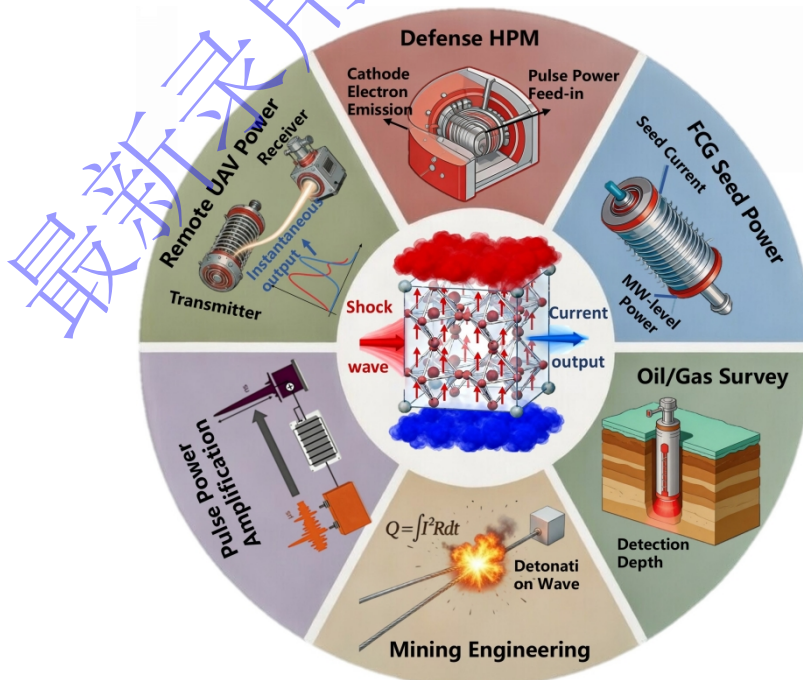


图2 铁电脉冲电源系统的典型应用场景

Fig. 2 Typical application scenarios of ferroelectric pulsed power systems.

1.2 铁电材料基本性质

1.2.1 铁电材料的经典晶体结构与力电转换

铁电材料是一类具有自发极化特性的非中心对称电介质。绝大多数具有实用价值的铁电材料（如 PZT, BaTiO₃ 等）均属于钙钛矿型晶体结构[21,22]，其通式为 ABO₃。如图 3(a) 所示，在该结构中，较大的金属阳离子（如 K⁺, Na⁺, Bi³⁺, Pb²⁺ 等）占据立方晶胞顶点的 A 位，B 位则由高价态的小半径金属阳离子（如 Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Zr⁴⁺ 等）占据，位于氧八面体的中心；氧阴离子（O²⁻）占据面心位置。在居里温度（T_c）以下，晶格畸变导致 B 位阳离子偏离氧八面体几何中心，形成自发极化。宏观上，经极化处理后，电畴沿电场方向取向，材料表现出显著的剩余极化强度（P_r）和矫顽场强（E_c），如图 3(b) 所示。对于脉冲功率应用，P_r 直接决定束缚电荷的储能上限，是评估功率源输出性能的核心序参量；而 P_r 在冲击加载下的变化率（dP_r/dt）则决定了输出电流的幅值与波形特征。

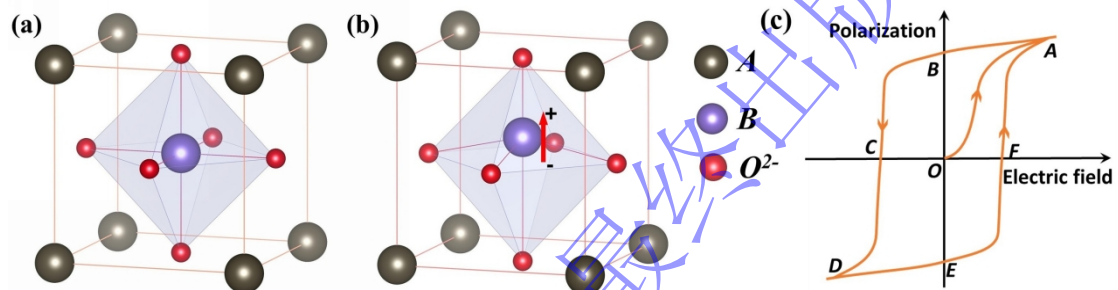


图3 (a, b) 典型 ABO₃ 钙钛矿晶体结构及自发极化示意图；(c) 铁电材料宏观电滞回线（P-E 曲线）示意图。

Fig. 3 (a, b) Schematic diagrams of the typical ABO₃ perovskite crystal structure and spontaneous polarization; (c) schematic diagram of the macroscopic ferroelectric hysteresis loop (P-E curve).

铁电材料的冲击放电过程本质上是一个“机械能-电能”转换过程。其核心机制在于极化状态在外场下发生变化，使得束缚电荷释放形成自由电流这一过程由电位移方程 $D = \epsilon_r \epsilon_0 E + P_r$ 描述[2]，其中，D 和 E 分别表示铁电材料中的电位移和电场， ϵ_r 为铁电材料的相对介电常数（介电常数）， ϵ_0 为真空介电常数。当极化 P 下降时，在 D 近似保持不变的情况下，E 必然增加，表现为应力诱导去极化放电。释放的电荷可传输至外部设备或电路，从而在铁电脉冲电源等系统中产生高功率电流。由此产生的电流密度 $J = \partial P_r / \partial t$ 同时受两个因素支配：冲击波作用时间越短（即 dt 越小）、材料的剩余极化 P_r 越高（即 dP 越大），输出的脉冲电流功率就越大。

1.2.2 动态加载系统与 Rankine-Hugoniot

为获取极高的高功率脉冲输出，不仅需要材料具有高 P_r，更关键的是要大幅压缩去极化时间（即极小的 dt），传统的金刚石对顶砧（DAC）等静水压加载技术，其加压过程通常长达数分钟甚至数小时[24-26]，准静态加载难以产生的应变率几乎无法在外电路中产生宏观的瞬态电流。因此，必须借助动态高压加载技术获得足够高的应变率。现有手段主要包括轻气炮、分离式霍普金森压杆、激光烧蚀及电磁驱动等，它们覆盖的应变率范围和峰值压力各不相同。其中，轻气炮通过高压惰性气体驱动飞片撞击样品，可在材料内部建立 10⁵ s⁻¹ 量级以上的应变速率与数十 GPa 的瞬态高压[27,28-30]。且加载平面性好、压力精确可控、实验可重复性高，与铁电陶瓷 GPa 量级的相变阈值和波形敏感的放电研究需求高度匹配[2]，因而成为当前冲击铁电动力学研究中最主流的实验平台。值得注意的是，轻气炮

产生的冲击波在样品中形成的是单轴应变状态，这与静水压的各向同性加载存在本质区别。

冲击波在铁电陶瓷中的传播，本质上是一个强间断面的高速推进过程。波阵面前后，压力、密度、温度等状态参量发生跃变，这种极端的非平衡加载无法沿用静力学本构关系来描述[27]。Rankine-Hugoniot 方程从质量、动量与能量守恒出发，将实验上可测的冲击波速度与波后粒子速度，同材料内部的真实压力、比容及比内能联系起来，为定量确定陶瓷在冲击下的力学状态提供了理论途径[31-33]。由于冲击压缩具有强烈的非线性特征，加载波在传播过程中不断变陡，最终形成一个前沿极陡、后沿维持稳定平台的阶跃型脉冲。对于铁电陶瓷而言，这种在纳秒至微秒尺度内完成的压力跃升，瞬间打破了晶格的热力学平衡，使得电畴结构失稳、束缚电荷剧烈释放，从而在电学端获得瞬态高功率输出。冲击波的力学波形特征，在很大程度上决定了铁电去极化的电学波形特征。但经典的 Rankine-Hugoniot 理论仅给出了力学状态的守恒约束，这意味着冲击铁电研究不能止步于传统力学状态方程，而需要建立涵盖力电耦合效应的专门理论框架。

1.3 当前冲击铁电研究的关键科学问题

综合上述背景可以看出，铁电陶瓷虽是极具潜力的脉冲功率介质，但对其冲击电响应的理解长期停留在现象描述与分区经验模型的层面，尚未形成统一的定量理论体系。铁电陶瓷的冲击放电电流随压力呈现从“振荡”到“类方波”的连续演化[24,6]，表明其物理机制经历了从低压压电响应到高压铁电相变的复杂转变。然而，高压区虽有弛豫动力学模型，但多基于理想电路条件建立，难以处理复杂负载耦合；低压区的振荡信号长期被笼统归因于压电效应或电磁干扰，缺乏能够定量描述动态响应并反演材料弹性参数的物理模型。更为关键的是，压电背景与铁电相变的贡献如何在实验信号中有效解耦，从而建立覆盖全压力范围的冲击铁电状态方程，仍是理论层面的核心空白。

与此同时，动态冲击与静态高压在相变行为上表现出显著差异：冲击单轴加载下的相变阈值显著低于静水压，且相变窗口大幅展宽[24]。尽管已有研究从晶格取向和几何统计角度给出了解释[24]，但高应变率、非平衡热效应与介观缺陷的协同作用仍缺乏跨尺度验证，制约了对冲击相变动力学的完整认知。此外，随着 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT)、以及 BiFeO_3 (BFO)、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) 等无铅体系展现出超越铅基材料的功率密度潜力[6,13]，其冲击相变路径与状态方程参数的研究仍较零散，不足以支撑下一代环境友好型脉冲功率器件的设计。鉴于此，本综述将聚焦于冲击加载工况，详细讨论铁电材料的动态响应特征、冲击铁电状态方程、力-电耦合模型及相关理论的发展，为冲击铁电材料的深入研究与工程应用提供参考。

2. 冲击压缩下的铁电材料

铁电材料的研究最早可追溯至 19 世纪末。1894 年，Pockels[35]首次报道了罗息盐（酒石酸钾钠）具有显著的压电效应，为后续铁电物理学的发展奠定了基础。20 世纪 40 年代初，钛酸钡（ BaTiO_3 ）铁电性的发现开创了钙钛矿铁电材料研究的新纪元，该材料迅速被应用于声呐等声学系统[36,37]。然而，针对铁电材料在冲击加载这一极端工况下的动态响应研究，直至 20 世纪 50-60 年代才真正展开[38-41]。图 4 直观展示了冲击铁电材料从早期基础研究到无铅化、高性能化发展的时间轴。Neilson 的工作首次报道了铁电材料在冲击波作用下的电响应研究，报道了铁电体的快速去极化现象，这一开创性工作标志着铁电冲击动力学研究的开端，并直接推动了铁电脉冲电源技术的发展[38, 39]。随后，研究逐步从基础现象向材料结构、相变机理以及工程化放电行为的深入探索拓展。作为经典的铁电材料， BaTiO_3 在冲击下的相变机制长期备受关注[40-42]。Reynolds[40, 41]早期的平行加载电流实

验观测到了双波结构，但他将其归因于材料的弹性性质而非压力诱导的相变。然而，随后的研究修正了这一观点，Mashimo[42]通过对比平行与垂直加载下的电流及电阻率信号，明确指出 BaTiO₃ 在约 12 GPa 压力下产生的放电信号源于冲击诱导的 FE-PE 相变。

2.1 铅基材料的发展

随着对高功率密度需求的增加，铁电材料的研究重点迅速集中于具有高性能潜力的锆钛酸铅 (PZT) 体系。20 世纪 50 年代至 80 年代，以美国桑迪亚国家实验室 (Sandia National Laboratories) 为代表的研究机构 PZT 体系进行了开创且系统性的研究工作[43-61]。这一时期的研究确立了 Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O₃ (PZT 95/5) 在脉冲功率领域的主导地位[46-55]。Lysne、Percival 和 Setchell 等人通过大量的平板撞击实验[48-55]，详尽测定了 PZT 95/5 的冲击状态方程 (EOS)，并首次清晰阐明了其在冲击波作用下 FE-AFE 相变机制。研究证实，该组分位于相界附近，冲击波能高效诱导其发生结构相变，从而瞬间释放巨大的束缚电荷，使其成为当时最高效的脉冲功率介质。与此同时，针对位于准同型相界 (MPB) 附近的 Pb[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})_{1-x}Nb_x]O₃ (PZT 52/48) 体系，Reynolds [40]在冲击压缩实验中观测到了自由面粒子速度剖面的“双波结构”，并极具洞察力地指出材料的弹塑性变形是造成波剖面分离的主要原因，而非相变。在此基础上，后续研究进一步完善了 PZT 家族的冲击性能图谱。Shkuratov [59-61]对 PZT 52/48 陶瓷进行了更系统的放电特性研究，验证了其作为线性压电脉冲源的可行性，为紧凑型电源的工程化设计提供了关键支撑。此外，Bauer、Mock 和 Berlinsky 等人[62-64]针对 Pb[(Zr_{0.53}Ti_{0.47})_{1-x}Nb_x]O₃ (PZT 53/47) 及 Pb[(Zr_{0.54}Ti_{0.46})_{1-x}Nb_x]O₃ (PZT 54/46) 等铌掺杂体系，精密测量了其 Hugoniot 曲线及相变阈值，进一步丰富了 PZT 体系的冲击动力学数据库。近年来，PZT 冲击铁电领域的研究重心逐渐向高性能单晶材料与复杂力电耦合机制拓展[65-69]。xPb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-yPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-zPbTiO₃ (PIN-PMN-PT) 铁电单晶因其巨大的压力诱导极化变化率，被证实具有远超传统 PZT 陶瓷的功率密度，展现出下一代高能脉冲源的潜力[66,67]。此外，Shkuratov 等人通过深入探究冲击/极化矢量构型的非线性影响[56]、提出创新的机械预压缩策略[68]以及揭示力-电-热混合击穿机理[69]，为极端工况下器件的优化设计提供了关键理论依据。

这些研究体系的发展呈现出从单一组分到体系拓展、从宏观现象到微观机制、从理想条件到工程约束的深化特征。早期以 PZT 95/5 为代表的相界组分研究，确立了冲击诱导 FE-AFE 相变释放束缚电荷的基本物理图像；随后 PZT 52/48 等体系的探索拓展了线性压电脉冲源的应用场景，而 PZT 53/47、PZT 54/46 等掺杂体系的 Hugoniot 状态方程测定则丰富了材料动态力学数据库。近年来，PIN-PMN-PT 单晶凭借其巨大的压力诱导极化变化率，展现出远超传统陶瓷的功率密度潜力；与此同时，针对冲击/极化矢量构型、机械预压缩策略以及力-电-热混合击穿机理的研究，标志着该领域正从简单的相变去极化模型向复杂力电耦合与器件工程化设计深入。这些工作共同构成了铅基体系相对完整的冲击研究体系。

2.2 无铅体系

之前国内外对铁电材料的研究主要聚焦于 PZT 基材料上。近 20 年来，随着材料科学的发展，各地区和国家都投入了大量资源研发高性能无铅铁电材料[6, 13,70-78]。纵观冲击铁电材料的研究历程，其发展可清晰地划分为奠基、铅基主导与无铅化转型三个阶段（如图 4 所示）。这一演进脉络既反映了脉冲功率技术对材料性能的持续牵引，也体现了铁电材料领域的深刻重塑。

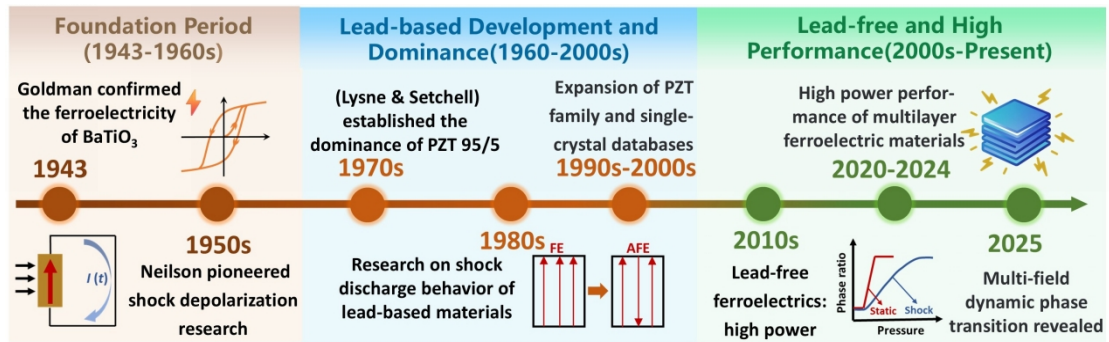


图 4 冲击波加载下铁电材料研究的发展历程与关键节点示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the development history and key milestones of ferroelectric materials research under shock wave loading.

除了环保需求外，追求更高的功率密度也是铁电材料无铅化的核心驱动力。铁电陶瓷的 P_d 与 P_r 正相关，而与密度 (ρ) 负相关，即高 P_r/ρ 比值预示着更优的机电转换效率[6]。如图 5(a)的三维性能对比所示，典型无铅体系如 BNT、 AgNbO_3 (ANO) [71, 75, 78]以 BFO、KNN [70-78]，普遍分布于"高 P_r 、低 ρ "象限，其 P_r/ρ 值显著高于传统 PZT 铅基陶瓷 ($\rho > 7.5 \text{ g/cm}^3$)。图 5(b)的二维投影进一步揭示了这一优势：无铅陶瓷（红色标记）主要集中在左上角的"低密度+高功率"区域，其中 BFO 基陶瓷更是达到了 $P_d = 4.21 \times 10^8 \text{ W/kg}$ 的超高功率密度，而铅基 PZT 系列（蓝色标记）则受限于高密度，功率密度相对较低。在 2018-2023 年间，Wang、Dong 等人研究了 BNT 和 ANO 基陶瓷的冲击放电行为和相变过程[70-73]；Gao 等人则系统报道了 BNT 陶瓷的冲击去极化行为，发现其具有超高的放电输出功率密度，展现出极大的应用潜力[6, 13]。进一步地，该团队结合先进的同步辐射高压 XRD 技术，不仅发现了 BNT 体系超高的放电功率密度，还原位观测了高压下的结构演变，从晶格尺度揭示了放电的物理机制[74-78]。除块体陶瓷外，多层铁电薄膜与多层陶瓷电容器 (MLCC) 近年来成为冲击功率源小型化的重要发展方向。通过将铁电介质层与电极层交替堆叠，MLCC 可在保持高能量密度的同时显著降低等效阻抗，实现更高的峰值电流与功率密度输出。Shkuratov 等人报道了多层 PZT 95/5 薄膜的放电特性，证实其功率密度远超同组分块体陶瓷[4]；Xiong 等人进一步开发了 PMN 基多层薄膜器件，其最大输出电流达到 3156 A，展现出极高的应用潜力[6]。上述研究表明，铁电冲击材料已从铅基主导转向无铅化高性能体系，各体系在相变路径、密度与功率密度上差异显著。为直观对比这些性能边界，表 1 对典型铅基与无铅铁电陶瓷的关键冲击响应参数进行了统一整理。

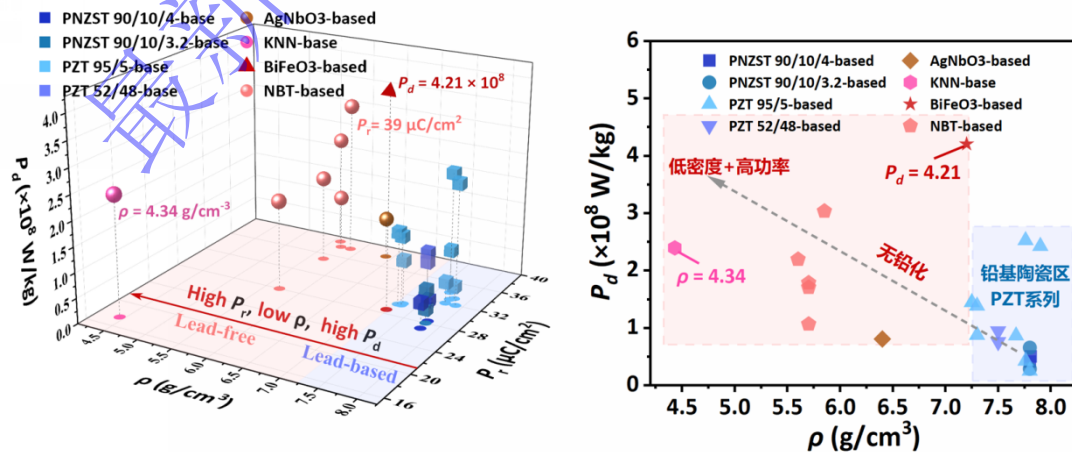


图 5 经典铁电材料的关键性能参数对比: (a) 密度(ρ)、功率密度(P_d)与剩余极化强度(P_r)的关系; (b) ρ 与 P_d 的二维关系图

Fig. 5 Comparison of key performance parameters for classical ferroelectric materials: (a) relationship among density (ρ), P_d and P_r ; (b) two-dimensional relationship between ρ and P_d .

表 1 几种经典铁电陶瓷的储能性能

Table 1 Energy storage properties of several classic ferroelectric ceramics

Material	ρ (g/cm ³)	P_r (μ C/cm ²)	E_d (Wh/kg)	P_d (10 ⁸ W/kg)
Pb(Zr _{0.95} Ti _{0.05})O ₃ ^[46-51]	7.67	34	0.182	0.869
Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ ^[59-61]	7.5	15	0.041	0.76
Pb _{0.993} (Zr _{0.802} Ti _{0.049})Nb _{0.016} S n _{0.133} O ₃ ^[62-64]	7.8	28	0.506	0.288
Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃ -based ^[13]	5.85	38	1.177	3.04
AgNbO ₃ ^[71]	6.4	38	1.500	0.81
BiFeO ₃ ^[78]	7.2	28.7	0.513	4.21
KNbO ₃ -based ^[75,76]	4.43	20	/	1.6

综上所述，铁电冲击材料的研究已清晰地呈现出从铅基主导向无铅化高性能体系转型的演进脉络。这一转型的驱动力主要是由于无铅体系在比功率密度上的本质优势。铁电陶瓷的 P_d 与 P_r 正相关，而与 ρ 负相关，即高 P_r/ρ 比值预示着更优的力电转换效率[6]。其中 BFO 基陶瓷更是达到了超高功率密度，显著高于传统铅基 PZT 系列。这一“高 P_r 、低 ρ ”的性能优势正是当前铁电材料无铅化转型的核心驱动力，也为后续建立跨体系的统一冲击放电理论模型提供了丰富的材料载体。

2.3 放电波形的压力依赖性演化

为了揭示铁电材料在冲击波加载下的动态响应规律，国内外学者针对经典的铅基体系（如 PZT 95/5）以及新兴的无铅体系（如 BNT, BFO）开展了大量的系统研究。尽管材料组分与晶体结构各异，但积累的实验数据清晰地表明：铁电材料的冲击电流波形随加载压力的变化呈现出普适性演化特征，即从低压弹性区的“振荡”向高压相变区的“类方波”转变。

2.3.1 经典 PZT 95/5 陶瓷的放电行为

PZT 95/5 陶瓷因其位于 FE-AFE 相界附近，并且拥有优异的性能是冲击相变研究的基石。早期的基础研究主要由 Sandia 国家实验室的 Lysne [49]和 Setchell [50]等人完成。利用轻气炮加载技术产生的平面冲击波，他们证实了当冲击压力超过相变阈值时，无论是纵向还是横向加载，PZT 95/5 均会发生结构相变并释放出与剩余极化强度等量的束缚电荷[6, 7, 33]，这些经典工作确立了铁电材料相变去极化的基本物理图像。随着研究的深入，近年来学者们开始关注铁电材料在低压区的压电响应机制，例如 Jiang 与 Zhang 等人[79-82]将研究范围拓展至 0.61-2.47 GPa 区间，实验结果如图 6 所示，揭示了波形从类方波向非稳态过渡的演化规律（图 6 中黄绿色曲线），当冲击压力较高（如 2.47 GPa）时，相变去极化占据主导。放电电流呈现典型的“类方波”特征：电流在几十纳秒内极速上升至峰值，维持数微秒的稳定平台（对应冲击波在样品中的渡越过程），随后快速衰减，表明材料内部的束缚电荷在极短时间内几乎被完全释放。随着冲击压力降低，放电波形逐渐由稳定的类方波转变为明显振荡的非稳态波形；当压力降至约 0.61 GPa 时，电流上升沿和下降沿均显著展宽，波形不再稳定，反映出此时材料主要处于弹性响应与压电效应主导的状态。类似的压力依赖行为在其他 PZT 95/5 的研究中亦被反复观测到。而 Ge 等人[24]的最新工作则进一步下探至 0.23 GPa 的超低压区，首次清晰观测到完全振荡型电流响应（图 6 红色曲线）。这一演化谱系表明，PZT 95/5 的冲击放电行为并非简单的“开-关”相变，而是随压力连续变化的“

压电-铁电"耦合过程。

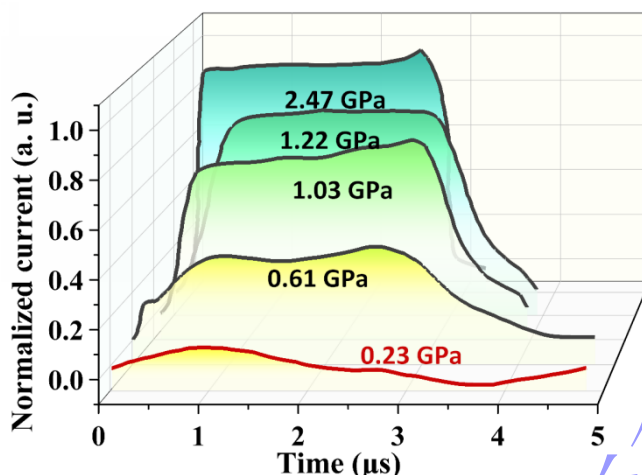


图 6 PZT 95/5 陶瓷在不同冲击压力下的归一化放电电流演化^[24,79,82]

Fig. 6 Evolution of normalized discharge current of PZT 95/5 ceramics under different shock pressures^[24,79,82].

2.3.2 无铅铁电材料的放电行为

随着环保和性能需求的提升，针对 KNN、BNT、BFO 等无铅铁电材料的冲击放电研究日益增多。令人瞩目的是，尽管晶体结构与相变路径不同，这些无铅材料表现出了与铅基材料高度相似的冲击放电演化规律^[71-78]。Gao 等人在 2019 年系统报道了 BNT 铁电陶瓷的冲击去极化行为^[13]。实验结果如图 7 所示，在 1.8 GPa 的低压冲击下，BNT 陶瓷表现出明显的振荡电流波形，且电荷释放率极低，表明材料主要处于弹性压电响应阶段；当冲击压力增加到 2.9 GPa 时，产生幅度为 20 A 的电流，其波形呈现类方波特征但伴随一定波动，这与铅基材料的电响应行为类似，此时样品被部分去极化，其释放电荷量约为剩余极化的一半；随着压力的继续升高，其放电波形接近一个完美的方波，而其束缚电荷也几乎被完全释放。

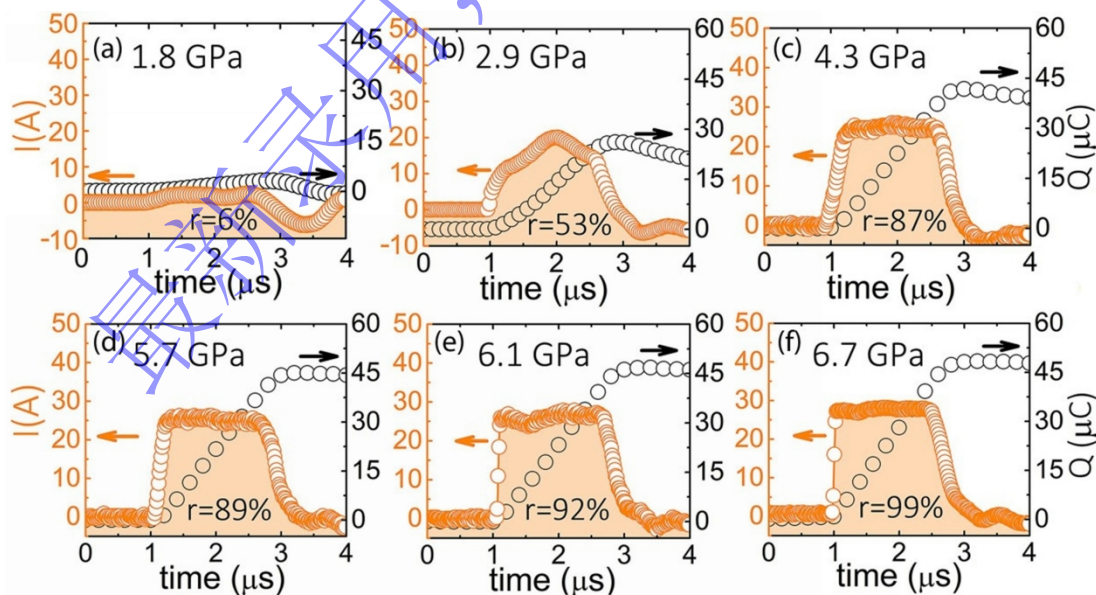


图 7 BNT 陶瓷在不同冲击压力下的放电图像^[13]

Fig. 7 Discharge profiles of BNT ceramics under different shock pressures^[13].

此外，类似的压力依赖放电特征同样出现在其他无铅铁电体系中。以 BFO 体系为例，

2023年 Zhou 等人报道了 BFO 铁电陶瓷的冲击去极化行为[78]。如图 8 所示，BFO 在 1.8-6.9 GPa 冲击压力范围内的实验结果表明，其放电波形在低压区以振荡响应为主，而在高压区逐步转变为稳定的类方波形态，释放电荷量随冲击压力单调增加。当电流波形呈现类方波特征时，材料内部的大部分剩余极化均被有效释放。

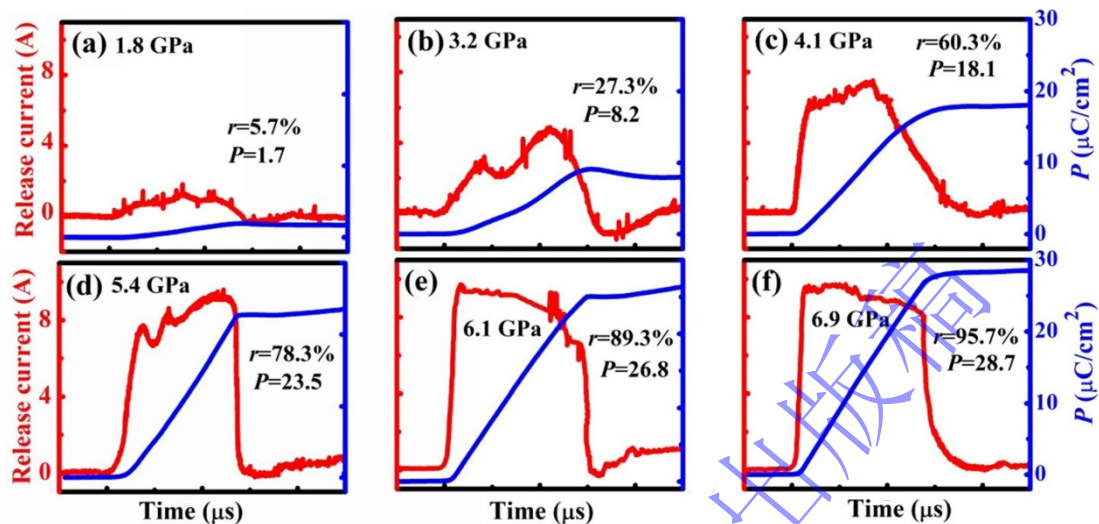


图 8 BFO 陶瓷在不同冲击压力下的放电图像[78]

Fig. 8 Discharge profiles of BFO ceramics under different shock pressures [78].

综上所述，无论是传统铅基铁电材料还是新型无铅铁电材料，其冲击放电行为在宏观上均遵循相似的演化规律：由低压下的压电响应主导区向高压下的相变去极化主导区转变。这一普适性规律为建立统一的冲击放电理论模型提供了实验基础。

3 冲击铁电状态方程

铁电材料的冲击放电电流本质由材料内部极化状态的变化而产生 ($I \propto dP_r/dt$)，应是评估相变动力学过程最直接的宏观观测方法。然而，综合上述实验观测可知，无论是铅基还是无铅铁电体系，其冲击电响应行为本质上由两个截然不同的物理机制主导，这决定了单一的物理模型难以涵盖全压力范围的响应行为。在低压区，材料未发生宏观结构相变，电流的振荡特征主要源于冲击波在有限尺寸样品中往复反射引起的压电极化调制，如图 9(a) 所示。此时产生的电流非常小，外电路表现为轻微的振荡响应（图 9b），铁电材料的剩余极化值几乎保持不变。在高压区，陶瓷经历结构相变并完全去极化，剩余极化强度在冲击波作用后降为零（图 9c），释放的电荷在外电路中产生近似方波电流（图 9d 中的蓝色曲线），表现出铁电效应。而在过渡压力区（压力足够高但低于完全相变压力），铁电陶瓷发生部分相变，同时叠加压电效应的贡献，呈现出混合响应特征（见图 9e, f）。

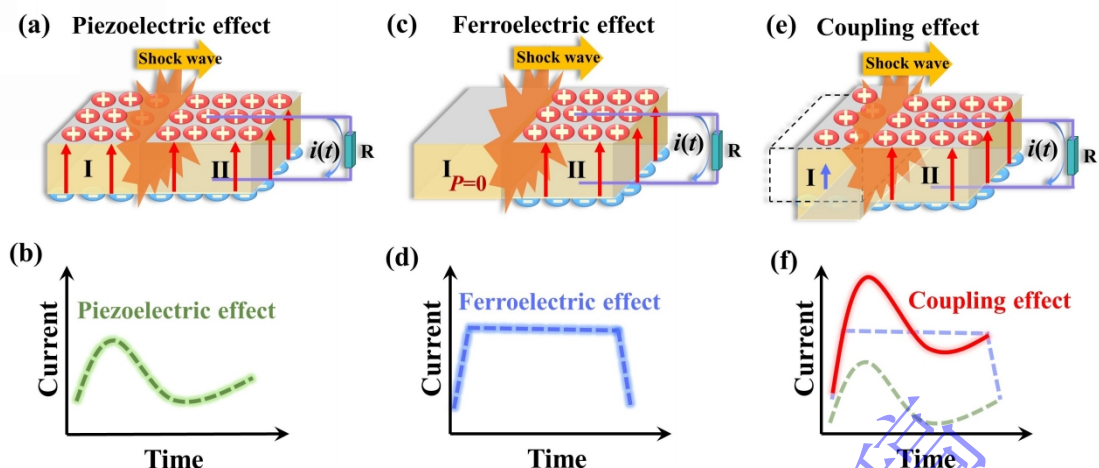


图9 冲击压缩下的压电效应和铁电效应以及经典的电响应

Fig. 9 Piezoelectric and ferroelectric effects under shock compression and the corresponding classical electrical responses.

铁电陶瓷的冲击电流波形随压力升高呈现从振荡到方波的连续演化，揭示了其物理机制从低压弹性区的压电响应向高压区的铁电相变转变。这表明，单一理论模型已不足以描述这种双机制耦合行为：高压相变区虽有成熟的弛豫动力学模型，但低压弹性区长期缺乏定量理论表征。Gao 等近期建立的冲击压电方程填补了这一空白[24,76]。通过“铁电-压电”双方程的协同，方可构建覆盖全压力范围的冲击铁电状态方程，实现相变动力学的定量描述。

3.1 冲击铁电压电方程的建立与起源

3.1.1 高压相变方程与历史演进

由于高压冲击下铁电陶瓷可释放巨大束缚电荷，容易被直接观测，针对相变去极化电响应行为的研究起步较早，理论描述亦相对成熟。该领域的理论框架经历了从“宏观电路等效”（恒流源模型）到“微观物理弛豫”（铁电相变弛豫模型）的系统性演进。

3.1.1.1 早期探索：恒流源模型

早期的理论尝试始于1975年，Lysne 等人[83]基于高压冲击实验提出了经典的恒流源模型。该模型基于一个理想化假设：即冲击诱导的铁电-反铁电（FE-AFE）相变是瞬间且完全发生的。在此假设下，受冲击的陶瓷被等效为一个理想恒流源与电容（ C_0 ）的并联电路。在短路条件下，其输出电流 $I(t)$ 仅由冲击波速度 U_s 和初始剩余极化强度 P_r 决定，表现为理想的方波：

$$I(t) = \frac{P_r \cdot A \cdot U_s}{d} (0 \leq t \leq \tau_{transit}) \quad (1)$$

式中 A 为电极面积， d 为样品厚度， $\tau_{transit}$ 为冲击波渡越时间。

值得注意的是，该模型在冲击压力远高于相变阈值时，计算结果与实验吻合较好。然而，它忽略了相变的动力学过程，无法解释压力较低时下相变不完全导致的电流“拖尾”现象，也无法描述实验波形中普遍存在的有限“上升沿”时间。

3.1.1.2 相变动力学模型

为了克服恒流源模型中“瞬时相变”假设的局限，Setchell 和 Montgomery[34]在 Lysne 等人的基础上，进一步提出了描述非瞬态过程的相变动力学模型。该模型的核心创新在于引入了两个关键的物理量来表征微观相变过程：相变速率（ $1/\tau$ ）与相变份额（ $(P_r - P_f)/P_r$ ）。

在短路条件下，模型认为输出电流大小取决于相变的快慢程度。其电流表达式修正为：

$$I_{SC}(t) = \frac{P_r - P_f}{\tau_{SC}} \cdot \frac{AU_S}{d} \cdot [1 - \exp(-t/\tau_{SC})] \quad (2)$$

其中， τ_{SC} 为短路条件下的相变特征时间， P_f 为相变后的剩余极化强度。

针对 PZT 95/5-2Nb 陶瓷的研究表明，相变动力学参数与冲击压力 (P) 存在显著的经验线性关系 (在 0.5~2.5 GPa 范围内) [44]:

$$\frac{1}{\tau_{SC}} \propto \sigma_S, \frac{P_r - P_f}{P_r} \propto \sigma_S \quad (3)$$

这一规律揭示了冲击波压力的物理作用机制：压力越高，相变势垒被克服得越快（速率增大），同时发生相变的晶畴比例越高（份额增大）。这完美解释了实验中观察到的现象：随着冲击压力升高，输出电流不仅幅度增加，其上升前沿也变得愈发陡峭。

当外部电路存在高阻抗 (HP) 时，陶瓷两端会建立强大的自生电场。该模型指出，此时的输出电流需引入电路时间常数 (RC) 进行修正：

$$I_{HP}(t) \propto [1 - \exp(-t/\tau_{HP})] \cdot [1 - \exp(-\frac{t}{RC})] \quad (4)$$

值得注意的是，通过对比短路 (τ_{SC}) 与高阻 (τ_{HP}) 条件下的拟合参数，研究发现 τ_{HP} 通常大于 τ_{SC} 。Jiang 等人通过对比短路 (τ_{SC}) 与高阻 (τ_{HP}) 条件下的拟合参数，实验证实 τ_{HP} 通常大于 τ_{SC} ，并明确指出该现象源于自生电场对相变的抑制效应[84]，这在物理上意味着自生反向电场对 FE→AFE 相变过程产生了显著的抑制作用，导致相变速率变慢，相变份额降低。

虽然这一修正通过引入指数项，成功解释了低压短路条件下电流波形的上升过程，但其本质上仍是经验性的。由于缺乏坚实的热力学基础，该模型难以处理高阻抗负载下反向电场对相变的抑制效应，导致在复杂电路条件下的普适性较差。

3.1.1.3 铁电相变弛豫模型

对于铁电效应，Jiang 等人[84]结合非平衡热力学理论提出了去极化弛豫模型，认为冲击波作用下的极化转变本质上是一个系统从非平衡态向新平衡态过渡的物理弛豫过程。该模型假设极化强度 P 在波阵面后随时间呈指数衰减，其产生的电流密度 $j(z,t)$ 由位移电流项和漏电流项共同决定。在此理论框架下，电流源于冲击压力驱动下铁电陶瓷从极性相向非极性相的转变。冲击波在铁电材料中的传播过程如图 10(a)所示。在区域 I 中，冲击波进入陶瓷，随着相变开始，电响应开始出现；上升时间随冲击压力增大而缩短。在区域 II 中，相变开始后，释放的电荷量随冲击波压力升高而增加。此时陶瓷的状态如图 10(b)所示。相变发生在冲击波阵面区域，表现为冲击压力趋于稳定，因而电响应呈现稳定的方波。在区域 III 中，随着冲击波穿过陶瓷，冲击压力急剧下降，电响应也随之衰减。

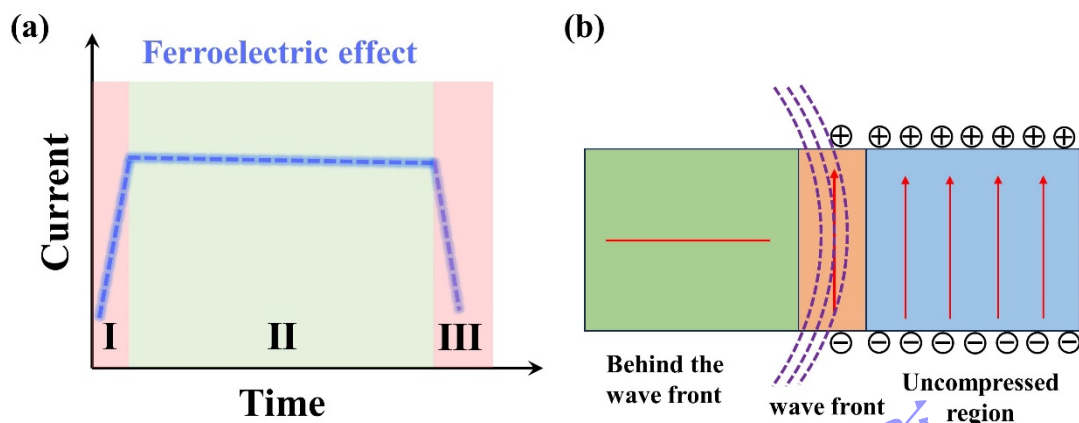


图 10 基于铁电效应的铁电陶瓷冲击电响应示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the impact electrical response of ferroelectric ceramics based on the ferroelectric effect.

为该模型认为，冲击波作用下的极化转变本质上是一个系统从非平衡态向新平衡态过渡的物理弛豫过程。模型假设极化强度 P 在波阵面后随时间呈指数衰减，其产生的电流密度 $j(z,t)$ 由位移电流项和漏电流项共同决定：

$$j(z,t) = -\frac{\partial P}{\partial t} - k = \frac{P_r - P_f}{\tau} e^{-\frac{t-z/U_s}{\tau}} - k \quad (5)$$

其中， P_r 为初始剩余极化强度， P_f 为冲击压缩下的新平衡极化强度， τ 为去极化弛豫时间， U_s 为冲击波速度， k 为漏电流密度。总输出电流 $I(t)$ 可通过对电流密度沿波传播方进行积分获得，设陶瓷宽度为 x_0 ，长度为 y_0 ：

$$I(t) = X_0 \int j(z,t) dz \quad (6)$$

根据冲击波在陶瓷内的传播位置，积分过程分为两个阶段：

$$\begin{cases} I(t) = x_0 \left[\int_0^{U_s t} \frac{P_r - P_f}{\tau} e^{-\frac{t-z/U_s}{\tau}} dz - \int_0^{U_s t} k dz \right], 0 \leq t \leq y_0/U_s \\ I(t) = x_0 \int_0^{y_0} \frac{P_r - P_f}{\tau} e^{-\frac{t-z/U_s}{\tau}} dz, t > y_0/U_s \end{cases} \quad (7)$$

求解上述定积分，可得短路条件下的输出电流解析式：

$$I(t) = \begin{cases} U_s(P_r - P_f)x_0(1 - e^{-t/\tau}) - x_0 U_s k t, 0 \leq t \leq y_0/U_s \\ U_s(P_r - P_f)x_0(e^{\frac{y_0}{U_s \tau}} - 1)e^{-t/\tau}, t > y_0/U_s \end{cases} \quad (8)$$

该模型通过 τ 这一物理参数，精确量化了相变过程的微观速率。它不仅能准确复现电流波形的陡峭上升沿和平稳平台区，还能通过与电路方程耦合，预测高阻负载下的电击穿与再极化效应。这一模型的建立，标志着铁电冲击相变理论完成了从“唯象拟合”到“定量预测”的跨越。

纵观高压相变区理论模型的发展脉络，其演进逻辑可概括为对“瞬时完全相变”这一理想化假设的逐步修正与物理化深化。恒流源模型基于相变瞬时完成的强假设，将受冲击陶瓷等效为理想恒流源，仅适用于远高于相变阈值的极端高压条件，无法解释上升沿与电流拖尾；相变动力学模型首次引入相变速率 $(1/\tau)$ 与相变份额 $((P_r - P_f)/P_r)$ 两个微观参量，突破了瞬时假设，可描述非完全相变与有限上升过程，但仍缺乏热力学基础且难以处理复杂负载耦合；去极化弛豫模型进一步引入非平衡热力学框架，将极化转变视为系统向新平衡态过

渡的物理弛豫过程，通过弛豫时间 τ 精确量化微观相变速率，不仅能复现波形的陡峭上升沿与平稳平台，还可通过与电路方程耦合预测高阻负载下的电击穿与再极化效应。

3.1.2 低压压电弹性方程的建立

在低压弹性区，电流波形的振荡特征一直是困扰该领域的难题。早期的解释往往将其归结为实验测试系统的电磁干扰等。后续的研究虽然也提出了在低压下铁电材料会因为压电效应而产生振荡波形。但是对于这一物理图像，还缺少具体的物理模型来描述其动态的电响应行为。Feng 等人选取了具有优异压电性能且声阻抗适中的 KN 基无铅陶瓷作为研究对象，开展了精细的低压冲击实验[76]。

实验观测与物理分析揭示了如下微观图像：压电效应的电响应源于铁电陶瓷在应力作用下的弹性形变。当冲击波刚进入陶瓷时，波阵面处晶格在垂直于冲击方向的侧向发生瞬时拉伸，导致电极面感应出初始负向电荷，对应电流响应的初始负峰；随后，陶瓷作为弹性体，在内部弹性恢复力与介质阻尼的共同约束下发生欠阻尼振荡。如图 11(a)所示，区域 I 对应冲击波进入时的初始拉伸，区域 II 对应压缩-回弹过程中的阻尼振荡峰值，区域 III 对应振荡衰减恢复。图 11(b)进一步展示了区域 II 的空间构型：在波阵面后方 (Behind the wave front)，已压缩陶瓷受内部弹性力作用发生回弹收缩；在波阵面处 (wave front)，陶瓷正处于冲击拉伸状态；而未压缩区 (Uncompressed region) 尚未受到扰动。由于波阵面前方未压缩区域极薄，样品整体仍处于净压缩状态，此时压电效应产生正向电流响应。综上，冲击波阵面扫过样品时，陶瓷先经历瞬态拉伸，随后在阻尼系数与弹性模量的限制下发生衰减振荡，由此形成实验观测到的压电振荡波形。

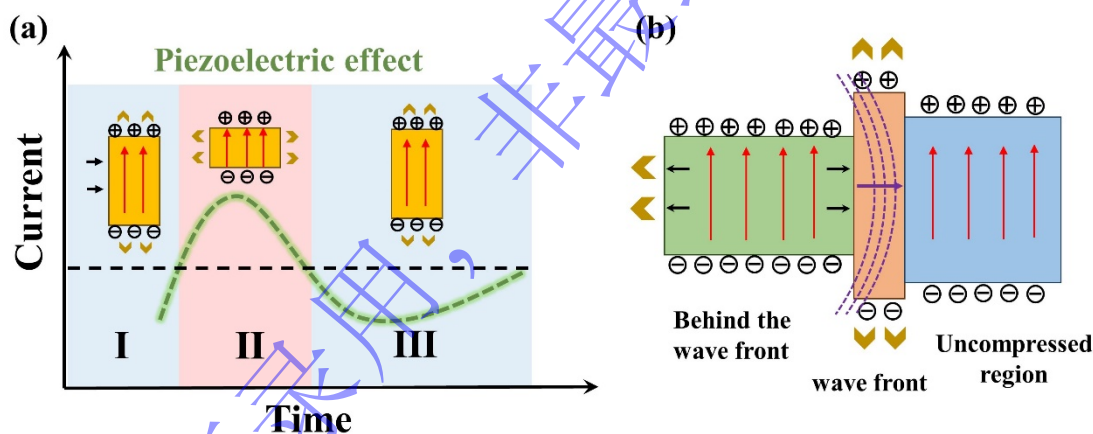


图 11 基于铁电效应的铁电陶瓷冲击电响应示意图

Fig. 11 Schematic diagram of the impact electrical response of ferroelectric ceramics based on the piezoelectric effect.

该模型基于一个核心物理前提：当冲击压力较低时，铁电陶瓷的剩余极化强度 (P_r) 在波阵面前后保持不变 (如图 10(a)所示)，材料未发生结构相变，主要表现为弹性响应。基于此，模型将受冲击的陶瓷等效为一个受迫振动的弹性体。在冲击波扫过样品的瞬间，材料主要受到两类力的作用：弹性恢复力(F_s)：与晶格的弹性形变 x 成正比 ($F_s = -kx$)，促使晶格恢复平衡位置；介质阻尼力(F_d)：与粒子运动速度 v 成正比 ($F_d = -cv$)，代表能量在介质传播中的耗散。

由此，陶瓷的运动遵循经典的二阶阻尼振动微分方程：

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\zeta\omega_n\frac{dx}{dt} + \omega_n^2x = 0 \quad (9)$$

其中， $\omega_n = \sqrt{k/m}$ 为系统固有频率， ζ 为阻尼比。当 $0 < \zeta < 1$ 时，系统处于欠阻尼状态，其

解 $x(t)$ 表现为振幅衰减的周期性振荡。

为了简化计算过程,假设在冲击过程中 ζ 始终保持不变,当 $0 < \zeta < 1$ 时,陶瓷处于欠阻尼状态,方程的通解描述了一个振幅衰减的振荡过程:

$$x(t) = X_0 \exp(-\zeta \omega_n t) \cos(\omega_d t + \phi) \quad (10)$$

其中, X_0 为冲击引发的最大位移幅值, $\omega_d = \omega_n \sqrt{1 - \zeta^2}$ 为系统的阻尼固有频率,

为了将上述力学位移 $x(t)$ 转化为电学信号 $I(t)$,该模型引入了压电本构关系。在厚度为 z_0 的陶瓷样品中,假设内部电场近似为 $E \approx IR/z_0$,并利用逆压电效应公式 $x = d \cdot E$ (其中 d 为压电系数),建立了机械变形与输出电流的直接联系:

$$I(t) = \frac{z_0}{R \cdot d} x(t) \quad (11)$$

将位移解代入上式,即可得到冲击压电电流的解析表达式:

$$I(t) = \frac{X_0 z_0}{R d} \exp(-\zeta \omega_n t) \cos(\omega_d t + \phi) \quad (12)$$

这一推导具有重要的物理意义:它从理论上证明了实验观测到的振荡电流是铁电陶瓷在欠阻尼条件下,由冲击波激发的晶格弹性振动通过压电效应转化而来的宏观电响应。这有效补充了单一铁电模型难以描述低压实验结果的短板,揭示了实际放电信号由铁电和压电效应共同决定的本质,并为利用电流波形评估相变动力学过程奠定了坚实的理论基础。

3.2 压电模型的物理机制扩展

尽管上述基于“二阶弹簧-阻尼系统”的唯象模型能够从数学上成功拟合实验观测到的振荡波形,但其核心参数,如固有频率(ω_n)和阻尼比(ζ),在原有框架下多被视为单纯的拟合常数,缺乏明确的物理对应关系。这种局限性使得模型难以直接用于反演材料的本征属性。为了弥补这一理论缺陷,本节将从材料力学与波传播理论出发,对该模型进行重新推导与物理意义扩展,旨在建立宏观电响应与微观材料属性之间的定量联系。

压电本构方程描述机械能向电能的转化。在应变-电场形式下:

$$S = s_E T + dE \quad (13)$$

将上式的应力 T 替换成应变 S ,得到结合电位移方程 $D = dT + \epsilon_T E$,推导得到:

$$T = \frac{S - dE}{s_E}, D = \frac{d}{s_E} S + \left(\epsilon_T - \frac{d^2}{s_E} \right) E \quad (14)$$

由于放电量 Q 和通过电位移 D 与电极面积 A 相关,应变 S 等于形变 x 除以陶瓷厚度 z_0 ($S = x(t)/z_0$),将上述关系代入式(16)可以得到完整的电荷输出表达式:

$$Q = \int_A D dA = A \left(\frac{d}{s_E \cdot z_0} X_0 \exp(-\zeta \omega_n t) \cos(\omega_d t + \phi) + \left(\epsilon_T - \frac{d^2}{s_E} \right) E \right) \quad (15)$$

所以压电电流($I(t)$)输出表达式可以由 dQ/dt 求导而得:

$$I(t) = A \frac{d}{s_E \cdot z_0} X_0 e^{-\zeta \omega_n t} \left(-\zeta \omega_n \cos(\omega_d t + \phi) - \omega_d \sin(\omega_d t + \phi) \right) + A \left(\epsilon_T - \frac{d^2}{s_E} \right) \dot{E} \quad (16)$$

在短路(低负载)冲击实验条件下,材料内部电场 $E \approx 0$,并且 $\dot{E} \approx 0$,压电应力常数 $e_{33} = d/S_E$,上式简化为:

$$I(t) = -\frac{A e_{33} X_0}{z_0} e^{-\zeta \omega_n t} [\zeta \omega_n \cos(\omega_d t + \phi) + \omega_d \sin(\omega_d t + \phi)] \quad (17)$$

为了更直观地反映材料本征属性对冲击电流的影响,我们将宏观参数($\omega_n \zeta$)转换为材料的微观物理量。定义铁电陶瓷的弹性模量为 Y ,密度为 ρ ,则等效刚度 k 和质量 m 分别为:

$$k = \frac{YA}{z_0}, m = \rho Az_0 \quad (18)$$

由此，可以推导出此时材料的固有频率 ω_n 和阻尼比 ζ 分别为：

$$\omega_n = \sqrt{\frac{k}{m}} = \sqrt{\frac{YA/z_0}{\rho Az_0}} = \frac{1}{z_0} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} = \frac{v_s}{z_0} \quad (19)$$

$$\zeta = \frac{c}{2\sqrt{km}} = \frac{c}{2\sqrt{\left(\frac{YA}{z_0}\right)(\rho Az_0)}} = \frac{c}{2A\sqrt{\rho Y}} = \frac{c}{2Z_{imp}} \quad (20)$$

其中， Z_{imp} 为样品声阻抗，式 26 揭示了系统响应速度 ω_n 由声波穿过样品的渡越时间决定，阻尼比 ζ 本质上是外部介质阻力与材料内部声阻抗的竞争比率。

利用辅助角公式合并三角函数项，并代入上述材料参数，最终得到完全由材料特性和几何尺寸描述的压电冲击电流通用公式：

$$I(t) = -\left(A \cdot e_{33} \cdot \varepsilon_0\right) \cdot \left(\frac{v_s}{z_0}\right) \cdot e^{-\alpha t} \cdot \Psi(t) \quad (21)$$

其中， ε_{max} 最大应变幅值定义为 $\varepsilon_{max} = X_0/z_0$ ， α 为衰减系数，定义为 $\alpha = \frac{v_s c}{2Z_0 Z_{imp}}$ ，由动量守

恒可简化为 $\alpha = \frac{c}{2m}$ ， $\Psi(t)$ 为相位振荡项： $\Psi(t) = \sin\left(\frac{v_s}{z_0} \sqrt{1 - \zeta^2} \cdot t + \phi + \arcsin \zeta\right)$ 。

上述压电弹性方程适用于铁电材料的 Hugoniot 弹性极限 (Hugoniot Elastic Limit, HEL) 之内。HEL 是指材料在冲击压缩下从弹性变形向塑性变形或不可逆流体动力学状态过渡的临界压力阈值；在应力低于 Hugoniot 弹性极限(HEL)的弹性范围内，冲击波本质上是强弹性波。我们可以建立以下物理量的对应关系：在弹性区，冲击波速度 U_s 近似等于材料的纵波声速 v_s ，即 $v_s \approx U_s$ ，根据质量守恒方程（连续性方程），单轴应变 S 与粒子速度 u_p 和冲击波速度 U_s 之间的关系为：

$$S = \frac{u_p}{U_s} = \varepsilon_0 \quad (22)$$

带入原公式有：

$$\begin{cases} I(t) = -\frac{A \cdot e_{33}}{z_0} \cdot u_p \cdot e^{-\alpha t} \cdot \Psi(t) \\ \Psi(t) = \sin\left(\frac{U_s}{z_0} \sqrt{1 - \zeta^2} \cdot t + \phi + \arcsin \zeta\right) \end{cases} \quad (23)$$

其中 $\frac{A \cdot e_{33}}{z_0}$ 为几何和材料相关常数，这表明峰值电流与粒子速度相关，而衰减速度和材料声阻抗相关，而振荡频率 $\omega = U_s/z_0$ ，这表明通过测量实验电流波形的周期，并在已知厚度 z_0 的情况下，可以直接反推材料在冲击下的波速 U_s 。

上述压电弹性方程（式 29）适用于铁电材料 HEL 之内。当冲击压力超过 HEL 时，材料进入塑性变形或流体动力学状态，晶格发生不可逆的塑性流动或结构相变，陶瓷不再满足弹性体假设，导致压电振荡响应失效。同时，HEL 以上往往伴随结构相变（如 FE→AFE/PE），但相变尚未完全完成，因此材料既无显著的压电振荡，也未达到完全去极化，表现为图 8 (d-e) 所示的未完全放电电流。

综上所述，通过将宏观阻尼振动参数 (ω_n, ζ) 归一化为材料本征参数 (U_s, Z_{imp}, e_{33})，我们建立了适用于 HEL 内弹性区的定量压电方程（式 23）。该方程不仅解释了低压振荡波形的物理起源，更重要的是提供了通过电流波形反演材料动态弹性模量的实验手段，即通过测量振荡周期可直接计算冲击波速。

3.3 冲击铁电状态方程框架

上述理论框架确立了铁电陶瓷冲击电响应的“压力分区”特征：在低压弹性区，二阶弹簧-阻尼系统可以准确描述压电振荡行为；在高压相变区，利用相变动力学与弛豫模型描述类方波的去极化过程；在中压区利用二阶弹簧-阻尼系统和相变动力学与弛豫模型来共同描述压电和去极化的耦合过程。这种“压电-铁电”双机制模型共同构成了冲击铁电状态方程，这可以实现全压力范围内电流波形的定量预测，建立压电与铁电贡献的有效解耦机制。更为重要的是，经压电背景扣除后的电流直接对应铁电效应产生的响应电流。而材料的极化值和材料内部的相结构密切相关。这种铁电效应的电学响应对材料的相结构有极高的敏感性，即使晶格体积变化微乎其微，相结构的变化仍能产生可辨识的电流变化。因此它可以通过原位的电学测量来直观的反应铁电材料在动态加载下的相变行为。近年来，Gao 等人 [24,76] 利用这一信号解耦策略，通过扣除弹性背景获得了铁电相变的本征动力学曲线，揭示了动态单轴加载下相变阈值降低、窗口展宽的非平衡相变特征，这些冲击加载特有的现象及其微观物理机制，将在第 4 章系统阐述。

4. 基于冲击铁电状态方程的动态相变机理

4.1 铁电材料的相变研究

4.1.1 静水压方法与局限性

在高压物理与材料科学领域，静水压方法（特别是金刚石对顶砧 DAC 技术）长期占据主导地位，成为研究铁电材料压力响应的首选手段 [85-88]。其广泛应用源于以下技术优势：首先，实验条件精确可控，DAC 能够实现准静态、各向同性的压力加载，压力值可精确标定（通常借助红宝石荧光法或标准物质），便于建立系统的 P - T 相图 [86,87]；其次，表征手段丰富，可与同步辐射 X 射线衍射、拉曼光谱、中子衍射及电学测量等多种原位诊断技术联用，直接观测晶格参数、对称性演变及介电响应的连续变化 [26,71]；再者，理论处理简洁，静水压下应力状态为标量压力，材料的弹性与相变热力学可用吉布斯自由能 $G(P, T)$ 统一描述，无需考虑取向依赖的复杂应力张量分解 [88]。正是这些优点，使得过去几十年间铁电材料的高压相变研究几乎完全依赖静水压实验 [26,71,75, 85]。

静水压实验如图 12 (a) 所示，DAC 中的静态压力以准静态方式施加，持续数分钟甚至更长时间，材料始终处于热力学平衡状态，且呈各向同性压缩特征 [24-26]。相比之下，冲击压缩使材料在几个微秒内承受快速的单轴应力（图 12b），这种加载方式具有两个本质差异：其一，时间尺度存在巨大差异，导致材料处于严重的非平衡态；其二，应力状态由静水压的各向同性转变为单轴应变压缩，伴随的极端应变速率。这种加载速率和应力状态的巨大差异，可能导致相变路径、阈值压力及动力学机制发生显著改变 [2, 27]。因此，仅依靠静态 DAC 实验数据无法准确预测铁电材料在冲击工况下的动态响应。

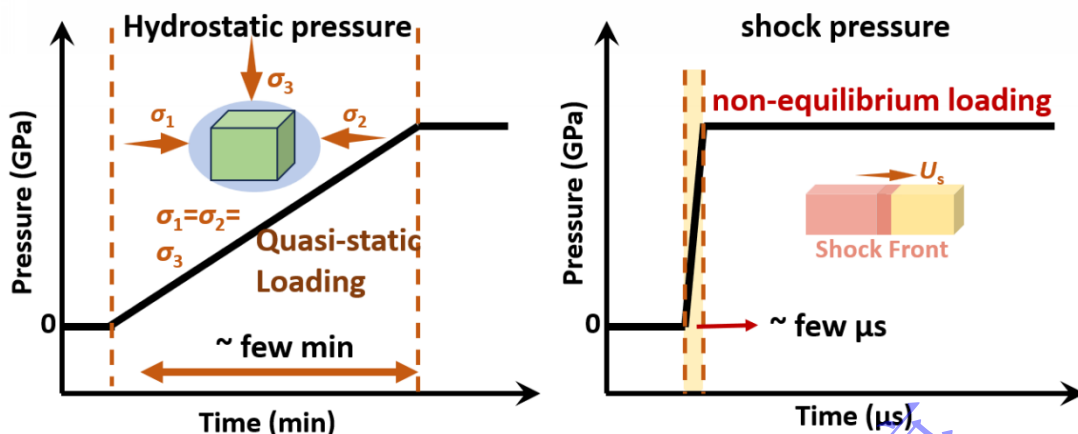


图 12 (a) 静态金刚石对顶砧 (DAC) 的准静水压加载与 (b) 动态冲击波的单轴应变非平衡加载的受力状态对比示意图

Fig. 12 Comparison of loading states: (a) quasi-hydrostatic loading in a static diamond anvil cell (DAC) and (b) uniaxial strain non-equilibrium loading by dynamic shock waves.

4.1.2 Hugoniot 方法与局限性

由于静压和动压有本质区别, 为了研究动态相变, 传统冲击高压研究中, 常采用使用 Hugoniot 方法获得压力-体积 (P - V) 曲线, 从 P - V 曲线的不连续点推断出相变点[27, 33], 这种基于力学参数的方法在铁电陶瓷中面临失效风险: 大多数铁电陶瓷在冲击压缩下的相变主要归因于离子位移或氧八面体旋转, 且其原子/离子堆积模式基本保持不变[54,56,76-78]。因此, 在压缩过程中, 晶格体积变化较小, 离子速度的变化亦不明显。如图 13 所示, 经典材料硅在 11.7 GPa 发生金刚石相 ($Fd\bar{3}m$) \rightarrow β -锡相 ($I4_1/amd$) 的一级相变, 伴随约 21.0% 的体积塌陷[90], 而典型铁电陶瓷, 诸如 KNN、BNT、 BiFeO_3 等铁电陶瓷在经历多次结构相变时, 其 V/V_0 - P 曲线保持高度连续, 仅出现微弱的斜率变化[13, 71, 75, 78, 89]。这就使得基于离子速度或体积突变测量的传统相变判定方法, 在铁电动态响应研究中难以适用。既然传统的 Hugoniot 方法“失灵”, 寻找能够敏感反映铁电结构演变的新维度便成为了突破瓶颈的关键。考虑到铁电相变的核心特征是自发极化状态的剧变, 利用冲击波诱导的电学响应来反演微观相变, 便成为了极其有效且必然的选择。

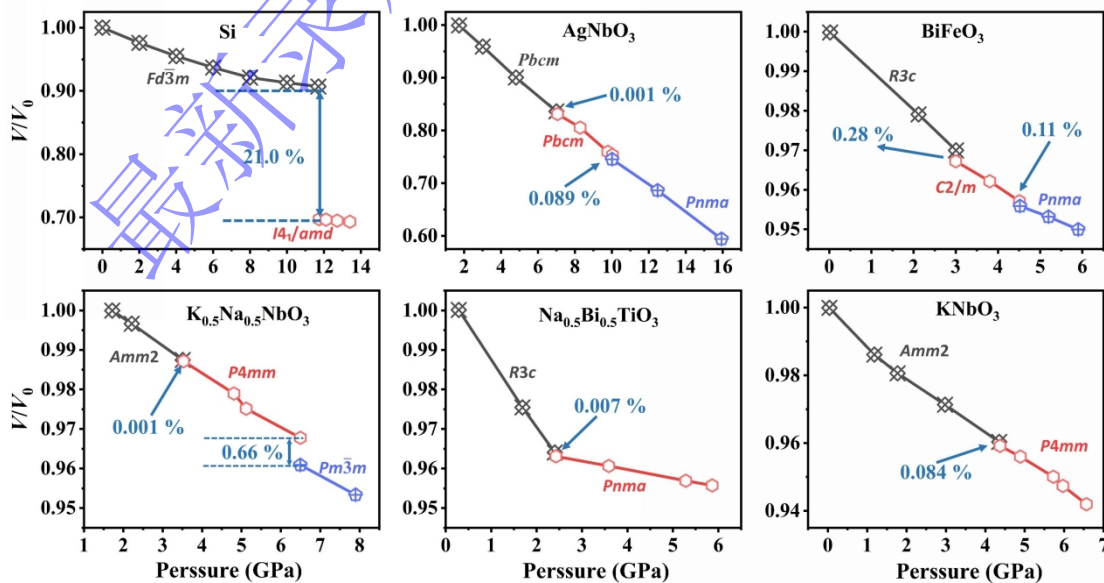


图 13 硅 (Si) 与典型铁电陶瓷在高压下的相对晶格体积-压力 (V/V_0 - P) 演化对比图[13, 71, 75, 78-90]

Fig. 13 Comparison of the relative lattice volume versus pressure ($V/V_0 - P$) evolution between silicon (Si) and typical ferroelectric ceramics under high pressure [13,71,75,78-90].

4.2 铁电材料的动态相变过程分析

基于第3章建立的冲击铁电状态方程，冲击放电电流不仅是评估电源性能的输出指标，更构成了从宏观电信号反演微观相变过程的理论工具。基于模型推导可知，冲击压缩下的放电电流直接反映了极化强度 P_r 的时间变化率 ($I \propto dP/dt$)。因此，通过积分电流获得电荷释放密度，并将其归一化，即可定量表征冲击过程中的相变份额 ($\xi_p = \Delta P/P_r$)。利用这一电学表征方法，可以避开 Hugoniot 方法的盲区，深入对比典型铁电材料在动态冲击与静态高压下相变行为的显著差异。

4.2.1 基于冲击铁电状态方程的相变分析

Feng 等人[76]利用上述方法，系统研究了 KN 无铅陶瓷在 2-12 GPa 冲击压力范围内的相变动力学。实验结果揭示了与静态高压截然不同的相变特征（如图 14 所示）：在冲击加载下，KN 陶瓷中正交-四方（O-T）相变的起始压力低至 2 GPa（此时相变比例已达 30.8%），而后续的四方-立方（T-C）相变始于约 8 GPa。相比之下，静态高压实验通常显示 KN 的相变压力阈值要高得多[76,89]。冲击下的相变呈现出一个极宽的压力跨度。例如，O-T 相变从 2 GPa 开始，直到更高压力才逐渐完成；T-C 相变同样表现出从 8 GPa 到 12 GPa 的缓慢过渡。这种弥散型相变特征与静水压下通常观测到的陡峭型（即在极窄压力范围内瞬间完成相变）特征形成了鲜明对比。

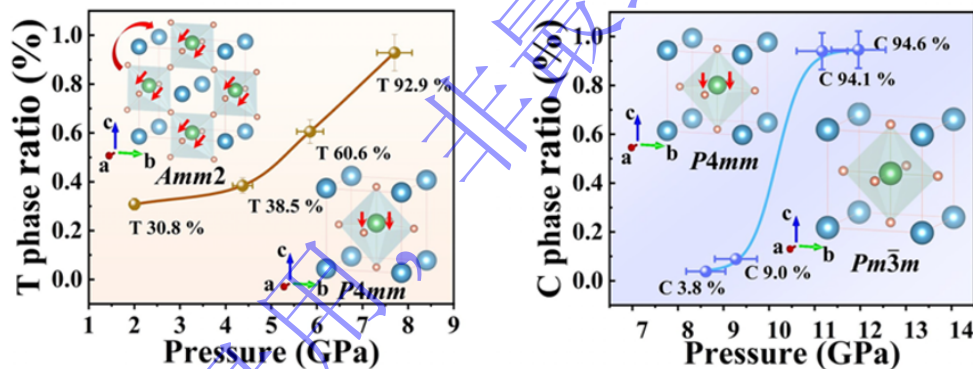


图 14 KN 陶瓷的动态相变过程[76]

Fig. 14 Dynamic phase transition process of KN ceramics [76].

4.2.2 动态相变过程和静水压相变的差异

为了进一步量化这种差异，研究者深入对比了经典 PZT 95/5 陶瓷在动、静载荷下的电响应行为[24]，然后通过电流信号分析了在静压和动压下 PZT 的相变行为。图 15 (a)展示了冲击释放电荷密度 (R_c) 及其对压力的一阶导数 (dR_c/dP , 代表电荷释放速率) 随冲击压力的演化，实验结果显示，冲击条件下的 FE-AFE 相变呈现出显著的弥散特征：相变起始于 0.23 GPa，此时 dR_c/dP 开始增加；在 1.6 GPa 时达到峰值，意味着此时相变驱动力最强，结构转变最为剧烈；随后在约 2.8~3.1 GPa 处电荷释放趋于饱和，标志着相变基本完成。相比之下，静水压下的相变行为则表现出截然不同的特征（如图 15 b 所示）：其相变窗口极窄，起始于 0.26 GPa，在 0.27 GPa 即达到峰值，并迅速在 0.31 GPa 结束。相比之下，冲击加载下的相变压力范围为约 2.9 GPa (0.23~3.1 GPa)，而静水压下的相变范围仅为约 0.07 GPa (0.24~0.31 GPa)，前者约为后者的 40 倍。图 15 (c)直观地对比了两种加载模式下的相变进程，结果清晰地揭示了相比于静水压下近乎突变的相变特性，冲击波加载显著拓宽了

相变存在的压力区间。这种巨大的动力学差异暗示了冲击加载中独特的应力状态对相变路径产生了深刻影响。

这一动静压力差异现象，在以 BNT 为代表的弛豫铁电体中也得到了验证，证实了其在铁电体系中的普适性。Kreisel 等人[91]基于静态高压拉曼光谱的研究指出，BNT 的结构相变区间位于 2.7 至 5 GPa 之间；而 Gao 等人[13]利用原位同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 观测到的静态相变范围为 1.5 至 4.2 GPa。然而，在冲击加载实验中，Feng 等人观测到 BNT 的相变起始压力显著降低至约 1 GPa，而完全相变压力则延伸至约 6 GPa[77]。这种对比表明，与 PZT 体系类似，冲击加载不仅提前诱发了相变的起始（降低了相变阈值），同时也显著拓宽了相变共存的压力窗口。这种宏观实验规律在不同材料体系中的复现，强烈提示了动态单轴应变与静态静水压在驱动微观晶格演变机制上存在本质区别。

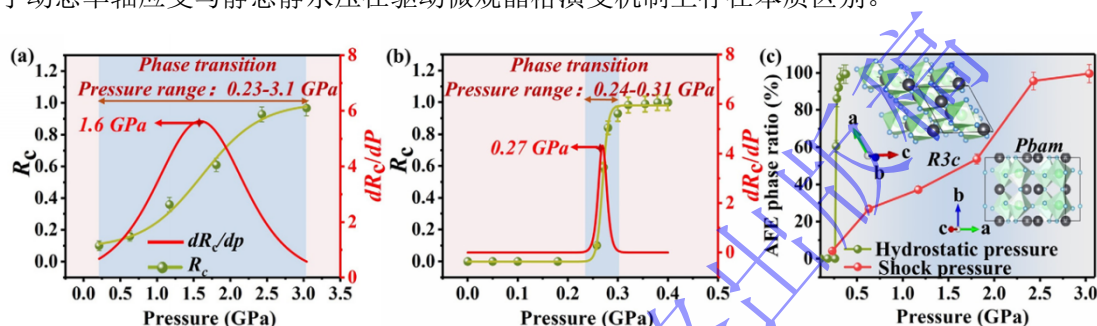


图 15 PZT 陶瓷的静压和动压相变过程对比^[24]

Fig. 15 Comparison of phase transition processes of PZT ceramics under hydrostatic and dynamic pressures [24].

4.3 动态相变下的微观机理

4.3.1 热力学机制：相变压力的晶粒取向依赖性

为了揭示宏观实验中动压相变阈值降低及相变压力区间展宽的微观物理根源，必须理清冲击加载与静态压缩在应力状态上的本质区别。与静水压的各向同性加载不同，冲击波引入的单轴应力在特定晶向上可显著降低相变势垒，从而触发异于静态条件的结构失稳。

Feng 等人[76]针对 KNbO₃ 和 PZT 陶瓷的研究深入揭示了单轴应力在降低相变能垒中的关键作用。通过第一性原理计算，他们对比了 KNbO₃ 和 PZT 在静水压与沿[100]、[010]和[001]等不同方向单轴压缩下的焓值 (Enthalpy) 演化。对于 KNbO₃ 如图 16 所示，研究发现，在静水压下，KNbO₃ 的相变压力较高 (O→T 相变约 5-7 GPa)。然而，在单轴压缩下，[100]方向，O→T 相变最早发生于约 3.3 GPa；沿[001]方向则延迟至更高压力 (10 GPa)；对于 T 到 C 的相变，最早发生于 14.5 GPa，而沿[001]方向，T→C 相变在计算压力范围内 (至 25 GPa) 难以发生。对于 PZT 材料也发现了相似的结果，在静压下 2.9 GPa 发生 FE 到 AFE 的相变。而在单轴压缩下，FE 到 AFE 最低发生于 2.7 GPa 下，最晚发生于 5.1 GPa。这些研究证明了沿特定方向 (如[100]) 的单轴压缩能有效降低铁电相 (O 相) 与过渡相 (T 相) 及顺电相 (C 相) 之间的焓差，使得动态相变起始压力低于静态阈值。上述热力学分析揭示了单晶层面取向依赖性相变的物理根源。然而，真实铁电陶瓷为多晶集合体，各晶粒在冲击波作用下的异步响应还涉及几何统计效应；同时，高应变率与非平衡热效应也难以通过 0 K 静态计算完全捕捉。这些多尺度动力学过程超出了传统 DFT 的处理能力，亟需大规模分子动力学，在原子尺度揭示真实冲击波诱导相变的完整动力学路径。

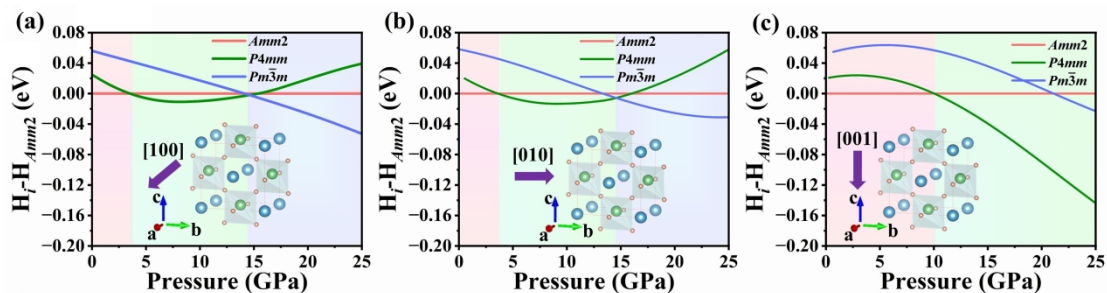


图 16 KN 陶瓷的单轴理论计算结果^[76]

Fig. 16 Theoretical calculation results of KN ceramics under uniaxial compression [76].

4.3.2 几何机制：多晶取向的统计效应

除了相变阈值的降低，冲击相变还表现出显著的“压力区间展宽”特征。如图 17 所示，Ge 等人通过包含百万随机取向晶粒的三维统计模型，直观展示了单轴压力与静水压力下载荷模式对相变动力学的本质差异^[24]。在静水压力条件下，压力为各向同性，所有晶粒无论取向如何均承受相同的应力环境。模拟显示，在设定的静水压缩条件下，PZT 95/5 相变发生在极窄的压力窗口内（从 2.6 GPa 到 2.7 GPa，仅 0.1 GPa 区间），且表现为“Slow change”的渐进特征，宏观上对应陡峭的集体相变行为。相比之下，在单轴压力条件下，应力为具有方向性的张量。

由于多晶陶瓷中晶粒取向随机分布，不同取向晶粒在冲击波方向上的投影分量截然不同：取向有利的晶粒（如极化轴平行于加载方向）在较低压力（~4.0 GPa）即开始发生 FE→AFE 相变；而取向不利的晶粒则需更高压力（直至 5.5 GPa）才能克服势垒。这种“晶粒逐次相变”的过程导致相变压力区间显著展宽（从 4.0 GPa 延伸至 5.5 GPa，跨度达 1.5 GPa），且伴随“Rapid change”的快速取向重排（如图中所示的极化矢量从随机分布逐步转向一致）。正是这种取向依赖的异步相变机制，使得冲击加载下观测到的相变区间（约 1.5 GPa）远大于静水条件（约 0.1 GPa）。

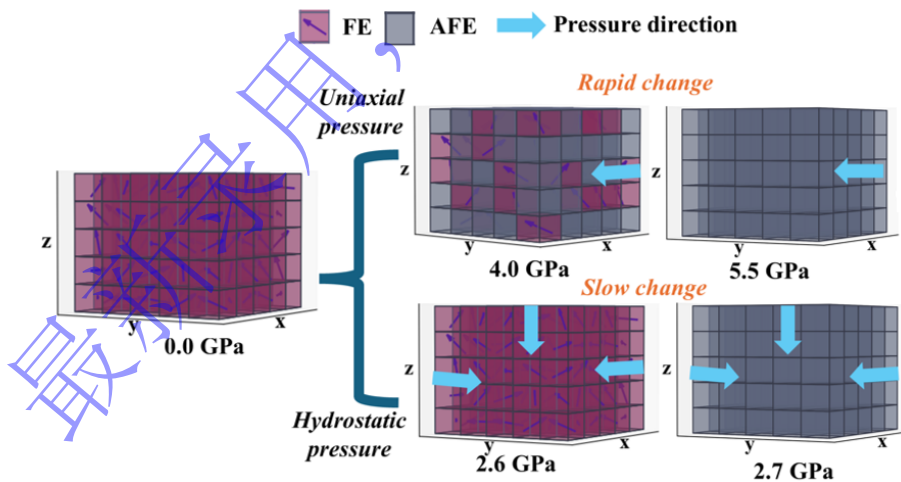


图 17 PZT 陶瓷的多晶陶瓷相变过程模拟结果^[24]

Fig. 17 Simulation results of the phase transition process in polycrystalline PZT ceramics [24].

上述的系列研究确立了动静压差异的微观图像：冲击波加载引入的单轴应力降低了轴向相变势垒（导致相变阈值降低），而单轴应力与多晶取向的耦合效应导致了晶粒对应力的响应差异（导致相变弥散）。这一机理不仅统一解释了铅基与无铅材料的动压和静压下相变区间不同的实验现象，也为通过织构工程调控铁电材料的冲击响应提供了理论依据。

5 总结与展望

5.1 主要结论

经过数十年的发展,铁电冲击动力学研究已形成了从材料设计到理论描述的相对系统的研究脉络。本文系统梳理了研究者在材料体系、理论模型与物理机制等方面取得了的认识。在材料体系方面,无铅铁电陶瓷凭借其高比功率密度正加速替代传统铅基 PZT,推动该领域向环境友好与高性能并重的新阶段转型。典型无铅体系如 BNT、KNN、BFO、ANO 等分布于"高 P_r 、低 ρ "象限,其 P_r/ρ 值显著高于铅基陶瓷,其中 BFO 基陶瓷的比功率密度已达 4.21×10^8 W/kg。在理论模型方面,"压电-铁电"双机制框架通过定量解耦弹性背景,实现了从宏观电流波形反演微观相变动力学的跨尺度关联。该框架将低压弹性区的压电振荡模型与高压相变区的弛豫动力学模型相结合,构成了覆盖全压力范围的冲击铁电状态方程,使压电与铁电贡献的有效分离成为可能。在物理机制方面,研究确立了动态冲击与静态高压的本质区别。冲击加载引入的单轴应变状态通过晶格取向依赖性显著降低相变势垒,而多晶集合体的统计效应则导致相变窗口弥散化,形成了区别于静水压缩的"渐进式"相变特征。

在应用层面,冲击铁电状态方程为铁电陶瓷放电比例与能量输出的原位调控提供了理论基础。基于该方程,可通过调节冲击压力实现输出电流波形在振荡与方波之间的转换,为脉冲功率器件的设计提供了可调参数空间。此外,经压电背景扣除后的电信号对材料相结构具有极高敏感性,可作为原位电学探针,用于标定材料的弹性极限与动态力学响应。同时,利用单次可控冲击触发完全去极化的特性,可探索铁电材料在瞬态电子器件中的潜在应用,例如一次性功能器件的按需失效与信息擦除。

5.2 未来展望

在压电模型方面,目前建立的模型仍从物理表象出发的唯象模型,主要用于解耦电响应行为并提取相变比例。实际上,压电信号蕴含丰富的材料本征信息(如弹性模量、声阻抗、衰减特性),而当前模型尚未充分挖掘这些数据价值。更重要的是,铁电响应为弛豫过程,但压电响应仍被简化为瞬时弹性行为。未来需将压电过程同样扩展为弛豫过程,建立波阵面前后状态耦合的本征动力学模型,以精确描述应力波传播中的能量耗散与相位延迟。

在理论计算方面,现有工作通过单轴焓值计算模拟了冲击压缩的一维应变,但局限于 0 K 静态分析,无法捕捉冲击波微秒级过程中伴随的剧烈应变、键断裂及非平衡热弛豫效应。此外,现有模型多采用几十个原子的完美晶胞,无法描述晶界、缺陷以及晶粒织构对冲击波传播的散射与调制作用。为了突破上述瓶颈,引入机器学习势(MLP)驱动分子动力学(MD)已成为该领域理论发展的必然趋势。MLP-MD 兼具 DFT 的电子结构级精度与传统 MD 的百万原子级规模优势,为模拟真实的动态冲击过程提供了可能。未来的研究有望利用非平衡分子动力学直接模拟冲击波在[111]等复杂方向的传播路径,并建立大尺度的"随机多晶"与"定向织构"对比模型。这将有助于从原子尺度实时捕捉应力波如何诱导晶格塌缩,并定量解析晶粒取向排列对相变一致性及电荷释放速率的调控机制,从而实现铁电冲击物理从"静态热力学"向"动态非平衡统计力学"的跨越。

参考文献

- [1] WANG G, LU Z, LI Y, et al. Electroceramics for high-energy density capacitors: current status

- and future perspectives [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(10): 6124-6172.
- [2] SHKURATOV S I, LYNCH C S. A review of ferroelectric materials for high power devices [J]. *Journal of Materiomics*, 2022, 8(4): 739-752.
- [3] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2019, 102: 72-108.
- [4] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G, et al. Multilayer PZT 95/5 antiferroelectric film energy storage devices with giant power density [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(48): 1904819.
- [5] LIU Z, LU T, XUE F, et al. Lead-free (Ag,K)NbO₃ materials for high-performance explosive energy conversion [J]. *Science Advances*, 2020, 6(21): eaba0367.
- [6] XIONG Z W, ZHOU Z Y, LIU Y, et al. Ultrahigh output energy density of explosive-energy-conversion devices assembled from multilayer ferroelectric films [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(46): 31127-31134.
- [7] KHOKHAR A, NARWAL A, YADAV K L. Dynamic behavior of polar nano regions: Enhanced energy density in the low electric field region via hybrid polarization mechanism in BNT-based relaxors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163751.
- [8] GUNNEY M S, TEPE Y. Classification and assessment of energy storage systems [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 75: 1187-1197.
- [9] IBRAHIM H, ILINCA A, PERRON J. Energy storage systems—Characteristics and comparisons [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(5): 1221-1250.
- [10] LIU C, LI F, MA L P, et al. Advanced materials for energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(8): E28-E62.
- [11] CHU B, ZHOU X, REN K, et al. A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed [J]. *Science*, 2006, 313(5785): 334-336.
- [12] KIM J, KIM D S, KIM J, et al. Ultrahigh capacitive energy density in ion-bombarded relaxor ferroelectric films [J]. *Science*, 2020, 369(6500): 81-84.
- [13] GAO Z P, PENG W, CHEN B, et al. Giant power output in lead-free ferroelectrics by shock-induced phase transition [J]. *Physical Review Materials*, 2019, 3(3): 035401.
- [14] YAO K, CHEN S, RAHIMABADY M, et al. Nonlinear dielectric thin films for high-power electric storage with energy density comparable with electrochemical supercapacitors [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2011, 58(9): 1968-1974.
- [15] KOUSKSOU T, BRUEL P, JAMIL A, et al. Energy storage: Applications and challenges [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120: 59-80.
- [16] GROSS R, LEACH M, BAUEN A. Progress in renewable energy [J]. *Environment International*, 2003, 29(1): 105-122.
- [17] DINÇER I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(2): 157-175.
- [18] HALL P J, BAIN E J. Energy-storage technologies and electricity generation [J]. *Energy Policy*, 2008, 36(12): 4352-4355.
- [19] CHEN H, CONG T N, YANG W, et al. Progress in electrical energy storage system: A critical review [J]. *Progress in Natural Science*, 2009, 19(3): 291-312.
- [20] KUSKO A, DEDAD J. Stored energy—Short-term and long-term energy storage methods [J]. *IEEE Industry Applications Magazine*, 2007, 13(4): 66-72.
- [21] ALTGILBERS L L, BAIRD J, FREEMAN B L, et al. *Explosive pulsed power* [M]. London: Imperial College Press, 2010.

- [22] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric ceramics [M]. London: Academic Press, 1971.
- [23] GARCIA V, FUSIL S, BOUZEHOANE K, et al. Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states [J]. *Nature*, 2009, 460(7251): 81-84.
- [24] GE M Y, FENG Q, XIONG Z W, et al. Difference between dynamic and hydrostatic pressure-induced phase transition behaviors of ferroelectric ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2025, 126(7): 072902.
- [25] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, BYKOVA E, et al. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals [J]. *Nature*, 2015, 525(7570): 226-229.
- [26] HU Q, KIM D Y, YANG W G, et al. Pressure induced solid-solid reconstructive phase transition in LiGaO₂ dominated by elastic strain [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(1): 014106.
- [27] 谭华. 实验冲击波物理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.
- [28] KOLLER D D, HIXSON R S, GRAY G T III, et al. Influence of shock-wave profile shape on dynamically induced damage in high-purity copper [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(10): 103518.
- [29] MOKRUSHIN S S, KARNAUKHOV E I, MALUGINA S N, et al. Research of dynamic properties of alloys of AMg6BM and AMg6M in shock-wave experiment on a gas gun [J]. *EPJ Web of Conferences*, 2015, 94: 01055.
- [30] CHERET R, ANDRIOT P, CHAPRON P, et al. Shock-wave experiments using explosives and light-gas gun facilities [C]. *AIP Conference Proceedings*, 1982, 78: 626.
- [31] ANTOUN T, CURRAN D R, SEAMAN L, et al. Spall fracture [M]. New York: Springer, 2003.
- [32] ZHANG F P, HE H L, LIU G M, et al. Failure behavior of Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ ferroelectric ceramics under shock compression [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(18): 183501.
- [33] NEEDHAM C E. The Rankine-Hugoniot relations [M]//Blast Waves. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010: 43-70.
- [34] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O₃: Depoling currents [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(1): 013507.
- [35] POCKELS F. Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Krystalle [M]. Göttingen: Dieterichsche Verlags-Buchhandlung, 1894: 204.
- [36] WUL B M, GOLDMAN I M. Barium titanate: A new ferro-electric [J]. *Nature*, 1946, 157(3998): 808.
- [37] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: History and technology [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(4): 797-818.
- [38] NEILSON F W. Ferromagnetic and ferroelectric explosive electric one-shot explosive-electric transducers [R]. United States, 1956.
- [39] NEILSON F W. Effects of strong shocks in ferroelectric materials [J]. *Bulletin of the American Physical Society*, 1957, 2: 302.
- [40] REYNOLDS C E, SEAY G E. Multiple shock wave structures in polycrystalline ferroelectrics [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32(7): 1401-1402.
- [41] REYNOLDS C E, SEAY G E. Two wave shock structures in the ferroelectric ceramics barium titanate and lead zirconate titanate [J]. *Journal of Applied Physics*, 1962, 33(7): 2234-2241.
- [42] MASHIMO T, TODA K, NAGAYAMA K, et al. Electrical response of BaTiO₃ ceramics to the shock induced ferroelectric paraelectric transition [J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 59(3):

748-756.

- [43] LYSNE P C. Dielectric breakdown of shock loaded PZT 65/35 [J]. *Journal of Applied Physics*, 1973, 44(2): 577-582.
- [44] LYSNE P C, BARTEL L C. Electromechanical response of PZT 65/35 subjected to axial shock loading [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(1): 222-229.
- [45] LYSNE P C. Kinetic effects in the electrical response of a shock compressed ferroelectric ceramic [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(9): 4078-4079.
- [46] LYSNE P C. Prediction of dielectric breakdown in shock loaded ferroelectric ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(1): 230-232.
- [47] LYSNE P C. Shock induced polarization of a ferroelectric ceramic [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(3): 1024-1031.
- [48] LYSNE P C. Resistivity of shock wave compressed PZT 95/5 [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(11): 4565-4568.
- [49] LYSNE P C. Dielectric properties of shock wave compressed PZT 95/5 [J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(3): 1020-1023.
- [50] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$: Hugoniot states and constitutive mechanical properties [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94(1): 573-588.
- [51] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$: Microstructural effects [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(5): 053525.
- [52] SHKURATOV S I, BAIRD J, TALANTSEV E F. Utilizing $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics to scale down autonomous explosive-driven shock-wave ferroelectric generators [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(7): 076104.
- [53] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G, et al. Depolarization mechanisms of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ and $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ poled ferroelectrics under high strain rate loading [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(21): 212901.
- [54] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G, et al. Stress-induced depolarization of single-layer PZT 95/5 ferroelectric films [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 114(17): 172902.
- [55] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G. Effect of shock vector/polarization vector configuration on the generation of ultrahigh voltage by adiabatically compressed ferroelectric materials [J]. *Applied Physics Letters*, 2021, 119(9): 092903.
- [56] SHKURATOV S I, TALANTSEV E F, MENON L, et al. Compact high-voltage generator of primary power based on shock wave depolarization of lead zirconate titanate piezoelectric ceramics [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2004, 75(8): 2766-2769.
- [57] SHKURATOV S I, TALANTSEV E F, MENON L, et al. Longitudinal shock wave depolarization of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ polycrystalline ferroelectrics and their utilization in explosive pulsed power [C]. *AIP Conference Proceedings*, 2005: 1169-1172.
- [58] SHKURATOV S I, BAIRD J, TALANTSEV E F, et al. High voltage charging of a capacitor bank [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2008, 36(1): 44-51.
- [59] SHKURATOV S I, TALANTSEV E F, BAIRD J. Electric breakdown of longitudinally shocked $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(2): 024113.
- [60] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G, et al. PZT 52/48 depolarization quasi-static thermal heating versus longitudinal explosive shock [J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*,

2010, 38(8): 1856-1863.

[61] SHKURATOV S I, BAIRD J, TALANTSEV E F. The depolarization of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ferroelectrics by cylindrical radially expanding shock waves and its utilization for miniature pulsed power [J]. Review of Scientific Instruments, 2011, 82(5): 054701.

[62] MOCK W H Jr. Axial current mode shock depoling of PZT 56/44 ferroelectric ceramic disks [J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(4): 2740-2748.

[63] BAUER F, VOLLRATH K, EYRAUD L, et al. Ferroelectric energy conversion with PZT ceramics under shock loading [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(5): 268-271.

[64] BERLINSKY Y, ROSENBERG Z. Measurement of the Hugoniot curve of PZT54/46 with commercial manganin stress gauges [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1980, 13(5): 861-868.

[65] SHKURATOV S I, BAIRD J, CHYASNAVICHYUS M, et al. Dielectric permittivity of PZT 95/5 ferroelectric ceramics and 0.27PIN-PMN-0.26PT single crystals under pulsed high electric fields [J]. AIP Advances, 2024, 14(1): 015308.

[66] SHKURATOV S I, BAIRD J, CHYASNAVICHYUS M, et al. Giant power density produced by PIN-PMN-PT ferroelectric single crystals due to a pressure induced polar-to-nonpolar phase transformation [J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(17): 172902.

[67] SHKURATOV S I, BAIRD J, CHYASNAVICHYUS M, et al. Generation of giant electric energy density by adiabatically compressed PIN-PMN-PT ferroelectric single crystals [J]. Applied Physics Letters, 2021, 118(10): 102901.

[68] SHKURATOV S I, BAIRD J, CHYASNAVICHYUS M, et al. Ultrahigh electric charge density harvested from pre-compressed ferroelectric ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2025, 126(13): 132901.

[69] SHKURATOV S I, BAIRD J, CHYASNAVICHYUS M, et al. Hybrid mechanism of electrical breakdown in ferroelectric materials under high-pressure shock loading [J]. Applied Physics Letters, 2024, 125(12): 122904.

[70] PENG P, TIAN Y, ZUO R, et al. Shock-driven depolarization behavior in BNT-based lead-free ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(8): 082901.

[71] ZHOU Z Y, XIONG Z W, LIU X R, et al. Phase transition in silver niobate under high pressures [J]. Physical Review B, 2024, 109(10): 104108.

[72] LIN Y, ZHANG S, LI F, et al. Ultrahigh polarization $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ -based relaxor ceramics for force-electric conversion [J]. Applied Physics Letters, 2023, 123(8): 083903.

[73] CHE C, ZHANG H, ZHANG M, et al. Ultrahigh-power-density BNT ferroelectric multilayer ceramic capacitors for pulse power energy conversion components [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2024, 12(28): 16732-16740.

[74] XIONG Z, LIU G, NIE H, et al. Shock-driven depolarization behaviors and electrical output in BiAlO_3 doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(3): 1169-1179.

[75] ZHOU Z, FANG L, XIONG Z, et al. Phase transition of potassium sodium niobate under high pressures [J]. Applied Physics Letters, 2023, 123(1): 012904.

[76] FENG Q, XIONG Z, ZHOU Z, et al. Dynamic phase transition modeling of potassium niobate under shock compression [J]. Physical Review B, 2024, 110(17): 174102.

[77] FENG Q, XIONG Z, SUN A, et al. Polar-nonpolar phase competition of ferroelectric materials under coupled shock pressure and self-generated electric field [J]. Physical Review Materials, 2026,

10(2): 024401.

[78] ZHOU Z, GAO Z, XIONG Z, et al. Giant power density from BiFeO₃-based ferroelectric ceramics by shock compression[J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(11): 113903.

[79] JIANG D, DU J, GU Y, et al. Evolution of electric response of Pb_{0.99}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}Nb_{0.02}O₃ and Pb_{0.99}[(Zr_{0.90}Sn_{0.10})_{0.96}Ti_{0.04}]_{0.98}Nb_{0.02}O₃ ferroelectric ceramics under shock wave compression [J]. High Pressure Research, 2012, 32(2): 334-342.

[80] JIANG D, DU J, GU Y, et al. Self-generated electric field suppressing the ferroelectric to antiferroelectric phase transition in ferroelectric ceramics under shock wave compression [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(2): 024103.

[81] JIANG D, FENG Y, DU J, et al. Shock wave and hydrostatic pressure induced depolarization of Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ for pulse power applications [J]. High Pressure Research, 2011, 31(3): 436-444.

[82] ZHANG F P, LIU Y S, XIE Q H, et al. Electrical response of Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ under shock compressions [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(13): 134104.

[83] LYSNE P C, PERCIVAL C M. Electric energy generation by shock compression of ferroelectric ceramics: Normal-mode response of PZT 95/5 [J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(4): 1519-1525.

[84] JIANG D, DU J, GU Y, et al. Phenomenological description of depoling current in Pb_{0.99}Nb_{0.02}(Zr_{0.95}Ti_{0.05})_{0.98}O₃ ferroelectric ceramics under shock wave compression: Relaxation model [J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(10): 104102.

[85] GRZELAK A, GAWRACZYŃSKI J, JARON T, et al. Persistence of mixed and non-intermediate valence in the high-pressure structure of silver(I,III) oxide, AgO: A combined Raman, X-ray diffraction (XRD), and density functional theory (DFT) study [J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(10): 5804-5812.

[86] JAYARAMAN A. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations [J]. Reviews of Modern Physics, 1983, 55(1): 65-108.

[87] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673-4676.

[88] AHART M, SOMAYAZULU M, COHEN R E, et al. Origin of morphotropic phase boundaries in ferroelectrics [J]. Nature, 2008, 451(7178): 545-548.

[89] GOURDAIN D, PRUZAN P, BESSON J M, et al. Compression of KNbO₃ up to 30 GPa: Transition sequence orthorhombic → tetragonal → cubic [J]. Physical Review B, 2002, 65(5): 054104.

[90] MCMAHON M I, NELMES R J, WRIGHT N G, et al. Pressure dependence of the Imma phase of silicon [J]. Physical Review B, 1994, 50(2): 739-743.

[91] KREISEL J, GLAZER A M, BOUVIER P, et al. High-pressure Raman study of a relaxor ferroelectric: The Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ perovskite [J]. Physical Review B, 2001, 63(17): 174106.

Advances in Impact Discharge Theory and Dynamic Phase

Transition Mechanism in Ferroelectric Ceramics

FENG Qiu¹, GE Mingyue¹, XIONG Zhengwei², LI Jun¹, JIN Ke¹, GAO Zhipeng¹,

(1. *National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, Sichuan, China;*

2. *School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China.*)

Abstract: Ferroelectric ceramics have become a core medium for pulsed power devices owing to their high remanent polarization and shock-induced depolarization via structural phase transitions. This review systematically summarizes the research progress on the electrical response behaviors, theoretical models, and phase transition mechanisms of perovskite ferroelectric ceramics under shock wave loading from the 1950s to the present day, particularly over the past two decades. The reviewed material systems include the lead zirconate titanate family and lead-free systems such as bismuth sodium titanate based, potassium sodium niobate based, bismuth ferrite based, and silver niobate based systems. Regarding material evolution, the transition from traditional high-performance lead-based dominance to novel lead-free systems featuring high energy density, high power density, and environmental compatibility is outlined. In terms of theoretical models, the broad evolution trend of discharge waveforms with shock pressure is analyzed, and the development from the constant-current source model, phase transition kinetic model, to the relaxation model is summarized, with a focused review on the "piezoelectric-ferroelectric" dual-mechanism discharge framework and the construction logic of the shock ferroelectric equation of state covering the full pressure range. Concerning physical mechanisms, the essential differences in phase transition behaviors between dynamic shock and static high-pressure loading are emphasized, and the microscopic mechanisms are elucidated, specifically the lowering of phase transition barriers by uniaxial stress and the broadening of the transition window arising from polycrystalline orientation statistics. Finally, current limitations such as the phenomenological nature of piezoelectric models and the inadequacy of multiscale non-equilibrium simulations are identified, and future directions including machine-learning-potential molecular dynamics and texture engineering are discussed.

Keywords: ferroelectric materials; pulsed power; phase transition; electric-force model