第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200671

观 点 与 展 望

解构钨青铜氧化物之铁电相变与介电特性演化规律

朱晓莉，陈湘明

(浙江大学材料物理研究所，杭州 310027)

摘　要：梳理了钨青铜氧化物铁电相变与介电特性的演化规律，构筑了调制结构对其铁电相变与宏观铁电性能影响的物理图像。*A* 位离子通过对氧八面体倾转的影响使晶体形成不同的调制结构，而调制结构自无公度向公度的转变与铁电相变温度的相互关系、决定了钨青铜氧化物由正常铁电体向弛豫铁电体的演化。低温下调制结构逐渐退出，而调制结构退出过程中与铁电序的相互作用应是钨青铜氧化物中普遍存在的低温介电弛豫的结构起源。

关键词：钨青铜铁电陶瓷；铁电相变；介电性能；调制结构
中图分类号：TQ174.13　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0605–03
网络出版时间：2021–03–30

Evolution of Ferroelectric Transition and Dielectric Properties in Tungsten Bronze Oxides

ZHU Xiaoli, *CHEN Xiangming*

(Institute of Materials Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In the present perspective, evolution of ferroelectric transition and dielectric properties in tungsten bronze oxides is surveyed, and the physical image of modulation structure is established to interpret the variation of ferroelectric transition and macro ferroelectric properties. Different *A* site cations lead to different modulation structure, and the relationship between temperatures of modulation structure change and ferroelectric transition dominates the crossover from normal to relaxor ferroelectric in tungsten bronze oxides. At low temperature, modulation structure will lock into a regular space group, while the interactions between modulation structure and ferroelectric order results in the low temperature dielectric relaxations.

Keywords: tungsten bronze ferroelectric ceramics; ferroelectric transition; dielectric property; modulation structure

作为第二大电介质家族，钨青铜氧化物有着十分独特与丰富的结构与物理特性，其不仅在电介质物理中占据重要地位，也在压电与非线性光学元件等电子信息技术中有着广阔的应用前景。由于其结构的复杂性，钨青铜氧化物通常表现出不同于钙钛矿氧化物的独特铁电相变行为与介电特性。到目前为止，人们对钨青铜氧化物的铁电相变及其介电特性演化规律仍缺乏深入系统的理解；而另一方面，解构铁电相变与介电特性演化规律，应为钨青铜铁电材料结构性能调控及其新体系探索之钥匙，吸引着近年来国内外同行的持续关注[1–5]。

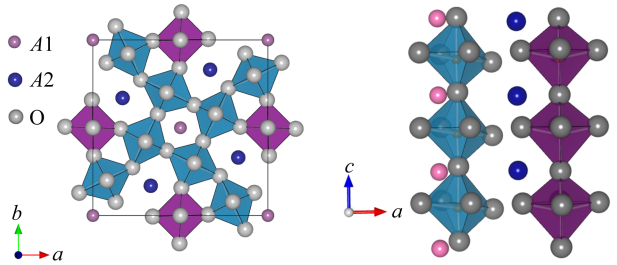
1　晶体结构与铁电相变

如图 1a 所示，钨青铜氧化物乃由 10 个氧八面体共顶连接构成，其含有 4 个五边形通道、2 个四边形通道及 4 个三边形通道[6–7]。Ti、Nb、Ta 等离子通常占据氧八面体中心，五边形通道则优先由大离子占据，四边形通道通常由次大离子占据，三边形通道通常为空缺、亦可由 Li、Na 等小离子占据。多边形通道全部充满时，称为全充满型钨青铜结构，其结构通式可写为$[(A1)_2(A2)_4C_4][(B1)_2(B2)_8]O_{30}$；当 *A*1 与 *A*2 位全部充满、*C* 位空缺时，称为充满型钨

收稿日期：2020–09–03。　修订日期：2020–09–21。
基金项目：国家自然科学基金(51961145105)。
第一作者：朱晓莉(1984—)，女，副教授。
通信作者：陈湘明(1959—)，男，教授。

Received date: 2020–09–03.　**Revised date:** 2020–09–21.
First author: ZHU Xiaoli (1984–), female, Ph.D., associate Professor.
E-mail: xiaolizi0618@zju.edu.cn
Correspondent author: CHEN Xiangming (1959–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: xmchen59@zju.edu.cn

青铜结构，通式写为$[(A1)_2(A2)_4][(B1)_2(B2)_8]O_{30}$；而当 *A*1 与 *A*2 位部分充满、*C* 位空缺时，称为非充满型钨青铜结构，其通式为$(A2,A1)B_2O_6$，典型代表为(Sr, Ba)NbO_6。



(a) [001] direction　(b) [101] direction

图1　充满型钨青铜结构[001]和[101]方向的投影图

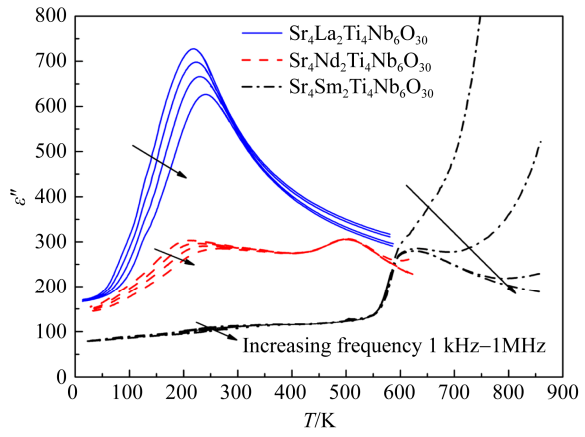
Fig. 1　Polyhedral representation of tungsten bronze structure along [001] and [101] directions

钨青铜氧化物之铁电序源自于氧八面体中心 Ti、Nb、Ta 等铁电活性离子与氧离子的轨道杂化(Ti_{3d}–O_{2p}，Nb_{4d}–O_{2p}，Ta_{4d}–O_{2p})，其自发极化 P_s 的方向应沿氧八面体轴线，即晶体结构的 *c* 轴方向。由于其 10 个氧八面体中有 8 个具有倾侧(见图 1 中蓝色氧八面体)[8]，故整体上 P_s 的方向会略微偏离 *c* 轴。P_s 在 *ab* 平面内的分量将直接决定于氧八面体的倾侧。随着温度下降，钨青铜氧化物除在 Curie 温度(T_C)发生铁电相变外，还会出现氧八面体倾侧引起的调制结构。这种调制结构最初为非公度的，而随着温度继续下降，这种非公度调制结构会在特定温度(T_M)向公度调制结构转变，最终这种调制结构会消失。这种调制结构的出现与演化，将对铁电相变、铁电畴结构、以及铁电与介电性能产生显著影响。调制结构本质上是一种局域对称性调制，相当于在整体对称性的基础上叠加一个局域对称性。而根据 T_M 与 T_C 之关系，调制结构对铁电相变与铁电性能的影响有显著区别。若 $T_M \geqslant T_C$，公度调制结构不会严重干扰铁电序与铁电畴结构，材料会表现出正常铁电性，宏观上呈饱和电滞回线；若 $T_M<T_C$，则非公度调制结构将打乱铁电序，致使铁电畴演化为铁电微畴，最终导致弛豫铁电性的出现，宏观上呈瘦长电滞回线；若 $T_M<T_C$，且公度与非公度调制结构在一定温区内(T_M~T_C)共存，便会出现束腰状电滞回线(pinched *P*–*E* loop)，而这种束腰状电滞回线本质上源自非公度/公度调制结构的场致相变[5]。

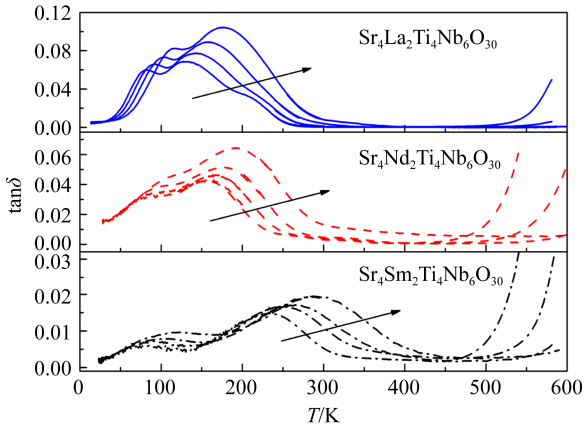
2　铁电相变之演化规律

A 位离子对充满型钨青铜氧化物的铁电相变及公度非公度调制结构有着决定性的作用。随着 *A*1 位离子和 *A*2 位离子半径差的减小，其铁电相变由正常相变经弥散相变最终转变为弛豫型铁电相变。在进一步结构分析的基础上，构建了结构–化学模型(Crystal-Chemical Framework)用以解释成分与结构起伏对钨青铜铁电与弛豫铁电行为的影响[3]。该模型指出，钨青铜铁电材料中存在 2 种相互竞争的影响铁电行为的作用：一方面，较大的 *A* 位离子使氧八面体拉伸，为 *B* 位离子位移提供更大的空间，增强铁电极化；另一方面，较小的 *A*1 位离子有助于氧八面体形成公度的调制结构，促成正常铁电相变。在一定范围内，较大的 *A* 位离子半径差有助于长程铁电序的稳定，促使正常铁电相变的发生。反之，材料表现出弛豫铁电行为。而 *B* 位离子对钨青铜氧化物铁电相变及调制结构的影响较少系统研究。初步探索结果表明，*B* 位离子的影响主要表现不同电子构型对离子位移及铁电极化的影响，而对公度/非公度调制结构影响不大[9–10]。

钨青铜陶瓷一般存在 2 个或 2 个以上介电异常，即在高温铁电相变峰之外，通常存在 1 个以上低温介电异常。这些低温介电异常通常表现出强烈的频率色散特征。而这些介电异常峰与上述铁电相变行为均受 *A*1/*A*2 位离子占位情况支配，通过改变 *A*1/*A*2 位离子配比及其离子半径差，亦可方便地调控这些介电异常峰。当 *A*1:*A*2 比正好为 4:2、且其离子半径差足够大时，$T_M>T_C$，材料在 T_C 以下具有公度调制结构，材料表现为正常铁电体，尖锐的高温介电异常峰对应于铁电相变、无频率色散。而随着 *A*1:*A*2 比偏离 4:2 或离子半径差的减小，钨青铜陶瓷将由正常铁电体、经由弥散铁电体向弛豫铁电体演化。这时，对应的结构演化规律，便是 $T_M>T_C$ 演化成 $T_M<T_C$，材料在 T_C 以下的调制结构由公度演化成非公度。宏观性能则表现为：从饱和电滞回线向瘦长电滞回线演化，而在铁电相变温度单调下降的同时，其对应的尖锐高温介电异常峰逐渐趋于弥散，并出现频率色散特征。而从正常铁电体向弛豫铁电体演化过程的最终结果，会导致钨青铜陶瓷的高温与低温介电异常峰汇聚成 1 个弥散、且具有明显频率色散特征的介电异常峰。虽然目前尚缺少足够的实验数据，但低温介电异常合理的物理图像，应为调制结构退出的结果。



(a) Dielectric constant



(b) Dielectric losst

图 2　$Sr_4R_2Ti_4Nb_6O_{30}$ (R = La, Nd, Sm)钨青铜陶瓷介电常数与介电损耗随温度与频率变化关系曲线

Fig. 2　Temperature and frequency dependences of dielectric constant and dielectric loss for $Sr_4R_2Ti_4Nb_6O_{30}$ (R = La, Nd, Sm) tungsten bronze ceramics

3　低温介电弛豫

根据铁电体物理及晶体学知识分析可推知，温度降低，四方钨青铜氧化物在低温调制结构退出后应会出现对称性更低的晶体结构。如充满型钨青铜铁电体 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 的晶体结构随着温度的降低，由顺电的四方 *P*4/*mbm* 相转变为铁电的四方 *P*4*bm* 相，随后出现了一系列非公度/公度/非公度调制结构转变，最终调制结构在 50 K 附近退出，出现四方 *P*4*nc* 相[11–12]。而关于钨青铜铁电体 $K_4R_2Nb_{10}O_{30}$ 晶体结构的最新研究结果表明，低温存在调制结构退出的行为，并具有于极性正交晶体结构。$Sr_4R_2Ti_4Nb_6O_{30}$ 体系低温介电常数在 T<100 K 时会出现另一个介电损耗峰(见图 2)，推测应对应于调制结构退出。

4　观点与展望

源于氧八面体倾转的公度/非公度调制结构，对钨青铜陶瓷的铁电相变及铁电与介电特性有着十分重要影响，直接决定着其从正常铁电体向弛豫铁电体的演化过程，同时也决定着电滞回线的类型与介电性能温谱。而通过解构钨青铜这一区别于钙钛矿的结构与性能特征，正确理解其铁电相变与铁电/介电特性的变化规律及其结构根源，可望为钨青铜铁电陶瓷的材料设计与性能调控提供理论指导。

B-位无序也同样可以导致钨青铜陶瓷自正常铁电体向弛豫铁电体的演化，但其机制与 *A*-位离子支配的调制结构无关。

参考文献:

[1] ZHU X L, LI K, CHEN X M. Ferroelectric transition and low-temperature dielectric relaxations in filled tungsten bronzes[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(2): 329–338.

[2] GARDNER J, YU F, TANG C, et al. Relaxor-to-ferroelectric crossover and disruption of polar order in “empty” tetragonal tungsten bronzes[J]. Chem Mater, 2016, 28: 4616–4627.

[3] ZHU X, FU M, STENNETT M C, et al. A crystal-chemical framework for relaxor versus normal ferroelectric behavior in tetragonal tungsten bronzes[J]. Chem Mater, 2015, 27: 3250–3261.

[4] OLSEN G H, SØRBY M H, SELBACH S M, et al. Role of lone pair cations in ferroelectric tungsten bronzes[J]. Chem Mater, 2017, 29: 6414–6424.

[5] LI K, ZHU X L, LIU X Q, et al, Electric-field induced phase transition and pinched *P*–*E* hysteresis loops in Pb-free ferroelectrics with a tungsten bronze structure[J]. NPG Asia Mater, 2018, 10: 71–81.

[6] OLIVER J R, NEURGAONKAR R R, CROSS L E. Ferroelectric properties of tungsten bronze morphotropic phase boundary systems[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(2): 202–211.

[7] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 30.

[8] ZHU X L, LIU X Q, CHEN X M. Crystal structure and dielectric properties of $Sr_5RTi_3Nb_7O_{30}$ (R=La, Nd, Sm, Eu) tungsten bronze ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(6): 1829−1836.

[9] FENG W B, ZHU X L, LIU X Q, et al. Ferroelectric transition in $Ba_4Sm_2(Ti_{1-x}Zr_x)_4Ta_6O_{30}$ tungsten bronze ceramics[J]. J Appl Phys, 2018, 124(10): 104102.

[10] FENG W B, ZHU X L, LIU X Q, et al. Effect of B site ions on the relaxor to normal ferroelectric transition crossover in $Ba_4Sm_2Zr_4(Nb_xTa_{1-x})_6O_{30}$ tungsten bronze ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2018, 112: 262904.

[11] SCOTT J F, HAYWARD S A, MIYAKE M. High temperature phase transitions in barium sodium niobate: the wall roughening 1*q*–2*q* incommensurate transition and mean field tricritical behaviour in a disordered exclusion model[J]. J Phys: Condens Matter, 2005, 17: 5911–5926.

[12] FILIPIC C, KUTNJAK Z, LORTZ R, et al. Low-temperature phase transitions in barium sodium niobate[J]. J Phys: Condens Matter, 2007, 19: 236206 (14pp).