

钨青铜结构化合物 $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 准同型相界的组成及其铁电性能

杨 变, 孙少东, 吕洁丽, 崔 杰

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 与传统铁电材料相比, 具有准同型相界(MPB)的铁电体具有增强的介电、压电和电光性能。通过传统固相烧结技术获得致密的 $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN-SKN)钨青铜结构陶瓷二元固溶体系, 系统研究了 BNN-SKN 的结构、介电和铁电性能, 探究迄今尚未确定的 MPB 区域。 C_{cm2} 与 P_{4bm} 共存的 MPB 在 $x=0.7$ 附近, 随着 SKN 含量的增加, 所测样品的相变温度及介电常数均在 $x=0.7$ 附近取得极值, $T_m=170.1\text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{Tr}=1\ 211$, $\varepsilon_m=3\ 326$, 给出了 BNN-SKN 体系的铁电性能, 并讨论了该二元体系铁电性变化的影响因素。

关键词: 钨青铜结构; 准同型相界; 铁电性; 介电性能

中图分类号: TM 282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3046-06

网络出版时间: 2023-09-11



Ferroelectric Properties of $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ Tungsten Bronze Structural Compounds with Morphotropic Phase Boundary

YANG Bian, SUN Shaodong, LYU Jieli, CUI Jie

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Ferroelectric materials with a morphotropic phase boundary (MPB) can exhibit enhanced dielectric, piezoelectric, and electrooptic properties, compared with conventional ferroelectric materials. In this paper, dense $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN-SKN) tungsten bronze structured ceramics of binary solid solution system were obtained by a solid-state sintering method. The microstructure and electric properties of BNN-SKN were investigated to explore the potential MPB regions. The MPB coexisting with C_{cm2} and P_{4bm} appears as $x=0.7$. As the SKN content increases, the phase transition temperature and dielectric constant of the measured samples reach their extreme values as $x=0.7$, i.e., $T_m=170$, $\varepsilon_{Tr}=1\ 211$, and $\varepsilon_m=3\ 326$. In addition, the ferroelectric properties of BNN-SKN system were also analyzed, and the factors affecting the ferroelectric change in this binary system were discussed.

Keywords: tungsten bronze structure; morphotropic phase boundary; ferroelectric properties; dielectric properties

准同型相界(简称 MPB)是 Jaffe 等在二元系固溶体 $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$ (PZT)陶瓷中提出的一个重要概念^[1], 其相界处材料的性质发生显著变化, 通常在 MPB 组成附近材料获得优异的压电、介电性能。自此, 围绕铅基具有 MPB 钙钛矿结构的三元(如

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PMN-PZT)、四元(如 $\text{Pb}(\text{Sn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$, PSN-PMN-PZT)等铁电材料的研究随之展开。然而, 这类铅基材料在制备和使用后处理中由于涉及铅的挥发, 对人体和生态环境造成损害。因而, 近

收稿日期: 2023-06-30。 修订日期: 2023-07-16。

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52202298)。

第一作者: 杨 变(1990—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 孙少东(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-30. Revised date: 2023-07-16.

First author: YANG Bian (1990—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: yangbian@xaut.edu.cn

Correspondent author: SUN shaodong (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: sdsun@xaut.edu.cn

年来, 人们将视线从铅基材料逐渐转向无铅铁电材料, 并对具有同结构 ABO_3 钙钛矿型组成的铁电材料做了大量研究, 而对钨青铜结构有关准同型相界的研究极少。

作为铁电功能材料的一个重要分支, 钨青铜结构铌酸盐材料[结构通式为 $(\text{A}1)_2(\text{A}2)_4\text{C}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$]具有灵活多变的结构优势和丰富的物理特征, 随组成调节可表现出优异的电光、铁电、介电和热释电, 是晶体生长和物理介电领域的热门研究课题。室温下以四方钨青铜结构(TTBs)最为常见, 其由多层扭曲的 $\text{B}1\text{O}_6$ 和 $\text{B}2\text{O}_6$ 氧八面体共顶点连接而成, 同时形成了五角间隙(A2)、四角间隙(A1)和三角间隙(C)。通常 C 位为空, A1 和 A2 位可被不同的金属阳离子占据, 根据 A 位间隙的填充程度, 形成具有“充满型”和“未充满型”的 TTBs 化合物。根据 Yang 等^[2-3]借助 Na/K 碱金属对 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Na})\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 晶体组成-结构-性能的内在关联性的研究, 已经证实伴随晶体结构由未充满型演变为充满型, 可以诱导介电和铁电性能的增强, 尤其是 Curie 温度可显著提高。由于钨青铜结构化合物铁电性与 BO_6 八面体中心离子位移紧密相关^[4], 其沿 c 轴形成电偶极矩是铁电性的根本来源, 在铁电相中具有不同空间群的 $mm2$ 或 $4mm$ 为 MPB 的构建提供了可能。如在 $(1-x)\text{PbNb}_2\text{O}_6-x\text{BaNb}_2\text{O}_6$ 单晶和薄膜的二元体系存在着准同型相界 MPB 区域^[5-7]。Oliver 等同时表明了 $(\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x)(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 中 MPB 区域固溶的潜力^[8]。在钨青铜铁电晶体中, 通过构筑 MPB 寻找性能优异的电光、热释电和压电效应是一种有效途径。然而, 尽管在过去的几十年里已经研究了许多钨青铜固溶方案, 但只有少数 MPB 体系被发现。

目前, 铁电材料在功能器件应用及研究的热潮仍在持续, 出现了如 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) 和 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (SKN)等存在各自优势的明星材料^[9-12]。BNN 的 Curie 温度高达 560°C , 其单晶在电光和非线性光学性能方面具有很高的转换效率和优异的抗光损伤能力, 可被应用于频率双倍化以及二次谐波发生器等领域^[9]。同时, SKN 单晶其室温电光效应约为 LiNbO_3 的 7 倍。作为一种潜在的无铅压电材料, 可广泛应用于热敏元件、电光调制器、表面声滤波器等^[10]。以上 2 种材料均具有充满型的 TTB 结构, 其中: BNN 属于 C_{4v} 空间群; SKN 属于空间群 $P4bm$ 的四方体系, 其晶格参数为 $a=b=12.438\text{ \AA}$, $c=3.937\text{ \AA}$ 。因此, 在 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 二元固溶体系中具有出现 MPB 行为的可能性。

本工作采用传统固相烧结技术获得致密的 $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 陶瓷, 系统研究了 BNN-SKN 的结构、介电和铁电性能, 探究可能具有迄今尚未确定的 MPB 区域, 并讨论该二元体系铁电性变化的影响因素。

1 实验

1.1 样品制备

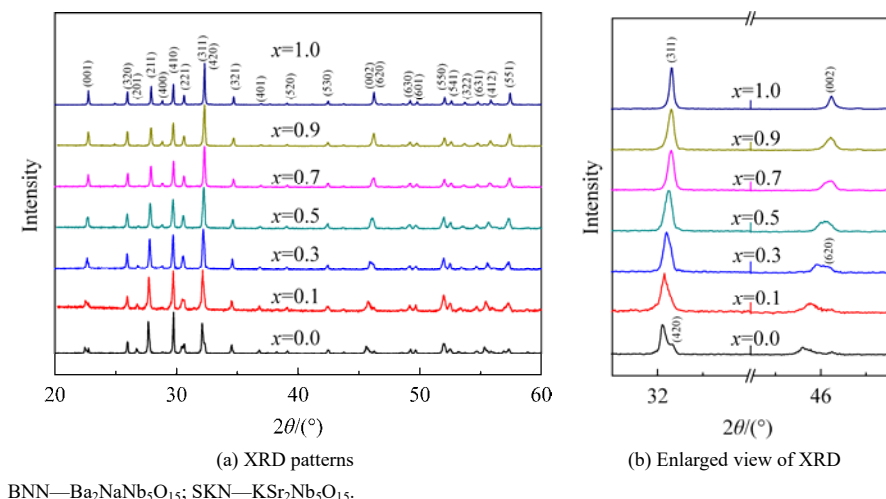
采用传统高温固相反应制备 $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 陶瓷材料, 记为 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ($x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0$)。以分析纯 BaCO_3 (99%)、 Na_2CO_3 (99.5%)、 SrCO_3 (99%)、 K_2CO_3 (99.5%)、 Nb_2O_5 (99.85%)作为反应原料, 经准确称量后用行星磨混合均匀, 放置 80°C 烘箱中烘干后并转移至 Al_2O_3 坩埚中, 1100°C 预烧 4 h。经 2 次球磨后, 然后加入 PVA [5%(质量分数)]进行造粒, 在 100 MPa 干压成型后进行排胶, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C , 保温 6 h。随后分别在马弗炉 $1280\sim1310^\circ\text{C}$ 烧结 4 h。所获得的陶瓷样品经过打磨抛光, 上下表面涂敷银浆, 500°C 烧结后获得带银电极的陶瓷样品并测试其介电、铁电性能。

1.2 样品表征

用 SmartLab 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 测试范围 20° 至 60° , 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。用 Agilent E4980 型精密阻抗分析仪来测试样品的介电温谱。测试条件: 室温至 500°C , 升温速率 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 频率 1 kHz, 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz, 200 kHz。用 Radiant Technologies 的 P-PMF 铁电工作站测试电滞回线, 测试条件: 低频交流电压源, 测试频率 10 Hz。

2 结果与讨论

图 1 为 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的室温 XRD 谱。由图 1a 可见, 经过对其衍射峰进行指标化, 所有的样品都表现出典型的钨青铜晶体结构, 没有其它的杂相, 表明 BNN-SKN 完全固溶。由图 1b 可见, 位于 33° 和 46° 附近的峰逐渐向高角度偏移, 根据 Bragg 方程($2d\sin\theta = n\lambda$), 表明晶格常数/晶胞体积收缩, 主要由于 Sr^{2+} 的离子半径($1.18\text{ \AA}$)小于 Ba^{2+} 的离子半径($1.35\text{ \AA}$)。此外, 随着 SKN 含量的增加, 伴随若干衍射峰, 如(420)、(620)的出现与消失, 表明 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 固溶体形成的同时, 出现结构的演变, 即晶胞结构存在畸变。四方钨青铜结构



BNN— $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$; SKN— $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$.

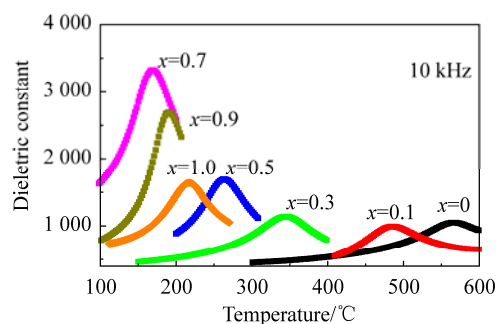
图 1 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的室温 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ceramics at room temperature

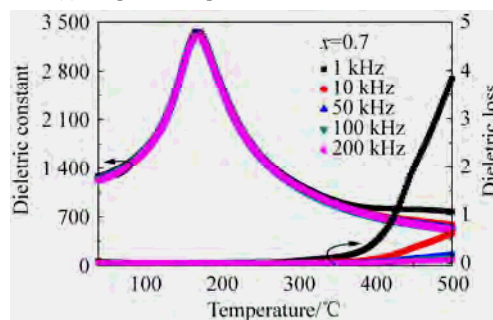
$(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 化合物中, 端部化合物 BNN ($x=0$) 和 SKN ($x=1.0$) 分别在室温下属于不同的空间点群 $Ccm2$ 和 $P4bm$ 。由于 BNN 中平均晶胞的微小畸变, 在 33° 和 46° 处衍射峰出现分裂 ($a=b$; $\gamma=90.1^\circ$)。在 SKN 占主要成分的取代区域 $0.5 < x \leq 0.9$, 没有发现衍射峰分裂, 这表明, $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ($0.5 < x \leq 0.9$) 陶瓷属于伪四方结构 (具有空间点群 $P4bm$)。而 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$) 陶瓷是以 BNN 为主要成分, 具有空间点群 $Ccm2$ 的钨青铜结构。当 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 中 SKN 含量超过 50% 时, BNN-SKN 晶体结构由四方相转变为伪四方相, 即空间点群由 $Ccm2$ 向 $P4bm$ 转变, 因而 SKN 含量约为 $0.5 \sim 0.9$ 时 $Ccm2$ 和 $P4bm$ 共存, 即可能存在准同型相界 (MPB)。为了更好地研究相结构的变化, 对上述 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 二元体系的陶瓷样品进行介电温谱的测试。

图 2 为 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷介电性能。由图 2 可见, 对于 BNN-SKN 陶瓷, 均在相变温度 T_m 附近观察到铁电向顺电相转变的介电峰^[13]。当 $x=0.0$ 时, 充满型的 BNN 陶瓷介电峰主要在 565°C 出现, 随着 SKN 含量的逐渐增加, T_m 逐渐向低温方向移动, 当 $x=0.7$ 时, T_m 呈现最小值 170.1°C , 随 SKN 含量进一步增加, T_m 增加至 218°C 。通过介电峰的观察可以发现: BNN 端组分的介电峰较宽, 与文献报道一致^[9], 具有弛豫铁电体的弥散相变特征, SKN 端组分的介电峰比较尖锐, 表明该二元固溶体通过调节 SKN 的含量, 可实现正常铁电体与弛豫铁电体间的调控。对于 $0.3\text{BNN}-0.7\text{SKN}$ 陶瓷样品的介电温谱 (图 2b), 随频率的增加, 最大介电常数略有降低, 表明该二元体系在 $x=0.7$ 时, 其弥散相变的弛

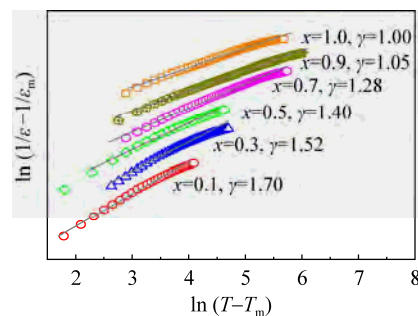
豫特征并不显著。



(a) Temperature dependence of dielectric constant



(b) Dielectric thermograms at various frequencies for $x=0.7$



(c) Curie-Weiss plot for as-prepared TTb ceramics

BNN— $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$; SKN— $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$; γ —Curie-Weiss constant.

图 2 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的介电性能

Fig. 2 Dielectric properties for $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ceramics

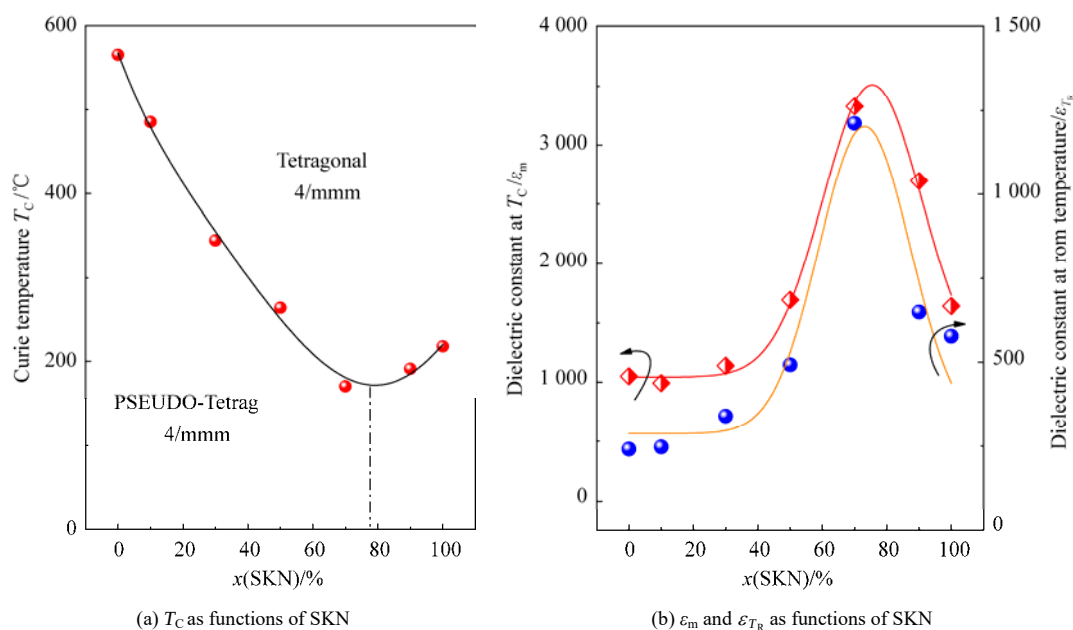
SKN 与 BNN 形成二元体系的固溶体, 会导致钨青铜结构 A 位离子的无序而引起介电的弛豫行为。正常铁电体 Curie 温度以上的介电常数遵循 Curie-Weiss 定律, 而弛豫铁电体则偏离了 Curie-Weiss 定律。这表明在转变温度附近存在非 Curie-Weiss 行为。为进一步描述铁电-顺电相变的扩散度, 根据 Uchino 和 Nomura 提出的修正 Curie-Weiss 公式^[14]:

$$\ln\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m}\right) = \gamma \ln(T - T_m) \quad (1)$$

式中: T_m 为相变温度; ε_m 为相变温度条件下最大介电常数; γ 为相变扩散系数, γ 值的范围为 1~2。当 $\gamma=1$ 时, 材料属于正常铁电体, 当 $\gamma=2$ 时, 材料表现一个完全的扩散相变, 属于弛豫铁电体。扩散相变的主要特征即是在介电温谱上表现为 Curie 介电峰的展宽现象, 如图 2a 中 BNN 端组分的介电峰。由图 2c 可见, 所有样品的 γ 均在 1 到 2 之间。随着

SKN 取代量的增加, γ 从最大值 1.7 逐渐减小为 1.0, 即扩散相转变行为被抑制, 纯 SKN 为典型的正常铁电体。 γ 的变化情况与图 2a 的变化结果相一致, 进一步说明控制 SKN 的取代量可实现正常铁电体与弛豫铁电体间的调控。

图 3 为 10 kHz 下介电常数和 Curie 温度随成分 SKN 含量的变化。由图 3a 可以看出, x 处于 0.7 附近范围 T_C 有最小值, 表明该二元固溶体系 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 中可能具有 MPB 的预期行为。此外, 该二元体系显示了在 $x=0.7$ 附近的介电性质的突变(见图 3b)。 ε_{T_R} 、 ε_m 均随 x 的增加呈现先增大后减小的趋势, 在 $x=0.7$ 时取得最大值, $\varepsilon_{T_R}=1\,211$, $\varepsilon_m=3\,326$ 。结合 XRD 结果分析表明, 结构空间点群的转变反映在介电性质的极值处。因此, 从这些数据进行分析, $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 二元固溶体系很可能在组成为 0.3BNN-0.7SKN 成分附近出现 MPB, 这在以前的研究中鲜被提及。



T_C —Curie temperature; ε_m —Maximum value of dielectric constant; ε_{T_R} —Dielectric constant at 25 °C; x —Mole fraction.

图 3 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的 Curie 温度和在相变温度和室温处的介电常数

Fig. 3 T_C , ε_m and ε_{T_R} as functions of SKN for $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ceramics

由于所有 BNN-SKN 化合物的相变温度均在室温以上(图 2a), 室温条件下呈现铁电相, 因而对该体系铁电性进行研究。

图 4 为 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ($x=0.0, 0.7$) 电滞回线和电流曲线。由图 4 可见, $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ($x=0.0, 0.7$) 样品中均呈现出铁电体饱和电滞回线。对于弛豫铁电材料, 没有外加电场作用下随机取向的极性纳米微区是其典型特征, 在外加电场作用下, 微畴逐渐

向宏观畴转变, 并沿外场方向趋于一致, 从而产生宏观畴, 获得典型的电滞回线。该体系中, BNN($x=0$) 为弛豫铁电体, 其剩余极化 P_r 为 $1.59\,\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场 E_c 为 $11.23\,\text{kV}/\text{cm}$ 。当 x 为 0.7 时, 剩余极化率 P_r 升高至 $3.59\,\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 矫顽场基本保持不变 ($11.25\,\text{kV}/\text{cm}$), 表明 SKN 的取代有利于提高陶瓷的铁电性。为了进一步说明铁电性的来源, 根据图 4 中 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的 $J-E$ 曲线, 2 个显著的电

流峰位置分别与 P - E 的矫顽场 E_C 的位置相对应, 表明 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷样品的铁电性主要来源于铁电畴的翻转作用。

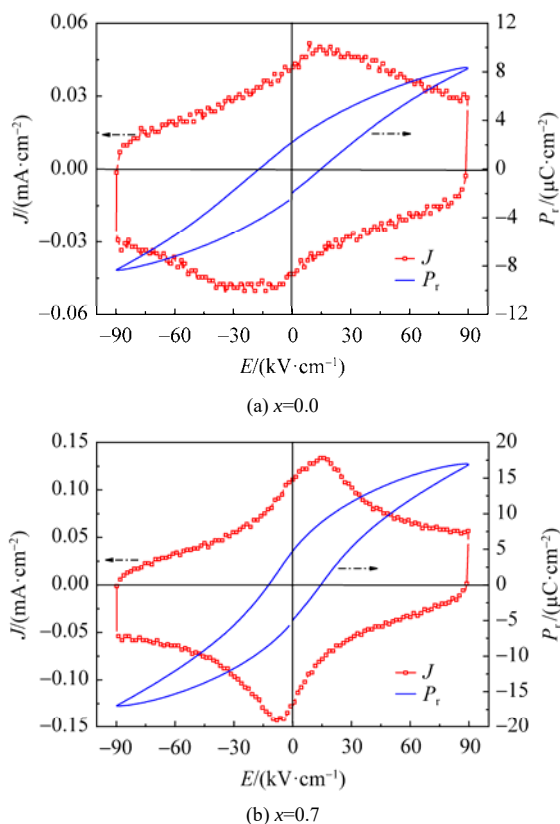


图 4 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ ($x=0.0, 0.7$) 电滞回线和电流曲线
Fig. 4 Polarization-electric field (P - E) and charging current density-field (J - E) curves for $x=0.0$ and 0.7 ceramics

图 5 为 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的铁电性能随 SKN 取代量的变化关系曲线。由图 5a 可见, 所有 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷样品均获得了饱和电滞回线, 具有较优的铁电性能。材料剩余极化强度 P_r 和饱和极化强度 P_s 随 SKN 取代量的变化不同于介电性能 (图 5b)。随 SKN 含量增加, 两者均呈单调升高趋势, 剩余极化强度 P_r 由 $1.59 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增至 $6.46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 同时饱和极化强度 P_s 由 $5.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增至 $18.76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。MPB 区域并没有获得最佳铁电性, 该现象也出现在 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3(\text{BCZT})$ 体系^[14]。样品铁电性随 SKN 取代量的增加而显著增强的主要原因在于: BNN 材料属于弛豫体, 其铁电性一般低于正常铁电体, 而纯 SKN 属于典型的铁电体, 往往具有较为优异的铁电性能, 因而, 通过在两者间建立 BNN-SKN 二元固溶体系, 铁电性在正常铁电体和弛豫体间调控。

图 6 为 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的 Raman 光谱。由图 6 可见, 基于铁电性质与微观结构畸变的内在

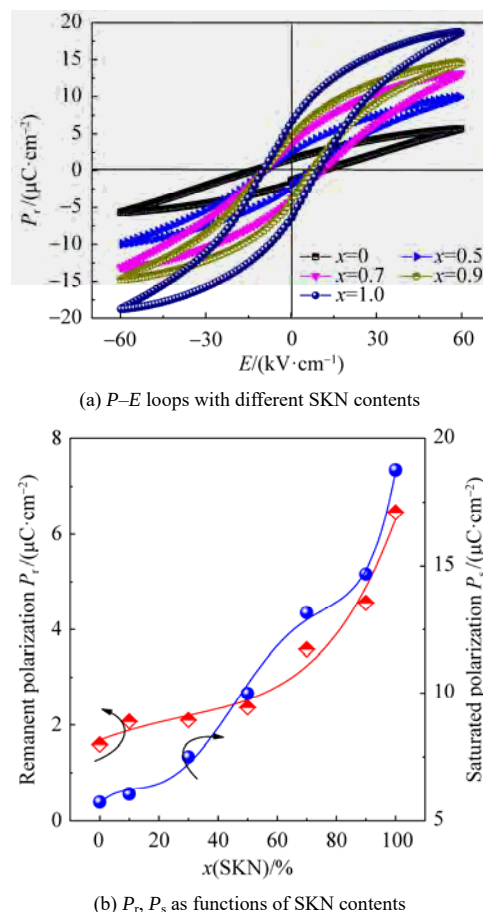


图 5 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的电滞回线和 P_r 、 P_s
Fig. 5 P - E loops and P_r , P_s as functions of SKN contents

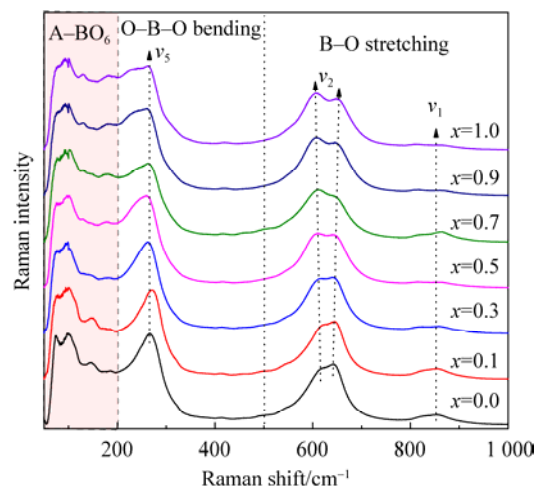


图 6 $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$ 陶瓷的 Raman 光谱
Fig. 6 Raman spectra of $(1-x)\text{BNN}-x\text{SKN}$

联系, 可以确定其外部振动模式 ($<200 \text{ cm}^{-1}$ 区域) 与内部振动模式 ($\text{Nb}-\text{O}$ 伸缩振动 ν_1, ν_2 和 $\text{O}-\text{Nb}-\text{O}$ 弯曲振动 ν_5), 显著的红移现象发生在其内部振动模式, 主要由于晶胞体积的收缩, 进而导致 $\text{Nb}-\text{O}$ 作用力的减弱, 同时 ν_2 处随 SKN 含量的增加, $\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6$, $\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6$ 存在明显的结构各向异性, 主要源于 A 位

离子分布无序度的增加, 诱导极化单元 BO_6 八面体中心原子 Nb 沿 c 轴具有较大的位移, 从而赋予该体系较佳的铁电性。

3 结论

采用传统高温固相反应制备的钨青铜结构 $(1-x)\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}-x\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 陶瓷具有四方相晶体结构, 随 SKN 含量 x 的增加, 陶瓷空间点群由 $C_{cm}2$ 转变为 $P4bm$, 当 x 为 $0.5\sim 0.9$ 时, $C_{cm}2$ 与 $P4bm$ 共存, 即该体系陶瓷形成 MPB 区。随着 SKN 含量的增加, 所测样品的相变温度及介电常数均在 $x=0.7$ 附近取得极值, $T_m=170.1\text{ }^\circ\text{C}$, $\varepsilon_{T_R}=1\ 211$, $\varepsilon_m=3\ 326$, 介电性能也进一步证实了 MPB 区域的存在。此外, SKN 与 BNN 形成二元体系的固溶体, 会导致钨青铜结构 A 位离子的无序而引起介电的弛豫行为。随着 SKN 取代量的增加, γ 从最大值 1.7 逐渐减小为 1.0, 即扩散相转变行为被抑制, 纯 SKN 为典型的正常铁电体。在 60 kV/cm 电场下, 所制备 BNN-SKN 固溶体系均获得了饱和的电滞回线, 最优铁电性并未在 MPB 区域获得, 不同于介电性能的变化, 剩余极化强度 P_r 和饱和极化强度 P_s 随 SKN 含量的增加均呈单调升高的趋势, 端部成分 SKN 陶瓷的剩余极化强度 P_r 为 $6.46\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, 饱和极化强度 P_s 为 $18.76\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 。

参考文献:

- [1] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric ceramics. Academic Press, New York. 1971.
- [2] YANG B, WEI L L, CHAO X L, et al. Role of structural modulation in electrical properties of tungsten bronze $(\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72})_{2.5-0.5x}\text{Na}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2015, 632: 368–375.
- [3] YANG B, YANG P, WEI L L, et al. Structural modulation and electrical properties in ferroelectric niobates $(\text{Ca}_{0.28}\text{Ba}_{0.72})_{2.5-0.5x}\text{K}_x\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ($0.0\leq x\leq 0.6$) ceramics[J]. Ceram Int, 2015, 41(10): 13988–13997.
- [4] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [5] SUBBARAO E C, SHIRANE G, JONA F. X-ray dielectric, and optical study of ferroelectric lead metatantalate and related compounds[J]. Acta Cryst, 1960, 13(3): 226–231.
- [6] FRANCOMBE M H. The relation between structure and ferroelectricity in lead Barium and Barium strontium niobates[J]. Acta Cryst, 1960, 13(2): 131–140.
- [7] SHROUT T R, CROSS L E, HUKIN D A. Ferroelectric properties of tungsten bronze lead Barium niobate (PBN) single crystals[J]. Ferroelectr Lett Sect, 1983, 44(11): 325–330.
- [8] OLIVER J R, NEURGAONKAR R R, CROSS L E. ChemInform abstract: ferroelectric properties of tungsten bronze morphotropic phase boundary (MPB) systems[J]. ChemInform, 1989, 20(20): 202–211.
- [9] RAO K S, YOON K H. Review: review of electrooptic and ferroelectric properties of Barium sodium niobate single crystals[J]. J Mater Sci, 2003, 38(3): 391–400.
- [10] LIU L L, GAO F, HU G X, et al. Fabrication of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles with high aspect ratio by two-step molten salt synthesis[J]. Adv Powder Technol, 2014, 25(1): 219–225.
- [11] KHACHANE M, MOURE A, ELAATMANI M, et al. Processing by both classical and mechanosynthesis routes and characterization of a new solid solution of tungsten-bronze structure ceramics[J]. Mater Res Bull, 2006, 41(10): 1798–1805.
- [12] MANOLIKAS C. Electron microscopic study of the commensurate-incommensurate phase transition in $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ [J]. Phys Stat Sol (a), 1981, 68(2): 653–660.
- [13] PARIDA B N, DAS P R. Synthesis and characterization of a new ferroelectric oxide $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{Pr}_2\text{W}_2\text{Ti}_4\text{Ta}_4\text{O}_{30}$ [J]. J Alloys Compd, 2014, 585: 234–239.
- [14] TIAN Y, CHAO X L, WEI L L, et al. Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics[J]. J Appl Phys, 2013, 113(18): 184107.