

钛酸铋钠高压下结构演化与相变行为*

王润基¹⁾ 房雷鸣^{1)†} 何瑞琦¹⁾ 冷浩杰¹⁾ 刘勇波¹⁾ 陈喜平¹⁾
谢雷¹⁾ 冯秋²⁾ 孙安苇^{3)‡} 熊政伟^{2)††} 高志鹏³⁾

1) (中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 中子物理学重点实验室, 绵阳 621900)

2) (西南科技大学数理学院, 极端条件物质特性联合实验室, 绵阳 621010)

3) (中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2025年9月5日收到; 2025年10月6日收到修改稿)

弛豫铁电体钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, NBT) 具有优异的铁电性能, 被广泛认为是极具应用前景的无铅铁电材料. 深入阐明其在高压下的结构演化规律与相变机理, 对于推动这类环境友好型铁电材料的应用至关重要. 本研究结合原位高压中子衍射实验与第一性原理计算, 研究了 NBT 在高压下的结构演化规律. 高压中子衍射实验结果表明, NBT 的常压相 $R3c$ 相和高压相 $Pnma$ 相的共存压力区间为 1.1—4.6 GPa, 其体积模量分别为 89.3 GPa 和 108.6 GPa. 通过分析压力诱导的微观结构演变, 本研究阐明了 NBT 高压相与常压相在微观结构特征上的差异及对体积模量的影响, 建立了高压下 NBT 的微观结构响应与宏观物理性能的内在联系. 获得的相关结论为无铅压电材料的高压性能调控提供了重要的实验依据与参考.

关键词: 钛酸铋钠, 高压中子衍射, 第一性原理计算, 相变**DOI:** 10.7498/aps.75.20251220**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251220

1 引言

在高功率脉冲系统领域, 随着铅基铁电陶瓷的性能优化空间日趋受限及其铅元素引发的环境问题日益严峻^[1-4], 开发环境友好型无铅铁电陶瓷以替代传统铅基材料已成为当前研究热点^[5-9]. 其中, 具有弛豫性铁电体特征的钛酸铋钠 ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, NBT)^[10,11], 兼具高击穿场强 (E_b)、高极化强度 (P_r)、低质量密度 (ρ) 和高居里温度 (T_c) 等优点, 被认为天然具备作为高功率脉冲系统核心材料的潜力^[12-15], 因此受到了广泛关注. 而铁电型高功率脉冲系统工作的关键步骤在于: 通过对极化储能后的铁电陶瓷施加外部压力, 触发其去极化相变, 释放束缚电荷, 进而在外电路形成电流, 完成

能量转换^[16-18]. 对于 NBT 而言, 这种功率输出主要源于高压下从菱方结构 ($R3c$, $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 120^\circ$) 到正交结构 ($Pnma$, $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) 的极性-非极性相变^[18]. 因此, 深入研究压力对其晶体结构演化规律和相变行为的影响, 对于推动其在高功率脉冲系统中的深度应用至关重要.

然而, 压力诱导铁电陶瓷相变是一个涉及多尺度相互作用的复杂物理过程. 尽管目前已有多种表征技术 (包括拉曼光谱、X 射线衍射和中子衍射等) 被广泛应用于研究压力诱导的材料相变^[19-25]. 但针对 NBT 的高压研究仍存在明显不足. 现有文献中不仅缺乏关于 NBT 高压相的宏观物理参数数据, 还缺少对 NBT 压力诱导结构演化过程和相变机制的系统性研究报道. 目前学术界对 NBT 在压力作用下的相变路径已达成基本共识, 即从常压

* 国家自然科学基金 (批准号: 12075215) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YFA0401503) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: flmyaya2008@163.com

‡ 通信作者. E-mail: anwei_sun@126.com

†† 通信作者. E-mail: zw-xiong@swust.edu.cn

相 $R3c$ 向高压相 $Pnma$ 的结构转变. 通过高压拉曼测试和同步辐射 X 射线粉末衍射实验等方法, 以往报道认为压力下 NBT 向 $Pnma$ 相相变的转变机制和在 $R3c$ 相中发生的 A 位阳离子位移方向从 $[111]_p$ 变为 $[010]_p$ 有关^[26,27]. 然而, 关于该相变的临界压力范围仍存在争议: 部分研究报道相变起始于约 1.3 GPa, 而另一些研究则指出起始压力高达 4.5 GPa^[26,27]. 对于 NBT 两相共存的压力范围, Kreisel 等^[28] 通过对单晶的高压中子衍射和 X 射线衍射实验的研究表明, NBT 在 2 GPa 压力之内 $R3c$ 相开始相变, 在 3.3 GPa 之后完全进入 $Pnma$ 相; 而 Gao 等^[18] 通过第一性原理计算和同步辐射实验, 给出 NBT 两相共存压力范围为 1.9—4.7 GPa 之间. 此外, 对于弛豫铁电体 NBT 的关键力学性质如体积模量, 目前仅有少量关于常压相 $R3c$ 的报道^[29,30], 高压相 $Pnma$ 的尚未看到相关实验报道. 因此, 对 NBT 在高压下的微观结构及力学性质需要进一步研究, 这对该材料在高功率脉冲系统的进一步应用发展将具有重要的推动作用.

本研究将依托中国绵阳研究堆 (CMRR) 高压中子衍射谱仪, 在 0—6.8 GPa 的压力范围内对 NBT 材料开展原位中子衍射实验, 探索 NBT 在压力下的结构演化与相变行为; 此外, 结合第一性原理计算, 深入分析 NBT 的压缩行为机制.

2 实验方法

2.1 高压原位中子衍射实验

本研究的高压中子衍射实验, 在中国绵阳研究堆 (CMRR) 的高压中子衍射谱仪 (high pressure neutron diffractometer, HPND, 中文名: 凤凰) 上进行. 高压中子衍射谱仪的中子波长为 1.59 Å. 压力加载装置为巴黎-爱丁堡压机 (Paris-Edinburgh press), 使用的 NBT 样品采用固相反应法合成, 具体实验细节为: 以纯 Bi_2O_3 (99.975%, Alfa Aesar), Na_2CO_3 (99.5%, Alfa Aesar), TiO_2 (99.9%, Alfa Aesar) 为原料, 按化学式计量比称量后, 以酒精为介质在 350 rad/min 下球磨 4 h 混合均匀. 混合料经 70 °C 干燥 8 h 后, 在 900 °C 下烧结 3 h. 烧结块体经破碎后再次球磨细化, 过 60 目筛获得最终粉体. 中子衍射实验中实际使用到的样品尺寸约为 270 mm³. 根据标定的油压和样品腔压力确定本次实验压力加载范围为 0—6.8 GPa, 具体实验细节可参考已报道文献^[31–34]. 获得的高压中子衍

射图谱通过 Fullprof 软件采用 Pseudo-Voigt 函数描述衍射峰形进行精修^[35–38], 所有精修结果的 R_{wp} 均小于 10 %, 表明实验数据与结构模型之间具有优良的匹配度.

2.2 第一性原理计算

基于 GGA-PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) 提出的广义梯度近似的密度泛函理论, 本研究使用第一性原理模拟程序包 (Vienna *ab initio* simulation package, VASP) 进行理论计算^[39–41]. 计算中使用了截止能量为 600 eV 的平面波基组. 我们使用正交结构 (空间群 $Pnma$) 超晶胞的分子式为 $\text{Na}_2\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 菱形结构 (空间群 $R3c$) 超晶胞的分子式为 $\text{Na}_3\text{Bi}_3\text{Ti}_6\text{O}_{18}$. 采用 Monkhorst-Pack 方案对布里渊区进行采样, 采用共轭梯度最小化法对晶格常数和原子坐标进行优化^[22]. 对于布里渊区采样, 使用 $5 \times 3 \times 5$ ($Pnma$) 和 $5 \times 5 \times 2$ ($R3c$) 的 Monkhorst-Pack 网格点, 其中总能量的自洽收敛为 5.0×10^{-6} eV/atom. 总应力小于 0.02 GPa, 最大位移为 5.0×10^{-4} Å.

3 实验结果与讨论

3.1 NBT 的相变压力区间

图 1(a) 给出了 NBT 的原位高压中子衍射谱, 其中角度在 $45^\circ(111)$, $78^\circ(220)$ 和 $95^\circ(311)$ 的 3 个衍射峰来自金刚石压砧的中子衍射信号, 而 28° — 30° 附近的微弱衍射峰来源于压砧中碳化钨材料的 (001) 特征峰. 图 1(b), (c) 则分别给出了 NBT 在常压和 6.8 GPa 高压下的精修图谱, 其中图 1(c) 的单相模型精修所得 R_{wp} 为 4.96%, 表明实验所用 NBT 样品在常压下保持为纯的单相结构. 随着压力上升, NBT 衍射峰向高角度偏移, 当压力来到 1.8 GPa 时, 衍射谱在 $60^\circ(214)$, $90^\circ(404)$ 与 $100^\circ(318)$ 附近的衍射峰逐渐消失, 并在 38° 附近出现新的衍射峰 (102), 这表明在 1.8 GPa 时 NBT 样品可能出现相变. 此外, 当对 1.8 GPa 时 NBT 进行单相精修时, 无论是选取 $R3c$ 相或是 $Pnma$ 相, 其所得的 R_{wp} 值均远高于双相模型精修时的 R_{wp} 值, 而在 0.8 GPa 压力下, 以上特征尚不明显, 采用双相模型精修所得的 R_{wp} 值并未较单 $R3c$ 相有差异. 由此推断 NBT 的相变压力点在 0.8—1.8 GPa 之间.

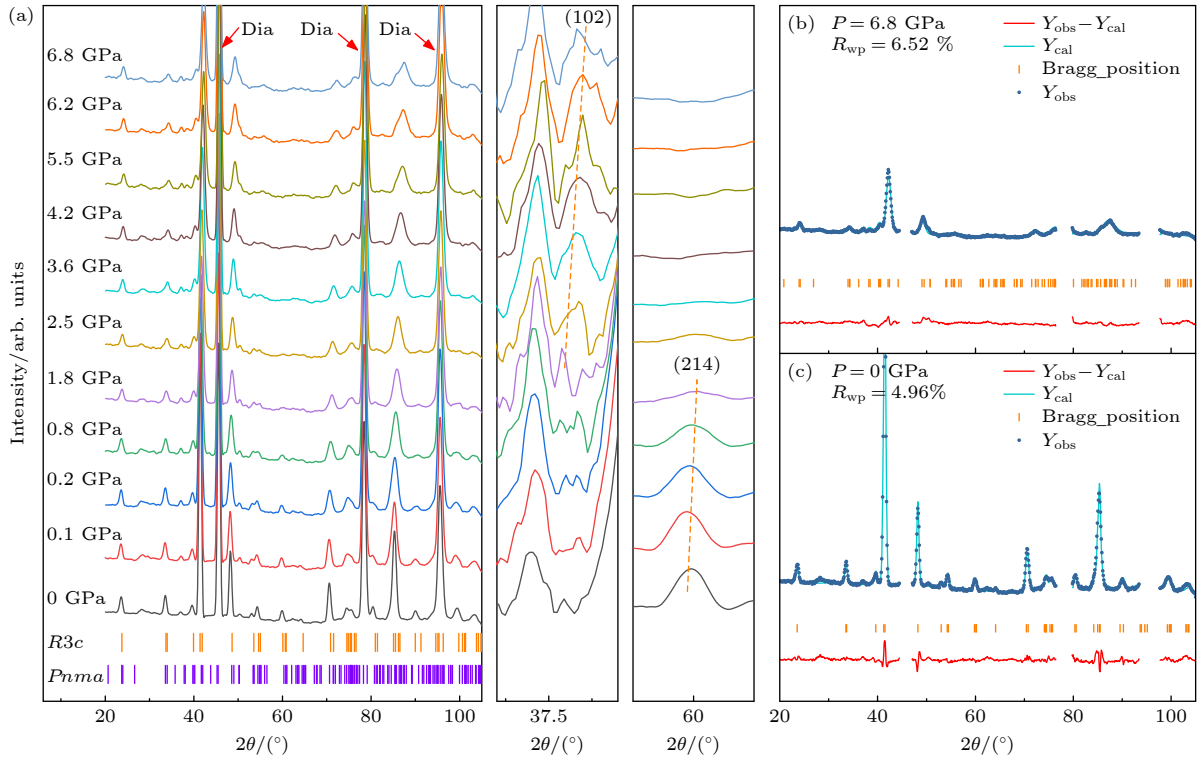


图 1 NBT 的原位高压中子衍射谱 (a) NBT 衍射图谱在压力下的演化; (b) 高压下对 *Pnma* 相的精修图; (c) 常压下对 *R3c* 相的精修图
 Fig. 1. *In-situ* high-pressure neutron diffraction patterns of NBT: (a) Evolution of the NBT diffraction patterns under pressure; (b) rietveld refinement plot for the *Pnma* phase at high pressure; (c) rietveld refinement plot for the *R3c* phase at ambient pressure.

基于中子衍射实验精修结果, 获得了 *R3c* 与 *Pnma* 两相的归一化晶胞体积及其相对含量随压力的变化关系, 如图 2 所示. 中子衍射实验结果显示, 随着压力的增加, 常压相 *R3c* 的相对含量呈现线性减少的趋势. 通过线性拟合出两相百分含量与压力关系曲线可以获得两相共存压力区间 [42], 由此方法获得 *R3c* 相与 *Pnma* 相共存压力区间为 1.1—4.6 GPa. 该共存区间与文献报道结果基本吻

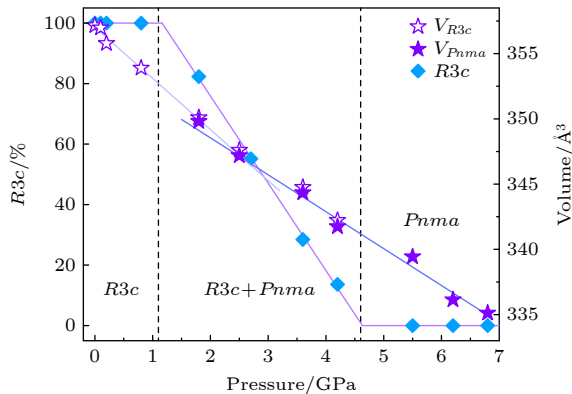


图 2 NBT 的两相归一化晶胞体积和含量比随压力拟合曲线图
 Fig. 2. The fitted curves of normalized unit cell volume and phase content ratio versus pressure for the two-phase NBT.

合 [18,28]. 详细的中子衍射精修信息见表 1.

图 3 给出了第一性原理计算分别设定压缩率各向同性 (标记为 Cal-1) 和压力各向同性 (标记为 Cal-2) 时, 两相的平均原子能量和归一化体积随压力的变化关系. Cal-1 计算结果表明, 随着压力的升高, *Pnma* 相中的平均原子能量, 与 *R3c* 相中的平均原子能量差异逐渐缩小, 并最终在压力到达 25 GPa 之后小于 *R3c* 相 (相变压力点与实验值差异源于第一性原理设定的 0 K 温度). Cal-2 计算结果表明在压力到达 20 GPa 时发生上述转变. 相变压力点与实验值差异源于第一性原理设定的 0 K 温度, 但计算结果和 NBT 的相变路径趋势保持一致, 证明 *R3c* 作为 NBT 的常压相会受压力诱导发生向高压相 *Pnma* 的相变; 在部分压力范围内, 两相的平均原子能量值差值小于 0.005 eV, 表明两相具有相近的稳定性; 这和中子实验中观测到在一定压力范围内 NBT 两相的共存行为相符.

3.2 NBT 的体积模量

NBT 的体积模量基于 *P-V* 曲线, 利用三阶 Birch-Murnaghan 方程进行拟合得到 [43,44], 公式

表 1 NBT 晶胞参数精修结果
 Table 1. Unit cell parameters of NBT from rietveld refinement.

P/GPa	Rhombohedral- $R3c$ ($Z = 6$)		Orthorhombic- $Pnma$ ($Z = 4$)			$R_{\text{wp}}/\%$
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	
0	5.51769	13.53806	—	—	—	4.96
0.1	5.51658	13.52609	—	—	—	4.30
0.2	5.51054	13.51019	—	—	—	4.35
0.8	5.49948	13.52777	Phase appears			4.78
1.8	5.48487	13.43632	5.48603	5.48620	7.74757	6.39
2.5	5.47163	13.40546	5.47582	5.46863	7.72857	6.39
3.6	5.45653	13.36911	5.46078	5.45307	7.70844	4.95
4.2	5.44308	13.33665	5.44823	5.43878	7.6879	6.04
5.5	Phase disappears		5.43504	5.42606	7.67246	6.26
6.2	—	—	5.41434	5.41443	7.64334	5.75
6.8	—	—	5.41406	5.40337	7.63613	6.52

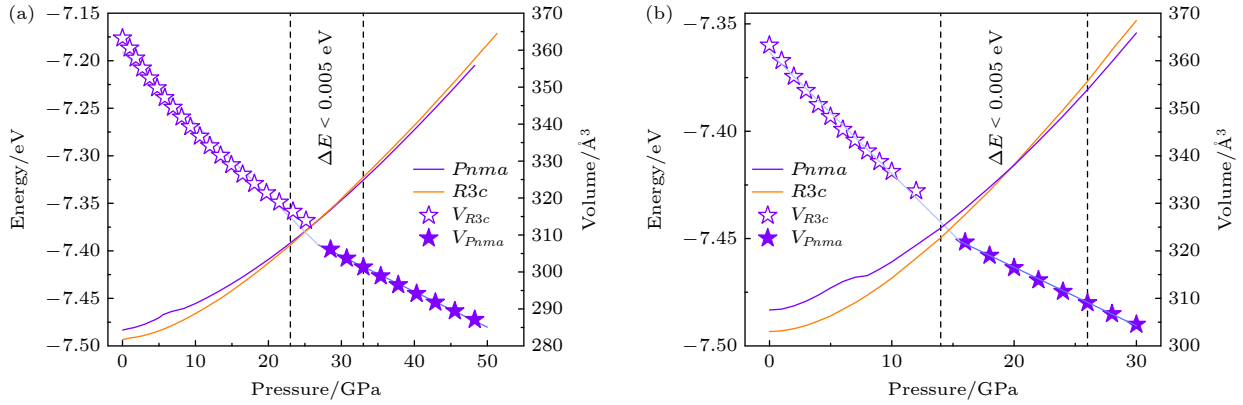


图 3 第一性原理计算获得的 NBT 两相归一化晶胞体积和平均原子能量随压力变化图 (a) 在设定压缩率各向同性下的计算结果; (b) 在设定压力各向同性下的计算结果

Fig. 3. Normalized unit cell volume and average atomic energy versus pressure for the two-phase NBT obtained from first-principles calculations: (a) Results under the condition of isotropic compressibility; (b) results under the condition of isotropic pressure.

如下:

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}, \quad (1)$$

式中, V_0 , B_0 , B' 分别为零压晶胞体积、零压等温体积模量及体积模量的一阶压力导数. 高压中子衍射及第一性原理计算获得的 $R3c$ 与 $Pnma$ 两相的拟合 P - V 曲线如图 4 所示. 实验拟合和两种第一性原理计算拟合的 $R3c$ 与 $Pnma$ 两相的体积模量分别为 89.3 GPa 与 108.6 GPa、110.1 GPa 与 171.9 GPa 和 101.7 GPa 与 114.3 GPa. 高压相 $Pnma$ 的体积模量目前尚未看到文献报道, 常压相体积模量与文献 [30] 报道基本吻合, 如表 2 所示.

表 2 NBT 两相体积模量信息

Table 2. The bulk modulus information of the two phases in NBT.

	B_0/GPa	B'	
$R3c$	89.3	1.7	Exp, this study
	108.6	6.0	Cal-1, this study
	101.7	1.3	Cal-2, this study
	166.1	4.4	Cal, [29]
	95.2	—	Exp, [30]
$Pnma$	110.1	1.8	Exp, this study
	171.9	4.1	Cal-1, this study
	114.3	1.1	Cal-2, this study

设定压缩率各向同性的计算获得的 $R3c$ 与 $Pnma$ 两相体积模量显著大于实验结果, 对于后者计算结果的显著差异, 源于两方面因素. 首先在第一性原理计算时, 设定的默认温度为 0 K 与实验

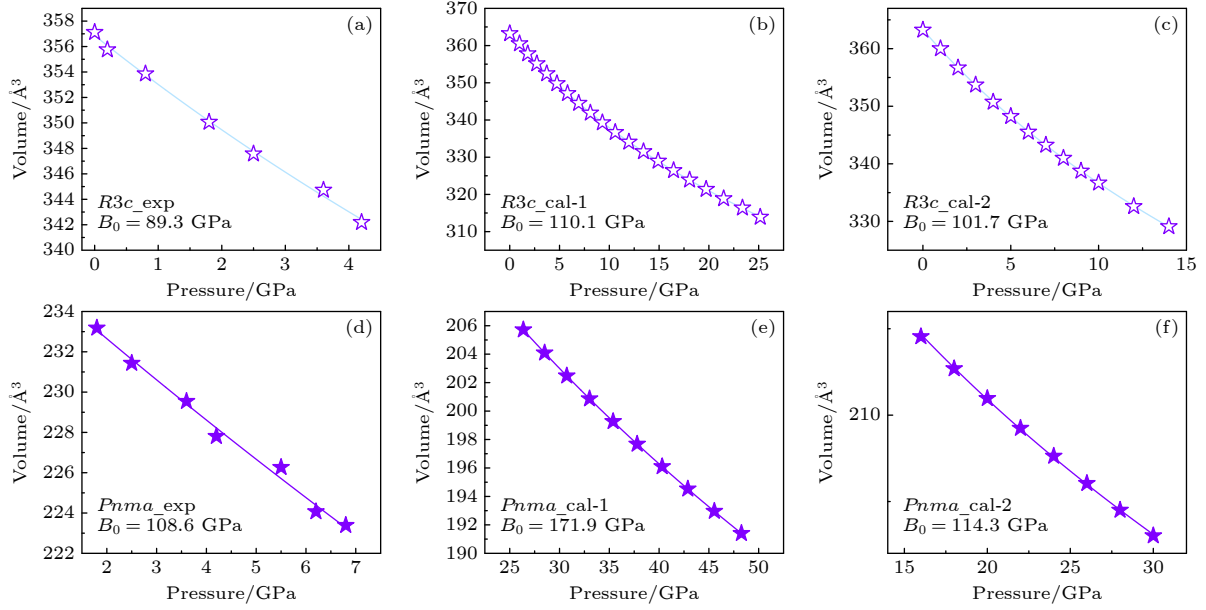


图4 NBT 体积压力曲线拟合结果 (a)—(c) 中子衍射实验、Cal-1 和 Cal-2 计算获得的 $R3c$ 相体积压力曲线; (d)—(f) 中子衍射实验、Cal-1 和 Cal-2 计算获得的 $Pnma$ 相体积压力曲线

Fig. 4. Fitting results of the volume versus pressure curves for NBT: (a)–(c) Volume versus pressure curves for the $R3c$ phase obtained from neutron diffraction experiments, Cal-1, and Cal-2 calculations, respectively; (d)–(f) volume versus pressure curves for the $Pnma$ phase obtained from neutron diffraction experiments, Cal-1, and Cal-2 calculations, respectively.

环境不同, 而关于温度对体积模量的影响以往有过许多报道^[45]. 而另一种原因, 则与压缩率各向同性的设定有关: 中子衍射实验结果显示 $R3c$ 与 $Pnma$ 两相晶格常数的压缩率是各向异性的 ($R3c$, $\frac{a}{a_0} : \frac{b}{b_0} : \frac{c}{c_0} = 1 : 1 : 1.14$, $Pnma$, $\frac{a}{a_0} : \frac{b}{b_0} : \frac{c}{c_0} = 1 : 1.05 : 1.04$), 设定压力各向同性的第一性原理计算结果所得压缩率同样为各向异性, 且其体积模量计算结果和实验结果相近. 实际上, 晶格的 3 个正交轴方向上的抗拉或抗压刚度和材料弹性常数一一对应^[46], 根据 Voigt-Reuss-Hill 近似方法^[47–49], 材料体积模量与材料的弹性常数 C_{11} , C_{22} , C_{33} 直接相关, 而 C_{11} , C_{22} , C_{33} 分别与 3 个正交轴方向上的压缩性一一对应, 因此压缩率各向同性的设定造成了体积模量计算结果的差异.

3.3 NBT 在压力下的结构演化

NBT 属于典型的含氧八面体钙钛矿型铁电材料, 其内部极性源于结构中氧八面体 $[\text{TiO}_6]$ 的中心原子偏移, 在压力下氧八面体构型的变化与 NBT 材料结构和性能变化相关. 图 5 给出的两相晶胞结构和内部氧八面体示意图表明, 当存在外部压力时, 晶胞中的氧八面体会发生畸变. 为了准确表征压力对氧八面体的影响, 本研究采用

Robinson 等^[50,51] 提出的无量纲数二次伸长 λ (quadratic elongation) 来描述对氧八面体结构的畸变程度:

$$\lambda = \left[\sum_{i=1}^6 (l_i/l_0)^2 \right] / 6, \quad (2)$$

式中, l_i 和 l_0 分别表示畸变氧八面体和标准氧八面体中 6 个顶点氧原子与中心钛原子的键长.

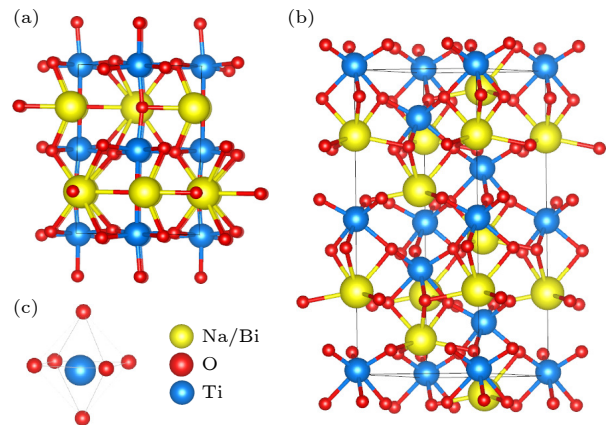


图5 NBT 两相在 3.6 GPa 压力下的结构示意图和氧八面体 $[\text{TiO}_6]$ 结构示意图 (a) $Pnma$ 相; (b) $R3c$ 相; (c) 氧八面体 $[\text{TiO}_6]$ 示意图

Fig. 5. Schematic illustrations of the two-phase NBT structure and the $[\text{TiO}_6]$ oxygen octahedron at 3.6 GPa: (a) $Pnma$ phase; (b) $R3c$ phase; (c) oxygen octahedron $[\text{TiO}_6]$ structure diagram.

图6显示了基于中子衍射实验结果获得的NBT氧八面体二次伸长 λ 随压力 P 的变化曲线。结果表明, $R3c$ 相中氧八面体的初始畸变程度较低, 但随着压力升高而显著增大。且该变化过程呈现明显的斜率突变: 在0—0.8 GPa压力区间 λ 上升速率缓慢, 而在1.8—4.2 GPa区间则快速上升。相比之下, $Pnma$ 相的氧八面体畸变程度随压力增加而逐渐减小, 且随压力变化幅度较小, 表明其结构在加压过程中趋于稳定。和其他铁电材料在高压下氧八面体结构变化导致材料相变的过程相似^[52], 上述结果说明NBT的压力诱导相变过程和氧八面体畸变相关。当NBT受到外部压力时内部氧八面体构型受到影响, 在未达到相变压力点时氧八面体畸变程度相对较小, $R3c$ 相保持结构稳定性。当压力升高导致氧八面体畸变增大时, $R3c$ 相结构稳定性降低进而 $Pnma$ 相形成。随着压力持续增大, $R3c$ 相结构稳定性进一步降低, 最终完成从 $R3c$ 到 $Pnma$ 的完全相变。

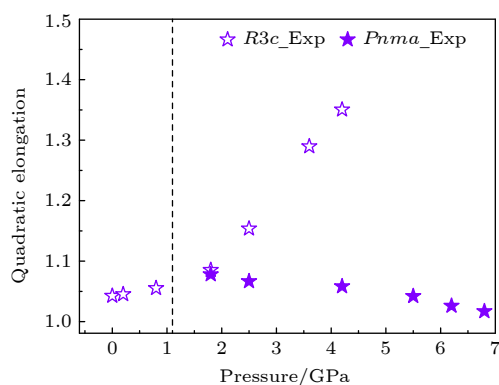


图6 NBT氧八面体二次伸长 λ 随压力 P 的变化曲线(虚线对应压力值 $P = 1.1$ GPa)

Fig. 6. Pressure dependence of quadratic elongation λ for oxygen octahedra in NBT (the dashed line corresponds to $P = 1.1$ GPa).

另外, $Pnma$ 相较 $R3c$ 相具有更大的体积模量, 也源于氧八面体畸变程度对压力的敏感性不同。 $R3c$ 相的氧八面体畸变对压力表现出更强的敏感性, 其相对较软的氧八面体构型贡献了较低的体积模量。相比之下, $Pnma$ 相中氧八面体畸变程度具有相对较弱的压力依赖性, 即氧八面体构型更硬因而体积模量较 $R3c$ 相更高。

4 结论

本研究采用原位高压中子衍射技术结合第一

性原理计算方法, 系统研究了钛酸铋钠在压力诱导作用下的结构演化行为。原位中子衍射实验结果表明, 该材料在1.1—4.6 GPa压力区间内呈现从菱方相($R3c$)向正交相($Pnma$)的结构转变, 且相变过程表现出显著的两相共存特征。基于三阶Birch-Murnaghan状态方程的拟合结果显示, $R3c$ 相和 $Pnma$ 相的体积模量分别为89.3 GPa和108.6 GPa。通过中子衍射实验与第一性原理计算结果的对比分析, 发现NBT两相体积模量的显著差异主要源于 $[\text{TiO}_6]$ 氧八面体畸变程度对压力敏感性的不同, 而这种结构差异本质上是由晶格各向异性对压力的不同响应特性所决定的。上述研究结果从原子尺度揭示了弛豫铁电体NBT在高压条件下的结构演化机制, 特别是通过建立体积模量与氧八面体畸变程度之间的定性关联, 证实了压力下微观结构响应与宏观物理性能的内在联系。这些发现为理解NBT的压力下结构演化行为提供了新的理论视角, 为NBT材料的高压性能优化提供了重要的实验依据。本研究建立的研究方法和获得的理论认识对开发其他环境友好型铁电材料具有一定的参考价值。

参考文献

- [1] Leijtens T, Hoke E T, Grancini G, et al. 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500962
- [2] Takenaka T, Nagata H 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 2693
- [3] Mesrar M, Lamcharfi T, Echadou N, Abdi F, Harrach A, Ahjyaje F Z 2019 *Moroc. J. Quant. Qual. Res.* **1** 14
- [4] Whittle K R, de los Reyes M, Aughterson R D, et al. 2018 *Materialia* **3** 186
- [5] Shkuratov S I, Baird J, Antipov V G, et al. 2017 *Sci. Rep.* **7** 46758
- [6] Shkuratov S I, Baird J, Antipov V G, et al. 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 122903
- [7] Suchanicz J, Jankowska-Sumara I, Kruzina T V 2011 *J. Electroceram.* **27** 45
- [8] Mesrar M, Lamcharfi T, Echadou N S, Abdi F 2022 *Materialia* **22** 101404
- [9] Panda P K 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 5049
- [10] Kunnath N, Philip J 2019 *New J. Glass Ceram.* **9** 1
- [11] Suchanicz J, Poleder K, Kania A, Handerek J 1988 *Ferroelectrics* **77** 107
- [12] Fleddermann C B, Nation J A 1997 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **25** 212
- [13] Jiang Y, Wang X, Zhang F, He H 2014 *Smart Mater. Struct.* **23** 085020
- [14] Shkuratov S I, Baird J, Talantsev E F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 052906
- [15] Shkuratov S I, Talantsev E F, Baird J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 024113
- [16] Shkuratov S I, Baird J, Antipov V G, Lynch C S, Zhang S J,

- Chase J B, Jo H R 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 12307
- [17] Zhao D, Lenz T, Gelinck G H, Groen P, Damjanovic D, de Leeuw D M, Katsouras I 2019 *Nat. Commun.* **10** 2547
- [18] Gao Z P, Peng W, Chen B, et al. 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 035401
- [19] Orayech B, Faik A, López G A, Fabelo O, Igartua J M 2015 *J. Appl. Crystallogr.* **48** 318
- [20] Chang R C, Chu S Y, Lin Y F, Hong C S, Wong Y P 2007 *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** 4453
- [21] Dwivedi S, Pareek T, Kumar S 2018 *RSC Adv.* **8** 24286
- [22] Ge W, Li J, Viehland D, Chang Y F, Messing G L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 224110
- [23] Liu Y, Liu H, Sun S D, Wang L, Chen J 2022 *Scr. Mater.* **207** 114283
- [24] Wang X L, Luo Y H, Huang H L, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 260502
- [25] Borges Z V, Poffo C M, de Lima J C, Souza S M, Trichês D M, de Biasi R S 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 215901
- [26] Jones G O, Thomas P A 2002 *Acta Crystallogr. B* **58** 168
- [27] Kreisel J, Bouvier P, Dkhil B, et al. 2003 *Phys. Rev. B* **68** 014113
- [28] Kreisel J, Glazer A M, Bouvier P, Lucazeau G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 174106
- [29] Bujakiewicz-Korońska R, Natanzon Y 2008 *Phase Transit.* **81** 1117
- [30] Suchanicz J 2002 *J. Mater. Sci.* **37** 489.
- [31] Yang G Z, Xie L, Chen X P, He R Q, Han T X, Niu G L, Fang L M, He D W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 156101 (in Chinese) [杨功章, 谢雷, 陈喜平, 何瑞琦, 韩铁鑫, 牛国梁, 房雷鸣, 贺端威 2022 物理学报 **71** 156101]
- [32] Shi Y, Chen X P, Xie L, Sun G A, Fang L M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 116101 (in Chinese) [史钰, 陈喜平, 谢雷, 孙光爱, 房雷鸣 2019 物理学报 **68** 116101]
- [33] Sun J C, Chen X P, Xie L, Fang L M 2024 *Chin. J. High Pressure Phys.* **38** 030111 (in Chinese) [孙嘉程, 陈喜平, 谢雷, 房雷鸣 2024 高压物理学报 **38** 030111]
- [34] Fang L M, Chen X P, Xie L, He D W, Hu Q W, Li X, Jiang M Q, Sun G A, Chen B, Peng S M, Li H, Han T X 2020 *Chin. J. High Pressure Phys.* **34** 050104 (in Chinese) [房雷鸣, 陈喜平, 谢雷, 贺端威, 胡启威, 李欣, 江明全, 孙光爱, 陈波, 彭述明, 李昊, 韩铁鑫 2020 高压物理学报 **34** 050104]
- [35] Kandemir T, Wallacher D, Hansen T, et al. 2012 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **673** 51
- [36] Jacobsen M K, Ridley C J, Bocian A, et al. 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 043904
- [37] Xu H W, Zhao Y S, Zhang J Z, Hickmott D D, Daemen L L 2007 *Phys. Chem. Miner.* **34** 223
- [38] Zhou Z Y, Gao Z P, Xiong Z W, et al. 2022 *Appl. Phys. Lett.* **121** 113903
- [39] Perdeu J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [40] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [41] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [42] Zhou Z Y, Xiong Z W, Liu X R, Zeng T, Liu W B, Wu J G, Gao Z P 2024 *Phys. Rev. B* **109** 104108
- [43] Chen H H, Peng F, Mao H K, Shen G Y, Liermann H P, Li Z, Shu J F 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113503
- [44] Gerward L, Olsen J S, Petit L, Vaitheeswaran G, Kanchana V, Svane A 2005 *J. Alloys Compd.* **400** 56
- [45] Singh P P, Kumar M 2004 *Phys. B Condens. Matter* **344** 41
- [46] Chen M J, Guo J X, Wu H, Zheng X R, Min N, Tian H, Li Q J, Dou S Y, Shen L H 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 177102 (in Chinese) [陈美娟, 郭佳芯, 吴浩, 郑潇然, 闵楠, 田辉, 李全军, 都时禹, 沈龙海 2025 物理学报 **74** 177102]
- [47] Voigt W 1889 *Ann. Phys. Chem* **274** 573
- [48] Reuss A 1929 *Zeit. Angew. Math. Mech* **9** 49
- [49] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [50] Yamanaka T, Nagai T, Okada T, Fukuda T 2005 *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **220** 938.
- [51] Robinson K, Gibbs G V, Ribbe P H 1971 *Science* **172** 567
- [52] Zhou Z Y, Fang L M, Xiong Z W, et al. 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 012904

Structural evolution and phase transition behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ under high pressure*

WANG Runji¹⁾ FANG Leiming^{1)†} HE Ruiqi¹⁾ LENG Haojie¹⁾
 LIU Yongbo¹⁾ CHEN Xiping¹⁾ XIE Lei¹⁾ FENG Qiu²⁾
 SUN Anwei^{3)‡} XIONG Zhengwei^{2)††} GAO Zhipeng³⁾

1) (Key Laboratory for Neutron Physics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

2) (Joint Laboratory for Extreme Conditions Matter Properties, School of Mathematics and Physics, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

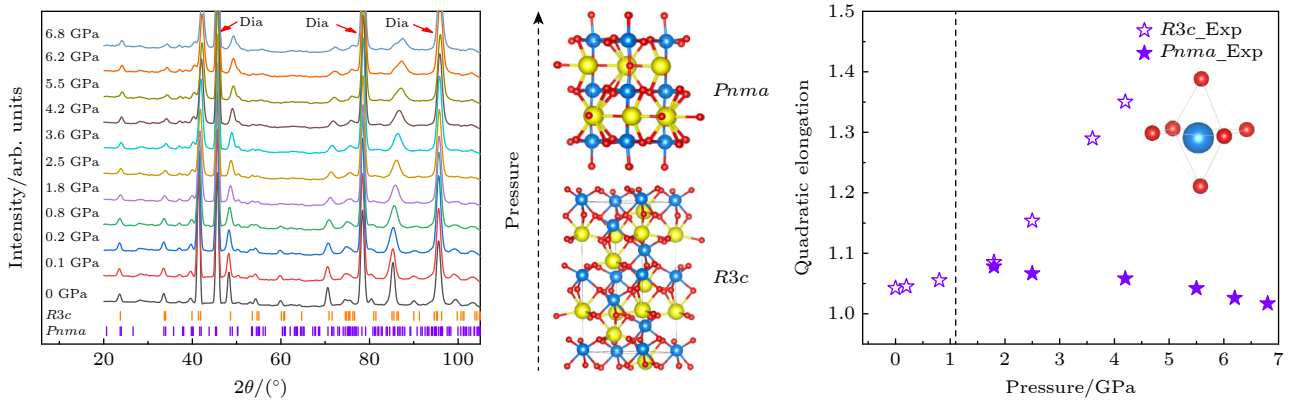
3) (Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 5 September 2025; revised manuscript received 6 October 2025)

Abstract

Relaxor ferroelectric sodium bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, NBT) exhibits outstanding ferroelectric characteristics and is widely recognized as a highly promising lead-free ferroelectric material. In order to further promote the application of this environmentally friendly ferroelectric material, it is crucial to gain a

comprehensive understanding of its structural evolution and phase transition mechanism under high pressure. This study investigates the structural evolution of NBT under hydrostatic pressure up to 6.8 GPa by integrating *in situ* high-pressure neutron diffraction experiments with first-principles calculations. Based on high-pressure neutron diffraction experiments conducted at the China Mianyang Research Reactor (CMRR), Rietveld refinement analysis identifies a phase transition from the ambient-pressure $R3c$ phase to the high-pressure $Pnma$ phase in NBT, with a coexistence pressure range of 1.1–4.6 GPa. The bulk modulus of the high-pressure phase $Pnma$ is experimentally determined to be 108.6 GPa for the first time. First-principles calculations further support the thermodynamic tendency for the pressure-induced phase transition from $R3c$ to $Pnma$ and produce a bulk modulus that is in close agreement with the experimental value. By correlating with the experimentally obtained trends of the internal $[\text{TiO}_6]$ oxygen octahedral structural changes under high pressure in both phases, this study demonstrates that the difference in their macroscopic compressibility originates from the significantly higher pressure sensitivity of the oxygen octahedral distortion degree in the $R3c$ phase than that of the $Pnma$ phase. This relatively softer internal microstructure results in a lower bulk modulus than that of the $Pnma$ phase. By providing a detailed analysis of the pressure-induced phase transition and microstructural evolution, this study clarifies the relationship between the microscopic structural features of the high-pressure and ambient-pressure phases of NBT and their influence on macroscopic mechanical properties, thereby establishing a fundamental connection between microscopic structural responses and bulk physical behavior under high-pressure conditions. These findings provide crucial experimental data and theoretical support for further improving the high-pressure performance and applications of lead-free ferroelectric materials.



Keywords: sodium bismuth titanate, high-pressure neutron diffraction, first-principles calculation, phase transition

DOI: [10.7498/aps.75.20251220](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251220)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251220](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251220)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12075215) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFA0401503).

† Corresponding author. E-mail: flmyaya2008@163.co

‡ Corresponding author. E-mail: anwei_sun@126.com

†† Corresponding author. E-mail: zw-xiong@swust.edu.cn

钛酸铋钠高压下结构演化与相变行为

王润基 房雷鸣 何瑞琦 冷浩杰 刘勇波 陈喜平 谢雷 冯秋 孙安苇 熊政伟 高志鹏

Structural evolution and phase transition behavior of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ under high pressure

WANG Runji FANG Leiming HE Ruiqi LENG Haojie LIU Yongbo CHEN Xiping XIE Lei FENG Qiu SUN Anwei XIONG Zhengwei GAO Zhipeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010807 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251220

CSTR: 32037.14.aps.75.20251220

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251220>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

BaF_2 高压相变行为的第一性原理研究

First-principles study of phase transition of BaF_2 under high pressure

物理学报. 2022, 71(1): 017102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211163>

结构相变引起单层 RuSe_2 载流子迁移率的提高

Structural phase transition induced enhancement of carrier mobility of monolayer RuSe_2

物理学报. 2024, 73(14): 146302 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240557>

稠密流体氮高温高压相变及物态方程

Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure

物理学报. 2022, 71(15): 158701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220124>

基于第一性原理计算单层 IrSbCl 和 IrSI 的载流子迁移率

First-principles calculations of carrier mobility in monolayer IrSbCl and IrSI

物理学报. 2024, 73(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241044>

原子尺度构建二维材料的第一性原理计算研究

First principles calculation of two-dimensional materials at an atomic scale

物理学报. 2021, 70(2): 027301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201636>

镍钴铬多主元合金高温高压相图与相变动力学模拟

Kinetic simulation of phase diagram and phase transitions in NiCoCr multi-principal element alloy at high temperature and high pressure

物理学报. 2025, 74(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250097>