

透明铁电陶瓷研究进展

王亚祺, 史国庆, 付大石, 熊子翔, 刘建一, 秦亚琳, 张永成

(青岛大学物理科学学院, 山东 青岛 266000)

摘 要: 透明铁电陶瓷是一种兼具有优异透明度与光电性能的先进功能材料, 可以耦合光学、电学、力学和声学等多种物理性能, 实现多种新功能特性, 用于开发多功能器件。例如, 透光性和压电性的耦合可制备透明换能器, 提高医学光声成像分辨率; 透光性和介电性的耦合可制备电光调制器, 提升激光通信速度; 透光性和光致发光的耦合可制备高功率激光器; 透光性和光致变色的耦合可用于光学信息存储; 透光性和储能特性的耦合可用于透明脉冲电容器。多功能特性耦合极大地扩展了透明铁电陶瓷的应用领域, 引起广泛关注。本文对铅基和无铅透明铁电陶瓷的性能、制备思路和应用进行了论述, 并对其未来发展进行了展望。

关键词: 透明铁电陶瓷; 压电; 电光; 储能; 发光; 光致变色

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0924-21

网络出版时间: 2024-02-19



随着科学技术的不断进步和社会的发展, 人们对新型材料功能需求也日益多样化和复杂化。传统材料往往只能满足单一功能需求, 无法适应现代社会对多功能材料的迫切需求。多功能材料则可以同时满足力学、热学、光学、电磁等多种特性要求, 它们以其卓越的性能和灵活的应用潜力, 成为材料科学领域的研究热点。多功能材料的研究背景涉及技术需求、资源节约、技术交叉融合、新材料设计方法和应对复杂环境需求等方面。通过开发多功能材料, 可以提高能源利用效率、减少资源消耗, 促进不同领域之间的合作与交流, 并推动材料科学的发展。这将为各个行业带来巨大的创新机遇, 从航空航天到医疗健康, 从能源领域到智能科技, 都有可能从多功能材料的突破中获益。中国国家“十四五”规划也提出了重点发展新型多功能材料的战略目标。

铁电材料存在自发极化(电偶极矩), 并且自发极化的有序排列可以通过外加电场进行可逆调控, 呈现出优异的铁电、压电、介电、储能等特性^[1-3], 用于制作铁电存储器、压电传感器、超声换能器、

致动器、超声电机、类脑人工智能芯片、超级电容器等器件^[2, 4-9], 应用于电子信息、生物医学、人工智能、海洋通信、航空航天等领域。透明材料是指可透过光线的材料, 在光学器件、光电显示等领域应用广泛。而透明铁电材料则将透光性与铁电性有机融合在一起, 实现了光-电-力-声等多功能特性的耦合, 将多个领域带入了崭新的发展阶段。例如, 在医疗诊断领域, 透明铁电材料可制备高灵敏度的透明换能器, 将光学成像和超声成像的优势结合起来, 提高光声成像的分辨率和疾病诊断的准确性。在信息技术领域, 可以制备高速率和大带宽的电光调制器件, 以及保密性好的三维光信息存储器件。在能源领域, 可以制备兼具透明性和储能特性的透明电介质储能器件。此外, 透明铁电材料还可以用来研制具有隐身功能的透明机器人、具有触摸交互功能的透明显示屏、具有触控功能的透明扬声器等新型多功能器件。

因此, 透明铁电材料的研究将为医疗、信息、能源等领域带来巨大的推动力和全新的机遇与挑战。以 4 个面向为引领, 积极推进透明铁电材料在

收稿日期: 2023-08-30。 修订日期: 2023-09-19。

基金项目: 国家自然科学基金(52272116, 11604171); 山东省自然科学基金(ZR2021ME096)。

第一作者: 王亚祺(1996—), 男, 博士研究生。

通信作者: 秦亚琳(1986—), 女, 博士, 讲师。

张永成(1982—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-08-30. Revised date: 2023-09-19.

First author: WANG Yaqi (1996—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 740958574@qq.com

Correspondent author: QIN Yalin (1986—), female, Ph.D., Lecturer.

ZHANG Yongcheng (1982—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: yalinqin@qdu.edu.cn; qdzhyc@qdu.edu.cn

上述领域的研究与应用, 为科技创新助力、为经济发展赋能、为生命健康护航, 具有重要的意义。

1 透明铁电材料的分类与应用

根据透光性和铁电材料某一特性的耦合及应用, 透明铁电材料目前主要分为透明压电材料、透明电光材料、透明储能材料、透明发光材料以及透明光致变色材料 5 个方面^[10-14], 如图 1 所示。

1.1 透明压电材料

压电性是指当受到外力的作用而变形时, 其内部会产生极化现象, 同时在它的 2 个相对表面上出现正负相反的电荷; 若应力方向反转时, 则两侧表面上的电荷易号。透明压电材料可以将透光性与压电效应相结合, 用来研制高性能透明超声换能器、透明触觉传感器、透明致动器、透明扬声器、透明机器人等器件^[15-21], 在医学诊断、机器触觉、国防

安全等领域有重要应用。例如, 光声成像^[22-23]是生物医学领域中新兴的无损检测技术, 它兼具光学的高灵敏性和超声的高分辨率、高穿透性, 在癌症早期筛查、血液疾病诊断等方面优势突出。而基于透明铁电材料研发的透明超声换能器则是光声成像系统的关键, 负责声-光-电信号转换。常用的透明压电材料有聚偏氟乙烯(PVDF)压电薄膜、铌酸锂(LiNbO₃)单晶、铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)陶瓷/单晶等, 在医用光声成像方面已经开始实现初步应用。如基于商用 PVDF^[24]设计的光声成像(PAI)系统, 成功成像了由 3D 打印机制作的 3D 字母幻影, 在可穿戴光声成像仪中具备重大的潜力。韩国浦项科技大学基于 PMN-PT 透明压电单晶(d_{33} 约为 1 500 pC/N, T 约为 80% @650 nm)制作的透明换能器, 初步应用在了手持式光声探测器^[18], 成功实现了小鼠活体成像, 展现了在生物医学领域中极大的应用潜力。

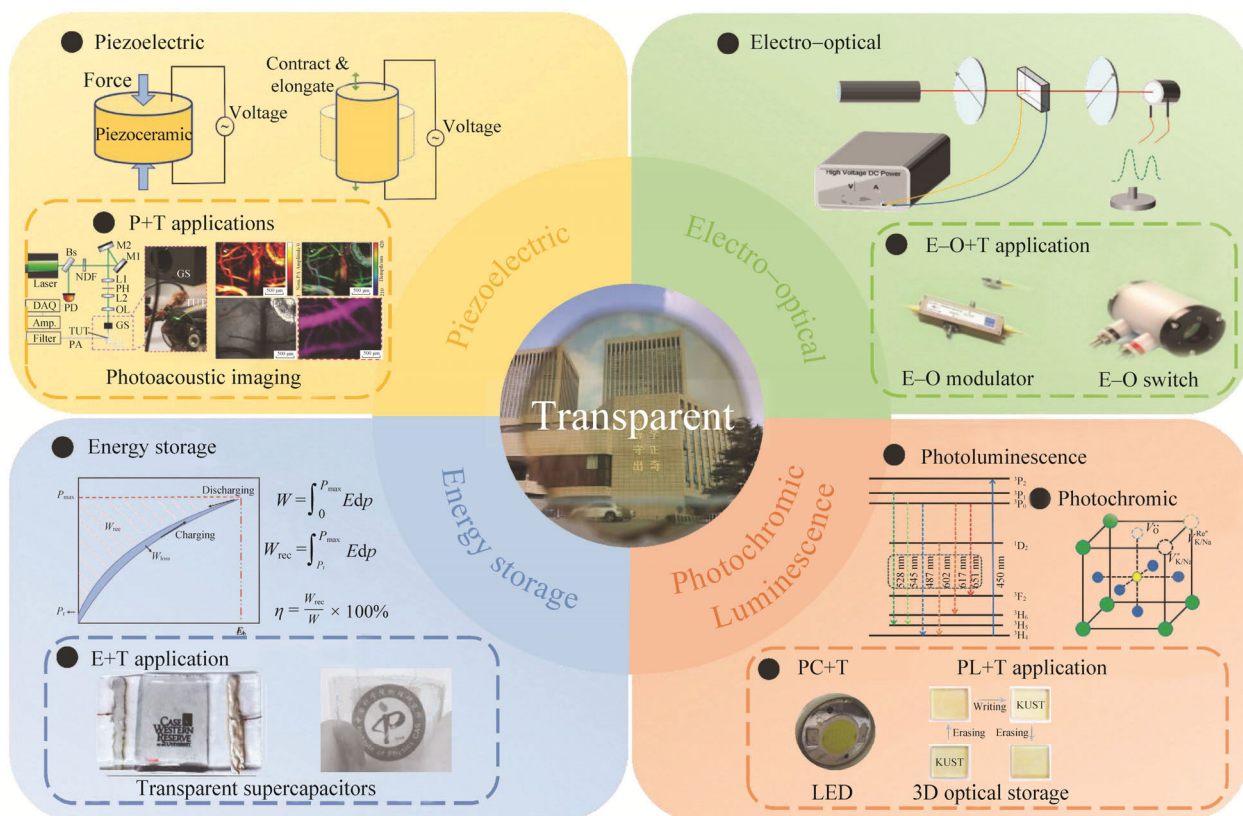


图 1 透明铁电陶瓷的分类、原理及应用

Fig. 1 Classification, principle, and application of transparent ferroelectric ceramics

1.2 透明电光材料

电光效应是指晶体的折射率可随外加电场发生改变的效应。折射率与外加电场的关系可用下式表示:

$$n = n^0 + aE + bE^2 + \dots \quad (1)$$

其中: n^0 为施加电场是材料的折射率; a 和 b 为常数; 等式右边第 2 项 aE 与 n 为线性关系, 称为一次电光效应或 Pockels 效应; 第 3 项为二次电光效应, 也称 Kerr 电光效应。

透明电光材料是指兼具有透明度与电光效应的

材料, 常见的透明电光材料有 LiNbO_3 单晶、偏硼酸钡(BBO)单晶、磷酸二氢钾(KDP)单晶、磷酸钛氧铷(RTP)单晶、铌钽钛酸铅陶瓷(PLZT)和 PMN-PT 陶瓷/单晶等, 是电光开关、电光调制器、偏振控制器、光滤波器、可变光衰减器等光学器件的关键材料, 在光通信、光传感、光电子学等领域得到了广泛的应用。例如, 基于铌酸锂晶体制备的相位调制器、Mach-Zender (MZ)调制器与微环谐振腔调制器, 具有非常成熟与广泛的应用^[11–12, 25]。李飞与徐卓团队^[26]基于 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{--Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT)透明铁电单晶[透光率(增透膜)约为 99.6%, 电光系数约为 900 pm/V]制备了媲美商业调 Q 器件的电光调 Q 开关, 具有驱动电压低、封装尺寸小等优势。

1.3 透明储能材料

电介质材料的总储能密度(W)为单位体积存储的能量, 根据极化强度(P)随电场(E)的变化关系, 其储能密度, 可回收储能密度与储能效率可通过下式计算:

$$W = \int_0^{P_{\max}} E dp \quad (2)$$

$$W_{\text{rec}} = \int_{P_r}^{P_{\max}} E dp \quad (3)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{rec}}}{W} \times 100\% \quad (4)$$

透明储能材料可以在实现介电储能的同时保持透明度, 在透明超级电容器、透明光伏窗户、透明储能涂层等领域有重大的应用潜力^[10, 27–28]。常见的透明储能材料有 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN)陶瓷/薄膜、 HfO_2 薄膜、PLZT 薄膜等。如 $0.94(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}0.06\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{ZrO}_3$ (KNN-SLZ)陶瓷^[29], 不仅具有高的透明度($T=62\%$ @780 nm)与储能密度($W_{\text{rec}} = 2.7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$), 而且有优异的充放电性能(放电能量密度约为 $2.7 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$, 功率密度约为 $243 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-3}$, 放电速率约为 76 ns), 在新型透明脉冲电容器具有巨大的应用前景。

1.4 透明发光材料

发光离子掺杂的透明铁电材料兼具透明度与发光性能。其发光原理为: 当发光离子处于激发态时, 电子会从高能级跃迁到低能级, 在这个跃迁过程中, 能量差被以光子的形式释放出来。铁电材料在外加电场下的极化翻转一般可对材料的发光性能产生调控作用。常见的透明铁电发光材料有 KNN、PMN-PT、PLZT 陶瓷/单晶, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 薄膜等。透明铁电发光材料在照明、显示技术、光电子器件、

智能玻璃、装饰和设计、光学传感器以及生物医学应用等领域有着广泛的应用前景^[12, 30–33]。例如, Eu 掺杂 $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaTiO}_3$ 透明薄膜^[34], 具有良好的发光性能与抗弯曲性能, 在可调谐透明可穿戴存储设备、传感器和显示器上具有重大的应用前景。

1.5 透明光致变色材料

光致变色效应指的是某一材料在特定波长的光的辐照下, 其颜色发生改变且能维持一段时间, 并且在经过某一温度的热刺激或者某一波长的光辐照, 可以恢复其本来的颜色。透明光致变色材料是指具有透明度与光致变色效应的材料, 在三维光学信息存储、多级加密、光学器件、智能窗户、显示屏、光电子设备、隐私保护等领域有着重要的应用前景^[13, 35–36]。稀土发光离子掺杂的透明铁电陶瓷, 不仅具有优异的透明度和铁电性, 而且呈现出良好的光致变色性能。例如, 稀土掺杂的 KNN 透明陶瓷^[36–39], 可利用激光写入信息并通过光致变色调控, 初步实现了三维光学信息存储, 展示了透明光致变色材料的重大应用潜力。

透明铁电陶瓷作为透明铁电材料的代表性材料, 是目前研究与应用最广泛的透明铁电材料之一。其中, PMN-PT 和 KNN 分别代表了铅基和无铅陶瓷的典型材料, 在光学和电学性能方面表现出卓越的潜力。本文整理了 PMN-PT 和 KNN 透明铁电陶瓷的研究进展, 从性能、机理到应用等多个角度进行综合分析并展望, 旨在为未来科研工作者提供深入探讨的基础和灵感。

2 铅基透明铁电陶瓷 PMN-PT 研究进展

PMN-PT 陶瓷是由弛豫铁电体 PMN 和普通铁电体 PT 形成的固溶体, 在不同的固溶比例下材料具有不同的特性。当 PT 含量小于 0.31 时, 此时 PMN-PT 相结构为三方相(R), 其光学性能如透过率较为突出; 当 PT 含量处于 0.31~0.37 之间, 相结构处在三方-四方(R-T)共存的准同型相界(MPB), 具有优异的电学性能如高的压电、介电系数等; 当其含量超过 0.37 时, 其处在四方相(T), 居里点较高, 可应用在高温环境。目前, 研究者在不同固溶配比的 PMN-PT 引入稀土或金属元素, 分别制备出了具有电光特性、压电特性与发光特性 PMN-PT 透明铁电陶瓷。

2.1 PMN-PT 透明电光陶瓷

如图 2 所示, 20 世纪 90 年代, 美国宾夕法尼亚州立大学的 Uchino^[40]率先制备了 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 透明电光陶瓷, 发现了其优异的电光性能, 但由于透光率仅为 42%, 远低于当时 PLZT 透明陶瓷, 所以未引起太多重视。直到 2005 年, 美国波士顿应用技术公司的 Jiang 等^[41]利用化学共沉淀法制备

PMN-PT 粉末, 并采用单轴热压的方式进行烧结, 成功制备出最大电光系数 $28 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ @1 550 nm, 近红外波段最高透过率 $T > 70\%$ (理论极限透光率约 71%) 的 PMN-PT 透明陶瓷, 并研发出多款高性能电光器件, 引起广泛关注。随后, 中国、日本、巴西等多个课题组开展了 PMN-PT 透明陶瓷的制备、性能与应用研究。

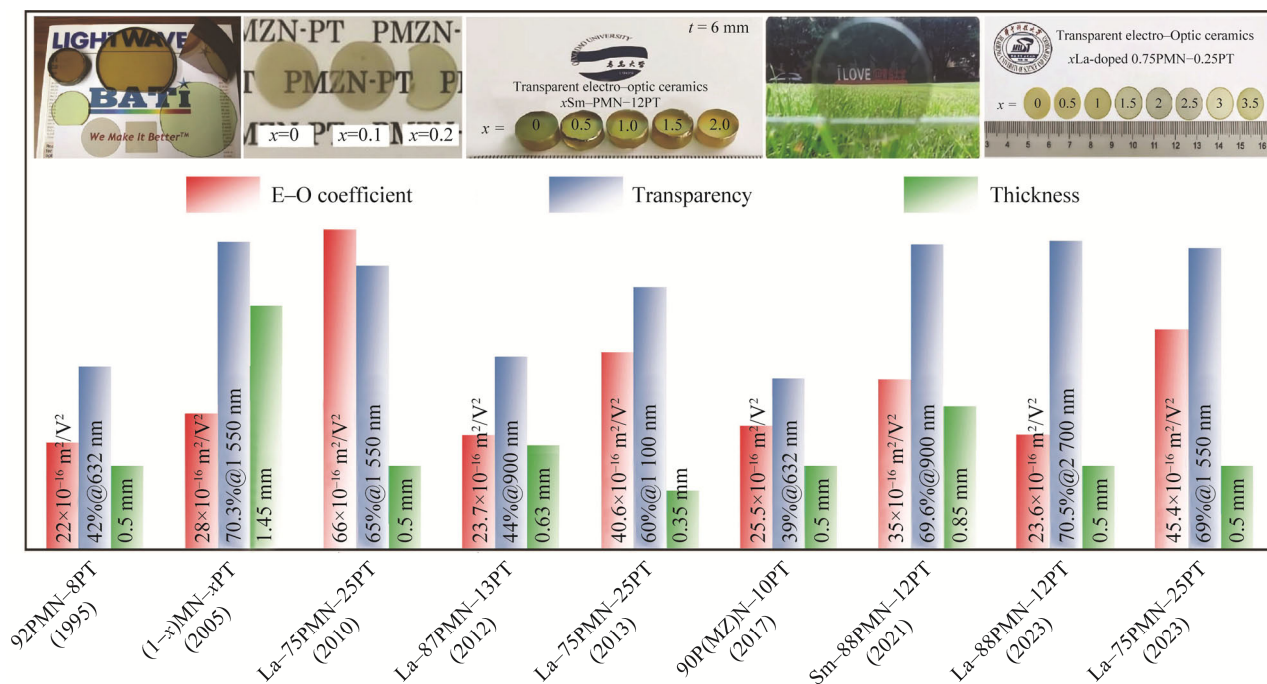


图 2 PMN-PT 透明电光陶瓷的研究进展

Fig. 2 Research progress of PMN-PT transparent electro-optic ceramics

2010 年, 中国科学院上海硅酸盐研究所李国荣团队^[42]通过两步烧结工艺制备出近红外波段最大透光率约为 65% 的 La 掺杂 75PMN-25PT 透明电光陶瓷, 最高电光系数为 $66 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 是当前报道的最大值。近几年, 青岛大学张永成团队^[43-44]先后制备出近红外波段透光率约 70% 的 La 掺杂、Sm 掺杂 88PMN-12PT 透明电光陶瓷。电光系数分别为 $23.6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 和 $35 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 同时还具有高的消光比为 32 dB, 低的半电电压(113 V @ $d=L=1 \text{ mm}$), 综合性能优异。2023 年, 华中科技大学傅邱云团队^[45]制备了透过率 69% @1550 nm、电光系数 $45.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 的 La 掺杂 75PMN-25PT 透明电光陶瓷。巴西 SAN Carlos 联邦大学、日本 Dragon Valley 大学、浙江大学、中国科学院上海光学精密机械研究所等单位也对 PMN-PT 透明电光陶瓷的制备、性能调控和器件应用开展了一系列研究^[46-49]。

光学器件的设计与应用一般要求材料的透光率要接近其理论极限, 低的透光率会导致插入损耗增大, 器件发热、抗激光损伤阈值降低等一系列问题。目前能满足应用要求的 PMN-PT 透明陶瓷仍然较少, 这也限制了 PMN-PT 基电光器件的应用研究。图 3a 所示为美国波士顿应用技术公司率先制备的 PMN-PT 基电光器件^[41]。其中, 电光开关的响应速度小于 60 ns、重复率达 1 MHz、插入损耗小于 1 dB、偏振依赖损耗小于 0.2 dB。而且, 该开关是通过欧洲航天局(ESA)极端测试的 3 款光开关中的唯一一款电光开关, 另外 2 款均为磁光开关。此外还有一款低驱动电压(48 V), 高重复频率(200 kHz)的电光调 Q 开关; 插入损耗 1.6 dB、自由光谱程(FSR) 3.5 nm、调谐速率 500 ns 的可调谐 F-P 光滤波器, 该滤波器施加 $1.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场即可实现 2.1 nm 的波长移动, 最大可调谐范围为 6 nm。另外包括可变光衰减器、偏振控制器等器件。图 3b

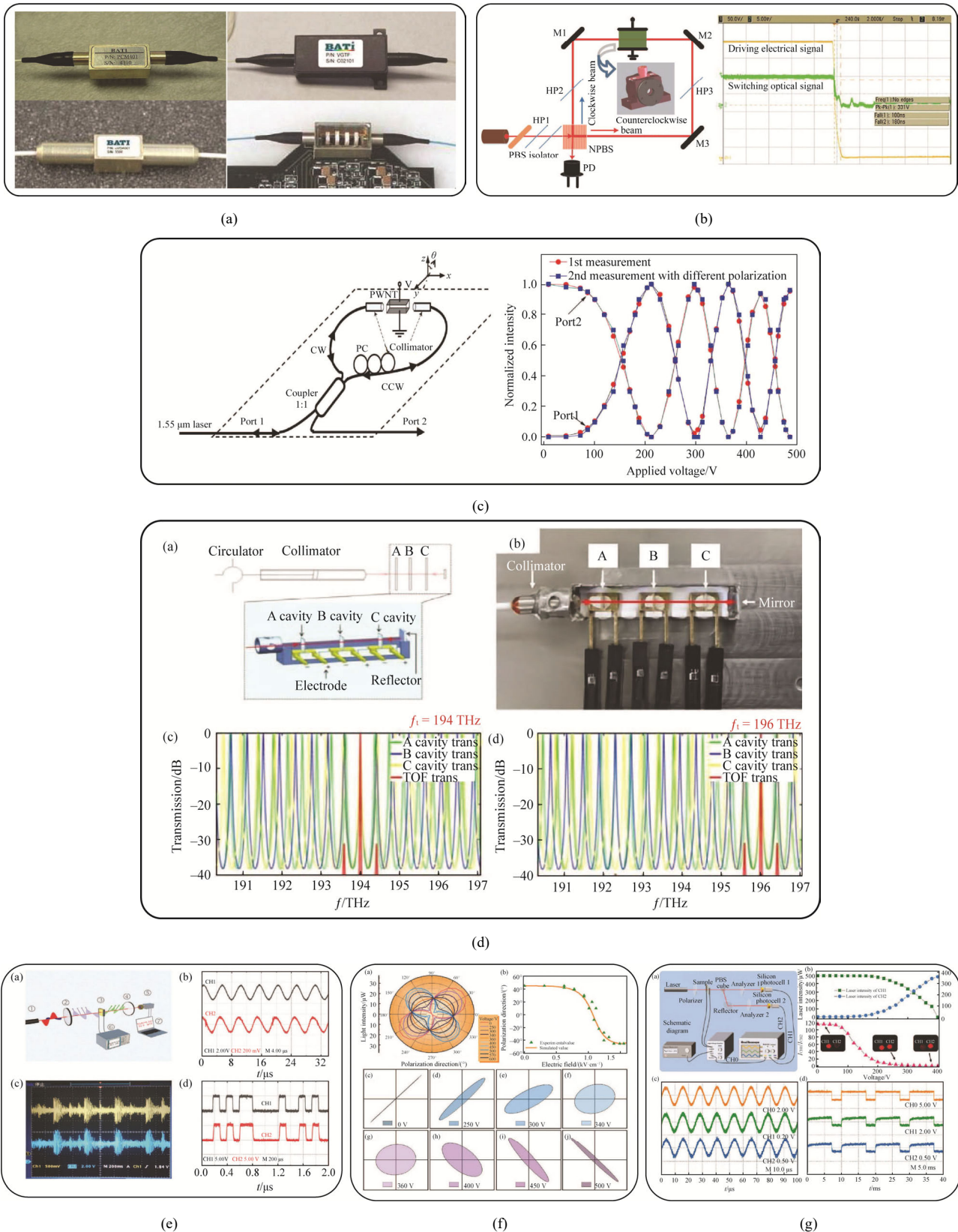


图3 PMN-PT 透明电光陶瓷的应用: (a) 电光调制器件^[41]。(b) 高功率偏振无关电光开关^[49]。(c) 高速电光开关^[50]。(d) 可调谐光滤波器^[45]。(e) 自由空间光通信^[43]。(f) 激光偏振态的连续控制^[44]。(g) 可调谐双光路电光调制^[44]

Fig. 3 Application of PMN-PT transparent electro-optic ceramics: (a) Electro-optic modulation device^[41]. (b) High-power polarization-independent electro-optic switch^[49]. (c) High-speed electro-optic switch^[50]. (d) Tunable optical filter^[45]. (e) Free space optical communication^[43]. (f) Continuous control of laser polarization state^[44]. (g) Tunable dual optical path electro-optic modulation^[44]

和图 3c 为中国科学院上海光学精密机械研究所基于 PMN-PT 透明陶瓷研制的高功率偏振无关电光开关^[49]和高速电光开关^[50]。开关速率 180 ns、激光损伤阈值为 5.79 J/cm^2 ，高于钽酸锂(LiTaO_3)及其它常用晶体(1.4 J/cm^2)^[49]。图 3d 为华中科技大学团队基于 PMN-PT 透明陶瓷，设计的调谐电压低于 30 V，调谐范围为 190~197 THz 的三腔可调谐光滤波器(TOF)^[45]。青岛大学团队基于自主制备的 PMN-PT 透明电光陶瓷，在 20 V 的调制电压下完成了 200 kHz 的电光调制速率，并实现了模拟信号(音频)、数字信号(图形模式)的自由空间光通信(图 3e)^[43]；并在此基础上进一步实现了双光路激光光通信实验，而且通过外加不同偏压可以对双光路中的激光强度比进

行连续调节(图 3f)^[44]；基于该透明陶瓷还可以对激光偏振态进行连续调整(图 3g)^[44]。

目前调控 PMN-PT 电光性能主要通过改变 PMN 与 PT 的固溶配比和 A/B 位元素掺杂种类和浓度来实现，如图 4^[40, 45, 47, 51-53]所示。Uchino 和 Badillo 研究发现，PT 含量为 12%~13% 时，PMN-PT 的电光系数最大，见图 4a 和图 4b^[40, 47]。Ji 等发现随着 Pb 过量的增大，电光系数呈现单调上升趋势(图 4c)^[53]。A 位稀土 Sm 掺杂使 PMN-PT 的电光系数呈现单调下降的趋势，而 La 掺杂则在 2% (摩尔分数)或 3% 浓度时出现电光系数最大值，见图 4d 和图 4e^[45, 51]。B 位通过适量的 Zn 掺杂也可以提升其电光系数(图 4f)^[52]。

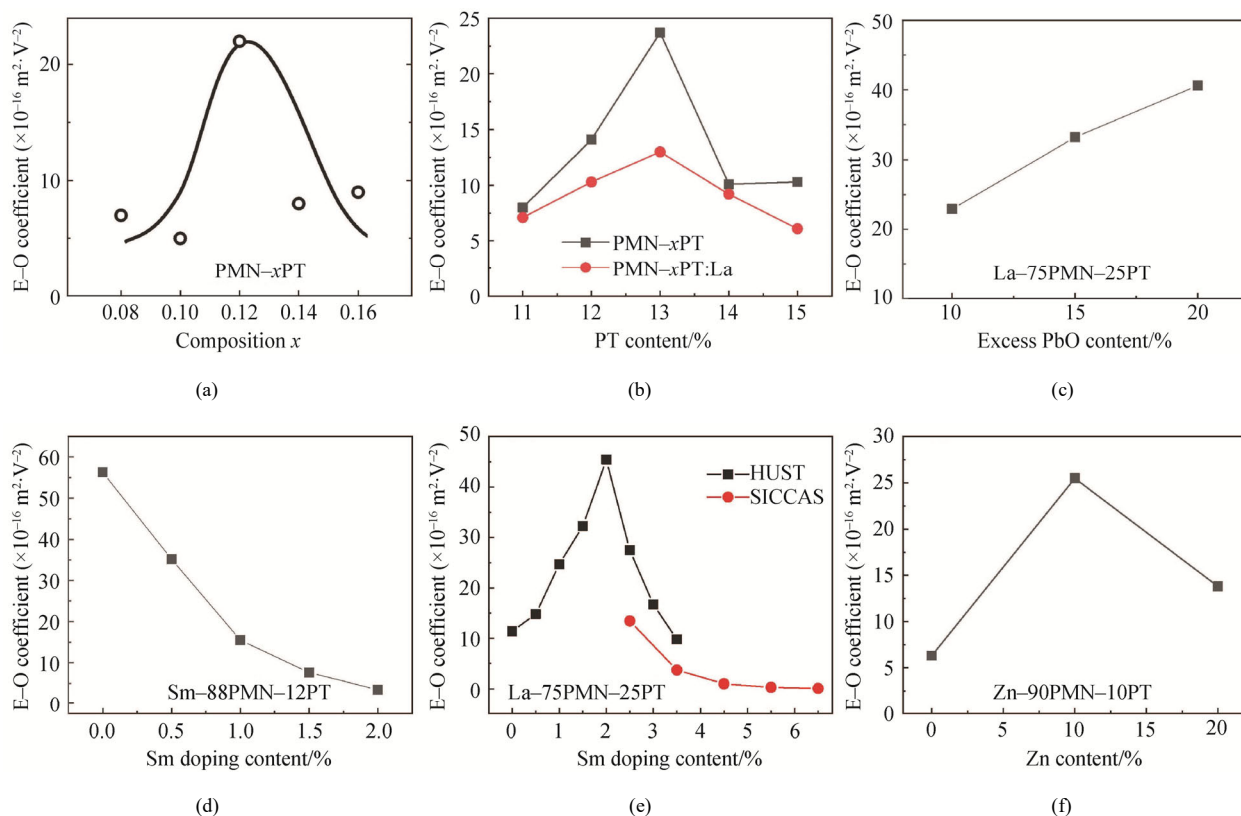


图 4 调控 PMN-PT 透明陶瓷电光系数的主要方法: (a~b) PMN 与 PT 的固溶配比^[40, 47]。(c) PbO 的过量程度^[53]。(d~e) A 位稀土元素掺杂种类与浓度^[45, 51]。(f) B 位元素掺杂浓度^[52]

Fig. 4 Main methods for regulating the electro-optic coefficient of PMN-PT transparent ceramics: (a~b) Ratio of PMN to PT^[40, 47]. (c) Excess degree of PbO^[53]. (d~e) Type and concentration of rare earth element doping at the A site^[45, 51]. (f) Concentration of element doping at the B site^[52]

除了对电光性能的影响，A 位掺杂一般会降低 PMN-PT 陶瓷的矫顽场和铁电性能，提升陶瓷的晶格结构对称性，提升透光率和开关比。研究表明，随着 La、Sm 掺杂量的增加，75PMN-25PT 和 88PMN-12PT 透明陶瓷的电滞回线变得“细瘦”，介电温谱的弥散性增强，陶瓷弛豫性增强^[43, 51, 54]。

PFM 观察发现 La 掺杂使 PMN-PT 透明陶瓷内部的不规则指纹畴尺寸降低，认为陶瓷介于铁电态和弛豫铁电态的中间态，内部的极性纳米微区更容易被电场扰动或产生场致相变，是其具有高电光系数的主要原因^[55]。Hu 等^[45]认为 PMN-PT 的高电光系数源自其内部存在的均匀分布尺寸的平行堆叠的层状

畴结构,可在外加电场时实现更快的翻转。Li 等^[56]研究发现 Sm^{3+} 是可以完全进入 PMN-PT 的 A 位半径最小的稀土离子,可以更有效地增强局部异质性,显著提升其压电性能,这可能也是提升 PMN-PT 电光性能的原因。

2.2 PMN-PT 透明压电陶瓷

通常,由于高压电性的陶瓷内部存在高密度的铁电畴,而电畴会加剧光在陶瓷内的散射,因此制备同时具有高压电性和高透光率的透明压电陶瓷十分困难。近年来,随着研究者不断深入的研究和相关制备工艺的改进,透明压电材料特别是 PMN-PT 基透明压电材料取得重大突破,部分 PMN-PT 透明压电陶瓷的性能可以媲美部分单晶^[57]如图 5 所示。

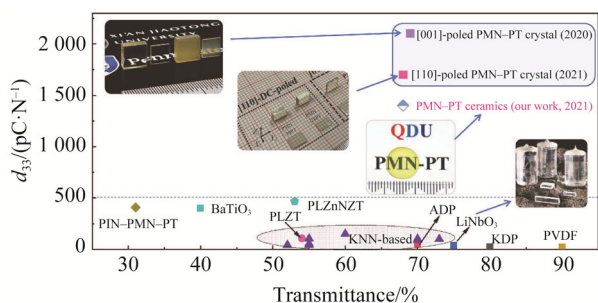


图 5 不同透明压电材料性能对比^[57]

Fig. 5 Comparison of properties of different transparent piezoelectric materials^[57]

近年,研究者们通过将准同型相界组分附近的 PMN-PT 引入稀土,制备了一系列优异性能的 PMN-PT 透明压电陶瓷,如图 6 所示。

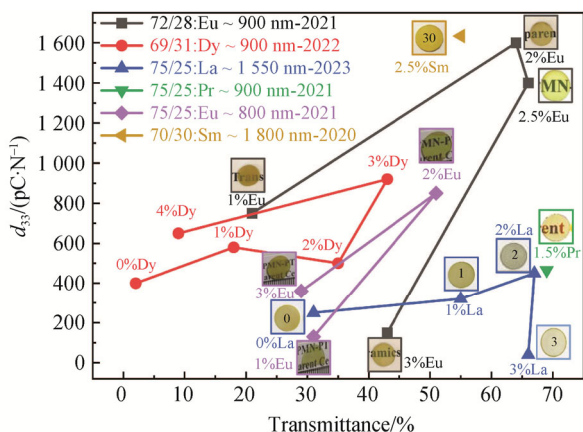


图 6 PMN-PT 基透明压电陶瓷研究进展

Fig. 6 Progress in the study of PMN-PT based transparent piezoelectric ceramics

青岛大学张永成团队通过两步烧结(氧气氛预烧+热压烧结)了 Eu、Pr、Sm、Dy、Ce 等元素掺杂的 PMN-PT 透明压电陶瓷,并系统研究稀土掺杂对

其压电和透光性的影响。具体进程如下:2020 年,Cheng^[58]通过两步烧结和高温极化制备了透光率为 55% @1 800 nm,压电系数为 1634 pC/N 的 Sm 掺杂 70PMN-30PT 透明压电陶瓷,研究发现其高压电性能主要来源于场致相变和高密度异质极性区域。2021 年,Qin 等^[59]通过 Pr 掺杂制备了透光率为 68% @900 nm 的 75PMN-25PT 透明压电陶瓷,Pr 掺杂使陶瓷的晶粒尺寸下降一半,压电系数提升 1 倍。Li 等^[3]制备的 2.0%Eu-75PMN-25PT 陶瓷在 800 nm 处的透光率为 51%,压电系数 d_{33} 为 850 pC/N,逆压电系数 d_{33}^* 达到了 1 520 pm/V。同年,Yan 等^[60]在此基础上研发的 2.5%Eu-72PMN-28PT 陶瓷的透光率达 68% @900 nm,而且压电系数 d_{33} 达到 1 400 pC/N,可以媲美部分单晶。研究表明,该透明压电陶瓷高度致密,且铁电畴尺寸都远低于可见光波长,是其具有高透明度的原因。高压电性能主要来源于平行条纹畴,其压电振幅为水痕畴的 2 倍,且翻转电压仅为水痕畴的一半。2023 年,该团队^[61]还进一步制备了具有高居里温度(179 °C)的 Sm 掺杂 24PMN-42PIN-34PT 三元透明压电陶瓷,压电系数 905 pC/N,透光率 63% @2 500 nm。Curie 温度的提升,显著改善了透明压电陶瓷在高温下的铁电、压电、介电性能稳定性。

2023 年,华中科技大学傅邱云团队^[45]通过无压氧气氛烧结了 La 掺杂 75PMN-25PT 陶瓷,在掺杂量为 2%时,透过率为 69% @1 550 nm、压电系数约为 450 pC/N。畴结构研究表明,其内部分布大小均匀的平行堆叠的层状畴。La 掺杂引起的晶格畸变打破了长程有序,导致了纳米铁电畴的形成,是其兼具透明度与压电性能的重要原因。

综上所述,目前兼具有高透明和高压电性能的 PMN-PT 陶瓷,主要是采用稀土掺杂 PMN-PT 制备而成。制备过程通常首先选择处于准同型相界的 PMN-PT (x 约为 28~31)材料,然后通过稀土元素掺杂来精确调控材料的相界和微观结构。在稀土元素中, Eu 和 Sm 被广泛应用于达到最高的压电性能,其压电系数大约在 1 400~1 600 pC/N^[3, 56]。其次是 Nd、Pr、La 和 Gd,其压电系数约为 1 200 pC/N^[56]。最后,通过两步烧结(氧气氛预烧+热压烧结)或热等静压烧结来提高陶瓷的致密度,可以制得高透明度的 PMN-PT 压电陶瓷,这些工艺控制手段有效地实现了高透明性和优异压电性能的结合。

2.3 PMN-PT 透明发光陶瓷

中科院上海硅酸盐研究所李国荣团队^[62]采用

强, 无辐射跃迁几率增大, 发光效率降低。同时, 为温度升高促进了 Pr^{3+} 中跃迁电子对环境能量的吸收, 使到达激发态的 Pr^{3+} 数目增加。

宁波大学罗来慧团队^[68]制备了不同配比的 Er 掺杂的 $(1-x)\text{PMN}-x\text{PT}$ 透明陶瓷, 发现 PT 含量不同对晶体结构对称性有明显影响, 进一步影响了陶瓷材料的红绿发光强度比(I_r/I_g); 同时发现电场也会改变对透明陶瓷的微观结构, 进而影响其透明度与发光性能。2016 年, 上海硅酸盐研究所 Zhou 等^[69]研究发现, 随着 Eu 掺杂量的增加, 75PMN–25PT 透明陶瓷中微米级铁电畴变成了亚微米级的指纹畴, 导致电场诱导光散射增强, 透过率降低, 如图 7c 所示。2016 年, 哈尔滨工业大学 Liang 等^[70]制备了 2.0%Er–75PMN–25PT 透明发光陶瓷, 发现通过施加外加电场可以降低晶体对称性, 从而使发光强度增加至原来 1.5 倍(图 7d)。

综合上述研究者的工作, PMN–PT 通过稀土掺杂如 Pr、Nd、Er、Eu、Dy 等, 可以获得良好的光致发光性能。在该系列陶瓷中, 电场会影响陶瓷的发光强度与透明度, 通过施加适当的电场可以增强陶瓷的发光性能, 此外某些光致发光发射峰 FIR 在广泛的温度区间内与温度呈现特定的函数关系, 这为该系列陶瓷在温度传感器与高功率 LED、激光器等方面的应用提供了巨大潜力。

3 无铅透明铁电陶瓷 KNN 研究进展

$\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ 陶瓷(简称 KNN)是由反铁电体 $\text{NaNbO}_3(\text{NN})$ 和铁电体 $\text{KNbO}_3(\text{KN})$ 构成的具有钙钛矿结构的铁电材料, 在 NN 与 KN 比为 1 比 1 时, 具有良好的压电性能(d_{33} 约为 80~120 pC/N)与温度稳定性, 烧结良好时为半透明, 是最具应用潜力的无铅铁电陶瓷之一。近年来, 经过研究者的不懈探索, 透明 KNN 陶瓷的研究取得了显著的进展。目前, 通过热压烧结、稀土掺杂与过渡金属掺杂, 主要制备出 4 种 KNN 基透明功能陶瓷^[36, 71–73], 分别为透明压电陶瓷、透明电光陶瓷、透明光致变色陶瓷、透明储能陶瓷。

3.1 KNN 透明压电陶瓷

热压烧结工艺可显著提升材料的致密度, 被证实是提高 KNN 陶瓷光学及电学性能的有效途径。如图 8 所示, 香港理工大学 Kwok 团队^[73]采用热压烧结技术首次制备了透过率 T 为 60% @900 nm, 压电常数 d_{33} 为 64 pC/N 的 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{O}_3(\text{KNLNB})$ 透明压电陶瓷。常州大学李坤团队^[74]通过热压烧结

制备出透过率 60% @900 nm, 压电系数 151 pC/N 的 $[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})_x]_{0.93}\text{Li}_{0.07}\text{Nb}_{0.93}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_3[(\text{KNLNB}-\text{Sr/Ba})]$ 透明压电陶瓷, 证明 $\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ 共掺是提升细晶粒 KNN 透明陶瓷电学性能和光学性能的有效途径。

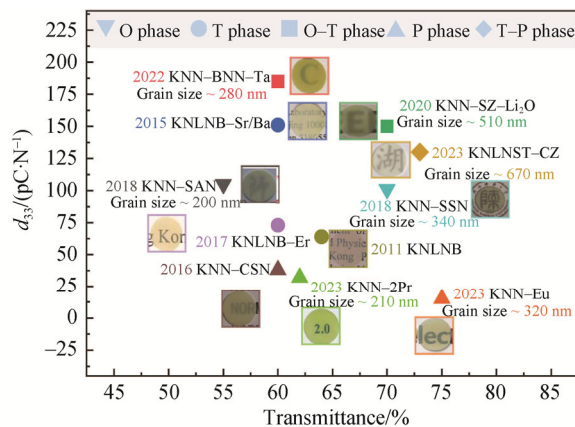


图 8 KNN 基透明压电陶瓷的研究进展

Fig. 8 Research progress of KNN-based transparent piezoelectric ceramics

掺杂对 KNN 陶瓷的微观结构如相结构、晶粒尺寸的调控, 对其光学和电学性能具有重要影响。陕西师范大学杨祖培团队通过将 ABO_3 型化合物(A 为 Sr、Ca、Ba 等; B 为 Sc、Al、Zr 等)引入 KNN 体系, 制备了一系列透明压电陶瓷。例如, 2016 年, Yang 等^[75]将 $\text{Ca}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 引入 $(\text{K}_{0.37}\text{Na}_{0.63})\text{NbO}_3$ 制备的 KNN–CSN 陶瓷的透明度与压电系数分别为 60% 和 38 pC/N。2018 年, Zhao 等将 $\text{Sr}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{SSN})$ 与 $\text{Sr}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3(\text{SAN})$ 引入 KNN, 不仅调节其晶相为正交相, 而且控制晶粒尺寸在亚微米级, 最终制备出 $T=70\%$ @780 nm, $d_{33}=101$ pC/N 的 KNN–SSN^[76] 与 $T=55\%$ @780 nm, $d_{33}=105$ pC/N 的 KNN–SAN^[77] 透明压电陶瓷。2020 年, 该团队 Ren 等^[78]还发现在 $0.93\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-0.07\text{SrZrO}_3(\text{KNN}-\text{SZ})$ 添加适量烧结助剂 Li_2O 可以促进晶粒生长(至亚微米级别), 调控相结构至两相共存, 进而增强陶瓷的压电和发光性能, 可制备出 $T=70\%$ @750 nm, $d_{33}=150$ pC/N 的透明压电陶瓷, 为制备 KNN 透明压电陶瓷提供了新的思路。

此外, 2022 年同济大学翟继卫团队^[79]通过常规无压烧结制备了 $0.99\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{(1-x)}\text{O}_3-0.01\text{Bi}(\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-6\%\text{Ta}^{5+}$ (KNN–BNN–Ta) 透明压电陶瓷 ($T=60\%$ @900 nm, $d_{33}=185$ pC/N), 发现 Ta^{5+} 掺杂使材料不仅呈现出多相共存的晶相(O–T), 还具有均匀的晶粒

尺寸(280 nm)、形态复杂的小尺寸纳米畴。

由图 8 可知, 目前 KNN 基透明压电陶瓷的晶粒尺寸都处于亚微米级别, 并且有些陶瓷的晶粒尺寸仅为 200~300 nm, 这一尺寸远低于可见光及近红外光的波长, 因此有利于 KNN 陶瓷透光率的提升, KNN 透明陶瓷的晶相结构基本局限在单一的正交相(O)、四方相(T)、赝立方相(P)或(O-T、T-P)两相共存, 这使得它们的压电性能较低, 一般小于 200 pC/N^[37, 73-74, 78-82]。而高压电性能的 KNN 陶瓷一般处于准同型/多晶型相界(R-T, R-O-T)^[83-84], 如图 9^[85]所示。研究者们发现一些元素或化合物均能快速降低 O-T 相变温度 T_{O-T} , 如: Li、Ag、Bi、Ta、Sb、 ABO_3 (A=Sr、Ba、Ca; B=Ti、Zr)、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})MO_3$ (M=Zr、Ti、Hf)、 $BiMO_3$ (M=Al、Fe、Sc)等^[86-91]; 此外, 也发现一些元素和化合物能有效提高 T_{R-O} , 如: Ta、Sb、 $AZrO_3$ (A=Sr、Ba、Ca)、 $BiMO_3$ (M=Fe、Sc)^[86-91]。

综上所述, KNN 透明压电陶瓷的压电性能都在 200 pC/N 以下, 远低于 PMN-PT 基透明压电陶瓷的 1 400~1 500 pC/N。相较于常规非透明 KNN 基压电陶瓷 500~600 pC/N 的压电系数也有不小差距, 因此 KNN 透明陶瓷的压电性能还亟需进一步研究。首先应通过上述化学元素掺杂调控至理想相界(R-T、R-O-T), 再掺杂部分能够显著降低晶粒尺寸的元素如 Bi、Sr、Ba、Pr 等, 辅以热压或热等静压烧结方

式降低晶粒尺寸, 增加致密度以提高陶瓷的透明度和压电性能。

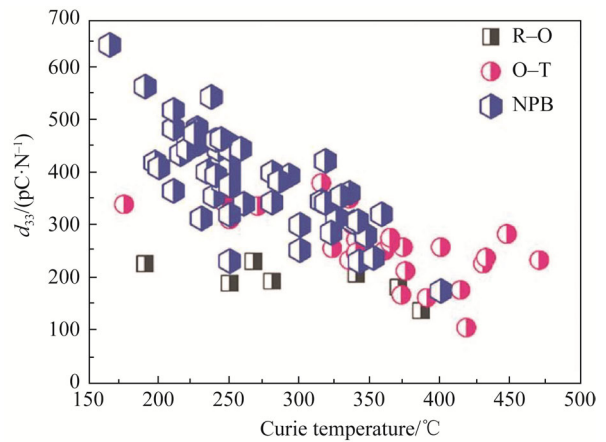


图 9 具有不同相界 KNN 基陶瓷的压电与 Curie 温度的关系图^[85]

Fig. 9 Piezoelectricity versus Curie temperature for KNN-based ceramics with different phase boundaries^[85]

3.2 KNN 透明储能陶瓷

2016 年, Qu 等^[71]制备了 $0.8(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.2Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ (KNN-SSN)透明储能陶瓷。其兼具有高透过率($T=55\%$ @780 nm)与良好的可回收储能密度($W_{rec}=2.02 J \cdot cm^{-3}$)。此后, KNN 基透明储能陶瓷的研究得到了广泛关注, 具体的研究进展见表 1^[10, 29, 71, 92-101]。

表 1 KNN 基陶瓷的透明度与储能密度
Table 1 Transparency and energy storage density of KNN-based ceramics

Materials	T-wavelength	t/mm	$W_{rec}/(J \cdot cm^{-3})$	$\eta/\%$	G/nm	$E_b/(kV \cdot cm^{-1})$	Reference
KNN-SSN	66%~900 nm	0.3	2.02	81.4	500	295	[71]
KNN-SZN	73%~780 nm	0.5	1.5	50	136	180	[92]
KNN-EB	50%~800 nm		1.85	69		280	[99]
KNN-KBN	83%~1 600 nm	0.2	3.39	51	100	330	[101]
KNN-SZ	68%~2 000 nm	0.3	2.81	80	200	370	[97]
KNN-LB	77%~750 nm	0.3	3.6	74.2	145	340	[100]
KNN-BBT	53%~780 nm	0.3	1.41	42	99	200	[98]
KNN-BLN	78%~1 200 nm	0.3	4.39	81.4	109	345	[94]
KNN-BST-Er	72%~900 nm	0.3	3.42	53.5	98	320	[95]
KNN-SSN	85%~1 378 nm	0.15	2.67	60.4	210	395	[10]
KNN-BZZ	67%~800 nm	0.2	2.56	68	261	315	[93]
KNN-BZN	69%~780 nm	0.1	7.4	74	80	750	[96]

T , t , W_{rec} , η , G , and E_b correspond to the following: transparency, sample thickness, recoverable energy density, energy storage efficiency, grain size, and breakdown electric field, respectively.

研究表明, 控制陶瓷的晶粒尺寸, 构建高对称晶相, 增强其弛豫行为, 能够显著提升 KNN 陶瓷

的透明度与储能密度。陕西师范大学杨祖培团队^[92]在 KNN 中引入 $Sr(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 构建出了具有细晶

粒(136 nm), 高对称的赝立方相及类弛豫行为的 KNN-xSZN 透明陶瓷, 其透过率为 $T=73\%$, 储能密度为 $W_{\text{rec}}=1.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。该团队设计的 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-SrZrO}_3(\text{KNN-SZ})$ 陶瓷^[97]的透光率为 $68\% @2000 \text{ nm}$ 、储能密度为 $2.81 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。研究者通过压电力显微镜 (PFM) 观测发现 SZ 掺杂引起畴尺寸与晶粒尺寸的减小, 进而显著增强了 KNN-SZ 陶瓷弛豫行为, 提高了其储能密度。陕西科技大学杨海波团队^[101]通过在 KNN 里引入第二相 $(\text{K}_{0.7}\text{Bi}_{0.3})\text{NbO}_3$, 降低了晶粒尺寸(100 nm), 获得了良好的透光率($83\% @1600 \text{ nm}$)与储能密度($3.39 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$), 且其储能性能在 $20\text{--}120^\circ\text{C}$ 范围内具有良好的温度稳定性。四川大学吴家刚课题组^[100]制备的 $0.975\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.025\text{LaBiO}_3(\text{KNN-LB})$ 陶瓷的晶粒尺寸 145 nm, 近红外波段的透明度为 77.2% , W_{rec} 为 $3.6 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。通过基于密度泛函理论(DFT)的第一原理计算证实了击穿场强(E_b)的改进主要是由外部效应引起的。

在 KNN 中构建极性纳米微区(PNRs)也是增强其储能性能的主要手段。济南大学 Li^[94]通过 $\text{Bi}(\text{Li}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ 改性 KNN, 减小了 PNRs 的尺寸, 增强了其对外部电场的动态响应, 从而显著提高储能效率($\eta=81.4\%$)。同时, 晶粒的生长被抑制(晶粒尺寸约为 109 nm), 实现了超高的击穿场强($E_b=345 \text{ kV/cm}$)、高透过率($T=78\% @1200 \text{ nm}$)以及高储能密度($W_{\text{rec}}=4.39 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$)。此外, 同济大学翟继卫团队^[95]制备的 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-}0.09\text{Ba}_{0.5}\text{SrTiO}_3\text{-}0.25\%\text{Er}(\text{KNN-BST-Er})$, 具有高储能密度($W_{\text{rec}}=3.42 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$)和高透光率($T=72\% @900 \text{ nm}$), 此外, 还可以实现 42 ns 的快速放电时间。认为过量的 Sr 可以显著增加带隙能量、降低晶粒尺寸并引入小的极性纳米微区($<50 \text{ nm}$), 从

而提高击穿电场、增强 KNN 的透过率与储能密度。西安工业大学戴中华团队^[96]在 $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}x\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3(\text{KNN-BZN})$ 陶瓷中发现, BZN 的加入导致了 PNRs 的形成, 从而增强了弛豫行为, 最终, 陶瓷的透过率在可见光区达到 69% , 在近红外区达到 80.7% , 同时表现出高储能密度(约为 7.4 J/cm^3)和储能效率(约为 74%), 击穿场强 E_b 为 750 kV/cm , 也是迄今报导的最高值, 这表明 KNN-BZN 陶瓷有望应用于新型高压透明脉冲电容器。

图 10a 和图 10b 分别为 KNN 基透明储能陶瓷的透过率、可回收储能密度与晶粒尺寸的关系图^[10, 29, 71, 92–101]。可以发现, 陶瓷晶粒尺寸的下降往往对应透过率与储能密度的提高。

结合上述讨论, 总结制备 KNN 透明储能陶瓷的思路如图 11 所示。1) 通过掺杂 ABO_3 型钙钛矿掺杂物协同提高 KNN 基陶瓷的电学和光学性能。掺杂 ABO_3 化合物具有 3 个主要的优势: (1) A 位掺杂离子如 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 及稀土离子(RE^{3+})具有与 K/Na^+ 相似电子结构, 可以改善 A 位离子的极性, 从而提高材料的 P_{max} ; (2) A 位掺杂离子与进入 B 位的离子(Sc^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等)导致局部电荷不平衡, 从而形成局部电场, 同时由于局部结构发生畸变, 还引发局部弹性场的形成。局部电场和弹性场通过阻碍长程偶极子排列, 破坏长程铁电有序, 形成极性纳米微区(PNRs); (3) 引入 ABO_3 固溶体可以抑制 KNN 基陶瓷晶粒的生长, 将陶瓷晶粒尺寸降低到亚微米级, 而晶粒尺寸与击穿场强成反比, 因而可获得更高的 E_b 。2) 通过改善烧结方式如采用热压烧结、热等静压烧结、两步/三步烧结等降低晶粒尺寸, 增加致密度以提高陶瓷透明度。

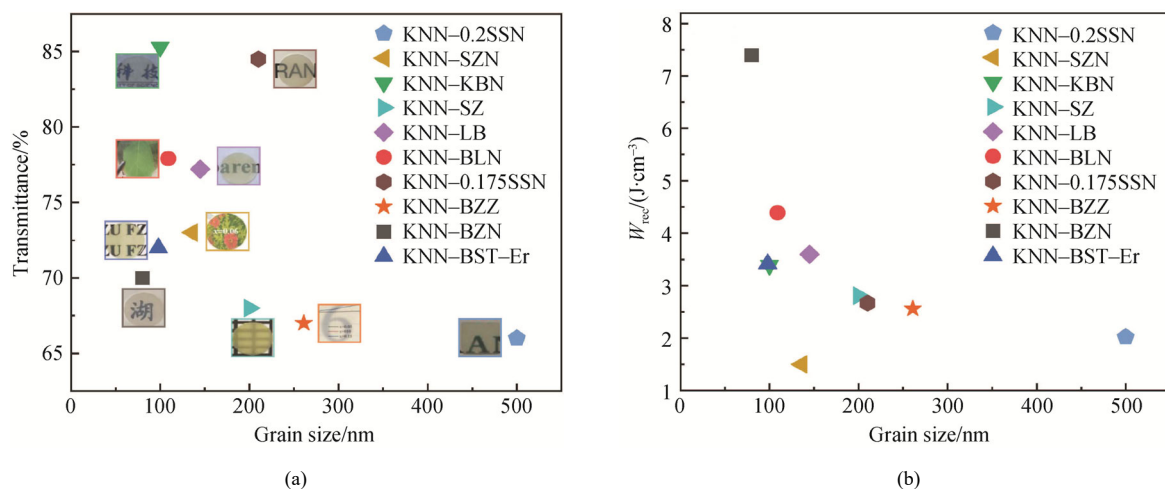


图 10 (a)透明度与晶粒尺寸关系图。(b)可回收储能密度与晶粒尺寸关系图

Fig. 10 (a) Relationship between transparency and grain size. (b) Plot of recoverable energy storage density versus grain size

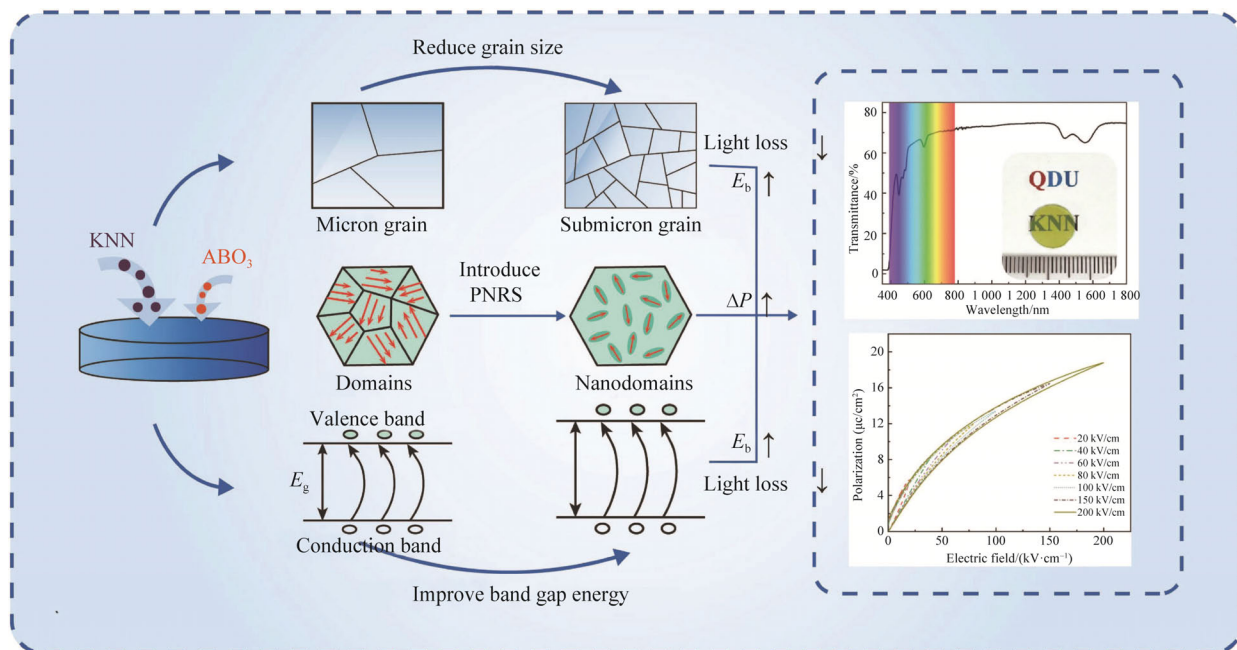


图 11 KNN 基透明储能陶瓷的制备策略

Fig. 11 Preparation strategy of KNN-based transparent energy storage ceramics

3.3 KNN 透明光致变色陶瓷

KNN 透明光致变色陶瓷进展如图 12 所示。2019 年, Lin 等^[36]利用稀土元素 Sm 掺杂 KNN (KNN-Sm), 成功制备了透明度为 59% 的光致变色陶瓷, 其透过率调制比(ΔR_T)为 5.2%, 发光调制比为(ΔR_L)为 24%, 这一研究成果充分展示了 KNN 透明陶瓷在透明光致变色材料领域的重要潜力。

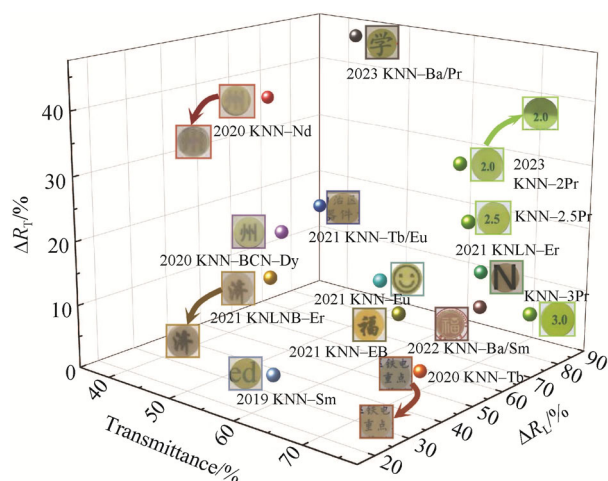


图 12 KNN 基透明光致变色陶瓷的研究进展

Fig. 12 Progress of KNN-based transparent photochromic ceramics

稀土掺杂是优化 KNN 的透明度、发光性能与光致变色效应的主要方法。福州大学吴啸等^[102]设计的 Dy 掺杂 $95(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-5\text{Ba}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (KNN-BSN-Dy) 透明陶瓷, 具有高 T (50%)、 ΔR_T (19.7%)、

ΔR_L (48%) 与强的光致发光性能, 同时还可实现高质量的白光发射; 制备的 Nd 掺杂 KNN-Nd 透明光致变色陶瓷^[38], 具有良好的 ΔR_T (36.4%) 与 ΔR_L (67%), 并兼具有良好的上下转换发光, 其下转换发光的区域为近红外区, 可拓宽近红外区的应用, 但其透过率 (38%) 仍较低。内蒙古科技大学郝喜红团队^[13]在 KNN 当中引入稀土 Tb, 制备了 KNN-Tb 透明 (67%) 陶瓷, 其最大的 ΔR_L 为 92.6%, 为目前报道的 KNN 陶瓷的最高值, KNN-Tb 可清晰的记录光数据, 并具备长达 6d 以上的信息存储寿命。基于其进一步制备的 Tb/Eu 共掺 KNN (KNN-Tb/Eu)^[103] 透明光致变色陶瓷, 兼具有多色发射和多模式发射, 极大拓展了光学信息存储容量。同济大学翟继卫团队^[104]通过将稀土 Er 引入 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.985}\text{La}_{0.015}\text{NbO}_6$ (KNLN-Er), 不仅获得了高透明度 (T 约为 70%) 的光致变色陶瓷 (ΔR_T 约为 70%, ΔR_L 约为 15%), 而且其电学性能 (阻抗) 也可被光致变色调控, 为可调控 “智能窗户” 提供了思路。同年, 该团队^[105-106]进一步制备了 $(\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.48}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{O}_3-1\%\text{Er}^{3+}$ (KNLNB-Er) 与 $98.5(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-1.5\text{ErBiO}_3$ (KNN-EB) 两种陶瓷。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 与电子顺磁共振 (EPR) 测定了氧空位在光致变色前后变化, 发现辐照后氧空位数目减少, 色心增加, 影响了光致变色的强度。2023 年, 青岛大学秦亚琳等^[37]制备的 Pr 掺杂 KNN 透明陶瓷具有高 T (约为 64%)、高 R_L (约为 78%)、高 R_T (约为 29%), 是目前透明光致变色陶瓷中的

3 个性能综合考虑较为优异的陶瓷。

研究发现, 双元素协同掺杂可显著提高光致变色响应速率。2022 年, 福州大学吴啸团队^[107]通过 Ba/Sm 双掺 KNN, 获得了超快响应的透明光致变色陶瓷, 在 2 s 时间内, ΔR_T 与 ΔR_L 便可以到达最高值。利用 Pr/Sr 双掺制备的 KNN^[35]透明光致变色陶瓷的响应时间为 3 s, 发光调制比 ΔR_L 达 91%。2023 年, 该团队^[39]通过密度泛函理论模拟计算发现 Ba/Pr 共掺 KNN 造成的高浓度的空位缺陷可引发深层陷阱的形成, 不仅致使其具有优良的光致变色性能(ΔR_T 约为 46%, ΔR_L 约为 82%), 还能实现极快的响应速度(响应时间约为 0.1 s)。

KNN 陶瓷光致变色的机理如图 13^[37]所示。光致变色本质是由空位缺陷引起的, 在 KNN 陶瓷的烧结过程中, 当温度高于 900 °C, K 和 Na 将会挥发从而产生阳离子空位[钾空位(V'_K)和钠空位(V'_{Na})],

与此同时为维持电中性, 将进一步形成氧空位(V_O)。稀土离子(RE^{3+})的离子半径接近 K^+ 和 Na^+ 的, 因此掺杂的稀土离子将进入 A 位替代 K^+ 和 Na^+ 并形成 $RE_{K/Na}^{3+}$ 。而为补偿 $RE_{K/Na}^{3+}$ 的电荷, 将会额外产生 A 位阳离子空位(V'_A)。阳离子空位靠近价带, 氧空位靠近导带, 它们分别构成了空穴陷阱能级和电子陷阱能级。当受到特定光源辐照时, 光生电子被 V'_O 缺陷能级所俘获, 形成 F 色心; 光生空穴被 V'_A 缺陷能级所捕获, 形成 V 色心。一旦这些色心在透明陶瓷内部形成, 一些入射光会被色心散射或吸收, 因此导致 T 降低和颜色变化(图 12)。此外, 发光中心的主发射能级上的电子也很容易被电子陷阱与色心捕获, 从而导致发光中心的发光效率降低。通过加热, 被捕获的电子和空穴就会被释放出来, 其光学性能(颜色、透过率、光致发光等)便可恢复到原始状态。

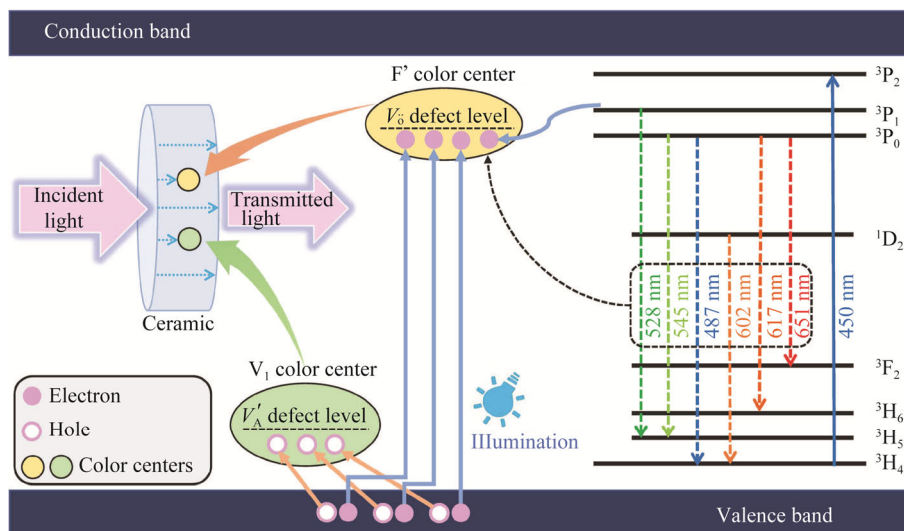


图 13 光致变色调制透过率和光致发光的机理^[37]

Fig. 13 Mechanism of photochromic modulation of transmittance and photoluminescence^[37]

综合以上, 制备 KNN 透明光致变色陶瓷可通过掺杂稀土元素(Pr、Er、Nd、Sm 等), 其不仅可以带来良好的发光强度还可以降低晶粒尺寸以增强透明度; 若再引入第 2 种元素如 Sr、Ba、La 等, 将引入更多、更深缺陷, 不仅会增强光致变色的调制比, 而且可以大大提高其响应速率^[35, 107]。

3.4 KNN 透明电光陶瓷

近年来, 虽然 KNN 透明陶瓷发展迅速, 但对其电光性能的实际研究仍然相对有限, 具体研究进展如表 2^[72–73, 79, 82, 108–111]所示。2005 年, Kroupa 等^[72]制备了 $80K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3-20SrTiO_3$ (KNN-ST)透明电光陶瓷。经过测量, 其为典型的二次电光材料, 由于

当时未知材料的折射率, 据 Li 等报道^[108–109]KNN 陶瓷折射率, 换算后的二次电光系数为 $1.65 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 其电光响应也相对较慢(数百微秒)。

2011 年, 常州大学 Li 等^[110]通过热压烧结制备了高度致密的 $K_{0.48}Na_{0.52}Nb_{0.025}Bi_{0.075}O_3$ (KNNB)透明陶瓷。研究发现, 通过较高的热压温度(1 060 °C–5 h)和适度的压力(5.5 MPa)可以适当提高陶瓷的透明度(60% @633 nm), 经测定该陶瓷的折射率 $n=2.257$ (@633 nm)、一次电光系数为 42 pm/V。同年, 香港理工大学 Kwok 等^[73]通过热压烧结制备了过量 2% Bi_2O_3 的 $(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}Nb_{0.95}Bi_{0.05}O_3$ (KLNLB-B)透明陶瓷, 其有效一次电光系数为 102 pm/V。Bi

表 2 KNN 透明电光陶瓷的研究进展

Table 2 Research progress of KNN transparent electro-optic ceramics

Materials	T/%	Wavelength/nm	$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	E-O effect	E-O coefficient	Reference
KNN-ST				Quadratic	$1.65 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$	[72]
KNNB	60	633		Linear	42 pm/V	[110]
KNLNB-B	64	900	64	Linear	102 pm/V	[73]
KNLNB-HB	58	900		Linear	198 pm/V	[108]
KNLNB-NP	70	900		Linear	30 pm/V	[109]
KNSNT-Bi	51	633		Linear	26.1 pm/V	[111]
KNLNB-Er	60	900	73	Linear	128 pm/V	[82]
KNN-BNN-Ta	60	900	185	Linear	84 pm/V	[79]

T represents transparency; d_{33} stands for piezoelectric constant; E-O is electro-optic.

适度过量降低了晶体结构的光学各向异性, 提高 KNN 陶瓷的透明度与电光性能。2013 年, 该团队^[108]通过热压烧结制备了 Li 与 Bi 共同掺杂的 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (KNLLB-HP) 的透明电光陶瓷, 透过率为 58% @900 nm, 一次电光系数为 198 pm/V。优异的透光率源于热压烧结所致的陶瓷致密度提升, 以及 Bi 掺杂引发的丰富极性纳米区域。

2013 年, Kwok 团队^[109]通过无压烧结制备了 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{O}_3$ (KNLNB-NP) 电光陶瓷 ($r_c=40$ pm/V)。过量的 Bi_2O_3 掺杂(4%)使陶瓷具有立方结构, Li 和 Bi 的复合作用在材料内部形成极性纳米微区, 增强其弛豫特性, 提高了陶瓷的透过率 ($T=60\%$ @900 nm)。2017 年, 该团队^[82]通过常规无压烧结, 进一步制备了 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{Nb}_{0.94}\text{Bi}_{0.06}\text{O}_3-1.0\%\text{Er}$ (KNLNB-Er) 多功能透明陶瓷, 其不仅具有优异的压电性能、电光性能($r_c=128$ pm/V), 而且具有良好的光致发光特性, 优异的性能得益于其高度对称的赝立方结构、小晶粒尺寸和高介电常数, 在多功能光电领域有很大应用潜力。Liu 等^[111]采用传统固相法制备了 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-x}\%\text{Bi}_2\text{O}_3$ (KNSNT-Bi) 透明电光陶瓷, 随 Bi_2O_3 掺杂量的增加, 陶瓷的相结构转变为立方相, 平均晶粒尺寸降低。当掺杂量为 10% 时, 观察到尺寸小于 50 nm 的指纹形态纳米畴区, 这使陶瓷对电场更加敏感, 最终获得的一次电光系数为 26.1 pm/V。2022 年, 同济大学翟继卫团队^[79]通过简单的固相烧结制备的 KNN-BNN-Ta 陶瓷的透明度 $T=60\%$ @900 nm、电光系数 $r_c=84$ pm/V。

由以上研究进展可知, 稀土掺杂改性透明陶瓷的铁电、压电性较弱时, 材料的结构对称高, 主要呈现二次电光效应; 当陶瓷的铁电、压电性能强时, 材料的结构对称低, 此时材料主要为一次电光效应。因此制备一次电光效应的 KNN 陶瓷可参考透明压电陶瓷的制备方法, 二次电光效应可以通过掺杂使

KNN 完全处于赝立方或立方结构以削弱其铁电性。

4 其它透明铁电陶瓷

铅基的锆钛酸铅(PLZT)也是一类具有优异的电光性能、弹光性能、电控可变双折射、电控可变光散射等性能的透明铁电陶瓷。目前 PLZT 透明铁电陶瓷可通过无压烧结、热压烧结、气氛烧结、放电等离子体烧结(SPS)、真空/氧气热压烧结、微波烧结等技术进行制备^[112-116]。Wang 等^[117]制备的组分配比为 9/65/35 的 PLZT 陶瓷, 透光波段为 300~2 500 nm, 当样品厚度为 0.5 mm 时, 中红外波段样品的透过率高于 70%, 其弹光系数为 $10.41 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, 约为 SiO_2 的 3 倍, 并基于该透明陶瓷设计制作了强度型和干涉型光-应力传感器。Dong 等^[118]提出了 1 种基于 PLZT 电光陶瓷偏转器的新型束流控制电子束偏转激光器。通过在 PLZT 偏转器上施加快速开关电信号, 观察到了高速光束扫描特性, 这种激光器具有高输出功率、精确偏转角度和高转向速度的潜力, 可广泛应用于光通信、光存储、光互连和激光雷达等领域。Xu 等^[113]制备了 Ba 掺杂的 PLZT(9/65/35)透明陶瓷, 632.8 nm 波段的透光率为 61.1%, 最大电光系数 $2.13 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。Wei 等^[119]发展了用 Stokes 矢量法测量电光系数的方法, 测得 PLZT (9/65/35)透明陶瓷的电光系数约为 $9.06 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。Xia 等^[120]制备了透光率达 96.4% (不计反射损失时)的 PLZT (8/69/31)透明陶瓷, 发现了强的电控光散射效应, 加 10 kV/cm 电场前后的最大光强比达到 2 500:1。

Andrea 等^[121-122]研究了 Er^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Yb^{3+} 掺杂 PLZT 透明陶瓷的发光性能。 Er^{3+} 掺杂样品中发现了红外-可见光上转换现象, 观察到了强烈的绿色上转换发射, 波长分别为 534 和 565 纳米, 这源自于热耦合能级 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 。同时, 研究了发射强度与

温度的相关性,揭示了其应用于高温传感器(工作温度 610 °C)的可行性,证明了 Er^{3+} 掺杂 PLZT 透明陶瓷传感器比硫化物和氟化物玻璃传感器具有更高的耐热性和机械阻力,以及更好的化学稳定性,这使得其可以用于监测电力线系统的高温情况。Zheng 等^[123]采用荧光强度比法研究了 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 PLZT 透明陶瓷的上转换发光低温传感特性。发现在 980 nm 激发下,在 10~320 K 范围内观察到了 539、564 nm 和 666 nm 的上转换发光。这些发射分别归属于跃迁 $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 。在 140~320 K 温度范围内,红外吸收光谱的变化趋势符合热耦合 Boltzmann 分布,通过提高热耦合能级(TCLs)的 ΔE 值,可以改善温度传感性能。这表明 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺 PLZT 透明陶瓷的上转换发光在低温传感方面具有潜在的应用前景。

无铅透明铁电陶瓷方面:2011 年, Wu 等^[124]制备的 0.3 mm 的 $\text{Ba}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ 陶瓷在 633 nm 处的透过率均大于 74%,也是一种非常有发展潜力的电光材料。2016 年, Dupuy 等^[125]制备了 $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BZT–BCT) 透明铁电陶瓷,最大电光系数达到了 530 pm/V,远高于铌酸锂单晶和 PLZT 透明陶瓷的电光性能。高的电光系数料可使电光强度调制器的工作电压可降低到铌酸锂单晶的 26.5 分之一。但是该陶瓷的透光率还较低,难以满足应用要求,有待进一步提升。2020 年, Yan 等^[126]制备了可见光波段透明度 40% 的 BaTiO_3 铁电陶瓷,压电系数达到 420 pC/N,优于 KNN 透明陶瓷,但仍远低于 PMN–PT 透明陶瓷。由于透明度距离理论值较大,还需继续研究提升透光率来满足应用要求。2023 年, Luo 等^[127]将 NaNbO_3 (NN) 引入 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) 中,成功制备了 BNT–NN 透明储能陶瓷,NN 的降低了晶粒尺寸并且抑制了 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ,从而显著增强了材料的透明度($T=32\%$)与储能性能($W_{\text{rec}}=5.14 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $E_b=286 \text{ kV/cm}$),尽管透明度相对较低,但这一材料依然具有成为透明储能电容器的重大潜力。

5 结论与展望

经过多年研究,以 PMN–PT 和 KNN 为代表的多功能透明铁电陶瓷已经取得了巨大的进步,力–电–光等功能的耦合致使其在通讯、医疗、航空航天、信息存储、水下探测等领域具有广泛的应用前景。本文论述了 PMN–PT 与 KNN 透明陶瓷的制备、改性及应用的发展现状,对相关机理和思路进行了归

纳总结,结论和展望如下:

1) 透明压电陶瓷在生物医学光声成像,透明机器人、透明扬声器等领域有重要应用前景和应用价值。PMN–PT 或 KNN 基透明压电陶瓷主要选择准同型相界或多相共存的基体组分,再通过稀土掺杂改性,降低能垒高度、减小畴尺寸优化提升压电性能,同时辅以气氛烧结、热压烧结等方式提升透明度。目前, Pb 基透明陶瓷中已经实现了同时具备高透明度和高压电性能,但两者共存的机理尚不明确,亟需从微结构或理论层面开展研究,为其它高性能透明压电陶瓷的研发提供理论指导。Pb 基透明陶瓷的压电系数远高于其它透明压电材料体系,已满足应用要求,但是 Pb 透明压电陶瓷在光声成像、透明机器人、透明扬声器等领域的应用鲜见报道,期待研究者们能够持续开展相关研究,以推进其实际应用。目前报道的高性能 Pb 基透明压电陶瓷主要是 PMN–PT 体系,存在 Curie 温度低、温度稳定性差的问题。而 PIN–PMN–PT、PMN–PZT 等高居里点透明压电陶瓷的研究较少,未来可以重点关注。无铅透明压电陶瓷更加环境友好,但是目前包含 KNN 在内的无铅透明压电陶瓷中尚未实现高透明度和高压电性的共存,无法满足应用要求。需要从组分设计、物相调控以及晶粒控制等多个方面出发,研究制备高透明度和高电压的无铅透明陶瓷,并深入探讨其微观机理。

2) 透明电光陶瓷在激光、光通信、量子光学等领域有重要的应用。透明电光陶瓷可以根据需求设计组分配比得到具有一次或二次电光效应的材料。具有一次电光效应的透明陶瓷同时也具有较强的铁电、压电性能,而具有二次电光效应的透明陶瓷的晶体对称性较高,铁电、压电性能较弱。A 位稀土元素掺杂是常见调控透明铁电陶瓷电光性能的方法。PMN–PT 基透明陶瓷的电光性能优异,美国已基于该材料研发出可用于光通信等领域的商业化电光器件,国内尚未见商业化应用,需尽快推进其应用研究。目前研究 KNN 无铅透明陶瓷的电光性能改性及应用的研究相对较少,KNN 基透明陶瓷的电光性能也远低于 Pb 基透明电光陶瓷,但 KNN 作为替代铅基透明电光陶瓷的潜在材料,具有巨大的发展潜力,希望研究者能继续致力于这一领域的研究,以实现无铅透明电光陶瓷的应用,满足现代社会对可持续性和环保性能的要求。

3) 透明储能陶瓷在推进器件的小型化、集成化方面有重要优势,在电力电子转换器、新能源汽车、

脉冲功率系统上可能会带来新的增长点。透明储能陶瓷的关键要通过组分设计和掺杂改性降低晶粒尺寸、提升击穿场强, 增强弛豫特性, 提升储能密度和储能效率。尽管透明铁电陶瓷的储能性能和透明度已经取得了显著的提升, 但是其具体应用的细分领域尚不清楚。目前大多数储能器件并不需要透明这一条件, 鼓励研究者广泛开展相关研究, 有效的将透光特性和储能特性在实际应用中有机结合起来, 开发出新型多功能器件, 开拓透明储能陶瓷的应用领域。

4) 透明发光/光致变色陶瓷在荧光标记、新型的光信息存储等领域有着重要的应用。可通过掺杂稀土发光离子, 或稀土元素与过渡金属元素共掺以增加材料发光中心或空位缺陷数量, 加深空位缺陷的深度, 以增强发光强度、光致变色的调制比与响应速度。目前相关研究主要关注其光学性能, 如上转换/下转换发光、光致变色等, 而忽略了其本身还是铁电体, 即外加电场可以引起内部的极化翻转。如果通过电场可以调控其发光性能或光致变色性能, 将透明铁电陶瓷的铁电性能和发光性能耦合在一起, 将会拓展透明铁电陶瓷研究的新领域。

参考文献:

- [1] LI F, ZHANG S J, XU Z, et al. Critical property in relaxor-PbTiO₃ single crystals-shear piezoelectric response[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(11): 2118–2128.
- [2] ZHANG S J, LI F, JIANG X N, et al. Advantages and challenges of relaxor-PbTiO₃ ferroelectric crystals for electroacoustic transducers—A review[J]. *Prog Mater Sci*, 2015, 68: 1–66.
- [3] LI K, SUN E W, ZHANG Y C, et al. High piezoelectricity of Eu³⁺-doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ transparent ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2021, 9(7): 2426–2436.
- [4] DINESH KUMAR S, GUPTA S, SWAIN A B, et al. Large converse magnetoelectric effect in Sm doped Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-PbTiO₃ and NiFe₂O₄ laminate composite[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 858: 157684.
- [5] MARTIN L W, RAPPE A M. Thin-film ferroelectric materials and their applications[J]. *Nat Rev Mater*, 2016, 2(2): 16087.
- [6] NING Y T, PU Y P, WU C H, et al. Enhanced capacitive energy storage and dielectric temperature stability of A-site disordered high-entropy perovskite oxides[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 145: 66–73.
- [7] THEVENOT C, ROUXEL D, SUKUMARAN S, et al. Plasticized P(VDF-TrFE): A new flexible piezoelectric material with an easier polarization process, promising for biomedical applications[J]. *J Appl Polym Sci*, 2021, 138(20): 50420.
- [8] YANG F, PAN Z B, LING Z Q, et al. Realizing high comprehensive energy storage performances of BNT-based ceramics for application in pulse power capacitors[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2548–2558.
- [9] YANG L T, KONG X, LI F, et al. Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications[J]. *Prog Mater Sci*, 2019, 102: 72–108.
- [10] DAI Z H, LI D Y, ZHOU Z J, et al. A strategy for high performance of energy storage and transparency in KNN-based ferroelectric ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131959.
- [11] CAI L T, KANG Y, HU H. Electric-optical property of the proton exchanged phase modulator in single-crystal lithium niobate thin film[J]. *Opt Express*, 2016, 24(5): 4640–4647.
- [12] DE GREVE K, YU L, MCMAHON P L, et al. Quantum-dot spin-photon entanglement via frequency downconversion to telecom wavelength[J]. *Nature*, 2012, 491(7424): 421–425.
- [13] JIA Q N, ZHANG Q W, SUN H Q, et al. High transmittance and optical storage behaviors in Tb³⁺ doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based ferroelectric materials[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(2): 1211–1220.
- [14] CHEN H Y, MIRG S, OSMAN M, et al. A high sensitivity transparent ultrasound transducer based on PMN-PT for ultrasound and photoacoustic imaging[J]. *IEEE Sens Lett*, 2021, 5(11): 1–4.
- [15] CHEN X Y, CHEN R M, CHEN Z Y, et al. Transparent lead lanthanum zirconate titanate (PLZT) ceramic fibers for high-frequency ultrasonic transducer applications[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(16): 18554–18559.
- [16] GAO X Y, QIAO L A, QIU C R, et al. A robust, low-voltage driven millirobot based on transparent ferroelectric crystals[J]. *Appl Phys Lett*, 2022, 120(3): 032902.
- [17] NIEDERHAUSER J J, JAEGER M, HEJAZI M, et al. Transparent ITO coated PVDF transducer for optoacoustic depth profiling[J]. *Opt Commun*, 2005, 253(4/6): 401–406.
- [18] PARK B, HAN M, PARK J, et al. A photoacoustic finder fully integrated with a solid-state dye laser and transparent ultrasound transducer[J]. *Photoacoustics*, 2021, 23: 100290.
- [19] THALHAMMER G, MCDUGALL C, MACDONALD M P, et al. Acoustic force mapping in a hybrid acoustic-optical micromanipulation device supporting high resolution optical imaging[J]. *Lab Chip*, 2016, 16(8): 1523–1532.
- [20] Tshering C, Tshering D. Renewable mobile charger using piezoelectric transducer[J]. *Res J Rec Sci*, 2018, 7(8): 20–23.
- [21] WANG L V. Multiscale photoacoustic microscopy and computed tomography[J]. *Nat Photonics*, 2009, 3(9): 503–509.
- [22] DANGI A, AGRAWAL S, KOTHAPALLI S R. Lithium niobate-based transparent ultrasound transducers for photoacoustic imaging[J]. *Opt Lett*, 2019, 44(21): 5326–5329.
- [23] MIRG S, CHEN H Y, TURNER K L, et al. Awake mouse brain photoacoustic and optical imaging through a transparent ultrasound cranial window[J]. *Opt Lett*, 2022, 47(5): 1121–1124.
- [24] LIU Y H, LIN F S, CHEN L X, et al. Wearable transparent PVDF transducer for photoacoustic imager in body sensor network[C]//2020 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS). Las Vegas, NV, USA. IEEE, 2020: 1–3.
- [25] CHILES J, FATHPOUR S. Mid-infrared integrated waveguide modulators based on silicon-on-lithium-niobate photonics[J]. *Optica*, 2014, 1(5): 350.
- [26] LIU X, TAN P, MA X, et al. Ferroelectric crystals with giant electro-optic property enabling ultracompact Q-switches[J]. *Science*, 2022, 376(6591): 371–377.
- [27] YANG Z T, DU H L, JIN L, et al. High-performance lead-free bulk ceramics for electrical energy storage applications: Design strategies and challenges[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(34): 18026–18085.
- [28] YANG Z T, DU H L, QU S B, et al. Significantly enhanced recoverable energy storage density in potassium-sodium niobate-based lead free ceramics[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(36): 13778–13785.

- [29] CHAI Q Z, ZHANG F D, ZHOU Q Y, et al. Superior energy storage properties and optical transparency in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ -based dielectric ceramics via multiple synergistic strategies[J]. *Small*, 2023, 19(19): e2207464.
- [30] LV Z L, QIN Y L, ZHANG Y C, et al. Efficient upconversion photoluminescence in transparent Pr^{3+}/Yb^{3+} co-doped $0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.25PbTiO_3$ ferroelectric ceramics[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(8): 10924–10929.
- [31] HAO J H, ZHANG Y, WEI X H. Electric-induced enhancement and modulation of upconversion photoluminescence in epitaxial $BaTiO_3:Yb/Er$ thin films[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2011, 50(30): 6876–6880.
- [32] WANG H Q, BATENTSCHUK M, OSVET A, et al. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(22–23): 2675–2680.
- [33] WANG F, HAN Y, LIM C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061–1065.
- [34] ZHENG M, LI X Y, NI H, et al. Van der Waals epitaxy for highly tunable all-inorganic transparent flexible ferroelectric luminescent films[J]. *J Mater Chem C*, 2019, 7(27): 8310–8315.
- [35] YU F Y, WANG P, LIN J F, et al. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ -based photochromic transparent ceramics for high-security dynamic anti-counterfeiting and optical storage applications[J]. *J Lumin*, 2022, 252: 119345.
- [36] LIN J F, ZHOU Y, LU Q L, et al. Reversible modulation of photoenergy in Sm-doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ transparent ceramics via photochromic behavior[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(33): 19374–19384.
- [37] WANG Y Q, GUO P K, WANG Y N, et al. Enhancement of the photoluminescence modulation ratio in highly transparent KNN-based ceramics for optical information storage[J]. *J Mater Chem C*, 2023, 11(14): 4775–4783.
- [38] WANG H J, LIN J F, DENG B Y, et al. Reversible multi-mode modulations of optical behavior in photochromic-translucent Nd-doped $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ ceramics[J]. *J Mater Chem C*, 2020, 8(7): 2343–2352.
- [39] WU X, YU F Y, XIONG R, et al. How to realize ultrahigh photochromic performance for real-time optical recording in transparent ceramics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(13): 16828–16841.
- [40] UCHINO K. Electro-optic ceramics and their display applications[J]. *Ceram Int*, 1995, 21(5): 309–315.
- [41] JIANG H, ZOU Y K, CHEN Q, et al. Transparent electro-optic ceramics and devices[C]//*Photonics Asia. Proc SPIE 5644, Optoelectronic Devices and Integration*, Beijing, China. 2005, 5644: 380–394.
- [42] RUAN W, LI G R, ZENG J T, et al. Large electro-optic effect in La-doped $0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.25PbTiO_3$ transparent ceramic by two-stage sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(8): 2128–2131.
- [43] FANG Z, JIANG X D, TIAN X, et al. Ultratransparent PMN–PT electro-optic ceramics and its application in optical communication[J]. *Adv Optical Mater*, 2021, 9(13): 2002139.
- [44] TIAN X, FANG Z, ZHENG F J, et al. Continuous control of polarization state and tunable dual-channel optical communication based on highly transparent PMN–PT electro-optic ceramics[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(14): 23967–23974.
- [45] HU M, CHANG Z C, NIE N, et al. La-doped PMN–PT transparent ceramics with ultra-high electro-optic effect and its application in optical devices[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(7): 1441–1453.
- [46] LIM B C, PHUA P B, LAI W J, et al. Fast switchable electro-optic radial polarization retarder[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(9): 950–952.
- [47] BADILLO F A L, EIRAS J, MILTON F P, et al. Preparation and microstructural, structural, optical and electro-optical properties of La doped PMN–PT transparent ceramics[J]. *Opt Photonics J*, 2012, 2(3): 157–162.
- [48] FUJII I, YOSHIDA R, IMAI T, et al. Fabrication of transparent $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ based ceramics by conventional sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(12): 3782–3787.
- [49] ZHANG X J, YE Q, QU R H, et al. High-power electro-optic switch technology based on novel transparent ceramic[J]. *Chin Phys B*, 2016, 25(3): 034202.
- [50] QIAO L, YE Q, GAN J L, et al. Optical characteristics of transparent PMNT ceramic and its application at high speed electro-optic switch[J]. *Opt Commun*, 2011, 284(16/17): 3886–3890.
- [51] JI W L, HE X Y, CHENG W X, et al. Effect of La content on dielectric, ferroelectric and electro-optic properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(2): 1950–1956.
- [52] FUJII I, NAKASHIMA S, WADA T. Fabrication and electro-optic properties of $0.9Pb[(Mg, Zn)_{1/3}Nb_{2/3}]O_3-0.1PbTiO_3$ transparent ceramics by a conventional sintering technique[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2017, 56(10S): 10PC04.
- [53] JI W L, HE X Y, CHENG W X, et al. Influences of excess PbO on optical properties and microstructures of La modified $0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.25PbTiO_3$ electro-optic transparent ceramics[J]. *Mater Sci Forum*, 2013, 745–746: 555–559.
- [54] SONG Z Z, ZHANG Y C, LU C J, et al. Fabrication and ferroelectric/dielectric properties of La-doped PMN–PT ceramics with high optical transmittance[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(4): 3720–3725.
- [55] RUAN W, LI G R, ZENG J T, et al. Origin of the giant electro-optic Kerr effect in La-doped 75PMN–25PT transparent ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2011, 110(7): 74109.
- [56] LI C C, XU B, LIN D B, et al. Atomic-scale origin of ultrahigh piezoelectricity in samarium-doped PMN–PT ceramics[J]. *Phys Rev B*, 2020, 101(14): 140102.
- [57] QIU C R, WANG B, ZHANG N, et al. Transparent ferroelectric crystals with ultrahigh piezoelectricity[J]. *Nature*, 2020, 577(7790): 350–354.
- [58] 程明强. 元素掺杂改性 PMN–PT 压电陶瓷和透明电光陶瓷的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2020.
- CHENG Mingqiang. Preparation and properties of PMN–PT piezoelectric ceramics and transparent electro-optic ceramics modified by element doping[D]. Qingdao: Qingdao University, 2020.
- [59] QIN Y L, YAN P K, HAN F X, et al. The piezoelectric properties of transparent $0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-0.25PbTiO_3:Pr^{3+}$ ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 891: 161959.
- [60] YAN P K, QIN Y L, XU Z Y, et al. Highly transparent Eu-doped $0.72PMN-0.28PT$ ceramics with excellent piezoelectricity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(45): 54210–54216.
- [61] ZHENG F J, TIAN X, FANG Z, et al. Sm-doped PIN–PMN–PT transparent ceramics with high curie temperature, good piezoelectricity, and excellent electro-optical properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(5): 7053–7062.
- [62] WEI Z H, TSUBOI T, NAKAI Y, et al. The synthesis of Er^{3+} -doped PMN–PT transparent ceramic and its infrared luminescence[J]. *Mater Lett*, 2012, 68: 57–59.

- [63] ZENG J T, WEI Z H, HUANG Y L, et al. NIR to visible up-conversion luminescence of Er^{3+} -doped PMN-PT transparent ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(8): 2573–2578.
- [64] LIANG Z, PEI S H, QIN F, et al. Er^{3+} doped ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.25 PbTiO_3 ceramic used as a linear response fluorescent temperature sensor[J]. *J Lumin*, 2017, 181: 128–132.
- [65] QIN Y L, HAN F X, YAN P K, et al. Fluorescence intensity ratio (FIR) analysis of the temperature sensing properties in transparent ferroelectric PMN-PT: Pr^{3+} ceramic[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(17): 24092–24097.
- [66] 韩馥萱. 兼具透明、压电、发光特性的 Dy 掺杂 PMN-PT 多功能陶瓷的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2022.
HAN Fuxuan. Preparation and properties of Dy doped PMN-PT multifunctional ceramics with transparent, piezoelectric and luminous properties[D]. Qingdao: Qingdao University, 2022.
- [67] BI L N, FU J J, LV Z L, et al. Temperature-dependent upconversion luminescence in ferroelectric 1.5% Pr^{3+} /3% Yb^{3+} :0.75 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.25 PbTiO_3 transparent ceramics for non-contact thermometry and optical heating[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(9): 13407–13413.
- [68] YAO Y J, LUO L H, LI W P, et al. An intuitive method to probe phase structure by upconversion photoluminescence of Er^{3+} doped in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 [J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 106(8): 082906.
- [69] ZHOU Y B, ZHAO K Y, RUAN W, et al. Electric field-induced light scattering in Eu-doped PMN-PT transparent ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(12): 3993–3999.
- [70] LIANG Z, SUN E W, LIU Z Y, et al. Electric field induced upconversion fluorescence enhancement and its mechanism in Er^{3+} doped 0.75 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -0.25 PbTiO_3 transparent ceramic[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(13): 132904.
- [71] QU B Y, DU H L, YANG Z T. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(9): 1795–1803.
- [72] KROUPA J, PETZELT J, MALIC B, et al. Electro-optic properties of KNN-STO lead-free ceramics[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38(5): 679–681.
- [73] KWOK K W, LI F L, LIN D M. A novel lead-free transparent ceramic with high electro-optic coefficient[J]. *Funct Mater Lett*, 2011, 4(3): 237–240.
- [74] GENG Z M, LI K, SHI D L, et al. Effect of Sr and Ba-doping in optical and electrical properties of KNN based transparent ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2015, 26(9): 6769–6775.
- [75] YANG D, MA C, YANG Z P, et al. Optical and electrical properties of pressureless sintered transparent $(\text{K}_{0.37}\text{Na}_{0.63})\text{NbO}_3$ -based ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(4): 4648–4657.
- [76] ZHAO X M, CHAO X L, WU D, et al. Simultaneous realization of high transparency and piezoelectricity in low symmetry KNN-based ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(6): 3498–3509.
- [77] ZHAO X M, CHAI Q Z, CHEN B, et al. Improved transmittance and ferroelectric properties realized in KNN ceramics via SAN modification[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(11): 5127–5137.
- [78] REN X D, PENG Z H, CHEN B, et al. A compromise between piezoelectricity and transparency in KNN-based ceramics: The dual functions of Li_2O addition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(6): 2331–2337.
- [79] LIN J F, WANG Y, XIONG R, et al. Tailoring micro-structure of eco-friendly temperature-insensitive transparent ceramics achieving superior piezoelectricity[J]. *Acta Mater*, 2022, 235: 118061.
- [80] THONG H C, ZHAO C L, ZHOU Z, et al. Technology transfer of lead-free (K, Na) NbO_3 -based piezoelectric ceramics[J]. *Mater Today*, 2019, 29: 37–48.
- [81] WU L J, TAN Z, ZHENG T, et al. KNN-Eu transparent ferroelectrics: local structure and luminescent property[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(11): 6664–6674.
- [82] WU X, LU S B, KWOK K W. Photoluminescence, electro-optic response and piezoelectric properties in pressureless-sintered Er-doped KNN-based transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 3573–3578.
- [83] TAO H, WU H J, LIU Y, et al. Ultrahigh performance in lead-free piezoceramics utilizing a relaxor slush polar state with multiphase coexistence[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(35): 13987–13994.
- [84] XU K, LI J, LV X, et al. Superior piezoelectric properties in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(38): 8519–8523.
- [85] LV X, ZHU J G, XIAO D Q, et al. Emerging new phase boundary in potassium sodium-niobate based ceramics[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49(3): 671–707.
- [86] LV Y G, WANG C L, ZHANG J L, et al. Tantalum influence on physical properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ ceramics[J]. *Mater Res Bull*, 2009, 44(2): 284–287.
- [87] MATSUURA Y, HIRANO T, SAKAI K. Friction torque reduction by ultrasonic vibration and its application to electromagnetically spinning viscometer[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53(7S): 07KC12.
- [88] REN P R, LIU Z C, WEI M Y, et al. Temperature-insensitive dielectric and piezoelectric properties in $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_{0.997}\text{Cu}_{0.003}\text{O}_3$ - $x\text{SrZrO}_3$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(5): 2091–2097.
- [89] WANG R P, BANDO H, KIDATE M, et al. Effects of A-site ions on the phase transition temperatures and dielectric properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $x\text{AZrO}_3$ solid solutions[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2011, 50(9S2): 09ND10.
- [90] WU B, WU H J, WU J G, et al. Giant piezoelectricity and high curie temperature in nanostructured alkali niobate lead-free piezoceramics through phase coexistence[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(47): 15459–15464.
- [91] ZUO R Z, FU J, LV D Y, et al. Antimony tuned rhombohedral-orthorhombic phase transition and enhanced piezoelectric properties in sodium potassium niobate[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(9): 2783–2787.
- [92] CHAI Q Z, YANG D, ZHAO X M, et al. Lead-free (K, Na) NbO_3 -based ceramics with high optical transparency and large energy storage ability[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(6): 2321–2329.
- [93] HOU J, DAI Z H, LIU C X, et al. Enhanced photoelectric properties for $\text{BiZn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ modified KNN-based lead-free ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 960: 170639.
- [94] LI C X, HUAN Y, WANG X Z, et al. Amelioration on energy storage performance of KNN-based transparent ceramics by optimizing the polarization and breakdown strength[J]. *J Am Ceram Soc*, 2022, 105(14): 6158–6167.
- [95] LIN J F, GE G L, ZHU K, et al. Simultaneously achieving high performance of energy storage and transparency via A-site non-stoichiometric defect engineering in KNN-based ceramics[J]. *Chem Eng J*, 2022, 444: 136538.
- [96] PENG X W, YANG B, DENG D J, et al. Lead-free KNN-based ceramics incorporated with $\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ possessing excellent

- optical transmittance and superior energy storage density[J]. *Mater Res Bull*, 2023, 165: 112294.
- [97] REN X D, JIN L, PENG Z H, et al. Regulation of energy density and efficiency in transparent ceramics by grain refinement[J]. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124566.
- [98] WU H T, SHI S Y, LIU X, et al. The $\text{Ba}(\text{Bi}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ lead-free transparent ferroelectric ceramics with high transmittance and excellent energy storage performance[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2022, 33(20): 16045–16055.
- [99] XING J, HUANG Y L, WU B, et al. Energy storage behavior in ErBiO_3 -doped $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2020, 2(11): 3717–3727.
- [100] XING J, HUANG Y L, XU Q, et al. Realizing high comprehensive energy storage and ultrahigh hardness in lead-free ceramics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(24): 28472–28483.
- [101] ZHANG M, YANG H B, LI D, et al. Excellent energy density and power density achieved in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based ceramics with high optical transparency[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 829: 154565.
- [102] LIN C, WANG H J, WANG P, et al. Smart white lighting and multi-mode optical modulations via photochromism in Dy-doped KNN-based transparent ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(2): 903–916.
- [103] JIA Q N, ZHANG Q W, SUN H Q, et al. Multicolor and multimode luminescent modulation via energy transfer engineering in $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ transparent photochromic materials[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 873: 159852.
- [104] LIN J F, WANG P, WANG H J, et al. Significantly photo-thermochromic KNN-based “smart window” for sustainable optical data storage and anti-counterfeiting[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(17): 2100580.
- [105] LIN J F, ZHAI J W, WU X A, et al. Simultaneously improved transparency, photochromic contrast and Curie temperature via rare-earth ion modification in KNN-based ceramics[J]. *Inorg Chem Front*, 2021, 8(8): 2027–2035.
- [106] LIN J F, ZHAI J W, WU X A, et al. Expedient red emitting and transparency dual modulation in KNN-based transparent ceramics via sensitive photothermochromic behavior[J]. *ACS Appl Electron Mater*, 2021, 3(3): 1394–1402.
- [107] YU F Y, CHI Y, WANG P, et al. Highly responsive photochromic behavior with large coloration contrast in Ba/Sm co-doped $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(13): 18899–18908.
- [108] LI F L, KWOK K W. Fabrication of transparent electro-optic $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ lead-free ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(1): 123–130.
- [109] LI F L, KWOK K W. $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based lead-free transparent electro-optic ceramics prepared by pressureless sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(11): 3557–3562.
- [110] LI K, LI F L, WANG Y, et al. Hot-pressed $\text{K}_{0.48}\text{Na}_{0.52}\text{Nb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x=0.05\text{--}0.15$) lead-free ceramics for electro-optic applications[J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 131(1–2): 320–324.
- [111] LIU Z Y, FAN H Q, PENG B L. Enhancement of optical transparency in Bi_2O_3 -modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$ ceramics for electro-optic applications[J]. *J Mater Sci*, 2015, 50(24): 7958–7966.
- [112] 樊慧庆. PLZT 透明光电陶瓷的无压烧结制备工艺研究[J]. *光电子技术*, 2004(1): 18–20.
- FAN Huiqing. Optoelectron Technol Inf, 2004(1): 18–20.
- [113] HUANG C, XU J M, FANG Z, et al. Effect of preparation process on properties of PLZT (9/65/35) transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 723: 602–610.
- [114] CHEN Y J, SUN D Z, ZHU Y Y, et al. The effect of Sn^{4+} doping on the electrostrictive property of PLZT (9/65/35) transparent electro-optical ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(5): 6738–6744.
- [115] CHENG H J, HE X Y, ZENG X, et al. A novel vacuum/oxygen hot press sintering approach for the fabrication of transparent PLZT (7.4/70/30) ceramics[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9620–9626.
- [116] WU Y J, LI J, KIMURA R, et al. Effects of preparation conditions on the structural and optical properties of spark plasma-sintered PLZT (8/65/35) ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(12): 3327–3331.
- [117] MING X H, LIU F, CHEN Y, et al. Elasto-optic effect of lanthanum-modified lead zirconate-lead titanate transparent ceramics: Application in optical-stress sensors[J]. *Adv Optical Mater*, 2022, 10(20): 2201239.
- [118] GAO M, YE Q, DONG Z R, et al. Beam steering of external cavity diode laser by an intracavity electro-optic ceramic deflector[J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(8): 81406.
- [119] WEI R, YANG B B, MING X H, et al. Measurement of electro-optical coefficients based on the Stokes vectors[J]. *Measurement*, 2021, 167: 108287.
- [120] XIA B, HE X Y, SUN D Z, et al. The electrically controlled light scattering performances of PLZT transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2015, 41: S246–S249.
- [121] DE CAMARGO A S S, DE O NUNES L A, SANTOS I A, et al. Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+}) doped transparent lead lanthanum zirconate titanate ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(4): 2135–2140.
- [122] DE CAMARGO A S S, POSSATTO J F, DE O NUNES L A, et al. Infrared to visible frequency upconversion temperature sensor based on Er^{3+} -doped PLZT transparent ceramics[J]. *Solid State Commun*, 2006, 137(1/2): 1–5.
- [123] FENG Z H, LIN L, WANG Z Z, et al. Low temperature sensing behavior of upconversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped PLZT transparent ceramic[J]. *Opt Commun*, 2017, 399: 40–44.
- [124] WU Y J, WANG N, WU S Y, et al. Transparent barium strontium titanate ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94(5): 1343–1345.
- [125] DUPUY A D, KODERA Y, GARAY J E. Unprecedented electro-optic performance in lead-free transparent ceramics[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(36): 7970–7977.
- [126] YAN K, CHEN X L, WANG F F, et al. Large piezoelectricity and high transparency in fine-grained BaTiO_3 ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2020, 116(8): 082902.
- [127] LUO W X, WU M X, HAN Y F, et al. Enhanced optical transmittance and energy-storage performance in NaNbO_3 -modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(8): 4723–4731.

Research Progress on Transparent Ferroelectric Ceramics

WANG Yaqi, SHI Guoqing, FU Dashi, XIONG Zixiang, LIU Jianyi, QIN Yalin, ZHANG Yongcheng
(College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266000, Shandong, China)

Extended Abstract

Conventional materials generally have a relatively simple function, and it is difficult to meet the requirement of multi-functional materials in modern information society. It is necessary to develop multi-functional, high-sensitivity materials and devices. Transparent ferroelectric ceramic is an advanced multi-functional material, and it can couple optical functions with mechanical, electrical, and acoustical functions, becoming a research hotspot in materials engineering. Based on the performance characteristics and applications of transparent ferroelectric ceramics, they are divided into five categories, *i.e.*, transparent piezoelectric ceramics, transparent electro-optic ceramics, transparent energy storage ceramics, transparent luminescent ceramics, and transparent photochromic ceramics. Recent efforts are made in the research of multifunctional transparent ferroelectric ceramics.

High-performance electro-optical devices are developed based on the electro-optical effect of transparent ferroelectric ceramics, and applied to high-speed optical communication and high-power laser modulation. High-performance transparent transducers can be developed based on their piezoelectric effect and applied to medical photoacoustic imaging, transparent robots, and other fields. As a dielectric material, transparent ferroelectric ceramics can achieve a high dielectric energy storage performance, which has a great application potential in transparent supercapacitors, transparent photovoltaic windows, and transparent energy storage coatings. Transparent ferroelectric ceramics also exhibit good photoluminescence and photochromic properties and can be used in transparent information storage devices, 3D optical information storage, fluorescent labeling, multi-level encryption, transparent sensors and displays, smart windows, and other optoelectronic devices. Research work on multifunctional transparent ferroelectric ceramics give tremendous opportunities for innovation in information technology, medical and health care, new energy, smart technology, *etc.*

Rare-earth elements (La, Sm) doped $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}12\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) transparent ceramics have superior electro-optic outstanding electro-optic properties (*i.e.*, high transmittance of 70%@NIR, large electro-optic coefficient of $66 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, low half wave voltage of 113 V and fast response speed of 10–100 ns). High-performance electro-optical devices, such as electro-optic switches, Q switches, variable optical attenuators, and tunable optical filters, are developed and commercialized. They can be used in free-space optical communication, dual-channel optical communication with continuous adjustment of laser intensity ratio, and continuous control of laser polarization state.

Eu-doped PMN-PT transparent ferroelectric ceramics exhibit a high transmittance (*i.e.*, $T=68\%$) and a superior piezoelectricity (*i.e.*, $d_{33}=1400 \text{ pC/N}$), which are greater than those of other transparent piezoelectric ceramics. The high-performance transparent piezoelectric ceramics have promising application prospects in biomedical photoacoustic imaging, transparent robotics, and transparent loudspeakers. Er-doped and Pr-doped PMN-PT transparent ferroelectric ceramics are proven to have the superior properties in luminescence at visible and near-infrared wavelengths. Furthermore, the fluorescence intensity is linearly related to temperature, indicating a potential application of transparent luminescent ceramics in illumination and optical temperature sensors.

$(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) based transparent ferroelectric ceramics exhibit a high transmittance (*i.e.*, T of 69%) and a high energy storage density (*i.e.*, 7.4 J/cm^3), a large energy storage efficiency (*i.e.*, 74%), and a great breakdown field strength (*i.e.*, 750 kV/cm). This has a potential for application in high-voltage transparent pulse capacitors. Element-doped KNN transparent ceramics also have good photochromic properties. For instance, the maximum luminescence modulation ratio (ΔR_L) reaches 92.6% in Tb-doped KNN transparent ceramics, and the maximum transmittance modulation ratio (ΔR_T) is 70% in Er-doped KNN transparent ceramics. At present, the storage life of optical information in KNN-based transparent ceramics prolongs to more than 7 d, indicating that it has a potential application in optical information storage.

Summary and prospects Transparent piezoelectric ceramics can be used in biomedical photoacoustic imaging, transparent robotics, and transparent speakers. The existing lead-based transparent ceramics have superior transparency and piezoelectric performance. However, the microscopic mechanism and corresponding theoretical basis for the coexistence of these two properties are still unclear. A further research work is needed to provide a theoretical guidance for the development of lead-free high-performance transparent piezoelectric ceramics. The practical applications of transparent piezoelectric ceramics have not yet been reported, and The relevant research needs to promote its application in real life. At present, the piezoelectric properties of KNN-based lead-free transparent piezoelectric ceramics are still rather small and hard to meet the application requirements. Studies on component design, phase control, and grain manipulation need to develop lead-free transparent ceramics with a high transparency and a high piezoelectricity.

High-performance electro-optical devices are developed based on transparent PMN-PT ceramics, and used in lasers, optical communications, and quantum optics. Doping rare-earth elements in the A-site is an effective method for regulating the electro-optical properties of transparent ferroelectric ceramics. However, only a few research work on the electro-optical properties of KNN and KTN-based lead-free transparent ceramics are reported, and their performance is far from the application requirements. It

is indicated that improving the electro–optical properties of lead-free transparent ferroelectric ceramics is needed to meet the sustainability and environmental requirements.

Transparent energy storage ceramics have some advantages in the miniaturization and integration of devices, potentially opening up opportunities in power electronic converters, new energy vehicles, and pulsed power systems. The energy storage density and efficiency of transparent ferroelectric ceramics are improved by component design and doping modification to reduce grain size, enhance breakdown field strength, and enhance relaxation characteristics. However, the subdivision of its specific application field is still unclear and needed to be explored. The extensive research of effectively combining light transmission properties and energy storage properties in practical applications should be carried out to develop new multifunctional devices and expand the application field of transparent energy storage ceramics.

Transparent luminescent/photochromic ceramics have applications in fluorescent labeling and new optical information storage. Currently, researchers mainly focus on the enhancement of luminescence intensity, photochromic modulation ratio, and response speed by doping rare-earth luminescent ions or co-doping rare-earth elements with transition metal elements to increase the number of luminescent centers or vacancy defects. Modulating their luminescence/photochromic performance in electrical field has not done yet. This can further expand a frontier of transparent luminescent/photochromic ceramics.

Keywords transparent ferroelectric ceramics; piezoelectricity; electro–optics; energy storage; luminescence; photochromism