

氧化镧掺杂铌酸钾钠陶瓷的电、光性能研究

肖舒琳¹, 戴中华¹, 李定妍¹, 张凡博¹, 杨利红¹, 任晓兵²

(1. 西安工业大学 光电工程学院, 陕西省薄膜技术与光学检测重点实验室, 西安 710021; 2. 西安交通大学 前沿技术研究院, 西安 710049)

摘要: 铌酸钾钠($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, KNN)基陶瓷具有充放电速度快、透明度高、应用温度范围宽、使用寿命长等优点, 在脉冲功率器件等领域具有广阔的应用前景。通过改性技术提高铌酸钾钠基陶瓷的电、光性能是该方向的研究热点。本研究采用固相法制备 $0.825(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.175Sr_{1-3x/2}La_x(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) 陶瓷(简称 0.825KNN-0.175SLSN), 研究 La_2O_3 掺杂对其相结构、微观形貌、光学、介电、铁电及储能性能的影响。研究结果表明: 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷具有高对称性的伪立方相结构; 随着 La_2O_3 掺杂量增大, 陶瓷的平均晶粒尺寸减小, 相变温度(T_m)及饱和极化强度(P_{max})增大, 达到峰值后下降。在 $x=0.3$ 时, 该体系陶瓷表现出优异的透明性, 在可见光波长(780 nm)及近红外波长(1200 nm)范围内透过率分别达 65.2%及 71.5%, 同时实现了 310 kV/cm 的击穿场强和 1.85 J/cm³ 的可释放能量密度。

关键词: 铌酸钾钠; 无铅透明陶瓷; 透过率; 储能性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Electrical and Optical Property of Lanthanum Oxide Doped Potassium Sodium Niobate Ceramics

XIAO Shulin¹, DAI Zhonghua¹, LI Dingyan¹, ZHANG Fanbo¹, YANG Lihong¹, REN Xiaobing²

(1. Shaanxi Province Key Laboratory of Thin Films Technology & Optical Test, School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2. Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Potassium sodium niobate ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, KNN) based ceramics can be widely used for pulsed power systems due to their fast charge-discharge rate, high transparency, wide range of working temperature, and long cycle life. Improving the electrical and optical property of KNN-based ceramics through modification is a research hotspot in this field. $0.825(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.175Sr_{1-3x/2}La_x(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) (0.825KNN-0.175SLSN) ceramics were synthesized by solid state method. The effect of La_2O_3 doping on the phase structure, microstructure, optical property, dielectric property, ferroelectric property and energy storage property of the ceramic was studied. The results indicated that the structure of 0.825KNN-0.175SLSN ceramics was pseudo-cubic phase with high symmetry. With increment of La_2O_3 content, the average grain size of 0.825KNN-0.175SLSN ceramics

收稿日期: 2021-05-11; 收到修改稿日期: 2021-07-09; 网络出版日期: 2021-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(51831006, 51431007); 陕西省科技计划(2020GY-311); 西安市智能兵器重点实验室基金(2019220514SYS020CG042)

National Natural Science Foundation of China (51831006, 51431007); Science and Technology Project of Shaanxi Province (2020GY-311); Xi'an Key Laboratory of Intelligence (2019220514SYS020CG042)

作者简介: 肖舒琳(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1319643700@qq.com

XIAO Shulin (1998-), female, Master candidate. E-mail: 1319643700@qq.com

通信作者: 戴中华, 教授. E-mail: zhdai@mail.xjtu.edu.cn

DAI Zhonghua, professor. E-mail: zhdai@mail.xjtu.edu.cn

decreased, and the phase transition temperature (T_m) and saturation polarization intensity (P_{max}) increased and then decreased. 0.825KNN-0.175SLSN ceramics exhibit excellent transparency at $x=0.3$, the transmittance in the visible wavelength (780 nm) and near-infrared wavelength (1200 nm) ranges reaches 65.2% and 71.5%, respectively. The dielectric breakdown strength of 310 kV/cm and a recoverable energy density of 1.85 J/cm³ are achieved at $x=0.3$.

Key words: potassium sodium niobate; lead-free transparent ceramics; transmittance; energy storage property

随着脉冲功率技术的快速发展和元件透明化需求的增加,具有优异储能特性的无铅透明铁电陶瓷作为脉冲功率系统的关键元件,被广泛应用于航天航空、定向武器和新能源汽车等领域^[1-4]。目前常见的储能材料体系有 NaNbO₃(NN)体系、K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃(KNN)体系、BaTiO₃(BT)体系与 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃(BNT)体系等。上述材料中,KNN基陶瓷材料具有较高的居里温度、稳定的高压电系数、易固溶、缺陷容忍度高等优点,是易于实现光学、电学以及机械性能耦合的多功能材料^[5-7]。纯 KNN 陶瓷的剩余极化强度 P_r 较大,饱和极化强度与剩余极化强度差($P_{max}-P_r$)小于 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$,且击穿场强 $E_b < 40$ kV/cm,导致其不能作为优良的储能介质材料^[8]。此外,KNN陶瓷在室温下为高对称性的正交相结构,粒径为 4~5 μm ^[9],难以采用普通的烧结方法制成透明陶瓷^[10-11]。

为了改善 KNN 材料的电学及光学性能,研究者尝试通过稀土元素掺杂改性基体材料。Lu 等^[12]通过在 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-BaTiO₃ 材料中掺杂适量的 La 和 Zr 元素,最终得到了可利用储能密度 $W_{rec}=1.21$ J/cm³。Wang 等^[13]对 BNT 基陶瓷改性,设计了 [(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}][La_(1-x)Zr_xTiO₃] 储能陶瓷,其具有高饱和极化强度($P_{max}=37.5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$),并表现出双电滞回线形状,可利用储能密度 W_{rec} 提高至 1.58 J/cm³。为实现多晶陶瓷材料的透明性,Ren 等^[14]通过在 K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ 中引入 SrZrO₃ 作为第二组元,将晶粒尺寸降至 0.19 μm ,从而使(1-x)K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-xSrZrO₃ 陶瓷获得较高的光学透明性($T \sim 68\%$)。Zhang 等^[15]通过在 KNN 基陶瓷中固溶第二组元(K_{0.7}Bi_{0.3})NbO₃,使其在晶界处聚集来抑制晶粒生长,利用固相反应法制备的 0.85KNN-0.15KBN 透明陶瓷在近红外光波长范围内透光率达到 83.3%。Heartling 等^[16]通过热压烧结技术,在锆钛酸铅(PZT)陶瓷基体中掺入 La 元素,制备出锆钛酸铅镧(PLZT)透明陶瓷,大大提高了铅基陶瓷的透明度。Song 等^[17]在 PMN-PT 弛豫铁电陶瓷中加入 La 元素后制备了高透明度的陶瓷,当掺杂量为 4%,厚度为 0.5 mm 时,陶瓷透光率在可见光范围内接近 70%。

本研究通过稀土元素异价离子取代方法,在 0.825(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.175Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃ 陶瓷中掺入 La₂O₃。采用传统固相反应法制备 0.825(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.175Sr_{1-3x/2}La_x(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)陶瓷,简称 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷,研究掺杂 La₂O₃ 含量对 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷相结构、微观形貌、光学、介电、铁电及储能性能的影响规律。

1 实验方法

1.1 样品制备

以分析纯 K₂CO₃(99.5%)、Na₂CO₃(99.8%)、Nb₂O₅(99.5%)、Sr₂CO₃(99%)、Sc₂O₃(99.9%)和 La₂O₃(99%)为原料,采用传统固态反应法制备 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)。根据化学计量比进行称料,将混合粉料进行一次球磨,以 $\phi 2 \sim 5$ mm 的锆球为介质,在酒精中球磨 18 h。将料浆置于培养皿中,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干后进行筛料。将得到的粉料置于密闭的氧化铝坩埚中在 950 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 h 进行预烧,再进行 10 h 二次球磨。干燥后,将粉料与质量百分比 5%的聚乙烯醇水溶液均匀混合。为了使粘结剂充分扩散,将混合后的粉料压制成坯体后放置 12 h。混合粉料在 250 MPa 下压制成 $\phi 12$ mm \times 1 mm 的圆柱生坯。压制的生坯样品在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 5 h 排胶后,再在 1200~1300 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 5 h。为了获得高的击穿场强,本研究对烧结后的样品进行打磨抛光处理,使其表面平行光滑,厚度约为 0.15 mm。采用丝网印刷方法在样品表面涂覆银浆,800 $^{\circ}\text{C}$ 烧制 20 min 后得到银电极。

1.2 性能测试

采用 Archimedes 排水法测试样品密度;采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker, Germany)和扫描电子显微镜(SEM, Quanta 250F, FEI, USA)测试烧结后样品的相结构及微观形貌;采用 LCR 电桥(E4980A, Aglient, USA)在-150~150 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围以及 1~1000 kHz 的频率下测试样品的介电常数;采用分光光度计(UV-2550, Tokyo, Japan)测试样品的透

过率, 测试波长范围为 400~1200 nm。采用铁电测试仪(Premier II, Radiant, USA)测试样品室温下电滞回线, 测试频率为 5 Hz。

2 结果与讨论

2.1 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的结构分析

材料的致密度越高, 材料内部的气孔杂质越少, 可以降低材料气孔对于光线的吸收, 从而提高光线透过率^[18-20]; 还可有利于提高的击穿场强, 从而获得较大的储能密度。图 1 为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷样品在室温下测得的密度-掺杂量关系曲线。由图可知随着 La_2O_3 含量增大, 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的密度先降低后逐渐提高, 在 $x=0.3$ 处陶瓷密度最大。

图 2 为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的 XRD 图谱, 可以发现 XRD 衍射谱无杂峰, 均呈单一的钙钛矿结构。由此可见, 掺入 La_2O_3 均形成了单一结构固溶体。所有样品在 $2\theta=45^\circ$ 附近只显示(200)峰, 不存在三方或四方的晶格畸变, 表明样品均为伪立方相结构^[21-22]。由于伪立方结构的高对称性, 大大降低了光在传播过程中由于衍射和双折射所产生的光损耗, 进而提高光学透过率。

图 3 为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷样品的表面扫描电镜照片。从图中可以观察到各个组分 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的晶粒结晶性好, 晶粒堆叠生长, 晶界清晰。当 $x=0.2$ 时, 晶粒间具有较明显的气孔, 会对样品的致密度产生一定影响, 从而

导致击穿场强降低以及入射光发生散射, 最终影响样品的储能及透光性能。图 3 的插图为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的粒径分布图, 可以发现掺杂 La_2O_3 在一定程度上抑制了 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的

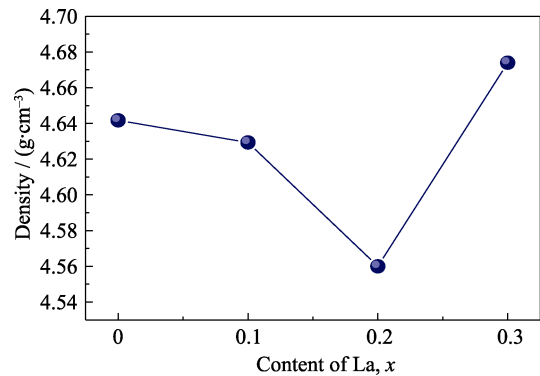


图 1 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷密度与 La 含量的关系图
Fig. 1 Variation of density for the 0.825KNN-0.175SLSN ceramics with different content of La

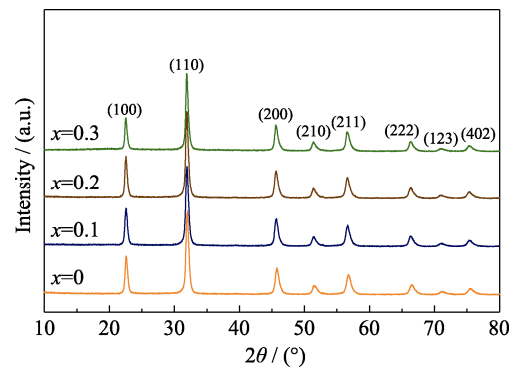


图 2 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷在室温下 2θ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of the 0.825KNN-0.175SLSN ceramics at room temperature

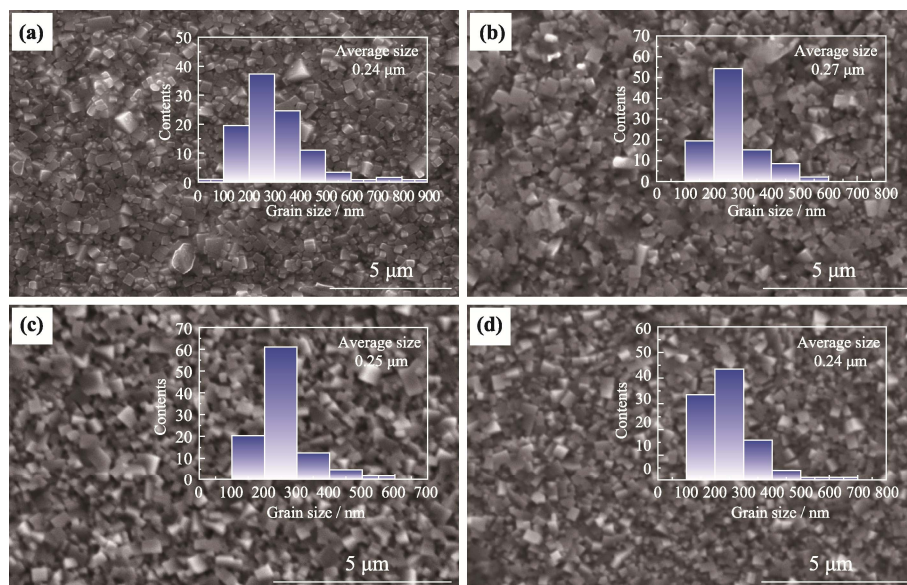


图 3 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷室温下自然表面的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM micrographs of the original surfaces of 0.825KNN-0.175SLSN
(a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.2$; (d) $x=0.3$

晶粒生长。当 $x=0.3$ 时, 平均晶粒尺寸为 $0.24 \mu\text{m}$ 。一般来说, 透明储能陶瓷的晶粒分布均匀, 可降低入射光的损失并提高样品的击穿场强, 从而提高光学透过率及储能密度。

2.2 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的光学性能分析

在 0.825KNN-0.175SLSN 体系样品中, $x=0.3$ 的陶瓷的透明度最高。图 4(a)为 $400\sim 1200 \text{ nm}$ 波长范围内 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷($x=0, 0.3$)的直线透过率光谱图。图 4(a)的插图为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷($x=0, 0.3$)样品的照片。0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷经打磨至 0.3 mm 并抛光后, $x=0.3$ 陶瓷的光学透过率在可见光波长 780 nm 处为 65.2% (较 $x=0$ 时的 60.2% 提升了 8.3%), 在近红外波长 1200 nm 处的透过率达 71.5% 。与 KNN 基储能陶瓷的研究报道^[23-25]比较, 0.825KNN-0.175SLSN ($x=0.3$)陶瓷具有更优异的透明性, 有望取代铅基透明储能材料。

当入射光进入陶瓷材料内部时, 会激发具有一定能量的电子从价带跃迁到导带, 造成光能量损失。增大材料的禁带宽度会抑制电子发生跃迁, 从而有利于提高材料的透明度。禁带宽度 E_g 可通过 Tauc 方程得出, 如下式^[26]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

其中, 吸收率 α 和光子频率 ν 可以根据以下公式获得:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

其中, h 为普朗克常量($4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV}$), A 为常数, t 为样品厚度, c 为光速($3 \times 10^8 \text{ m/s}$), T 为透过率, λ 为波长。

通过对图 4(a)中 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷样品的光学透过率曲线进行拟合计算, 可得图 4(b),

由图可知, 当 $x=0.3$ 时 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的禁带宽度 $E_g=2.95 \text{ eV}$ 。

2.3 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的介电性能分析

图 5(a~d)为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的介电性能-温度关系图。随着 x 值增大, 介电常数峰逐渐从一个转变为两个。当 $x=0.2$ 和 0.3 时, 出现的两个介电常数峰在 $-75 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 分别对应正交相向四方相的相变以及四方相向立方相的相变, 这也印证了 XRD 的测试结果, 室温下 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷均为伪立方的相结构^[27]。0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷在室温下的介电损耗低于 0.03 , 有利于获得优异的储能性能。图 5(e)为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷在 1 kHz 下测试的最大介电常数对应的温度(T_m)与介电常数(ϵ_m)的关系曲线, 随着 x 增大, T_m 呈现升高的趋势, ϵ_m 在 $950\sim 1100$ 之间。

2.4 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的铁电性能分析

图 6 为室温下 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷样品在 150 kV/cm , 5 Hz 下测得的不同组分样品的单极 $P-E$ 曲线, 由图可知, 所有组分的样品都为细电滞回线, 显现出弛豫铁电体的特征。为了直观观察和分析 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷样品极化强度的变化情况, 根据图 6 中的单极电滞回线进行统计。

图 7 为 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的 P_{max} 和 P_r 与掺杂含量的关系曲线。由图可知, 陶瓷样品的 P_r 均小于 $2 \mu\text{C/cm}^2$, P_r 越小, 越有利于提高储能效率。随着 La 含量增大, P_{max} 呈增大趋势。当 x 从 0 增至 0.2 时, 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷 P_{max} 值逐渐从 $10.06 \mu\text{C/cm}^2$ 增大至 $13.12 \mu\text{C/cm}^2$, 可见掺杂适量的 La 元素可以使 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷 P_{max} 提高, 有利于提高材料的储能密度。

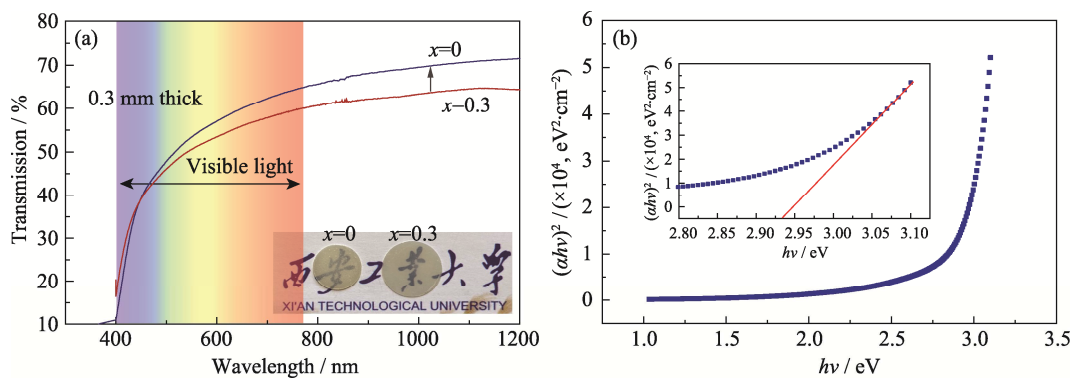


图 4 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的透过率图(a)和 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的 $(\alpha h\nu)^2$ 随 $h\nu$ 的变化关系图(b)
 Fig. 4 Transmission spectra (a) of 0.825KNN-0.175SLSN ceramic, with inset showing photographs of the 0.3 mm specimens, and plots (b) of $(\alpha h\nu)^2$ and $h\nu$ of the 0.825KNN-0.175SLSN ceramic with $x=0.3$

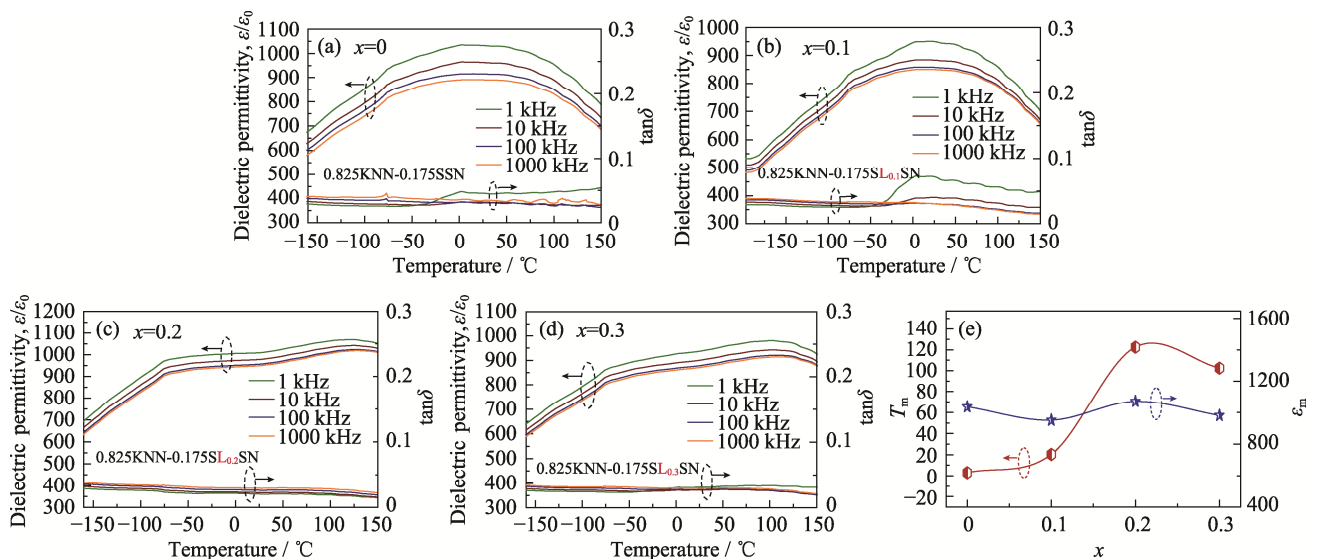


图 5 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷样品的介电性能-温度关系图(a~d)和 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的

T_m , ϵ_m 与 La 掺杂含量关系图(e)

Fig. 5 Temperature dependence of the dielectric properties (a~d), T_m and ϵ_m (e) of 0.825KNN-0.175SLSN ceramics

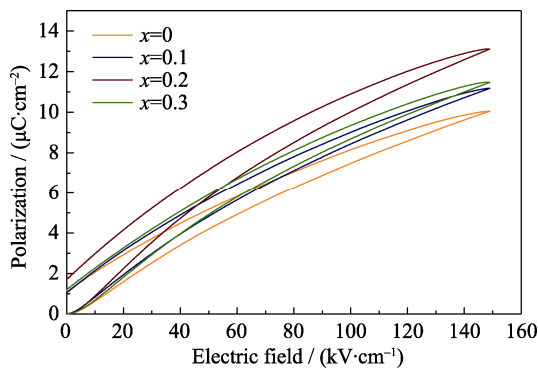


图 6 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷在 150 kV/cm 电场下的单极 P-E 曲线

Fig. 6 P-E loops of 0.825KNN-0.175SLSN ceramics at selected applied electric fields

Colorful figures are available on website

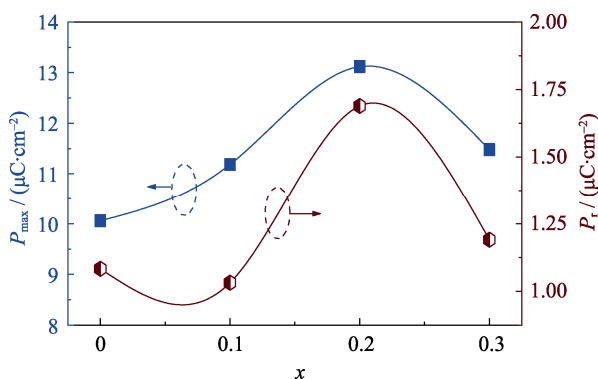


图 7 不同 La 掺杂含量陶瓷的 P_{max} 和 P_r

Fig. 7 P_{max} and P_r of 0.825KNN-0.175SLSN ceramics as a function of x

影响储能密度的另一个重要因素是陶瓷样品的击穿电场强度 E_b ^[9,28]。0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷在

击穿场强下的单极电滞回线如图 8(a~d)所示。铁电材料的储能密度和储能效率可通过以下公式获得^[29-31]：

$$W_{rec} = \int_{P_r}^{P_{max}} E dP \quad (4)$$

$$W = \int_0^{P_{max}} E dP \quad (5)$$

$$\eta = \frac{W_{rec}}{W} \times 100\% \quad (6)$$

其中, W_{rec} 、 W 、 P_{max} 、 P_r 、 E 、 η 分别表示陶瓷样品可利用储能密度、储能密度、饱和极化强度、剩余极化强度、外加电场和储能效率。通过对图 8(a~d)所得的单极电滞回线进行积分计算, 得到图 8(e)所示的 W 、 W_{rec} 随 x 值的变化曲线, 图 8(f)为 E_b 、 η 随 x 值的变化曲线。随着 La 含量增大, 不同组分陶瓷的 W_{rec} 和 W 值呈现逐渐减小之后再增大的趋势。由于气孔和击穿场强的限制, 在 $x=0.2$ 时储能密度最低, $W=1.14 \text{ J/cm}^3$ 及 $W_{rec}=0.95 \text{ J/cm}^3$ 。0.825KNN-0.175SLSN($x=0.3$)陶瓷具有最优的储能密度 $W=2.25 \text{ J/cm}^3$ 及 $W_{rec}=1.85 \text{ J/cm}^3$ 。

3 结论

本研究采用稀土元素 La 掺杂改性 0.825($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 -0.175Sr($Sc_{0.5}Nb_{0.5}$) O_3 陶瓷。掺杂后 0.825($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 -0.175Sr_{1-3x/2}La_x($Sc_{0.5}Nb_{0.5}$) O_3 ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)陶瓷均具有单一的纯钙钛矿结构, 掺杂 La 元素并未改变基体材料的相结构, 均为高对称性的伪立方相, 并在一定程度上抑制晶粒生长, 减小晶粒尺寸。随着 La 掺杂量增大, 0.825KNN-

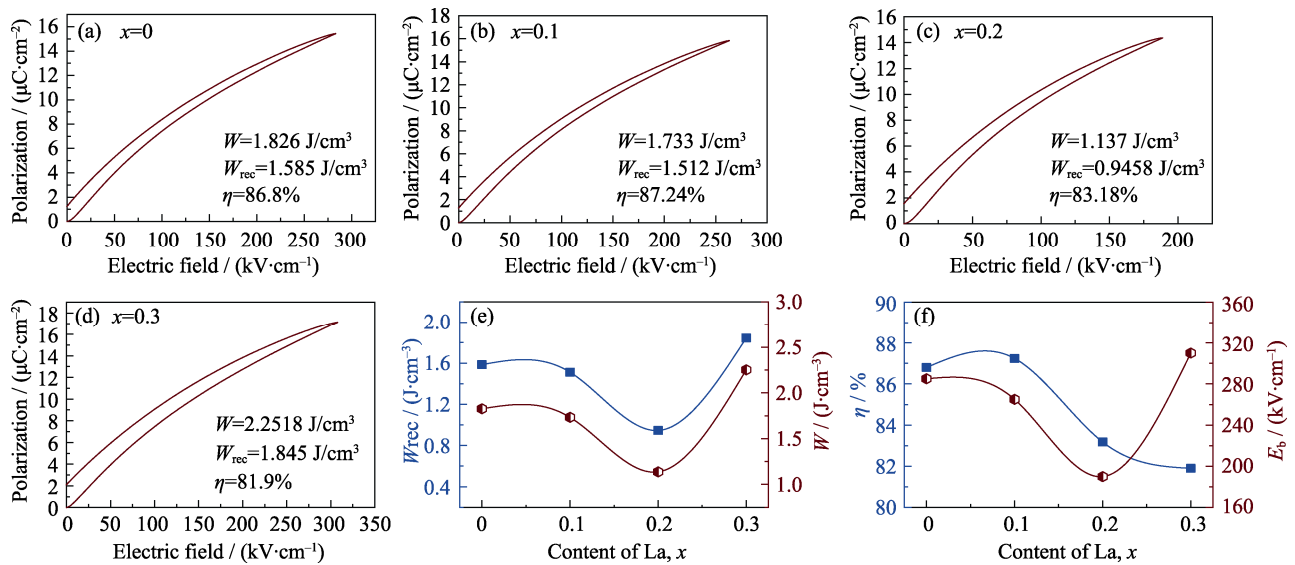


图8 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷在击穿场强下的单极 P - E 曲线(a-d), 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的 W 、 W_{rec} 与 x 的关系曲线(e), 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷的 η 和 E_b 与 x 的关系曲线(f)

Fig. 8 Unipolar P - E hysteresis loops (a-d) of 0.825KNN-0.175SLSN ceramics under different electric fields, variation (e) of W and W_{rec} , for the 0.825KNN-0.175SLSN ceramics with different x , and variation (f) of η and E_b for the 0.825KNN-0.175SLSN ceramics with different x

0.175SLSN 陶瓷饱和极化强度 P_{max} 呈现增大的趋势。在 $x=0.3$ 时, 0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷具有优异的透明性, 在可见光波长 780 nm 及近红外波长 1200 nm 处透过率分别达 65.2% 及 71.5%, 同时实现了最佳的储能特性: $W=2.25 \text{ J/cm}^3$ 、 $W_{\text{rec}}=1.85 \text{ J/cm}^3$ 、 $\eta=81.9\%$ 。0.825KNN-0.175SLSN 陶瓷是有望取代铅基材料作为透明储能介质材料。

参考文献:

- [1] YAO Z H, SONG Z, HAO H, *et al.* Homogeneous/inhomogeneous-structured dielectrics and their energy-storage performances. *Advanced Materials*, 2017, **29**(20): 1601727.
- [2] YANG L, KONG X, LI F, *et al.* Perovskite lead-free dielectrics for energy storage applications. *Progress in Materials Science*, 2019, **102**: 72-108.
- [3] WANG H, LIU Y, YANG T, *et al.* Ultrahigh energy-storage density in antiferroelectric ceramics with field-induced multiphase transitions. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29**(7): 1807321.
- [4] ZHAO P, WANG H, WU L, *et al.* High-performance relaxor ferroelectric materials for energy storage applications. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(17): 1803048.
- [5] LI J T, BAI Y, QIN S Q. Direct and indirect characterization of electrocaloric effect in (Na, K)NbO₃ based lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, 2016, **109**(16): 162902-162904.
- [6] WANG X J, WU J G, BRAHIM D. Enhanced electrocaloric effect near polymorphic phase boundary in lead-free potassium sodium niobate ceramics. *Applied Physics Letters*, 2017, **110**(6): 063904.
- [7] YANG Z T, GAO F, DU H L, *et al.* Grain size engineered lead-free ceramics with both large energy storage density and ultrahigh mechanical properties. *Nano Energy*, 2019, **58**: 768-777.
- [8] DU H L, YANG Z T, GAO F, *et al.* Lead-free nonlinear dielectric ceramics for energy storage applications: current status and challenges. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, **33**(10): 1046-1058.
- [9] 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. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(36): 13778-13785.
- [10] SNOW C S. Fabrication of transparent electrooptic PLZT ceramics by atmosphere sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, **56**(2): 91-96.
- [11] LI G R, RUAN W, ZENG J T, *et al.* The effect of domain structures on the transparency of PMN-PT transparent ceramics. *Optical Materials*, 2013, **35**(4): 722-726.
- [12] LU X P, XU J W, LING Y, *et al.* Energy storage properties of (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.93}Ba_{0.07}TiO₃ lead-free ceramics modified by La and Zr co-doping. *Journal of Materials*, 2016, **2**(1): 87-93.
- [13] WANG Y F, LV Z L, HUI X, *et al.* High energy-storage properties of [(Bi_{1/2}Na_{1/2})_{0.94}Ba_{0.06}][La_(1-x)Zr_xTiO₃] lead-free anti-ferroelectric ceramics. *Ceramics International*, 2014, **40**(3): 4323-4326.
- [14] REN X, JIN L, PENG Z, *et al.* Regulation of energy density and efficiency in transparent ceramics by grain refinement. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **390**: 124566.
- [15] ZHANG M, YANG H, LI D, *et al.* Excellent energy density and power density achieved in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-based ceramics with high optical transparency. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **829**: 154565.
- [16] HEARTLING G S. Improved hot-pressed electrooptic ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ system. *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, **56**(2): 91-96.
- [17] 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. *Ceramics International*, 2017, **43**(4): 3720-3725.
- [18] ANDREAS K, THOMAS H, JEN K. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**(2): 207-221.
- [19] PEELEN J, METSELAAR R. Light scattering by pores in polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*, 1974, **45**(1): 216-220.
- [20] KRELL A, BLANK P, MA H, *et al.* Transparent sintered corundum with high hardness and strength. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(10): 3150-3155.

- Society*, 2010, **86**(1): 12–18.
- [21] FU J, ZUO R Z, XU Y D, *et al.* Investigations of domain switching and lattice strains in (Na,K)NbO₃-based lead-free ceramics across orthorhombic-tetragonal phase boundary. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(3): 975–983.
- [22] CHENG X J, GOU Q, WU J G, *et al.* Dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties in potassium sodium niobate ceramics with rhombohedral-orthorhombic and orthorhombic-tetragonal phase boundaries. *Ceramics International*, 2014, **40**(4): 5771–5779.
- [23] LIN C, WU X, LIN M, *et al.* Optical, luminescent and optical temperature sensing properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-ErBiO₃ transparent ceramics. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, **706**: 156–163.
- [24] 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. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, **26**(9): 6769–6775.
- [25] LIU Z Y, FAN H Q, PENG B L. Enhancement of optical transparency in Bi₂O₃-modified (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.9}Sr_{0.1}Nb_{0.9}Ti_{0.1}O₃ ceramics for electro-optic applications. *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(24): 7958–7966.
- [26] WOOTEN F. Optical properties of solids. *American Journal of Physics*, 1973, **41**(7): 939–940.
- [27] CHAI Q Z, YANG D, ZHAO X M, *et al.* Lead-free (K,Na)NbO₃-based ceramics with high optical transparency and large energy storage ability. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(6): 2321–2329.
- [28] QU B Y, DU H L, YANG Z T. Lead-free relaxor ferroelectric ceramics with high optical transparency and energy storage ability. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4**(9): 1795–1803.
- [29] DAI Z H, XIE J L, CHEN Z B, *et al.* Improved energy storage density and efficiency of (1-x)Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃-xBiMg_{2/3}Nb_{1/3}O₃ lead-free ceramics. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **410**: 128341.
- [30] DAI Z H, XIE J L, LIU W G, *et al.* An effective strategy to achieve excellent energy storage properties in lead-free BaTiO₃ based bulk ceramics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(27): 30289–30296.
- [31] DAI Z H, XIE J L, FAN X, *et al.* Enhanced energy storage properties and stability in Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O₃ modified 0.65BaTiO₃-0.35Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **397**: 125520.