

DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260402

偏铌酸铅 PbNb_2O_6 高温压电陶瓷的研究进展

李纯纯¹, 曹雷超¹, 汪尧进², 李景雷¹, 李 飞^{1*}

(1. 西安交通大学 电子科学与工程学院, 陕西 西安 710049;

2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210014)

摘 要: 作为一类具有典型钙钛矿结构特征的高性能铁电材料, 偏铌酸铅(PbNb_2O_6 , PN)因高达 570 °C 的居里温度(t_c)、高压电系数(d_{33}/d_{31})、低机械品质因数($Q_m \approx 20$)以及卓越的高温稳定性, 成为高温压电材料领域的关键候选体系。从晶体化学与相变动力学角度, 系统探讨 PN 基材料结构特性变化对其极化响应、介电损耗等物理化学性能的调控机制, 以及通过先进制备技术优化其综合性能; 总结 PN 基材料在压电器件、储能系统等领域的应用进展, 以及室温下其铁电相稳定性差和工艺成本较高等瓶颈问题; 提出包括多尺度结构设计、高通量制备技术开发及跨学科应用拓展等 PN 基材料的未来研究方向。研究结果可为新型压电材料体系的设计与实际应用提供重要参考。

关键词: 偏铌酸铅; 制备方法; 高温压电陶瓷

分类号: (中图) TQ174.75; TM282

文献标志码: A

压电效应是电信号与机械信号之间相互耦合的物理现象, 能够实现电能与机械能之间的双向转换。基于压电效应的高性能电子器件, 如传感器、换能器和驱动器等, 已被广泛用于医用超声探头、声呐系统、超声电机及无损检测等多个领域^[1-2]。其中, 高温压电材料是众多关键技术与工业应用的基础材料, 可在高温、恶劣环境下实现传感、驱动、能量收集或信号处理等功能。如图 1 所示, 汽车内燃机燃油电喷系统中的多层压电驱动器、深地石油开采测井中使用的压电超声换能器、核反应堆回路管道中的压电超声波定位探测器, 以及大型航空发动机和航天推进器关键部位状态监测与故障诊断系统中必备的压电加速度传感器等, 均需采用能够在 260 °C 以上高温条件下正常工作的压电材料, 以确保器件在较宽温度范围内的稳定性及可靠性^[3-5]。作为换能器或传感器等核心元件的关键材料, 高温压电陶瓷在航空航天、核能、冶金、石油化工及地质勘探等多个领域, 展现出广阔的应用前景。

常用压电材料均具有一个特征温度(居里温度, t_c), 当环境温度超过该温度时, 压电材料的压电

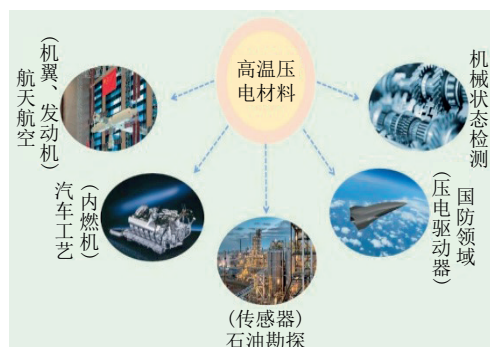


图 1 高温压电材料的典型应用场景

Fig. 1 Typical application scenarios of high-temperature piezoelectric materials

性能完全丧失。以锆钛酸铅(lead zirconate titanate, PZT)材料为例, 其 $t_c = 200 \sim 400$ °C, 难以满足高温环境下的实际应用需求^[6]。同时, 随着温度升高, PZT 材料的电导率显著上升, 进而引发两个关键问题: 第一, 电荷泄漏。压电效应所产生的电荷在传输至测量电路之前, 通过材料本体泄漏, 导致其信号严重衰减甚至完全消失; 第二, 热退极化。在高温条件下, 原本在强电场作用下完成极化的压电材料, 由于离子迁移率加快, 其内部电畴结构被

收稿日期: 2026-01-27

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2024YFE0109300)

作者简介: 李纯纯(1987—), 男, 副研究员, 博士, 主要从事高温压电材料研究, (电子信箱)lichunchun@xjtu.edu.cn。

* 通信联系人: 李飞(1983—), 男, 教授, 博士, 主要从事弛豫铁电电压电材料研究, (电子信箱)fuli5@xjtu.edu.cn。

引用格式: 李纯纯, 曹雷超, 汪尧进, 等. 偏铌酸铅 PbNb_2O_6 高温压电陶瓷的研究进展[J]. 宁夏大学学报(自然科学版中英文), 2026, 47(3): 251-262.

破坏,进而造成其压电性能不可逆下降^[7-8]。此外,高温环境还加速了材料的化学反应(如氧化反应)、晶界扩散以及相变等过程,导致材料的机械性能劣化、压电性能衰退及使用寿命缩短(表现为材料老化与疲劳)。因此,在高温压电材料的研发过程中,应综合考虑材料的 t_c 、压电响应及电导率等多个参数之间的协同效应,使其满足实际应用需求;同时,

还需关注高温环境下各参数可能发生的动态变化。目前,国内外研究者针对高温压电材料的应用需求,已研发出多类成熟的产品体系,主要包括钙钛矿型、钨青铜型、铋层状结构型及层状类钙钛矿结构型等4大类。典型生产企业及其代表性产品,主要以高温压电陶瓷为主,相关技术与市场主要由欧美及瑞士等地企业占据主导地位(表1)。

表 1 典型高温压电陶瓷厂商及其代表性产品
Tab. 1 Typical high-temperature piezoelectric ceramic manufacturers and representative products

品牌	材料体系	代表性产品	核心特性	应用领域
Piezo Technologies (美国)	PN 基陶瓷	K-81、K-83、 K-85、K-91	Q_m 低,高温高压下稳定性优异,横向耦合系数($k_{\perp}$)低,且频率常数(N)高; K-81、K-83、K-85、K-91 的 t_c 分别为 460、200、300、460 °C	宽带检测设备、精密检测仪器(如缺陷检测仪、测厚仪、低频厚度谐振仪)
Endevco (美国)	PZT 基改性陶瓷	Model 6227M1	高灵敏度($d_{33}\approx 450$ pC/N),宽温域稳定性好,成本低, $t_c\approx 350$ °C(改性 PZT)	航空发动机振动传感器、高温工业设备状态监测器
PCB Piezotronics (美国)	铋层状结构陶瓷	HT-356A01	超高 t_c (650 °C),低介电损耗($\tan \delta < 0.02$, 400 °C),优异的抗辐照性能	核电站反应堆压力容器监测、深井钻井随钻测量
Vibro-Meter (瑞士)	VC2 型单晶材料	CP103	超高压电应变系数($d_{31}>800$ pC/N)、抗疲劳性能优异,采用单晶定向生长技术($\langle 001 \rangle$ 取向),连续工作温度为 $-54\sim 650$ °C,极限工作温度为 $-196\sim 700$ °C	燃气轮机叶片动态应力监测、超音速飞行器气动热载荷传感器
B&K (丹麦)	稀土掺杂 PZT 陶瓷	DeltaTron 4522B	宽带响应($0.1\sim 1.0\times 10^4$ Hz),对湿度不敏感,极化过程迅速, $t_c\approx 350$ °C(掺杂 PZT)	风电齿轮箱故障预警、注塑机压力闭环控制系统

具有钨青铜结构特征的PN材料,因其独特的物理化学性质,在高温压电材料领域展现出显著优势。PN材料不仅具有570 °C的高 t_c ,还能在极端温度条件下维持压电效应稳定性,更兼具高 d_{33}/d_{31} 和 $Q_m(>20)$,其综合性能显著优于传统材料^[9-11]。值得注意的是,通过多元离子(如 Bi^{3+} 、 K^+ 等)掺杂,可有效调控PN基材料的铁电相变行为,使其从尖锐的正常铁电相变转变为弥散的弛豫型相变。这种可调控的弥散相变特性,为PN基材料的广泛应用提供了新维度:一方面,拓宽了该材料的温度稳定性窗口,使其在高温传感器、致动器等领域应用的可靠性显著提升;另一方面,基于弥散相变带来的极化响应可调性,为探索该材料在高温环境下能量存储等特殊场景中的应用提供了新思路。

尽管我国在PN基材料的研发与产业化方面已

取得一定进展,但总体上仍处于发展阶段,尚未形成成熟的商业化产品体系。与国际主流高温压电材料及其相关器件相比,国产PN基材料在综合性能和工程化稳定性方面仍存在一定差距,主要表现在:在保持材料具有较高 t_c 的同时,其 d_{33} 、 d_{31} 、 $\tan \delta$ 、 Q_m 及其批次一致性等关键指标,仍有待进一步优化,且长期服役下材料的可靠性与工程应用成熟度也相对不足。这种性能差距,导致相关核心元件长期依赖进口,突显了从材料研发到器件应用产业链中存在的断裂问题。为了打破这一技术壁垒,国内研究亟需从以下基础科学和工程化难点实现突破:首先,高温烧结($>1\ 250$ °C)过程中正交铁电相亚稳态占比波动,导致材料的压电系数(d_{33})存在显著批次偏差^[12]。其次,传统掺杂策略(如碱土金属置换)对晶格畸变能的调控效率不足;氧空位浓度与畴结

构动态响应之间的构效关系尚未建立^[13]。此外,产学研协同机制缺失也带来了严峻挑战:一方面,高性能烧结装备(梯度控温炉或微波烧结系统)与精密成型技术的升级迟滞,严重制约实验室成果转化效率^[9,12];另一方面,多层器件成型成品率较国际先进水平存在显著差距,反映我国在工艺控制精度方面存在系统性不足^[14]。这些因素共同导致我国的PN基压电材料与国际领先水平存在明显差距。

自20世纪50年代以来,PN材料凭借其独特的钨青铜晶体结构,在高温压电领域展现出不可替代的应用价值。然而,制备工艺复杂、铁电相变不稳定及压电性能受限等问题,阻碍了PN基压电材料的实际应用与商业化进程。系统梳理PN基压电材料的研究现状,全面分析其在高温环境下表现出的优异压电性能与稳定性;总结近年来国内外PN基压电材料的相关研究成果,探讨针对该材料的组成设计、微观结构调控、掺杂改性以及制备工艺优化等方面技术路径。同时,面对PN基压电材料在高温电子器件应用中所面临的工程化阻碍,如热稳定性差、机械强度下降及界面性能退化等问题,提出相应的解决方案与改进策略;结合当前新型电子器件的发展趋势,展望PN基压电材料在未来高温传感器、能量收集装置及高频声波器件等领域的应用前景,旨在为相关研究提供理论支撑与技术参考。

1 偏铌酸铅(PN)的晶体结构

1953年,Goodman^[15]首次报道具有典型未填满型钨青铜结构铁电体 PbNb_2O_6 ,其晶胞化学通式为 $(\text{A}1)_2(\text{A}2)_4(\text{C})_4(\text{B}1)_2(\text{B}2)_8\text{O}_{30}$,其中,晶体结构基元由共顶点的 NbO_6 八面体相互连接并构成三维网络。该结构中包含5种阳离子占位:沿 c 轴延伸的A1、A2通道位置通常被 Pb^{2+} 等较大半径阳离子占据;C位因几何约束常呈空位状态;而B1、B2位则被 Nb^{5+} 等较小半径阳离子占据。晶体化学分析结果显示, NbO_6 八面体的协同畸变是PN材料产生自发极化的主要根源。相变分析结果(图2)显示,PN材料在高温区($>1250^\circ\text{C}$)以顺电四方相(空间群 $P4/mbm$,图2(c))稳定存在。在降温过程中,PN材料的相结构演变受冷却速率调控:快速冷却(淬火)条件可抑制其四方 $\rightarrow$ 三方的重构型相变,使其转变为具有压电响应的正交铁电相(空间群 $Ama2$,图2(a));而在平衡冷却条件下,高温顺电四方相倾向于向室温稳定的三方相转变(空间群 $R3m$,图2(b))^[16-18]。图2(d)为PN材料在不同冷却速率下的相形成路径示意图。

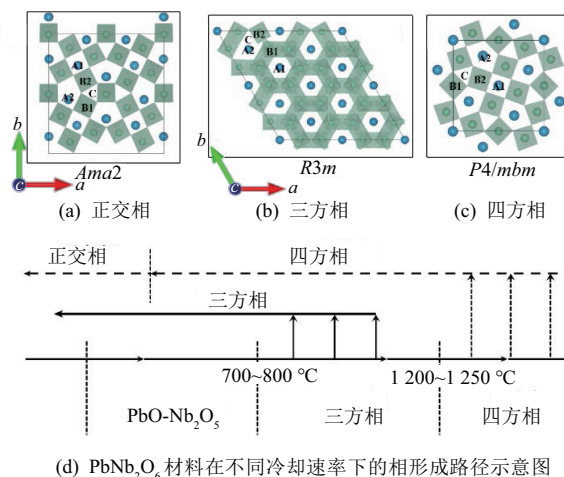


图2 NbO_6 八面体沿 $[001]$ 方向共点连接的结构与相形成路径

Fig. 2 Structure and phase formation path of NbO_6 octahedra connected along the $[001]$ direction

介电-压电性能研究提供了重要参考。

基于这种多态相变特性,PN材料表现出独特的铁电有序性与结构稳定性,使其在高温压电材料领域的研究价值日益突显:首先,PN材料的 t_c 高达 570°C ,显著高于传统压电材料(如PZT的 $t_c=200\sim400^\circ\text{C}$),使其在高温环境下仍能保持稳定的铁电性,适用于航空航天、高温传感等极端环境领域。其次,PN材料表现出较低的 Q_m (约为20),意味着其机械阻尼较大、谐振峰较宽,这使其在宽频带或高阻尼超声换能器(如无损检测探头)应用中更具优势;但另一方面,较低 Q_m 意味着其谐振选择性与谐振稳定性相对不足,不适用于对高 Q_m 、窄带及高谐振稳定性有严格要求的器件(如滤波器、窄带谐振器等)。此外,PN材料具有显著的压电各向异性,在静水压作用下可产生优异的机电响应,进而拓宽其在特定超声传感领域的应用潜力。值得注意的是,PN材料的抗退极化能力在接近 t_c 时仍能保持较高水平,表明其极化稳定性优于多数传统铁电材料,这一特性与其晶体结构中复杂的极化取向机制密切相关。这些优势共同构成了PN材料在高温和特殊环境应用中的独特竞争力。

虽然PN材料展现出高温稳定性和潜在应用价值,但其研究与实际应用仍面临多重挑战:首先,PN基陶瓷的制备难度较大,需在高温下烧结,且只有通过快速冷却工艺才能获得具有正交铁电相的晶体结构。这样苛刻的制备条件,不仅限制了PN基材料的可重复性,也加大了规模化生产的难度。其次,PN材料的铁电相在室温下本征稳定性较差,通常与三方顺电相共存,这种多相共存状态源于其晶体内部应变能与极化能竞争,导致其压电性能和机

电耦合系数难以达到理想水平。此外,PN 材料的压电性能和机电耦合系数相较于传统材料(如 PZT)较低,进一步限制了其在高精度压电器件或高性能传感领域的应用。这些问题的根源可追溯至 PN 材料的复杂晶体结构和相变行为,亟需通过材料改性、工艺优化或复合设计等手段突破其性能瓶颈。

针对上述问题,当前 PN 基材料的研究主要围绕微观结构调控展开,包括通过离子掺杂策略优化晶格畸变以增强极化响应、通过界面工程抑制相变过程中的缺陷形成,以及通过微结构设计提升晶界结合强度等。这些协同改性手段,为平衡 PN 基材料的高温稳定性与机电性能提供了新思路,有助于拓宽其在智能传感系统与极端环境器件中的应用。

2 PN 基材料的制备工艺优化

近年来,钨青铜结构 PN 基材料因优异的高温压电性能,在航空航天、能源勘探等领域展现出巨大应用潜力,促使研究者对其制备工艺进行了广泛且深入的探索与创新。针对传统制备过程中存在的相稳定性差、烧结温度高等核心问题,研究者已发展了多尺度协同调控策略,如从原子尺度方面,通过精确的离子掺杂调控氧八面体畸变程度;从晶粒尺度,通过两步烧结法实现晶界扩散与晶粒生长的解耦控制等^[10,19,20]。

2.1 离子掺杂

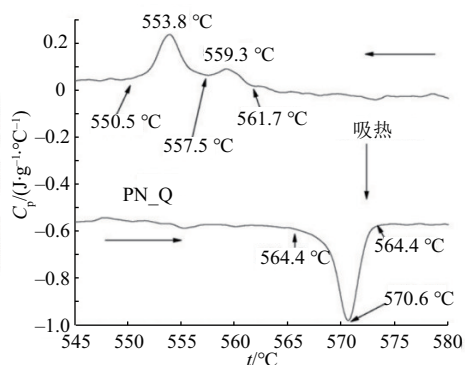
离子掺杂是优化 PN 基陶瓷性能的重要手段之一。通过精确调控掺杂离子的价态、半径及在晶格中的占位,可有效调控 PN 基陶瓷的晶格结构、缺陷浓度和致密度,并降低陶瓷的烧结温度,从而优化其烧结特性和电学性能。Li 等^[10]通过 Ca、Ti 共掺杂策略实现 PN 基陶瓷的 t_c 提升;同时,调控晶格畸变能,使陶瓷致密度达到理论致密度的 95% 以上,证实了双元素掺杂对结构稳定性的增强作用。Aslam 等^[19]采用溶胶-凝胶法构建 $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0 \leq x \leq 1$) PN 基陶瓷体系,采用高分辨透射电镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 分析,发现 Cu^{2+} 掺杂可导致陶瓷晶格畸变,使 PN 基陶瓷产生残余应变,进而使其平均晶粒尺寸从 55.9 nm ($x=0$) 降低至 44.07 nm ($x=1$),并伴随三方相向单斜相的完全结构相变。因此,通过精确控制掺杂离子的价态、半径及在晶格中的占位,可实现对 PN 基陶瓷的相组成、微观结构及功能特性的多维度协同调控。

2.2 两步烧结

两步烧结工艺可分离晶粒成核与生长动力学过程,在抑制材料晶粒异常生长的同时促进其致密化,从而显著提升材料的机械强度和电学性能^[20]。Ray 等^[21]提出一种两段式热处理工艺,成功制备出高纯度铁电正交相 PN 基陶瓷。该工艺中,通过分步控制烧结温度与时间,不仅有效抑制了杂质相析出,还大幅度缩短了传统工艺的耗时。Kato 等^[16]通过实验揭示, La_2O_3 掺杂可诱导晶界偏析,进而显著降低晶界迁移率。通过这一机制,有效抑制了低温向高温相变过程中引发的晶粒异常生长,可获得具有细小晶粒和高致密度的陶瓷材料。Venet 等^[22]通过先在 1 300 °C 下热处理 1 h,随后在 1 050 °C 下煅烧 3.5 h,无需淬火处理即获得正交相铁电 PN 基陶瓷。该方法显著简化了 PN 基陶瓷的制备流程,同时保持了其相纯度。Zhao 等^[23]系统研究固相反应和两步烧结相结合的制备工艺,通过添加质量分数 (w) 为 0.5% 的 ZrO_2 作为烧结助剂,成功制备全正交铁电相 PN 基陶瓷。同年,该团队^[24]进一步优化两步烧结参数,通过精确控制升温速率与保温时间,成功制备具有均匀微观结构的正交相 PN 基陶瓷,为高性能铁电器件的规模化制备提供了技术支持。

2.3 热处理

热处理工艺(如淬火、退火等)是调控 PN 基陶瓷晶相、晶粒尺寸及缺陷分布的重要手段。Lee 等^[25]通过热压工艺控制 PN 基陶瓷的微观结构,成功制备具有大机电耦合系数 ($k_t=0.39$) 的 PN 基陶瓷。Xue 等^[26]通过 1 300 °C 淬火并结合机械活化方法,实现了在玻璃基体中诱导 PN 纳米晶体的均匀成核与稳定生长。Lee 等^[27]进一步优化烧结工艺,采用快速加热至 1 250 °C 的烧结方法,制备致密且晶粒尺寸小于 1 μm 的 PN 基压电陶瓷。Jones 等^[28]的研究结果显示,退火处理可有效缓解 PN 基陶瓷的内应力,进而抑制裂纹桥联效应,从而显著提高 PN 基陶瓷的韧性。Sahu 等^[29]通过淬火工艺处理 PN 材料,在该材料的吸放热曲线中发现明显的差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 信号(图 3,图中样品为经 1 270 °C 烧结后淬火至室温的 PN 材料),这为通过淬火工艺调控 PN 材料相变行为提供了重要的热力学支撑。Chakraborty 等^[30]进一步验证了淬火法在相结构控制中的潜力,并成功制备出纯正交相或三方相 PN 基陶瓷。Jin 等^[11]通过创新工艺,在 260 °C 硅油中对 PN 基陶瓷进行热处理,发现其直流电阻率从 $3.8 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$,而 1 kHz 下的 $\tan \delta$ 则增加约 43 倍。

图3 加热、冷却过程PN材料的DSC信号随着温度的变化^[29]Fig. 3 DSC signal variation with temperature during heating and cooling of PN^[29]

2.4 其他关键制备工艺

除了上述策略外,PN基材料的制备还采用了多种工艺方法,进一步拓宽了其结构调控范围与应用边界。Li等^[31]通过熔盐法稳定PN基材料的正交相结构,发现该方法通过降低相变温度或加入杂质来稳定室温下的高温相。Lu等^[32]采用水热合成法实现亚微米级球形PN颗粒的可控合成。Rybjanets等^[33]基于多孔铁电陶瓷技术制备改性PN基材料,制得性能优异且稳定的多孔压电元件。Venet等^[34]发现Ti掺杂可提高PN基材料的 t_c (563 °C),并促进其致密化(达95%),这在纯PN材料中很难通过常规方法获得。Cardoso等^[35]采用脉冲激光沉积技术(pulsed laser deposition, PLD),在不同基底温度和氧气压力下制备不同相结构PN薄膜。

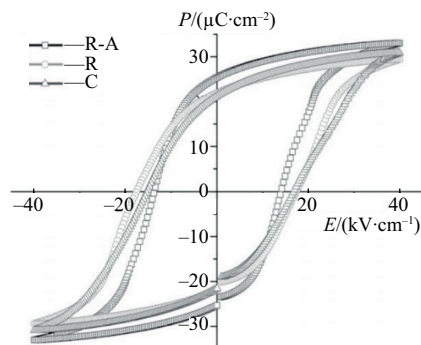
3 PN基材料的应用性能优化

3.1 压电性能

PN材料因优异的压电性能,如高 d_{33} 、 k_t 及 t_c (570 °C),在超声换能器、高温压电振动传感器等领域展现出重要应用价值。通过元素掺杂和微观结构调控策略,可有效优化PN基材料的综合性能,拓宽其应用范围。

在A位掺杂方面,Ba、La、Ca等元素被广泛用于取代 Pb^{2+} 。Soejima等^[36]通过Ba、La共掺杂策略制备 $[(\text{Ba}, \text{Pb})_{1-3y/2}\text{La}_y]\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷,其 $k_t=0.49$, $k_p=0.10$ 。Sun等^[18]通过在 $\text{Pb}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 中添加 $w(\text{CeO}_2)=30\%$ 制备PN基材料,实验结果显示,该材料的 $k_t=0.40$ 、 $d_{33}=71 \text{ pC/N}$ 、 $t_c=526 \text{ °C}$,适用于高温高频超声换能器的制备领域。Dursun等^[37]通过退火工艺控制晶界相液相烧结过程,成功制备高致密度 $\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷。图4为该陶瓷的电极化强度(P)-外加电场(E)滞后回线,其剩余

极化强度(P_r)达 $33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $d_{33}=305 \text{ pC/N}$, $t_c=340\sim 350 \text{ °C}$ 。

图4 R、R-A和C样品在1300 °C下烧结6h后的P-E滞后回线^[37]Fig. 4 P-E hysteresis loops of the R, R-A, and C samples sintered at 1300 °C for 6 h^[37]

同年,Chen等^[38]通过 La^{3+} 离子取代 Pb^{2+} 方法制备 $\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 陶瓷,实验结果显示,该方法能够有效细化陶瓷晶粒;在1230 °C烧结温度下获得综合性能较高陶瓷,陶瓷的 $t_c=525 \text{ °C}$, $d_{33}=62.3 \text{ pC/N}$, $Q_m=11.64$, $k_t=0.3342$,显示该陶瓷的能量转换效率得到显著提升。此外,Chen等^[39]还制备出具有单一铁电相的 $\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2$ ($w=0.25\%$)陶瓷,该陶瓷在经1260 °C烧结后表现出优异的压电性能,即高 d_{33} (82 pC/N)、低 Q_m (20.52)、低 $\tan \delta$ (0.0062)及高 t_c (535 °C)。Jin等^[40]采用传统固相反应法制备 $(\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.08})\text{Nb}_2\text{O}_6-x(\text{MnO}_2)-w(\text{TiO}_2)=0.25\%$ 陶瓷,发现Mn掺杂产生的缺陷偶极子抑制热激活畴壁运动;该陶瓷的 $d_{33}=90 \text{ pC/N}$, $\tan \delta=0.5\%$,且Mn掺杂完全抑制了300~400 °C的介电常数异常。

B位掺杂以Ti、Mn、Sn等元素为主。Yamashita^[41]在处于成分-温度相图准同型相界(morphotropic phase boundary, MPB)附近的 $\text{Pb}[(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3]+0.01\text{PN}$ 体系中,发现当 $x=0.435$ 时,该材料的介电常数($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=3200$)和压电系数($d_{33}=590\times 10^{-12} \text{ m/V}$)达到最大值。Zhang等^[42]采用传统固相反应法制备正交铁电相 $(\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01})_{1+y}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$ 陶瓷,发现Ti的掺杂能抑制陶瓷孔隙形成,当 $y=0.075$ 时,陶瓷具有最佳的电学性能, $\epsilon_r=182$, $\tan \delta=0.0018$, $d_{33}=84 \text{ pC/N}$, $t_c=564 \text{ °C}$ 。

共掺杂策略通过A、B位协同优化作用,提高PN基材料压电相的结构稳定性和热稳定性。Briot等^[43]通过Pb、Nb位掺杂,构建PN基陶瓷的 Q 、 k_p 计算模型,为陶瓷的性能优化奠定了理论基础。Xue等^[44]通过溶胶-凝胶法制备 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Nb}_2)_{0.98}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 铁电薄膜,实验结果显示,经900 °C退火工艺处理,薄膜

呈现正交相结构,在 143 kV/cm 电场下表现出优异的铁电特性,即 $P_r=12.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,矫顽场(E_c)约为 39 kV/cm。Cai 等^[45]通过 A 位 Ca 掺杂结合 B 位 Mn 掺杂的协同作用,抑制铁电-顺电相变,使 d_{33} 稳定在 71 pC/N,进而显著提升了 PN 基材料结构及其压电性能的热稳定性。Huang 等^[46]制备 PbNb_2O_6 -La-Mn 共掺杂钨青铜型压电陶瓷,实验结果显示,高温下 Mn 诱导的缺陷偶极子可加速 d_{33} 增长,并在随后冷却过程中实现压电性能可逆恢复,这为高温器件设计提供了新思路。近年来,Zhao 等^[47]通过 Bi^{3+} 、 Ti^{4+} 共掺杂制备 $\text{Pb}_{1-2x}\text{Bi}_{2x}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_6$ 钨青铜结构陶瓷,当 $x=0.08$ 时,陶瓷表现出最佳压电性能,即 $d_{33}=92 \text{ pC}/\text{N}$, $t_c=593^\circ\text{C}$, $k_p>0.6$,展现出高温超声检测潜力。Huang 等^[48]进一步通过 Bi^{3+} 掺杂制备 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}(\text{Nb}_{0.92}\text{Sn}_{0.0375}\text{Ti}_{0.0625})_2\text{O}_6$ ($x=0\sim0.28$) 陶瓷,该陶瓷的 d_{33} 达 98 pC/N,铁电相变呈现弥散特性(diffuse phase transition, DPF),这显示陶瓷的相结构可调性能增强。

除了掺杂方法外,两步烧结法、晶粒取向控制及烧结助剂调控等工艺手段,也能提升 PN 基材料的压电性能。例如,Hagh 等^[49]采用分层制造工艺(layered manufacturing, LM)制备定向 PbNb_2O_6 陶瓷,再通过晶粒取向调控方法,提高陶瓷的性能,即压电性能、 d_{33} 、 g_{33} 及 P_r 分别提升 71%、23%、31% 和

80%,表明通过模板法调控晶粒取向,可有效增强 PN 基材料的压电各向异性。同年,Holbert 等^[50]对基于 PN 基材料制备的压电声发射传感器进行 ^{60}Co γ -射线(剂量约为 1 MGy)辐照实验,发现传感器的 g_{33} 、 k_p 及 Q_m 均下降,显示极端辐射环境下需针对性优化材料的抗辐照性能。Wu 等^[51]采用两步烧结法制备 Ta^{5+} 掺杂的 $\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6$ 陶瓷,实验结果显示, Ta^{5+} 掺杂减小了陶瓷的晶粒尺寸并降低其 t_c ;当 $y=0.01$ 时,该陶瓷表现出优异的综合性能,即 $d_{33}=79 \text{ pC}/\text{N}$, $t_c=562^\circ\text{C}$, $k_t=35.33\%$ 。Xia 等^[52]向 PN 材料中添加 $x(\text{Nb}_2\text{O}_5)=5\%$,发现过量 Nb^{2+} 诱导的 NbO_6 八面体畸变抑制其菱方相-四方相相变,使其 $d_{33}=69 \text{ pC}/\text{N}$ 、相对密度达 93.1%。Fang 等^[53]通过引入 CuO 作为烧结助剂的方法,显著提高了 PN 基材料的致密度(提高 11%),并同步优化了其 d_{33} 、 t_c 。

近年来研发的 PN 基陶瓷及其压电性能、介电性能见表 2。由表 2 可知,掺杂策略在压电陶瓷性能调控方面呈现显著性能权衡效果。A 位掺杂(如 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Ca^{2+}),可增强陶瓷内部的畴壁迁移能力,进而有效提升其压电常数($d_{33}>300 \text{ pC}/\text{N}$),但该方法往往导致陶瓷的 t_c 下降,削弱其热稳定性,从而限制其在高温环境下的广泛应用。相比之下,B 位掺杂(如 Ti^{4+} 、 Mn^{4+} 、 Sn^{4+}),有利于维持陶瓷具有

表 2 不同 PN 基陶瓷的压电与介电性能

Tab. 2 Piezoelectric and dielectric properties of different PN-based ceramics

PN 基陶瓷	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	k_t	k_p	$t_c/^\circ\text{C}$	Q_m	$\tan \delta$	文献
$\text{Pb}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{-CeO}_2(w=30\%)$	71.0	0.400 0	0.060 0	526	25.00	0.003 6	[18]
$[(\text{Ba}, \text{Pb})_{0.44}\text{La}_{0.04}]\text{Nb}_2\text{O}_6$	180.0	0.490 0	0.100 0	—	13.00	—	[36]
$\text{Pb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Nb}_2\text{O}_6$	305.0	—	—	350	—	—	[37]
$\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.06}\text{Nb}_2\text{O}_6$	62.3	0.334 2	—	525	11.64	—	[38]
$\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{-TiO}_2(w=0.25\%)$	82.0	—	—	535	20.52	0.006 2	[39]
$(\text{Pb}_{0.92}\text{Ba}_{0.08})\text{Nb}_2\text{O}_6\text{-MnO}_2(x=1.0\%)\text{-TiO}_2(w=0.25\%)$	90.0	—	0.290 0	505	16.00	0.005 0	[40]
$\text{Pb}[(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.565}\text{Ti}_{0.435}\text{O}_3]\text{-0.01PN}$	590.0	0.505 0	0.672 0	255	70.00	—	[41]
$(\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01})_{1.075}(\text{Nb}_{0.925}\text{Ti}_{0.075})_2\text{O}_6$	84.0	0.255 8	0.261 1	564	19.11	0.001 8	[42]
$\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}[\text{Nb}_{0.99875}\text{Mn}_{0.00125}]_2\text{O}_6$	71.0	—	—	531	—	—	[45]
$\text{Pb}_{0.84}\text{Bi}_{0.16}(\text{Nb}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})_2\text{O}_6$	92.0	—	0.660 0	593	—	0.017 0	[47]
$\text{Pb}_{0.76}\text{Bi}_{0.16}(\text{Nb}_{0.92}\text{Sn}_{0.0375}\text{Ti}_{0.0625})_2\text{O}_6$	98.0	—	0.330 0	—	—	0.034 0	[48]
$\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}(\text{Nb}_{0.99}\text{Ta}_{0.01})_2\text{O}_6$	79.0	0.353 3	—	562	29.43	0.017 5	[51]

较高的 t_c ,同时降低其 $\tan \delta$ 、 Q_m ,使其更适用于高频、低损耗器件的制备,但该掺杂策略对陶瓷的 d_{33} 改善作用有限。通过A位 Ba^{2+} 、 La^{3+} 共掺杂可获得 d_{33} 较高(305 pC/N)陶瓷,但其 t_c 显著降低(0~350 °C)^[37];而B位 Ti^{4+} 掺杂或A、B位共掺杂则在保持陶瓷具有较高 t_c (>560 °C)的同时,将 d_{33} 提升至80~90 pC/N^[42,47],这体现了通过掺杂策略在高压电活性与高居里温度之间实现了性能平衡的设计思路。

为突破单一掺杂所导致的性能瓶颈,A、B位共掺杂方法,被证明是一种有效的优化策略,不仅增强了陶瓷晶格结构的稳定性和热稳定性,还能实现其高 d_{33} 、 t_c 与低 $\tan \delta$ 之间的平衡,从而显著提升了陶瓷的综合性能。若进一步结合先进的工艺调控手段,可有效调控PN基陶瓷的微观结构与电学性能,使其成为适用于极端高温环境的高性能压电材料理想候选体系。

3.2 铁电性能

PN材料是典型的铁电材料,其自发极化特性表现为,在外加电场作用下发生极化翻转并在 t_c 附近经历铁电-顺电相变。研究结果显示,掺杂 Bi^{3+} 、 K^+ 、 Na^+ 等离子,可调控PN基材料的相变行为,使其从正常铁电相变转变为DPT,从而拓宽、提升其铁电性能调控范围与高温应用潜力,这对于提升其高温压电性能的温度稳定性具有重要意义。

He等^[54-56]的内摩擦及介电谱研究结果(图5)显示,本征PN材料的相变行为虽接近传统铁电体,但其畴壁运动与缺陷(如氧空位)之间的相互作用为掺杂调控机制提供了物理基础。通过多元离子取代(如Sahini等^[57]报道的 $\text{Pb}_{0.6}\text{Bi}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Nb}_2\text{O}_6$)所引入的结构无序和成分涨落,可有效破坏材料的长程有序性^[58],促使其演变为弛豫铁电体,并表现出介电

峰宽化和明显的频率色散行为^[57]。这种弛豫特性,

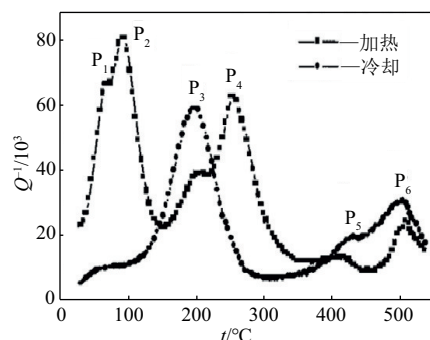


图5 PN基陶瓷在空气中首次加热和冷却时内摩擦(Q^{-1})与温度(t)的关系^[54]

Fig. 5 Internal friction (Q^{-1}) versus temperature (t) during first heating and cooling in air for PN ceramics

使PN基材料的极化响应在较宽温度范围内保持相对稳定,进而有效抑制其热退极化过程。

与传统铁电体在 t_c 附近出现尖锐相变不同,De等^[59]的DSC实验结果显示,在正交相PN基材料中观察到明显的一级相变特征(图6)。具有DPT特性的PN基材料的相变过程更为弥散,Yu等^[60]在Ca掺杂体系中观察到类似现象,且该材料的极化机制呈现多样化,包括微畴运动、缺陷偶极子重定向等^[54],从而保证了PN基材料在更宽温域内维持较高的压电响应。多元离子掺杂不仅增强了局域极化涨落^[57],还通过抑制长程铁电有序,促进了微畴结构的形成与稳定。这些微畴结构在高温下仍具有一定的定向响应能力,即宏观极化有所减弱,仍可对压电效应产生贡献,显著提升了PN基材料在高温下的使用可靠性与性能稳定性。因此,向PN材料中引入DPT行为,是优化PN基材料高温压电性能、抑制热退极化的有效途径,也为拓宽其高温应用范围提供了参考。

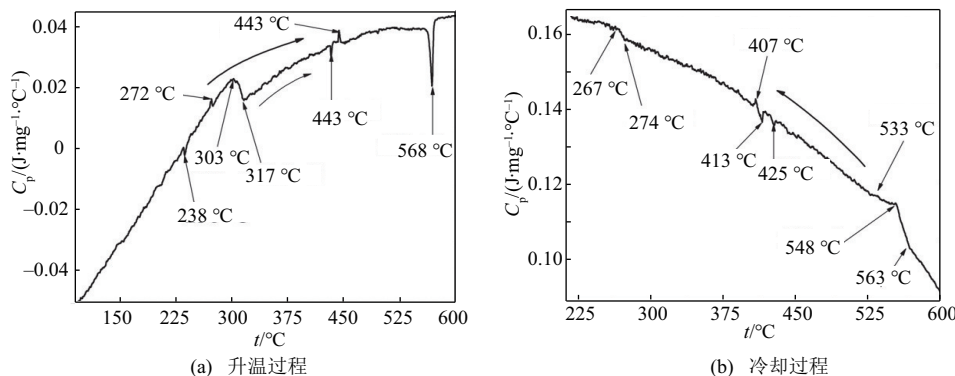


图6 淬火PN基材料正交结构粉末样品升温、冷却过程的DSC信号-温度曲线^[59]

Fig. 6 DSC signal vs. temperature for heating and cooling of quenched PN power samples with orthorhombic structure^[59]

3.3 其他应用

3.3.1 红外探测应用 PN材料具有高热释电系数和可控发光性能,在红外探测与光电子领域展现出独特优势。Ilhan等^[61]采用传统固相反应法(1100℃)制备Eu³⁺掺杂PN磷光体(Eu³⁺的摩尔分数(x)为1.0%≤ x ≤6.0%),实验结果显示,在395.0 nm激发波下,该材料发射591 nm(橙色)和614 nm(红色)特征峰,且发光强度随着Eu³⁺浓度增加而增强,未出现浓度猝灭效应,其色度坐标位于色度图的红光区域(图7)。Ilhan等^[62]通过实验发现,与纯PN材料呈三方相不同,Eu³⁺掺杂材料经1250℃烧结后转变为正交相,其晶粒形貌和组分均发生显著改变;光致发光(photoluminescence, PL)和辐射发光(radioluminescence, RL)的特征发射峰位于550~850 nm,这归因于Eu³⁺的4f-4f电子跃迁。

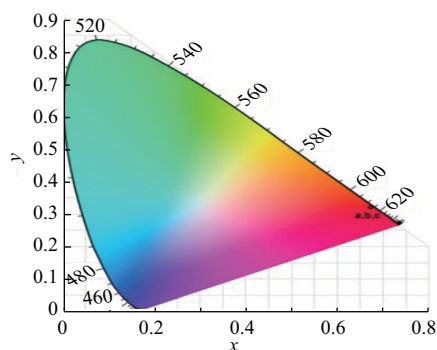


图7 PN:Eu³⁺荧光体的CIE色度坐标图

Fig. 7 CIE chromaticity coordinate diagram of PN:Eu³⁺ phosphors

当前研究主要集中于PN基材料的PL性能,而其具有压电-光电子多功能耦合材料的潜力,在压致发光(piezoluminescence)和光控压电响应等方面的研究有待深入探索。PN材料及其掺杂变体兼具显著的压电性能与可调发光特性,因此,理论上可通过应力或电场调控材料的发光行为,实现力-光-电多场耦合响应,进而使其适用于新型光电传感器、自适应存储器与能量转换器件制备领域。未来研究可关注电场或应力作用下PN基材料的发光强度、波长或寿命的响应规律;探索PN基材料用于多场协同调控光功能材料的可行性,进一步拓展其在智能光电系统与多功能器件中的应用。

3.3.2 机械阻尼应用 PN材料的机械阻尼特性具有显著的频率依赖性与结构敏感性。在频

率响应方面, Lee等^[63]的研究结果显示,在音频(<20 kHz)和次音频(<1 kHz)下,PN材料的tan δ较低,而在超声频率(>1 MHz)下,其tan δ显著升高(达0.09)。同时,弯曲模式下PN材料的阻尼值普遍高于扭转模式下的阻尼值,显示其力学响应与形变模式密切相关。另一方面,基于PN材料制备的多孔铁电陶瓷,在高温环境下保持稳定的性能。Mezheritsky等^[64]的研究结果显示,多孔PN基陶瓷的Q_m受残留硅油影响显著:采用未饱和硅油制备的致密PN基陶瓷的Q_m高达400,而因孔隙缺陷影响,多孔PN基陶瓷的Q_m降至20。尽管多孔化降低了PN基陶瓷的Q_m,但其高比表面积和热稳定性,使其适用于高温环境下能量吸收与阻尼控制器件的制备,例如,多孔PN基陶瓷可作为高温减震或隔热组件材料。

4 总结与展望

目前,对于PN基材料的研究,已在掺杂改性与制备工艺方面取得一定进展,但仍面临制备难度大、室温下铁电相稳定性和压电性能相对较低等问题,这些问题制约了其规模化应用。为进一步提高PN基材料的应用潜力,未来需从材料合成、机理研究与功能设计等多个层面协同创新,从而系统优化、提高其综合性能与实用可靠性。为实现PN基材料在高温压电等领域中的实际应用,未来研究应聚焦以下前沿方向,并融合多学科方法与先进技术。

1) 机器学习和高通量计算辅助材料设计。通过机器学习与高通量计算手段,构建成分-结构-性能之间的映射关系,并将其用于预测最优掺杂元素组合、固溶区间及相稳定性,进而加速新型高性能PN基材料的筛选与设计,降低、缩短实验试错成本与开发周期。

2) 发展原位、工况表征技术,以揭示材料性能演变机制。重点开发适用于高温、强电场和机械载荷等极端服役条件下的原位表征技术,如原位X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)、压电响应力显微镜(piezoelectric force microscopy, PFM)及压电、介电性能测试系统,实时监测材料在实际应用中的相变、缺陷迁移与畴结构演化行为,进而明确其性能衰减机制,从而为提升材料耐久性提供依据。

3)构建异质结与多功能复合结构。除了传统压电-铁电-热电复合材料外,探索PN材料与高导热材料(如 h-BN 、 SiC)、高绝缘介质或柔性基底材料的复合与集成策略,设计核壳结构、多层异质结或三维多孔体系,进而协同改善PN基材料的散热能力、绝缘特性与机械适配性,拓展其在柔性电子与高温集成器件中的应用。

4)推进无铅化转型与可持续发展策略。在对含铅PN基材料研究中,注重钨青铜结构材料的高温稳定性与性能调控机制研究,为开发新型无铅高温压电材料(如Bi基钨青铜化合物)提供理论依据。同时,开展含铅陶瓷的绿色回收与再生技术研究,提升PN基材料全生命周期的环境相容性。

5)系统研究材料的长效可靠性并建立寿命预测模型。针对实际应用场景,重点评估PN基材料在高温、交变电场与机械循环载荷下的可靠性,包括电疲劳特性、高温老化、抗热震性能及环境稳定性(抗氧化、抗腐蚀);发展加速老化实验方法,构建材料寿命预测模型与失效判据,进而推动相关测试标准的制定。

通过融合计算模拟、先进表征、材料基因工程与跨尺度结构设计,建立从基础研究到产业应用全链条研发体系,推动PN基材料在高温电子设备、新能源储能和高端传感器等领域的实际应用。

参考文献:

- [1] GAO Xiangyu, YANG Jikun, WU Jingen, et al. Piezoelectric actuators and motors: Materials, designs, and applications [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2020, 5 (1): 1900716. DOI: 10.1002/admt.201900716.
- [2] 武家莹,刘佳,胡月,等.微波辅助sol-gel法合成 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 粉体及其压电性能研究[J]. *宁夏大学学报(自然科学版)*, 2024, 45(2): 218-224.
- [3] FENG Yu, LI Weili, XU Dan, et al. Defect engineering of lead-free piezoelectrics with high piezoelectric properties and temperature-stability [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(14): 9231-9241.
- [4] SEKHAR M C, VEENA E, KUMAR N S, et al. A review on piezoelectric materials and their applications [J]. *Crystal Research and Technology*, 2023, 58(2): 2200130. DOI: 10.1002/crat.202200130.
- [5] KIM K, ZHANG Shujun, SALAZAR G, et al. Design, fabrication and characterization of high temperature piezoelectric vibration sensor using YCOB crystals [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, 178: 40-48.
- [6] GATEA H A, HACHIM F K. Studying the effect of annealing temperature and thickness on electrical properties of PZT films prepared by Sol-Gel technique [J]. *Solid State Phenomena*, 2023, 341: 49-55.
- [7] LI Guohao, TIAN Gang, ZHAI Yuzhi, et al. Textured $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ceramics with large piezoelectricity, excellent thermal stability and high resistivity [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(13): 5584-5590.
- [8] WANG Chunming, ZHANG Shujun, WANG Jin-feng, et al. Electromechanical properties of calcium bismuth niobate ($\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) ceramics at elevated temperature [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 118(1): 21-24.
- [9] JIN Ruojin, REN Xiaodan, XU Zhuo, et al. Fabrication of grain-oriented PbNb_2O_6 -based high temperature piezoelectric ceramics [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(23): 39516-39523.
- [10] LI Yueming, CHENG Liang, GU Xingyong, et al. Piezoelectric and dielectric properties of PbNb_2O_6 -based piezoelectric ceramics with high Curie temperature [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 197(1/3): 170-173.
- [11] JIN Ruoqi, REN Xiaodan, HU Liqing, et al. Dielectric anomalies and dc-resistivity degradation in PbNb_2O_6 -based ceramics at high temperature [J]. *Ceramics International*, 2024, 50 (22A): 45407-45415.
- [12] FANG Renrui, ZHOU Zhiyong, LIANG Ruihong, et al. Significantly improved dielectric and piezoelectric properties by defects in PbNb_2O_6 -based piezoceramics [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(19): 26942-26946.
- [13] HUANG Da, LIU Cheng, YU Qin, et al. Improved piezoelectric performance of PbNb_2O_6 -based ceramics via K^+ modification [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, 45(6): 117193. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117193.
- [14] KAŽYS R, VOLEIŠIS A, VOLEIŠIENĖ B. High temperature ultrasonic transducers: Review [J]. *Ultrasonics (Ultrasound)*, 2008, 63(2): 7-17.
- [15] GOODMAN G. Ferroelectric properties of lead metaniobate [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1953, 36(11): 368-372.
- [16] KATO M, KIMURA T. Effects of La_2O_3 on the microstructure and piezoelectric properties of PbNb_2O_6 [J]. *Ferroelectrics*, 2001, 263(1): 353-358.

- [17] LEE H S, KIMURA T. Effects of microstructure on the dielectric and piezoelectric properties of lead metaniobate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, 81(12): 3228-3236.
- [18] SUN H J, LIU X F, ZHOU J, et al. Effects of CeO₂ doping on electrical properties of lead metaniobate based ceramics [J]. *Ferroelectrics*, 2007, 355 (1) : 113-118.
- [19] ASLAM S, RAFIQUE H M, RAMAY S M, et al. Effect of copper on the structural, morphological and dielectric properties of Pb_{1-x}Cu_xNb₂O₆ ($x = 0, 1/3, 1/2, 2/3$ and 1) perovskites[J]. *Applied Physics A*, 2021, 127: 630. DOI: 10.1007/s00339-021-04783-4.
- [20] FANG Z Z, WANG Hongtao. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles [J]. *International Materials Reviews*, 2008, 53(6) : 326-352.
- [21] RAY S, GÜNTHER E, RITZHAUPT-KLEISSL H J. Manufacturing and characterization of piezoceramic lead metaniobate PbNb₂O₆[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 6221-6224.
- [22] VENET M, VENDRAMINI A, GARCIA D, et al. Tailoring of the lead metaniobate ceramic processing [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(8): 2399-2404.
- [23] ZHAO Xiaogang, LIU Peng, CHEN Xiaoming, et al. Effect of the second sintering temperature on the microstructure and electrical properties of PbNb₂O₆-0.5 wt. % ZrO₂ obtained via a two-step sintering process[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43: 3630-3634.
- [24] ZHAO Xiaogang, LIU Peng, CHAO Bo, et al. Preparation of homogeneous microstructure pure lead metaniobate by two-step sintering[J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, 10(1): 139-142.
- [25] LEE H S, KIMURA T. Effects of sintering conditions on microstructure and dielectric and piezoelectric properties of PbNb₂O₆[J]. *Key Engineering Materials*, 1998, 157/158: 103-112.
- [26] XUE Junmin, WANG J. Crystallization of lead niobate glass by mechanical activation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 84 (11) : 2691-2695.
- [27] LEE H S, KIMURA T. Preparation of dense piezoelectric PbNb₂O₆ ceramics from powders with low-temperature form[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2005, 113(1320): 525-529.
- [28] JONES J L, HOFFMAN M. R-curve and stress-strain behavior of ferroelastic ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(12): 3721-3727.
- [29] SAHU K R, DE U. Thermal characterization of piezoelectric and non-piezoelectric lead meta-niobate [J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 490(1/2): 75-77.
- [30] CHAKRABORTY K R, SAHU K R, DE A, et al. Structural characterization of orthorhombic and rhombohedral lead meta-niobate samples [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2010, 120(1): 102-113.
- [31] LI C C, CHIU C C, DESU S B. Formation of lead niobates in molten salt systems [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 74(1): 42-47.
- [32] LU C H, CHYI N. Fabrication of fine lead metaniobate powder using hydrothermal processes[J]. *Materials Letters*, 1996, 29(1/3): 101-105.
- [33] RYBJANETS A N, RAZUMOVSKAJA O N, REZNITCHENKO L A, et al. Lead titanate and lead metaniobate porous ferroelectric ceramics [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2010, 63(1): 197-200.
- [34] VENET M, VENDRAMINI A, ZABOTTO F L, et al. Piezoelectric properties of undoped and titanium or barium-doped lead metaniobate ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(12): 2443-2446.
- [35] CARDOSO F, ALMEIDA B G, CALDELAS P, et al. Structural characterization of lead metaniobate thin films deposited by pulsed laser ablation[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 514: 207-211.
- [36] SOEJIMA J, NAGATA K. PbNb₂O₆ ceramics with tungsten bronze structure for low Q_m piezoelectric material [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(98): 5747-5750.
- [37] DURSUN S, DURAN C. Processing and electrical properties of Pb_{0.6}Ba_{0.4}Nb₂O₆ ceramics [J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 25(11): 2143-2149.
- [38] CHEN Xiaoming, ZHAO Xiaogang, DING Wei, et al. Microstructure and dielectric properties of Pb_{0.94}La_{0.06}Nb₂O₆ ceramics [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(7): 2855-2859.
- [39] CHEN Xiaoming, MA Haiyan, DING Wei, et al. Microstructure, dielectric, and piezoelectric properties of Pb_{0.92}Ba_{0.08}Nb₂O₆-0.25 wt% TiO₂ ceramics; Effect of sintering temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(10): 3364-3372.
- [40] JIN Ruoqi, REN Xiaodan, HU Liqing, et al. Excellent temperature stability of piezoelectric properties in PbNb₂O₆-based ceramics up to 450 °C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, 107(7): 4914-4924.
- [41] YAMASHITA Y. Piezoelectric properties of

- niobium-doped $[\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ ceramics material near the morphotropic phase boundary [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1994, 33: 4652. DOI 10.1143/JJAP.33.4652.
- [42] ZHANG Yu, LIU Peng, CHEN Xiaoming, et al. Effects of Ti on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Pb}_{0.985}\text{La}_{0.01})_{1+y}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ti}_y)_2\text{O}_6$ ceramics [J]. Materials & Design, 2010, 31(10): 4886-4890.
- [43] BRIOT R, GLISSA N, TROCCAZ M. PmP114. properties of substituted PbNb_2O_6 ceramics and measurement of their low electromechanical coefficients [J]. Ferroelectrics, 1992, 134(1): 163-168.
- [44] XUE J M, EZHILVALAVAN S, GAO Xingsen, et al. Strontium-titanate-doped lead metaniobate ferroelectric thin films [J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(5): 877-879.
- [45] CAI Kai, JIANG Feng, DENG Pingye, et al. Enhanced ferroelectric phase stability and high temperature piezoelectricity in PN ceramics via multisite Codoping [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(10): 3165-3172.
- [46] HUANG Chengcheng, CAI Kai, WANG Yingcong, et al. Revealing the real high temperature performance and depolarization characteristics of piezoelectric ceramics by combined in situ techniques [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(6): 1433-1444.
- [47] ZHAO Xueming, LIU Cheng, ZHANG Dainan, et al. Effect of Bi^{3+} and Ti^{4+} substitution on PbNb_2O_6 piezoelectric ceramics [J]. Ceramics International, 2022, 48(23): 35461-35466.
- [48] HUANG Da, LIU Cheng, ZHANG Dainan, et al. Effect of bismuth on the dielectric and piezoelectric properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}(\text{Nb}_{0.92}\text{Sn}_{0.0375}\text{Ti}_{0.0625})_2\text{O}_6$ high-temperature piezoelectric ceramics [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2024, 35(30): 1990. DOI:10.1007/s10854-024-13737-4.
- [49] HAGH N M, NONAKA K, ALLAHVERDI M, et al. Processing-property relations in grain-oriented lead metaniobate ceramics fabricated by layered manufacturing [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(11): 3043-3048.
- [50] HOLBERT K E, SANKARANARAYANAN S, MCCREADY S S. Response of lead metaniobate acoustic emission sensors to gamma irradiation [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2005, 52(6): 2583-2590.
- [51] WU Fengmin, GAO Min, WANG Zhengkui, et al. Synthesis and properties of $\text{Pb}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_2\text{O}_6$ high Curie temperature piezoelectric ceramics [J]. Integrated Ferroelectrics, 2017, 181(1): 90-95.
- [52] XIA Biaojun, ZHOU Zhiyong, DONG Xianlin. Effect of excessive Nb_2O_5 on the sintering and electrical property of lead metaniobate piezoelectric ceramics [J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(11): 1248-1252.
- [53] FANG Renrui, ZHOU Zhiyong, LIANG Ruihong, et al. Effects of CuO addition on the sinterability and electric properties in PbNb_2O_6 -based ceramics [J]. Ceramics International, 2020, 46(15): 23505-23509.
- [54] HE Lianxing, LI Cheng'en, CHEN Tingguo. Anomalous internal friction peaks in PbNb_2O_6 ferroelectric ceramics [J]. Rapid Research Notes, 1999, 174(1): R3-R4.
- [55] GUERRERO F, LEYET Y, VENET M, et al. Dielectric behavior of the PbNb_2O_6 ferroelectric ceramic in the frequency range of 20 Hz to 2 GHz [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 4041-4044.
- [56] LEYET Y, GUERRERO F, DELOS S, et al. Investigation of the dielectric response in PbNb_2O_6 ferroelectric ceramics [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101: 064105. DOI:10.1063/1.2713083.
- [57] SAHINI M G, MWANKEMWA B S, ELISADIKI J. Ferroelectric relaxor behaviour in Bi and K/Na-substituted solid solutions of tetragonal tungsten bronze PbNb_2O_6 [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, 330: 124493. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124493.
- [58] VENET M, M'PEKO J C, ZABOTTO F L, et al. Dynamics of normal to diffuse and relaxor phase transition in lead metaniobate-based ferroelectric ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94: 172901. DOI: 10.1063/1.3122149.
- [59] DE U, SAHU K R, CHAKRABORTY K R, et al. Dielectric and thermal investigations on PbNb_2O_6 in pure piezoelectric phase and pure non-piezoelectric phase [J]. Integrated Ferroelectrics, 2010, 119(1): 96-109.
- [60] YU Jian, AN Feifei, CAO Fei. Ferroic phase transition of tetragonal $\text{Pb}_{0.6-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_{0.4}(\text{Ti}_{0.75}\text{Zn}_{0.15}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics: Factors determining Curie temperature [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2014, 53(5): 051501. DOI 10.7567/JJAP.53.051501.
- [61] İLHAN M, EKMEKÇİ M K, DEMİR A, et al. Synthesis and optical properties of novel red-emitting PbNb_2O_6 : Eu^{3+} phosphors [J]. Journal of Fluorescence, 2016, 26(5): 1637-1643.
- [62] İLHAN M, KESKİN İ Ç. Evaluation of structural

- behaviour, radioluminescence, Judd-Ofelt analysis and thermoluminescence kinetic parameters of Eu^{3+} doped TTB-type lead metaniobate phosphor [J]. Physica B: Condensed Matter, 2020, 585: 412106. DOI:10.1016/j.physb.2020.412106.
- [63] LEE T, LAKES R S. Damping properties of lead metaniobate [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2001, 48(1): 48-52.
- [64] MEZHERITSKY A. Oil saturation effects in lead metaniobate porous piezoceramic: Transient material characteristics[J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2015, 62(9): 1717-1725.

Research Progress of High-Temperature Piezoelectric Ceramics of Lead Metaniobate PbNb_2O_6

LI Chunchun¹, CAO Leichao¹, WANG Yaojin², LI Jinglei¹, LI Fei^{1*}

(1. School of Electronic Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China)

Abstract: Lead metaniobate (PbNb_2O_6 , PN), a high-performance ferroelectric material characterized by a tungsten bronze-type structure, has emerged as a key candidate for high-temperature piezoelectric applications due to its exceptional properties, including a high Curie temperature (570°C), a favorable piezoelectric coefficient ratio (d_{33}/d_{31}), a low mechanical quality factor ($Q_m \approx 20$), and outstanding thermal stability. This review systematically elucidates the mechanisms by which the structural characteristics of PN materials influence their physicochemical properties, such as polarization response and dielectric loss, from the perspective of crystal chemistry and phase transition kinetics. Additionally, it discusses performance enhancements achieved through advanced preparation techniques and summarizes the application progress of PN materials in piezoelectric devices and energy storage systems. Furthermore, it addresses critical challenges, including the unstable of the ferroelectric phase at room temperature and high processing costs. Future research directions are proposed, focusing on multi-scale structural design, high-throughput fabrication technologies, and interdisciplinary application expansion. This work provides a foundational theoretical framework for the design and application of novel piezoelectric material systems.

Key words: PbNb_2O_6 ; preparation methods; high-temperature piezoelectric ceramics

(责任编辑 高继红)