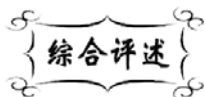


中图分类号: O484  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2018) 04-0223-24  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2018.07.016



## 晶态材料中的挠曲电效应：现状与展望

舒龙龙<sup>1</sup>, 梁任宏<sup>1</sup>, 喻彦卓<sup>1</sup>, 黄文彬<sup>2</sup>, 魏晓勇<sup>3</sup>, 李飞<sup>3</sup>,  
江小宁<sup>4</sup>, 姚熹<sup>3</sup>, 王雨<sup>1</sup>

<sup>1</sup>南昌大学 材料科学与工程学院, 南昌 330031

<sup>2</sup>重庆大学机械传动国家重点实验室, 重庆 400044

<sup>3</sup>西安交通大学电子材料与器件教育部重点实验室, 西安交通大学国际电介质研究中心,  
西安 710049

<sup>4</sup>北卡罗来纳州立大学机械工程与航空航天系, 罗利 27695, 美国

**摘要:** 挠曲电效应描述的是应变梯度诱导的电极化现象以及电场梯度诱导的材料应变现象。该效应作为一类特殊的机电耦合效应, 具有不受材料对称性限制、不受材料居里温度限制以及小尺寸效应等特点, 广泛存在于液晶、生物材料、介质材料 (如钛酸钡陶瓷) 中, 具有重要的传感和驱动应用前景。本文重点综述了过去 10 余年间挠曲电理论、实验以及应用研究进展, 对挠曲电的机理进行了讨论, 同时对未来挠曲电的发展提出了展望。

**关键词:** 挠曲电; 应变梯度; 尺寸效应; 极化强度; 极性纳米微区; 缺陷

## Flexoelectricity in Crystalline Materials: Status and Perspective

SHU Long-Long<sup>1</sup>, LIANG Ren-Hong<sup>1</sup>, YU Yan-Zhuo<sup>1</sup>, HUANG Wen-Bin<sup>2</sup>,  
WEI Xiao-Yong<sup>3</sup>, LI Fei<sup>3</sup>, JIANG Xiao-Ning<sup>4</sup>, YAO Xi<sup>3</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China*

<sup>2</sup>*The State Key Lab of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400044, China*

<sup>3</sup>*Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education and International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China*

<sup>4</sup>*Department of Mechanical and Aerospace Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC 27695, USA*

**Abstract:** Flexoelectricity, referring to the electric polarization induced by mechanical strain

收稿日期: 2018-07-19

收到修改稿日期: 2018-08-06

基金项目: 国家自然科学基金 (11604135; 11574126)。

第一作者: 舒龙龙 (1987-), 男, 江西靖安人, 副教授。E-mail: llshu@ncu.edu.cn。

通讯作者: 王雨 (1968-), 男, 安徽安庆人, 教授。E-mail: wangyu@ncu.edu.cn。

gradient or mechanical strain induced by electric field gradient, has drawn considerable research interest due to its great potential in sensing and actuating application. As a unique electro-mechanical effect, it has many features such as scaling effect, no symmetry limitation and no Curie temperature limitation. It has been found that the flexoelectricity can be widely existed in liquid crystal, biological materials and dielectrics (such as barium titanate ceramic). This paper mainly reviewed the past ten year progress of flexoelectricity covering flexoelectric theory, flexoelectric experiment and flexoelectric application. The physical origin and the perspective of flexoelectricity were also discussed in this review.

**Key words:** Flexoelectricity; Strain gradient; Scaling effect; Polarization; Nano polar regions; Defects.

机电耦合指的是机械能到电能之间的转化, 是现代高性能电子线路以及微机电系统等领域的一个重要功能模块<sup>[1,2]</sup>。压电效应是介质材料中最常见的一类机电耦合。以  $PbZrTiO_3$  (PZT) 陶瓷为代表的压电材料已经被广泛应用于如场效应晶体管<sup>[3,4]</sup>、自供电纳米发动机<sup>[5-7]</sup>、传感器和驱动器<sup>[8-10]</sup>等领域。然而, 压电效应具有一定的局限性。一方面, 表征压电性能的核心指标压电系数是一个三阶张量, 导致压电效应只能存在于无对称中心的材料中<sup>[11]</sup>。另一方面, 由于压电材料普遍需要经历较为苛刻的极化过程, 一定程度限制了材料的使用寿命。寻找传统压电材料的替代品是当前的研究重点。

近年来, 一种新型的类压电效应 —— 挠曲电效应 (Flexoelectric Effect) 引起了学术界内的广泛兴趣。“Flexoelectric”一词起源于拉丁文中的“Flexus”, 表示“弯曲”。挠曲电效应也称为弯电效应、柔性电效应, 可以看作是一种与压电效应平行的物理现象, 它描述的是应变梯度诱导的电极化现象 (正挠曲电效应) 以及电场梯度诱导的机械应变现象 (逆挠曲电效应)<sup>[12-15]</sup>。梯度是挠曲电效应的重要因素, 当材料尺寸减小且应变不变时, 应变梯度与材料尺寸成反比, 这意味着微小尺寸的材料将具有更大的应变梯度, 从而挠曲电效应也更显著。目前, 已知的具有挠曲电效应的材料非常广泛, 包含软物质 (液晶和生物材料) 和固体物质<sup>[16-19]</sup>。

挠曲电的研究在近 20 年来引起了学术界的广泛兴趣, 围绕挠曲电这一主题的引用逐年增加 (如图 1 所示)。

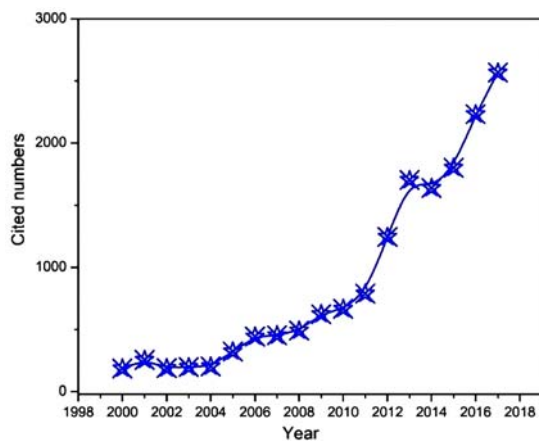


图 1 挠曲电效应近 20 年的被引频次。数据来源于 Web of Science, 搜索关键词 “Flexoelectric/Flexoelectricity”

Figure 1 The citation times of flexoelectric effect in the past 20 years. Data was collected from “Web of Science” by using the key words “Flexoelectric/Flexoelectricity”.

一般而言, 挠曲电效应可以用张量表达式定义:

$$P_i = \mu_{ijkl} \frac{\partial S_{ij}}{\partial x_k} \tag{1}$$

式中  $P_i$  为极化强度,  $S_{ij}$  为施加的应变,  $x_k$  指的是坐标轴方向,  $\mu_{ijkl}$  为挠曲电系数, 它是一个四阶张量, 与弹性系数、电致伸缩系数一样, 没有对称性限制, 即使是在有对称中心的晶体中也能存在。

挠曲电效应可以定性解释为: 对一个具有反演对称性的电介质施加一个弯曲应力, 材料上表面拉伸, 下表面压缩, 晶格会发生如图 2 所示的改变<sup>[20]</sup>。这个非均匀的弯曲应力使得材料在厚度方向产生一个应变梯度; 正是由于这个应变梯度的存在破坏了晶体的反演对称性, 使得材料失

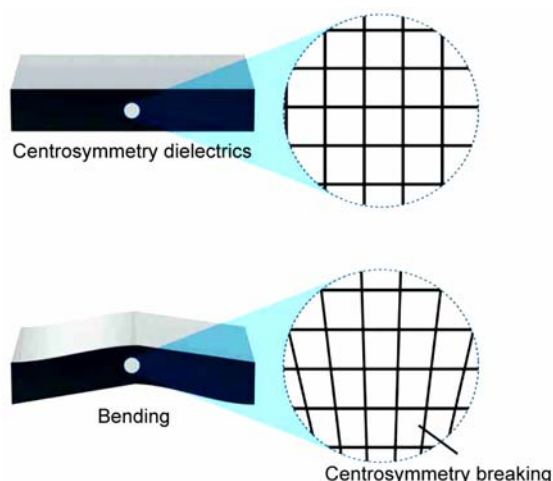


图 2 应变梯度下的晶格畸变  
Figure 2 Lattice distortion under strain gradient

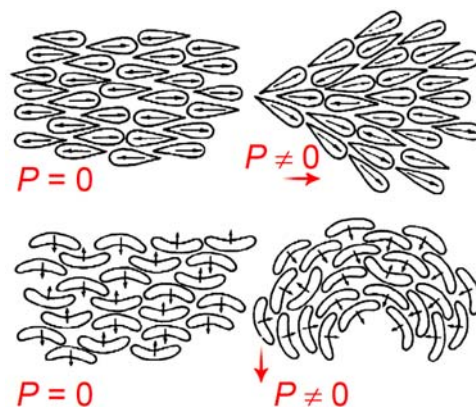


图 3 楔形和香蕉形液晶分子在应变梯度作用下引起的极化  
Figure 3 Strain gradient induced polarization in wedge-shaped and banana-shaped liquid crystal molecules

去了内部中心的对称,在厚度方向具有了最优的偶极取向。然而,定量研究表明,挠曲电的机理非常复杂,挠曲电可能与材料的缺陷、极化玻璃态、内应变等因素密切相关,本文将重点讨论这些问题。

## 1 挠曲电效应概述

### 1.1 液晶中的挠曲电效应

关于挠曲电效应的最早文献记录是关于液晶材料的<sup>[18]</sup>。液晶是介于液态和结晶态之间的一种物质状态,同时具有液体和固体的一些性质(如流动性、各向异性等)。液晶分子本身具有固有的偶极矩,通常情况下液晶内的偶极矩矢量和为零,因而不会呈现出宏观的偶极矩。1969年, Meyer<sup>[18]</sup>在研究液晶时发现,对液晶施加不均匀的应力(展曲和弯曲),液晶会出现不规则形状的极性分子排列,且会诱导出一定的电偶极矩  $P$ 。如图 3 所示,楔形和香蕉形液晶分子在应变梯度作用下会产生极化,其极化程度可由式 (2) 计算得出<sup>[18]</sup>:

$$P = e_1(\nabla \cdot n)n + e_3(\nabla \times n) \times n \quad (2)$$

式中,  $e_1$  和  $e_3$  分别对应展曲变形和弯曲变形的挠曲电系数,  $n$  为液晶的偶极单位矢量。

测量液晶的挠曲电系数主要有两种方法,即

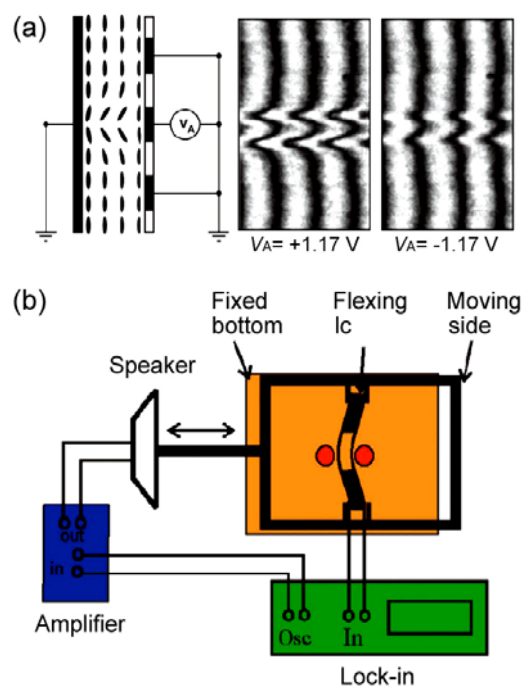


图 4 液晶中挠曲电系数的测量原理: (a) 通过在叉指电极上施加不均匀的电场并观察双折射图像来间接测量; (b) 直接测量液晶中应变梯度诱导的电流<sup>[26,27]</sup>

Figure 4 Measurement principles of flexoelectric coefficients in liquid crystals: (a) Indirect measurement method which is based on the variation of birefringence image of liquid crystal under different electric field gradient; (b) Direct measurement method which is based on measuring the induced current of the liquid crystal under strain gradient<sup>[26,27]</sup>

逆挠曲电法和正挠曲电法<sup>[21-25]</sup>。逆挠曲电法的测量原理是基于液晶材料的双折射现象, 即通过叉指电极对液晶材料施加不均匀电场后, 通过逆挠曲电效应耦合使得液晶变形为展曲结构, 这种电场梯度诱导的应变可通过液晶在光照下的双折射图案变化来间接测量, 相关结果如图 4 (a) 所示<sup>[26]</sup>。正挠曲电法通过使用扬声器将液晶材料弯曲, 从而测量出正挠曲电效应产生的电流, 如图 4 (b) 所示<sup>[27]</sup>。对于液晶这一类材料而言, 挠曲电系数值大约在  $0.01 \text{ nC/m} \sim 100 \text{ nC/m}$ 。

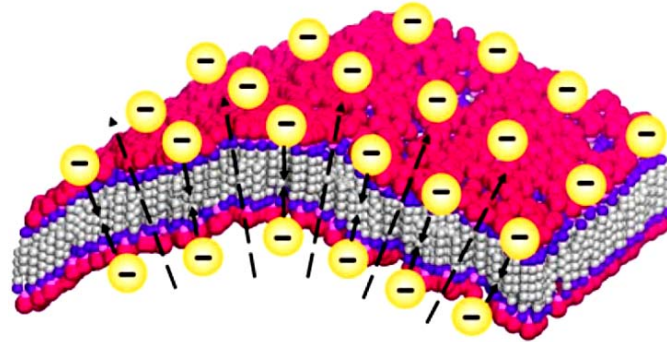


图 5 生物膜中的挠曲电效应<sup>[30]</sup>  
Figure 5 Flexoelectric effect in bio-membrane<sup>[30]</sup>

## 1.2 生物材料中的挠曲电效应

挠曲电在生物材料上也具有重要的应用<sup>[28]</sup>。以生物膜为例, 生物膜中同样存在正、逆挠曲电效应, 其中正挠曲电效应表现为膜曲率诱导的极化现象<sup>[17]</sup>, 逆挠曲电效应表现为膜电压诱导的膜曲率变化现象<sup>[29]</sup>。如图 5 所示<sup>[30]</sup>, 当组成生物膜的基本骨架磷脂双分子层 (Bilayer Membranes, BLMs) 受到弯曲形变时, 上层和下层中的电荷密度和偶极密度变得不对称, 这种不对称诱导了电极化, 其中极化强度的大小与生物膜的曲率半径满足如下关系<sup>[31]</sup>:

$$P = -|\mu|/R \quad (3)$$

式中,  $\mu$  为挠曲电系数,  $P$  为极化强度, 极化方向指向曲率中心。

生物膜的挠曲电性最早由 Todorov 等人<sup>[31-36]</sup>通过实时频闪干涉测量法测得。学术界对于生物膜的挠曲电机理一直存在争议, 部分解释认为挠曲电起源于 BLMs 几何非线性与外部电荷及偶极分布的作用、生物膜的热波动以及生物膜内离子的相互作用等。

近年来, 在毛细胞中也发现了挠曲电效应。一般来说, 毛细胞按照功能类型不同可分为外毛细胞和内毛细胞, 其中外毛细胞作为接收信号的放大器, 而内毛细胞将这些机械信号转换成可被神经感受到的电位, 如图 6 (a) 所示。2012 年, Abou-Dakka 等人<sup>[37]</sup>在振荡电场下建立了如图 6 (b) 所示的系绳圆形膜挠曲电驱动模型, 证明外毛细胞的工作原理起源于挠曲电效应。该模型表明, 内毛细胞通过挠曲电耦合将机械振动转变为电位, 从而实现其特殊的生物功能, 如图 6 (c) 所示<sup>[19]</sup>。

此外, 挠曲电效应在骨骼中也起着重要的作用。早在 1975 年, Williams 等人<sup>[38]</sup>就宣称骨骼的一些机电特性可以用“梯度极化”或不均匀压电来解释。Fu<sup>[39]</sup>认为骨骼弯曲能诱导的极化来源于胶原蛋白 (骨骼主要由有机胶原蛋白和无机羟基磷灰石组成)。最近, Kang 等人<sup>[40]</sup>报告了对骨材料中正挠曲电系数的测量结果。他们制作了两种实验样品 —— 经过高温煅烧去除胶原蛋白的骨骼及未经处理的骨骼 —— 来探讨骨骼中压电和挠曲电效应的起源, 最终他们的观点与 Fu 一致, 认为骨中压电性和挠曲电性的起源可归因于胶原分子的胶束排列。然而, 2017 年 Catalan 等人<sup>[41]</sup>的实验表明, 大多数骨骼对弯曲的机电响应来自骨矿物质 (羟基磷灰石) 的挠曲电性, 而不是来自胶原蛋白, 且发



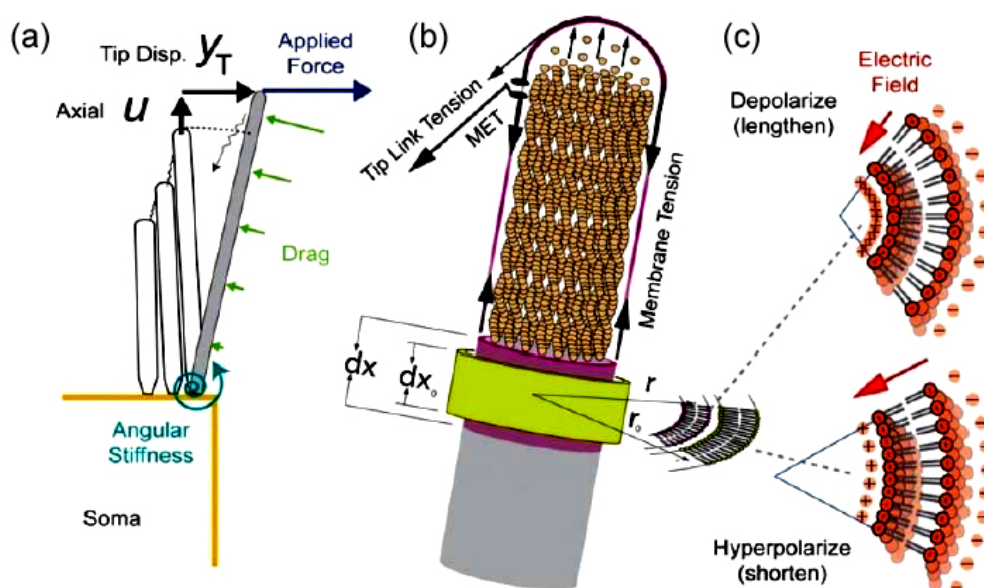


图 6 毛细胞中的挠曲电效应: (a) 毛细胞受机械刺激后的机电耦合机理; (b) 具有机械敏感性离子的通道在应力下的弯曲; (c) 应变梯度作用下毛细胞的伸缩<sup>[19]</sup>

Figure 6 Flexoelectric effect in hair cell: (a) Electromechanical principle of a hair cell under mechanical stimulus; (b) Formation of mechanical-sensitive ion channels under the excitation of strain gradient; (c) The lengthening and shortening of a hair cell under strain gradient<sup>[19]</sup>

现裂纹产生的挠曲电场强度足够大 (5 kV/m), 能够引起骨骼损伤修复及重塑过程。

综上所述, 挠曲电效应在生物材料中具有重要的作用, 通过深入发掘, 挠曲电将在人体感知功能、人造生物材料等领域发挥重要的引领作用。

### 1.3 介质材料中的挠曲电效应

固体介质中的挠曲电最早由 Kogan<sup>[42]</sup>在 1964 年提出, 然而当时他在处理这种由应变的空间偏导数 (应变梯度) 产生的极化现象时仍然以压电效应命名。1968 年, Mindlin<sup>[43]</sup>提出了一个描述挠曲电效应的唯象理论。1981 年, Indenbom 等人<sup>[44]</sup>将介质中的应变梯度现象与液晶中观察到的现象进行比较, 并将这种机电耦合现象命名为“挠曲电效应 (Flexoelectric Effect)”。Indenbom 的工作对常见晶态材料的挠曲电系数进行了估算, 约为  $e/a$  量级, 其中  $e$  是单位电荷量,  $a$  是晶格常数。对于一般的晶态材料, 挠曲电系数大小约为  $10^{-10} \text{ C/m} \sim 10^{-11} \text{ C/m}$ 。由于挠曲电系数的单位与压电系数 (一般压电材料的压电系数从几到几百  $\text{C/m}^2$  不等<sup>[45,46]</sup>) 单位不同, 并不能直接进行对比, 但对一般材料而言, 以产生的电极化强度为判断依据, 挠曲电相比压电而言, 性能较为微弱, 这也是挠曲电效应在发展初期并没有引起足够研究兴趣的主要原因。

直到 2000 年以后, 在著名铁电科学家 Cross 教授的倡导下, 固体中的挠曲电效应才逐渐开始得到关注<sup>[47–52]</sup>。Cross 发现一些钙钛矿型金属氧化物材料体系 [如  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 、 $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$  等陶瓷] 的挠曲电系数与一般介质材料相比有 4~5 个数量级的提升。

另一方面, 根据 Majdoub 等人<sup>[53]</sup>的预测, 挠曲电效应理论上应具有尺寸效应。如图 7 所示, 随着材料尺寸的缩小, 若保持应变不变, 应变梯度将与样品尺寸成反比, 进而诱导的极化强度也表现为与样品尺寸成反比, 因此挠曲电性在纳米结构或纳米材料中会变得非常显著, 甚至有望超越压电性。后续理论工作进一步证明了挠曲电尺寸效应<sup>[54–57]</sup>。Li 等人<sup>[58]</sup>基于应变梯度弹性理论开发了一种基于纳米尺寸的 GaAs/Si 双层微悬臂梁模型, 利用变分原理推导出控制方程和边界条件。实验结果

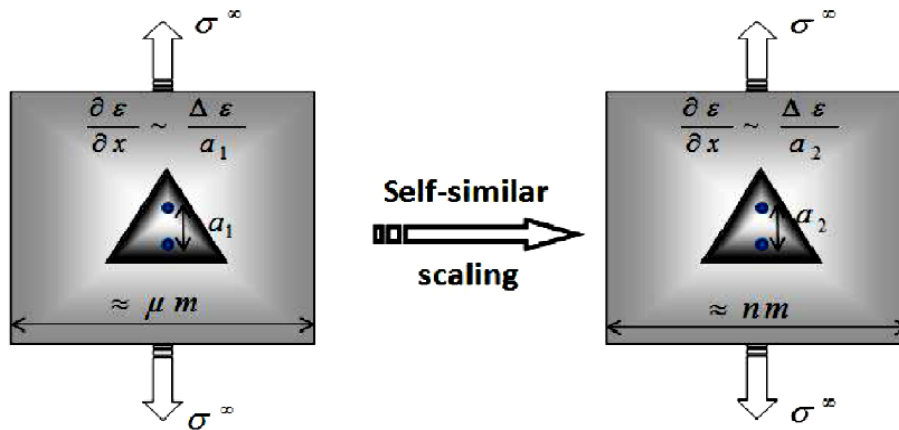


图 7 挠曲电效应的尺寸效应<sup>[53]</sup>  
 Figure 7 Size effect of flexoelectric effect<sup>[53]</sup>

表明, 双层悬臂梁的挠度和总轴向应力表现出明显的尺寸效应。Shen 等人发展了一套基于电焓变分原理的挠曲电理论<sup>[59, 60]</sup>, 相应的理论结果也表明了挠曲电效应在纳米尺寸量级上将非常显著<sup>[61]</sup>。

## 2 介质材料挠曲电理论

### 2.1 基本理论

#### 2.1.1 挠曲电系数的对称性

Shu 等人<sup>[12, 62, 63]</sup>首次对挠曲电系数进行了系统性的角标缩并给出了挠曲电系数在不同对称性表象下的系数矩阵。在立方对称性下, 挠曲电系数有三个非零分量: 横向挠曲电系数  $\mu_{1122}$ 、纵向挠曲电系数  $\mu_{1111}$  和剪切挠曲电系数  $\mu_{1212}$ 。挠曲电系数是一类对称性非常特殊的张量, 因为该系数中可交换脚标仅为应变脚标, 因此不能简单按照电致伸缩和弹性系数那样缩并成  $6 \times 6$  的矩阵形式。事实上, 挠曲电系数应具有  $3 \times 18$  (正挠曲电系数) 或者  $6 \times 9$  (逆挠曲电系数) 的矩阵形式。以立方晶系中 23 点群对称性为例, 挠曲电系数的具体矩阵形式为 (其中:  $\mu_{11} = \mu_{1111}, \mu_{14} = \mu_{1122}, \mu_{11} = \mu_{1212}$ ):

$$\begin{pmatrix} \mu_{11} & 0 & 0 & \mu_{14} & 0 & 0 & \mu_{14} & 0 & 0 & 0 & \mu_{11} & 0 & 0 & 0 & \mu_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mu_{14} & 0 & 0 & \mu_{11} & 0 & 0 & \mu_{14} & 0 & \mu_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_{11} \\ 0 & 0 & \mu_{14} & 0 & 0 & \mu_{14} & 0 & 0 & \mu_{11} & 0 & 0 & 0 & \mu_{11} & 0 & 0 & 0 & \mu_{11} & 0 \end{pmatrix}$$

这种特殊的系数对称性导致挠曲电系数在各个点群对称性下的非零独立张量个数与弹性常数以及电致伸缩系数都不相同。三类系数之间的差异列于表 1。可以看出, 随着点群对称性的提高, 三类系数之间的非零独立个数差异逐渐缩小, 并最后在极高对称性晶体中消失, 比如含有 4 次轴的部分立方晶系和各向同性对称性。该矩阵法与采用群论方法所得的结果一致。由于挠曲电系数的对称性较低, 因此很难在对低对称性的材料中确定所有的挠曲电系数分量, 当前能确定的分量也仅仅只有横向挠曲电系数、纵向挠曲电系数以及剪切挠曲电系数。

与压电方程的情形一致, 挠曲电也可以写成挠曲电方程形式。Shu 等人<sup>[62]</sup>利用经典热力学理论, 将非均匀空间场引入自由能表达式, 根据 Maxwell 关系证明正逆挠曲电系数相等, 在表征挠曲电方程时实际上可以使用以下的式 (4) 和式 (5) 两套方程, 取决于所选的应变量和自变量, 这与压电方程的情形是相似的。

表 1 挠曲电系数与弹性系数、电致伸缩系数在 32 个点群和 7 个居里群对称表象下的对比  
Table 1 Difference among the flexoelectric coefficients, elastic constants and electrostriction constants in 32 point groups and 7 Curie groups

Point and Curie groups	s/c	Q	$\mu_{\text{direct/converse}}$
1, $\bar{1}$	21	36	54
2, m, 2/m	13	20	28
222, mm2, mmm	9	12	15
3, $\bar{3}$	7	11	18
32, 3m, $\bar{3}m$	6	8	10
4, $\bar{4}$ , 4/m,	7	11	14
4mm, $\bar{4}2m$ , 422, 4/mmm	6	7	8
6, $\bar{6}$ , 6/m, $\infty$ , $\infty/m$	5	7	13
622, 6mm, $\bar{6}m2$ , 6/mmm, $\infty 2$ , $\infty m$ , $\infty/mmm$	5	6	7
23, m $\bar{3}$	3	4	5
432, $\bar{4}3m$ , m $\bar{3}m$	3	3	3
$\infty \infty$ , $\infty \infty m$	2	2	2

$$\text{I: } P_i = f_{ijkl} \frac{\partial X_{ij}}{\partial x_k}, \quad S_{ij} = f_{ijkl} \frac{\partial E_i}{\partial x_k} \quad (4)$$

$$\text{II: } X_{ij} = -\mu_{ijkl} \frac{\partial E_i}{\partial x_k}, \quad P_i = \mu_{ijkl} \frac{\partial S_{ij}}{\partial x_k} \quad (5)$$

式中，系数  $f_{ijkl}$  可以定义为与应力梯度有关的挠曲电系数，而前述的系数  $\mu_{ijkl}$  实际上应为与应变梯度有关的挠曲电系数。

### 2.1.2 极化模型

第一次较为系统的挠曲电极化理论研究可以追溯到 1986 年，Tagantsev<sup>[64]</sup> 采用简单离子模型推导出对挠曲电效应有贡献的四种极化机制，分别是表面压电性、表面挠曲电性、体压电性和体挠曲电性，每种极化响应的贡献都约为  $10^{-10}$  C/m 量级。另一方面，根据 Tagantsev 的理论，挠曲电系数的大小可以用式 (6) 估算

$$\mu_{ijkl} = \gamma_{kl} \epsilon_{ij} \frac{e}{a} \quad (6)$$

式中， $\gamma_{kl}$  是与材料有关的常数矩阵。式 (6) 表明挠曲电系数与介电常数成正比，高挠曲电系数更容易存在于高介电材料中。

2010 年，Resta<sup>[13]</sup> 提出了另一种与 Tagantsev 截然不同的观点，他以立方对称的长板为模型，发展出了一套新的挠曲电极化机制理论，通过计算材料受到横向和纵向应变下的挠曲电极化响应，推导出挠曲电极化响应只包含本征体挠曲电性贡献，并不包含其他表面效应（非本征）的贡献。

随后，关于挠曲电效应的极化贡献研究引起了许多学者的关注<sup>[20,60,65]</sup>。2009 年，Maranganti 和 Sharma 使用 Tagantsev 模型<sup>[64]</sup>对几种钙钛矿铁电体和双原子晶体的离子贡献进行了理论分析<sup>[66]</sup>，得出的结论为：在连续介质理论下，有限样本的正挠曲电响应主要取决于表面极化能。最近，Yurkov 和 Tagantsev<sup>[67]</sup> 发现表面能的改变可以导致极化响应的改变，这种影响归因于应变梯度引起的表面

偶极子产生的电场。他们进一步指出, 在热力学极限下, 挠曲电响应对表面极化能的敏感性受到表面偶极矩的限制。

迄今为止, 关于挠曲电的物理图像并没有统一的说法, 仍有待进一步研究。

## 2.2 第一性原理计算

挠曲电的第一性原理计算在 2008 年以后才逐渐发展起来<sup>[68-71]</sup>, 原因在于原位尺度下应变梯度场的构建具有较大的难度。Maranganti 和 Sharma 首次使用从头算和核模型方法针对一些离子晶体和半导体材料中的挠曲电系数进行了第一性原理计算<sup>[66]</sup>, 得出的结果与 Indenbom 等人预测的理论值<sup>[44]</sup>相当。2010 年, Hong 等人<sup>[72]</sup>发展了 BaTiO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 材料的第一性原理计算, 研究发现 SrTiO<sub>3</sub> 的计算值与理论预测结果一致, 而 BaTiO<sub>3</sub> 的结果偏差较大。2012 年, Tagantsev 等人<sup>[73]</sup>用第一性原理计算研究了在顺电相中不同厚度 (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> 薄膜的挠曲电效应, 并为挠曲电张量的各个分量大小及符号做出了解释。迄今为止采用第一性原理计算过的材料体系列于表 2<sup>[74-77]</sup>。可以看出, 绝大多数材料的挠曲电系数第一性原理计算值处于 0.1 nC/m ~ 1 nC/m 量级, 与 Tagantsev 等人的理论值一致。

表 2 第一性原理计算得到的部分材料挠曲电系数值  
Table 2 First principle value of flexoelectric coefficients in literatures

	$\mu_{1111} / \text{nC}\cdot\text{m}^{-1}$	$\mu_{1122} / \text{nC}\cdot\text{m}^{-1}$	$\mu_{1212} / \text{nC}\cdot\text{m}^{-1}$
SrTiO <sub>3</sub>	-0.89	+2.3	-6.6
BaTiO <sub>3</sub>	-0.36	+1.6	-1.5
(Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> )TiO <sub>3</sub>	10 ~ 20	6 ~ 10	—
GaAs	+0.51	+0.85	-0.84
GaP	+0.47	+0.31	-0.34
ZnS	-0.31	-1.5	-0.61
KCl	+0.40	-0.12	-0.23
NaCl	+0.41	-0.12	-0.21

## 3 挠曲电实验研究进展

### 3.1 正挠曲电系数

#### 3.1.1 横向挠曲电系数

Cross 和合作者发展了一套悬臂梁测试系统 (Cantilever system) 测试横向挠曲电系数  $\mu_{1122}$ 。悬臂梁系统要求测试材料具有长条形状, 且满足长宽比  $L/w > 5$ 。测量原理如图 8 (a) 所示, 将待测试材料的一端固定, 另一端施加一个由机械驱动器产生的正弦变化弯曲变形。根据梁的中性面假设, 弯曲效果使得材料在中性面以上承受拉伸, 中性面以下则承受压缩, 这就使得悬臂梁厚度方向产生了一个随着厚度均匀分布的应变梯度  $\partial S_{11}/\partial x_3$ , 如图 8 (b) 所示。该应变梯度可以通过高分辨率位移传感器间接测出<sup>[15,49]</sup>。此外, Catalan 和 Zubko 也设计了一套全新的挠曲电效应测试系统 (动态机械分析系统 DMA), 这套系统能使材料发生三点弯曲进而产生应变梯度, 测量原理如图 8 (c) 所示<sup>[78]</sup>。

Cross 课题组对一系列高介陶瓷材料进行了系统研究。结果表明, 未经极化处理的 BaTiO<sub>3</sub> (BTO)、(BaSr)TiO<sub>3</sub> (BST)、Pb(MgNb)O<sub>3</sub> (PMN)、Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> (PZT)、(PbSr)TiO<sub>3</sub> (PST) 等材料的挠曲电系数均在  $\mu\text{C}/\text{m}$  量级, 相比理论值有大约三个数量级的提升, 尤其是 BST 陶瓷, 该材料在  $T_C$  以上附近温



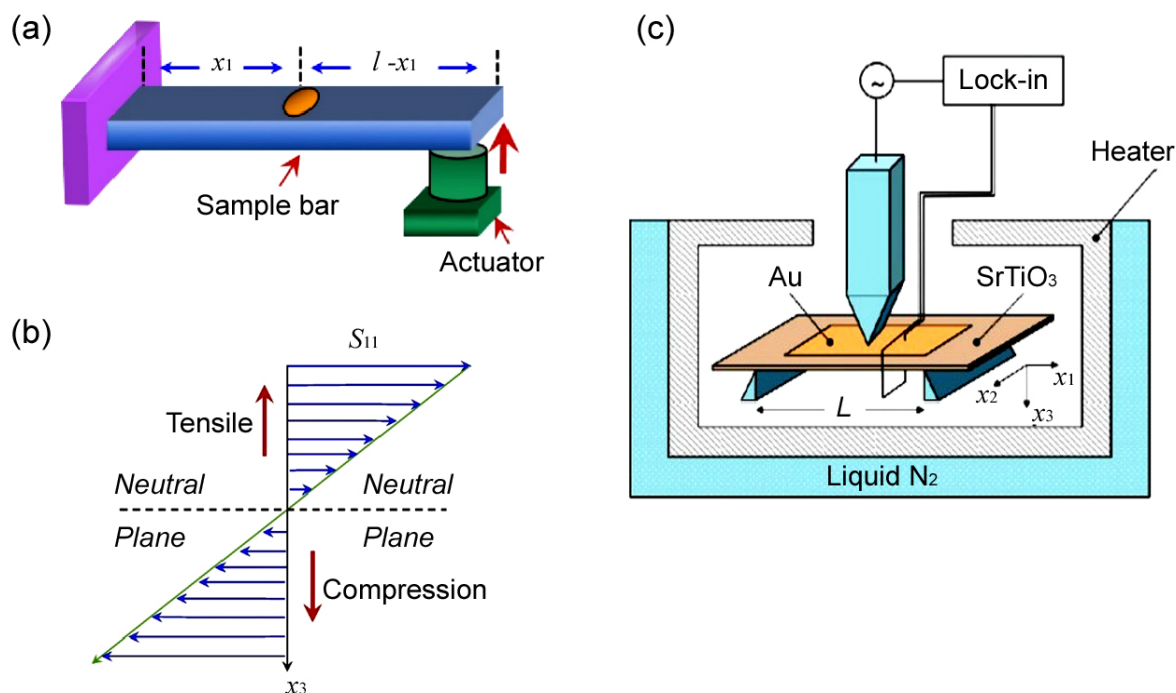


图 8 (a) 悬臂梁测试原理图; (b) 应变梯度产生示意图; (c) 动态机械测试系统原理图  
Figure 8 (a) Schematic view of cantilever testing system; (b) Illustration of the generation of strain gradient in the three point bending; (c) Schematic view of dynamic mechanical analyzer system

度的挠曲电系数达到  $100 \mu\text{C}/\text{m}$ , 如图 9 (a) 所示。这种提升与介电常数表现出一定的线性关系。一般而言, 根据 Cross 的结论, 对同一种材料而言, 介电常数越高, 挠曲电系数也越大。后续 Zubkuo 等人<sup>[78]</sup>、Shu 等人<sup>[12,80,81]</sup>、Huang 等人<sup>[79]</sup>分别对  $\text{Ba}(\text{TiSn})\text{O}_3$  (BTS) 陶瓷、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) 单晶、 $(\text{KNa})\text{NbO}_3$  (KNN) 陶瓷、 $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$  (BT-BZT) 陶瓷、 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PIN-PMN-PT)单晶 [图 9 (c)] 等高介电材料也进行了横向挠曲电系数研究, 发现这些材料的挠曲电系数也都在  $1 \mu\text{C}/\text{m} \sim 100 \mu\text{C}/\text{m}$  量级范围。

另外 Shu 等人<sup>[82]</sup>还发现挠曲电系数更倾向于存在铁电材料中。对于简单金属氧化物 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷、 $\text{TiO}_2$  陶瓷等), 挠曲电系数仅为  $\text{nC}/\text{m}$  量级, 与理论值一致。此外, 挠曲电系数与介电常数并没有直接的线性联系, 尤其是在某些弛豫铁电体中, 挠曲电系数与介电常数呈现明显的非线性。Chu 等人<sup>[83,84]</sup>对晶态环氧树脂、聚四氟乙烯 (PVDF) 等聚合物材料进行挠曲电研究发现, 该类材料的挠曲电系数也仅为  $\text{nC}/\text{m}$  量级。并非所有的铁电材料都具有很大的挠曲电系数, 在 Catalan 等人<sup>[78]</sup>报道的量子顺电体  $\text{SrTiO}_3$  (STO) 单晶中 [图 9 (b)], 挠曲电系数值与理论值相当。

### 3.1.2 纵向挠曲电系数

与横向挠曲电系数测量方式不同, 纵向挠曲电系数要求产生正应变梯度  $\partial S_{33}/\partial x_3$ 。Cross 首先发展了纵向挠曲电系数测量系统, 正应变梯度的产生基于材料加工成梯形形状, 如图 10 (b) 所示, 当对梯形样品的高度方向施加一个正压力, 上下表面不等的表面积就会造成应力差, 从而形成一个沿高度方向分布的非均匀应变<sup>[15]</sup>。Cross 将未经极化处理的 BST 陶瓷和 PST 陶瓷加工成梯形台形状进行了测试, 实验结果如图 10 (a) 所示<sup>[15]</sup>。可以看出两种材料的纵向挠曲电系数都具有和横向挠曲电系数相当的数值, 且表现出与横向挠曲电系数相同的温度依赖性, 即在居里温度附近达到最大值, 在居里温度以上随着温度升高而减小。

最近研究人员发展了更多测量纵向挠曲电系数  $\mu_{1111}$  的方法。Hu 等人<sup>[85]</sup>首次使用冲击波对 BTO

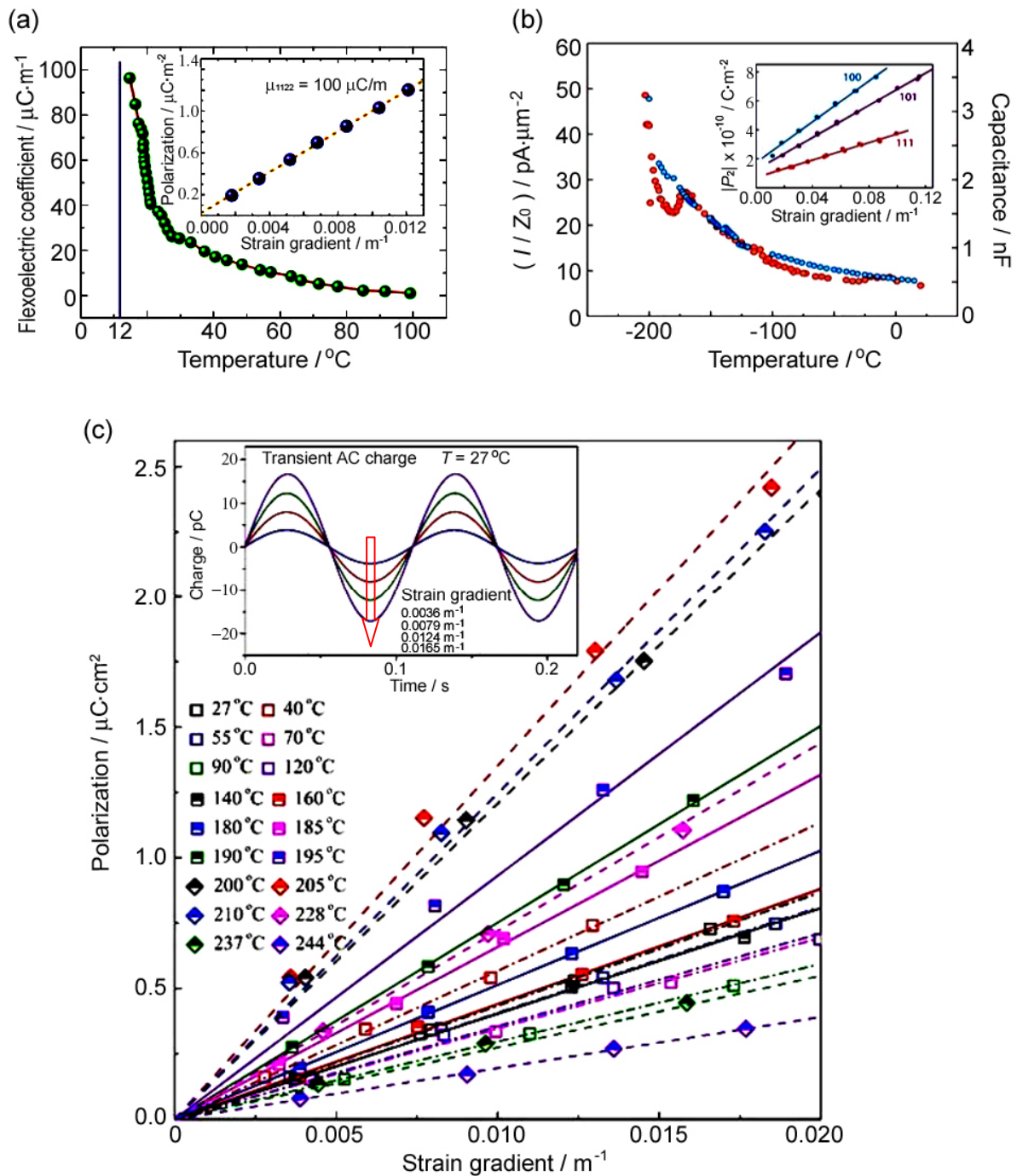


图 9 (a)  $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$  陶瓷材料的横向挠曲电系数与温度的关系, 插图为室温下应变梯度与极化强度关系; (b)  $\text{SrTiO}_3$  单晶材料的挠曲电电流、电容与温度的关系, 插图为不同晶向下应变梯度与极化强度关系; (c)  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  单晶材料在不同温度下极化强度与应变梯度的关系, 插图为室温附近在不同应变梯度激励下该材料的挠曲电实时电荷数据

Figure 9 (a) Temperature dependence of transverse flexoelectric coefficients in  $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$  ceramic. The inset figure shows the relationship between polarization and strain gradient at room temperature; (b) Temperature dependence of flexoelectric current and capacitance in  $\text{SrTiO}_3$  single crystal. The inset figure shows the relationship between polarization and strain gradient in different crystal orientation; (c) Relationship between polarization and strain gradient in  $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  single crystal at different temperature. The inset figure shows the transient electric charge under different strain gradient at room temperature

陶瓷进行挠曲电效应研究，该方法有效地避免了准静态和低频动态技术中的大多数缺点。Zhang 等人<sup>[86]</sup>开发了一种用于测量圆柱坐标中的挠曲电系数张量分量的实验方法。Zhou 等人<sup>[87]</sup>提出了一种基于纳米压缩技术测量弯曲耦合系数的分析方法来测量纳米级介电材料的挠曲耦合系数。该方法对两个不同形状——恒定横截面（纳米柱）和可变横截面（纳米平截头锥体）——样品进行了纳米压缩测量。样品形状分别如图 11 (a) 和 11 (b) 所示。测量原理主要根据 Zhou 等人提出的一个现象：在小尺寸下，挠曲电效应会导致纳米锥截面刚度的快速下降，因此可以通过测量样品刚度的下降百分比来确定纵向挠曲电系数  $\mu_{1111}$ 。该方法有效避免了直接对电极化或电流的测量，如图 11 (c) 和 11 (d) 所示<sup>[87]</sup>。

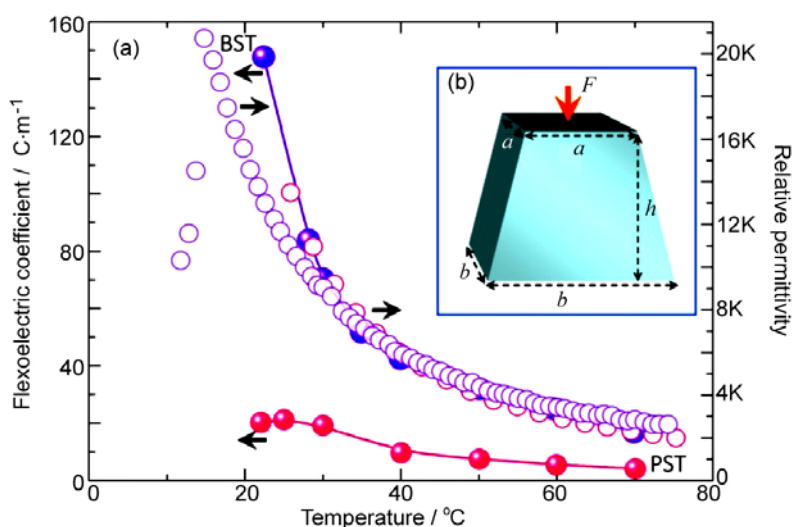


图 10 纵向挠曲电系数  $\mu_{1111}$  测定原理及部分材料测试结果<sup>[15]</sup>

Figure 10 Measurement principle of longitudinal flexoelectric coefficient  $\mu_{1111}$  and the measured temperature dependence of longitudinal flexoelectric coefficients and permittivity for BST ceramics and PST ceramics<sup>[15]</sup>

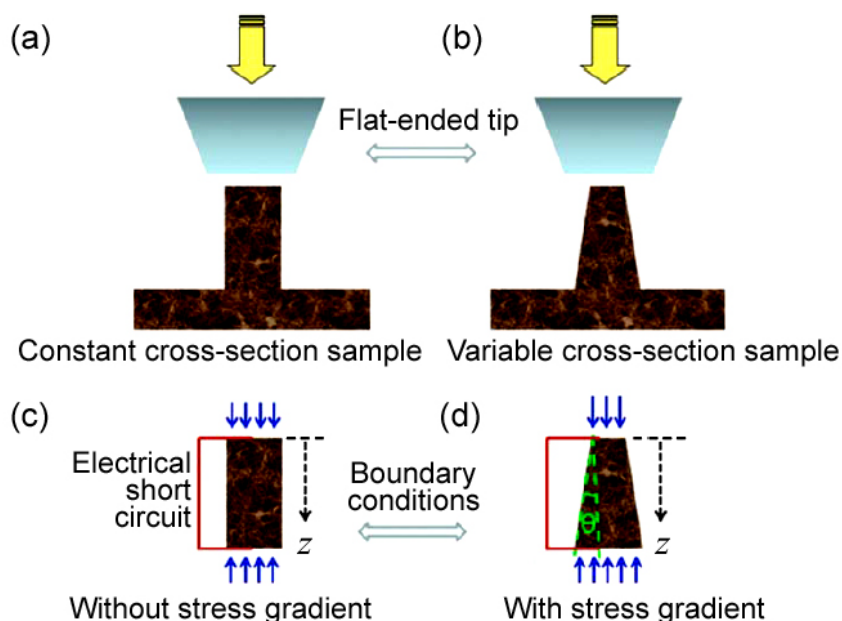


图 11 纳米压缩测试示意图：(a,c) 恒定横截面支柱样品；(b,d) 可变横截面支柱样品<sup>[87]</sup>  
Figure 11 Schematic diagrams of nanocompression: (a,c) constant cross-section pillar sample;  
(b,c) variable cross-section pillar sample<sup>[87]</sup>

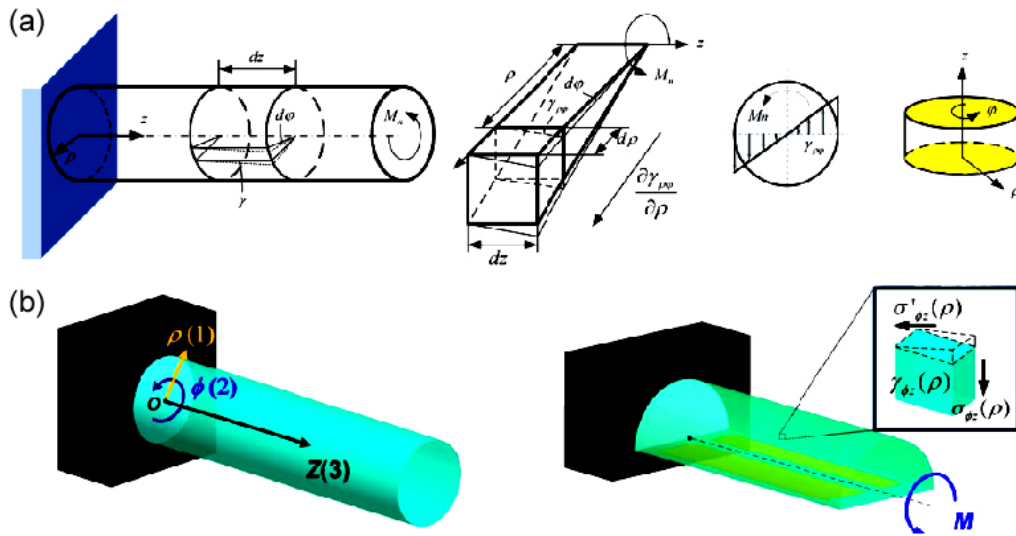


图 12 (a) 管状样品和 (b) 半圆柱形样品的剪切应变梯度生成方法<sup>[89,90]</sup>  
 Figure 12 Generation of shear strain gradient in (a) tubular and (b) semi-cylindrical samples <sup>[89,90]</sup>

### 3.1.2 剪切挠曲电系数

相比于横向和纵向挠曲电系数的研究, 关于剪切挠曲电系数的研究非常有限, 原因在于切应变梯度  $\partial S_{12}/\partial x_1$  的产生方法较为复杂。2015 年, Zhang 等人<sup>[88,89]</sup>提出了一种测量 PVDF 剪切挠曲电系数的方法, 如图 12 (a) 所示。实验中通过对未经极化的管状、环状样品施加扭转, 产生沿径向方向的剪切应变梯度, 并通过收集内管面和外管面的极化电荷、内环和外环的极化电荷分别测量出挠曲电系数分量  $\mu_{1211}$  和  $\mu_{3121}$ 。此后, 他们又提出了一种通过在半圆柱形试样上施加扭矩, 并将控制电极镀在轴平面上, 测量挠曲电系数张量分量  $\mu_{2312}$  的新方法, 如图 12 (b) 所示<sup>[90]</sup>。然而, 这些分量与纯粹的剪切分量  $\mu_{1212}$  并不完全相同, 关于正挠曲电系数剪切分量的测量问题还有待解决。

### 3.2 逆挠曲电效应

关于逆挠曲电效应的测量一直是本领域的难点, 主要来自于两方面的限制: 一是接近于 pm 量级的微小形变很难准确测出, 二是在于测试过程无法避免电致伸缩效应的干扰。在前述的正挠曲电系数测量中, 一般尽量采用具有对称心的材料以避免压电效应的干扰。然而在逆挠曲电系数的测量实验中, 选择具有对称心的材料虽然能排除逆压电效应, 但仍难以排除电致伸缩效应的影响。这是因为电致伸缩系数与挠曲电系数一样都是四阶张量, 没有对称性的限制, 容易对逆挠曲电系数的测量带来原理上的干扰。

Shu 和 Jiang 等人发展出了一套逆挠曲电效应剪切分量的测量方法。其测量原理为: 将 BST 陶瓷材料加工成梯形台形状, 并通过对梯形的斜面施加电压, 使得材料产生剪切电场梯度; 用高精度光学微位移传感器 (精度为 10 pm) 检测出由电场梯度导致的剪切应变。相关实验装置如图 13 (a) 所示, 通过如图 13 (b) 和图 13 (c) 所示的理论分析以及有限元仿真计算 [图 13 (d)], 梯形样品的侧面电场会产生非均匀的电场梯度。实验中发现, 通过与没有电场梯度的参考样品相对比, 梯形样品的挠曲电系数明显偏大, 尽管该应变中仍然有电致伸缩系数的干扰, 但电致伸缩效应是频率的二阶响应, 而挠曲电效应则是频率的一阶响应, 可通过频率手段去除干扰。Shu 等人的结果表明了剪切电场梯度与剪切应变之间存在线性关系, 测出的 BST 逆挠曲电系数约为 120  $\mu\text{C}/\text{m}$ , 与理论预测结果一致<sup>[12]</sup>。



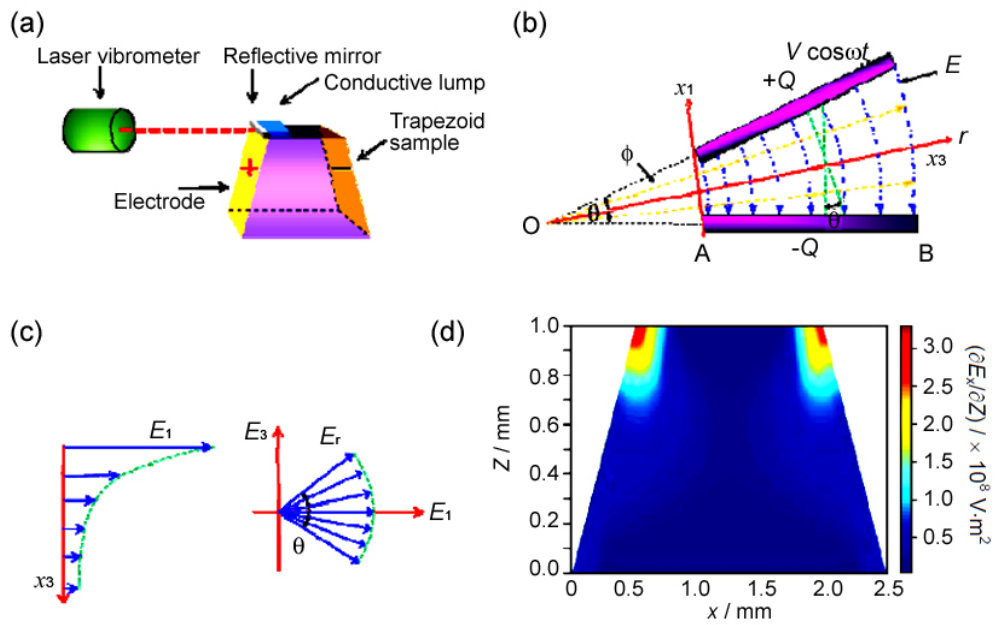


图 13 (a) 逆挠曲电效应测试原理图；(b) 电势线分布图；(c) 电场分量分布图；  
(d) 梯形台斜面有限元仿真计算图

Figure 13 (a) Principle of converse flexoelectric effect measurement; (b) Electric potential distribution; (c) Electric-field distribution; (d) Electric field distribution of truncated pyramid by finite element simulation

表 3 目前已测材料的挠曲电系数

Table 3 Flexoelectric coefficients of the reported materials

Material	Flexoelectric coefficients / $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$		
	Longitudinal	Transverse	Shear
BST ceramic	120	120	110
BTO single crystal	50	50	—
PZT ceramic	—	1	—
STO single crystal	$2 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-4}$
PMN ceramic	—	3	—
BT-BZT ceramic	—	25	—
KNN ceramic	—	2	—
BTS ceramic	—	53	—
PMN-PT single crystal	—	35	—
PIN-PMN-PT single crystal	—	135	—
PVDF	—	$1 \times 10^{-2}$	—
Epoxy resin	—	$3 \times 10^{-2}$	—
Polyethylene (PE)	—	$6 \times 10^{-3}$	—
Oriented PET	—	$1 \times 10^{-2}$	—

### 3.3 增强挠曲电效应来源

文献报道的晶态材料挠曲电系数汇总于表 3。可以看出，部分铁电材料和简单金属氧化物、聚合物材料相比，挠曲电系数具有数量级上的巨大差异。迄今为止，关于挠曲电系数在部分铁电材料中的增强机理学术界仍然有争议，主要存在以下几种主流的学术观点。



(1) **极性纳米微区、极性玻璃态:** Cross 和 Ma 在最初的工作<sup>[48]</sup>中指出, 弛豫铁电体在  $T_C$  温度以上存在极性纳米微区 (Polar Nano Regions, PNRs), 这种微区在受到应变梯度作用后会沿着梯度方向发生转向。但是迄今为止, 关于 PNRs 在应变梯度作用下转向的物理模型还未建立。另一方面, 需要指出的是, Shu 等人<sup>[82]</sup>在典型铁电体  $Ba(Ti_{0.87}Sn_{0.13})O_3$  中也发现了与弛豫铁电体相当的增强挠曲电系数。对典型铁电体而言,  $T_C$  以上的 PNRs 这一概念相对模糊。Li 等人<sup>[91]</sup>认为在某些铁电体中存在极性点或者成为极性玻璃态, 这些局部区域的极性状态在应变梯度下会重新定向。本文作者认为, 纳米极性微区以及极性玻璃态在对部分铁电材料增强挠曲电极化贡献上具有较大的比重。

(2) **内应变、残余压电性、铁电性:** 著名铁电科学家 Damjovic 认为增强挠曲电性起源于材料在合成过程中存在的内应变, 内应变会导致材料的微观对称性被破坏, 从而表现出压电性。他们的研究具有直接的证据。对图 14 (a) 所示的梯形样品施加一个机械应力, 按照前述的纵向挠曲电测量原理, 该样品的厚度方向可以检测到挠曲电电荷, 如图 14 (b) 所示; 翻转该样品后, 电荷方向相反, 如图 14 (c) 所示。但是通过对该样品的侧面施加相同的应力 [图 14 (d)] 时, 由于此时不存在应力梯度, 理论上不应该存在挠曲电极化, 但是如图 14 (e) 和图 14 (f) 所示的结果却表明, 这种情况下仍然检测到了与有梯度存在时大小相当的电荷。Damjovic 等人<sup>[92]</sup>认为这种现象起源于材料在制备过程中的不致密。因为陶瓷材料的致密度不可能达到理想材料的程度, 制备过程中引入的内应变使得材料的对称中心缺失, 从而产生了压电性。实验中测到的挠曲电极化其实很大程度来源于因内应变产生的压电性的贡献。

此外, Shu 等人<sup>[80]</sup>对具有不同晶体结构的 PIN-PMN-PT 单晶进行了测量, 结果如图 15 (a) 和图

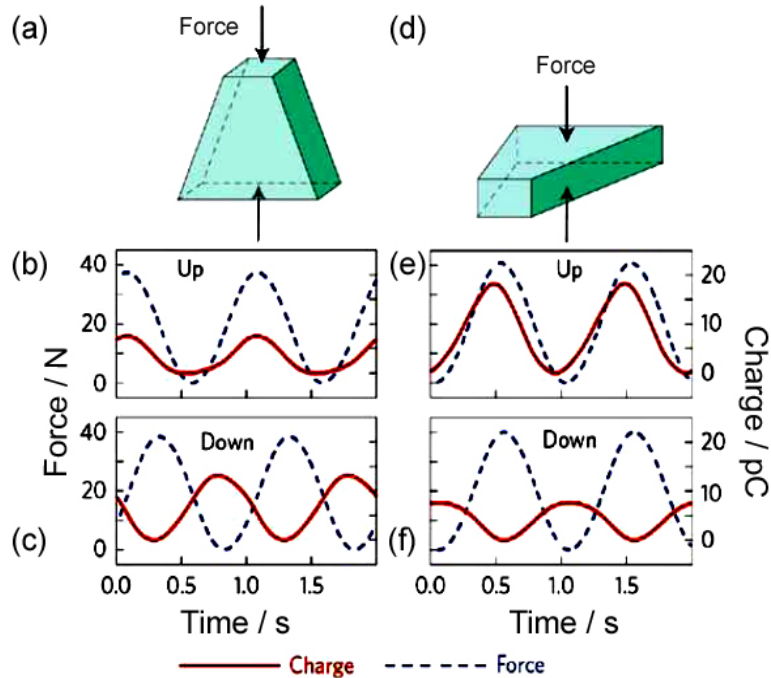


图 14 (a) 在 BST 梯形样品厚度方向施加应力; (b) 梯形样品上下翻转前的应力与电荷瞬时数据; (c) 梯形样品上下翻转后的应力与电荷瞬时数据; (d) BST 梯形样品放倒后在侧面施加应力; (e) d 图所示样品上下翻转前的应力与电荷瞬时数据; (f) d 图所示样品上下翻转后的应力与电荷瞬时数据  
 Figure 14 (a) Applying stress gradient along thickness direction in BST trapezoidal sample; (b) transient data of stress and charge in trapezoidal samples; (c) transient data of stress and charge in the flipped trapezoidal samples; (d) applying uniform stress in BST trapezoidal sample; (e) transient data of stress and charge in the sample shown in (d); (f) Transient data of stress and charge in the sample shown in (d)

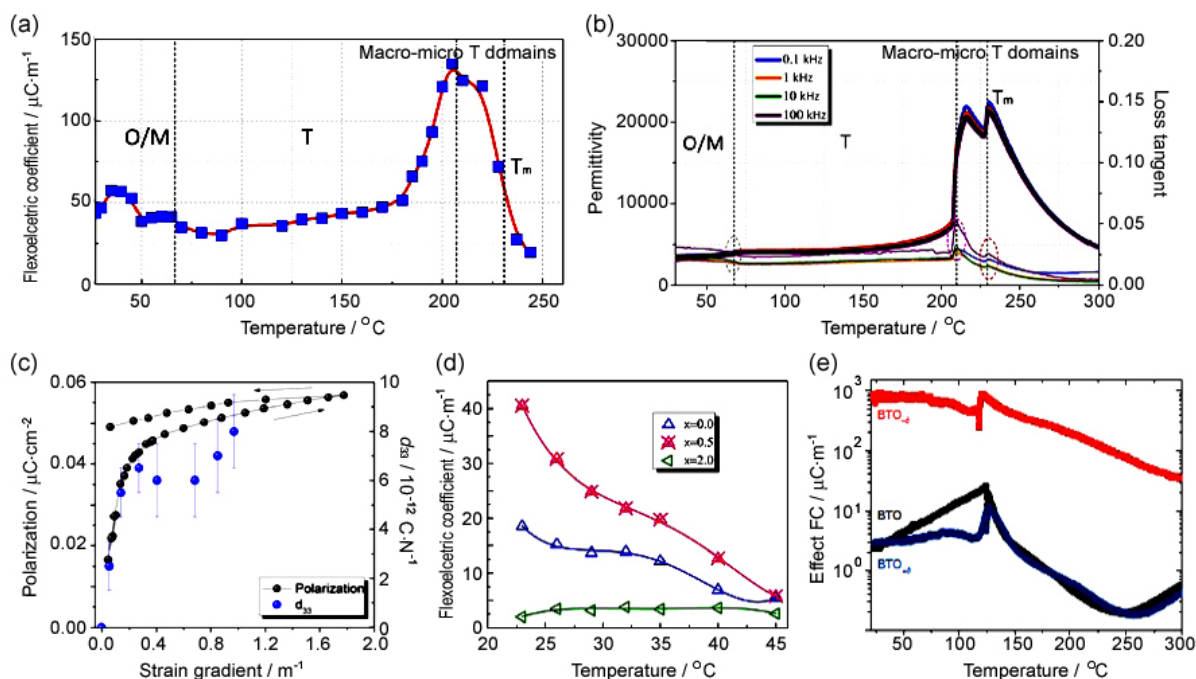


图 15 (a) PIN-PMN-PT 单晶挠曲电系数与温度变化规律; (b) PIN-PMN-PT 单晶介电常数与温度变化规律; (c) BST 陶瓷挠曲电极化以及残余压电性与应变梯度的关系; (d) 不同程度掺杂氧化铝的 BTS 陶瓷挠曲电系数与温度的关系; (e) 不同半导化处理的 BTO 单晶等效挠曲电系数与温度的关系

Figure 15 (a) Temperature dependence of flexoelectric coefficient of PIN-PMN-PT single crystal; (b) temperature dependence of the dielectric constant of PIN-PMN-PT single crystal; (c) relationship between flexoelectric polarization and residual ferroelectricity as a function of strain gradient of BST ceramics; (d) temperature dependence of flexoelectric coefficients of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  doped BTS ceramics; (e) temperature dependence of flexoelectric coefficients of BTO single crystals with different semiconducting treatments

15 (b) 所示, 挠曲电系数在铁电相区域达到  $\mu\text{C}/\text{m}$  量级, 且在从宏畴到微畴转变的温度区间达到最大, 这说明挠曲电系数很容易被铁电性增强, 尽管该材料未经极化处理, 并不会表现出宏观压电性, 但是铁电状态下的偶极发生转向会对挠曲电极化产生贡献。Susan 等人<sup>[93]</sup>认为 BST 陶瓷中的增强挠曲电系数部分起源于残余压电性, 如图 15 (c) 所示, BST 陶瓷中的增强挠曲电性与该材料的残余压电性呈一定程度的正比关系。Shu 和 Huang 等人<sup>[81]</sup>还对 BTS 陶瓷掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷人工设计内应变, 如图 15 (d) 所示的实验结果表明一定程度的掺杂可以显著增强材料的挠曲电性, 但该结果同时也表明, 过量的掺杂会使得挠曲电系数下降较多, 这可能与过量掺杂导致的介电常数下降有较大关系。作者认为挠曲电系数的增强机理很有可能是一个内部多种因素竞争的结果。

最近, 一个有效增加挠曲电系数的方法引起了学术界的广泛关注。Catalan 等人<sup>[94]</sup>在对 BTO 单晶进行氧还原处理后发现, 半导化的 BTO 单晶挠曲电系数有数量级的提升, 等效的挠曲电系数达到  $1000 \mu\text{C}/\text{m}$ , 如图 15 (e) 所示。这种增强机理被解释为电容材料的势垒效应。这种方法表明挠曲电效应与材料的电导率可能也有直接联系。

**(3) 氧空位缺陷:** 作者认为增强挠曲电性的起源也有可能与材料中氧空位扩散导致的极化有关。在通过对 Li 和 Sb 掺杂的 KNN 陶瓷 (简写成 KNNLS) 进行挠曲电老化测量后发现, KNNLS 陶瓷横向挠曲电系数会随着时间的增加而不断衰减, 这种衰减完全符合指数衰减函数的规律, 如图 16 所示。作者认为, 这种现象与材料的介电老化、压电老化情形一致, 可以称为挠曲电老化现象。造成这种挠曲电老化的根本原因可能与其介电老化的原因一致, 即氧空位扩散。在时间  $t = 0 \text{ s}$  时, 应变梯度作用导致了较大范围的氧空位扩散, 从而形成缺陷偶极极化。这种缺陷偶极极化最终会对挠曲电极

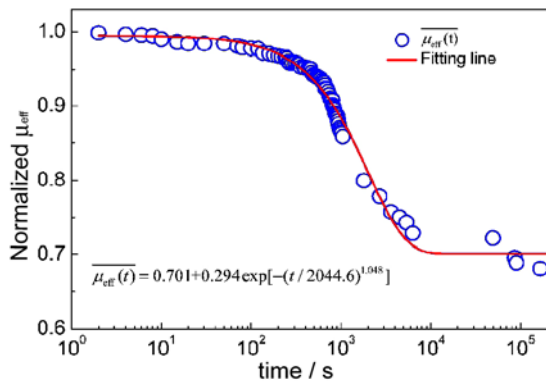


图 16  $(K_{0.4}Na_{0.58}Li_{0.02})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$  陶瓷  
横向挠曲电系数与时间的变化规律  
Figure 16 Time dependence of transverse  
flexoelectric coefficient of  
 $(K_{0.4}Na_{0.58}Li_{0.02})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O_3$  ceramics

化产生一个直接的叠加作用, 导致实验测到的挠曲电系数相比理论值有数量级提升。随着时间的延长, 氧空位扩散受到一定限制, 扩散浓度降低, 使得缺陷偶极极化强度降低, 这也是为什么挠曲电系数会随时间延长而下降的物理机制。当然, 这个说法还需要得到进一步的实验佐证。

挠曲电系数实际上是一个非常重要的物理概念, 增强挠曲电系数理论上是上述几种因素共同叠加的结果。从某种意义上说, 增强挠曲电系数很有可能作为衡量材料中上述几种因素的一个重要指标。材料的挠曲电系数越大, 则材料的无序程度越高, 材料中的内应变、缺陷、极性微区也越显著。

### 4 挠曲电效应应用研究进展

#### 4.1 微纳传感和驱动器应用

由于材料的挠曲电行为具有明显的尺寸效应, 当材料的维度进入微纳米范围时, 其挠曲电性会远大于对应的块体材料。因此, 挠曲电具有客观的传感和驱动应用潜力。2007 年, Fu 等人<sup>[95]</sup>设计出了高度小至 50 μm 的 BST 陶瓷梯形台阵列, 可以表现出约为 40 pC/N 的等效  $d_{33}$ 。Chu 等人<sup>[96]</sup>设计

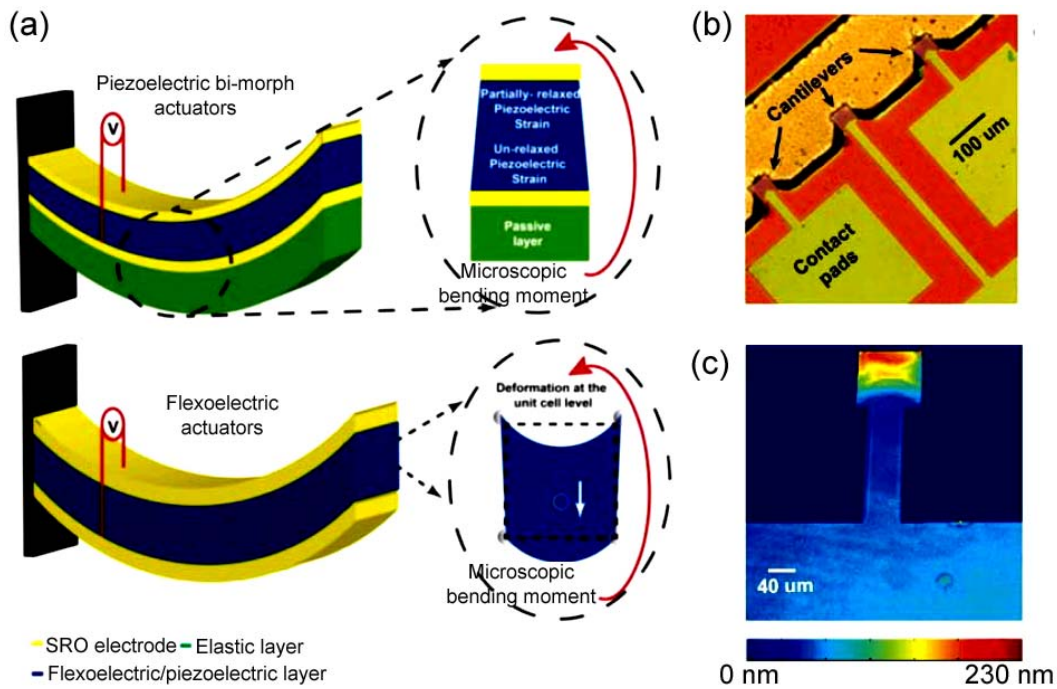


图 17  $SrTiO_3$  挠曲电驱动器: (a) 原理图; (b) 微观平面图; (c) 微观截面图<sup>[98]</sup>  
Figure 17 (a) Illustration of flexoelectric actuator made by  $SrTiO_3$ ; (b) optical image of an array of  $SrTiO_3$  nanocantilevers; (c) 3D image of one  $SrTiO_3$  nanocantilever with color scale corresponding to the out of plane displacement<sup>[98]</sup>



出一种弯曲复合结构，该结构基于挠曲电原理，等效  $d_{33}$  可以达到 4350 pC/N。

2015 年, Bhaskar 等人<sup>[97]</sup>利用微米量级钛酸钡材料在硅基上制成了一个挠曲电驱动器, 如图 17 (a) 所示。该器件完全和半导体硅工艺兼容, 如图 17 (b) 和 17 (c) 所示。测量结果表明, 该挠曲电驱动器和含铅压电材料制成的驱动器性能相当。此外, Zhang 等人<sup>[98]</sup>于 2017 年设计并制作出了一种 PVDF 挠曲电驱动器, 该器件驱动精度达到  $1.0 \times 10^{-9}$  m, 最大驱动范围达到  $6.36 \times 10^{-8}$  m。

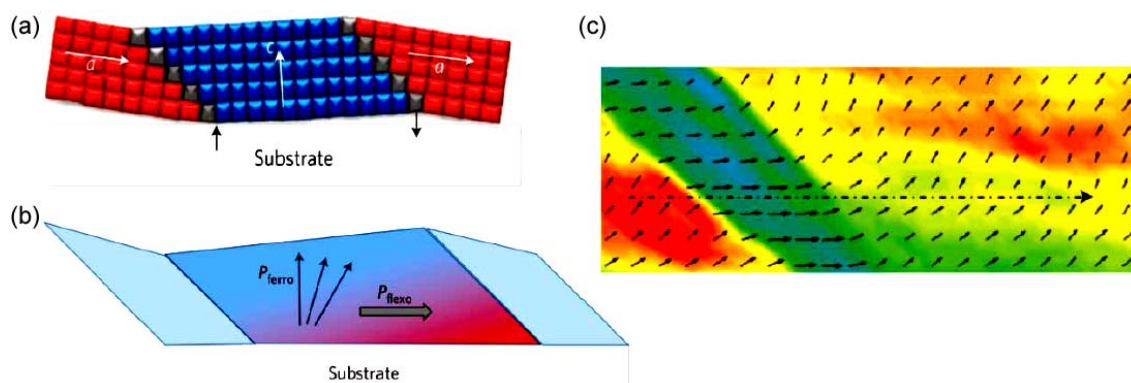


图 18 (a) 孪晶晶格示意图; (b) 孪晶铁电极化和挠曲电极化示意图; (c) 孪晶电畴极化方向偏移示意图<sup>[99]</sup>  
Figure 18 (a) Schematic view of twin domain; (b) schematic view of ferroelectric polarization and flexoelectric polarization in twinning crystal; (c) direct observation of polarization switching in the twinning domains<sup>[99]</sup>

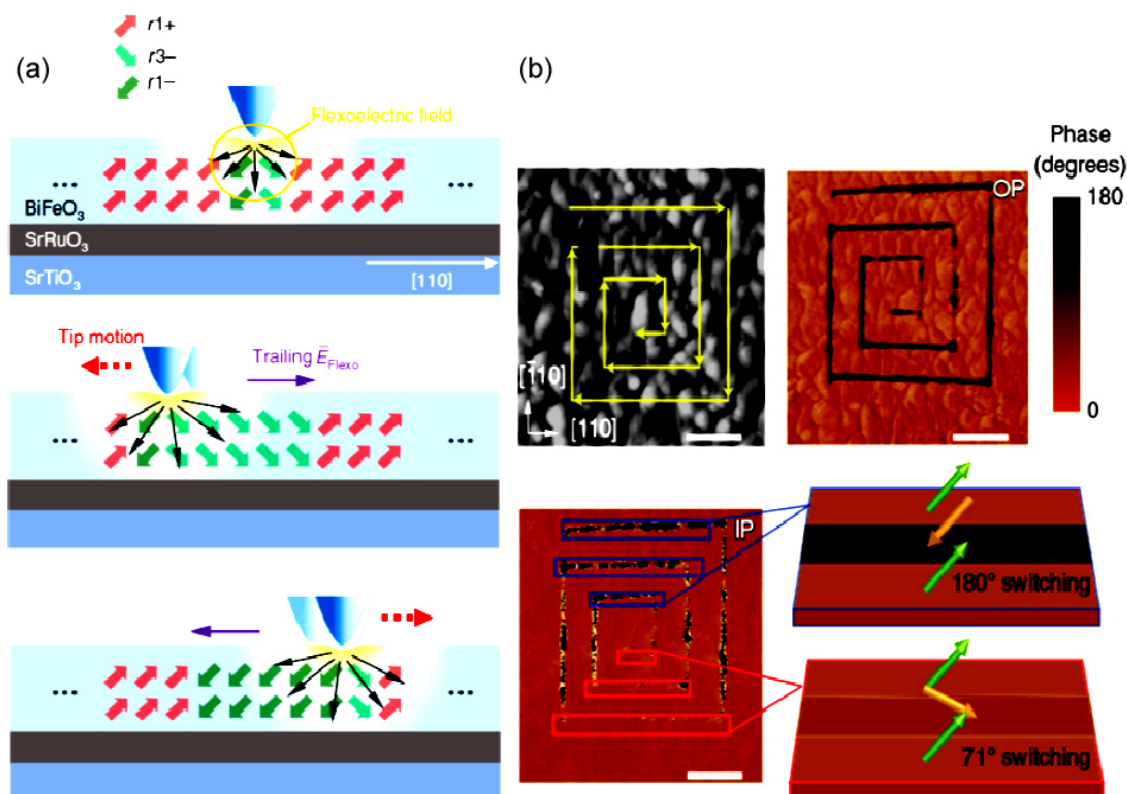


图 19 (a) 由于“尾随挠曲电场”追踪 SPM 探针运动而引起的极化翻转示意图以及在静态探针和移动探针时挠曲电场的相位模型; (b) 在探针下线扫描下的铁电极化翻转<sup>[101]</sup>

Figure 19 (a) Illustration of polarization switching induced by “tailing flexoelectric field” by using tracking SPM tip motion; (b) ferroelectric polarization switching by mechanical scanning<sup>[101]</sup>

#### 4.2 挠曲电用于电畴调制和极化状态控制

2011年, Catalan 等人<sup>[99]</sup>通过实验观察到孪晶中的铁电畴会因挠曲电效应而发生明显的极化方向偏转, 证明挠曲电效应可以有效地应用于电畴调制。实验中, Catalan 等人观察到孪晶不同畴之间会因晶格失配产生巨大的应变梯度, 如图 18 (a) 所示, 通过挠曲电效应衍生出一个非常可观的挠曲电极化, 如图 18 (b) 所示。这个应变梯度引起的极化强度大小与铁电自发极化强度相当, 两种极化叠加的效果使得孪晶部分铁电畴区域发生极化方向的改变, 如图 18 (c) 所示。

2012年, Lu 等人<sup>[100]</sup>利用压电力显微镜 (Piezoresponse Force Microscopy, PFM) 在 BTO 异质膜中发现了由挠曲电效应诱导的铁电畴极化方向翻转现象, 表明了挠曲电性可以运用于随机存储器 (RAM) 中。这种储存器的巨大优势在于单纯通过施加应力的方式实现“写”的操作。最近, Sung 和 Wang 等人<sup>[101]</sup>利用挠曲电性实现了多轴铁电体中多畴翻转路径的选择性控制。他们利用机械力加载的扫描式探针显微镜 (Scanning Probe Microscope, SPM) 探针运动产生的挠曲电场, 通过控制 SPM 扫描方向 [图 19 (a)], 可以在多铁性 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜中明确选择稳定的 71° 铁弹畴翻转或 180° 铁电畴翻转 [图 19 (b)], 并且这些机械力写入的畴结构与传统电写入的相比显示出更好的保持性, 为多轴铁电材料中选择性控制多种畴翻转路径提供了有效解决方案。

#### 4.3 开放式的挠曲电应用

近期研究表明, 挠曲电不仅可能在传感和驱动器件、电畴控制等方面得到应用<sup>[102-104]</sup>, 还可以和很多重要的物理现象联系起来, 实现开放式的挠曲电应用。Das 等人<sup>[105]</sup>将挠曲电效应成功应用到

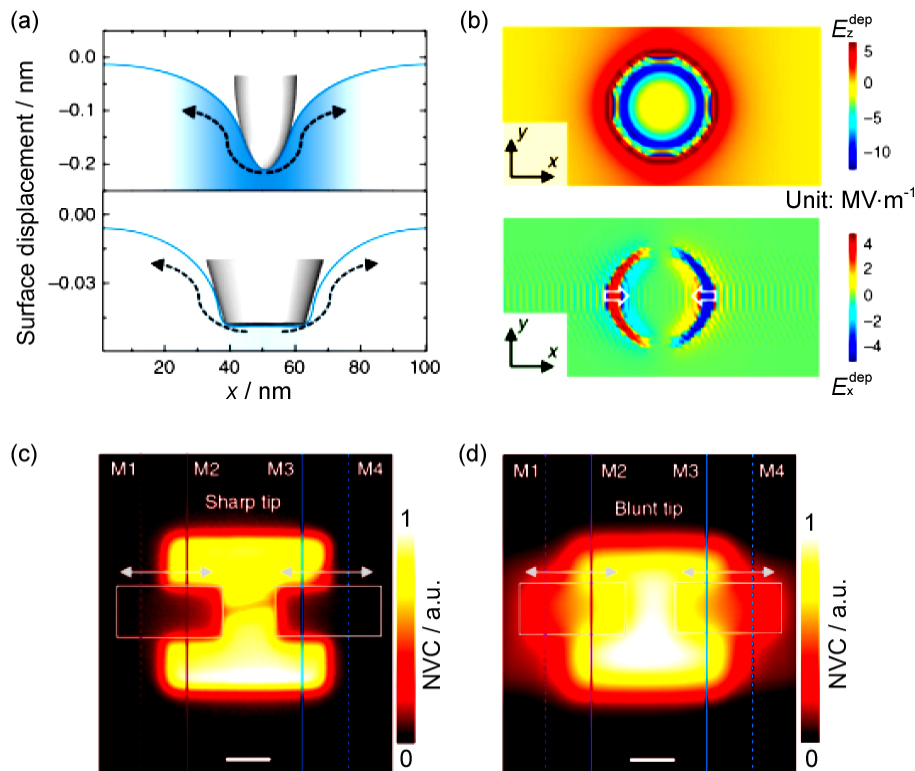


图 20 (a) 尖锐和平钝探头表面形貌图; (b) 尖锐和平钝探头扫描过程中引起的挠曲电退极化电场分布; (c) 尖锐探头和 (d) 平钝探头扫描过程中薄膜材料氧空位浓度分布图<sup>[105]</sup>

Figure 20 (a) Simulated surface deformation profiles under a spherical (upper) and flattened (lower) tip; (b) distribution of flexoelectric depolarization field induced by sharp and flat blunt probe scanning; normalized vacancy concentration (NVC) maps after mechanical scans were performed using (c) sharp and (d) blunt tip<sup>[105]</sup>



了氧空位的控制当中，他们证明了 SPM 尖端可用于通过挠曲电效应来控制氧空位的分布。实验采用了尖锐和平钝的两种探头，如图 20 (a) 所示。两种探头在扫描过程中引起的挠曲电退极化电场分布结果如图 20 (b) 所示。图 20 (c) 和图 20 (d) 则为相应的氧空位浓度分布图。可以看出，相比尖锐探头，平钝探头可以扩大挠曲电退极化场的分布范围，能更有效地改善氧空位的横向运输。该技术为机械控制的电阻器件开发提供了有效途径。

最近，Yang 等人<sup>[106]</sup>通过挠曲电效应的耦合在半导体材料中发现了一种由应变梯度控制的光电流现象。他们在对材料施加应变梯度的同时进行光照，并对比这种情形下光致电流的大小。结果表明，对半导状态的 STO 单晶 (010) 面 [图 21 (a)] 和 TiO<sub>2</sub> 单晶 (001) 面 [图 21 (b)] 同时施加应变梯度和使用相同波长的单射光照射，均可以捕捉到非常显著的光电流，如图 21 (c) 和图 21 (d) 所示，这表明挠曲电在光伏器件上具有重要的应用价值，研发新的挠曲电光伏器件或者基于挠曲电原理增强现有光伏器件的效率，将会是未来光伏领域的重要方向。

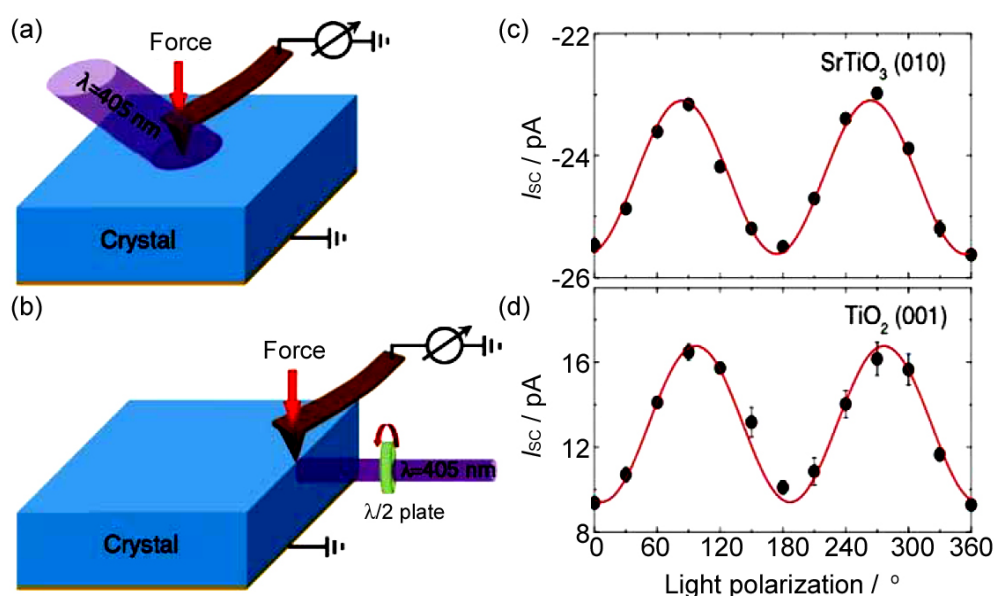


图 21 在 (a) STO 单晶 (010) 面和 (b) TiO<sub>2</sub> 单晶 (001) 面施加应变梯度和光照; (c) STO 单晶 (010) 面及 (d) TiO<sub>2</sub> 单晶 (001) 面光诱导光电流极化的依赖性<sup>[106]</sup>

Figure 21 Experimental setup of applying illumination and strain gradient simultaneously around the contact area on the (a) (010) face of STO single crystal and (b) (001) face of TiO<sub>2</sub> single crystal; Sinusoidal dependence of photocurrent measured on the (c) (010) face of STO and (d) (001) face of TiO<sub>2</sub> <sup>[106]</sup>

## 5 总结与展望

挠曲电效应是一种特殊的机电耦合效应，适用于绝大多数存在非均匀电场分布和非均匀应变分布的情形，在介质材料、液晶和生物材料中具有重要的应用。挠曲电效应具有尺寸效应，在微纳米尺寸上异常显著，在某些特殊场合下如电荷运输、缺陷控制、电畴转向等方面具有主导作用。

随着研究的深入，学术界对于挠曲电有了一定的认识，关于挠曲电的极化理论、系数分量的标定、基于挠曲电效应的微纳米传感和驱动器件设计以及衍生于挠曲电效应的其他物理现象的研究均取得了较多阶段性突破。

然而迄今为止，挠曲电关键科学问题之一——挠曲电的物理起源仍不清晰，尤其是关于部分钙钛矿型金属氧化物中的增强挠曲电效应为何远高于理论值，究竟是纳米极性微区的旋转还是材料制备过程中的内应变、剩余铁电性或者材料中的缺陷偶极极化造成，还需要更多实验的佐证。此外，

作为一个复杂的四阶张量, 如何拓展低对称性晶体中的挠曲电非零独立分量需要进一步研究。

作者结合挠曲电在近十年的发展, 就未来挠曲电方向的研究提出如下展望:

(1) 基于挠曲电在液晶材料、生物材料中的进展, 挠曲电效应有望在液晶显示、生物传感、生物医疗、仿生材料等方面取得重大突破。

(2) 在电子器件趋于小型化的大背景下, 挠曲电将会有更大的应用空间, 预期在不久的将来, 微纳米量级的挠曲电传感和驱动器件将会集成到电子器件中, 极有希望找到一种无铅且对环境友好的挠曲电材料, 大规模地集成在以 AlN 和硅为基的微机电系统中。

(3) 鉴于挠曲电对材料极化状态的超强调控能力, 未来极有希望广泛应用于具有极端性能的畴工程材料中以及某些特殊的信息存储领域。

(4) 挠曲电不受对称性的限制, 赋予挠曲电在材料选择方面具有更大的空间, 未来有望寻找到一种广泛存在且具有显著增强的挠曲电性能的自然材料, 投入到具体的应用中。

(5) 未来有望在机理上解释铁电材料中增强挠曲电效应的起源, 并以此为指导, 通过人工设计, 制备出具有极强挠曲电性能的材料, 实现在传感和驱动应用上的更大突破。

## 参考文献

- [1] EKINCI KL, ROUKES ML. Nanoelectromechanical systems [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76 (6): 25–30.
- [2] PONCHARAL P, WANG ZL, UGARTE D, et al. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes [J]. *Science*, 1999, 283 (5407): 1513–1516.
- [3] TOKUMARU Y, NAKAI M, SHINOZAKI S, et al. Method of manufacturing integrated injection logic semiconductor devices utilizing self-aligned double-diffusion techniques; 美国 US 4058419 [P]. 1977–11–15.
- [4] JAVEY A, GUO J, WANG Q, et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors [J]. *Nature*, 2003, 424 (6949): 654–657.
- [5] XU S, QIN Y, XU C, et al. Self-powered nanowire devices [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5 (5): 366–373.
- [6] WANG ZL. Towards self-powered nanosystems: from nanogenerators to nanopiezotronics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 18 (22): 3553–3567.
- [7] FAN FR, LIN L, ZHU G, et al. Transparent triboelectric nanogenerators and self-powered pressure sensors based on micropatterned plastic films [J]. *Nano Letters*, 2012, 12 (6): 3109–3114.
- [8] SODANO HA, INMAN DJ. A review of power harvesting from vibration using piezoelectric materials [J]. *Shock & Vibration Digest*, 2004, 36 (3): 197–205.
- [9] HONG YK, MOON KS. Single crystal piezoelectric transducers to harvest vibration energy [J]. *Proceedings of SPIE*, 2005, 6048: No. 60480E.
- [10] FRISWELL MI, ADHIKARI S. Sensor shape design for piezoelectric cantilever beams to harvest vibration energy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108 (1): No. 101301.
- [11] 张良莹, 熹姚. 电介质物理 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1991.
- [12] SHU L, HUANG W, KWON SR, et al. Converse flexoelectric coefficient  $f_{1212}$  in bulk  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$  [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (23): No. 232902.
- [13] RESTA R. Towards a bulk theory of flexoelectricity [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105 (12): No. 127601.
- [14] LI Y, SHU L, HUANG W, et al. Giant flexoelectricity in  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  composite [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105 (16): No. 162906.
- [15] SHU L, YONG Z, JIANG X, et al. Flexoelectricity in low densification materials and its implication [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1555–1560.
- [16] PETROV AG. Electricity and mechanics of biomembrane systems: flexoelectricity in living membranes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 568 (1–2): 70–83.

- [17] PETROV AG. Flexoelectricity of model and living membranes [J]. *Biochimica et Biophysica Acta: Biomembranes*, 2002, 1561 (1): 1–25.
- [18] MEYER RB. Piezoelectric effects in liquid crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1969, 22 (18): 918–921.
- [19] BRENNEMAN KD, BROWNELL WE, RABBITT RD. Hair cell bundles: flexoelectric motors of the inner ear [J]. *Plos One*, 2009, 4 (4): e5201.
- [20] LEE D, NOH TW. Giant flexoelectric effect through interfacial strain relaxation [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2012, 370 (1977): 4944–1957.
- [21] XING HY, YE WJ, WU NF, et al. Exploration of the sum of flexoelectric coefficients of nematic liquid crystals [J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(5): 47–50.
- [22] ZAKHAROV AV, VAKULENKO AA. Flexoelectric effect and statistical properties in polar liquid crystals [J]. *Crystallography Reports*, 2003, 48 (4): 686–692.
- [23] ZHENG G, ZHANG Z. Flexoelectric effect in a HAN-IPS cell [J]. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*, 2010, 528 (1): 103–112.
- [24] MIN SK, BOS PJ, KIM DW, et al. Flexoelectric effect in an in-plane switching (IPS) liquid crystal cell for low-power consumption display devices [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: No. 35254.
- [25] ZHENG GL, ZHANG H, YE WJ, et al. Theoretical analysis of the influence of flexoelectric effect on the defect site in nematic inversion walls [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25 (3): No. 036101.
- [26] TRABI CL, BROWN CV, SMITH AAT, et al. Interferometric method for determining the sum of the flexoelectric coefficients ( $e_1+e_3$ ) in an ionic nematic material [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92 (22): No. 223509.
- [27] HARDEN J, MBANGA B, ÉBER N, et al. Giant flexoelectricity of bent-core nematic liquid crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97 (15): No. 157802.
- [28] CHEN HT, SOH AK. Influence of flexoelectric effects on multiferroic nanocomposite thin bilayer films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112 (7): No. 074104.
- [29] ZHANG PC, KELESHIAN AM, SACHS F. Voltage-induced membrane movement [J]. *Nature*, 2001, 413 (6854): 428–432.
- [30] AHMADPOOR F, SHARMA P. Flexoelectricity in two-dimensional crystalline and biological membranes [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (40): 16555–16570.
- [31] PETROV AG. *Flexoelectric Model for Active Transport* [M]. USA: Springer, 1975.
- [32] TODOROV AT, PETROV AG, FENDLER JH. First observation of the converse flexoelectric effect in bilayer lipid membranes [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98 (12): 3076–3079.
- [33] TODOROV A, PETROV A, BRANDT MO, et al. Electrical and real-time stroboscopic interferometric measurements of bilayer lipid membrane flexoelectricity [J]. *Langmuir*, 1991, 7 (12): 3127–3137.
- [34] PETROV AG, BIVAS I. Elastic and flexoelectric aspects of out-of-plane fluctuations in biological and model membranes [J]. *Progress in Surface Science*, 1984, 16 (4): 389–511.
- [35] PETROV AG, IONESCU AT, VERSACE C, et al. Investigation of flexoelectric properties of a palladium-containing nematic liquid crystal, Azpac, and its mixtures with MBBA [J]. *Liquid Crystals*, 1995, 19 (2): 169–178.
- [36] PETROV AG, USHERWOOD PN. Mechanosensitivity of cell membranes: ion channels, lipid matrix and cytoskeleton [J]. *European Biophysics Journal: EBJ*, 1994, 23 (1): 1–19.
- [37] ABOU-DAKKA M, HERRERA-VALENCIA EE, REY AD. Linear oscillatory dynamics of flexoelectric membranes embedded in viscoelastic media with applications to outer hair cells [J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2012, s185–186: 1–17.
- [38] WILLIAMS WS, BREGER L. Piezoelectricity in tendon and bone [J]. *Journal of Biomechanics*, 1975, 8(6): 407–413.
- [39] NGUYEN TD, MAO S, YEH YW, et al. Nanoscale flexoelectricity [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25 (7): 946–974.
- [40] KANG H, HOU Z, QIN QH. Experimental study of time response of bending deformation of bone cantilevers in an electric field [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 77 (5): 192–198.
- [41] VASQUEZ-SANCHO F, ABDOLLAHI A, DAMJANOVIC D, et al. Flexoelectricity in bones [J]. *Advanced materials*, 2018, 30 (9): No. 1705316.

- [42] KOGAN SM. Piezoelectric effect during inhomogeneous deformation and acoustic scattering of carriers in crystals [J]. *Soviet Physics-Solid State*, 1964, 5 (10): 2069–2070.
- [43] MINDLIN RD. Polarization gradient in elastic dielectrics [J]. *International Journal of Solids & Structures*, 1975, 4 (6): 637–642.
- [44] INDENBOM VL, LOGINOV EB, OSIPOV MA. The flexoelectric effect and the structure of crystals [J]. *Soviet Physics: Crystallography*, 1981, 26: 656–658.
- [45] JAFFE H, BERLINCOURT DA. Piezoelectric transducer materials [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1965, 53 (10): 1372–1386.
- [46] ANTON SR, SODANO HA. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003–2006) [J]. *Smart Materials & Structures*, 2007, 16 (3): R1–R21.
- [47] CROSS LE. Flexoelectric effects: charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41 (1): 53–63.
- [48] MA W, CROSS LE. Observation of the flexoelectric effect in relaxor  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78 (19): 2920–2921.
- [49] MA W, CROSS LE. Large flexoelectric polarization in ceramic lead magnesium niobate [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79 (26): 4420–4422.
- [50] MA W, CROSS LE. Flexoelectric polarization of barium strontium titanate in the paraelectric state [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81 (18): 3440–3442.
- [51] MA W, CROSS LE. Strain-gradient-induced electric polarization in lead zirconate titanate ceramics [J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82 (19): 3293–3295.
- [52] MA W, CROSS LE. Flexoelectric effect in ceramic lead zirconate titanate [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86 (7): No. 072905.
- [53] MAJDOUB MS, SHARMA P, CAGIN T. Size-dependent super-piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect [J]. *Physical Review B*, 2008, 77: No. 125424.
- [54] HE B, JAVVAJI B, ZHUANG X. Size dependent flexoelectric and mechanical properties of barium titanate nanobelt: A molecular dynamics study [J]. *Physica B*, 2018: DOI 10.1016/j.physb.2018.01.031.
- [55] SHU L, WANG T, JIANG X, et al. Verification of the flexoelectricity in barium strontium titanate through  $d_{33}$  meter [J]. *AIP Advances*, 2016, 6 (12): No. 125003.
- [56] HUANG W, KIM K, ZHANG S, et al. Scaling effect of flexoelectric  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  microcantilevers [J]. *Physica Status Solidi: Rapid Research Letters*, 2011, 5 (9): 350–352.
- [57] CATALAN G, SINNAMON LJ, GREGG JM. The effect of flexoelectricity on the dielectric properties of inhomogeneously strained ferroelectric thin films [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16 (13): 2253–2264.
- [58] LI A, ZHOU S, ZHOU S, et al. A size-dependent bilayered microbeam model based on strain gradient elasticity theory [J]. *Composite Structures*, 2014, 108 (1): 259–266.
- [59] LIU C, HU S, SHEN S. Effect of flexoelectricity on electrostatic potential in a bent piezoelectric nanowire [J]. *Smart Materials & Structures*, 2012, 21 (11): No. 115024.
- [60] SHEN S, HU S. A theory of flexoelectricity with surface effect for elastic dielectrics [J]. *Journal of the Mechanics & Physics of Solids*, 2010, 58 (5): 665–677.
- [61] HU SL, SHEN SP. Variational principles and governing equations in nano-dielectrics with the flexoelectric effect [J]. *Science China Physics Mechanics & Astronomy*, 2010, 53 (8): 1497–1504.
- [62] SHU L, LI F, HUANG W, et al. Relationship between direct and converse flexoelectric coefficients [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(14): No. 144105.
- [63] SHU L, WEI X, PANG T, et al. Symmetry of flexoelectric coefficients in crystalline medium [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110 (10): No. 104106.
- [64] TAGANTSEV AK. Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics [J]. *Physical Review B*, 1986, 34 (8): 5883–5889.
- [65] LIANG X, HU S, SHEN S. Effects of surface and flexoelectricity on a piezoelectric nanobeam [J]. *Smart Materials & Structures*, 2014, 23 (3): No. 035020.
- [66] MARANGANTI R, SHARMA P. Atomistic determination of flexoelectric properties of crystalline dielectrics [J]. *Physical Review B*, 2009, 80 (5): 1956–1960.
- [67] YURKOV AS, TAGANTSEV AK. Strong surface effect on direct bulk flexoelectric response in solids [J].

- Applied Physics Letters, 2016, 108 (2): No. 022904.
- [68] GHASEMI H, PARK HS, RABCZUK T. A level-set based IGA formulation for topology optimization of flexoelectric materials [J]. Computer Methods in Applied Mechanics & Engineering, 2017, 313: 239–258.
- [69] GHASEMI H, PARK HS, RABCZUK T. A multi-material level set-based topology optimization of flexoelectric composites [J]. Computer Methods in Applied Mechanics & Engineering, 2018, 332: 47–62.
- [70] HONG JW, CATALAN G, FANG DN, et al. Topology of the polarization field in ferroelectric nanowires from first principles [J]. Physical Review B, 2010, 81 (17): No. 172101.
- [71] NANTHAKUMAR SS, ZHUANG X, PARK HS, et al. Topology optimization of flexoelectric structures [J]. Journal of the Mechanics & Physics of Solids, 2017, 105: 217–234.
- [72] HONG J, CATALAN G, SCOTT JF, et al. The flexoelectricity of barium and strontium titanates from first principles [J]. Journal of Physics Condensed Matter An Institute of Physics Journal, 2010, 22 (11): No. 112201.
- [73] PONOMAREVA I, TAGANTSEV AK, BELLAICHE L. Finite-temperature flexoelectricity in ferroelectric thin films from first principles [J]. Physical Review B, 2012, 85 (10): 1092–1097.
- [74] HONG J, VANDERBILT D. First-principles theory of frozen-ion flexoelectricity [J]. Physical Review B, 2011, 84 (18): 4193–4198.
- [75] KVASOV A, TAGANTSEV AK. Dynamic flexoelectric effect in perovskites from first principles calculations [J]. Physical Review B, 2015, 92 (5): No. 054104.
- [76] STENGEL M. Unified ab initio formulation of flexoelectricity and strain-gradient elasticity [J]. Physical Review B, 2016, 93 (24): No. 245107.
- [77] YIN B, QU S. An ab initio investigation of flexoelectric effect in ultrathin BaTiO<sub>3</sub> nanotubes [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115 (7): 2069–2192.
- [78] ZUBKO P, CATALAN G, BUCKLEY A, et al. Strain-gradient-induced polarization in SrTiO<sub>3</sub> single crystals [J]. Physical Review Letters, 2007, 99 (16): No. 167601.
- [79] HUANG S, KIM T, HOU D, et al. Flexoelectric characterization of BaTiO<sub>3</sub>-0.08Bi(Zn<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110 (22): No. 222904.
- [80] SHU L, LI T, WANG Z, et al. Flexoelectric behavior in PIN-PMN-PT single crystals over a wide temperature range [J]. Applied Physics Letters, 2017, 111 (16): No. 162901.
- [81] SHU L, WAN M, WANG Z, et al. Large flexoelectricity in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped Ba(Ti<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>)O<sub>3</sub> ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110 (19): No. 192903.
- [82] SHU L, WEI X, JIN L, et al. Enhanced direct flexoelectricity in paraelectric phase of Ba(Ti<sub>0.87</sub>Sn<sub>0.13</sub>)O<sub>3</sub> ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2013, 102 (15): No. 152904.
- [83] CHU B, SALEM D R. Flexoelectricity in several thermoplastic and thermosetting polymers [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101 (10): No. 103905.
- [84] ZHOU Y, LIU J, HU X, et al. Flexoelectric effect in PVDF-based polymers [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2017, 24 (2): 727–731.
- [85] HU T, DENG Q, LIANG X, et al. Measuring the flexoelectric coefficient of bulk barium titanate from a shock wave experiment [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122 (5): No. 055106.
- [86] ZHANG S, LIU K, WU T, et al. Experimental approach for measuring cylindrical flexoelectric coefficients [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122 (14): No. 144103.
- [87] ZHOU H, PEI Y, HONG J, et al. Analytical method to determine flexoelectric coupling coefficient at nanoscale [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108 (10): No. 101908.
- [88] ZHANG S, LIANG X, XU M, et al. Shear flexoelectric response along 3121 direction in polyvinylidene fluoride [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107 (14): 933–938.
- [89] ZHANG S, XU M, LIANG X, et al. Shear flexoelectric coefficient  $\mu_{1211}$  in polyvinylidene fluoride [J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117 (20): No. 204102.
- [90] ZHANG S, LIU K, XU M, et al. Investigation of the 2312 flexoelectric coefficient component of polyvinylidene fluoride: deduction, simulation, and mensuration [J]. Scientific Reports, 2017, 7: No. 3134.
- [91] LI F, LIN D, CHEN Z, et al. Ultrahigh piezoelectricity in ferroelectric ceramics by design [J]. Nature Materials, 2018, 17 (4): 349–354.
- [92] SLUKA T, TAGANTSEV AK, DAMJANOVIC D, et al. Enhanced electromechanical response of ferroelectrics due to charged domain walls [J]. Nature Communications, 2012, 3: No. 748.



[93] GARTEN LM, TROLIERMCKINSTRY S. Enhanced flexoelectricity through residual ferroelectricity in barium strontium titanate [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117 (9): No. 094102.

[94] NARVAEZ J, VASQUEZSANCHO F, CATALAN G. Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors [J]. *Nature*, 2016, 538 (7624): 219–221.

[95] FU JY, ZHU W, LI N, et al. Gradient scaling phenomenon in microsize flexoelectric piezoelectric composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91 (18): No. 182910.

[96] CHU B, ZHU W, LI N, et al. Flexure mode flexoelectric piezoelectric composites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106 (10): No. 104109.

[97] BHASKAR UK, BANERJEE N, ABDOLLAHI A, et al. A flexoelectric microelectromechanical system on silicon [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 11 (3): 263–266.

[98] ZHANG S, LIU K, XU M, et al. A curved resonant flexoelectric actuator [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111 (8): No. 082904.

[99] CATALAN G, LUBK A, VLOOSWIJK AHG, et al. Flexoelectric rotation of polarization in ferroelectric thin films [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 963–967.

[100] LU H, GRUVERMAN A. Mechanical writing of ferroelectric polarization [J]. *Science*, 2012, 336 (6077): 59–61.

[101] PARK SM, WANG B, DAS S, et al. Selective control of multiple ferroelectric switching pathways using a trailing flexoelectric field [J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13: 366–370.

[102] JIANG X, HUANG W, ZHANG S. Flexoelectric nano-generator: materials, structures and devices [J]. *Nano Energy*, 2013, 2 (6): 1079–1092.

[103] YAN X, Huang W, Kwon SR, et al. A sensor for the direct measurement of curvature based on flexoelectricity [J]. *Smart Materials and Structures*, 2013, 22 (8): No. 085016.

[104] LEE D, JEON BC, YOON A, et al. Flexoelectric control of defect formation in ferroelectric epitaxial thin films [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (29): 5005–5011.

[105] DAS S, WANG B, CAO Y, et al. Controlled manipulation of oxygen vacancies using nanoscale flexoelectricity [J]. *Nature Communications*, 2017, 8 (1): No. 615.

[106] YANG MM, KIM DJ, ALEXE M. Flexo-photovoltaic effect [J]. *Science*, 2018, 360 (6391): 904–907.

※ ※



舒龙龙, 男, 博士, 南昌大学材料物理系副主任、硕士生导师, 本硕博均毕业于西安交通大学电子科学与技术系, 导师为姚熹教授。先后在美国北卡罗来纳州立大学、香港理工大学从事博士后研究工作, 曾在江苏省委组织部第十批

科技镇长团挂职锻炼, 主要从事挠曲电材料与器件以及铁电压电陶瓷相关工作, 目前在 *Applied Physics Letters*、*Journal of Applied Physics* 等杂志发表论文 20 余篇, 主持国家自然科学基金及省部级基金 4 项, 曾获徐宗本应用数学奖。



王雨, 男, 博士, 南昌大学材料科学与工程学院教授、院长, 江西省高等院校材料学科联盟负责人, 中国硅酸盐学会特种陶瓷分会、金属学会材料分会等学会理事以及矿物复合材料专委会委员, 香港物理学会理事, 美国材料学会会

员。在清华大学材料科学与工程系获得学士、硕士和博士学位。主要从事信息功能材料 (特别是铁电压电陶瓷与薄膜)、材料物理与化学和新能源材料等方面的研究工作, 先后获国家发明二等奖、湖北省自然科学二等奖、江西省百千万人才等奖励, 在 *Nature Communication*、*Advanced Materials*、*Physical Review Letters* 等国际著名刊物上发表学术论文 300 余篇, 引用约 4000 次, 并拥有 10 多项国内外专利。