

特约专栏

无铅压电陶瓷的研究进展

刘文凤^{1,2}, 周 超², 高景辉^{1,2}, 薛德桢^{2,3},
张立学^{2,3}, 李盛涛¹, 任晓兵^{2,3}

(1. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西安交通大学 前沿科学技术研究院, 陕西 西安 710049)

(3. 西安交通大学 金属强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 压电陶瓷已被广泛应用于航空航天、舰艇声纳、高速列车、汽车、精密仪器控制、移动通讯、办公及家用电子产品等领域, 在全球已经形成了每年近百亿美元的巨大市场。然而, 目前压电产业主力产品为对人体及环境有害的锆钛酸铅(PZT)陶瓷。随着国际上对电子产品中使用含铅等有害材料的限制愈来愈严格, 拥有巨大市场的压电陶瓷的无铅化已成为摆在全球面前的紧迫任务。准同相界(MPB)是获得高压电性能的关键所在, 现已开展了大量的研究工作, 旨在揭示 MPB 的物理本质并基于 MPB 原理获得具有大压电效应及电致应变的环境友好型压电陶瓷。综述了 3 类性能最优的无铅压电材料体系: 钛酸钡基(BT)、铌酸钾钠基(KNN)和钛酸铋钠基(BNT)陶瓷, 包括近年来在压电理论及实验方面的代表性研究进展。

关键词: 无铅压电陶瓷; 铌酸钾钠基; 钛酸钡基; 钛酸铋钠基; 准同型相界

中图分类号: TM282

文献标识码: A

文章编号: 1674-3962(2016)06-0423-06

Progress in Lead-free Piezoelectric Ceramics

(LIU Wenfeng^{1,2}, ZHOU Chao², GAO Jinghui^{1,2}, XUE Dezhen^{2,3},
ZHANG Lixue^{2,3}, LI Shengtao¹, REN Xiaobing^{2,3})

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3. State Key Laboratory of Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Piezoelectric ceramics is a functional material which can convert mechanical energy into electrical energy. It can find wide applications ranging from our daily life to high-tech techniques and dominates a billion-dollar market. For half a century, the working horse of the field is the polycrystalline $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT), which is now globally resisted for containing the toxic element lead. Thus, the research of lead-free piezoelectric ceramic with high performance has been a hot topic all over the world. It is believed that the morphotropic phase boundary (MPB) in phase diagram is the key to achieve high piezoelectric performance; great efforts have been made to build the MPB in lead-free system and reveal the physical nature of MPB. In the present paper, we review the recent progress, both on the experimental and theoretical, of the most promising lead-free ceramic systems, i. e. BaTiO_3 , $(\text{KNa})\text{NbO}_3$ and $(\text{BiNa})\text{TiO}_3$ systems.

Key words: lead-free piezoelectric ceramic; KNN; BT; BNT; MPB

1 前 言

压电材料是一种能够进行机械能与电能之间相互转

化的智能材料, 现已形成市场规模为每年近百亿美元的巨大产业, 应用范围从手机等家用电子产品到航空航天、舰艇声纳、高速列车等领域^[1]。半个世纪以来, 压电材料产业一直由性能优异的锆钛酸铅(PZT)陶瓷所统治^[2]。但是, 由于 PZT 陶瓷含有对人体和环境有害的铅元素, 欧盟、日本、美国和中国等世界主要国家及地区都相继立法禁止或限制使用含铅等有害材料^[3-6]。因此, 寻找能够替代 PZT 的无铅高性能压电材料已成为世界性的紧迫课题, 它关系到一个国家在极大范围内的经

收稿日期: 2016-01-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51422704); 科技部 973 计划项目(2012CB619401)

第一作者: 刘文凤, 女, 1982 年生, 副教授, 博士生导师,

Email: liuwenfeng@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.06.04

济和产业影响力。

和 PZT 相比,几乎所有现有无铅压电材料的压电性能都很低,无法实际替代 PZT 陶瓷。为此,日本、欧盟及美国等国都投入巨资展开了研发高性能无铅压电材料的竞争,主要的研究对象为铌酸钾钠基(KNN)、钛酸铋钠基(BNT)以及钛酸钡基(BT)陶瓷。KNN 陶瓷方面:日本、瑞士和美国等相继报道了性能达到硬性 PZT 压电陶瓷的 KNN 基无铅压电陶瓷^[7-9],但这类材料的烧结性能、耐湿性和温度循环稳定性都较差,难以满足实用的要求;BNT 陶瓷方面:日本报道了高剩余极化强度及高居里温度的 BNT 无铅压电陶瓷^[10-12],但是其矫顽场极高,难以极化,且 Bi 离子易挥发,陶瓷样品难以致密,故其实际应用也难以实施。BT 陶瓷方面:日本报道了利用晶粒定向技术获得了压电常数高达 788 pC/N 的 BaTiO₃压电陶瓷,但其温度稳定性很低,也难以投入实际应用^[13]。我国 20 世纪 80 年代已关注无铅压电材料的研究。中国科学院上海硅酸盐研究所在国际上最先报道了 NBT-BT 及 NBT-KBT 等无铅压电陶瓷的准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)。近年来,四川大学、清华大学、山东大学、电子科技大学、陕西师范大学等也纷纷开展了无铅压电陶瓷的研究,在 KNN 体系压电陶瓷组分优化^[14-15]、准同型相界发现^[16]以及利用畴工程提高无铅压电陶瓷的性能^[17]等方面取得了引人注目的研究成果。西安交通大学学者提出了形成大压电效应的新理论,基于该理论在无铅压电材料中发现了超过 PZT 的大压电效应^[18]。

综上所述,无铅压电陶瓷方面已开展了大量的研究并取得了阶段性成果,研究热点为如何开发一种在压电性能和温度稳定性方面全面达到 PZT 性能、可以真正替代 PZT 的无铅压电材料;并从机理上阐明获得大压电效应的物理机制。本文将从实验结果和理论研究两个方面,综述 BT、KNN 和 BNT 体系无铅压电材料代表性研究进展。

2 无铅压电陶瓷的发展现状

2.1 钛酸钡基陶瓷

钛酸钡是一种重要的介质材料,也是最早发现并最先获得应用的无铅压电陶瓷;然而,由于 BT 陶瓷的居里温度较低($T_c = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)且压电性能较差($d_{33} \approx 190\text{ pC/N}$),其在压电陶瓷方面的应用也因此受到了限制^[19-20]。研究发现:晶粒尺寸对陶瓷的压电性能有显著的影响,Zheng 等^[21]制备出晶粒尺寸为 $0.94\text{ }\mu\text{m}$ 的 BaTiO₃陶瓷,其介电常数和 d_{33} 分别为 4 045 和 338 pC/N; Huan 等^[22-23]采用两步烧结法制备出晶粒尺寸为 $0.99\text{ }\mu\text{m}$ 的

BaTiO₃陶瓷,其压电常数高达 519 pC/N; Saito 等利用晶粒定向技术获得了 $d_{33} = 788\text{ pC/N}$ 的 BaTiO₃压电陶瓷^[13]。在反压电效应方面, Ren 研究小组报道的通过受主缺陷改性的钛酸钡陶瓷可获得大电致应变,其应变值(0.12%~0.16%)甚至超过了常用的硬性 PZT 陶瓷^[24]。

2009 年, Liu 和 Ren 设计开发了一种新的无铅压电材料:锆钛酸钡钙(BZT- x BCT),其 d_{33} 高达 620 pC/N,超越了一般锆钛酸铅的性能(250~600 pC/N),这是半个世纪以来无铅压电材料的性能首次超越锆钛酸铅(如图 1 所示)^[18];并指出三相点型准同相界是产生高压电性能的关键所在,如图 2 所示。2011 年, Xue 等开发了含三相共存点型准同相界无铅压电陶瓷体系 Ba(Sn_{0.12}Ti_{0.88})O₃- x (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(BST- x BCT),这个体系常温下 d_{33} 可达 596 pC/N^[25]; 2012 年, Zhou 等开发了具有三相点型准同相界的 Ba(Ti_{0.8}Hf_{0.2})O₃- x (Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃(BHT- x BCT),其室温下 d_{33} 达到 550 pC/N^[26]。大量实验结果验证了三相点型准同相界可以带来优秀的压电特性,因此研究学者开展了大量的研究,旨在揭示其物理本质: Liu 和 Ren 认为,三相临界点在相图上是三个不同的相:高对称性的顺电相和两个低对称性的铁电相的交点,在这一点上发生的相变是没有势垒的二级相变^[27]。由于三相临界点的存在,这种“三相临界点型的准同相界”上发生的一级相变为弱一级相变,即两个相变间的势垒较低,在外场的作用下其自发极化的灵敏度(序参量的二阶导数)很高,因此可以获得高压电性能以及高介电性能;在微观上, Gao 采用透射电子显微技术对 BZT- x BCT 进行了电畴结构观察,相图上对应的“成分诱发”和“温度诱发”的菱方-MPB-四方的相变,微观结构上对应于微米-纳米-微米尺度铁电畴的演化。压电性能最优的准同型相界成分对应于小型化的纳米尺度的四方相和菱方相共存的层级式铁电畴结构,大压电性能归因于四方相和菱方相的极化旋转^[28]。

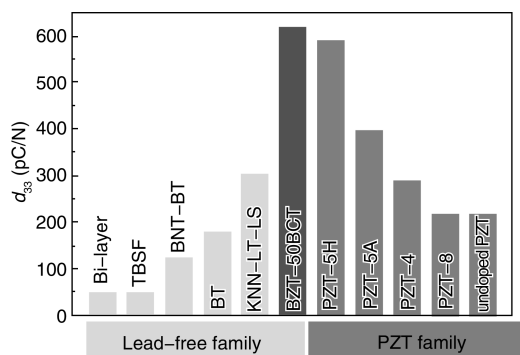
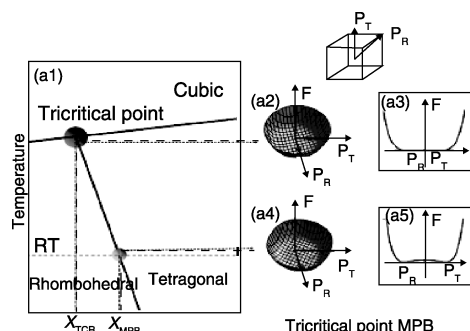


图 1 常见压电体系 d_{33} 对比^[18]

Fig. 1 The comparison of the d_{33} of the common piezoelectric ceramics^[18]

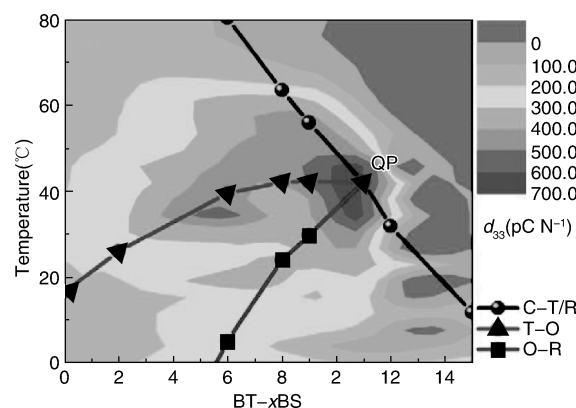
图2 三相点型准同型相界及其低能垒^[18]Fig. 2 Tricritical point MPB and the low energy barrier^[18]

此外, 研究学者还提出了中间单斜相机制^[29-30]、阳离子无序位移^[31-32]、纳米畴机制^[33-34], 来解释大压电效应的产生。虽然不同的机制对 MPB 附近陶瓷晶体结构的认识不一致, 上述理论研究均指出晶体各向异性的降低是提升压电性能的关键^[35-36]: 在 MPB 相界附近, 晶体各向异性的降低引起不同对称性自发极化之间的势垒降低, 带来极化矢量的不稳定性; 微观上形成了多种的不同对称性的小型化畴结构共存的亚稳态^[37-39]; 宏观上带来高压电特性、高介电特性等小信号下的响应。

2012 年, Yao 等报道了在锡酸钡掺杂的钛酸钡体系中准四相点处(即高对称性的顺电相和三个低对称性的铁电相的交点)存在非常高的介电和压电性能: 相对介电常数达到 75 000, 是纯钛酸钡在其居里温度处介电常数的 6~7 倍; 同时压电系数 d_{33} 达到了 697 pC/N, 相当于纯钛酸钡在室温压电系数的 5 倍, 也是目前无铅压电陶瓷材料中的最高值, 如图 3 所示。另外, 准四相点都有两条准同型相界, 这两条相界既保证了得到很高性能, 同时也降低了高性能对温度和成分的敏感性。近一步的朗道理论计算证明, 相共存态与材料交变性能之间有紧密的关系, 具体说来, 共存的铁电相越多, 则自发极化转向的能垒越低, 而与立方相共存则可以极大地减少极化伸缩的能垒^[40]。

2.2 铌酸钠钾基陶瓷

KNN 是 KNbO_3 (KN) 和 NaNbO_3 (NN) 的固溶体, 当 $\text{K}/\text{Na} \approx 1$ 时, KNN 固溶体中同时存在 O_1 和 O_2 两种斜方铁电相, 形成准同型相界。KNN 基陶瓷的剩余极化强度(P_s)值在 $15 \sim 25 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 的范围内, 与 PZT 基材料的值相近, 然而 KNN 与 PZT 的压电性能存在较大差距, 其造成原因尚不明确。自 Saito 等制得压电常数高达 416 pC/N 的织构型 KNN 基压电陶瓷后, 研究人员通过离子掺杂、调整 K/Na 比以及添加烧结助剂等多种方式来提高 KNN 基陶瓷的压电性能, 通过 ZrO_2 和 La_2O_3 、

图3 锡钛酸钡钙的准同型相界^[40]Fig. 3 MPB of BT-xBS system^[40]

NiO 、 CuO 、 CaZrO_3 和 BiFeO_3 ^[41]、 BaZrO_3 、 Li 、 Ta 和 Sb 共掺^[42]、 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$ ^[43] 掺杂、调整 K/Na 比^[44] 等方法, 可以获得压电常数为 130~365 pC/N 的 KNN 基压电陶瓷。

通过化学手段在陶瓷中构建多相共存可以有效地提升压电材料的压电性能, 基于此理论以及 KNN 的相变特征, 人们使用化学改性的手段在 KNN 基陶瓷中构建斜方相(O)/四方相(T)及菱方相(R)/四方相(T)间的相界, 旨在提升其压电响应。如图 4 所示, 目前普遍认为在 KNN 陶瓷中构建 $\text{O}-\text{T}$ 相共存得益于同型相界(PPT), 而构建 $\text{R}-\text{T}$ 相共存得益于准同型相界(MPB)^[45]。2004 年, Guo 等在 KNN 中掺入 Li^+ , 使用传统的固态烧结法制备出 $d_{33} = 239 \text{ pC}/\text{N}$ 的压电陶瓷, 研究发现, 掺杂 Li 离子可以有效降低铁电相变温度 $T_{\text{O-T}}$, 使样品在常温下存在 $\text{O}-\text{T}$ 相共存, 从而增强压电响应^[46]。除 Li^+ 之外, Sb^{5+} 、 Ta^{5+} 的掺杂也可降低 KNN 的 $T_{\text{O-T}}$, 通过控制掺杂元素的含量比例可使其接近室温。2009 年, Zuo 等设计出 $(\text{K}_{0.52}\text{Na}_{0.45})(\text{Nb}_{0.88}\text{Sb}_{0.09})\text{O}_3 - 0.03\text{LiTaO}_3$ 陶瓷掺杂体系, 其样品的压电常数超过 400 pC/N^[47]。2011 年, Gao 等发现当在降低 Li^+ 的含量($\sim 2\%$)的同时合理增加 Ta^{5+} 的比例($\sim 18\%$)能大幅度提升 KNN 陶瓷的压电性能, 其 d_{33} 可以达到 413 pC/N^[48]。然而, 这些压电性能优异的改性 KNN 陶瓷均表现出较低的居里温度($\leq 230^\circ\text{C}$)以及较差的温度稳定性, 难以满足实际应用。

2013 年, Wu 等借鉴 Liu 和 Ren 提出的三相点型准同相界理论, 开发出新型 KNN 陶瓷体系 $0.96(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})0.95\text{Li}_{0.05}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3 - 0.04\text{BaZrO}_3$, 该体系 KNN 陶瓷提升 R 相到 O 相的相变温度同时降低 O 相到 T 相的相变温度, 使其在常温下存在三相点型准同相界。当 $x = 0.07$ 时, 样品的压电系数可达到 425 pC/N, 机电耦

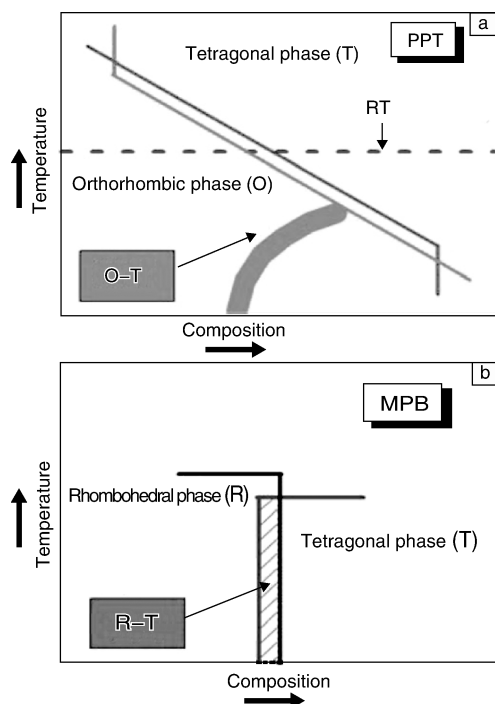


图 4 KNN 陶瓷中 PPT(a) 与 MPB(b) 的对比^[45]

Fig. 4 The comparison between PPT (a) and MPB (b) of KNN based ceramics^[45]

合系数可达 0.5%，均优于 Saito 之前报道的织构 KNN 陶瓷。然而，此方法改良后的 KNN 陶瓷居里温度大幅度降低 (197 °C)^[49]。2014 年，Wu 等延用在 KNN 基陶瓷中构建三相点型准同相界的思路，设计出一种全新的无铅压电陶瓷体系： $(1-x)(K_{1-y}Na_y)(Nb_{1-z}Sb_z)O_3-xBi_{0.5}(Na_{1-w}K_w)_{0.5}ZrO_3$ ，通过对变量 x 、 y 、 z 、 w 的调整来控制陶瓷性能，制备出压电系数在 390~490 pC/N 之间的压电陶瓷，其居里温度的变化范围为 217~304 °C，在保证高居里温度的前提下有效提升了 KNN 基陶瓷的压电性能 (见图 5)；其压电系数 490 pC/N 也是目前报道的 KNN 体系中的最优性能^[50]。Wu 等认为，添加 $[Bi_{0.5}(Na_{1-w}K_w)_{0.5}]^{2+}$ 及 Zr^{4+} 可降低 KNN 体系的 O 相至 T 相的相变温度并升高 R 相到 O 相的相变温度，使之在常温下存在 R 相与 T 相准同型相界；与此同时， Sb^{5+} 的掺入可稳定 MPB，进一步提升压电特性。此外，Wu 等使用 Ta^{5+} ^[51]、 Ag^+ ^[52]、 $BiScO_3$ ^[53] 等成分掺杂对该体系陶瓷进行进一步的改良，均获得了优秀的压电性能 ($d_{33} > 300$ pC/N)。

2.3 钛酸铋钠基陶瓷

BNT 是一种最先由前苏联科学家合成的复合钙钛矿型铁电体^[30]，其剩余极化强度高达 38 $\mu C/cm^2$ ，居里温度为 320 °C，机电耦合系数 k_t 及 k_{33} 为 40~50%，被认为是最有可能取代铅基压电陶瓷的无铅压电陶瓷体系之

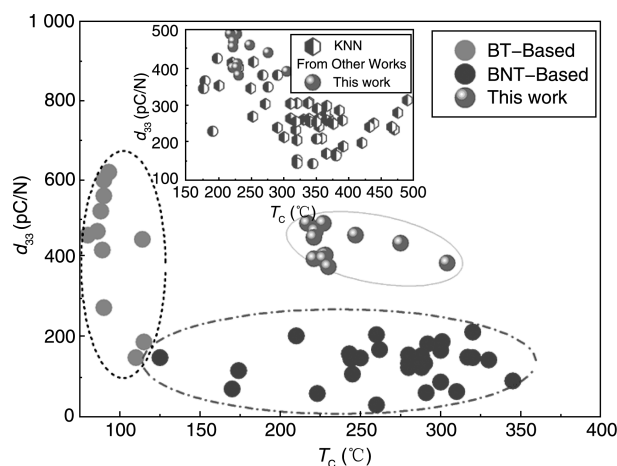


图 5 Wu 的工作与其他无铅压电陶瓷的性能对比^[50]

Fig. 5 The comparison of Wu's work with other lead-free piezoelectric ceramics^[50]

一。但室温下 BNT 矫顽场大 ($E_c = 7.3$ kV/mm)，很难被极化，压电性能不理想 ($d_{33} = 98$ pC/N)^[10]。且 Bi 和 Na 在烧结时极易挥发，致使陶瓷样品不够致密。为此，人们通过开发 BNT-BT^[54]、BNT-BKT^[55]、BNT-KNN^[56]、BNT-BT-BKT^[57] 和 BNT-BT-KNN^[58] 等 BNT 基固溶体，旨在通过形成两相共存区提升其压电性能。

2007 年，Zhang 等报道了具有大电致应变响应的 BNT-6BT-2KNN 陶瓷，其逆压电常数高达 560 pm/V，超过一般的无铅压电陶瓷。他们认为 KNN 的加入在铁电陶瓷中形成了一部分反铁电相，而当陶瓷被施加外电场时其反铁电-铁电相变过程会产生大的应变^[59]。这一发现让人们看到了 BNT 基陶瓷作为压电驱动器的实用前景，关于 BNT 陶瓷电致应变特征的研究工作也大量展开。2014 年，Chen 等^[60]将 Zr^{4+} 掺入 BNT-BT 陶瓷中，制备出 $d_{33}^* = 588$ pm/V 的陶瓷样品。同年，Maqbool 等^[61]给 BNT-BT 陶瓷中掺入 $SrZrO_3$ ，其陶瓷的逆压电常数高达 722 pm/V，但其退极化温度低于室温，给实际应用带来困难。研究发现，当 BNT-BKT 陶瓷处于相图的 MPB 附近时一样也表现出优异的电致应变，通过加入 $BiAlO_3$ ^[62]、KNN^[63]、 $SrTiO_3$ ^[64]、 $Bi(Mg_{0.4}Ti_{0.5})O_3$ 和 $Bi(Ni_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ^[65-66] 等组分的掺杂可获得逆压电常数为 430~600 pm/V 的 BNT 基压电陶瓷。2012 年，Ye 等^[67]通过织构手段制备出 NBT-20KBT-KNN 陶瓷，其逆压电常数 d_{33}^* 可达到 750 pm/V，这一数值甚至高于含铅材料；且 KNN 的加入并没有降低 BNT 基陶瓷的去极化温度，使其在室温下的应用变成可能。近几年 BNT 基压电陶瓷研究取得的主要成果如表 1 所示。在理论研究方面，Wook Jo 等^[68]发现 NBT-6BT-KNN 陶瓷的相变过程中陶瓷样品的体积并不会发生明显的变化，与铁电-反铁电相变

通常伴随着体积变化的事实不符。最近研究认为, 掺杂组分破坏了 BNT 陶瓷原本的铁电有序性, 使陶瓷中铁电相和非铁电相同时存在; 非铁电相在强电场作用下变成

铁电相的过程中会产生较大的应变, 再加上原铁电相的贡献, 使得 BNT 基陶瓷具有大的电致应变; 而 BNT 基陶瓷正压电常数的降低也可从侧面佐证这一观点。

表 1 BNT 基压电陶瓷主要性能

Table 1 Typical properties of materials derived from BNT

System	d_{33} (pC/N)	d_{33}^* (pm/V)	T_p (°C)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	E_c (kV/mm)	Ref
BNT-7.5BT-Zr	39	588	90	10.5	1.08	[60]
BNT-6.5BT-2SZ	25	722	<RT	13.5	1.75	[61]
BNT-20BKT-5ST		600	14	4.6	1	[64]
BNT-20BKT-KNN	30	750	100			[67]
BNT-3.6BT-8BKT	122	700	156	9.1	0.8	[69]

目前, BNT 基陶瓷只有在大电场驱动 (通常大于 6 kV/mm) 下才能表现出高逆压电效应, 这限制了其实际应用。此外, 其高逆压电系数的起源也存在较大争议, 故降低 BNT 基陶瓷的驱动电场并从机理上解释其大电致应变的来源将成为今后该领域的研究重点。

3 结 语

虽然国际及国内在无铅压电陶瓷方面已开展了大量的研究并取得了阶段性成果, 但在进一步提高无铅压电材料的压电性能方面遭遇到了瓶颈, 至今仍未发现一种在压电性能和温度稳定性方面全面达到 PZT 陶瓷、可以真正替代 PZT 陶瓷的无铅压电材料。其核心是一个科学问题: 揭示准同型相界的物理学本质及其对压电性能提升的机理。未来关于无铅压电陶瓷的研究, 将集中在阐明 MPB 区域压电、铁电、介电特性和微结构, 及其在外电场下的动态演化行为; 研究组分调节对材料相结构稳定性、铁电畴结构及压电性能调控的物理机制, 进而研发高性能无铅压电陶瓷并实现其产业化。

参考文献 References

- [1] Jo W, Dittmer R, Acosta M, et al. *Electroceram* [J], 2012 (29): 71-93.
- [2] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics* [M]. London: Academic Press, 1971.
- [3] EU-Commission Directive 2013/28/EU of 17 May 2013 Amending Annex II to Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on End-of-Life Vehicles [S]. 2013.
- [4] EU-Council Directive 89/677/EEC of 21 December 1989 Amending for the Eighth Time Directive 76/769/EEC on the Approximation of the Laws, Regulations and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations [S]. 1989.
- [5] EU-Commission Directive 2000/71/EC of 7 November 2000 to Adapt the Measuring Methods as Laid Down in Annexes I, II, III and IV to Directive 98/70/EC of the European Parliament and of the Council to Technical Progress as Foreseen in Article 10 of That Directive [S]. 2000.
- [6] <http://www.miit.gov.cn/n11293472/index.html>
- [7] Saito Y, Takao H, Tani T, et al. *Nature* [J], 2004, 432 (7013): 84-87.
- [8] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2005, 87 (18): 182 905.
- [9] Zhang S J, Xia R, Shrout T R. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91 (13): 132 913.
- [10] Rödel J, Jo W, Seifert K T P, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2009, 92 (6): 1 153-1 177.
- [11] Chu B J, Chen D R, Li G R, et al. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2002, 22 (13): 2 115-2 121.
- [12] Chen M, Xu Q, Bok H K, et al. *Materials Research Bulletin* [J], 2008, 43 (6): 1 420-1 430.
- [13] Wada S, Takeda K, Muraishi T, et al. *Japanese Journal of Applied Physics* [J], 2007, 46 (10S): 7 039.
- [14] Zang G Z, Wang J F, Chen H C, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2006, 88 (21): 2 908.
- [15] Wu J, Xiao D, Wang Y, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91: 252 907.
- [16] Dai Y J, Zhang X W, Chen K P. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 94 (4): 042 905.
- [17] Wang K, Li J F. *Advanced Functional Materials* [J], 2010, 20 (12): 1 924-1 929.
- [18] Liu W, Ren X. *Physical Review Letters* [J], 2009, 103 (25): 257 602.
- [19] Li Ke (李珂), Zhang De (张德), Zhou Fei (周飞). *Chinese Ceramic* (中国陶瓷) [J], 2007, 43 (12): 17.
- [20] Tang Xingui (唐新桂), Deng Yingyu (邓颖宇), Jiang Li (蒋力立), et al. *China*, CN1837144 [P]. 2006-09-27.
- [21] Zheng P, Zhang J L, Tan Y Q, et al. *Acta Materialia* [J], 2012, 60 (13-14): 5 022-5 030.
- [22] Huan Y, Wang X H, Fang J, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2013, 96 (11): 3 369-3 371.
- [23] Huan Y, Wang X H, Fang J, et al. *Journal of the European*

- Ceramic Society* [J], 2014, 34 (5): 1 445–1 448.
- [24] Ren X. *Nature Materials* [J], 2004, 3 (2): 91–94.
- [25] Xue D, Zhou Y, Bao H, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99 (12): 122 901.
- [26] Zhou C, Liu W, Xue D, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2012, 100 (22): 222 910.
- [27] Salje E. *Ferroelectrics* [J], 1990, 104 (1): 111–120.
- [28] Gao J H, Xue D Z, Wang Y, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99 (9): 092 901.
- [29] Ahart M, Somayazulu M, Cohen R E, et al. *Nature* [J], 2008, 451 (7178): 545–548.
- [30] Kornev I A, Bellaiche L, Janolin P E, et al. *Physical Review Letters* [J], 2006, 97 (15): 157 601.
- [31] Frantti J, Fujioka Y, Puretzky A, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2013, 113 (17): 174 104.
- [32] Pandey D, Singh A K, Baik S. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography* [J], 2007, 64 (1): 192–203.
- [33] Rao W F, Wang Y U. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91 (5): 052 901.
- [34] Rao W F, Wang Y U. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92 (10): 102 905.
- [35] Bell A J. *Journal of Materials Science* [J], 2006, 41 (1): 13–25.
- [36] Damjanovic D. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* [J], 2009, 56 (8): 1 574–1 585.
- [37] Benguigui L. *Solid State Communications* [J], 1972, 11 (6): 825–828.
- [38] Rossetti Jr G A, Khachaturyan A G. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91 (7): 072 909.
- [39] Isupov V A. *Soviet Physics-Solid State* [J], 1970, 12 (5): 1 084.
- [40] Yao Y, Zhou C, Lv D, et al. *Europhysics Letters* [J], 2012, 98 (2): 270 08.
- [41] Zhou J J, Li J F, Zhang X W. *Journal of Materials Science* [J], 2012, 47 (4): 1 767–1 773.
- [42] Huan Y, Wang X, Gao R, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2014, 97 (11): 3 524–3 530.
- [43] Wang Z, Xiao D, Wu J, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2014, 97 (3): 688–690.
- [44] Li H T, Zhang B P, Shang P P, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94 (2): 628–632.
- [45] Wu J, Xiao D, Zhu J. *Chemical Reviews* [J], 2015, 115 (7).
- [46] Guo Y, Kakimoto K, Osato H. *Applied Physics Letters* [J], 2004, 85 (18): 4 121–4 123.
- [47] Zuo R, Fu J, Lv D. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2009, 92 (1): 283–285.
- [48] Gao Y, Zhang J, Qing Y, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94 (9): 2 968–2 973.
- [49] Zhang B, Wu J, Cheng X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2013, 5 (16): 7 718–7 725.
- [50] Wang X, Wu J, Xiao D, et al. *Journal of the American Chemical Society* [J], 2014, 136 (7): 2 905–2 910.
- [51] Wang X, Wu J, Xiao D, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2014, 2 (12): 4 122–4 126.
- [52] Cheng X, Wu J, Wang X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2013, 5 (21): 10 409–10 417.
- [53] Cheng X, Wu J, Lou X, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2014, 6 (2): 750–756.
- [54] Liu L J, Fan H Q, Ke S M, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2008, 458 (1–2): 504–508.
- [55] Hiruma Y, Nagata H, Takenaka T. *Journal of Applied Physics* [J], 2008, 104 (12): 4 106.
- [56] Bai W F, Li L Y, Li W, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2014, 97 (11): 3 510–3 518.
- [57] Wang X X, Choy S H, Tang X G, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2005, 97 (10): 104 101.
- [58] Wook Jo, Jean Baptiste Ollagnier, Jong Lo Park, et al. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2011, 31 (12): 2 107–2 117.
- [59] Zhang S T, Alain B K, Emil A, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91 (11): 112 906.
- [60] Chen P Y, Chen C S, Tu C S, et al. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2014, 34 (16): 4 223–4 233.
- [61] Maqbool A, Hussain A, Rahman J U, et al. *Ceramics International* [J], 2014, 40 (8): 11 905–11 914.
- [62] Ullah A, Ahn C W, Hussain A, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94 (11): 3 915–3 921.
- [63] Hussain A, Ahn C W, Ullah A, et al. *Ceramics International* [J], 2012, 38 (5): 4 143–4 149.
- [64] Wang K, Ali Hussain, Wook Jo, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2012, 95 (7): 2 241–2 247.
- [65] Jarupoom P, Patterson E, Gibbons B, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99 (15): 152 901.
- [66] Patterson E A, Cann D P, Pokorny J, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2012, 111 (9): 094 105.
- [67] Ye C G, Hao J G, Shen B, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2012, 95 (11): 3 577–3 581.
- [68] Wook J, Torsten G, Emil A, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2009, 105 (9): 094 102.
- [69] Zhang S T, Yang B, Cao W W. *Acta Materialia* [J], 2012, 60 (2): 469–475.