

特约专栏

铁电材料的时效效应及超大可回复电致应变

张立学^{1,2}, 任晓兵^{1,2}

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 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)

摘 要: 铁电材料的性能在铁电相变后会产生随时间变化的“时效现象”。铁电时效现象对铁电材料的应用产生重要影响, 导致其性能可靠性下降。铁电时效与可动点缺陷(如氧空位)的扩散密切相关, 但其微观机理一直未被阐释清楚。核心问题是无法理解铁电相变为什么会驱动点缺陷扩散。作者基于其所提出的铁电晶体中的点缺陷短程有序对称性原理, 指出: 铁电相变后, 晶体对称性发生改变, 点缺陷短程有序对称性受控于晶体对称性而发生改变的这一原理驱动了点缺陷的扩散。进一步, 通过时效调控晶体点缺陷的对称性, 产生电场下可逆的电畴翻转, 在钛酸钡铁电材料中发现了 40 倍于传统电致应变的巨大可回复电致应变效应。该结果为开发大电致应变材料提供了途径。此外, 通过原位偏光显微镜观察验证了可逆畴翻转过程, 为可回复大电致应变提供了直接的介观证据。并对电子顺磁共振谱线进行分析, 证明了点缺陷具有与晶体对称性一致的轴向对称性。同时指出, 利用晶体对称性与点缺陷对称性发生改变时的时间差, 可获得多尺度的新奇效应。

关键词: 铁电时效; 钛酸钡体系; 点缺陷; 对称性原理; 电致应变

中图分类号: TB303; O738 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)06-0442-07

Aging Phenomenon in Ferroelectrics and the Related Large Recoverable Electro-Strain Effect

ZHANG Lixue^{1,2}, REN Xiaobing^{1,2}

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

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

Abstract: Ferroelectric aging usually refers to a gradual changing of properties with time. It lowers the reliability of ferroelectric devices and is usually undesirable for ferroelectrics. The occurrence of aging is closely related with the diffusion of mobile defects in ferroelectrics, yet a microscopic mechanism remains unclear. In the present paper, the authors pointed out that aging is microscopically driven by a symmetry conforming force of defect symmetry to crystal symmetry, based on the proposed symmetry-conforming short-range-order (SC-SRO) principle of point defects in ferroelectric crystals. More importantly, a giant recoverable electro-strain in aged BaTiO₃-based ferroelectrics was obtained via a defect mediated reversible domain switching, which is 40 times larger than the traditional electro-strain effect. The results provide a promising way for designating high electro-strain materials. Besides, direct evidence for the reversible domain switching process behind the large recoverable electro-strain was given by an in situ polarizing microscope observation. The symmetry relation between point defects and crystals was also discussed in light of the SC-SRO principle and electron paramagnetic resonance spectroscopy. Multi-scale novel effects are expected from the time-lag between the symmetry changing of crystals and point defects.

Key words: ferroelectric aging; barium titanate; point defects; symmetry-conforming principle; electro-strain

1 铁电时效

铁电体是一类重要的电介质材料。在居里温度以下, 由于发生对称性降低的相变, 铁电晶体将出现自发极化, 即没有外电场的作用, 正负电荷中心自发不重合, 从而形成电偶极矩。自发极化对外场的高响应能力

收稿日期: 2016-04-01

基金项目: 科技部“973”计划项目(2012CB619401)

第一作者: 张立学, 女, 1978 年生, 副教授, Email: lxzhang@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.06.07

使铁电晶体具有较高的介电常数,显著的热释电和压电效应,广泛应用于从尖端技术到日常生活的多个领域^[1-4]。

然而,铁电晶体中不可避免地存在着掺杂离子、空位等点缺陷。点缺陷在铁电晶体中的存在强烈地影响了其自发极化对外场的响应能力,与铁电体中许多未解的问题密切相关^[5]。如自1950年以来,研究人员就发现:铁电材料的性能参数在铁电相变后会产生随时间变化的“时效现象”^[6-8]。时效现象的存在严重降低了铁电器件的可靠性与稳定性,对铁电体的应用产生不利作用。研究表明^[6-12]:铁电时效和晶体中的可动点缺陷(如氧空位)的扩散密切相关。但是,仍然无法理解铁电相变为什么会驱动点缺陷扩散。

由此,铁电时效现象在铁电材料的应用与基础研究得到了该领域研究人员的高度重视。为了找出时效现象的根本原因,理解并控制时效现象,研究人员进行了大量工作,也提出了很多模型,这些工作在时效相关的综述文献中进行了总结^[7-8,11-12]。

1.1 铁电时效现象

铁电时效现象具体指的是,在铁电材料放置过程中,介电常数、压电常数等表征铁电材料本征性能的这些参数会出现随时间变化的现象^[6-8]。根据文献报道,铁电时效现象在实验上通常表现如下一些特征:

(1)铁电时效通常在铁电相变后发生,性能达到稳定的时间单位为小时、天、月等,依体系和缺陷种类的不同而不同。

(2)小信号外场下的性能随时间发生变化,导致性能改变,如介电常数、压电常数的降低,机械品质因子的升高等。

(3)大信号外场下的性能随时间发生改变,导致性能的失效,如电滞回线的收缩和偏移等。

(4)通过施加双向循环电场或加热体系到居里温度以上,可以去除铁电时效现象,即去时效。

1.2 铁电时效的机理

时效现象与铁电体中存在的点缺陷密切相关,研究人员普遍认为时效是由于点缺陷发生扩散逐渐稳定了铁电畴结构而引起的^[6-8]。为了找出驱动点缺陷扩散的根本原因,自1970年起人们提出了很多模型,主要包括:

(1)晶界模型^[6-8,12],即点缺陷逐渐扩散至晶界处,对晶粒内的畴结构产生了稳定作用。

(2)体效应模型^[6-8,9-11],即缺陷偶极矩在畴体积内沿自发极化方向分布,稳定了自发极化及畴结构。

(3)畴壁钉扎模型^[6-8],即点缺陷在畴壁聚集,对畴壁的移动产生钉扎作用。

上述模型主要以 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 与 BaTiO_3 钙钛矿结

构的铁电材料体系为基体。这些模型均可以解释这些体系中时效相关的某些实验现象,但是在这些时效模型中,关于驱动点缺陷扩散的机理涉及晶界/畴界面及畴体积效应,其阐述并不统一。

本文将重点介绍基于点缺陷对称性原理对铁电时效的统一微观解释,以及利用时效调控点缺陷对称性获得可回复巨大电致应变的新机制,并且通过对点缺陷与晶体对称性关系的改变来实现奇异的时效效应。

2 铁电时效的点缺陷对称性原理

为了阐明点缺陷在铁电时效中的作用,我们主要研究了 BaTiO_3 铁电体中可动点缺陷即氧空位的统计分布与铁电时效现象的关系^[9-10,13-16],发现了铁电时效现象的一个重要特征:该现象并不依赖铁电体的具体晶体结构细节,而是依赖于晶体对称性的突变(即铁电相变)。这表明:铁电时效过程中点缺陷的扩散与铁电晶体对称性的突变是直接相关的。

2.1 铁电体的点缺陷对称性原理

根据铁电材料中点缺陷分布的“点缺陷短程有序对称性原理”(Symmetry-conforming Short-Range Ordering Principle)^[9],点缺陷在晶体中的平衡分布并不是完全无序的,而是存在一种受控于晶体对称性的短程有序。即在平衡状态下,点缺陷的短程有序对称性与晶体对称性保持一致。如图1所示^[9]:当晶体结构为立方对称性时,在平衡状态下,点缺陷在晶体中掺杂离子周围的点

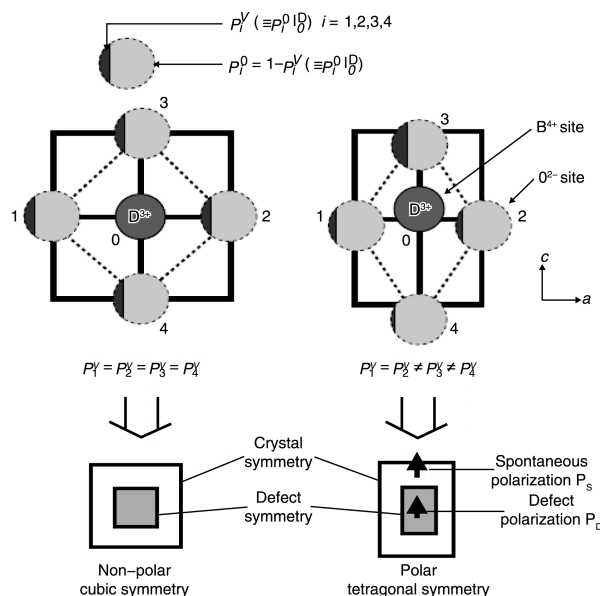


图1 铁电体的点缺陷对称性原理^[9]:点缺陷的短程有序对称性与晶体对称性保持一致

Fig. 1 Defect symmetry principle in ferroelectrics^[9]: the short range order symmetry of defects conforms to crystal symmetry

阵节点上出现的概率相等,其短程有序度也为立方对称性;当晶体结构变为四方对称性时,点缺陷在平衡状态时的短程有序也会呈现四方对称性,且缺陷极化具有与自发极化相同的极性。

2.2 铁电时效的统一微观解释

基于点缺陷短程有序对称性原理,铁电相变后,晶体对称性发生改变,点缺陷短程有序对称性受控于晶体对称性而发生改变,从而驱动了点缺陷的扩散^[9]。这可以统一解释铁电材料时效现象的微观机理^[13]。

如图 2 所示,铁电材料的晶体对称性在顺电相时为立方对称性,缺陷对称性也为立方对称性。当温度低于居里温度,发生无扩散的铁电相变时,晶体对称性会发生突变,成为四方晶体对称性,出现自发极化。然而,铁电晶体中点缺陷的短程有序对称性的改变则需要一定时间(因为涉及点缺陷在晶体中的短程扩散),因此,点缺陷短程有序对称性的改变无法跟上瞬时完成的晶体对称性的改变,仍保持为立方对称性。此时施加电场,立方的缺陷对称性对铁电畴的移动及翻转不具有回复力,出现正常介电、压电响应及矩形电滞回线。

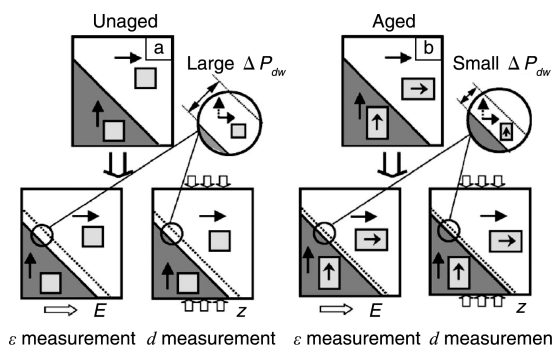


图 2 基于点缺陷短程有序对称性原理统一阐明铁电时效现象的微观机理^[13]: (a) 未时效样品由于立方缺陷对称性而畴翻转不受限制; (b) 时效后的样品由于四方缺陷对称性及缺陷偶极子而畴翻转受到限制,导致时效后性能的变化

Fig. 2 The unified explanation on ferroelectric aging by defect symmetry principle^[13]: (a) the switching of domains in unaged ferroelectrics is unlimited due to cubic defect symmetry; (b) the switching of domains is limited in aged ferroelectrics due to tetragonal defect symmetry and defect polarization, resulting in the properties changing after aging

通过给予一定的时效时间,缺陷(如氧空位)的短程扩散调整其对称性逐渐达到与晶体对称性一致的稳定状态。缺陷对称性为四方对称性,缺陷极化与自发极化取向一致。对时效后的铁电体施加小电场或力场,由于缺陷对称性及极化对铁电畴的稳定作用,畴壁的移动受到限制,导致小信号外场下介电、压电常数等性能随时间下降的时效现象。同理,在施加大电场的过程中,缺

陷对称性及缺陷极化对畴翻转提供回复力,产生双电滞回线。这一过程导致了大电场下电滞回线等形状发生改变的时效现象。

点缺陷对称性原理指出缺陷对称性与晶体对称性保持一致,但晶体对称性可以突变,缺陷对称性的改变需要一定的时间,这就是铁电时效的微观原因。在多种铁电体系(如 KNbO_3 、 $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$),甚至多铁体系(如 BiFeO_3)中时效相关的现象均可用点缺陷短程有序对称性原理来解释^[17-22]。

3 时效铁电体的可回复巨大电致应变

根据点缺陷对称性原理,铁电晶体发生铁电相变后,在一定的时效时间内,铁电体晶格中点缺陷在纳米尺度会产生短程序的对称性变化,即缺陷对称性变为四方对称性,跟铁电态的晶体对称性一致。并且缺陷分布所产生的缺陷偶极跟自发极化取向一致^[9]。这一缺陷对称性和缺陷偶极影响了畴翻转及宏观极化与应变性能。

3.1 基于点缺陷对称性原理的可回复巨大电致应变机制

通常情况下,铁电体的自发极化可以有对称性所允许的各种取向,取向相同的部分称为电畴。如图 3 所示,每个电畴内缺陷都具有与晶体一致的对称性。当施加电场时,一种畴态发生翻转,从而产生电致形变。特别是由于晶轴的不等价性,非 180° 电畴翻转将引起巨大的形变。这种巨大形变比传统意义上的线性压电形变(指在电场作用下,正负离子发生相对位移,从而导致晶体变形。这个微小形变和外加电场强度成正比)高一两个数量级。但是,由于各种取向的畴态能量相等,导致由畴翻转产生的巨大电致应变作用是不可自发回复的,也就是说这是一个一次性的效应。

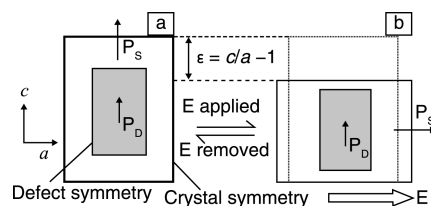


图 3 对时效铁电体施加电场,未改变的缺陷对称性及缺陷偶极为可逆畴翻转提供了回复力,导致可回复的巨大电致应变^[23]

Fig. 3 When applying electric field to the aged ferroelectrics, the unchanged defect symmetry provides a restoring force for the reversed domain switching and recoverable large electro-strain^[23]

我们提出,利用点缺陷短程有序对称性原理提供回复力,实现可逆畴翻转,从而可以在时效的铁电晶体中获得巨大的可回复的电致应变效应^[9, 23-25]。即在电场作用下,电畴发生瞬时翻转,自发极化方向取向和电场方

向一致。但是迅速无扩散的畴翻转过程中, 点缺陷的对称性没有改变(缺陷对称性的变化涉及到短程扩散行为, 所以需要一定的时间来完成这个扩散过程), 因此缺陷偶极来不及改变。这个没有改变的缺陷对称性及偶极矩提供了一个内在的电场或者说驱动力, 当电场撤销以后, 使翻转的畴又回到原始的状态, 这样每个畴内点缺陷的对称性和晶体结构的对称性一致, 缺陷偶极和自发极化取向一致。这一可逆畴翻转过程对应于宏观的双电滞回线及可回复的大电致应变。

3.2 宏观可回复巨大电致应变

在实验中, 宏观的巨大电致应变效应已经在时效的铁电体中得到验证^[9, 23-25]。

含 0.02 at% 铁掺杂离子的 BaTiO₃ 单晶时效后, 在较低的电场强度下 (170 V/mm) 产生 0.75% 的应变 (见图 4), 这一应变值是同样的电场强度下性能最好的 PZT 陶瓷的 40 倍, 是高应变 PZN-PT 单晶的十数倍^[9]。

同样, 我们在 Mn 掺杂钛酸钡陶瓷中也得到大电致应变效应。在 3.0 kV/mm 的电场下, 0.05 Hz–20 Hz 的电场频率范围内可以产生 0.12–0.15% 的应变, 这个值也达到了传统的压电 PZT 陶瓷应变区域范围^[23-24]。这说明, 基于可逆畴翻转机制的大电致应变效应不受晶界面效应的影响。

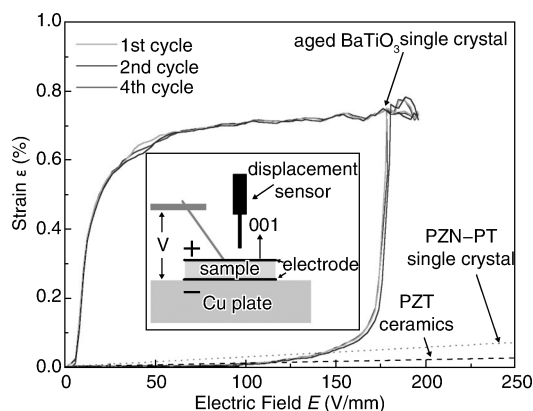


图4 时效的单晶样品在 0.17 kV/mm 的电场下产生 0.75% 的巨大电致应变, 是同等电场下铅系样品线性应变的 40 倍^[9]

Fig. 4 A giant electro-strain of 0.75% is achieved in aged single crystal under 0.17 kV/mm electric field, which is 40 times larger than the linear strain in Pb-based system^[9]

并且研究表明, 在 Mn 掺杂钛酸钡陶瓷中获得的巨大的电致应变效应, 在低频电场作用下, 经过 10 000 次反复使用后, 依然可以保持良好的可回复性^[23], 这表明可逆畴翻转机制具有一定的稳定性, 说明这种可回复电致应变效应具有较大的应用于非线性器件的潜能。更重要的是, 钛酸钡基铁电材料是一种对环境无害、但传统压电效应低劣的介质材料, 而应用新原理可在钛酸

钡基介质陶瓷材料中产生可逆巨大电致应变, 这一发现为开发对环境无害的高性能电致应变材料的应用研究提供了重要新途径。

3.3 可逆畴翻转证据

为了验证可回复大电致应变的可逆畴翻转机制, 我们采用偏光显微镜进行原位畴观察实验, 把介观的畴翻转行为和铁电体宏观的极化转向及巨大的电致应变之间的相互关系结合起来。

研究发现, 时效过的掺 Mn 钛酸钡单晶, 施加电场后多畴样品转变成一个单畴体, 而当外电场去除后, 又会转换为原始的多畴状态。这个可逆的畴翻转过程对应于宏观的双电滞回线 (如图 5 所示), 及巨大的可回复电致应变效应^[26]。这一实验结果为基于可逆畴翻转机制的可回复大电致应变提供了直接的介观证据。

此外, 对于极化后的掺 Mn 钛酸钡单晶单畴样品进行同样的原位畴观察实验。研究发现, 施加垂直于极化电场的测试电场后, 单畴样品逐渐经由多畴转变为电场取向的单畴, 在去除电场后, 又回复到原始的单畴状态^[13]。这一结果也同时表明, 在没有畴壁存在的样品中, 是缺陷在畴体积内的分布导致了可逆的畴翻转过程。其相应的可回复大电致应变的产生与是否存在畴壁界面效应无关。

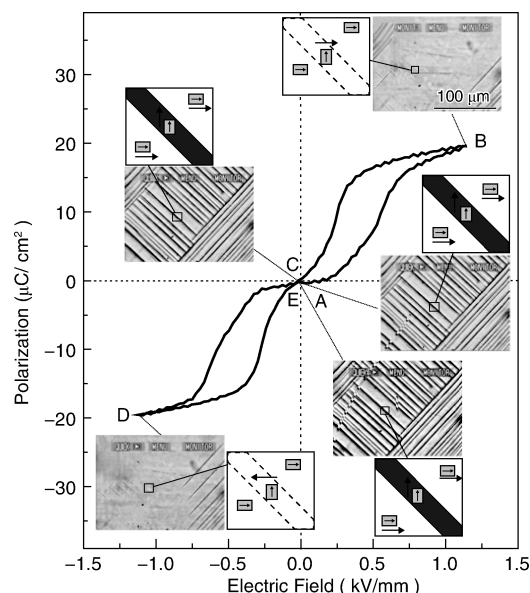


图5 时效的多畴样品在电场下的可逆畴翻转及其双电滞回线^[26]

Fig. 5 The reversible domain switching and double hysteresis loop in aged multi domain sample^[26]

3.4 晶体与缺陷对称性的微观证据

为了验证缺陷分布状态, 我们对时效的 Mn 掺杂 BaTiO₃ 单晶样品进行了电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 实验。

多畴与单畴结构的时效样品 EPR 谱线如图 6 所示, 在多畴及单畴的样品中, EPR 谱线分析证明了缺陷偶极子的形成及其取向。基于谱线参数分析得知 Mn 离子为二价, 位于 Ti 离子位置, 即 Mn 离子为受主掺杂, 为保持电中性, 在样品中产生氧空位。对谱线的进一步分析显示, Mn 离子与氧空位形成缺陷偶极子, 并沿自发极化取向。

在图 6a 多畴样品体系中, 缺陷偶极子在多畴体积内具有多个取向。即实验测得的谱线由两套 Mn 离子的特征六条谱线组成。采用模拟分析可知, 这两套谱线分别对应于相同的 Mn 离子轴向对称性, 但是具有对应于不同畴态的取向: 一种为平行于外场的畴态, 一种为垂直于外场的畴态。通过对两套谱线采用相同的参数模拟加和, 得到了和实验谱线一致的结果^[27]。当多畴样品极化为单畴后, 缺陷偶极子在单畴体积内具有单一取向, 与自发极化一致(图 6b)。这一结果从微观上验证了点缺陷短程有序对称性原理。

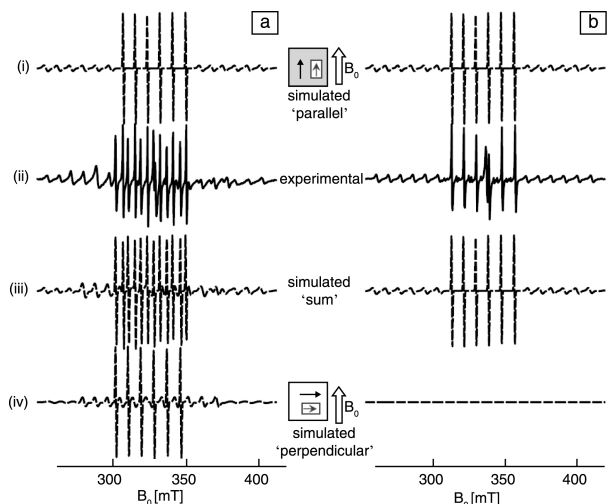


图 6 时效铁电体电子顺磁共振实验谱线与模拟分析^[27]: (a) 时效的多畴样品具有两套不同取向的谱线, (b) 时效的单畴样品具有单一取向的谱线

Fig. 6 The experimental EPR spectrum and simulation analysis^[27]: (a) two set of spectra in aged multi-domain sample, (b) one set of spectrum in aged single-domain sample

进一步, 测试时效后的钛酸钡多畴样品及极化后的单畴样品的电滞回线, 结果如图 7 所示。多畴样品在不同测试电场下均具有双电滞回线, 而单畴样品具有偏移的电滞回线。通过求导极化强度对电场强度变化的微分函数, 可计算出缺陷偶极子在畴翻转过程中所起的作用, 即缺陷内电场 E_i ($E_i = (E_1 + E_2)/2$)。计算结果表明, 时效的多畴与单畴样品具有同等程度的内偏场, 与 EPR 测试分析结果一致^[28]。

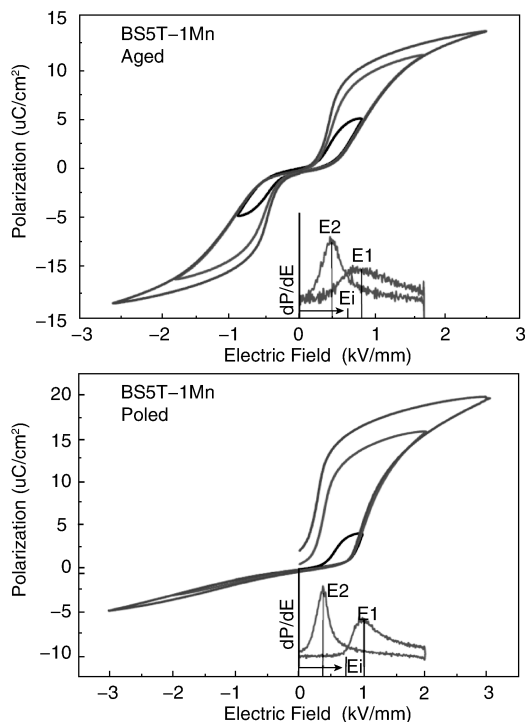


图 7 时效与极化过的样品的电滞回线具有等等的内偏场 E_i ^[28]

Fig. 7 The hysteresis loops of aged and poled samples indicate the similar internal field E_i ^[28]

4 时效铁电体奇异效应

4.1 电场下的快速时效效应

缺陷对称性的改变涉及到缺陷的短程扩散, 通过施加长时间的电场, 将改变缺陷的分布状态, 对电滞回线的形状产生影响^[11]。

如图 8a 所示, 当掺杂 Mn 离子的 BaTiO₃ 陶瓷在室温四方铁电相时效一段时间, 点缺陷短程有序对称性与四方晶体对称性保持一致, 此时缺陷偶极子与自发极化取向一致。缺陷可以提供内在的回复力。在施加电场时, 自发极化翻转, 缺陷偶极子来不及翻转, 在去除电场时, 缺陷偶极子使自发极化回到原来位置, 因此剩余极化不为零, 出现了宏观的双电滞回线。

此时, 增加测试电场的时间 (30 s), 缺陷偶极子的分布将发生改变, 不再与原来的自发极化方向一致, 也就不再对原来的自发极化产生回复力, 从而出现了正常的电滞回线, 发生电场下的去时效现象。然而, 经过电场去时效的样品, 在随后的测试中, 由于缺陷新的分布状态稳定单一的极化方向, 这一缺陷极化对单一的自发极化产生回复力, 从而出现偏移的电滞回线。这种偏移的电滞回线通常在外场极化后的单畴样品时效后观察到。这说明在施加 30 s 电场时, 同样可以导致快速的时效效应, 电场的作用加速了缺陷的扩散。

相比在室温四方相长时间时效过的样品, 经历长时间电场的样品的电滞回线偏移程度较弱。这是由于施加 30 s 的电场, 仅有部分缺陷能改变其分布状态。延长电场时间, 如做图 7 所示的外场极化处理, 则可以使缺陷分布状态与单一的极化方向一致, 从而使电滞回线的偏移程度达到室温时效的同等程度。

4.2 温度场下的记忆效应

晶体对称性的改变涉及到自发极化的取向改变, 通过改变温度, 将改变自发极化取向, 也对电滞回线的形状产生影响。

如图 8b 所示, 室温四方相时效过的掺杂 Mn 离子的 BaTiO₃ 陶瓷显示双电滞回线。此时, 快速降低体系的温度至 -20 ℃, 发生四方铁电相至低温铁电相正交相的相变, 自发极化取向发生改变, 畴结构也会相应改变, 而缺陷的分布状态由于氧空位在低温下扩散能力降低而被冻结, 即其四方缺陷对称性仍不改变。此时, 正交晶体对称性与四方缺陷对称性不一致, 缺陷将无法为自发极化提供内在的回复力。在施加电场时, 极化翻转, 在去除电场时, 缺陷偶极子不能使极化复位, 因此剩余极化不为零, 出现正常的电滞回线。

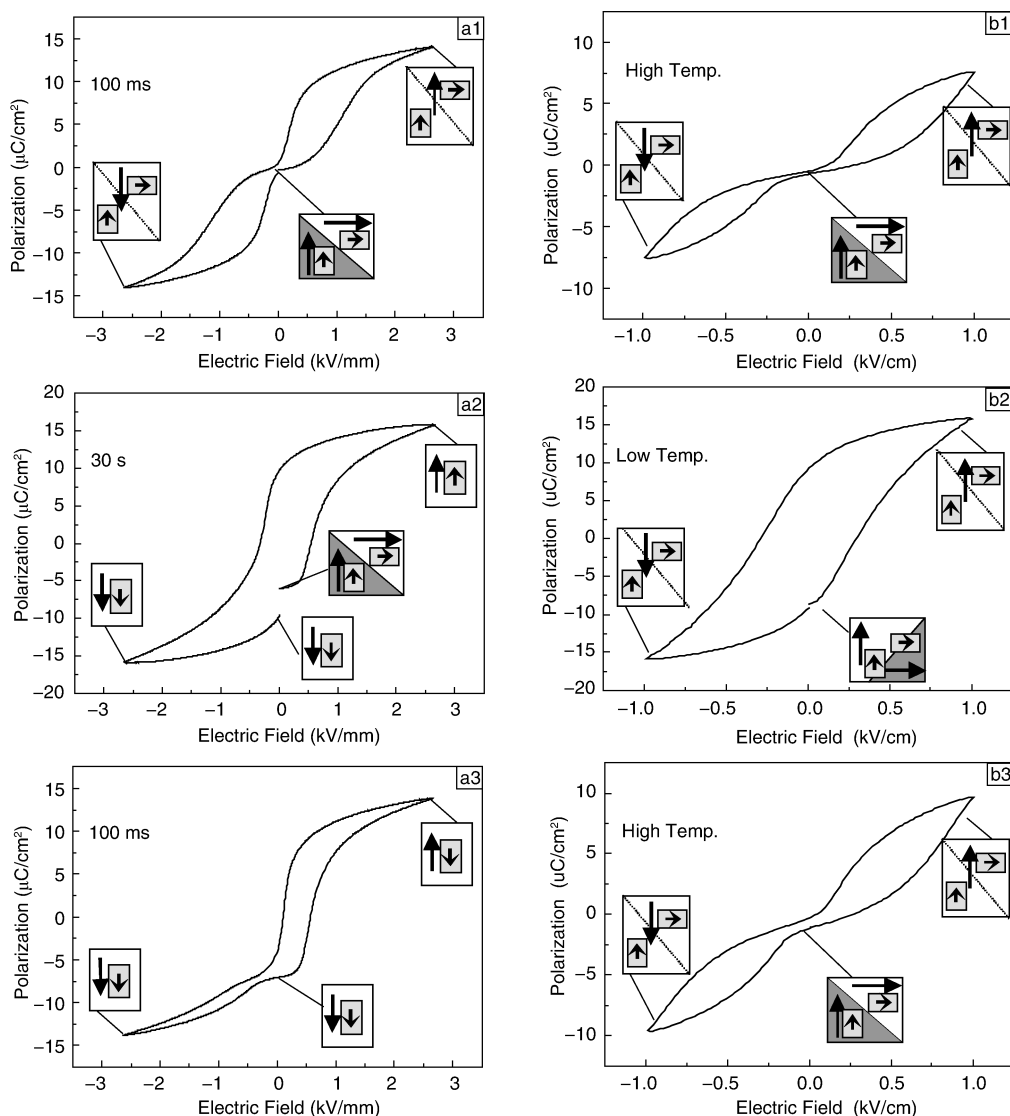


图 8 晶体对称性与缺陷对称性改变的时间差对电滞回线的影响: (a) 时效后的双电滞回线, 施加 30 s 电场后变为偏移的电滞回线^[11], (b) 时效后的双电滞回线, 在降温相变并再升温后记忆了原来的双电滞回线

Fig. 8 Time lag between the changing of crystal symmetry and defect symmetry influences the hysteresis loop: (a) Double loop in aged sample changes into a displaced loop by applying 30s electric field^[11]; (b) Double loop in aged sample memorizes its original double hysteresis loop after lowering temperature and reheating process

然后, 我们迅速将体系升温至四方铁电相, 在这个过程中, 缺陷基本保持原来四方对称性的分布状态, 可以使体系记忆大部分四方晶体的极化取向。缺陷偶极子从而对自发极化具有回复力, 我们又重新看到宏观的双电滞回线。

相比在室温四方相长时间时效过的样品, 经历温度场循环后回到四方相的样品的新双电滞回线收缩有所减弱。这是由于在温度场循环的过程中, 部分缺陷可能改变了分布状态所导致的。该结果进一步说明, 在时效导致的双电滞回线效应里, 只有缺陷与晶体对称性严格保持一致才会保证好的可回复性。

5 结 语

铁电晶体中点缺陷的存在导致了铁电时效等现象。基于点缺陷短程有序对称性原理, 缺陷对称性与晶体对称性趋于一致这一原理驱动点缺陷的扩散, 从而给出宏观的时效现象的微观解释; 同时, 主动调控晶体中缺陷对称性与晶体对称性的对应关系, 实现可逆畴翻转, 在铁电晶体中可获得巨大的电致应变效应。该原理及电致应变机制为探讨利用全新物理机制产生可回复的巨大电致应变, 开发新型无铅的对环境无污染的压电材料提供了新的途径。此外, 通过点缺陷对可逆畴翻转机制及电子顺磁共振谱线的影响的研究, 更好地探索点缺陷短程有序对称性原理的本质, 对钙钛矿结构及其他铁电材料中普遍存在的时效效应及掺杂离子的作用获得更加深入的理解。进一步基于缺陷对称性与晶体对称性的对应关系及时间差而实现铁电材料中的奇异点缺陷效应, 预期将产生更多的新奇现象。

参考文献 References

- [1] Cross L E. *Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications*[M] // Verlag B. Ferroelectric Ceramics. 1993.
- [2] Uchino K. *Ferroelectric Device*[M]. 2000.
- [3] Scott J F. *Science*[J], 2007, 315: 954.
- [4] Jin L, Li F, Zhang S J. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2014, 97: 1-27.
- [5] Damjanovic D. *Reports on Progress in Physics*[J], 1998, 61: 1 267.
- [6] Carl K, Hardtl K H. *Ferroelectrics*[J], 1978, 17: 473-486.
- [7] Lambeck P V, Jonker G H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 1986, 47: 453-461.
- [8] Schulze A, Ogino K. *Ferroelectrics*[J], 1988, 87: 361.
- [9] Robels U, Arlt G. *Journal of Applied Physics*[J], 1993, 73: 3 454.
- [10] Ren X. *Nature Materials*[J], 2004, 3: 91-94.
- [11] Zhang L X, Ren X. *Functional Materials Letters* [J], 2010, 3: 69.
- [12] Genenko Y A, Glaum J, Hoffmann M J, et al. *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid State Materials* [J], 2015, 192: 52-82.
- [13] Zhang L X, Ren X. *Physical Review B*[J], 2006, 73: 094121.
- [14] Bao H X, Zhang L X, Wang Y, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2007, 91: 142903.
- [15] Xue D Z, Gao J H, Zhang L X, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2009, 94: 082 902.
- [16] Gao J H, Xue D Z, Bao H X, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 96: 082 906.
- [17] Lin D M, Kwok K W, Chan H L W. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 90: 232 903.
- [18] Yuan G L, Yang Y, Or S W. *Applied Physics Letters*[J], 2007, 91: 122 907.
- [19] Teranish S, Suzuki M, Noguchi Y, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92: 182 905.
- [20] Guo Y Y, Qin M H, Wei T, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2010, 97: 112 906.
- [21] Wang X, Hu G D, Cheng L, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2011, 99: 262 901.
- [22] Huang F Z, Jiang Z H, Lu X M, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2014, 105: 022 904.
- [23] Zhang L X, Chen W, Ren X. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 85: 5 658-5 660.
- [24] Liu W F, W Chen, Yang L, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89: 172 908.
- [25] Liu W F, Zhang L X, Chen W, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2011, 99: 092 907.
- [26] Zhang L X, Ren X. *Physical Review B*[J], 2005, 71: 174 108.
- [27] Zhang L X, Erdem E, Ren X, et al. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 93: 202 901.
- [28] Zhang L X, Liu W F, Chen W, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2012, 101: 242 903.

(编辑 惠琼)