

挠曲电效应及其应用研究进展

张海波^{1,3}, 王传民¹, 马伟刚¹, 高华昀¹, 周鑫翊¹, 刘凯¹, 吴天琼¹, 姜胜林², 刘洋¹,
闫春泽¹, 郭新¹, 谭划^{1,3}

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室 武汉 430074;

2. 华中科技大学光学与电子信息学院 武汉 430074; 3. 广东华中科技大学工业技术研究院 广东 东莞 523808)

摘要: 挠曲电效应是一种应变梯度与电极化(正挠曲电效应)或电场强度梯度与应变(逆挠曲电效应)之间的力电耦合效应。与压电效应不同, 挠曲电效应不受材料对称性、Curie 温度所限制, 且随着材料尺寸减小而不断增强, 因而具有广阔的研究与应用前景。本文主要总结了挠曲电效应的发展历史、挠曲电系数测量、挠曲电效应增强机制以及当前研究进展, 重点介绍了挠曲电效应在传感器、致动器、机械存储器、挠曲电压电复合材料、俘能器以及新型电子器件等领域应用的最新研究进展, 最后对挠曲电效应的发展前景进行了展望。

关键词: 挠曲电效应; 压电效应; 机电耦合; 应变梯度

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0812-18

网络出版时间: 2023-02-07



Recent Development on Flexoelectric Effect and Its Application

ZHANG Haibo^{1,3}, WANG Chuanmin¹, MA Weigang¹, GAO Huayun¹, ZHOU Xinyi¹, LIU Kai¹, WU Tianqiong¹,
JIANG Shenglin², LIUYang¹, YAN Chunze¹, GUO Xin¹, TAN Hua^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of Digital Manufacturing Equipment, Dongguan 523808, Guangdong, China)

Abstract: The flexoelectric effect is a mechanical-electric coupling effect between strain gradient and electric polarization (*i.e.*, positive flexoelectric effect) or electric field strength gradient and mechanical strain (*i.e.*, converse flexoelectric effect). Unlike the piezoelectric effect, the flexoelectric effect, which is not limited by material symmetry and the Curie temperature, increases with decreasing the material size, thus attracting much attention and having a promising application. This review introduced the history of flexoelectric effect, measurement of flexoelectric coefficient, and mechanism to enhance flexoelectric effect. Recent studies on its application in the realm of sensors, actuators, mechanical memories, flexoelectric piezoelectric composites, energy harvesters, and electronic devices were highlighted. In addition, the further development of flexoelectric effect was also prospected.

Keywords: flexoelectric effect; piezoelectric effect; mechanical-electric coupling; strain gradient

挠曲电效应^[1-2], 或称柔性电效应、弯曲电效应, 描述的是一种力电耦合效应。其中, 正挠曲电效应是指材料所产生的电极化强度与应变梯度之间的耦

合关系, 逆挠曲电效应是指材料所产生的机械应变与其所施加电场强度梯度之间的耦合关系^[3], 其数学表达式分别如式(1)和式(2)所示:

收稿日期: 2022-10-21。 修订日期: 2022-11-04。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(52202133); 广东华中科技大学工业技术研究院, 广东省制造装备数字化重点实验室资助项目(2020B1212060014); 东莞市引进创新科研团队计划(2020607101007)。

第一作者: 张海波(1979—), 男, 博士, 教授。

通信作者: 谭划(1990—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2022-10-21. Revised date: 2022-11-04.

First author: ZHANG Haibo (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hzbzhang@hust.edu.cn

Correspondent author: TAN Hua (1990—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: hua_tan@hust.edu.cn

$$P_i = \mu_{ijkl} \frac{\partial S_{ij}}{\partial x_k} \quad (1)$$

$$T_{ij} = \mu_{ijkl} \frac{\partial E_i}{\partial x_k} \quad (2)$$

其中: P_i 为电极化强度; T_{ij} 为应变; μ_{ijkl} 为挠曲电系数; $\partial S_{ij}/\partial x_k$ 为在 x_k 方向上的应变梯度; $\partial E_i/\partial x_k$ 为电场 E_i 在 x_k 方向上的电场梯度。与压电效应的力电耦合效应不同, 挠曲电效应描述的是一种高阶力电耦合效应, 而前者描述的是一种低阶力电耦合效应。压电效应中, 正压电效应是指材料所产生的电极化强度与其所受均匀应变之间的耦合关系, 而逆压电效应是指材料所产生的机械应变与其所施加均匀电场强度之间的耦合关系^[4], 其数学表达式分别如式(3)和式(4)所示:

$$P_i = d_{ij} T_j \quad (3)$$

$$S_j = d_{ij} E_i \quad (4)$$

其中: d_{ij} 为压电系数; P_i 、 S_j 、 T_j 、 E_i 分别为电极化强度、机械应变、均匀应变、电场强度。如上所述, 压电系数是一个三阶张量, 为材料的对称性所限制, 只有具有非中心对称结构的材料才会具有压电效应, 因此压电效应仅存在于晶体材料中具有非中心对称结构的 20 个点群之中(432 点群由于压电系数为 0 也不表现出压电性)^[4]。

而挠曲电系数是一个四阶张量, 故与所有偶数张量一样不受材料的对称性所限制, 在任何介电材料中均可存在^[1-3]。另外, 具有压电效应的晶体材料不仅在使用前需要高强度电场使其产生极化, 而且在温度高于 Curie 温度时其压电性能往往减弱或消失, 因此很难满足压电晶体材料在高温下的工作要求^[4], 而具有挠曲电效应的晶体材料不仅不需要使用前的极化过程, 而且即使在温度高于 Curie 温度的条件下, 其挠曲电效应依旧可以稳定存在, 因此相较压电效应, 挠曲电效应具有更广泛的适用范围^[1-3]。除此之外, 研究表明^[1-3], 挠曲电效应具有明显的尺寸依赖性, 即在一定的应变下, 材料的厚度越小, 则材料的应变梯度越大, 所产生的挠曲电效应也越大。根据挠曲电效应的尺寸依赖性, 在一些薄膜等微纳米级材料中的挠曲电效应通常很大, 这为挠曲电效应的研究开辟了新的思路。

近 1 个世纪以来, 以压电陶瓷为代表的压电材料取得了长远发展, 现已广泛应用于换能器、传感器、致动器、俘能器等领域^[5]。挠曲电效应的发展, 可以打破压电效应的局限性, 不仅不受材料的对称性所限制, 而且在 Curie 温度以上仍能稳定存在,

在传感器、致动器以及下一代电子器件等领域有着巨大的应用潜力^[6], 因此研究挠曲电效应意义深远。

1 挠曲电效应的发展历史

挠曲电效应诞生于 20 世纪 50 年代, 从挠曲电现象的发现, 到挠曲电效应的命名, 再到挠曲电系数的实验测量值与理论计算值之间巨大差异的发现, 最后到如今挠曲电效应在各种领域的应用, 相关学者作出了诸多努力。经过半个世纪的发展, 现如今已经拥有一套较为完善的理论计算和实验测试体系。表 1 为围绕挠曲电效应的发展历史和突出贡献。

2 挠曲电系数的测量

对于具有中心对称结构的立方晶体, 挠曲电系数 μ_{ijkl} 的非零独立分量包括横向挠曲电系数 $\mu_{1122}(\mu_{12})$ 、纵向挠曲电系数 $\mu_{1111}(\mu_{11})$ 、剪切挠曲电系数 $\mu_{1212}(\mu_{14})$ ^[1-2, 7], 下面分别从正挠曲电系数的直接测量、间接测量以及逆挠曲电系数的测量等方面介绍挠曲电系数的测量方法。

2.1 挠曲电系数的直接测量

2.1.1 横向挠曲电系数的测量 图1为横向挠曲电系数测量装置示意图。由图1a可见, 该方法由宾夕法尼亚州立大学的Cross和Ma提出, 将长条状陶瓷样品的一端固定, 另一端使用扬声器在 1 Hz 的驱动频率下使长条状陶瓷样品发生振动, 从而产生弯曲变形, 进而沿 x_3 轴方向产生应变梯度, 其在厚度方向上的弯曲位移 $W(x)$ 可以通过差分可变磁阻传感器(DVRT)进行测量^[8-10]。长条状陶瓷样品表面涂有电极, 利用锁相放大器可以测得样品由于应变梯度而产生的感应电流 I , 根据不同位置测得的位移和感应电流, 可以测量出不同位置的横向挠曲电系数。信州大学的Nobuhiko提出的四点弯法^[11]的测量机理见图1b。由图1b可见, 叠层压电致动器推动可移动平台运动, 平台运动通过支点传递到待测样品, 待测样品受到2个上支点的压力和2个下支点的支撑力后发生弯曲, 沿厚度方向产生应变梯度, 待测样品的位移可通过非接触位移传感器探针测得, 而通过静电计来测量待测样品的表面电极上由于挠曲电效应而产生的感应电荷 Q 。文献[12]在测量钛酸铋单晶材料的横向挠曲电系数时(见图1c), 通过动态机械分析仪(DMA)的驱动探针使待测样品产生振动, 并同时测量其弯曲位移。另外, 施加静态应力以使样品保持在原来位置。通过锁相放大器测得待测样品由于挠曲电效应而产生的感应电流

i , 从而测得其总感应电荷 Q 。三点弯法的优势在于通过动态机械分析仪可以更加精确的控制外加载荷和测量弯曲位移。文献[13–15]提出的点环法是将圆片状的样品放在金属环上, 可以通过改装过的

准静态 d_{33} 测量仪来测量圆片样品被点应力弯曲时的表观压电响应 d_{33} 。结果如图1d所示。准静态 d_{33} 测量仪对样品中心施加点应力, 样品发生弯曲, 从而产生应变梯度。

表 1 挠曲电效应的发展历史

Table 1 The development history of flexoelectric effect

Author	Time	Contribution	Reference
Mashkevich, Tolpygo	1950	The relationship between the non-uniform strain and electric polarization was first found	[16]
Kogan	1964	The phenomenological framework for the description of electron-phonon coupling in centrosymmetric crystals was offered	[17]
Mindlin	1968	Continuum mechanics theory of centrosymmetric crystals was constructed	[18]
Askar	1970	The first microscopic calculations of the flexoelectric coefficients was performed	[19]
Indenbom	1981	The term “flexoelectric effect” was first introduced	[11]
Tagantsev	1985	The flexoelectric coefficients are proportional to dielectric permittivity, namely $\mu_{ijk} = \gamma_{kl} \chi_{ij} \frac{e}{a}$	[21–22]
Ma, Cross	2005	The experimental measured flexoelectric coefficients were 4–5 orders of magnitude larger than theoretical value	[23–24]
Fu, Shu	2006	The flexoelectric effect in different ferroelectric ceramics was studied	[25–26]
Zubko	2007	The strain-gradient-induced polarization in single crystals of SrTiO_3 was measured and all the components of the flexoelectric tensor were estimated	[12]
Majdoub	2008	The flexoelectric effect showed a strong size effect	[27]
Sharma	2009	The flexoelectric effect of perovskite ferroelectrics and bi-atomic crystals and semiconductor was studied	[28]
Shen, Hu	2010	An electric enthalpy variational principle for nanosized dielectrics was proposed concerning with the surface effects, the electrostatic force, and flexoelectricity	[29]
Tagantsev	2012	The first-principles calculations of flexoelectricity in ferroelectric thin films were done	[30]
Abou-Dakka, Qin	2012	Prominent flexoelectric effect in biological materials including bio-membranes, hairs, and bones was found	[31–32]
Hong	2013	A general and unified first-principles theory of flexoelectric tensor was developed	[33]
Narvaez	2016	Prominent flexoelectric effect in semiconductor was discovered, extending the flexoelectric effect from insulators to semiconductors	[34]
Tagantsev	2016	A finite sample’s flexoelectric effect depended on the surface polarization energy in the framework of a continuum theory	[35]
Ghasemi, Li, Mao	2016, 2017, 2018	Theoretical calculations of flexoelectricity were developed using phase-field modeling, density functional theory and finite element method	[36–38]

在上述通过弯曲方法对挠曲电系数的直接测量中, 都不可避免地要在材料弯曲产生应变梯度的同时产生了净应变, 这使得材料由于应变梯度产生的电极化中不仅包含挠曲电效应, 同时也包含了压电效应的影响, 即测量结果均为等效挠曲电系数, 因此受制于测量方法的限制, 这对材料本征挠曲电系数的测量造成了极大阻碍。另外, 上述测量方法均是宏观尺度下的测量, 而对于挠曲电效应较大的纳米尺度下, 在其挠曲电系数的测量过程中, 由于产生的感应电流不易获得, 因而测量起来较为困难。最近, Shu等^[39]提出了1种可以排除压电效应的纳米尺度的电介质薄膜挠曲电系数的直接测量方法, 结果如图2a~图2b所示, 通过制备 $\text{BaTiO}_3(\text{BTO})/\text{Mica}$ vdWs外延异质结, 利用在二维层状衬底云母上的vdWs外延技术消除了衬底对薄膜的夹持作用, 从而避免弯曲过程中净应变的产

生, 进而排除了压电效应对挠曲电系数测量的影响, 获得了纳米尺度下外延薄膜的本征挠曲电系数。

2.1.2 纵向挠曲电系数的测量 除测量横向挠曲电系数的弯曲法外, Ma等^[24]还发展了通过压缩的方式测量纵向挠曲电系数的方法, 结果如图3a所示。由图3a可见, 待测样品呈棱锥台型结构, 对未经极化的待测样品施加一均匀应力, 由于样品各层横截面积的不同, 会在样品厚度方向产生应变梯度 $\frac{\partial S_{11}}{\partial x_1}$, 根据所测的电信号强度, 可以得出样品的纵向挠曲电系数 μ_{11} 。Cross等通过测量钛酸锶钡和钛酸锶铅陶瓷的纵向挠曲电系数, 发现其具有明显的温度依赖性和结构依赖性^[24, 40], 因此, 对于纵向挠曲电系数的测量, 有待发展出更为精确、测量值不随温度及结构变化的测量方法。

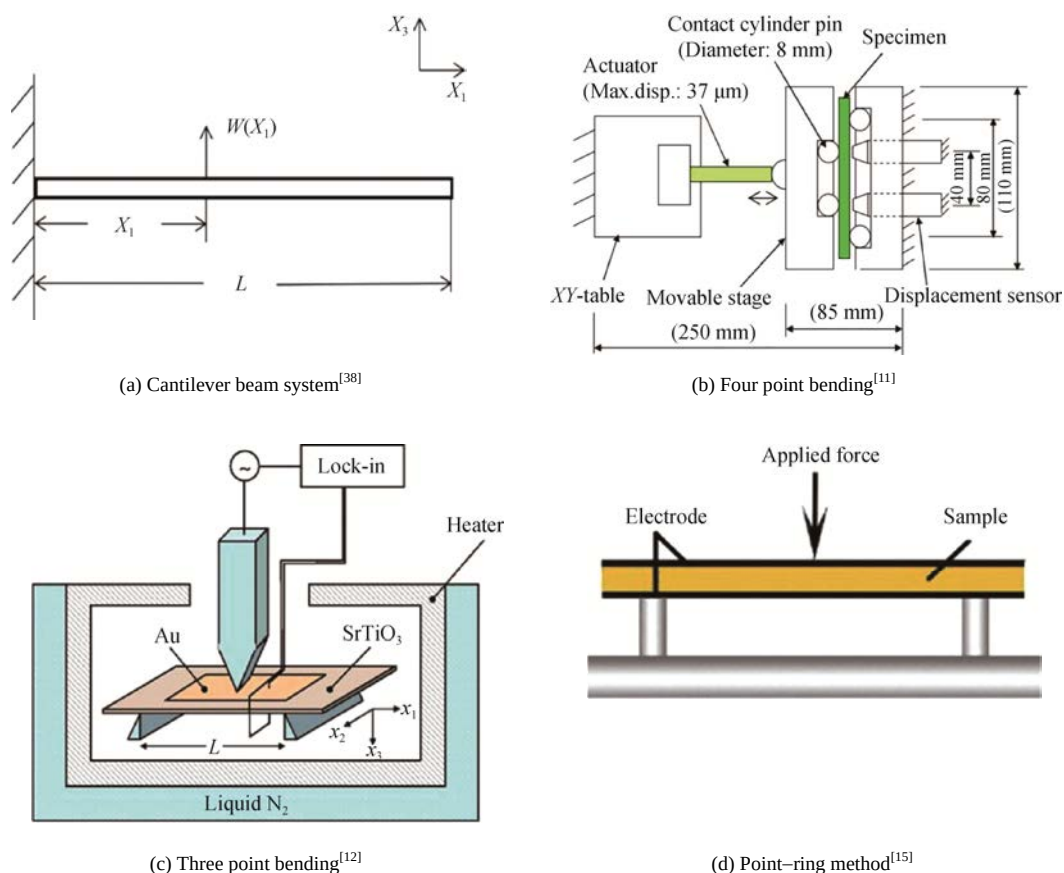


图 1 横向挠曲电系数测量装置示意图

Fig. 1 Schematic of setup for measuring transverse flexoelectric coefficients

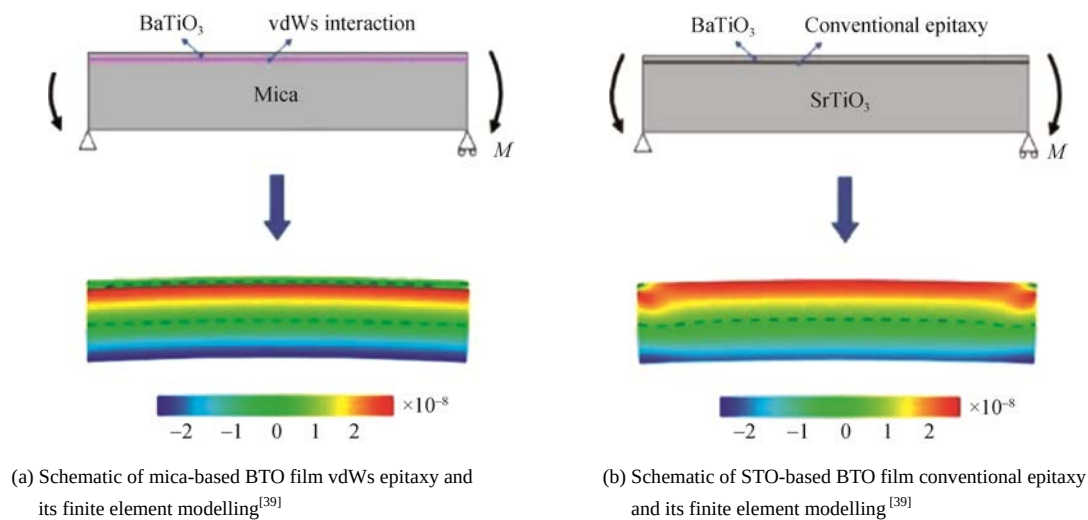


图 2 BTO/Mica vdWs 外延异质结及 BTO/STO 传统外延异质结示意图及其有限元模拟

Fig. 2 Schematic of mica-based BTO film vdWs epitaxy and STO-based BTO film conventional epitaxy and their finite element modellings

2.1.3 剪切挠曲电系数的测量 由于相对测量横向挠曲电系数与纵向挠曲电系数来说, 剪切挠曲电系数的测量较为复杂, 因此对剪切挠曲电系数测量的研究较少。西安交通大学的 Zhang 等^[41]设计了 1 种利用圆柱型结构测量聚偏二氟乙烯(PVDF)剪切

挠曲电系数的实验方法。如图 3b 所示, 对未极化的 PVDF 样品施加扭矩, 使其沿径向发生扭转变形, 从而在径向方向产生剪切应变梯度。结合由于剪切挠曲电效应而产生的诱导电荷, 便可计算出其剪切挠曲电系数 μ_{3121} 和 μ_{1211} 。此外, Zhang 等^[6, 40, 42]还

设计出 1 种测量半圆柱型试样剪切挠曲电系数的方法, 如图 3c 所示, 通过对半圆柱型试样施加扭矩, 结合控制电极测得的电荷量, 可测得剪切挠曲电系

数 μ_{2312} 。但这些剪切挠曲电系数分量与真正意义上的剪切分量 μ_{1212} 差别很大, 因此关于剪切挠曲电系数的测量方法仍旧需要进一步探索。

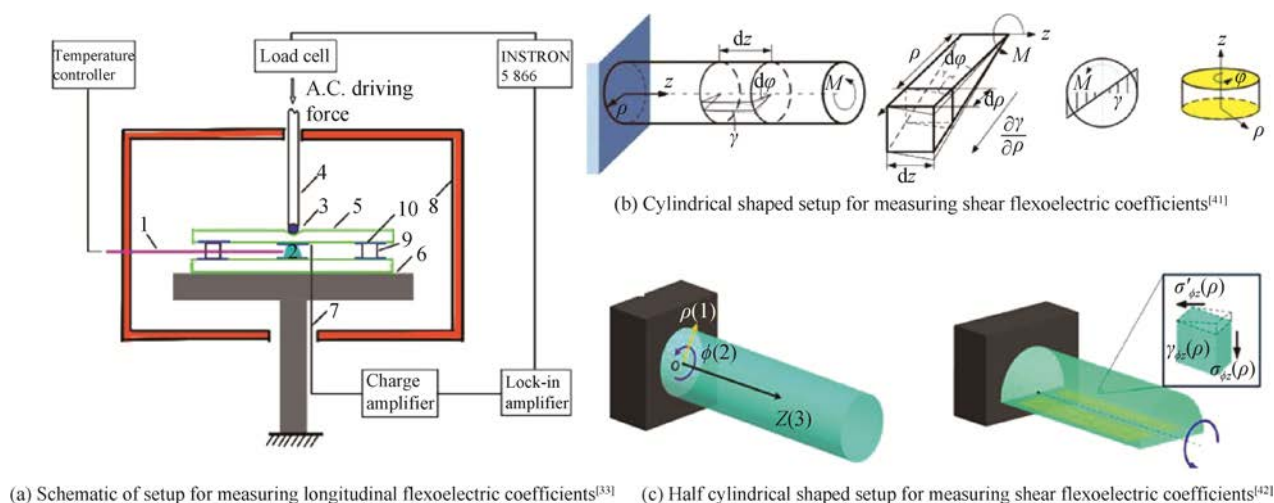


图 3 纵向挠曲电系数及剪切挠曲电系数测量装置示意图

Fig. 3 Schematic of setup for measuring longitudinal flexoelectric coefficients and shear flexoelectric coefficients

2.2 挠曲电系数的间接测量

除了直接测量挠曲电系数之外, 近些年还发展了一些间接测量挠曲电系数的方法。北京理工大学的 Zhou 等^[43]通过测量纳米尺度下样品的刚度变化进而计算其挠曲电系数, 结果如图 4a 所示。由图 4a 可见, 该方法设计了 2 种不同形状的试样, 用纳米压痕仪对 2 种试样施加相同荷载, 其中等截面试样在压缩过程中产生均匀应变, 而变截面试样在压

缩过程中产生应变梯度。根据 2 种不同类型的纳米梁的压缩刚度不同, 通过计算得知, 当 2 种纳米梁的尺寸满足一定条件时, 便可以排除压电效应的影响, 进而实现通过压缩 2 种不同类型的纳米梁来确定材料的挠曲电系数。这种通过测量不同纳米梁的刚度来间接测量挠曲电系数的优势在于可以避免测量感应电流, 同时不用施加动态荷载, 也不用在样品上安装感应电极, 大大简化了测量流程。这一间接测

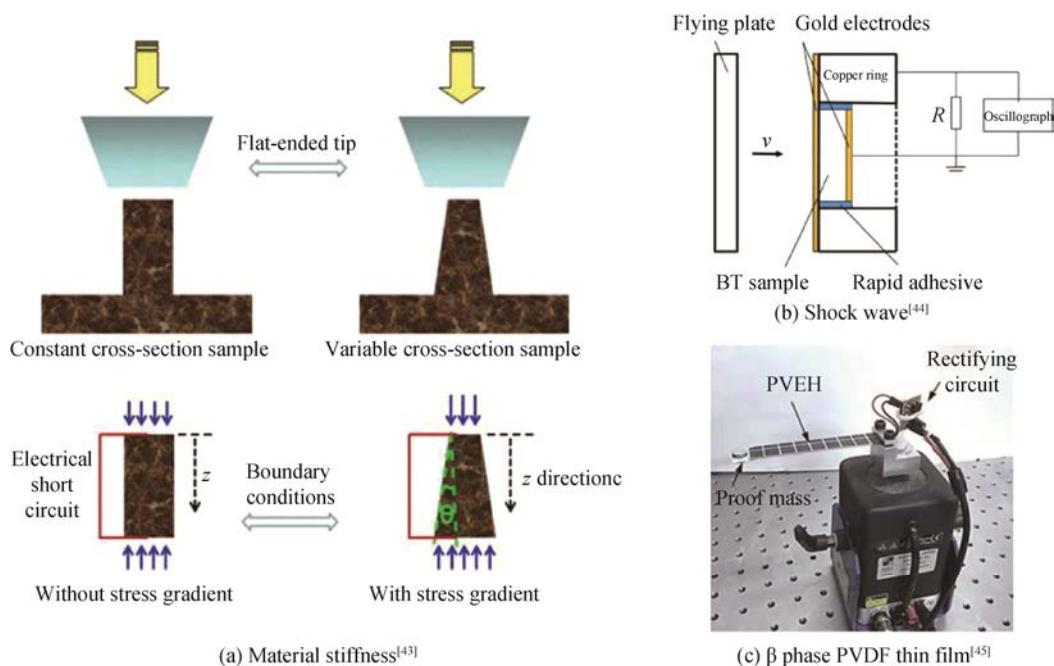


图 4 间接测量挠曲电系数

Fig. 4 Indirect measurement of flexoelectric coefficients

量挠曲电系数的方法已经在理论计算部分趋于完善,但目前还尚未投入实验之中。Hu 等^[44]还利用冲击波来间接测量挠曲电系数,结果如图 4b 所示。由图 4b 可见,首先使用一级氢气枪在非极化钛酸钡样品上撞击产生冲击波,并通过高精度示波器来测量由于挠曲电效应而产生的感应电压。结合应变弹性波理论,便可间接计算出钛酸钡的挠曲电系数。Choi^[45]在对 β 相聚偏氟乙烯薄膜(PVDF)的挠曲电效应测量中,通过有限元法对挠曲电效应进行了简谐响应分析,其测量装置如图 4c 所示。由图 4c 可见,通过所测量的极化偏振频率响应函数与模拟结果的比较,近似估算出 β 相 PVDF 薄膜的挠曲电系数 $\mu_{31}=0.05 \times 10^{-12}$ C/m。这种间接测量挠曲电系数的方式相较直接测量法,不需要改变样品的形状从而产生应变梯度,因而测量过程更加简便。

2.3 逆挠曲电系数的测量

上文综述的挠曲电系数的测量方法,都是通过施加应变梯度来测量电极化强度,即针对正挠曲电系数的测量。关于逆挠曲电系数的测量,即通过施加电场强度梯度来测量样品的应变,却鲜有人关注。原因主要在于以下方面^[6, 46]: 首先,施加均匀电场容易,但施加电场强度梯度较为困难;其次,由于

逆挠曲电效应在宏观尺寸下很微弱,从而使得产生的应变很小,一般在 pm 数量级,因此测量起来较为困难;最后,在样品由于逆挠曲电效应而产生的应变的测量过程中,无论使用何种材料都很难排斥电致伸缩的影响。

Shu 等^[47]通过对梯形 $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (BST) 陶瓷样品两侧施加非均匀剪切电场梯度,从而使样品产生剪切变形,剪切变形量通过高精度激光测振仪测量,进而实现剪切逆挠曲电系数的测量,结果如图 5 所示。由图 5 可见,通过施加 1 个单向电场 E_1 和 1 个小的电场分量 E_3 ,在 x_3 方向实现 1 个大的电场强度梯度,从而在 x_1 方向上产生剪切应变,进而可以最大程度消除电致伸缩的影响。在 Shu 等后来的工作中^[7],还通过 Gibbs 自由能密度函数证明了晶体介质在非均匀空间场中正、逆挠曲电系数的等效关系。

挠曲电系数 μ_{ijkl} 是一个四阶张量,对于理解复杂应变条件下的挠曲电效应以及设计挠曲电相关器件,测量挠曲电系数张量的各个分量是 1 个关键性前提。尽管如上所述,近几十年来已发展出诸多测量挠曲电系数的方法,但是当前还没有发展出 1 个系统的方法来表征挠曲电系数的全张量分量。

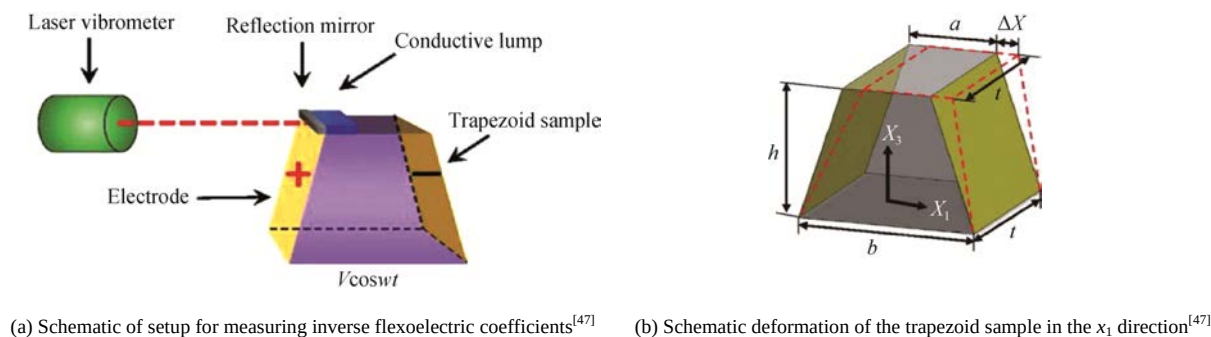


图 5 逆挠曲电系数的测量
Fig. 5 Measuring inverse flexoelectric coefficients

3 挠曲电效应增强机制

关于挠曲电系数的大小,实验测量和理论计算给出了截然不同的结果,特别是在高介电常数的铁电材料中,其大小甚至相差了 3~4 个数量级^[1-3, 12]。关于引起理论计算的挠曲电系数与实际值差异的原因,近年来一直备受关注,但诸多观点说法不一,当前为人关注的观点主要包括以下几个方面:材料内部缺陷、材料的表面效应、半导体中的势垒层效应等。有学者指出,实际测量的挠曲电系数与理论值不符的原因可能是各种因素综合作用的结果^[48]。

本节分别对这些因素进行综述。

3.1 材料内部缺陷

近年来,材料内部缺陷处的局部应变引起的大应变梯度,是造成实际测量挠曲电效应显著增大的一个原因。Mao 等^[49]研究了挠曲电材料中点缺陷、位错及裂纹附近的位移、应力场和极化场,研究显示在这些缺陷周围存在着大的应变梯度,从而获得了大的挠曲电效应。文献[50]研究发现,材料在制备过程中由于不致密性容易导致材料内部出现微应变,这种微应变会造成材料内部局部的不对称而造成极性,最后形成内置电场。在该内置电场的影

响下,材料产生表面压电响应,也在一定程度上增大了挠曲电效应。

3.2 表面效应

材料的表面效应一直被认为是引起挠曲电系数显著增大的一大重要原因。Zhang 等^[51]的研究表明(见图 6a),铁电陶瓷的表面具有自发极化的特性,由于上下表面的对称性,材料整体表现出非极化的特征。但若对材料施加非均匀应变,极化铁电表面便会表现出压电效应。自发极化表面层机理中的表面压电效应来源于铁电极化的排列,且二者的表面原子层厚度也不在同一数量级,可以将该效应视作一种类挠曲电效应,这种类挠曲电效应在 Curie 温度以上仍能存在,且明显大于理论预测的表面压电效应。

3.3 半导体中的势垒层机制

挠曲电效应不仅存在于绝缘体,也存在于半导

体中。Narvaez 等^[34]发现了半导体材料的挠曲电效应,并且在宏观尺度下,半导体中的挠曲电效应比绝缘体中大得多,高达 $1\,000\,\mu\text{C}/\text{m}$ 。Narvaez 指出,这种巨大的挠曲电系数可以用 1 种势垒层机制来解释,结果如图 6b 所示。 BaTiO_3 陶瓷在真空中经过热处理还原后会产生大量的氧离子空位,从而使 BaTiO_3 陶瓷半导体化。半导体化的陶瓷表面仍然保持绝缘状态,此时的表面层被称为“死层”。由于“死层”的存在,半导体材料中可以产生与绝缘体类似的表面压电效应^[10, 33, 46]。 BaTiO_3 陶瓷经弯曲后,半导体化的陶瓷部分与界面形成的界面势垒会在应变梯度的作用下使能带弯曲,从而使自由载流子发生定向移动,正负自由载流子移动到上、下表面处,产生显著的净极化。这种净极化与挠曲电效应产生的极化耦合在一起,可以很好地解释半导体材料中挠曲电效应的显著增强现象。

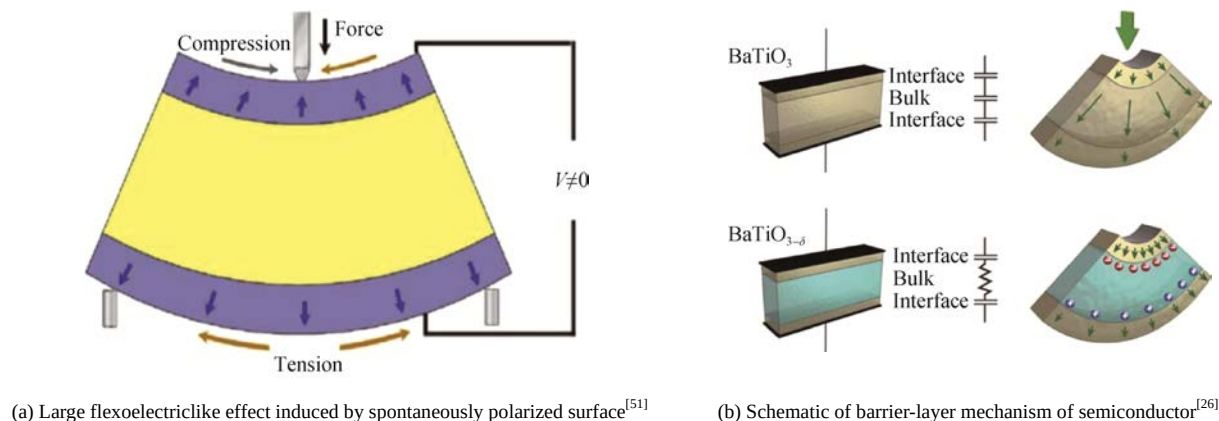


图 6 挠曲电效应增强机制
Fig. 6 Mechanism of enhancement of flexoelectric effect

4 挠曲电效应的应用

根据材料的压电性能,现已设计出一系列传感器、致动器、俘能器等压电器件^[5]。与压电效应相比,由于挠曲电效应具有尺寸效应、不存在老化现象以及其无铅成分,故在上述应用领域表现出了巨大的潜力^[6, 10, 48, 52]。本节将从传感器、致动器、机械存储器、俘能器、挠曲电压电复合材料、新型电子器件等几个方面来综述挠曲电效应的应用。

4.1 传感器

挠曲电传感器的设计基于正挠曲电效应,即由应变梯度而产生电极化信号。与压电传感器相比,基于挠曲电效应设计的传感器由于具有更高的温度稳定性和更高的低频响应性能,故挠曲电传感器在传感器应用领域更为广泛^[35, 48, 52]。挠曲电传感

器的作用机理为通过合理的结构设计,对材料施加均匀应力使其产生应变梯度从而产生电极化,即产生表面压电效应。基于挠曲电效应设计的传感器现已广泛应用在曲率监测、结构健康监测以及裂纹监测等领域^[48]。Yan 等^[53]基于 $\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.36}\text{TiO}_3$ (BST) 的挠曲电效应设计出了直接测量曲率的曲率传感器,如图 7a 所示,该曲率传感器因其可以直接读取曲率、大的传感范围以及高灵敏度等优势,可以实现任意曲率的传感。Kwon 等^[54]在此基础上,提出了 1 种多层复合结构的挠曲电曲率传感器,如图 7b 所示,基于挠曲电的尺寸效应,提高了曲率传感器的灵敏度。且研究发现,这种多层结构与传感器的电荷输出有关,多层结构的层数越多,其电荷输出越大。

Jiang 等^[52]设计了一种基于挠曲电效应的 BST

悬臂梁加速度传感器, 梯台形状的 BST 一端固定, 另一端施加单晶硅的振动, 其结构与实验装置如图 7c 所示。研究表明, 该加速度传感器在 1.6 kHz 工作频率下的灵敏度可达 0.84 pC/g, 且其抗老化性能优于压电传感器, 因此在微纳尺度下有望取代压电

传感器。另外, Kwon 等^[55]还基于 BST 的挠曲电效应设计了 1 种桥状挠曲电传声器, 其实验测试装置如图 7d 所示, 该传声器的灵敏度为 0.85 pC/Pa, 信杂比为 74 dB, 且其具有高灵敏度和宽工作频率范围, 因此应用前景十分广泛。

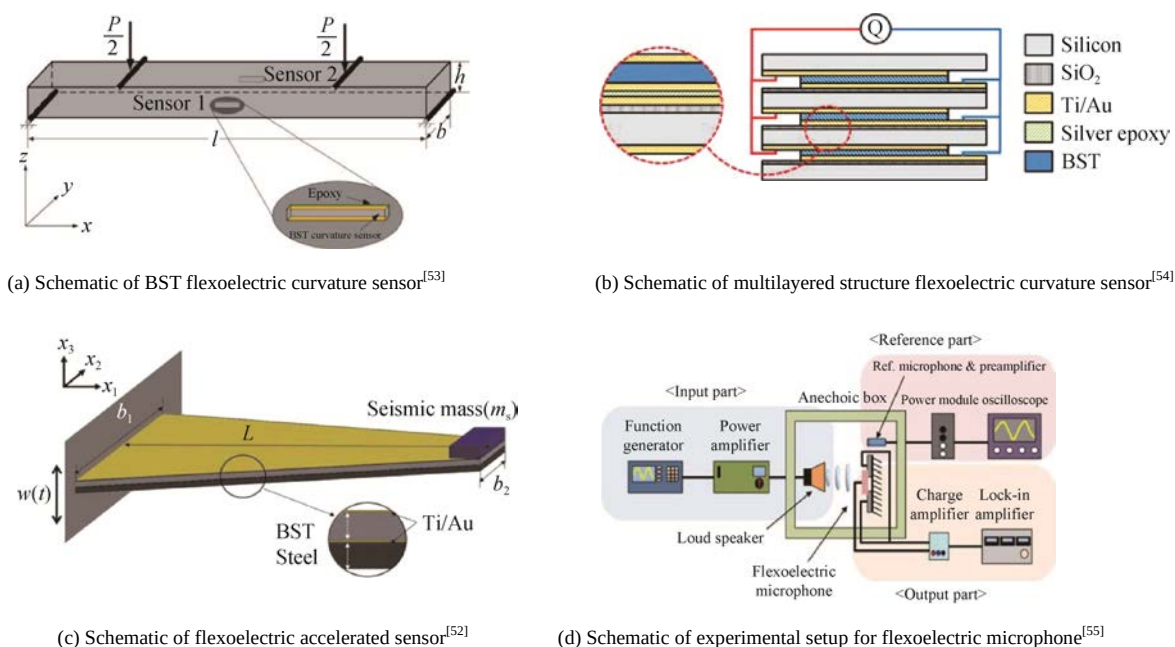


图 7 基于挠曲电效应的传感器
Fig. 7 Sensors based on flexoelectric effect

最近, Zhang 等^[56]发现多孔材料在任意载荷作用下均能产生非均匀应变, 并由此激发挠曲电极化。Zhang 等^[56]据此建立了多孔结构挠曲电效应的理论模型, 并通过实验设计验证了该模型, 随后将该理论拓展到应用当中, 设计了 1 种可以感知关节弯曲运动的由多孔聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜制成的弯曲传感器, 如图 8a 所示, 该传感器可以准确测量弯曲角度和动作方式, 且其产生的挠曲电电流与弯曲角度之间存在良好的线性关系。Ren 等^[57]以蜘蛛腿部的器官结构为灵感, 如图 8b 所示, 在基于仿生学的碳纳米管劈裂结中引入挠曲电电场, 从而使得挠曲电电场驱动 Fano 共振, 进而设计了 1 种退耦合的挠曲电多功能传感器件。如图 8c 所示, 该传感器使得温度可通过劈裂结的塞贝克系数读出, 而触觉信号来自于 Fano 有效因子的变化, 从而有效解决了不同信号之间的干扰问题。

4.2 致动器

挠曲电致动器的设计基于逆挠曲电效应和反挠曲电效应。同样与压电致动器相比, 挠曲电致动器不受温度影响且在微纳尺度下性能更加优异。近些

年来, 挠曲电效应在致动器领域的应用同样引发了广泛关注^[6, 48, 52]。Bhaskar 等^[58]设计了 1 种由钛酸锶的活性层制备的薄膜悬臂梁致动器, 如图 9a 所示, 该致动器与半导体硅技术完全兼容, 可应用在微机电系统(MEMS)以及纳机电系统(NEMS)等领域。研究表明, 该挠曲电致动器的曲率与电场比值可达 3.33 mV^{-1} , 如图 9b 所示, 其致动性能已经优于部分压电致动器的性能。此外, Zhang 等^[59]还提出了 1 种基于非极化聚偏氟乙烯的挠曲电致动器, 如图 9c 所示, 将电压施加在空心圆棒的 2 个轴向表面, 会在其半径方向上产生均匀电场梯度, 由于聚合物相比铁电材料具有更大的弯曲范围, 因此基于 PVDF 的逆挠曲电效应可以输出更大的纳米级位移。如图 9d 所示, 该致动器在 $3.0 \times 10^3 \text{ V}$ 的电场作用下, 位移精度可达 $1.0 \times 10^{-9} \text{ m}$, 位移范围为 $6.36 \times 10^{-8} \text{ m}$, 表现出了优异的致动性能。

最近, 如图 10a 所示, Zhang 等^[60]利用介电弹性体的弹性模量梯度所引起的挠曲电效应, 设计了 1 种具有可拉伸驻极体的基于挠曲电效应的弯曲型致动器。该致动器的弯曲角度与其厚度的

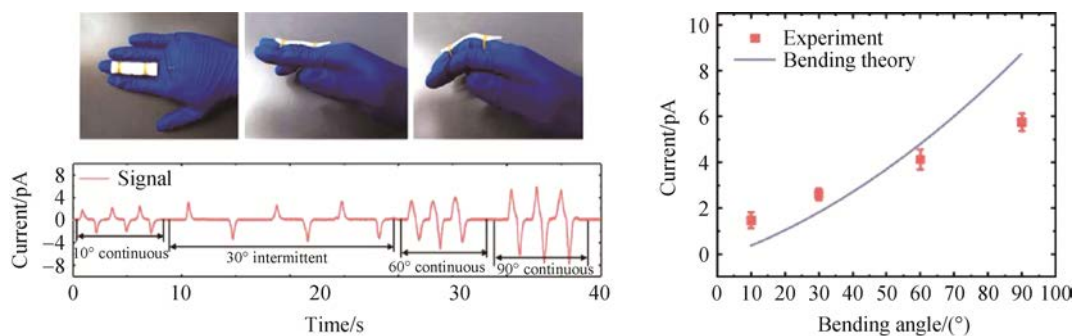
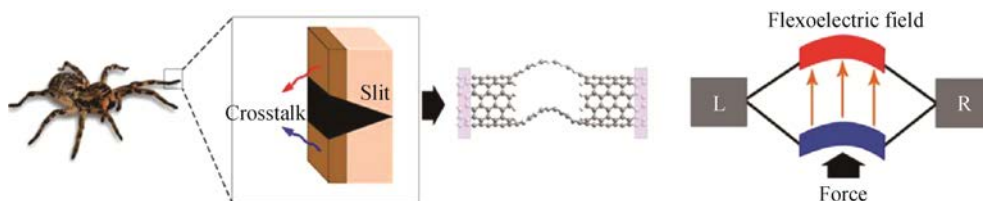
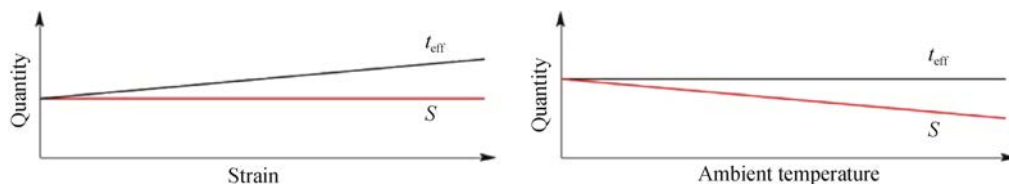
(a) Porous PDMS thin film bending sensor and its testing performance^[56](b) Flexible multifunctional flexoelectric sensor inspired by the spider's leg^[57](c) Schematic of flexoelectric sensor's performance^[57]

图 8 基于挠曲电效应的新型柔性传感器

Fig. 8 New flexible sensors based on flexoelectric effect

立方成反比, 另外致动器的初始尺寸越小, 等效边界长度越大, 弹性模量比越大, 其弯曲角度均越大, 致动能力也越好。另外增加驻极体的固定电荷密度使得在低刺激电压下也可以增大弯曲角度, 从而提高致动器的致动能力。在该研究中, 如图 10b 所示, 可将这种增强型的挠曲电致动器应用于翼碟结构和可拉伸光调谐结构, 显示出优异的机电驱动性能。

4.3 机械存储器

Lee 等^[61]通过改变 HoMnO_3 薄膜的氧分压条件来设计薄膜中的应变梯度, 发现由应变梯度所产生的挠曲电效应可以显著地改变 HoMnO_3 薄膜的畴结构。在此基础上, Lu 等^[62]发现通过原子力显微镜产生的应变梯度可以改变铁电薄膜中铁电畴的极化方向, 如图 11a 所示, 并提出可以通过施加机械应力, 来实现存储位以机械方式写入并以电子方式读取的方式, 从而制备新型机械存储器。Park 等^[63]通过使用由机械加载使扫描电子显微镜尖端运动从而产生尾随挠曲电电场, 并通过控制扫描电

子显微镜尖端扫描方向, 从而稳定实现了多铁磁性 BiFeO_3 薄膜的 71° 铁弹畴翻转以及 180° 铁电畴翻转, 如图 11b 所示。该项研究通过在纳米尺度下控制低对称性铁电材料的多重翻转路径, 为多级数据存储以及非易失性存储器件的研究开辟了新途径。最近, Guan 等^[64]利用扫描探针显微镜和微观压电原子力显微镜实现了 $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (HZO) 薄膜基于力诱导的面外极化反转特性, 并通过第一性原理计算出其机理是 HZO 的挠曲电效应诱导的不对称双势阱使得铁电极化反转, 如图 11c 所示, 且发现 HZO 薄膜的挠曲电调控铁电极化反转行为可能在更小尺寸下实现, 从而在未来有望应用于低功耗、超高密度存储领域。

4.4 俘能器

基于压电材料的压电效应, 现已设计出从环境中的振动、噪声、波浪等俘取机械能从而转化为电能的压电俘能器。相应地, 根据材料的挠曲电效应, 1 种基于挠曲电效应的挠曲电俘能器, 即从环境中的机械振动的波动(应变梯度)中俘取能量从而转化

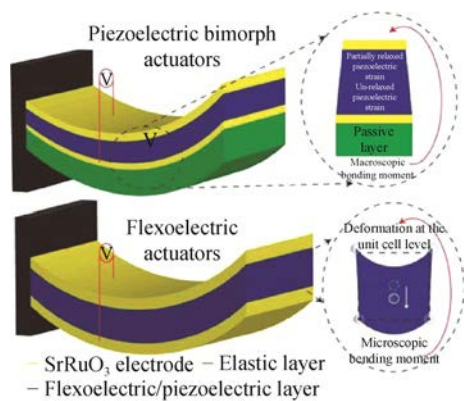
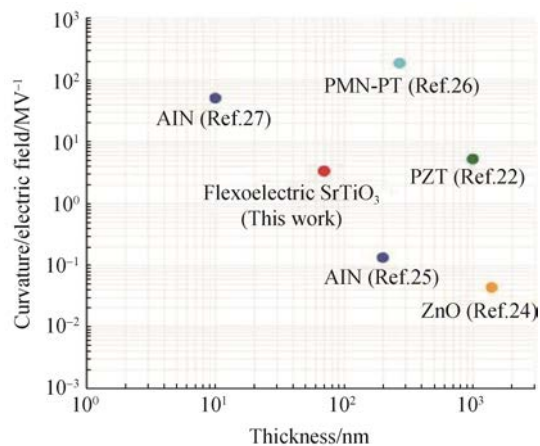
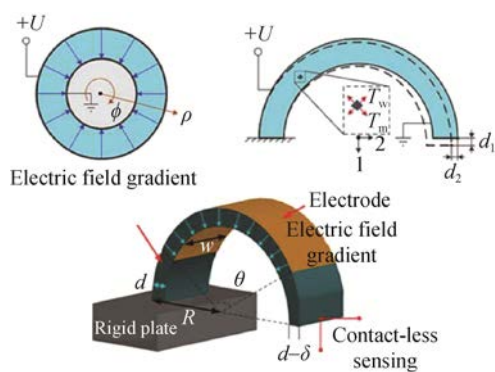
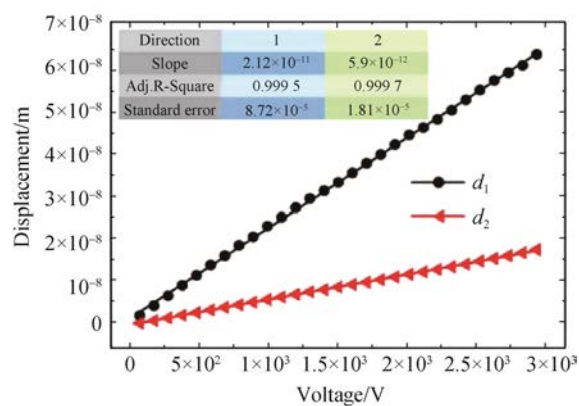
(a) Schematic of SrTiO₃ thin film flexoelectric actuator^[58](b) Comparison of performance between flexoelectric actuator and piezoelectric actuator^[58](c) Schematic of PVDF-based flexoelectric actuator^[59](d) Relationship between displacement and voltage in PVDF-based flexoelectric actuator^[59]

图 9 基于挠曲电效应的致动器及其性能

Fig. 9 Actuators and their performances based on flexoelectric effect

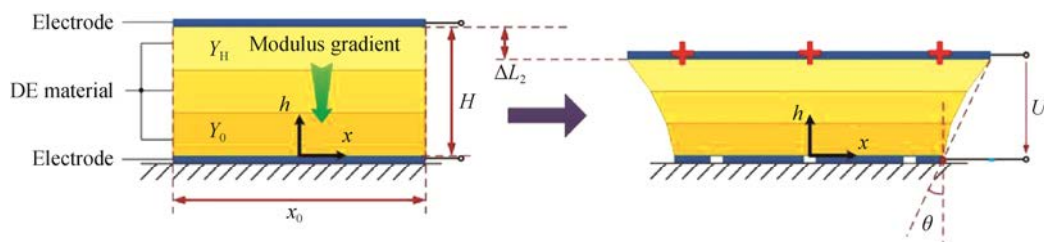
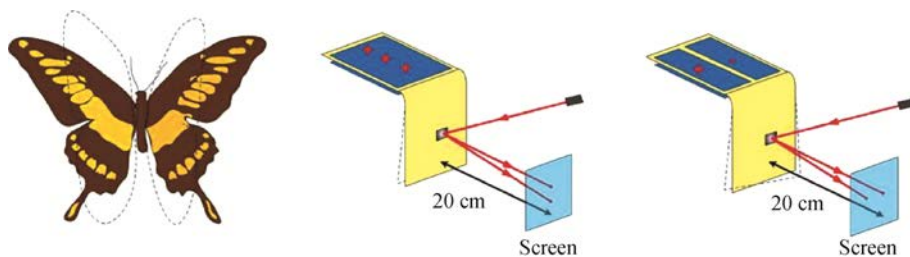
(a) Schematic of flexoelectric effect induced by elastic modulus gradient in dielectric elastomers^[60](b) Schematic of flexoelectric actuator applications in winging butterfly and stretchable light-tuning structures^[60]

图 10 基于介电弹性体挠曲电效应的弯曲致动器及其应用

Fig. 10 Bending actuator based on flexoelectric effect of dielectric elastomers and its applications

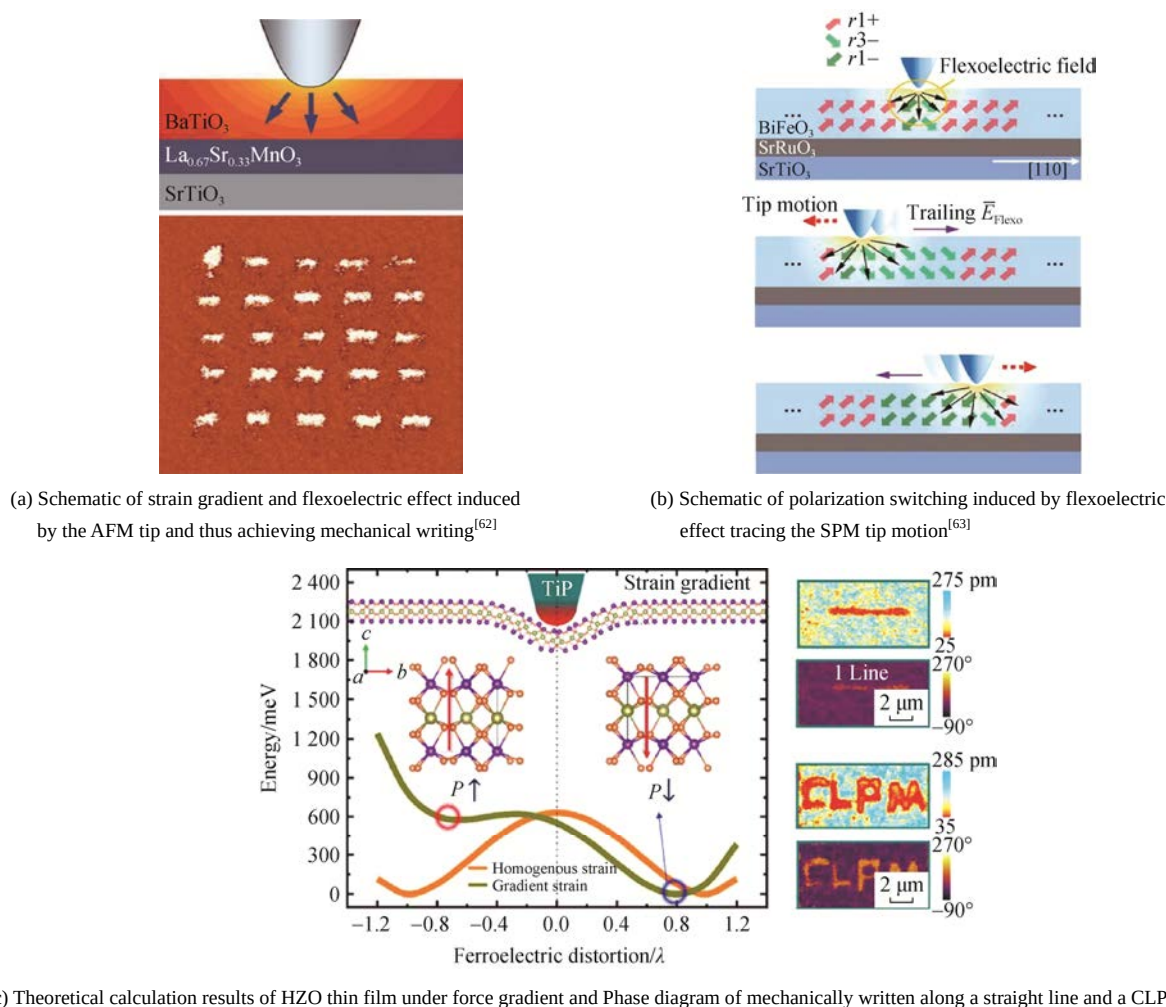


图 11 基于挠曲电效应的机械存储器

Fig. 11 Mechanical memorizers based on flexoelectric effect

成电能的器件也被设计出来。由于挠曲电的尺寸效应，微纳尺寸下的俘能器能从环境中俘取更大的机械振动的波动，故挠曲电俘能器适于集成在小尺寸的器件中。近年来随着对挠曲电效应的研究不断深入，挠曲电俘能器也取得了较快发展。

如图 12a 所示，Wang 等^[65]提出一种微纳级圆形复合结构的挠曲电俘能器的分析模型，基于挠曲电效应的挠曲电俘能器分析模型不论在功率输出还是能量转换率上都要显著优于仅涉及压电效应的压电俘能器模型。

Choi 等^[45]设计了一种挠曲电俘能器，如图 12b 所示，其基于悬臂梁衬底上的 β 相 PVDF 薄膜的挠曲电效应来俘取能量。Han 等^[66]首次在多壁碳纳米管上制备了直接生长的锆钛酸铅(PZT)压电材料所组成的挠曲电纳米发电机。当该挠曲电纳米发电机在施加 20 N 的力时，会产生 8.6 V 的峰值输出电压和 47 nA 的输出电流，这是 PZT 晶体与多壁碳纳米管混合物所产生电压与电流的 10 倍之多。Yoon 等^[67]

设计了 1 种分布在可拉伸的 PDMS 基底上的基于 (ZnAl: LDH Ns)-ZnO 异质结构的挠曲电增强的压电纳米发电机，如图 12c 所示，这种可拉伸且环境友好型的压电纳米发电机是挠曲电效应和压电效应协同作用的结果，其最大功率输出密度约为 $2.7 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ，并且展现出优异的生物力学收集能力。

最近，Chen 等^[68]设计了 1 种在轴向加载下基于挠曲电效应的非线性压电梁俘能器，该俘能器在预屈曲及后屈曲构型下其频率响应曲线均表现出非线性行为，即表示其具有较宽的频率工作范围。预屈曲构型下挠曲电效应对俘能器的功率输出有着较大贡献，而在后屈曲构型下则相反。此外，该研究还表明挠曲电效应可以显著提高俘能器的归一化最大电压。随后，如图 13a 所示，Chen 等^[69]又研究了受挠曲电效应影响的纳米级单晶片和双晶片压电俘能器，挠曲电效应对该俘能器的电输出有着显著贡献。该研究还用 PZT-5H 和 PVDF 分别作为压电层材料进行对比，发现挠曲电效应对 PVDF 型俘能器的性

能提升更为显著。如图 13b 所示, Sun 等^[70]提出了一种基于挠曲电效应的非均匀截面挠曲电纳米梁俘能器的有限元模型, 与矩形截面俘能器不同, 非均匀截面挠曲电俘能器的输出电压和输出功率均显著提升, 如图 13c 所示。当锥度比 $k>0$ 及该模型

多项式函数的次数 $m>1$ 时, 其性能提升尤为显著, 最大归一化电压提高了 64 %。近日, Javvaji 等^[71]还提出了 1 种基于机器学习原子间势(MLIP)的方法, 该方法为改进新型挠曲电俘能器的设计提供了新的思路。

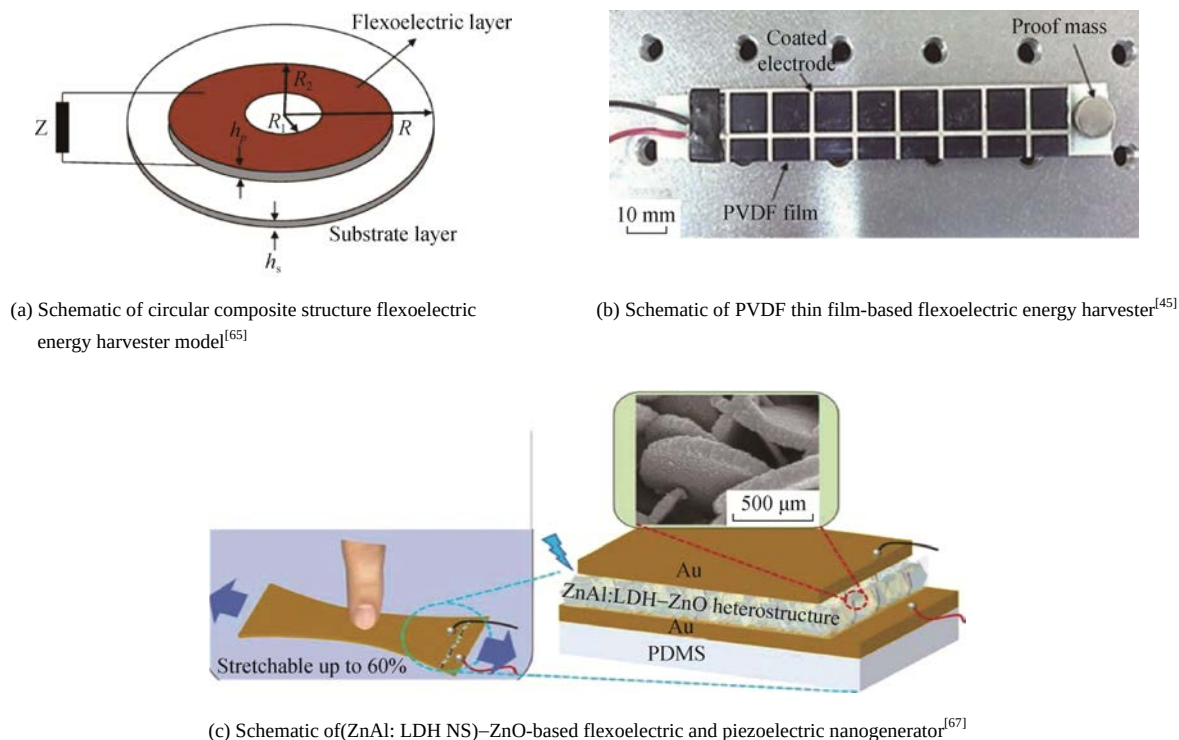


图 12 基于挠曲电效应的俘能器及纳米发电机

Fig. 12 Energy harvesters and nanogenerator based on flexoelectric effect

4.5 挠曲电压电复合材料

挠曲电压电复合材料是通过合理的结构设计, 在外加应力的作用下产生应变梯度从而表现出挠曲电效应, 即表观压电效应的材料。传统的压电复合材料通常由 2 相所构成, 其中至少 1 相为压电相。挠曲电压电复合材料表现出的表观压电效应甚至可能大于压电复合材料的压电效应。Zhu 等^[72]设计了 1 种挠曲电压电复合材料, 如图 14a 所示, 上下表面装有电极的四棱锥台型的 BST 陶瓷排列在导电平板上, 对 BST 陶瓷上下表面施加载荷力, 从而使其沿厚度方向产生应变梯度, 进而表现出挠曲电效应, 即表观压电效应。用 d_{33} 测量仪测得其表观压电效应大小约为 6 pC/N, 由此可见, 该挠曲电压电复合材料的表观压电效应仍然很弱。Chu 等^[73]提出了另 1 种弯曲型挠曲电压电复合材料, 如图 14b 所示, 该挠曲电压电复合材料是将 BST 陶瓷放置在导电平板之间, 并在 BST 陶瓷之间以及陶瓷与导电平板之间放置钨丝, 通过细钨丝的挤压使材料发生弯

曲, 在很小应力下也产生巨大的横向应变梯度, 进而使 BST 陶瓷表现出显著的表观压电效应。经测量, 在 Curie 温度附近, 该挠曲电压电复合材料的表观压电系数可达 4 350 pC/N, 甚至远大于一些含铅压电材料的压电系数。

Zhou^[10, 74]利用高温单面还原后的 NBBT 陶瓷设计了 1 种新型的挠曲电压电材料, 也即压电超材料。这种压电超材料的表观压电效应大小可达 3 500 pC/N, 逆压电响应可达 4×10^4 pm/V, 同时该压电超材料还具有优异的高温稳定性, 因此应用前景非常广阔。

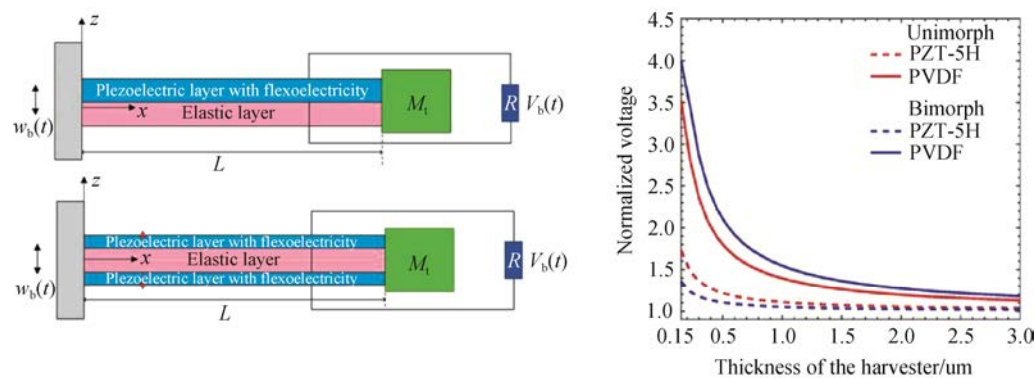
4.6 新型电子器件

2018 年, Yang 等^[75]通过原子力显微镜或微纳级压痕系统在中心对称的 SrTiO₃、TiO₂ 以及 Si 单晶中引入应变梯度, 发现由于挠曲电效应而产生了巨大的光伏电流, 并将此命名为挠曲光伏效应, 其实实验装置如图 15a 所示, 这种效应有望在未来提高半导体的太阳能转换效率以及光电子器件的性能。2020 年, Shu 等^[76]发现了卤化物钙钛矿半导体

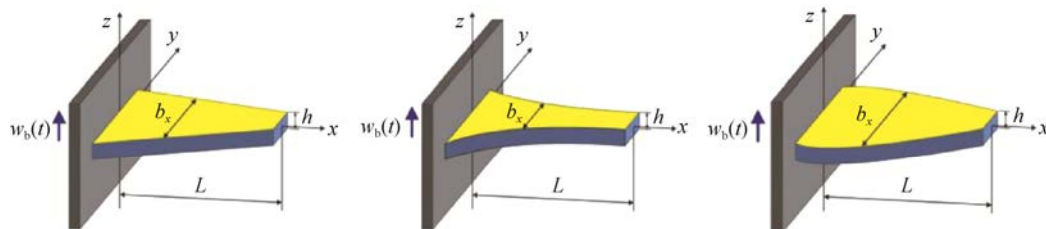
材料中显著的光挠曲电效应, 即光照条件下的挠曲电效应相较黑暗条件下高出几个数量级, 其实验装置如图 15b 所示, 该效应能够同时进行光伏转换和机电转换, 且光挠曲电效应大小与光照强度成正比, 光挠曲电效应大小最高可达 $2\,000\ \mu\text{C}/\text{m}$ 。同年, Wang 等^[77]发现基于中心对称半导体材料的挠曲电效应而产生的电极化可以作为栅极来调制金属-半导体界面的 Schottky 势垒, 进而调节载流子-电荷的输运, 他们基于这一现象提出适用于任何半导体的电子调节机制, 即挠曲电子学, 如图 15c 所示, 这为基于半导体的电子器件的设计与应用开辟了新的路径。

最近, Wu 等^[78]设计了 1 种基于挠曲电效应的光电探测器, 该光电探测器通过利用纳米尺度下

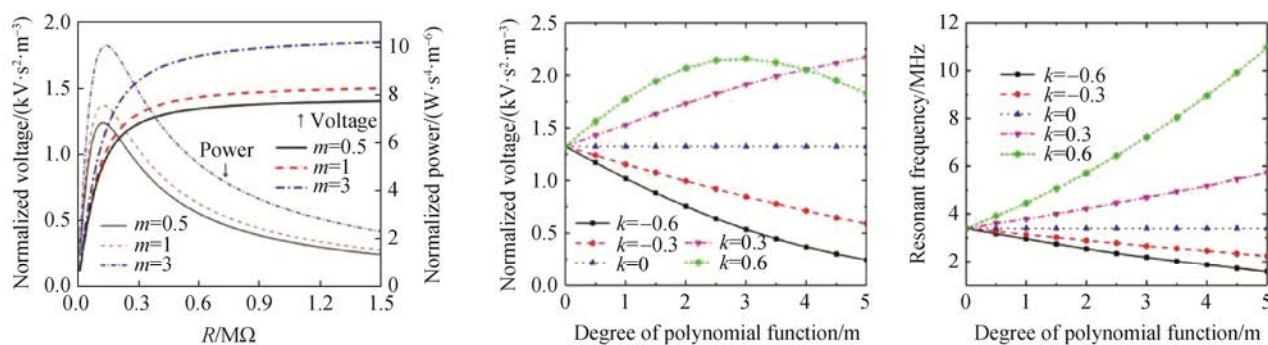
LaFeO_3 薄膜和 LaAlO_3 衬底之间晶格失配的逐渐弛豫在 LaFeO_3 薄膜中引入了 $10^6/\text{m}$ 的巨大应变梯度, 从而产生了显著的挠曲电效应。与传统界面型结构(如 Schottky 结)不同, 如图 16a 所示, 该光电探测器的挠曲电效应可调控 LaFeO_3 薄膜的能带结构将光生载流子分离, 并产生光伏效应, 如图 16b 所示, 由此产生的光生电流密度为 $0.3\ \text{mA}/\text{cm}^2$, 光生电压为 $0.4\ \text{V}$ 。此外, 该光电探测器对外光照可以实现纳秒级响应, 因此在未来有望发展为广泛应用的柔性电子器件。如图 16c~图 16d 所示, Sun 等^[79]分别使用金刚石涂层的导电探针 FM-LC 和 AD-2.8-AS 压电力显微镜探针实现了由挠曲电效应产生的挠曲电场对双层 MoS_2 的 Schottky 二极管即 BMSD 的 I - V 性能的操控, 并揭示了挠曲



(a) Schematic of nanoscale unimorph and bimorph piezoelectric energy harvester with flexoelectric effect^[69]



(b) Schematic of flexoelectric energy harvesters under different polynomial function's degree m ^[70]



(c) Variations of electric output of flexoelectric energy harvester with different polynomial function's degree m and tapering ratio k ^[70]

图 13 压电挠曲电俘能器及纳米梁挠曲电俘能器及其性能

Fig. 13 Piezoelectric and flexoelectric energy harvester and nano beam flexoelectric energy harvester and their performances

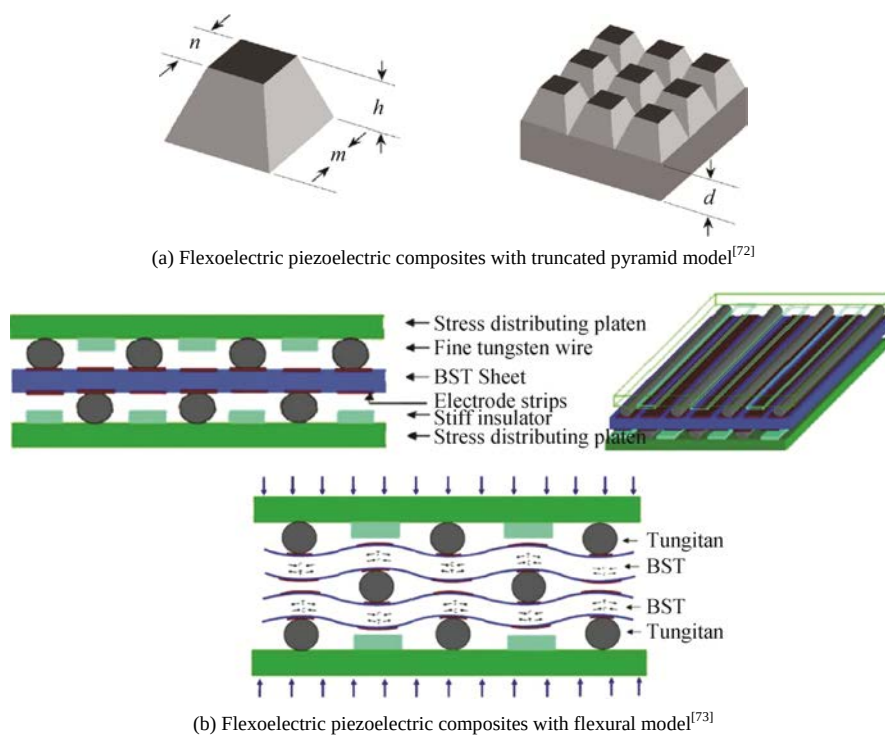
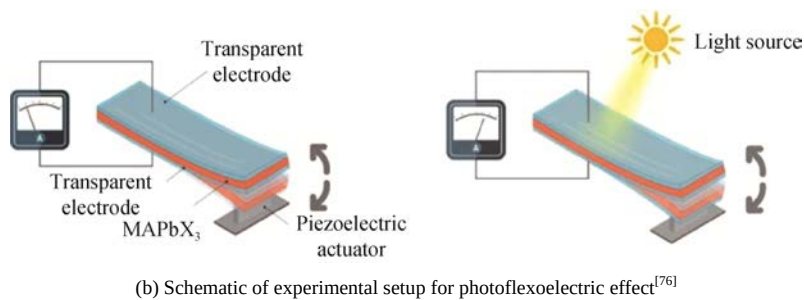
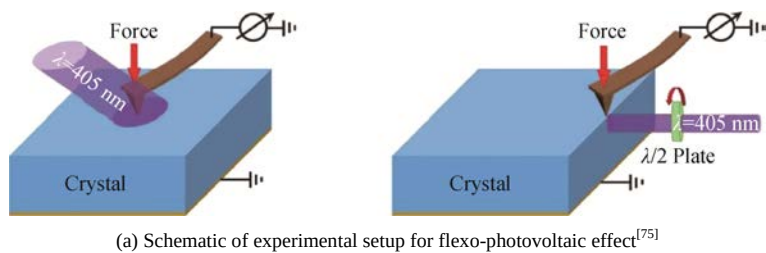
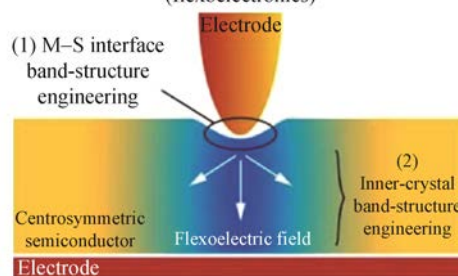


图 14 挠曲电压电复合材料
Fig. 14 Flexoelectric piezoelectric composites



Flexoelectric polarization potential gating electronic transport
(flexoelectronics)



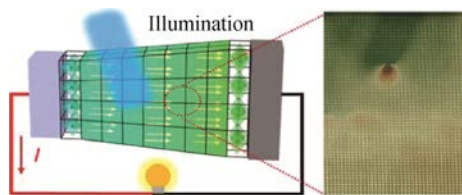
(c) Schematic of flexoelectronics mechanism^[77]

图 15 挠曲电效应在光伏领域的应用及挠曲电电子学

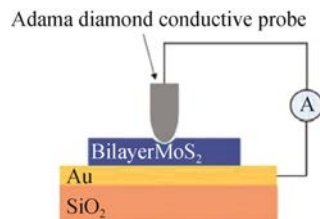
Fig. 15 The applications of flexoelectric effect in photovoltaic field and flexoelectronics

电效应对 BMSD 器件性能操控的内在物理机制，如图 16e 所示，这为未来 BMSD 器件在多功能电

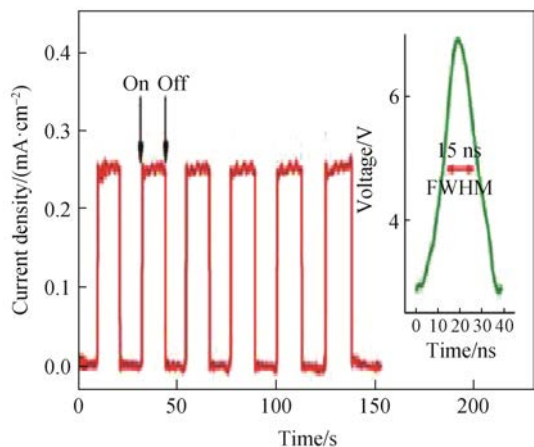
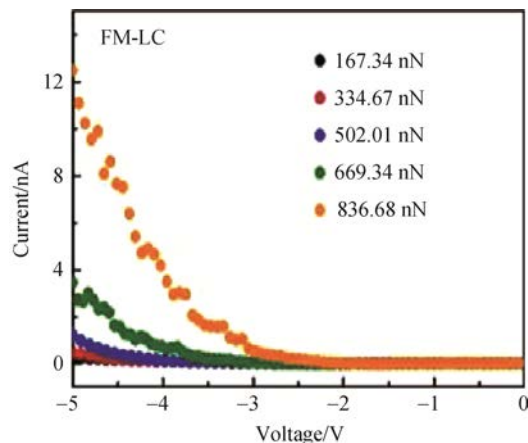
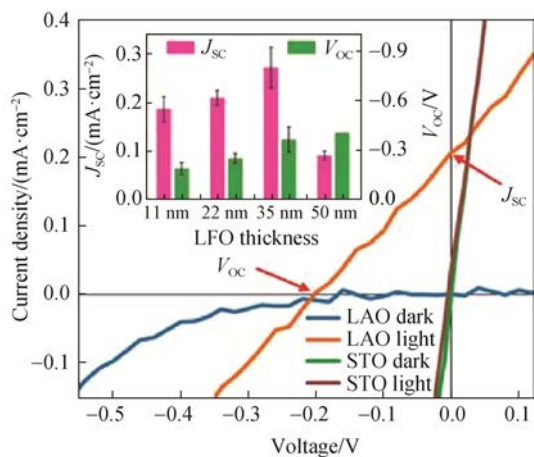
子、光电子及超导自旋电子器件领域的应用奠定了基础。



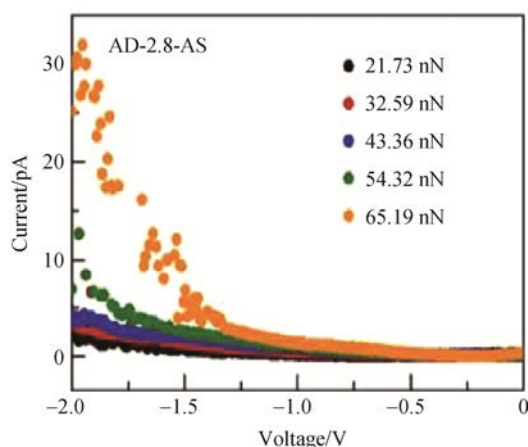
(a) Schematic of photovoltaic effect induced by flexoelectric effect at the nanoscale^[78]



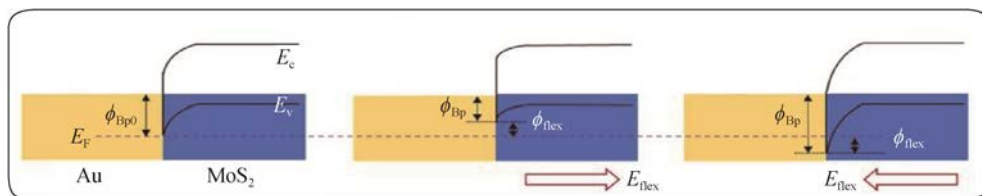
(c) Experimental schematic of manipulating BMSD^[79]



(b) J-V curves and photovoltaic effect and nanosecond response of LFO thin film^[78]



(d) I-V curves under FM-LC probe and AD-2.8-AS probe^[79]



(e) Physical mechanism of manipulating BMSD device's performance by flexoelectric effect^[79]

图 16 基于挠曲电效应的新型电子器件

Fig. 16 New electronic devices based on flexoelectric effect

5 总结与展望

挠曲电效应是一种新型的力电耦合效应，因其不

受材料对称性、Curie 温度所限制以及具有尺寸依赖性的特点，近年来引起了学者的广泛关注。本文综述了挠曲电效应的发展历史、理论计算、挠曲电系数测量

方法、挠曲电效应增强机理以及挠曲电效应的应用, 其中, 对挠曲电效应在传感器、致动器、机械存储器、俘能器、挠曲电压电复合材料及新型电子器件等领域

应用的最新研究进展作出了重点介绍。此外, 还在表 2 中对已报道的挠曲电材料、制备方法、样品性能及其挠曲电系数测试方法进行了详细阐述和对比。

表 2 常温下几种典型挠曲电材料的制备、性能与测试

Table 2 Preparation, performance and testing of several typical flexoelectric materials at room temperature

Material	Preparing method	ϵ_r	$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	$\mu/(\mu\text{C} \cdot \text{m}^{-1})$	Test method	Reference
PZT		About 2 500	0	$1.4(\mu_{12})$	CB	[23]
PZT		2 130	472	$49(\mu_{12})$	FPB	[11]
$\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$		About 13 000		$20(\mu_{11})$	FTP	[9]
PMN		13 000		$3\text{--}4(\mu_{12})$	CB	[8]
PMN-PT		21 000	0	$20\text{--}50(\mu_{11})$	TP	[80]
$\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	Solid state reaction	4 946	57	$10(\mu_p)$	PR	[15]
$\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$	Solid state reaction	4 100		$8.5(\mu_{12})$	CB	[81]
$\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$		20 000		$150(\mu_{11})$	TP	[9]
$\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$		About 16 000		$100(\mu_{12})$	CB	[82]
BT		About 2 500		$10(\mu_{12})$	CB	[24]
SrTiO_3			About 0.03	About 10^{-2}	TPB	[12]
NBBT6	Solid state reaction	1 955	26	$4.4(\mu_p)$	PR	[15]
NBBT6	Solid state reaction, diffusion	2 076	14	$2.2(\mu_p)$	PR	[15]
NBBT8	Solid state reaction, reduction	3 000–12 000	110–170	$108(\mu_p)$	PR	[10]
$\text{BN}_{0.93}\text{T-0.06BT}$	Solid state reaction, reduction	About 970	620	$209(\mu_p)$	PR	[83]
0.86BNT-0.08BKT-0.06BT	Solid state reaction, reduction	1 088	996	$328(\mu_p)$	PR	[83]
0.94BNT-0.06BT-0.8mol%Nb ⁵⁺	Solid state reaction, reduction	About 1 200	1 270	$418(\mu_p)$	PR	[83]

CB—Cantilevered beam; FPB—Four point bending; TPB—Three point bending; PR—Point ring; TP—Truncated pyramid.

现在, 尽管挠曲电效应已广泛应用于传感器、致动器、机械存储器、俘能器、挠曲电压电复合材料以及新型电子器件等诸多领域, 但对于挠曲电效应的研究仍然处于初级阶段, 挠曲电效应的研究现在还存在许多需要解决的问题, 挠曲电效应的发展仍需要材料、物理、力学等领域的相关学者的共同努力。

未来挠曲电效应的研究工作应从以下几方面开展: 1) 关于实验测量的挠曲电系数与理论计算之间巨大差异的具体来源机理还尚未明确, 该方面的研究仍需投入大量的工作; 2) 挠曲电效应张量的每一分量的测量, 特别是低对称性晶体中非零独立分量的测量现在还没有一个系统的方法, 未来的研究工作中应当朝着该方向努力; 3) 如何实现微纳尺寸下应变梯度的调控、挠曲电系数的测量以及如何在宏观尺寸下获得大的应变梯度从而产生显著的宏观挠曲电效应也都是亟待解决的问题; 4) 目前发现的

挠曲电效应通常存在于介电常数较大的铁电材料中, 使得目前挠曲电材料的选择范围较小, 未来希望找到一系列广泛存在、对环境友好且具有显著挠曲电效应的材料;

最后, 对挠曲电效应的发展进行展望: 1) 在半导体中发现的巨大挠曲电效应使得其在宏观尺度下的应用成为可能, 因此未来有望基于半导体宏观尺度下的挠曲电效应, 设计出一系列可广泛应用的半导体电子器件; 2) 由于挠曲电效应显著的尺寸依赖性, 绝缘体的挠曲电效应还主要表现在纳米尺度中。现如今随着对微纳米级电子器件的需求量越来越大, 因此未来有望将一系列纳米级挠曲电传感、致动等器件集成到微型化电子器件中, 从而促进现代微电子信息技术的进一步发展; 3) 由于压电效应受限于材料对称性以及 Curie 温度的影响, 且根据现有的研究结论, 未来挠曲电效应将会在诸多领域逐步取代压电效应的应用。

参考文献:

- [1] ZUBKO P, CATALAN G, TAGANTSEV A K. Flexoelectric Effect in Solids[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2013, 43: 387–421.
- [2] YUDIN P V, TAGANTSEV A K. Fundamentals of flexoelectricity in solids[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(43): 432001.
- [3] NGUYEN T D, MAO S, YEH Y W, et al. Nanoscale flexoelectricity[J]. *Adv Mater*, 2013, 25(7): 946–974.
- [4] PRAMANICK A, DAMJANOVIC D, NINO J C, et al. Subcoercive cyclic electrical loading of lead zirconate titanate ceramics I: nonlinearities and losses in the converse piezoelectric effect[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(10): 2291–2299.
- [5] RÖDEL J, JO W, SEIFERT K T P, et al. Perspective on the development of lead-free piezoceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2009, 92(6): 1153–1177.
- [6] 梁旭, 尚红星, 邓谦, 等. 固体电介质中的挠曲电效应[J]. *固体力学学报*, 2021, 42(1): 1–32.
LIANG Xu, SHANG Hongxing, DENG Qian, et al. Flexoelectric effect in solid dielectrics[J]. *Acta Mech Solida Sin (in Chinese)*, 2021, 42(1): 1–32.
- [7] SHU L, LI F, HUANG W, et al. Relationship between direct and converse flexoelectric coefficients[J]. *J Appl Phys*, 2014, 116(14): 144105.
- [8] MA W, CROSS L E. Observation of the flexoelectric effect in relaxor Pb (Mg₁/3Nb₂/3) O₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(19): 2920–2921.
- [9] CROSS L E. Flexoelectric effects: Charge separation in insulating solids subjected to elastic strain gradients[J]. *J Mater Sci*, 2006, 41(1): 53–63.
- [10] 周万丰. 铁电陶瓷的挠曲电效应产生机理和应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
ZHOU Wanfeng. Study on generation mechanism and application of ferroelectric ceramics' flexoelectric effect (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [11] HENMI N, TOHYAMA M. Measurement of Flexoelectric Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics[J]. *J Adv Mech Des Syst*, 2011, 5(1): 1–6.
- [12] ZUBKO P, CATALAN G, BUCKLEY A, et al. Strain-gradient-induced polarization in SrTiO₃ single crystals[J]. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(16): 167601.
- [13] ZHOU W, CHEN P, PAN Q, et al. Lead-free metamaterials with enormous apparent piezoelectric response[J]. *Adv Mater*, 2015, 27(41): 6349–6355.
- [14] ZHOU W, ZHANG H, CHEN P, et al. Analysis of high temperature reduction process of Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-based ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1421–1426.
- [15] ZHANG X, LIU J, CHU M, et al. Flexoelectric piezoelectric metamaterials based on the bending of ferroelectric ceramic wafers[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 109(7): 072903.
- [16] MASHKEVICH V S, TOLPYGO K B. Electrical, optical and elastic properties of diamond type crystals[J]. *Sov Phys JETP*, 1957, 5(3): 435–439.
- [17] BLOTEKJAER K, QUATE C F. The coupled modes of acoustic waves and drifting carriers in piezoelectric crystals[J]. *Proc IEEE Inst Electr Electron Eng*, 1964, 52(4): 360–377.
- [18] MINDLIN R D. Polarization gradient in elastic dielectrics[J]. *Int J Solids Struct*, 1968, 4(6): 637–642.
- [19] ASKAR A, LEE P C Y, CAKMAK A S. Lattice-dynamics approach to the theory of elastic dielectrics with polarization gradient[J]. *Phys Rev B*, 1970, 1(8): 3525–3537.
- [20] INDENBOM V L, LOGINOV E B, OSIPOV M A. Flexoelectric effect and crystal-structure[J]. *Kristallografiya*, 1981, 26(6): 1157–1162.
- [21] TAGANTSEV A K. Piezoelectricity and flexoelectricity in crystalline dielectrics[J]. *Phys Rev B*, 1986, 34(8): 5883–5889.
- [22] TAGANTSEV A K. Theory of flexoelectric effect in crystals[J]. *J Exp Theor Phys+* 1985, 88(6): 2108–2122.
- [23] MA W, CROSS L E. Flexoelectric effect in ceramic lead zirconate titanate[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 86(7): 072905.
- [24] MA W, CROSS L E. Flexoelectricity of barium titanate[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(23): 232902.
- [25] FU J Y, ZHU W, LI N, et al. Experimental studies of the converse flexoelectric effect induced by inhomogeneous electric field in a barium strontium titanate composition[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(2): 024112.
- [26] SHU L, WAN M, WANG Z, et al. Large flexoelectricity in Al₂O₃-doped Ba(Ti_{0.85}Sn_{0.15})O₃ ceramics[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 110(19): 192903.
- [27] MAJDOUB M S, SHARMA P, CAGIN T. Enhanced size-dependent piezoelectricity and elasticity in nanostructures due to the flexoelectric effect[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(12): 125424.
- [28] MARANGANTI R, SHARMA P. Atomistic determination of flexoelectric properties of crystalline dielectrics[J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(5): 054109.
- [29] SHEN S, HU S. A theory of flexoelectricity with surface effect for elastic dielectrics[J]. *J Mech Phys Solids*, 2010, 58(5): 665–677.
- [30] PONOMAREVA I, TAGANTSEV A K, BELLAICHE L. Finite-temperature flexoelectricity in ferroelectric thin films from first principles[J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(10): 104101.
- [31] ABOU-DAKKA M, HERRERA-VALENCIA E E, REY A D. Linear oscillatory dynamics of flexoelectric membranes embedded in viscoelastic media with applications to outer hair cells[J]. *J Non-Newton Fluid*, 2012, 185: 1–17.
- [32] KANG H, HOU Z, QIN Q H. Experimental study of time response of bending deformation of bone cantilevers in an electric field[J]. *J Mech Behav Biomed*, 2018, 77: 192–198.
- [33] HONG J, VANDERBILT D. First-principles theory and calculation of flexoelectricity[J]. *Phys Rev B*, 2013, 88(17): 174107.
- [34] NARVAEZ J, VASQUEZ-SANCHO F, CATALAN G. Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors[J]. *Nature*, 2016, 538(7624): 219–221.
- [35] YURKOV A S, TAGANTSEV A K. Strong surface effect on direct bulk flexoelectric response in solids[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(2): 024112.

- 022904.
- [36] GHASEMI H, PARK H S, RABCZUK T. A multi-material level set-based topology optimization of flexoelectric composites[J]. *Comput Methods Appl Mech Eng*, 2018, 332: 47–62.
- [37] LI Q, NELSON C T, HSU S L, et al. Quantification of flexoelectricity in $\text{PbTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice polar vortices using machine learning and phase-field modeling[J]. *Nat Commun*, 2017, 8(1): 1–8.
- [38] MAO Y, AI S, XIANG X, et al. Theory for dielectrics considering the direct and converse flexoelectric effects and its finite element implementation[J]. *Appl Math Model*, 2016, 40(15–16): 7115–7137.
- [39] SHU L, WANG Z, LIANG R, et al. Intrinsic flexoelectricity of van der Waals epitaxial thin films[J]. *Phys Rev B*, 2022, 106(2): 024108.
- [40] 褚亮亮. 功能梯度介电材料中的尺寸效应和挠曲电效应及其机理分析[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
- ZHU Liangliang. Size effect and flexoelectric effect in functionally gradient dielectric materials and their mechanism analysis (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2020.
- [41] ZHANG S, LIANG X, XU M, et al. Shear flexoelectric response along 3121 direction in polyvinylidene fluoride[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(14): 142902.
- [42] ZHANG S, LIU K, XU M, et al. Investigation of the 2312 flexoelectric coefficient component of polyvinylidene fluoride: Deduction, simulation, and mensuration[J]. *Sci Rep* 2017, 7(1): 1–9.
- [43] ZHOU H, PEI Y, HONG J, et al. Analytical method to determine flexoelectric coupling coefficient at nanoscale[J]. *Appl Phys Lett*, 2016, 108(10): 101908.
- [44] HU T, DENG Q, LIANG X, et al. Measuring the flexoelectric coefficient of bulk barium titanate from a shock wave experiment[J]. *J Appl Phys*, 2017, 122(5): 055106.
- [45] CHOI S B, KIM G W. Measurement of flexoelectric response in polyvinylidene fluoride films for piezoelectric vibration energy harvesters[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2017, 50(7): 075502.
- [46] 喻彦卓. 铁电陶瓷的挠曲电老化行为及其机理研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- YU Yanzhuo. Study on flexoelectric's aging behavior and mechanism of ferroelectric ceramics (in Chinese, dissertation). Nanchang: NanChang University, 2020.
- [47] SHU L, HUANG W, RYUNG Kwon S, et al. Converse flexoelectric coefficient f_{1212} in bulk $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(23): 232902.
- [48] SHU L, LIANG R, RAO Z, et al. Flexoelectric materials and their related applications: A focused review[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(2): 153–173.
- [49] MAO S, PUROHIT P K. Defects in flexoelectric solids[J]. *J Mech Phys Solids*, 2015, 84: 95–115.
- [50] HASHEMIZADEH S, BIANCOLI A, DAMJANOVIC D. Symmetry breaking in hexagonal and cubic polymorphs of BaTiO_3 [J]. *J Appl Phys*, 2016, 119(9): 094105.
- [51] ZHANG X, PAN Q, TIAN D, et al. Large flexoelectriclike response from the spontaneously polarized surfaces in ferroelectric ceramics[J]. *Phys Rev Lett*, 2018, 121(5): 057602.
- [52] JIANG X, HUANG W, ZHANG S. Flexoelectric nano-generator: Materials, structures and devices[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(6): 1079–1092.
- [53] YAN X, HUANG W, KWON S R, et al. A sensor for the direct measurement of curvature based on flexoelectricity[J]. *Smart Mater Struct*, 2013, 22(8): 085016.
- [54] KWON S R, HUANG W B, ZHANG S J, et al. Flexoelectric sensing using a multilayered barium strontium titanate structure[J]. *Smart Mater Struct*, 2013, 22(11): 115017.
- [55] KWON S R, HUANG W B, ZHANG S J, et al. Study on a flexoelectric microphone using barium strontium titanate[J]. *J Micromech Microeng*, 2016, 26(4): 045001.
- [56] ZHANG M, YAN D, WANG J, et al. Ultrahigh flexoelectric effect of 3D interconnected porous polymers: modelling and verification[J]. *J Mech Phys Solids*, 2021, 151: 104396.
- [57] REN J, LIU Y, SHI X, et al. Flexoelectricity Driven Fano Resonance in Slotted Carbon Nanotubes for Decoupled Multifunctional Sensing[J]. *Research*, 2021, 2021.
- [58] BHASKAR U K, BANERJEE N, ABDOLLAHI A, et al. A flexoelectric microelectromechanical system on silicon[J]. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11(3): 263–266.
- [59] ZHANG S, LIU K, XU M, et al. A curved resonant flexoelectric actuator[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(8): 082904.
- [60] ZHANG S, SHAO S, YANG X, et al. An enhanced flexoelectric dielectric elastomer actuator with stretchable electret[J]. *Smart Mater Struct*, 2021, 30(12): 125004.
- [61] LEE D, YOON A, JANG S Y, et al. Giant flexoelectric effect in ferroelectric epitaxial thin films[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(5): 057602.
- [62] LU H, BARK C W, ESQUE DE LOS OJOS D, et al. Mechanical writing of ferroelectric polarization[J]. *Science*, 2012, 336(6077): 59–61.
- [63] PARK S M, WANG B, DAS S, et al. Selective control of multiple ferroelectric switching pathways using a trailing flexoelectric field[J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(5): 366–370.
- [64] GUAN Z, LI Y K, ZHAO Y F, et al. Mechanical polarization switching in $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ thin film[J]. *Nano Letters*, 2022.
- [65] WANG K F, WANG B L. Energy gathering performance of micro/nanoscale circular energy harvesters based on flexoelectric effect[J]. *Energy*, 2018, 149: 597–606.
- [66] HAN J K, JEON D H, CHO S Y, et al. Nanogenerators consisting of direct-grown piezoelectrics on multi-walled carbon nanotubes using flexoelectric effects[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(1): 1–8.
- [67] YOON C, IPPILI S, JELLA V, et al. Synergistic contribution of flexoelectricity and piezoelectricity towards a stretchable robust nanogenerator for wearable electronics[J]. *Nano Energy*, 2022, 91: 106691.
- [68] CHEN Y, YAN Z. Nonlinear analysis of axially loaded piezoelectric energy harvesters with flexoelectricity[J]. *Int J Mech Sci*, 2020, 173: 105473.
- [69] CHEN Y, YAN Z. Nonlinear analysis of unimorph and bimorph piezoelectric energy harvesters with flexoelectricity[J]. *Compos Struct*,

- 2021, 259: 113454.
- [70] SUN R, LIU D, YAN Z. A finite element approach for flexoelectric nonuniform nanobeam energy harvesters[J]. *Mech Adv Mater Struc*, 2022: 1–12.
- [71] JAVVAJI B, ZHUANG X, RABCZUK T, et al. Machine-learning-based exploration of bending flexoelectricity in novel 2D van der waals bilayers[J]. *Adv Energy Mater*, 2022: 2201370.
- [72] ZHU W, FU J Y, LI N, et al. Piezoelectric composite based on the enhanced flexoelectric effects[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(19): 192904.
- [73] CHU B, ZHU W, LI N, et al. Flexure mode flexoelectric piezoelectric composites[J]. *J Appl Phys*, 2009, 106(10): 104109.
- [74] 侯宇. 铁电陶瓷挠曲电效应的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- HOU Yu. Study on flexoelectric effect of ferroelectric ceramics (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [75] YANG M M, KIM D J, ALEXE M. Flexo-photovoltaic effect[J]. *Science*, 2018, 360(6391): 904–907.
- [76] SHU L, KE S, FEI L, et al. Photoflexoelectric effect in halide perovskites[J]. *Nat Mater*, 2020, 19(6): 605–609.
- [77] WANG L, LIU S, FENG X, et al. Flexoelectronics of centrosymmetric semiconductors[J]. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15(8): 661–667.
- [78] WU M, JIANG Z, LOU X, et al. Flexoelectric thin-film photodetectors[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(7): 2946–2952.
- [79] SUN L, JAVVAJI B, ZHANG C, et al. Effect of flexoelectricity on a bilayer molybdenum disulfide Schottky contact[J]. *Nano Energy*, 2022: 107701.
- [80] HANA P. Study of flexoelectric phenomenon from direct and from inverse flexoelectric behavior of PMNT ceramic[J]. *Ferroelectrics*, 2007, 351(1): 196–203.
- [81] HUANG W, KIM K, ZHANG S, et al. Scaling effect of flexoelectric (Ba, Sr)TiO₃ microcantilevers[J]. *Phys Status Solidi-R*, 2011, 5(9): 350–352.
- [82] MA W, CROSS L E. Flexoelectric polarization of barium strontium titanate in the paraelectric state[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(18): 3440–3442.
- [83] 李舜玲. 钛酸铋钠基无铅压电陶瓷的掺杂及挠曲电增强改性[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- LI Shunling. Doping of BNT-based lead-free piezoelectric ceramics and modification of flexoelectric reinforcement (in Chinese, dissertation). Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.