

特约评述

基于新原理的铁性智能材料高性能化

任晓兵

(西安交通大学前沿科学技术研究院, 陕西 西安 710049)

1 前言

铁性智能材料(Ferroic Smart Materials, FSM)是指能够感知温度、力、电、磁等外界环境并产生驱动(位移等)效应的一类重要智能材料,主要包括由力和温度控制的形状记忆材料、由电场控制的压电材料和由磁场控制的磁致伸缩材料三大类材料。这类材料在高技术与国防领域关键部件和核心系统中有着重要应用,影响着一个国家的总体技术水平和现代国防实力。因此,智能材料已列入《国家中长期科学和技术发展规划纲要》(2006-2020)的前沿技术中。

随着产业技术和国防技术的高度智能化以及这些关键领域的国际竞争日益加剧,对铁性智能材料的性能如外场响应灵敏度、控制精度以及环保性能等,提出了前所未有的高要求。为了使我国在产业技术和国防技术的关键领域在世界范围内取得战略优势,亟待发现和研究具有高性能和特异性能的铁性智能材料。但是,现有智能材料的性能提升逐渐遭遇瓶颈。因此,寻找突破瓶颈的新原理和物理机制从而大幅度提高其性能至关重要。

笔者及其团队在包括形状记忆合金、压电材料、磁致伸缩材料的铁性智能材料领域研究十余年,取得了一批重要成果(*Nature Mater* 2004, *PRL* 2005, *PRL* 2006, *PRL* 2007, *PRL* 2009, *PRL* 2010(2), *PRL* 2011, *PRL* 2013, *PRL* 2014, *PRL* 2015),并且总结出了一种独特的整体研究方法,从而解决了许多长期悬而未决的重要问题。表面上看各不相同的三类铁性智能材料从基于序参量(Order Parameter)的唯像角度来看,从序参量、畴结构到宏观性能层次具有高度的物理平行性,即三类材料存在共同的物理基础或材料科学基础。由此可以基于考虑广义缺陷的Landau理论模型,建立统一的序参量与广义

缺陷的交互作用理论模型,得出提高三类智能材料性能或提供特异性能的共同物理机制。基于上述共同的物理及材料科学基础,笔者团队利用统一的点缺陷效应,包括:基于缺陷整体(Global)效应的准同型相界(MPB),以及基于缺陷局域(Local)效应的铁性玻璃(Ferroic Glass)和时效诱发应变(Aging-Induced Strain),实现了三类铁性智能材料的高性能及全新性能,从而为突破铁性智能材料性能技术瓶颈提供了物理新机制和新思路。

2 准同型相界现象及其高压电性能

准同型相界(Morphotropic Phase Boundary, MPB)原本描述的是铁电/压电体系中由成分改变造成的两个铁电相之间的相界,在MPB处可以得到异常高的压电性能。然而,MPB是否同样存在于形状记忆合金和磁致伸缩材料中却一直没有给出答案。笔者及所在团队大胆预测,在其他铁性智能材料体系中应该也存在MPB,通过实验证实了它们的存在,并发现了性能极值(*PRL* 2009, *PRL* 2010)。进一步的研究结果显示了这些铁性智能材料MPB的高度相似性(*PRL* 2009 ~ 2010; *Acta Mater* 2014; *PRB* 2008(2) ~ 2014; *APL* 2011(2); *APL* 2012; *APL* 2014(2); *APL* 2015)。

同时开发了一种对环境无害的无铅压电材料——锆钛酸钡钙(*PRL* 2009),其压电性能超越了全世界使用了长达50年、但对人体和环境有害的核心压电材料——锆钛酸铅(PZT)陶瓷。迄今为止,该无铅压电材料首次在压电性能上超越了锆钛酸铅陶瓷。与此同时,笔者团队提出了有效提高压电性能的理论。该理论表明:大压电性能与铅并无必要联系,锆钛酸铅只是满足了该理论(基于三临界点的MPB)要求的一个体系,所有满足该理论

要求的体系都可以产生大的压电性。这一发现被国内外多家媒体广为报道，目前该论文已被引用 500 多次。2010 年 2 月，*Nature* 杂志主编 Philip Ball 在 *Nature Materials* 撰写了题为“Stealing a Lead on Lead”的文章，特别评论该发现“将使得智能材料更加智能”。2010 年 3 月 *Nature Asia-Pacific* 的“特色研究”专栏以“压电材料无铅了”

为题专门推介了该项研究，称其“为高性能无铅压电材料的开发开辟了一个新的方向”。此外，笔者团队还发现 TbCo₂-DyCo₂ 铁磁体成分在靠近 MPB 附近可产生高灵敏度的巨磁致伸缩效应 (PRL 2010)。这一发现为寻找和设计具有巨磁致伸缩效应的智能材料提供了一种高效的途径。

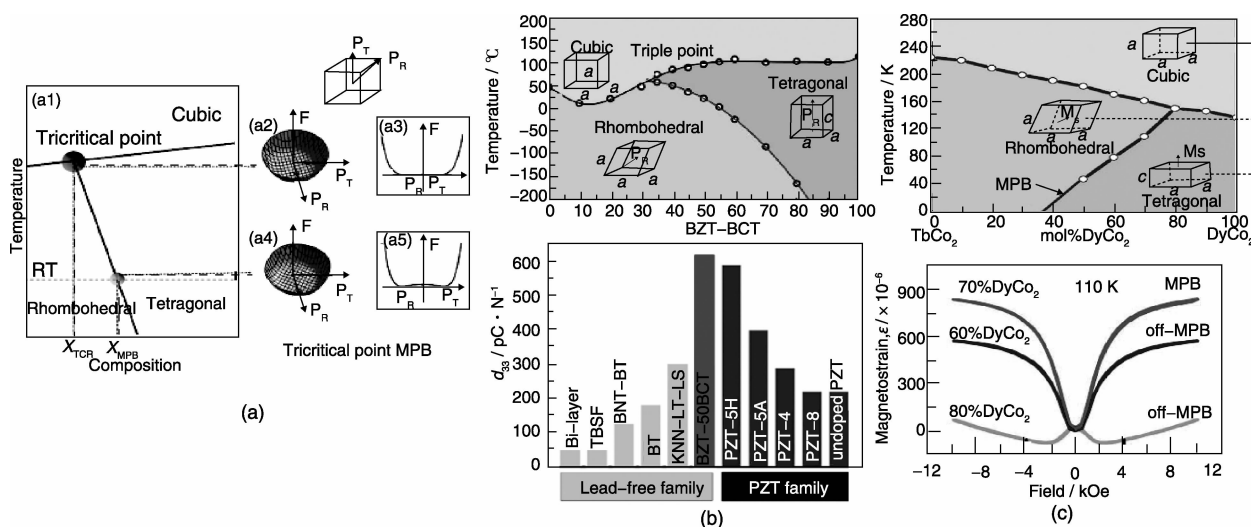


图1 铁性智能材料三临界点 MPB 理论(a)，调控点缺陷浓度使体系出现三相点 MPB 及无铅压电材料的大压电效应(b)和巨磁致伸缩效应(c)

3 玻璃化转变现象及其新奇效应

广义的玻璃态是指热力学非平衡的冻结无序态。随着序参量的改变，玻璃可以以不同的形式普遍存在于自然界，它既可以在非晶材料体系出现，也可以在具有晶体结构的三类智能材料体系(形状记忆、压电和磁致伸缩材料)中出现。铁磁和压电材料体系中的弛豫铁电体及团簇-自旋玻璃这两种玻璃现象均早已被发现。然而，形状记忆材料体系是否存在玻璃现象却一直是个不解之谜。笔者及所在团队再次大胆预测，并在世界上首次发现了在形状记忆材料体系中也存在玻璃现象——即应变玻璃的存在(PRL 2005~2006)，其本质是冻结的短程有序而长程无序的点阵应变状态。在上述三类智能材料的玻璃现象中，应变玻璃、弛豫铁电体和团簇-自旋玻璃的冻结转变行为极为相似，表明其物理起源的相似性。基于实验事实，笔者团队提出了一个全新的概念——铁性玻璃(Ferroic Glass)。大量的研究成果进一步证实了应变玻璃和铁性玻璃的普遍性，并发展了铁性玻璃的理论模型(PRL 2010~2015; *Sci Rep* 2014; *Acta Mater* 2010(3); *Ac-*

ta Mater 2014; *PRB* 2007, 2010, 2011(2), 2013; *APL* 2009, 2011~2013)。

应变玻璃的发现开辟了马氏体领域一个全新的方向，可能会导致具有奇异功能的智能材料，包括无膨胀材料、负膨胀材料、恒弹性模量材料、巨磁致伸缩材料等。因此，关于应变玻璃的一系列研究得到了国际同行的广泛关注。国际权威学者、牛津大学 Sherrington 教授，西班牙皇家科学与艺术院院士、巴塞罗那大学 Planes 教授分别在他们撰写的专著《Disorder and Strain Induced Complexity in Functional Materials》的章节中大篇幅介绍了笔者团队的研究工作，并引用了团队论文的多幅图片；2013 年 1 月在德国杜伊斯堡召开的以“应变玻璃”为主题的专题国际学术研讨会上，笔者应邀做了特邀报告；2014 年国际马氏体会议上专门组织了一个关于应变玻璃的“圆桌会议”；2015 年美国 TMS 年会上设立了应变玻璃分会。2014 年 *Physica Status Solidi* (b) 出版了以“Ferroic Glass: Magnetic, Polar and StrainGlass”为题的专集，团队的多名成员受邀撰稿。显示了团队在国际上首次提出的“应变玻璃”和“铁性玻璃”新概念正在成为一个国际前沿课题。

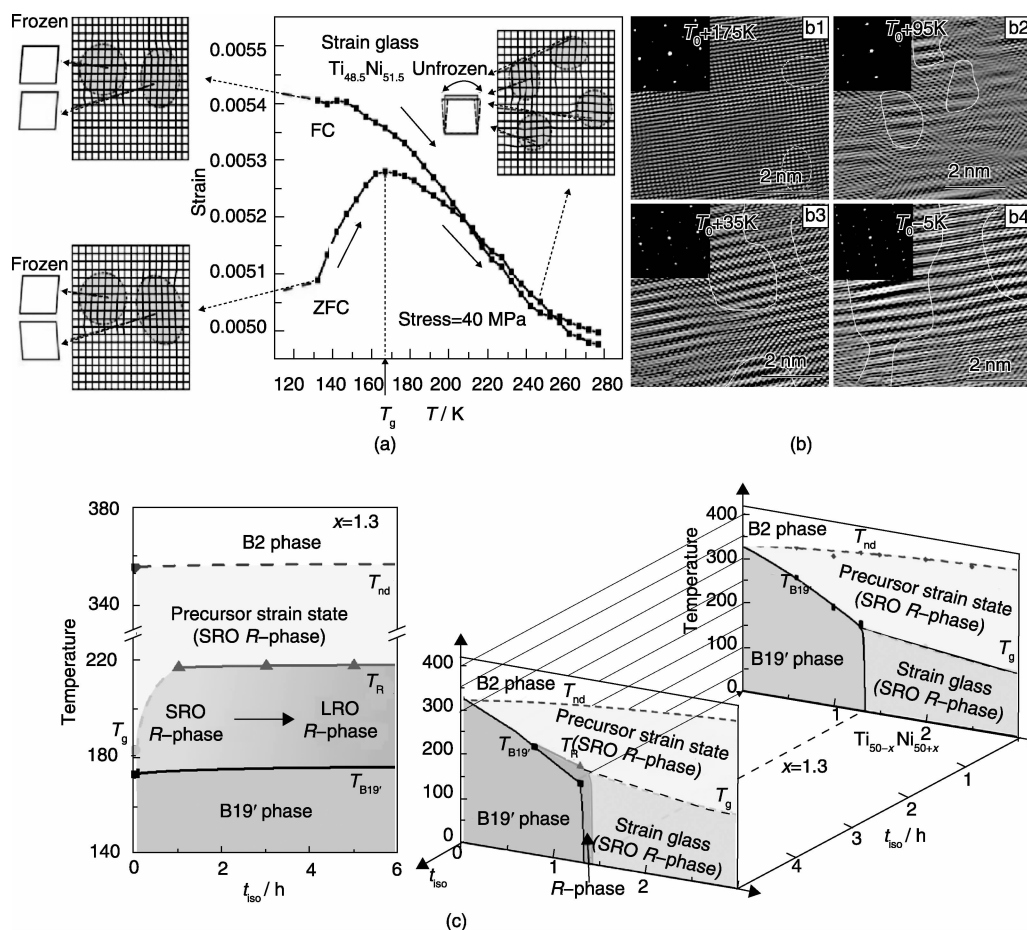


图2 应变玻璃冻结过程(a), 应变玻璃局部对称性破缺原位高分辨图像(b)和 $Ti_{48.7}Ni_{51.3}$ 成分应变玻璃的时间-温度-转变图(c)

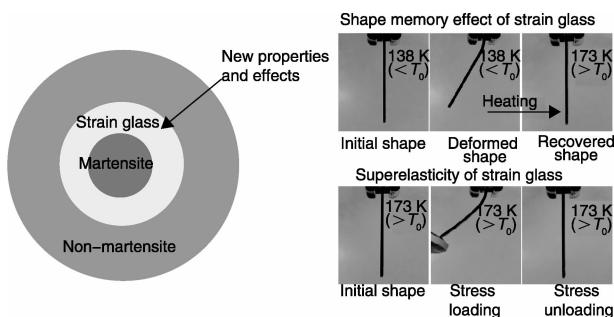


图3 应变玻璃形状记忆与超弹性

4 时效诱发高应变效应

几十年来, 上述三类智能材料在各自的研究领域中都发现存在着一种奇特的时效(老化)现象, 即各种性能随时间逐渐发生变化但平均结构不变。但均没有人注意到该现象在三类智能材料中的高度平行性和类似性。笔者及所在团队通过分析指出, 此三类材料的时效现象

在宏观性能上具有惊人的类似性: 未时效前均为正常的外场(力、电、磁)-序参量(应变、极化、磁化)四方回线; 而时效后则变为双回线(Double Loop)。更有趣的是: 这三类智能材料的时效现象都可以通过笔者等在1997年提出的“点缺陷短程有序对称性原理”进行解释(*Nature*, 1997), 并在笔者团队提出的铁弹形状记忆合金(PRL 2000)及铁电压电材料(*Nat Mater* 2004)中得到实验验证。基于该理解, 笔者团队发现了具有巨大电致应变的铁电材料, 引起了国际学术界与工业界的广泛关注。进一步研究成果验证了铁电时效诱发应变效应是源于可逆畴翻转机制, 与形状记忆合金在宏观应变、微观原理上具有高度相似性(*PRB* 2005 ~ 2006, 2010(2), 2012; *Acta Mater* 2011; *APL* 2004, 2006 ~ 2012), 相关文章被引用近千次。美国宾州州立大学教授、美国工程院院士、世界铁电材料权威 L Eric Cross 教授编写的教科书《Domains in Ferroic Crystals and Thin Films》中采用了团队相关文章图片。

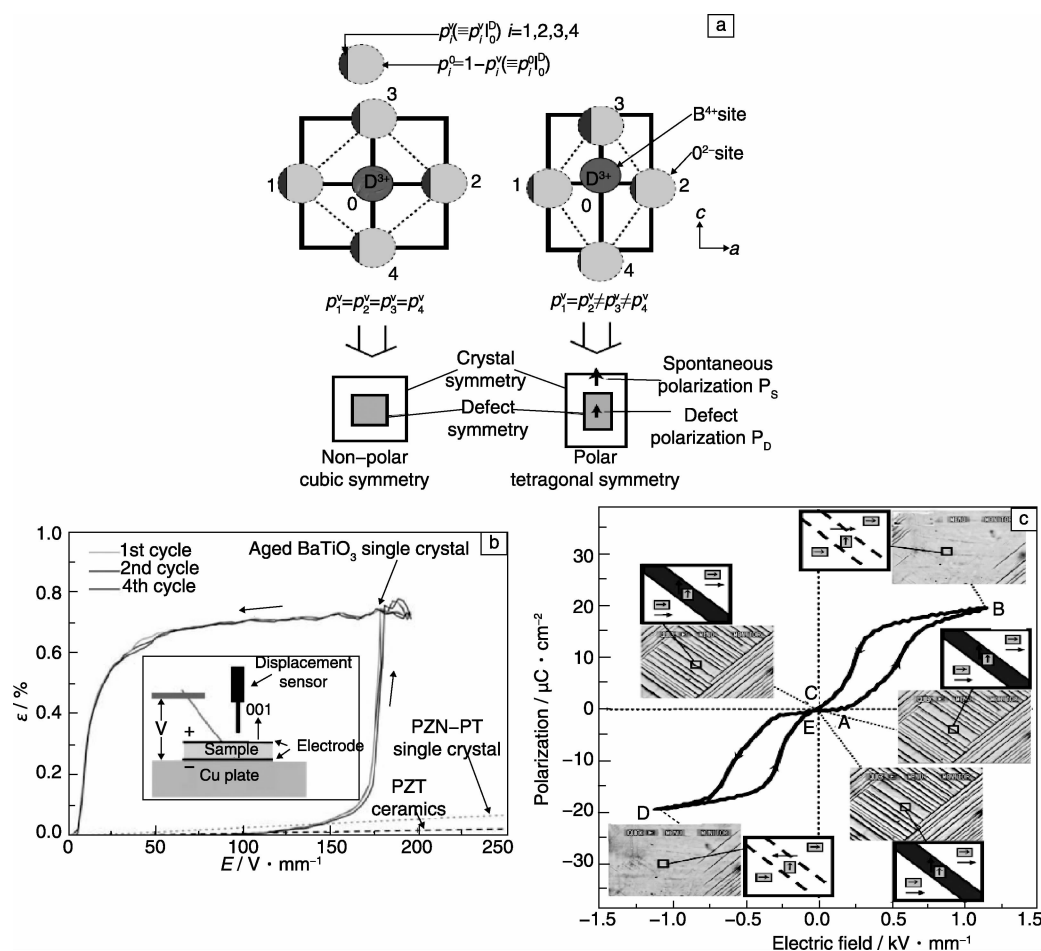


图4 点缺陷短程有序对称性原理(a)，铁电材料中发现巨大电致应变效应(b)和相对应的可逆畴翻转效应(c)

参考文献 References

- [1] Ji Y, Wang D, Ding X, et al. Origin of an Isothermal R-Martensite Formation in Ni-rich Ti-Ni Solid Solution: Crystallization of Strain Glass [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114 (5): 055701.
- [2] Zhou Yumei, Xue Dezhen, Tian Ya, et al. Direct Evidence for Local Symmetry Breaking during a Strain Glass Transition [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(2): 025701.
- [3] Zhang Zhen, Ding Xiangdong, Sun Jun, et al. Nonhysteretic Superelasticity of Shape Memory Alloys at the Nanoscale [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(14): 145701.
- [4] Wang Dong, Wang Yunzhi, Zhang Zhen, et al. Modeling Abnormal Strain States in Ferroelastic Systems: The Role of Point Defects [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 205702.
- [5] Yang Sen, Bao Huixin, Zhou Chao, et al. Large Magnetostriction from Morphotropic Phase Boundary in Ferromagnets [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 197201.
- [6] Liu Wenfeng, Ren Xiaobing. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 257602.
- [7] Wang Yu, Ren Xiaobing, Otsuka Kazuhiro. Shape Memory Effect and Superelasticity in a Strain Glass Alloy [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97: 225703.
- [8] Sarkar S, Ren Xiaobing, Kazuhiro Otsuka. Evidence for Strain Glass in the Ferroelastic-Martensitic System $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{50+x}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95: 205702.
- [9] Ren Xiaobing. Large Electric-Field-Induced Strain in Ferroelectric Crystals by Reversible Domain Switching [J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 91–94.
- [10] Ren Xiaobing, Kazuhiro Otsuka. Universal Symmetry Property of Point Defects in Crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85: 1016–1019.
- [11] Ren Xiaobing, Kazuhiro Otsuka. Origin of the Rubberlike Behavior in Metal Alloys [J]. *Nature*, 1997, 389(6651): 579–582.

(编辑 惠琼)