

特约专栏

基于共同物理基础的铁性智能材料研究概况

杨森, 王宇, 周超, 张立学, 任晓兵

(西安交通大学前沿科学技术研究院 物质非平衡与调控教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 铁性智能材料是具有感知温度、力、电、磁等外界环境并产生驱动(位移等)效应的一类重要功能材料, 主要包括形状记忆、压电和磁致伸缩三大类材料。长期以来, 三类铁性智能材料的研究分布在几个不同的领域, 没有形成共同的物理基础, 从而导致只能运用有限的学术思路指导智能材料的研发。近年来实验探索研究成果表明: 三类看似不同的铁性智能材料从序参量、畴结构到宏观性能层次具有高度的物理平行性, 表明它们具有共同的物理基础, 据此可望提供高性能铁性智能材料的物理新机制。

关键词: 铁性智能材料; 形状记忆; 压电; 磁致伸缩

中图分类号: TG139.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)03-0001-07

Investigation of Ferroic Smart Materials Based on Unified Physical Principle

YANG Sen, WANG Yu, ZHOU Chao, ZHANG Lixue, REN Xiaobing

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

Abstract: Ferroic smart material generally refers to an important functional material, which can easily detect the environmental factors (e. g. temperature, force, electricity, magnetism, and so on) and further produce driving force or displacement. Usually, such smart materials include three kinds as shape memory alloys, piezoelectrical materials and magnetostrictive materials. For a long time, studies on these three smart materials have fallen into three different subjects and almost no person has explored the possibility of identical physical fundamentals among these three materials. Recently, our research demonstrates that these three smart materials are physically parallel in order parameter, domain and physical properties, giving the hint that there exist identical physical fundamentals among these three smart materials, thus providing a new way to high-performance ferroic smart materials.

Key words: ferroic smart material; shape memory alloys; piezoelectricity; magnetostriction

1 前言

铁性智能材料(Ferroic Smart Material)是具有感知温度、力、电、磁等外界环境并产生驱动(位移等)效应的一类重要功能材料^[1]。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等, 其微观物理机制和宏观物理表象如图1所示。目前, 铁性智能材料已广泛应用于制造业、航空航天及国防等领域, 其研究水平在很大程度上影响着一个国家的总体科技水平、产业竞争力和现代国防实力。

但由于历史原因, 形状记忆、压电和磁致伸缩三类

智能材料分属马氏体相变学、铁电学、铁磁学三个完全独立的学科领域, 长期以来这三个学科领域独自发展和成长, 相互交流很少, 以至于大多数人并没有注意到三类铁性智能材料可能具有的共性。近十多年来, 越来越多的理论学者开始注意到: 这三类材料在序参量层次都可以用 Landau 理论进行描述, 如印度学者 Wadhawan V K 在其专著《Introduction to Ferroic Materials》中进行了详细讨论。最近我们通过跨学科对比研究从实验上发现三类材料不仅在序参量层次是平行的, 在畴结构到宏观性能等各个层次上也是平行的(如表1所示)。这些结果强烈暗示三类铁性智能材料可能具有共同物理基础, 并且这一观点正引起越来越多的学者的关注和认同。牛津大学 Sherrington D 教授在 2011 年出版的新书《Disorder and Strain-Induced Complexity in Functional Materials》中引用关于应变玻璃的实验结果指出: 铁磁、铁电、铁弹体的玻璃相变都可以用同一类物理模型定量描述, 具有相同

收稿日期: 2012-01-10

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB619401); 国家自然科学基金项目(51071117, 51101118)

作者简介: 杨森, 男, 1974年生, 博士生导师

通讯作者: 任晓兵, 男, 1966年生, 教授, 博士生导师

的物理本质^[2]。此外,美国 Los Alamos 国家实验室、美国 Rutgers 大学、西班牙巴塞罗那大学等都已开展理论和实验研究,因此目前在国际上逐渐出现了将三类铁性

智能材料作为一个统一体进行研究的新趋势^[3-7]。本文将从时效老化、玻璃相变、准同型相界等几方面对基于共同物理基础的铁性智能材料研究概况进行论述。

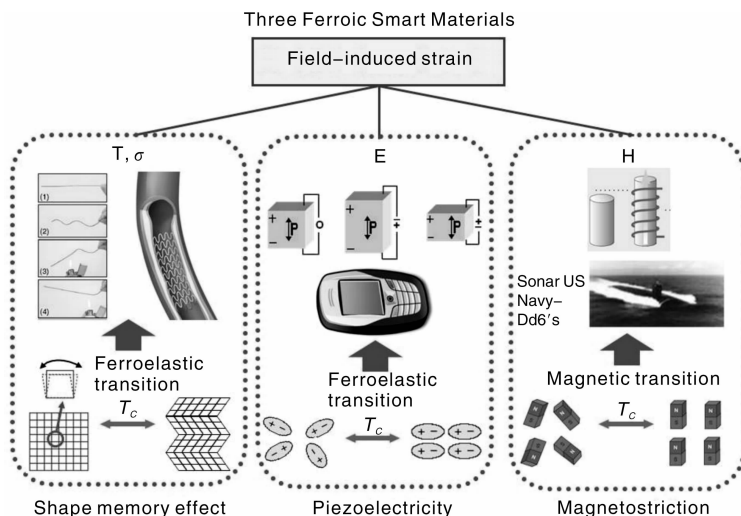


图 1 形状记忆、压电、磁致伸缩三类智能材料的微观物理机制和宏观物理表象

Fig. 1 Unified physical mechanism of ferroic smart materials including shape memory alloy, piezoelectric materials and magnetostrictive materials

表 1 三类铁性智能材料从微序参量、介观畴结构到宏观现象具有高度的平行性

Table 1 Physical parallel of order parameter, domain and properties in ferroic smart materials

	Ferroelasticity	Ferroelectricity	Ferromagnet
Order parameter	Strain	Polarization	Magnetization
Domain	Elastic domain	Electric domain	Magnetic domain
Aging effect	✓	✓	✓
Strain glass	✓	✓	✓
Morphotropic phase boundary	✓	✓	✓

2 由点缺陷引起的时效老化现象

关于点缺陷造成的铁弹马氏体合金的一些奇异现

象,从 20 世纪 30 年代起即发现 AuCd 等合金室温时效后会产生无法理解的类橡皮弹性行为——高达百分之几的可回复变形,为马氏体相变领域的一个著名难题^[8],如图 2a 所示。Ren X B 等于 1997 年提出点缺陷短程有序对称性原理,认为晶体中的点缺陷具有短程有序分布的对称性,该对称性与晶体对称性保持一致,如图 2b 所示^[9]。缺陷对称性在施加外力的过程中不会改变,从而提供了内在的回复力,成功解决了长期以来无法理解的马氏体合金中的类橡皮弹性现象。2000 年又通过实验在马氏体合金中验证了时效引起的介观马氏体畴的记忆和双程形状记忆^[10],如图 2c 所示。上述研究促进了对缺陷在铁弹马氏体时效中的作用及其多尺度奇异效应的深入理解。

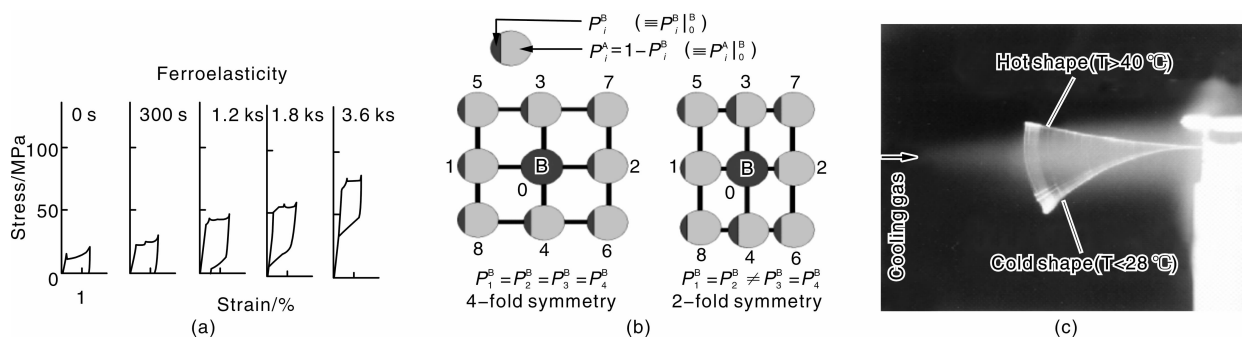


图 2 铁弹材料中时效现象(a),点缺陷短程有序对称性原理(b)和新型场致应变效应(c)

Fig. 2 aging effect (a), symmetry-conforming short-range order principle (b), and new field-induced strain (a) in ferroelastic materials

同样, 缺陷也引发了铁电材料类似的性能随时间变化的时效/老化行为, 在 20 世纪 40 ~ 50 年代即发现时效处理后的铁电体表现出偏置及双电滞回线等奇特现象, 如图 3a 所示。其微观解释基于点缺陷对铁电畴的稳定, 包括建立在各自实验证据上的畴壁钉扎效应、晶界电荷效应、缺陷取向体效应等模型, 但并没有统一的清晰微观机理^[11]。

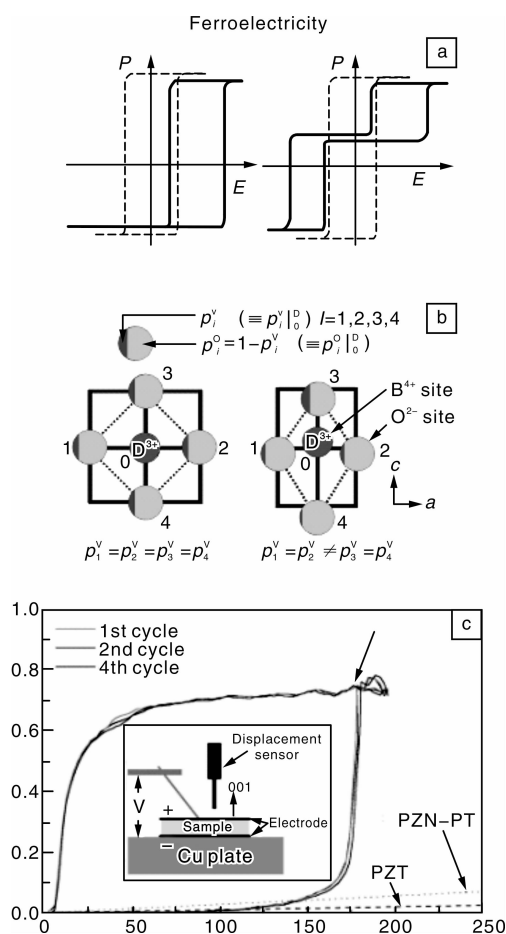


图3 铁电材料中时效现象(a), 点缺陷短程有序对称性原理(b)和新型场致应变效应(c)

Fig. 4 aging effect (a), symmetry-conforming short-range order principle (b), and new field-induced strain (c) in ferroelectric materials

2004 年, Ren X B 等提出了基于点缺陷短程有序对称性原理的铁电时效模型^[12], 并通过单晶单畴样品实验排除了畴壁钉扎等已有的时效模型, 验证了缺陷与晶体一致的对称性, 从而揭示了基于点缺陷短程有序对称性原理的体效应模型为铁电时效的微观机理, 如图 3b 所示^[13-14]。同时, 基于这一原理, 提出了获得大电致应变的新方法: 通过缺陷掺杂, 时效后产生的缺陷对称性, 在施加电场的过程中作为内在的回复力导致了可逆畴翻转, 获得可回复大电致应变, 如图 3c 所示。实验

中在压电性能低劣的时效 BaTiO₃ 体系(单晶以及陶瓷)中均获得预测的可回复大电致应变效应, 单晶应变值比含铅类压电材料高一个数量级, 显示出很好的应用潜力^[15]。

3 玻璃化转变现象

广义的玻璃态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, 也可在具有晶体结构的材料体系中出现。比如, 具有广泛应用的电子陶瓷材料弛豫铁电体就是在铁电材料体系出现的玻璃现象, 它的本质是被冻结的短程有序而长程无序的电偶极子排布状态。在铁磁材料体系也能发生玻璃现象(被称为团簇-自旋玻璃), 它是局域有序而长程无序的自旋冻结状态。铁磁和压电材料体系中的这两种玻璃现象都早已被发现。然而, 在马氏体材料体系是否存在玻璃现象却一直是个不解之谜。最近的研究表明, 马氏体材料体系中的确有玻璃现象的存在, 这种新玻璃现象被称为应变玻璃^[16-17], 它的本质是冻结的短程有序而长程无序的晶格应变状态。

应变玻璃现象首先在富 Ni 的 TiNi 合金体系被发现。成分在 Ti₅₀Ni₅₀附近的 Ti_{50-x}Ni_{50+x}合金是众所周知的马氏体形状记忆合金。其马氏体态是长程有序的应变状态。然而, 当多余的 Ni 原子的浓度高于某一临界值 x_c 时, 合金将不发生马氏体相变, 也不生成马氏体孪晶, 取而代之的是许多纳米应变畴(纳米马氏体畴)随着温度降低被冻结下来。合金的平均结构随着温度降低也不发生变化, 并保持这一结构直到 0 K。更为重要的是, 应变玻璃显示出明显的玻璃化相变特征。如图 4a 所示, 应变玻璃合金 Ti_{48.5}Ni_{51.5}显示出随频率弥散的模量谷和与之对应的随着频率弥散的内耗峰^[16]。研究表明, 模量谷的温度随频率的变化关系符合 Vogel-Fulcher 关系, 这是典型的动态冻结特性, 显示有玻璃化转变的存在。图 5a 所示应变玻璃合金 Ti_{48.5}Ni_{51.5}的零场冷却/加场冷却(Zero-Field-Cooling/ Field-Cooling)的应变测量曲线在低温段显示出很大的偏离^[17]。这是体系中各态遍历性破缺的特征, 表明存在这一个低温的冻结状态。

目前的研究进展已经表明, 通过掺杂足够的点缺陷, 就能使普通的马氏体合金变为应变玻璃合金。因此, 应变玻璃是掺杂马氏体材料体系中普遍存在的现象, 这已经在不同的马氏体材料体系如 Ti-Ni、Ti-Ni-X (X = Fe, Co, Cr, Mn)、Ti-Pd-Cr 等得到了印证^[18-21]。应变玻璃还能表现出一些让人意想不到的奇异性能。应变玻璃合金不发生马氏体相变, 因此根据传统马氏体相

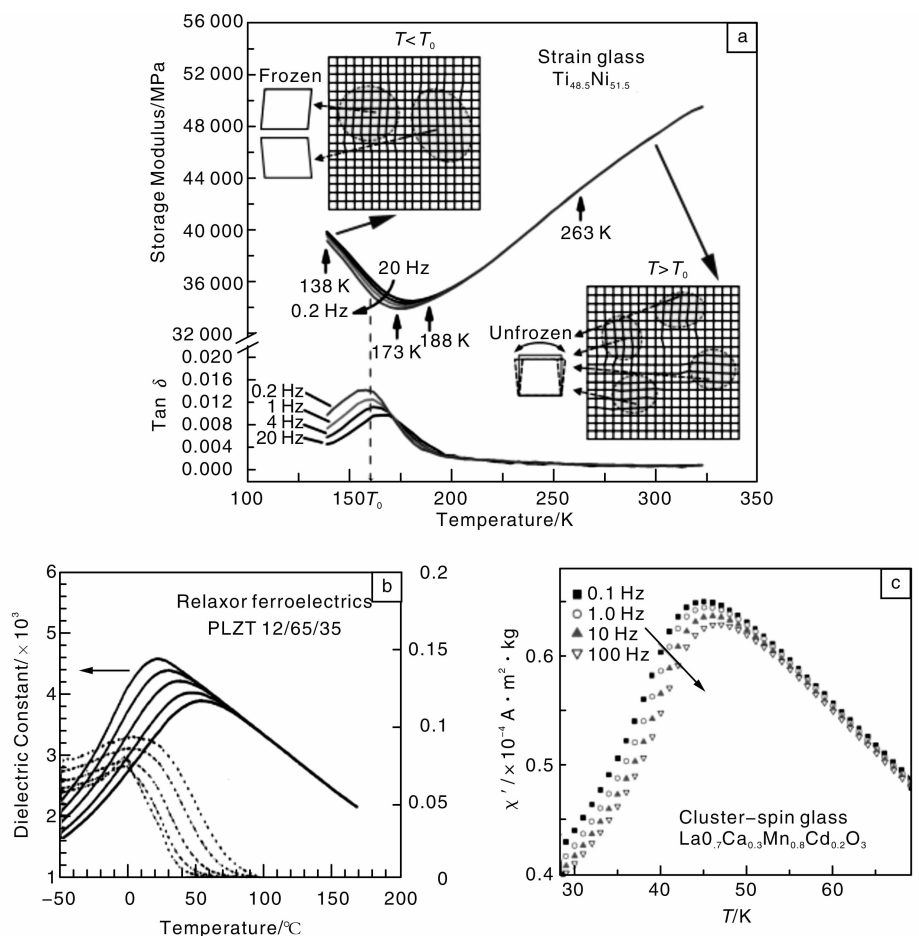


图 4 (a) 应变玻璃化转变伴随着动态存储模量谷和内耗峰的频率弥散现象, (b) PLZT 12/65/35 弛豫铁电体的介电常数峰及其损耗峰也显示出频率弥散效应, (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_3$ 团簇-自旋玻璃的磁化率峰随着频率变化而变化

Fig. 4 (a) strain glass accompanies the frequency dispersion of storage modulus dip and internal friction peak, (b) PLZT 12/65/35 relaxor ferroelectrics shows frequency dispersion in its dielectric constant and dielectric loss peak, and (c) the magnetic susceptibility peak of cluster-spin glass $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_3$ changes with frequency

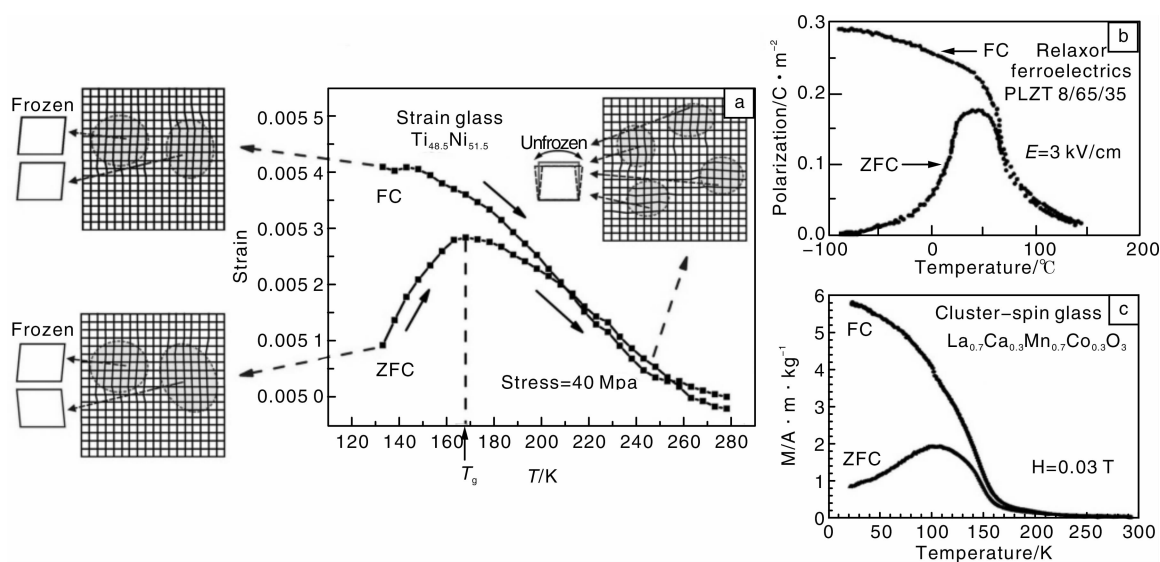


图 5 $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$ 应变玻璃 (a), PLZT 8/65/35 弛豫铁电体 (b), $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 团簇-自旋玻璃 (c) 的零场冷却/加场冷却曲线

Fig. 5 ZFC/FC (zero field cooling/field cooling) curves of (a) $\text{Ti}_{48.5}\text{Ni}_{51.5}$ strain glass, (b) PLZT 8/65/35 relaxor ferroelectrics, and (c) $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ cluster-spin glass

变理论,它不可能具有形状记忆和超弹性效应。然而,研究表明非马氏体的应变玻璃合金也能显示出形状记忆与超弹性效应^[22]。这种新现象的物理机制是一种新场致相变——应变玻璃到马氏体的应力诱发相变。这一新发现打破了几十年来马氏体领域所认为的形状记忆与超弹性效应必须基于马氏体相变这一得到广泛印证的传统观点,为形状记忆合金的选择范围提供了更广阔的空间。

非常有意思的是,通过对比应变玻璃、弛豫铁电体和团簇-自旋玻璃的玻璃化转变特征发现这三类智能材料中的玻璃现象显示出惊人的相似性。如图4所示,应变玻璃^[16]、弛豫铁电体^[23]和团簇-自旋玻璃^[24]的动态响应行为都显示出极为相似的频率弥散特性。与此同时,图5也表明应变玻璃^[17]、弛豫铁电体^[25]和团簇-自旋玻璃^[26]的零场冷却/加场冷却曲线非常相似,都具有非各态遍历性。基于应变玻璃、弛豫铁电体和团簇-自旋玻璃这三类智能材料的冻结行为的相似性,我们提出了一个新概念——铁性玻璃(Ferroic Glass)^[17],以体现三类智能材料中的玻璃现象的共性。铁性玻璃的共性也预示着这三类玻璃现象具有共同的物理基础。

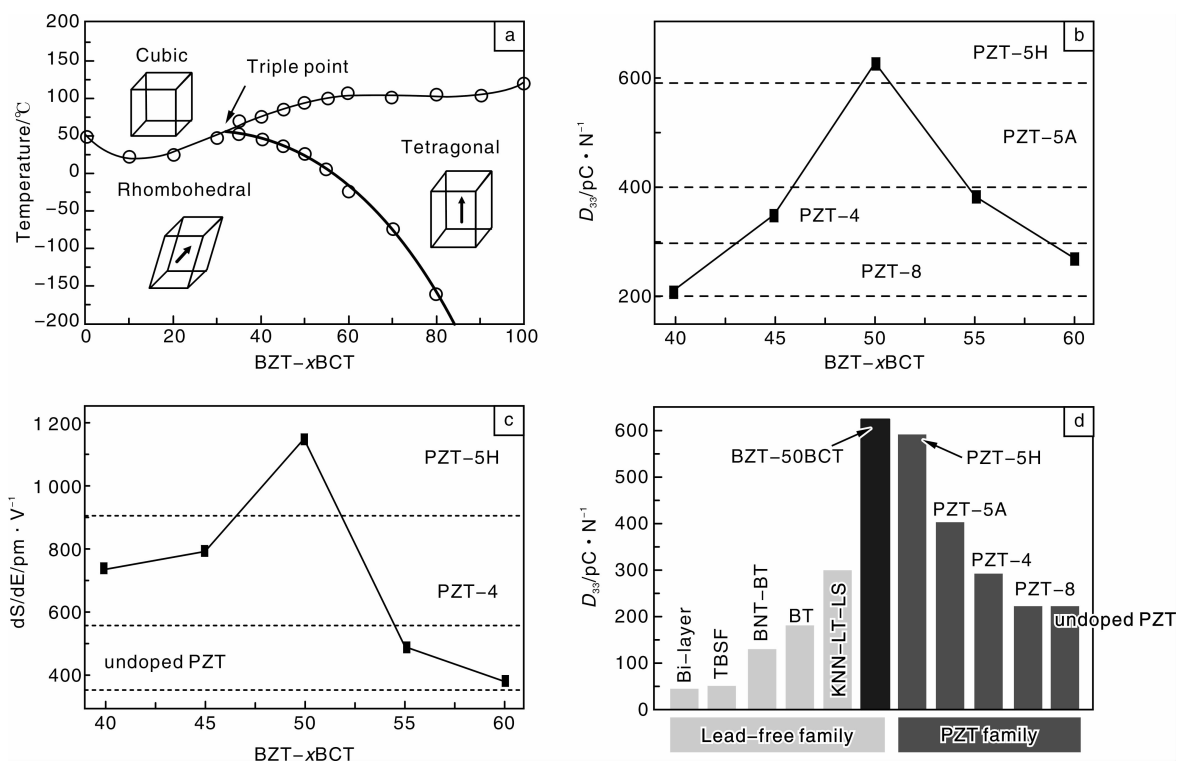


图6 (a) BZT-xBCT 体系的相图, (b)和(c)是压电系数 d_{33} 和逆压电效应随成分变化的趋势, (d) BZT-50BCT 和铅系以及其他无铅材料的 d_{33} 的对比

Fig. 6 Morphotropic phase boundary in the ferroelectric system of BZT-xBCT: (a) BZT-xBCT phase diagram, (b) and (c) composition dependence of piezoelectric coefficient d_{33} and inverse piezoelectric coefficient, (d) comparison of d_{33} among BZT-50BCT and other non-Pb piezoelectrics and PZT family

4 准同型相界现象

准同型相界^[27-28] (Morphotropic Phase Boundary, MPB) 是指温度-成分相图上两种具有不同晶体结构相的边界,且这两种不同晶体结构相具有相同的高温母相。在相图上,MPB 是一种特殊的相界,因其两边相的晶体结构仅有很小差别,所以被称为“准同型”相界。调节成分使系统处于 MPB 处,此时两个相态的自由能大小近似相同,体系处于一种极不稳定的热力学状态,从而表现出对外场响应最大,灵敏度最高的特性。因此,与晶体结构密切相关的物理性质(如压电效应、磁致伸缩等),也处于高灵敏状态^[29]。也就是说,施加一个较小的物理场,即可获得较大的物理响应,且该物理响应滞后小。最典型的 MPB 发生在铁电体锆钛酸铅系 (PbZrO_3 - PbTiO_3 , PZT) 相图中,由于在 MPB 附近能产生显著的压电性能(其压电系数 d_{33} 高达 593 pC/N)^[30]。

最近,基于准同型相界原理,Liu W 等报导了高压电性能的无铅体系 $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_{3-x}-(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ -(BZT-xBCT),如图6所示^[31]。该体系 MPB 组分(50BCT)的压

电系数 d_{33} 高达 620 pC/N ,如图6b所示。该性能系数甚

至超过了大多数软锆钛酸铅材料。图6c显示 MPB 成分

还表现出极大的逆压电效应, 逆压电系数为 $dS/dE = 1\,140\text{ pm/V}$, 超过了所有的 PZT 材料 ($dS/dE = 360 \sim 900\text{ pm/V}$)。图 6d 所示为室温下, 该体系 MPB 成分样品 (50BCT) 与其他典型的无铅与含铅的 PZT 压电材料的压电系数的对照。从图中可以看到, 50BCT 的压电系数 d_{33} (620 pC/N) 明显高于其他无铅压电材料, 同时和超软 PZT-5H ($d_{33} \sim 590\text{ pC/N}$) 相当^[32]。

理论研究表明^[33], MPB 这一科学思路不仅适用于压电材料, 其具有高度的普适性, 可运用到研发磁致伸缩材料工作中, 以实现获得高性能磁致伸缩材料。早在

1998 年, 国际著名铁电学家, 美国宾夕法尼亚大学的 Newnham 教授^[34]就提出可借鉴铁电体利用 MPB 制备巨压电材料的思路, 研发高性能磁致伸缩材料。2010 年, Yang S 等^[35]利用 MPB 原理, 即系统在 MPB 和三临界点附近由于相变势垒大大降低而处于高度结构失稳状态, 通过组分调控在铁磁材料 $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ 系统中发现磁性 MPB, 如图 7 所示。且该磁性 MPB 附近具有高灵敏度、窄滞后的磁致伸缩效应, 其磁场灵敏度高达 $5.2 \times 10^{-5}/80\text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, 磁致应变滞后仅约为 $1\,200\text{ A/m}$ 。显然, MPB 原理为研发高性能磁致伸缩材料提供了一种新途径。

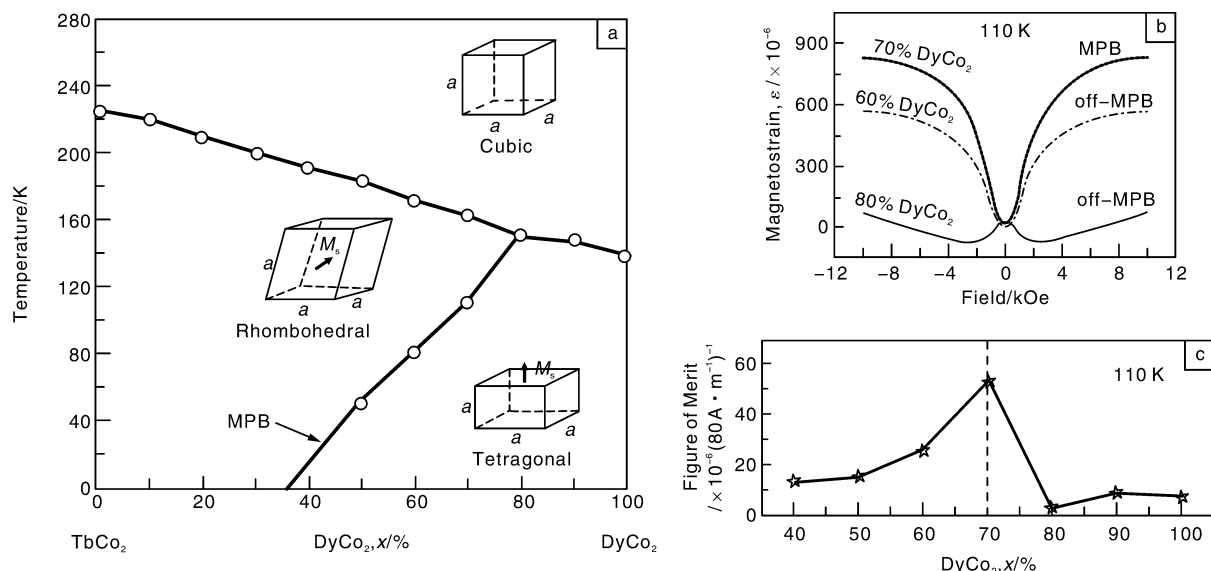


图 7 铁磁材料 $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ 系统中 MPB 相界及其高性能磁致伸缩效应: (a) $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ 相图, (b) MPB 附近的高磁致伸缩效应, (c) MPB 附近的高磁场灵敏度

Fig. 7 Morphotropic phase boundary and magnetostrictive effect in the ferromagnetic system of $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$: (a) $\text{TbCo}_2\text{-DyCo}_2$ phase diagram, (b) magnetostriction and (c) magnetic sensitivity near MPB composition

5 结 语

三类铁性智能材料研究在三个不同的领域独立发展了几十年, 并为世界提供了多彩的智能材料和器件, 但是这种单学科的孤立研究模式对材料性能的进一步提升只能提供有限的思路。国际上的研究动态以及我们最近研究成果都表明: 三类铁性智能材料可能具有共同物理基础, 这可使得可能出现进一步提高其性能的新的物理机制。因此, 今后铁性智能材料发展的最重要方向是形成铁性智能材料的共同物理基础或共性材料科学基础, 并由此发现能够提供高性能或特高性能的物理机制。

参考文献 References

[1] Wadhawan V K. *Introduction to Ferroic Materials* [M]. Amsterdam: Gordon and Breach, 2000.

[2] Kakeshita T, Fukuda T, Saxena A, *et al.* *Disorder and Strain-Induced Complexity in Functional Materials* [M]. London: Springer, 2011.

[3] Sherrington D, Kirkpatrick S. Solvable Model of a Spin-Glass [J]. *Physical Review Letters*, 1975, 35: 1 792 - 1 796.

[4] Semenovskaya S, Khachaturyan A G. Coherent Structural Transformations in Random Crystalline Systems [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45: 4 367 - 4 384.

[5] Lloberas P, Castán T, Porta M, *et al.* Influence of Elastic Anisotropy on Structural Nanoscale Textures [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(16): 165 707.

[6] Lloberas P, Castán T, Porta M, *et al.* Glassy Behavior in Martensites: Interplay between Elastic Anisotropy and Disorder in Zero-field-cooling/field-cooling Simulation Experiments [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(5): 054 107.

[7] Vasseur R, Lookman T. Effects of Disorder in Ferroelastics: A Spin Model for Strain Glass [J]. *Physical Review B*, 2010, 81(9): 094 107.

- [8] Otsuka K, Wayman C M. *Review on the Deformation Behavior of Materials*[M]. Israel: Freund Publishing House Ltd, 1977.
- [9] Ren X B, Otsuka K. Origin of Rubber-like Behaviour in Metal Alloys[J]. *Nature*, 1997, 389(6 651): 579–582.
- [10] Ren X B, Otsuka K. Universal Symmetry Property of Point Defect in Crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(5): 1 016–1 019.
- [11] Damjanovic D. Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1998, 61: 1267–1324
- [12] Ren X B. Large Electric-field-induced Strain in Ferroelectric Crystals by Reversible Domain Switching[J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 91–94.
- [13] Zhang Lixue, Ren X B. Aging Behavior in Single-domain Mn-Doped BaTiO₃ Crystals; Implication for a Unified Microscopic Explanation of Ferroelectric Aging[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(9): 094 121.
- [14] Zhang Lixue, Erdem E, Ren X B, *et al.* Reorientation of (Mn_{Ti}ⁿ-V_O)^{*} Defect Dipoles in Acceptor-modified BaTiO₃ Single Crystals: An Electron Paramagnetic Resonance Study[J]. *Applied Physical Letters*, 2008, 93: 202 901.
- [15] Zhang L X, Ren X B. In Situ Observation of Reversible Domain Switching in Aged Mn-doped BaTiO₃ Single Crystals[J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 174 108
- [16] Sarkar S, Ren X, Otsuka K. Evidence for Strain Glass in the Ferroelastic-Martensitic System Ti_{50-x}Ni_{50+x} [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(20): 205 702(4).
- [17] Wang Y, Ren X, Otsuka K, *et al.* Evidence for Broken Ergodicity in Strain Glass[J]. *Physical Review B*. 2007, 76(4): 132 201.
- [18] Zhang Z, Wang Y, Wang D, *et al.* Phase Diagram of Ti_{50-x}Ni_{50+x}: Crossover from Martensite to Strain Glass[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(9): 224 102.
- [19] Wang D, Z. Zhang, J. Zhang, *et al.* Strain Glass in Fe-doped Ti-Ni[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 6 206–6 215.
- [20] Zhou Y M, Xue D Z, Ding X D, *et al.* Strain Glass in Doped Ti₅₀(Ni_{50-x}D_x) (D = Co, Cr, Mn) Alloys-Implication for the Generality of Strain Glass in Defect-containing Ferroelastic Systems[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58: 5 433–5 442.
- [21] Zhou Y M, Xue D Z, Ding X D, *et al.* High Temperature Strain Glass in Ti₅₀(Pd_{50-x}Cr_x) Alloy and the Associated Shape Memory Effect and Superelasticity[J]. *Applied Physical Letters*, 2009, 95(3): 151 906.
- [22] Wang Y, Ren X B, Otsuka K. Shape Memory Effect and Superelasticity in a Strain Glass Alloy [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(4): 225 703.
- [23] Tan Q, Li J F, Viehland D. Role of Potassium Comodification on Domain Evolution and Electrically induced Strains in La Modified Lead Zirconate Titanate Ferroelectric Ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88: 3 433–3 438.
- [24] Karmakar S, Taran S, Chaudhuri B K, *et al.* Disorder-induced Short-range Ferromagnetism and Cluster Spin-glass State in Sol-Gel Derived La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Cd_xO₃ (0 ≤ x ≤ 0.2) [J]. *Physical Review B*, 2006, 74(10): 104 407.
- [25] Viehland D, Li J F, Jang S J, *et al.* Glassy Polarization Behavior of Relaxor Ferroelectrics [J]. *Physical Review B*, 1992, 46: 8 013–8 017.
- [26] Gayathri N, Raychaudhuri A K, Tiwary S K, *et al.* Electrical Transport, Magnetism, and Magnetoresistance in Ferromagnetic Oxides with Mixed Exchange Interactions: A Dstudy of the La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{1-x}Co_xO₃ System [J]. *Physical Review B*, 1997, 56: 1 345–1 353.
- [27] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics* [M]. New York: Academic Press, 1971.
- [28] Ahart M, Somayazulu M, Cohen R E, *et al.* Origin of Morphotropic Phase Boundaries in Ferroelectrics [J]. *Nature*, 2008, 451: 545.
- [29] Jaffe B, Roth R S, Marzullo S. Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Lead Titanate Solid-Solution Ceramics [J]. *Journal of Applied Physics*, 1954, 25: 809.
- [30] Damjanovic D. Ferroelectric, Dielectric and Piezoelectric Properties of Ferroelectric Thin Films and Ceramics[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1998, 61: 1 267.
- [31] Liu W, Ren X, Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 257 602.
- [32] Shrout T R, Zhang S. Lead-Free Piezoelectric Ceramics; Alternatives for PZT? [J]. *Journal of Electroceramics*, 2007, 19: 183.
- [33] Rossetti Jr G A, Khachaturyan A G, Akcay G, *et al.* Ferroelectric Solid Solutions with Morphotropic Boundaries: Vanishing Polarization Anisotropy, Adaptive, Polar Glass, and Two-phase States[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103: 114 113.
- [34] Newnham R E. Phase Transformations in Smart Materials [J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1998, 54: 729.
- [35] Yang S, Bao H, Zhou C, *et al.* Large Magnetostriction from Morphotropic Phase Boundary in Ferromagnets [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104: 1 972.