

# 铁电/铁磁 1-3 型结构复合材料磁电性能分析\*

周剑平<sup>1)</sup> 施展<sup>1)</sup> 刘刚<sup>2)</sup> 何泓材<sup>1)</sup> 南策文<sup>1)</sup>

1) 清华大学材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084)

2) 西安交通大学材料学院 金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

(2005 年 11 月 23 日收到 2006 年 1 月 25 日收到修改稿)

磁致伸缩和压电复合材料通过机械力作用可获得较大的磁电效应,由 Terfenol-D 粉末与树脂黏接剂构成压磁相和压电陶瓷 PZT 黏结在一起,形成 1-3 型柱状阵列结构,可获得很大的磁电转换系数.采用有限元方法,对此结构的复合材料进行静态分析.复合材料的介电常数和磁电系数的计算结果和实验数值一致,得到样品中应力、应变和电极化分布情况及其关系,并给出进一步提高磁电转换系数的途径,该种复合方式有望成为一种新型高性能的磁电结构.

关键词:复合材料,磁电效应,有限元

PACC: 8160H, 7580, 7115P, 5225M

## 1. 引 言

磁电效应是材料在磁场的作用下产生电极化,或在电场中产生磁化的现象,这种材料兼有铁磁和铁电性能,被称作多铁性材料,具有广泛的用途,如电控磁振荡器件、磁控光电器件、磁场传感器和磁电记忆器件等,近年来引起了广泛的关注.磁电效应最早是在低温下反铁磁性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  单晶中观测到的<sup>[1,2]</sup>.随后发现其他单晶如  $\text{BiFeO}_3$ <sup>[3,4]</sup>和  $\text{BaMnF}_4$ <sup>[5]</sup>等也存在磁电效应,这种单晶材料的磁电效应源于材料内部有序的磁结构和铁电亚晶格间的局部交换作用<sup>[6]</sup>.单相材料的磁电性能很低,且大多只能在低温下才能被明显观测到,使得单相磁电材料并没有得到实际技术上的应用.

随后人们把目光转向磁电复合材料,把铁磁相和铁电相复合在一起,通过机械力的传递,利用铁电、铁磁材料之间的乘积相互作用产生磁电效应,即 磁电 = 磁/机械  $\times$  机械/电<sup>[7]</sup>.运用复合的方法制备多铁性复合材料,由于复合材料中的乘积效应使得原本没有磁电性的组分经过复合后具有了磁电性,这为制备高性能的磁电材料开辟了一条新途径,而且铁电和铁磁在选材上也更加灵活.磁电复合材料主要有三种结构:一是颗粒复合(1-3 型)<sup>[8,9]</sup>,二是

叠层复合(2-2 型)<sup>[10]</sup>,三是所谓的 1-3 复合<sup>[11]</sup>,在这种复合中,使压电陶瓷呈纤维状分布在 Terfenol-D 和树脂黏接剂形成的基体中,形成柱状阵列结构,如图 1(a)所示.实验表明,叠层复合材料的磁电效应大于颗粒复合,柱状阵列结构复合材料的磁电效应又大于叠层结构.最近,人们开始了自组装多铁性纳米复合薄膜材料的制备,得到  $\text{BaTiO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  包围的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  阵列结构<sup>[12-14]</sup>.但是实验结果远远小于理论预测,说明磁电材料的研究还有很大的发展空间.

另一方面,过去的十几年中,也提出了一些有关磁电模型进行理论计算.如 Green 函数法<sup>[7,15]</sup>,细观力学方法<sup>[16]</sup>,以及有限元法<sup>[17-19]</sup>,这些理论对磁电材料尤其是复合磁电材料的发展和结构设计起到了很大的促进作用.

有限元法是把研究对象拆分成若干单元,利用平衡条件和连续条件,把单元拼装成整体,这样通过有限元法就可以得到对象各个单元相关参数,对对象的细节进行描述,这是其他方法难以实现的.本文采用弹性力学模型和有限元数值分析方法,对 1-3 型柱状结构的磁电耦合效应进行细致的分析,并给出提高磁电性能的途径.

## 2. 磁电模型和数值计算方法

磁电复合材料由压电和压磁两相组成,压电陶

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB613303)和国家自然科学基金(批准号:10574078, 50318002, 50328203)资助的课题.

瓷 PZT 呈纤维状分布在 Terfenol-D 和树脂黏接剂 (Terfenol-D 和树脂黏接剂的体积比为 3:7) 形成的基体中, 如图 1(a) 所示<sup>[11]</sup>, 厚度 2.5mm, 底边长度为 4.2mm, 包含 9 个纤维柱状结构,  $f$  为 PZT 所占的体积比例, 外加磁场和测量的极化方向均沿  $Z$  方向, Terfenol-D 和树脂复合体在外场下产生应变, 通过应力传递给压电相 PZT, 产生极化场, 得到磁电转换系数  $\alpha_{E33} = E/H$ .

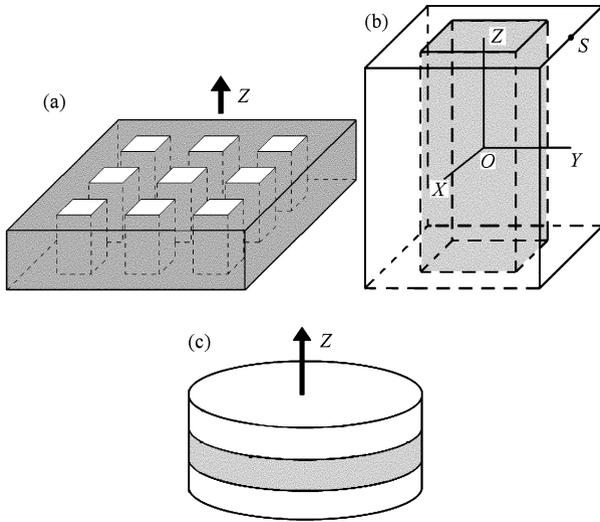


图 1 (a) 柱状 PZT 阵列结构复合材料模型 (b) 单个柱子的坐标位置关系 (c) 叠层结构

在线性范围内, 压电材料的本构方程为

$$\begin{aligned} \sigma_i &= c_{ij}^E s_j - e_{ki} E_k, \\ D_i &= e_{ij} s_j + \epsilon_{ik} E_k, \end{aligned} \quad (1)$$

其中  $\sigma, s, E, D$  分别是应力、应变、电场和电位移,  $c^E$  是电场恒定时的刚度系数,  $e$  和  $\epsilon$  分别是压电系数和介电常数. 压磁材料的本构方程为

$$\begin{aligned} \sigma_i &= c_{ij}^H s_j - q_{ki} H_k, \\ B_i &= q_{ij} s_j + \mu_{ik} H_k, \end{aligned} \quad (2)$$

其中  $B$  和  $H$  分别是磁感应强度和磁场,  $q$  和  $\mu$  分别是压磁系数和磁导率. 当压电和压磁材料复合到一起, 可用磁-电-力耦合方程来描述<sup>[7]</sup>:

$$\begin{aligned} \sigma_i &= c_{ij} s_j - e_{ki} E_k - q_{li} H_l, \\ D_i &= e_{ij} s_j + \epsilon_{ik} E_k + \alpha_{il} H_l, \\ B_i &= q_{ij} s_j + \alpha_{ki} E_k + \mu_{il} H_l, \end{aligned} \quad (3)$$

其中的系数均转化为复合材料的有效系数. 通常磁致伸缩效应是非线性的, 对 Terfenol-D 和树脂复合体来说, 有效磁致伸缩可以采用 Green 函数法得到<sup>[20]</sup>, 这里为了和实验结果比较, 直接采用实验测得的

Terfenol-D 和树脂复合体的磁致伸缩系数数据, 如图 2(a) 所示. 把直径约为  $50\mu\text{m}$  的 Terfenol-D 粉末分散在树脂黏接剂中, 倒入圆形膜具, 得到 Terfenol-D 和树脂复合体圆片, 表面抛光后贴上电阻应变片, 放入磁场中进行测试, 当磁场平行于电阻应变片时得到  $\lambda_{11}$  数据, 当磁场垂直于电阻应变片时得到  $\lambda_{13}$  数据.

采用图 2(a) 中的数据, 方程 (3) 中的磁场可用磁滞应变  $s^H$  代替, 简化为

$$\begin{aligned} \sigma_i &= c_{ij} s_j - e_{ki} E_k - c_{il} S_l^H(\mathbf{H}), \\ D_i &= e_{ij} s_j + \epsilon_{ik} E_k + e_{il} S_l^H(\mathbf{H}). \end{aligned} \quad (4)$$

在外场作用下, 给 Terfenol-D 和树脂复合体施加相应的应变, 通过应力传递给 PZT, PZT 在  $Z$  方向产生电极化, 对应于极化电场, 得到磁电系数  $\alpha_{E33} = E/H$ . 显而易见, 磁电系数的最大值应对应于系数  $p = \lambda/H$  的最大值, 如图 2(b) 所示,  $p$  的最大值在  $190\text{kA/m}$  处, 本文模拟此外场下的磁电响应, 事实上, 这些样品磁电系数的最大值在  $160\text{kA/m} - 200\text{kA/m}$  之间<sup>[11]</sup>.

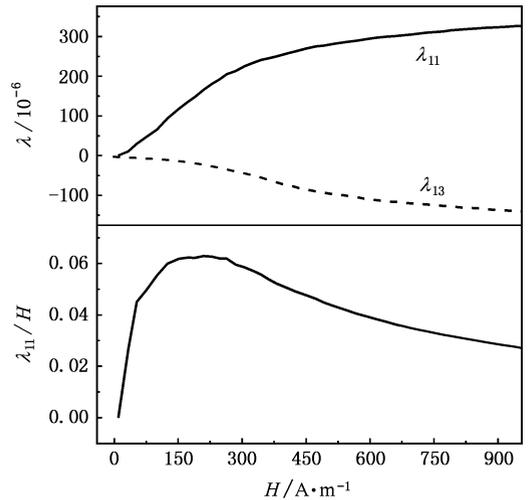


图 2 (a) Terfenol-D 和树脂复合体的磁致伸缩 (b) 磁致伸缩与磁场比随外磁场的变化

另外, 为了和实验结果做比较,  $Z$  方向的边界条件设置为电学短路和力学自由, 即  $E_3 = 0$  和  $\sigma_3 = 0$ . 计算所用到的材料性能参数参见附录<sup>[18, 21, 22]</sup>, Terfenol-D 和树脂复合体的其他参数采用线性插值法得到.

### 3. 数值结果与讨论

首先考虑复合体的介电常数随 PZT 体积含量

的变化,如图 3 所示,随 PZT 含量的增加,相对介电常数增加,呈线性关系,和实验结果基本保持一致.

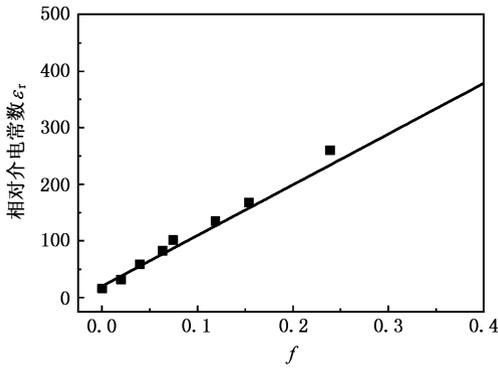


图 3 柱状复合材料的相对介电常数随 PZT 体积含量的变化(散点为实验数据,实线为有限元拟合结果)

磁电系数  $\alpha_{E33}$  随 PZT 体积含量的变化如图 4 所示,随 PZT 含量的增加,磁电系数先增加,然后降低,在  $f = 0.12$  附近出现一个极值,可见合适的压电压磁相比是很重要的,计算结果和实验数据的变化规律相同,但计算结果比实验结果偏大,可能是由下列原因造成的:计算过程中认为 PZT 和 Terfenol-D/树脂复合体之间的结合是完美的,但实际可能做不到,不同材料之间的结合性能是不同的<sup>[23]</sup>;  $\alpha_E$  的计算方法不同,计算过程中使用的磁场是  $\lambda/H$  的最大值处的,  $\alpha_{E33} = E/H$ ,实验过程中所加的磁场是在直流磁场基础上叠加一个小的微扰磁场  $\delta H$ ,在样品中产生交变电场  $\delta E$ ,  $\alpha_{E33} = \delta E/\delta H$ <sup>[11]</sup>.

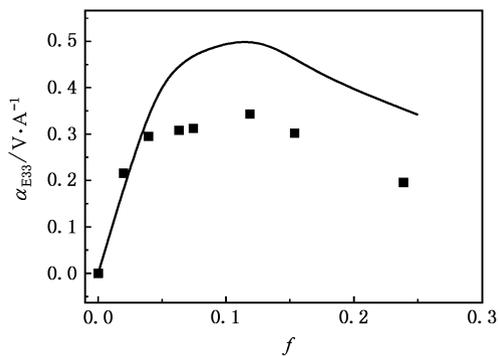


图 4 磁电系数随 PZT 体积含量的变化(散点为实验数据,实线为有限元拟合结果)

在  $f = 0.12$  处样品的磁电转化系数最大,因而对此样品做细致分析.从模型中取一个柱子,如图 1 (b) 所示,研究局部电极化、应力和应变的变化特征.相对应变的变化如图 5 所示,图中未画出的应

变分量趋近于 0.在 OZ 方向上,内部的应变较小,趋近表面部分的应变较大,这是由于内部受到夹持的作用,难以发生较大的应变,而表面的边界条件是力学自由的,应变较大.由于压磁部分是产生形变的根源,在磁场中产生形变后,长度不再变化,应变基本为 0,但导致压电部分发生较大的畸变,并在压电相和压磁相的界面处产生较大的应变梯度,而且表面的应变较大,变化也较为剧烈,在表面的 ZS 方向上,PZT 部分保持稳定的  $s_3$ ,内部 OY 方向上,  $s_3$  基本趋于 0.

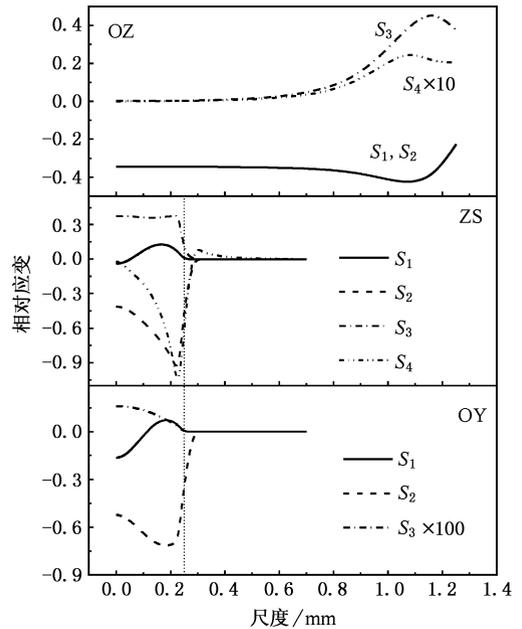


图 5 不同方向上相对应变的变化(图中的竖虚线是界面位置)

图 6 是相对应力变化,图中未画出的应力分量趋近于 0.在 OZ 方向上,内部所受的应力较大,表面部分较小,这是由于内部受到夹持的作用,表面部分边界条件是力学自由.在表面 ZS 方向,在界面处发生突变,和界面处应变的突变对应.内部 OY 方向,PZT 部分受到较大的张应力,压磁部分的应力趋于 0.由此可见,在界面处存在很大的应变、应力梯度,因而保证界面紧密结合是产生良好磁电效应的前提条件.

图 7 是沿 OZ, OY 和 ZS 各方向电极化  $\Delta P_3$  相对变化规律,从 OZ 曲线可看出,接近表面部分的磁致极化高于内部,表面 ZS 方向,PZT 部分极化较高,在界面处变为负值,有利于降低电场的相互作用能.内部 OX 方向,压电部分的极化强度保持恒定,接近界面处有个小小的峰值,然后在压磁部分降为 0.可

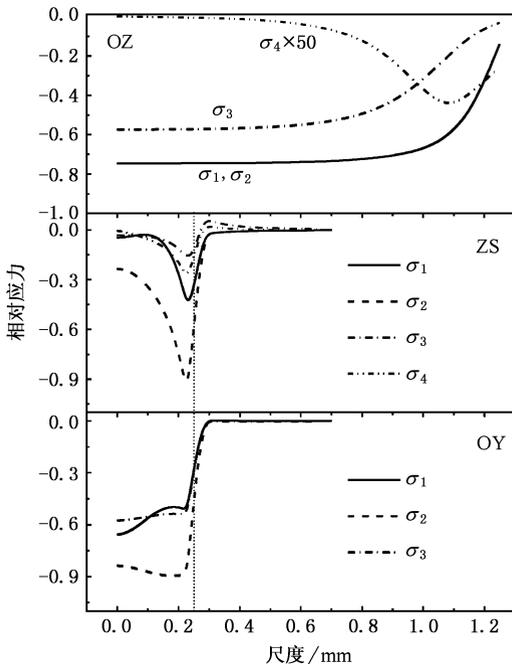


图 6 不同方向上相对应力的变化(图中的竖虚线是界面位置)

见适当增加界面,比如把方形柱做成薄片状或星状,可增加磁电转换效率.从这些变化规律来看,电极化  $\Delta P_3$  主要和应变相关的,应变较大的地方,电极化  $\Delta P_3$  也大.

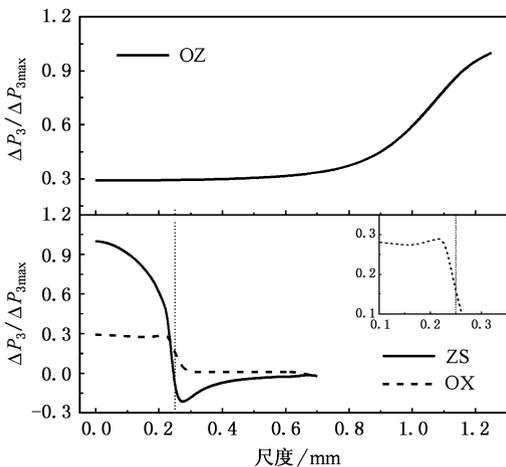


图 7 不同方向上 Z 方向相对电极化强度的变化(插图是 OX 方向界面处的放大,竖虚线是界面位置)

柱状结构的磁电系数大于叠层结构,这在理论上可得到简单解释:在外磁场中,压磁材料发生形

变,通过界面传递给压电相,叠层样品的形变传递主要是平行于界面,而测量的极化方向一般和界面垂直,如图 1(c)所示,柱状结构中测量的极化方向和界面平行,应变包括平行于界面和垂直于界面,使 PZT 相获得较大的应变.这样柱状结构就可获得更大的磁电转化系数.

从 OZ 方向相对极化强度的变化规律来看,降低样品的厚度可提高磁电转换系数.然后我们计算了  $\alpha_{E33}$  随厚度的变化,如图 8 所示,随厚度的减小  $\alpha_{E33}$  增加,当厚度为 0.5mm 时,  $\alpha_{E33}$  可达 0.95V/A.

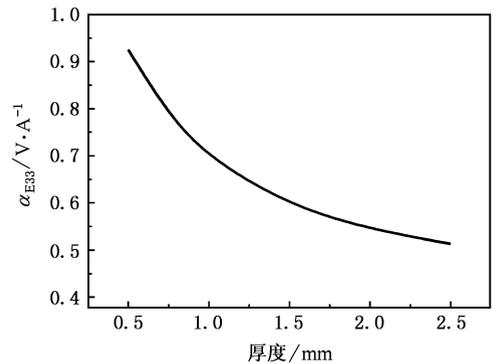


图 8 磁电转化系数随厚度的变化( $f=0.12$ )

从 OX 和 ZS 方向相对极化强度的变化规律来看,适当增加 PZT 含量,可提高整体极化强度,但相应地,介电常数也增加,如图 3 所示,这样导致  $\alpha_{E33}$  在某处出现一个极值,最终会降低,如图 4 所示.

## 4. 结 论

本文运用有限元方法,以由压磁 Terfenol-D 粉末/树脂粘接剂和压电陶瓷 PZT 形成的 1-3 型柱状阵列结构为例,对柱状结构复合材料进行了细致的静态分析,计算结果和实验数值符合得很好,得到样品中应力、应变和电极化分布情况及其关系,并给出下列结论:

1. 样品 Z 方向表面附近电极化强度高于内部电极化强度;
2. 界面是应变和应力的集中部位,变化梯度很大,紧密的界面黏结是产生高磁电转换效率的保障;
3. 增加界面可提高磁电转化系数;
4. 减薄样品可提高磁电转换系数.



附录 各组分的性能参数<sup>[18 21 22]</sup>

PZT 的弹性刚度系数矩阵

$$\begin{pmatrix} 12.1 & 7.54 & 7.54 & 0 & 0 & 0 \\ 7.54 & 12.1 & 7.54 & 0 & 0 & 0 \\ 7.54 & 7.54 & 11.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.11 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.28 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.28 \end{pmatrix} \times 10^{10} \text{ Pa};$$

PZT 的压电应力常数矩阵

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -5.4 \\ 0 & 0 & -5.4 \\ 0 & 0 & 15.8 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 12.3 & 0 \\ 12.3 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \text{C/m}^2 \text{ 或 } \times \text{N}(\text{Vm});$$

PZT 相对介电常数

$$\begin{pmatrix} 916 & 0 & 0 \\ 0 & 916 & 0 \\ 0 & 0 & 830 \end{pmatrix};$$

PZT 相对磁导率  $1 \times \mathbf{I}$  其中  $\mathbf{I}$  是 3 阶单位矩阵.

Terfenol-D 的弹性刚度系数矩阵

$$\begin{pmatrix} 8.2 & 4 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 8.2 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 4 & 4 & 8.2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3.8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.1 \end{pmatrix} \times 10^{10} \text{ Pa};$$

Terfenol-D 相对磁导率  $5 \times \mathbf{I}$ .

树脂的弹性刚度系数矩阵

$$\begin{pmatrix} 8.4 & 4.8 & 4.8 & 0 & 0 & 0 \\ 4.8 & 8.4 & 4.8 & 0 & 0 & 0 \\ 4.8 & 4.8 & 8.4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.8 \end{pmatrix} \times 10^9 \text{ Pa};$$

树脂的相对磁导率  $1 \times \mathbf{I}$ .Terfenol-D 和树脂复合体相对介电常数采用实验数据  $16 \times \mathbf{I}$ .

- [ 1 ] Folen V J , Rado G T , Stalder E W 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 607
- [ 2 ] Rado G T , Folen V J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 310
- [ 3 ] Skinner S M 1970 *IEEE Trans. Parts, Mater. Packaging* **6** 68
- [ 4 ] Kubel F , Schmid H 1990 *Acta Crystallogr.* B **46** 698
- [ 5 ] Scott J F 1977 *Phys. Rev.* B **16** 2329
- [ 6 ] Schmid H 1994 *Bull. Mater. Sci.* **17** 1411
- [ 7 ] Nan C W 1994 *Phys. Rev.* B **50** 6082
- [ 8 ] Zhai J , Cai N , Shi Z , Lin Y , Nan C W 2004 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** 823
- [ 9 ] Ryu J , Carazo A V , Uchino K , Kim H E 2001 *J. Electroceram.* **7** 17
- [ 10 ] Cai N , Zhai J , Nan C W , Lin Y , Shi Z 2003 *Phys. Rev.* B **68** 224103
- [ 11 ] Shi Z , Nan C W , Zhang J , Cai N , Li J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 012503
- [ 12 ] Zheng H , Wang J , Lofland S E , Ma Z , Mohaddes-Ardabili L , Zhao T , Salamanca-Riba L , Shinde S R , Ogale S B , Bai F , Viehland D , Jia Y , Schlom D G , Wuttig M , Roytburd A , Ramesh R 2004 *Science* **303** 661
- [ 13 ] Zheng H , Wang J , Mohaddes-Ardabili L , Wuttig M , Salamanca-Riba L , Schlom D G , Ramesh R 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2035
- [ 14 ] Li J , Levin I , Slutsker J , Provenzano V , Schenck P K , Ramesh R , Ouyang J , Roytburd A L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 072909
- [ 15 ] Shi Z , Nan C W 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2766 ( in Chinese ) [ 施展、南策文 2004 物理学报 **53** 2766 ]
- [ 16 ] Srinivas S , Li J Y 2005 *Acta Materialia* **53** 4135
- [ 17 ] Liu G , Nan C W , Cai N , Lin Y 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2660
- [ 18 ] Liu Y X , Wan J G , Liu J M , Nan C W 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5111
- [ 19 ] Wan H , Shen R F , Wu X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1426 ( in Chinese ) [ 万红、沈仁发、吴学忠 2005 物理学报 **54** 1426 ]
- [ 20 ] Nan C W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2897
- [ 21 ] Nan C W , Huang Y H , Weng G J 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 339
- [ 22 ] Nan C W , Liu L , Guo D , Li L T 2000 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 2977
- [ 23 ] Bichurin M I , Petrov V M , Srinivasan G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7681

# Analysis of magnetoelectric properties of ferroelectric and ferromagnetic columnar composites \*

Zhou Jian-Ping<sup>1)</sup> Shi Zhan<sup>1)</sup> Liu Gang<sup>2)</sup> He Hong-Cai<sup>1)</sup> Nan Ce-Wen<sup>1)</sup>

1 *State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, and Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

2 *State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

(Received 23 November 2005; revised manuscript received 25 January 2006)

## Abstract

The magnetoelectric effect can be observed in the composites of magnetostrictive and piezoelectric phases by the mechanical transfer from one to the other. The large magnetoelectric effect exists in the multiferroic composites with  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  rod arrays embedded in a ferromagnetic medium of  $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2/\text{epoxy}$ . The large magnetoelectric effect and its origin in this structure was discussed on the basis finite element method. The numerical results were close to that of the experiment. The distributions of strain, stress and electric polarization and their relation were analyzed. The authors gave a way to improve the magnetoelectric effect based on the distribution of the electric polarization.

**Keywords** : composites, magnetoelectric effect, finite element analysis

**PACC** : 8160H, 7580, 7115P, 5225M

\* Project Supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613303) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574078, 50318002, 50328203).