

Terfenol-D/PZT 磁电复合材料的磁电相位移动研究*

施展[†] 陈来柱 佟永帅 郑智滨 杨水源 王翠萍 刘兴军

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门 361005)

(2012年8月15日收到; 2012年8月30日收到修改稿)

采用粘合法制备了叠层结构的块体 Terfenol-D/PZT 磁电复合材料, 测量了不同频率下的磁电回线, 采用新的极坐标下的方式做图. 从极坐标下的磁电回线中可以看出, 随直流磁场的变化, 非谐振频率下的磁电相位发生了轻微移动, 移动幅度随频率的增加而增加; 而在谐振频率下, 伴随着巨磁电效应, 磁电相位发生了显著移动, 移动幅度达到了近 90°. 与粉末 Terfenol-D/环氧树脂/PZT 磁电复合材料对比之后表明, 非谐振频率下块体 Terfenol-D/PZT 的磁电相位移动主要由涡流引起; 而谐振频率下大幅度相位移动则主要来源于 Terfenol-D 的磁致弹性变化.

关键词: 磁电效应, 相位, 谐振, 涡流

PACS: 75.85.+t, 75.80.+q

DOI: 10.7498/aps.62.017501

1 引言

近年来, 施加磁场产生电极化的磁电效应(或施加电场产生磁极化的逆磁电效应)由于涉及复杂的多场耦合问题引起了研究者的浓厚兴趣, 在传感器、执行器、换能器等器件中的潜在应用也受到了广泛的关注. 具有磁电效应的材料统称为磁电材料, 一般分为单相磁电材料和磁电复合材料两大类. 目前大部分单相材料的居里(尼尔)温度都远低于室温^[1], 只有在很低的温度下才能观测到磁电效应, 并且通常十分微弱, 只有少数的几种化合物(如 BiFeO₃, Co₂Z 型铁氧体)在室温下具有磁电效应^[2]. 目前单相磁电材料还难以进行实际应用, 主要处于寻找室温磁电材料并提高性能的阶段. 磁电复合材料通过简单地复合压电材料和铁磁材料就可以产生磁电效应. 原本压电组分和铁磁组分各自都没有磁电性能, 经过复合之后, 组分之间通过应力传递产生了非本征的磁电效应, 这种磁电效应通常也被称为是压电效应和磁致伸缩效应的乘积效应. 由于室温铁电、铁磁材料十分普遍, 因此磁电复合材料非常容易获得室温磁电效应, 具有较好的实用前景.

磁电复合材料可以选择各种铁磁、铁电组分进行复合; 同时还可以具有多种不同的复合

结构, 如颗粒复合结构或者叠层复合结构等等^[3-5], 可以形成多种材料体系. 其中, Terfenol-D(Tb_{0.28}Dy_{0.72}Fe₂)/PZT(Pb(Zr,Ti)O₃)是性能最突出的体系之一^[6]. 由于 Terfenol-D 优异的磁致伸缩性能, 许多不同结构的 Terfenol-D/PZT 复合材料的磁电转换系数都达到了 V/A 的量级, 被称为“巨磁电效应”^[7]. 巨磁电效应的发现大大促进了磁电材料在应用方面的研究进程, 引发了许多磁电原型器件的诞生. 除此之外, 利用机械谐振获得高出低频或者静态几个数量级的动态巨磁电效应也得到了广泛的研究, 在许多原型器件当中得到了应用^[8-13].

相位是交变信号不可或缺的一部分, 在电路中具有和幅值一样的重要性. 例如: 在鉴相器和锁相环等许多处理交变信号的电子线路中, 便主要依据相位进行信号处理; 在原子力显微镜的成像过程中, 有时候利用探针的相位信号可以做出比幅值信号更加有价值的图像. 采用动态法测量磁电效应时, 除了得到磁电效应的幅值之外, 还可以得到磁电效应的相位, 通常是指磁电信号与交变微扰磁场之间的相位差. 因此, 磁电效应的相位的相关规律也可能成为未来新型磁电器件的设计依据, 具有潜在的应用. 然而, 在以往的研究中, 对磁电转换系数的相位信号关注得比较少, 相位一般只作为附带数据给

* 国家自然科学基金(批准号: 50702047)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: shizhan@xmu.edu.cn

出, 还非常缺乏系统的研究.

因此, 本文以磁电效应的相位作为研究对象, 对叠层 Terfenol-D/PZT 磁电复合材料在谐振和非谐振频率下的磁电相位随着外加直流磁场的变化规律进行了观测. 通过对比块体 Terfenol-D/PZT 和粉末 Terfenol-D/环氧树脂/PZT 两种磁电复合材料中的相位移动现象, 对磁电相位随外加直流磁场的变化机理进行了初步的探讨.

2 实验过程

实验所用磁电复合材料的结构如图 1 所示. PZT 片的长度、宽度、厚度分别为 20, 10 和 0.8 mm, 厚度方向上被有银电极, 沿厚度方向进行极化, 如图 1 所示. PZT 的压电常数 $d_{33} = 350 \text{ pC/N}$. PZT 两个银电极上焊接有导线, 以便进行磁电测试. Terfenol-D 圆片 (以下简称 TD, 购于包头稀土研究院) 和 Terfenol-D/环氧树脂 (以下简称 TDE) 圆片的直径为 10 mm, 厚度都为 2 mm. TDE 圆片采用灌注工艺进行制备, 首先将粉末 Terfenol-D (粒径约 10—30 μm) 与环氧树脂充分混合, 随后将其灌注到 $\Phi 10$ 的模具里, 固化后脱模切割, 即得到 TDE 圆片. 用 502 胶水将 PZT 与 TD 或者 TDE 圆片进行粘合即可制得 TD/PZT 和 TDE/PZT 磁电复合材料. 两种磁电复合材料含有相同的铁磁相 Terfenol-D, 但是 TDE/PZT 中的 Terfenol-D 为粉体, 粉体颗粒周围包裹了绝缘的环氧树脂, 因此 TDE 层整体呈现绝缘性.

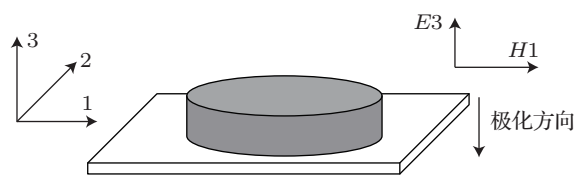


图 1 叠层磁电复合材料示意图 (白色为 PZT 层, 灰色为 TD 层或 TDE 层)

样品的磁电转换系数采用动态法进行测量, 即对样品施加一个大直流磁场 H_{DC} 作为偏置, 同时叠加一个小交变微扰磁场 H_{AC} 进行激励, 测量样品产生的交变电压. 测试所用的仪器为实验室自行搭建的磁电效应测试系统. 测量内容包括磁电转换系数 (包含幅值和相位) 随着 H_{AC} 频率的变化关系曲线 (即磁电频谱) 和磁电转换系数随磁场 H_{DC} 的变化关系曲线 (即磁电回线). 磁场施加方向沿着样品的长度方向 (即坐标轴 1 方向), 样品的电压测量方向沿着厚度方向 (即坐标轴 3 方向), 如图 1 所示, 因此

磁电转换系数写成 α_{E31} , 单位为 V/A.

3 结果分析与讨论

3.1 非谐振频率下的磁电相位

图 2 给出了在 0.1191 T 的偏置磁场下 TD/PZT 的磁电系数随频率的变化关系. 从图 2 中可以看出, 样品具有多个谐振峰, 最强的三个峰出现在 11.9, 49.0 和 83.2 kHz 处, 峰值分别为 3.64, 2.50 和 6.88 V/A, 显示出了巨磁电效应. 此外在三个最强峰之间还存在几个较弱的谐振峰, 这可能是由于样品边缘不够规则, 使得样品存在多个振动模式导致. 从图 2 中还可以看出, 在每个谐振峰附近, 相位都发生了显著的变化, 11.9 kHz 和 49.0 kHz 附近变化幅度接近 150° , 在 83.2 kHz 处相位变化接近 180° .

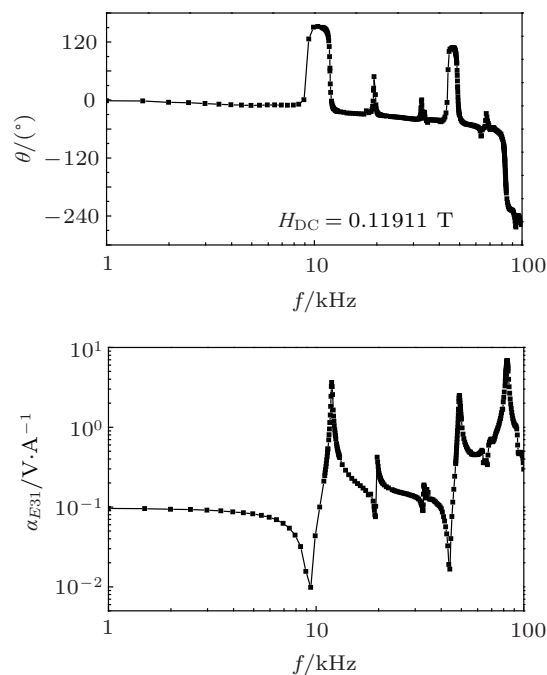


图 2 TD/PZT 复合材料磁电系数随频率的变化曲线

根据图 2 的测量结果, 选择 1, 5, 15, 25 和 60 kHz 这 5 个非谐振频率, 分别进行磁电回线的测量, 结果如图 3 所示. 图 3(a)—(e) 为普通直角坐标系下的磁电回线, 横坐标为直流偏置磁场, 纵坐标为磁电转换系数及其相位. 从图 3(a)—(e) 中可以看出, 磁电回线在每次经过零磁场时, 都发生了 180° 的相位翻转, 磁电转换系数的符号也随之发生正负改变. 相位翻转之后, 除了在磁场小于 0.1 T 的范围内有轻微的变化之外, 相位基本保持不变. 图 3(f) 是极坐标下的磁电回线, 极轴代表图 3(a)—(e)

的磁电转换系数的大小 (每个频率下用最大值归一化后取绝对值), 相位即相应的每个磁电转换系数的相位. 在极坐标中做图是一种磁电回线的新的做图方式. 对于交变信号来说, 极坐标也就是信号的复平面, 可以很直观地观察到相位的变化. 从图 3(f) 中可以看出, 1 kHz 下 TD/PZT 的磁电回线除了磁场换向引起的相位 180° 的翻转之外, 基本上没有发生相位移动, 几乎呈一条直线, 相位变化大约为

3° . 5 kHz 下也基本上呈现一条直线, 相位变化约为 2° , 相对 1 kHz 下的相位变化更小. 随着频率的增加, 15, 25, 和 60 kHz 下的相位变化大约分别为 5° , 10° 和 15° , 在 60 kHz 下曲线呈现出明显的 8 字形. 总体而言, 随频率的增加, 极坐标下磁电回线的宽化程度显著增加, 表明相位移动的程度随频率增加而逐渐增加.

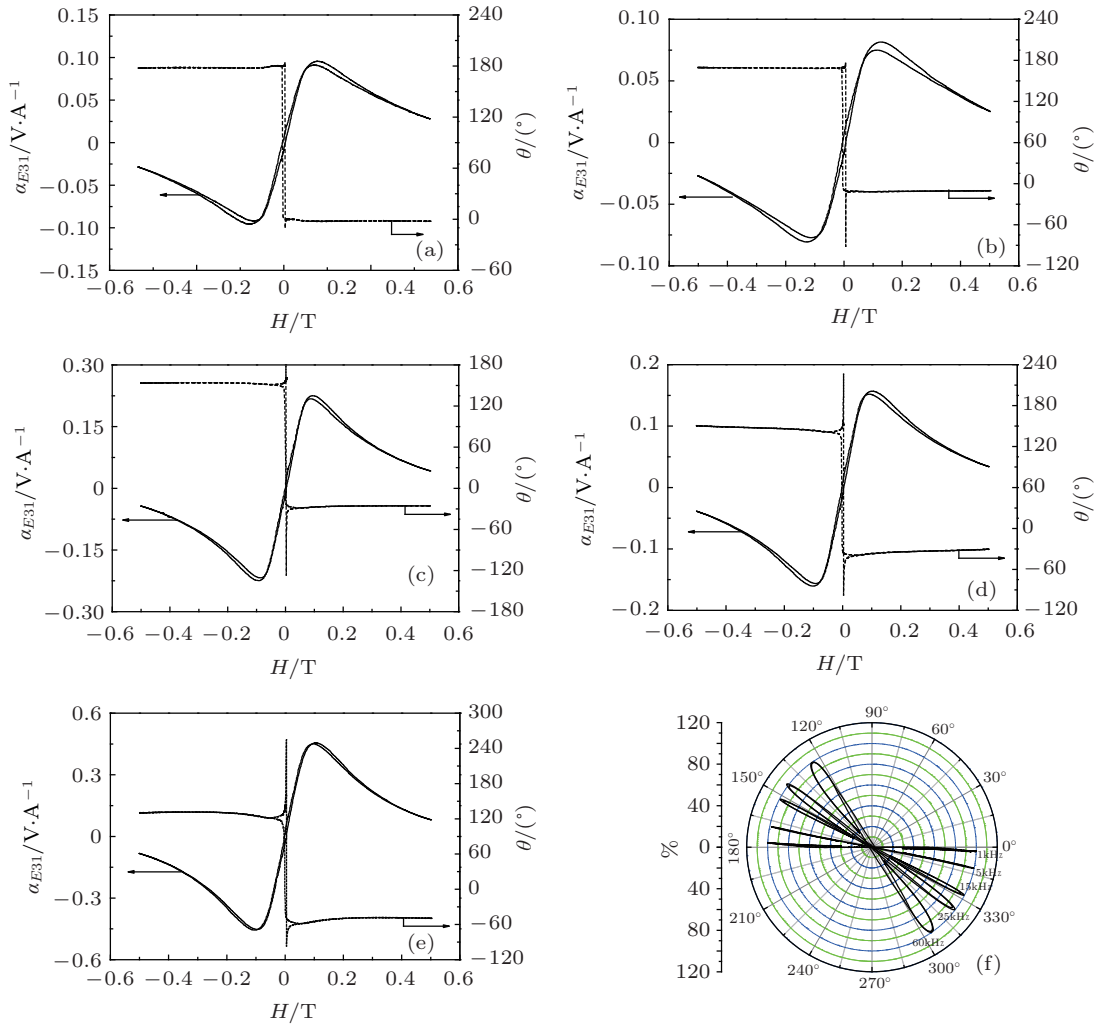


图 3 非谐振频率下 TD/PZT 复合材料的磁电回线 (a)–(e) 1, 5, 15, 25, 60 kHz 下的磁电回线; (f) 极坐标中下的归一化磁电回线

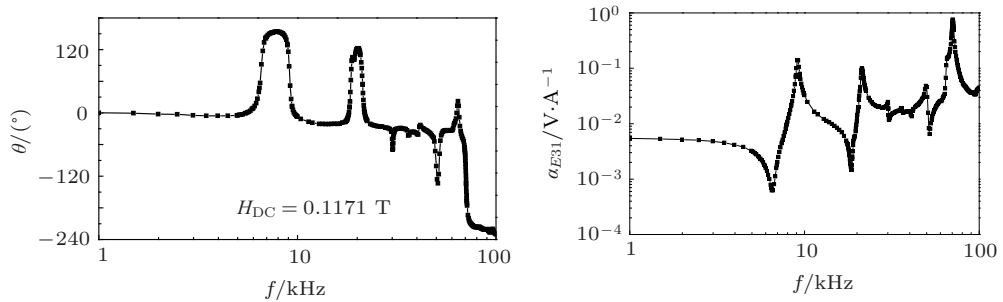


图 4 TDE/PZT 复合材料磁电系数随频率的变化曲线

作为对比,对 TDE/PZT 也进行了同样条件下的性能表征.图 4 给出了 TDE/PZT 复合材料在 0.1171 T 的偏置磁场下的磁电频谱曲线.从图 4 中可以看出,在 9.1, 21.3, 70.7 kHz 附近,样品出现三个明显的谐振峰.在这三个谐振频率附近,相位

也发生了大幅度的变化,变化幅度分别接近 150°, 140° 和 180°.由于 TDE 中含有的环氧树脂比较软,和图 2 相比,图 4 中 TDE/PZT 的谐振频率都略低于相同尺寸的 TD/PZT.

图 5 给出了 TDE/PZT 复合材料在 6 个非谐振

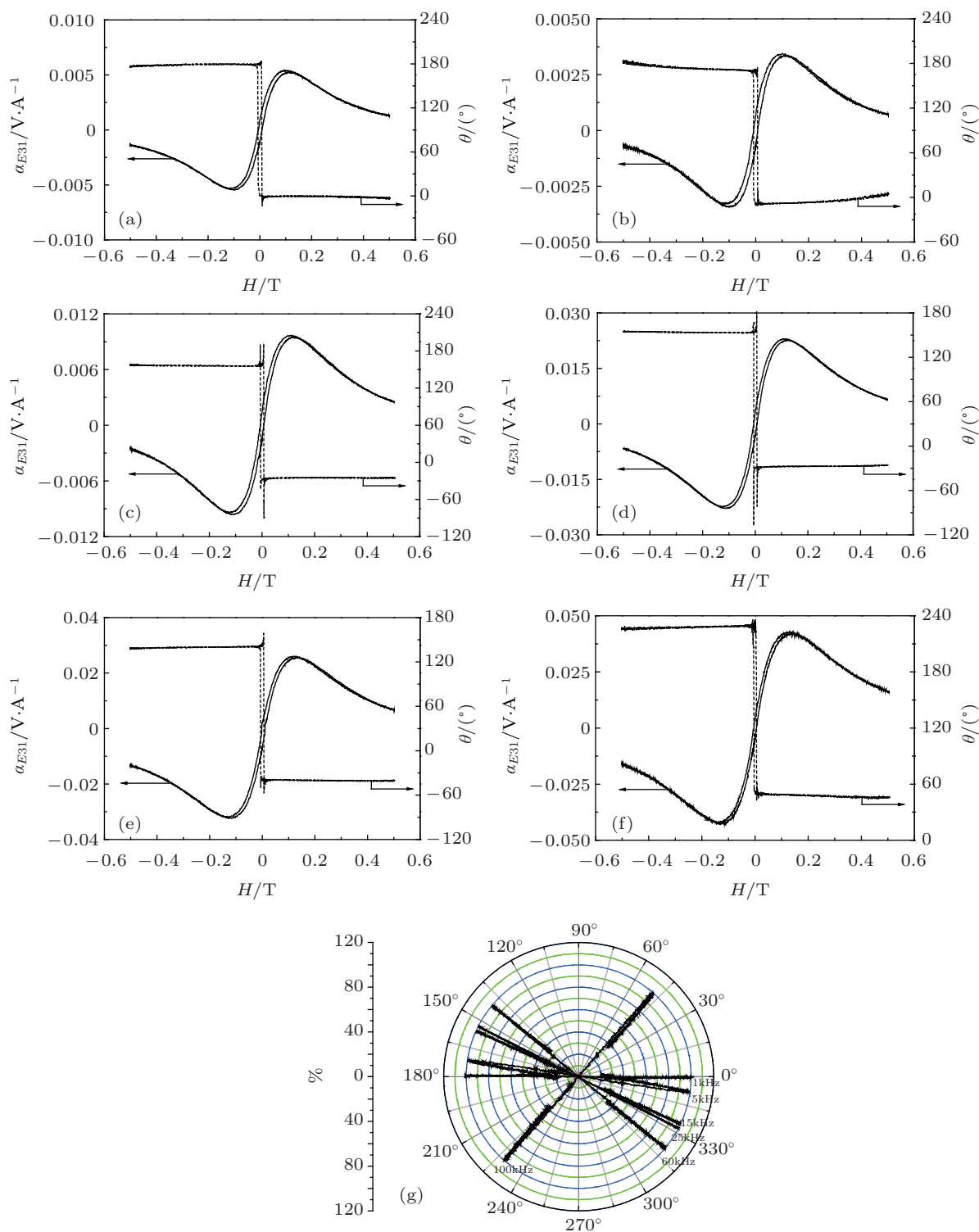


图 5 非谐振频率下 TDE/PZT 复合材料的磁电回线 (a)–(f) 1, 5, 15, 25, 60, 100 kHz 下的磁电回线; (g) 极坐标中下的归一化磁电回线

频率 1, 5, 15, 25, 60 和 100 kHz 下的磁电回线. 从图 5 中可以看出, 除了在 5 kHz 下有小幅度的相位变化之外, 在 1, 15, 25 和 60 kHz 的非谐振频率下, 磁电回线的相位都没有发生明显的变化. 即使频率高达 100 kHz, TDE/PZT 的磁电回线在极坐标中也几乎呈一条直线, 显示出了与 TD/PZT 截然不同的现象.

磁电相位的移动与铁磁相的磁 - 机响应滞后有关. 铁磁相的磁致伸缩 (磁 - 机响应) 来源于非 180° 畴壁移动, 畴壁的运动能力将影响磁 - 机响应速度. 在本文的实验中, TDE/PZT 与 TD/PZT 都是以 Terfenol-D 合金作为铁磁相. TDE/PZT 和 TD/PZT 的磁电相位变化差异可能来源于两种材料中 Terfenol-D 合金畴壁运动能力的差异, 但是由于 TDE 中 Terfenol-D 粉末的粒径较大, 还不足以使颗粒成为一个单畴颗粒 (通常单畴颗粒粒径小于 $1 \mu\text{m}$), 因此二者的磁畴结构没有显著的差异, 因此 TD/PZT 磁电复合材料中明显的磁 - 电相位滞后变化主要不是由畴壁运动能力变化引起的, 否则 TDE/PZT 也应该存在类似的现象. 另一方面, TD/PZT 中铁磁层为均匀的块体, 电阻率很低, 而 TDE 中 Terfenol-D 粉末被环氧树脂包裹, 具有很高的电阻率, 二者的电阻率存在显著的差异, 在高频磁场下二者涡流产生能力具有显著的区别. 并且根据楞次定律, 涡流的产生能力随频率的增加而增加. 因此图 3 中磁电相位移动很可能是由金属块体中的涡流引起的. 为了进一步验证是否为涡流引起的相位移动, 对 Ni 块体/PZT, FeCrCo 块体/PZT 也进行了类似的测量, 同样观察到了显著的磁致相位移动, 在高频下观察到了在极坐标下呈 8 字形的磁电回线; 而在 Ni 粉末/Epoxy/PZT 复合材料、铁氧体/PZT 复合材料和非晶薄带/PZT 复合材料中也开展了相应的研究, 这些材料中的铁磁组元要么具有较小的尺度限制涡流的产生, 要么本身就具有较高电阻率不容易产生涡流, 其磁电回线在极坐标下最终都显示出了近乎直线的形状 (由于篇幅所限, 在本文中没有列出). 因此可以推断, 极坐标下非谐振频率磁电回线出现宽化是由涡流引起的. 而样品在 5 kHz 下的反常现象, 则可能是 Terfenol-D 磁畴结构引起的, 同样的反常变化在 TD/PZT 和 TDE/PZT 中都同时出现.

涡流引起磁电相位随外加直流磁场变化而发生移动的具体过程为: 在铁磁材料中, 涡流的大小正比于磁化强度的变化率 (即磁化强度对时间的微分), 它的相位与交变磁场相差 90° . 涡流产生的磁场, 与微扰磁场叠加, 共同施加到磁电样品上. 微扰

磁场产生的磁电信号与微扰磁场同相位, 而涡流磁场产生的磁电信号与前者具有 90° 相位差, 位于复平面上磁电回线的宽度方向. 涡流随直流磁场的变化程度决定了极坐标下磁电回线的宽度. 根据楞次定律, 金属块体中的涡流的大小与块体中磁化强度的变化率有关. 采用交变法测量磁电效应时, 施加在样品上的磁场是由较大的直流磁场叠加了较小的交变微扰磁场组成, 交变微扰磁场产生的涡流正比于铁磁材料的微分磁导率. 在低磁场下, 磁化强度尚未饱和, 微分磁导率较大, 涡流较强. 在高磁场下, 磁化强度趋于饱和, 微分磁导率接近真空磁导率, 涡流很小. 因此, 磁电回线的相位会随直流磁场变化而发生移动, 使磁电回线在极坐标下呈现一定的宽度, 并且相位移动主要发生在低场范围内. 此外, 由于铁磁材料的磁化强度随外加直流磁场变化存在滞后, 微分磁导率随外加直流磁场也呈现滞后趋势, 涡流随外加直流磁场也随之呈现滞后的趋势, 使得磁电回线的宽度随外加直流磁场也具有滞后的趋势, 在宽化的同时呈现出 8 字形的变化趋势, 如图 3(f).

因此, 要避免磁电相位随直流磁场变化发生漂移, 应该选用高电阻率的铁磁组元, 或者采用薄带或者粉末形式的金属原料来制备磁电复合材料.

3.2 谐振频率下的磁电相位

图 6 为 TD/PZT 复合材料在 11.9 kHz 谐振频率下的磁电回线. 图 6(b) 为极坐标中显示的磁电回线, 整体显示出了非常对称的 8 字形. 随着直流磁场从 0 T 增加到 0.5 T, 相位变化范围在 40° 到 130° 之间, 变化幅度达到了 90° 之多. 在 0.1—0.2 T 之间, 相位变化幅度就接近了 70° , 显示出了很强的磁场敏感性, 明显高于非谐振频率下的情况.

图 7 为在谐振频率附近不同偏置直流磁场下测得的 TD/PZT 复合材料的磁电频谱. 从图 7(a) 中可以看出, 在磁场从 0.04 T 到 0.52 T 的上升过程中 (每隔 0.04 T 测试一次), 磁电频谱的谐振峰发生了显著的移动, 磁场从 0.04 T 增加到 0.08 T 时, 磁电谐振峰向低频方向移动. 磁场从 0.08 T 增加到 0.52 T 时, 谐振峰往高频方向移动. 根据长条形弹性振子的谐振频率公式:

$$f_r = \frac{v}{2l}, \quad (1)$$

$$v = \frac{1}{\sqrt{\rho_s^E}}, \quad (2)$$

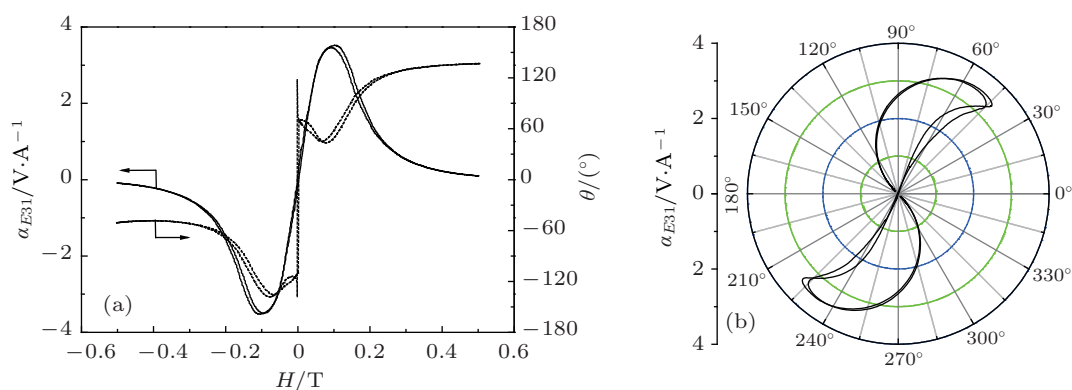


图6 谐振频率 11.9 kHz 下 TD/PZT 复合材料的磁电回线 (a) 11.9 kHz 下的磁电回线; (b) 极坐标中 11.9 kHz 下的磁电回线

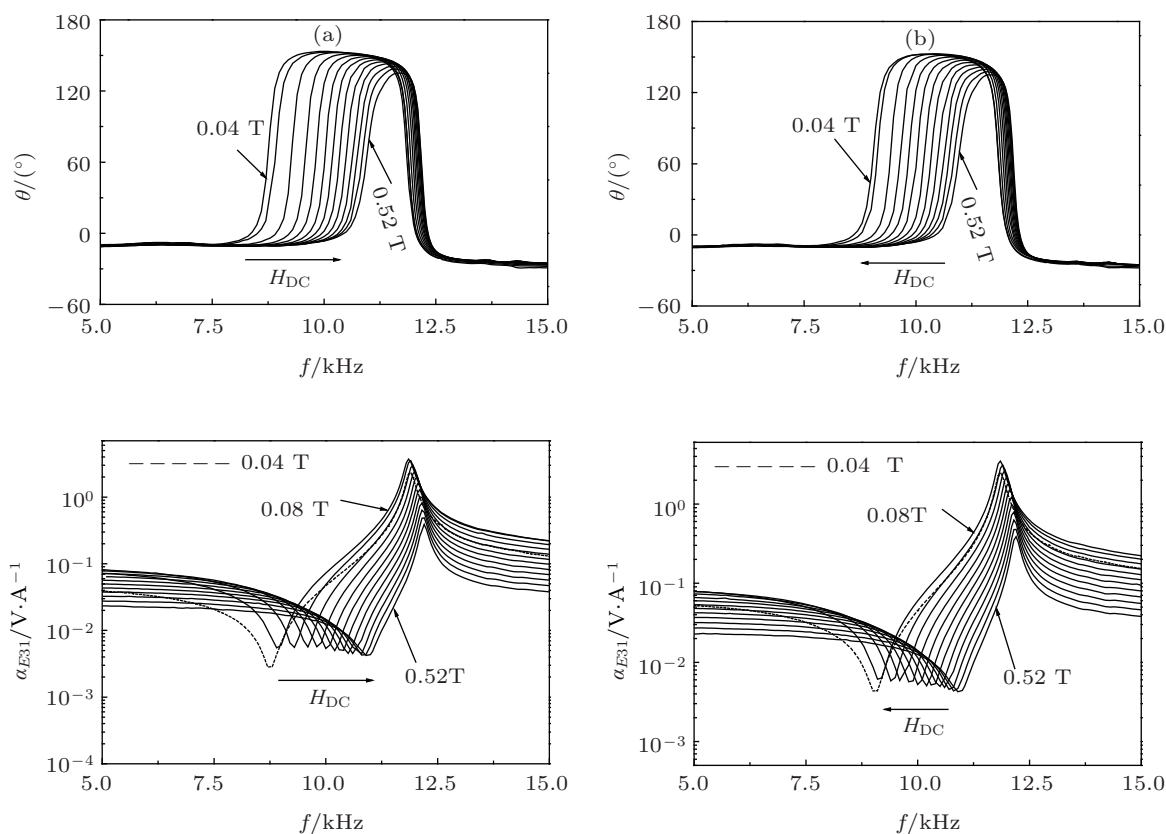


图7 谐振频率附近不同磁场下的频率 - 相位、频率 - 幅值曲线 (a) 磁场上升过程; (b) 磁场下降过程

其中 f_r , v , l 分别为振子的谐振频率、声速和振子的长度, ρ , s_{11}^E 分别为密度和弹性柔度系数. 当振子的密度和尺寸固定时, 谐振频率越高, 振子的柔性系数越低. 图 7 中不同磁场下谐振频率的变化, 表明了不同直流磁场下磁电复合材料的弹性常数发生了显著的变化. Terfenol-D 是目前磁 - 弹耦合最强的材料之一, 具有显著的磁弹性 ($\Delta E-H$) 效应 (即弹性模量随外加直流磁场的变化而发生改变).

Terfenol-D 弹性模量随直流磁场发生的变化, 带动了磁电复合材料整体弹性的变化, 引起谐振频率随直流磁场变化发生改变. 直流磁场在 0—0.52 T 之间变化时, 谐振频率在 11.8—12.2 kHz 范围内移动, 变化幅度大约为 0.4 kHz. 这意味着直流磁场可以改变样品在单一频率下的谐振状态. 同一个频率, 在不同磁场下对应的状态可能是谐振状态, 也可能是非谐振状态. 从图 7 以及图 2 和图 4 的磁

电频谱中都可以发现,磁电相位在靠近谐振频率的范围内会产生较大程度的相位变化,幅度大约在 120° — 180° 之间.因此,当磁电回线的测试频率接近样品的机械谐振频率时,随着直流磁场的变化,由于振子的弹性变化引发谐振频率发生变化,使得测试频率与谐振频率的相对位置随之发生变化,最终导致了显著的磁电相位变化.对于TD/PZT来说,固定测试频率改变直流磁场,等效于图2中固定直流磁场而改变测试频率所起的作用,都导致了显著的相位移动.

因此,在谐振频率附近,磁电回线的大幅度的相位变化来源于铁磁组元的弹性随着直流磁场的变化,相位变化可以达到几十度的幅度,可能成为一种外场调制相位的新途径.

4 结论

在非谐振频率下,块体Terfenol-D/PZT磁电复合材料的磁电相位随直流磁场变化发生小幅度移动,主要来源于涡流的作用,与铁磁组元的尺寸和电阻率有关;在谐振频率附近,块体Terfenol-D/PZT磁电复合材料的磁电相位随直流磁场变化发生的显著移动来源于铁磁组元的弹性随直流磁场的变化.要避免非谐振频率下磁电相位随直流磁场变化发生漂移,应该选用高电阻率的铁磁组元,或者采用薄带或者粉末形式的金属原料来制备磁电复合材料.谐振下磁电回线的相位变化幅度可以达到 90° 之多,可望成为具有潜在应用价值的新型相位调制技术.

-
- [1] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
 [2] Chun S H, Chai Y S, Jeon B G, Kim H J, Oh Y S, Kim I, Kim H, Jeon B J, Haam S Y, Park J Y, Lee S H, Chung J H, Park J H, Kim K H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 177201
 [3] Li T, Jia L J, Zhang H W, Yin S M, Chen S C 2009 *Electron. Compon. Mater.* **28** 71 (in Chinese) [李涛, 贾利军, 张怀武, 殷水明, 陈世钊 2009 电子元件与材料 **28** 71]
 [4] Zhai J Y, Cai N, Shi Z, Lin Y H, Nan C W 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 5685
 [5] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, Kim H 2001 *J. Electroceram.* **7** 17
 [6] Ryu J, Priya S, Carazo A V, Uchino K, Kim H 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2905
 [7] Nan C W, Li M, Huang J H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 144415
 [8] Zhai J Y, Xing Z P, Dong S X, Li J F, Viehland D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062510
 [9] Dong S X, Li J F, Viehland D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4188
 [10] Jia Y M, Luo H S, Zhao X Y, Wang F F 2008 *Adv. Mater.* **20** 4776
 [11] Dong S X, Li J F, Viehland D, Cheng J, Cross L E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3534
 [12] Dong S X, Zhai J Y, Li J F, Viehland D, Bichurin M I 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 243512
 [13] Dong S X, Zhai J Y, Priya S, Li J F, Viehland D 2009 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **56** 1124

Phase drift of magnetoelectric effect in Terfenol-D/PZT composite materials*

Shi Zhan[†] Chen Lai-Zhu Tong Yong-Shuai Zheng Zhi-Bin
Yang Shui-Yuan Wang Cui-Ping Liu Xing-Jun

(*Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 15 August 2012; revised manuscript received 30 August 2012)

Abstract

Bulk Terfenol-D/PZT composite material with laminated structure is prepared by sticky combination method. The magnetoelectric hysteresis loops under different frequencies are measured and analyzed by new plotting method in the polar coordinates. The results show that tiny phase drift occur in a non-resonant-frequency magnetoelectric hysteresis loop and significant phase drift as large as 90 degrees accompanied with a giant magnetoelectric effect occurs in a resonant-frequency magnetoelectric hysteresis loop. Terfenol-D powder/Epoxy/PZT composite material is prepared by fill method and used as contrast material. Comparison reveals that the phase drift in the non-resonant frequency magnetoelectric hysteresis loop is induced by eddy current in the bulk ferromagnetic constituent, while around the resonant frequency, the significant phase drift is derived from the variation of the elastic property induced by the applying magnetic field.

Keywords: magnetoelectric effect, phase, resonance, eddy current

PACS: 75.85.+t, 75.80.+q

DOI: 10.7498/aps.62.017501

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50702047).

[†] Corresponding author. E-mail: shizhan@xmu.edu.cn