

Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe 掺杂 BaTiO₃ 多层膜 中的磁电耦合*

范军峰 张 宁†

(南京师范大学磁电子学实验室, 南京 210097)

(2006 年 12 月 29 日收到, 2007 年 2 月 6 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶法制备了 Fe 掺杂 BaTiO₃ 粉体, 在 1350℃ 下烧结成圆片状多晶样品, 并与 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 胶合成磁电 (ME) 双层膜或三层膜. 实验分析表明 Fe:BaTiO₃ 依然是四方钙钛矿结构, 但是居里温度及相变潜热均略低于纯净 BaTiO₃. 研究了 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO₃ 双层膜和 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 三层膜的 ME 效应. 在 2.8×10^4 A/m 的磁场下, 两者的横向 ME 电压系数均达其峰值, 分别为 6.225 和 26.25 mV·(A·m⁻¹)⁻¹·cm⁻¹. 并且, 用掺杂 BaTiO₃ 制备的双层膜和三层膜的横向 ME 电压系数均为相同条件下用纯净 BaTiO₃ 制备的双层膜和三层膜的横向 ME 电压系数的 1.5 倍. 另外由于不含铅、锆等有害物质, 符合环保要求, 因此采用掺杂 BaTiO₃ 制备的磁电效应器件具有深入研究和应用价值.

关键词: ME 效应, 压电效应, 稀土磁性合金

PACC: 7580, 7760, 7550B

1. 引 言

磁电效应材料由于其传感器制造领域的诱人前景, 近年来受到广泛关注^[1,2]. 磁电效应表现为外磁场诱导产生极化有序和外电场诱导产生磁有序. 磁电效应材料最初是同时具有铁电性和铁磁性的单相物质, 并且由 Landau 和 Lifshitz 从磁晶对称角度给予了说明^[3]. 20 世纪 60 年代 Dzyaloshinskii 等人首先在 Cr₂O₃ 中观测到磁电效应^[4], 但是其磁电系数很小. 随后 Rado 等人对 Cr₂O₃ 的磁电效应进行了深入的研究^[5-7]; 而 Brown 等人从更为普适的角度研究了磁电系数和材料磁导率及介电常数的关系, 并给出磁电系数公式^[8]

$$\alpha_{ij}^2 < \chi_u^e \chi_{ij}^m, \quad (1)$$

其中 χ^e 和 χ^m 分别代表介电常数和磁导率. 这对以后的磁电效应研究, 以及寻求更大磁电系数材料起着指导性作用. 其后关于磁电效应的研究成为物理学、材料学及电子学等诸多学科中极其活跃的一个研究领域^[9]. 由于如 Cr₂O₃ 之类的同时具有铁电性

和铁磁性的物质极少, 并且其磁电系数极小, 因此近年来的研究倾向于铁电-铁磁材料的复合异质结构. 这不仅增广了研究领域, 而且极大地加宽了寻求高磁电系数材料的选择范围. 铁电-铁磁材料的复合异质结构的磁电效应可以表示为^[10]

$$ME = \frac{\Delta M}{\Delta \lambda} \times \frac{\Delta \lambda}{\Delta E}, \quad (2)$$

其中 ΔM 为铁磁相的磁化变化量, ΔE 铁电相的极化变化量, 而 $\Delta \lambda$ 同时代表了铁磁相和铁电相的机械伸缩. Brown 等人^[8]认为, 为了能够获取较大的磁电系数, 应要求材料同时具有较大的介电常数和磁导率. 相应地, 对于铁电-铁磁复合体系, 寻求具有较大的磁致伸缩系数的铁磁材料和具有较大的电致伸缩系数的铁电材料匹配地构成铁电-铁磁复合异质结构成为研究中关注的主要问题. 以往的研究主要集中在 Ni (Co, Mn, Cu) Fe₂O₄-PZT^[11-14], Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-PZT^[15-17]和 La_{1-x}Sr_xMnO₃-PZT^[18,19]等方面. 由于 PZT (Pb(Zr, Ti)O₃) 具有比较大的电致伸缩效应和相对成熟的制备工艺, 是这类铁电-铁磁复合异质结构中最重要铁电材料. 但是由于 PZT 中

* 国家自然科学基金 (批准号: 10674071, 20473038) 和江苏省高技术项目基金 (批准号: BG-2005041) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhangning@njnu.edu.cn

Pb 的含量很高,对环境的污染较大.因此,寻求 PZT 材料的替代物是一个很重要的课题.

近年来有报道, $Fe(Mn)$ 掺杂的 $BaTiO_3$ (BTO)单晶具有很大的可逆电致伸缩效应,并具有较好的抗疲劳性^[20-24].掺杂是用 1% mol 的 Fe^{3+} (Mn^{3+})取代 BTO 中的 Ti^{4+} ,由于 Ti^{4+} 是正四价,而 Fe^{3+} (或 Mn^{3+})是正三价,为了保持价态平衡, $Fe:BTO$ 中会出现氧空位.而根据缺陷的对称理论^[21],在材料充分老化之后,在电场中由 Fe^{3+} 和氧空位组成的缺陷态的短程有序会顺从四方相钙钛矿结构的长程有序,从而使缺陷态的电偶极矩方向和四方相的电偶极矩方向一致.沿 001 方向,表现出极大的电致伸缩现象^[22].由于缺陷态导致的极大电致伸缩是可逆的^[21,22],据此我们设想 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2-Fe:BTO$ 多层膜可能会生成较大的磁电效应.其中的稀土合金 $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ 是近年来发展出的超大磁致伸缩材料.为了便于比较,我们在同等条件下也用纯净 BTO 制备了同类双层膜和多层膜.

2. 样品表征

首先用溶胶-凝胶法制备 Fe 掺杂 BTO($BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O_3$)和纯净的 BTO 前驱粉体.将粉体压制成直径为 10 mm,厚度 1—2 mm 的圆片,置于氧化铝模具中,在 1350℃ 下烧结 10 h.将样品充分抛光之后,形成厚度为 1 mm,直径为 10 mm 的圆片;在圆片样品两个表面制备出电极后,加热至大约 200℃,超过 $BaTiO_3$ 的居里温度(约为 120℃),在 $10\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电场中极化至室温,便得到所需的圆片状 $Fe:BTO$ 和 BTO 样品.

1350℃ 下烧结而成的 $Fe:BTO$ 和纯净 BTO 的 X 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示.该 XRD 实验采用转靶衍射仪(D/max-rC Rigaku),并采用 $CuK\alpha_1$ 射线辐射.纵轴的 I 为衍射强度.图 1 显示,在同等条件下制备的 $Fe:BTO$ 和纯净 BTO 均属四方相钙钛矿结构,点群为 4 mm. $BaTiO_3$ 中 Ti^{4+} 离子半径是 0.064 nm,而 Fe^{3+} 离子半径也是 0.064 nm.虽然 Fe^{3+} 掺杂 BTO 造成氧空位的出现,但没有改变四方相的晶体结构.

BTO 的铁电-顺电相变是一级相变,有相变潜热.在居里点上,由铁电相转变为顺电相要吸收热量.本文对纯净 BTO 和 Fe 掺杂 BTO 进行了差热分析(DSC),DSC 在氮气氛围中从 25℃ 升温至 250℃,

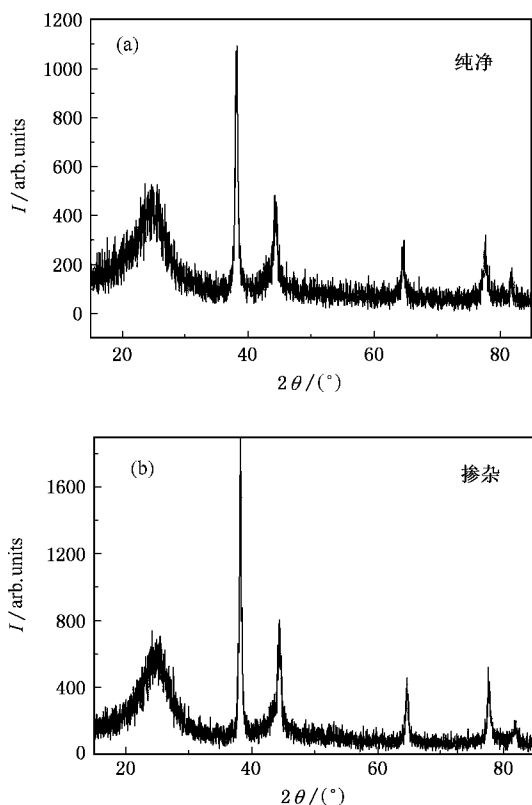


图 1 纯净 BTO(a)和 Fe 掺杂 BTO(b)的 XRD 图谱

升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.图 2 为其 DSC 的结果.图 2 纵轴(dQ/dt)为归一化热流.纯净 BTO 样品质量为 12.810 mg,居里点为 110.66°C ,相变潜热为 0.976 J/g ,合 227.6 J/mol ,而 BTO 标准样品的相变潜热为 210 J/mol ,两者符合得较好. $Fe:BTO$ 样品质量为 15.810 mg,居里点为 103.27°C ,相变潜热为 0.7285 J/g ,合 169.9 J/mol .

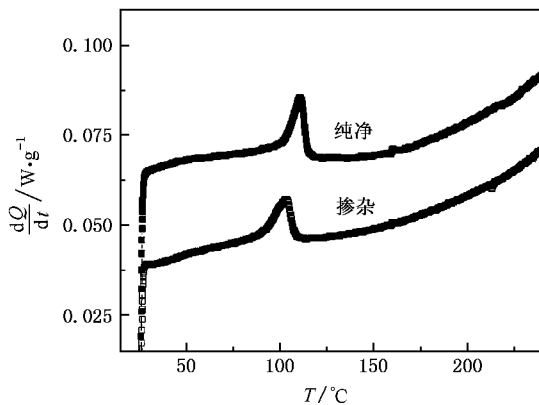


图 2 纯净 BTO 和 Fe 掺杂 BTO 的 DSC 曲线

多层复合材料的 ME 效应是通过层间机械应力-应变实现的.所以,其中铁磁相的磁致伸缩效应的

强弱和传递效率对材料的 ME 效应的特性起着关键作用. $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ (TDF) 三元系合金由于有较高的铁磁-顺磁转变居里点和超大的磁致伸缩效应, 已成为磁电效应器件中磁致伸缩相材料的一个较理想的选择. 本实验中所采用的 TDF 是购买的成品. 其形状为直径 8 mm, 厚度 1 mm 的圆片状. 采用标准应力计(应变片)测量了 TDF 样品的磁致伸缩特性. 用磁称方法测量了其磁热曲线. 结果示于图 3. 磁致伸缩的测量采用磁场平行于圆片状样品的圆形表面. 因为通常这个方向有最大的磁致伸缩系数 λ_{11} . 另外 ME 效应测量也主要沿此方向. 由图 3 可知, 本文所采用的 TDF 样品的磁致伸缩系数可达 $\lambda_{11} = 1.5 \times 10^{-9}$, 居里温度 T_C 约为 383°C (565 K). 这与文献报道基本吻合.

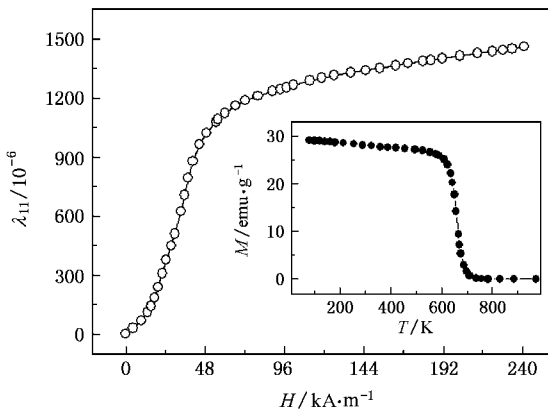


图 3 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ 样品的(沿圆盘表面)磁致伸缩系数随磁场的变化关系. 插图为 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ 样品的磁热曲线

将 Fe:BTO 和 TDF 胶合, 所用黏合剂为缓干型环氧树脂及硬化剂. 发现树脂层厚度为 0.01—0.02 mm 具有最好的粘胶效果, 使多层膜达到最佳的弹性耦合.

将胶合好的样品置于同时具有偏置磁场 H 及交变磁场 δH 的测量腔中. H 与 δH 两者相互平行. δH 的大小为 160—240 $A \cdot m^{-1}$, 频率为 100 Hz. 样品两端电极通过前置放大器接到锁相放大器上, 样品两端的电势差便在锁相放大器上显示.

3. 实验结果及讨论

磁电效应系数由关系式 $\alpha_E = \delta E / \delta H$ 表示. 磁场 H 及 δH 沿平行于样品平面方向测得的(横向) ME 电压系数记为 $\alpha_{E,31}$; 而 H 及 δH 沿垂直于样品

平面方向测得的(纵向) ME 电压系数记为 $\alpha_{E,33}$. 通常 $\alpha_{E,31}$ 比 $\alpha_{E,33}$ 大 3—4 倍^[25]. 所以我们主要关注 $\alpha_{E,31}$.

图 4 给出了双层膜 TDF-Fe:BTO 和 TDF-BTO 的磁电效应系数随磁场变化关系, 其磁电系数分别记为 α_{bd} 和 α_{bp} . 从图中可以看出, 在起始阶段, α_{bd} 和 α_{bp} 随磁场很快地增长, 大致在 28 $kA \cdot m^{-1}$ 时, α_{bd} 和 α_{bp} 几乎同时达到最大值, 分别为 6.225 $mV \cdot (A \cdot m^{-1})^{-1} \cdot cm^{-1}$ 和 4.775 $mV \cdot (A \cdot m^{-1})^{-1} \cdot cm^{-1}$. 之后 α_{bd} 和 α_{bp} 逐渐下降, 在磁场达到 240 $kA \cdot m^{-1}$ 之后, α_{bd} 和 α_{bp} 基本上水平地趋于零. TDF-Fe:BTO 的磁电效应系数比 TDF-BTO 的磁电效应系数有明显的增大, 大致增大 50%.

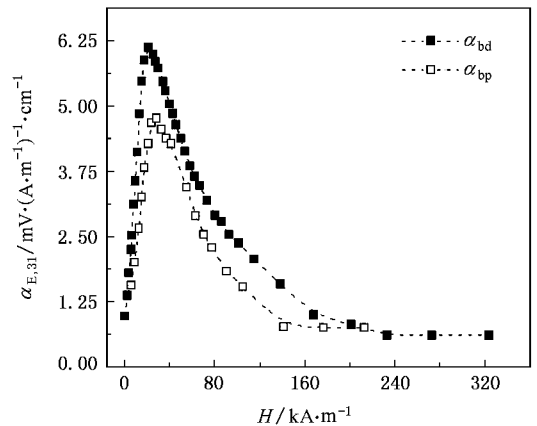


图 4 TDF-BTO 及 TDF-Fe:BTO 双层膜的横向 ME 电压系数随偏置磁场的变化关系

图 5 描述了三层膜 TDF-Fe:BTO-TDF 和 TDF-BTO-TDF 的磁电效应系数随磁场的变化关系, 其磁电系数分别记为 α_{td} 和 α_{tp} . 同样地, α_{td} 和 α_{tp} 随磁场

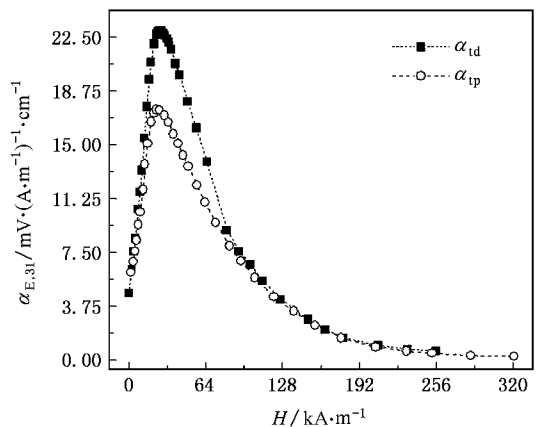


图 5 TDF-BTO-TDF 及 TDF-Fe:BTO-TDF 三层膜的横向 ME 电压系数随偏置磁场的变化关系

的关系与两层时的 α_{bd} 和 α_{bp} 一致. 同样大致在 $28 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时, α_{bd} 和 α_{bp} 同时达到最大值, 约分别为 $26.25 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $17.5 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 亦大致增大了 50%.

比较图 4 与图 5, 可以发现三层膜的 ME 电压系数约为同类材料构成的双层膜的 3.6 倍. 由于粘结多层膜之间的磁电耦合是通过层间弹性应力-应变实现的, 而相邻层之间只有弹性连结而无电连结, 因此三层膜的 ME 电压系数比双层膜中大数倍的事实不能仅仅归结为层间耦合的改善. 相对与双层膜, 三层膜中层间弹性应变的线性度的改善也应该是一个重要的因素. 关于这一点我们将在后续工作中专文讨论. 从应用角度讲, 无疑粘结三层应更具前景.

据报道, 镍铁氧体(单晶 λ PZT) 中 $\alpha_{E,31}$ 可达到 $5 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[25]; TDF-PZT 中 $\alpha_{E,31}$ 可达 $58.5 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[17]. 虽然本实验中 α_{bd} 和 α_{bp} 最大为 $6.25 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $4.75 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, α_{td} 和 α_{tp} 最大值为 $23.125 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $17.5 \text{ mV} \cdot (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 在两层和三层膜中, Fe 掺杂的体系比纯净的体系大 30% 左右. 尽管数值并不是很大, 但是制备较为简单, 成本

较低, 而且改变 $BaTiO_3$ 传统意义上“坏”铁电体的概念, $BaTiO_3$ 的改性问题具有相当的研究和应用价值; 同时不含铅、锆等有害物质, 符合环保要求.

4. 结 论

1) 采用溶胶-凝胶法和高温烧结法制备具有较好的电致伸缩性质 $Fe:BaTiO_3$ 样品. $Fe:BaTiO_3$ 依然是四方相钙钛矿结构, 但是居里温度比纯净 $BaTiO_3$ 略低, 相变潜热也略低. 由于不含铅、锆等有害物质, 符合环保要求, 掺杂 $BaTiO_3$ 具有深入研究和应用价值.

2) 采用慢干型环氧化物粘合剂和适当的粘合技巧避免了接触面的层间扩散和漏电流, 获得具有良好层间弹性耦合的 ME 双层膜 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO_3$, $BaTiO_3-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ 和三层膜 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO_3-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$, $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO_3-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$.

3) 在双层膜和三层膜上分别测得了 1% 掺杂 $Fe:BaTiO_3$ 比纯 $BaTiO_3$ 大 50% 的磁电系数, 并且饱和磁场较低.

- [1] Busch-Vishniac L J 1998 *Phys. Today* **51** 28
- [2] Fujinura N, Ishida T, Yoshinura T, Ito T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1011
- [3] Landau L D, Lifshitz E M 1960 *Electrodynamics of Continuous Media Pergamon* (London Oxford Press) p11
- [4] Dzyaloshinskii I E 1960 *J. Exptl. Theoret. Phys.* (U. S. S. R) **37** 881
- [5] Folen V J, Rado G T, Stalder E W 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 607
- [6] Rado G T 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 609
- [7] Rado G T, Folen V J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 310
- [8] Brown W F, Homreich R M, Shtrikman S 1968 *Phys. Rev.* **168** 574
- [9] Manfred F 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R1
- [10] Nan C W 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6082
- [11] Kothale M B, Patankar K K, Kadam S L, Mathe V L, Rao A V, Chougule B K 2003 *Materials Chem. and Phys.* **77** 691
- [12] Srinivasan G, DeVreugd C P, Flattery C S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2550
- [13] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, Zeng M, Wang Y, Jiang H, Zhou W Q, Wang G H, Liu J M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122501
- [14] Srinivasan G, Rasmussen E T, Hayes R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014418
- [15] Wan H, Xie L Q, Wu X Z, Liu X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3872 (in Chinese) [万红, 谢立强, 吴学忠, 刘希从 2005 物理学报 **54** 3872]
- [16] Dong S, Li J F, Viehland D, Cheng J, Cross L E 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3534
- [17] Wan J G, Liu J M, Chand H L W, Choy C L, Wang G H, Nan C W 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9916
- [18] Zhang N, Yin X M, Wang M, Schneider T, Srinivasan G 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 463
- [19] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J, Hayes R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134402
- [20] Ren X B, Otsuka K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1016
- [21] Ren X B 2004 *Nature Mater.* **3** 91
- [22] Zhang L X, Chen W, Ren X B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5658
- [23] Zhang L X, Ren X B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 174108
- [24] Zhang L X, Ren X B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094121
- [25] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, Srinivasan R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408

Magnetolectric coupling in laminate composites $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ and Fe-doped $BaTiO_3$ *

Fan Jun-Feng Zhang Ning[†]

(*Magnetolectric Laboratory ,Nanjing Normal University ,Nanjing 210097 ,China*)

(Received 19 December 2006 ; revised manuscript received 6 February 2007)

Abstract

Fe-doped $BaTiO_3$ has been synthesized with sol-gel technique. The doped perovskite was found to have tetragonal structure. The transformation point of ferroelectric to paraelectric and the latent heat of the transformation were observed to be a little less than those for pure $BaTiO_3$. Layered composites $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}/Fe:BaTiO_3$ have been fabricated. Their magnetolectric (ME) effect has been investigated. The transverse ME voltage coefficient for the bilayer $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO_3$ and the trilayer $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe:BaTiO_3-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ can reach 6.225 and 26.25 $mV \cdot (A \cdot m^{-1})^{-1} \cdot cm^{-1}$, respectively, under a bias magnetic field of 2.8×10^4 A/m at room temperature, which are about 50% larger than those for the bilayer and trilayer composed of pure $BaTiO_3$.

Keywords : magnetolectric effect , piezoelectric material , rare earth ferromagnetic alloy

PACC : 7580 , 7760 , 7550B

* Project supported by the National Natural Science Foundations of China (Grant Nos. 10674071 , 20473038) and the Foundation of High-Technology Project in Jiangsu Province ,China (Grant No. BG-2005401).

[†] Corresponding author. E-mail : zhangning@njnu.edu.cn