

准 2-2 型磁电多层复合材料的磁电性能*

马 静 施 展 林元华 南策文†

(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2008 年 3 月 10 日收到, 2008 年 4 月 11 日收到修改稿)

用带底座的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 薄片阵列作为压电相, Terfenol-D 粉末与树脂的混合物作为磁致伸缩相, 灌注复合得到准 2-2 型磁电多层三相复合材料. 研究了这种准 2-2 型多层结构在不同偏置磁场和不同角度下的磁电效应. 其面内相互垂直的两个方向磁电电压系数分别在 0.15 和 0.225 T 磁场下达到峰值, 低频下分别为 $1.62 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \text{ T}^{-1}$ 和 $1.75 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \text{ T}^{-1}$, 而在垂直于面内方向, 低频下磁电系数仅有 $1.3 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \text{ T}^{-1}$, 体现出显著的磁电各向异性. 这种准 2-2 型磁电多层复合材料具有较好的交流磁场灵敏度, 在谐振频率下可以探测到 10^{-9} T 的交流磁场的变化. 进行合适的设计和排列, 可以探测空间磁场的大小和方向, 有望应用于磁场传感器等领域.

关键词: 磁电效应, 多铁性, 多层复合材料

PACC: 8160H, 7580

1. 引 言

磁电效应是材料在外磁场作用下产生电极化或者在外电场作用下产生磁极化的现象. 经过 40 多年的基础研究, 近年来各国的研究者更加关注于磁电材料的应用. 最近的研究表明, 磁电材料在磁传感、磁存储与磁记录、磁力成像技术、多态记忆元件等方面都有很大的应用潜力^[1-3].

由压电材料和磁致伸缩材料复合得到的磁电复合材料从 20 世纪 70 年代起就以其显著的磁电效应引起了人们的关注^[4]. 迄今为止, 研究者们已经系统研究了陶瓷复合材料、铁电-铁磁合金复合材料、陶瓷-合金-高分子复合材料等体系. 对 0-3, 2-2, 1-3 等结构的两相及三相磁电复合材料, 可通过调控不同的结构和相成分来提高材料的磁电性能^[5-10]. 目前实验中得到最大的磁电系数约为 $5 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ^[10]. 对于块体材料, 由于体积的限制, 更多的应用研究集中在磁传感器方面, 测量直流和交流磁场的大小. 由高品质因子 PMN-PT 单晶与 Terfenol-D 粘结制成的 L-L 结构磁电复合材料可以认为是磁传感器的原型^[11], 沿着长轴方向对材料施加交变磁

场, 使用锁相放大器测量压电晶体两端的电压. 目前, 通过结构设计和降噪处理已经制得了无源交流磁场^[12]和有源直流磁场^[13]传感器的原型, 分别具有 10^{-12} T 的交流磁场和 10^{-8} T 的直流磁场灵敏度. 其交流磁场灵敏度可与用于超低磁场探测的超导量子干涉器件相媲美. 但对于空间磁场的探测, 不但需要知道磁场的大小, 也需要知道磁场的方向, 这就要求磁电材料具有较强的磁电各向异性. 本文在三相磁电材料研究的基础上^[14-19], 通过结构设计制备了一种准 2-2 型磁电多层三相复合材料, 使其具有磁电各向异性, 并且研究了这种结构在不同方向的磁电性能及其对于交流小磁场的响应.

2. 实 验

研究中选用具有良好压电性能的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT-5A) 陶瓷作为压电相, Terfenol-D 粉末作为磁致伸缩相, 可以在室温下固化的低黏度树脂作为分散 Terfenol-D 粉末的基体和黏合剂.

这种准 2-2 型磁电多层复合材料采用切割-灌注法制备, 如图 1 所示. 首先将原始尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 PZT 陶瓷块沿厚度方向(3 方向)极

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2006AA03Z101) 国家重点基础研究发展计划(批准号 2009CB623303) 和国家自然科学基金(批准号: 50621201) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: cwnan@tsinghua.edu.cn

化极化电场为 2×10^6 V/m. PZT 的性能为压电常数 $d_{33} = 3.76 \times 10^{-10}$ C/N, 介电常数 $\epsilon_r = 1220$ (在 1 kHz 频率下). 利用精密切割机 (EC-400 型) 沿 1 方向按照预先设计的尺寸切割得到图 1(c) 所示的形状, 其中每一片 PZT 的尺寸为 $10 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$, 底座的厚度约为 0.4 mm . 再将 Terfenol-D 粉末分散在树脂中 (其中 Terfenol-D 的体积分数为 25%) 形成具有一定流动性的混合物作为磁致伸缩基体, 灌注在模具中以填充 PZT 薄片阵列之间的间隙. 待树脂固化后, 就可得到这种准 2-2 型磁电多层复合材料, 如图 1(c) 所示.

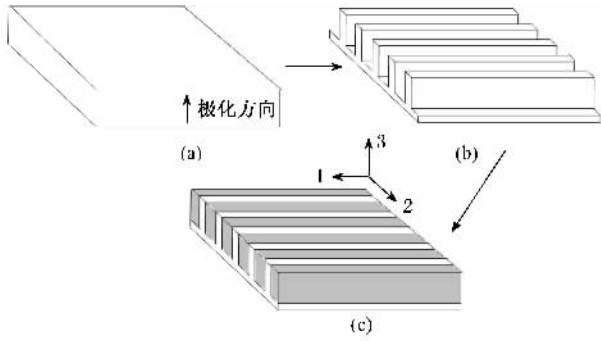


图 1 准 2-2 型磁电多层三相复合材料制备示意图 (a) 切割前的 PZT 陶瓷块 (b) 带底座的 PZT 薄片阵列 (c) 灌注 Terfenol-D/树脂基体后的准 2-2 型磁电多层复合材料

将与 3 方向垂直的上下表面被银浆作为电学测试电极. 用 HP4194A 阻抗分析仪和标准 d_{33} 测试仪测得复合材料的介电常数和压电系数分别为 $\epsilon_r = 258$, $d_{33} = 2.97 \times 10^{-10}$ C/N. 由函数信号发生器激励的亥姆霍兹线圈产生交流磁场, 样品在磁场中产生的电信号经电荷放大器转换放大后由示波器探测, 具体的测试过程如文献 [15] 所述. 当磁场分别沿 1, 2 和 3 方向施加时, 磁电系数以 dE_3/dH_1 , dE_3/dH_2 , dE_3/dH_3 表示.

3. 结果与讨论

对于没有底座的 2-2 型复合材料, 沿着 3 方向, 压电相与磁致伸缩相是并联连接到外电极上的, 复合材料的电容是两相电容的加和. 所以, 理论上用简单的并联法则, 可以计算纯 2-2 型磁电复合材料的介电常数和压电系数分别为

$$\epsilon_{2-2} = f_{\text{PZT}} \epsilon_{\text{PZT}} + (1 - f_{\text{PZT}}) \epsilon_{\text{TDE}}, \quad (1)$$

$$d_{33}^{2-2} = \frac{f_{\text{PZT}} d_{33}^{\text{PZT}} s_{33}^{\text{TDE}}}{f_{\text{PZT}} s_{33}^{\text{TDE}} + (1 - f_{\text{PZT}}) s_{33}^{\text{PZT}}}, \quad (2)$$

其中 f_{PZT} 是陶瓷片的体积分, ϵ_{PZT} , ϵ_{TDE} 和 ϵ_{2-2} 分别是 PZT, TDE 基体和纯 2-2 结构的相对介电常数, s_{33}^{PZT} 和 s_{33}^{TDE} 分别是 PZT 和基体的柔顺系数, $s_{33}^{\text{PZT}} = 1.87 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$, $s_{33}^{\text{TDE}} = 7.44 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$, $\epsilon_{\text{TDE}} = 16$. 对于图 1(c) 中的准 2-2 型复合材料, 沿 3 方向, 其顶层就是纯 2-2 结构, 复合材料的电容是顶层纯 2-2 结构和底座纯 PZT 的两层的串联. 因而运用串联法则, 准 2-2 型结构的介电常数和压电系数分别为

$$\frac{1}{\epsilon_r} = \frac{f_{\text{base}}}{\epsilon_{\text{PZT}}} + \frac{1 - f_{\text{base}}}{\epsilon_{2-2}}, \quad (3)$$

$$d_{33} = \frac{f_{\text{base}} d_{33}^{\text{PZT}} \epsilon_{2-2} + (1 - f_{\text{base}}) d_{33}^{2-2} \epsilon_{\text{PZT}}}{f_{\text{base}} \epsilon_{2-2} + (1 - f_{\text{base}}) \epsilon_{\text{PZT}}}, \quad (4)$$

其中 $f_{\text{base}} = 0.13$, ϵ_{2-2} 和 d_{33}^{2-2} 分别由 (1) 和 (2) 式所确定. 代入以上数据, 可以计算得到复合材料的介电常数和压电系数分别为 $\epsilon_r = 272$, $d_{33} = 1.87 \times 10^{-10}$ C/N. 实验测得的介电常数 ($\epsilon_r = 258$) 与计算结果基本符合, 但实测的压电系数 ($d_{33} = 2.97 \times 10^{-10}$ C/N) 则明显比计算值大, 这是因为 PZT 薄片阵列之间的间隙较小, 测量时压电测试仪的圆球型探头更多地压在 PZT 顶端或与 PZT 顶端接触, 因而测得数值接近块体 PZT 的压电系数, 使得总体的测量值较大. 另外, s_{33}^{TDE} 与实际情况的偏差也可能使得计算值偏小.

当磁场沿不同方向施加时, 实验测定的准 2-2 型磁电多层复合材料的磁电系数与偏置磁场强度的关系如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 材料具有很强的磁电各向异性. 其中, 当外磁场平行于 1 或 3 方向时, 测得的磁电系数都随着外磁场的增加表现出先增加后减小的趋势, 二者达到最大值时的外磁场 H_{DC} 有所不同. 样品中磁致伸缩相在 3 方向的尺寸较小, 因而退磁场较大, dE_3/dH_3 在 0.225 T 时有最

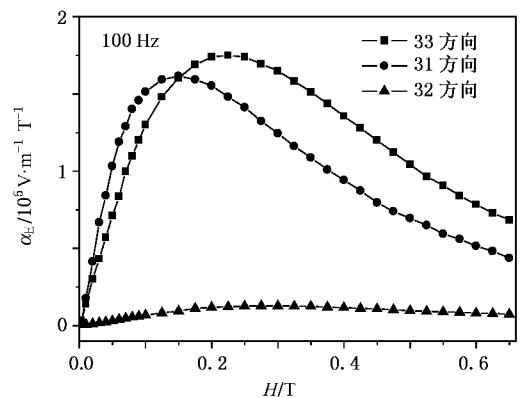


图 2 准 2-2 型磁电多层复合材料的磁电系数随偏置磁场的变化关系

大值 $1.75 \times 10^5 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\text{T}^{-1}$; 而样品 1 方向的尺寸较大, 退磁场小, 因而 dE_3/dH_1 在略低的偏置磁场 0.15 T 时达到最大值 $1.62 \times 10^5 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\text{T}^{-1}$. 但是, 当外磁场平行于 2 方向施加时, 样品只有很小的磁电响应, 最大值仅为 $1.3 \times 10^4 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}\text{T}^{-1}$.

为了比较, 选取多层结构中的一个单元, 制备一种由 PZT 和 Terfenol-D/树脂构成的双层 2-2 复合材料, 如图 3(a) 所示, 其中 PZT 仍沿面内 3 方向极化. 将这个双层样品进行相同的磁电测试, 图 3(b) 显示磁场沿 2 方向施加时, 样品的磁电响应并没有被强烈抑制, dE_3/dH_2 与 dE_3/dH_1 , dE_3/dH_3 具有相同的量级.

对比这两种结构可以发现, 准 2-2 型复合材料包括一个 PZT 底座与 PZT 薄片阵列成为一体, 当磁场方向平行于 2 方向时, 磁性相沿 2 方向的主磁致伸缩应变会受到 PZT 底座的强烈约束, 不能产生有效的应变传递到压电相上, 因而由压电效应产生的电极化就很小, 该方向上的磁电效应被抑制. 而在纯 2-2 结构中, 磁性相在 2 方向机械自由, 其磁致伸缩应变不受限制, 能够产生较大的磁电效应. 在以前报道的准 1-3 结构中^[17], 虽然也有底座, 但磁致伸缩相在面内方向二维连通, 其磁致伸缩行为受约束不大, 磁电各向异性不显著. 所以设计这种准 2-2 型磁电多层复合材料可以使材料表现出强磁电各向异性.

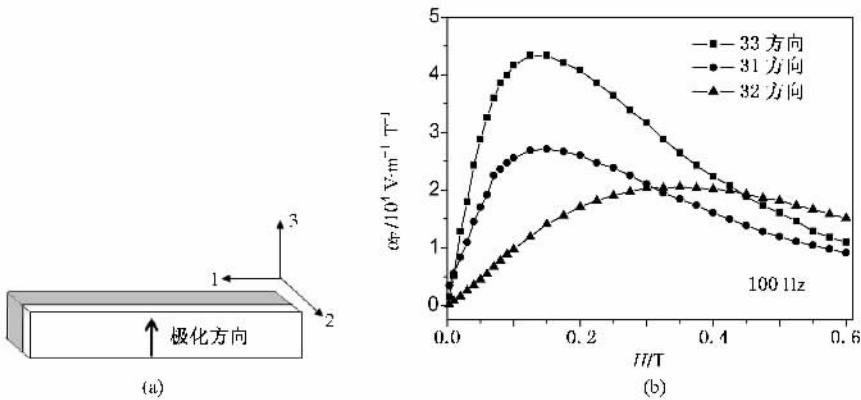


图 3 2-2 结构双层磁电复合材料 (a) 示意图 (b) 磁电系数随偏置磁场的变化关系

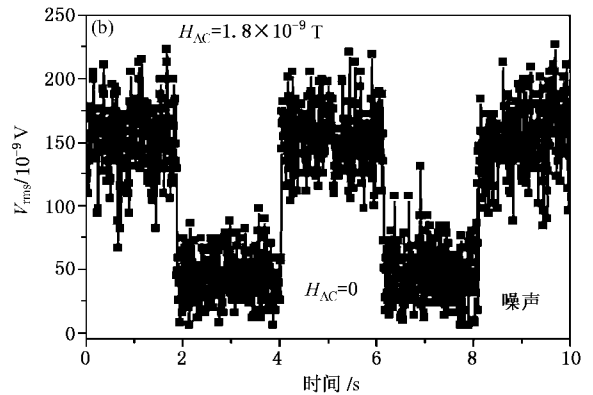
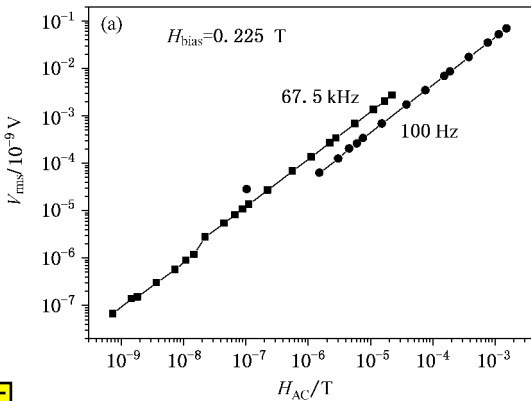


图 4 准 2-2 型磁电多层复合材料的磁电电压信号 (a) 在 100 Hz 和 67.5 kHz (谐振频率) 下随交流磁场的变化关系 (b) 在谐振频率为 67.5 kHz 下对 $1.8 \times 10^{-9} \text{ T}$ 交流磁场的通断响应

实验中测试了这种准 2-2 型磁电多层复合材料对交流小磁场的响应, 结果如图 4 所示. 在较低频率 (100 Hz) 下, 样品由于磁电效应产生的信号在 $10^{-6} \text{ T} < H_{AC} < 10^{-3} \text{ T}$ 范围内与交流磁场有良好的线性关系. 而在样品谐振频率 (67.5 kHz) 附近窄频带范围内, 材料由于更大的磁电系数, 在 $10^{-9} \text{ T} < H_{AC} <$

10^{-5} T 范围内, 随着 H_{AC} 的减小, 磁电信号呈线性减小. 在没有磁屏蔽的普通环境内, 该样品能够较准确地探测到的最小磁场为 $1.8 \times 10^{-9} \text{ T}$. 图 4(b) 显示了在谐振频率下, 通断 $H_{AC} = 10^{-9} \text{ T}$ 的小磁场时观察到的磁电电压变化. V_{rms} 为锁相放大器的幅值输出信号, 随着 H_{AC} 的通断, V_{rms} 值发生了明显变化. 这说

明该磁电复合材料能够探测到 10^{-9} T 的磁场变化. 从图中可以看出, 不施加 H_{AC} 时, 锁相放大器测量到约 5×10^{-8} V 的噪声信号. 由于测试是在没有磁屏蔽的环境中进行的, 这个噪声可能来源于环境磁场的干扰和测试系统引入的干扰, 如果在专门的磁屏蔽环境下, 还可能探测到更小的磁场.

4. 结 论

通过切割-灌注方法制备了带有底座的准 2-2

型磁电多层三相复合材料, 用并联和串联法则计算得到的复合材料介电常数与实验测试结果基本符合. 这种准 2-2 型结构具有良好的磁电各向异性, 垂直于面内方向的磁电效应基本被 PZT 底座的约束作用所抑制, 面内方向则表现出较大的磁电响应. 若将三个相同的样品进行适当的设计和排列, 则可以探测空间磁场的大小和方向. 这种准 2-2 型复合材料对于交流磁场 10^{-9} T 的灵敏度更为空间磁场探测提供了较高的精确度, 有望应用于磁场传感器的制备.

- [1] Ramesh R , Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [2] Fiebig M 2005 *J. Phys. D* **38** R123
- [3] Eerenstein W , Mathur N D , Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [4] Suchtelen J 1972 *Philips Res. Rep.* **27** 28
- [5] Nan C W , Bichurin M I , Dong S X , Viehland D , Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [6] Ryu J , Priya S , Carazo A V , Uchino K 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2905
- [7] Srinivasan G , Rasmussen E T , Levin B J , Hayes R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134402
- [8] Nan C W , Liu L , Cai N , Zhai J Y , Ye Y , Lin Y H , Hong L J , Xiong C X 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3831
- [9] 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]
- [10] Dong S X , Zhai J Y , Li J F , Viehland D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252904
- [11] Dong S X , Li J F , Viehland D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2265
- [12] Zhai J Y , Dong S X , Li J F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062510
- [13] Dong S X , Zhai J Y , Li J F 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 082907
- [14] 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]
- [15] Nan C W , Cai N , Shi Z , Zhai J Y , Liu G , Lin Y H 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014102
- [16] Shi Z , Ma J , Lin Y H , Nan C W 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 043902
- [17] Shi Z , Nan C W , Zhang J , Ma J , Li J F 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 124108
- [18] Zhou J P , Shi Z , Liu G , He H C , Nan C W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3766 (in Chinese) [周剑平、施 展、刘 刚、何泓材、南策文 2006 物理学报 **55** 3766]
- [19] Ma J , Shi Z , Nan C W 2007 *Adv. Mater.* **19** 2571

Magnetoelectric properties of multiferroic composites with pseudo 2-2 type multilayered structure^{*}

Ma Jing Shi Zhan Lin Yuan-Hua Nan Ce-Wen[†]

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 10 March 2008 ; revised manuscript received 11 April 2008)

Abstract

A pseudo 2-2 type multilayered magnetoelectric composite of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ slice array (with base) and Terfenol-D/epoxy medium was prepared by the dice-and-fill technique. Obvious magnetoelectric anisotropy was observed in the pseudo 2-2 type composite , e.g. , the magnetoelectric coefficients at low frequency were about $(1.62\text{—}1.75) \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \text{ T}^{-1}$ in the in-plane directions , but only $1.3 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1} \text{ T}^{-1}$ in the out-of-plane direction. The pseudo 2-2 type composite can detect AC magnetic field as small as 10^{-9} T under resonance drive. The magnetoelectric anisotropy and high magnetic field sensitivity make such pseudo 2-2 type multilayered magnetoelectric composites detect both direction and magnitude of magnetic field , which is of technological importance for applications as magnetic sensors.

Keywords : magnetoelectric effect , multiferroics , multilayered composites

PACC : 8160H , 7580

^{*} Project supported by the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z101) , the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB623303) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50621201).

[†] Corresponding author. E-mail : cwnan@tsinghua.edu.cn