

铁电/铁磁三相颗粒复合材料的磁电性能计算*

施 展 南策文†

(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)

(2003 年 11 月 3 日收到, 2003 年 12 月 9 日收到修改稿)

采用格林函数方法给出了三相复合材料的磁电系数的解析式, 对稀土-铁合金/压电陶瓷/高分子(Terfenol-D/PZT/PVDF)三相颗粒复合材料的磁电系数进行了计算. 计算结果给出了复合材料的磁电性能与材料显微结构的关系, 包括三相颗粒复合材料的磁电性能随组分、颗粒的长径比、PZT 颗粒的电极化方向以及外磁场的变化趋势, 可为实验设计提供参考和指导. 通过合理设计, 三相磁电复合材料的性能可以达到数百 mV/A. 作为一种新的磁电复合材料, 三相颗粒复合材料有望成为一种新型高性能易制备的磁电材料.

关键词: 磁电效应, 复合材料, 格林函数

PACC: 7580, 7115P

1. 引 言

近年来, 磁电效应(即磁场诱导电极化或电场诱导磁极化的现象)由于在传感器方面的应用, 引起了广泛的关注. 铁电/铁磁复合材料利用铁电、铁磁材料之间的乘积相互作用产生磁电效应, 成为最近研究的热点. 磁电效应最早是 1961 年在低温下反铁磁性 Cr_2O_3 单晶中实际观测到的^[1,2]. 单相材料的磁电性能很低, 只能在低温下才能被明显观测到. 因此, 虽然磁电效应具有应用前景, 但是单相磁电材料并没有得到实际技术上的应用.

近来, 运用复合的方法设计材料的组分制备多重铁性复合材料, 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. 荷兰的 Philips 实验室通过定向凝固法制备 Fe-Co-Ti-Ba-O 五元共晶化合物, 这种定向凝固法可以使两种成分(尖晶石结构的压磁相 CoFe_2O_4 与钙钛矿结构的压电相 BaTiO_3)交替沉积形成层状的结构, 得到了磁电系数 $\alpha_E = 63 \text{ mV/A}$ 的磁电材料^[3]. 但是定向凝固法的工艺十分复杂, 需要严格控制许多工艺参数. 在理论上, Nan^[4]发展了这种压电/压磁复合材料性能计算的一个严格理论方法. 之后, 这种铁氧体陶瓷

与压电陶瓷的复合(如 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 陶瓷)得到了显著的发展^[5,6]. 合理设计组分来控制显微结构, 并通过合理控制烧结条件避免两相之间的反应是制备复合磁电陶瓷的关键. 复合陶瓷中的两相通过机械力的传递, 使得复合陶瓷出现了磁电效应. 理论上和实验上都发现其磁电系数比 Cr_2O_3 大了一个数量级^[4,6]. 近来, 巨磁致伸缩材料的发展使磁电复合材料的磁电性能得到大幅度的提高, 尤其是稀土-铁合金(如 $\text{Tb}_{0.28}\text{Dy}_{0.72}\text{Fe}_2$, 即 Terfenol-D).

最近, Nan 等^[7]运用格林函数方法, 预测了 Terfenol-D 与铁电聚偏氟乙烯基高分子(如 P(VDF-TrFE))、Terfenol-D 与压电陶瓷(如 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, 即 PZT)的颗粒复合材料具有巨磁电效应(GME), 这立即引起了广泛的关注. 随后, Ryu 等^[8]报道了用银胶直接粘结的 Terfenol-D 片与 PZT 片叠层复合材料, 其磁电系数 α_E 高达 7.4 V/A , 很好地符合了理论的预测. 为了避免 Terfenol-D 片制备难度大、粘接困难的缺点, Nan 等^[9]又在两相复合材料的基础上, 以高分子材料 PVDF 作为基体, 将 PZT 颗粒与 Terfenol-D 颗粒分散在惰性的 PVDF 中, 得到了三相颗粒复合磁电材料. 由于高分子材料具有较好的柔性和韧性, 采用普通的热轧成型, 制备容易, 可以制成膜及其他形状. 相比之下, 陶瓷烧结工艺十分复杂, 并且难以避免高温烧结时两相之间的反应, 而 Terfenol-D 片脆

* 国家自然科学基金(批准号 50232030)和国家重点基础研究发展规划(批准号 2002CB613303)资助的课题.

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

性大,粘接的难度也很大.因此,采用 PVDF 基体复合 Terfenol-D/PZT 粉末的三相颗粒复合磁电材料有望成为一种新型的高性能、易制备的磁电材料.本文将在两相复合磁电材料的基础上,计算三相颗粒复合磁电材料 Terfenol-D/PZT/PVDF 的磁电性能,研究其显微结构对磁电性能的影响.

2. 格林函数方法

对 Terfenol-D/PZT/PVDF 三相复合材料,其磁电本构方程仍可写成^[7]

$$\begin{aligned} \sigma &= c\varepsilon - e^T E - c\varepsilon^{ms}, \\ D &= e\varepsilon + kE + \alpha H, \\ B &= \mu(\varepsilon, E, H)H, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 c, k, μ 分别是弹性常数、介电常数和磁导率; e, α 为压电常数和磁电系数; ε, E 和 H 分别为应变场、电场和磁场; σ, D 和 B 分别为应力、电位移和磁感应强度.定义复合材料有效性能参数为平均场引发的平均响应的程度,于是有

$$\begin{aligned} \langle \sigma \rangle &= c^* \langle \varepsilon \rangle - e^{T*} \langle E \rangle - c^* \varepsilon^{ms*}, \\ \langle D \rangle &= e^* \langle \varepsilon \rangle + k^* \langle E \rangle + \alpha^* \langle H \rangle, \\ \langle B \rangle &= \mu^* (\langle \varepsilon \rangle, \langle E \rangle, \langle H \rangle) \langle H \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

考虑复合材料为一个非均质体系,引入微扰,例如,

$$\begin{aligned} \alpha(x) &= c_0 + c'(x), \\ k(x) &= k_0 + k'(x), \\ \mu(x) &= \mu_0 + \mu'(x), \end{aligned} \quad (3)$$

式中 c_0, k_0, μ_0 分别是均匀参考介质的性能参数,可以随意选取; c', k', μ' 分别是相对于常量 c_0, k_0, μ_0 的局部微扰.令复合材料的外表面 S 满足以下的边界条件:

$$\begin{aligned} u_i(S) &= \varepsilon_{ij}^0 x_j = u_i^0, \\ \phi(S) &= -E_i^0 x_i = \phi_0, \\ \psi(S) &= -H_i^0 x_i = \psi_0, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 u_i, ϕ 和 ψ 分别是位移、电势和磁势.假定体系没有体作用力和自由电荷的存在,则应力场、电场和磁场都是无散度场,满足下列微分方程:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij,j}(x) &= 0, \\ D_{i,i}(x) &= 0, \\ B_{i,i}(x) &= 0. \end{aligned} \quad (5)$$

引入格林函数 G^u, G^ϕ, G^ψ 求解(5)式,得到局部场的解

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_0 + G^u(c - c_0)\varepsilon - G^u e^T E - G^u c\varepsilon^{ms}, \\ E &= E_0 + G^\phi e\varepsilon + G^\phi(k - k_0)E + G^\phi \alpha H, \\ H &= H_0 + G^\psi(\mu - \mu_0)H. \end{aligned} \quad (6)$$

将(6)式自身迭代,引入 T -矩阵,得到局部场的解的另外一种形式,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= T^{66}\varepsilon_0 - T^{63}E_0 - T^{66}G^u c\varepsilon^{ms} - T^{63}G^\phi \alpha T^{33m}H_0, \\ E &= T^{36}\varepsilon_0 + T^{33e}E_0 - T^{36}G^u c\varepsilon^{ms} + T^{33e}G^\phi \alpha T^{33m}H_0, \\ H &= T^{33m}H_0, \end{aligned} \quad (7)$$

式中

$$\begin{aligned} T^{66} &= \{I - G^u(c - c_0) + G^u e^T [I - G^\phi(k - k_0) - k_0]^{-1} G^\phi e\}^{-1}, \\ T^{33e} &= \{I - G^\phi(k - k_0) + G^\phi e [I - G^u(c - c_0)]^{-1} G^u e^T\}^{-1}, \\ T^{63} &= T^{66} G^u e^T [I - G^\phi(k - k_0)]^{-1}, \\ T^{36} &= T^{33e} G^\phi e [I - G^u(c - c_0)]^{-1}, \\ T^{33m} &= [I - G^\psi(\mu - \mu_0)]^{-1}, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 I 为单位矩阵.将(7)式代入(1)式,可得 σ, D, B 的解.将(7)式取平均后代入(2)式,考虑到铁磁相和惰性相中 $e = 0$,压电相和惰性相中 $\varepsilon^{ms} = 0$,铁磁相、压电相和惰性相的 $\alpha = 0$,通过简单的代数计算可以得到复合材料的有效性能参数的解析表达式为^[7]

$$c^* = \langle cT^{66} - e^T T^{36} \rangle A + \langle cT^{63} + e^T T^{33e} \rangle B, \quad (9)$$

$$e^{T*} = \langle (c - c^*)T^{63} + e^T T^{33e} \rangle \langle T^{33e} \rangle^{-1} \quad (10)$$

$$k^* = \langle (e^* - e)T^{63} + kT^{33e} \rangle \langle T^{33e} \rangle^{-1}, \quad (11)$$

$$\mu^* = \langle \mu T^{33m} \rangle \langle T^{33m} \rangle^{-1}, \quad (12)$$

$$\varepsilon^{ms*} = (c^*)^{-1} \langle [(c - c^*)T^{66} G^u + I]c\varepsilon^{ms} \rangle, \quad (13)$$

$$\alpha^* \langle H \rangle = e^* \langle T^{66} G^u c\varepsilon^{ms} \rangle. \quad (14)$$

这里,

$$\begin{aligned} A &= [\langle T^{66} \rangle + \langle T^{63} \rangle \langle T^{33e} \rangle^{-1} \langle T^{36} \rangle]^{-1}, \\ B &= \langle T^{33e} \rangle^{-1} \langle T^{36} \rangle A. \end{aligned}$$

以上的解是假定磁电材料中各相的耦合作用是完美的,即不考虑应力传递损失的前提下得出的普适解,是不依赖于复合材料的模型和显微结构的,因此,也适用于计算任意三相复合材料.从(14)式可以看出,磁电性是非线性的磁致伸缩性和线性的压电效应的耦合结果.虽然每一相都没有磁电性,但是将它们复合以后却产生了新的性能——磁电性.从(14)式还可以看出,提高复合材料磁电性的途径是

通过高的磁致伸缩性(ϵ^{ms})和高的压电性(e^*)的复合来实现的.

3. 三相颗粒复合材料的显微结构

三相颗粒复合磁电材料含有 PZT 颗粒、Terfenol-D 颗粒和 PVDF 基体,其显微结构如图 1 所示,这里 PVDF 基体可以由其他高分子材料代替.假设所有的颗粒都为椭球颗粒,用椭球的长径比 a_3/a_1 描述颗粒的形状.为了描述 PZT 颗粒中电极化的取向,引入一个取向分布角 $\theta_{cut-off}$,如图 1(b)所示.PZT 颗粒中的电极化方向在以 $2\theta_{cut-off}$ 为顶角的锥体内均匀分布.而 Terfenol-D 颗粒的取向是无规则的.计算所用到的材料性能参数如表 1 所示.

表 1 各组分性能参数表

	PZT	Terfenol-D ¹⁾	PVDF
c_{11}/GPa	121	82	4.84
c_{12}/GPa	75.4	40	2.72
c_{13}/GPa	75.2	40	2.72
c_{33}/GPa	111	82	4.84
c_{44}/GPa	21.1	38	1.06
k_{33}/k_0	830	6	8
μ_{33}/μ_0	1	5	1
$e_{31}/\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	-5.4	0	0
$e_{33}/\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	15.8	0	0
$e_{15}/\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	12.3	0	0

¹⁾在零磁场下 Terfenol-D 的磁导率 $\mu_{33}/\mu_0 = 5$,随着磁场的增加几乎线性地减小,到饱和时 $\mu_{33}/\mu_0 = 1.8$.

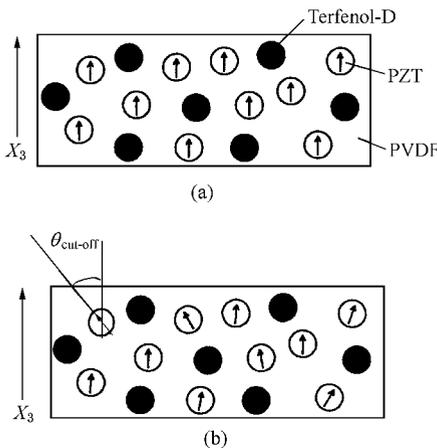


图 1 三相颗粒复合材料的显微结构示意图 (a)颗粒的极化方向完全平行于 X_3 方向 (b)颗粒的极化方向具有分布角 $\theta_{cut-off}$

沿 X_3 方向施加一定大小的外磁场 $\langle H_3 \rangle$, Terfenol-D 颗粒产生磁致伸缩,通过惰性相的传递,

引起压电相 PZT 的应变,进一步由于 PZT 的压电效应而产生电场 $\langle E_3 \rangle$.由此,我们定义磁电电压系数 $\alpha_{E33} = \alpha_{33}^*/k_{33}^* = -\langle E_3 \rangle / \langle H_3 \rangle$. α_{E33} 也称为材料的敏感度,是衡量材料作为磁电应用的品质因子.下面,将计算这种三相颗粒复合材料的 α_{E33} .

4. 计算结果与讨论

首先,将 PVDF 的体积分数固定在 30%^[9],即复合材料的组分可以表示为 $f\text{Terfenol-D}(0.7-f)\text{PZT}/0.3\text{PVDF}$,其中 f 表示 Terfenol-D 颗粒的体积分数.对图 1(a)所示的规则取向结构的复合材料,其磁电系数随组分变化的计算结果如图 2 所示.由图 2 可见,增加 Terfenol-D 颗粒的含量将提高磁致伸缩,因而也增加了磁电性,在体积分数约为 0.4 时达到了极值,即 $\alpha_{E33} = 879 \text{ mV/A}$.继续增加 Terfenol-D 的体积分数,则压电相含量的减少开始起主导作用,磁电系数也随之减小.从图 2 可以看出,当 $f < 0.4$ 时,磁电系数与 f 的关系几乎是线性的,即 $\alpha_{E33} \propto f$.

实际上,由于 Terfenol-D 颗粒具有导电性,当其体积分数超过其渗流阈值 f_c 以后将出现渗流通道,复合材料由绝缘体变成了导体,使得复合材料不具有压电性,同时也就没有磁电性.对于这种无规则颗粒复合材料,导电颗粒的渗流阈值 f_c 一般在 0.16 左右^[10,11].只有当 Terfenol-D 颗粒的体积分数在 $f < 0.16$ 以下的范围内,才会产生磁电效应.

因此,有意义的三相颗粒磁电复合材料应具有 $f < f_c$.为此,下面的计算将集中在 $f < f_c$ 区.图 3 显示了渗流阈值以下 $f = 0.1$ 时复合材料的磁电性能 α_{E33} 随外场 $\langle H_3 \rangle$ 的变化关系.可以看出,随着外场 $\langle H_3 \rangle$ 的增加,磁电系数 α_{E33} 先增加后减少,这可以从 Terfenol-D 的磁致伸缩行为(如图 4)来解释.随着外场 $\langle H_3 \rangle$ 的增加, Terfenol-D 颗粒的应变也随之增加,磁电系数 α_{E33} 也开始增加,但是当 $\langle H_3 \rangle$ 增大到一定程度以后,磁致伸缩趋向于饱和,诱导的电压也趋向于饱和,因此 $\langle H_3 \rangle$ 增加, α_{E33} 减小.

上述的计算中假设颗粒的形状都是球形的.图 5 显示了 PZT 颗粒形状对图 1(a)结构的复合材料磁电系数的影响.计算结果表明,磁电系数随 PZT 颗粒的长径比 a_3/a_1 的增加而增加.当 $a_3/a_1 = 10$ 时,磁电系数的增加已经趋于饱和,这与压电复合材料的压电性变化规律相似^[12].因此,选择合适长径比

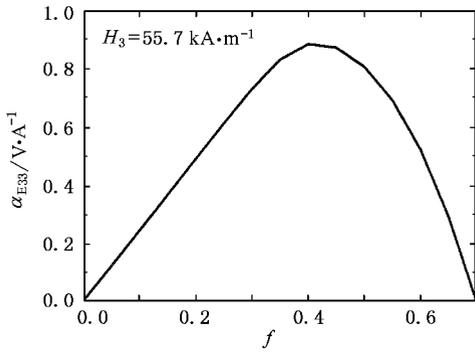


图2 Terfenol-D 颗粒的体积分数 f 对复合材料磁电系数的影响

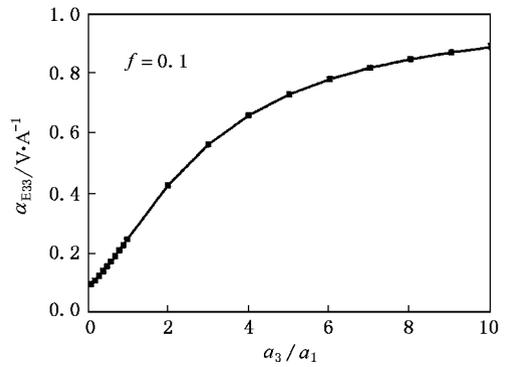


图5 PZT 颗粒的长径比对复合材料磁电性能的影响

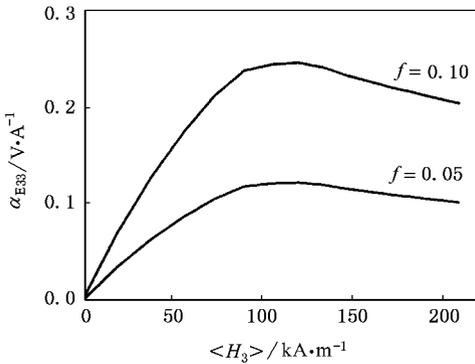


图3 三相复合材料磁电系数随外磁场 $\langle H_3 \rangle$ 的变化关系

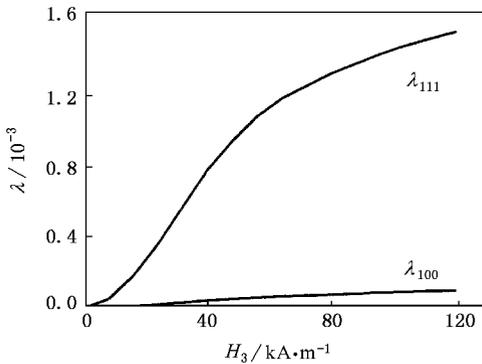


图4 所采用的 Terfenol-D 的磁致伸缩特性^[7]

$\theta_{\text{cut-off}}$ 是决定复合材料的压电性、磁电性的重要因素.磁电系数随 $\theta_{\text{cut-off}}$ 的变化关系的计算结果如图 6 所示.当 $\theta_{\text{cut-off}} < 60^\circ$ 时,PZT 颗粒极化对磁电系数没有显著的影响.但随着 $\theta_{\text{cut-off}}$ 的增大,磁电系数开始显著地降低.当 $\theta_{\text{cut-off}} = 180^\circ$ 时,即 PZT 颗粒中的极化方向完全无序,复合材料也失去了宏观压电性,于是其磁电系数也为零.因此,对复合材料中 PZT 颗粒进行足够的电极化处理,是保证复合材料具有大的磁电敏感度的前提条件.

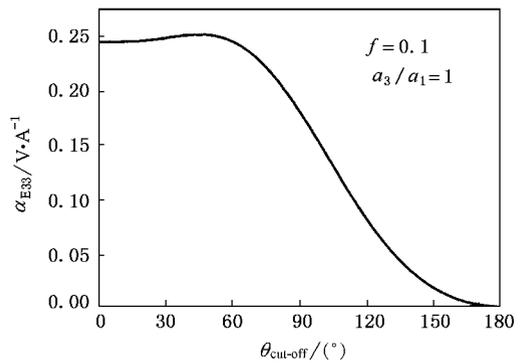


图6 PZT 颗粒电极化分布对复合材料磁电系数的影响

的 PZT 棒能有效地提高材料的磁电性.

复合材料的磁电性不仅与铁磁相的磁致伸缩性能有关,还与压电相的压电性有很大的关系.上述计算都是假设所有 PZT 颗粒的电极化方向都平行于 X_3 方向(如图 1(a)),而实际上在复合材料中,压电相颗粒的极化是难以达到这种完全的程度.因而,PZT 颗粒的极化取向(如图 1(b))所示的分布角

5. 结 语

本文运用格林函数方法,给出了三相复合材料磁电系数的明晰表达式,并进一步计算了 Terfenol-D/PZT/PVDF 三相磁电复合材料的磁电系数随显微结构的变化关系.磁电性是由铁磁相 Terfenol-D 的磁致伸缩性和 PZT 的压电性之间耦合的结果,虽然每一相都没有磁电性,但是将它们和 PVDF 复合以后却产生了磁电性.计算结果表明,通过合理选择组

分,三相磁电复合材料的性能可以达到数百 mV/A 的量级,可以和脆性的陶瓷磁电复合材料相媲美.以高分子作为粘接剂,可低温制备.这大大简化了制备

工艺,同时提高了材料的柔韧性,可以制成任意复杂的形状.因此, Terfenol-D/PZT/PVDF 三相磁电复合材料有望成为一种高性能、易制备的巨磁电材料.

- [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] Van Suchtelen J 1972 *Philips Res. Rep.* **27** 28
 [4] Nan C W 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6082
 [5] Patankar K K *et al* 2001 *Mater. Chem. Phys.* **72** 23
 [6] Ryu J *et al* 2001 *J. Electroceramics* **7** 17
 [7] Nan C W , Li M , Huang J H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 144415
 [8] Ryu J *et al* 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2905
 [9] Nan C W *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3831
 [10] Nan C W , Chen X Z 1987 *Acta Phys. Sin.* **36** 511 (in Chinese)
 [南策文、陈新政 1987 物理学报 **36** 511]
 [11] Nan C W 1993 *Prog. Mater. Sci.* **37** 1
 [12] Nan C W , Jin F S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 8578

Calculations of magnetoelectric properties in three-phase ferroelectric and ferromagnetic particulate composites^{*}

Shi Zhan Nan Ce-Wen

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

(Received 3 November 2003 ; revised manuscript received 9 December 2003)

Abstract

By the Green's function technique, we obtain the analytic expressions of the effective magnetoelectric property of composites and calculate the effective magnetoelectric properties of the three-phase particulate composites made of rare-earth-iron alloys, piezoelectric ceramics and polymer (Terfenol-D/PZT/PVDF). Our results show a strong influence of composite microstructure including the phase composition, aspect ratio of particles, orientation of polarization in PZT particles and applied bias field on the magnetoelectric properties. These numerical results provide guidelines for experimental design of the composites. After optimum design, the magnetoelectric voltage coefficient of these composites may reach as high as hundreds mV/A. As a new kind of magnetoelectric composite, such three-phase composites are expected to be a novel important kind of magnetoelectric materials because of their good magnetic-electrical response and easy fabrication.

Keywords : magnetoelectric effect , composite , Green's function

PACC : 7580 , 7115P

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50232030) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB613303).