

TbDyFe/PZT 层状复合材料的磁电效应研究^{*}

万 红¹⁾ 谢立强²⁾ 吴学忠²⁾ 刘希从¹⁾

¹⁾ 国防科学技术大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

²⁾ 国防科学技术大学机电工程与自动化学院, 长沙 410073)

(2004 年 12 月 24 日收到, 2005 年 3 月 7 日收到修改稿)

磁致伸缩/压电复合材料通过磁致伸缩和压电效应的乘积而可以获得大的磁电效应. 用磁控溅射方法制备了 TbDyFe/PZT 层状复合材料, 实验测试了 TbDyFe/PZT 两层及 TbDyFe/PZT/TbDyFe 三层复合材料的磁电电压系数随周期磁场频率的变化关系, 并采用有限元数值计算方法对两种材料的磁电电压系数进行了计算. 研究结果表明, 实验测试曲线与数值计算结果符合很好, 所制备的层状复合材料在共振频率处存在最大的磁电电压系数值, 由于两层板与三层板的振动模式不同, 三层复合板的共振频率远高于两层复合板的共振频率. 在非共振频率下, 三层复合板的磁电转换效应高于两层复合板. 有限元计算结果还显示, 磁电层状复合材料的磁电电压系数随磁致伸缩层厚度的增加而增大.

关键词: 磁电效应, 层合板, TbDyFe, 有限元分析

PACC: 7580, 7280T

1. 引 言

磁电效应是指材料在外加磁场 H 的作用下产生电极化 P 的现象或材料在外加电场作用下产生诱导磁化的现象, 即

$$\delta P = \alpha \cdot \delta H,$$

其中 α 称为磁电系数, 若定义

$$\alpha_E = \delta E / \delta H$$

为磁电电压系数, 则 $\alpha = \epsilon_0 \epsilon_r \alpha_E$ (ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数). α 及 α_E 是表征磁电转化效应的重要物理量.

磁电效应最早是在 1960 年实际观测到的. Astrov 等^[1,2] 发现当一些自旋-轨道有序的单晶物质, 如 Cr_2O_3 被放在外电场或外磁场中时, 在晶体中可以测量到正比于外场的感应电矩或磁矩. 尽管磁电效应具有很好的应用前景, 但由于单相磁电材料的性能低, 且只有在低温下才能观测到, 因此单相磁电材料在实际中得不到应用. 磁致伸缩/压电复合材料由于乘积效应可以产生远高于单相材料的磁电效应, 且复合的方法可以实现材料组分及复合结构的设计, 因此成为近年来研究的热点^[3]. 层状磁电复合材料由于材料结构简单、制备方法容易, 且磁电效应

大而成为研究的重点^[4,5]. Srinivasan 等^[6] 制备了 NFO-PZT(镍铁氧体-锆钛酸铅)磁电复合材料, 其双层复合结构的磁电电压系数达到 575 mV/A, 多层膜复合结构的磁电电压系数达到了 1.87 V/A. 大量的研究表明, 大的磁致伸缩效应和压电效应、良好的界面耦合有利于层状复合材料磁电系数的提高.

稀土-铁超磁致伸缩材料是 20 世纪 70 年代开发的高效功能材料, 其饱和磁致伸缩系数是传统磁致伸缩材料的几十倍, 且具有大应变、高功率密度、快速响应和高可靠性等特点. 稀土-铁超磁致伸缩材料中研究最多且已得到应用的为 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 三元系合金, 商品名为 Terfenol-D^[7], 并且 TbDyFe 薄膜在微机电系统中的应用研究也得到人们的重视^[8]. 压电陶瓷的压电效应强、居里温度高, 是应用最为广泛的压电材料. 当前应用最多的是锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷, 它的优点是易于制造、成本低, 可在任意方向进行极化. 将 TbDyFe 超磁致伸缩材料与 PZT 压电陶瓷层合, 可以得到性能优良的磁电复合材料, 如 Ryu 及其合作者^[9] 在两层 TbDyFe_2 合金之间夹一层 PLZT(在 PZT 中用 La 置换一部分 Pb)压电陶瓷, 然后通过粘接剂粘接获得层状磁电材料, 其室温下的磁电电压系数最大值达到了 5.85 V/A. 块状 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金的磁致伸缩性能为各向异性, 且脆性大, 难以加

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50375154)资助的课题.

工成薄片状,因此难以制备出小尺寸的 TbDyFe/PZT 层状复合材料来满足微小元器件设计的要求,同时粘接工艺也难以保证层间界面的良好结合。

本文采用磁控溅射工艺制备 TbDyFe/PZT 薄膜复合材料,并对其磁电电压系数进行了实验测试。通过有限元计算方法对复合材料的动态磁电性能进行了数值计算。

2. 研究方法

2.1. 样品的制备

采用直流磁控溅射的方法在单晶硅片及 PZT

压电陶瓷片上沉积 TbDyFe 磁致伸缩薄膜。溅射气体为高纯 Ar 气(99.99%)。靶材采用 Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe₂ 复合靶(99.9%)。溅射室本底真空度为 2×10^{-5} Pa。溅射工艺参数为:励磁电流 2.0 A,Ar 气压 0.8 Pa,溅射功率 120 W。靶面与衬底的距离为 60 mm,溅射时间 1 h。Si 单晶片单面沉积 TbDyFe 薄膜,用于薄膜的磁致伸缩系数的测定。PZT 压电陶瓷片分别在单面及两面沉积 TbDyFe 薄膜,用于磁电电压系数的测定。样品的尺寸为 30 mm × 10 mm × 0.2 mm。PZT 压电陶瓷沿厚度方向极化。PZT 压电陶瓷的性能参数如表 1 所示。

表 1 PZT 压电陶瓷性能参数

相对介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0	压电应变常数 $d_{31}, d_{33}/10^{-12} \text{C} \cdot \text{N}^{-1}$	弹性柔顺常数 $S_{11}^E/10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	泊松比 ν	居里温度 $T_C/^\circ\text{C}$	密度 $\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
2600	180,500	13	0.3	300	7.6

2.2. 磁电效应测试

将复合薄膜一端夹持并置于亥姆霍兹线圈中。用信号功率放大器驱动线圈,以产生频率可调的周期磁场,外磁场方向平行于样品长度方向。采用数字示波器测试样品上下表面所诱导出的电压值。根据交变磁场 H 大小、样品厚度 d 及诱导电压值 V 计算出磁电电压系数,

$$\alpha_E = \frac{V}{d \times H}$$

由于复合薄膜的诱导电压值很小,自行设计信号放大电路,如图 1 所示。图 1 中样品两表面分别连接放大器件 INA121 的 IN₋ 和 IN₊,经放大器放大后输出信号 V_{out} 。放大器放大倍数通过调节电阻 R_g 值而改变,放大倍数 $G = 1 + 50 \text{ k}\Omega/R_g$ 。

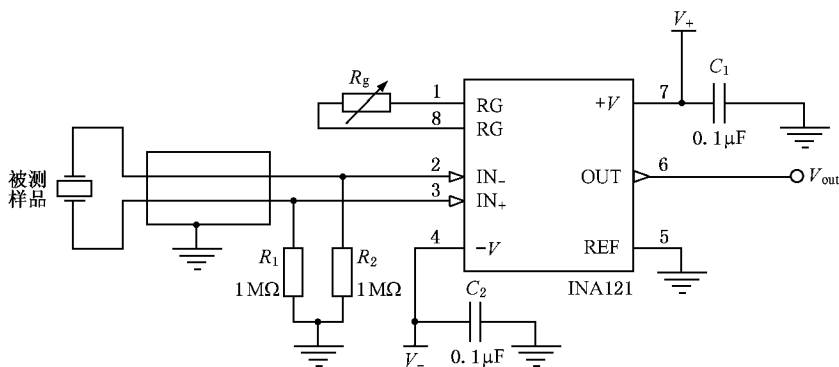


图 1 放大电路示意图

2.3. 磁电效应的数值计算

考虑到磁致伸缩薄膜在外磁场作用下,产生各向异性的伸长或收缩,为此,利用 ANSYS 多物理场

软件的热结构分析功能,将磁致伸缩效应类比为各向异性的热膨胀效应,外磁场的作用类比为温度场的作用。无约束条件下,材料在温度场 T 的作用下沿 X, Y, Z 方向所产生的应变量为 $(\alpha_1 \times T, \alpha_2 \times T,$

$\alpha_3 \times T$) 其中 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为三个方向的热膨胀系数. 磁致伸缩材料在平行长度方向(X 方向) 磁场 H 作用下, 所产生的应变量为($q_{11} \times H, q_{12} \times H, q_{13} \times H$) 磁致伸缩材料在平行于厚度方向(Z 方向) 磁场 H 作用下, 所产生的应变量为($q_{31} \times H, q_{32} \times H, q_{33} \times H$) 其中

$$q = \frac{d\lambda}{dH}$$

称为磁致伸缩材料的压磁系数. 若磁致伸缩材料为各向同性, 则有

$$q_{11} = q_{22} = q_{33} = -2q_{12} = -2q_{13}. \quad (1)$$

有限元分析过程包括元素类型的确定、材料常数的输入、网格的划分、边界条件的确定、载荷的施加及求解几个过程. 根据层状复合材料的结构, 选用耦合场 SOLID5 单元类型, 利用谐响应分析功能, 求解周期温度场下的压电转换功能; 在材料常数的输入时, 将磁致伸缩相的压磁系数输入为热膨胀系数, 压电材料则需输入弹性柔度矩阵、介电矩阵及压电应变矩阵.

3. 结果分析与讨论

3.1. TbDyFe 薄膜的性能

采用磁控溅射法制备的 TbDyFe 薄膜截面的扫描电子显微镜照片如图 2 所示. 可以计算出溅射 1 h 后的薄膜厚度达 $4 \mu\text{m}$. 采用电容位移法^[10]测试出的薄膜磁致伸缩曲线如图 3 所示. 考虑薄膜磁致伸缩曲线的非线性, 薄膜的压磁性能(即曲线的斜率)可简单分为两个部分: 当磁场强度 $H \leq 150 \text{ kA/m}$ 时, 压磁系数约为 $q_{11} = 280 \times 10^{-12} \text{ m/A}$; 当磁场强度 $H \geq 150 \text{ kA/m}$ 时, 压磁系数约为 $q_{11} = 750 \times 10^{-12} \text{ m/A}$. 磁电效应测试中所用周期磁场强度 $H \leq 150 \text{ kA/m}$, 因此计算时取 $q_{11} = 280 \times 10^{-12} \text{ m/A}$.

3.2. TbDyFe/PZT 层状薄膜磁电效应的实验研究

实验测定的 TbDyFe/PZT(简称 T/P) 双层及 TbDyFe/PZT/TbDyFe(简称 T/P/T) 三层板的磁电电压系数与磁场频率的关系如图 4 所示. 需要注意的是, 在周期磁场的作用下, 由于磁致伸缩薄膜的磁致伸缩系数始终大于零, 因此磁致伸缩/压电复合板的振动频率为周期磁场频率的一倍. 为了与有限元计算的结果相一致, 图 4 中横坐标采用板振动频率, 而不

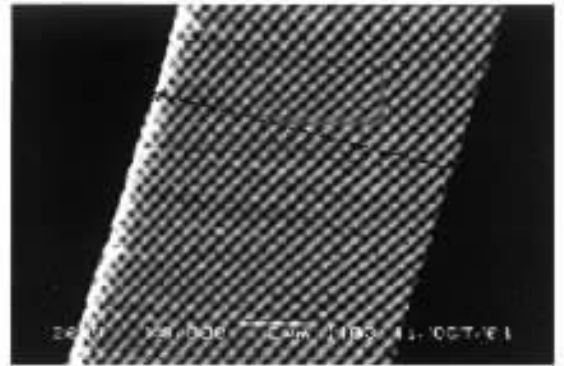


图 2 TbDyFe 薄膜的扫描电子显微镜照片

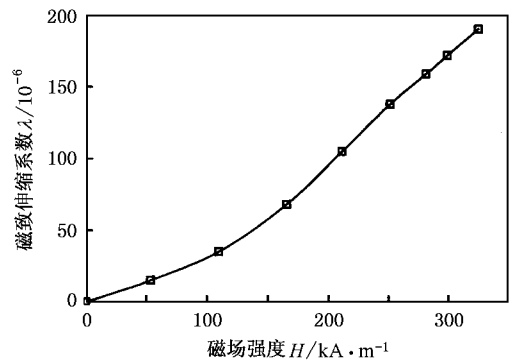


图 3 TbDyFe 薄膜的磁致伸缩曲线

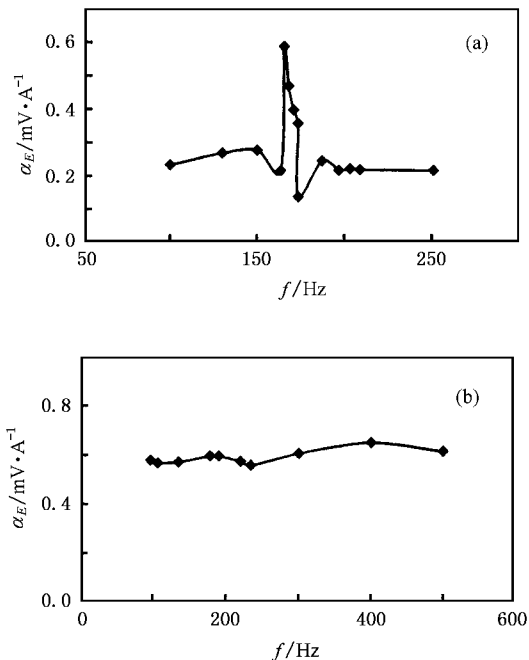


图 4 TbDyFe/PZT 层状复合材料磁电电压系数 α_E 随板振动频率 f 变化的实验测试曲线 (a) T/P 双层板 (b) T/P/T 三层板

是磁场频率.

从图 4 可以看出, T/P 双层板和 T/P/T 三层板的磁电电压系数随磁场频率的变化, 表现出不同的变化规律. T/P 双层板在板振动频率 $f \approx 170$ Hz (周期磁场频率为 85 Hz) 处出现了一个峰值, 其磁电电压系数约为其他频率下的 2—3 倍. T/P/T 三层板在测试频率范围内的磁电电压系数基本上不发生变化, 即与周期磁场频率变化无关. 除峰值频率外, 对称三层板的磁电电压系数高于双层板的磁电电压系数. 根据磁电层合板的理论分析^[11], 磁致伸缩层与压电层的厚度比越大, 磁电电压系数就越高. 在本实验的样品中, 磁致伸缩层与压电层的厚度比约为 1:50, 因此所测量出的磁电电压系数值较小, 而三层板的磁致伸缩层/压电层的厚度比大于双层板, 因此三层板的理论磁电电压系数也大于双层板的理论磁电电压系数.

3.3. TbDyFe/PZT 层状薄膜磁电效应的数值计算

图 5 为有限元方法计算的 T/P 双层板及 T/P/T 三层板的磁电电压系数随板振动频率的关系曲线.

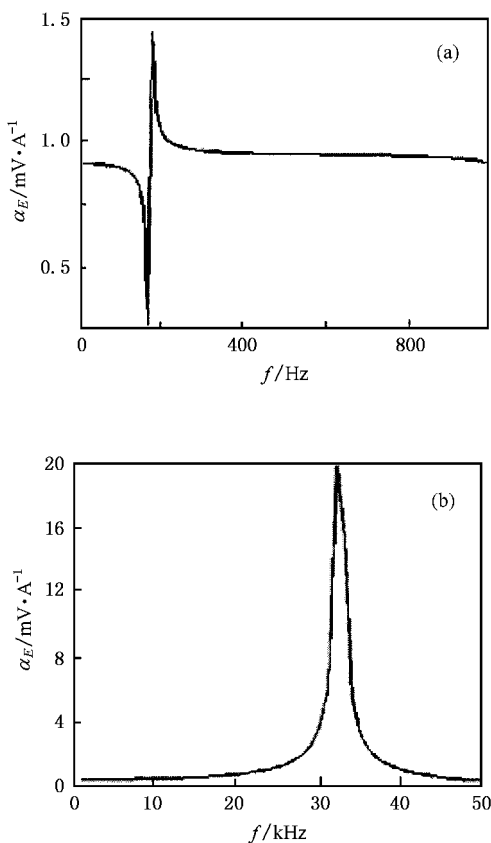


图 5 TbDyFe/PZT 层状复合材料磁电电压系数 α_E 随板振动频率 f 变化的有限元计算曲线 (a) T/P 双层板 (b) T/P/T 三层板

将实验测试曲线与有限元计算曲线进行比较可以看出, 实验曲线与计算曲线形状和数值均符合较好. T/P 双层板磁电电压系数计算曲线也在板振动频率 $f = 173$ Hz 处出现一峰值, 而在实验测试的频率范围内, T/P/T 三层板的磁电电压系数计算值也与周期磁场频率变化无关. 通过对层状复合材料进行模态分析可以发现, 在周期磁场的激励下, 磁电双层板的振动模态与磁电三层板的振动模态不同. 双层板的主振动方向为厚度方向, 振动模态表现为板的上下弯曲, 其共振频率与磁电电压系数的峰值频率相同. 而三层板的主振动方向为长度方向, 振动模态表现为板的伸长收缩, 共振频率很高 ($f \approx 34400$ Hz). 当悬臂板在外激励磁场的作用下产生共振现象时, 悬臂板的应变变量达到最大值. 因此, 由于 PZT 压电陶瓷片的压电效应而产生的诱导电压值也达到最大. 有限元计算结果还显示, 对称三层板在共振频率下的磁电电压系数值远远高于双层板在共振频率下的磁电电压系数值. 综合 TbDyFe/PZT 层状复合材料磁电电压系数的动态测试结果和有限元分析结果, 可以看出, 磁电层状复合材料在共振频率处产生最大的磁电转换效应, 而在非共振频率处, 层状复合材料的磁电电压系数与外激励磁场的频率无关.

3.4. TbDyFe 薄膜厚度对磁电转换效应的影响

实验测试曲线与有限元计算曲线的对比表明, 采用有限元方法可以准确地对磁电层状复合材料的磁电转换效应进行计算. 因此, 采用有限元分析法对不同磁致伸缩层厚度的 TbDyFe/PZT 磁电层状复合材料进行了计算. 图 6 为不同 TbDyFe 厚度下 T/P 磁电双层板的磁电电压系数与板振动频率的关系曲线. 从图 6 可以看出, 随磁致伸缩薄膜厚度 d_m 的增加, 非共振频率处的磁电电压系数呈线性增加, 共振频率有所提高, 且共振频率处的磁电电压系数增加更为显著. 对于 T/P/T 磁电三层板, 也有类似的计算结果. 因此, TbDyFe 薄膜厚度的增加有利于增大 TbDyFe/PZT 层状磁电复合材料的磁电转换效应. 如果将 TbDyFe/PZT 层状复合材料作为外磁场传感器在共振频率下使用, 则 TbDyFe 薄膜厚度增加一倍, 材料对外磁场的灵敏度将提高一倍以上.

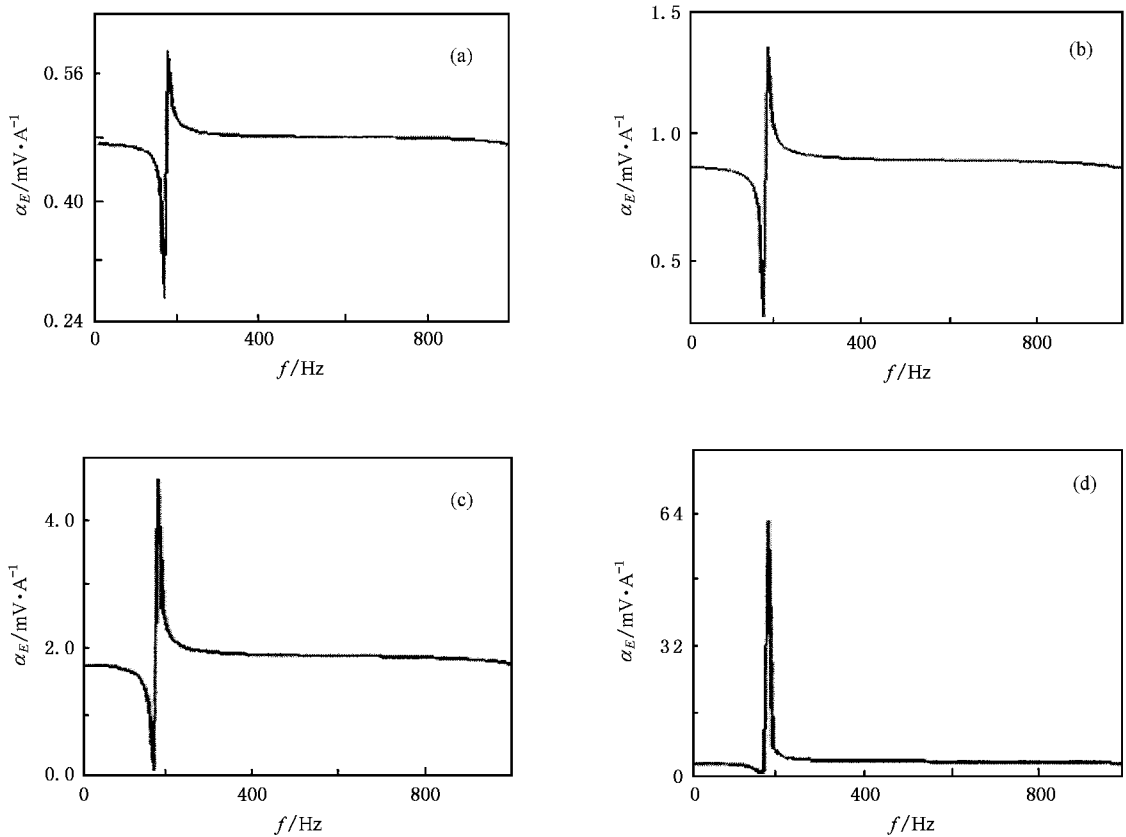


图 6 不同 TbDyFe 厚度下 T/P 磁电双层板的磁电电压系数 α_E 随板振动频率 f 变化的有限元计算曲线 (a) $d_m = 2 \mu\text{m}$ (b) $d_m = 4 \mu\text{m}$ (c) $d_m = 8 \mu\text{m}$ (d) $d_m = 16 \mu\text{m}$

4. 结 论

通过对 TbDyFe/PZT 层状复合材料磁电转换效应的实验测试与有限元数值计算可以得出以下结论:

(1) 在共振频率下, 层状复合材料的磁电电压系

数达到最大值.

(2) T/P/T 三层板的磁电电压系数高于 T/P 双层板的磁电电压系数.

(3) 有限元数值计算结果与实验测试结果符合较好.

(4) 随磁致伸缩层厚度的增加, 磁电电压系数增大.

[1] Astrov D N 1960 *Sov. Phys. JETP* **11** 708
 [2] Rado G T, Folen V J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 310
 [3] Zhang H, Yang J F, Zhang L *et al* 2003 *Mater. Rev.* **17** 64 (in Chinese) 张 辉、杨俊峰、张 亮等 2003 材料导报 **17** 64]
 [4] Nan C W, Li M, Huang J H 2001 *Phys. Rev. B* **63** 144415
 [5] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J *et al* 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134402
 [6] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408

[7] Schatz F, Hirscher M, Schell M 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 5380
 [8] Quandt E, Ludwig A 2000 *Sensor Actuat. A* **81** 275
 [9] Ryu J, Carazo A V, Uchino K *et al* 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4948
 [10] Wan H, Qiu Y, Xie H T *et al* 2002 *Funct. Mater.* **33** 262 (in Chinese) 万 红、邱 轶、谢海涛等 2002 功能材料 **33** 262]
 [11] 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]

Magnetoelectric effect of the TbDyFe/PZT laminated composite *

Wan Hong¹⁾ Xie Li-Qiang²⁾ Wu Xue-Zhong²⁾ Liu Xi-Cong¹⁾

¹⁾(Institute of Aerospace and Material Engineering , National University of Defense Technology , Changsha 410073 , China)

²⁾(Institute of Mechanical Engineering and Automation , National University of Defense Technology , Changsha 410073 , China)

(Received 24 December 2004 ; revised manuscript received 7 March 2005)

Abstract

The great magnetoelectric(ME) effect is a product property of the composite consisting of individual piezoelectric and magnetostrictive phases. The TbDyFe/PZT laminate composites were prepared by magnetron sputtering , and the ME coefficients α_E were examined experimentally and calculated by using a finite element analysis software. Results showed that the experimental data were in agreement with the calculated results and the value of α_E reached the maximum at the resonance frequency , and α_E increased with the increase of the magnetostrictive thickness.

Keywords : magnetoelectric effect , laminate composite , TbDyFe , finite element analysis

PACC : 7580 , 7280T

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50375154).