

# $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{\text{epoxy}}\text{-PZT}$ 双层膜中的磁电效应\*

张 茹<sup>1)</sup> 王 淼<sup>1)</sup> 张 宁<sup>1)†</sup> Srinivasan G<sup>1)2)</sup>

1) 南京师范大学磁电子学实验室, 南京 210097)

2) 奥克兰大学物理系, 罗切斯特 MI 48309, USA)

(2005 年 10 月 20 日收到, 2005 年 11 月 11 日收到修改稿)

讨论了  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZFO) 与锆钛酸铅 (PZT) 的双层膜结构样品的磁电 (ME) 效应. NZFO 粉料由溶胶-凝胶法制成, 再经 900℃ 热压, 并高温烧结. 在该双层膜中测量到了很强的磁电相互作用. 发现横向的磁电效应比纵向效应大一个数量级, 并且随 NZFO 烧结温度的提高而增加. 当烧结温度从 950℃ 上升到 1380℃ 时, 横向 ME 电压系数 ( $\alpha_E$ ) 的最大值变化范围为  $25.6 \text{ mV Am}^{-2} \leq \alpha_E \leq 199.6 \text{ mV Am}^{-2}$ . 理论分析显示 NZFO-PZT 双层膜样品中 ME 效应源于 NZFO 与 PZT 之间相对良好的磁电耦合.

关键词: 镍铁氧体, PZT, 热压法, ME 效应

PACC: 7550G, 7760, 7550

## 1. 引 言

磁电 (ME) 效应材料由于可使能量在磁场和电场中自由地转换而在传感器研制领域具有广阔的应用前景, 例如存储器、磁电传感器及磁电转换元件等等. 因此, 半个世纪以来, 磁电效应的研究一直受到广泛关注. 磁电效应的表现之一为磁场诱导的电介质极化<sup>[1]</sup>, 并以电压系数  $\alpha_E$  ( $\alpha_E = \delta E / \delta H$ ) 反映 ME 效应的强弱.

ME 效应最先被在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中观察到. 其电压系数  $\alpha_{E\text{max}} = 25 \text{ mV Am}^{-2}$ <sup>[2,3]</sup>. 随后人们又研究了  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ <sup>[4]</sup>,  $\text{GaFeO}_3$ <sup>[5]</sup>, 方硼石和磷酸盐的混和物<sup>[6,7]</sup>, 固溶体  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ <sup>[8]</sup> 及石榴石薄膜<sup>[9,10]</sup> 等物质的磁电行为. 至今观察到大约 80 种单相材料具有 ME 效应<sup>[11]</sup>. 在单相物质中, ME 效应的出现需要物质同时具有原子磁矩和电偶极子的长程有序, 而自然界中满足该类条件的物质比较少, 所以单相物质所具有的磁电效应的  $\alpha_E$  数值都非常小, 并且其中很多材料的铁磁转变居里点远低于室温. 这些缺陷成为 ME 效应技术应用的一大障碍.

为了更好的实现磁电耦合, van Suchtelen 等人建

议采用复合材料<sup>[12]</sup>. 例如, 理论预测由磁致伸缩材料 (m 相) 和压电材料 (p 相) 所组成的复合物将会具有较大磁电效应. 其中的磁电转换过程分为两步, 即磁场导致磁致伸缩材料产生弹性形变, 弹性形变又导致压电材料端电压的变化. Boomgaard 将  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  /  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  与  $\text{BaTiO}_3$  混合制成块材<sup>[13-15]</sup>, 但却发现磁电效应为理论估计的 1/40 至 1/60. 主要原因可能有三: 1) 由于多晶块材料中存在着微小缝隙, 铁氧体小颗粒产生的磁致伸缩被部分吸收, 导致材料整体磁致伸缩减小. 2) 铁酸盐的低阻特性导致了漏电流的存在. 3) 样品制备过程中可能有杂质相生成, 例如两相之间的化学反应生成物.

近年来, 为获得巨 ME 效应和超高的灵敏度, ME 效应的研究趋向 m 相和 p 相材料的多层复合物上, 例如 Terfenol-D- $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  多层膜, 实验获得到了巨大的 ME 电压系数,  $\alpha_{E\text{max}}$  可达  $6075 \text{ mV Am}^{-2}$ <sup>[16]</sup>; 而由固相反应方法制备的 NZFO-PZT 双层膜和多层膜,  $\alpha_{E\text{max}}$  也可达  $56.3 \text{ mV Am}^{-2}$ <sup>[17]</sup>. 层状结构样品与块状合成物相比具有以下优点: 1) 单相的 p 相材料易于被极化, 并且单相压电材料的高阻特性可抑制漏电流, 从而增强了压电效应. 2) 在样品的制备过程中, 不易产生杂质相. 因此, 选择适当的 m 相材料和

\* 国家自然科学基金 (批准号 20473038) 和江苏省高技术计划基金 (批准号 BG-2005401) 资助的课题.

† E-mail: zhangning@njnu.edu.cn

p 相材料,并保证 m 相材料和 p 相材料良好的弹性耦合是获得较高磁电效应的前提条件,也是须解决的关键问题。

本文研究了热压法制备的  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (NZFO)与  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)结合形成的双层膜。镍锌铁氧体由于其较高的机械强度和化学稳定性而成为最常用的软铁介质,并由于其高阻特性和低的涡流损耗而在高频电路、高质量滤波器、棒状天线及高频变压器得到广泛使用<sup>[18,19]</sup>。这里 NZFO 被用做为一种磁致伸缩材料。在镍铁氧体中参杂 Zn 会增强多层膜中准压磁或 ME 耦合的强度<sup>[20]</sup>。PZT 是一种已商品化的压电材料。二者通过环氧树脂或其他胶黏剂结合。在偏置磁场的作用下,NZFO 层的磁致伸缩导致了 PZT 压电效应。

## 2. 实 验

本文所用 NZFO 样品采用溶胶凝胶(sol-gel)方法制备<sup>[21]</sup>。硝酸镍,硝酸锌及硝酸铁按化学配比称量后混合制成水溶液,再加入适量聚乙稀醇(PVA)胶体,持续搅拌并加热。加热温度通常不超过 80℃。待 PVA 与上述水溶液的相界完全消失,即得 NZFO 溶胶。继续加热该溶胶至完全干燥而成凝胶。研磨所得凝胶成粉状,并在 400℃下预烧 10h 后得样品前驱粉体。然后将前驱体粉体压制成圆柱状,在 900℃下热压(hot pressing)烧结 10h,再将其置于不同温度下烧结。烧结温度( $T_s$ )从 950℃到 1380℃。再经切片,得 NZFO 薄片。

X 射线衍射显示如此制备的铁氧体 NZFO 样品具有完好的尖晶石结构,空间群为  $Fd\bar{3}m$ ,并不存在任何杂相,见图 1 所示。另外,该铁氧体也显示了具有高度的致密性及良好的磁性参数。样品的磁性测量采用振动样品磁强计进行。磁性表征包括磁滞回线(见图 2)及磁热曲线(见图 2 嵌图)。图 2 显示使该 NZFO 磁化的饱和磁场大约为 40000e,铁磁—顺磁转变温度  $T_c = 758\text{K}$ 。这与文献报道是符合的<sup>[22]</sup>。

## 3. 结果与讨论

双层膜的获得是先将购得的 PZT 粉料经热压,切片,并通过固银法在其两个端面制备出电极。将制备好的 PZT 圆片在 425K 温度下极化,并在垂直于样品平面,强度约为 30—50kV/cm 的电场中冷却至室

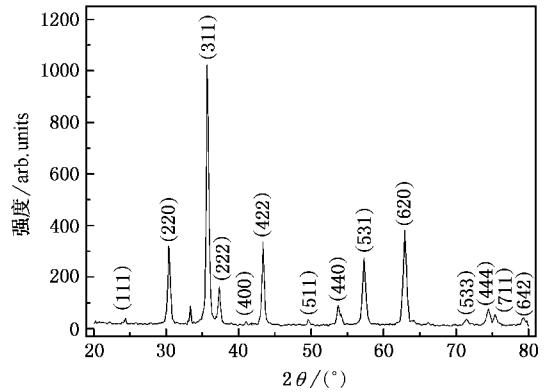


图 1  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{FeO}$  XRD 图片

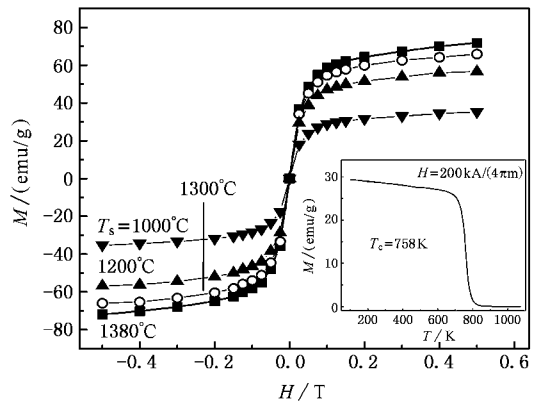


图 2  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{FeO}$  磁性测量结果

温,然后与上述 NZFO 圆片黏结。我们采用过多种黏结剂来制备双层膜,但实验显示以慢干型环氧树脂(epoxy)为黏结剂具有最好的效果。

ME 效应的测量方法如下:利用一对 Helmholtz 线圈产生偏置磁场  $H$ , 交变磁场  $\delta H$  的频率为 100Hz,  $H$  和  $\delta H$  相互平行。测量在室温下进行。对磁场平行于样品表面和垂直于样品表面时的磁电效应分别进行了测量,并分别将上述两种测量方式所得到的 ME 电压系数记为(横向 ME 系数) $\alpha_{E,31}$ 及(纵向 ME 系数) $\alpha_{E,33}$ 。图 3 给出了不同烧结温度的 NZFO 与同一温度(1200℃)烧结的 PZT 结合形成的双层膜的  $\alpha_{E,31}$  的测量结果。

由图 3 可见,1)  $\alpha_{E,31}$  随偏置磁场的变化出现一峰值,而  $\alpha_{E,31}$  峰值所对应的磁场很小,只有  $8\text{kAm}^{-1}$  左右。但随着  $H$  的进一步增加,  $\alpha_{E,31}$  由峰值很快下降,并当  $H > 64\text{kAm}^{-1}$  时逐渐降至零。这说明 NZFO-PZT 双层膜中的 ME 耦合虽与磁致伸缩有关,但并不完全随磁致伸缩变化。因为磁致伸缩与磁性层磁

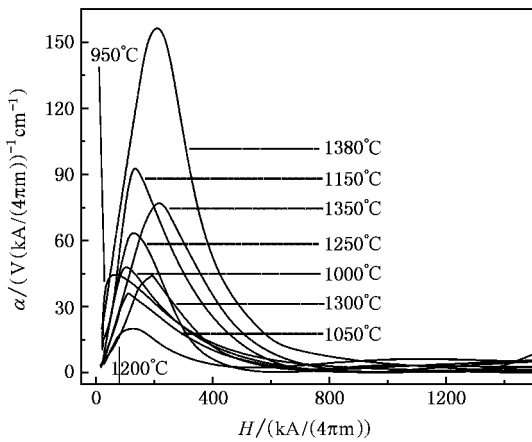


图3 不同烧结温度 NZFO-PZT 双层膜纵向 ME 系数随偏置磁场的变化

化状态有关. 磁化饱和时, 磁致伸缩也趋于饱和. 2)  $\alpha_{E,31}$  的峰值所对应的偏置磁场  $H_{\text{peak}}$  也随烧结温度的提高而基本上呈单调上升. 这意味着 NZFO 磁致伸缩与样品的致密度有关. 3) 随烧结温度的提高,  $\alpha_{E,31}$  的峰值总体趋于提高, 但并非单调提高. 我们认为, 前者与样品中 NZFO 的致密度及晶化程度有关. 因为多晶体的致密度及晶化程度与烧结温度密切相关. 而后者是由于 NZFO 与 PZT 的弹性模量不一致, 从而导致双层膜的非线性形变. 而压电系数与形变之间的张量性质可以导致  $\alpha_{E,31}$  随烧结温度的非单调变化.

由 1380°C 烧结的 NZFO 所形成的 NZFO-PZT 双层膜显示了最大的 ME 效应. 为进一步研究其特性, 我们测量了该双层膜的  $\alpha_{E,31}$  及  $\alpha_{E,33}$  随偏置磁场的变化. 其结果如图 4 所示.

图 4 显示磁场平行于样品表面时 ME 电压系数  $\alpha_{E,31}$  比垂直情况下的  $\alpha_{E,33}$  约大一个数量级. 当磁场  $H = 17.12 \text{ kAm}^{-1}$  时,  $\alpha_{E,31}$  可达  $199.6 \text{ mV Am}^{-2}$ . 这一数值是相同方法制备的  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -PZT 双层膜的同类参数 ( $\alpha_{E,\text{max}} = 62.5 \text{ mV Am}^{-2}$ ) 的 3 倍; 也是固相反应方法制备的 NZFO-PZT 双层膜和多层膜的同类参数的 3.5 倍<sup>[17]</sup>.

我们建立了一套理论模型用以解释双层膜样品中的 ME 效应<sup>[23]</sup>. 该合成物可被视为一种具有压电层和磁致伸缩层的均匀介质. 我们引进一个接触面耦合系数  $k$  来考虑不能近似于理想化的层间耦合. 用弹性方程和静电方程来估算横向和纵向场中的

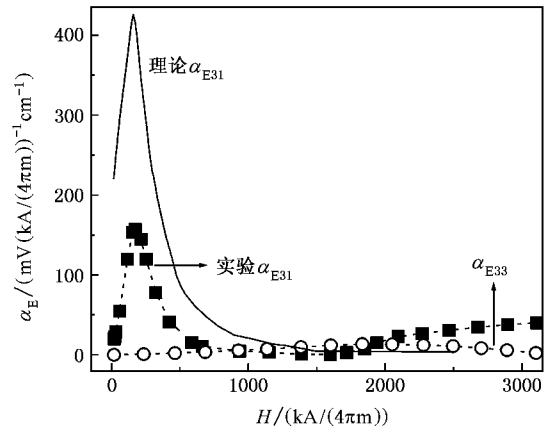


图4 1380°C 烧结 NZFO-PZT 双层膜的磁电效应理论与实验结果的比较

ME 系数. 该模型依赖于材料的磁致伸缩行为. 事实上磁致伸缩系数  $\lambda$  是反映 ME 耦合特性的重要磁性参数. ME 耦合的强弱直接正比于压磁系数  $q$  ( $q = \delta\lambda/\delta H$ , 其中  $H$  为所加磁场强度). 为此, 我们测量了 1380°C 烧结的 NZFO 样品的磁致伸缩系数随外磁场的变化. 这些数据是由标准张力计(应变片)获得的. 磁致伸缩系数  $\lambda$  的测量分别沿磁场平行于和垂直于样品表面进行. 并分别将两者记为  $\lambda_{11}$  及  $\lambda_{12}$ . 其结果见图 5. 可见, 在  $160 \text{ kAm}^{-1}$  磁场附近, 磁致伸缩系数  $\lambda$  基本达到饱和.

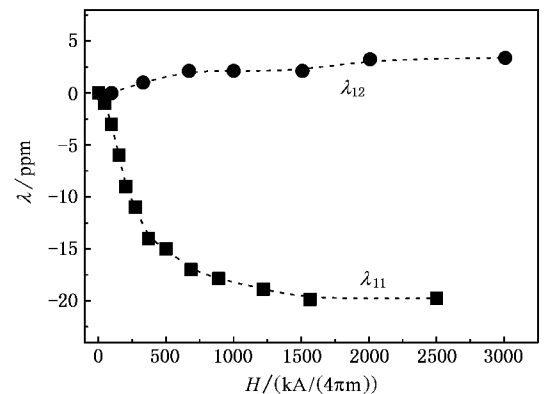


图5 1380°C 烧结 NZFO 样品的磁致伸缩系数  $\lambda$  随外磁场的变化

将材料的相关参数值及由图 5 中的  $\lambda$ - $H$  值关系得到的  $q$  代入该模型, 可估计出只有  $\alpha_{E,31}$  具有可观察到的输出, 而  $\alpha_{E,33}$  将由于  $\lambda_{12}$  值的微弱及退磁场而变得很小. 这一点与实验结果符合较好(见图 4).  $\alpha_{E,31}$  可表示为

$$\alpha_{E,31} = \frac{-k(v-1)^p d_{31} ({}^m q_{11} + {}^m q_{21})}{({}^m s_{11} + {}^m s_{12})^p \epsilon_{33}^T kv + ({}^p s_{11} + {}^p s_{12})^p \epsilon_{33}^T (1-v) - \chi^p d_{31}^2} k(1-v)'$$

其中,  ${}^p s_{ij}$  和  ${}^p d_{ij}$  分别是压电体的柔性系数和压电系数,  ${}^p \epsilon_{mn}$  是介电系数矩阵.  $v = {}^p v / ({}^p v + {}^m v)$ , 而  ${}^p v$  和  ${}^m v$  分别是磁致伸缩相和压电相的体积. 该理论结果亦示于图 4 (图中的实线). 另外, 比较  $a_{E,31}$  的理论与实验, 发现两者线形及峰值也符合很好, 但理论比实验值要高出许多. 该差异应该归结为层间耦合的不尽理想. 根据理论和实验曲线可估计出耦合系数  $k \approx 0.26$ . 因此改善层间耦合应该是进一步提高 ME 输出的一个合理方向. 但 NZFO-PZT 双层膜样品中 ME 效应源于 NZFO 与 PZT 之间相对良好的电磁耦合应该是可信的.

## 4. 结 论

通过 sol-gel 方法与热压法相结合, 我们制备出具有较高 ME 效应的 (Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>epoxy</sub>-Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 双层膜. 在 17.12kAm<sup>-1</sup> 的偏置磁场下, 其横向 ME 系数可达 199.6 mV Am<sup>-2</sup>. 这一较大 ME 效应的产生应该归结为 NZFO 的独特制备方法和 NZFO 与 PZT 之间相对良好的弹性耦合. 由于这一效应是在室温、低场下得到的, 且样品的制备方法简单易行, 成本低廉, 所以更具实用意义.

- [ 1 ] Landau L D , Lifshitz E M 1960 *Electrodynamics of Continuous Media* Pergamon , Oxford p119
- [ 2 ] Astrov D N 1961 *Sov. Phys. JETP* **13** 729
- [ 3 ] Rado G T , Folen V J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 310  
Foner S , Hanabusa M 1963 *J. Appl. Phys.* **34** 1246
- [ 4 ] AI 'shin B I , Astrov D N 1963 *Sov. Phys. JETP* . **17** 809
- [ 5 ] Rado G T 1964 *Phys. Rev. Lett.* **13** 335
- [ 6 ] Ascher E , Rieder H , Schmid H , Stössel H 1966 *J. Appl. Phys.* **37** 1404
- [ 7 ] Santoro R P , Segal D J , Newnham R E 1966 *J. Phys. Chem. Solids* **27** 1192
- [ 8 ] Watanabe T , Kohn K 1989 *Phase trans.* **15** 57
- [ 9 ] O 'Dell T H 1967 *Phil. Mag.* **16** 487
- [ 10 ] Krichevtstov B B , Pavlov V V , Pisarev R V , Selitsky A G 1993 *Ferroelectrics* **161** 65
- [ 11 ] Schmid H 1973 *Int. J. Magn.* **4** 337
- [ 12 ] Suchtelen J van 1972 *Philips Res. Rep.* **27** 28
- [ 13 ] Boomgaard J Van den , Terrell D R , Born R A J 1974 *J. Mater. Sci.* **9** 1705
- [ 14 ] Boomgaard J Van den , Run A M J G van , Suchtelen J van 1976 *Ferroelectrics* **14** 727
- [ 15 ] Boomgaard J Van den , Born R A J 1978 *J. Mater. Sci.* **13** 1538
- [ 16 ] 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
- [ 17 ] Srinivasan G , DeVreugl C P , Flattery C S , Laietsin V M , Paddubnaya N 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2550
- [ 18 ] Taylor J A , Reczek S T , Rosen 1995 *Am. Ceram. Soc. Bull.* **74** 91
- [ 19 ] Stoppels D 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **160** 323
- [ 20 ] Srinivasan G , Rasmussen E T , Hayes R 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014418
- [ 21 ] Yan S F , Geng J X , Yin L , Zhou E L 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **277** 84
- [ 22 ] Li Y , Zhao J P , Han J C 2002 *Bull. Mater. Sci.* **25** 263
- [ 23 ] Bichurin M I , Petrov V M , Srinivasan G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7681

# Magnetoelectric effect in bilayers of $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4)_{\text{epoxy}}\text{-PZT}^*$

Zhang Ru<sup>1)</sup> Wang Miao<sup>1)</sup> Zhang Ning<sup>1)†</sup> Srinivasan G<sup>1)2)</sup>

<sup>1)</sup> *Magneto-electronic Laboratory, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China*

<sup>2)</sup> *Physics Department, Oakland University, Rochester, MI 48309, USA*

(Received 20 October 2005; revised manuscript received 11 November 2005)

## Abstract

In this paper we discuss the magnetoelectric (ME) effect in bilayers of Nickel Zinc ferrite (NZFO) and lead zirconate titanate (PZT). The powder of NZFO was prepared by sol-gel technique, then hot-pressed at 900°C, and sintered at high temperatures. In these bilayers we measured strong magnetoelectric interaction and observed that the transverse ME effect was higher than the longitudinal effect by one order of magnitude, and the ME effect tended to be stronger as the sintering temperature of NZFO increased. When the sintering temperature was increased from 950°C to 1380°C, the maximum voltage coefficient of transverse ME effect could change in the range of  $25.6 \text{ mV Am}^{-2} \leq \alpha_E \leq 199.6 \text{ mV Am}^{-2}$ . Theoretical analysis shows that the ME effect observed in these samples originates from a good magnetoelectric coupling between NZFO and PZT.

**Keywords:**  $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , PZT, hot-pressing, ME effect

**PACC:** 7550G, 7760, 7550

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20473038) and the High-Tech Project of Jiangsu Province, China (Grant No. BG-2005401).

† E-mail: zhangning@njnu.edu.cn