

# 过渡族元素掺杂 $\text{BaTiO}_3\text{-Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ 层状复合材料中的磁电效应\*

曹鸿霞 张 宁†

(南京师范大学磁电子学实验室, 南京 210097)

(2008 年 1 月 14 日收到, 2008 年 3 月 31 日收到修改稿)

用溶胶-凝胶法制备 1.0% mol Mn, Cr, Co 掺杂  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) 粉体, 在 1350 °C 下烧结成多晶陶瓷样品. X 射线衍射和差示扫描量热分析表明, 室温下掺杂  $\text{BaTiO}_3$  具有四方钙钛矿结构, 居里点和相变潜热随 Cr, Mn, Co 掺杂逐渐降低. 将掺杂  $\text{BaTiO}_3$  与  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$  (TDF) 胶合制成双层磁电复合材料, 并研究了 Cr :BTO-TDF, Mn :BTO-TDF, Co :BTO-TDF 层状复合材料中的磁电效应. 实验表明, 在  $340 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  偏置磁场下, Cr :BTO-TDF 的横向磁电电压系数达到最大值  $586 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ . 在  $400 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  偏置磁场下, Mn :BTO-TDF 和 Co :BTO-TDF 的横向磁电电压系数的最大值分别为  $480 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$  和  $445 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ . 研究表明掺杂  $\text{BaTiO}_3$ -TDF 层状复合材料中具有较强的磁电耦合. 作为无铅压电材料, 掺杂  $\text{BaTiO}_3$  制备的磁电效应器件颇具应用前景.

关键词: 磁电效应, 双层复合材料, 掺杂  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$

PACC: 7580, 7760, 7550

## 1. 引言

磁电效应(magnetoelectric effect)是材料在磁场中产生电极化, 或在电场中产生磁化的现象. 磁电效应材料由于其在传感器制备领域极具应用潜力, 近年来引起了广泛的关注<sup>[1]</sup>. 磁电效应发生于磁偶极子和电偶极子共存的材料中, 能产生磁电效应的材料可分为单相和复合材料. 磁电效应最早就是在低温下反铁磁性单晶  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中观测到的<sup>[2,3]</sup>. 单相材料的磁电性能很低, 且只能在低温下才能被明显观测到, 使得单相磁电材料并没有得到实际应用.

van Suchtelen 首先引入乘积效应(product properties)在复合材料中实现了磁电效应<sup>[4]</sup>. 将铁磁相(磁致伸缩相)和铁电相(压电相)复合在一起, 其磁电效应为乘积效应<sup>[5]</sup>表示为

$$\text{ME} = \frac{\Delta M}{\Delta \lambda} \times \frac{\Delta \lambda}{\Delta E}, \quad (1)$$

其中,  $\Delta M$  为铁磁相的磁化变化量,  $\Delta E$  为铁电相的

极化变化量, 而  $\Delta \lambda$  同时代表铁磁相和铁电相的机械伸缩. 经由两相间的机械力作用, 使原本没有磁电性的单相经过复合具有了磁电性, 这为制备高性能的磁电材料开辟了一条新途径, 也使铁磁相和铁电相在选材上更加广泛. 目前已经报道过的磁电复合材料中, 既有块材, 如  $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ <sup>[6,7]</sup>,  $\text{TDF/PVDF-PZT/PVDF}$ <sup>[8]</sup>,  $\text{TDF/epoxy-PZT}$ <sup>[9]</sup>; 也有多层复合物, 如 Terfenol-D-PZT<sup>[10-13]</sup>,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-PZT}$ <sup>[14,15]</sup>. 实验研究表明, 由于层状复合材料结构简单, 易于制备, 且具有更为优良的磁电性能而成为近年研究的重点.

在层合磁电结构铁电相的选择上,  $\text{BaTiO}_3$  (BTO) 是最早使用的压电体. 后来, 由于  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT) 具有更好的压电性和相对成熟的制备工艺, 逐渐取代了  $\text{BaTiO}_3$  成为铁电-铁磁复合结构中最重要铁电材料. 但是由于 PZT 中含量很高的有毒铅 Pb 对环境的污染较大, 因此, 寻求 PZT 材料的替代物是材料研究领域一个很重要的课题.

近年来有报道, 微量 Fe 掺杂的 BTO 单晶和 1.0 mol% Mn 掺杂 BTO 陶瓷在老化后具有很大的可逆

\* 国家自然科学基金(批准号: 30674071)资助的课题.

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

电致伸缩效应,并具有较好的抗疲劳性<sup>[16-19]</sup>.掺杂是用  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) 取代 BTO 中的  $\text{Ti}^{4+}$ .在钙钛矿型铁电体 BTO 晶格中,当用  $\text{D}^{3+}$  受主杂质离子取代氧八面体中的  $\text{Ti}^{4+}$  位,为了保持电荷中性,晶格中会出现  $\text{O}^{2-}$  空位.根据点缺陷的对称性理论,材料经过充分的老化后,在电场中由  $\text{D}^{3+}$  和氧空位组成的缺陷态短程有序对称性要符合四方相晶体长程有序对称性,从而使点缺陷的电偶极矩与四方相的电偶极矩方向一致,即沿  $\langle 001 \rangle$  方向表现出极大的电致伸缩效应.因为由缺陷态导致的电致伸缩是可逆的<sup>[17,18]</sup>,故过渡金属元素掺杂的 BTO 可望成为性能更为优良的无铅压电材料.由此我们设想过渡元素掺杂 BTO 与  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$  相结合构成的双层磁电结构可能会产生较大的磁电效应.实验使用的稀土三元系合金  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$  (TDF) 是近年来发展出的超大磁致伸缩材料,由于其具有较高的铁磁-顺磁转变温度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的一个理想的选择.范军峰等人<sup>[20]</sup>研究了纯 BTO/TDF 和 1.0 mol% Fe 掺杂 BTO/TDF 多层复合材料的磁电效应,并在 Fe 掺杂 BTO/TDF 多层复合结构中得到了较强的横向磁电耦合.在本文中,我们制备了 1.0 mol% Mn, Cr, Co 掺杂的 BTO 样品,将其与  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$  (TDF) 粘合制成双层磁电结构,并研究了此磁电复合结构中的磁电效应.

## 2. 样品制备与表征

首先用溶胶-凝胶法制备 1.0 mol% Mn, Cr, Co 掺杂 BTO 的前驱粉体.将粉体压制成直径为 10 mm, 高度为 15 mm 的柱体,置于氧化铝模具中.采用热压炉在 10 MPa, 900 °C 下热压 10 h,热压后的样品进一步在 1300 °C 下烧结 10 h,得到致密的掺杂 BTO 样品.经切片抛光后可得厚度为 1 mm,直径为 9 mm 的掺杂 BTO 圆片.将样品于室温下放置数星期,使其充分老化.于圆片表面固银生成电极后,将样品加热至大约 200 °C,并在垂直于样品表面,强度为 10 kV/cm 的电场中极化至室温,便得到我们所要的掺杂 BTO 样品.

图 1 是 Mn, Cr, Co 掺杂 BTO 样品的 XRD 图谱,将掺杂样品的 XRD 图谱与四方相 BTO 的标准谱线对照 (JCPDS 卡片,卡号 5-0626),表明在同等实验条件下制备的掺杂样品均已形成四方钙钛矿结构,空

间点群为  $P4mm$ .可见在样品中,虽然掺杂造成了晶格中的点缺陷,并没有改变四方相的晶体结构.

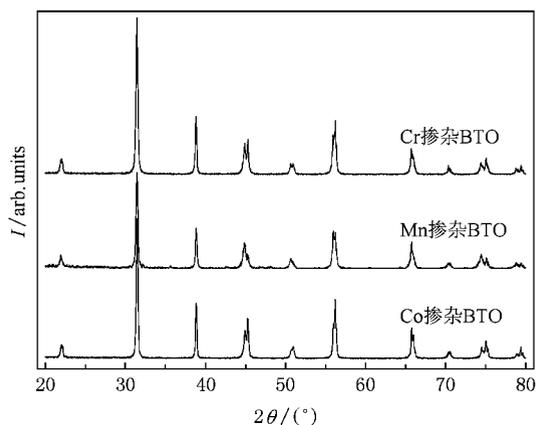


图 1 Mn, Cr, Co 掺杂 BTO 样品的 XRD 图谱

BTO 的铁电-顺电相变是一级相变.在居里点上,由铁电相转变为顺电相伴随有明显的相变潜热.图 2 给出了 Mn, Cr, Co 掺杂 BTO 样品的差示扫描量热 (DSC) 的分析结果.测量是在氮气气氛中自 25.00 °C 升温至 250.00 °C,升温速率为 10.00 °C/min.由图可见, Cr: BTO 的居里点为 102.07 °C,相变潜热为 0.7396 J/g,合 172.47 J/mol. Mn: BTO 的居里点为 97.80 °C,相变潜热为 0.5953 J/g,合 138.84 J/mol. Co: BTO 的居里点为 92.73 °C,相变潜热为 0.4619 J/g,合 107.74 J/mol.而 BTO 标准样品的居里点和相变潜热为 120 °C 和 210 J/mol.可见对于 Cr, Mn, Co 掺杂 BTO,虽然掺杂浓度相同,但因掺杂离子的不同,居里点逐渐下降,同时相变潜热呈现明显的下降趋势.

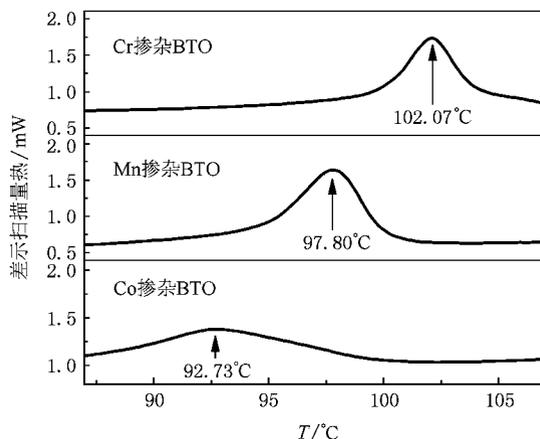


图 2 Mn, Cr, Co 掺杂 BTO 样品的 DSC 分析结果

本实验中采用的 TDF 是购买的成品,其形状为

直径 8 mm, 厚度 1 mm 的圆片. 因为磁致伸缩系数  $\lambda$  是反映 ME 耦合特性的重要磁性参数, 我们采用标准应力计(应变片)测量了 TDF 样品的磁致伸缩系数随偏置磁场的变化, 结果示于图 3(a). 用磁秤方法测量了 TDF 样品的磁热曲线并示于图 3(b). 由图 3(a)可见, 平行磁致伸缩系  $\lambda_{11}$  为正且远大于垂直磁致伸缩系数  $\lambda_{12}$ , 在磁场  $3000 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  处,  $\lambda_{11}$  达到  $700 \times 10^{-6}$ . 由图 3(b)可见居里温度  $T_c$  约为  $383 \text{ }^\circ\text{C}$ , 这与报道基本吻合. 将 Mn(Cr, Co) 掺杂 BTO 和 TDF 相粘合, 制成双层磁电复合材料. 所用粘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 具有最好的粘合效果, 使双层磁电结构达到最佳的弹性耦合. 三种双层磁电复合材料分别记为 Cr: BTO-TDF, Mn: BTO-TDF 和 Co: BTO-TDF.

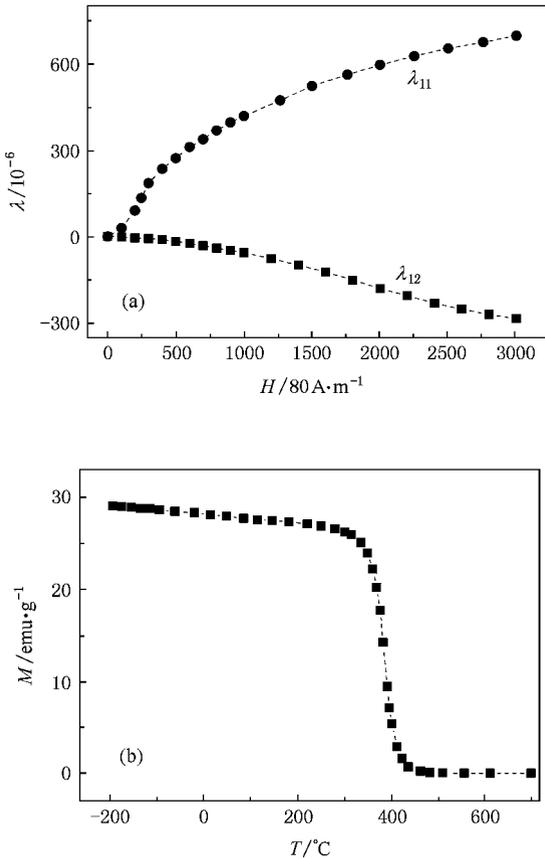


图 3 (a) TDF 样品的磁致伸缩系数  $\lambda$  随偏置磁场  $H$  的变化曲线 (b) TDF 样品的磁热曲线

### 3. 实验结果与讨论

为测量样品的动态磁电效应, 将制备好的双层磁电复合材料置于兼有偏置磁场  $H$  及交变磁场  $\delta H$

的测量腔中. 表征磁电效应的物理量是磁电 (ME) 电压系数, 当  $H$  及  $\delta H$  平行于层表面, 测得横向 ME 电压系数记为  $\alpha_{E,31}$ , 当  $H$  及  $\delta H$  垂直于层平面, 测得纵向 ME 电压系数记为  $\alpha_{E,33}$ . 通常  $\alpha_{E,31}$  是  $\alpha_{E,33}$  的数倍, 所以本文只讨论双层磁电结构的横向磁电效应. 实验中  $\delta H$  的大小为  $(1-2) \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ , 频率为  $100 \text{ Hz}$ . ME 电压系数  $\alpha_E = \delta E / \delta H = \delta V / \omega \delta H$ ,  $\delta E$ ,  $t$  为掺杂 BTO 样品的电场强度和厚度.  $\delta V$  为掺杂 BTO 样品两端的电势差, 可经过前置放大后连接到锁相放大器中.

图 4 显示了掺杂 BTO-TDF 双层磁电复合材料的横向 ME 电压系数  $\alpha_{E,31}$  随偏置磁场  $H$  的变化情况. 由图可见, 对于 Cr: BTO-TDF, 随着偏置磁场  $H$  的增加,  $\alpha_{E,31}$  在  $340 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  处达到最大值, 随着  $H$  的进一步增加,  $\alpha_{E,31}$  迅速下降, 逐渐减小到最小值. Mn: BTO-TDF 和 Co: BTO-TDF 的  $\alpha_{E,31}$  随  $H$  的变化具有相似的特征,  $\alpha_{E,31}$  在大约  $400 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  处达到最大值, 并随着  $H$  的进一步增加迅速地减小至最小值. 对于 Cr: BTO-TDF,  $\alpha_{E,31}$  的最大值为  $586 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ ; 而 Mn: BTO-TDF 和 Co: BTO-TDF 的  $\alpha_{E,31}$  的最大值分别为  $480 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$  和  $445 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ . 与文献 [20] 中 Fe: BTO-TDF, 纯 BTO-TDF 双层磁电结构的  $\alpha_{E,31}$  随  $H$  的变化曲线相比较可以发现, 过渡元素掺杂 BTO-TDF 的  $\alpha_{E,31}$  远高于纯 BTO-TDF, 说明过渡元素掺杂 BTO-TDF 双层磁电结构的磁电耦合得到了提高.

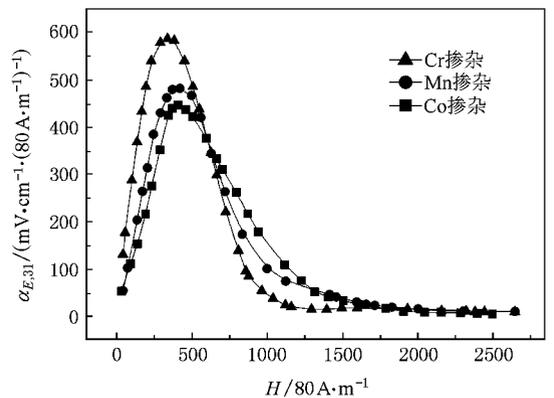


图 4 Mn, Cr, Co 掺杂 BTO-TDF 双层磁电复合材料的横向 ME 电压系数  $\alpha_{E,31}$  随偏置磁场  $H$  的变化曲线

对于由磁致伸缩相和压电相组成的双层磁电复合材料, 假设层间为理想耦合, 则横向磁电电压系数

可以表示为<sup>[14]</sup>

$$\alpha_{E,31} = \frac{\delta E_3}{\delta H_1} = \frac{-d_{31}^p(q_{11}^m + q_{12}^m)\nu^m}{(s_{11}^m + s_{12}^m)\epsilon_{33}^p\nu^p + (s_{11}^p + s_{12}^p)\epsilon_{33}^m\nu^m - \chi d_{31}^p}\nu^m, \quad (2)$$

这里  $m(p)$  分别指代磁致伸缩相与压电相,  $\nu^m, \nu^p$  为磁致伸缩相和压电相的体积,  $s, d, q$  和  $\epsilon$  分别为单相的弹性柔度系数、压电系数、压磁系数和介电常数. 对于一个给定的双层磁电耦合体系, 在偏置磁场  $H$  中 (2) 式中的单相系数除压磁系数外, 皆不随磁场发生变化, 压磁系数随磁场的变化可根据关系式  $q_{ij} = \delta\lambda_{ij}/\delta H$ , 由磁致伸缩系数随磁场变化的曲线获得. 图 5 是 TDF 样品的  $(q_{11} + q_{12})$  随偏置磁场  $H$  变化

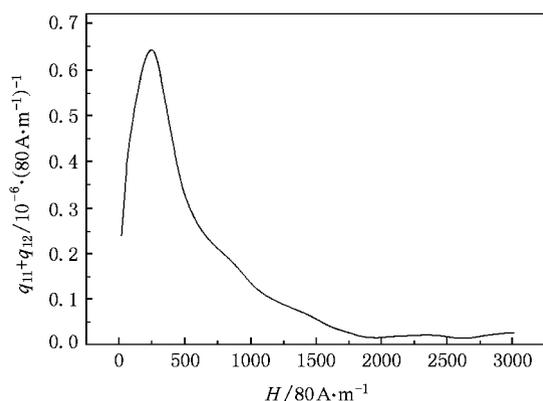


图 5 TDF 样品的  $(q_{11} + q_{12})$  随偏置磁场  $H$  的变化曲线

的曲线. 由图 5 可见, 随着  $H$  的增加,  $(q_{11} + q_{12})$  迅速地达到最大值, 随着  $H$  的进一步的增加,  $(q_{11} + q_{12})$  又逐渐减小到最小值. 由 (2) 式可知,  $\alpha_{E,31}$  与磁致伸缩相的  $(q_{11} + q_{12})$  成正比, 因此我们得到图 4 所示的  $\alpha_{E,31}$  随  $H$  变化的曲线. 比较图 4 与图 5, 我们发现  $\alpha_{E,31}$  随  $H$  变化的曲线与  $(q_{11} + q_{12})$  随  $H$  变化的曲线在形状与变化上都非常吻合. 此外, 因为掺杂引起的其他系数的变化, 使不同过渡族元素掺杂 BTO 与 TDF 构成的双层磁电复合材料表现出各异的磁电耦合特性, 因此  $\alpha_{E,31}$  随  $H$  变化的曲线在形状与最大值上有所差异.

## 4. 结 论

用溶胶-凝胶法制备 1.0 mol% Mn, Cr, Co 掺杂 BTO 的前驱粉体, 经热压与高温烧结制成多晶陶瓷样品. 掺杂 BTO 在室温下具有四方钙钛矿结构. 居里点和相变潜热随 Cr, Mn, Co 掺杂逐渐降低. 将掺杂 BTO 与 TDF 相胶合制成 Cr: BTO-TDF, Mn: BTO-TDF 和 Co: BTO-TDF 双层磁电复合材料. Cr: BTO-TDF, Mn: BTO-TDF 和 Co: BTO-TDF 的横向磁电电压系数的最大值分别为  $586 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ ,  $480 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$  和  $445 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot (80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1})^{-1}$ . 与纯 BTO 相比, 过渡族元素掺杂 BTO 与 TDF 制成的双层磁电复合材料具有更好的磁电耦合.

- [1] Busch-Vishniac I J 1998 *Phys. Today* **51** 28
- [2] Folen V J, Rado G T, Stalder E W 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 607
- [3] Rado G T, Folen V J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 310
- [4] van Suchtelen J 1972 *Phillips Res. Rep.* **27** 28
- [5] Nan C W 1994 *Phys. Rev. B* **50** 6082
- [6] van den Boomgaard J, Born R A J 1978 *J. Mater. Sci.* **13** 1538
- [7] van den Boomgaard J, van Run A M J G, van Suchtelen J 1976 *Ferroelectrics* **10** 295
- [8] 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]
- [9] 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]
- [10] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, Kim H E 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4948
- [11] Ryu J, Priya S, Carazo A V, Uchino K, Kim H E 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 2905
- [12] 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]
- [13] Yang F, Wen Y M, Li P, Zheng M, Bian L X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3539 (in Chinese) [杨帆、文玉梅、李平、郑敏、卞雷祥 2007 物理学报 **56** 3539]
- [14] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, Srinivasan R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408
- [15] Zhang R, Wang M, Zhang N, Srinivasan G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2548 (in Chinese) [张茹、王森、张宁、Srinivasan G 2006 物理学报 **55** 2548]
- [16] Ren X B, Otsuka K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1016
- [17] Ren X B 2004 *Nat. Mater.* **3** 91
- [18] Zhang L X, Chen W, Ren X 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5658

[ 19 ] Zhang L X , Ren X B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 094121

军峰、张 宁 2007 物理学报 **56** 6056 ]

[ 20 ] Fan J F , Zhang N 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6056 ( in Chinese ) [ 范

## Magnetoelectric effect in transition-metal-doped BaTiO<sub>3</sub>-Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub> bilayer<sup>\*</sup>

Cao Hong-Xia Zhang Ning<sup>†</sup>

( *Magneto-electronic Laboratory , Nanjing Normal University , Nanjing 210097 , China* )

( Received 14 January 2008 ; revised manuscript received 31 March 2008 )

### Abstract

1.0 mol% Mn( Cr , Co )-doped BaTiO<sub>3</sub> have been synthesized with sol-gel technique. The doped BaTiO<sub>3</sub> were found to have tetragonal structure at room temperature. The phase transition temperatures and the latent heat of ferroelectric to paraelectric transition were observed to decrease with Cr , Mn and Co doping in BaTiO<sub>3</sub>. Magnetic characterizations including magnetostriction and magnetization were performed for Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>( TDF ). Bonded bilayer composites Cr : BTO-TDF , Mn : BTO-TDF and Co : BTO-TDF have been fabricated and the transverse ME effect of the three bilayers have been investigated. The maximum transverse ME voltage coefficients for Cr : BTO-TDF bilayer can reach  $586 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ( 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} )^{-1}$  under a bias magnetic field of  $340 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ , and that for Mn : BTO-TDF and Co : BTO-TDF are  $480 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ( 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} )^{-1}$  and  $445 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ( 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} )^{-1}$  under a bias magnetic field of about  $400 \times 80 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ , respectively.

**Keywords** : magnetoelectric effect , bilayer , doped BaTiO<sub>3</sub> , Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>

**PACC** : 7580 , 7760 , 7550

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10674071 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zhangning@njnu.edu.cn