

# 单磁场驱动的 $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}/Pb(Zr,Ti)O_3$ 三层膜磁电效应\*

印晓明 张 宁†

(南京师范大学磁电子学实验室, 南京 210097)  
(2006 年 10 月 9 日收到, 2007 年 7 月 14 日收到修改稿)

研究了  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$  (TDF) 与锆钛酸铅 (PZT) 三层膜样品的制备和在单一直流磁场驱动下的磁电 (ME) 效应. 在该系列三层膜样品中测量到了巨大的 ME 耦合效应. 所得实验结果与同种样品在两磁场驱动下的 ME 效应完全不同. 这可能预示了某些新的物理内容. 该技术可简化 ME 效应在某些实际应用中的复杂度.

关键词:  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$ , PZT, 单磁场, ME 效应

PACC: 7550B, 7760, 7550

## 1. 引 言

ME 效应表现之一为由磁场诱导的解电极化. 为了增强材料中的 ME 效应而使其能广泛应用于传感器、换能器、传动装置等领域, van Suchtelen 等人曾建议采用由磁致伸缩相 (m 相) 和压电相 (p 相) 组成的复合材料来实现磁电耦合, 从而产生磁电效应<sup>[1-4]</sup>. 近年来主要研究两种此类复合陶瓷. 一种是压磁-压电材料混合物块材. Van den Boomgaard 首先用  $CoFe_2O_4/NiFe_2O_4$  与  $BaTiO_3$  混合构成了 ME 复合材料<sup>[5-7]</sup>, 但却发现其磁电效应仅为理论估计的 1/40 至 1/60. Ryu 等人研究了 PZT/Ni 铁氧体混合物块材, 观察到其最大的 ME 电压系数为  $0.144 \text{ V/A}$ <sup>[8]</sup>. 这些混合物不能实现良好 ME 耦合的主要原因可能有: 1) 两相颗粒间的联系不能控制; 2) 铁氧体的低电阻率导致样品产生漏电流从而降低了铁电体的解电性能<sup>[9]</sup>. 另一种是由 m 相和 p 相材料组成的双层或多层复合物. 因多层复合材料可以克服上述不利条件而引起了更多的关注. 近年来, 报道显示了由铁氧体、锰酸盐或 Terfenol-D 作为铁电相, 和以钛酸钡、铌酸镁-钛酸盐或锆钛酸铅 (PZT) 作为压电相所组成的层状复合物中显示出的较强 ME 效应<sup>[10-17]</sup>. 例如, 铁氧体 (钴铁氧体或镍铁氧体)-PZT 层状复合物

显示出一个比混合物块材高得多的 ME 电压系数 (大约在  $1 \text{ V/A}$ )<sup>[12-14]</sup>. 因此, 目前磁电效应的研究多采用层状复合结构材料.

从理论上讲, 磁电效应来源于特定材料中磁效应和电效应之间的相互作用, 通常可以通过系统自由能  $F(\mathbf{E}, \mathbf{H})$  的膨胀来加以解释<sup>[18]</sup>. 根据热力学原理, 系统在电磁场中的自由能  $F(\mathbf{E}, \mathbf{H})$  可表示为

$$F(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots, \quad (1)$$

其中  $E$  和  $H$  分别为电场和磁场. 对  $E$  求导, 可得

$$P_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = - \frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j + \dots, \quad (2)$$

对  $H$  求导, 可得

$$M_i(\mathbf{E}, \mathbf{H}) = - \frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k + \dots, \quad (3)$$

其中  $P^s$  和  $M^s$  分别代表自发极化和自发磁化,  $\epsilon$ ,  $\mu$  分别为材料的电极化率和磁化率, 对这种线性磁电效应做了大量的研究表明, 通常所指的磁电效应就

\* 国家自然科学基金 (批准号: 310674071, 20473038) 和江苏省高技术计划基金 (批准号: BG-2005401) 资助的课题.

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

是线性磁电效应. 张量  $\alpha$  反映了外磁场引起的极化感应或者外电场引起的磁化感应, 定义为线性磁电效应. 定义电压系数  $\alpha_E = \delta E / \delta H$  ( $= \delta V / t \delta H$ )<sup>[19-22]</sup>, 用以反映 ME 效应的强弱. 式中张量  $\beta$  和  $\gamma$  所表示的高阶磁电效应与  $\alpha$  互相叠加. 于是由 (2)(3) 两式有

$$\alpha_E = \frac{\partial E}{\partial H} = \frac{\partial F}{\partial H} \frac{\partial E}{\partial F} = \frac{M_i(E, H)}{P_i(F, H)}. \quad (4)$$

根据上述定义, ME 效应实验需采用两个磁场驱动, 即在一个恒定(偏置)磁场的基础上再加一个与之平行的微小交变场. 加交变磁场是因为压电体通常需要工作在一个交变驱动力之下. 这一前提在某种程度上限制了 ME 效应的应用, 也增加了 ME 效应应用的复杂度. 我们发现, 对于电阻率较高的压电体(例如 PZT)做成的 ME 层状复合物, 如果采取某些技术手段稳住压电体的表面电荷, 只采用一个恒定磁场也能得到一个明显的 ME 效应. 这样得到的 ME 效应在实验现象上完全不同于两磁场驱动的结果. 之前, 我们已经研究了 TDF-PZT 双层膜在单磁场驱动下的 ME 效应, 得到了较大的直流 ME 电压<sup>[23]</sup>. 本文将描述单一直流磁场驱动的 TDF-PZT-TDF 三层膜中的 ME 效应. 我们发现与两层膜相比, 在相同条件下, 三层膜表现出的 ME 效应更强更稳定.

## 2. 实 验

本文中所研究的材料体系是由片状  $Tb_{1-x} Dy_x Fe_{2-y}$  (TDF) 与在不同温度下烧结的 PZT 片黏结而成的三层复合结构 TDF-PZT-TDF. TDF 是近年来新开发出的超磁致伸缩材料. 它具有很好的磁致伸缩性能和低的磁晶各向异性, 用该材料制备成单晶或具有晶粒取向的多晶后, 在压应力作用下在低磁场中磁致伸缩系数大大提高, 即出现了所谓“跳跃效应”, 因而引起了广泛重视. TDF 由于其较高的铁磁—顺磁转变温度和理想的磁致伸缩性能也成为层状 ME 复合物中磁致伸缩相的一个理想材料. 我们所采用的 TDF 是购得的直径为 8 mm、厚度为 1 mm 的成品圆薄片. 压电相选择 PZT 是因为其有较高的铁电居里点和较高的压电耦合系数. 将采用化学方法合成的 PZT 粉料压成直径为 10 mm、厚度为 1 mm 薄片, 并在 1000—1200℃ 的温度下烧结, 得到具有不同堆积(致)密度的 PZT 薄片. 由于烧结温度不同所得

最终样品的尺寸也不相同. 将所得 PZT 样品加热至 425 K, 然后在 10 kV/cm 垂直于样品表面的电场中极化并于空气中冷却. 用环氧基树脂胶将不同烧结温度的 PZT 薄片分别与 TDF 薄片黏合, 从而得所需的 ME 三层膜样品. 对所得 PZT 薄片用 X 射线衍射 (XRD) 进行了结构表征. 所得 XRD 图谱显示我们制备的 PZT 薄片具有钙钛矿结构, 并不存在其他杂相. 另外用排水法测量了具有不同烧结温度的 PZT 薄片的致密度.

对 TDF 的磁性表征包括其居里点和磁致伸缩系数. 我们采用磁热重方法测量了其居里点 (653K), 用标准张力计(应变片)测量了 TDF 样品磁致伸缩系数  $\lambda$  随外磁场的变化. 测量沿横向(磁场平行于样品表面)进行.

我们所采用的稳定表面电荷的方法是在三层膜样品电极两端并联一合适的电容并采取适当的绝缘措施使被测物构成一孤立系统. 如图 1 将该系统置入磁场  $H$  中. 调节磁场大小, 分别在两个方向(磁场平行于样品表面和垂直于样品表面)测量样品的 ME 电压. 样品端电压的测量采用多功能数字表 (Fluke 45) 进行.

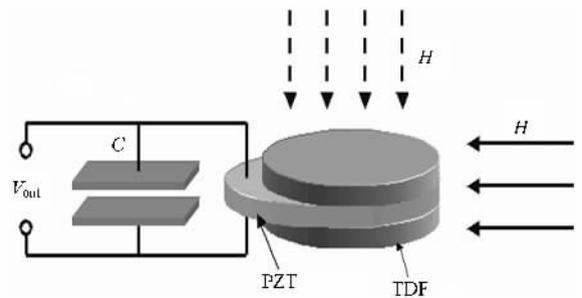


图 1 单磁场驱动 TDF-PZT-TDF 三层膜的实验装置图

## 3. 结果与讨论

图 2 给出了用标准张力计(应变片)测量的 TDF 样品磁致伸缩系数  $\lambda$  随外磁场的变化. 该图显示, 随着磁场  $H$  从零开始增加,  $\lambda_{11}$  迅速增加, 在  $H = 1000$  Oe 时达到  $1215 \times 10^{-6}$ , 随后随着  $H$  进一步增加趋于平缓并逐渐达到饱和.

设样品电容及并联电容分别为  $C_0$  及  $C$ , 所测量到的输出电压为  $V$ , 则样品的端电压可简单表示为  $V_0 = V[(C_0 + C)/tC]$ , 其中  $t$  为 PZT 薄片的厚度. 测量在室温下进行, 在两个不同的方向(即磁场

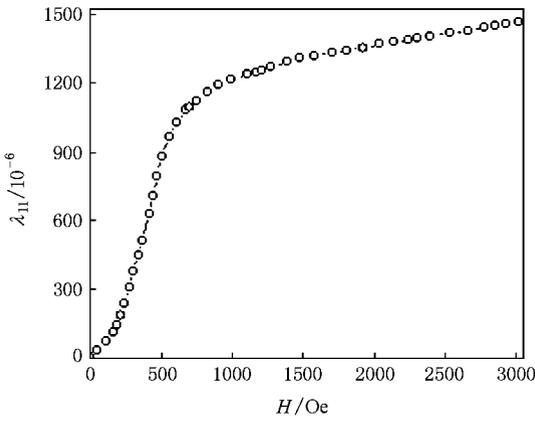


图 2 室温下 TDF 的磁致伸缩系数随磁场强度  $H$  的变化(1 Oe = 80 A/m)

平行于样品表面和垂直于样品表面)分别测量了 ME 效应. 图 3 给出了不同烧结温度的 PZT 与 TDF 结合形成的三层膜的  $V_0$  的测试结果. 如果定义 PZT 圆片的表面电场  $E$  的方向为方向 1(与样品平面垂直), 则磁场与样品平面平行或垂直时所测得的 ME 电压可分别记为  $V_{013}$  与  $V_{011}$ .

由图 3 可见, 1) 当磁场方向与样品表面垂直时 (a), 随着磁场  $H$  从零开始增加, ME 电压逐渐增大, 在 7000 Oe 左右  $V_{011}$  达到饱和. 并且 PZT 的烧结温度越高, 饱和压差  $V_{S11}$  越大. 2) 当磁场方向平行于样品表面时 (b), 饱和压差  $V_{S13}$  随烧结温度的变化与  $H$  垂直于样品时类似, 但  $V_{013}$  却随磁场的增加逐渐减小, 并在  $H \approx 2500$  Oe 左右,  $V_{013}$  趋向饱和. 该现象与两磁场驱动的 ME 效应正好相反. 3) 将磁场反向, 无论是在垂直还是平行方向, ME 电压随磁场的变化与正磁场下相同, 即单磁场驱动 ME 效应与磁场极性无关, 这一点与两磁场驱动的 ME 效应是相同的. 4) 当 ME 电压达到饱和之前有较好的线性. 这对于 ME 效应的应用是一个优点. 对我们所研究的体系, 在垂直情况下这一区间为 1500—5000 Oe, 平行时为 500—2000 Oe. 5) 样品表面与磁场垂直时的 ME 电压比平行情况下大得多. 这与两磁场驱动情况下的结果正好相反. 在两磁场驱动情况下, 平行时的 ME 电压系数通常要比垂直情况下大 4 到 5 倍. 目前的这一结果将使 ME 效应在应用方法上有较大改观. 6) ME 电压随磁场的变化与 TDF 的磁致伸缩效应并不对应. TDF 的磁致伸缩在  $H = 750$  Oe 左右开始变化趋于缓慢, 而 ME 电压在垂直情况下到 7000 Oe, 平行情况下要到 2500 Oe 变化才趋于缓慢. 这一特性与两磁场驱动的 ME 效应也不相同. 上述讨论中的现象 2)、5) 及 6) 是否意味着与 ME 效应相关某些新的物理内容, 值得进一步研究.

另外图 3 还显示了 PZT 的烧结温度对 ME 效应的影响, PZT 的烧结温度越高, ME 效应越强.

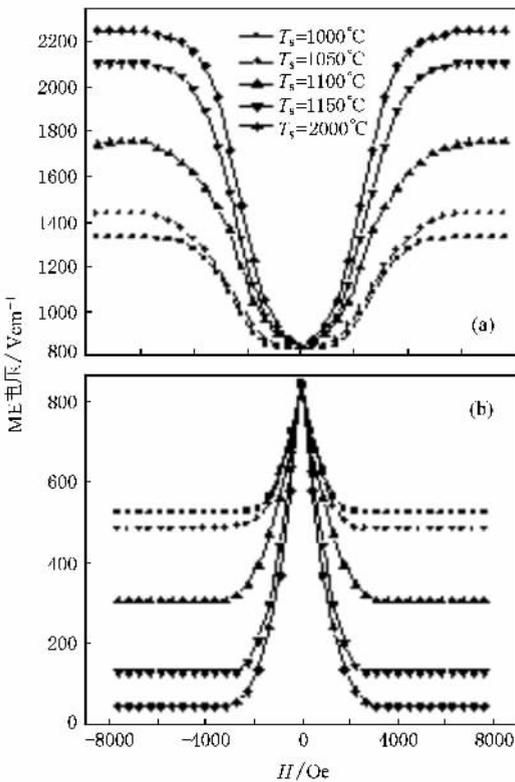


图 3 不同烧结温度 TDF-PZT-TDF 三层膜纵向 (a) 与横向 (b) ME 电压随磁场强度  $H$  的变化

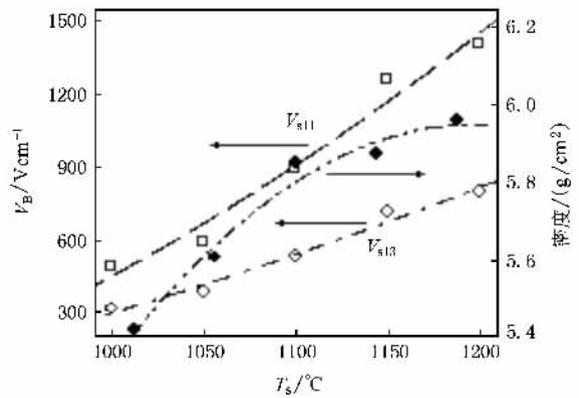


图 4 纵向和横向 ME 电压饱和压差及 PZT 密度随 PZT 烧结温度的变化

图 4 给出了样品表面在垂直和平行磁场状态下的饱和压差(  $V_S$ )随 PZT 烧结温度的变化. 该图显

示,无论是在垂直还是平行于样品表面方向, $V_s$ 都随烧结温度的增加而增大.图4同时给出了用排水法测量到的PZT薄片的密度随烧结温度的变化.随着烧结温度从1000℃上升到1200℃,样品的密度由5.42 g/cm<sup>3</sup>增加到了5.96 g/cm<sup>3</sup>.这意味着烧结温度越高,PZT薄片的致密度越好,其压电性能越理想.据文献报道PZT材料的室温介电常数( $\epsilon_r$ ),压电系数( $d_{33}$ )和机电耦合系数( $k_p$ )都随烧结温度的升高而增大,这大概是TDF/PZT三层膜样品的 $V_s$ 随烧结温度升高而增大的原因.将本文所得的结果与之前我们研究的TDF/PZT双层膜在单一磁场驱动下的ME效应相比较可发现,无论是磁场垂直还是平行于样品表面,三层膜的饱和压差都是两层膜中同类数值的2.7倍左右.这说明,在相同条件下,三层膜样品的ME效应比两层膜更为优越.

对于双层膜的ME耦合已经有了较详细的理论研究<sup>[24,25]</sup>,而三层膜ME耦合的理论研究至今未见报道.在双层膜的实验研究中所测量到的ME电压总是其理论预测的20%—40%.这通常被认为是层间耦合的不够理想所致.因而引入了一个表面耦合系数 $K$ 来表达非理想的界面耦合.但我们观察到三层膜ME效应却经常很接近对两层膜情况的理论估计.这里我们也观察到三层膜的饱和压差大约是两层膜中同类数值的2.7倍.据此我们认为双层膜实验数据普遍低于理论估计的原因未必主要是层间耦合的不理想.而有可能是由非线性形变造成.由于双层膜中两层的杨氏模量未必相同,因此由磁致伸缩导致的非线性形变是可能存在的.而三层膜是关于中心面对称的,产生非线性形变的可能性较小.如果对两层膜的理论预测也能用于三层膜,则我们的猜测将得到证实.因此ME三层膜(压磁-压电-压磁)的理论研究显得很重要.我们将在以后专文探讨.

另外,图3所示的单磁场驱动ME效应从实验现象上和理论上与两磁场驱动情况下所得的结果并不矛盾.这一点并不难证明.为此,我们可微分图3(b)中的曲线得 $dV_{031}/tdH$ .其结果示于图5(a).根据前面的讨论, $dV_{031}/tdH = dE/dH$ 就是(两磁场驱动)ME电压系数 $\alpha_{E31}$ <sup>[21,22]</sup>.作为比较,我们对含有1200℃烧结PZT的样品做了两磁场驱动ME效应的实验.其结果见图5(b).在该实验中取交变磁场的

频率为100 Hz, $dH$ 的变化幅度为1.5 Oe.在图5(a)中我们以 $-dH$ 取代了 $dH$ .考虑到 $dH$ 为交变磁场的变化幅度,这样的代换在讨论交流性质不会引起任何不合理的结果.比较图5(a)(b)两图可以发现两种曲线形状及峰位基本一致,只是数值上不太一样.这是因为(a)中的微分值 $dH$ 与(b)图中的实验值是有差别的.

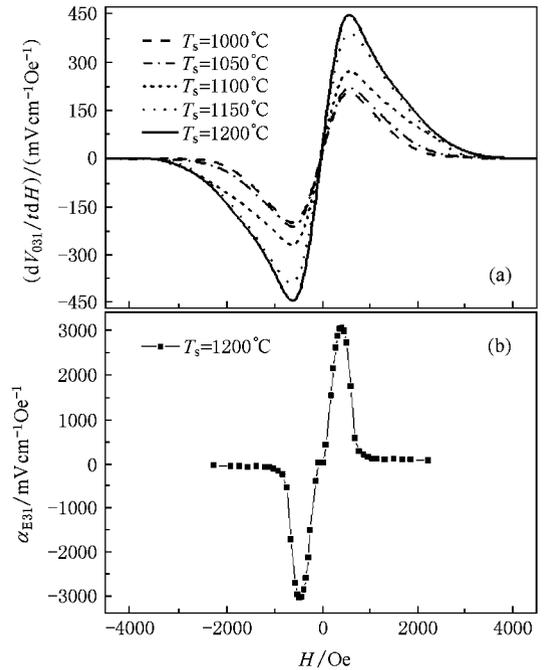


图5 (a)不同温度烧结PZT组成的TDF-PZT-TDF三层膜的微分值 $dV_{031}/tdH$ 随磁场的变化;(b)含有1200℃烧结PZT的样品的ME电压系数 $\alpha_{E31}$ 随磁场的变化

## 4. 结 论

用在不同温度下烧结的PZT薄片与TDF结合制备成ME三层膜样品.在单一磁场驱动下测量了样品的ME效应.在磁场垂直于样品表面时,ME电压 $V_0$ 都随磁场的增加而增大;平行于样品表面时, $V_0$ 都随磁场的增加而减小.ME电压 $V_0$ 都随PZT烧结温度的升高而增大,而对于饱和压差 $V_{S11}$ 大约是 $V_{S13}$ 的1.5倍.由于这一稳定而又巨大的ME效应是在室温,单磁场驱动下得到的,应用上更显简单,应该较具实用意义.

- [ 1 ] Astrov D N 1961 *Sov. Phys. JETP* **13** 729
- [ 2 ] Rado G T, Folen V J 1961 *Phys. Rev. Lett.* **7** 310
- [ 3 ] Schmid H 1973 *Int. J. Magn.* **4** 337
- [ 4 ] Suchtelen J van 1972 *Philips Res. Rep.* **27** 28
- [ 5 ] Boongaard J Van Den, Terrell D R, Born R A J 1974 *J. Mater. Sci.* **9** 1705
- [ 6 ] Boongaard J Van den, Run A M J G van, Suchtelen J van 1976 *Ferroelectrics* **14** 727
- [ 7 ] Boongaard J Van den, Born R A J 1978 *J. Mater. Sci.* **13** 1538
- [ 8 ] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, Kim H E 2001 *J. Electroceram.* **7** 17
- [ 9 ] Zhai J Y, Cai N, Shi Z, Lin Y H, Nan C W 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 10
- [ 10 ] Bichurin M I, Petrov V M, 1988 *Zh. Tekh. Fiz.* **58** 2277
- [ 11 ] Chang K S, Aronova M A, Lin C L, Murakami M, Yu M H, Hatrick-Simpers J, Famodu O O, Lee S Y, Ramesh R, Wutig M, Takeuchi I, Gao C, Bendersky L A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 309
- [ 12 ] Lopatin S, Lopatina I, Lisnevskaya I 1994 *Ferroelectrics* **162** 411
- [ 13 ] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, Srinivasan R, Bokhan Y I 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214408
- [ 14 ] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J, Hayes R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 134402
- [ 15 ] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, Kim H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **40** 4948
- [ 16 ] Dong S, Li J F, Viehland D 2003 *Philos. Mag. Lett.* **83** 769
- [ 17 ] 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 ]
- [ 18 ] Suryanarayana S V 1994 *Bull. Mater. Sci.* **7** 17
- [ 19 ] Mori K, Wuttig M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 100
- [ 20 ] 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
- [ 21 ] Lin Y H, Cai N, Zhai J Y, Liu G, Nan C W 2005 *Phys. Rev. B* **72** 012405
- [ 22 ] Srinivasan G, De Vreugd C P, Laletin V M, Paddubnaya N, Bichurin M I, Petrov V M, Filippov D A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184423
- [ 23 ] Yin X M, Zhang N, Bao J C *Phys. Lett. A* ( to be published )
- [ 24 ] Bichurin M I, Filippov D A, Petrov V M, Laletin V M, Paddubnaya N, Srinivasan G, 2003 *Phys. Rev. B* **68** 132408
- [ 25 ] Bichurin M I, Kornev I A, Petrov V M, Tatarenko A S, Kiliba Y V, Srinivasan G, 2001 *Phys. Rev. B* **64** 094409

## Single magnetic field-driven magnetoelectric effect in $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ laminate composites<sup>\*</sup>

Yin Xiao-Ming Zhang Ning<sup>†</sup>

( *Magnetoelectronic Laboratory, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China* )

( Received 9 October 2006 ; revised manuscript received 4 July 2007 )

### Abstract

In this paper we discuss the preparation of  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}/\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  trilayers and a technique of single magnetic field-driven magnetoelectric coupling. A colossal ME voltage has been measured in the trilayers with the technique. The results obtained are far from that observed from that driven by two-field ME effect for the same material and probably predict some new physical effect. This technique can be expected to simplify the applications of ME effect in some fields.

**Keywords :**  $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ , PZT, single magnetic field-driven, magnetoelectric effect

**PACC :** 7550B, 7760, 7550

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10674071 and 20473038 ) and the High-Tech Project of Jiangsu Province, China ( Grant No. BG-2005041 ).

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