

Ni/Pb(Zr, Ti)O₃/TbFe₂ 层状复合材料的谐振磁电特性研究*

毕科 艾迁伟 杨路 吴玮 王寅岗[†]

(南京航空航天大学, 材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2010年6月10日收到; 2010年8月29日收到修改稿)

采用化学镀和黏接法制备层状磁电复合材料 Ni/PZT/TbFe₂, 研究其磁电性能及谐振频率随 Ni 层厚度的变化情况. 结果表明: Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料与其他结构的磁电性能不同, 其一阶弯曲谐振峰值和纵向谐振峰值都很大. 随着 Ni 层厚度的增加, Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的一阶纵向谐振峰值逐渐增大. 结合实验数据和理论计算值得出了材料的一阶弯曲谐振频率 f_{11} 和一阶纵向谐振频率 f_{22} 都随 Ni 层厚度的增加而向高频方向偏移.

关键词: 磁电效应, 正磁致伸缩, 负磁致伸缩, 谐振频率

PACS: 75.85.+t, 75.80.+q, 77.65.Fs

1. 引言

磁电效应是指材料在外加磁场作用下产生电极化(即正磁电效应)或者在外加电场作用下产生磁极化(即逆磁电效应)的现象^[1]. 磁电材料所具有的这一独特性质使其在高精度的磁场或电场传感器、数据存储器、智能滤波器及微波、高压输电线路的电流测量等领域有着十分诱人的应用前景^[2-7]. 磁电材料可分为单相磁电材料和复合磁电材料. 由于单相磁电材料在较低的温度下才表现出明显的磁电效应, 而且磁电响应非常小, 使得用单相磁电材料制备应用器件非常困难^[8,9]. 相对于单相磁电材料, 磁电复合材料特别是层状磁电复合材料具有较高的 Neel 和 Curie 温度、磁电转换系数大等优点, 受到了人们的广泛关注.

为了提高磁电转换系数, 人们设计出了多种结构的层状磁电复合材料. 其中, 最典型的是正磁致伸缩/压电或负磁致伸缩/压电两层复合结构和正磁致伸缩/压电/正磁致伸缩或负磁致伸缩/压电/负磁致伸缩三层复合结构^[10-19]. 与以上几种结构的

材料相比, 结构为正磁致伸缩/压电/负磁致伸缩三层磁电复合材料有望获得与众不同的磁电性能. 然而, 正磁致伸缩/压电/负磁致伸缩三层磁电复合材料还没有被研究过. 本文采用压电材料 Pb(Zr, Ti)O₃ (PZT)、正磁致伸缩材料 TbFe₂ 和负磁致伸缩材料 Ni, 设计和制备了 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料, 研究其磁电性能及谐振频率随 Ni 层厚度的变化情况.

2. 实验

首先, 将压电材料 PZT 切割成尺寸为 18 mm × 6 mm × 0.4 mm 的片层状, 其极化方向为样品的厚度方向. 然后, 采用环氧树脂导电银胶将 PZT 的一表面与厚度为 0.4 mm 的 TbFe₂ 片黏接起来, 并用硅胶在样品表面制作保护层, 另一表面进行化学镀 Ni, 制备成 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料. 化学镀 Ni 的配方如表 1 所示, 化学镀 Ni 温度控制在 90°C, pH 值控制在 11.0, Ni 层厚度通过控制化学镀时间调控(具体可参考文献[15, 16]). 同时, 制备 Ni/PZT 和 TbFe₂/PZT 层状复合材料与 Ni/PZT/

* 国家大学生创新性实验计划(批准号:091028735), 江苏省研究生培养创新工程(批准号:CX10B_099Z), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2010505)和南京航空航天大学科研创新基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: yingang.wang@nuaa.edu.cn

TbFe₂ 层状磁电复合材料进行比较分析. 图 1 为 Ni/PZT, TbFe₂/PZT 和 Ni/PZT/TbFe₂ 三种层状磁电复合材料的结构示意图.

表 1 化学镀 Ni 配方

镀液成分	浓度
NiSO ₄ ·6H ₂ O/mol·L ⁻¹	0.12
N ₂ H ₄ ·H ₂ O/mol·L ⁻¹	1.00
NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O/mol·L ⁻¹	0.15

用磁电测试系统对样品的磁电转换系数进行测试. 在测量过程中, 沿着样品的长度方向外加偏置磁场 H_{DC} 和微分磁场 δH . 通过示波器记录并放大得到样品两端产生的电压 δV , 同时测试亥姆赫兹线圈通过的电流, 通过电流来计算亥姆赫兹线圈所产生的磁场 δH (当亥姆赫兹线圈通以 1 A 的电流时, 能产生 22 Oe (1 Oe = 79.58 A/m) 的磁场). 然后根据 $\alpha_{E,31} = \delta V / (t_{PZT} \delta H)$ 来得到样品的磁电转换系数, 其中 $\alpha_{E,31}$ 为横向磁电电压系数, t_{PZT} 为 PZT 的厚度.

3. 结果与讨论

图 2 所示为 1 kHz 频率下, Ni/PZT, TbFe₂/PZT 和 Ni/PZT/TbFe₂ 三种层状磁电复合材料的磁电电

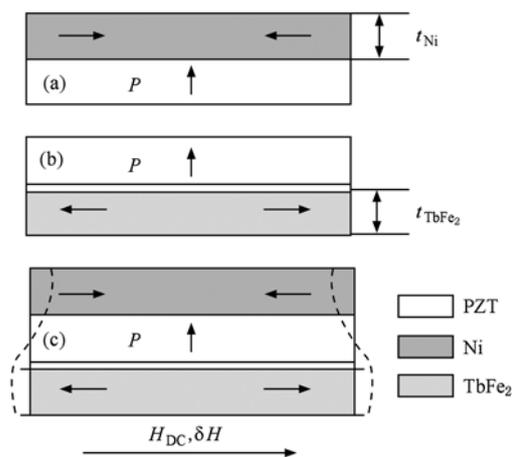


图 1 复合材料的结构示意图 (a) Ni/PZT; (b) TbFe₂/PZT; (c) Ni/PZT/TbFe₂

压系数 ($\alpha_{E,31}$) 随偏置磁场的变化曲线. 如图 2(a) 所示, 在 0 至 8 kOe 范围内, 随着偏置磁场的增大, Ni/PZT 复合材料的 $\alpha_{E,31}$ 先线性增大到极值后迅速减小到接近零值. 磁电电压系数与磁致伸缩率 q 是成正比的, $q \propto \delta \lambda / \delta H$, λ 为磁致伸缩系数^[12]. 当偏置磁场大于 1 kOe 时, Ni 的磁致伸缩达到饱和, 所以 $\alpha_{E,31}$ 接近零值. 如图 2(b) 所示, 在 0 至 8 kOe 范围内, 随着偏置磁场的增大, TbFe₂/PZT 复合材料的

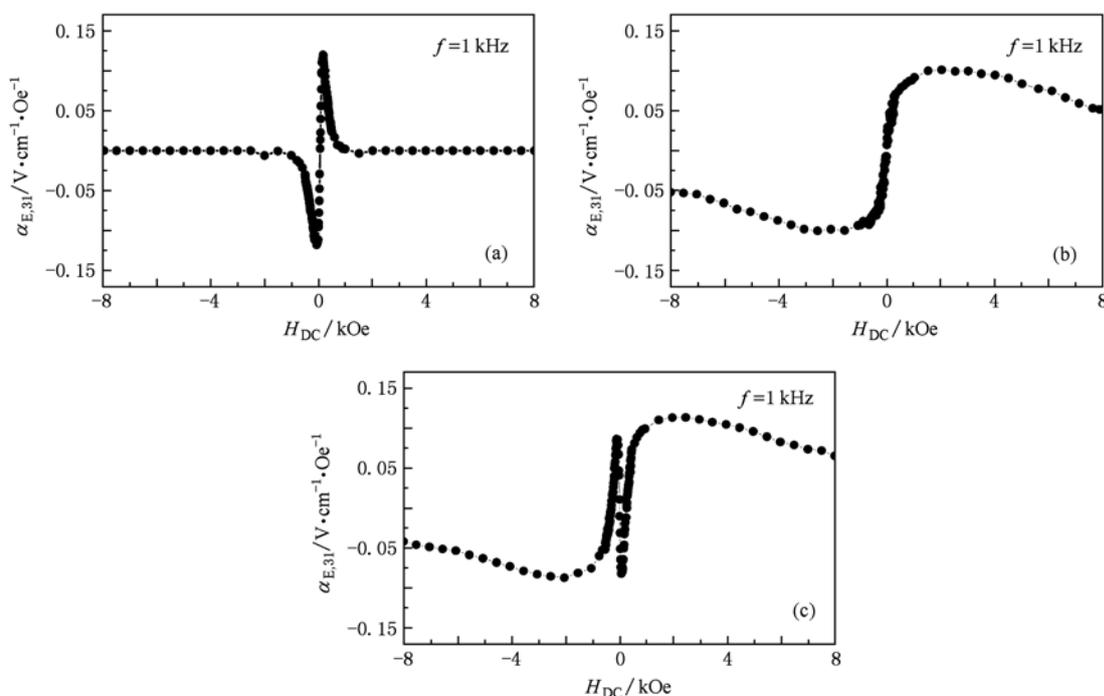


图 2 层状磁电复合材料的磁电电压系数 ($\alpha_{E,31}$) 随偏置磁场 (H_{DC}) 的变化情况 (a) Ni/PZT; (b) TbFe₂/PZT; (c) Ni/PZT/TbFe₂

$\alpha_{E,31}$ 先迅速增大到极值后逐渐减小. 由于 $TbFe_2$ 的磁致伸缩性能在偏置磁场等于 8 kOe 时也不饱和, 因此 $\alpha_{E,31}$ 并不为零值. 如图 2(c) 所示, 在 0 至 8 kOe 范围内, 随着偏置磁场的增大, $Ni/PZT/TbFe_2$ 复合材料的 $\alpha_{E,31}$ 先线性减小为负的极值, 然后迅速增大到正的极值, 最后逐渐减小. 这种现象是由于在低磁场时 Ni 的磁致伸缩未达到饱和, $\alpha_{E,31}$ 是由 Ni 和 $TbFe_2$ 共同作用决定的; 随着偏置磁场的增大, Ni 的磁致伸缩达到饱和, $\alpha_{E,31}$ 则由 $TbFe_2$ 的磁致伸缩性能所决定. 从图 2 可以看出, 在 -8 至 0 kOe 范围内, $\alpha_{E,31}$ 的变化情况是与 $\alpha_{E,31}$ 在 0 至 8 kOe 范围内的变化情况成原点对称的.

图 3 所示为 160 Oe 偏置磁场下, Ni/PZT ,

$TbFe_2/PZT$ 和 $Ni/PZT/TbFe_2$ 三种层状磁电复合材料的磁电电压系数 ($\alpha_{E,31}$) 随交变磁场频率 (f) 的变化曲线. 从图中可以看出, 三种材料均出现两个谐振峰. 在低频下出现的谐振峰为一阶弯曲谐振模式下产生的, 在高频下出现的谐振峰为一阶纵向谐振模式下产生的. 如图 3(a) 所示, Ni/PZT 的一阶弯曲谐振峰值很小而一阶纵向谐振峰值很大. 如图 3(b) 所示, $TbFe_2/PZT$ 的一阶弯曲谐振峰值很大而一阶纵向谐振峰值很小. 如图 3(c) 所示, $Ni/PZT/TbFe_2$ 的一阶弯曲谐振峰值和纵向谐振峰值都很大. 这是由于 Ni 具有负磁致伸缩特性而 $TbFe_2$ 具有正磁致伸缩特性, $TbFe_2$ 层增强了一阶弯曲谐振峰而 Ni 增强了一阶纵向谐振峰.

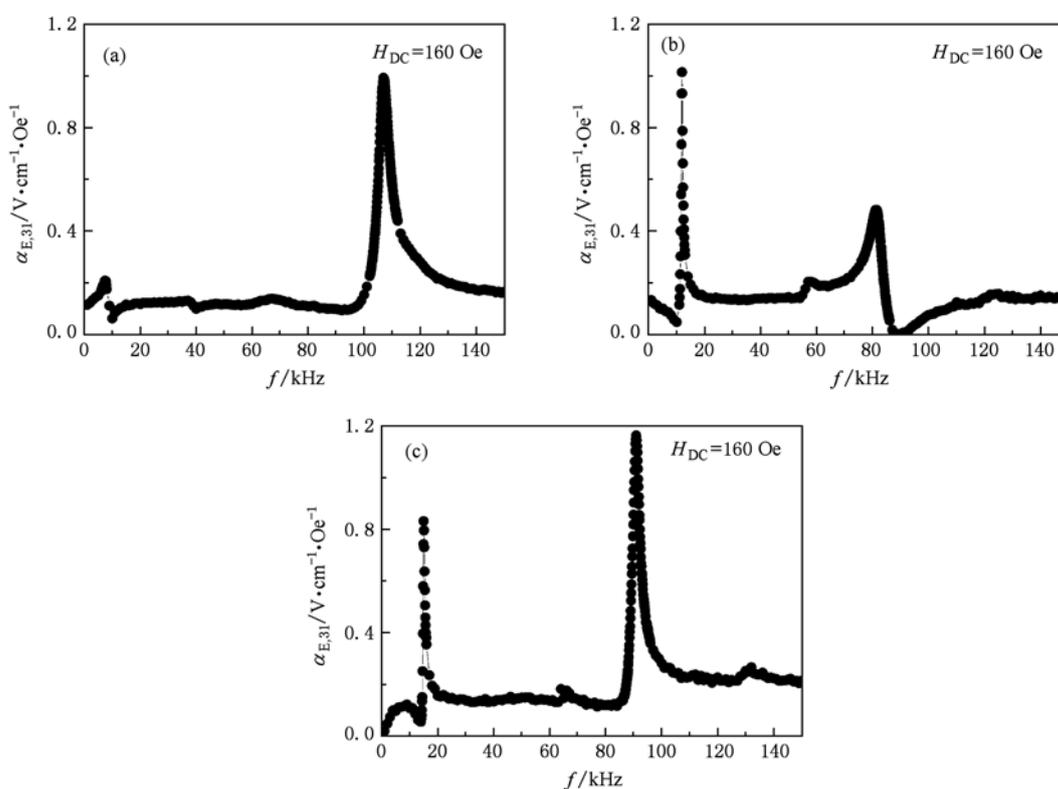


图 3 层状磁电复合材料的磁电电压系数 ($\alpha_{E,31}$) 随交变磁场频率 (f) 的变化情况 (a) Ni/PZT ; (b) $TbFe_2/PZT$; (c) $Ni/PZT/TbFe_2$

图 4 所示为 160 Oe 偏置磁场下, 不同 Ni 层厚度的 $Ni/PZT/TbFe_2$ 层状磁电复合材料的磁电电压系数 ($\alpha_{E,31}$) 随交变磁场频率 (f) 的变化曲线. Ni 层的厚度分别为 0 μm , 49 μm 和 88 μm . 从图中可以看出, 随着 Ni 层厚度的增加, 一阶纵向谐振峰值逐渐增大, 这也证明了 Ni 层的存在增强了 $Ni/PZT/TbFe_2$ 的一阶纵向谐振峰. 另外, $Ni/PZT/TbFe_2$ 的两个谐振频率都随 Ni 层厚度的增加而向高频方向偏

移, 这将在下面讨论.

$Ni/PZT/TbFe_2$ 层状磁电复合材料的一阶弯曲谐振频率 f_{r1} 可以表示为^[20]

$$f_{r1} = \frac{\pi d}{4\sqrt{3}l^2} \sqrt{\frac{1}{\bar{\rho} s_{11}}} \beta_1^2, \quad (1)$$

其中, d 为 $Ni/PZT/TbFe_2$ 磁电复合材料的总厚度, $\bar{\rho}$ 为平均密度, $\beta_1 \approx 3/2$, 等效弹性柔顺系数 s_{11} 可以表示为

$$\bar{s}_{11} = \frac{s_{11}^N s_{11}^P s_{11}^T}{v_N s_{11}^P s_{11}^T + v_P s_{11}^N s_{11}^T + v_T s_{11}^N s_{11}^P}, \quad (2)$$

其中 v_N, v_P 和 v_T 分别为 Ni, PZT 和 TbFe₂ 层的体积分数, s_{11}^N, s_{11}^P 和 s_{11}^T 分别为 Ni, PZT 和 TbFe₂ 层的弹性柔顺系数.

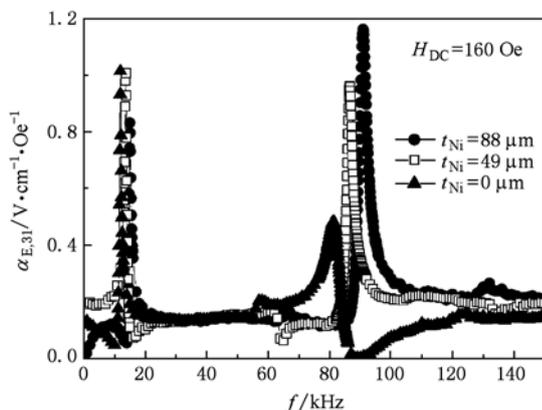


图4 Ni层厚度分别为0 μm, 49 μm 和 88 μm 的 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的磁电电压系数($\alpha_{E,31}$) 随交变磁场频率(f) 的变化情况

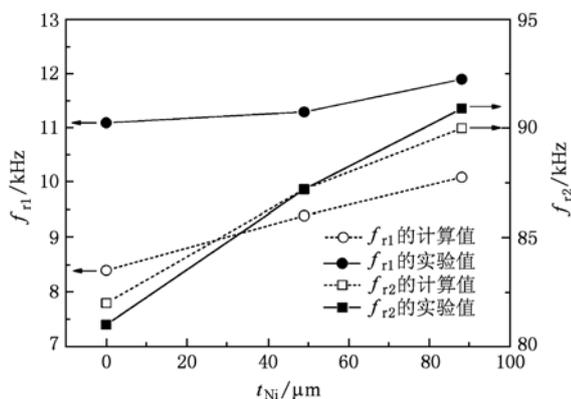


图5 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的谐振频率 f_{r1} 和 f_{r2} 随 Ni 层厚度 t_{Ni} 的变化情况

Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的一阶纵向谐振频率 f_{r2} 可以表示为

$$f_{r2} = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{1}{\bar{\rho} \bar{s}_{11}}}. \quad (3)$$

本文中 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的 $s_{11}^N = 4.65 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$; $s_{11}^P = 12 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$; $s_{11}^T = 17 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$; Ni 层厚度为 0 μm, 49 μm 和 88 μm 时, 材料的 $\bar{\rho}$ 分别为 $7.1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $7.2 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $7.3 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. 利用(1)式和(3)式, 得到了 Ni 层厚度分别为 0 μm, 49 μm 和 88 μm 的 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的一阶弯曲谐振频率 f_{r1} 和一阶纵向谐振频率 f_{r2} , 如图 5 所示. 图 5 也列出了不同 Ni 层厚度的 f_{r1} 和 f_{r2} 的实验值.

Nan 等人^[21] 研究了层状磁电材料中黏接层对磁电耦合性能的影响. 研究表明, 随着黏接层厚度的增加, 磁电耦合逐渐减弱. 可以看出, 黏接层对磁电性能有着重大影响. 由于需要复合磁致伸缩性能比较好的正磁致伸缩材料, 本课题设计的正磁致伸缩/压电/负磁致伸缩三层磁电复合材料引入了黏接层. 由图 5 可以看出, 一阶纵向谐振频率的实验值和理论计算值比较相近, 而一阶弯曲谐振频率的实验值和理论计算值相差较大, 这可能是由于存在黏接层而导致的结果. f_{r1} 和 f_{r2} 的实验值和理论计算值的规律一致, 都随 Ni 层厚度的增加而增大.

4. 结 论

通过化学镀和黏接法设计和制备了 Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料, 研究了磁电性能及谐振频率随 Ni 层厚度的变化情况. Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的一阶弯曲谐振峰值和纵向谐振峰值都很大. 随着 Ni 层厚度的增加, Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的一阶纵向谐振峰值逐渐增大. Ni/PZT/TbFe₂ 层状磁电复合材料的一阶弯曲谐振频率 f_{r1} 和一阶纵向谐振频率 f_{r2} 随 Ni 层厚度的增加而向高频方向偏移. 以上结果有助于优化设计磁电复合材料, 以满足实际器件对磁电性能的要求.

[1] Landau L D, Lifshitz E M 1960 *Electrodynamics of continuous media* (Oxford Pergamon Press) p417
 [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
 [3] Fetisov Y K, Bush A A, Kamentsev K E, Ostashchenko A Y, Srinivasan G 2006 *IEEE Sens. J.* **6** 935

[4] Fiebig M 2005 *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **38** R123
 [5] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
 [6] Bibes M, Barthelemy A 2008 *Nat. Mater.* **7** 425
 [7] Israel C, Mathur N D, Scott J F 2008 *Nat. Mater.* **7** 93

- [8] Folen V J, Rado G T, Stalder E W 1961 *Phys. Rev. Lett.* **6** 607
- [9] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 (in Chinese) [仲崇贵、蒋青、方靖淮、葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491]
- [10] Ryu J, Priya S, Uchino K, Kim H E 2002 *J. Electroceramics* **8** 107
- [11] Pan D A, Bai Y, Chu W Y, Qiao L J 2008 *J. Phys. :Condens. Matter.* **20** 025203
- [12] Laletin V M, Paddubnaya N, Srinivasan G, De Vreugd C P, Bichurin M I, Petrov V M, Filippov D A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 222507
- [13] Dong S X, Zhai J Y, Xing Z P, Li J F, Viehland D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 022915
- [14] Chashin D V, Fetisov Y K, Tafintseva E V, Srinivasan G 2008 *Solid State Commun.* **148** 55
- [15] Bi K, Wang Y G 2010 *Solid State Commun.* **150** 248
- [16] Bi K, Wang Y G, Wu W, Pan D A 2010 *J. Phys. D. :Appl. Phys.* **43** 132002
- [17] Pan D A, Zhang S G, Tian J J, Sun J S, Volinsky A A, Qiao L J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 027201
- [18] Bian L X, Wen Y M, Li P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4205 (in Chinese) [卞雷祥、文玉梅、李平 2009 物理学报 **58** 4205]
- [19] Zhang Y F, Wen Y M, Li P, Bian L X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0546 (in Chinese) [张延芳、文玉梅、李平、卞雷祥 2009 物理学报 **58** 0546]
- [20] Wan J G, Li Z Y, Wang Y, Zeng M, Wang G H, Liu J M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 202504
- [21] Nan C W, Liu G, Lin Y H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4366

Study on resonance magnetoelectric effect of layered Ni/Pb(Zr, Ti)O₃/TbFe₂ composites*

Bi Ke Ai Qian-Wei Yang Lu Wu Wei Wang Yin-Gang[†]

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(Received 10 June 2010; revised manuscript received 29 August 2010)

Abstract

Layered magnetoelectric Ni/PZT/TbFe₂ composites have been prepared by electroless deposition and bonding method. The influence of the Ni layer thickness on ME coupling and resonance frequency is discussed. The results show that the magnetoelectric coefficient of Ni/PZT/TbFe₂ composites changes differently from that of other composites and two remarkable resonance peaks have been observed. The magnetoelectric voltage coefficient at the first-order longitudinal resonance mode increases as the Ni layer thickness increases. Both experimental and calculated data reveal that the first-order bending resonance frequency f_{r1} and longitudinal resonance frequency f_{r2} increase with the Ni layer thickness.

Keywords: magnetoelectric effect, positive magnetostrictive, negative magnetostrictive, resonance frequency

PACS: 75.85.+t, 75.80.+q, 77.65.Fs

* Project supported by the National Innovative Experimental Program for College Students (Grant No. 091028735), the Funding of Jiangsu Innovation Program for Graduate Education (Grant No. CX10B_099Z), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (Grant No. BK2010505) and Scientific Research & Innovation Foundation of NUAA.

[†] Corresponding author. E-mail: yingang.wang@nuaa.edu.cn