复合材料 Terfenol-D/PMNT 的磁电和逆磁电响应

贾艳敏*, 罗豪魁*, Or Siu Wing, 汪尧进, Chan Helen L W

中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 201800;

香港理工大学应用物理系

* 联系人, E-mail: hsluo@mail.sic.ac.cn

2007-12-03 收稿, 2008-03-15 接受

国家高技术研究发展计划(编号: 2006AA03Z107)、中国科学院知识创新工程(编号: KGCX2-YW-111-7)、国家自然科学基金(批准号: 50432030, 50777065, 50602047)、上海市技术标准专项(批准号: 06DZ05016)和中国科学院上海硅酸盐研究所创新基金(批准号: SCX0608)资助项目

摘要 给出了 Terfenol-D/PMN-PT/Terfenol-D(TD/PMNT/TD)和 PMNT/TD/PMNT 两种层状复合材料的磁电和逆磁电响应的测试方法和测试结果. 这两种复合结构的优化直流偏置磁场大小均为 350 Oe(1 Oe=79.58 A/m). 在 1 kHz 频率下, 这两种复合材料的最大磁电电压系数分别为 384 mV/Oe 和 158 mV/Oe, 最大逆磁电系数分别为 118 mG/V 和 162 mG/V (1 G = 10^{-4} T). 另外研究了这两种复合材料在谐振频率下的磁电响应. 通过对两种复合结构的比较得知, 磁致/压电/磁致复合结构具有好的磁电响应; 而压电/磁致/压电复合结构具有好的逆磁电响应. 这一结果有助于优化设计高性能压电/磁致复合磁电材料.

关键词
磁电效应
压电材料
磁致伸缩材料

磁电效应是指材料在外加磁场中发生电极化响应的现象, 或材料在外加电场中发生磁化改变的现象^[1], 后者通常称为逆磁电效应. 自从 19 世纪末法国物理学家 Curie P 预言磁电效应以来, 人们已经发现了许多单相磁电材料, 例如 Cr_2O_3 , YMnO_3 等. 单相磁电材料的铁磁 Curie 温度点(反铁磁 Neel 温度点)一般都远远低于室温, 而且它们的磁电耦合很微弱^[2], 因此目前还未能实际器件中获得应用. 1972 年, 荷兰 Philips 实验室的 Suchtelen 设计了压电/铁磁复合陶瓷材料, 发现其磁电性能大大提高^[3]. 2001 年, 宾州大学设计了压电/磁致层状复合材料, 进一步提高了磁电系数, 引起国际上的广泛关注^[4]. 在这种复合结构中, 磁电或者逆磁电效应是通过磁致伸缩效应和压电效应的“乘积”效应实现的, 是一种磁-弹-电多场耦合效应.

近年来, 层状磁电复合材料一直是国际上的研究热点^[5-9]. 在目前报道的层状复合磁电材料中, 压电单晶 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PMNT)/磁致合金 Terfenol-D(TD)复合材料具有超高的磁电性能^[10]. 这主要是因为 PMNT 单晶是目前最好的压电材料之一^[11], 同时 Terfenol-D 合金具有巨磁致伸缩效应, 是目

前最好的磁致伸缩材料之一^[12]. 因此采用这两种材料复合制备磁电材料具有很好的发展前景.

为了测试和应用方便, 磁电效应的大小通常用磁电电压系数来表示:

$$\alpha_V = \frac{\partial V}{\partial H}. \quad (1)$$

与之类似, 逆磁电效应的大小通常用逆磁电系数表示:

$$\alpha_B = \frac{\partial B}{\partial V}. \quad (2)$$

对于磁性材料沿长度方向磁化, 压电材料沿横向极化模式(L-T模式)的磁致/压电/磁致复合材料, Dong 等人^[13-15]建议采用等效电路的方法来计算其磁电电压系数, 并报道了相关的计算结果^[13-15]. 在此基础上, 文玉梅等人进一步发展和完善了这种复合结构的磁电电压系数的表达式^[16,17]:

$$\alpha_V = \frac{n(1-n)t_p d_{33,m} d_{31,p}}{\varepsilon_{33}^T [ns_{11}^E (1-k_{31,p}^2) + (1-n)s_{33}^H]}, \quad (3)$$

式中 n 是磁致伸缩层和总厚度的比值; t_p 是压电层的厚度; s_{11}^E 和 s_{33}^H 分别是压电和磁致伸缩材料的弹性顺

度常数; $k_{31,p}$ 和 ε_{33}^T 分别是压电材料的机电耦合系数和介电常数; $d_{33,m}$ 和 $d_{31,p}$ 分别是磁致伸缩材料(在饱和直流偏置磁场下)的压磁系数和压电材料的压电系数。

从(3)式中我们可以很容易地得到磁电电场系数的表达式:

$$\alpha_E = \frac{\partial E}{\partial H} = \frac{1}{t_p} \frac{\partial V}{\partial H} = \frac{1}{t_p} \alpha_V$$

$$= \frac{n(1-n)d_{33,m}d_{31,p}}{\varepsilon_{33}^T[ns_{11}^E(1-k_{31,p}^2) + (1-n)s_{33}^H]}. \quad (4)$$

根据IEEE压磁标准中给出的压磁和压电本构方程的对比 [18], 可知压电方程和压磁方程非常相似。由(4)式通过电磁类比, 对于L-T模式的压电/磁致/压电复合材料结构(压电材料沿长度方向极化, 磁致伸缩材料沿厚度方向磁化)的长条样品, 可以很容易地写出其逆磁电磁场强系数 (α_H) 的表达式:

$$\alpha_H = \frac{n(1-n)d_{33,p}d_{31,m}}{\mu_{33}^T[(1-n)s_{11}^H(1-k_{31,m}^2) + ns_{33}^E]}, \quad (5)$$

这里 n 是压电层和总厚度的比值; s_{11}^H 和 s_{33}^E 分别是磁致伸缩材料和压电材料的弹性顺度常数; $k_{31,m}$ 和 μ_{33}^T 分别是磁致伸缩材料的机电耦合系数和恒应力下的磁导率常数; $d_{33,p}$ 和 $d_{31,m}$ 分别是压电材料的压电系数和磁致伸缩材料(在饱和直流偏置磁场下)的压磁系数。

对于上边讨论的 L-T 模式的压电/磁致/压电复合结构, 我们能写出其逆磁电系数:

$$\alpha_B = \frac{\partial B}{\partial V} = \frac{\mu_{33}^T}{t_p} \frac{\partial H}{\partial E} = \frac{\mu_{33}^T}{t_p} \alpha_H$$

$$= \frac{n(1-n)d_{33,p}d_{31,m}}{t_p[(1-n)s_{11}^H(1-k_{31,m}^2) + ns_{33}^E]}. \quad (6)$$

需要说明的是, Terfenol-D虽然具有很大的磁致伸缩系数, 但由于导磁性差, 其压磁系数并不高。最近, Dong等人 [19]报道了在高磁导率的非晶合金 FeBSiC与压电纤维(2-1)复合结构中获得了目前最高的磁电系数的结果。

目前国际上对于磁电复合的研究大部分集中在磁电效应上, 即研究在外加磁场条件下, 在磁电复合材料中诱导的电荷量的大小。很少有人研究其逆磁电效应 [3,20-22]。逆磁电效应可以通过测试外加电场中磁感应强度的变化来表征。对于同一种复合材料结

构, 同时对其磁电和逆磁电响应进行研究分析是十分必要的。这有助于理解磁电和逆磁电之间的相互关系以及磁电耦合的本质, 同时也能够帮助人们优化设计磁电复合材料结构, 以实现其在磁敏传感器以及无线圈式电控磁力装置等器件中的应用。

本文采用压电单晶 PMNT 和磁致伸缩合金 Terfenol-D, 设计并制备了两种复合材料结构, 并测试了这两种复合结构的磁电和逆磁电性能。研究了磁电和逆磁电系数随直流偏置磁场的变化情况, 对它们的磁电和逆磁电响应进行了对比分析。同时也测试了谐振状态下两种复合结构的磁电响应, 发现在谐振状态下的磁电输出大大高于非谐振状态。

1 实验

1.1 材料制备

图 1 为两种压电/磁致伸缩复合材料的结构示意图。采用改进的坩埚下降法生长PMNT单晶 [23,24]。对生长好的晶体进行定向、打磨、切割, 制备成尺寸为 12 mm×6 mm×1 mm的样品, 其长度沿<001>方向, 宽度和厚度沿<110>方向 [20,25]。这种切型的PMNT单晶具有较高的压电系数($d_{31,p}$)和机电耦合系数($k_{31,p}$)。

在晶片的上下两面镀银电极, 然后在 120 硅油中沿厚度方向加 1 kV/mm 的电场极化, 极化时间约为 15 min。然后将电压降至一半, 让样品在硅油中自然冷却至室温。用中国科学院声学研究所生产的 d_{33} 仪测试其压电系数。Terfenol-D 合金样品直接从常州武进智能稀土有限公司购买。尺寸为 12 mm×6 mm×1 mm, 其易磁化<112>方向沿长度方向。用银环氧导电胶(E-Solder No. 3021, ACME Division of Allied Products Co., CONN, USA)将 Terfenol-D 样品和极化好的 PMNT 单晶片黏结起来, 为了保证黏结良好, 将黏结好的样品放在温度为 60 的环境中, 加 10 MPa 压力固化 6 h。

1.2 测试方法

磁电效应的测试方法我们以前曾报道过 [5]。由电磁铁来产生直流磁场, 用信号发生器连同功率放大器及一对亥姆霍兹线圈来产生交流磁场。分别用磁通计和高斯计来测试交流和直流磁场的大小。交流和直流磁场均沿样品长度方向。诱导的磁电电压通过锁相放大器连接到示波器输出。

逆磁电效应的测试是在磁电设备的基础上进行改进来完成的。用信号发生器连同功率放大器提供加在压电层两端的输入电压。在样品上紧密缠绕一

图1 制备的两种压电/磁致伸缩复合材料的结构示意图

(a) TD/PMNT/TD 复合结构及磁电测试连接示意图; (b) TD/PMNT/TD 复合结构及逆磁电测试连接示意图; (c) PMNT/TD/PMNT 复合结构及磁电测试连接示意图; (d) PMNT/TD/PMNT 复合结构及逆磁电测试连接示意图

个40匝的铜线圈,并把该线圈和磁通计相连接,来测试磁感应强度的变化。由 $B_{\text{induced}}-V_{\text{ac}}$ 曲线来确定逆磁电系数 (α_B) 的大小。实验过程中,通过改变直流偏置磁场的大小来研究偏置磁场对逆磁电效应的影响。

2 结果与讨论

图2给出了1 kHz频率下,这两种复合材料的磁电系数 (α_V) 和逆磁电系数 (α_B) 随偏置磁场 (H_{bias}) 的变化情况。从图中可以明显看出,随着直流偏置磁场的增大,磁电和逆磁电系数开始时均快速增大,当偏置磁场达到约350 Oe (1 Oe = 79.58 A/m) 时,磁电和逆磁电系数增大到最大值。此后,随着偏置磁场进一步增大,磁电和逆磁电系数均缓慢下降。TD/PMNT/TD 复合结构的最高的磁电和逆磁电系数分别为384 mV/Oe 和 118 mG/V (1 G = 10^{-4} T), PMNT/TD/PMNT 复合结构的最高磁电和逆磁电系数分别为158 mV/Oe 和 162 mG/V。磁电和逆磁电系数随偏置磁场的变化趋势是与Terfenol-D的压磁系数 ($d_{33,m}$) 和机电耦合系数 ($k_{33,m}$) 随着磁场的变化趋势相对应的^[26,27]。根据前面给出的(3)和(6)式可知,磁电系数是和压磁系数 ($d_{33,m}$) 成正比的。压磁系数 $d_{33,m}$ 可以由磁致伸缩-磁场 ($\lambda-H$) 曲线的斜率求得。对于Terfenol-D合金,最大的压磁系数 ($d_{33,m}$) 对应的直流磁场约为350 Oe^[28,29]。

图2 直流偏置磁场对磁电和逆磁电系数的影响

通过对这两种复合结构进行比较,发现 TD/PMNT/TD 复合结构的磁电性能更优异,而 PMNT/TD/PMNT 复合结构的逆磁电性能更优异。压电/磁致伸缩复合材料的耦合本质是机械耦合,我们可以以此来理解该实验结果:对于磁电效应,在外加交变磁场下,磁致伸缩层产生让整个复合结构振动的驱动力,并且把这个力传递给压电层。明显地,磁致/压电/磁致复合结构更适合于这种力的驱动和传递;反之,对于逆磁电效应,压电层提供驱动力并把这个驱动力传递给磁致伸缩层,因此,压电/磁致/压电复合结构更有利于这种力的驱动和传递。该实验结果可以帮助我们更合理地设计磁电复合材料的结构,以满足

实际应用中不同器件对磁电或逆磁电性能的要求。

图3给出了在1 kHz频率、350 Oe直流偏置磁场条件下,诱导的磁电输出电压($V_{out,ME}$)随所加交流磁场(H_{ac})的变化情况。从图3可以看出,磁电电压输出对所加交变磁场有很好的线性响应。TD/PMNT/TD复合结构的磁电性能较PMNT/TD/PMNT复合结构更优异一些。压电/磁致/压电复合材料优异的磁电性能及良好的线性磁电响应,使它非常有望应用于高灵敏度磁场传感器及高性能磁电换能器等器件中。

图3 诱导的磁电电压输出随所加交变磁场的变化

图4给出了在1 kHz频率、350 Oe直流偏置磁场条件下,测量的TD/PMNT/TD复合结构的磁感应强度($B_{induced}$)随所加交变电场(V_{ac})的变化情况。从图4中可以看出,诱导的磁感应强度与所加交变电场之间存在良好的线性关系。与我们以前报道的关于PMNT/TD/PMNT复合结构的逆磁电研究结果^[20]对比可知,PMNT/TD/PMNT复合结构的逆磁电性能比TD/PMNT/TD复合结构更优越一些。鉴于这种复合材料高的逆磁电系数以及良好的线性逆磁电响应,它非常有希望应用在被动式电压-电流转换器、无线圈式电控磁力装置及电磁换能器等器件中。

根据文献报道^[15,30],在谐振状态下,磁致/压电复合材料的磁电性能会大大提高。图5给出了这两种复合结构的磁电电压系数(α_V)在350 Oe直流偏置磁场条件下随频率(f)的变化情况。从图5中可以看出,在谐振状态下,最大的磁电电压系数(α_V)比非谐振状态提高了十多倍。同时,TD/PMNT/TD复合材料的最大磁电电压系数明显高于PMNT/TD/PMNT复合材料,即无论在谐振还是非谐振状态下,TD/PMNT/TD复合材料都具有更优异的磁电性能。

图4 测量的磁感应强度随所加交变电场的变化

图5 磁电电压系数的扫频结果

磁电谐振发生的根源是压电层的机电谐振以及磁致伸缩层的磁弹谐振。这里我们注意到,这两种具有相同尺寸的复合结构所对应的谐振频率并不相同,这主要是由于两种复合结构各自的平均弹性顺度系数不同造成的。磁电谐振的出现使得压电/磁致伸缩复合材料非常有希望应用在磁电换能器、相移器、谐振器以及其他相关器件中。

3 结论

本文给出了TD/PMNT/TD和PMNT/TD/PMNT两种压电/磁致伸缩层状复合材料的磁电和反磁电响应的测试方法及实验结果。这两种复合结构的优化直流偏置磁场均为350 Oe。在1 kHz频率下,这两种复合材料的最大磁电电压系数分别为384 mV/Oe和158 mV/Oe,最大逆磁电系数分别为118 mG/V和162 mG/V。磁电系数对所加交变磁场表现出良好的线性响应,逆磁电系数对所加交变电场表现出良好的线

性响应。通过对两种复合结构的比较得知,磁致/压电/磁致复合结构具有更好的磁电响应;压电/磁致/压电复合结构具有更好的逆磁电响应。这一结果有助于优化设计高性能压电/磁致磁电复合材料,以满足实际器件对磁电或者逆磁电性能的要求。磁致/压电/

磁致复合材料TD/PMNT/TD拥有高的磁电性能和低的逆磁电性能,适用于磁敏传感器等器件;压电/磁致/压电复合材料PMNT/TD/PMNT拥有高的逆磁电性能和低的磁电性能,适用于被动式的电压-电流变换器及无线圈式电控磁力装置等器件^[31,32]。

参考文献

- Landau L D, Lifshitz E M. *Electrodynamics of Continuous Media*. Oxford: Pergamon Press, 1960. 119
- Astrov D N. Magnetoelectric effect in chromium oxide. *Soviet Phys JETP*, 1961, 13: 729—733
- Suchtelen J V. Product properties: A new application of composite materials. *Phil Res Rep*, 1972, 27: 28—37
- Ryu J, Carazo A V, Uchino K, et al. Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 4948—4951 [DOI](#)
- Jia Y M, Or S W, Wang J, et al. High magnetoelectric effect in laminated composites of magnetostrictive alloy and lead-free piezoelectric ceramic. *J Appl Phys*, 2007, 101: 104103 [DOI](#)
- Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38: R123—R152 [DOI](#)
- Nan C W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. *Phys Rev B*, 1994, 50: 6082—6088 [DOI](#)
- Ma J, Shi Z, Nan C W. Magnetoelectric properties of composites of single Pb(Zr,Ti)O₃ rods and Terfenol-D/Epoxy with a single-period of 1-3-type structure. *Adv Mater*, 2007, 19: 2571—2573 [DOI](#)
- Wan J G, Liu J M, Wang G H, et al. Electric-field-induced magnetization in Pb(Zr,Ti)O₃/Terfenol-D composite structures. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 182502 [DOI](#)
- Dong S X, Li J F, Viehland D. A longitudinal-longitudinal mode Terfenol-D/PMN-PT laminate composite. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 5305—5306 [DOI](#)
- Luo L H, Wang H X, Tang Y X, et al. Ultrahigh transverse strain and piezoelectric behavior in (1-x)PMN-xPT crystals. *J Appl Phys*, 2006, 99: 024104 [DOI](#)
- Engdahl G. *Handbook of Giant Magnetostrictive Materials*. San Diego: Academic Press, 2000. 127—204
- Dong S X, Li J F, Viehland D. Longitudinal and transverse magnetoelectric coefficients of magnetostrictive/piezoelectric laminate composite: Theory. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Contr*, 2003, 50: 1253—1261 [DOI](#)
- Dong S X, Li J F, Viehland D. Ultrahigh magnetic field sensitivity in laminates of TERFENOL-D and PMN-PT crystals. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 2265—2267 [DOI](#)
- Dong S X, Zhai J Y, Wang N G, et al. Fe-Ga/PMN-PT magnetoelectric laminate composite. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 222504 [DOI](#)
- 杨帆, 文玉梅, 郑敏, 等. 磁致/压电/磁致层合材料磁电响应分析. *传感技术学报*, 2006, 19(6): 2371—2375
- 杨帆, 文玉梅, 李平, 等. 考虑损耗的磁致/压电层和材料谐振磁电响应分析. *物理学报*, 2007, 56(6): 3539—3545
- Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control Society. *IEEE Standard on Magnetostrictive Materials: Piezomagnetic Nomenclature*. 1971
- Dong S X, Zhai J Y, Li J F, et al. Near-ideal magnetoelectricity in high-permeability magnetostrictive/piezofiber laminates with a (2-1) connectivity. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 252904 [DOI](#)
- Jia Y M, Or S W, Chan H L W, et al. Converse magnetoelectric effect in laminated composites of PMN-PT single crystal and Terfenol-D alloy. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 242902 [DOI](#)
- Fetisov Y K, Petrov V M, Srinivasan G. Inverse magnetoelectric effects in a ferromagnetic-piezoelectric layered structure. *J Mater Res*, 2007, 22: 2074—2080 [DOI](#)
- Jia Y M, Wang F F, Zhao X Y, et al. Converse magnetoelectric effects in piezoelectric-piezomagnetic layered composites. *Comp Sci Tech*, 2008, 68(6): 1440—1444 [DOI](#)
- Xu G S, Luo H S, Wang P C, et al. Ferroelectric and piezoelectric properties of novel relaxor ferroelectric single crystals PMNT. *Chin Sci Bull*, 2000, 45(6): 491—595
- Luo H S, Wang P C, Qi Z Y, et al. Ferroelectric phase transition in relaxor ferroelectric single crystals 0.76PMN-0.24PT. *Chin Sci Bull*, 2000, 45(15): 1380—1385
- Peng J, Luo H S, Lin D, et al. Orientation dependence of transverse piezoelectric properties of 0.7PMN-0.3PT single crystals. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 6221—6223 [DOI](#)
- Or S W, Carman G P. Dynamic magnetoelastic properties of epoxy-bonded terfenol-D particulate composite with a preferred [112] crystallographic orientation. *IEEE Trans Magn*, 2005, 41: 2790—2792 [DOI](#)
- Or S W, Nersessian N, Carman G P. Effect of combined magnetic bias and drive fields on dynamic magnetomechanical properties of Terfenol-D/epoxy 1-3 composites. *J Magn Magn Mater*, 2003, 262: L181—L185 [DOI](#)
- Busbridge S C, Meng L Q, Wu G H, et al. Magnetomechanical properties of single crystal Terfenol-D. *IEEE Trans Magn*, 1999, 35: 3823—3825 [DOI](#)
- Srinivasan G, Vreugd C P D, Laletin V M, et al. Resonant magnetoelectric coupling in trilayers of ferromagnetic alloys and piezoelectric lead zirconate titanate: The influence of bias magnetic field. *Phys Rev B*, 2005, 71: 184423 [DOI](#)
- Dong S X, Chen J R, Li J F, et al. Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D&Pb(Zr,Ti)O₃ under resonant drive. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4812—4814 [DOI](#)
- Ueno T, Qiu J H, Tani J. Magnetic force control with composite of giant magnetostrictive and piezoelectric materials. *IEEE Trans Magn*, 2003, 39: 3534—3540 [DOI](#)
- Ueno T, Higuchi T. Dynamic response in magnetic force control using a laminate composite of magnetostrictive and piezoelectric materials. *IEEE Trans Magn*, 2005, 41: 1082—1085 [DOI](#)