

BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 复合双层 结构中的磁电效应

高剑森

(宿迁学院基础部, 江苏 宿迁 223800)

[摘要] 用溶胶-凝胶法制备了 BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ 粉体, 在 1 350℃ 烧结成圆片状多晶样品. 结构分析表明 BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ 依然是四方相钙钛矿结构, 但是居里温度及相变潜热比纯净 BaTiO₃ 均略低. 将 BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ 与 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 复合构成双层膜. 研究了该层状结构的磁电 (ME) 效应. 在 2.8 kA/m 的低磁场下, 得到该双层膜最大横向磁电系数. 并且 BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 双层膜的横向磁电系数比 BaTiO₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 双层膜的横向磁电系数大 50%. 因此掺杂 BaTiO₃ 可望成为 ME 复合结构中压电相的一个理想选择. 另外由于不含铅、锆等有害物质, 符合环保要求; 改性的 BaTiO₃ 具有深入研究和应用价值.

[关键词] ME 效应, 压电效应, 稀土磁性合金

[中图分类号] TG 11 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008) 03-0059-04

Magnetoelectric Coupling in Laminate Composites Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} and Fe-doped BaTiO₃

Gao Jiansen

(Basic Teaching Department, Suqian College, Suqian 223800, China)

Abstract Fe-doped BaTiO₃ has been synthesized with sol-gel technique. The doped perovskite was found in tetragonal structure. Its transformation point of ferroelectric to paraelectric and the latent heat of the transformation were observed to be a little less than those for pure BaTiO₃. Layered composites Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}/Fe-BaTiO₃ have been fabricated. Their magnetoelectric (ME) effect has been investigated. The transverse ME voltage coefficient for the bilayer Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe-BaTiO₃ and the trihyer Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-Fe-BaTiO₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} can reach 578 (mV Oe⁻¹ cm⁻¹) and 2 100 (mV Oe⁻¹ cm⁻¹), respectively, under a bias magnetic field 350 Oe at room temperature. Those are about 50% larger than those for the bilayer and trihyer composed by pure BaTiO₃.

Key words magnetoelectric effect; piezoelectric material; rare earth ferromagnetic alloy

磁电效应材料由于其在传感器制造领域的诱人前景, 近年来受到广泛关注^[1, 2]. 磁电效应表现为外磁场诱导产生极化有序和外电场诱导产生磁有序. 磁电效应材料最初发现存在于同时具有铁电性和铁磁性的单相物质中, 并且由 L. D. Landau 和 E. M. Lifshitz 从磁晶对称角度给予了说明^[3]; 60 年代 Dzyaloshinskii 等人首先在 C₂O₃ 中观测到磁电效应^[4], 但是其磁电系数很小. 随后 G. T. Rado 等人对 C₂O₃ 的磁电效应进行了深入的研究^[5-7]; 而 W. F. Brown, R. M. Homreich 和 S. Shtrikman 等人从更为普适的角度研究了磁电系数和材料磁导率及介电常数的关系^[8], 其后磁电效应研究成为物理学、材料学及电子学等诸多学科中极其活跃的一个研究领域^[9]. 由于如 C₂O₃ 之类的同时具有铁电性和铁磁性的物质极少, 并且其磁电系数极小, 因此近年来的研究倾向于铁电-铁磁材料的复合异质结构. 这不仅增广了研究领域, 而且极大地加宽了寻求高磁电系数材料的选择范围. 铁电-铁磁材料的复合异质结构的磁电效应可以表示为^[10]

$$ME = \frac{\text{磁化}}{\text{机械伸缩}} \times \frac{\text{机械伸缩}}{\text{电势}}. \quad (1)$$

收稿日期: 2007-12-01

基金项目: 国家自然科学基金 (10674071) 资助项目.

通讯联系人: 高剑森, 副教授, 研究方向: 凝聚态物理, E-mail: jsgao@sqc.edu.cn

据此, 寻求具有较大的磁致伸缩系数的铁磁材料和具有较大的电致伸缩系数的铁电材料匹配成铁电-铁磁复合异质结构成为研究中关注的主要问题. 以往的研究主要集中在 $\text{Ni}(\text{Co} \text{ Mn} \text{ Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{-PZT}$ ^[11-14], $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}\text{-PZT}$ ^[15-17] 和 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3\text{-PZT}$ ^[18, 19] 等方面. 由于 $\text{PZT} [= \text{Pb}(\text{Zr} \text{ Ti})\text{O}_3]$ 具有比较大的电致伸缩效应和相对成熟的制备工艺, 是这类铁电-铁磁复合异质结构中最重要铁电材料. 但是由于 PZT 中铅的含量很高, 对环境的污染较大. 因此, 寻求 PZT 材料的替代物亦成为一个重要的课题.

近年来有报道, $\text{Fe}(\text{Mn})$ 掺杂的 BaTiO_3 (BTO) 单晶具有很大的可逆电致伸缩效应, 并具有较好的抗疲劳性 ^[20-24]. 掺杂是用 1% mol 的 Fe^{3+} (Mn^{3+}) 取代 BTO 中的 Ti^{4+} , 由于 Ti 是正四价, 而 Fe (或 Mn) 是正三价, 为了保持价态平衡, $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 中会出现氧空位. 而根据缺陷的对称理论 ^[21], 在材料充分老化之后, 在电场中由 Fe^{3+} 和氧空位组成的缺陷态的短程有序会顺从四方相钙钛矿结构的长程序, 从而使缺陷态的电偶极矩方向和四方相的电偶极矩方向一致. 沿 $\langle 001 \rangle$ 方向表现出极大的电致伸缩现象 ^[22]. 由于缺陷态导致的极大电致伸缩是可逆的 ^[21, 22], 据此可以设想 $\text{BTFO-Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ 多层膜可能会产生较大的磁电效应. 其中的稀土合金 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ (TDF) 是近年来发展出的超大磁致伸缩材料, 并具有较高居里温度 T_c (565K). 为了便于比较, 我们在同等条件下用纯净 BTO 制备了同类双层膜.

1 样品表征

首先用溶胶-凝胶法制备了 $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ (BTFO) 和纯净的 BTO 前驱粉体. 将粉体压制成直径为 10mm , 厚度 $1\sim 2\text{mm}$ 的圆片, 置于氧化铝模具中, 在 1250°C 下烧结 10h 将样品充分抛光之后, 形成厚度为 1mm , 直径为 10mm 的圆片; 在圆片样品两个表面制备出电极后, 加热至大约 200°C , 超过 BaTiO_3 的居里点 (大约为 120°C), 在 10 kV cm^{-1} 的电场中极化至室温. 便得到我们所需要的圆片状 BTFO 和 BTO 样品.

1250°C 下烧结而成的 BTFO 和纯净 BTO 的 X 射线衍射 (XRD) 谱如图 1 所示. 该 XRD 实验采用转靶衍射仪 ($\text{D/max-}\alpha\text{C Rigaku}$), 并采用 $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射. 纵轴的 I 为衍射强度. XRD 谱图显示, Fe 掺杂 BTO 属四方相钙钛矿结构, 点群为 4mm . BaTiO_3 中 Ti^{4+} 离子半径是 0.064nm , 而 Fe^{3+} 离子半径也是 0.064nm . 虽然 Fe^{3+} 掺杂 BTO 造成氧空位的出现, 但没有改变四方相的晶体结构.

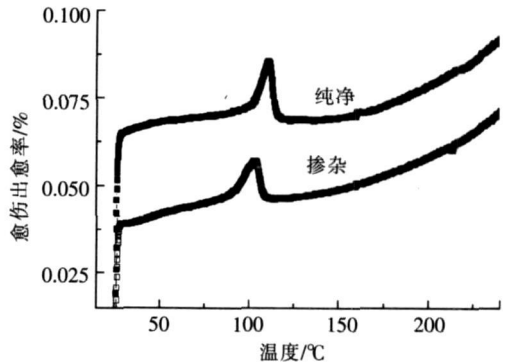


图 1 纯净 BTO 和 Fe 掺杂 BTO 的差热分析曲线
Fig.1 The results of DSC tests for BTO and doped BTO

BTO 的铁电-顺电相变是一级相变, 伴有相变潜热. 在居里点上, 由铁电相转变为顺电相要吸收热量. 差热分析 (DSC) 在氮气氛围中进行, 从 25°C 升温至 250°C , 升温速度为 10°C/min . 图 1 为其差热分析的结果. 纵轴 (dQ/dt) 为归一化热流. 纯净 BTO 样品质量为 12.810mg 居里点为 110.66°C , 相变潜热为 0.976J/g 合 227.6J/mol 而 BTO 标准样品的相变潜热为 210J/mol 符合得较好. Fe-BTO 样品质量为 15.810mg 居里点为 103.27°C , 相变潜热为 0.7285J/g 合 169.9J/mol

多层复合材料的 ME 效应是通过层间机械应力-应变实现的. 所以, 其中铁磁相的磁致伸缩效应的强弱和传递效率对材料的 ME 效应的特性起着关键作用. $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}$ (TDF) 三元系合金由于有较高的铁磁-顺磁转变居里点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材料的一个较理想的选择. 本实验中所采用的 TDF 是购买的成品. 其形状为直径 8mm , 厚度 1mm 的圆片状. 采用标准应力计 (应变片) 测量了 TDF 样品的磁致伸缩特性, 见图 2 磁致伸缩的测量采用磁场平行于圆片状样品的圆形表面. 因为通常该方向有最大的磁致伸缩系数 λ_{11} . 另外我们的 ME 效应测量也主要沿此方向. 图 3 显示所采用的 TDF 样品的磁致伸缩系数可达 $\lambda_{11} \approx 1500\text{ppm}$ 这与报道基本吻合.

将 BTFO 和 TDF 胶合, 所用黏合剂为缓干型环氧树脂及硬化剂. 通过样品的扫描电镜照片观察, 发现树脂层厚度为 $20\mu\text{m}$ 时具有最好的弹性耦合. 将胶合好的样品置于同时具有偏置磁场 H 及交变磁场 \mathcal{H} 的测量腔中. H 与 \mathcal{H} 两者相互平行. \mathcal{H} 的大小为 200A/m , 频率为 100Hz 样品两端电极通过前置放大器接到电压表上.

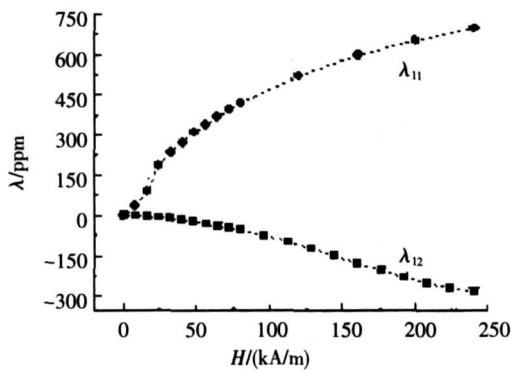


图2 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}样品的磁致伸缩系数随磁场的变化关系
Fig.2 Magnetic-field dependent magnetostrictive coefficients for the Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} used

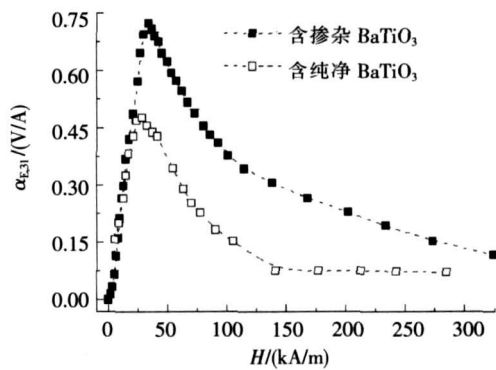


图3 BTFO-TDF及BTO-TDF双层膜的横向ME电压系数随偏磁磁场的变化关系
Fig.3 Magnetic-field dependent transverse ME voltage coefficients for bilayer composites BTFO-TDF and BTO-TDF

2 实验结果及讨论

磁电效应系数由关系式 $\alpha_E = \mathcal{E} / \mathcal{H}$ 表示. 磁场 H 及 \mathcal{H} 沿平行于样品平面方向测得的 (横向) ME 电压系数记为 $\alpha_{E, 31}$; 而 H 及 \mathcal{H} 沿垂直于样品平面方向测得的 (纵向) ME 电压系数记为 $\alpha_{E, 33}$. 通常 $\alpha_{E, 31}$ 比 $\alpha_{E, 33}$ 大 3 至 4 倍^[25]. 所以我们主要关注 $\alpha_{E, 31}$.

图 3 给出了双层膜 BTFO-TDF 和 BTO-TDF 的磁电效应系数随磁场变化关系. 从图中可以看出, 在起始阶段, 两者随磁场很快地增长, 大致在 28 kA/m 时几乎同时达到最大值, 分别为 0.723 V/A 和 0.478 V/A. 之后两者逐渐下降, 在磁场达到 240 kA/m 之后基本上水平地趋于零. TDF-BTFO 的磁电效应系数比 BTO-TDF 的磁电效应系数有明显的增大, 大致增大 50%.

据报道, 镍铁氧体 (单晶) -PZT 中 $\alpha_{E, 31}$ 可达到 $400 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[25]; TDF-PZT 中 $\alpha_{E, 31}$ 可达 $4680 \text{ mV Oe}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[17]. 分别合 0.5 V/A 及 5.85 V/A. 尽管本研究中的双层膜 BTFO-TDF 的 ME 电压系数为 0.723 V/A, 数值不是很大, 但是制备较为简单, 成本较低, 而且改变 BaTiO₃ 传统意义上“坏”铁电体的概念. 同时由于不含铅、锆等有害物质, 符合环保要求, 因此以掺杂 BaTiO₃ 替代 PZT 用于 ME 复合体系具有相当的研究和应用价值.

3 结论

(1) BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ 依然是四方相钙钛矿结构, 但是居里温度比纯净 BaTiO₃ 略低, 相变潜热也略低. 由于不含铅、锆等有害物质, 符合环保要求; 掺杂 BaTiO₃ 具有深入研究和应用价值. (2) 采用慢干型环氧化物粘合剂和适当的粘合技巧避免了接触面的层间扩散和漏电流, 获得具有良好层间弹性耦合的 ME 双层膜 BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 和 BaTiO₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 在双层膜 BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 的横向磁电系数比 BaTiO₃-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 大 50%, 并且具有较低的饱和磁场.

[参考文献]

[1] Busch-Vishniac Trends in electromechanical transduction[J]. Phys Today 1998 51(7): 28-34
[2] Fujinura N, Ishida T, Yoshinuma T, et al Epitaxially grown YMO₃ film: New candidate for nonvolatile memory devices[J]. Appl Phys Lett 1996 69(7): 1011-1013
[3] Landau L D, Lifshitz E. 1960 Electrodynamics of Continuous Media[M]. Massachusetts Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1960 119
[4] Dzyaloshinskii I E. On the magnetoelectric effect in antiferromagnets[J]. Sov Phys-J Exptl Theoret Phys 1960 37: 628-629
[5] Folen V J, Rado G T, Stalder E W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr₂O₃ [J]. Phys Rev Lett 1961, 6(11): 607-608

- [6] Rado G T. Mechanism of the magnetoelectric effect in an antiferromagnet[J]. Phys Rev Lett 1961, 6(11): 609-610.
- [7] Rado G T, Folen V J. Observation of the Magnetically Induced Magnetoelectric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains[J]. Phys Rev Lett 1961, 7(8): 310-311.
- [8] Brown W F, Homrich R M, Shtrikman S. Upper bound on the magnetoelectric susceptibility[J]. Phys Rev 1968, 168(2): 574-577.
- [9] Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect[J]. J Phys D: Appl Phys 2005, 38(8): R123-R152.
- [10] Nan C W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases[J]. Phys Rev B 1994, 50(9): 6082-6088.
- [11] Kothale M B, Patankar K K, Kadam S L, et al. Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper-cobalt ferrite+barium lead titanate composites[J]. Materials Chemistry and Physics 2003, 77(3): 691-696.
- [12] Srinivasan G, DeVreugd C P, Flattery C S. Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites[J]. Appl Phys Lett 2004, 85(13): 2550-2552.
- [13] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, et al. Magnetoelectric CoFe_2O_4 - $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ composite thin films derived by a sol-gel process[J]. Appl Phys Lett 2005, 86(12): 122501-122503.
- [14] Srinivasan G, Rasmussen E T, Hayes R. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: The influence of zinc substitution in ferrites[J]. Phys Rev B 2003, 67(1): 014418-1-10.
- [15] 万红, 谢立强, 吴学忠, 等. TiDyFe/PZT 层状复合材料的磁电效应研究[J]. 物理学报, 2005, 54(8): 3872-3877.
- [16] Shuxiang Dong, Li J F, and Viehland D et al., A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite[J]. Appl Phys Lett 2004, 85(16): 3534-3536.
- [17] Wan J G, Liu J M, Chand H L W, et al. Nan. Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites[J]. J Appl Phys 2003, 93(12): 9916-9919.
- [18] Zhang Ning Y, Xiaoming Wang M, et al. Magnetoelectric coupling in bilayers of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ epoxy and hot pressed manganese perovskite[J]. Chin Phys Lett 2006, 23(2): 463-466.
- [19] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J, et al. Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides[J]. Phys Rev B 2002, 65(13): 134402-1-7.
- [20] Ren Xiaobing, Otsuka Kazuhiko. Universal symmetry property of point defects in crystals[J]. Phys Rev Lett 2004, 85(5): 1016-1019.
- [21] Ren Xiaobing. Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching[J]. Nature Mater 2004, 3: 91-95.
- [22] Zhang L X, Chen W, Ren X. Large recoverable electrostrain in Mn-doped $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett 2004, 85(23): 5658-5660.
- [23] Zhang L X, Ren X. In situ observation of reversible domain switching in aged Mn-doped BaTiO_3 single crystals[J]. Phys Rev B 2005, 71(17): 174108-1-8.
- [24] Zhang Lixue, Ren Xiaobing. Aging behavior in single-domain Mn-doped BaTiO_3 crystals: Implication for a unified microscopic explanation of ferroelectric aging[J]. Phys Rev B 2006, 73(9): 094121-1-6.
- [25] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, et al. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides[J]. Phys Rev B 2001, 64(21): 214408-1-6.

[责任编辑: 顾晓天]