

# 单磁场驱动的 TDF-PZT-TDF 三层膜磁电效应

高 蓉 张 宁

(南京师范大学物理科学与技术学院 江苏 南京 210046)

[摘要] 本文研究了  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$  (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的两磁场驱动的 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] 磁致伸缩 压电效应 ME 效应

[中图分类号] TG11 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2011) 03-0050-04

## Single-Field Drived ME Effect in Triple Layers of TDF-PZT-TDF

Gao Rong Zhang Ning

(School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, China)

**Abstract:**  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}/Pb(Zr, Ti)O_3/Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$  trilayers have been fabricated. The ME effect induced by a single dc magnetic field in the layered materials has been investigated. A much enhanced ME voltage has been measured in the trilayers compared with that observed in bilayers  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} - Pb(Zr, Ti)O_3$ . The results obtained are far from that obtained from the two field-driven ME effect in the same material. This technique can be expected to simplify the applications of ME effect.

**Key words:** magnetostriction, piezoelectric effect, ME effect

ME 效应表现之一为由磁场诱变的解电极化. 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. 近年来主要研究两种此类复合陶瓷. 一种是压磁-压电混合物块材. 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>[1, 2]</sup>, 但却发现其磁电效应仅为理论估计的 1/40 至 1/60. Ryu 等人也研究了 PZT/Ni 铁氧体混合物块材, 观察到其最大的 ME 电压系数仅为  $0.144 V/A$ <sup>[3]</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>[4]</sup>. 另一种是由 m 相和 p 相材料组成的双层或多层复合物. 因多层状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>[5-8]</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  $1 V/A$ ). 因此, 目前磁电效应的研究多采用层状复合结构材料.

至今, 绝大多数已报道的 ME 效应研究均采用两个磁场驱动, 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. 并用 ME 电压系数  $\alpha_E$  ( $\alpha_E = \delta V / \delta H$ ) 来表征其强度<sup>[9]</sup>. 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. 而我们发现, 对于电阻率较高的压电体(例如 PZT) 做成的 ME 层状复合物, 如果能采取某些技术手段稳住压电体的表面电位, 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

收稿日期: 2010-10-12.

基金项目: 国家自然科学基金(50977046).

通讯联系人: 张宁 教授 研究方向: 凝聚态物理. E-mail: zhangning@njnu.edu.cn

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>[10]</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 效应更强和更稳定.

## 1 实验

本文中所研究的材料体系是  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$  (TDF) 与在不同温度下烧结的 PZT 结合做成的三层膜 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复合物 ME 效应研究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  $1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$  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亦不相同. 将所得 PZT 样品加热至 425 K, 然后在  $10 \text{ kV/cm}$  垂直于样品表面的电场中极化并于空气中冷却. 用环氧树脂胶将不同烧结温度的 PZT 薄片分别与 TDF 薄片粘合, 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(653 K), 用标准张力计(应变片)测量了 TDF 样品磁致伸缩系数随外加磁场的变化. 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 2 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.

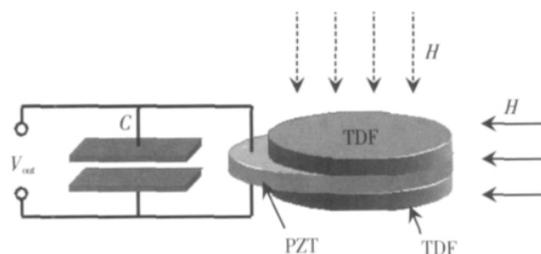


图 1 单磁场驱动 TDF-PZT-TDF 三层膜的实验装置图  
Fig.1 Illustration of our one field driven sensor for trilayer laminate of TDF-PZT-TDF

## 2 结果与讨论

图 2 给出了用标准张力计(应变片)测量的 TDF 样品磁致伸缩系数随外加磁场的变化. 该图显示, 随着磁场  $H$  从零开始增加,  $\lambda_{11}$  迅速增加, 在  $H = 1000 \text{ Oe}$  时达到  $1215 \text{ ppm}$ , 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 2 个不同的方向(即磁场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(上图), 随着磁场  $H$  从零开始增加, ME 电压逐渐增

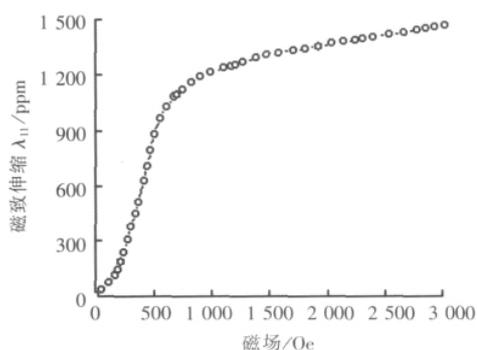


图 2 室温下 TDF 的磁致伸缩系数随磁场强度的变化  
Fig.2 Magnetic field dependence of magnetostriction for  $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$

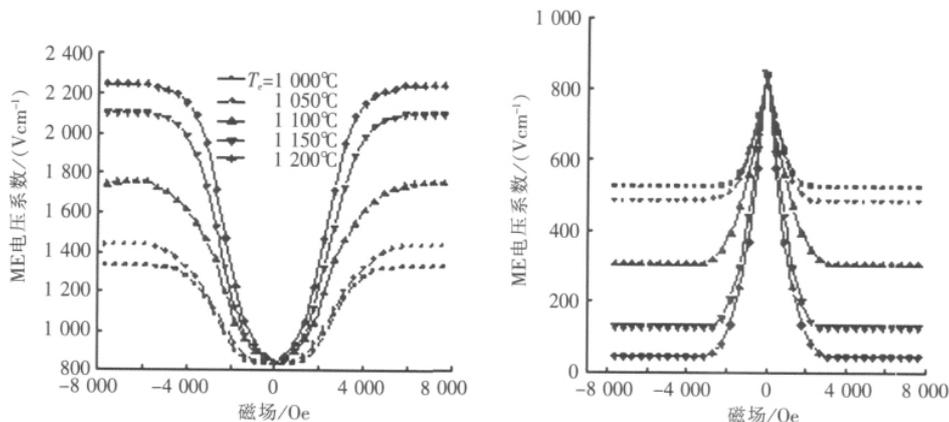


图 3 用不同烧结温度的 PZT 制备的 TDF-PZT-TDF 三层膜纵向(左图)与横向(右图)ME 电压随磁场强度  $H$  的变化  
 Fig.3 Magnetic field dependence of ME voltage  $V_{out}$  for TDF-PZT-TDF trilayers on longitudinal (left panel) and transverse (right panel) directions, respectively

大,在 7000Oe 左右  $V_{011}$  达到饱和.并且 PZT 的烧结温度越高,饱和压差  $V_{011}$  越大;2) 当磁场方向平行于样品表面时(下图),饱和压差  $V_{013}$  随烧结温度的变化与  $H$  垂直于样品时类似,但却随磁场的增加逐渐减小,并在  $H \approx 2500\text{Oe}$  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 ~ 5000Oe,平行时为 500 ~ 2000Oe;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  $H = 750\text{Oe}$  左右开始变化趋于缓慢,而 ME 电压在垂直情况下到 7000Oe,平行情况下要到 2500Oe 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? 这值得进一步研究.

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.这是由于压电效应是与压电体致密度有关的.致密度低将导致应力被空隙或界面吸收,不能完全为对晶体的压力.为反映 ME 效应随烧结温度的变化,我们给出了 PZT 的致密度随烧结温度的变化关系,见图 4. PZT 晶体的试验密度是  $7.5 \text{ g/cm}^3$ .致密度(Compactness) = 实测密度 / 7.5.测量方法是排水法,工作介质为硅油.

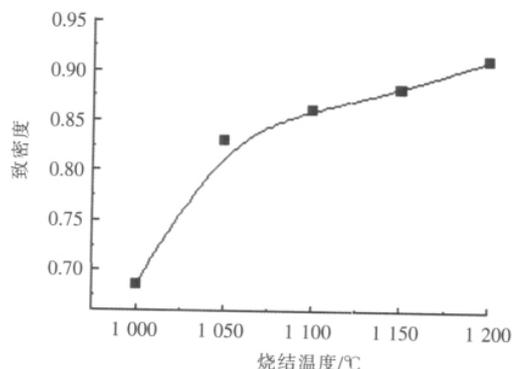


图 4 PZT 的致密度随烧结温度的变化  
 Fig.4 Sintering temperature dependent compactness of the PZT

对于双层膜的 ME 耦合已经有了较详细的理论研究<sup>[11,12]</sup>,而三层膜 ME 耦合的理论研究至今未见有报道.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.

### 3 结论

用在不同温度下烧结了 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  $V_o$  都随磁场的增加而增大; 平行于样品表面时,  $V_o$  都随磁场的增加而减小. ME 电压  $V_o$  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, 应用上更简单, 应该较具实用意义.

#### [参考文献]

- [1] Boomgaard J, Terrell D R, Born R A J, et al. An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material [J]. *J Mater Sci*, 1974, 9: 1 705-1 709.
- [2] Boomgaard J, Born R A J. A sintered magnetoelectric composite material BaTiO<sub>3</sub> - Ni( Co, Mn) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [J]. *J Mater Sci*, 1978, 13: 1 538-1 544.
- [3] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, et al. Piezoelectric and magnetoelectric properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites [J]. *J Electroceram*, 2001, 7: 17-24.
- [4] Zhai Junyi, Cai Ning, Shi Zhan, et al. Coupled magnetodielectric properties of laminated PbZr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramics [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95: 5 685-5 690.
- [5] Chang K S, Aronova M A, Lin C L, et al. Bendersky, exploration of artificial multiferroic thin-film heterostructures using composition spreads [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3 091-3 093.
- [6] Lopatin S, Lopatina I, Lisnevskaya I. Magnetoelectric PZT/ferrite composite material [J]. *Ferroelectrics*, 1994, 162: 63-68.
- [7] Srinivasan G, Rasumussen E T, Gallegos J, et al. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64: 214 408-214 413.
- [8] 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: 134 402-134 406.
- [9] Mori K, Wuttig M. Magnetoelectric coupling in Terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 100-102.
- [10] Yin X M, Zhang N, Bao J C. Single magnetic field-driven magnetoelectric effect in Tb<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>/Pb( Zr, Ti) O<sub>3</sub> laminate composites [J]. *Phys Lett A*, 2007, 361: 434-436.
- [11] Bichurin M I, Filippov D A, Petrov V M, et al. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive - piezoelectric composites [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68: 132 408-132 412.
- [12] Bichurin M I, Kornev I A, Petrov V M, et al. Theory of magnetoelectric effects at microwave frequencies in a piezoelectric / magnetostrictive multilayer composite [J]. *Phys Rev B*, 2001, 64: 094 409-094 413.

[责任编辑:顾晓天]