

Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃/CoFe₂O₄ 叠层复合陶瓷的制备与 磁电耦合效应研究

袁昌来, 轩敏杰, 许积文, 刘心宇, 周昌荣, 杨 云

(桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004)

摘 要: 以 CoFe₂O₄ 压磁体、掺 CuO 和 CeO₂ 助烧剂的压电体 Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ 为基本叠层材料, 采用界面固相熔融渗透法制备了掺助烧剂 Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃-CoFe₂O₄ 叠层复合陶瓷。叠层复合陶瓷的压电压磁相叠层界面结合良好。随着压磁相与压电相厚度比比率的增加, 叠层复合陶瓷的饱和磁致伸缩系数 $-\lambda$ 从 67×10^{-6} 增加到 134×10^{-6} 、压电系数 d_{33} 从 340 pC/N 逐渐减小到 205 pC/N; 磁电耦合系数先增大后减小, 在厚度比为 2、外磁场为 100 mT 时得到最大值 3200 mV/(cm·mT)。

关 键 词: Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃; CoFe₂O₄; 叠层复合陶瓷; 磁电耦合效应

中图分类号: TM27 文献标识码: A

Preparation and Magnetoelectric Coupling Effects of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃/CoFe₂O₄ Laminated Ceramics

YUAN Chang-Lai, XUAN Min-Jie, XU Ji-Wen, LIU Xin-Yu, ZHOU Chang-Rong, YANG Yun

(School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃-CoFe₂O₄ laminated composite ceramics composed of the piezomagnet CoFe₂O₄, and the piezoelectrics Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ with the sintering agents CuO and CeO₂, were prepared by the interfacial solid-state melt infiltration technique. It is found that a good interfacial bonding between the piezo-magnet and piezoelectrics is obtained. With the increasing thickness ratio of piezomagnet to piezoelectrics, the magnetostriction coefficient ($-\lambda$) of the laminated ceramics increase, the piezoelectric coefficient (d_{33}) decrease, and the magnetoelectric coupling coefficient (α_E) increases firstly and then decreases. The values of $-\lambda$ and d_{33} of the laminated ceramics are in the range from 67×10^{-6} to 134×10^{-6} and 205 pC/N to 340 pC/N, respectively. At dc magnetic field of 100 mT along with ac frequency of 230 kHz and the thickness ratio of 2, a maximum value of $\alpha_E=3200$ mV/(cm·mT) is achieved for the laminated ceramics.

Key words: Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃; CoFe₂O₄; laminated ceramics; magnetoelectric coupling effects

自 1974 年 Run 等^[1]报道 BaTiO₃-CoFe₂O₄ 复合陶瓷的磁电耦合系数比 Cr₂O₃ 大近两个数量级以来, 关于磁电复合材料的研究方兴未艾且其性能不断提高。在这些研究中, 有纳米微粒复合薄膜、颗粒复合陶瓷、叠层复合薄膜和块体叠层复合陶瓷材料^[2-5], 其中复合薄膜、复合陶瓷由于压磁体的漏电流较大

难于进一步提高磁电耦合效应, 而叠层复合方式避免了压磁相在压电体中的弥散, 并保留了压磁压电体各自的磁致伸缩和压电性能而使得这种复合可获得较高的磁电耦合系数。对于叠层复合方式, 国内外都进行了大量的研究, 其中块体的叠层复合表现最为优异, 可获得十几伏特级别的磁电耦合系数并真正

趋于实用化^[6]。目前,块体叠层复合材料大致可分为如下三类:①陶瓷复合材料(如 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)-铁氧体复合陶瓷^[7]);②陶瓷-金属复合材料(如 PZT 与铽镝铁合金(Tb, Dy)Fe(Terfenol-D)粘结复合材料^[8]);③高分子基复合材料(如 Terfenol-D 和 PZT 颗粒与高分子基体组合材料^[9])。这三类叠层材料的研究都涉及到高性能 PZT 压电体的使用,因而对于块体叠层复合材料,优异压电体的选择至关重要。同时,由于压磁合金和 PZT 之间差距巨大的烧结工艺,意味着不能直接共烧粘结在一起,必须用有机粘结剂把压磁压电体粘结在一起。本工作采用一类高性能的无铅压电体 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ^[10]与高阻压磁体 CoFe_2O_4 搭配,直接采用无有机粘结剂的界面熔融渗透粘结方式实现块体叠层复合,并对叠层复合陶瓷的叠层界面结合、磁致伸缩、压电系数和磁电耦合性能进行了分析。

1 BCZT-CFO 叠层复合陶瓷的制备及性能表征

1.1 BCZT-CFO 压磁压电叠层复合陶瓷制备

压电体 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ (以下简称“BCZT”)陶瓷的制备:以 BaCO_3 、 CaCO_3 、 ZrO_2 和 TiO_2 (>99%)为原料,按 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 化学计量比混合配制,并在 1350°C 下保温 2 h 固相合成。将所得 BCZT 粉体与 CuO (99%)和 CeO_2 (99.99%)按照 BCZT-0.05wt% CeO_2 -0.2wt% CuO 质量比配制并压制成圆形生坯片,在 1250°C 中烧结并保温 4 h 得 $\phi 15 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ 的陶瓷圆片并抛光待用。对于加 0.05wt% CeO_2 + 0.2wt% CuO 助烧剂获得的 BCZT 陶瓷,以下简称“CCBCZT”。

压磁体 CoFe_2O_4 (以下简称“CFO”)陶瓷的制备:按 CoFe_2O_4 化学计量比称取 Fe_2O_3 、 CO_3O_4 (>99%)配置后经球磨混料,在 1050°C 下保温 2 h 固相合成,二次球磨,压制生成坯片并在 1200°C 下保温 3 h 得 $\phi 15 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ 的陶瓷圆片并抛光待用。

压磁压电叠层复合陶瓷的制备:将经过抛光的 CCBCZT 陶瓷片和 CFO 陶瓷片叠加在一起,在叠加的两陶瓷片上方放约 10 g 的重物作为外加压力,在 1180°C 下烧结保温 2 h 即可将压电体与压磁体烧结粘结在一起。实验中选择 1:3、1:2、1:1、2:1、3:1 (压磁体厚度:压电体厚度 = R , 对应标记为 $R_{1/3}$ 、 $R_{1/2}$ 、 $R_{1/1}$ 、 $R_{2/1}$ 、 $R_{3/1}$)的压磁体与压电体厚度比例叠层复合。对烧结好的叠层复合陶瓷双面涂银并用于性能测试。

1.2 性能表征分析

采用德国 Bruker 的 D8-Advanced 型 X 射线衍射仪对材料的物相进行表征;日本 JEOL 的 JSM-5610LV 扫描电镜分析微观形貌;ZJ-2 准静态 d_{33} 测试仪测试压电常数 d_{33} ;由 SB118 型精密直流电压电流源、PZ158A 型直流数字电压表和 TYU-2000H 型磁化仪组合测试磁致伸缩系数;采用日本的功率放大器、安捷伦信号发生器和国产带赫尔姆兹线圈的磁性材料测量仪、锁相放大器组合测试磁电耦合系数。

2 结果与讨论

2.1 显微结构分析

图 1 给出了 CFO 陶瓷和加助烧剂 CCBCZT 陶瓷的 XRD 图谱,从图 1 可看出这两种陶瓷图谱与钙钛矿型 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ^[10] 和尖晶石型 CoFe_2O_4 物相基本对应,表明叠层材料各自以 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 和 CoFe_2O_4 物相形式存在。这两种陶瓷对应的显微形貌如图 2(a)和(b)所示,从图 2(a)可看出助烧剂对 BCZT 的助烧作用明显,两种陶瓷晶粒形貌完整,陶瓷表面晶粒致密均匀,晶界较少,表明实验中设定的烧结工艺可获得良好的叠层复合用压磁、压电陶瓷片。

图 2(c)和(d)为 CCBCZT-CFO 叠层复合陶瓷断面的 SEM 照片(选 $R_{1/1}$ 比例样品扫描)。从图 2(c)可看出两陶瓷片界面处有一清晰完整的分界区域但并没有缝隙,进一步放大该区域的内部形貌(见图 2(d)),可清晰看到两种陶瓷的晶粒已经相互熔融渗透,这种现象说明两种材料不用粘结剂就可以很好粘接。同时,压电体晶粒与压磁体晶粒紧密接触,可在一定程度上保证两种材料之间机械能和电荷的顺利传递。

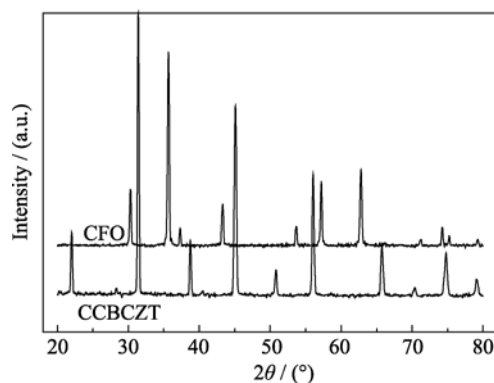


图 1 CCBCZT 和 CFO 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CCBCZT and CFO ceramics

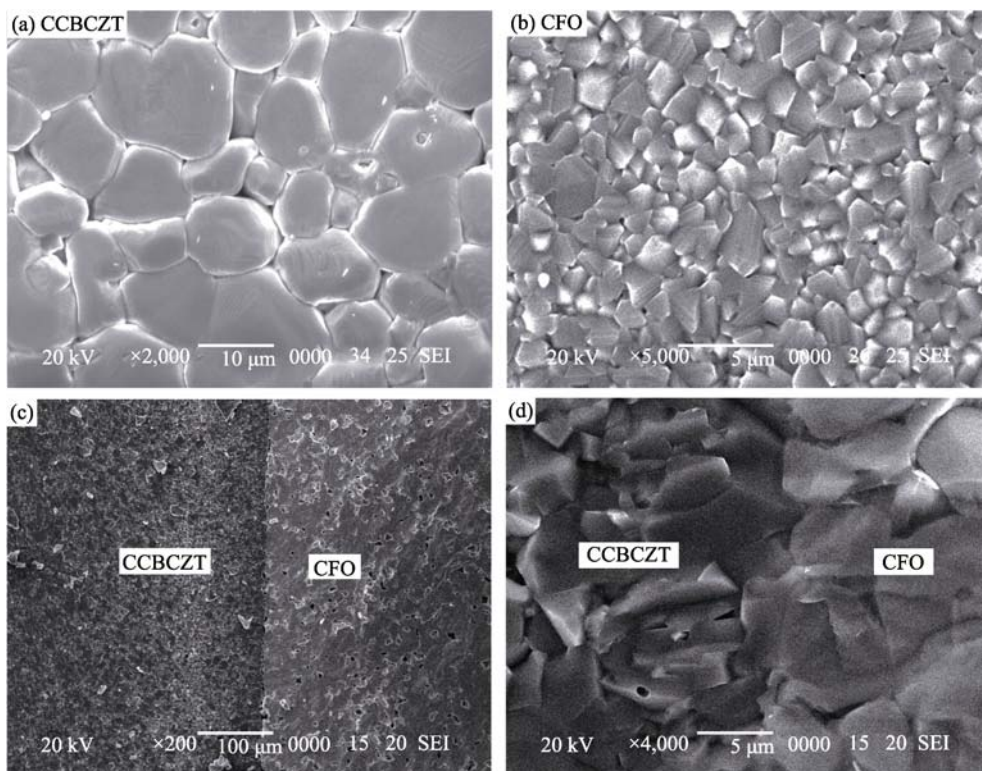


图2 CCBCZT、CFO 陶瓷和 CCBCZT-CFO 叠层陶瓷断面的 SEM 照片

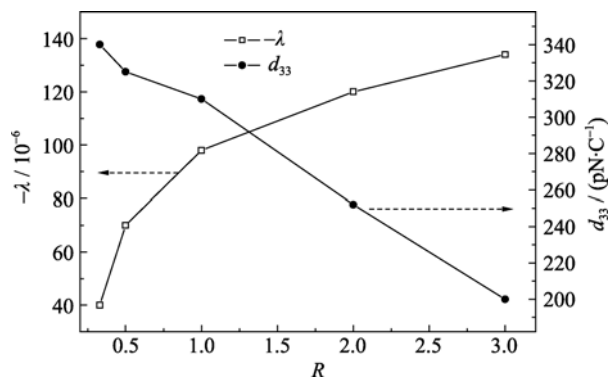
Fig. 2 SEM images of CCBCZT (a), CFO (b) ceramics and the fracture sections from CCBCZT-CFO laminated ceramics (c, d)

2.2 性能分析

图3为CCBCZT-CFO叠层复合陶瓷的饱和磁致伸缩系数 λ 和压电系数 d_{33} 与厚度比 R 的关系。可以看出,随着压磁相CFO与压电相CCBCZT厚度比例 R 的增加,叠层复合陶瓷的饱和磁致伸缩系数 λ 绝对值逐渐增大, $-\lambda$ 从 67×10^{-6} 增加到 134×10^{-6} 左右;而压电系数 d_{33} 逐渐减小, d_{33} 从340 pC/N减小到205 pC/N。叠层复合陶瓷压电系数变小的原因可从如下两个方面进行阐述:(1)叠层复合陶瓷中压磁体对压电体产生压电效应时的机械伸缩性能具有束缚作用,因而随着复合陶瓷中压磁体厚度比例的增加,叠层复合陶瓷的压电系数减小;(2)随着CFO压磁体的增加,渗透性较强的CFO会渗透到CCBCZT压电体中相对较深的位置,使得压电体的内部漏电流较大并相当于减少了压电体的厚度,特别是当压磁体与压电体厚度比为3:1时,复合体系的压电性能可下降至205 pC/N,说明此时压电体被压磁体渗透的相对较深。

对于用于测试磁电耦合系数的固定频率,固定外加偏置磁场选择样品 $R_{1/3}$ 测试1~500 kHz频率下的磁电耦合系数,测试条件和结果见图4(a)。分析发现 $R_{1/3}$ 叠层复合陶瓷在230 kHz附近能出现谐振峰,因而接下来的磁电耦合性能测试以此为固定频率进

行测试,结果见图4(b)。从图4(b)可以看出,随着复合陶瓷中压磁体与压电体厚度比的增加,复合陶瓷的磁电耦合系数先增加后降低,当 $R=2$ 时,外磁场为100 mT时磁电耦合系数达到最大值3200 mV/(cm·mT),说明此复合体系在压磁体与压电体厚度比为2时可获得最佳性能。这主要是由于压磁体和压电体在粘接界面处存在磁-力-电之间的能量传递,在能量传递过程中两种材料性能之间存在力的相互束缚作用,因而在 $R=2$ 时,两种材料之间既能充分发挥各自的性能又能对另一方性能造成最小阻碍作用,从

图3 CCBCZT-CFO 叠层陶瓷的磁致伸缩系数 λ 和压电系数 d_{33} 与厚度比 R 的关系Fig. 3 λ and d_{33} of CCBCZT-CFO laminated ceramics as a function of R

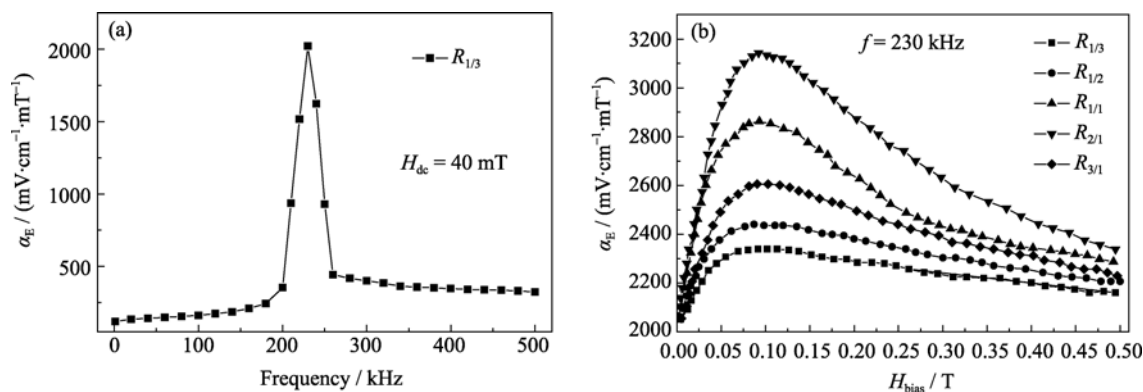


图 4 CCBCZT-CFO 叠层陶瓷的磁电耦合系数 α_E

Fig. 4 Magnetolectric coupling coefficient (α_E) for CCBCZT-CFO laminated ceramics:

(a) as a function of frequency taken under a dc magnetic bias of $H_{dc}=40$ mT for the $R_{1/3}$ sample and (b) as a function of dc magnetic bias taken at a measurement frequency of $f=230$ kHz

而获得最大的磁电耦合效果。

此外,从图 4 中可以看出对于任意厚度比的复合体均出现磁电耦合系数在初始阶段迅速增加到极大值后逐渐减小到一定值的现象。这主要是因为外磁场从 0 逐渐递增时,复合陶瓷内部非 180° 磁畴的转向运动趋于活跃,磁畴结构逐渐达到应力松弛状态,导致弹性模量 E 下降(即负 ΔE 效应)^[11];当外磁场达到一定值时,负 ΔE 效应达到最大,此时压磁体的磁致伸缩系数达到最大,通过压磁体与压电体之间的应力传递,压电体的形变达到最大,于是出现最大的机械能-电能之间的能量转换,此时磁电耦合效应最强。而随着外磁场的进一步增大,由于外磁场对磁畴的吸力性束缚作用,非 180° 磁畴的活跃状态被限制,磁致伸缩系数降低,总体使得叠层复合陶瓷的磁电耦合系数减小。

3 结论

基于 CoFe_2O_4 压磁体和加 $\text{CuO}+\text{CeO}_2$ 助烧 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 压电体的上下叠层复合方式,通过高温熔融烧结制备了 CCBCZT-CFO 叠层复合陶瓷,得出如下结论:

1) 陶瓷晶粒完整的加 $(\text{CuO}+\text{CeO}_2)$ 助烧 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ 压电体和 CoFe_2O_4 压磁体叠层陶瓷能够相互熔融渗透并紧密粘结在一起,随着压磁相与压电相厚度比比率的增加,复合陶瓷的饱和磁致伸缩系数 λ 从 67×10^{-6} 增加到 134×10^{-6} 、压电系数 d_{33} 从 340 pC/N 逐渐减小到 205 pC/N。

2) CCBCZT-CFO 叠层复合陶瓷随压磁压电相厚度比比率的增大,磁电耦合系数先增大后减小,在厚度比为 2、外磁场为 100 mT 时磁电耦合系数达到最大值 3200 mV/(cm·mT⁻¹)。

参考文献:

- [1] Van Run A M J G, Terrell D R, Scholing J H. An *in situ* grown eutectic magnetoelectric composite material. Part II: Physical properties. *J. Mater. Sci.*, 1974, **9**(10): 1710–1714.
- [2] Yan L., Wang Z Y, Xing Z P, *et al.* Magnetoelectric and multiferroic properties of variously oriented epitaxial $\text{BiFeO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructured thin films. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(6): 0641061–5.
- [3] Tan S Y, Shannigrahi S R, Tan S H, *et al.* Synthesis and characterization of composite $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ multiferroic system. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(9): 0941051–4.
- [4] Liu J, Zhang Y, Lin Y H, *et al.* Magnetoelectric coupling in $\text{BaTiO}_3/(\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3)_n$ ($n=1, 2, 3, 4$) multilayered thin films. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(8): 083915–1–4.
- [5] Cai N, Nan C W, Zhai J Y, *et al.* Large high-frequency magnetoelectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys and polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(18): 3516–3518.
- [6] Li P, Wen Y M, Bian L X. Enhanced magnetoelectric effects in composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and ultrasonic horn. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(2): 022503–1–3.
- [7] Zhai J Y, Cai N, Shi Z, *et al.* Coupled magnetodielectric properties of laminated $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(10): 5685–5690.
- [8] Dong S X, Zhai J Y, Li J F, *et al.* Magnetoelectric effect in Terfenol-D/ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3/\mu$ -metal laminate composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(12): 122903–1–3.
- [9] Shi Z, Nan C W, Zhang J, *et al.* Magnetoelectric effect of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ rod arrays in a $(\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}_2/\text{epoxy}$ medium. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(1): 012503–1–3.
- [10] Liu W F, Ren X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**(25): 2576021–1–4.
- [11] Yang Chang-Hai, Wen Yu-Mei, Li Ping, *et al.* Influence of bias magnetic field on magnetoelectric effect of magnetostrictive/elastic/piezoelectric laminated composite. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(11): 7292–7297.