

Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3-δ} 多层复合结构中的磁电效应

高剑森¹, 张宁²

(1. 江苏省宿迁学院 基础教学部, 宿迁 223800; 2. 南京师范大学 磁电子学实验室, 南京 210097)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 Cr 掺杂 BaTiO₃ 陶瓷片. X 射线衍射显示 Cr 掺杂 BaTiO₃ 依然为四方相钙钛矿结构. 差热分析显示, Cr 掺杂 BaTiO₃ 的居里温度及相变潜热均比纯净 BaTiO₃ 的同类参量略低. 将所得 BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3-δ} 陶瓷片与 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 粘结成磁电双层及三层复合结构材料. 研究了双层 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3-δ} 和三层 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3-δ}-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 复合材料的磁电效应. 在 28 kA/m 的磁场下, 两者的横向 ME 电压系数均达其峰值, 为 732.5 和 2753 mV/A. 该两数值分别是采用 BaTiO₃ 制备的同类双层及三层复合结构的同类数值的 1.54 及 1.56 倍. 由于掺杂钛酸钡不含铅、锆等有害物质, 因此采用掺杂 BaTiO₃ 替代锆钛酸铅做为“绿色”压电材料制备磁电效应器件具有研究和应用价值.

关键词: 掺杂钛酸钡; 绿色压电体; 磁致伸缩材料; 磁电效应

中图分类号: TG111

文献标识码: A

Magnetoelectric Effect in Laminate Composites Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3-δ}

GAO Jian-Sen¹, ZHANG Ning²

(1. Basic Teaching Department, Suqian College of Jiangsu Province, Suqian 223800, China; 2. Magnetoelectronic Lab, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: Chromium doped BaTiO₃ was synthesized with sol-gel technique. The Cr-doped BaTiO₃ was still in the structure of tetragonal perovskite by X-ray diffraction, and its transformation point of ferroelectric to paraelectric as well as the latent heat of the transformation were observed a little less than those of pure BaTiO₃, respectively, by the tests of differential scanning calorimetry. Layered composites Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} and BaTi_{1-z}Cr_zO_{3-δ} were fabricated by bonding the discs of the doped BaTiO₃ and rare earth alloy Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}. The magnetoelectric (ME) effect of the layered samples was investigated. The transverse ME voltage coefficient for the bilayer Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{1-z}Cr_zO_{3-δ} and the trilayer Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{1-z}Cr_zO_{3-δ}-Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} reach 732.5 and 2753 mV/A, respectively, under a bias magnetic field 28 kA/m at room temperature, which are about 54% and 56% larger than those for the bilayer and trilayer composed by pure BaTiO₃, respectively. Since Cr-doped BaTiO₃ does not contain injurants, such as lead and zirconium, it can replace lead zirconium titanate as a “green” piezoelectric material for ME composites.

Key words: doped BaTiO₃; green piezoelectrics; magnetostrictive material; magnetoelectric effect

磁电效应材料在传感器研制领域有广阔的应用前景,近年来受到广泛关注^[1,2],并成为物理学、材料学及电子学等学科的一个前沿领域. 由于如 Cr₂O₃ 等同时具有铁电性和铁磁性的物质极少^[3,4],因此近年来磁电效应的研究倾向于铁电-铁磁材料的复合异质结构. 这不仅拓宽了研究领域,且极大地加宽了寻求磁电材料的范围. 铁电-铁磁多层复合异质结构材料

的磁电效应是通过层间弹性耦合实现的^[5],因此欲获取大的磁电效应,应选择具有较大磁致伸缩的铁磁体与具有较大压电系数的铁电体. 迄今,磁电效应研究主要集中在以 PZT[=Pb(Zr, Ti)O₃]为压电体的异质结构领域. 例如 Ni(Co, Mn, Cu)Fe₂O₄-PZT^[6-9], Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-PZT^[10,11] 和 La_{1-x}Sr_xMnO₃-PZT^[12] 等. 由于 PZT 具有比较大的电致伸缩系数和相对成熟的制

备工艺,是这类铁电-铁磁复合体中最重要的铁电材料.但由于PZT中含有Pb、Zr等有害物质,不利于环保,因此,寻求PZT材料的替代物成为一个很重要的课题.

近年来有报道,三价离子掺杂的 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^[13-16].典型的掺杂是用1mol%的 Fe^{3+} 取代BTO中的 Ti^{4+} . Fe^{3+} 取代 Ti^{4+} 后会在BTO晶体中引起氧空位以保持价态平衡.而根据缺陷的对称理论^[14],材料经充分老化后,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有序,从而使沿 $\langle 001 \rangle$ 方向表现出极大的电致伸缩现象^[15].由于缺陷态导致的极大电致伸缩是可逆的^[14,15],因此可以设想以掺杂钛酸钡取代PZT制备磁电多层膜有可能会生成较大的磁电效应.我们曾研究了1mol% Fe^{3+} 掺杂BTO与稀土合金 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ 多层复合结构的磁电效应^[17],并确实观察到磁电效应的增强($\sim 50\%$).几个典型的三价过渡金属离子半径依次是 Ni^{3+} (0.062nm)、 Cr^{3+} (0.063nm)及 Fe^{3+} (0.064nm),而 BaTiO_3 中 Ti^{4+} 离子半径是0.068nm^[18].本研究选择了 Cr^{3+} 为掺杂离子.

1 样品制备及表征

$\text{BaTi}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$ (BTCO)和BTO样品系采用溶胶-凝胶法制备.按化学计量称取 BaCO_3 、 TiO_2 及 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$,并加适量柠檬酸、硝酸及水,然后于电炉上加热并搅拌至澄清液体,再置于烘箱内低温蒸发成干凝胶.将干凝胶研磨成粉状后置于电阻炉中300℃预烧4h得BTCO和BTO的前驱粉体.将粉体压制成 $\phi 10\text{mm} \times 15\text{mm}$ 的柱状,置于氧化铝模具中,在850℃、90MPa下热压1h,再在1300℃下烧结10h.烧结后的柱体直径收缩至8mm左右.将该柱体切割成 $\phi 8\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的圆片,然后放置两星期使其中的氧缺陷得以充分扩散.之后做表面抛光,并在圆片样品两个表面镀银生成电极.加热至大约200℃(BTO的铁电居里点大约为120℃),在 10kV cm^{-1} 的电场中极化5h,同时让样品于空气中冷却至室温.从而得到所需要的圆片状BTCO和BTO样品.

采用转靶X射线衍射(XRD)(D/max-rC Rigaku, $\text{CuK}\alpha_1$ 辐射)测定了BTCO和BTO样品的结构.用差热分析(DSC)测定了BTCO和BTO样品的铁电转变居里温度和相变潜热.DSC实验在氮气中进行,从25℃升温至250℃,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

本实验中所采用的 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ (TDF)是购买的形状为 $\phi 8\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的圆片.采用标准应力计(应变片)测量了TDF样品的磁致伸缩特性.用磁称方法测

量了其磁热曲线及居里点.将BTCO和BTO圆片分别与TDF胶合成TDF-BTO(BTCO)双层膜以及TDF-BTO(BTCO)-TDF三层膜.所用粘合剂为缓干型环氧树脂树脂及硬化剂.

将胶合好的样品置于同时具有偏置磁场 H 及交变磁场 δH 的测量腔中. H 与 δH 两者相互平行. δH 的大小约为160A/m,频率为100Hz.样品两端电极通过前置放大器接到数字电压表上.

2 实验结果及讨论

1300℃下烧结的BTCO样品的XRD图谱如图1所示.可见,所得到的BTCO仍属四方相钙钛矿结构,点群为 $P4\text{mm}$,并且不含有其它杂相.

BTO的铁电-顺电相变是一级相变,伴有相变潜热.图2给出了BTO和BTCO差热分析结果,(纯净BTO的居里点为110.66℃),相变潜热为0.976J/g (227.6J/mol).这一数值与报道(210J/mol)基本相符^[18].BTCO样品的居里点及相变潜热与纯净BTO相比均略微下降,说明掺杂略微增加了晶体内部结构及电偶极指向分布的无序度.根据图2可以断定离子取代是成功的.

图3给出了TDF样品的磁致伸缩系数随磁场的变化,同时也给出了其磁热测量曲线.磁致伸缩的测量采用磁场平行及垂直于圆片状样品的圆形表面两种方式进行,并分别得到磁致伸缩系数 λ_{11} 及 λ_{12} .图3显示所采用的TDF样品的磁致伸缩系数可达 $\lambda_{11} \approx 1430\text{ppm}$,居里温度 T_c 约为383℃(565K).这与报道基本吻合^[19-21].

磁电效应系数可由关系式 $\alpha_E = \delta V / t \delta H$ 表示.其中 t 为压电相厚度.磁场 H 及 δH 沿平行于样品平面方向得横向ME电压系数 $\alpha_{E,31}$;而 H 及 δH 垂直于样品平面则得到纵向ME电压系数 $\alpha_{E,33}$.通常 $\alpha_{E,31}$ 比 $\alpha_{E,33}$ 大3~10倍^[22].

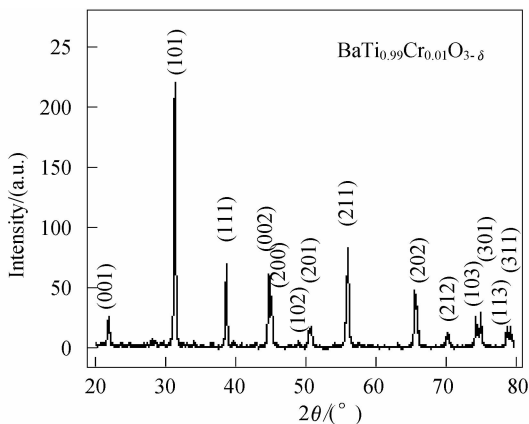


图1 Cr掺杂BTO的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of the Cr-doped BaTiO_3

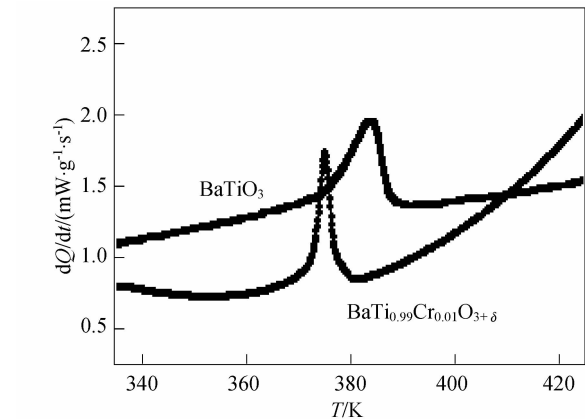


图 2 BTO 和 Cr 掺杂 BTO 的差热分析曲线
Fig. 2 DSC curves for BTO and Cr-doped BTO

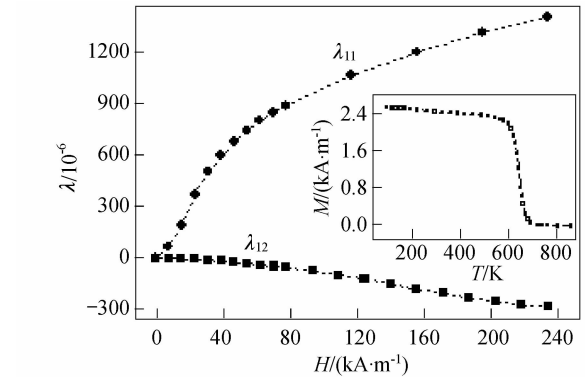


图 3 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 样品的磁致伸缩系数随磁场的变化关系, λ₁₁ 及 λ₁₂ 分别为测量方向平行和垂直于磁场方向的磁致伸缩系数
Fig. 3 Field dependent magnetostriction for Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}, where λ₁₁ and λ₁₂ are the magnetostrictive coefficients parallel and perpendicular to the field
Inset is temperature dependent magnetization for the Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}

图 4 给出了双层复合结构 TDF-BTCO 和 TDF-BTO 的横向磁电电压系数随偏置磁场的变化关系. 从图中可以看出, 在起始阶段两者随磁场很快地增长, 大约在 28kA/m 时同时达到最大值, 分别为 733 和 478mV/A. 之后两者逐渐下降, 并在磁场达到 220kA/m 之后趋于零. TDF-BTCO 的磁电效应系数比 TDF-BTO 的大约增大了 54%.

图 5 描述三层膜 TDF-BTCO-TDF 和 TDF-BTO-TDF 的磁电效应系数随磁场的变化关系. 该图显示两者的横向磁电电压系数随磁场的变化规律与双层结构的情况大致相同. 并同样在大致 28kA/m 时达到峰值. 但两峰值分别为 2753 和 1766 mV/A, 含有掺杂 BTO 样品的 ME 系数比含有非掺杂样品的同类数值增大了约 56%. 这一结果比用 Fe 掺杂钛酸钡制备的磁电多层结构的磁电耦合性质 (2625mV/A) 又有了一定的改善.

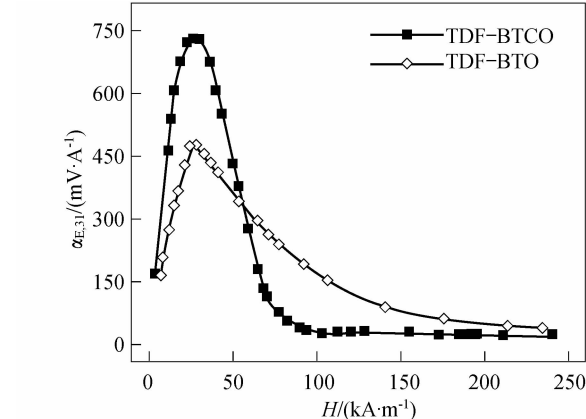


图 4 TDF-BTO 及 TDF-BTCO 双层复合结构的横向 ME 电压系数随偏磁场的变化
Fig. 4 The transverse magnetoelectric voltage coefficients of bi-layer composites TDF-BTO and TDF-BTCO as functions of the bias field

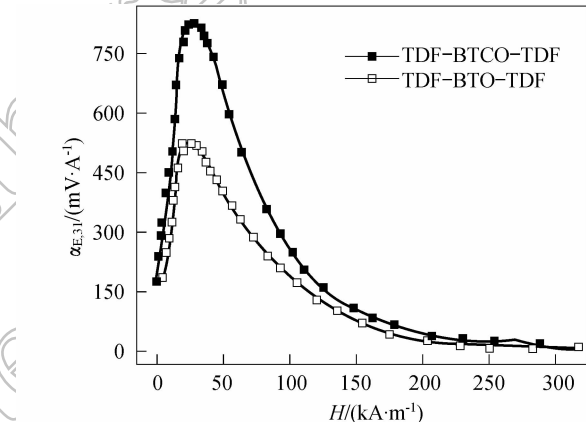


图 5 TDF-BTO-TDF 及 TDF-BTCO-TDF 三层复合材料的横向 ME 电压系数随偏致磁场的变化
Fig. 5 The transverse magnetoelectric voltage coefficients of trilayer composites TDF-BTO-TDF and TDF-BTCO-TDF as functions of the bias magnetic field

比较图 4 与图 5 可以发现三层膜的 ME 电压系数约为同类材料构成的双层膜的 3.6 倍. 由于粘结多层膜之间的磁电耦合是通过层间弹性应力-应变实现的, 而相邻层之间只有弹性连结而无电连结, 因此三层膜的 ME 电压系数比双层膜中大数倍的事实不能仅仅归结为层间耦合的改善. 目前已经比较清楚的是, 压磁-压电-压磁形式的三层膜比同材料体系同层厚的双层膜有更低的压电相体积分数. 显然, 从应用角度来看粘结三层应更具前景.

ME 双层膜磁电耦合的理论研究表明存在着近似的关系式 $\alpha_{E,31} \propto d_{31}^{[13]}$. 最近我们进一步研究了不同种类离子取代和不同取代水平对 BTO 压电性能的影响, 掺杂 BTO 的压电系数 (d_{31}) 同时受到氧缺陷态密度和晶格畸变的影响. 这里的晶格畸变表现为偏离四方相的程度. 这种偏离可以用四方度, 即晶格常数比

(c/a)加以描述. BTO 是最接近四方相的,因此,其四方度 c/a 最大. 而 Cr-BTO、Fe-BTO、Mn-BTO、Co-BTO... 等具有相同掺杂水平的掺杂样品的四方度依次减小,同时观察到相应的磁电双层膜的 $\alpha_{E,31}$ 依次降低. 这意味着 d_{31} 也依次降低. 从这个角度讲, BTO 的 d_{31} 似乎应该是最大的. 但所观察到的事实(图 4,5)却并非如此. 其原因在于 BTO 并不含有缺陷态,因此无额外的附加偶极矩. 于是可以预期在这个掺杂样品序列中 Cr-BTO 具有最高的 d_{31} . 顺便指出,缺陷态也并非多多益善,而是存在一个最佳值,而 1% 的掺杂量并不是最佳值. 关于这一点更详细的讨论见文献[23].

迄今已知的磁电电压系数($\alpha_{E,31}$)最大观察值为 5850 mV/A,这是在三层复合结构 TDF-PZT-TDF 中观察到的^[11]. 而本实验中两层及三层复合结构的 $\alpha_{E,31}$ 最大值分别为 733 和 2753 mV/A, 尽管数值并不算很大,但改变了 BaTiO₃ 传统意义上“坏”铁电体的概念, BaTiO₃ 的改性问题具有相当的研究和应用价值;同时不含铅、锆等有害物质,符合环保要求.

3 结论

Cr 掺杂 BaTiO₃ 的晶体结构与纯净 BaTiO₃ 均为四方相钙钛矿结构,居里温度及相变潜热均比纯净 BaTiO₃ 的同类参量略低. 在 28 kA/m 的磁场下,双层 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3- δ} 和三层 Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}-BaTi_{0.99}Cr_{0.01}O_{3- δ} -Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y} 复合结构的横向 ME 电压系数可分别达 732.5 和 2753 mV/A, 分别是采用 BaTiO₃ 制备的同类双层及三层复合结构的同类数值的 1.54 及 1.56 倍. 比之用 Fe 掺杂钛酸钡制备的磁电多层结构的磁电耦合性质有一定的改善. Cr 掺杂 BaTiO₃ 不含铅、锆等有害物质,符合环保要求. 以掺杂 BaTiO₃ 取代 PZT 作为复合磁电效应材料中的铁磁相材料具有深入研究和应用价值.

参考文献:

[1] Ilene J. Busch-Vishniac, *Phys. Today*, 1998, **51**(7): 28-34.

[2] Fujimura N, Ishida T, Yoshimura T, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(7): 1011-1013.
 [3] Dzyaloshinskii I E. *J. Exptl. Theoret. Phys. (U. S. S. R.)*, 1960, **37**: 881-892.
 [4] Folen V J, Rado G T, Stalder E W. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, **6**(11): 607-608.
 [5] Nan C W. *Phys. Rev. B*, 1994, **50**(9): 6082-6088.
 [6] Kothale M B, Patankar K K, Kadam S L, *et al. Materials Chemistry and Physics*, 2003, **77**(3): 691-696.
 [7] Srinivasan G, DeVreugd C P, Flattery C S, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(13): 2550-2552.
 [8] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(12): 122501-1-3.
 [9] Srinivasan G, Rasmussen E T, Hayes R. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**(1): 014418-1-10.
 [10] Dong S, Li J F, Viehland D, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(16): 3534-3536.
 [11] Wan J G, Liu J M, Chand H L W, *et al. J. Appl. Phys.*, 2003, **93**(12): 9916-9919.
 [12] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J, *et al. Phys. Rev. B*, 2002, **65**(13): 134402-1-7.
 [13] Ren Xiaobing, Otsuka Kazuhiro. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **85**(5): 1016-1019.
 [14] Ren Xiaobing. *Nature Mater.*, 2004, **3**: 91-94.
 [15] Zhang L X, Chen W, Ren X. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(23): 5658-5660.
 [16] Zhang L X, Ren X. *Phys. Rev. B*, 2005, **71**: 174108-1-8.
 [17] Zhang N, Fan J F, Rong X F, *et al. J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(6): 063907-1-3.
 [18] Buscaglia M T, Buscaglia V, Viviani M, *et al. J. Euro. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(12): 1997-2001.
 [19] Hathaway K, Clark A E. *MRS Bulletin*, 1993, **18**(4): 34-41.
 [20] Ravindranath V, Kim S H, Jeong J R, *et al. J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **310**(2): e899-900.
 [21] Kellogg R, Flatau A. *J. Int. Mater. Sys. Struct.*, 2008, **19**(5): 583-595.
 [22] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, *et al. Phys. Rev. B*, 2001, **64**(21): 214408-1-6.
 [23] Cao H X, Zhang N, Wei J J. *Journal of Alloys and Compounds*, DOI: 10.1016/j.jallcom. 2008.04.060.