

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20720101150062

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

三元磁电复合材料的性能研究与磁电材料 传感器的封装和应用

Study on Ternary Magnetolectric Laminate Composite &
encapsulation and application of Magnetolectric Sensor

佟永帅

指导教师姓名: 施 展 助理教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2013年6月

论文答辩时间: 2013年 月

学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

磁电复合材料是由多种铁性材料复合而成的具有铁电性、铁磁性的新型功能材料，并可以通过铁性材料之间的相互耦合作用实现机械能、电能和磁能的相互转化。磁电复合材料因其室温下显著的磁电效应以及许多潜在的应用（如磁传感器、磁存储器、滤波器以及微型变压器等）受到越来越多的关注。基于该材料的研究背景和已有的理论和实验基础，本论文以层状磁电复合材料为研究对象，进行了三元复合磁电材料的制备和性能研究，并且进行了小型磁电传感器的器件封装设计与应用研究。

借用类似三元相图的概念，采用粘合法制备出一系列不同成分的三元 Ni/PZT/FeCrCo 层状磁电复合材料，测量了它们的磁电回线。采用复平面分析方法，扣除了测量结果中的法拉第感应干扰信号，得到了更为平滑并且对称的磁电回线。三元 Ni/PZT/FeCrCo 产生了非常规复合效应，可以获得比双层复合结构更高的磁电系数，并且显示出了奇异的滞回行为，具有自偏置效应。

采用 Ni/PZT/Ni 磁电复合材料进行了小型磁电传感器的设计。基于静磁学理论，设计了一款尺寸较小并具有调节功能的偏置磁路。分别采用有限元方法与等效磁路方法对偏置磁路进行了设计与分析，得到了磁路的各个尺寸对于偏置磁场的影响关系，拟合出了等效磁路元件的参数。完成了传感器的整体封装，得到了尺寸为 $10.8 \times 10.8 \times 40 \text{mm}^3$ ，带有偏置磁路，封装完整的小型交变磁电传感器。

运用所制作的小型交变磁电传感器，研究了该传感器在交变电流测量中的应用。搭建了单一导线的测试系统，评估了 0~8A 电流范围内传感器的输出行为，得到了 0.99998 的线性度，表明该传感器具有优异的线性度和准确度。进行了 0~740A 电流范围内的模拟实验，得到了 0.99995 的线性度，表明该传感器在高电流范围内依旧保持了高准确度，没有出现饱和的现象。随后，对该传感器在测量三相电的不同导线时的导线间相互干扰进行了分析和计算，计算结果表明：选用合适的测量距离，导线间的相互干扰可以降低到 1% 以下。本文还对引线电容和仪表输入阻抗对传感器输出信号的消弱进行了分析与计算。

关键词：磁电效应；磁电复合材料；磁路；磁电传感器

Abstract

Magnetoelectric (ME) composites made by combining multi ferroic materials show not only ferroelectric-ferromagnetic properties, but also a new effect named ME effect by the coupling of magnetoconstriction and piezoelectricity. Because of its high ME effect at room temperature and many potential applications (e.g. magnetic field sensors, actuators, transducers, phase shifters, filters and memory device, etc.), ME composites have recently attracted an ever-increasing interest. In this thesis, we focused on the preparation and ME effect property of a ternary ME composite. What's more, a miniature ME sensor was designed and manufactured. The research of its application on the current measurement was carried out.

Similar to ternary phase diagram, a series of Ni/PZT/FeCrCo laminate ME composites with various compositions were made by gluing method, then their ME loops were characterized. Using an analysis method on complex plane, we deduced the Faraday inductive interference signal to get smoother and more symmetrical ME loops. Compared with binary ME composite structure, ternary ME composite Ni/PZT/FeCrCo obtained a higher ME coefficient and showed a strange hybrid phenomenon of hysteresis implying a significant self-bias effect.

Using Ni/PZT/Ni ME composite, we designed a miniature ME sensor. Based on static magnetic design, a tunable magnetic circuit providing bias magnetic field for ME material was designed by finite element simulation and equivalent magnetic circuit method. The influence of the magnetic circuit's parameters on the bias magnetic field was investigated and the parameters of equivalent magnetic circuit were approached. A miniature alternating magnetic field sensor with a size as small as $10.8 \times 10.8 \times 40 \text{mm}^3$ was packaged finally.

The application of prepared miniature alternating magnetic field sensor on the current's measurement was researched. A simple test system with a single power line carrying the current of 0~8A was set up. The linearity of the dependence of the output

voltage of sensor on the current was carried on and the linearity was as high as 0.99998, which showed that this miniature magnetoelectric sensor had a high accuracy. What's more, under simulation experiment in the current range of 0~740A, a linearity of 0.99995 was got and the saturation of the sensor did not happen. This implies that our sensor is suitable for practical power line current measurement. Then, the interference of three-phase power lines to sensor was analyzed and calculated. The result shows that the appropriate measuring distance could reduce the interference to less than 1%. Finally, the influence of lead capacitance and instrumental input impedance on the output signal was investigated.

Key words: Magnetoelectric effect; Magnetoelectric composites; Magnetic circuit; Magnetoelectric sensor

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 磁电复合材料的磁电效应及其工作原理	2
1.2.1 压电效应	2
1.2.2 磁致伸缩效应	4
1.2.3 磁电效应及其表征	6
1.3 磁电材料的研究现状	7
1.3.1 单相磁电材料	7
1.3.2 磁电复合材料	8
1.4 磁电复合材料器件的研究	13
1.4.1 磁传感器	13
1.4.2 变压器	16
1.4.3 振动能量收集器	17
1.5 本论文的选题意义	17
第二章 实验原料与实验方案	19
2.1 层状复合材料样品的结构	19
2.2 材料的选取	20
2.2.1 磁致伸缩材料	20
2.2.2 压电材料	22
2.2.3 粘合剂	22
2.2.4 传感器封装材料	22
2.3 实验过程	23
2.4 磁电性能测试设备	23
2.5 磁路的仿真设计软件	26
2.5.1 有限元仿真模拟软件	26
2.5.2 磁路等效网络法计算磁路软件	27
第三章 三元层状磁电复合材料的制备与性能研究	31
3.1 多铁磁相层状磁电复合材料的材料设计与制备	31
3.2 磁电回线的矫正处理	32
3.3 二元系 Ni/PZT 的磁电性能	35
3.4 二元系 FeCrCo/PZT 的磁电性能	37

3.5 三元系 Ni/PZT/FeCrCo 的磁电性能.....	38
3.6 Ni 与 FeCrCo 之间的层厚比对磁电复合材料磁电性能的影响.....	42
3.7 本章小结.....	45
第四章 小型磁电传感器的设计.....	46
4.1 磁电材料的制备与性能测试.....	46
4.2 小型可调偏置磁路的设计.....	47
4.2.1 磁路的设计与有限元模拟.....	47
4.2.2 磁路网络分析计算软件对磁路的计算.....	51
4.3 传感器的制作与封装.....	54
4.4 本章小结.....	55
第五章 磁电传感器的应用研究.....	57
5.1 传感器性能测试系统.....	57
5.2 单一导线磁电传感器性能研究.....	58
5.3 传感器灵敏度的各向异性.....	60
5.4 三相电相邻导线的磁场干扰对传感器灵敏度影响的评估.....	61
5.4.1 传感器位于 A 相电垂直方向位置时周围导线的影响.....	62
5.4.2 传感器位于 B 相电垂直方向位置时周围导线的影响.....	64
5.4.3 传感器位于 A 相电水平位置时周围导线的影响.....	65
5.4.4 传感器位于 B 相电水平位置时周围导线的影响.....	66
5.4.5 工作距离对传感器输出信号的影响.....	66
5.5 信号采集系统对输出信号的影响.....	67
5.5.1 信号放大器电容和输入阻抗的计算.....	67
5.5.2 信号采集系统对输出信号的影响.....	70
5.6 本章小结.....	71
结 论.....	73
参考文献.....	74
硕士期间研究成果.....	80
致 谢.....	81

Contents

1	Reviews.....	1
1.1	Research	1
1.2	ME effect of ME materials and its mechanism.....	2
1.2.1	Piezoelectric effect.....	2
1.2.2	Magnetostrictive effect	4
1.2.3	ME effect and its characterization	6
1.3	The research of ME materials	7
1.3.1	Single phase ME material	7
1.3.2	ME composites	8
1.4	The research of ME composite device	13
1.4.1	Magenetic sensor	13
1.4.2	Magnetic transformer.....	16
1.4.3	Energy harvester	17
1.5	The contents and significant of this thesis.....	17
2	Experimental materials and scheme	19
2.1	The structure of the ME laminate composite.....	19
2.2	The choice of materials	20
2.2.1	Magnetostrictive materials.....	20
2.2.2	Piezoelectric materials	22
2.2.3	Adhesive.....	22
2.2.4	Packing materials of sensor	22
2.3	Experimental process	23
2.4	The equipments of ME characterization.....	23
2.5	Simulation software for magnetic circuit.....	26
2.5.1	Finite element simulation software.....	26
2.5.2	Equivalent magnetic circuit method software	27
3	Preparation and property of ternary ME composite	31
3.1	Design and preparation of multiferroics ME composites.....	31
3.2	The ME loop post correction processing	32
3.3	ME property of binary Ni/PZT.....	35

3.4 ME property of binary FeCrCo/PZT and FeCrCo/PZT	37
3.5 ME property of ternary Ni/PZT/FeCrCo	38
3.6 Effect of content ratio of Ni and FeCrCo on ME property	42
3.7 Summary	45
4. Design of miniature ME sensor	46
4.1 The preparation and property of ME composite.....	46
4.2 The design of tunable magnetic circuit.....	47
4.2.1 Design and finite element simulation of the magnetic circuit	47
4.2.2 A software to calculate magnetic circuit	51
4.3 Manufacture and encapsulation of ME sensor	54
4.4 Summary	55
5. The application of ME sensor	57
5.1 The system of testing sensor's performance	57
5.2 ME sensor's performance on measuring single current power line	58
5.3 Anisotropy of sensor's sensitivity	60
5.4 The interference of three-phase power lines	61
5.5 The influence of measure system's impedance	67
5.6 Summary	71
Conclusions	73
References	74
Publications.....	80
Acknowledgments	81

第一章 绪论

1.1 研究背景

材料与信息、能源并列称为当代文明的“三大支柱”。社会综合实力的增强和人们物质文化水平的提高都与高性能的新型材料相关。功能材料主要包括了一大类电介质和铁性材料，主要涉及电、磁、声、光、热等物理效应，是众多电子元器件的基础。基于这些材料，产生了许多电子元器件，如片式电容、片式电感、磁通门等等。随着社会的进步及科学的发展，传统材料将会逐渐难以满足现代技术的要求，寻找更高性能的新材料或者开发多功能材料将是未来功能材料的主要发展方向。

多铁性材料是一种新型功能材料。多铁性材料是指具有两种或两种以上铁性的材料。其中铁性是指铁电性 (ferroelectricity)、铁磁性 (ferromagnetism) 以及铁弹性 (ferroelasticity)。多铁性材料除了具备本身的铁性外，还具有两种铁性的交叉耦合性能，如磁电、磁介电等性能，是一种具有新性能也具有多功能性的新材料。这些特殊性能在新型传感器、换能器以及能量收集器等器件上具有潜在的应用^[1-9]。2007年，多铁性材料被评为《Science》杂志预测的2008年世界最值得关注的7大热点研究领域。近年来，多铁性材料的研究^[2,10-15]已经逐渐成为当前国际材料科学领域的热点之一。其中，具有铁电性和铁磁性的磁电复合材料受到人们越来越多的关注^[16,17]，它多样化的成分与结构以及很显著的磁电耦合性能促进了新型电子元器件的开发^[18]。

在自然界中只有少数单相化合物具有多铁效应，且化合物的 Curie 温度和 Néel 温度通常远低于室温。早期科研人员花费巨大的精力去合成单相多铁材料，但结果都不够理想。因此人们开始倾向于采用复合的方法来获取磁电材料。磁电复合材料是将铁电材料与铁磁材料经各种方法复合形成的一种新型多铁性材料。与大多数单相磁电材料相比，磁电复合材料在室温下就具有磁电耦合效应且磁电转换系数较大。因此，采用复合方式获得磁电效应受到众多研究者的重视^[17]。基于磁电复合材料的室温磁电性能，它在微波信号传输、换能器、宽频段磁探测、

磁传感器、存储器等领域具有潜在的应用^[19-20]。随着磁电复合材料的逐渐发展，人们的研究重点从前期的理论预测、简单体系的制备和磁电性能研究^[2,21-27]方面逐渐延伸到复杂体系的制备以及器件开发^[8,28-33]（比如能量收集器、换能器）等方面，各个尺度下的磁电复合材料及其器件正在得到充分的发展。

1.2 磁电复合材料的磁电效应及其工作原理

磁电效应是指材料在外加磁场作用下产生电极化或者材料在外加电场作用下产生磁化的现象^[34]。对于磁电复合材料来讲，磁电效应可认为是压电效应和磁致伸缩效应“乘积”的体现，可表示为：

$$\text{磁电效应} = \frac{\text{磁}}{\text{机械}} \times \frac{\text{机械}}{\text{电}} \quad \text{或} \quad \text{磁电效应} = \frac{\text{电}}{\text{机械}} \times \frac{\text{机械}}{\text{磁}} \quad \dots\dots(1-1)$$

将压电相和压磁相以一定的方式复合就可以得到较理想的磁电效应^[35-36]。

1.2.1 压电效应

压电效应（piezoelectric effect）是 J. Curie 和 P. Curie 兄弟于 1880 年在 α 石英晶体上首先发现的。1920 年，Valasek 发现酒石酸钾钠（ $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）的极化可以通过施加外电场而反向。压电材料的广泛应用，是从 20 世纪 40 年代中期开始的，在 60 年代和 70 年代达到了成熟的阶段。至今发现的压电材料已有数千种，已经成为了一类重要的功能材料。

正压电效应：某些介电晶体（无对称中心的异极晶体）受到外界机械力作用时，晶体内部诱发出介电极化，导致晶体两端表面出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与外力成正比，如图 1-1 所示。

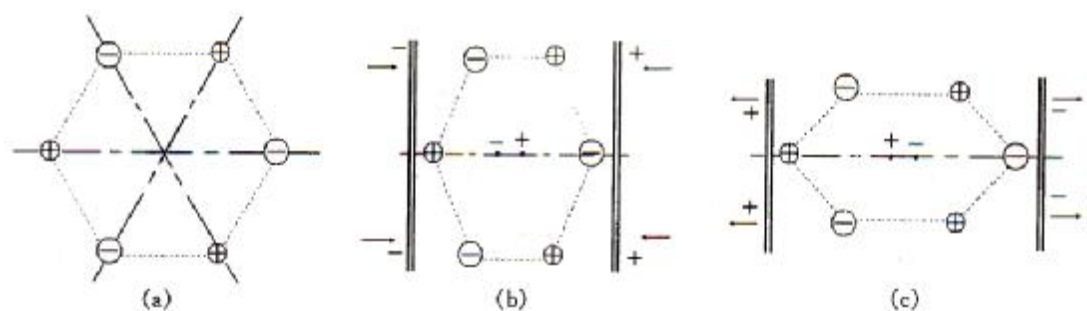


图 1-1：压电晶体产生压电效应的机理示意图^[37]

图 1-1 (a) 表示出压电晶体中质点在某方向的投影。此时, 晶体不受外力作用, 正负电荷中心重合, 整个晶体总电矩为零, 晶体表面不带电。图 1-1 (b) 和 1-1 (c) 分别表示晶体受压缩和受拉伸时的电荷情况。在这两种情况下, 晶体表面带电的符号相反。这种没有电场作用, 由机械应力的作用而使电介质晶体产生极化而形成晶体表面电荷的现象称为正压电效应, 其数学表示式为:

$$D_m = d_{mj}T_j \dots\dots\dots(1-2a)$$

$$D_m = e_{mj}S_j \dots\dots\dots(1-2b)$$

式中: D_m 为电位移; T_j 为应力; S_j 为应变; d_{mj} 为压电应变系数; e_{mj} 为压电应力系数。 $m=1、2、3$; $j=1、2、3、4、5、6$ 。下标“m”代表电学量的方向, 下标“j”代表力学量的方向。1、2、3 分别对应直角坐标 $x、y、z$ 三个方向。

逆压电效应: 与上述情况相反, 将具有压电效应的电介质晶体置于电场中, 电场的作用会引起晶体内部正负电荷重心的位移, 这一极化位移又导致晶体发生形变, 这个效应就称为逆压电效应。其数学表达式为:

$$S_i = d_{ij}E_n \dots\dots\dots(1-3a)$$

$$T_j = e_{ij}E_n \dots\dots\dots(1-3b)$$

式中, $n=1、2、3$; $i, j=1、2、3、4、5、6$ 。

无论是正压电效应, 还是逆压电效应, 两者统称为压电效应。压电效应是一种机电耦合效应, 可将机械能转换成电能, 或反之。具有此效应的材料称为压电材料。压电方程是反应压电体力学量应力 T 、应变 S 和电学量电场强度 E 、电位移 D 四个参数之间关系的方程式。由于边界条件和自变量的差异, 压电方程具有不同的形式。不同的力学和电学边界条件下所对应的压电方程表达式, 如表 1-1 所示。

表征压电材料压电性能的参数有介电常数、弹性常数、压电系数、介质损耗、机械品质因数以及机电耦合系数等。介电常数反映了材料的介电性质(或极化性质)。压电系数是压电体把机械能转变为电能或把电能转变为机械能的转换系数, 反映了压电材料弹性性能与介电性能之间的耦合关系。介质损耗用来表征介电体在电场作用下, 由发热而导致的能量损耗。机械品质因数表征了压电体谐振时因克服内摩擦而损耗的能量。机电耦合系数是表征压电体的机械能与电能相互转换

能力的参数，是衡量材料压电性能强弱的重要参数之一，用 K 表示。

表 1-1: 四种形式的压电方程^[38]

边界条件	压电方程
$s = 0, \quad E=0$	$e = s^E S + d^T E$
	$D = dS + k^S E$
$s = 0, \quad D=0$	$e = s^D S + g^T D$
	$E = -gS + b^S D$
$e = 0, \quad E=0$	$S = c^E e - e^T E$
	$D = ee + k^e E$
$e = 0, \quad D=0$	$S = c^D e - h^T D$
	$E = -he + b^e D$

1.2.2 磁致伸缩效应

磁致伸缩效应：磁性材料由于磁化状态的改变，其长度和体积都要发生微小的变化，这种现象称为磁致伸缩或磁致伸缩效应^[39]。磁致伸缩有三种表现形式：

(1) 沿着外磁场方向尺寸大小的相对变化，称为纵向磁致伸缩；(2) 垂直于外磁场方向尺寸大小的相对变化，称为横向磁致伸缩；(3) 铁磁体被磁化时体积大小的相对变化，称为体积磁致伸缩。体积伸缩量很小，小到可以被忽略。纵向和横向磁致伸缩统称为线性磁致伸缩。通常讨论的磁致伸缩是指线性磁致伸缩。磁致伸缩效应的大小通常用磁致伸缩系数 λ 来衡量，其中：

$$I = \frac{\Delta l}{l} \dots\dots\dots(1-4)$$

磁致伸缩的大小与外磁场强度的大小有关。图 1-2 为磁性材料的磁致伸缩系数与外磁场强度 H 的关系示意图。当外磁场达到饱和磁化场时，纵向磁致伸缩为一

确定值，以 λ_s 表示，称为磁性材料的饱和磁致伸缩系数。饱和磁致伸缩系数 λ_s 也是磁性材料的一个重要磁性参数。

不同材料的饱和磁致伸缩系数是不同的，有的 λ_s 小于零，有的 λ_s 大于零。 $\lambda_s > 0$ 的称为正磁致伸缩，如铁的磁致伸缩就是属于这一类； $\lambda_s < 0$ 的称为负磁致伸缩，镍的磁致伸缩属于这一类。对于一定的材料， λ_s 是一个常数。

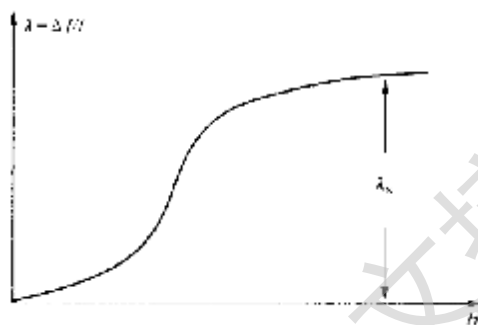


图 1-2: 磁性材料的磁致伸缩系数 λ 与外磁场强度 H 的关系示意图^[39]

磁致伸缩的产生是由于铁磁材料或亚铁磁材料在居里点温度以下发生自发磁化，形成大量磁畴引起的。在每个磁畴内，晶格发生形变，其磁化强度的方向是自发形变的一个主轴。在未施加外磁场时，磁畴的磁化方向是随机取向的，不显示宏观效应（如图 1-3 (a) 所示）；在外加磁场中，大量磁畴的磁化方向转向外场 H 方向（如图 1-3 (b) 所示），如果畴内磁化强度方向是自发形变的长轴，则材料在外场方向伸长，即正磁致伸缩；如果畴内磁化强度方向是自发形变的短轴，则材料在外场方向将缩短，即负磁致伸缩。晶体中，磁致伸缩一般是各向异性的。

磁致伸缩同样存在逆效应。磁化后的铁磁晶体，当受到外界交变应力作用而引起应变时，在其内部将产生一个交变的磁场，这种现象是 Villari 于 1865 年发现的，称为逆磁致伸缩效应。它说明应变可以影响磁化，所以有时逆磁致伸缩效应也称为铁磁体的压磁性。

磁致伸缩效应及其逆效应实现了磁场和力场之间的耦合。具有压磁性的铁磁材料在交变磁场下，磁致伸缩效应使铁磁材料发生与交变磁场相同频率的机械振动，磁能借助于压磁材料的磁致伸缩效应转换成机械能而向外传播。反之，由于磁致伸缩的逆效应，一定频率的机械振动也可使材料的磁化状态发生变化。在超

声技术中，这两种效应被广泛应用于产生和接收超声波的换能器件中。

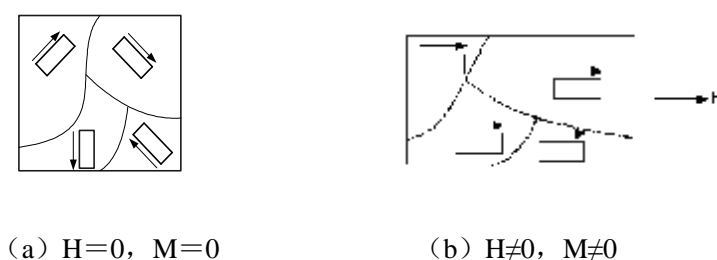


图 1-3: 磁化过程中磁畴的转动并伴随着自发形变轴的旋转^[40]

1.2.3 磁电效应及其表征

磁电效应：将压电材料与磁致伸缩材料复合后，两种材料之间的应力/应变通过界面进行相互耦合即可得到磁电效应。具体产生过程如图 1-4 所示：当复合材料处在外加磁场中时，磁致伸缩材料发生形变，产生应力，作用在压电材料上，由于正压电效应，复合材料两端产生束缚电荷，即“磁电效应”，用 $(ME)_H$ 表示。反之,当复合材料处在外加电场中时，压电材料会发生形变，产生应力，作用在磁致伸缩材料上，使得复合材料磁性状态发生变化，即“逆磁电效应”，用 $(ME)_E$ 表示。

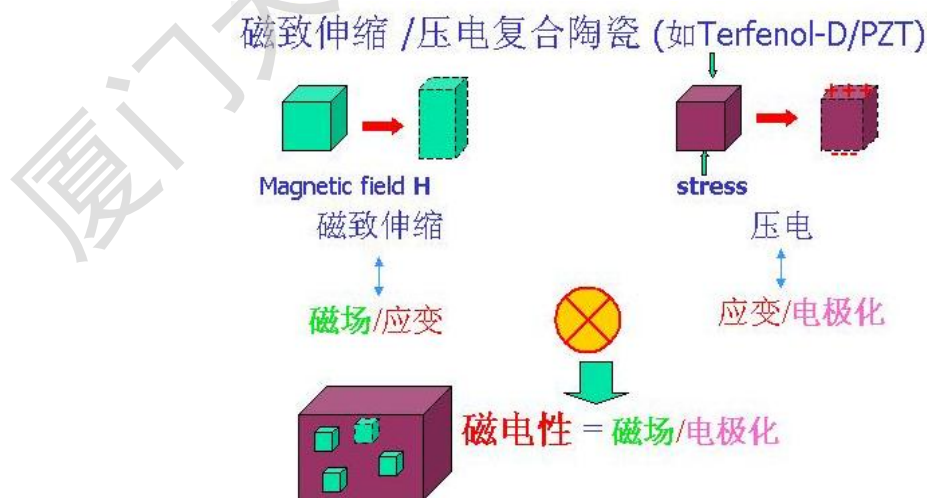


图 1-4: 复合磁电效应的产生机理^[41]

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库