

· 学科进展 ·

层状电磁复合材料的界面结构与力学行为

——国家自然科学基金重大项目成果综述

詹世革^{1*} 方岱宁² 李法新² 张攀峰¹

(1. 国家自然科学基金委员会数理科学部, 北京 100085; 2. 北京大学工学院, 北京 100871)

[摘要] 国家自然科学基金重大项目“层状电磁复合材料的界面结构与力学行为”采取力学与材料学相结合的手段,抓住含界面/尺度效应的本构关系与设计方法、动力学特性以及多场耦合的失效机理与破坏准则这3个关键科学问题,对层状电磁复合材料进行了系统而深入的研究。项目组经过4年努力,在力-电-磁耦合理论和方法、材料多场耦合性能表征方法和仪器研制、新材料与新结构的设计和制备三个方面取得了一系列创新性成果。提出了双非线性磁电耦合本构理论和多场耦合表面理论,研制了多场耦合微纳米压痕仪和鼓泡仪,设计制备了新型磁弯矩效应的磁电复合材料和低噪声弱磁传感器。本项目的研究,对促进我国电磁功能材料及器件的发展具有重大意义。

[关键词] 电磁复合材料;界面结构;本构关系;动力学响应;失效机理

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2015.05.004

1 立项背景

压电/铁电、铁磁/磁致伸缩等电磁功能材料及结构由于具备优良的力电/力磁转换功能、快速的响应速度等优点,广泛应用于各种功能器件,在国民经济与国防安全中发挥着重要作用。我国是电磁功能材料与器件的生产和使用大国,但目前产品以中低端为主,高端产品如医用超声换能器、声表面波器件等仍然被美国、德国、日本等发达国家所垄断。这一状况亟待改善,需要大力发展我国高性能电磁功能材料及其器件,以支撑我国现代工业的高新技术发展和国防安全建设。

层状电磁复合材料是指由铁电材料和铁磁材料组成的两相层状结构,它包括宏观的层状电磁复合材料和多层电磁薄膜^[1]。该类材料有着广泛的应用前景,已成为21世纪研究的前沿热点之一。例如,利用层状电磁复合材料磁电直接转换的功能,可以制成新一代磁敏传感器,其灵敏度有望达到 10^{-12} T,对国家的海洋安全有着重要的意义。目前,层状电磁复合材料主要面临着两个方面的挑战,一是如何通过层状界面结构设计来提高材料功能指

标的问题^[2];二是可靠性问题^[3-5],包括破坏失效行为(界面脱层/断裂、电磁致疲劳等)与性能劣化行为(退极化、退磁化等)。层状电磁复合材料与结构的设计、制备、测试、表征与可靠性评估等问题涉及到力学、材料等相关学科,是一个多学科交叉的研究课题。因此需要组织国内力学、材料等领域的优势单位,共同研究和解决其中的关键基础科学问题,推动电磁复合材料的应用与发展。

由于层状电磁复合材料具有重要的应用前景,近年来国内外学者对其进行了大量的探索与基础研究^[1,2,6-10],发表在国际高水平学术期刊上的论文数以及引用数最近几年一直呈指数增长的趋势。但总的来说,当前的研究主要集中在为提高材料电磁耦合性能的制备工艺探索阶段,缺乏应对上述两方面挑战的基础研究,即通过层状界面结构来提高其功能指标的设计方法以及可靠性研究。

重大项目“层状电磁复合材料的界面结构与力学行为”针对该类新兴材料的非均质性、强非线性、多场耦合性、谐频性以及尺度效应等特性,以材料设计-测试表征-本构关系-动力学特性-失效机理为研究主线,通过力学与材料学的通力合作,从基础和应

收稿日期:2015-03-31;修回日期:2015-04-09

* 通信作者, Email: zhansg@nsfc.gov.cn

用的角度攻破以下关键科学问题：

- (1) 层状电磁复合材料的本构关系与界面结构设计方法；
- (2) 层状电磁复合结构的波动与振动特性；
- (3) 材料的失效机理与断裂准则。

2 组织实施

重大项目“层状电磁复合材料的界面结构与力学行为”酝酿于 2009 年，经专家研讨于 2010 年立项，2011 年正式启动。该重大项目由北京大学方岱宁教授负责，下设 4 个课题：(1) 层状电磁复合材料的本构关系与测试表征方法(北京大学方岱宁教授负责)；(2) 层状电磁复合材料的界面结构设计与制备方法(中国科学院上海硅酸盐研究所李效民研究员负责)；(3) 层状电磁复合材料与结构的动力学特性及其调控机理(浙江大学陈伟球教授负责)；(4) 层状电磁复合材料的失效机理与断裂准则(同济大学仲政教授负责)。项目组采用理论、计算和实验相结合的手段，解决层状电磁复合材料界面结构和力学行为中的关键科学问题。除了完成原定计划的研究内容外，为了进行电磁复合材料的测试与表征，项目组还研制了多场耦合的微纳米压痕仪和鼓泡仪。

2011 年 7 月，项目组在浙江大学召开了第 1 次学术交流会，各项目骨干分别汇报了初期工作进展和遇到的一些困难，项目负责人方岱宁教授强调各课题之间要加强合作、互相帮助、取长补短。2012 年 1 月，项目组在上海硅酸盐研究所召开了第 2 次会议，交流项目执行一年来的成果和问题。方岱宁教授强调要针对项目总体目标，突出“层状电磁复合材料”、“应变”、“界面”等研究重点。为准备中期考核，项目组于 2012 年 9 月 15 日在北京大学召开了第 3 次会议。2012 年 10 月 10 日，项目组参加了中期评估会议，经力学领域和材料领域的 11 位专家审

阅评估，一致认为项目组完成了前 2 年的研究计划，达到了预期的目标。2013 年 12 月，项目组在浙江大学召开了第 4 次会议，各项目组汇报了 2013 年度的主要进展，方岱宁教授要求各课题的工作一定要抓住重点，突出深度。2014 年 11 月，项目组在上海同济大学召开第 5 次会议，为项目结题做好准备。2015 年 2 月 9 日，项目结题验收会议在北京召开，专家组一致认为：该项目通过力学与材料学的交叉合作，有效地开展了研究，已经按计划圆满完成了所有研究内容，达到了预期目标。经费使用合理，项目组织和管理有序规范，专家组综合评议为特优，通过验收。

3 研究进展与成果

重大项目“层状电磁复合材料的界面结构与力学行为”经过 4 年系统、深入的交叉研究，在力-电-磁耦合本构和断裂理论、材料多场耦合性能表征方法和仪器研制、新材料与新结构的设计和制备三个方面取得了一系列创新性成果。

3.1 层状电磁复合材料的多场耦合本构和断裂理论研究

(1) 建立了含表界面效应及尺度效应的层状电磁复合材料双非线性本构理论。项目组提出了层状磁电复合材料解析的非线性耦合本构关系，在铁磁相中采用力磁耦合的平方型非线性本构关系，铁电相中采用线性压电本构，预测了磁电耦合系数对偏置磁场的依赖性(图 1)^[11]。进一步基于复合材料等效理论，结合铁电、铁磁材料的电磁畴翻转概率准则，建立了层状电磁复合材料多场耦合的双非线性本构理论。该理论能准确描述非线性电控磁、磁控电实验现象，并能预测不同尺寸，外应力对电控磁响应的的影响。同时通过考虑界面电荷相关的铁磁表面各向异性，揭示了随磁膜厚度变化应变效应与界面电荷效应的竞争机制。

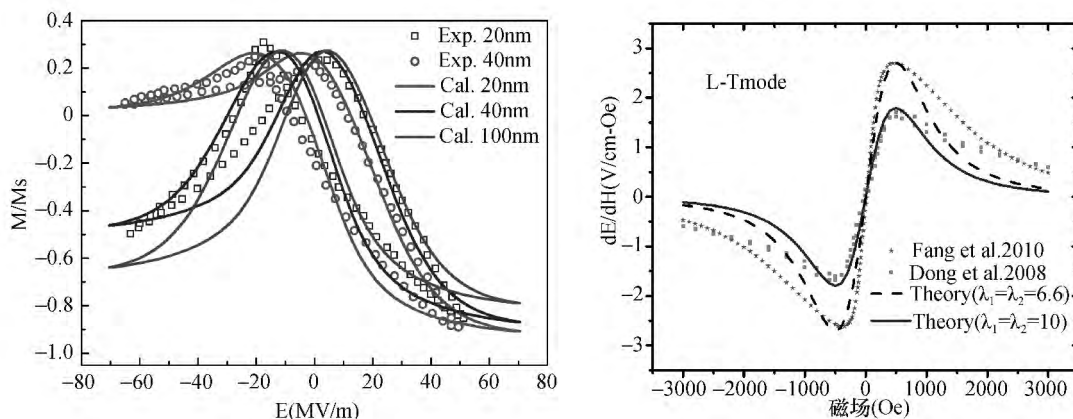


图 1 (左)不同尺度下的非线性电控磁响应；(右)磁电耦合系数对偏置磁场的依赖曲线^[11]

(2) 建立了多场耦合表面理论。基于非线性电弹性理论,提出了一个全新而又简洁的方法来构建可考虑残余应力和剩余极化的压电弹性表面理论^[12]。该理论的显著特点是:不需要引进新的力学概念,适用于任意多场耦合介质、任意各向异性、任意偏场、任意形状的几何表面,以及可具有任意阶精度。在退化弹性情形,它与 Gurtin-Murdoch 理论一致。采用该表面理论,深入研究了表面效应对纳米圆柱中轴对称波传播特性的影响,还进一步研究了厚度效应和材料各向异性的影响^[13]。这一研究为微纳尺度下多场耦合介质中波动行为和多功能纳米声器件的结构设计奠定了理论基础。

(3) 提出了层状电磁材料多场耦合的界面断裂模型。对于层数较多的层状电磁复合材料,裂纹经常同时出现在各个界面上,使得问题非常复杂。为此,项目组提出了一个材料组合参数 G :

$$G = \frac{c_{44}^m [1 + (k_m)^2]}{c_{44}^e [1 + (k_e)^2]} \quad k_m = \frac{h_{15}}{\sqrt{c_{44}^m \mu}} \quad k_e = \frac{e_{15}}{\sqrt{c_{44}^e \epsilon}}$$

可统一处理各类层状电磁复合材料的界面断裂问题。

以上研究结果 2012 年发表于国际断裂领域的权威期刊 *Engineering Fracture Mechanics*^[14]。审稿人认为“该工作做了很有益的参数研究,揭示了耦合参数在断裂中的重要性”。

3.2 材料多场耦合性能表征方法和仪器研制

(1) 研制了力-电-磁耦合微纳米压痕仪。为了研究材料在微纳尺度下的力电磁耦合行为,开发了

力电磁耦合微纳米压痕测试仪器(最大载荷:1 N;最大电压:1 000 V;最大磁场:8 000 Oe),仪器性能指标能够满足常见电磁功能材料的测试需求(图 2)。该仪器已经获得国家发明专利 1 项。利用该仪器系统测试了铁电、铁磁、磁电材料在电/磁场作用下的压痕响应。相关成果发表在领域权威期刊 *Rev Sci Instrum*, *Appl Phys Lett*, *Sci Rep*^[15-17]。审稿人认为“该仪器研发与当今材料领域对智能和多功能材料的重点研究匹配很好,会引起广泛关注”。

(2) 研制了力-电-磁耦合鼓泡测试仪。为测试磁电耦合的多场耦合本构响应,项目组开发了互不干扰的多场耦合加载技术,研制了国际首台力电磁耦合多轴鼓泡仪器(力载荷与精度:小量程 0—1 MPa/10 Pa,大量程 0—7 MPa/100 Pa;电压:1 000 V;磁场:横向 10 000 Oe/0.1 Oe,纵向 4 000 Oe/0.1 Oe)^[18]。利用该设备,研究了单层/多层磁电复合薄膜在外场(电场/磁场)下的多轴变形行为—外场效应。

3.3 新材料与新结构的设计和制备

(1) 提出了基于磁力弯矩效应的层状磁电复合结构。项目组提出基于磁力矩-弯应变-压电耦合机理的压电 PZT 纤维-弹性悬臂梁-磁铁的磁电耦合新结构,在低频谐振条件下其磁电耦合系数达到 16 000 V/cm-Oe,创造了当年的世界纪录^[19],为发展下一代高灵敏度磁传感器、新型智能电子器件带来了希望(图 3)。

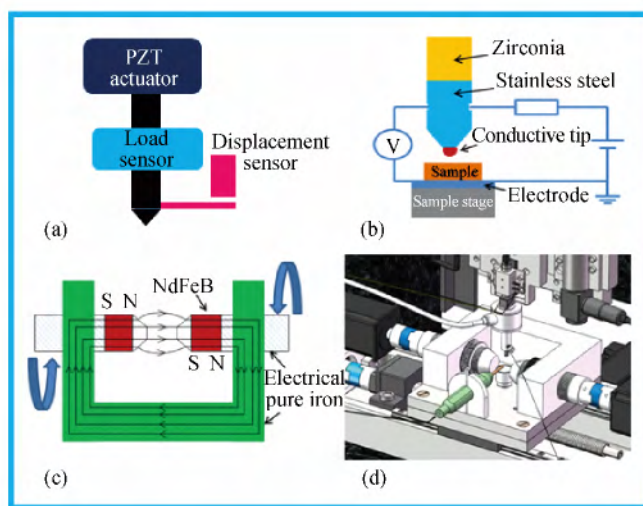


图 2 (左):力电磁耦合微纳米压痕仪;(右)模块化设计原理图^[15]

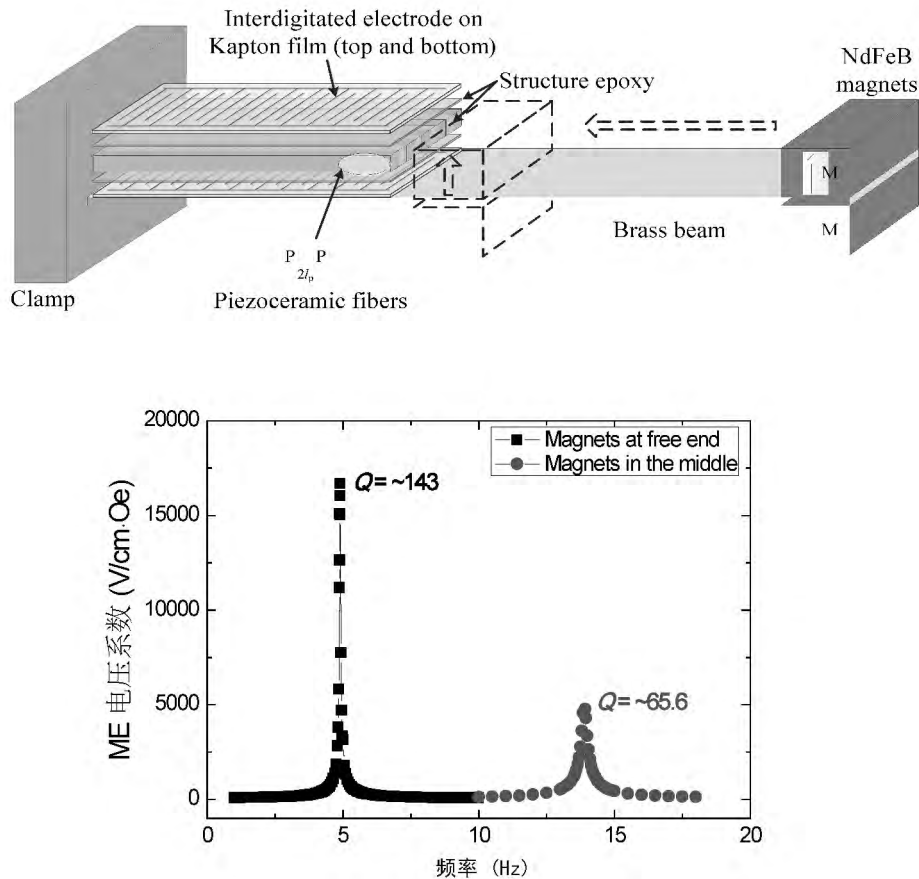


图 3 (上)基于磁弯矩效应的层状磁电复合结构;(下)材料的磁电耦合响应^[19]

(2) 研制了新型高性能磁电型弱磁场传感器。研制出了基于层状磁电复合材料的新型磁电型弱磁场传感器^[20,21], 传感器被动工作模式下噪声磁场低至 $5 \text{ pT}/\text{Hz}^{1/2}$ @ 1 Hz , $10 \text{ fT}/\text{Hz}^{1/2}$ @ EMR, 主动调制工作模式下弱磁探测极限达 20 pT @ 1 Hz , 150 pT @ 100 mHz , 200 pT @ 10 mHz , 达到国际领先水平, 与美国、法国、德国同类型传感器噪声性能指标对比各有优势。该成果被中船重工 710 所国防科技工业弱磁一级计量站评价为: 在非常宽的频率范围内实现了对微弱交变磁信号的探测, 解决了传统磁传感器宽测量频带和高灵敏度不能同时实现的难题, 充分显示出这种新型交变弱磁传感器在国防领域的良好应用前景。

项目执行期间, 共发表标注资助的 SCI 论文 238 篇, 获得国家授权发明专利 8 项, 培养博士生 25 名, 硕士生 18 名。研究骨干中有 1 人获得中组部青年拔尖人才计划, 1 人入选北京市科技新星计划, 2 人获得国家自然科学基金优秀青年科学基金资助, 3 人晋升为教授(研究员)。广泛开展了国际交流与合作, 在国际学术大会上作邀请报告和口头报告总计 50 余次。通过本重大项目的研究, 一方面为新型电

磁多功能器件的研制提供了丰富的理论基础和技术储备, 另一方面有力地促进了多场耦合力学等交叉学科的发展。

参 考 文 献

- [1] Eerenstein W, Mathur ND, Scott JF. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, 442: 759—765.
- [2] Nan CW, Bichurin MI, Dong SX, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103: 031101.
- [3] Beom HG. Permeable cracks between two dissimilar piezoelectric materials, *International Journal of Solids and Structures*, 2003, 40: 6669—6679.
- [4] 杨卫. 力电失效学. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [5] 方岱宁, 刘金喜. 压电与铁电体的断裂力学. 北京: 清华大学出版社, 2009.
- [6] Choi KJ, Biegalski M, Li YL, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO_3 thin films, *Science*, 2004, 306: 1005—1009.
- [7] Bousquet E, Dawber M, Stucki N, et al. Improper ferroelectricity in perovskite oxide artificial superlattices, *Nature*, 2008, 452: 732—734.
- [8] Dawber M, Stucki N, Lichtensteiger C, et al. New phenomena at the interfaces of very thin ferroelectric oxides, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2008, 20: 264015.

- [9] Srinivasan G, DeVreugd CP, Flattery CS, et al. Magneto-electric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconate titanate composites, *Applied Physics Letters*, 2004, 85: 2550—2552.
- [10] Ryu J, Carazo V, Uchino K, et al. Magnetolectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 (Regular Papers, Short Notes & Review Papers)*, 2001, 40: 4948—4951.
- [11] Lin LZ, Wan YP, Li FX. An analytical nonlinear model for laminate multiferroic composites reproducing the dc-magnetic-bias dependent magnetolectric properties. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics & Frequency Control*, 2012, 59(7): 1568—1574.
- [12] Chen WQ, Wu B, Zhang CL, et al. On wave propagation in anisotropic elastic cylinders at nanoscale: Surface elasticity and its effect. *Acta Mechanica*, 2014, 225 (10): 2743—2760.
- [13] Zhang CL, Zhu J, Chen WQ, et al. Two-dimensional theory of piezoelectric shells considering surface effect. *European Journal of Mechanics—A/Solids*, 2014, 43(1): 109—117.
- [14] Wan YP, Yue YP, Zhong Z. Multilayered piezomagnetic/piezoelectric composite with periodic interface cracks under magnetic or electric field. *Engineering Fracture Mechanics*, 2012, 84: 132—145
- [15] Zhou H, Pei YM, Huang H, et al. Multi-field nanoindentation apparatus for measuring local mechanical properties of materials in external magnetic and electric fields. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84: 063906
- [16] Zhou H, Pei YM, Fang DN. Magnetic Field Tunable Small-scale Mechanical Properties of Nickel Single Crystals Measured by Nanoindentation Technique. *Scientific Report*, 2014, 4: 4583
- [17] Zhou H, Pei YM, Li FX, et al. Electric-field-tunable mechanical properties of relaxor ferroelectric single crystal measured by nanoindentation. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 061904
- [18] Yu ZJ, Mao WG, Li FX, et al. Magnetic and electric bulge-test instrument for the determination of coupling mechanical properties of functional free-standing films and flexible electronics. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85: 065117
- [19] Liu GX, Li XT, Chen JG, et al. Colossal low-frequency resonant magnetomechanical and magnetolectric effects in a three-phase ferromagnetic/elastic/piezoelectric composite. *Applied Physics Letters*, 2012, 101: 142904.
- [20] Jiao J, Wang W, Li LY, et al. An improved magnetic field detection unit based on length-magnetized Terfenol-D and width-polarized ternary $0.35\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-0.35\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.30\text{PbTiO}_3$. *Applied Physics Letters*, 2012, 102: 232906
- [21] Liu YT, Jiao J, Ma JS, et al. Frequency conversion in magnetolectric composites for quasi-static magnetic field detection. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 212902

Final report of key project of NSFC “The interfacial structure and mechanics of laminated magnetolectric composites”

Zhan Shige¹ Fang Daining² Li Faxin² Zhang Panfeng¹

(1. Department of Mathematics and Physics, National Natural Science Foundation of China, Beijing 10085;

2. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The NSFC Key Project of “The Interfacial Structure and Mechanics of Laminated Magnetolectric Composites” conducted systematic and deep investigations on the laminated ME composites using both the mechanics and material approaches, in which three key scientific problems were emphasized, i.e., the constitutive laws and design methods taking into account the interfacial effect and size effect, the dynamic responses and the failure mechanism under coupled loading. Through four-year’s efforts, this project has got a series of creative achievements in the coupled theory and methods, material characterization and instrumentation development, design and fabrication of new materials and structures. A bi-nonlinear ME coupled constitutive law and a multi-field coupled surface theory were proposed. A multi-field coupled nanoindentation system and a bulge testing system were developed. A new ME composite based on magnetic moment and a low-noise magnetic sensor were designed and fabricated. This project is very important to promote the development of electromagnetic functional materials and devices in China.

Key words magnetolectric composites; interfacial structure; constitutive relation; dynamic response; failure mechanism