國立交通大學

土木工程學系

碩士論文

壓電壓磁纖維複合材料 磁電耦合效應之最佳化

Optimization of magnetoelectricity in piezoelectric-piezomagnetic fibrous composites

研究生:王勇量

指導教授:郭心怡博士

中華民國一百年七月

壓電壓磁纖維複合材料磁電耦合效應之最佳化

研究生:王勇量Student: Yong-Liang Wang指導教授:郭心怡Advisor: Hsin-Yi Kuo

國 立 交 通 大 學 土 木 工 程 學 系 碩 士 論 文

A Thesis Submitted to Department of Civil Engineering College of Engineering National Chiao Tung University in partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master

in

Civil Engineering

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 一百 年七月

壓電壓磁纖維複合材料磁電耦合效應之最佳化

研究生:王勇量 指導教授:郭心怡 博士

國立交通大學土木工程學系

中文摘要

本論文探討材料極化方向對壓電壓磁纖維複合材料磁電耦合行為之影響,並 求得最佳之磁電耦合效應。由於單相多鐵材料的磁電耦合效應微弱,不足以應用 在工程上,因此使用雙相或多相壓電壓磁複合材料形式,藉此得到更佳之磁電耦 合效應。且由於材料性質會隨著極化方向而改變,所以亦可藉由不同極化方向的 組合得到不同的耦合性質,進而得到最佳磁電耦合行為。本論文使用 Mori-Tanaka 模式與尤拉角轉換之微觀力學模型求得壓電壓磁纖維複合材料之最佳磁電耦合 效應並與 COMSOL Multiphysics 有限元素軟體分析結果相互驗證。

本篇論文發現,對於 BaTiO₃ 為內含物、CoFe₂O₄ 為母材之複合材料,經由 改變材料的極化方向,其最佳化之 $\alpha_{E,11}^{*}$ 與 $\alpha_{E,33}^{*}$ 可分別提升 44 倍與 5 倍;對於 CoFe₂O₄ 為內含物、BaTiO₃ 為母材之複合材料,經由改變材料的極化方向,其最 佳化之 $\alpha_{E,11}^{*}$ 與 $\alpha_{E,33}^{*}$ 可分別提升 101 倍與 5 倍。

關鍵字:磁電效應、多鐵材料、壓電、壓磁、複合材料、極化方向、Mori-Tanaka 模式、有限元素法、最佳化

Optimization of magnetoelectricity in

piezoelectric-piezomagnetic fibrous composites

Student : Yong-Liang Wang

Advisor: Dr. Hsin-Yi Kuo

Department of Civil Engineering National Chiao Tung University

Abstract

Magnetoelectric effects refer to the polarization induced by a magnetic field or the magnetization induced by an electric field. However, magnetoelectric coupling is weak in single phase materials. Composite materials, on the other hand, are an alternative to improve the magnetoelectric coupling. In this work, we optimize the effective magnetoelectric voltage coefficient of fibrous composites made of piezoelectric and piezomagnetic materials. The optimization of magneotelectricity is with respect to the crystallographic orientations and the volume fraction for the two materials. We use Mori-Tanaka micromechanical model, Euler angle transformation, and finite element analysis (COMSOL Multiphysics) to estimate macroscopic properties of the composites.

We show that the effective in-plane $(\alpha_{E,11}^*)$ and out-of-plane $(\alpha_{E,33}^*)$ coupling coefficients can be enhanced many-fold at the optimal orientation compared to those at normal orientation. For example, we show that the constants are 44 and 5 times

larger for the optimal orientation of barium titanate fibers in a cobalt ferrite matrix of the optimized volume fraction compared to the normal orientation, while they are 101 and 5 times larger for cobalt ferrite fibers in a barium titanate matrix.

Keywords: Magnetoelectric Effect; Multiferroic; Piezoelectric; Piezomagnetic; Composites; Crystallographic Orientation; Mori-Tanaka Method; Finite Element Analysis; Optimization



致謝

時光飛逝,七百三十個晝夜已悄悄走過,再回首土研所求學的日子,首要感 謝的是我的恩師 郭心怡教授的栽培與指導,郭老師為學嚴謹、處事細心、思慮 周到,學生深受老師影響,已漸漸擁有處事之耐心與解決問題之能力,為學生在 土研所最大之收穫。恩師雖然嚴謹,但不時給予學生關懷與鼓勵,讓學生備感窩 心。在此,學生要特別感謝恩師您這兩年來的辛勞與付出,您辛苦了,謝謝您!

此外,學生要特別感謝口試委員台大應力所 舒貽忠教授以及交大土木系 陳 誠直教授,感謝兩位教授的指教,使學生的論文更趨完備,於口試中給予的建議 都是相當寶貴的意見,學生會銘記在心,感謝兩位賜教。

接著,亦要感謝401實驗室的同學們,感謝你們這些日子的陪伴與鼓勵。自 勝、晟祐、祐旻,碩班的這條路上感謝你們的幫助,不論是歡樂或是悲傷的,點 點滴滴都在我心裡,你們是我的好夥伴。另外也要感謝暨大的同學們,感謝你們 定時地約團吃飯唱歌等娛樂讓我可以暫時忘記煩惱,且在我出遊解悶時收留我, 使我不用擔心沒有去處,感謝你們在最後求學旅途中陪我度過六年。

最後我要感謝我的家人、我的女朋友、我的父母。感謝我的女友惠心,感謝 你這段日子的陪伴,即使你出國在外也不忘叮嚀我日常生活小事,讓我無時無刻 可以感覺到你的關懷,也因為有你的體諒,我才如此順利完成此學業。感謝我的 父母,感謝您們從小到大、不辭辛勞地栽培我,即使求學過程中是如此地艱辛, 因為有您們的鼓勵與關愛,才讓我有奮鬥的意志可以克服困難繼續迎接挑戰,感 謝您們無怨無悔的付出,您們的恩情我真是難以回報,您們辛苦了!

iv

中文摘要	i
Abstract	ii
致謝	iv
目錄	v
表目錄	ix
圖目錄	x
符號表	xiv
第一章 導論	1
1-1 研究背景與目的	1
1-2 多鐵性材料	1
1-2-1 多鐵性材料	1
1-2-2 壓電材料	2
1-2-3 磁致伸缩材料	3
1-3 文獻回顧	4
1-4 本文架構	7
第二章 理論架構	8
2-1 材料組成律與等效性質	8
2-1-1 材料組成律與統御方程式	8
2-1-2 等效材料性質	10
2-1-3 材料的選擇	12
2-2 微觀力學模型	12

2-2-1 等效夾雜理論	13
2-2-2 廣義 Eshelby 張量	14
2-2-3 Dilute 模式	15
2-2-4 Mori-Tanaka 模式	16
2-3 張量轉換與尤拉角	18
2-4 有限元素法	20
2-4-1 體積代表元素	20
2-4-2 週期性邊界條件	21
2-4-3 等效性質之計算	22
2-4-4 有限元素法建模流程	24
第三章 特殊極化方向之壓電壓磁纖維複合材料	26
3-1 模擬案例	26
3-2 BaTiO3 置入 CoFe2O4之壓電壓磁複合材料	31
3-2-1 BTO[001] 置入CFO[001]1.8.9.6	31
3-2-2 BTO[100] 置入CFO[001]	
3-2-3 BTO[001] 置入CFO[100]	41
3-2-4 BTO[100] 置入CFO[100]	44
3-3 CoFe ₂ O ₄ 置入 BaTiO ₃ 之壓電壓磁複合材料	48
3-3-1 CFO[001] 置入BTO[001]	48
3-3-2 CFO[100] 置入 BTO[001]	52
3-3-3 CFO[001] 置入 BTO[100]	55
3-3-4 CFO[100] 置入 BTO[100]	58
3-4 結果與討論	62
第四章 磁電耦合效應之最佳化	66

4-1 BaTiO3 置入 CoFe2O4 之最佳磁電耦合效應	66
4-1-1 BTO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$	67
4-1-2 BTO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$	75
4-2 CoFe ₂ O ₄ 置入 BaTiO ₃ 之最佳磁電耦合效應	80
4-2-1 CFO 置入 BTO 之等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$	80
4-2-2 CFO 置入 BTO 之等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$	86
4-3 結果與討論	90
第五章 結論與未來展望	94
5-1 結論	94
5-2 未來展望	95
參考文獻	96
附錄 A BiFeO3 置入 CoFe2O4之壓電壓磁複合材料	
A-1 BFO[001] 置入CFO[001]	
A-2 BFO[100] 置入CFO[001]	106
A-3 BFO[001] 置入CFO[100]	
A-4 BFO[100] 置入CFO[100]	110
A-5 結論	
附錄 B CoFe ₂ O ₄ 置入 BiFeO ₃ 之壓電壓磁複合材料	
B-1 CFO[001]置入BFO[001]	
B-2 CFO[100] 置入BFO[001]	
B-3 CFO[001] 置入BFO[100]	120
B-4 CFO[100] 置入BFO[100]	

B-5 結論	125
附錄 C BiFeO3 置入 CoFe2O4 之最佳磁電效應	127
C-1 BFO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 $lpha_{E,11}^*$	127
C-2 BFO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 $lpha_{E,33}^*$	131
C-3 結論	135
附錄 D CoFe2O4 置入 BiFeO3 之最佳磁電效應	136
D-1 CFO 置入 BFO 之等效磁電電壓係數 $lpha^*_{E,11}$	136
D-2 CFO 置入 BFO 之等效磁電電壓係數 $lpha_{E,33}^*$	140
D-3 結論	144

表目錄

表1 複合材料配置形式	
表 2 BTO 和 CFO 材料性質[1]	
表3 有限元素網格與 MT 之相對誤差	
表4 極化方向與磁電電壓係數之關係	64
表 5 極化方向與磁電耦合係數之關係	65
表 6 磁電耦合效應之最佳化	
表 A-1 BFO 材料性質[39, 52]	
表 A-2 極化方向與磁電電壓係數之關係	
表 A-3 極化方向與磁電耦合係數之關係	114
表 B-1 極化方向與磁電電壓係數之關係	
表 B-2 極化方向與磁電耦合係數之關係	
表 C-1 磁電耦合效應之最佳化	
表 D-1 磁電耦合效應之最佳化	

圖目錄

圖 1	1 多鐵性材料的磁、電、力相互關係[2]	2
圖 1	2 壓電示意圖[4]	3
圖 1	3 鐵電材料的遲滯曲線[4]	3
圖 1	4 磁電耦合示意圖	4
圖 2	1 晶體對稱矩陣示意圖	.12
圖 2	2 等效夾雜理論示意圖	.13
圖 2	3 Eshelby 示意圖[41]	.14
圖 2	4 Dilute 示意圖	.16
圖 2	5 Mori-Tanaka 示意圖	.17
圖 2	6 極化方向與座標系統示意圖	.18
圖 2	7 尤拉角示意圖	.19
圖 2	8 纖維複合結構週期性示意圖[49,50]	.21
圖 2	9 週期性單位晶胞	.21
圖 2	10 COMSOL 建模流程	.25
圖 3	1 模型極化方向配置示意圖	.27
圖 3	2 座標系統示意圖	.29
圖 3	3 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	.33
圖 3	4 a_{E}^{*} 與 f 之關係	.34
圖 3	5 MT 與有限元素網格之關係	.36

圖 3-6 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	40
圖 3-7 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	43
圖 3-8 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	46
圖 3-9 \mathfrak{a}_{E}^{*} 與 f 之關係	47
圖 3-10 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	50
圖 3-11 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係	51
圖 3-12 L [*] 與 f 之關係	54
圖 3-13 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	57
圖 3-14 L [*] 與 f 之關係	60
圖 3-15 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係	61
圖 4-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_i \cdot \gamma_i \cdot \beta_m \cdot \gamma_m$ 於 $f = 0.34 之關係$	69
圖 4-2 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	73
圖 4-3 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係	74
圖 4-4 $\alpha_{E,33}^*$ 與 γ_i 、 γ_m 於 $f=0.06$ 之關係	75
圖 4-5 \mathbf{L}^* 與 f 之關係	
圖 4-6 $\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{E}}^{*}$ 與 f 之關係	79
圖 4-7 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_i \cdot \gamma_i \cdot \beta_m \cdot \gamma_m$ 於 $f = 0.98$ 之關係	81
圖 4-8 L [*] 與 <i>f</i> 之關係	84
圖 4-9 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係	85

圖	4-10	$\alpha_{E,33}^*$ 與 γ_i 、 γ_m 於 $f=0.94$ 之關係	86
圖	4-11	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	88
圖	4-12	a_{E}^{*} 與 f 之關係	89
圖	A-1	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	104
圖	A-2	a_{E}^{*} 與 f 之關係	105
圖	A-3	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	107
圖	A-4	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	109
圖	A-5	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	111
圖	A-6	$a_{E}^{*}與 f 之關係$	112
圖	B- 1		116
圖	B-2	a_{E}^{*} 與 f 之關係	117
圖	B-3	L [*] 與 <i>f</i> 之關係	119
圖	B-4	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	121
圖	B-5	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	123
圖	B-6	$a_{\scriptscriptstyle m E}^*$ 與 f 之關係	124
圖	C-1	$\alpha_{E,11}^*$ 與 α_i 、 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.67$ 之關係	128
圖	C-2	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	129
圖	C-3	$a_{\scriptscriptstyle E}^*$ 與 f 之關係	130
圖	C-4	$\alpha_{E,33}^*$ 與 α_i 、 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.25$ 之關係	132
圖	C-5	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	133

圖 C-6	$\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{E}}^{*}$ 與 f 之關係	.134
圖 D-1	$\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 α_m 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.51$ 之關係	.137
圖 D-2	\mathbf{L}^* 與 f 之關係	.138
圖 D-3	$\mathfrak{a}_{\mathrm{E}}^{*}$ 與 f 之關係	.139
圖 D-4	$\alpha_{E,33}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 α_m 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.76$ 之關係	.141
圖 D-5	\mathbf{L}^{*} 與 f 之關係	.142
圖 D-6	a_{E}^{*} 與 f 之關係	.143



符號表

а		單位晶胞之邊長	
e	$e_{_{ikl}}$	壓電耦合常數	$\left(C/m^2\right)$
e*	e^{*}_{ikl}	等效壓電耦合常數	
n		單位法相量	
q	${q}_{\scriptscriptstyle ikl}$	壓磁耦合常數	(N/Am)
\mathbf{q}^*	$q^{*}_{_{ikl}}$	等效壓磁耦合常數	
r _i		內含物形狀的長短軸	
t		單位切線向量	
u	u_i	彈性位移	
x_1 、	$x_2 \cdot x_3$	全域座標	
x'_1 、	$x'_2 \cdot x'_3$	局域座標	
A		應變集中因子 1896	E.
\mathbf{A}^{dilu}	ite	Dilute 模式之應變集中因子	
\mathbf{A}^{MT}		Mori-Tanaka 模式之應變集中因子	
B	B_i	磁通量	
С	C_{ijkl}	材料彈性係數	(GPa)
D	D_i	電位移	
Е	E_l	電場	
Н	H_l	磁場	
Ι		單位矩陣	
L		材料性質	
\mathbf{L}^{*}		等效材料性質	

 $\mathbf{Q}(\alpha,\beta,\gamma)$ 轉換矩陣 S_{MnAb} 廣義 Eshelby 張量 S (V/cmOe) 等效磁電電壓係數 $\alpha^{*}_{E,ii}$ a_{F}^{*} $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma$ 尤拉角 3 \mathcal{E}_{mn} 應變 $\mathbf{\epsilon}^{pt}$ 內含物造成擾動所產生的應變 \mathcal{E}_{ii}^{pt} 特徵應變 *3 \mathcal{E}_{ii}^{*} (C^2/Nm^2) 介電常數 к κ_{il} 等效介電常數 к* κ_{il}^{*} 磁電耦合係數 (Ns/VC) λ_{il} λ 等效磁電耦合係數 λ* $\lambda_{_{il}}^{*}$ (Ns^2/C^2) 磁導率 μ μ_{il} 等效磁導率 μ* μ_{il}^{*} σ 應力 $\sigma_{_{ii}}$ 電位能 φ ψ 磁位能 Ζ 廣義應變 平均廣義應變 $\langle \mathbf{Z} \rangle$ \mathbf{Z}^0 無窮遠邊界上外加的廣義應變 內含物造成擾動所產生的廣義應變 \mathbf{Z}^{pt} \mathbf{Z}^{*} 廣義特徵應變 \mathbf{Z}_r 第r個內含物的總廣應變義應變 母材的平均廣義應變 $\langle \mathbf{Z}_0 \rangle$ 廣義應力 Σ

- ⟨∑⟩ 平均廣義應力
- Σ⁰ 無窮遠邊界上外加的廣義應力
- Σ^{pt} 內含物造成擾動所產生的廣義應力
- Σ_r 第 r 個內含物的總廣義應力
- 廣義位移



第一章 導論

1-1 研究背景與目的

智能材料擁有類似生物的智能特性,意即擁有感測、驅動和信息處理等功能, 它可以執行感測、診斷、適應和自我修復等動作。其中包含了壓電 (Piezoelectric) 材料、形狀記憶合金(Memory shape alloys)、磁致伸縮(Magnetostriction)材料、和 多鐵性材料(Multiferroics)等。

多鐵性材料是指在單相材料中同時包含了鐵電性(Ferroelectric)、鐵磁性 (Ferromagnetic)、鐵彈性(Ferroelastic)等兩種或是兩種以上的特性。雖然多鐵材料 具有多功性,但是其所能產生之磁電效應太過薄弱,達不到工程應用之要求,因 此科學家從原本單相材料的研究領域,逐漸朝向利用壓電、壓磁材料複合的方式, 希望藉由材料間不同特性的耦合得到更佳的性能。

壓電、壓磁複合材料之磁電耦合效應與材料微觀結構、材料性質、內含物體 積比有關,而材料性質又隨著極化方向的不同而變化。為了提升磁電耦合效應, 本論文探討壓電壓磁纖維複合材料磁電耦合效應之最佳化,利用隨機極化方向組 合之方式,於組合過程中得到最佳磁電耦合效應。於是先利用 Li 和 Dunn[1]之 Mori-Tanaka 微觀力學模型驗證有限元素法模擬 BTO[001]/CFO[001]之正確性, 再利用 Mori-Tanaka 探討壓電壓磁複合於任意極化方向的磁電耦合效應並與有限 元素法之結果相互驗證,而模擬極化方向組合之最佳結果可作為未來實驗之參考 方向。

1-2 多鐵性材料

1-2-1 多鐵性材料

多鐵性材料為單相材料且同時包含了鐵電性(Ferroelectric)、鐵磁性

(Ferromagnetic)、鐵彈性(Ferroelastic)等兩種或是兩種以上的特性,所以它在磁-電-彈等特性之間擁有耦合(Coupling)的作用。鐵電性指的是材料擁有自發性電極 化(Spontaneous polarization)的性能特性,且電極化的方向可藉由施加電場而改變; 鐵磁性是材料擁有自發性磁極化(Spontaneous magnetic polarization)的性能特性, 且其磁化的方向可藉由施加磁場而改變;鐵彈性則是材料擁有自發性應變 (Spontaneous strain)的性能特性,且其形變可藉由外加應力場而改變。

多鐵性材料擁有多樣性,當施加應力、電場或是磁場時,可得到相對應的變 化,如圖 1-1 所示,如果施加應力則材料產生應變,爾後會造成電極化(磁極化), 反之施加電場(磁場)則會產生電極化(磁極化),爾後造成應變或是磁極化(電極化) 等等。現今生活中充滿著各類電性與磁性的科技產品,經由不斷的創新以及善用 材料的特性,才有如此便利的生活。例如感測器是利用鐵電材料自發極化的特性 作為控制訊號。電器、電子設備是利用鐵磁材料的磁極反轉來存取大量的資料訊 息。利用鐵電與鐵彈之特性,可將聲波轉成電子訊號。



圖 1-1 多鐵性材料的磁、電、力相互關係[2]

1-2-2 壓電材料

壓電材料是電與力的耦合(圖 1-2)。當對壓電材料提供應力時,材料體因為 受壓而產生電極化,此時可添加伏特計量測產生的電壓值,而此種情況稱作正壓 電現象;反之,當對材料體提供電位能時,材料會產生形變,此稱為逆壓電現象。 另外,鐵電材料是壓電材料的一種特例,當鐵電材料處於居禮溫度以下時,材料 擁有自發性極化的特性,而當材料超過居禮溫度時則不具有自發性極化。另外, 當施加電場於鐵電材料時,材料會產生電極化。當去掉電場時,材料有殘餘極化 的現象,殘餘極化又稱永久極化,如圖 1-3 表示鐵電材料與電場遲滯曲線關係, 而鐵電材料產生永久極化的部分具有壓電特性。目前知道的壓電材料有 BaTiO₃、 PbZrO₃、PZT、NH₄H₂PO₄、LiNbO₃和 SiO₂[3]。



圖 1-3 鐵電材料的遲滯曲線[4]

1-2-3 磁致伸縮材料

磁致伸縮是用來描述磁性材料受到磁場作用下產生磁化進而造成物體發生 變形的函數,而壓磁材料是取自函數中的線性項與低次方項。鐵磁材料亦屬於磁 致伸縮的一種,且擁有壓磁效應,其特點是鐵磁材料本身是自發性磁化且具有非 常大的永久磁化量,目前已得知某些過渡金屬於鐵磁性材料,例如鐵、鈷、鎳和稀土金屬釓。目前較常使用的壓磁材料為 CoFe₂O₄和稀土合金鋱鏑鐵(Terfenol)。

1-3 文獻回顧

磁電效應(Magnetoelectricity, ME)是指可利用電場誘發產生磁化或是利用磁 場誘發產生電極化。關於磁電效應的研究文獻可以回溯到 1957 年 Landau 和 Lifshitz[5]提出某些對稱的磁性晶體對於電場和磁場的反應可能呈現線性的關係。 之後,Astrov[6]利用實驗將單晶材料 Cr₂O₃ 置入電場可產生磁化現象。隔年 Rado 和 Folen[7]實驗將單晶材料 Cr₂O₃ 置入磁場可產生電極化。但是,單晶材料所產 生磁電效應的量值不大,Cr₂O₃ 在反鐵磁 Neel 溫度 307K[8]時約有 0.02V/cmOe 的電磁效應[9],除了 Cr₂O₃ 還有一些單晶材料具有反鐵磁、鐵磁等特性例如: TbFeO₃和 Fe_xGa_{2-x}O₃,這些材料也都具有微弱的磁電效應[2, 3, 10]。另外,BiFeO₃ 是少數擁有較大磁電效應的單晶多鐵性材料[11],但是這些材料所產生的磁電效 應並不足夠使用在大部分的設備儀器上。

為了克服單晶材料產生的磁電效應量過小的問題,許多研究學者的實驗轉而 朝向多相的材料複合方式。當提供磁場給壓磁材料,則壓磁材料會產生磁化並造 成形變,且形變會延伸至壓電材料進而產生電極化,則電極化亦會有電位差而產 生電場(圖 1-4)。



1970年代, Suchtelen[12]提出可利用 BaTiO3和 CoFe2O4 雙相複合, 此複合

材料可觀測到磁電效應。之後,Boomgaard 和 Born[13, 14]等使用有助分解複合 材料共晶液形成交替層的單向凝固法(Unidirectional solidification)將 BaTiO₃ 和 CoFe₂O₄ 兩種材料複合,此複合材料的磁電效應可達 0.13V/cmOe。除了單向凝 固法可用於複合材料外,燒結法(Sintering)在過去的 20 年當中,被廣泛地用在 Bi₄Ti₃O₁₂-CoFe₂O₄ 、 PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃-CuFe₂O₄ 、 BaTiO₃-NiFe₂O₄ 和 BaTiO₃-LiFe₅O₈等顆粒組成結構的複合材料[15-20]。Ryu 和 Uchino[21, 22]等實 驗一個顆粒結構的複合物,其材料的組成是含 Fe 的 Ni 參雜著 Co、Cu 和 Mn 等 顆粒,而母材為 PZT。從複合物的反應中發現,燒結的溫度以及母材與內含物的 交界面是主要影響磁電效應大小的兩個因素,且當燒結溫度達1250°C 時含 20% 內含物的複合材料可得到的 0.115V/cmOe 磁電效應。最後,還有一種用於製作複 合材料的方法,那就是可控制凝結方向(Modified controlled precipitation route)的 方法。將此方法實驗在 PZT-10NiFe_{1.9}Mn_{0.1}O₄ 的複合材料上且 300°C 時,可得 到約 0.12V/cmOe 的磁電效應。

另外,近年來鐵電磁材料 BiFeO3 也有新的突破。在過去使用 BiFeO3 的塊狀 晶體作測試,當施加磁場 9500Oe 可得到約 6.4×10⁻⁵V/cmOe 的磁電效應。現在, 我們可以在 BiFeO3 與 SrTiO3 複合物上沿著(001)方向上長出的薄膜找到鐵電特性。 當此薄膜與塊狀晶體皆施加相同的外加場時,薄膜得到的磁電效應大約是塊狀晶 體的 20 倍。除了(001)方向的薄膜得到磁電效應外,也找到在(110)和(111)方向的 薄膜具有較大的磁電效應[23]。除了本文提到有關複合材料實驗的文章以外,有 些學者例如 Nan、Bichurin、Priya、Dong、Viehland、Srinivasan[24-26]等會將歷 年重要的複合材料實驗與發現詳細的條列並作結語,有助於讀者更容易地了解複 合材料實驗發展的歷史及未來的方向。

除了利用實驗來得知真正的結果外,事先的理論假設也是很重要的。多年來 壓電壓磁複合材料發展至今有著顯著的成果,眾多的理論研究發展出許多微觀力

5

學模型來預測複合材料行為,例如:Harshe 和 Dougherty[27]等模擬物體植入立方 體的母材內,建立壓電壓磁雙相複合材料的模型得到磁電效應。Nan[28]利用高 斯函數理論和擾動理論計算 BaTiO₃和 CoFe₂O4雙相複合的圓柱纖維結構複合材 料等效性質,並提到數值計算得到的結果是希望能夠在實驗之前選擇可能性較佳 的材料配製和體積比,幫助實驗結果得到較佳的磁電效應。Benveniste[29]假設 材料的極化方向與纖維平行,提出圓柱纖維結構壓電壓磁雙相複合材料的理論。 Li和 Dunn[1]提出的方法可以準確求得圓柱纖維結構和層板結構的等效磁電效應, 其內容是利用微觀力學模型 Mori-Tanaka 方法和廣義 Eshelby 張量分析平均場變 數和複合材料的等效性質。另外,Wu 和 Huang[30]也使用 Mori-Tanaka 方法和廣 義 Eshelby 張量分析圓柱纖維、橢柱纖維、圓盤形狀、帶狀等四種結構壓電壓磁 雙相纖維結構複合材料的等效性質。Lee 和 Lagoudas[31]等利用有限元素法分析 圓柱纖維置入立方體結構模型的等效性質。

根據前人的努力成果,可以知道很多有關計算圓柱纖維結構壓電壓磁雙相等 效複合材料的方法和預測結果。但是為了得到更大的等效磁電效應,除了耦合的 結構形式外,還可嘗試利用其他方法找尋更佳的磁電效應發生位置,例如:Zeng 和 Kwok 等[32]在實驗中發現當複合材料極化方向與原本極化方向相反時,它的 壓電效應會加強。Sih 和 Song[33,34]等在磁電耦合效應模擬中提到改變材料極化 方向,會讓複合材料的縫隙成長速度加快或減慢。Shi 和 Nan[35]等在三相多鐵 性複合材料中,將其中一項材料 PZT 的極化方向旋轉,得到不同的耦合因子。 Lee 和 Lagoudas [31] 等在雙相和三相複合材料模擬過程中提到當材料的極化方 向相互垂直,會得到不同的耦合性質。Chen 和 Tianquan[36]等提到當兩項材料的 極化方向相同或方向相反時,耦合因子相對於溫度變化的曲線也有所不同,極化 相同會在同象限產生兩個波峰,而極化方向相反則產生一正一負的波峰且耦合因 子的值比同極化方向的值大。

6

現今複合材料的製作技術提升,在複合材料所生長的薄膜找到磁電耦合效應, 且嘗試透過控制薄膜生長的方向來達到大量的磁電耦合效應。由於實驗往往耗資 甚多,如果在實驗之前加上理論的數據作參考,則可能提高實驗成功的機會。因 此,本文的研究著重在變更材料的極化方向,藉由理論模型得到最佳的磁電耦合 效應,而得到的結果將可作為實驗之參考。

1-4 本文架構

本論文分為五個章節。第一章導論,簡介研究背景與目的、多鐵性複合材料 以及文獻回顧;第二章理論架構,介紹材料組成律與等效材料性質、微觀力學模 型、尤拉角和有限元素分析流程;第三章利用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與有限 元素法模擬複合材料之磁電耦合效應,並利用兩者結果相互驗證,其中使用之材 料極化方向為沿著[001]或是[100]的方向;第四章是以任意極化方向組合之方式 求得最佳之磁電耦合效應;第五章則是結論與未來展望。

1896

m

第二章 理論架構

本章介紹模擬複合材料等效行為之理論與方程式。2-1 節闡述複合材料的材 料組成律與統御方程式;2-2 節介紹用來模擬複合材料行為的微觀力學模型,在 眾多的微觀力學模型中選擇 Mori-Tanaka 模式作為模擬本文複合材料行為的工具; 2-3 節為張量轉換(Tensor transformation)與尤拉角(Euler angle),本文藉由改變材 料的極化方向尋找最佳的磁電耦合效應,而為了將局域座標下之材料性質轉換至 全域座標,因此使用張量轉換與尤拉角;最後2-4 節是闡述本文使用有限元素軟 體 COMSOL Multiphysics 模擬複合材料行為之流程。



其中 σ_{ij} 應力(Stress) ,為二階張量; D_i 電位移(Electric displacement),為一階張 量; B_i 磁通量(Magnetic induction),為一階張量。 ε_{mn} 應變(Strain),為二階張量; E_i 電場(Electric field),為一階張量; H_i 磁場(Magnetic field),為一階張量。 C_{ijkl} 材料彈性係數(Elasticity),為四階張量; κ_{il} 介電常數(Dielectric permittivity),為 二階張量; μ_{il} 磁導率(Magnetic permeability),為二階張量; e_{ikl} 壓電耦合常數 (Piezoelectric coupling coefficient),為三階張量; q_{ikl} 壓磁耦合常數(Piezomagnetic coupling coefficient),為三階張量。最後 λ_{il} 是壓電材料與壓磁材料產生耦合所得 的磁電耦合係數(Magnetic-electric coupling coefficient),為二階張量。

另外應變與位移 u 相關、電場和磁場是對電位能φ與磁位能ψ取梯度向量而

來,所以應變、電場和磁場又可表示為:

$$\begin{cases} \varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}), \\ E_i = -\varphi_{,i}, \\ H_i = -\psi_{,i}, \end{cases}$$
(2.2)

其中 u 為三軸方向上的彈性位移,包含了 u_1 、 u_2 和 u_3 。

為了方便描述複合材料的行為,可將(2.1)式改寫為[37]:

$$\Sigma_{iJ} = L_{iJMn} Z_{Mn}$$
 $i, n = 1, 2, 3, J, M = 1 \sim 5,$ (2.3)

其中Σ為廣義應力,Z為廣義應變,L為材料性質:

$$\Sigma_{iJ} = \begin{cases} \sigma_{ij} & J = 1, 2, 3, \\ D_i & J = 4, \\ B_i & J = 5, \end{cases} \qquad Z_{Mn} = \begin{cases} \varepsilon_{mn} & M = 1, 2, 3, \\ -E_n & M = 4, \\ -H_n & M = 5, \end{cases}$$
(2.4)
$$E = \begin{cases} C_{ijmn}, J, M = 1, 2, 3, \\ e_{ijn}, J = 1, 2, 3, M = 4, \\ q_{ijn}, J = 1, 2, 3, M = 5, \\ e_{inn}, J = 4, M = 1, 2, 3, \\ -\kappa_{in}, J = 4, M = 4, \\ -\lambda_{in}, J = 4, M = 5, \\ q_{imn}, J = 5, M = 1, 2, 3, \\ -\lambda_{in}, J = 5, M = 4, \\ -\mu_{in}, J = 5, M = 5. \end{cases}$$

除了使用張量形式的表達方式外也可透過下標的轉換,將材料性質的張量形 式轉換成12×12的矩陣形式。其下標和矩陣對應的關係[37]: 11→1, 22→2, 33→3, 23→4, 31→5, 12→6, 41→7, 42→8, 43→9, 51→10, 52→11, 53→12, (2.6)

如此一來,廣義應力Σ、廣義應變Z以及材料性質L可寫成:

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{cases} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{22} \\ D_{1} \\ D_{2} \\ D_{3} \\ B_{1} \\ B_{2} \\ B_{3} \\ \end{array}, \qquad \mathbf{\Sigma} = \begin{cases} \mathcal{E}_{11} \\ \mathcal{E}_{22} \\ \mathcal{E}_{33} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{33} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{31} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{23} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{31} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{2} \\ \mathcal{E}_{3} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{31} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{2} \\ \mathcal{E}_{3} \\ \mathcal{2}\mathcal{E}_{3} \\ \mathcal{2}\mathcal{2}\mathcal{E}_{3} \\ \mathcal{2}\mathcal{2}\mathcal{2} \\ \mathcal{2}\mathcal{2} \\ \mathcal{2} \\ \mathcal{2}\mathcal{2} \\ \mathcal{2} \\ \mathcal{2} \\ \mathcal{2}\mathcal{2} \\ \mathcal{2} \\ \mathcal$$

而當系統在沒有外力、電荷與磁極的作用下且材料的交界面為完美界面時: $\nabla \cdot \sigma = 0, \nabla \cdot D = 0, \nabla \cdot B = 0,$ (2.10) $[[\Sigma \cdot n]] = 0, [[Z \cdot t]] = 0,$ (2.11)

其中 n 代表交界面上之單位法相量、t 代表單位切線向量、[[●]]則表示物理量在 雙相交界面之差值。

2-1-2 等效材料性質

等效材料性質 L^{*} 是連接複合材料的平均廣義應力與平均廣義應變的物理量, 其定義為:

$$\langle \mathbf{\Sigma} \rangle = \mathbf{L}^* \langle \mathbf{Z} \rangle, \qquad (2.12)$$

其中 $\langle \Sigma \rangle$ 是平均廣義應力、 $\langle Z \rangle$ 是平均廣義應變,而 $\langle \bullet \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \bullet dV$ 表示體積平均。 另外根據(2.9)式 L^{*} 又可表示為:

$$\mathbf{L}^{*} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^{*} & \mathbf{e}^{*^{\mathrm{T}}} & \mathbf{q}^{*^{\mathrm{T}}} \\ \mathbf{e}^{*} & -\mathbf{\kappa}^{*} & -\boldsymbol{\lambda}^{*^{\mathrm{T}}} \\ \mathbf{q}^{*} & -\boldsymbol{\lambda}^{*} & -\boldsymbol{\mu}^{*} \end{bmatrix}.$$
 (2.13)

對於含有 N 個內含物的複合材料,其內含物之廣義應變與整體平均廣義應變之關係:

$$\mathbf{Z}_r = \mathbf{A}_r \langle \mathbf{Z} \rangle, \tag{2.14}$$

其中A_r是第r個內含物的應變集中因子(Strain concentration factor)且满足:

$$\sum_{r=0}^{N} f_{r} \mathbf{A}_{r} = \mathbf{I},$$

$$\mathbf{I} = - (a_{12} \times 12) \oplus \mathbb{P} \hat{a} \oplus \mathbb$$

$$\mathbf{L}^{*} = \sum_{r=0}^{N} f_{r} \mathbf{L}_{r} \mathbf{A}_{r} = \mathbf{L}_{0} + \sum_{r=1}^{N} f_{r} (\mathbf{L}_{r} - \mathbf{L}_{0}) \mathbf{A}_{r}.$$
(2.17)

此外等效磁電電壓係數 a_E^* V/cmOe(Magnetoelectric voltage coefficient)是作 為複合材料等效性質的一個重要指標參數,其定義是提供每單位的磁場,在單位 厚度的樣品中所產生的電壓,因此等效磁電電壓係數是一個方便應用的物理量, 因為在實驗中直接量測得到是電壓[38]。而等效磁電電壓係數可從等效磁電耦合 係數與等效介電常數的關係得到:

$$\alpha_{E,ij}^* = \frac{\lambda_{ij}^*}{\kappa_{ij}^*}.$$
(2.18)

本文選擇壓電材料鈦酸鋇(BaTiO₃, BTO)、鉍鐵氧(BiFeO₃, BFO)與壓磁材料 鈷鐵氧(CoFe₂O₄, CFO)為討論對象,其中 BaTiO₃和 CoFe₂O₄是 6mm 晶體對稱性 又屬於六角晶系(Hexagonal),而 BiFeO₃是 3m 晶體對稱性[39]。利用 IEEE standard[40]將材料的晶格對稱形式表為圖 2-1,其中左上方是 6×6 的彈性係數矩 陣C、左下方和右上方分別是 3×6 和轉置的 6×3 壓電耦合係數矩陣e、右下角是 3×3 的介電常數矩陣 κ。壓磁材料是將壓電材料中的 3×6 的壓電耦合係數矩陣替 換成壓磁耦合係數矩陣 q、3×3 的介電常數矩陣替換成磁導率矩陣µ。



2-2 微觀力學模型

微觀力學模型(Micromechanical model)是用來計算等效行為中內含物的應變 集中因子A。它分別有 Dilute 模式、Mori-Tanaka (MT)模式和自恰法模式 (Self-consistent method)等。本文選擇 Mori-Tanaka 模式來模擬複合材料的等效性 質,而使用 Mori-Tanaka 模式的原因是因為 Mori-Tanaka 模式考慮了內含物彼此 間相互的作用,可以用來模擬沒有內含物到完全充滿了內含物的複合材料行為, 因此適用範圍較廣泛。而使用 Mori-Tanaka 模式也會使用到等效夾雜理論、 Eshelby 張量與 Dilute 模式,所以本文將先介紹等效夾雜理論、Eshelby 張量和 Dilute 模式,最後再介紹 Mori-Tanaka 模式。

2-2-1 等效夾雜理論

等效夾雜理論(Equivalent inclusion method)是將均質物體藉由特徵應變模擬 非均質之行為,如圖 2-2 為等效夾雜理論示意圖,其中(a)為非均質物體、(b)為 等效物體。



而等效夾雜理論就是令圖 2-2(a)與圖 2-2(b)之內含物的廣義應力相等:

產生的廣義應變, \mathbf{Z}^* 是廣義特徵應變(Eigenstrain)。

$$\mathbf{L}_{1}\left(\mathbf{Z}^{0}+\mathbf{Z}^{pt}\right)=\mathbf{L}_{0}\left(\mathbf{Z}^{0}+\mathbf{Z}^{pt}-\mathbf{Z}^{*}\right).$$
(2.23)

2-2-2 廣義 Eshelby 張量

Eshelby 張量是用來連接因內含物造成擾動所產生的應變 ε^{pt} 和等效模型中的特徵應變 ε^{*} (圖 2-3):

$$\varepsilon_{Mn}^{pt} = S_{MnAb} \varepsilon_{Ab}^* \quad , \tag{2.24}$$

其中 ε^{pt} 是內含物造成擾動的應變, ε^{*} 是特徵應變、屬於非彈性應變,其可為熱 應變、塑性應變、相轉換應變或初始應變等等。



圖 2-3 Eshelby 示意圖[41]

Eshelby 張量是 Eshelby[42]於 1957 年利用等向性(Isotropic)的材料求得,此 張量屬於四階張量形式,與母材的材料性質和內含物的形狀有關。而 Eshelby 張 量只用於處理力的場變數,本文討論的壓電壓磁複合材料擁有多個場變數,所以 使用廣義的 Eshelby 張量並將(2.24)式改為[43]:

$$Z_{Mn}^{pt} = S_{MnAb} Z_{Ab}^{*}, (2.25)$$

其中 S_{Math} 又稱為磁電彈性 Eshelby 張量[42, 44],將其展開:

$$S_{MnAb} = \frac{L_{iJAb}}{4\pi} \begin{cases} \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} \int_{0}^{2\pi} [G_{mJin}(\mathbf{z}) + G_{nJim}(\mathbf{z})] d\theta d\xi_{3}, M = 1, 2, 3, \\ \int_{-1}^{1} \int_{0}^{2\pi} G_{4Jin} d\theta d\xi_{3}, M = 4, \\ \int_{-1}^{1} \int_{0}^{2\pi} G_{5Jin} d\theta d\xi_{3}, M = 5, \end{cases}$$
(2.26)

其中 $z_i = \xi_i/r_i$; r_i 為內含物形狀的長短軸; $\xi_1 = \sqrt{1 - \xi_3^2} \cos \theta$ 而 $\xi_2 = \sqrt{1 - \xi_3^2} \sin \theta$; $G_{MJin} = z_i z_n K_{MJ}^{-1}(\mathbf{z})$; K_{MR}^{-1} 是取 $K_{JR} = z_i z_n L_{iJRn}$ 的反矩陣。

另外廣義 Eshelby 張量可利用高斯積分法(Gauss quadrature method)作數值計算得到[43]:

$$S_{MnAb} = \frac{L_{iJAb}}{4\pi} \begin{cases} \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{U} \sum_{q=1}^{V} \left[G_{mJin}(\mathbf{z}^{pq}) + G_{nJim}(\mathbf{z}^{pq}) \right] W^{pq}, M = 1, 2, 3, \\ \sum_{p=1}^{U} \sum_{q=1}^{V} G_{4Jin}(\mathbf{z}^{pq}) W^{pq}, M = 4, \\ \sum_{p=1}^{U} \sum_{q=1}^{V} G_{5Jin}(\mathbf{z}^{pq}) W^{pq}, E \\ \sum_{p=1}^{U} \sum_{q=1}^{V} G_{5Jin}(\mathbf{z}^{pq}) W^{pq}, E \\ \end{bmatrix} M = 5, \end{cases}$$
(2.27)

其中上標 p 與 q 是表示高斯積分點(Abscissas)。當(2.26)式對 ξ_3 積分時,則使用高 斯積分點 ξ_3^p 與權重 W_{ξ}^p ;當(2.26)式對 θ 積分時,則使用高斯積分點 θ^q 與權重 W_{θ}^q 。 而高斯積分點之數量 U和 V 分別取 16 與 64。另外高斯權重係數 $W^{pq} = W_{\xi}^p W_{\theta}^q$ 。

2-2-3 Dilute 模式

微觀力學模型Dilute模式的主要精神在於它忽略了內含物之間彼此的干擾。 當內含物於整體的體積比很小的時候,可以想像在整個複合材料中內含物彼此的 距離很遠,因此內含物與內含物之間幾乎無交互作用,如圖2-4所示。



圖 2-4 Dilute 示意圖

利用等效夾雜理論(2.23)式與廣義 Eshelby 張量(2.25)式可得到廣義特徵應變 Z^* 與邊界條件給予的廣義應變 Z^0 之關係:

其中A^{dilute}是由 Dilute 模式求得的應變集中因子。最後將(2.30)式代回(2.17)式, 即可得到 Dilute 模式的等效材料性質。

2-2-4 Mori-Tanaka 模式

Mori-Tanaka 模式模擬複合材料的行為時,考慮了複合材料內顆粒與顆粒之間的相互作用,而此方法是 Tanaka 和 Mori[45]所提出。

如圖 2-5 所示,從複合材料取出的樣品中,它會受到複合材料母材的平均廣 義外力 $\Sigma \cdot \mathbf{n}|_{s} = \langle \Sigma_{0} \rangle \cdot \mathbf{n}$ 。利用廣義虎克定律可知道樣品內含物的廣義力學行為: $\Sigma_{r} = \mathbf{L}_{r} [\langle \mathbf{Z}_{0} \rangle + \mathbf{Z}_{r}^{p_{1}}],$ (2.31)

$$\mathbf{Z}_r = \langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}_r^{pt}$$
,

 Σ_r 是第 Γ 個內含物的總廣義應力; Z_r 是第 Γ 個內含物的總廣義應變, $\langle Z_0 \rangle$ 是母 材的平均廣義應變, Z_r^{μ} 是第 Γ 個內含物造成擾動所產生的廣義應變。



圖 2-5 Mori-Tanaka 示意圖

1111/

利用等效夾雜理論、廣義 Eshelby 張量和 Dilute 模式的應變集中因子得到內 含物的平均廣義應變,其過程如下: $\Sigma_r = \mathbf{L}_r [\langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{SZ}_r^*] = \mathbf{L}_0 [\langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{SZ}_r^* - \mathbf{Z}_r^*], \mathbf{896}$ (2.33) $\mathbf{Z}_r = \langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}_r^{pt} = [\mathbf{I} + \mathbf{SL}_0^{-1}(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)]^{-1} \langle \mathbf{Z}_0 \rangle = \mathbf{A}_r^{dilute} \langle \mathbf{Z}_0 \rangle, \qquad (2.34)$

再利用樣品內含物的平均廣義應變 < Z_r > 將樣品內含物的總廣義應變 Z_r 與無窮遠邊界上外加的廣義應變 Z⁰ 作連接,即可得到:

$$\langle \mathbf{Z}_0 \rangle = \left[f_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^N f_r \mathbf{A}_r^{dilute} \right]^{-1} \mathbf{Z}^0, \qquad (2.35)$$

$$\mathbf{Z}_{r} = \mathbf{A}_{r}^{dilute} \left[f_{0} \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{N} f_{r} \mathbf{A}_{r}^{dilute} \right]^{-1} \mathbf{Z}^{0}, \qquad (2.36)$$

$$\mathbf{A}_{r}^{MT} = \mathbf{A}_{r}^{dilute} \left[f_{0}\mathbf{I} + \sum_{r=1}^{N} f_{r}\mathbf{A}_{r}^{dilute} \right]^{-1}, \qquad (2.37)$$

最後將(2.37)式代回(2.17)式可得到 Mori-Tanaka 模式求得的等效材料性質。

2-3 張量轉換與尤拉角

當描述材料極化方向之局域座標(Local coordinate systems)與結構之全域座標(Global coordinate systems)不一致時,需要使用張量轉換將材料性質由局域座標轉換至全域座標(圖 2-6 所示)。



其中 C_{ijkl} 、 e_{ijk} 、 q_{ijk} 、 κ_{ij} 與 μ_{ij} 是使用全域座標表示之材料性質; C'_{mnop} 、 e'_{mno} 、 q'_{mno} 、 κ'_{mn} 與 μ'_{mn} 則是使用局域座標表示之材料性質; Q_{ij} 代表轉換座標矩陣,而轉換矩 陣則可使用尤拉角 $Q(\alpha, \beta, \gamma)$ 表示[46]。如圖 2-7 所示,先以 x'_{3} 軸為旋轉軸,逆時
針旋轉 α 角將 (x'_1, x'_2, x'_3) 座標系統轉移到 (x''_1, x''_2, x''_3) 座標系統;再以 x''_2 為旋轉軸, 逆時針旋轉 β 角,將系統轉到 (x''_1, x''_2, x''_3) ;最後再以 x'''_3 為旋轉軸,逆時針旋轉 γ 角, 得到 (x_1, x_2, x_3) 系統。



圖 2-7 尤拉角示意圖

毎一次的旋轉動作,其旋轉矩陣分別為:

$$\mathbf{Q}_{3'}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{Q}_{2'}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix},$$

$$(2.43)$$

$$\mathbf{Q}_{3''}(\gamma) = \begin{bmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$(2.44)$$

對於全部轉換矩陣的描述可將(2.43)、(2.44)、(2.45)式合併,得到:

$$\mathbf{Q}(\alpha,\beta,\gamma) = \mathbf{Q}_{3''}(\gamma)\mathbf{Q}_{2'}(\beta)\mathbf{Q}_{3'}(\alpha), \qquad (2.46)$$

$$\mathbf{Q}(\alpha,\beta,\gamma)$$

$$\begin{bmatrix} \cos\gamma\cos\beta\cos\alpha - \sin\gamma\sin\alpha & \cos\gamma\cos\beta\sin\alpha + \sin\gamma\cos\alpha & -\cos\gamma\sin\beta \\ -\sin\gamma\cos\beta\cos\alpha - \cos\gamma\sin\alpha & -\sin\gamma\cos\beta\sin\alpha + \cos\gamma\cos\alpha & \sin\gamma\sin\beta \\ \sin\beta\cos\alpha & \sin\beta\sin\alpha & \cos\beta \end{bmatrix}.$$
 (2.47)

2-4 有限元素法

2-4-1 體積代表元素

體積代表元素(Representative volume element, RVE)的定義是複合材料中最小的體積代表元素[47]。

本論文的壓電壓磁雙相複合材料是在滿足週期性條件下,探討其中一個二維的體積代表元素行為。而二維平面的週期性的單位晶胞有五種,分別是邊長相等、 兩邊夾角為90°的正方形晶胞;邊長不相等、兩邊夾角為90°的長方形晶胞,而 長方形晶胞又分為含中心點與不含中心點兩種;邊長不相等、兩邊夾角不為90° 的平行四邊形晶胞;邊長相等、兩邊夾角為120°的正六邊形晶胞[48]。而本文選 擇正方形和正六邊形兩種週期性單位晶胞作為模擬的對象,如圖 2-8(a)是正方形 的週期性單位晶胞示意圖,圓柱纖維的極限體積比為 $\frac{\pi}{4} \approx 0.7854$,因此設定體積 比f = 0.7為模擬的極限;圖 2-8(b)是正六邊形的週期性單位晶胞示意圖,圓柱纖 維的極限體積比為 $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0.9069$,因此設定體積比f = 0.8為模擬的極限。由極 限體積比可知正六邊形單位晶胞比正方形單位晶胞模擬的範圍更廣泛。

另外正六邊形可由正三角形組成,而圓柱位於正三角形的頂點,所以圓柱之 間的距離相等;正方形內的圓柱只有在水平和垂直方向的距離相等。這也說明了 正六邊形單位晶胞擁有橫向等向性的特性,而正方形單位晶胞則是橫向異相性 [49]。雖然正方形單位晶胞不具有橫向等向性,但是它操作過程簡單、邊界條件 設定容易,所以它經常被使用[50]。



(a) 正方形單位晶胞

(b) 正六邊形單位晶胞

圖 2-8 纖維複合結構週期性示意圖[49,50]

2-4-2 週期性邊界條件

本論文之模型是以符合週期性邊界條件建立,因此在複合材料體積代表元素 內任何一點的位移、電位能、磁位能、應力、電位移和磁通量,與其他的體積代 表元素內位置相同的點上,兩者的值會是一樣的。



圖 2-9 週期性單位晶胞

以圖 2-9(a)作為模擬正方形的單位晶胞,此模型的廣義位移以Φ來表示,Φ

包含著位移量、電位能和磁位能。在此假設的纖維長度是無限長,所以僅考慮平 面上的週期性條件設定並用(2.48)和(2.49)式和Φ來表示:

$$\Phi(a, x_2, x_3) = \Phi(-a, x_2, x_3) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right\rangle 2a , \qquad (2.48)$$

$$\Phi(x_1, a, x_3) = \Phi(x_1, -a, x_3) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right\rangle 2a, \qquad (2.49)$$

其中 $\Phi = u_i, \varphi, \psi$ 。

對於正六邊形單位晶胞如圖 2-9(b),其週期性條件:

$$\Phi(a, x_2, x_3) = \Phi(-a, x_2, x_3) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right\rangle 2a, \qquad (2.50)$$

$$\Phi(x_1,\sqrt{3}a,x_3) = \Phi(x_1,-\sqrt{3}a,x_3) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right\rangle 2\sqrt{3}a.$$
(2.51)

2-4-3 等效性質之計算
(2.51)

本論文為了使用有限元素法求得等效材料性質,首先是每次僅提供一個負載 條件並設定其他負載為零,例如提供一個均勻的應變 $\langle \varepsilon_{11} \rangle = \langle \partial u_1 / \partial x_1 \rangle$,可得到材 料與廣義應力應變場的關係為:

$$\begin{bmatrix} \langle \boldsymbol{\sigma}_{11} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{22} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{33} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{12} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{1} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{2} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{2} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{3} \rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_{1} \rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_{2} \rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_{3} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^{*} & \mathbf{e}^{*^{\mathsf{T}}} & \mathbf{q}^{*^{\mathsf{T}}} \\ \mathbf{e}^{*} & -\mathbf{\eta}^{*} & -\boldsymbol{\lambda}^{*^{\mathsf{T}}} \\ \mathbf{q}^{*} & -\boldsymbol{\lambda}^{*} & -\boldsymbol{\mu}^{*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{0} \\ \boldsymbol{0} \end{bmatrix} \Leftrightarrow \langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^{1} = \mathbf{L}^{*} \langle \mathbf{Z} \rangle^{1}, \qquad (2.52)$$

由於(2.52)式僅能得到L^{*}的第一個行向量,所以還須將上面的作法重複十二次。 當施加十二次不同位置的週期性邊界負載條件後,將得到的十二個廣義應力向量 和十二個廣義應變向量各自組合成一個12×12的矩陣,其廣義應力矩陣與廣義應 變矩陣為:

最終求得的等效材料性質為:

$$\mathbf{L}^{*} = \left[\langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^{1} \cdots \langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^{12} \right] \left[\langle \mathbf{Z} \rangle^{1} \cdots \langle \mathbf{Z} \rangle^{12} \right]^{1}.$$
(2.55)

2-4-4 有限元素法建模流程

本論文所使用的有限元素軟體為 COMSOL Multiphysics,為了建立壓電壓磁 複合材料模型,首先在 COMSOL 軟體內建的結構力學模組中選擇了壓電模組, 這樣一來擁有複合材料中的壓電性質的設定項目。之後再從軟體中內建的 AC/DC 模組裡選擇了靜態磁性無電流模組,此模組是為了提供複合材料中屬於 壓磁材料方面的磁性設定。

建模的流程(圖 2-10)首先繪製體積代表元素的模型結構,輸入材料參數包括 彈性係數、壓電耦合常數、壓磁耦合常數、介電常數和磁導率等,再設定材料組 成率和平衡方程式,之後設定邊界條件,由於體積代表元素是符合週期性條件, 因此除了設定邊界條件是連續且完美交界面外,還要設定週期性邊界條件。當環 境的條件皆設定好之後,可選擇不同粗細的網格得到各種的計算元素數量和自由 度數量,之後再進行求解得到此體積代表元素受到外力後產生的各種反應。最後 對模型作體積分並取平均得到 ⟨Σ⟩ 與⟨Z⟩ 然後可得到等效性質。

1896

24



圖 2-10 COMSOL 建模流程

第三章 特殊極化方向之壓電壓磁纖維複合材料

本章利用前述 Mori-Tanaka (MT)微觀力學模型與有限元素軟體 COMSOL Multiphysics 模擬壓電壓磁圓柱纖維複合材料之磁電耦合行為。其中壓電材料為 BaTiO₃ (BTO)、壓磁材料為 CoFe₂O₄ (CFO),而其極化方向為沿著[001]或是[100] 的方向。

3-1 模擬案例

本章使用 BTO 與 CFO 作為壓電壓磁纖維複合材料,並將材料之極化方向設 定為[001]或是[100]的方向。其中,當材料性質之局域座標的式軸與全域座標的 x₃軸同向時,此時的材料極化方向在全域座標下稱為[001];當材料性質之局域 座標的式軸與全域座標的 x₁軸同向時,此時的材料極化方向在全域座標下稱為 [100]。

另外本文選擇正方形與正六邊形單位晶胞模擬複合材料行為,因此擁有不同 極化方向配置的模擬案例(圖 3-1)。其中有內含物與母材極化方向皆為[001]、內 含物[100]與母材[001]、內含物[001]與母材[100]以及內含物與母材皆為[100]。 另外,根據材料配置的方式,本文選擇 BTO 與 CFO 作為討論對象,因此共分作 8 種模擬極化方向的案例(表 1);而 BTO 與 CFO 材料之性質如表 2 所示。

26



圖 3-1 模型極化方向配置示意圖

案例	母材	內含物
Ι	CFO[001]	BTO[001]
П	CFO[001]	BTO[100]
Ш	CFO[100]	BTO[001]
IV	CFO[100]	BTO[100]
V	BTO[001]	CFO[001]
VI	BTO[001]	CFO[100]
VII	BTO[100]	CFO[001]
VIII	BTO[100]	CFO[100]

表1 複合材料配置形式



	BTO	CFO		BTO	CFO
<i>C</i> ₁₁ (GPa)	166	286	$\kappa_{11}(C^2/Nm^2)$	11.2×10 ⁻⁹	8×10 ⁻¹¹
<i>C</i> ₁₂ (GPa)	77	173	$\kappa_{33}(\mathrm{C}^2/\mathrm{Nm}^2)$	12.6×10 ⁻⁹	9.3×10 ⁻¹¹
<i>C</i> ₁₃ (GPa)	78	170	q_{15} (m/A)	0	550
C ₃₃ (GPa)	162	269.5	q_{31} (m/A)	0	580.3
<i>C</i> ₄₄ (GPa)	43	45.3	<i>q</i> ₃₃ (m/A)	0	699.7
$e_{15}(\mathrm{C/m^2})$	11.6	0	$\mu_{11}(\mathrm{Ns}^2/\mathrm{C}^2)$	5×10^{-6}	590×10^{-6}
$e_{31}(C/m^2)$	- 4.4	0	$\mu_{33}(Ns^2/C^2)$	10×10^{-6}	157×10^{-6}
$e_{33}(C/m^2)$	18.6	0			

當局域座標之 x_3' 軸與全域座標之 x_1 軸同向時,根據右手定則將兩者座標系統 繪出(圖 3-2),利用座標轉換將局域座標下之材料性質轉換至全域座標下。而 2-3 節提及使用尤拉角作為座標轉換工具,因此經過旋轉角 $\alpha = 0^\circ \cdot \beta = 270^\circ \pi \gamma = 0^\circ$ 的旋轉後可將局域座標轉至全域座標,其轉換矩陣為:

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$
(3.1)



根據表 2 的材料性質與轉換矩陣,本章模擬案例之材料性質 BTO[001]、CFO[001]、BTO[100]與CFO[100]:

 $L_{BTO[001]} =$

1.66×10 ¹¹	7.7×10^{10}	7.8×10^{10}	0	0	0	0	0	-4.4	0	0	0 -		
7.7×10^{10}	1.66×10 ¹¹	7.8×10^{10}	0	0	0	0	0	-4.4	0	0	0		
7.8×10 ¹⁰	7.8×10^{10}	1.62×10 ¹¹	0	0	0	0	0	18.6	0	0	0		
0	0	0	4.3×10^{10}	0	0	0	11.6	0	0	0	0		(2, 2)
0	0	0	0	4.3×10^{10}	0	11.6	0	0	0	0	0		(3.2)
0	0	0	0	0	4.45×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0		
0	0	0	0	11.6	0	1.12×10 ⁻⁸	0	0	0	0	0	,	
0	0	0	11.6	0	0	0	1.12×10 ⁻⁸	0	0	0	0		
-4.4	-4.4	18.6	0	0	0	0	0	1.26×10^{-8}	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10^{-6}	0	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10^{-6}	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0×10^{-5}		

$\mathbf{L}_{\text{CFO}[001]} =$

Γ	2.86×10 ¹	1.73×10 ¹	1.70×10 ¹	0	0	0	0	0	0	0	0	5803		
	1.73×10 ¹	2.86×10^{1}	1.70×10^{1}	0	0	0	0	0	0	0	0	5803		
	1.70×10 ¹¹	1.70×10 ¹	2.69×10 ¹¹	0	0	0	0	0	0	0	0	6997		
ł	0	0	0	4.53×10 ⁰	0	0	0	0	0	0	550	0		(2,2)
	0	0	0	0	4.53×10 ¹⁰	0	0	0	0	550	0	0		(3.3)
	0	0	0	0	0	5.65×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	0	0	,	
	0	0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	9.29×10 ⁻¹¹	0	0	0		
	0	0	0	0	550	0	0	0	0	5.9×10^{-4}	0	0		
ł	0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	5.9×10 ⁻⁴	0		
L	5803	5803	6997	0	0	0	0	0	0	0	0	1.57×10 ⁻⁴		

$\mathbf{L}_{\mathrm{BTO}[100]} =$

-											-	
1.62×10 ¹¹	7.8×10^{10}	7.8×10^{10}	0	0	0	18.6	0	0	0	0	0	
7.8×10 ¹⁰	1.66×10 ¹¹	7.7×10 ¹⁰	0	0	0	-4.4	0	0	0	0	0	
7.8×10 ¹⁰	7.7×10^{10}	1.66×10 ¹¹	0	0	0	-4.4	0	0	0	0	0	
0	0	0	4.45×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	0	0	(3.1)
0	0	0	0	4.3×10^{10}	0	0	0	11.6	0	0	0	(5.4)
0	0	0	0	0	4.3×10^{10}	0	11.6	0	0	0	0	
18.6	-4.4	-4.4	0	0	0	1.26×10^{-8}	0	0	0	0	0	,
0	0	0	0	0	11.6	0	1.12×10^{-8}	0	0	0	0	
0	0	0	0	11.6	0	0	1	.12×10 ⁻ °	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0×10 ⁻⁵	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁰	0	
0	0	0	0	0		0	0	0	0	0 :	5.0×10 ⁻⁶	
							IS N		2			
-												
$\mathbf{L}_{CFO[1]}$	$_{001} =$							0				
eropi	00]							0				
									15			
2.69×10 ¹¹	1.70×10 ¹¹	1.70×10 ¹¹	0	0	0	0		0	6997	0	0]
1.70×10 ¹¹	2.86×10 ¹¹	1.73×10 ¹¹	0	0	0	0	1896		5803	0	0	
1.70×10 ¹¹	1.73×10 ¹¹	2.86×10 ¹¹	0	0	0	0	0	0	5803	0	0	
0	0	0	5.65×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	0	0	
0	0	0	0	4.53×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	550	(3.5)
0	0	0	0	0	4.53×10 ¹⁰	0	0	0	0	550	0	
0	0	0	0	0	0	9.29×10 ⁻¹¹	0	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	
6997	5803	5803	0	0	0	0	0	0	1.57×10^{-4}	0	0	
0	0	0	0	0	550	0	0	0	0	59×10^{-4}	0	
0	0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	59×10 ⁻⁴	
L	5	5	0	200	0	0	0	0	0	0		1

3-2 BaTiO3 置入 CoFe2O4 之壓電壓磁複合材料

3-2-1 BTO[001] 置入CFO[001]

本節利用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與有限元素法探討 BTO [001] 置入 CFO[001]形式之複合材料(圖 3-3),並將其表示為BTO[001]/CFO[001],前者 代表內含物使用之材料和極化方向,後者代表母材使用之材料及其極化方向。其 中,因為 Mori-Tanaka 可分析從無內含物到完全充滿內含物之複合材料行為,因 此當 f=0 與 f=1 時, Mori-Tanaka 模擬所得之曲線可得到內含物與母材之材料 性質。例如本複合材料是以BTO 置入 CFO 的形式,所以當 f=0 時代表材料還 未置入任何的 BTO 而呈現完整的 CFO 性質。因此可取其等效材料性質並與材料 表之 CFO 性質(表 2)相互驗證;當 f=1時,代表 BTO 完全取代 CFO 並呈現完 整的 BTO 性質,此時可取等效材料性質並與材料表之 BTO 性質(表 2)相互驗證。 根據材料的性質(表 2), BTO 之彈性係數、磁導率和壓磁耦合常數比 CFO 小。當 BTO 的體積比越大時,材料的等效彈性係數、等效磁導率與等效壓磁耦合常數 趨勢會逐漸變小; CFO 沒有壓電耦合常數且介電常數比 BTO 小,所以當 BTO 的體積比越大,等效壓電耦合常數與等效介電常數會逐漸增加。另外 Mori-Tanaka 曲線並非線性狀態,其隨著內含物逐漸增加相對產生變化,此變化是因為複合材 料內壓電與壓磁材料相互耦合伴隨之效應。由材料晶格對稱性(圖 2-1)可知, e15等 於 $e_{2_1}^*$ 而 $e_{3_1}^*$ 等於 $e_{3_2}^*$; $q_{1_5}^*$ 等於 $q_{2_4}^*$ 而 $q_{3_1}^*$ 等於 $q_{3_2}^*$; $\kappa_{1_1}^*$ 等於 $\kappa_{2_2}^*$; $\mu_{1_1}^*$ 等於 $\mu_{2_2}^*$; $\lambda_{1_1}^*$ 等於えか,。

複合材料受到外加場產生磁電耦合效應得到等效磁電耦合常數 λ^* 與作為指標參數的等效磁電電壓係數 a_E^* 。由 λ^* 之結果發現,當提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$ 給予複合材料時,BTO中的 e_{15} 項會參與耦合的行為,而CFO材料中的 q_{15} 項因應BTO的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此可以得到複合材料的 λ_{11}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_2 \rangle$,則BTO中的 e_{24} 項會參與耦合的行為,而CFO材料中的 q_{24} 項會因應

BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{22}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BTO 中的 e_{31} 、 e_{32} 、 e_{33} 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 q_{31} 、 q_{32} 、 q_{33} 項會因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{33}^* 。

另外指標參數等效磁電電壓係數 \mathbf{a}_{E}^{*} ,其模擬結果(圖 3-4)發現當內含物的體 積比f= 0.34 時,在 MT 的曲線中得到 $\alpha_{E,11}^{*}$ 的極值-0.0306V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,33}^{*}$ 為 0.7644V/cmOe。由於材料晶格對稱性的關係, λ_{22}^{*} 會等於 λ_{11}^{*} 且 κ_{22}^{*} 會等於 κ_{11}^{*} ,所 以 $\alpha_{E,22}^{*}$ 也會與 $\alpha_{E,11}^{*}$ 同在f= 0.34 時有極值-0.0306V/cmOe;當f= 0.06 時,MT 的 曲線找到 $\alpha_{E,33}^{*}$ 的極值 1.1494V/cmOe,而此時的 $\alpha_{E,11}^{*}$ 為-0.0119V/cmOe。而 λ^{*} 最 佳處會因為 κ^{*} 關係,所以不會與 \mathbf{a}_{E}^{*} 一致。當f= 0.87 時, λ_{11}^{*} 與 λ_{22}^{*} 之極值達至 -7.0038×10⁻¹²Ns/VC。當f= 0.44 時, λ_{33}^{*} 之極值達至 2.7891×10⁻¹²Ns/VC。

根據(2.17)式得知等效性質是由母材、內含物之材料性質、內含物體積比計算得來。為了比較極化方向組成造成複合材料磁電耦合效應之影響,在此將內含物體積比固定在BTO[001]/CFO[001]產生最佳磁電電壓係數之體積比,藉以比較極化方向之組合。





圖 3-3 L^* 與f之關係



圖 3-4 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係

由模擬結果得知當 $f=0.1 \cdot 0.2 \approx 0.8$ 時有限元素法之正六邊形單位晶胞模擬 $\alpha_{E,11}^*$ 的結果產生誤差外,其他體積比的模擬值皆和 MT 曲線吻合,造成誤差的原 因乃因為當計算體積比過大或過小時,有限元素軟體運算時需耗大量之記憶體超 過本文儀器之極限,因此造成計算上之誤差;正方形單位晶胞的有限元素模型在 $f=0.6 \approx 0.7$ 時有明顯的誤差,這是因為正方形單位晶胞本身不具有橫向等向性, 由於材料的極化方向是沿著纖維 x_3 軸方向,代表複合物的晶面是以 x_3 軸為對稱 中心,而 $\alpha_{E,11}^*$ 是探討 x_1 軸上的 $\lambda_{11}^* \approx K_{11}^*$ 的關係,所以不具橫向等向性的正方形單 位晶胞在探討垂直對稱軸的平面時容易產生誤差,且當內含物的體積比越大時, 誤差越大。

另外當對複合材料施加 $\langle E_1 \rangle$ 且 f = 0.5時, Mori-Tanaka 得到 κ_{11}^* 為 2.3478×10⁻¹⁰ C²/Nm²、 λ_{11}^* 為-5.2114×10⁻¹²Ns/VC 與 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0277V/cmOe。將其用於驗證有限 元素網格求解結果(圖 3-5),得知正方形單位晶胞所選用之網格,其求解結果相 互接近;正六邊形單位晶胞其網格求解結果顯示,較粗化(Coarser)網格之值明顯 離 Mori-Tanaka 值很遠,而使用粗化(Coarse)、正常(Normal)與細化(Fine)等網格, 求解之值則會接近 Mori-Tanaka 值。另外由有限元素解與 Mori-Tanaka 之相對誤 差(表 3)得知,正方形單位晶胞各網格計算 κ_{11}^* 、 λ_{11}^* 和 $\alpha_{E,11}^*$ 產生之誤差約為 0.07 %~2.85%。正六邊形單位晶胞扣除掉較粗化網格選項,其於網格計算 κ_{11}^* 、 λ_{11}^* 和 $\alpha_{E,11}^*$ 產生之誤差約為 0.03%~2%。因此當數值誤差不明顯時,可添加時間因素於 模擬過程中,因此本文之正方形單位晶胞選擇了粗化網格,正六邊形單位晶胞選 擇了正常網格。

最後由此案例結果得知有限元素法求解之等效性質和 MT 求得之等效性質 為一致,代表本文有限元素法操作步驟及細部設定是符合整體的基本假設,因此 之後其他複合材料模擬試驗可按照此模組之設定操作。



圖 3-5 MT 與有限元素網格之關係

正方形單位晶胞與 MT 之相對誤差 (f=0.5)											
	較粗化	粗化	正常	細化							
元素數量	2627	4788	16747	32708							
自由度數量	21045	36785	122615	235155							
求解時間(秒/次)	9.01	14.81	143.81	468.91							
κ ₁₁ *	2.69%	2.76%	2.71%	2.81%							
λ_{11}^*	1.82%	1.61%	1.96%	1.84%							
$\alpha^*_{E,11}$	0.84%	1.12%	0.74%	0.94%							
正六邊形單位	晶胞與 M	T之相對	;誤差 (f=	= 0.5)							
元素數量	1099	1978	5589	11490							
自由度數量	9080	16425	43275	86110							
求解時間(秒/次)	1.26	2.74	12.03	39.11							
κ ₁₁ *	2.41%	0.26%	0.57%	0.67%							
λ_{11}^*	8.34%	1.68%	0.07%	0.35%							
$lpha_{\scriptscriptstyle E,11}^{*}$	10.53%	1.93%	0.63%	0.26%							

表 3 有限元素網格與 MT 之相對誤差

Г

3-2-2 BTO[100] 置入CFO[001]

當 BTO 之極化方向是[100]的方向而 CFO 之極化方向為[001]的時候,則 BTO[100]/CFO[001]將得到新的耦合性質。從(3.4)式得知 BTO[100]之材料性質, 將其與 BTO[001]之性質相比可觀察出材料對稱性因極化方向改變而產生的變化, 例如(3.4)式中的彈性係數 $C_{11} \times C_{12} \times C_{13} \times C_{33} \times C_{44}$ 和 C_{66} 會與(3.2)式中的 $C_{33} \times C_{32} \times C_{31} \times C_{11} \times C_{66}$ 和 C_{44} 相等;(3.4)式中的壓電耦合常數 $e_{11} \times e_{12} \times e_{13} \times e_{26}$ 和 e_{35} 會與(3.2)式中的 $e_{33} \times e_{32} \times e_{31} \times e_{24}$ 和 e_{15} 相等;而(3.4)式中的 $\kappa_{11} \times \kappa_{33} \times \mu_{11}$ 和 μ_{33} 會與(3.2)式中的 $\kappa_{33} \times \kappa_{11} \times \mu_{33}$ 和 μ_{11} 相等。

其等效性質(圖 3-6)由 \mathbf{C}^* 之結果可發現,當f=0時呈現CFO[001]之彈性係 數與BTO[001]/CFO[001]有著相同的等效彈性係數起始點,之後隨著內含物的 添加,BTO[100]之彈性係數逐漸顯現,所以等效彈性係數逐漸減小,當f=1時 完全呈現BTO[100]之彈性係數,所以 C_{11}^* 之終點比 C_{33}^* 小、 C_{66}^* 之終點比 C_{44}^* 小。 由 e^* 之結果發現,當f=0時因為CFO[001]無壓電耦合常數與BTO[001]/CFO[001]相同,所以等效壓電耦合常數之起始點為0,隨著內含物的添加 BTO[100]之壓電耦合性質逐漸顯現,等效壓電耦合常數逐漸增加,當f=1時完 全呈現BTO[100]之壓電耦合常數性質,且因為[100]之對稱性關係所以e1,之曲 線與 e_{13}^{*} 相等。由 κ^{*} 之結果發現,當f=0時完全呈現CFO[001]之介電性質,隨 著內含物增加,BTO[100]之介電性質逐漸顯現,等效介電常數逐漸增加,當f= 1 時完全呈現 BTO [100] 之介電性質,所以 K^{*}₂₂ 與 K^{*}₃₃ 相等, K^{*}₁₁ 比 K^{*}₂₂、 K^{*}₃₃ 大。由 q^{*}之結果發現,雖然此複合材料使用 BTO [100] / CFO [001] 與 BTO [001] / CFO [001] 皆使用 CFO [001],但因為 BTO [100]/CFO [001] 整體材料組合結構改 變造成 q_{31}^* 與 q_{32}^* 有些微差異。由 μ^* 之結果發現,當f=0時完全呈現CFO[001]之 磁導率性質,隨著內含物增加,等效磁導率隨之減少,當f=1呈現BTO[100]之 磁導率時,其 μ_{22}^{*} 與 μ_{33}^{*} 相等, μ_{11}^{*} 比 μ_{22}^{*} 、 μ_{33}^{*} 大。

另外由 λ^* 之結果中得知,因為BTO[100]材料性質不同於BTO[001],所以 當對複合材料提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$,則BTO中的 $e_{11} \cdot e_{12} \cdot e_{13}$ 項會參與耦合的行為, 而從(3.3)式知道CFO[001]材料性質中的 $q_{31} \cdot q_{32} \cdot q_{33}$ 項因應BTO的耦合行為 產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{13}^* ;如果提供平均 電場 $\langle E_3 \rangle$,則BTO中的 e_{35} 項會參與耦合的行為,而CFO材料中的 q_{15} 項會因應 BTO的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此會得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{31}^* 。

由於模擬得到主對角線的 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 數值比 λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 的千分之一小,因此視其為0,相對主對角線上的 α_E^* 為0且 κ_{13}^* 和 κ_{31}^* 為0,所以 $\alpha_{E,13}^*$ 和 $\alpha_{E,31}^*$ 不存在。 最後得到 λ_{13}^* 於f=0.41時,極值達至-4.0947×10⁻¹⁰Ns/VC, λ_{31}^* 於f=0.88時,極值達至-1.5107×10⁻¹⁰Ns/VC。









圖 3-6 L^* 與f之關係

當 CFO 之極化方向是 [100] 的方向而 BTO 之極化方向是 [001] 的時候,則 BTO [001] / CFO [100] 將得到新的耦合性質(圖 3-7)。從(3.5)式得知 CFO [100] 之 材料性質,將其與 CFO [001] 之性質相比可觀察出材料對稱性因極化方向改變而 產生的變化,在(3.5)式中的彈性係數 $C_{11} \times C_{12} \times C_{13} \times C_{33} \times C_{44}$ 和 C_{66} 會與(3.3) 式中的 $C_{33} \times C_{32} \times C_{31} \times C_{11} \times C_{66}$ 和 C_{44} 相等;在(3.5)式中的壓磁耦合常數 $q_{11} \times$ $q_{12} \times q_{13} \times q_{26}$ 和 q_{35} 會與(3.3)式中的 $q_{33} \times q_{32} \times q_{31} \times q_{24}$ 和 q_{15} 相等;而(3.5)式中 的 $\kappa_{11} \times \kappa_{33} \times \mu_{11}$ 和 μ_{33} 也會與(3.3)式中的 $\kappa_{33} \times \kappa_{11} \times \mu_{33}$ 和 μ_{11} 。

而等效性質(圖 3-7)從 C^{*}之結果可發現, CFO[100]與BTO[001]/CFO[001] 之彈性係數已因為旋轉差異,所以當f=0時 C_{11}^* 比 C_{33}^* 小、 C_{66}^* 比 C_{44}^* 小,隨著內 含物增加等效彈性係數逐漸減小,而當f=1時,等效彈性係數為BTO[001]之彈 性係數且與BTO[001]/CFO[001]相同。由e*之結果發現,此複合材料是 BTO[001]/CFO[100],其等效壓電耦合常數與BTO[001]/CFO[001]之等效壓電 耦合常數相同, e15 與 e24 相等, e1 與 e3, 相等。由 K*之結果發現, CFO [100]與 CFO[001]之介電性質有旋轉差異,當f = 0時其 κ_{22}^* 與 κ_{33}^* 相等、 κ_{11}^* 比 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 大, 隨著內含物增加,等效介電常數跟著提升,當f=1時完全呈現BTO[001]之介電 性質,此時的 κ_{11}^{*} 與 κ_{22}^{*} 相等、 κ_{33}^{*} 比 κ_{11}^{*} 、 κ_{22}^{*} 大。由**q**^{*}之結果發現,CFO[100]與 CFO[001]之壓磁耦合性質有旋轉差異,當f=0時完全呈現CFO[100]之性質, 但是因為BTO[001]/CFO[100]整體之材料性質組合結構改變,所以當內含物逐 漸增加時,其等效壓磁耦合常數並不像BTO[001]/CFO[001]之等效壓磁耦合常 數於模擬過程中某幾個元素可保持相等狀態,且等效壓磁耦合常數也逐漸減少, 而當f=1時完全呈現BTO[001]之性質,即等效壓磁耦合常數為0。由 μ^* 之結果 發現,當f=0時完全呈現CFO[100]之磁導率性質,即 μ_{22}^{*} 與 μ_{33}^{*} 相等, μ_{11}^{*} 比 μ_{22}^{*} 、 μ_{33}^* 大,隨著內含物增加,等效磁導率隨之減少,當f=1則回復到BTO[001]之

磁導率,其 μ_{11}^{*} 與 μ_{22}^{*} 相等, μ_{33}^{*} 比 μ_{11}^{*} 、 μ_{22}^{*} 大。

另外 λ^* 之結果中得知,由於 BTO[001]材料性質不同於 CFO[001],所以當 對複合材料提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,則 CFO 中的 q_{11} 、 q_{12} 、 q_{13} 項會參與耦合的行為, 而從(3.2)式知道 BTO 材料性質中的 e_{31} 、 e_{32} 、 e_{33} 項因應 CFO 的耦合行為產生平 均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{31}^* ;而提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$, 則 CFO 中的 q_{35} 項會參與耦合的行為,而 BTO 材料中的 e_{15} 項因應 CFO 的耦合行 為產生平均電場 $\langle E_1 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{13}^* 。

由於模擬得到主對角線的 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 數值比 λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 的千分之一小,因此視其為0,相對主對角線上的 α_E^* 為0且 κ_{13}^* 和 κ_{31}^* 為0,所以 $\alpha_{E,13}^*$ 和 $\alpha_{E,31}^*$ 不存在。 最後得到 λ_{13}^* 於f=0.39時,極值達至2.1769×10⁻⁹Ns/VC, λ_{31}^* 於f=0.89時,極值 達至-8.2466×10⁻¹⁰Ns/VC。













圖 3-7 L^* 與f之關係

3-2-4 BTO[100] 置入CFO[100]

由於在 3-2-2 與 3-2-3 節得 BTO[100]/CFO[001]與 BTO[001]/CFO[100]等 複合材料之耦合結果,因此當 BTO 與 CFO 之極化方向皆是[100]的時候,則 BTO[100]/CFO[100]將得到新的耦合性質(圖 3-8)。

從材料性質比較耦合的情形,由於先前已有使用BTO[100]或CFO[100]複合 得到之耦合性質,所以由 \mathbf{C}^* 發現,其等效彈性係數當f = 0時是CFO[100]之彈 性係數,而因為BTO[100]之彈性係數小於CFO[100],隨著內含物增加,等效 彈性係數逐漸減少,當f=1時是BTO[100]之彈性係數。由 e^* 發現,其等效壓電 耦合常數模擬結果與BTO[100]/CFO[001]之等效壓電耦合常數相同,所以當f=0時因為CFO[100] 無壓電耦合常數,此時的等效壓電耦合常數為0,而逐漸增加 內含物,則等效壓電耦合常數隨之提升,當f=1時,完整呈現BTO[100]之壓電 耦合性質,且 e_{12}^* 之曲線與 e_{13}^* 相等。由 κ^* 發現,其等效介電常數當f=0時是 CFO[100]之介電性質,隨著內含物增加等效介電常數逐漸提升,當 f = 1 時是BTO[100]之介電性質,此兩種情況皆 K_{22}^{*} ,與 K_{33}^{*} 相等, K_{11}^{*} 比 K_{22}^{*} 、 K_{33}^{*} 大。由 q^{*} 發 現,其等效壓磁耦合常數模擬結果與BTO[001]/CFO[100]之等效壓磁耦合常數 相同,所以當 f = 0 時完整呈現 CFO [100] 之壓磁耦合性質,因為 BTO [100] 無壓 磁耦合常數,隨著內含物增加等效壓磁耦合常數會減少,當f=1時等效壓磁耦 合常數為0。由 μ^* 發現,當f=0時完全呈現CFO[100]之磁導率性質,即 μ_{22}^* 與 μ_{33}^* 相等, μ_{11}^* 比 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 大,隨著內含物增加,等效磁導率逐漸減少,當f=1則完 全呈現BTO[100]之磁導率性質且與CFO[100]之形式相同,即 μ_{22}^{*} 與 μ_{33}^{*} 相等, $\mu_{11}^* \uplus \mu_{22}^* \cdot \mu_{33}^* \star \circ$

由 λ^* 之結果發現,當提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$ 時,則 BTO 中的 $e_{11} \cdot e_{12} \cdot e_{13}$ 項會 參與耦合的行為,而 CFO 材料性質中的 $q_{11} \cdot q_{12} \cdot q_{13}$ 項因應 BTO 的耦合行為產 生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{11}^* ;如果提供平均電 場 $\langle E_2 \rangle$,則 BTO 中的 e_{26} 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 q_{26} 項會因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,因此會得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{22}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BTO 中的 e_{35} 項會參與耦合的行為,而 CFO 材 料中的 q_{35} 項會因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此會得到複合材料的 等效磁電耦合係數 λ_{13}^* 。

經由模擬得到 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 與 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* ,也就可以得知 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ (圖 3-9)。從模擬結果得知當f=0.35時,得到 $\alpha_{E,11}^*$ 極值-0.5781V/cmOe,此 時的 $\alpha_{E,22}^*$ 為-1.2508V/cmOe、 $\alpha_{E,33}^*$ 為-4.4756V/cmOe;當f=0.30時,得到 $\alpha_{E,22}^*$ 極 值-1.2664V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.5713V/cmOe、 $\alpha_{E,33}^*$ 為-4.7827V/cmOe;當f= 0.08時,得到 $\alpha_{E,33}^*$ 極值-5.8250V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.2780V/cmOe、 $\alpha_{E,22}^*$ 為 0.7162V/cmOe。

另外 λ_{11}^* 於f = 0.86時,極值達至-1.4723×10⁻¹⁰Ns/VC。 λ_{22}^* 於f = 0.85時,極值達至-2.5511×10⁻¹⁰Ns/VC。 λ_{33}^* 於f = 0.50時,極值達至-1.6832×10⁻⁸Ns/VC。

最後比較等效磁電耦合係數得知,BTO[100]/CFO[100]複合材料之 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 兩個參數需要置入一定的內含物,約 $f = 0.30 \sim 0.35$ 才擁有最佳之磁電耦合 效應; $\alpha_{E,33}^*$ 則只需要置入一點點的內含物,約f = 0.05就有最佳之磁電耦合效應。







圖 3-8 L^* 與f之關係



圖 3-9 $\alpha_{\rm E}^*$ 與f之關係

3-3 CoFe2O4 置入 BaTiO3之壓電壓磁複合材料

3-3-1 CFO[001] 置入BTO[001]

本節利用微觀力學模型與有限元素法探討CFO[001]/BTO[001]之複合材料, 並比較 Mori-Tanaka 與有限元素分析之等效性質結果(圖 3-10)。由於材料的配置 是 CFO[001]/BTO[001],所以當 f=0 與 f=1時,Mori-Tanaka 曲線可得到內含 物與母材之材料性質。例如當 f=0時代表材料還未置入任何的 CFO 而呈現完整 的 BTO 性質。因此可取其等效材料性質並與材料表之 BTO 性質(表 2)相互驗證; 當 f=1時,代表 CFO 完全取代 BTO 並呈現完整的 CFO 性質,此時可取等效材 料性質並與材料表之 CFO 性質(表 2)相互驗證。根據材料表,BTO 之彈性係數、 磁導率和壓磁耦合常數比 CFO 小。當 CFO 的體積比越大時,材料的等效彈性係 數、等效磁導率與等效壓磁耦合常數趨勢會逐漸變大;CFO 沒有壓電耦合常數 且其介電常數比 BTO 小,所以當 CFO 的體積比越大,等效壓電耦合常數與等效 介電常數會逐漸減少。另外因為 CFO[001]/BTO[001]之材料晶格對稱性與 BTO[001]/ CFO[001]相同,所以 e_{15} 等於 e_{24} 而 e_{11} 等於 e_{32}^{*} ; q_{15} 等於 q_{24} 而 q_{31} 等 於 q_{32}^{*} ; κ_{11}^{*} 等於 κ_{22}^{*} ; μ_{11}^{*} 等於 μ_{22}^{*} ; λ_{11} 等於 λ_{22}^{*} 。

複合材料因耦合產生之等效磁電耦合常數 λ^* 與等效磁電電壓係數 a_E^* 。其中 當提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$ 給予 CFO [001]/BTO [001]時, CFO 中的 q_{15} 項會參與耦合的 行為,而 BTO 材料中的 e_{15} 項因應 CFO 的耦合行為產生電場 $\langle E_1 \rangle$,因此可以得到 複合材料的 λ_{11}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,則 CFO 中的 q_{24} 項會參與耦合的行為, 而 BTO 中的 e_{24} 會因應 CFO 的耦合行為產生均電場 $\langle E_2 \rangle$,因此會得到複合材料 的 λ_{22}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,則 CFO 中的 $q_{31} \cdot q_{32} \cdot q_{33}$ 項會參與耦合的行 為,BTO 材料中的 $e_{31} \cdot e_{32} \cdot e_{33}$ 會因應 CFO 的耦合行為產生平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因 此會得到複合材料的 λ_{33}^* 。

而指標參數等效磁電電壓係數 $a_{\rm F}^{*}$,其模擬結果(圖 3-11)發現當f=0.98時,

可於 MT 曲線中得到 $\alpha_{E,11}^*$ 的極值-0.0244V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,33}^*$ 為 1.0777V/cmOe。 由於材料晶格對稱性的關係, λ_{22}^* 會等於 $\lambda_{11}^* \amalg \kappa_{22}^*$ 會等於 κ_{11}^* ,所以 $\alpha_{E,22}^*$ 也會與 $\alpha_{E,11}^*$ 同在f=0.98時有極值-0.0244V/cmOe;當f=0.94的時候,MT的曲線得到 $\alpha_{E,33}^*$ 的極值 1.2288V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0157V/cmOe。

另外當f = 0.84,得到 $\lambda_{11}^* 與 \lambda_{22}^*$ 極值-5.8943×10⁻¹²Ns/VC,當f = 0.56,得到 λ_{33}^* 極值 2.9464×10⁻⁹Ns/VC。











圖 3-10 L^* 與f之關係



圖 3-11 a_{E}^{*} 與f之關係

3-3-2 CFO[100] 置入BTO[001]

當 CFO 之極化方向是[100]的方向而 BTO 之極化方向為[001]的時候,則 CFO[100]/BTO[001]將得到新的耦合性質(圖 3-12)。由於 3-2-3 節已模擬 BTO[001]/CFO[100]之行為,因此已知 CFO[100]/BTO[001]使用材料之性質。

而等效性質模擬由**C**^{*}之結果發現,當f=0時,完全呈現BTO[001]之彈性 係數,隨著內含物增加,等效彈性係數隨著提升,當f=1時完全呈現CFO[100] 之彈性係數,所以 C_{11}^* 比 C_{33}^* 小、 C_{66}^* 比 C_{44}^* 小。由 e^* 之結果發現,此複合材料是 CFO[100]/BTO[001],其等效壓電耦合常數之模擬結果與CFO[001]/ BTO[001]之結果相同,即 e_{15}^* 與 e_{24}^* 相等、 e_{31}^* 與 e_{32}^* 相等。由 κ^* 之結果發現,當f= 0 時完全呈現BTO[001]之介電性質其 κ_{11}^* 與 κ_{22}^* 相等、 κ_{33}^* 比 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 大,隨著 內含物增加,等效介電性質逐漸減少,當f=1時完全呈現CFO[100]之介電性質, 此時的 κ_{22}^* 與 κ_{33}^* 相等、 κ_{11}^* 比 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 天、heaq*2 結果發現,當<math>f=0時完全呈現 BTO[001]之性質,即模擬之等效壓磁耦合常數為0,隨著內含物漸漸增加時 CFO[100]之壓磁耦合性質逐漸顯現,當f=1時完全呈現CFO[100]之性質且因 為[100]之對稱性關係使 q_{12}^* 之曲線與 q_{13}^* 相等。由 μ^* 之結果發現,當f=0時完全 呈現BTO[001]之磁導率性質,即 μ_{11}^* 與 μ_{22}^* 相等, μ_{33}^* 比 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 大,隨著內含 物增加,等效磁導率逐漸提升,當f=1則呈現CFO[100]之磁導率,其 μ_{22}^* 與 μ_{33}^* 相等, μ_{11}^* 比 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 大。

另外由 λ^* 結果得知,當對複合材料提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$ 時,則 CFO 中的 q_{11} 、 q_{12} 、 q_{13} 項會參與耦合的行為,而 BTO 材料中的 e_{31} 、 e_{32} 、 e_{33} 項因應 CFO 的耦 合行為產生平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{31}^* ;提供平 均電場 $\langle H_3 \rangle$,則 CFO 中的 q_{35} 項會參與耦合的行為,而 BTO 材料中的 e_{15} 項因應 CFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle E_1 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{13}^* 。 由於模擬得到主對角線的 $\lambda_{11}^* \cdot \lambda_{22}^* \cdot \lambda_{33}^*$ 數值比 λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 的千分之一小,因 此視其為 0,相對主對角線上的 \mathbf{a}_E^* 為 0,且 κ_{13}^* 和 κ_{31}^* 為,0所以 $\alpha_{E,13}^*$ 和 $\alpha_{E,31}^*$ 不存 在。最後當f = 0.84,得到 λ_{13}^* 極值 6.0416×10⁻¹⁰Ns/VC。當f = 0.40,得到 λ_{31}^* 極值 -1.7372×10⁻¹⁰Ns/VC。







圖 3-12 L^* 與f之關係
當 BTO 之極化方向是[100]的方向而 CFO 之極化方向為[001]的時候,則 CFO[001]/BTO[100]將得到新的耦合性質(圖 3-13)。由於 3-2-2 節已模擬 BTO[100]/CFO[001]之行為,因此已知 CFO[001]/BTO[100]將使用之材料性 質。

等效性質由 \mathbf{C}^* 之結果可發現,當f=0時,呈現BTO[100]之彈性係數,所 以 C_{11}^* 之起點比 C_{33}^* 小、 C_{66}^* 之起點比 C_{44}^* 小,隨著內含物增加,等效彈性係數逐 漸提升,當f=1時呈現CFO[001]之彈性係數,所以 C_{33}^* 比 C_{11}^* 小、 C_{44}^* 比 C_{66}^* 小。 由e^{*}之結果發現,此複合材料是CFO[001]/BTO[100]與CFO[001]/BTO[001]之 壓電耦合常數有著旋轉之差異,所以當f=0時呈現BTO[100]之壓電耦合性質, 隨著內含物增加,等效壓電耦合常數逐漸減少,當f=1時因為CFO[001]無壓電 耦合常數,所以等效壓電耦合常數為0。由K*之結果發現,當f=0時完全呈現 BTO[100]之介電性質其 κ_{22}^* 與 κ_{33}^* 相等、 κ_{11}^* 比 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 大,隨著內含物增加, 等效介電常數逐漸減少,當f=1時完全呈現CFO[001]之介電性質,此時的 κ_{11}^{*} 與 κ_{22}^{*} 相等、 κ_{33}^{*} 比 κ_{11}^{*} 、 κ_{22}^{*} 大。由q^{*}之結果發現,當f=0時完全呈現BTO[100]之 性質,所以等效壓磁耦合常數為0,隨著內含物漸漸增加時CFO[001]之壓磁耦 合性質逐漸顯現,等效壓磁耦合常數逐漸提升,當f=1時完全呈現CFO[001]之 壓磁耦合常數性質。由 \mathbf{u}^* 之結果發現,當f=0時完全呈現BTO[100]之磁導率 性質,即 μ_{11}^* 與 μ_{22}^* 相等, μ_{33}^* 比 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 大,隨著內含物漸漸增加時CFO[001]之 磁導率性質逐漸顯現,等效磁導率逐漸提升,當f=1時呈現CFO[001]之磁導率 性質,其 μ_{11}^{*} 與 μ_{22}^{*} 相等, μ_{33}^{*} 比 μ_{11}^{*} 、 μ_{22}^{*} 大。

另外由 λ^* 之結果得知,當對複合材料提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$,則BTO中的 e_{11} 、 e_{12} 、 e_{13} 項會參與耦合的行為,而從(3.3)式知道CFO材料性質中的 q_{31} 、 q_{32} 、 q_{33} 項因應BTO的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合 係數 λ_{13}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BTO 中的 e_{35} 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 q_{15} 項會因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此會得到複合材料 的等效磁電耦合係數 λ_{31}^* 。

由於模擬得到主對角線的 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 數值比 λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 的千分之一小,因此視其為0,相對主對角線上的 \mathbf{a}_E^* 為0,且 κ_{13}^* 和 κ_{31}^* 為0,所以 $\alpha_{E,13}^*$ 和 $\alpha_{E,31}^*$ 不存在。最後得到當f = 0.86,得到 λ_{13}^* 極值-1.5316×10⁻⁹Ns/VC。當f = 0.49,得到 λ_{31}^* 極值 2.3165×10⁻⁹Ns/VC。









圖 3-13 L^* 與f之關係

由於 3-3-2 與 3-3-3 節得 CFO [100]/BTO [001]與 CFO [001]/BTO [100] 等複 合材料之耦合結果,因此當 CFO 與 BTO 之極化方向皆是 [100]的時候,則 CFO [100]/BTO [100] 將得到新的耦合性質(圖 3-14)。

從材料性質比較耦合的情形,由於先前已有使用 CFO [100]或 BTO [100] 複 合得到之耦合性質,所以由 \mathbf{C}^* 發現,其等效彈性係數當f = 0時是BTO[100]之 彈性係數,而因為CFO[100]之彈性係數大於BTO[100],隨著內含物增加,等 效彈性係數逐漸提升,當f=1時是CFO[100]之彈性係數。由 e^* 發現,其等效壓 電耦合常數模擬結果與CFO[100]/BTO[100]之等效壓電耦合常數相同,所以當 f = 0時完整呈現BTO[100]之壓電耦合性質,而CFO[100]無壓電耦合常數,所 以當逐漸增加內含物則等效壓電耦合常數隨之減少,當f = 1時,完整呈現 CFO[100]之性質,所以等效壓電耦合常數為0。由 κ 發現,當f=0時是BTO[100] 之介電性質,隨著內含物增加等效介電常數逐漸減少,當f=1時是CFO[100]之 性質,此兩種情況皆 K_{22}^{*} 與 K_{32}^{*} 相等, K_{11}^{*} 比 K_{22}^{*} 、 K_{33}^{*} 大。由 q^{*} 發現,其等效壓磁 耦合常數模擬結果與CFO[100]/BTO[100]之等效壓磁耦合常數相同,所以當f= 0時完整呈現BTO[100]之性質,因此等效壓磁耦合常數為0,隨著內含物增加等 效壓磁耦合常數逐漸提升,當f=1時完整呈現CFO[100]之壓磁耦合性質。由 μ^* 發現,當f=0時完全呈現BTO[100]之磁導率性質,即 μ_{22}^{*} 與 μ_{33}^{*} 相等、 μ_{11}^{*} 比 μ_{22}^{*} 、 μ_{33}^* 大,隨著內含物增加,等效磁導率逐漸提升,當f=1則完全呈現CFO[100]之 磁導率,且與BTO[100]形式相同,即 μ_{22}^* 與 μ_{33}^* 相等, μ_{11}^* 比 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 大。

由 λ^* 之結果發現,當提供磁場 $\langle H_1 \rangle$ 時,則 CFO 中的 $q_{11} \times q_{12} \times q_{13}$ 項會參與 耦合的行為,而 BTO 材料性質中 $e_{11} \times e_{12} \times e_{13}$ 項因應 CFO 的耦合行為產生平均 電場 $\langle E_1 \rangle$,因此得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{11}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$, CFO 中的 q_{26} 項會參與耦合的行為,而 BTO 材料中的 e_{26} 項會因應 CFO 的耦合行 為產生平均電場 $\langle E_2 \rangle$,因此會得到複合材料的等效磁電耦合係數 λ_{22}^* ;如果提供 平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,則 CFO 中的 q_{35} 項會參與耦合的行為,而 BTO 材料中的 e_{35} 項會 因應 CFO 的耦合行為產生平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此會得到複合材料的等效磁電耦合 係數 λ_{33}^* 。

經由模擬得到 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 與 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* ,也就可以得知 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ (圖 3-15)。從模擬結果得知當f=0.97時,得到 $\alpha_{E,11}^*$ 極值 0.6641V/cmOe ,此時的 $\alpha_{E,22}^*$ 為-2.2498V/cmOe、 $\alpha_{E,33}^*$ 為-5.8339V/cmOe;當f=0.98時,得到 $\alpha_{E,22}^*$ 極值-2.4823V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,11}^*$ 為 0.6270V/cmOe、 $\alpha_{E,33}^*$ 為-5.4190V/cmOe;當 f=0.92時,得到 $\alpha_{E,33}^*$ 極值-6.2357V/cmOe,此時的 $\alpha_{E,11}^*$ 為 0.5549V/cmOe 、 $\alpha_{E,22}^*$ 為-1.3083V/cmOe。

另外當f = 0.81,得到 λ_{11}^* 極值 3.4856×10^{-10} Ns/VC。當f = 0.83,得到 λ_{22}^* 極值 -7.1907×10^{-10} Ns/VC。當f = 0.50,得到 λ_{33}^* 極值 -1.8145×10^{-8} Ns/VC。

最後比較等效磁電耦合係數得知, CFO [100]/BTO [100] 複合材料之等效磁 電電壓係數顯示,當內含物越多時,其等效磁電電壓係數越佳。







 $\mu^{*} \left(Ns^{2}/C^{2} \right)$

圖 3-14 L^* 與f之關係



圖 3-15 $\alpha_{\rm E}^*$ 與f之關係

3-4 結果與討論

極化方向與磁電耦合效應之關係

在極化方向為[001]與[100]之組合案例中,利用張量轉換得到全域座標下之 材料性質仍具有對稱性((3.2)式~(3.5)式),因此可透過材料性質之比較,得知複合 材料耦合情形。例如極化方向配置為[100]/[001]或是[001]/[100],複合材料於交 叉項得到磁電耦合效應。

整合本章模擬之結果(表 4),得到雙相纖維狀複合材料之磁電耦合效應最佳 為CFO[100]/BTO[100],其等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 為 0.6641V/cmOe、 $\alpha_{E,33}^*$ 為 -6.2357V/cmOe,其次為BTO[100]/CFO[100],其等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 為 -0.5781V/cmOe、 $\alpha_{E,33}^*$ 為-5.8250V/cmOe。此模擬結果顯示,當只有單一材料之 極化方向變動時,僅影響複合材料耦合性質;當複合材料整體極化方向皆變動時, 則可提升等效磁電電壓係數。另外發現,利用 Mori-Tanaka 模式求得雙相複合材 料(內含物:BTO[100]、母材:CFO[100])的等效磁電電壓係數(圖 3-9)與有限元素 模擬結果彼此不吻合,但是如果將兩種材料的配置互換,則複合材料(內含物: CFO[100]、母材:BTO[100])的等效磁電電壓係數(圖 3-15)顯示,Mori-Tanaka 模 式與有限元素法兩者模擬結果相吻合。

本節模擬相關極化方向案例之結論:

- BTO[001]/CFO[001]模擬案例得知,有限元素法與、Mori-Tanaka 兩者模擬 結果相同,因此證明本文之有限元素法模擬流程與設定是正確的。所以有限 元素法模擬複合材料之特殊極化方向案例,其模擬結果是可接受的。
- 僅變更單一材料極化方向時,可以從其他方向得到磁電耦合效應,例如[100]
 /[001]或是[001]/[100]之複合材料形式,其複合材料可得到λ^{*}₁₃、λ^{*}₃₁。

- 3. 當複合材料之極化方向為[100]/[100]時,其磁電電壓係數與[001]/[001]相比 有明顯提升。BTO[100]/CFO[100]之 $\alpha_{E,11}^*$ 從-0.0306V/cmOe 提升到 -0.5781V/cmOe,而 $\alpha_{E,33}^*$ 從 1.1494V/cmOe 提升到-5.8250V/come。 CFO[100]/BTO[100]之 $\alpha_{E,11}^*$ 從-0.0244V/cmOe 提升到 0.6641V/cmOe,而 $\alpha_{E,33}^*$ 從 1.2288V/cmOe 提升到-6.2357V/cmOe (表 4)。
- 4. BTO/CFO、CFO/BTO 之複合材料結果顯示,當 BTO 之體積比呈現小值時 α^{*}_{E,33}表現越好,如 BTO[001]/CFO[001]當f=0.06有最佳α^{*}_{E,33}、BTO[100]/ CFO[100]當f=0.08有最佳α^{*}_{E,33}、CFO[001]/BTO[001]當f=0.94有最佳 α^{*}_{E,33}、CFO[100]/BTO[100]當f=0.92有最佳α^{*}_{E,33}(圖 3-4、圖 3-9、圖 3-11、 圖 3-15)。
- 5. BTO/CFO 與 CFO/BTO 所得到之磁電耦合效應後者較佳,如BTO[001]/ CFO[001]之最佳α^{*}_{E,33}為1.1494V/cmOe, CFO[001]/BTO[001]之最佳α^{*}_{E,33}為 1.2288V/cmOe。BTO[100]/CFO[100]之最佳α^{*}_{E,33}為-5.8250V/cmOe、 CFO[100]/BTO[100]之最佳α^{*}_{E,33}為-6.2357V/cmOe。BTO[001]/CFO[001]之 最佳λ^{*}₃₃為2.7891×10⁻⁹Ns/VC, CFO[001]/BTO[001]之最佳λ^{*}₃₃為2.9464×10⁻⁹ Ns/VC。BTO[100]/CFO[100]之最佳λ^{*}₃₃為-1.6832×10⁻⁸Ns/VC, CFO[100]/ BTO[100]之最佳λ^{*}₃₃為-1.8145×10⁻⁸Ns/VC(表4、表5)。

I :BTO[001]/CFO[001] II : BTO[100]/CFO[001] III :BTO[001]/CFO[100] IV : BTO[100]/CFO[100] V :CFO[001]/BTO[001] VI : CFO[100]/BTO[001] VII : CFO[001]/BTO[100] VII : CFO[100]/BTO[100]

	Ι	П	Ш	IV
$lpha_{\scriptscriptstyle E,11}^{*}$	-0.0306			-0.5781
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.34)			(f=0.35)
$lpha_{\scriptscriptstyle E,22}^{*}$	-0.0306			-1.2664
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.34)			(<i>f</i> =0.30)
$lpha_{E,33}^*$	1.1494			-5.8250
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.06)			(<i>f</i> =0.08)
	V	VI	VII	VIII
$lpha_{_{E11}}^*$	-0.0244			0.6641
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.98)	1896	Ĩ	(<i>f</i> =0.97)
$lpha_{\scriptscriptstyle E,22}^*$	-0.0244			-2.4823
(V/cmOe)	(f=0.98)	1 TAV	_	(<i>f</i> =0.98)
$lpha_{\scriptscriptstyle E,33}^{*}$	1.2288			-6.2357
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.94)			(<i>f</i> =0.92)

表4 極化方向與磁電電壓係數之關係

	Ι	Π	Ш	IV	
1^* (N- NC)	-7.0038×10 ⁻¹²			-1.4723×10 ⁻¹⁰	
λ_{11} (NS/VC)	(<i>f</i> =0.87)			(f=0.86)	
λ^* (N ₂ /VC)		-4.0947×10 ⁻¹⁰	2.1769×10 ⁻⁹		
$\lambda_{13}(105/VC)$	_	(<i>f</i> =0.41)	(<i>f</i> =0.39)	_	
λ^* (Na/VC)	-7.0038×10 ⁻¹²			-2.5511×10 ⁻¹⁰	
$\lambda_{22}(105/VC)$	(<i>f</i> =0.87)			(<i>f</i> =0.85)	
λ^* (Ng/VC)		-1.5107×10 ⁻¹⁰	-8.2466×10 ⁻¹⁰		
$\lambda_{31}(105/VC)$		(<i>f</i> =0.88)	(<i>f</i> =0.89)	—	
λ^* (Ng/VC)	2.7891×10 ⁻⁹			-1.6832×10 ⁻⁸	
2 ₃₃ (1 1 5/ V C)	(<i>f</i> =0.44)			(<i>f</i> =0.50)	
	v	VI	VII	VIII	
λ^* (Na/MC)	-5.8943×10 ⁻¹²	1896	JE .	3.4856×10 ⁻¹²	
λ_{11} (NS/VC)	(<i>f</i> =0.84)			(<i>f</i> =0.81)	
λ^* (Ng/VC)	_	6.0416×10 ⁻¹⁰	-1.5316×10 ⁻⁹	_	
<i>x</i> ₁₃ (1 v 5/ v C)		(<i>f</i> =0.84)	(f=0.86)		
λ^* (Ng/VC)	-5.8943×10 ⁻¹²	_	_	-7.1907×10^{-10}	
$\chi_{22}(1)$	(<i>f</i> =0.84)			(<i>f</i> =0.83)	
λ^* (Ng/VC)	_	-1.7372×10 ⁻¹⁰	2.3165×10 ⁻⁹	_	
² / ₃₁ (115/VC)		(f=0.40)	(<i>f</i> =0.49)		
λ^* (Ne/VC)	2.9464×10 ⁻⁹			-1.8145×10 ⁻⁸	
2 ₃₃ (115/100)	(<i>f</i> =0.56)			(<i>f</i> =0.50)	

表5 極化方向與磁電耦合係數之關係

I :BTO[001]/CFO[001] Ⅲ : BTO[100]/CFO[001] Ⅲ :BTO[001]/CFO[100] IV : BTO[100]/CFO[100] V:CFO[001]/BTO[001] VI: CFO[100]/BTO[001] VII: CFO[001]/BTO[100] VII: CFO[100]/BTO[100]

第四章 磁電耦合效應之最佳化

本章主要模擬不同極化方向之組合,藉其方法得到最佳磁電耦合效應。首先 使用尤拉角將空間中任意的材料極化方向由局域座標轉至全域座標,並計算其極 化組合產生之磁電效應。將最佳處之材料性質利用有限元素法模擬等效性質與體 積比之關係,再使用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與其驗證結果之正確性。4-1 節 闡述 BTO 置入 CFO 複合材料經過任意極化方向組合後之最佳磁電耦合效應。4-2 節則闡述 CFO 置入 BTO 複合材料經過任意極化方向組合,其產生之最佳磁電耦 合效應。4-3 節本章的結果與討論,將有限元素法與 Mori-Tanaka 模式得到之最 佳化磁電耦合效應相互比較。

4-1 BaTiO3 置入 CoFe2O4 之最佳磁電耦合效應

本文使用之尤拉角是以X3、X2和X3 軸為旋轉軸,依序逆時針旋轉α、β和γ, 將空間中任意極化方向之材料性質從局域座標轉至全域座標。由於 BTO 和 CFO 是屬於 6mm的晶格對稱形式,而材料的極化方向是沿著X3軸,所以當以X3軸作 旋轉時並不會改變材料性質,因此本章有關 6mm 對稱晶格材料僅作X2旋轉β角 和X3 軸旋轉γ角。另外磁電耦合效應與材料性質以及內含物的體積比有關,本文 取極化方向皆為[001]時所得到最佳磁電耦合效應之體積比作為模擬的基準,以 利於計算不同極化方向之組合所產生之磁電耦合效應。

4-1-1 BTO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 α_{E11}^*

3-2-1 節中得知 BTO [001]/CFO [001]之最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0306V/cmOe 且發生 在 f = 0.34,因此計算不同極化方向之磁電效應時固定 f = 0.34,再比較各種極化 方向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 為 -1.3384V/cmOe,其對應的尤拉角為 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ = $(0^\circ, 69^\circ, 90^\circ)$ or $(0^\circ, 111^\circ, 90^\circ)$,其中下標 m代表母材 (matrix)、i 代表內含物

(inclusion) •

圖 4-1a 為固定 $\beta_m = 69^\circ$ 、 $\gamma_m = 90^\circ$, $\alpha_{E,11}^* \oplus \beta_i \oplus \gamma_i \geq \mathbf{i} \otimes \mathbf{i}$





(b)



圖 4-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於f=0.34之關係

經由尤拉角旋轉 $\alpha = 0^\circ$ 、 $\beta = 69^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$ 得到全域座標下之 BTO 與 CFO 材

料性質:

 $L_{BTO(0^{\circ}, 69^{\circ}, 90^{\circ})} =$

1.66×10 ¹¹	7.79×10 ¹⁰	7.71×10 ¹⁰	3.35×10 ⁸	0	0	0	-4.1	-1.57	0	0	0]	
7.79×10 ¹⁰	1.63×10 ¹¹	7.80×10 ¹⁰	-6.70×10^{8}	0	0	0	17.38	-1.64	0	0	0		
7.71×10 ¹⁰	7.80×10 ¹⁰	1.65×10 ¹¹	-6.70×10^{8}	0	0	0	-4.13	6.73	0	0	0		
3.35×10 ⁸	-6.70×10^{8}	-6.70×10^{8}	4.30×10 ¹⁰	0	0	0	4.09	10.80	0	0	0		(1 1)
0	0	0	0	4.43×10 ¹⁰	0	4.15	0	0	0	0	0		(4.1)
0	0	0	0	0	4.32×10 ¹⁰	10.83	0	0	0	0	0		
0	0	0	0	4.15	10.83	1.12×10 ⁻⁸	0	0	0	0		,	
-4.10	17.38	-4.13	4.09	0	0	0	1.24×10 ⁻⁸	4.67×10 ⁻¹⁰	0	0	0		
-1.57	-1.64	6.73	10.80	0	0	0	4.67×10 ⁻¹⁰	1.13×10 ⁻⁸	0	0	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00×10 ⁻⁶	0	0		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9.35×10 ⁻⁶	1.67×10 ⁻⁶		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.67×10 ⁻⁶	5.64×10 ⁻⁵	J	

$L_{CFO(0^{\circ},69^{\circ},90^{\circ})} =$

[2.86×10 ¹	1.70×10^{1}	1.73×10 ¹	-1.0×10^{9}	0	0	0	0	0	0	54175	207.96	
1.70×10 ¹¹	2.68×10 ¹	1.74×10 ¹	$1.5 \times 10^{\circ}$	0	0	0	0	0	0	77079	- 98.32	
1.73×10 ¹	1.74×10^{1}	2.80×10 ¹	$-7.0 \times 10^{\circ}$	0	0 🚽	0	0	0	0	42418	557.03	
$-1.0 \times 10^{\circ}$	$1.5 \times 10^{\circ}$	-7.0×10^{9}	4.91×10 ⁰	0	0	0	0	0	0	-10918	39589	(1 2)
0	0	0	0	5.51×10 ¹⁰	0	0	0	0	197.10	0	0	(4.2)
0	0	0	0	0	4.67×10 ¹⁰	0	0	0	51346	0	0	
0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹		0	0	0	0	
0	0	0	0	0 🚬	0	0	9.12×10 ¹¹	4.44×10 ⁻¹²	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	4.44×10 ⁻¹²	8.13×10 ⁻¹¹	0	0	0	
0	0	0	0	197.10	51346	0	0	0	5.90×10^{-4}	0	0	
54175	77079	42418	-10918	0	0	0	0	0	0	2.10×10^{-4}	1.40×10^{-4}	
207.96	-9832	557.03	39589	0	0	0	0	0	0	1.40×10^{-4}	1.57×10^{-4}	
							1896	5 //:				

其等效性質(圖 4-2)由**C**^{*}之結果可發現,當f=0時為CFO(0°,69°,90°)之彈 性係數,之後隨著內含物的添加,BTO(0°,69°,90°)之彈性係數逐漸顯現,所以 等效彈性係數逐漸減小,當f=1時呈現BTO(0°,69°,90°)之彈性係數,因此 C_{33}^* 之 終點比 C_{11}^* 小、 C_{44}^* 之終點比 C_{66}^* 小。由 e^* 之結果發現,當f=0時因為 CFO(0°,69°,90°) 無壓電耦合常數所以等效壓電耦合常數之起始點為 0,隨著內 含物的增加等效壓電耦合常數逐漸提升,當f=1時呈現BTO(0°,69°,90°)之壓電 耦合性質,另外BTO(0°,69°,90°)擁有 10 個元素,因此等效壓電耦合常數亦有 10 個元素,分別為 e_{15}^* 、 e_{16}^* 、 e_{21}^* 、 e_{22}^* 、 e_{23}^* 、 e_{24}^* 、 e_{31}^* 、 e_{32}^* 、 e_{33}^* 與 e_{34}^* 。由 κ^* 之 結果發現,當f=0時呈現CFO(0°,69°,90°)之介電性質且擁有 5 個元素,因此 m, BTO(0°,69°,90°)之介電性質逐漸顯現則等效介電常數逐漸提升,當f=1時呈現BTO(0°,69°,90°)之介電性質。由 q^* 之結果發現,當f=0時呈現 (0°,69°,90°)之性質且擁有 10 個元素,因此等效壓電耦合常數亦有 10 個元素,分 別為 q_{15}^* 、 q_{16}^* 、 q_{21}^* 、 q_{22}^* 、 q_{23}^* 、 q_{24}^* 、 q_{31}^* 、 q_{32}^* 、 q_{33}^* 與 q_{34}^* ,當f=1呈現 BTO(0°,69°,90°)之性質,所以等效壓磁耦合常數為 0。由從 μ^* 之結果發現,當 f=0時呈現CFO(0°,69°,90°)之磁導率性質且擁有 5 個元素,因此等效介電常數 亦有 5 個元素,分別為 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 、 μ_{23}^* 、 μ_{32}^* 與 μ_{33}^* ,隨著內含物增加等效磁導率 隨之減少,當f=1則完整呈現BTO(0°,69°,90°)之磁導率。

由 λ^* 之結果中得知,當對 BTO(0°,69°,90°)/CFO(0°,69°,90°) 提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$,則 BTO 中的 $e_{15} \times e_{16}$ 項會參與耦合的行為,而 CFO 中的 $q_{15} \times q_{16}$ 項因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此得到 λ_{11}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_2 \rangle$,則 BTO 中的 $e_{21} \times e_{22} \times e_{23} \times e_{24}$ 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 $q_{21} \times q_{22} \times q_{23} \times q_{24}$ 項會因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,因此會得到 λ_{22}^* 。然而除 了產生 $\langle H_2 \rangle$ 以外,CFO 中 $q_{31} \times q_{32} \times q_{33} \times q_{34}$ 項也會因應 BTO 的耦合行為產生 平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,所以會得到 λ_{23}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BTO 中的 $e_{31} \times e_{32} \times e_{33} \times e_{34}$ 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 $q_{31} \times q_{32} \times q_{33} \times q_{34}$ 項會圖應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此會得到 λ_{33}^* 。另外除了產生 $\langle H_3 \rangle$ 以外, CFO 中 $q_{21} \times q_{22} \times q_{23} \times q_{24}$ 項也會因應 BTO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,所 以會得到 λ_{32}^* 。

得到 $\lambda_{11}^* \cdot \lambda_{22}^* \cdot \lambda_{23}^* \cdot \lambda_{32}^* 與 \lambda_{33}^* 以及_{11}^{**} \cdot \kappa_{22}^* \cdot \kappa_{23}^* \cdot \kappa_{32}^* 與 \kappa_{33}^* , 也就可以$ $得知<math>\alpha_{E,11}^* \cdot \alpha_{E,22}^* \cdot \alpha_{E,23}^* \cdot \alpha_{E,32}^* 與 \alpha_{E,33}^* \cdot \mathcal{W} \mathbf{a}_{\mathbf{E}}^* (B 4-3) \ge 結果得知當 f = 0.31 時,$ 則 $\alpha_{E,11}^* \ge \overline{\Delta} \Phi$ 值達至-1.3441V/cmOe。當f = 0.34時,則 $\alpha_{E,22}^* \ge \overline{\Delta} \Phi$ 值達至 -0.5520V/cmOe。當f = 0.25時,則 $\alpha_{E,23}^* \ge \overline{\Delta} \Phi$ 值達至 469.6768V/cmOe。當f = 0.50時,則 $\alpha_{E,32}^* \ge \overline{\Delta} \Phi$ 值達至-5.7341V/cmOe。當f = 0.07時,則 $\alpha_{E,33}^* \ge \overline{\Delta} \Phi$ 值達至 -3.6658V/cmOe。 $\alpha_{E,23}^*$ 之值較大之原因是因為 λ_{23}^* 大且接近 λ_{33}^* ,但 κ_{23}^* 小,所以 $\alpha_{E,23}^*$ 值可達到將近 500V/cmOe 之數。

另外當f=0.85時,則 λ_{11}^* 之極值達至-2.8008×10⁻¹⁰Ns/VC。當f=0.86時,則 λ_{22}^* 之極值達至-1.3603×10⁻¹⁰Ns/VC。當f=0.42時,則 λ_{23}^* 之極值達至 3.3454×10⁻⁹Ns/VC。當f=0.90時,則 λ_{32}^* 之極值達至-1.0644×10⁻¹⁰Ns/VC。當f=0.48時,則 λ_{33}^* 之極值達至-9.9930×10⁻⁹Ns/VC。









圖 4-2 L^* 與 f 之關係



圖 4-3 a_{E}^{*} 與 f 之關係

3-2-1節得知 BTO [001]/CFO [001]之最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 為1.1494V/cmOe發生在內含物體積比f = 0.06,在計算等效性質時固定f = 0.06,再比較各種極化方向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 為-5.7986V/cmOe, 其對應的尤拉角為 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (\alpha, 90^\circ, 0^\circ)$ 。圖 4-4 是固定 $\beta_m = \beta_i = 90^\circ$,得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 $\gamma_m \cdot \gamma_i$ 之關係。



圖 4-4 α_{E33}^* 與 γ_i 、 γ_m 於f=0.06之關係

因為 $\alpha_{E,33}^*$ 是計算 x_3 軸上的等效磁電效應與場量之關係,而觀察圖 2-7 尤拉角的旋轉過程中,從 x_3''' 軸旋轉 γ 得到 x_3 的座標系統可發現 x_3 軸與 x_3''' 軸同向,所以 x_3 軸計算得到的 $\alpha_{E,33}^*$ 會 x_3''' 軸計算得到的 $\alpha_{E,33}^*$ 相同。當使用尤拉角旋轉座標系統計算 $\alpha_{E,33}^*$ 時,首先 α 因為材料對稱性的關係,所以作任何旋轉皆不會影響材料性質; γ 因為旋轉前 x_3''' 與旋轉後 x_3 軸皆同向,所以旋轉任何角度也不影響材料

性質,因此模擬結果顯示得到之 $lpha_{E,33}^*$ 與轉角 γ 無關。

將 BTO 與 CFO 的材料性質經過 $\alpha = 0^\circ \cdot \beta = 90^\circ \pi \gamma = 0^\circ$ 轉至全域座標,得 到全域座標下的 BTO 與 CFO 材料性質:

 $\mathbf{L}_{\mathrm{BTO}(0^\circ,90^\circ,0^\circ)} = \mathbf{L}_{\mathrm{BTO}[\overline{1}00]} =$

	$[1.62 \times 10^{11}]$	7.80×10^{10}	7.80×10^{10}	0	0	0	186	0	0	0	0	0		
	7.80×10 ¹⁰	1.66×10 ¹¹	7.70×10 ¹⁰	0	0	0	-4.4	0	0	0	0	0		
	7.80×10 ¹⁰	7.70×10 ¹⁰	1.66×10 ¹¹	0	0	0	-4.4	0	0	0	0	0		
	0	0	0	4.45×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	0	0		4.0
	0	0	0	0	4.30×10 ¹⁰	0	0	0	11.6	0	0	0	(4.3)
	0	0	0	0	0	4.30×10 ¹⁰	0	11.6	0	0	0	0		
	-18.6	4.4	4.4	0	0	0	1.26×10^{-8}	0	0	0	0	0	,	
	0	0	0	0	0	-11.6	0	1.12×10^{-8}	0	0	0	0		
	0	0	0	0	-11.6	0	0	0	1.12×10^{-8}	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0×10^{-5}	0	0		
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶		

$\mathbf{L}_{\text{CFO}(0^\circ,90^\circ,0^\circ)} = \mathbf{L}_{\text{CFO}(\overline{1}00]} =$

2.69×10 ¹¹	1.70×10^{11}	1.70×10^{11}	0	0	0	0	0	0	- 6997	0	0]	
1.70×10^{11}	2.86×10^{11}	1.73×10^{11}	0	0	0	0	0	0	-5803	0	0	
1.70×10^{11}	1.73×10^{11}	2.86×10^{11}	0	0	0	0	0	0	- 5803	0	0	
0	0	0	5.65×10^{0}	0	0	0	C 0	0	0	0	0	(1, 1)
0	0	0	0	4.53×10 ¹⁰	_0	0		0	0	0	- 550	(4.4)
0	0	0	0	0	4.53×10 ¹⁰	0	0	0	0	- 550	0	
0	0	0	0	0	0	9.29×10^{-11}	0	0	0	0	0	•
0	0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0 7	.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	
- 699.7	-5803	- 5803	0	0	0	0	896	0	1.57×10^{-4}	0	0	
0	0	0	0	0	- 550	0	0	0	0	5.90×10^{-4}	0	
0	0	0	0	- 550	0	0	0	0	0	0	5.90×10^{-4}	

當將全域座標以 $\gamma = 0^{\circ}$ 、 $\beta = 90^{\circ}$ 和 $\alpha = 0^{\circ}$ 且順時針旋轉的方式,得到旋轉之 前在局域座標下之材料極化方向是沿著全域座標的 $[\overline{1}00]$ 方向。由於 $[\overline{1}00]$ 與 [100]的極化方向相反,因此從材料性質(4.3)、(4.4)與(3.4)、(3.5)式得知壓電耦合 常數與壓磁耦合常數彼此差一個負號,而其餘材料性質皆相同。所以BTO $[\overline{1}00]$ / CFO $[\overline{1}00]$ 之等效性質(圖 4-5、圖 4-6)除了 e^{*} 、 q^{*} 與BTO[100]/CFO[100]相差負 號以外,其餘等效材料性質可參閱 3-2-4 節之結果並與其相驗證。

從 $\alpha_{\rm E}^*$ 之結果得知當f = 0.35時,則 $\alpha_{E,11}^*$ 之極值達至-0.5781V/cmOe。當f = 0.30時,則 $\alpha_{E,22}^*$ 之極值達至-1.2664V/cmOe。當f = 0.08時,則 $\alpha_{E,33}^*$ 之極值達至-5.8250V/cmOe;由 λ^* 之結果得知,當f = 0.86, λ_{11}^* 之極值達至-1.4723×10⁻¹⁰Ns/VC

。當f = 0.85, λ_{22}^* 之極值達至-2.5511×10⁻¹⁰Ns/VC。當f = 0.50, λ_{33}^* 之極值達至-1.6832×10⁻⁸Ns/VC。







圖 4-5 L^* 與 f 之關係



圖 4-6 a_{E}^{*} 與 f 之關係

4-2 CoFe2O4 置入 BaTiO3之最佳磁電耦合效應

4-2-1 CFO 置入 BTO 之等效磁電電壓係數 α_{E11}^*

3-3-1 節中得知 CFO [001]/BTO [001]之最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0244V/cmOe 且發生 在內含物體積比f = 0.98,因此計算不同極化方向之磁電效應時固定f = 0.98,再 比較各種極化方向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為-2.4823V/cmOe,其對應的尤拉角為 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (\alpha, 90^\circ, 90^\circ)$ 。 圖 4-7a 是固定 $\beta_m = 90^\circ$ 、 $\gamma_m = 90^\circ$,得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 β_i 、 γ_i 之關係;圖 4-7b 是固 定 $\beta_i = 90^\circ$ 、 $\gamma_i = 90^\circ$,得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 β_m 、 γ_m 之關係。





(b)

圖 4-7 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於f=0.98之關係

將 BTO 與 CFO 的材料性質經過 $\alpha = 0^{\circ}$ 、 $\beta = 90^{\circ}$ 和 $\gamma = 90^{\circ}$ 轉至全域座標,

得到全域座標下的 BTO 與 CFO 材料性質:

 $L_{BTO(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})} = L_{BTO[010]} =$

-												-			
1.	66×10^{11}	7.80×10^{10}	7.70×10^{10}	0	0	0	0	-4.4	0	0	0	0			
7.	80×10 ¹⁰	1.62×10 ¹¹	7.80×10 ¹⁰	0	0	0	0	186	0	0	0	0			
7.	70×10 ¹⁰	7.80×10 ¹⁰	1.66×10 ¹¹	0	0	0	0	-4.4	0	0	0	0			
	0	0	0	4.3×10 ¹⁰	0	0	0	0	11.6	0	0	0			
	0	0	0	0	4.45×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	0		(4.5)	1
	0	0	0	0	0	4.3×10 ¹⁰	11.6	0	0	0	0	0			
	0	0	0	0	0	11.6	1.12×10^{-8}	0	0	0	0	0	,		
	-4.4	18.6	-4.4	0	0	0	0	1.26×10 ⁻⁸	0	0	0	0			
	0	0	0	11.6	0	0	0	0	1.12×10 ⁻⁸	0	0	0			
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶	0	0			
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0×10 ⁻⁵	0			
L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶			

 $L_{CTO(0^{\circ},90^{\circ},90^{\circ})} = L_{CFO[010]} =$

2.86×10	0 ¹¹ 1.70×10 ¹¹	1.73×10 ¹¹	0	0	0	0	0	0	0	5803	0]	
1.70×10	0 ¹¹ 2.69×10 ¹¹	1.70×10^{11}	0	0	0	0	0	0	0	6997	0	
1.73×10	0^{11} 1.70×10 ¹¹	2.86×10 ¹¹	0	0	0	0	0	0	0	5803	0	
0	0	0	4.53×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	0	550	(16)
0	0	0	0	5.65×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0	0	(4.0)
0	0	0	0	0	4.53×10 ¹⁰	0	0	0	550	0	0	
0	0	0	0	0	0	7.96×10^{11}	0	0	0	0	0	•
0	0	0	0	0	_0	0	9.29×10 ⁻¹¹	0	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	7.96×10 ⁻¹¹	0	0	0	
0	0	0	0	0	550	0	0	0)	5.9×10^{-4}	0	0	
5803	6997	5803	0	0	0	0	0	0	0	1.57×10^{-4}	0	
0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	0	5.9×10^{-4}	
							896					

當全域座標以 $\gamma = 90^\circ$ 、 $\beta = 90^\circ$ 和 $\alpha = 0^\circ$ 且順時針旋轉的方式,得到材料極

化方向是沿著[010]。

CFO [010]/BTO [010]之等效性質(圖 4-8)由 C^* 之結果發現,其等效彈性係 數當 f=0 時是 BTO [010]之彈性係數,而因為 CFO [010]之彈性係數大於 BTO [010],隨著內含物增加,等效彈性係數逐漸提升,當 f=1 時是 CFO [100] 之彈性係數。由 e^* 之結果發現,其等效壓電耦合常數模擬結果與 CFO [100]/ BTO [100]之等效壓電耦合常數曲線趨勢相同,但兩者之元素有著旋轉差異,當 f=0 時呈現 BTO [010]之壓電耦合性質,且 e_{16}^* 與 e_{34}^* 相等、 e_{21}^* 與 e_{23}^* 相等,而 CFO [010] 無壓電耦合常數,所以當逐漸增加內含物則等效壓電耦合常數隨之 減少,當 f=1 時,完整呈現 CFO [010]之性質,因此等效壓電耦合常數為 0。由

由 λ^* 之結果發現,當提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,CFO中的 q_{16} 會參與耦合的行為, 而 BTO中的 e_{16} 項因應 CTO的耦合行為產生平均電場 $\langle E_1 \rangle$,因此可以得到 λ_{11}^* ; 提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,則 CFO中的 $q_{21} \cdot q_{22} \cdot q_{23}$ 項會參與耦合的行為,而 BTO 材料中的 $e_{21} \cdot e_{22} \cdot e_{23}$ 項會因應 CFO的耦合行為產生平均電場 $\langle E_2 \rangle$,因此得到 λ_{22}^* ; 提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,則 CFO中的 q_{34} 項會參與耦合的行為,而 BTO材料中的 e_{34} 項會因應 CFO的耦合行為產生平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此得到 λ_{33}^* 。

經由模擬得到 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 與 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* ,也就可以得知 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 。因此,從 $\alpha_E^*(@ 4-9)$ 之結果得知當f=0.98時,則 $\alpha_{E,11}^*$ 之極值達至 -2.4823V/cmOe。當f=0.97時,則 $\alpha_{E,22}^*$ 之極值達至 0.6641V/cmOe。當f=0.92時,則 $\alpha_{E,33}^*$ 之極值達至-6.2357V/cmOe。

另外當f = 0.83時,則 λ_{11}^* 之極值達至-7.1907×10⁻¹⁰Ns/VC。當f = 0.81時,則 λ_{22}^* 之極值達至 3.4856×10^{-10} Ns/VC。當f = 0.50時,則 λ_{33}^* 之極值達至 -1.8145×10⁻⁸Ns/VC。







圖 4-8 L^* 與f之關係



(a)
$$\alpha_{E,11}$$



圖 4-9 $\alpha_{\rm E}^*$ 與f之關係

3-3-1節得知 CFO [001]/BTO [001]之最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 為 1.2288V/cmOe 發生在內含物體積比 f = 0.94,在計算等效性質時固定 f = 0.94,再比較各種極化方向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 為-6.2079V/cmOe, ,其對應的尤拉角為 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (\alpha, 90^\circ, 0^\circ)$ 。圖 4-10 是固定 $\beta_m = \beta_i = 90^\circ$,得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 $\gamma_m \cdot \gamma_i$ 之關係。



圖 4-10 $\alpha_{E_{33}}^*$ 與 γ_i 、 γ_m 於f=0.94之關係

已知旋轉(α, β, γ) = (0°,90°,0°)之極化方向是沿著[ī00],根據 4-1-2 節 BTO [ī00]/CFO [ī00]得知其結果會與 BTO[100]/CFO[100]相同,僅 e*、q* 有著負 號之差異。同理,CFO [ī00]/BTO [ī00] (圖 4-11、圖 4-12)亦會與 CFO[100]/ BTO [100]之等效性質相同,因此本節之結果可參閱 3-3-4 節並與其相驗證。

從 $\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{E}}^{*}$ 之結果得知當f = 0.97時,則 $\boldsymbol{\alpha}_{E,11}^{*}$ 之極值達至 0.6617V/cmOe。當f = 0.98

時,則 $\alpha_{E,22}^*$ 之極值達至-2.4823V/cmOe。當f = 0.92時,則 $\alpha_{E,33}^*$ 之極值達至 -6.2357V/cmOe;由 λ^* 之結果得知,當f = 0.81, λ_{11}^* 之極值達至 3.4856×10⁻¹⁰Ns/VC。 當f = 0.83, λ_{22}^* 之極值達至-7.1907×10⁻¹⁰Ns/VC。當f = 0.50, λ_{33}^* 之極值達至 -1.8145×10⁻⁸Ns/VC。







圖 4-11 \mathbf{L}^{*} 與f之關係



圖 4-12 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係

4-3 結果與討論

任意極化方之最佳磁電耦合效應

本節之模擬是將內含物與母材分別取隨機極化方向組合,經過比對後得到最 佳磁電耦合效應。因此可以固定母材(內含物)極化方向,得到 a_E^* 與內含物(母材) 極化方向之關係(圖 4-1、圖 4-4、圖 4-7、圖 4-10)。在固定內含物體積比下, BTO [001]/CFO [001]之 $a_{E,11}^*$ 為-0.0306V/cmOe,利用極化方向組合得到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為-1.3384V/cmOe,提升幅度約44倍。CFO [001]/BTO [001]之 $a_{E,11}^*$ 為 -0.0244V/cmOe,利用極化方向組合得到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為-2.4823V/cmOe,提升幅 度約101倍;BTO [001]/CFO [001]之 $a_{E,33}$ 為1.1494V/cmOe,利用極化方向組合 得到最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 為-5.7986V/cmOe,提升幅度約5倍。CFO [001]/BTO [001]之 $a_{E,33}^*$ 為1.2288V/cmOe,利用極化方向組合得到最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 為-6.2079V/cmOe, 提升幅度約5倍。

根據本節之結果發現, BTO [100]/CFO [100]與BTO [100]/CFO [100]擁有最 佳之 $\alpha_{E,33}^*$ (圖 3-9、圖 4-6); CFO [100]/BTO [100]、CFO [100]/BTO [100]與 CFO [010]/BTO [010]擁有最佳之 $\alpha_{E,33}^*$,因此說明了BTO/CFO、CFO/BTO 複合 材料當其材料之極化方向皆垂直於[001]時,則擁有最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ (圖 3-15、圖 4-9、 圖 4-11)。另外從 CFO/BTO 任意極化方向模擬結果得知 CFO [010]/BTO [010]亦 擁有最佳 $\alpha_{E,11}^*$,而[010]中有關 x_1 軸上各個材料性質會與[100]、[100]中 x_2 軸上 各個材料性質相同,[010]中有關 x_2 軸上各個材料性質會與[100]、[100]中 x_1 軸 上各個材料性質相同。所以 CFO [010]/BTO [010]模擬結果之 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ (圖 4-9) 分別等於 CFO [100]/BTO [100]、CFO [100]/BTO [100]之 $\alpha_{E,22}^*$ 、 $\alpha_{E,11}^*$ (圖 3-15、 圖 4-11)。

另外模擬結果亦發現當 BTO/CFO 複合材料之極化方向不是沿著[001]時,其
水平方向磁電耦合效應α^{*}_{E,11}、α^{*}_{E,22}顯示,有限元素法與MT 數值方法之結果不 吻合。反之CFO/BTO 複合材料於任意極化方向所求得的水平方向磁電耦合效應, 有限元素法與MT 數值方法求得之結果相當吻合。

Oh[51]近年利用壓磁/壓電纖維狀複合材料(CFO/BFO)之實驗量測得到 $\alpha_{E,31}^*$ 為 0.12V/cmOe,此數值比其以往量測得到之 $\alpha_{E,33}^*$ 大 5 倍。本章之壓磁/壓電 (CFO/BTO)複合材料得到最佳磁電耦合效應為-6.2357V/cmOe。而本文亦嘗試利 用 BiFeO₃(BFO)替代 BTO 並與 CFO 作複合,其模擬結果請參閱附錄 A~D。

本章磁電效應最佳化之模擬整理於表 6,並作以下幾點之結論:

- 根據最佳化之等效性質得知,最佳水平向之磁電電壓係數為CFO[010]/ BTO[010]之α^{*}_{E,11}為-2.4823V/cmOe,最佳垂直向之磁電電壓係數為 CFO[100]/BTO[100]、CFO[100]/BTO[100]、CFO[010]/BTO[010]之α^{*}_{E,33} 為-6.2357V/cmOe。
- CFO [010]/BTO [010] 與 CFO [100]/BTO [100]、 CFO [100]/BTO [100] 之
 α^{*}_{E,33} 相同,而 CFO [010]/BTO [010] 之 α^{*}_{E,11}、 α^{*}_{E,22} 亦分別與 CFO [100]/
 BTO [100]、 CFO [100]/BTO [100] 之 α^{*}_{E,22}、 α^{*}_{E,11} 相同,因此說明 [010] 與 [100]、
 [100] 擁有相同極化方向性質。
- 本文選用之材料 BTO、CFO 皆屬於 6mm 晶格對稱形式,經由模擬任意極化 方向組合後,發現當內含物與母材擁有相同極化方向時,可得到最佳磁電耦 合效應,例如 BTO(0°,69°,90°)/CFO(0°,69°,90°)、BTO(0°,111°,90°)/ CFO(0°,111°,90°)、BTO[100]/CFO[100]、BTO[ī00]/CFO[ī00]、 CFO[100]/BTO[100]、CFO[ī00]/BTO[ī00]、CFO[010]/BTO[010]。
- BTO 與 CFO 之複合材料,當材料極化方向與纖維方向[001]垂直時,複合材料可以得到最佳 α^{*}_{E,33},例如 BTO [100]/CFO [100]、BTO [100]/CFO [100]、

 $CFO[100]/BTO[100] \ \ CFO[\overline{1}\,00]/BTO[\overline{1}\,00] \ \ CFO[010]/BTO[010] \ \ \circ$

由於目前的實驗器材與技術進步,可觀察複合材料內不同方向生長之磊晶薄 膜,並得到薄膜上之磁電耦合效應。因此在壓電壓磁雙相複合材料的實驗或模擬 中,選擇適當的極化方向組合即可有效的提升磁電耦合效應。



表6 磁電耦合效應之最佳化

	C	BTO/CFO	C	BTO/CFO		C	CFO/BTO	C	CFO/BTO
	Ĵ	$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 69^{\circ}, 90^{\circ})$	f	$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$		Ĵ	$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$	f	$(\alpha, \beta, \gamma) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 0^{\circ})$
λ [*] ₁₁ (Ns/VC)	0.85	-2.8008×10 ⁻¹⁰	0.86	-1.4723×10 ⁻¹⁰		0.83	-7.1907×10 ⁻¹⁰	0.81	3.4856×10 ⁻¹⁰
λ [*] ₂₂ (Ns/VC)	0.86	-1.3603×10 ⁻¹⁰	0.85	-2.5511×10 ⁻¹⁰		0.81	3.4856×10 ⁻¹⁰	0.83	-7.1907×10 ⁻¹⁰
λ [*] ₂₃ (Ns/VC)	0.42	3.3454×10 ⁻⁹	_	_			_	_	_
λ [*] ₃₂ (Ns/VC)	0.90	-1.0644×10 ⁻¹⁰	_	Juliu La	5		_	_	_
λ_{33}^* (Ns/VC)	0.48	-9.9930×10 ⁻⁹	0.50	-1.6832×10 ⁻⁸ S		0.50	-1.8145×10 ⁻⁸	0.50	-1.8145×10 ⁻⁸
$\alpha_{E,11}^{*}$ (V/cmOe)	0.31	-1.3441	0.35	-0.5781		0.98	-2.4823	0.97	0.6617
$\alpha^*_{E,22}$ (V/cmOe)	0.34	-0.5520	0.30	-1.2264		0.97	0.6641	0.98	-2.4823
$\alpha^*_{E,23}$ (V/cmOe)	0.25	469.6768	_	_			_	_	_
$\alpha^*_{E,32}$ (V/cmOe)	0.50	-5.7341		_		_	_		_
$\alpha_{E,33}^{*}$ (V/cmOe)	0.07	-3.6658	0.08	-5.8250		0.92	-6.2357	0.92	-6.2357

第五章 結論與未來展望

5-1 結論

根據前四章的論敘、模擬與討論的內容,將結論歸納如下:

- 本文利用有限元素模擬BTO[100]/CFO[100]纖維複合材料之結果,與Li和 Dunn[1]使用 Mori-Tanaka 模式模擬BTO[001]/CFO[001]之結果相吻合,並 利用相同的有限元素設定模式,模擬不同極化方向組合之壓電壓磁複合材 料。
- 2. 從 BTO/CFO模擬結果得知,BTO[001]/CFO[001]最佳之磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0306V/cmOe 與 $\alpha_{E,33}^*$ 為 1.1494V/cmOe。經由改變材料之極化方向,得 到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為-1.3441V/cmOe 與 $\alpha_{E,33}^*$ 為-5.8250V/cmOe,因此 $\alpha_{E,11}^*$ 提升約 44 倍而 $\alpha_{E,33}^*$ 提升約 5 倍。
- 從 CFO/BTO模擬結果得知, CFO[001]/BTO[001]最佳之磁電電壓係數α^{*}_{E,11} 為-0.0244V/cmOe 與α^{*}_{E,33} 為 1.2288V/cmOe。經由改變材料之極化方向,得 到最佳之α^{*}_{E,11} 為-2.4823V/cmOe 與α^{*}_{E,33} 為-6.2357V/cmOe,因此α^{*}_{E,11}提升約 101 倍而α^{*}_{E,33}提升約 5 倍。
- 4. 由正方形單位晶胞與正六邊形單位晶胞模擬結果得知,正六邊形單位晶胞較 接近 Mori-Tanaka 模式之結果。其原因是因為 Mori-Tanaka 模式可以模擬從 f=0 到f=1 的複合材料,因此可以模擬內含物較緊密之複合材料。正六邊 形單位晶胞亦屬於緊密堆積,它的體積比最大約f=0.906,而正方形單位晶 胞的體積比僅能達至f=0.785。所以正六邊形單位晶胞的結果會比正方形單 位晶胞來的接近 Mori-Tanaka 模式。

5-2 未來展望

- 本文是選擇圓形纖維結構為模擬對象,然而,實驗中多數採用方形纖維結構 置入母材內,觀察磊晶薄膜生長情形並量測其磁電耦合效應。因此未來為了 符合實驗的幾何形狀,可利用本文之有限元素模型模擬方形纖維複合材料之 行為。
- 2. 複合材料除了纖維結構的複合形式外,還有層板結構與顆粒結構複合形式。
 因此未來可探討材料極化方向對壓電壓磁顆粒複合材料磁電耦合行為之影響,並求其最佳之磁電耦合效應。



參考文獻

- J. Y. Li and M. L. Dunn, "Micromechanics of magnetoelectroelastic composite material: average fields and effective behavior," *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 9, pp. 404-416, 1998.
- [2] N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The renaissance of magnetoelectric multiferroics," *Science*, vol. 309, pp. 391-392, 2005.
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, pp. 759-765, 2006.
- [4] M. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon, *MarerialsEngineering, Science, Processing and Design*: Butterwirth-Heinemann, 2007.
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media*. New York: Butterworth-Heinemann, 1984.
- [6] D.N.Astrov, "The magnetoelectric effect in antiferromagnetic," *Soviet Physics JETP*, vol. 11, pp. 708-709, 1960.
- [7] G. T. Rado and V. J. Folen, "Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains," *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 310-311, 1961.
- [8] T. R. McGuire, E. J. Scott, and F. H. Grannis, "Antiferromagnetism in a Cr₂O₃ crystal," *Physical Review*, vol. 102, pp. 1000-1003, 1956.
- [9] G. Srinivasan, E. T. Rasmussen, B. J. Levin, and R. Hayes, "Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides," *Physical Review B*, vol. 65, pp. 134402-7, 2002.
- [10] M. Fiebig, "Revival of the magnetoelectric effect," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, pp. 123-152, 2005.
- J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D.
 Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K.
 M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures," *Science*, vol. 299, pp. 1719-1722, March 14 2003.
- [12] J. v. Suchtelen, "Product properties: a new application of composite materials," *Philips Research Reports* vol. 27, pp. 28-37, 1972.
- [13] J. v. d. Boomgaard, D. R. Terrell, R. A. J. Born, and H. F. J. I. Giller, "An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material part I composition and unidirectional solidification," *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp. 1705-1709, 1974.
- [14] J. v. d. Boomgaard and R. A. J. Born, "A sintered magnetoelectric composite material BaTiO₃-Ni(Co,Mn)Fe₂O₄," *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp.

1538-1548, 1978.

- T. G. Lupeiko, S. S. Lopatin, I. V. Lisnevskaya, and B. I. Zvyagintsev,
 "Magnetoelectric composite materials based on lead zirconate titanate and nickel ferrite," *Inorganic Materials*, vol. 30, pp. 1353-1356, 1994.
- [16] R. Mahajan, K. Patankar, M. Kothale, and S. Patil, "Conductivity, dielectric behaviour and magnetoelectric effect in copper ferrite-barium titanate composites," *Bulletin of Materials Science*, vol. 23, pp. 273-279, 2000.
- [17] Y. R. Dai, P. Bao, J. S. Zhu, J. G. Wan, H. M. Shen, and J. M. Liu, "Internal friction study on CuFe₂O₄/PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 5687-5690, 2004.
- [18] G. Srinivasan, C. P. DeVreugd, C. S. Flattery, V. M. Laletsin, and N. Paddubnaya, "Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconante titanate composites," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 2550-2552, 2004.
- [19] S. Majumder and G. S. Bhattacharya, "Synthesis and characterization ofl in-situ grown magnetoelectric composites in the BaO-TiO-FeO-CoO system" *Ceramics International*, vol. 30, pp. 389-392, 2004.
- [20] L. Fuentes, M. GarcÍa, D. Bueno, M. E. Fuentes, and A. Muñoz,
 "Magnetoelectric effect in Bi₅Ti₃FeO₁₅ ceramics obtained by molten salts synthesis," *Ferroelectrics*, vol. 336, pp. 81 89, 2006.
- [21] J. Ryu, A. V. Carazo, K. Uchino, and H. E. Kim, "Piezoelectric and magnetostrictive properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites," *Journal of Electroceramics*, vol. 7, pp. 17-24, 2001.
- [22] J. Ryu, S. Priya, and K. Uchino, "Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials," *Journal of Electroceramics*, vol. 8, pp. 107-119, 2002.
- [23] J. Li, J. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruette, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, "Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ thin films due to epitiaxial-induced transitions," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 5261-5263, 2004.
- [24] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan,
 "Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 031101-35, 2008.
- [25] S. Priya, R. Islam, S. Dong, and D. Viehland, "Recent advancements in magnetoelectric particulate and laminate composites," *Journal of Electroceramics*, vol. 19, pp. 149-166, 2007.
- [26] G. Srinivasan, "Magnetoelectric composites," *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 153-178, 2010.

- [27] G. Harshe, J. P. Dougherty, and R. E. Newnham, "Theoretical modelling of 3-0/0-3 magnetoelectric composites," *International Journal of Applied Electromagnetics in Materials*, vol. 4, pp. 161-171, 1993.
- [28] C.-W. Nan, "Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 6082-6088, 1994.
- [29] Y. Benveniste, "Magnetoelectric effect in fibrous composites with piezoelectric and piezomagnetic phases," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 16424-16427, 1995.
- [30] T.-L. Wu and J. H. Huang, "Closed-form solutions for the magnetoelectric coupling coefficients in fibrous composites with piezoelectric and piezomagnetic phases," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 37, pp. 2981-3009, 2000.
- [31] J. Lee, J. G. Boyd Iv, and D. C. Lagoudas, "Effective properties of three-phase electro-magneto-elastic composites," *International Journal of Engineering Science*, vol. 43, pp. 790-825, 2005.
- [32] R. Zeng, K. W. Kwok, H. L. W. Chan, and C. L. Choy, "Longitudinal and transverse piezoelectric coefficients of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites with different polarization states," *Journal of Applied Physics*, vol. 92, pp. 2674-2679, 2002.
- [33] G. C. Sih, R. Jones, and Z. F. Song, "Piezomagnetic and piezoelectric poling effects on mode I and II crack initiation behavior of magnetoelectroelastic materials," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 40, pp. 161-186, 2003.
- [34] G. C. Sih and Z. F. Song, "Magnetic and electric poling effects associated with crack growth in BaTiO₃-CoFe₂O₄ composite," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 39, pp. 209-227, 2003.
- [35] Z. Shi, C. W. Nan, J. M. Liu, D. A. Filippov, and M. I. Bichurin, "Influence of mechanical boundary conditions and microstructural features on magnetoelectric behavior in a three-phase multiferroic particulate composite," *Physical Review B*, vol. 70, pp. 134417-6, 2004.
- [36] H. Chen, L. Tianquan, C. Chen, and W. Cao, "Theoretical studies on the pyroelectric properties of two component composite ferroelectric thin film," *Physics Letters A*, vol. 360, pp. 357-361, 2006.
- [37] J. H. Huang and W.-S. Kuo, "The analysis of piezoelectric/piezomagnetic composite materials containing ellipsoidal inclusions," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 1378-1386, 1997.
- [38] 齊孝定, "多鐵性(multiferroic)材料的發展及潛在應用," 物理雙月刊, vol. 31, pp. 461-467, 2009.

- [39] A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, S. Denev, M. Ramirez, Y.-H. Chu, L. W. Martin, J. Ihlefeld, T. Heeg, J. Schubert, D. G. Schlom, J. Orenstein, R. Ramesh, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, and V. Gopalan, "Linear and nonlinear optical properties of BiFeO₃," *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 121915-3, 2008.
- [40] "IEEE standard on piezoelectricity," ANSI/IEEE Std 176-1987, p. 23, 1988.
- [41] J. Qu and M. Cherkaoui, *Fundamentals of micromechanics of solids*, 2006.
- [42] J. D. Eshelby, "The determination of the elastic field of an ellipsoidal Inclusion, and related problems," *Proceedings of the Royal Society of London*. *Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 241, pp. 376-396, August 20 1957.
- [43] J. Y. Li, "Magnetoelectroelastic multi-inclusion and inhomogeneity problems and their applications in composite materials," *International Journal of Engineering Science*, vol. 38, pp. 1993-2011, 2000.
- [44] J. Y. Li and M. L. Dunn, "Anisotropic coupled-field inclusion and inhomogeneity problems," *Philosophical Magazine A*, vol. 77, pp. 1341-1350, 1998.
- [45] T. Mori and K. Tanaka, "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions," *Acta Metallurgica*, vol. 21, pp. 571-574, 1973.
- [46] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical methods for physicists*, Angela Dooley ed. San Diego, 2001.
- [47] W. J. Drugan and J. R. Willis, "A micromechanics-based nonlocal constitutive equation and estimates of representative volume element size for elastic composites," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 44, pp. 497-524, 1996.
- [48] C. Kittel, *Imtroduction to solid state physics*, 2005.
- [49] S. Li, "General unit cells for micromechanical analyses of unidirectional composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 32, pp. 815-826, 2001.
- [50] H. Berger, S. Kari, U. Gabbert, R. Rodriguez-Ramos, J. Bravo-Castillero, and R. Guinovart-Diaz, "Calculation of effective coefficients for piezoelectric fiber composites based on a general numerical homogenization technique," *Composite Structures*, vol. 71, pp. 397-400, 2005.
- Y. S. Oh, S. Crane, H. Zheng, Y. H. Chu, R. Ramesh, and K. H. Kim,
 "Quantitative determination of anisotropic magnetoelectric coupling in BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 97, pp. 052902-3, 2010.

[52] J. X. Zhang, Y. L. Li, Y. Wang, Z. K. Liu, L. Q. Chen, Y. H. Chu, F. Zavaliche, and R. Ramesh, "Effect of substrate-induced strains on the spontaneous polarization of epitaxial BiFeO₃ thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 101, pp. 114105-6, 2007.



附錄 A BiFeO3 置入 CoFe2O4 之壓電壓磁複合材料

近年來由於技術提升,Oh[51]提出鐵電磁材料 BiFeO3 可於其他方向之晶面 得到比以往更佳之磁電耦合效應。為了得知 BFO/CFO 複合材料之耦合效應,本 文將探討 BFO[001]和 BFO[100]材料性質所產生的磁電耦合效應。利用 BFO[001] 材料性質(表 A-1),可得到 BFO[001]和 BFO[100]的矩陣形式。另外本文模擬 BFO/CFO 複合材料於任意極化方向之最佳磁電耦合效應,其結果可作為實驗參 考基準。

BiFeO ₃								
<i>C</i> ₁₁ (GPa)	298	$e_{33}(C/m^2)$	979 .88					
<i>C</i> ₁₂ (GPa)	162	$\kappa_{11}(C^2/Nm^2)$	8.85×10^{-10}					
<i>C</i> ₄₄ (GPa)	62	q_{15} (m/A)	0					
$e_{15}(C/m^2)$	4.058	<i>q</i> ₃₁ (m/A)	0					
$e_{16}(\mathrm{C/m^2})$	- 40.582	q_{33} (m/A)	0					
$e_{22}(C/m^2)$	40.582	$\mu_{11}(\mathrm{Ns}^2/\mathrm{C}^2)$	5×10^{-6}					
$e_{31}(C/m^2)$	- 503 .04							

表 A-1 BFO 材料性質[39, 52]

$L_{BFO[001]} =$

1	298~10	1.62×10^{11}	1.62×10^{11}	0	0	0	0	0	0	0	0	0 -	1	
	2.70×10	1.02×10	1.02×10	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1.62×10^{11}	2.98×10 ¹¹	1.62×10^{11}	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	1.62×10^{11}	1.62×10^{11}	2.98×10 ¹¹	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	6.2×10^{10}	0	0	0	0	0	0	0	0		(1 1)
	0	0	0	0	6.2×10^{10}	0	0	0	0	0	0	0		(A.I)
	0	0	0	0	0	6.2×10 ¹⁰	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	4.058	-40582	8.85×10^{-10}	0	0	0	0	0	,	
	-40582	40582	0	4.058	0	0	0	8.85×10^{-10}	0	0	0	0		
	-50304	-50304	-97988	0	0	0	0	0	8.85×10 ⁻¹⁰	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5×10^{-6}	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5×10^{-6}	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5×10 ⁻⁶		

$L_{BFO[100]} =$

2.98×10 ¹¹	1.62×10 ¹¹	1.62×10^{11}	0	0	0	-979.886	0	0	0	0	0]	
1.62×10 ¹¹	2.98×10 ¹¹	1.62×10 ¹¹	0	0	0	- 503043	40.582	0	0	0	0	
1.62×10 ¹¹	1.62×10 ¹¹	2.98×10 ¹¹	0	0	0	- 503043	-40.582	0	0	0	0	
0	0	0	6.8×10 ¹⁰	0	0	0	0	-40.582	0	0	0	$(\Lambda 2)$
0	0	0	0	6.8×10^{10}	0	0	0	4.058	0	0	0	(A.2)
0	0	0	0	0	6.8×10^{10}	0	4.058	0	0	0	0	
-979.886	-503043	- 503043	0	0	0	8.85×10 ⁻¹⁰	0	0	0	0	0	
0	40.582	-40.582	0	0	4.058	0	8.85×10^{-10}	0	0	0	0	
0	0	0	-40.582	4.058	0	0	0	8.85×10 ⁻¹⁰	0	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶	0	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶	0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0×10 ⁻⁶	
						E	S	8				
A-1	BFO[001] 置	之C	FO[00)1]		896		5			
								-//>				

利用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與有限元素法探討 BFO[001] 置入CFO[001] 形式之複合材料行為(圖 A-1),並將其表示為 BFO[001]/CFO[001]。本複合材料 是以 BFO/CFO 的形式,所以當 f=0時代表材料還未置入任何的 BFO 而呈現完 整的 CFO 性質。因此可取其等效材料性質並與材料表之 CFO 性質(表 2)相互驗 證;當f=1時,代表 BFO 完全取代 CFO 並呈現完整的 BFO 性質,此時可取等 效材料性質並與材料表之 BFO 性質(表 A-1)相互驗證。根據材料的性質(表 2、表 A-1),BFO 之彈性係數、介電常數與磁導率皆具有等向性之特性,因此當f=1時, C_{11}^* 、 C_{22}^* 、 C_{33}^* 相等, C_{12}^* 、 C_{13}^* 、 C_{23}^* 相等, C_{44}^* 、 C_{55}^* 、 C_{66}^* 相等; κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 相等; μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 相等。

根據(A.1)式,當對BFO[001]/CFO[001]提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$ 時,BFO中的 e_{15} 項

會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 q_{15} 項因應 BFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此可以得到複合材料的 λ_{11}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_2 \rangle$,則 BFO 中的 e_{24} 項 會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 q_{24} 項會因應 BFO 的耦合行為產生平均磁 場 $\langle H_2 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{22}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BFO 中的 e_{31} 、 $e_{32} \cdot e_{33}$ 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 $q_{31} \cdot q_{32} \cdot q_{33}$ 項會因應 BFO 的 耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{33}^* 。

本節模擬得到 BFO[001]/CFO[001]之等效磁電電壓係數 a_{E}^{*} ,其模擬結果(圖 A-2)發現當內含物的體積比f= 0.67 時,在 MT 的曲線中得到 $\alpha_{E,11}^{*}$ 的極值 -0.0116V/cmOe。由於材料晶格對稱性的關係, λ_{22}^{*} 會等於 λ_{11}^{*} 且 κ_{22}^{*} 會等於 κ_{11}^{*} ,所以 $\alpha_{E,22}^{*}$ 也會與 $\alpha_{E,11}^{*}$ 同在f= 0.67 時,極值達至-0.0116V/cmOe。當f= 0.25, $\alpha_{E,33}^{*}$ 達至極值 1.4394V/cmOe,且 $\alpha_{E,33}^{*}$ 幾乎為一個定值;當f= 0.91, λ_{11}^{*} 、 λ_{22}^{*} 極值約 -7.3969×10⁻¹²Ns/VC。當f= 0.50, $\overline{\lambda}_{33}^{*}$ 極值約 2.5327×10⁻⁷Ns/VC。





圖 A-1 L^* 與 f 之關係



圖 A-2 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係

A-2 BFO[100] 置入CFO[001]

根據(A.2)式得知 BFO[100]之性質,對 BFO[100]/CFO[001]提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$ 時,則 BFO 中的 $e_{11} \cdot e_{12} \cdot e_{13}$ 項會參與耦合的行為,從(3.3)式知道 CFO 材 料性質中的 $q_{31} \cdot q_{32} \cdot q_{33}$ 項因應 BFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此得到 複合材料的 λ_{13}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_2 \rangle$,則 BFO 中的 $e_{22} \cdot e_{23}$ 項會參與耦合的 行為,而 CFO 材料中的 $q_{32} \cdot q_{33}$ 項會因應 BFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle$, 因此得到複合材料的 λ_{23}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BFO 中的 $e_{34} \cdot e_{35}$ 項會參 與耦合的行為,相對的 CFO 中的 $q_{24} \cdot q_{15}$ 項因應 BFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_2 \rangle$ 與 $\langle H_1 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{32}^* 與 λ_{31}^* 。

由等效性質(圖 A-3)得知 BFO[100]/CFO[001]的 λ_{13}^* 於f = 0.44,極值達到 -6.2007×10⁻¹¹Ns/VC。 λ_{23}^* 於f = 0.44,極值達到 6.2007×10⁻¹⁰Ns/VC。 λ_{31}^* 於f = 0.99,極值達到 5.6523×10⁻⁹Ns/VC。 λ_{32}^* 於f = 0.86,極值達到-1.9761×10⁻⁹Ns/VC。

另外因為 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 數值小於 λ_{13}^* 、 λ_{23}^* 、 λ_{31}^* 與 λ_{32}^* 的10⁻³倍,因此視作為 1896 0。由於沒有 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 和 λ_{33}^* 等主對角線上的值,所以主對角線上的 $\boldsymbol{\alpha}_{E}^*$ 為0;而因 為 κ_{13}^* 、 κ_{23}^* 、 κ_{31}^* 和 κ_{32}^* 為0所以 $\boldsymbol{\alpha}_{E,13}^*$ 、 $\boldsymbol{\alpha}_{E,23}^*$ 、 $\boldsymbol{\alpha}_{E,31}^*$ 和 $\boldsymbol{\alpha}_{E,32}^*$ 不存在。







圖 A-3 L^* 與 f 之關係

A-3 BFO[001] 置入CFO[100]

由(4.3)式知道 CFO[100]的材料性質,因此當對 BFO[001]/CFO[100]提供平 均電場 $\langle E_1 \rangle$,則 BFO 中的 $e_{15} \cdot e_{16}$ 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料性質中的 $q_{35} \cdot q_{26}$ 項因應 BFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_3 \rangle \cdot \langle H_2 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{13}^* 與 λ_{12}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_2 \rangle$,則 BFO 中的 $e_{21} \cdot e_{22}$ 項會參與耦合的行為,而 CFO 材料中的 $q_{11} \cdot q_{12}$ 項會因應 BFO 的耦合行為產生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此會得 到複合材料的 λ_{21}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則 BFO 中的 $e_{31} \cdot e_{32} \cdot e_{33}$ 項會參與 耦合的行為,相對的 CFO 中的 $q_{11} \cdot q_{12} \cdot q_{13}$ 項因應 BFO 的耦合行為產生平均磁 場 $\langle H_1 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{31}^* 。

由等效性質(圖 A-4)得知 BFO[001]/CFO[100]的 λ_{12}^* 於f=0.92,極值達到 3.3276×10⁻¹⁰Ns/VC。 λ_{13}^* 於f=0.46,極值達到 1.9103×10⁻⁷Ns/VC。 λ_{21}^* 於f=0.91, 極值達到 2.6019×10⁻⁹Ns/VC。 λ_{31}^* 於f=0.92,極值達到-8.0830×10⁻¹⁰Ns/VC。

另外因為 $\lambda_{11}^* \cdot \lambda_{22}^* \cdot \lambda_{33}^*$ 數值小於 $\lambda_{12}^* \cdot \lambda_{13}^* \cdot \lambda_{21}^*$ 與 λ_{31}^* 的10⁻³倍,所以視作為 1896 0°由於沒有 $\lambda_{11}^* \cdot \lambda_{22}^*$ 和 λ_{33}^* 等主對角線上的值,所以主對角線上的 \mathbf{a}_E^* 也為0; $\kappa_{12}^* \cdot \kappa_{13}^* \cdot \kappa_{21}^*$ 和 κ_{31}^* 為0,所以 $\alpha_{E,12}^* \cdot \alpha_{E,13}^* \cdot \alpha_{E,21}^*$ 和 $\alpha_{E,31}^*$ 不存在。







圖 A-4 L^* 與 f 之關係

A-4 BFO[100] 置入CFO[100]

由於在 A-2 與 A-3 節得 BFO[100]/CFO[001]與 BFO[001]/CFO[100] 等複合材 料之耦合結果,因此當 BFO 與 CFO 之極化方向皆是[100]的時候,則 BFO[100]/ CFO[100]將得到新的耦合性質。

當對BFO[100]/CFO[100]提供平均電場 $\langle E_1 \rangle$,則BFO中的 $e_{11} \cdot e_{12} \cdot e_{13}$ 項會 參與耦合的行為,而CFO材料性質中的 $q_{11} \cdot q_{12} \cdot q_{13}$ 項因應BFO的耦合行為產 生平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{11}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_2 \rangle$,則BFO中 的 e_{26} 項會參與耦合的行為,而CFO材料中的 q_{26} 項因應BFO的耦合行為產生平 均磁場 $\langle H_2 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{22}^* ;如果提供平均電場 $\langle E_3 \rangle$,則BFO中的 e_{35} 項會參與耦合的行為,相對的CFO中的 q_{35} 項因應BFO的耦合行為產生平均 磁場 $\langle H_3 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{33}^* 。

由等效性質(圖 A-5)得知 BFO[100]/CFO[100]的 $\lambda_{11}^* \cdot \lambda_{22}^* \cdot \lambda_{33}^* \oplus \kappa_{11}^* \cdot \kappa_{22}^* \cdot \kappa_{33}^*$, 也就可以得知 $\alpha_{E,11}^* \cdot \alpha_{E,22}^* \oplus \alpha_{E,33}^*$ (圖 A-6)。當f = 0.96時, $\alpha_{E,11}^*$ 極值達至 0.4574V/cmOe。當f = 0.51時, $\alpha_{E,22}^*$ 極值達至-1.0089V/cmOe。當f = 0.39時, $\alpha_{E,33}^*$ 極值達至-1.5657V/cmOe;當f = 0.99時, λ_{11}^* 極值達至 3.9077×10⁻⁹Ns/VC。當f =0.86 時, λ_{22}^* 極值達至-3.7611×10⁻¹⁰Ns/VC。當f = 0.53時, λ_{33}^* 極值達至 -5.2171×10⁻⁹Ns/VC。







圖 A-5 L^* 與 f 之關係



圖 A-6 $\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{E}}^*$ 與 f 之關係

綜合 A-1 到 A-4 節之模擬,可將得到的磁電電壓係數、磁電耦合係數分別 整理成表 A-2 與表 A-3。其中可發現當極化方向為[100]時,等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^{*}$ 從-0.0116V/cmOe 提升到 0.4574V/cmOe,提升了 39 倍;等效磁電電壓係 數 $\alpha_{E,22}^{*}$ 從-0.0116V/cmOe 提升到-1.0089V/cmOe,提升了 86 倍;等效磁電電壓 係數 $\alpha_{E,33}^{*}$ 從 1.4394V/cmOe 提升到-1.5657V/cmOe,提升了 1.08 倍。

	Ι	H	Ш	IV
$lpha^*_{\scriptscriptstyle E,11}$	-0.0116	ES		0.4574
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.67)		8	(<i>f</i> =0.96)
$lpha_{\scriptscriptstyle E,22}^{*}$	-0.0116	1896		-1.0089
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.67)			(<i>f</i> =0.51)
$lpha_{\scriptscriptstyle E,33}^*$	1.4394			-1.5657
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.25)			(<i>f</i> =0.39)

表 A-2 極化方向與磁電電壓係數之關係

I:BFO[001]/CFO[001] II:BFO[100]/CFO[001]

III: BFO [001]/CFO [100] IV: BFO [100]/CFO [100]

Ⅲ:BFO[001]/CFO[100] IV:

IV: BFO[100]/CFO[100]

I:BFO[001]/CFO[001] II:BFO[100]/CFO[001]

	Ι	П	Ш	IV	
1* (NI /NC)	-7.3969×10 ⁻¹²			3.9077×10 ⁻⁹	
λ_{11} (NS/VC)	(<i>f</i> =0.91)		_	(f=0.99)	
λ^* (Ng/MC)			3.3276×10 ⁻¹⁰	_	
λ_{12} (INS/VC)			(<i>f</i> =0.92)		
λ^* (Ng/VC)		-6.2007×10 ⁻¹¹	1.9103×10 ⁻⁷		
$\lambda_{13}(105/VC)$		(f=0.44)	(<i>f</i> =0.46)	_	
2^* (N _a /N _C)			2.6019×10 ⁻⁹		
$\lambda_{21}(1NS/VC)$		Jun Internet	(<i>f</i> =0.91)		
2^* (N ₁ /N ₁ C)	-7.3969×10 ⁻¹²	FC		-3.7611×10 ⁻¹⁰	
$\lambda_{22}(1NS/VC)$	(<i>f</i> =0.91)			(<i>f</i> =0.86)	
λ^* (Ng/VC)		6.2007×10 ⁻¹⁰			
$\lambda_{23}(105/VC)$		(<i>f</i> =0.44)			
λ^* (Ng/VC)		5.6523×10 ⁻⁹	-8.0830×10 ⁻¹⁰		
$\lambda_{31}(105/VC)$		(<i>f</i> =0.99)	(<i>f</i> =0.92)		
λ^* (Ng/VC)		-1.9761×10 ⁻⁹			
$\lambda_{32}(105/VC)$		(f=0.86)			
λ^* (Ng/VC)	2.5327×10 ⁻⁷			-5.2171×10 ⁻⁹	
$\lambda_{33}(105/VC)$	(f=0.50)			(f=0.53)	

表 A-3 極化方向與磁電耦合係數之關係

附錄 B CoFe₂O₄ 置入 BiFeO₃之壓電壓磁複合材料

B-1 CFO[001] 置入 BFO[001]

利用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與有限元素法探討 CFO [001] 置入 BFO [001] 形式之複合材料(圖 B-1),並將其表示為 CFO [001]/BFO [001]。當 f=0 時代表材 料還未置入任何的 CFO,材料呈現完整的 BFO 性質,而當 f=1 時,則代表 CFO 完全取代 BFO,呈現完整的 CFO 性質。在這過程中,複合材料的等效性質會由 原本 BFO 的性質慢慢轉變為 CFO 的性質。

CFO [001]/BFO [001]之耦合情形,當對其提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$ 時,CFO中的 q_{15} 項會參與耦合的行為,而BFO材料中的 e_{15} 項因應CFO的耦合行為產生電場 $\langle E_1 \rangle$,因此可以得到複合材料的 λ_{11}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,則CFO中的 q_{24} 項會參與耦合的行為,而BFO中的 e_{24} 會因應CFO的耦合行為產生均電場 $\langle E_2 \rangle$,因此 會得到複合材料的 λ_{22}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,則CFO中的 $q_{31} \cdot q_{32} \cdot q_{33}$ 項 會參與耦合的行為,BFO材料中的 $e_{31} \cdot e_{32} \cdot e_{33}$ 會因應CFO的耦合行為產生平 均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{33}^* 。

本節模擬得到 CFO [001]/BFO [001]之等效磁電電壓係數 a_{E}^{*} ,其模擬結果(圖B-2)發現當內含物的體積比f=0.51時,在MT的曲線中得到 $\alpha_{E,11}^{*}$ 的極值 -0.0229V/cmOe。由於材料晶格對稱性的關係, λ_{22}^{*} 會等於 λ_{11}^{*} 且 κ_{22}^{*} 會等於 κ_{11}^{*} ,所以 $\alpha_{E,22}^{*}$ 也會與 $\alpha_{E,11}^{*}$ 同在f=0.51時,極值達至-0.0229V/cmOe。當f=0.76, $\alpha_{E,33}^{*}$ 種值達至 1.4382V/cmOe,且 $\alpha_{E,11}^{*}$ 、 $\alpha_{E,22}^{*}$ 、 $\alpha_{E,33}^{*}$ 幾乎為一個定值;當f=0.39, λ_{11}^{*} 、 λ_{22}^{*} 極值達至-5.5322×10⁻¹¹Ns/VC。當f=0.50, λ_{33}^{*} 極值達至 1.7605×10⁻⁷Ns/VC。



圖 B-1 \mathbf{L}^* 與f之關係



圖 B-2 α_{E}^{*} 與 f 之關係

B-2 CFO[100] 置入 BFO[001]

根據(4.3)式得知 CFO [100]之性質,對 CFO [100]/BFO [001]提供平均磁場 (H_1),則 CFO 中的 $q_{11} \times q_{12} \times q_{13}$ 項會參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 $e_{21} \times e_{22}$ 項與 $e_{31} \times e_{32} \times e_{33}$ 項會因應 CFO 的耦合行為產生平均電場 $\langle E_2 \rangle \cdot \langle E_3 \rangle$, 因此會得到複合材料的 $\lambda_{21}^* \times \lambda_{31}^*$;如果提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,則 CFO 中的 q_{26} 項會 參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 e_{16} 項會因應 CFO 的耦合行為產生平均 電場 $\langle E_1 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{12}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,則 CFO 中的 q_{35} 項 會參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 e_{15} 項會因應 CFO 的耦合行為產生平 均電場 $\langle E_1 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{13}^* 。

由等效性質(圖 B-3)得知 CFO [100]/BFO [001]的 λ_{12}^* 於f = 0.65,極值達到 4.6508×10⁻¹⁰Ns/VC。 λ_{13}^* 於f = 0.80,極值達到 3.0812×10⁻⁸Ns/VC。 λ_{21}^* 於f = 0.76,極值達到 1.2636×10⁻⁹Ns/VC。 λ_{31}^* 於f = 0.27,極值達到-2.1789×10⁻⁹Ns/VC。

另外因為 λ_{11}^{*} 、 λ_{22}^{*} 、 λ_{33}^{*} 數值小於 λ_{12}^{*} 、 λ_{13}^{*} 、 λ_{21}^{*} 與 λ_{31}^{*} 的 10^{3} 倍,所以視作為 0°由於沒有 λ_{11}^{*} 、 λ_{22}^{*} 和 λ_{33}^{*} 等主對角線上的值,所以主對角線上的 \mathfrak{a}_{E}^{*} 也為0; κ_{12}^{*} 、 κ_{13}^{*} 、 κ_{21}^{*} 和 κ_{31}^{*} 為0,所以 $\mathfrak{a}_{E,12}^{*}$ 、 $\mathfrak{a}_{E,13}^{*}$ 、 $\mathfrak{a}_{E,21}^{*}$ 和 $\mathfrak{a}_{E,31}^{*}$ 不存在。





圖 B-3 L^* 與f之關係

 μ_1

0.9

μ^{*}₃₃

0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 Volume Fraction of Inclusion

(e) **µ**^{*}

0

0.1

2

1.5

0.5

-0.5

0.

* * * * 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 Volume Fraction of Inclusion

(f) λ^*

0.8 0.9

B-3 CFO[001] 置入 BFO[100]

根據(A.2)式得知 BFO[100]之性質,對 CFO[001]/BFO[100]提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$, 則 CFO 中的 q_{15} 項會參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 e_{35} 項會因應 CFO 的耦合行為產生平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{31}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$, 則 CFO 中的 q_{24} 項會參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 e_{34} 項會因應 CFO 的耦合行為產生平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{32}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$, 則 CFO 中的 $q_{31} \times q_{32} \times q_{33}$ 項會參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 $e_{22} \times e_{23}$ 項與 $e_{11} \times e_{12} \times e_{13}$ 項會因應 CFO 的耦合行為產生平均電場 $\langle E_2 \rangle$ 與 $\langle E_1 \rangle$,因此得 到複合材料的 λ_{23}^* 與 λ_{13}^* 。

由等效性質(圖 B-4)得知 CFO [001]/BFO [100]的 λ_{13}^* 於f = 0.88,極值達到 -2.2043×10⁻¹⁰Ns/VC。 λ_{23}^* 於f = 0.88,極值達到 2.2042×10⁻⁹Ns/VC。 λ_{31}^* 於f = 0.15, 極值達到 7.8232×10⁻⁸Ns/VC。 λ_{32}^* 於f = 0.46,極值達到 -8.6953×10⁻⁹Ns/VC。

另外因為 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 數值小於 λ_{13}^* 、 λ_{23}^* 、 λ_{31}^* 與 λ_{32}^* 的 10^3 倍,因此視作為 **1896** 0。由於沒有 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 和 λ_{33}^* 等主對角線上的值,所以主對角線上的 a_E^* 為0;而因 為 κ_{13}^* 、 κ_{23}^* 、 κ_{31}^* 和 κ_{32}^* 為0所以 $a_{E,13}^*$ 、 $a_{E,23}^*$ 、 $a_{E,31}^*$ 和 $a_{E,32}^*$ 不存在。







圖 B-4 L^* 與f之關係

B-4 CFO[100] 置入 BFO[100]

由於在 B-2 與 B-3 節得 CFO [100]/BFO [001]與 CFO [001]/BFO [100] 等複合材 料之耦合結果,因此當 BFO 與 CFO 之極化方向皆是[100]的時候,則 CFO [100]/ BFO [100]將得到新的耦合性質。

當對 CFO [100]/BFO [100] 提供平均磁場 $\langle H_1 \rangle$,則 CFO 中的 $q_{11} \cdot q_{12} \cdot q_{13}$ 項 會參與耦合的行為,而 BFO 材料性質中的 $e_{11} \cdot e_{12} \cdot e_{13}$ 項因應 CFO 的耦合行為 產生平均電場 $\langle E_1 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{11}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_2 \rangle$,則 CFO 中的 q_{26} 項會參與耦合的行為,而 BFO 材料中的 e_{26} 項因應 CFO 的耦合行為產生 平均電場 $\langle E_2 \rangle$,因此會得到複合材料的 λ_{22}^* ;如果提供平均磁場 $\langle H_3 \rangle$,則 CFO 中的 q_{35} 項會參與耦合的行為,相對的 BFO 中的 e_{35} 項因應 CFO 的耦合行為產生 平均電場 $\langle E_3 \rangle$,因此得到複合材料的 λ_{33}^* 。

由等效性質(圖 B-5)得知 CFO [100]/ BFO [100]的 $\lambda_{11}^* \land \lambda_{22}^* \land \lambda_{33}^* 與 \kappa_{11}^* \land \kappa_{22}^* \land \kappa_{33}^*$,也就可以得知 $\alpha_{E,11}^* \land \alpha_{E,22}^* 與 \alpha_{E,33}^*$ (圖 B-6)。當 f = 0.99時, $\alpha_{E,11}^*$ 極值達至 0.9159V/cmOe。當 f = 0.98時, $\alpha_{E,22}^*$ 極值達至-1.0874V/cmOe。當 f = 0.65時, $\alpha_{E,33}^*$ 極值達至-1.5346V/cmOe;當 f = 0.18時, λ_{11}^* 極值達至 6.3402×10⁻⁹Ns/VC。當 f = 0.90時, λ_{22}^* 極值達至-2.2642×10⁻¹⁰Ns/VC。當 f = 0.48時, λ_{33}^* 極值達至 -4.4853×10⁻⁹Ns/VC。











(e) **µ**^{*}

0

0.9

圖 B-5 L^* 與f之關係



圖 B-6 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係

綜合 B-1 到 B-4 節之模擬,可將得到的磁電電壓係數、磁電耦合係數分別 整理成表 B-1 與表 B-2。其中可發現當極化方向為[100]時,等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^{*}$ 從-0.0229V/cmOe 提升到 0.9159V/cmOe,提升了 40 倍;等效磁電電壓係 數 $\alpha_{E,22}^{*}$ 從-0.0229V/cmOe 提升到-1.0874V/cmOe,提升了 47 倍;等效磁電電壓 係數 $\alpha_{E,33}^{*}$ 從 1.4382V/cmOe 提升到-1.5346V/cmOe,提升了 1.06 倍。

	I	Π	Ш	IV
α^*_{E11}	-0.0229	ES		0.9159
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.51)		8	(<i>f</i> =0.99)
α^*_{E22}	-0.0229	1896		-1.0874
(V/cmOe)	(f=0.51)			(<i>f</i> =0.98)
$lpha_{E,33}^*$	1.4382			-1.5346
(V/cmOe)	(<i>f</i> =0.76)			(<i>f</i> =0.65)

表 B-1 極化方向與磁電電壓係數之關係

I : CFO [001]/BFO [001] П : CFO [100]/BFO [001] П: CFO [001]/BFO [100] IV: CFO [100]/BFO [100]

Ⅲ: CFO [001]/BFO [100] IV: CFO [100]/BFO [100]

I:CFO[001]/BFO[001] II:CFO[100]/BFO[001]

	Ι	П	Ш	IV	
1* (N. /MO)	-5.5322×10 ⁻¹¹			6.3402×10 ⁻⁹	
λ_{11} (NS/VC)	(f=0.39)			(<i>f</i> =0.18)	
2^* (Na/MC)		4.6508×10 ⁻¹⁰			
λ_{12} (INS/VC)		(f=0.65)		_	
2^* (Na/MC)		3.0812×10 ⁻⁸	-2.2043×10 ⁻¹⁰		
λ_{13} (INS/VC)		(f=0.80)	(f=0.88)	_	
1^* (N-/MO)		1.2636×10 ⁻⁹			
λ_{21} (NS/VC)	_	(f=0.76)			
1^* (N-/MO)	-5.5322×10 ⁻¹¹	FER		-2.2642×10 ⁻¹⁰	
λ_{22} (NS/VC)	(f=0.39)			(<i>f</i> =0.90)	
λ^* (Ng/NC)		1896	2.2042×10 ⁻⁹		
$\lambda_{23}(105/VC)$			(f=0.88)		
λ^* (Ng/MC)		-2.1789×10 ⁻⁹	7.8232×10 ⁻⁸		
$\lambda_{31}(105/VC)$		(<i>f</i> =0.27)	(<i>f</i> =0.15)		
λ^* (Ng/VC)			-8.6953×10 ⁻⁹		
$\lambda_{32}(105/VC)$			(<i>f</i> =0.46)		
λ^* (Ng/VC)	1.7605×10 ⁻⁷			-4.4853×10 ⁻⁹	
$\lambda_{33}(105/VC)$	(<i>f</i> =0.50)			(<i>f</i> =0.48)	

表 B-2 極化方向與磁電耦合係數之關係
附錄 C BiFeO3 置入 CoFe2O4 之最佳磁電效應

本節主要是將 BFO 置入 CFO 的複合形式,將兩種材料的極化方向各自旋轉, 再相互搭配來達到等效電磁效應最佳化的耦合結果。在第二章和附錄 A 中提到 相關 BFO 的材料性質。由於 BFO 有 3m 的對稱性質,因此旋轉 α 角時,每120°會 出現對稱性質,所以旋轉 $\alpha < \beta < \gamma$ 的角度範圍分別為0°~120°、0°~180°與 0°~180°,而旋轉角度的間隔為3°。

C-1 BFO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 α_{E11}^*

附錄 A-1 中得知 BFO [001]/CFO [001]之最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0116V/cmOe 且發生 在 f = 0.67,因此計算不同極化方向之磁電效應時固定 f = 0.67,再比較各種極化 方向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為 -5.8232V/cmOe,其對應的尤拉角為 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (\alpha, 108^\circ, 54^\circ)$ 與 $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (60^\circ, 84^\circ, 96^\circ)$ 。圖 C-1a 為固定 $\alpha_m = \alpha \cdot \beta_m = 108^\circ \cdot \gamma_m = 54^\circ$ 與 $\alpha_i = 60^\circ$, 得到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_i \cdot \gamma_i$ 之關係;圖 C-1b 為固定 $\alpha_i = 60^\circ \cdot \beta_i = 84^\circ \cdot \gamma_i = 96^\circ$ 與 $\alpha_m = \alpha$, 得到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_m \cdot \gamma_m$ 之關係。

由其等效性質(圖 C-2)知當f = 0.86時, λ_{11}^* 之極值達至-2.4533×10⁻⁹Ns/VC 。當f = 0.99時, λ_{22}^* 之極值達至 3.6722×10⁻⁹Ns/VC。當f = 0.43時, λ_{23}^* 之極值達 至 7.7377×10⁻⁹Ns/VC。當f = 0.99時, λ_{32}^* 之極值達至-1.9561×10⁻⁹Ns/VC。當f = 0.52時, λ_{33}^* 之極值達至 2.1870×10⁻⁸Ns/VC。

由 $\boldsymbol{\alpha}_{E}^{*}$ (圖 C-3)之結果得知,當f=0.54時, $\boldsymbol{\alpha}_{E,11}^{*}$ 之極值達至-6.0308V/cmOe。 當f=0.69時, $\boldsymbol{\alpha}_{E,22}^{*}$ 之極值達至 0.4519V/cmOe。當f=0.22時, $\boldsymbol{\alpha}_{E,33}^{*}$ 之極值達 至 6.6109V/cmOe。





(b)

圖 C-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_i \land \beta_i \land \gamma_i \land \beta_m \land \gamma_m$ 於f = 0.67之關係











圖 C-2 L^* 與f之關係



圖 C-3 α_{E}^{*} 與 f 之關係

C-2 BFO 置入 CFO 之等效磁電電壓係數 α_{E33}^*

附錄 A-1 中得知 BFO [001]/CFO [001]之最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 為 1.4394V/cmOe 且發生在 f = 0.25,因此計算不同極化方向之磁電效應時固定 f = 0.25,再比較各種極化方 向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 為 $-15.2999V/cmOe, 其對應的尤拉角為(<math>\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$) = ($\alpha, 90^\circ, 105^\circ$)與 ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) = ($60^\circ, 90^\circ, 21^\circ$)。圖 C-4a 為固定 $\alpha_m = \alpha \cdot \beta_m = 90^\circ \cdot \gamma_m = 105^\circ$ 與 $\alpha_i = 60^\circ$, 得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 $\beta_m \cdot \gamma_m$ 之關係;圖 C-4b 為固定 $\alpha_i = 60^\circ \cdot \beta_i = 90^\circ \cdot \gamma_i = 21^\circ$ 與 $\alpha_m = \alpha$, 得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 $\beta_m \cdot \gamma_m$ 之關係。

由其等效性質(圖 C-5)知當f = 0.83時, $\lambda_{11}^* \ge$ 極值達至 3.6377×10^{-10} Ns/VC。 當f = 0.86時, $\lambda_{12}^* \ge$ 極值達至 1.1231×10^{-9} Ns/VC。當f = 0.86時, $\lambda_{21}^* \ge$ 極值達至 1.1231×10^{-9} Ns/VC。當f = 0.99時, $\lambda_{22}^* \ge$ 極值達至 1.4389×10^{-9} Ns/VC。當f = 0.52時, $\lambda_{33}^* \ge$ 極值達至 -5.2341×10^{-8} Ns/VC。 由 $\boldsymbol{\alpha}_{E}^*$ (圖 C-6)之結果得知,當f = 0.48時, $\boldsymbol{\alpha}_{E,11}^* \ge$ 極值達至 0.9793V/cmOe。 當f = 0.62時, $\boldsymbol{\alpha}_{E,22}^* \ge$ 極值達至 2.9010V/cmOe。當f = 0.25時, $\boldsymbol{\alpha}_{E,33}^* \ge$ 極值達

至-15.2999V/cmOe。



(b)

圖 C-4 $\alpha_{E,33}^*$ 與 α_i 、 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於f=0.25之關係







圖 C-5 L^* 與 f 之關係



圖 C-6 a_{E}^{*} 與f之關係

C-3 結論

將 C-1 與 C-2 之磁電效應最佳化模擬整理於表 C-1,其中最佳化之 $\alpha_{E,11}^*$ 由 原本的-0.0116V/cmOe 提升到-6.0308V/cmOe,提升約 520 倍。 $\alpha_{E,33}^*$ 由原本的 1.4394V/cmOe 提升到-15.2999V/cmOe,提升約 11 倍。

	f	BFO/CFO $(\alpha_{\rm m}, \beta_{\rm m}, \gamma_{\rm m}) = (0^{\circ}, 108^{\circ}, 54^{\circ})$ $(\alpha_{\rm i}, \beta_{\rm i}, \gamma_{\rm i}) = (60^{\circ}, 84^{\circ}, 96^{\circ})$	f	BFO/CFO $(\alpha_{\rm m}, \beta_{\rm m}, \gamma_{\rm m}) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 105^{\circ})$ $(\alpha_{\rm i}, \beta_{\rm i}, \gamma_{\rm i}) = (60^{\circ}, 90^{\circ}, 21^{\circ})$
λ_{11}^* (Ns/VC)	0.86	-2.4533×10 ⁻⁹	0.83	3.6377×10 ⁻¹⁰
λ_{12}^* (Ns/VC)			0.86	1.1231×10 ⁻⁹
λ_{21}^* (Ns/VC)	_	JUL	0.86	1.1231×10 ⁻⁹
λ_{22}^* (Ns/VC)	0.99	3.6722×103	0.99	1.4389×10 ⁻⁹
λ_{23}^* (Ns/VC)	0.43	7.7377×10 ⁻⁹	馬	_
λ_{32}^* (Ns/VC)	0.99	-1.9561×10 ⁻⁹		_
λ_{33}^* (Ns/VC)	0.52	2.1870×10 ⁻⁸	0.52	-5.2431×10 ⁻⁸
$\alpha^*_{E,11}$ (V/cmOe)	0.54	-6.0308	0.48	0.9793
$\alpha^*_{E,22}$ (V/cmOe)	0.69	0.4519	0.62	2.9010
$\alpha^*_{E,33}$ (V/cmOe)	0.22	6.6109	0.25	-15.2999

表 C-1 磁電耦合效應之最佳化

附錄 D CoFe₂O₄ 置入 BiFeO₃ 之最佳磁電效應

本節主要是將CFO 置入BFO 的複合形式,將兩種材料的極化方向各自旋轉, 再相互搭配來達到等效電磁效應最佳化的耦合結果,其旋轉α、β、γ的角度範 圍分別為0°~120°、0°~180°與0°~180°,而旋轉角度的間隔為6°。

D-1 CFO 置入 BFO 之等效磁電電壓係數 α_{E11}^*

附錄 B-1 中得知 CFO [001]/BFO [001]之最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 為-0.0229V/cmOe 且發生在 f = 0.51,因此計算不同極化方向之磁電效應時固定 f = 0.51,再比較各 種極化方向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為 -1.1229V/cmOe,其對應的尤拉角為 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (60^\circ, 90^\circ, 90^\circ)$ 與 $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (\alpha, 90^\circ, 27^\circ)$ 。圖 D-1a 為固定 $\alpha_m = 60^\circ \cdot \beta_m = 90^\circ \cdot \gamma_m = 90^\circ$ 與 $\alpha_i = \alpha$, 得到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_i \cdot \gamma_i$ 之關係;圖 D-1b 為固定 $\alpha_i = \alpha \cdot \beta_i = 90^\circ \cdot \gamma_i = 27^\circ$ 與 $\alpha_m = 60^\circ$, 得到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_m \cdot \gamma_m$ 之關係。

由其等效性質(圖 D-2)知當f = 0.79時,得到 λ_{11}^* 極值 -1.9338×10^{-9} Ns/VC。當 f = 0.23時,得到 λ_{12}^* 極值 -6.3968×10^{-9} Ns/VC。當f = 0.54時,得到 λ_{21}^* 極值 1.4607×10^{-10} Ns/VC。當f = 0.18時,得到 λ_{22}^* 極值 2.9563×10^{-9} Ns/VC。當f = 0.48時,得到 λ_{33}^* 極值 3.7925×10^{-8} Ns/VC。

由 $\mathfrak{a}_{E}^{*}(B D-3)$ 之結果得知,當f=0.97時,得到 $\alpha_{E,11}^{*}$ 極值-5.3753V/cmOe。當f=0.99時,得到 $\alpha_{E,12}^{*}$ 極值-37.2991V/cmOe。當f=0.78時,得到 $\alpha_{E,21}^{*}$ 極值 0.1952V/cmOe。當f=0.88時,得到 $\alpha_{E,22}^{*}$ 極值 0.0736V/cmOe。當f=0.73時,得 到 $\alpha_{E,33}^{*}$ 極值 12.7648V/cmOe。



(b)

圖 D-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 α_m 、 β_m 、 γ_m 於f=0.51之關係











圖 D-2 L^* 與f之關係



圖 D-3 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係

D-2 CFO 置入 BFO 之等效磁電電壓係數 α_{E33}^*

附錄 B-1 中得知 CFO [001]/BFO [001]之最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 為 1.4381V/cmOe 且發生在 f = 0.76,因此計算不同極化方向之磁電效應時固定 f = 0.76,再比較各種極化方 向產生的磁電效應並記錄極值發生處。經過旋轉後,得到最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 為 -15.0839V/cmOe,其對應的尤拉角為 ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$) = (0°,90°,162°)與 ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) = ($\alpha, 90^\circ, 78^\circ$)。圖 D-4a 為固定 $\alpha_m = 0^\circ \cdot \beta_m = 90^\circ \cdot \gamma_m = 162^\circ \oplus \alpha_i = \alpha$, 得到 $\alpha_{E,33}^*$ 與 $\beta_i \cdot \gamma_i$ 之關係;圖 D-4b 為固定 $\alpha_i = \alpha \cdot \beta_i = 90^\circ \cdot \gamma_i = 78^\circ \oplus \alpha_m = 0^\circ$, 得到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\beta_m \cdot \gamma_m$ 之關係。

由其等效性質(圖 D-5)知當f= 0.91 時,得到 λ_{11}^* 極值 7.8063×10⁻¹⁰Ns/VC。當 f= 0.81 時,得到 λ_{12}^* 極值-5.9834×10⁻¹⁰Ns/VC。當f= 0.17 時,得到 λ_{21}^* 極值 5.3224×10⁻⁹Ns/VC。當f= 0.61 時,得到 λ_{22}^* 極值 2.5110×10⁻⁹Ns/VC。當f= 0.48 時,得到 λ_{33}^* 極值-4.5703×10⁸Ns/VC。 由 \mathfrak{a}_{E}^* (圖 D-6)之結果得知,當f= 0.99 時,得到 $\mathfrak{a}_{E,11}^*$ 極值 1.2505V/cmOe。當

f=0.99時,得到 $\alpha_{E,12}^{*}$ 極值-2.1110V/cmOe。當f=0.99時,得到 $\alpha_{E,21}^{*}$ 極值 4.2013V/cmOe。當f=0.97時,得到 $\alpha_{E,22}^{*}$ 極值 3.6254V/cmOe。當f=0.75時,得 到 $\alpha_{E,33}^{*}$ 極值-15.0843V/cmOe。



(b)

圖 D-4 $\alpha_{E,33}^*$ 與 $\beta_i \cdot \gamma_i \cdot \alpha_m \cdot \beta_m \cdot \gamma_m$ 於f = 0.76之關係







圖 D-5 \mathbf{L}^{*} 與f之關係



圖 D-6 $\alpha_{\rm E}^*$ 與 f 之關係

D-3 結論

將 D-1 與 D-2 之磁電效應最佳化模擬整理於表 D-1,其中最佳化之 $\alpha_{E,11}^*$ 為由 原本的-0.0229V/cmOe 提升到-5.3753V/cmOe,提升約 235 倍。 $\alpha_{E,33}^*$ 由原本的 1.4382V/cmOe 提升到-15.0843V/cmOe,提升約 11 倍。

	f	BFO/CFO $(\alpha_{\rm m}, \beta_{\rm m}, \gamma_{\rm m}) = (60^{\circ}, 90^{\circ}, 90^{\circ})$ $(\alpha_{\rm i}, \beta_{\rm i}, \gamma_{\rm i}) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 27^{\circ})$	f	BFO/CFO $(\alpha_{\rm m}, \beta_{\rm m}, \gamma_{\rm m}) = (0^{\circ}, 90^{\circ}, 105^{\circ})$ $(\alpha_{\rm i}, \beta_{\rm i}, \gamma_{\rm i}) = (60^{\circ}, 90^{\circ}, 21^{\circ})$
λ_{11}^* (Ns/VC)	0.79	-1.9338×10 ⁻⁹	0.91	7.8063×10 ⁻¹⁰
λ_{12}^* (Ns/VC)	0.23	-6.3968×10 ⁻⁹	0.81	-5.9834×10 ⁻¹⁰
λ_{21}^* (Ns/VC)	0.54	1.4607×10 ⁻¹⁰	0.17	5.3224×10 ⁻⁹
λ_{22}^* (Ns/VC)	0.18	2.9563×10°	0.61	2.5110×10 ⁻⁹
λ_{33}^* (Ns/VC)	0.48	3.7925×10 ⁻⁸	0.48	-4.5703×10 ⁻⁸
$\alpha_{E,11}^*$ (V/cmOe)	0.97	-5.3753	0.99	1.2505
$\alpha^*_{E,12}$ (V/cmOe)	0.99	-37.2991	0.99	-2.1110
$\alpha^*_{E,21}$ (V/cmOe)	0.78	0.1952	0.99	4.2013
$\alpha^*_{E,22}$ (V/cmOe)	0.88	0.0736	0.97	3.6254
$\alpha^*_{E,33}$ (V/cmOe)	0.73	12.7648	0.75	-15.0843

表 D-1 磁電耦合效應之最佳化