


國立交通大學

土木工程學系

碩士論文

壓電壓磁顆粒複合材料磁電耦合效應之最佳化



**Optimization of magnetoelectricity
in piezoelectric-piezomagnetic spherical
particulate composites**

研究生：郭祐旻

指導教授：郭心怡 博士

中華民國 101 年 7 月

壓電壓磁顆粒複合材料磁電耦合效應之最佳化

**Optimization of magnetoelectricity
in piezoelectric-piezomagnetic spherical particulate composites**

研究生：郭祐旻

Student : Yu-Min Kuo

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 2012

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 101 年 7 月

中文摘要

磁電耦合效應是電場與磁場之間藉由應變相互轉換的現象，在記憶體、感測器應用上有相當大的潛力。由於單相多鐵性材料的磁電耦合效應太微弱而不足以應用，所以發展出雙相或多相多鐵性複合材料，藉此來提升磁電耦合效應。然而壓電與壓磁材料為非等向性材料，因此改變極化方向能進一步提升磁電耦合效應。

本研究使用之壓電材料為鈮酸鋰 (LiNbO_3 , LNO) 與鈦酸鋇 (BaTiO_3 , BTO)，壓磁材料為鈷鐵氧 (CoFe_2O_4 , CFO)，利用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與尤拉角來尋找最佳磁電耦合效應之體積比與極化方向，最後運用 COMSOL Multiphysics 有限元素軟體驗證結果。研究結果顯示，經過極化方向與磁軸方向的轉換後，LNO[001]/CFO[001] 之最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 提升約 1.19 倍；CFO[001]/LNO[001] 之最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 提升約 1.27 倍。若將壓電材料換成 BTO，旋轉極化方向之結果發現磁電電壓係數皆沒有提升。更進一步我們發現，壓電材料之壓電係數中， e_{15} 對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響最大，且 LNO-CFO 與 BTO-CFO 之最佳極化方向相當靠近 LNO 與 BTO 壓電係數 e_{15} 之最佳極化方向。

關鍵字：磁電效應、極化方向、最佳化、多鐵性、壓電、壓磁、圓球顆粒、複合材料、Mori-Tanaka 模型、有限元素法

Abstract

Magnetolectricity (ME) effect refers to the coupling between electric and magnetic fields. These make them particularly appealing and promising for a wide range of applications, such as four-state memory cells and large area sensitive detection of magnetic fields. However, the ME effect in single-phase materials is rather weak or cannot be observed at room temperature. Composite materials made of piezoelectric and piezomagnetic phases, on the other hand, offer an alternative option for the improvement of ME coupling.

This work studies the magnetolectricity of a spherical particulate composite made of piezoelectric and piezomagnetic phases. The ME effect of crystallographic orientation and volume fraction is investigated by the Mori-Tanaka micromechanical approach. The results are in good agreement with those predicted by finite element analysis. Based on this micromechanical method, we show that the effective ME voltage coefficient can be enhanced many-fold at the optimal orientation compared to those at normal cut. For example, the ME voltage coefficient at the optimal orientation is 1.19 times larger than that at the normal orientation of LiNbO_3 particulates in a CoFe_2O_4 matrix, while the optimal coupling coefficient is 1.27 times larger than that at the normal cut of CoFe_2O_4 particulates in a LiNbO_3 matrix. In addition, the normal orientation is the best of BaTiO_3 - CoFe_2O_4 composites. Finally, we observe that the ME voltage coefficient is sensitive to the piezoelectric constant e_{15} . The optimal orientation of ME voltage coefficient is near that of the piezoelectric constant e_{15} .

Keywords: Magnetolectricity Effect; Crystallographic Orientation; Optimization; Piezoelectric; Piezomagnetic; Spherical Particulate; Composite; Mori-Tanaka Model; Finite Element Analysis

誌謝

剛進入研究所時，有時候會問自己為什麼要讀研究所，那時只是跟著大家一起進修與單純想要進步的動機，並不清楚讀研究所對自己的幫助是甚麼。經過兩年的歷練，發現讀研究所不只是在專業科目的了解，在遇到問題的解決能力與研究結果的分析上也有了深刻的認知，這是讀研究所最重要的收穫。

首先要感謝指導教授郭心怡老師這兩年細心的指導，讓學生學習到研究上的態度與方法，以及活用知識的能力。此外，老師也指出學生需要進步的地方，讓學生更進一步的了解自己。在研究論文上，也要感謝中研院的郭志禹老師與系上陳誠直老師於口試上給予學生寶貴的建議，讓學生的研究論文更佳完整。

接著要感謝在同研究室一起努力的夥伴，勇量、自勝、晟祐、舒含、毓翔，因為有你們的幫助，才讓我能順利畢業；在此也要感謝結構組的同學們在學業上的幫助，以及生活中陪伴我的朋友們。

最後要感謝我的雙親，在我求學過程中不辭辛勞地為我付出，常常叮嚀在外住宿的我要注意飲食的健康，因為有你們的支持，我才能順利完成學業。要感謝的人與事相當多，我都銘記在心，在此也期許自己未來能夠為社會貢獻一份微薄的力量。

目錄

中文摘要	I
Abstract	II
誌謝	III
目錄	IV
表目錄	VII
圖目錄	IX
符號表	XII
第一章 導論	1
1-1 研究背景與目的	1
1-2 多鐵性材料	2
1-2-1 壓電材料	4
1-2-2 磁致伸縮材料	5
1-3 文獻回顧	5
1-3-1 雙相複合材料	6
1-3-2 極化方向對磁電耦合效應之影響	7
1-4 本文架構	8
第二章 理論架構	9
2-1 材料組成律與等效材料性質	9
2-1-1 材料組成律與統御方程式	9
2-1-2 複合材料等效材料性質	12
2-1-3 材料的選擇	14
2-2 微觀力學模型	16
2-2-1 等效夾雜理論	16
2-2-2 廣義 Eshelby 張量	17

2-2-3 Dilute 模式	20
2-2-4 Mori-Tanaka 模式	21
2-3 尤拉角與張量轉換	23
2-4 有限元素法	26
2-4-1 體積代表元素	26
2-4-2 交界面連續條件與週期性邊界條件	27
2-4-3 等效材料性質之計算	27
2-4-4 有限元素法建模流程	29
2-4-5 體積代表元素選擇與收斂性分析	31
第三章 特殊極化方向之壓電壓磁顆粒複合材料	45
3-1 模擬案例	45
3-2 LiNbO_3 置入 CoFeO_4 之壓電壓磁複合材料	49
3-2-1 LNO[001] 置入 CFO[001]	49
3-2-2 LNO[100] 置入 CFO[100]	53
3-2-3 LNO[001] 置入 CFO[100]	56
3-2-4 LNO[100] 置入 CFO[001]	59
3-3 CoFeO_4 置入 LiNbO_3 之壓電壓磁複合材料	61
3-3-1 CFO[001] 置入 LNO[001]	61
3-3-2 CFO[100] 置入 LNO[100]	65
3-3-3 CFO[001] 置入 LNO[100]	68
3-3-4 CFO[100] 置入 LNO[001]	71
3-4 結果與討論	73
3-4-1 特殊極化方向	73
3-4-2 實驗數據與理論分析	78
第四章 磁電耦合效應之最佳化	80
4-1 LiNbO_3 置入 CoFeO_4 之最佳磁電耦合效應	80

4-2 CoFeO ₄ 置入LiNbO ₃ 之最佳磁電耦合效應.....	91
4-3 結果與討論.....	99
4-3-1 最佳磁電耦合效應之極化方向.....	99
4-3-2 LNO-CFO 與 BTO-CFO 之比較.....	101
第五章 結論與未來展望.....	110
5-1 結論.....	110
5-2 未來展望.....	112
參考文獻.....	113
附錄 A BaTiO ₃ 置入CoFeO ₄ 之壓電壓磁複合材料.....	118
A-1 BTO[001]置入 CFO[001].....	119
A-2 BTO[001]置入 CFO[100].....	122
附錄 B CoFeO ₄ 置入BaTiO ₃ 之壓電壓磁複合材料.....	124
B-1 CFO[001]置入 BTO[001].....	124
B-2 CFO[001]置入 BTO[100].....	128
B-3 結論.....	130
附錄 C BaTiO ₃ 置入CoFeO ₄ 之最佳磁電耦合效應.....	132
附錄 D CoFeO ₄ 置入BaTiO ₃ 之最佳磁電耦合效應.....	135

表目錄

表 2-1 材料性質	15
表 2-2 伺服器規格	31
表 2-3 有限元素法之網格數量與自由度數量	43
表 2-4 LNO[001]/CFO[001]之收斂性分析	43
表 2-5 BTO[001]/CFO[001]之收斂性分析	44
表 3-1 LNO-CFO 複合材料配置形式	45
表 3-2 LNO 與 CFO 於[001]與[100]之材料性質	48
表 3-3 特殊極化方向之最佳磁電電壓係數 α_E^* (V/cmOe)整理	75
表 3-4 LNO/CFO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* (Ns/VC)整理	76
表 3-5 CFO/LNO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* 整理	77
表 4-1 LNO/CFO 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 對應之尤拉角	82
表 4-2 LNO/CFO 最佳 $\alpha_{E,22}^*$ 對應之尤拉角	83
表 4-3 LNO/CFO 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 對應之尤拉角	84
表 4-4 CFO/LNO 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 對應之尤拉角	92
表 4-5 CFO/LNO 最佳 $\alpha_{E,22}^*$ 對應之尤拉角	93
表 4-6 CFO/LNO 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 對應之尤拉角	93
表 4-7 磁電耦合效應最佳化之磁電電壓係數 α_E^* (V/cmOe)之整理	100
表 4-8 磁電耦合效應最佳化之等效磁電係數 λ^* (Ns/VC) 之整理	100
表 A-1 BTO-CFO 複合材料配置形式	118
表 A-2 BTO 於[001]與[100]之材料性質 L	118
表 B-1 特殊極化方向之最佳磁電電壓係數 α_E^* (V/cmOe)整理	130
表 B-2 BTO/CFO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* (Ns/VC)整理	131
表 B-3 CFO/BTO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* (Ns/VC)整理	131

表 C-1 BTO[001]/CFO[001] 體積比 0.31 之等效材料性質 L^*	133
表 C-2 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 之尤拉角	133
表 C-3 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 之尤拉角	133
表 D-1 CFO[001]/BTO[001]於體比 0.98 之等效材料性質 L^*	136
表 D-2 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 之尤拉角	136
表 D-3 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 之尤拉角	136



圖目錄

圖 1-1 多鐵性於物理場間之關係.....	3
圖 1-2 電場 E 與電極化 P 之電滯迴圈.....	3
圖 1-3 壓電效應.....	4
圖 1-4 磁電耦合效應示意圖.....	5
圖 1-5 壓電壓磁複合之結構.....	6
圖 2-1 6mm 與 3m 晶體對稱性之材料矩陣對稱形式(應力控制).....	14
圖 2-2 等效夾雜理論示意圖.....	16
圖 2-3 單位球體示意圖.....	18
圖 2-4 Dilute 模式示意圖.....	20
圖 2-5 Mori-Tanaka 模式示意圖.....	21
圖 2-6 極化方向與全域座標示意圖.....	23
圖 2-7 尤拉角旋轉示意圖.....	24
圖 2-8 無限延展之晶格與體積代表元素.....	26
圖 2-9 體積代表元素之結構.....	26
圖 2-10 COMSOL Multiphysics 建模流程.....	30
圖 2-11 SC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001]).....	32
圖 2-12 BCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001]).....	33
圖 2-13 FCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001]).....	34
圖 2-14 磁電電壓係數 α_E^* 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001]).....	35
圖 2-15 SC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001]).....	36
圖 2-16 BCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001]).....	37
圖 2-17 FCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001]).....	38
圖 2-18 磁電電壓係數 α_E^* 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001]).....	39

圖 2-19 雙相複合材料有限元素建模示意圖	40
圖 2-20 Mori-Tanaka 模式之數據與 FEM 之 LNO[001]/CFO[001]收斂性分析	41
圖 2-21 Mori-Tanaka 模式之數據與 FEM 之 BTO[001]/CFO[001]收斂性分析	42
圖 3-1 內含物與母材極化方向配置形式	46
圖 3-2 極化方向之局域座標與全域座標示意圖	47
圖 3-3 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	51
圖 3-4 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係	52
圖 3-5 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	54
圖 3-6 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係	55
圖 3-7 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	58
圖 3-8 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	60
圖 3-9 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	63
圖 3-10 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係	64
圖 3-11 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	66
圖 3-12 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係	67
圖 3-13 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	70
圖 3-14 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	72
圖 3-15 實驗數據與理論分析之等效磁電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$	79
圖 4-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 和 β_m 、 γ_m 於 $f=0.38$ 之關係	85
圖 4-2 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	89
圖 4-3 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係	90
圖 4-4 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 和 β_m 、 γ_m 於 $f=0.92$ 之關係	94
圖 4-5 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	97
圖 4-6 磁電電壓係數交叉項 α_E^* 與體積比 f 之關係	98
圖 4-7 壓電係數對 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響	102
圖 4-8 壓電係數對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響	103

圖 4-9 LNO 與 BTO 壓電係數隨尤拉角 β 變化之關係.....	105
圖 4-10 壓電係數 e_{15} 隨尤拉角 β 與 γ 變化之趨勢	106
圖 4-11 壓磁係數對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響	107
圖 4-12 CFO 壓磁係數隨尤拉角 β 變化之關係	108
圖 4-13 CFO 之壓磁係數 q_{15} 隨尤拉角 β 與 γ 變化之趨勢	109
圖 A-1 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	120
圖 A-2 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係.....	121
圖 A-3 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	123
圖 B-1 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	126
圖 B-2 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係.....	127
圖 B-3 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係	129
圖 C-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.31$ 之關係	134
圖 D-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.98$ 之關係	137



符號表

符號	說明	單位
d	單位晶體之半邊長	
e e_{ikl}	壓電係數	(C/m ²)
f_r	內含物體積比	
q q_{ijk}	壓磁係數	(N/Am)
r_i	內含物之長短軸	
u_i	位移	
x_i	全域座標	
x_i^{\prime} 、 $x_i^{\prime\prime}$ 、 $x_i^{\prime\prime\prime}$	局域座標	
A	應變集中因子	
B , B_i	磁通量密度	(N/Am)
C , C_{ijkl}	彈性係數	(N/m ²)
D , D_i	電位移	(C/m ²)
E , E_i	電場	(V/m)
G , G_{MJin}	廣義格林函數	
H , H_i	磁場	(A/m)
I	單位矩陣	
L , L_{ijMn}	材料性質	
Q	旋轉矩陣	
S_{ijkl}	廣義 Eshelby 張量	
V	單位晶體之體積	
Z , Z_{Mn}	廣義應變	

符號	說明	單位
$\alpha_{\mathbf{E}}, \alpha_{\mathbf{E},ij}^*$	磁電電壓係數	(V/cmOe)
α, β, γ	旋轉角	
σ, σ_{ij}	應力	(N/m ²)
ϵ, ϵ_{ij}	應變	
κ, κ_{il}	介電常數	(N/V ²)
μ, μ_{il}	磁導率	(Ns ² /C ²)
λ, λ_{il}	磁電係數	(Ns/VC)
φ	電勢能	(V)
ψ	磁勢能	(A)
Σ, Σ_{ij}	廣義應力	



第一章 導論

1-1 研究背景與目的

智能材料具有物理場相互轉換之耦合特性，此特性使得材料具有類似生物之反應，擁有感測、訊息處理與驅動之能力，進而帶動了科技的發展。這類材料如形狀記憶合金(memory shape alloys)、焦電(pyroelectric)、壓電(piezoelectric)、磁致伸縮(magnetostrictive)、多鐵(multiferroic)材料等，廣泛應用於感測器、致動器、換能器[1]。

以上所述智能材料之應用，其中形狀記憶合金擁有熱能與機械能耦合之能力，對合金進行限度內之變形後，將其加熱即可回復原本變形前的樣子，如今廣泛應用於溫控器、通訊衛星等；焦電材料擁有熱能與電能耦合轉換之特性，可以應用於耳溫槍與紅外線警報器上；壓電材料是指於機械場與電場間有相互耦合現象的材料，其擁有相當精準地控制能力，運用在壓電噴墨式的印表機，以及數位相機的自動對焦技術上；磁致伸縮材料是指材料擁有在機械能與磁場間轉換的能力，此材料除了控制精準外，相較於壓電材料之特性，其反應速度快且位移大，此材料以應用在聲納之換能器與精密定位等。

本研究探討多鐵性材料中的磁電耦合效應，自然界中有許多單相化合物本身擁有磁電耦合效應，不過此效應相當小，且能夠作用的溫度大多在室溫以下(居禮溫度低於室溫)，所以無法加以應用，因此科學家朝向研究雙相與三相多鐵性複合材料[2, 3]，或在化合物中參雜其他材料[4]，實驗之結果能夠在室溫下擁有磁電耦合效應，效果亦遠好於單相的化合物。複合材料透過施加電場使得壓電材料產生應變，此應變亦造成壓磁材料的應變，使得壓磁材料產生磁場，反之亦然。這種磁電轉換並非傳統的電磁感應需要感應線圈，可以使得元件微型化，使其有潛力應用在非揮發性記憶體[5]、四態記憶體[6, 7]、磁場感測與換能器[8]等。

壓電壓磁複合材料之內含物體積比、材料性質與內含物之型式都會影響到磁電耦合效應，複合材料之型式有分有顆粒、纖維、層狀等三種複合材料，壓電與壓磁材料

中，很多都屬於非等向性材料，極化方向的改變即為材料性質的改變，而改變後會造成磁電效應的變化[2, 9]。

本研究之目的在使用 Li 與 Dunn 之 Mori-Tanaka 微觀力學模型模擬雙相壓電壓磁顆粒複合材料於不同體積比之等效材料性質，並使用尤拉角模擬內含物與母材在空間中所有極化方向，藉此來找出體積比、內含物與母材之極化方向分別於何處擁有最佳的磁電電壓係數，最後使用有限元素法加以驗證。此研究結果可以提供材料製作者參考之數據，讓材料之選擇、體積比與極化方向有了理論依據。

1-2 多鐵性材料(multiferroics)

多鐵性材料是指材料擁有兩種以上鐵性質現象的材料，鐵性質包括了鐵彈性、鐵電性和鐵磁性；鐵彈性(ferroelasticity)是指材料會有自發性應變(spontaneous strain)的現象，此自發性應變可以經由外加應力而反轉或重新定向，且當應力施加在鐵彈性材料時，材料的應力和應變關係呈現非線性的關係。鐵磁性(ferromagnetic)是指材料會有自發性磁極化(spontaneous magnetic polarization)的現象，當施加外部磁場在鐵磁材料時，自發性磁極化會轉向至外加磁場之方向。鐵電性(ferroelectricity)是指材料會有自發性電極化(spontaneous electric polarization)的現象，若對鐵電材料施加電場，其自發性電極化會轉向電場施加的方向。多鐵性材料不僅存在一種鐵性質，因此可以透過鐵性質來達到物理場間的耦合，增加了應用的能力，圖 1-1 所示為多鐵性之關係，施加應力、電場、磁場分別產生應變、電極化、磁極化，且物理場間也存在轉換之關係。有關多鐵性之發展與更詳細內容可以參考[2, 9-12]。

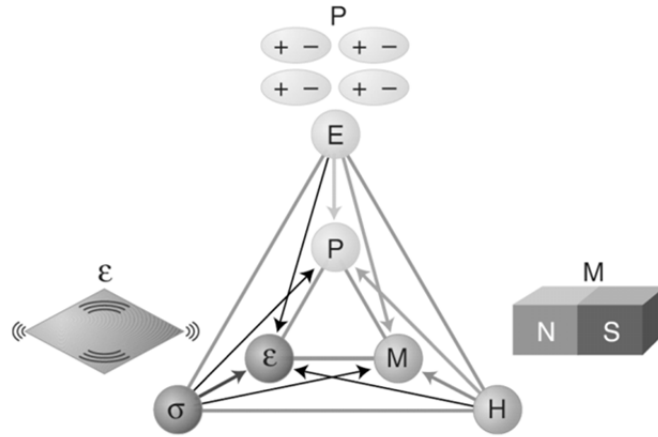


圖 1-1 多鐵性於物理場間之關係[13]

電場與自發性電極化、磁場與自發性磁極化、應力與自發性應變皆依循遲滯曲線之關係，三者之趨勢相當類似(圖 1-1)。在此以鐵電材料為例，宏觀來說，在尚未施加外加場前，鐵性質體平均極化非常小可視為零。施加之電場一開始與電極化為線性關係，之後進入非線性階段直到自發性電極化達到飽和，自發性極化不會再隨電場增加而增大。這時如果電場消失，鐵電材料仍然會保持宏觀的極化狀態，即為永久電極化(或稱殘留極化)。這種改變電場的方向可以使電極化方向反轉的這種特性，就代表電腦二進位運算上 0 和 1 的訊號。

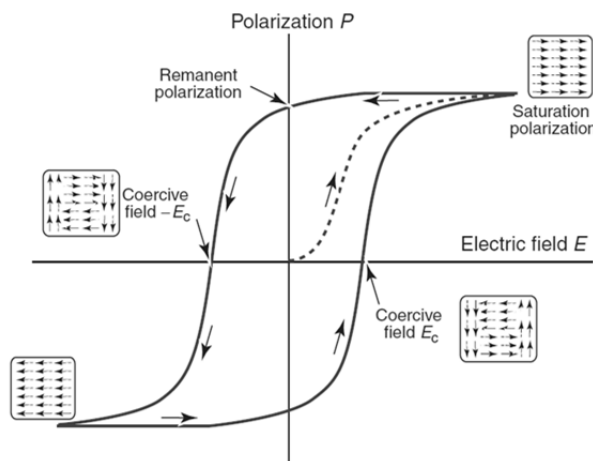


圖 1-2 電場 E 與電極化 P 之電滯迴圈[14]

鐵性質材料之極化除了受到外加物理場之影響外，也對溫度相當的敏感。如果材料之溫度處於居禮溫度(Curie temperature)以下，材料擁有自發性極化，而當材料溫度大過居禮溫度時，材料之鐵性質受到熱擾動影響而抵銷，沒有自發性的極化現象。

多鐵性材料現在應用日漸廣泛，像是致動器用於自動對焦相機；壓力感測器貼於物體表面，物體發生形變時會釋放電子訊號藉此用來監測；訊號轉換器如聲納將聲波轉換為電子訊號；磁電轉換用來磁碟讀取資料。

1-2-1 壓電材料(piezoelectricity)

壓電材料是多鐵性材料的一種，本身也是強介電材料，可製作成電容器，且在機械能與電能之間轉換反應非常快速。此材料分為壓電陶瓷和壓電高分子，壓電陶瓷如 BaTiO_3 比較脆，所以容易發生破壞，而另一種高分子壓電材料如 PVDF 可以製成非常薄的膜，附著於任何形狀的表面上[1]。由於有些材料其晶格結構不是呈現點對稱，所以會有偶極矩的現象如圖 1-2a，1880 年 Curie 兄弟發現，在特定方向對某材料施加拉力或壓力時，與力垂直的平面內會出現正負束縛電荷。這種由機械能轉換為電能的現象稱之為正壓電效應(Direct piezoelectric effects)如圖 1-2b。相反地，如果把電場施加到壓電材料上，材料會有應變產生，這種電能轉換到機械能的現象稱之為逆壓電效應(Inverse piezoelectric effects)如圖 1-2c。

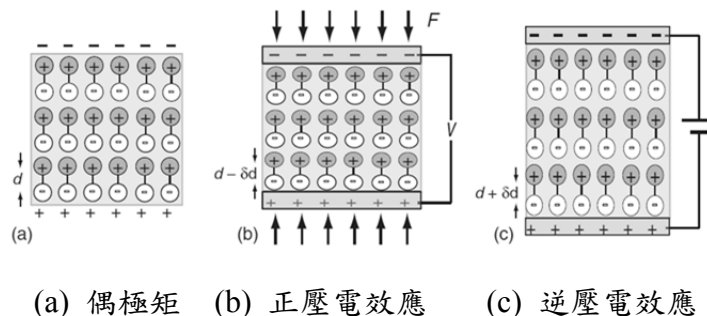


圖 1-3 壓電效應[14]

1-2-2 磁致伸縮材料(magnetostrictive)

磁致伸縮材料本身是多鐵性材料的一種，這種現象於 1842 年由物理學家焦耳首先發現，當磁性材料內的磁化狀態變化時，其體積會發生膨脹或是收縮的現象，對材料外加磁場時，磁域會排列旋轉與磁場方向一致，所以材料會沿著磁化的方向伸長或縮短，而這種磁能轉換為機械能的現象就是所謂的磁致伸縮特性。接著 Villari 發現了磁致伸縮有逆效應，如果對材料施加應力使其產生形變，材料就會磁化產生磁場，這種由機械能轉換為磁能的現象就是壓磁效應。此材料的反應非常快速，但是一般反應出來的應變非常的小，近期較受矚目的新材料是單晶的 Terfenol-D，其擁有較大的磁致伸縮效應，且磁能和機械能轉換的損耗也較小，又可稱此材料為超磁致伸縮材料[1]。

1-3 文獻回顧

磁電效應(magnetoelectricity, ME)是利用對材料施加電場而誘發出磁場。最早可以回溯 1957 年，Lifshitz 與 Landau 等人研究表示，一些磁對稱晶體的電場和磁場可能存在線性的關係[15]。在 Astrov[16]對單晶材料 Cr_2O_3 施加電場而測量到磁場後證實；Rado 和 Folen 測量到施加磁場也會導致電極化的發生，不過其僅量測出 0.02 V/cmOe [17]。單相材料雖然擁有磁電效應，然而相當稀少且本身的磁電耦合效應非常的低、居禮溫度也都在室溫以下[18]。

為了克服單晶材料的問題，科學家朝多鐵性複合材料之方向努力，分別將壓電與壓磁效應較強之單相材料複合在一起，兩材料藉由應變相互影響以達到耦合機制，進而產生磁電耦合效應(圖 1-4)。

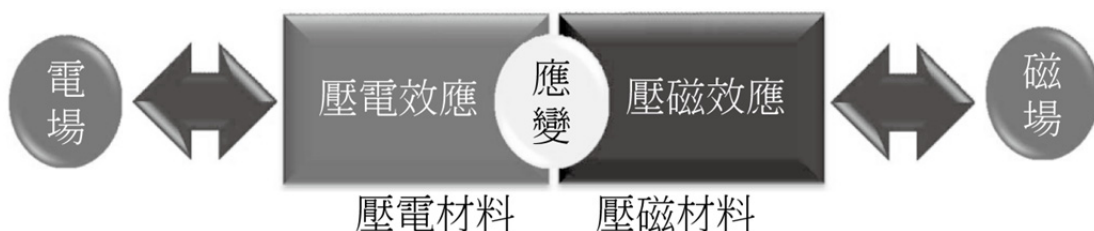


圖 1-4 磁電耦合效應示意圖

1-3-1 雙相複合材料

直到 1972 年 Van. Suchtelen 提出了兩相複合材料的觀念以提升耦合效應，壓電壓磁的研究才開始吸引眾多學者的興趣[19]，而複合材料之晶格結構可以分為 0-3 顆粒結構、2-2 層狀結構和 1-3 柱狀結構，數字代表複合材料之維度，0 表示顆粒(點)、1 表示纖維(線)、2 表示層狀(面)、3 表示包覆內含物之母材(圖 1-4)。

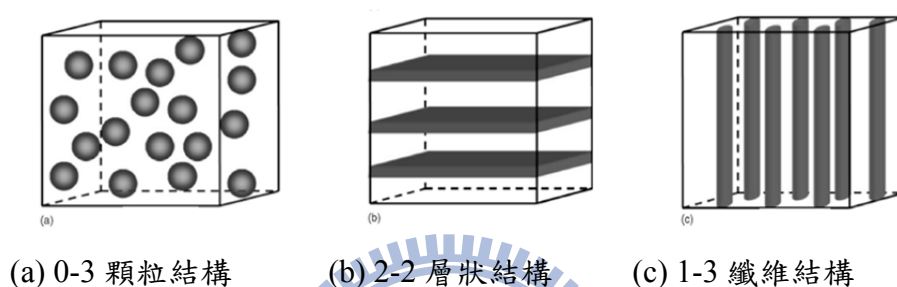


圖 1-5 壓電壓磁複合之結構[2]

科學家在菲利普斯實驗室使用定向凝固法合成 $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BTO/CFO)雙相複合材料，在室溫下得到 0.13 V/cmOe ，證實了上述的理論。隨後許多理論發展出來以預測兩相材料耦合之狀況，Nan 用格林函數(Green's function method)預測 Terfenol-D 嵌入母材為壓電聚合物 P(VDF-TrFE)或壓電陶瓷 PZT 之顆粒複合材料，其結果皆出現可觀的磁電效應[20]。Li 和 Dunn 用廣義 Eshelby 張量和微觀力學 Mori-Tanaka 模型來求得複合材料的等效材料性質[21]。Dong 等人提出理論預測磁致伸縮/壓電材料之層狀複合材料之材料性質，且完成實驗進行比較[22, 23]。多相材料可以補償雙向材料之不足，例如 Lee 等人提出 BTO/CFO/Elastic 三相複合材料之理論分析，其可以改善 BaTiO_3 與 CoFe_2O_4 為陶瓷材料之易碎性。Dinzart 與 Sabar 利用 Mori-Tanaka 模式與雙內含物模型模擬 Glass/BTO/CFO 之磁電耦合效應。此外，Kuo 與 Wu 利用雙層法(two-level recursive scheme)對三相之顆粒複合材料進行分析[24]。彭晟祐亦利用雙層法對三相纖維複合材料進行分析[25]。

科學家使用定向凝固法(directional solidification)第一次成功做出雙相顆粒複合材

料，之後 Echigoya 與 Hayashi 等人用此法製作出極化方向不同之 BTO-CFO 複合材料 [26]。Newnham 團隊和俄國科學家則用傳統的燒結法(sintering)進行複合，此方法簡單且有效，還可以複合不同的晶格結構，不過此方法得到之磁電電壓係數較前者小。之後出現了修正控制沉降路徑法(modified control precipitation route)，一種綜合以上兩種優點之製作方法，此法可以使得兩材料之接觸面積增加，藉此加強應變耦合的能力，且能夠改變材料之極化方向，對非等向性材料之研究相當有幫助。Ren 與 Wen 等人使用 one-pot 合成法製作出 BTO-CFO 顆粒複合材料[27]。Liu 與 Ruan 等人使用放電等離子燒結技術(spark plasma sintering,SPS)製作出 CFO/BTO 顆粒複合材料，一些有關實驗之資料可以參考[28]。

1-3-2 極化方向對磁電耦合效應之影響

壓電磁材料幾乎是異向性材料或是橫向等向性材料(transversely isotropic)，所以極化之方向不一樣，複合材料所表現出來的等效材料性質就不一樣。Ryu 等人對層狀結構之 PZT 與 Terfenol-D 施加不同方向之磁場，增強了磁電壓係數[29]。Zeng 等人研究 PZT/P(VDF-TrFE) 雙相顆粒複合材料，當兩材料極化方向相同時，壓電效應相互抵消，而兩材料極化方向相反時，則壓電效應增強[30]。Li 等人發現對於鈹鐵氧(BFO, BiFeO_3) 薄膜在特殊的極化方向(001)、(100)和(111)，其極化能力會顯著的增強[31]。Shi 與 Nan 等人用理論計算出三相顆粒複合材料 Terfenol-D/PZT/PVDF，其中 PZT 於不同極化方向可以得到較好的磁電電壓係數[32]。Yang 與 Zhao 等人得到層狀複合材料 Terfenol-D/LNO 於不同極化方向之磁電電壓係數優於[001]極化方向[33]。Wang 與 Chan 等人實驗得出於不同晶格極化方向能加強磁電效應[34]。Kuo 等人用尤拉角旋轉極化方向來尋找最佳磁電耦合效應的方向，證實雙層複合材料(LNO/Terfenol-D)優化之後，其橫向(transverse)和縱向(longitudinal)的磁電電壓係數分別大於在極化方向(001)的 17 倍和 7 倍[35]。由於 Terfenol-D 顆粒內含物的低電阻有漏導缺點，使其難以極化，Nan 與 Li 等人提出不同極化方向對磁電電壓係數之影響 [36]。Kim 用理論分析 BTO-CFO 與 LNO-CFO 多層膜複合物之體積比與晶體極化方向對磁電係數之影響[37]。Wu 等人將 PMN-PT 導向(011)，與多晶

鎳薄膜合成製作出磁電耦合的記憶體[5]。Kuo與Wang等人使用Mori-Tanaka找出纖維複合材料之最佳極化方向[38]。

1-4 本文架構

本研究論文共分成五個章節及附錄，主要架構歸納如下：

- 第一章：介紹研究背景與目的、多鐵性材料以及文獻回顧。
- 第二章：介紹複合材料之統御域方程式、材料性質簡介、微觀力學模型以及尤拉角與有限元素法。
- 第三章：利用Mori-Tanaka微觀力學模型模擬兩相複合材料分別於極化方向沿全域座標之[001]或[100]之等效係數，並與有限元素法驗證之。
- 第四章：引入尤拉角於空間中旋轉兩相材料個別之極化方向，尋找出最佳磁電壓係數之極化方向配置。
- 第五章：本研究之結論及未來展望。
- 附錄：使用不同對稱性之壓電材料進行特殊極化方向與磁電耦合效應最佳化之研究。

第二章 理論架構

本章介紹壓電壓磁複合材料之理論，藉由理論模擬複合材料之等效材料性質，並探討材料所呈現之磁電耦合效應。2-1 節介紹壓電與壓磁材料的組成律及複合後的統御方程式、等效材料性質的定義與連續條件；2-2 節介紹複合材料的微觀力學模型；2-3 介紹尤拉角與張量轉換；2-4 節則是介紹用來驗證微觀力學模型的有限元素軟體之建模流程。

2-1 材料組成律與等效材料性質

2-1-1 材料組成律與統御方程式

壓電與壓磁材料受力時不只是會產生變形，它分別還會產生電場、磁場，反之亦然，這種現象是因為機械場與電場或磁場之耦合。在不考慮溫度對材料的影響下，壓電材料之組成律是由彈性係數、壓電係數與介電常數構成；壓磁材料之組成律則是由彈性係數、壓磁係數與磁導率構成。

壓電材料之組成律為：

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} + e_{lij}(-E_l),$$

$$D_i = e_{ikl}\varepsilon_{kl} - \kappa_{il}(-E_l), \quad (2.1)$$

方程式中 σ_{ij} 為二階張量之應力(stress)、 D_i 為一階張量之電位移(electric displacement)； ε_{kl} 為二階張量之應變(strain)、 E_l 為一階張量之電場(electric field)； C_{ijkl} 為四階張量之彈性係數(elastic coefficient)、 e_{ikl} 為連接機械場與電場關係之三階張量的壓電係數(piezoelectric coefficient)、 κ_{il} 為二階張量之介電常數(dielectric permittivity)。

壓磁材料之組成律為：

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl}\varepsilon_{kl} + q_{lij}(-H_l), \\ B_i &= q_{ikl}\varepsilon_{kl} - \mu_{il}(-H_l),\end{aligned}\quad (2.2)$$

方程式中 B_i 為一階張量之磁通量密度(magnetic flux density)、 H_l 為一階張量之磁場(magnetic field)、 q_{ikl} 為連接機械場與磁場之三階張量的壓磁係數、 μ_{il} 為二階張量之磁導率(magnetic permeability)。

將兩種材料合成為壓電壓磁複合材料，考慮複合材料之彈性場、電場與磁場為線性的情況下，複合材料之磁電彈耦合之組成律可寫成：

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} &= C_{ijkl}\varepsilon_{kl} + e_{lij}(-E_l) + q_{lij}(-H_l), \\ D_i &= e_{ikl}\varepsilon_{kl} - \kappa_{il}(-E_l) - \lambda_{il}(-H_l), \\ B_i &= q_{ikl}\varepsilon_{kl} - \lambda_{il}(-E_l) - \mu_{il}(-H_l).\end{aligned}\quad (2.3)$$

方程式中多出的 λ_{il} 即為連接電場與磁場之磁電係數(magnetoelectric coefficient)，其為二階張量。此外，有些單相材料有微小的磁電效應，但是都太微弱以致將之忽略，所以本研究假設單相材料之 $\lambda_{il}=0$ 。

美國國家標準協會(ANSI)與國際電機電子工程師學會(IEEE)之共同標準對壓電[39]與壓磁組成律[40]皆有詳細規範。

為了在方便日後的運算，將原本之彈性、電、磁之變數轉換成廣義應力 Σ_{ij} 、廣義應變 Z_{Mn} 與材料性質 L_{ijMn} 之張量形式表示，其中下標為小寫之符號從1到3、下標為大寫則從1到5，轉換關係如下：

$$\Sigma_{ij} = \begin{cases} \sigma_{ij}, & J=1,2,3, \\ D_i, & J=4 \\ B_i, & J=5 \end{cases}, \quad Z_{Mn} = \begin{cases} \varepsilon_{mn} = (u_{m,n} + u_{n,m})/2, & M=1,2,3, \\ -E_n = \varphi_{,n}, & M=4 \\ -H_n = \psi_{,n}, & M=5 \end{cases}, \quad (2.4)$$

其中 u_i 為位移， $\varphi_{,i}$ 為電勢能， $\psi_{,i}$ 為磁勢能。

磁電彈之材料性質則表示為：

$$L_{iJMn} = \begin{cases} C_{ijmn}, & J \leq 3, \quad M \leq 3, \\ e_{ijn}, & J \leq 3, \quad M = 4, \\ q_{ijn}, & J \leq 3, \quad M = 5, \\ e_{imn}, & J = 4, \quad M \leq 3, \\ -\kappa_{in}, & J = 4, \quad M = 4, \\ -\lambda_{in}, & J = 4, \quad M = 5, \\ q_{imn}, & J = 5, \quad M \leq 3, \\ -\lambda_{in}, & J = 5, \quad M = 4, \\ -\mu_{in}, & J = 5, \quad M = 5. \end{cases} \quad (2.5)$$

經過轉換後，可以將(2.3)式之廣義應力應變關係寫成：

$$\Sigma_{iJ} = L_{iJMn} Z_{Mn}. \quad (2.6)$$

磁電彈之材料性質 L_{iJMn} 可以利用(2.7)式，將鄰近之兩下標換成對應之下標，藉此表示成 12×12 矩陣形式，其轉換關係如下[41]：

$$\begin{aligned} 11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3, \quad 23 \rightarrow 4, \quad 13 \rightarrow 5, \quad 12 \rightarrow 6, \\ 41 \rightarrow 7, \quad 42 \rightarrow 8, \quad 43 \rightarrow 9, \quad 51 \rightarrow 10, \quad 52 \rightarrow 11, \quad 53 \rightarrow 12. \end{aligned} \quad (2.7)$$

轉換之後，(2.6)式之廣義應力、應變與磁電彈材料性質之張量運算可以表示成矩陣形式：

$$\Sigma = \mathbf{LZ}, \quad (2.8)$$

其中

$$\Sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{Z} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \\ -E_1 \\ -E_2 \\ -E_3 \\ -H_1 \\ -H_2 \\ -H_3 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} & e_{11} & e_{21} & e_{31} & q_{11} & q_{21} & q_{31} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} & e_{12} & e_{22} & e_{32} & q_{12} & q_{22} & q_{32} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} & e_{13} & e_{23} & e_{33} & q_{13} & q_{23} & q_{33} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} & e_{14} & e_{24} & e_{34} & q_{14} & q_{24} & q_{34} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} & e_{15} & e_{25} & e_{35} & q_{15} & q_{25} & q_{35} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} & e_{16} & e_{26} & e_{36} & q_{16} & q_{26} & q_{36} \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_{15} & e_{16} & -\kappa_{11} & -\kappa_{12} & -\kappa_{13} & -\lambda_{11} & -\lambda_{21} & -\lambda_{31} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} & e_{24} & e_{25} & e_{26} & -\kappa_{21} & -\kappa_{22} & -\kappa_{23} & -\lambda_{12} & -\lambda_{22} & -\lambda_{32} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} & e_{34} & e_{35} & e_{36} & -\kappa_{31} & -\kappa_{32} & -\kappa_{33} & -\lambda_{13} & -\lambda_{23} & -\lambda_{33} \\ q_{11} & q_{12} & q_{13} & q_{14} & q_{15} & q_{16} & -\lambda_{11} & -\lambda_{12} & -\lambda_{13} & -\mu_{11} & -\mu_{12} & -\mu_{13} \\ q_{21} & q_{22} & q_{23} & q_{24} & q_{25} & q_{26} & -\lambda_{21} & -\lambda_{22} & -\lambda_{23} & -\mu_{21} & -\mu_{22} & -\mu_{23} \\ q_{31} & q_{32} & q_{33} & q_{34} & q_{35} & q_{36} & -\lambda_{31} & -\lambda_{32} & -\lambda_{33} & -\mu_{31} & -\mu_{32} & -\mu_{33} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

複合材料系統中，在沒有外力與自由電荷的情形下：

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{0}, \nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (2.10)$$

此外，母材與內含物之交界面假設為完美之連續交界面，則：

$$[[\boldsymbol{\Sigma} \mathbf{n}]] = 0, [[\mathbf{Z} \mathbf{t}]] = 0. \quad (2.11)$$

其中 \mathbf{n} 表示交界面上之單位法相量， \mathbf{t} 表示交界面上之單位切線向量，而 $[[\bullet]]$ 則表示物理量在兩相交界面之差值。

2-1-2 複合材料等效材料性質

複合材料之等效材料性質為連接複合材料之廣義平均應力與廣義平均應變之物理量：

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

等效材料性質又可以表示為：

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

其中 $\langle \bullet \rangle = \frac{1}{V} \int_V \bullet dV$ 表示為體積平均物理量，而體積 V 代表能夠代表整個複合材料的最小體積元素 (representative volume element, RVE)，所以 $\langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle$ 即為平均廣義應力， $\langle \mathbf{Z} \rangle$ 為平均廣義應變。

在含有 N 個內含物之複合材料中，每一個內含物之平均廣義應變可以與整體材料

之平均廣義應變藉由應變集中因子連結[42]：

$$\langle \mathbf{Z}_r \rangle = \mathbf{A}_r \langle \mathbf{Z} \rangle \quad (2.14)$$

其中 $\langle \mathbf{Z}_r \rangle$ 為第 r 個內含物之平均廣義應變， \mathbf{A}_r 即為母材 ($r=0$) 或第 r 個內含物之廣義應變集中因子 (strain concentration factor)，其值可以隨不同的微觀模型而不同，且須滿足：

$$\sum_{r=0}^N f_r \mathbf{A}_r = \mathbf{I}, \quad (2.15)$$

\mathbf{I} 為 12×12 之單位矩陣， f_r 為每一個內含物或母材所佔的體積比，下標 $r=0$ 代表其為母材， $r>0$ 即代表內含物之編號。

而平均廣義應變亦可表示成：

$$\langle \mathbf{Z} \rangle = \sum_{r=0}^N f_r \langle \mathbf{Z}_r \rangle, \quad (2.16)$$

綜合上式，將母材先提出來可以得到：

$$f_0 \langle \mathbf{Z}_0 \rangle = \langle \mathbf{Z} \rangle - \sum_{r=1}^N f_r \langle \mathbf{Z}_r \rangle = \langle \mathbf{Z} \rangle - \sum_{r=1}^N f_r \mathbf{A}_r \langle \mathbf{Z} \rangle, \quad (2.17)$$

與平均廣義應力連結：

$$\langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle = \sum_{r=0}^N f_r \langle \boldsymbol{\Sigma}_r \rangle = f_0 \mathbf{L}_0 \langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \sum_{r=1}^N f_r \mathbf{L}_r \langle \mathbf{Z}_r \rangle, \quad (2.18)$$

將(2.17)式帶入(2.18)式可以得到平均廣義應力與平均廣義應變之關係為：

$$\langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle = \left[\mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^N f_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0) \mathbf{A}_r \right] \langle \mathbf{Z} \rangle, \quad (2.19)$$

其中括號內即為含有 N 項內含物複合材料的等效材料性質：

$$\mathbf{L}^* = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^N f_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0) \mathbf{A}_r, \quad (2.20)$$

此外，對於磁電耦合材料最重要的指標為磁電電壓係數 α_E^* (magnetolectric voltage coefficient)，其表示式為：

$$\alpha_{E,ij}^* = \frac{\lambda_{ij}^*}{\kappa_{ij}^*}, \text{ no summation.} \quad (2.21)$$

其中 λ_{ij}^* 為等效磁電係數、 κ_{ij}^* 為等效介電常數，此處之下標 i, j 沒有相加運算。磁電電壓係數之單位為 $V/cmOe$ ，其物理意義為在每公分(cm)厚度之試體上施加一厄斯特(Oe)的磁場，會產生 $\alpha_{E,ij}^*$ 伏特之電位差(V)。

2-1-3 材料的選擇

本研究所使用之壓電材料為鈮酸鋰 ($LiNbO_3, LNO$)和鈦酸鋇($BaTiO_3, BTO$)；壓磁材料為鈷鐵氧($CoFe_2O_4, CFO$)。 $LiNbO_3$ 為一單晶材料，屬於三角晶系(trigonal)，擁有 $3m$ 之對稱性，將它對 x_3 軸旋轉 120° 晶格結構會相同，且鈮酸鋰的居禮溫度高達約 $1210^\circ C$ ，使其在室溫下保有鐵電性[43]； $CoFe_2O_4$ 和 $BaTiO_3$ 為陶瓷材料，屬於六角晶系(hexagonal)，擁有 $6mm$ 之橫向等向性， LNO 、 CFO 與 BTO 之材料常數如表 2-1 所示。

材料性質之對稱性如圖 2-1，左上方為 6×6 之彈性矩陣；左下方和右上方分別為 3×6 和轉置後 6×3 的壓電矩陣，而壓磁矩陣之對稱性與壓電矩陣相同；右下方為介電常數，而磁導率之對稱性與介電常數相同。

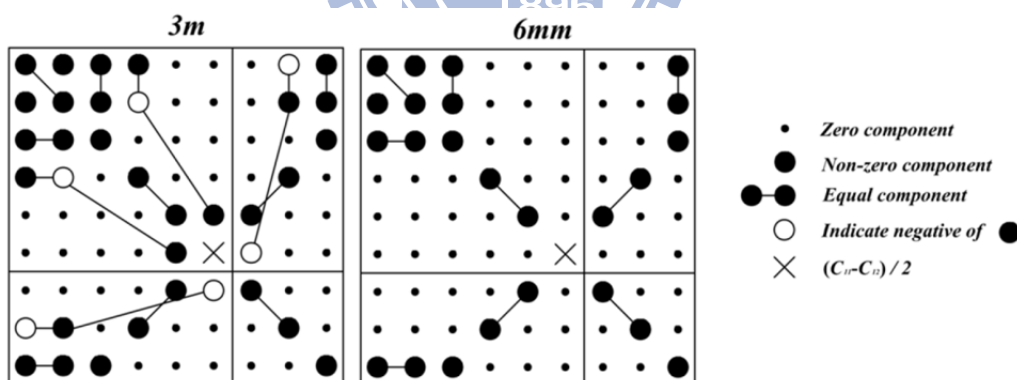


圖 2-1 $6mm$ 與 $3m$ 晶體對稱性之材料矩陣對稱形式(應力控制)[39]

表 2-1 材料性質

材料名稱	LiNbO ₃ [43]	CoFe ₂ O ₄ [44]	BaTiO ₃ [21]
材料性質/對稱性	(3m)	(6mm)	(6mm)
C_{11} (GPa)	203	286	166
C_{12} (GPa)	53	173	77
C_{13} (GPa)	75	170.5	78
C_{33} (GPa)	245	269.5	162
C_{44} (GPa)	60	45.3	43
C_{14} (GPa)	9	0	0
κ_{11} (nC^2/Nm^2)	0.39	0.08	11.2
κ_{33} (nC^2/Nm^2)	0.257	0.093	12.6
μ_{11} ($\mu N s^2/C^2$)	5	590	5
μ_{33} ($\mu N s^2/C^2$)	10	157	10
e_{31} (C/m ²)	0.2	0	-4.4
e_{33} (C/m ²)	1.3	0	18.6
e_{15} (C/m ²)	3.7	0	11.6
e_{22} (C/m ²)	2.5	0	0
q_{31} (N/Am)	0	580.3	0
q_{33} (N/Am)	0	699.7	0
q_{15} (N/Am)	0	550	0

2-2 微觀力學模型

本節在介紹求得複合材料之等效材料性質的方法，其關鍵在找到之前所提的應變集中因子 A_r ，較常使用的模型為 Dilute 模式、Mori-Tanaka 模式[45]、自洽法 (self-consistent method)[46]與雙內含物模型(double-inclusion model)[47]等。本篇研究所使用之模型為 Mori-Tanaka，而使用此方法還需要用到等效夾雜理論與廣義 Eshelby 張量，進而才能推導至 Dilute 模式及 Mori-Tanaka 模式。

2-2-1 等效夾雜理論

非均質體(圖 2-2a)在 Ω 範圍內擁有材料性質為 L_1 之內含物，而圖 2-2b 在 Ω 範圍中，設其有一廣義特徵應變 Z^* ，材料性質與母材相同，藉此模擬內含物，使得全範圍成為均質體。廣義特徵應變 Z^* 可以用來代替非彈性的應變，例如溫度變化、相轉換及塑性應變等等。

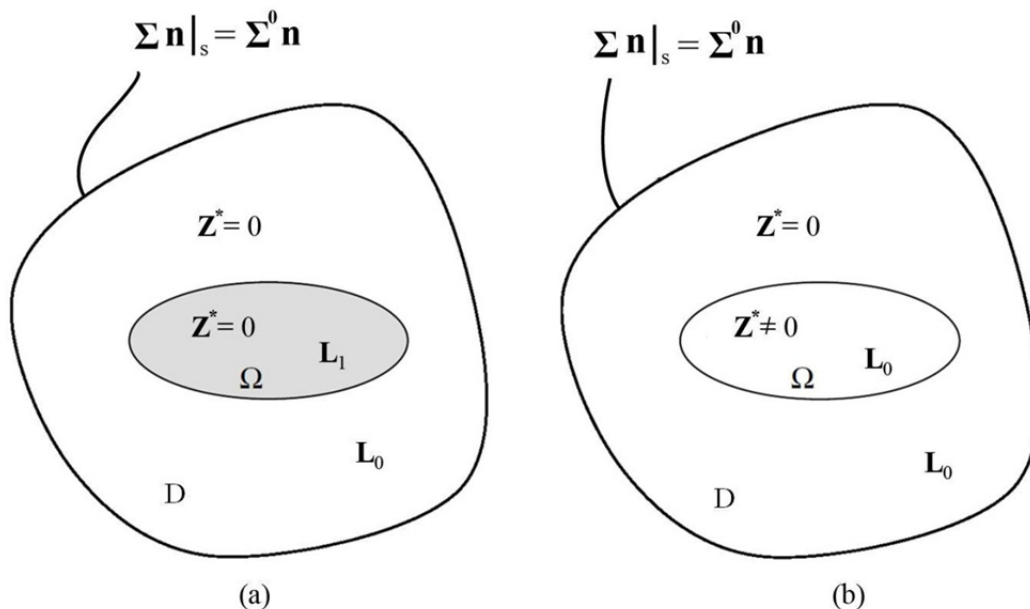


圖 2-2 等效夾雜理論示意圖[42]

在非均質(圖 2-2a)與均質體圖(2-2b)的邊界施加一相同之廣義應力：

$$\Sigma \mathbf{n}|_s = \Sigma^0 \mathbf{n}, \quad (2.22)$$

由於有內含物或是廣義特徵應變 \mathbf{Z}^* 變存在所造成廣義擾動(perturbation)應力 Σ^{pt} 與廣義擾動應變 \mathbf{Z}^{pt} ，使得內含物和廣義特徵應變內存在應力 $\Sigma^0 + \Sigma^{\text{pt}}$ 與應變 $\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{\text{pt}}$ 。

在遵守廣義虎克定律下， Ω 內之廣義應力與廣義應變之關係式為

$$\Sigma = \Sigma^0 + \Sigma^{\text{pt}} = \mathbf{L}_1(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{\text{pt}}), \quad (2.23)$$

$$\Sigma = \Sigma^0 + \Sigma^{\text{pt}} = \mathbf{L}_0(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^*), \quad (2.24)$$

而等效夾雜理論就是令 Ω 內之廣義應力相等：

$$\boxed{\mathbf{L}_1(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{\text{pt}}) = \mathbf{L}_0(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^*)}. \quad (2.25)$$

2-2-2 廣義 Eshelby 張量

廣義 Eshelby 張量之目的在於連接前一節代替內含物之廣義特徵應變 \mathbf{Z}^* 與本身存在造成的廣義擾動應變之間的關係，就力學來說，Eshelby 張量就是將特徵應變 ε_{ij}^* 與擾動應變 $\varepsilon_{ij}^{\text{pt}}$ 連接起來：

$$\varepsilon_{ij}^{\text{pt}} = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \quad (2.26)$$

Eshelby 張量 S_{ijkl} 為四階張量，其與母材之材料性質及內含物形狀有關。Eshelby 張量一開始僅能處理應力應變場與等向性問題[48]，之後不同的物理場與耦合場的 Eshelby 張量陸續提出，本研究使用 Li 與 Dunn 之 Eshelby 張量[49]，其是將原本的 Eshelby 張量推廣至磁電彈之廣義 Eshelby 張量，因此(2.26)式改寫為：

$$\boxed{\mathbf{Z}_{ij}^{\text{pt}} = S_{ijkl} \mathbf{Z}_{kl}^*}, \quad (2.27)$$

其中

$$S_{MnAb} = \frac{1}{8\pi} L_{iJAb} \begin{cases} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} [G_{mJin}(\mathbf{z}) + G_{nJin}(\mathbf{z})] d\theta d\xi_3, & M = 1,2,3, \\ 2 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} G_{4Jin}(\mathbf{z}) d\theta d\xi_3, & M = 4, \\ 2 \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} G_{5Jin}(\mathbf{z}) d\theta d\xi_3, & M = 5. \end{cases} \quad (2.28)$$

$$\xi_1 = \sqrt{1 - \xi_3^2} \cos \theta ; \quad \xi_2 = \sqrt{1 - \xi_3^2} \sin \theta ,$$

K_{MR}^{-1} 為 $K_{JR} = z_i z_n L_{iJRN}$ 之反矩陣，

$$G_{MJin} = z_i z_n K_{MJ}^{-1}(\mathbf{z}) ,$$

$$z_i = \xi_i / r_i \quad (\text{不相加}) ,$$

r_i 為橢球內含物三個軸之長度，只要其中一軸不等於其他兩軸，內含物即為橢球；當 $r_3 \rightarrow \infty$ 時，則可以模擬柱狀之纖維內含物[49]；若 $r_1 = r_2 \neq 0$ 、 $r_3 = 0$ ，可以模擬薄圓盤之形狀[49]；當 r_i 都等於 1 時，內含物即為單位球體，如圖 2-3 所示[49]。

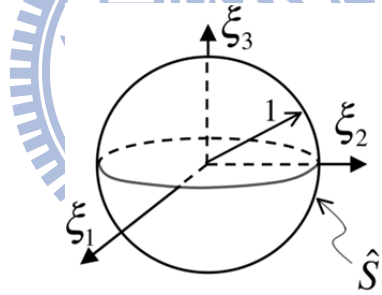


圖 2-3 單位球體示意圖[50]

為了要進行數值運算，利用高斯積分法來求得廣義 Eshelby 張量[51]：

$$S_{MnAb} = \frac{1}{8\pi} L_{iJAb} \begin{cases} \sum_{p=1}^U \sum_{q=1}^V [G_{mJin}(\mathbf{z}^{pq}) + G_{nJin}(\mathbf{z}^{pq})] W^{pq}, & M = 1,2,3, \\ 2 \sum_{p=1}^U \sum_{q=1}^V G_{4Jin}(\mathbf{z}^{pq}) W^{pq}, & M = 4, \\ 2 \sum_{p=1}^U \sum_{q=1}^V G_{5Jin}(\mathbf{z}^{pq}) W^{pq}, & M = 5. \end{cases} \quad (2.29)$$

其中

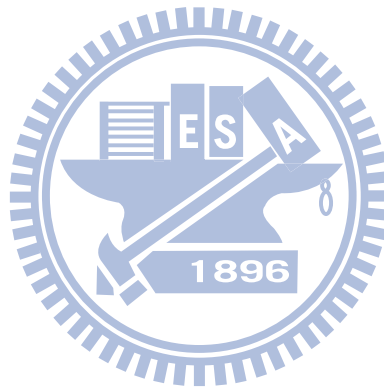
$$z_1^{pq} = \sqrt{1 - (\zeta_3^p)^2} \cos \theta^q / a_1,$$

$$z_2^{pq} = \sqrt{1 - (\zeta_3^p)^2} \sin \theta^q / a_2,$$

$$z_3^{pq} = \zeta_3^p / a_3,$$

$$W^{pq} = W_\zeta^p W_\theta^q.$$

p 跟 q 表示第幾個高斯積分點，對高斯積分點 ζ_3^p 、 θ^q 積分之對應的權重分別為 W_ζ^p 、 W_θ^q ；U 跟 V 表示高斯積分點的總數，在此依文獻[51]將 U 取 16，V 取 64。



2-2-3 Dilute 模式

在非均質體中，異質物會在自己周圍造成擾動，如果異質物體積比夠小，彼此距離夠遠，內含物彼此就不會相互影響。Dilute 模式定義是在非均質體中，異質物零星均勻的分佈在母材中而彼此不相互影響，假設母材之廣義應力為外加之邊界條件 Σ^0 ，內含物附近母材之應力即為加邊界條件之廣義應力[42]。

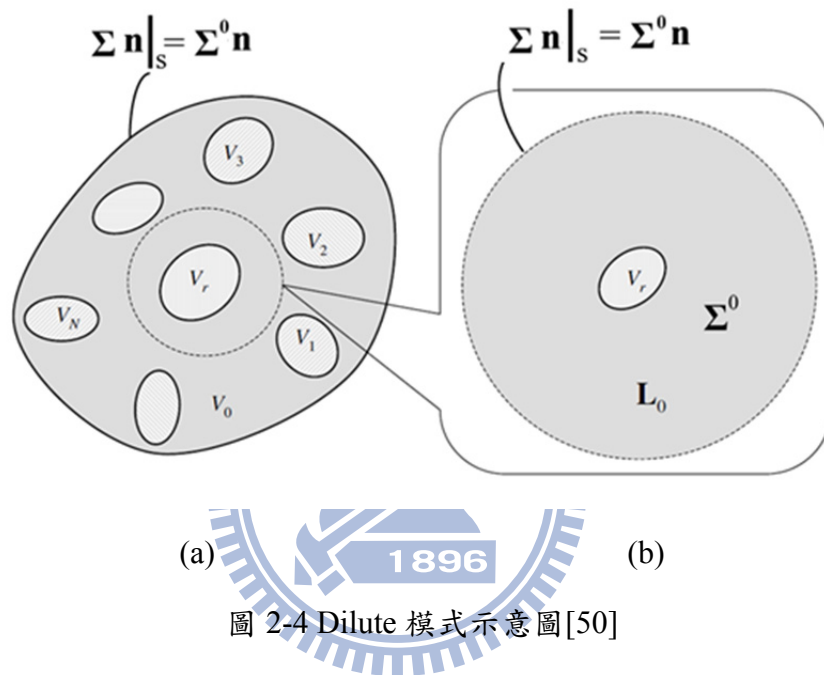


圖 2-4 Dilute 模式示意圖[50]

對非均質體施加一廣義應力 $\Sigma n|_s = \Sigma^0 n$ ，如圖 2-4，利用等效夾雜理論：

$$\mathbf{L}_1(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{pt}) = \mathbf{L}_0(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{pt} - \mathbf{Z}^*), \quad (2.30)$$

再利用 Eshelby 張量所連接廣義擾動應變 \mathbf{Z}^{pt} 與廣義特徵應變 \mathbf{Z}^* 之關係 $\mathbf{Z}^{pt} = \mathbf{S}\mathbf{Z}^*$ 帶入(2.30)式：

$$\mathbf{L}_1(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{S}\mathbf{Z}^*) = \mathbf{L}_0(\mathbf{Z}^0 + \mathbf{S}\mathbf{Z}^* - \mathbf{Z}^*), \quad (2.31)$$

經由移項整理後可以得到廣義特徵應變：

$$\mathbf{Z}^* = -[\mathbf{S} + (\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)^{-1}\mathbf{L}_0]^{-1}\mathbf{Z}^0, \quad (2.32)$$

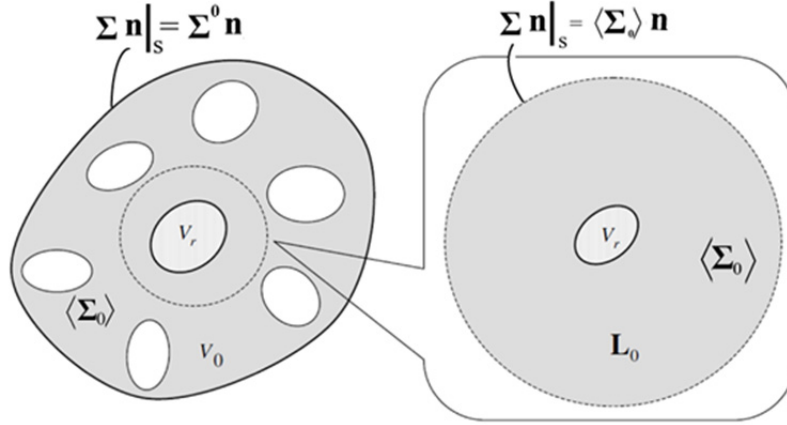
因此內含物之總應變為：

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^0 + \mathbf{Z}^{pt} = [\mathbf{I} + \mathbf{S}\mathbf{L}_0^{-1}(\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)]^{-1}\mathbf{Z}^0, \quad (2.33)$$

依照平均應變定理得知 $\langle \mathbf{Z} \rangle = \mathbf{Z}^0$ ，內含物之平均應變 $\langle \mathbf{Z}_r \rangle$ 為 \mathbf{Z} ，比照(2.14)式 $\langle \mathbf{Z}_r \rangle = \mathbf{A}_r \langle \mathbf{Z} \rangle$ 後可以得知，Dilute 模式之應變集中因子為：

$$\mathbf{A}^{\text{dilute}} = \left[\mathbf{I} + \mathbf{S} \mathbf{L}_0^{-1} (\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0) \right]^{-1}. \quad (2.34)$$

2-2-4 Mori-Tanaka 模式



(b) (b)

圖 2-5 Mori-Tanaka 模式示意圖[50]

Mori-Tanaka 模式是考慮內含物間彼此相互影響，而 Dilute 為假設在內含物含量相當小不會相互影響[50]。每一個內含物對其中一個內含物所造成應力和應變的影響都不相同，在此並非直接去計算每個干擾的影響，Mori-Tanaka 模式是假設內含物受到母材之平均廣義應力影響，藉此模擬任一內含物所受到其他內含物干擾的情況，所以每一個內含物附近母材之應力為平均廣義應力(圖 2-5b)。所以對非均質體受到邊界條件影響後，遵守廣義虎克定律僅是將原本 Dilute 模式之連續方程式中的 Σ_0 換成 $\langle \Sigma_0 \rangle$ ， \mathbf{Z}_0 換成 $\langle \mathbf{Z}_0 \rangle$ ：

$$\Sigma = \langle \Sigma_0 \rangle + \Sigma^{\text{pt}} = \mathbf{L}_1 (\langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}}), \quad (2.35)$$

$$\Sigma = \langle \Sigma_0 \rangle + \Sigma^{\text{pt}} = \mathbf{L}_0 (\langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^*), \quad (2.36)$$

經由等效夾理論可得：

$$\mathbf{L}_1(\langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}}) = \mathbf{L}_0(\langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^*), \quad (2.37)$$

再利用廣義 Eshelby 張量 $\mathbf{Z}^{\text{pt}} = \mathbf{S}\mathbf{Z}^*$ 可得：

$$\mathbf{Z}_r = \langle \mathbf{Z}_0 \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}} = [\mathbf{I} + \mathbf{S}\mathbf{L}_0^{-1}(\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)]^{-1} \langle \mathbf{Z}_0 \rangle = \mathbf{A}^{\text{dilute}} \langle \mathbf{Z}_0 \rangle, \quad (2.38)$$

依平均定理求得母材之平均廣義應變與外加之邊界條件之關係：

$$\langle \mathbf{Z}_0 \rangle = \left[f_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^N f_r \mathbf{A}_r^{\text{dilute}} \right]^{-1} \mathbf{Z}^0, \quad (2.39)$$

將 2.39 式代入 2.38 式得：

$$\mathbf{Z}_r = \mathbf{A}_r^{\text{dilute}} \left[f_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^N f_r \mathbf{A}_r^{\text{dilute}} \right]^{-1} \mathbf{Z}^0, \quad (2.40)$$

比較 2.14 式後可以得到 Mori-Tanaka 模式的應變集中因子：

$$\mathbf{A}_r^{\text{MT}} = \mathbf{A}_r^{\text{dilute}} \left[f_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^N f_r \mathbf{A}_r^{\text{dilute}} \right]^{-1}, \quad (2.41)$$

最後將結果帶入 2.20 式可以得到 Mori-Tanaka 模式下之等效材料性質：

$$\mathbf{L}^* = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^N f_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0) \mathbf{A}_r^{\text{MT}}, \quad (2.42)$$

2-3 尤拉角與張量轉換

尤拉角是一種在空間中旋轉座標的方法，本研究使用尤拉角之目的是當材料之極化方向與全域座標系不一致時，將極化方向之局域座標系統轉為全域座標系統。如下圖所示，局域座標 $x'_1-x'_2-x'_3$ 之 x'_3 方向即為極化方向 \mathbf{P} ，而 $x_1-x_2-x_3$ 為複合材料之全域座標系。

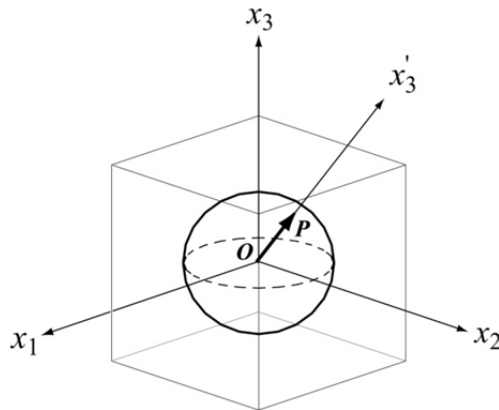


圖 2-6 極化方向與全域座標示意圖

此方法在此是將空間中原本的極化方向之局域座標系依照三個弧度 α 、 β 、 γ ，依序順時針旋轉回到全域參考座標系。而本研究使用的是 $x'_3-x''_2-x'''_3$ 系統來旋轉座標系[52]，原本的極化方向之局域座標系 $x'_1-x'_2-x'_3$ 對 x'_3 軸順時針旋轉 α 得到新的座標系 $x''_1-x''_2-x''_3$ 如圖 2-7a；再來將新的座標系 $x''_1-x''_2-x''_3$ 對 x''_2 軸順時針旋轉 β 得到新的座標系 $x'''_1-x'''_2-x'''_3$ 如圖 2-7b；最後再對新的座標系 $x'''_1-x'''_2-x'''_3$ 的 x'''_3 軸順時針旋轉 γ 即得到最後的座標系 $x_1-x_2-x_3$ (全域座標系)如圖 2-7c。

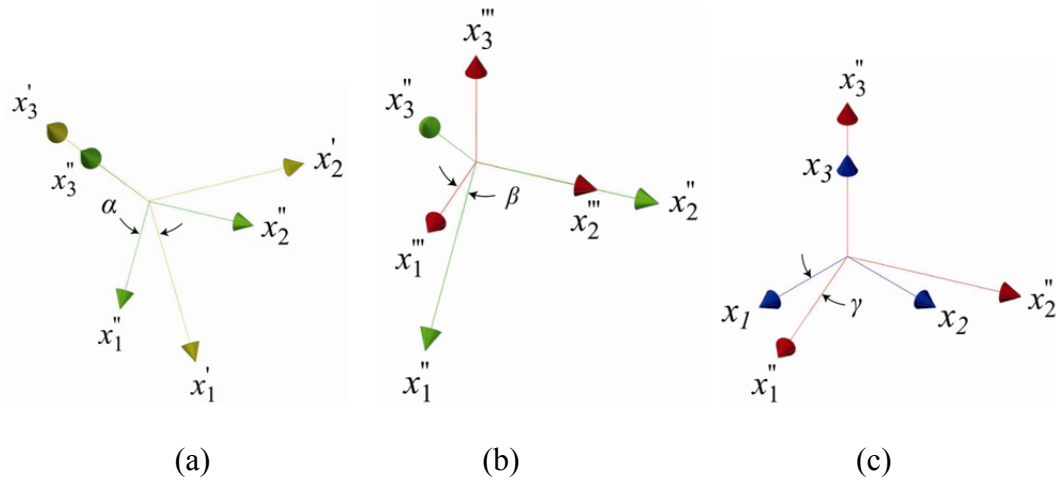


圖 2-7 尤拉角旋轉示意圖

依序對座標旋轉之旋轉矩陣為 $Q_{3'}(\alpha)$ 、 $Q_{2''}(\beta)$ 和 $Q_{3'''}(\gamma)$ ：

對極化方向之局域座標 $x_1'-x_2'-x_3'$ 之 x_3' 軸逆時針旋轉 α ：

$$Q_{3'}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.43)$$

對新座標系 $x_1''-x_2''-x_3''$ 的 x_2'' 軸逆時針旋轉 β ：

$$Q_{2''}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos(\beta) & 0 & -\sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{bmatrix}, \quad (2.44)$$

對新座標系 $x_1'''-x_2'''-x_3'''$ 的 x_3''' 軸逆時針旋轉 γ ：

$$Q_{3'''}(\gamma) = \begin{bmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) & 0 \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.45)$$

最後將各自的旋轉矩陣合併成一個完整的旋轉矩陣，

$$Q(\alpha, \beta, \gamma) = Q_{3'''}(\gamma)Q_{2''}(\beta)Q_{3'}(\alpha), \quad (2.46)$$

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

得到尤拉角之旋轉矩陣後，將極化方向之局域座標下各個材料性質經由張量轉換得到在全域座標下的材料性質。此外，本次使用之尤拉角為逆時針旋轉(α 、 β 、 $\gamma > 0$)，故旋轉之 α 、 β 、 γ 要小於 0，使得局於座標順時針反轉到全域座標。

彈性係數的四階張量轉換：

$$C_{ijkl} = Q_{im} Q_{jn} Q_{ko} Q_{lp} C'_{mnop}, \quad (2.47)$$

壓電係數的三階張量轉換：

$$e_{ijk} = Q_{im} Q_{jn} Q_{ko} e'_{mno}, \quad (2.48)$$

壓磁係數的三階張量轉換：

$$q_{ijk} = Q_{im} Q_{jn} Q_{ko} q'_{mno}, \quad (2.49)$$

介電係數的二階張量轉換：

$$\kappa_{ij} = Q_{im} Q_{jn} Q_{ko} \kappa'_{mn}, \quad (2.50)$$

磁導率的二階張量轉換：

$$\mu_{ij} = Q_{im} Q_{jn} Q_{ko} \mu'_{mn}, \quad (2.51)$$



其中 C_{ijkl} 、 e_{ijk} 、 q_{ijk} 、 κ_{ij} 和 μ_{ij} 是轉換過後以全域座標表示之材料性質； C'_{mnop} 、 e'_{mno} 、 q'_{mno} 、 κ'_{mn} 和 μ'_{mn} 為局域座標表示之材料性質； Q_{ij} 為轉換矩陣。

2-4 有限元素法

2-4-1 體積代表元素

複合材料中，異質物隨機地分佈在母材中，若是要將每一個異質物都考慮進去加以運算是不切實際的，為了簡化運算，在複合材料中取一個最小體積，其結構足以代表整個複合材料，此最小體積稱之為體積代表元素(representative volume element,RVE)。體積代表元素之大小必須遠小於整個材料，在有限元素法(FEM)當中，對體積代表元素之邊界施加週期性邊界條件達到模擬晶格無限延展的情形，內含物與母材之交界面設定為完美交界面。

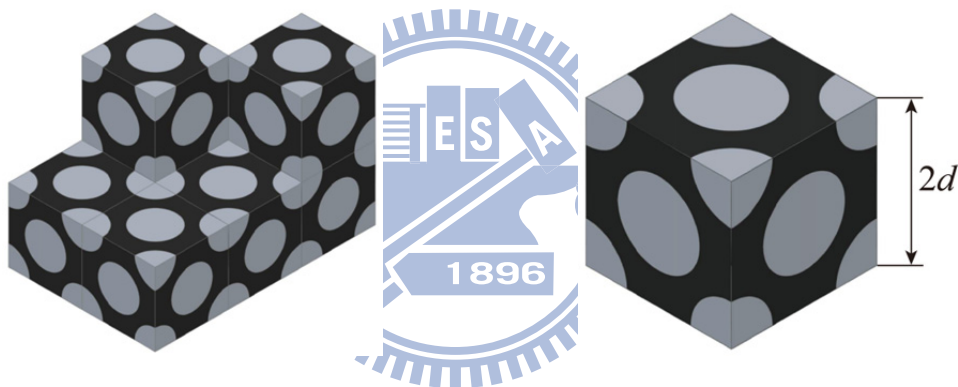


圖 2-8 無限延展之晶格與體積代表元素

本研究之顆粒複合材料之 RVE 為單位立方晶體($2d=1$)，其有 3 種晶格形式可以選擇，分別為簡單立方(SC)、體心立方(BCC)與面心立方(FCC)，如圖 2-9。

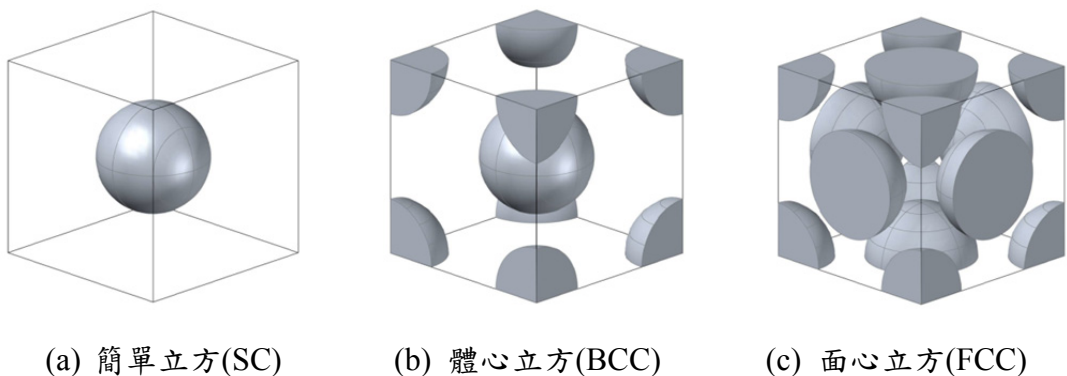


圖 2-9 體積代表元素之結構

2-4-2 交界面連續條件與週期性邊界條件

建立體積代表元素模型後，假設內含物與母材之交界面為完美交界面：

$$[[\Sigma \mathbf{n}]] = 0, [[\mathbf{Z} \mathbf{t}]] = 0. \quad (2.52)$$

其中 \mathbf{n} 表示交界面上之單位法相量， \mathbf{t} 表示交界面上之單位切線向量，而 $[[\bullet]]$ 則表示物理量在兩相交界面之差值。

為了模擬無限延展的晶格，需要在體積代表元素之邊界設定週期性邊界條件。因此體積代表元素的三個軸方向都要設定位移、電勢能與磁勢能之週期性邊界條件，藉此達到物理量的無限延伸(圖 2-8)：

$$\begin{aligned} \Phi(d, x_2, x_3) &= \Phi(-d, x_2, x_3) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right\rangle 2d, \\ \Phi(x_1, d, x_3) &= \Phi(x_1, -d, x_3) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right\rangle 2d, \\ \Phi(x_1, x_2, d) &= \Phi(x_1, x_2, -d) + \left\langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} \right\rangle 2d, \end{aligned} \quad (2.53)$$

方程式中 Φ 代表 u_i 、 φ 與 ψ ，其中 u_i 為 u_1 、 u_2 、 u_3 方向之位移； φ 為電勢能； ψ 為磁勢能， $2d$ 則為體積代表元素上一點到下一個體積代表元素之同一點的距離。

2-4-3 等效材料性質之計算

為了求得磁電彈複合材料之等效材料性質，在此先求出體積代表元素 RVE 之等效材料性質，分別施加六個獨立應變及三個軸向的電勢能與磁勢能。第一次施加之平均廣義應變 $\langle \mathbf{Z} \rangle^1$ 中， $\langle \varepsilon_{11} \rangle = 1$ ，而其他平均項為 0，積分之後可以得到廣義應力，再經由平均定理可以求得平均廣義應力：

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{ij} \rangle &= \frac{1}{V} \int_V \sigma_{ij} dV, \\ \langle D_i \rangle &= \frac{1}{V} \int_V D_i dV, \\ \langle B_i \rangle &= \frac{1}{V} \int_V B_i dV, \end{aligned} \quad (2.54)$$

其中 V 為體積代表元素之體積，其值為 $(2d)^3$ 。

本研究之體積代表元素為單位立方晶胞($2d=1$)，其體積為 1，因此積分後之廣義應力即為平均廣義應力，依照連續方程式可以寫成：

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \\ D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^* & \mathbf{e}^{t*} & \mathbf{q}^{t*} \\ \mathbf{e} & -\boldsymbol{\kappa}^* & -\boldsymbol{\lambda}^* \\ \mathbf{q} & -\boldsymbol{\lambda}^* & -\boldsymbol{\mu}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \varepsilon_{11} \rangle \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.55)$$

由於僅施加的平均應變 $\langle \varepsilon_{11} \rangle = 1$ ，其他為 0，運用矩陣乘法得知僅在等效材料性質之第一行有值，其他皆為 0，因此得到之平均廣義應力 $\langle \Sigma^1 \rangle$ 即為 RVE 之等效材料性質的第一行。依此類推按順序分別施加平均應變：

$$\langle \varepsilon_{11} \rangle = 1, \langle \varepsilon_{22} \rangle = 1, \langle \varepsilon_{33} \rangle = 1, \langle \varepsilon_{23} \rangle = 0.5, \langle \varepsilon_{13} \rangle = 0.5, \langle \varepsilon_{12} \rangle = 0.5$$

$$\langle E_1 \rangle = -1, \langle E_2 \rangle = -1, \langle E_3 \rangle = -1, \langle H_1 \rangle = -1, \langle H_2 \rangle = -1, \langle H_3 \rangle = -1$$

分別施加之廣義平均應變可以表示成：

$$\begin{bmatrix} \langle \mathbf{Z}^1 \rangle \langle \mathbf{Z}^2 \rangle \dots \langle \mathbf{Z}^{12} \rangle = \begin{bmatrix} \langle \varepsilon_{11} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle \varepsilon_{22} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle \varepsilon_{33} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\langle \varepsilon_{23} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\langle \varepsilon_{13} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\langle \varepsilon_{12} \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\langle E_1 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\langle E_2 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\langle E_3 \rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\langle H_1 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\langle H_2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\langle H_3 \rangle \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (2.56)$$

遵守連續方程式可以得到：

$$[\langle \Sigma \rangle^1 \langle \Sigma \rangle^2 \dots \langle \Sigma \rangle^{12}] = \mathbf{L}^* [\langle \mathbf{Z} \rangle^1 \langle \mathbf{Z} \rangle^2 \dots \langle \mathbf{Z} \rangle^{12}], \quad (2.57)$$

再經過矩陣運算後得到體積代表元素之等效材料性質：

$$\mathbf{L}^* = [\langle \Sigma \rangle^1 \langle \Sigma \rangle^2 \dots \langle \Sigma \rangle^{12}] [\langle \mathbf{Z} \rangle^1 \langle \mathbf{Z} \rangle^2 \dots \langle \mathbf{Z} \rangle^{12}]^{-1}. \quad (2.58)$$

2-4-4 有限元素法建模流程

本研究是使用 COMSOL Multiphysics[53]多重物理量有限元素軟體進行分析，此軟體之優勢在於可以加入欲使用之物理模組來求解多個物理量存在的問題，本文即使用結構力學模組中的壓電實體與 AC/DC 模組中的靜磁、無電流來建立模型，藉以求解磁電耦合效應。此外，此軟體更為方便在於可以將建模之流程轉為 MATLAB 檔，於程式碼中修改流程或增加迴圈與判別式，將建模流程以及資料儲存自動化，可觀地減少人為疏失及工作時間。



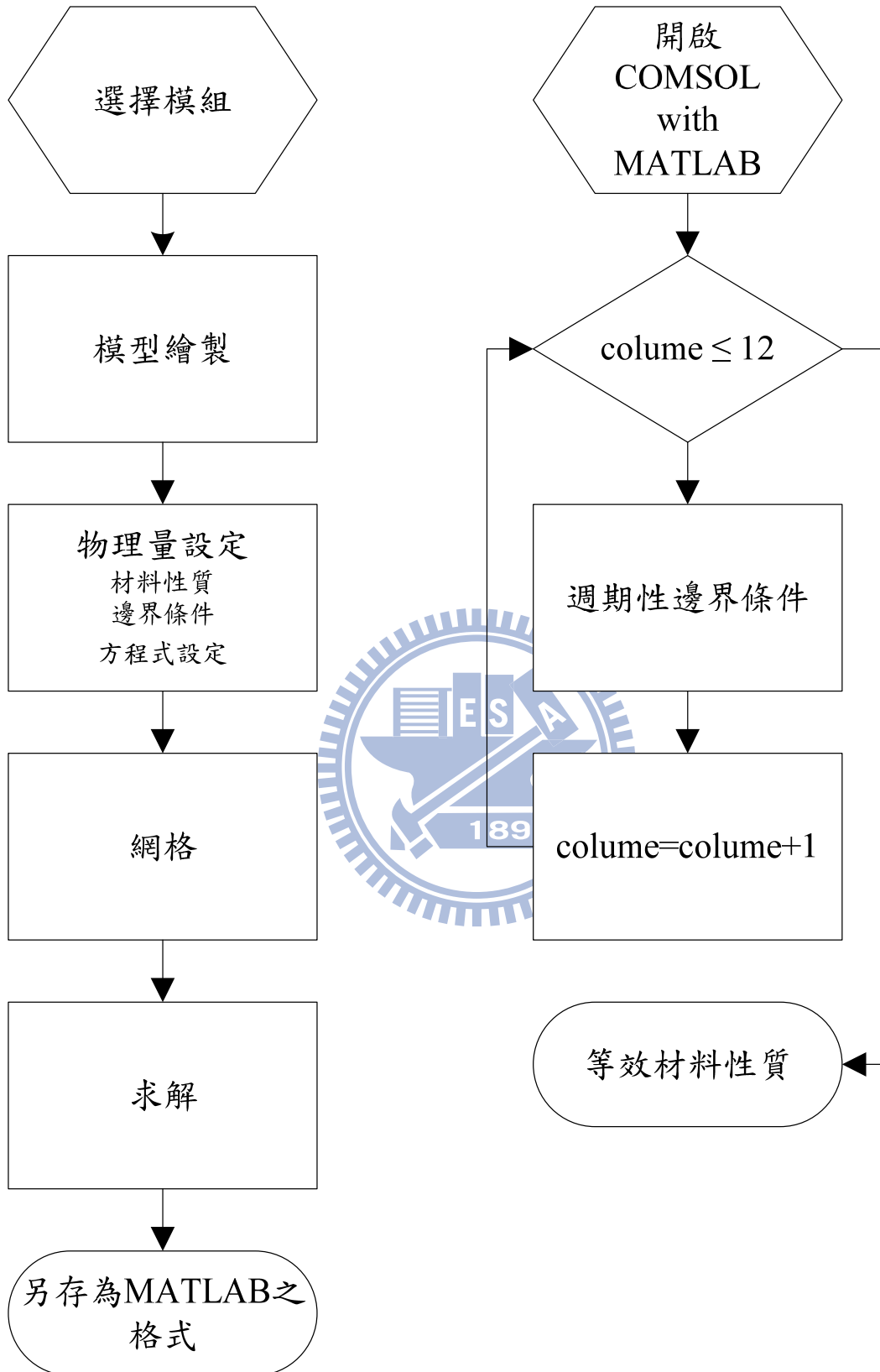


圖 2-10 COMSOL Multiphysics 建模流程

2-4-5 體積代表元素選擇與收斂性分析

體積代表元素有 3 種形式，然而 Mori-Tanaka 模式不能模擬內含物的排列情形，在此使用 LNO[001]/CFO[001]與 BTO[001]/CFO[001]分別建立三種 RVE 模型觀察何種 RVE 之數據與 Mori-Tanaka 模式較為相符。結果顯示，LNO[001]/CFO[001]之 BCC 及 FCC 的等效壓磁係數 q^* 與等效磁電係數 λ^* 較接近 Mori-Tanaka 模式 (如圖 2-10 至圖 2-13); BTO[001]/CFO[001]之 BCC 與 FCC 於非耦合項數據都與 Mori-Tanaka 模式吻合，而耦合項等效磁電係數 λ^* 則是 FCC 較接近 Mori-Tanaka 模式 (如圖 2-14 至 2-17)。

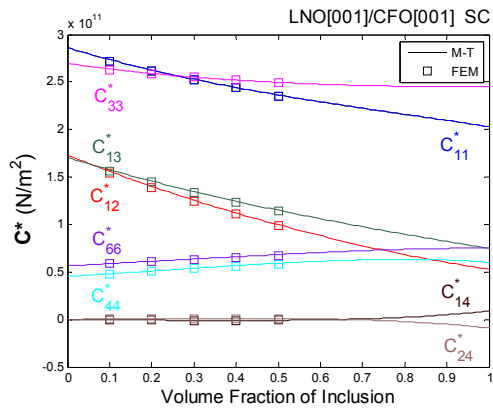
面心立方(FCC)之數據較接近 Mori-Tanaka 模式之原因可能在於 Mori-Tanaka 模式可以模擬沒有內含物到母材被內含物充滿之情形，此概念較接近面心立方(FCC)緊密堆積之情況，其體積比之上限為 $\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.7405$ ，大於簡單立方(SC)與體心力方(BCC)，因此，本研究使用面心立方 FCC 作為體積代表元素 RVE。

此外，對面心立方求等效材料性質之迭代(iterations)次數使用預設之 25 次，相對公差(relative tolerance)也採用預設之 10^{-6} ，將預設之迭代次數增加與更精細相對公差之要求，其最後數據並無影響。此外，本研究使用之伺服器規格如表 2-2。

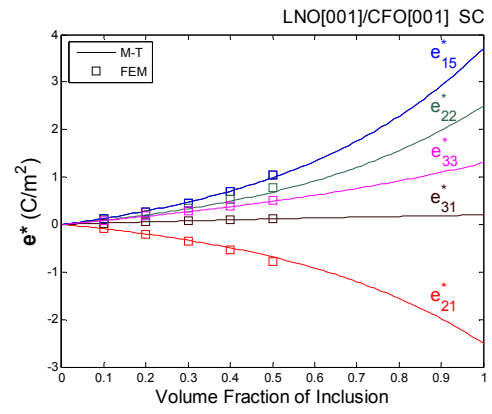
表 2-2 伺服器規格

作業系統	Window7 -64 位元
處理器	8 核心 Intel(R) Xeon(R) E5620 2.40Ghz
記憶體	48G
顯示卡	NVIDIA Quadro FX 580

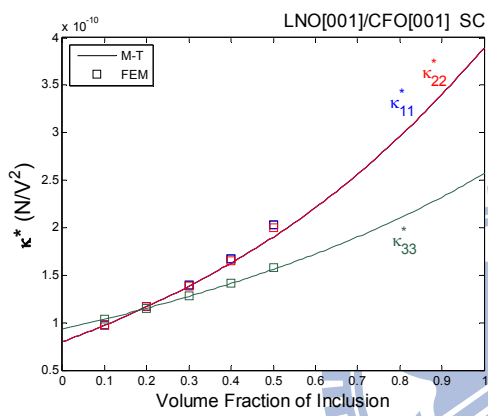
以此配備在預設正常網格下，運算體積比 0.4 之面心立方之等效材料性質需耗時約 20 分鐘內，然而在體積比 0.1 時內含物過小、體積比 0.7 時內含物彼此中間之母材相當薄，因此網格在該處需切割得更細小以增加運算精準度，耗時會因此而增加，運算等效材料性質可能超過 1 小時或更久。



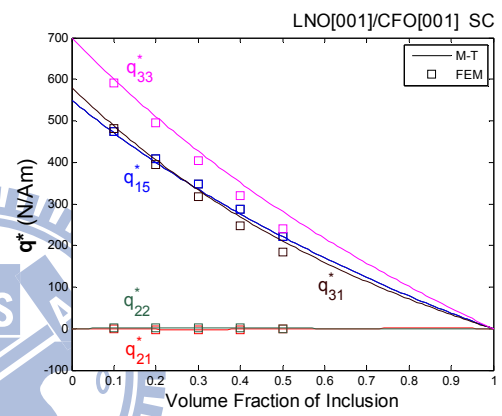
(a) C^*



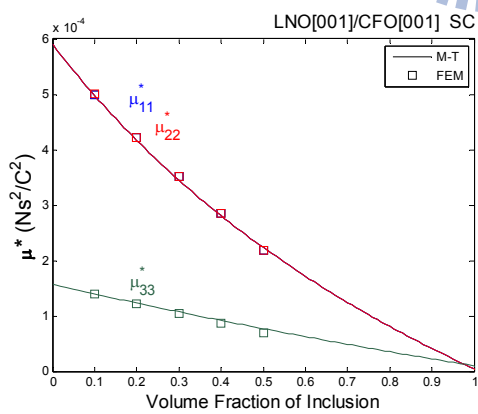
(b) e^*



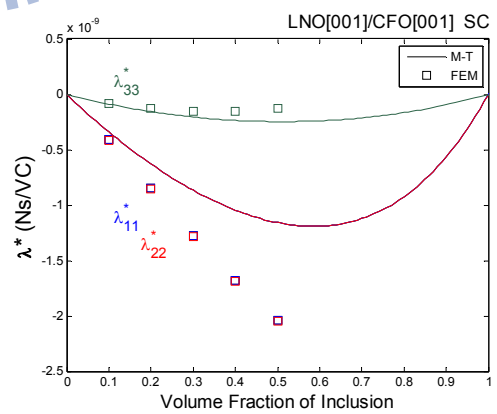
(c) κ^*



(d) q^*

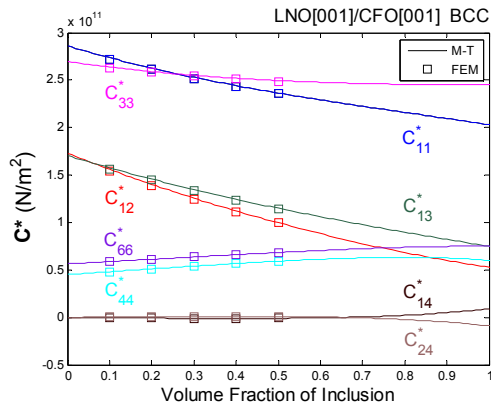


(e) μ^*

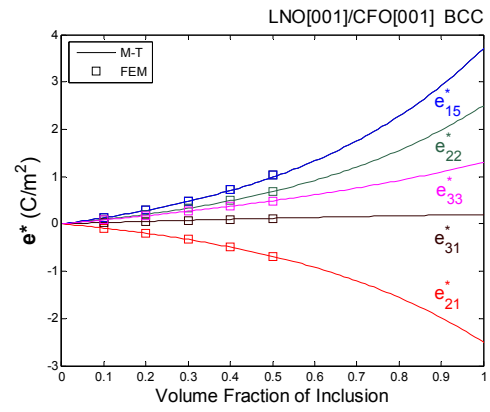


(f) λ^*

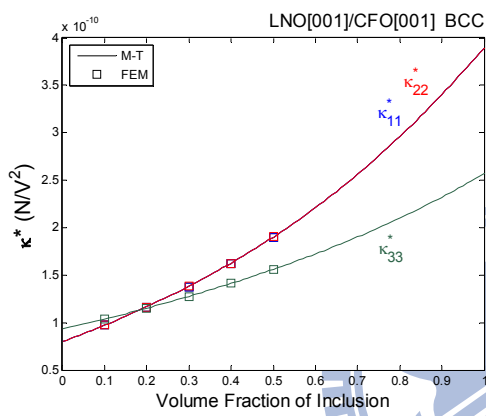
圖 2-11 SC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001])



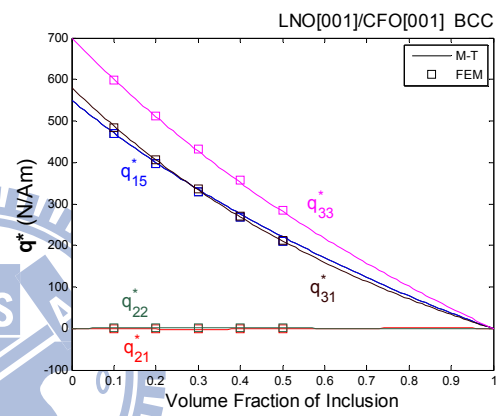
(a) C^*



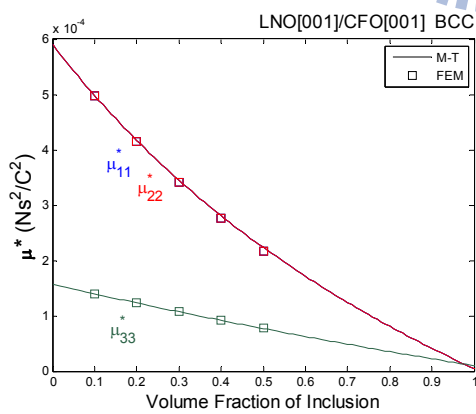
(b) e^*



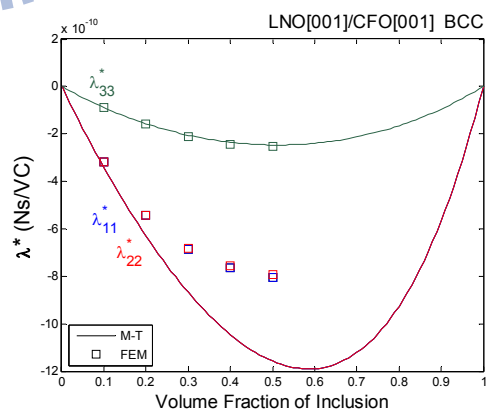
(c) κ^*



(d) q^*

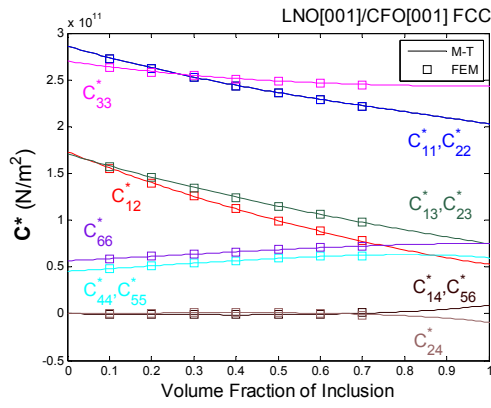


(e) μ^*

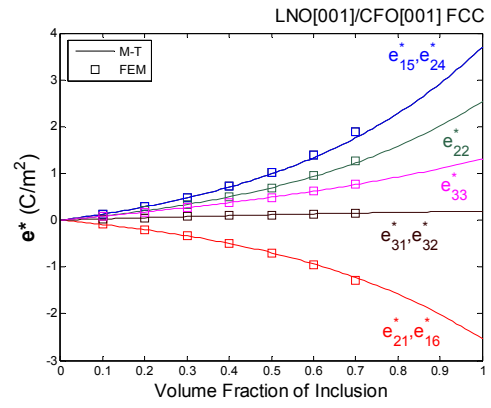


(f) λ^*

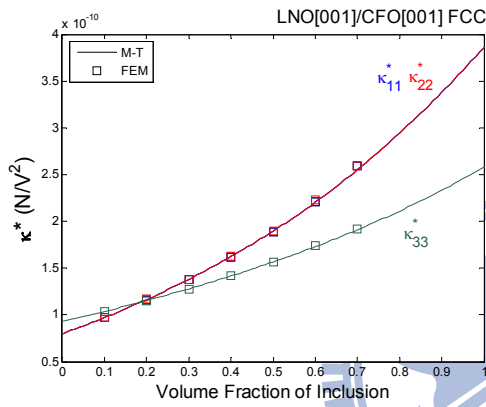
圖 2-12 BCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001])



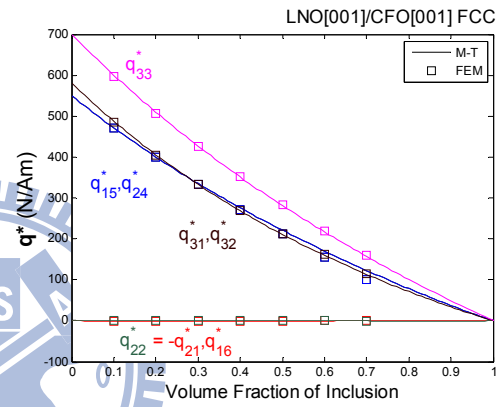
(a) C^*



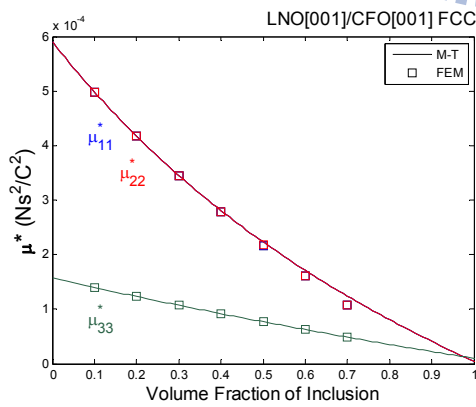
(b) e^*



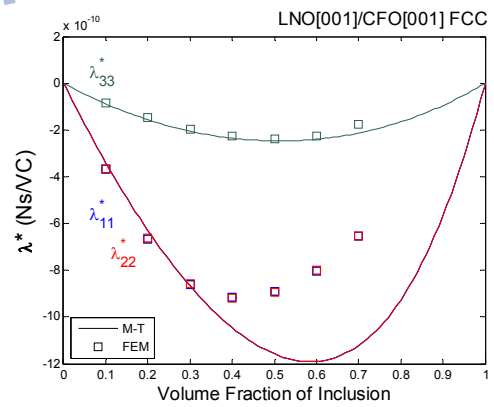
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 2-13 FCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001])

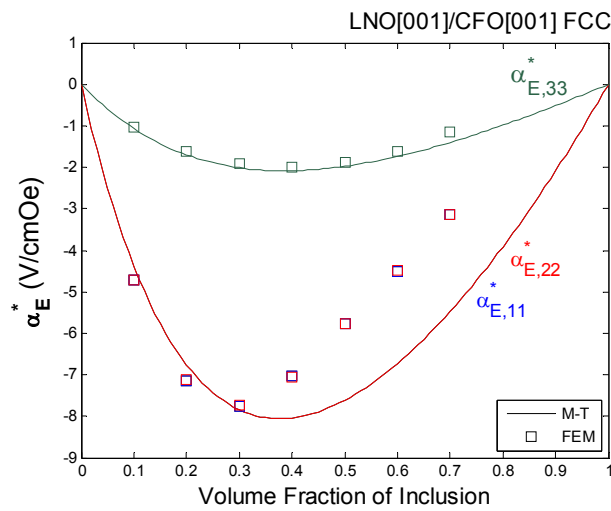
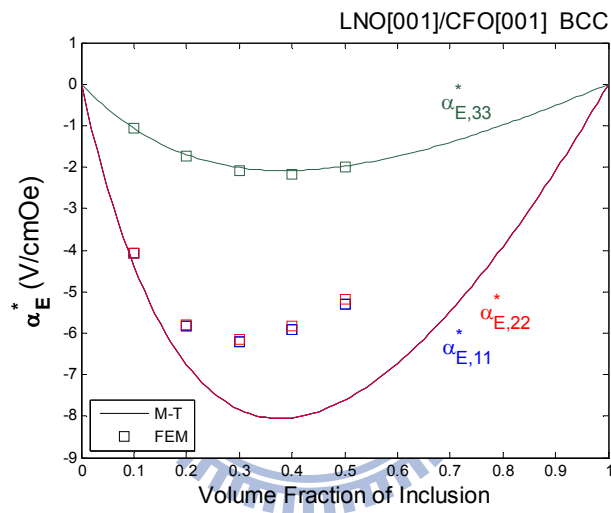
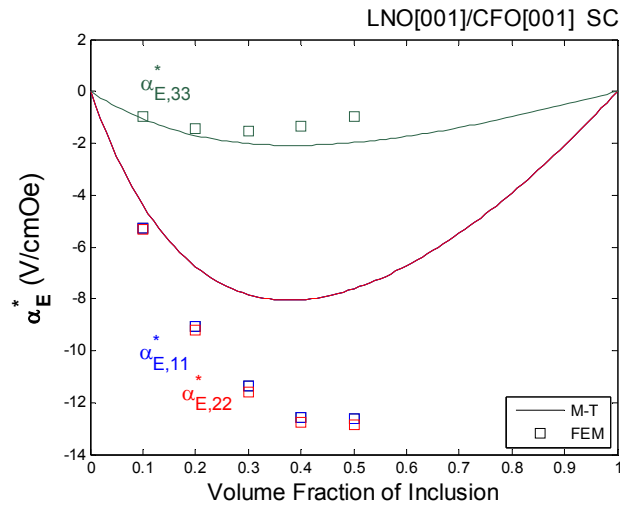
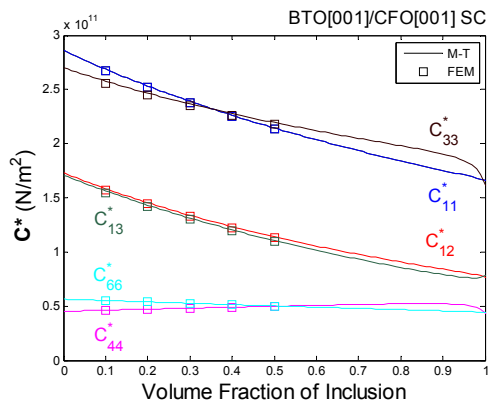
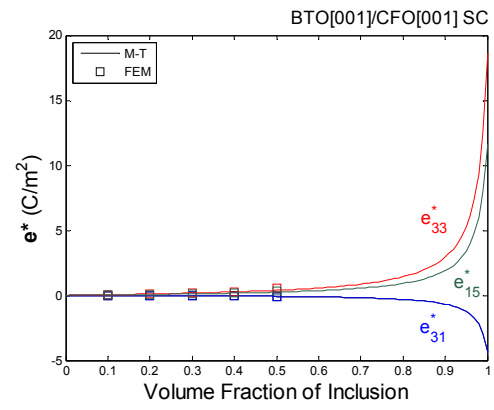


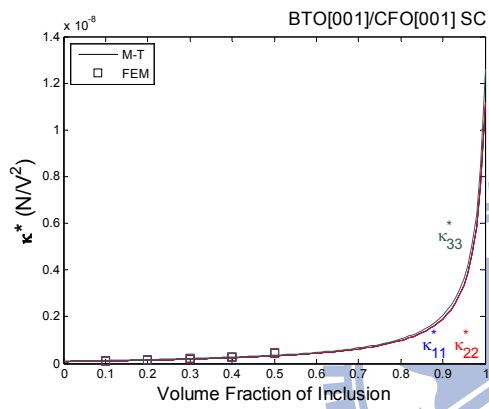
圖 2-14 磁電電壓係數 α_E^* 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(LNO[001]/CFO[001])



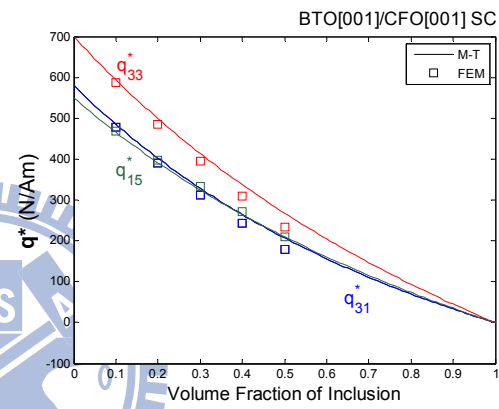
(a) C^*



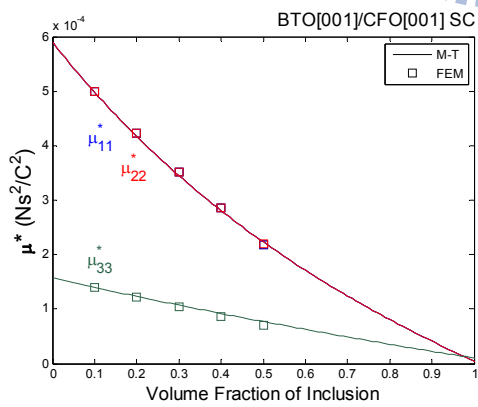
(b) e^*



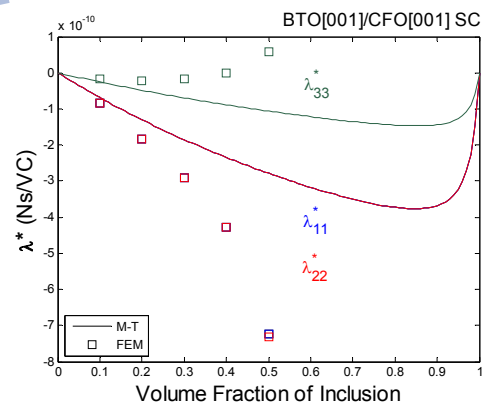
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 2-15 SC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001])

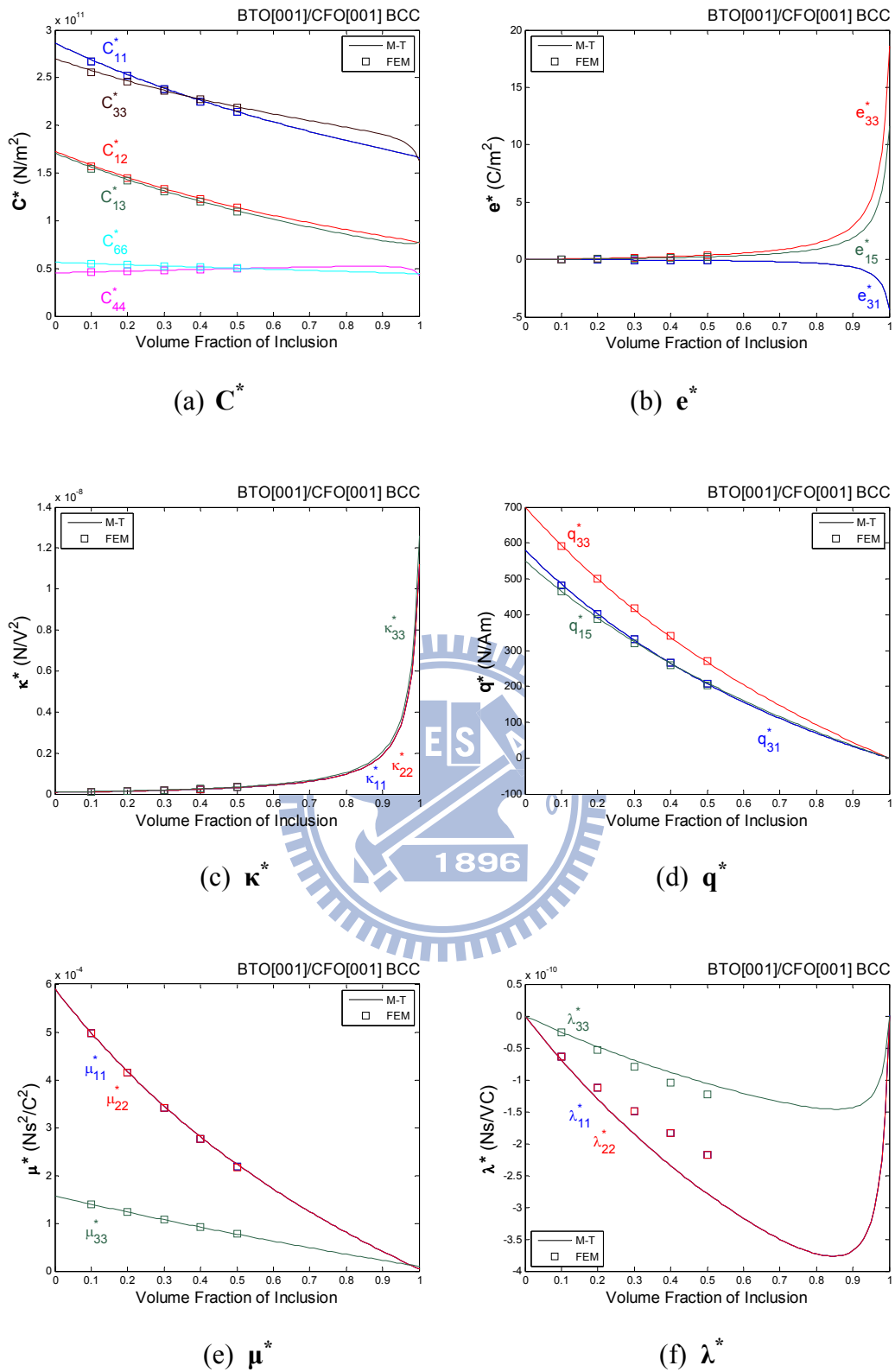
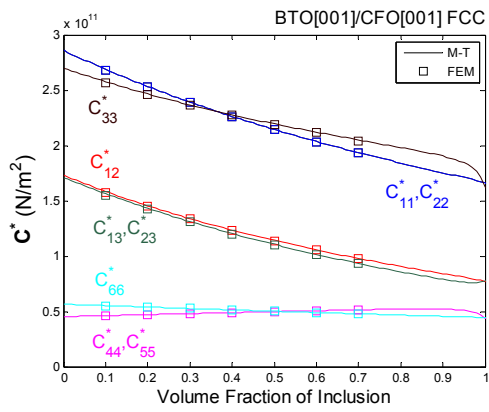
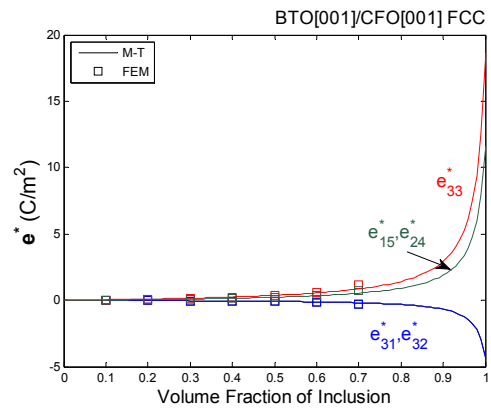


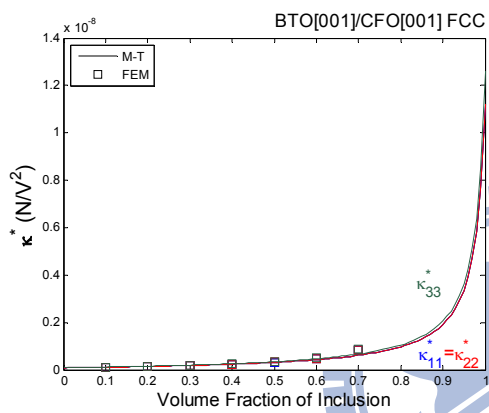
圖 2-16 BCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001])



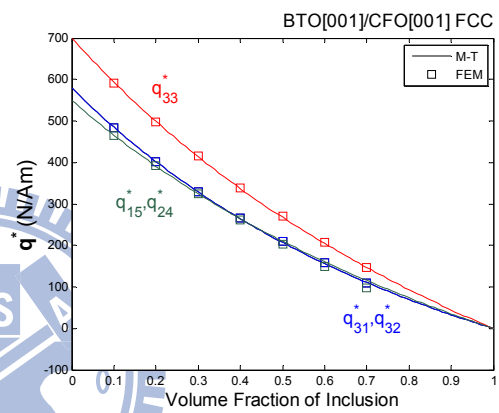
(a) C^*



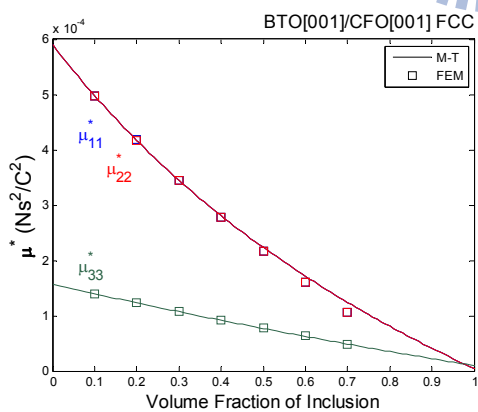
(b) e^*



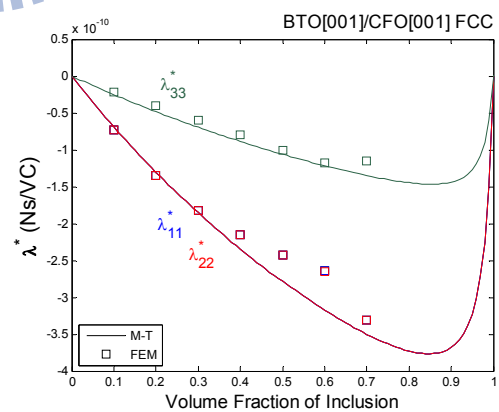
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 2-17 FCC 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001])

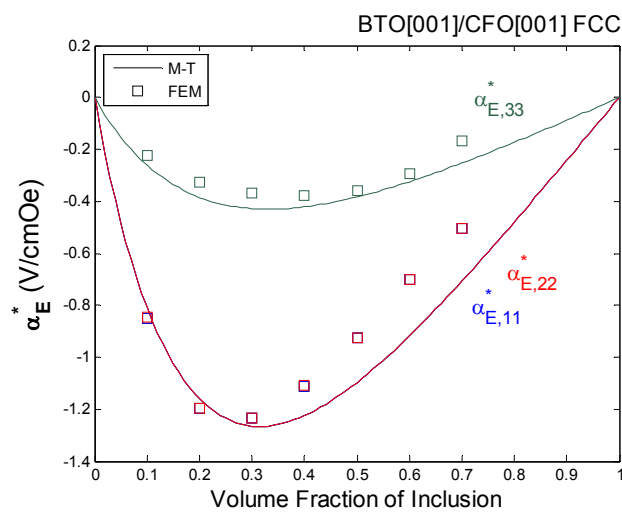
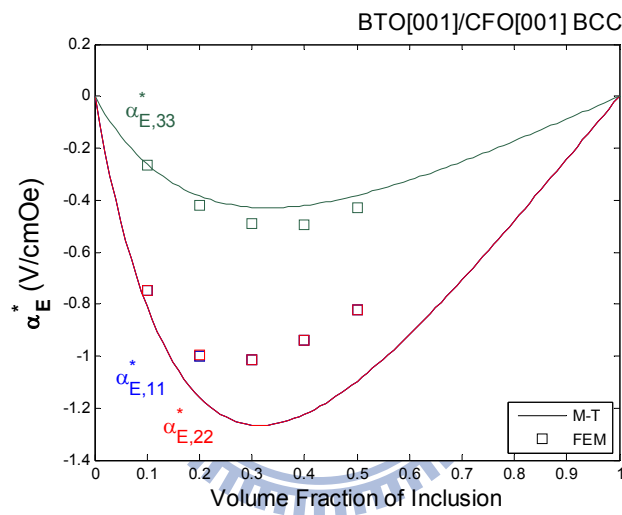
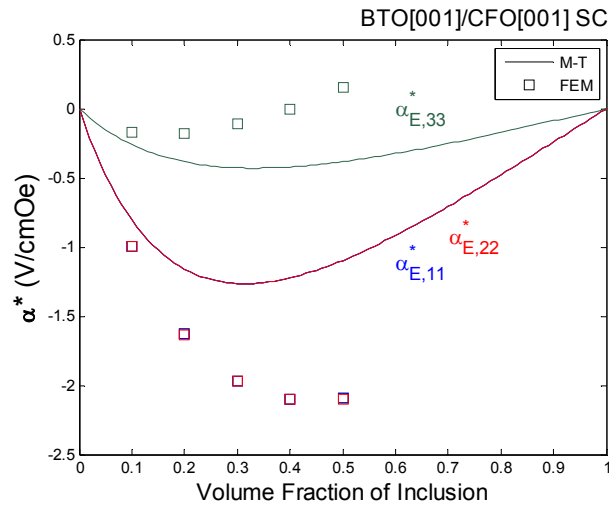


圖 2-18 磁電電壓係數 α_E^* 之 FEM 與 Mori-Tanaka 模式比較(BTO[001]/CFO[001])

使用有限元素法建立三維模型分析，其精準度在於切割網格數量的多寡，在電腦運算上會因自由度較多，而需要耗費較多記憶體與時間。在分析上，若自由度較少則可以減少記憶體使用，運算時間也較少，但是可能造成結果未收斂；而自由度太多反而會浪費運算時間。本分析是使用壓電材料鈮酸鋰 LiNbO_3 、鈦酸鋇 BaTiO_3 與壓磁材料鈷鐵氧 CoFe_2O_4 合成之兩種雙相複合材料，使用面心立方(FCC)之晶格結構，體積百分比假設為 $f = 0.4$ (如圖 2-19)。

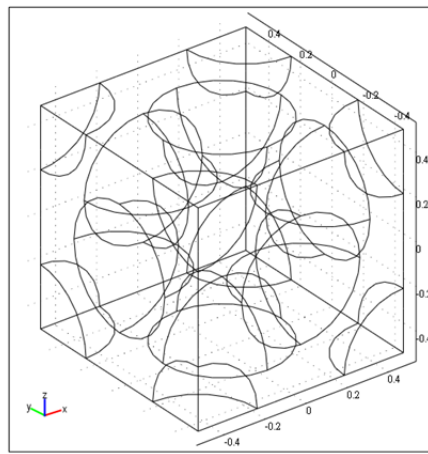
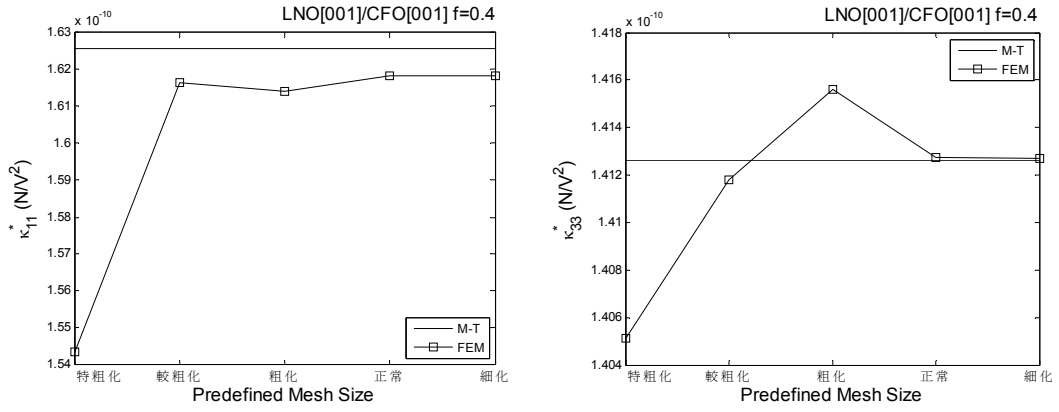
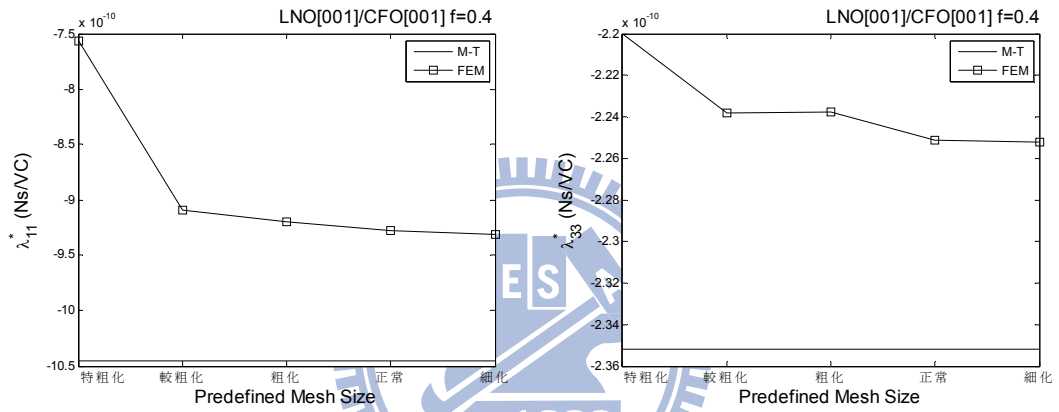


圖 2-19 雙相複合材料有限元素建模示意圖

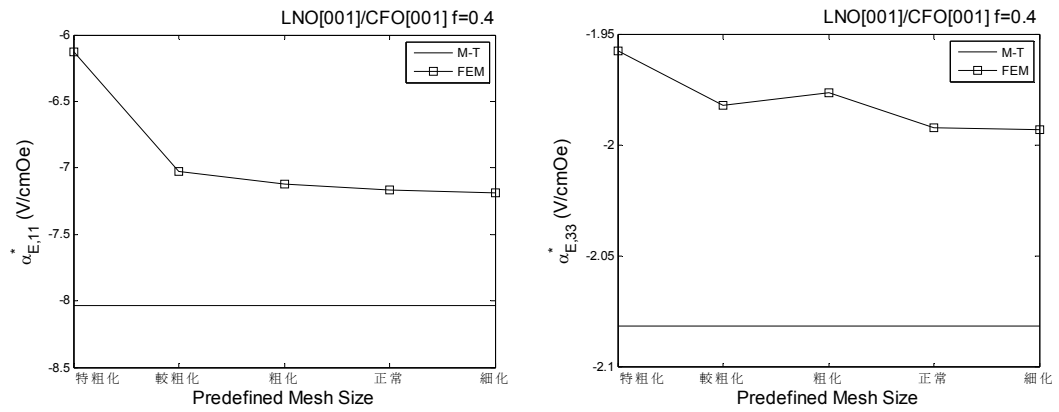
本分析使用模擬軟體 COMSOL Multiphysics 內定之網格大小，選擇特粗化(extra coarse)、較粗化(coarser)、粗化(coarse)、正常(normal)與細化(fine)五種不同的網格大小與自由度，網格元素皆選擇三角錐之朗格日二次式(Lagrange-Quadratic element)，並與 Mori-Tanaka 模式相互比較。結果發現 LNO[001]/CFO[001]之等效介電係數 κ_{11}^* 與 κ_{33}^* 、等效磁電係數 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 、磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,33}^*$ 在網格設定為正常(normal)，自由度為 127860 時達到收斂，其結果與 Mori-Tanaka 模式比較後，非耦合項之誤差在 1% 內，而耦合項之誤差在 5% 內。BTO[001]/CFO[001]之也在網格設定為正常(normal)達到收斂， κ_{11}^* 與 κ_{33}^* 非耦合項誤差在 0.5% 內； λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 、 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,33}^*$ 合項最大誤差在 10%。



(a) 介電常數 κ_{11} 、 κ_{33} 之收斂性

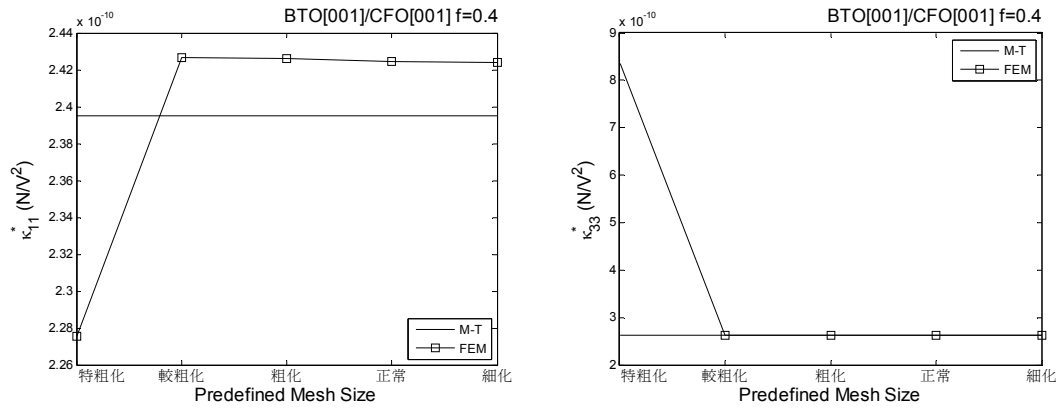


(b) 磁電係數 λ_{11} 、 λ_{33} 之收斂性

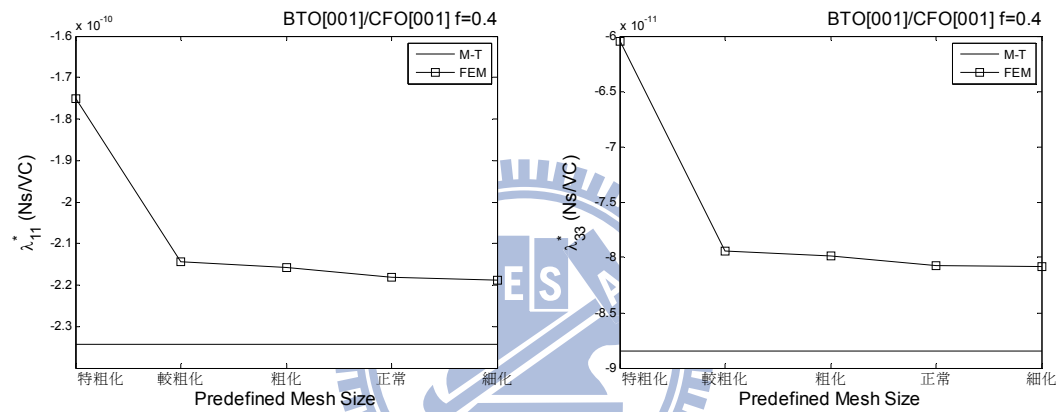


(c) 磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,33}^*$ 之收斂性

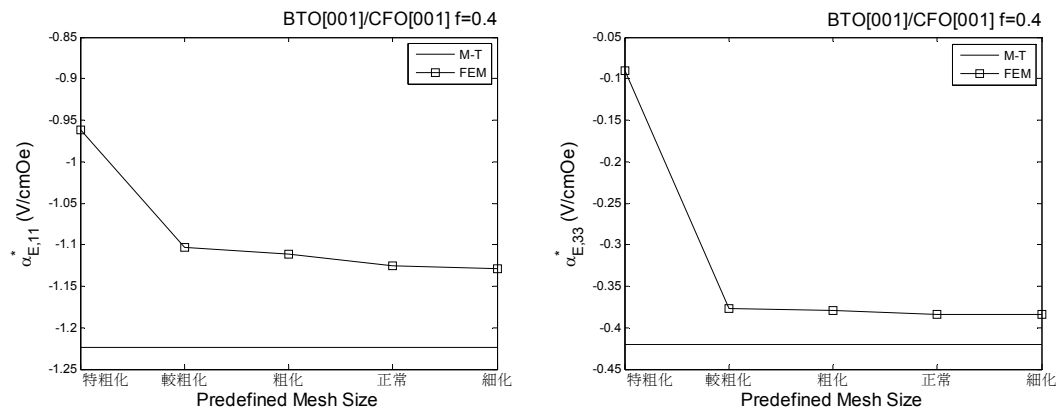
圖 2-20 Mori-Tanaka 模式之數據與 FEM 之 LNO[001]/CFO[001] 收斂性分析



(a) 介電常數 κ_{11} 、 κ_{33} 之收斂性



(b) 磁電係數 λ_{11} 、 λ_{33} 之收斂性



(c) 磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,33}^*$ 之收斂性

圖 2-21 Mori-Tanaka 模式之數據與 FEM 之 BTO[001]/CFO[001] 收斂性分析

表 2-3 有限元素法之網格數量與自由度數量

	M-T	較粗化	粗化	正常	細化
元素數量	0	3049	5001	17304	33475
自由度數量	0	24255	38130	127860	240720

表 2-4 LNO[001]/CFO[001]之收斂性分析

	M-T	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
κ_{11}^* N/V ² ($\times 10^{-10}$)	1.6257	1.5437	1.6165	1.6142	1.6182	1.6183
誤差(%)	-	-5.05	-0.57	-0.71	-0.46	-0.45
λ_{11}^* Ns/VC ($\times 10^{-10}$)	-1.0454	-7.5657	-9.0878	-9.1955	-9.2753	-9.3081
誤差(%)	-	-27.63	-13.07	-12.04	-11.27	-10.96
$\alpha_{E,11}^*$ V/cmOe	-8.0381	-6.1265	-7.0276	-7.1210	-7.1649	-7.1897
誤差(%)	-	-23.78	-12.57	-11.41	-10.86	-10.55

	M-T	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
κ_{33}^* N/V ² ($\times 10^{-10}$)	1.4126	1.4051	1.4118	1.4156	1.4127	1.4127
誤差(%)	-	-0.53	-0.06	-0.21	-0.01	-0.01
λ_{33}^* Ns/VC ($\times 10^{-10}$)	-2.3519	-2.2001	-2.2381	-2.2378	-2.2512	-2.2523
誤差(%)	-	-6.46	-4.84	-4.85	-4.28	-4.24
$\alpha_{E,33}^*$ V/cmOe	-2.0812	-1.9571	-1.9816	-1.9760	-1.9919	-1.9929
誤差(%)	-	-5.96	-4.78	-5.05	-4.29	-4.24

表 2-5 BTO[001]/CFO[001]之收斂性分析

	M-T	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
κ_{11}^* N/V ² ($\times 10^{-10}$)	2.3948	2.2756	2.4268	2.4259	2.4243	2.4239
誤差(%)	-	4.98	-1.33	-1.30	-1.23	-1.21
λ_{11}^* Ns/VC ($\times 10^{-10}$)	-2.3433	-1.7501	-2.1428	-2.1570	-2.1820	-2.1891
誤差(%)	-	25.31	8.56	7.95	6.88	6.58
$\alpha_{E,11}^*$ V/cmOe	-1.2231	-0.9614	1.1037	1.1114	-1.1251	-1.1289
誤差(%)	-	21.40	9.76	9.13	8.02	7.70

	M-T	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
κ_{33}^* N/V ² ($\times 10^{-10}$)	2.6282	8.3553	2.6302	2.6322	2.6304	2.6298
誤差(%)	-	-217.91	-0.07	-0.15	-0.08	-0.06
λ_{33}^* Ns/VC ($\times 10^{-10}$)	-8.8427	-6.0500	-7.9395	-7.9883	-8.0742	-8.0816
誤差(%)	-	31.58	10.21	9.66	8.69	8.61
$\alpha_{E,33}^*$ V/cmOe	-0.4206	-0.0905	-0.3773	-0.3794	-0.3870	-0.3841
誤差(%)	-	78.48	10.28	9.80	8.76	8.66

第三章 特殊極化方向之壓電壓磁顆粒複合材料

本章是用 Mori-Tanaka 微觀力學模型與有限元素軟體 COMSOL Multiphysics 來模擬壓電壓磁顆粒複合材料在 8 種特殊極化方向案例之磁電耦合效應。複合材料中在此所使用之壓電材料為 3m 對稱性之鈮酸鋰(LiNbO₃,LNO)，壓磁材料為 6mm 對稱性之鈷鐵氧(CoFe₂O₄,CFO)，附錄則是將壓電材料換為 6mm 對稱性之鈦酸鋇(BaTiO₃,BTO)。最後將 Mori-Tanaka 模式之預測與實驗數據相互比較。

3-1 模擬案例

本章是模擬壓電壓磁顆粒複合材料之 LNO 置入 CFO 與 CFO 置入 LNO 在極化方向沿著全域座標系 x_3 軸或 x_1 軸各組合出 4 種模擬案例(如圖 3-1)，總共 8 組模擬案例(表 3-1)。特殊極化方向沿著全域座標系 x_3 軸可以表示成[001]；沿著全域座標系 x_1 軸可表示成[100]。此外，複合材料與極化方向之表示方式以 LNO[001]/CFO[100]為例，斜線左方表示內含物為 LNO；斜線右方表示母材為 CFO。

表 3-1 LNO-CFO 複合材料配置形式

案例	內含物	極化方向	母材	極化方向
I	LNO	[001]	CFO	[001]
II		[100]		[100]
III		[001]		[100]
IV		[100]		[001]
V	CFO	[001]	LNO	[001]
VI		[100]		[100]
VII		[001]		[100]
VIII		[100]		[001]

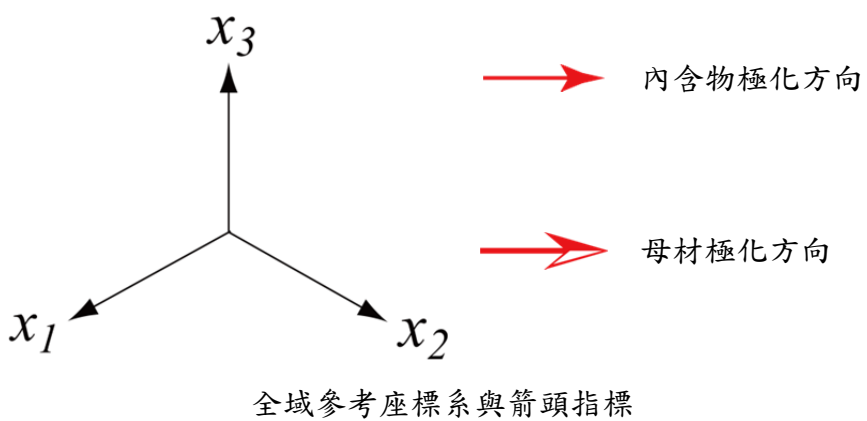
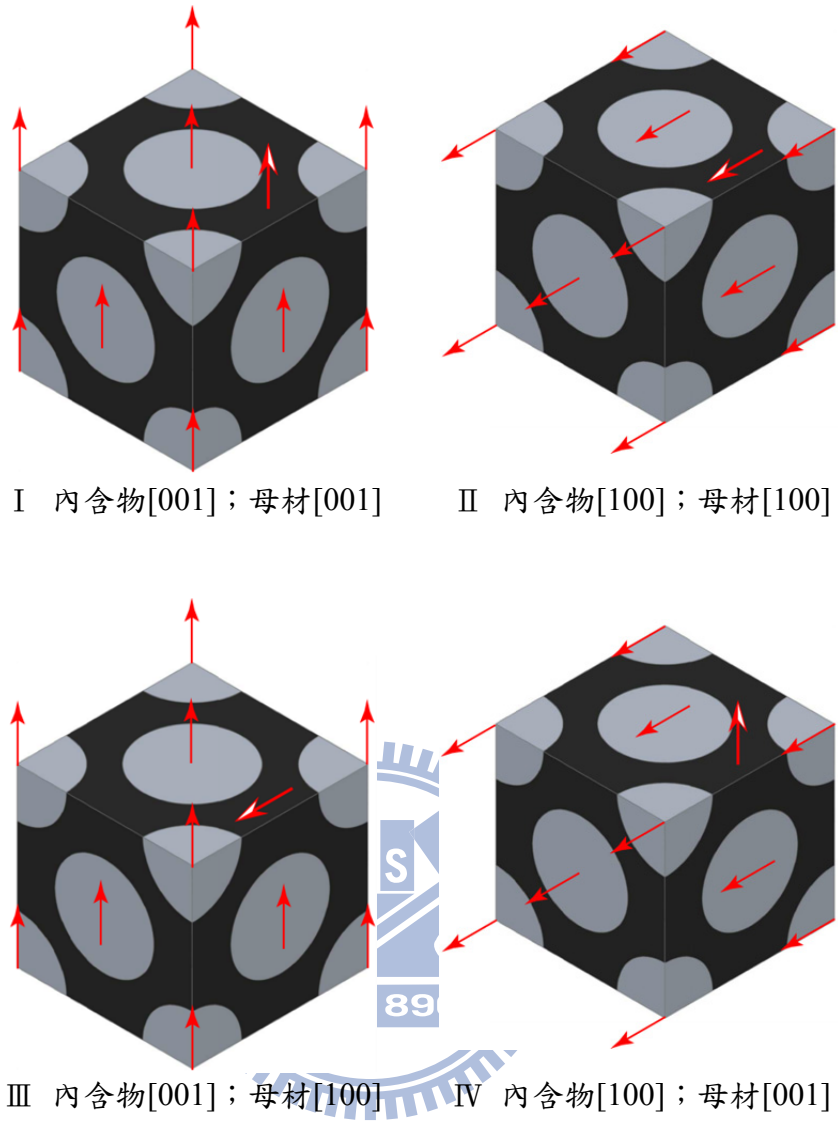


圖 3-1 內含物與母材極化方向配置形式

當材料之極化方向為[100]，即局域座標之 x_3' 軸與全域座標 x_1 軸同方向時，欲得知材料在全域座標下之性質，在此使用 2-3 節提到之尤拉角，其中尤拉角之 $\alpha = 0^\circ$ ， $\beta = -90^\circ$ 或 270° ， $\gamma = 0^\circ$ ，運算後得到之旋轉矩陣 \mathbf{Q} 為：

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

再經由張量運算即可得到在全域座標下之性質，表 3-2 即為 LNO 與 CFO 分別於極化方向[001]與[100]在全域座標下之材料性質。圖 3-2 為局域座標轉與全域座標之示意圖。

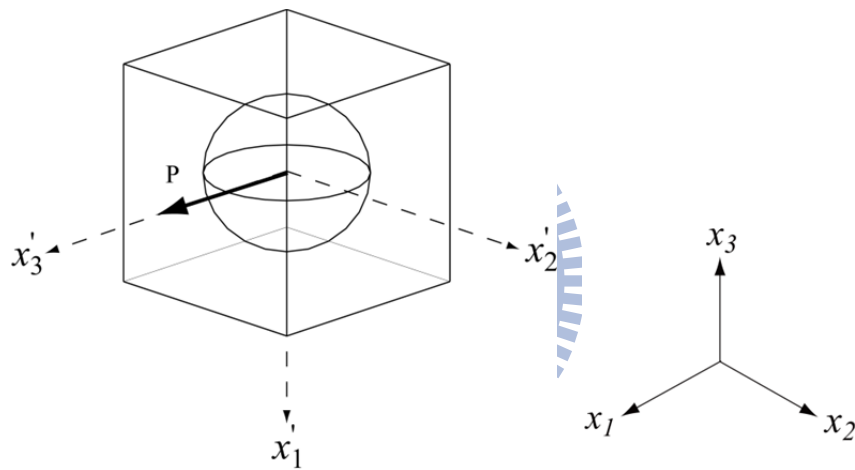


圖 3-2 極化方向之局域座標與全域座標示意圖

使用有限元素軟體模擬之複合材料晶體結構為面心立方(FCC)，內含物球體與球體間在體積比 $\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.7405$ 時會碰在一起，所以在使用有限元素模擬各案例從體積比 0.1 到 0.7 共 7 個體積比。

表 3-2 LNO 與 CFO 於[001]與[100]之材料性質

(a) LNO[001]之材料性質 L

2.03E+11	5.30E+10	7.50E+10	9.00E+09	0	0	0	-2.50	0.2	0	0	0
5.30E+10	2.03E+11	7.50E+10	-9.00E+09	0	0	0	2.50	0.2	0	0	0
7.50E+10	7.50E+10	2.45E+11	0	0	0	0	0	1.30	0	0	0
9.00E+09	-9.00E+09	0	6.00E+10	0	0	0	3.70	0	0	0	0
0	0	0	0	6.00E+10	9.00E+09	3.70	0	0	0	0	0
0	0	0	0	9.00E+09	7.50E+10	-2.50	0	0	0	0	0
0	0	0	0	3.70	-2.50	3.90E-10	0	0	0	0	0
-2.50	2.50	0	3.70	0	0	0	3.90E-10	0	0	0	0
0.2	0.2	1.30	0	0	0	0	0	2.57E-10	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00E-05

(b) CFO[001] 之材料性質 L

2.86E+11	1.73E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	580.3
1.73E+11	2.86E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	580.3
1.705E+11	1.705E+11	2.695E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	699.7
0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	0	5.65E+10	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	9.30E-11	0	0	0
0	0	0	0	550	0	0	0	0	5.90E-04	0	0
0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	5.90E-04	0
580.3	580.3	699.7	0	0	0	0	0	0	0	0	1.57E-04

(c) LNO[100]之材料性質 L

2.45E+11	7.50E+10	7.50E+10	0	0	0	1.30	0	0	0	0	0
7.50E+10	2.03E+11	5.30E+10	0	0	-9.00E+09	0.2	2.50	0	0	0	0
7.50E+10	5.30E+10	2.03E+11	0	0	9.00E+09	0.2	-2.50	0	0	0	0
0	0	0	7.50E+10	9.00E+09	0	0	0	-2.50	0	0	0
0	0	0	0	9.00E+09	6.00E+10	0	0	3.70	0	0	0
0	-9.00E+09	9.00E+09	0	0	6.00E+10	0	3.70	0	0	0	0
1.30	0.2	0.2	0	0	0	2.57E-10	0	0	0	0	0
0	2.50	-2.50	0	0	3.70	0	3.90E-10	0	0	0	0
0	0	0	-2.50	3.70	0	0	0	3.90E-10	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00E-05	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06

(d) CFO[100]之材料性質 L

2.695E+11	1.705E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	699.7	0	0
1.705E+11	2.86E+11	1.73E+11	0	0	0	0	0	0	580.3	0	0
1.705E+11	1.73E+11	2.86E+11	0	0	0	0	0	0	580.3	0	0
0	0	0	5.65E+10	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	0	550
0	0	0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	0	0	9.30E-11	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0
699.7	580.3	580.3	0	0	0	0	0	0	1.57E-04	0	0
0	0	0	0	0	550	0	0	0	0	5.90E-04	0
0	0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	5.90E-04

3-2 LiNbO₃置入CoFe₂O₄之壓電壓磁複合材料

3-2-1 LNO[001]置入 CFO[001]

本節討論內含物為 LNO，母材為 CFO 之複合材料，此兩材料之極化方向皆為[001]，局域座標與全域座標一致，所以不需要使用尤拉角來旋轉局域座標求得全域座標下之材料性質，材料性質如表 3-2a 與表 3-2b。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料中，可以模擬沒有內含物存在到母材完全被內含物所替代的狀況。因此，在設定內含物體積比為 0 時，得到之等效材料性質為 CFO[001]的材料性質；設定體積比為 1 時，得到之等效材料性質為 LNO[001]之材料性質。由體積比 0 和 1 得到的等效材料性質來判斷，Mori-Tanaka 模式與程式碼是可靠的。

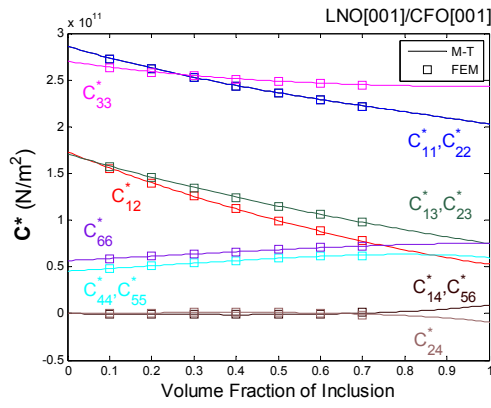
由數據觀察得知(圖 3-3)，Mori-Tanaka 模式與有限元素之數據於非耦合的等效係數都相當吻合，驗證 Mori-Tanaka 模式之可靠性。複合材料之性質會隨著內含物體積比的不同而產生顯著的變化，其中等效彈性係數 C^* 、等效壓電係數 e^* 、等效壓磁係數 q^* 、等效介電常數 κ^* 與等效磁導率 μ^* 等非耦合之係數全部都隨著體積比的增加，呈現單調遞增或遞減地緩緩趨向內含物 LNO 的材料性質。LNO 之彈性係數 C ，壓磁係數 q 與磁導率都 μ 比 CFO 來的小，隨著體積比的增加，LNO 的性質影響複合材料也越大，所以這三項性質就越來越小。在壓電係數 e 與介電常數 κ 方面，LNO 都較 CFO 來的大，隨體積比增加，此兩項等效材料性質 e^* 、 κ^* 也跟著慢慢變大。此外，LNO 為 3m 的晶體結構，在與 6mm 晶體結構的 CFO 複合後，等效壓磁係數出現了 q_{16}^* 、 q_{21}^* 、 q_{22}^* ，不過其最大值僅有 1.9035 N/Am，出現在體積比 0.29，相對於其他等效壓磁係數差了 10^2 倍以上。

LNO 為 3m 對稱性材料，雖然介電常數 $\kappa_{11} = \kappa_{22}$ 與磁導率 $\mu_{11} = \mu_{22}$ ，不過彈性係數存在許多交叉項，壓電係數擁有 8 個元素，與 6mm 對稱性之材料係數不相同，可能使得複合後之等效介電常數 κ_{11}^* 與 κ_{22}^* 、等效磁導率 μ_{11}^* 與 μ_{22}^* 、等效磁電係數 λ_{11}^* 與 λ_{22}^* 不

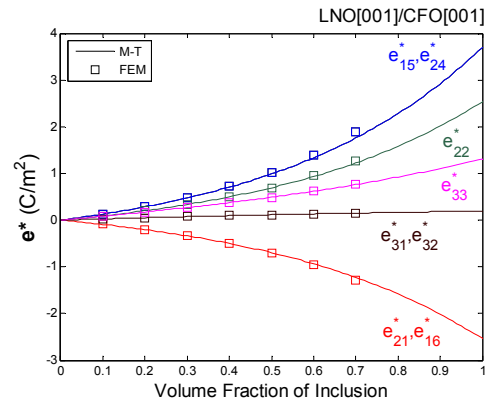
相同，或出現交叉項(κ_{ij}^* , μ_{ij}^* , λ_{ij}^* , $i \neq j$)，而結果顯示 Mori-Tanaka 模式與有限元素法的橫向等效材料性質之數據相同，且沒有交叉項的存在。

等效磁電係數 λ_{ij}^* 之數據隨體積比呈現類似拋物線的路徑，比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法之橫向等效磁電係數 λ_{11}^* 與 λ_{22}^* ，此兩數據在體積比 0.3 之前都還大致相符，但是到了體積比 0.4 後差距開始拉大，不過此兩項數據隨體積比有合理的變化趨勢。在縱向等效磁電係數 λ_{33}^* 上，Mori-Tanaka 模式之數據與有限元素法都相當吻合。此外，在 Mori-Tanaka 模式下， λ_{11}^* 與 λ_{22}^* 於體積比 0.59 時出現最佳值 -1.1906×10^{-9} Ns/VC； λ_{33}^* 在體積比 0.51 時有最佳值 -2.4679×10^{-10} Ns/VC，其值與 λ_{11}^* 與 λ_{22}^* 相差約 4.82 倍。

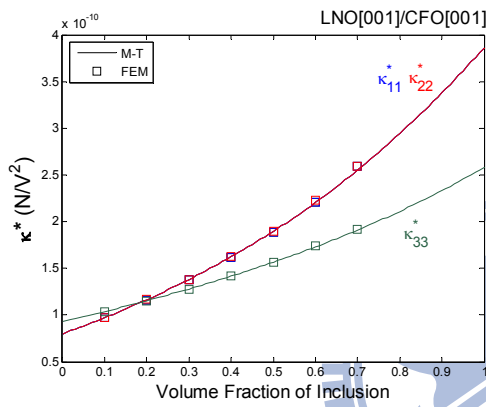
最關注的磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 中(圖 3-4)，其數據皆隨體積比呈現像拋物線之路徑，Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據在 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 於體積比 0.3 前大致上相符，到了體積比 0.4 後即誤差變大，不過兩數據隨體積比變化之趨勢一致。在縱向磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ 上，Mori-Tanaka 模式與有限元素法都相當吻合。此外，在 Mori-Tanaka 模式下， $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 於體積比 0.38 時有最佳值 -8.0548 V/cmOe； $\alpha_{E,33}^*$ 於體積比 0.39 有最佳值 -2.0829 V/cmOe，與橫向之最佳值相差約 3.867 倍。



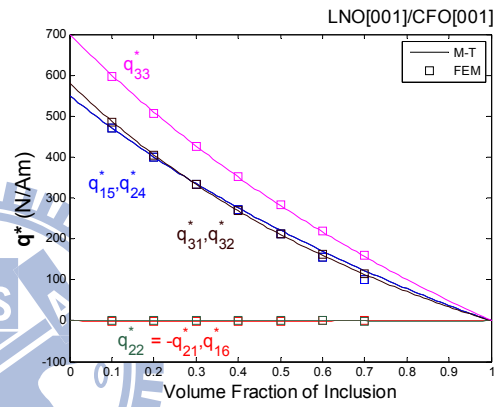
(a) C^*



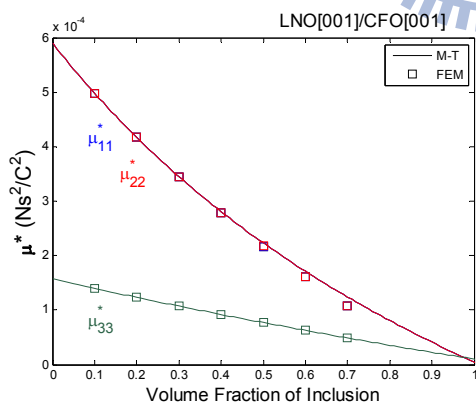
(b) e^*



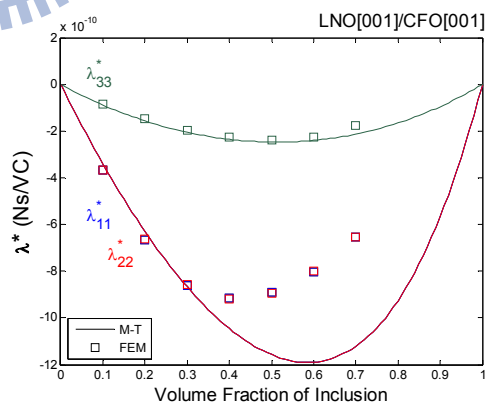
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-3 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

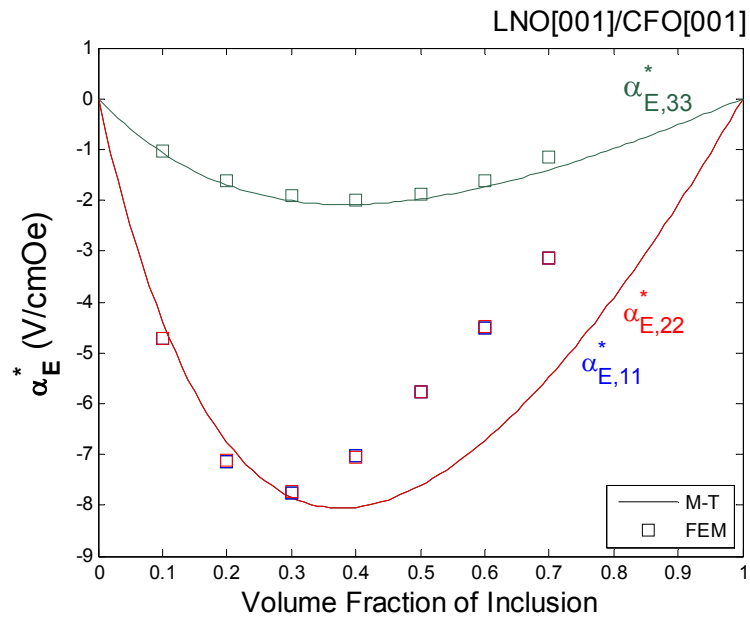


圖 3-4 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係



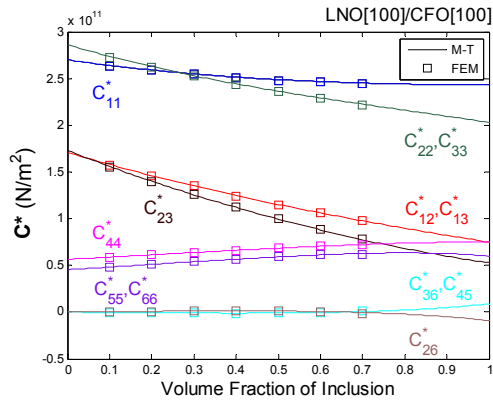
3-2-2 LNO[100]置入 CFO[100]

本節討論內含物 LNO 與母材 CFO，兩材料之極化方向皆為[100]，所以需要使用尤拉角對局域座標之 x_2' 軸順時針旋轉 90° (或逆時針旋轉 270°)，材料性質如表 3-2c 與 3-2d

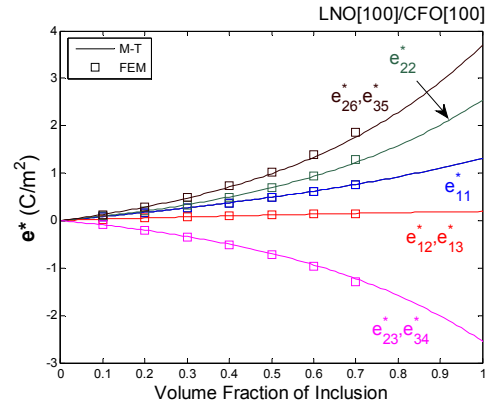
使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料，在體積比為 0 時，得到等效材料性質為 CFO[100]之材料性質，在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 LNO[100]之材料性質，由此可以判斷 Mori-Tanaka 模式及程式碼之可靠性。

直接的觀察下，由於內含物為球體，極化方向皆為[100]之複合材料就像是將整體材料旋轉 90° 平放，所以材料的性質只是改變方向。在使用 Mori-Tanaka 模式模擬與有限元素法驗證後，其結果僅是 LNO[001]/CFO[001]在 x_1 方向與 x_3 方向的等效材料性質分別轉為 LNO[100]/CFO[100]在 x_3 方向與 x_1 方向的等效材料性質，由於是對 x_2' 軸旋轉，所以在 x_2 方向之等效材料性質皆相同。就張量符號而言，即是將 LNO[001]/CFO[001] 等效材料性質之張量下標 1 換為 3，3 換為 1 即可得到 LNO[100]/CFO[100]之等效材料性質。

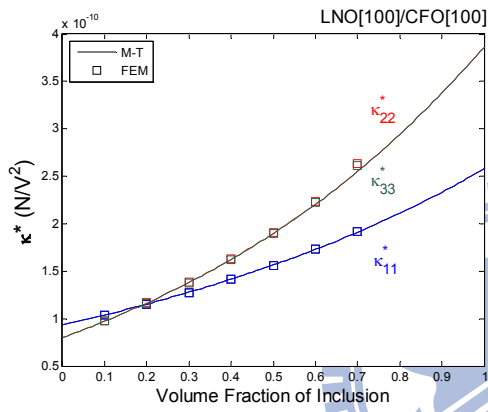
在此極化方向下等效磁電係數 λ_{ij}^* (圖 3-5f) 與磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ (圖 3-6) 皆呈現類似拋物線之路徑，Mori-Tanaka 模式之等效磁電係數 λ_{11}^* 在體積比 0.51 時有最佳值 -2.4679×10^{-10} Ns/VC； λ_{22}^* 與 λ_{33}^* 於體積比 0.59 時出現最佳值 -1.1906×10^{-9} Ns/VC；磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 於體積比 0.39 有最佳值 -2.0829 V/cmOe； $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 於體積比 0.38 時有最佳值 -8.0548 V/cmOe。



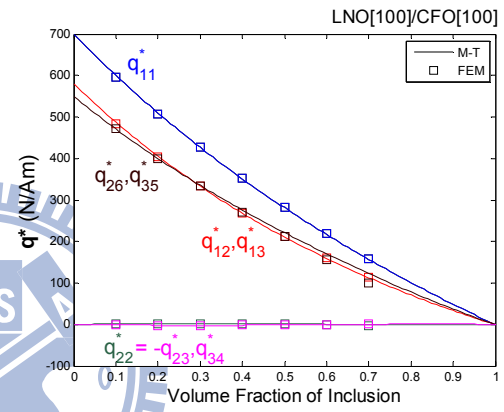
(a) C^*



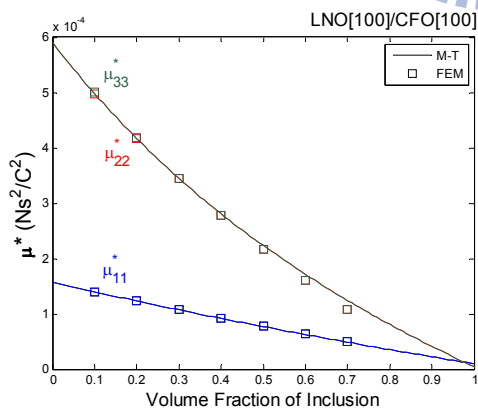
(b) e^*



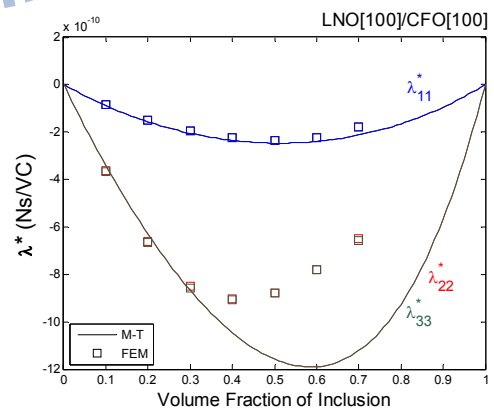
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-5 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

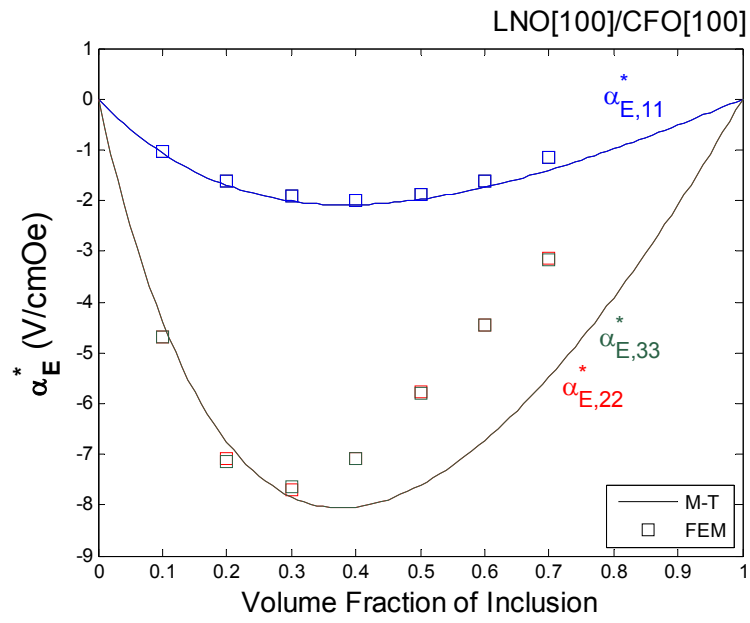
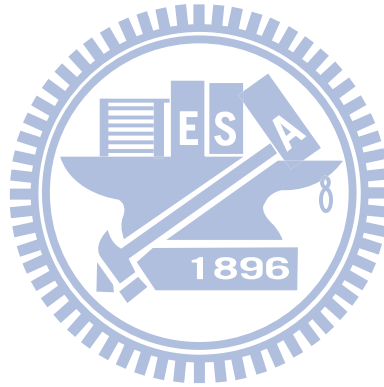


圖 3-6 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係



3-2-3 LNO[001]置入 CFO[100]

本節在討論複合材料之內含物為極化方向[001]之 LNO，母材為極化方向[100]之 CFO，所以需要利用尤拉角將 CFO 之材料性質對局域座標 x_2 軸順時針旋轉 90° (或逆時針旋轉 270°)，材料性質如表 3-2a 與 3-2d。

使用 Mori-Takana 模式模擬複合材料中，在體積比為 0 時，得到等效材料性質為 CFO[001]之材料性質；在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 LNO[100]之材料性質，藉此可以判斷 Mori-Tanaka 模式與程式碼之可靠性。

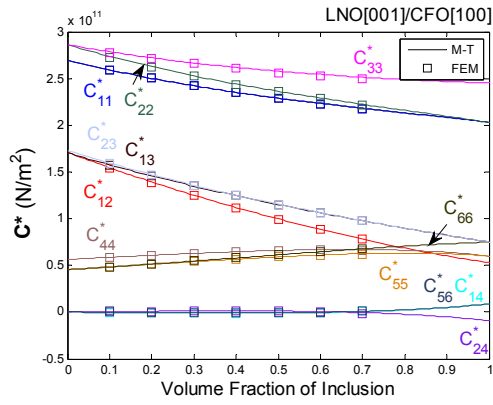
由數據觀察得知(圖 3-7)，Mori-Tanaka 模式與有限元素之數據於非耦合之等效係數都相當吻合。複合材料之性質會隨著內含物體積比的不同而產生顯著的變化，其中等效彈性係數 C^* 、等效壓電係數 e^* 、等效壓磁係數 q^* 、等效介電常數 κ^* 與等效磁導率 μ^* 等非耦合之係數全部都隨著體積比的增加，呈現單調遞增或遞減地緩緩從 CFO[100] 的材料性質趨向內含物 LNO[001]的材料性質。

由於為 CFO 的極化方向改變，使得等效介電常數 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 與 κ_{33}^* 與等效磁導率 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 與 μ_{33}^* 皆不相等，不過都沒有出現交叉項。此外，LNO 為 3m 的晶體結構，在與 6mm 晶體結構的 CFO 複合後，等效壓磁係數多出了 q_{14}^* 、 q_{25}^* 、 q_{36}^* ，不過其最大值僅有 1.7226 N/Am，相較於其他等效壓磁係數小了 10^2 倍以上。

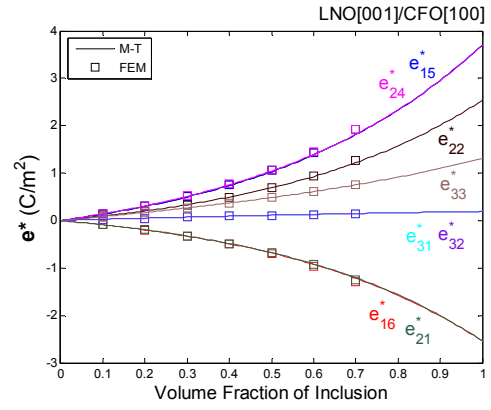
在耦合項之等效磁電係數 λ_{ij}^* 方面，因為 CFO 的極化方向改變，使得磁電係數的對角線值消失，轉而出現交叉項 λ_{12}^* 、 λ_{21}^* 與 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* ，其趨勢隨體積比增加呈現像拋物線的路徑。比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法，在體積比 0.3 之前都相當吻合，但是到了體積比 0.4 之後，兩者數據之誤差開始加大，不過兩數據隨體積比變化之趨勢是合理的。在 Mori-Tanaka 模式之等效磁電係數， λ_{12}^* 在體積比 0.63 有最佳值 8.4241×10^{-11} Ns/VC； λ_{21}^* 在體積比 0.59 有最佳值 8.1193×10^{-10} Ns/VC； λ_{13}^* 在體積比 0.50 有最佳值 -1.9310×10^{-10} Ns/VC； λ_{31}^* 在體積比 0.58 有最佳值 -1.2507×10^{-9} Ns/VC。

最重視的磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 方面，由於等效介電係數 κ_{ij}^* 存在對角線之數值，而等效磁電係數 λ_{ij}^* 僅存在交叉項，所以此一配置沒有磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 。

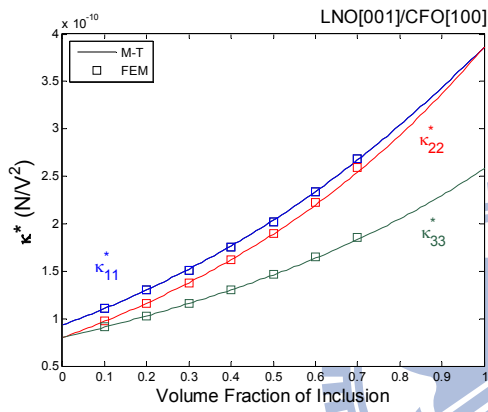




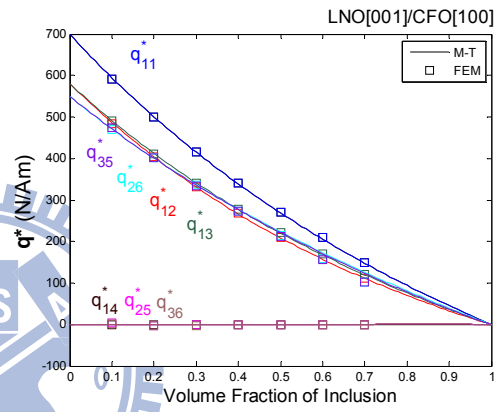
(a) C^*



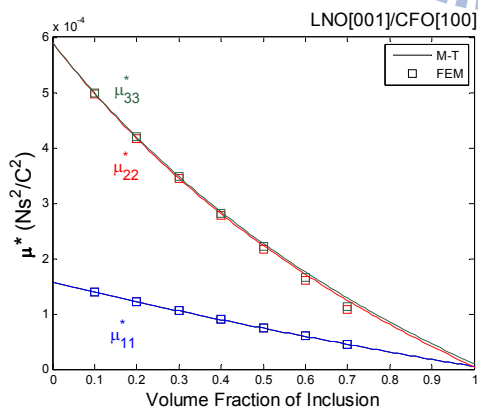
(b) e^*



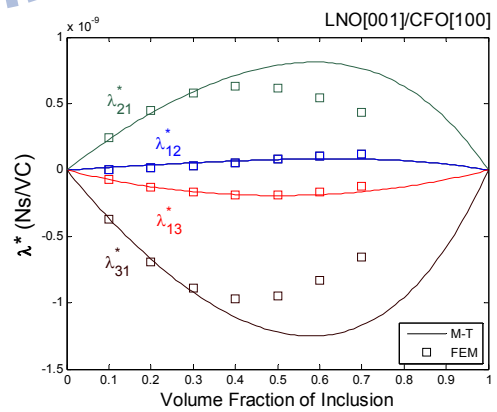
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-7 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

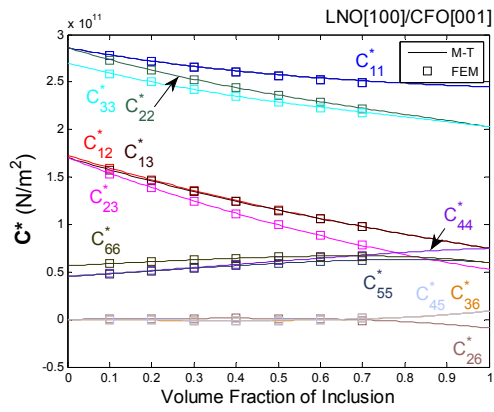
3-2-4 LNO[100]置入 CFO[001]

本節在討論內含物為 LNO，極化方向為[100]，母材為 CFO，極化方向為[001]的複合材料，所以需要用尤拉角將 LNO 之材料性質對局域座標 x_2'' 軸順時針旋轉 90° (或逆時針旋轉 270°)，材料性質如表 3-2b 與 3-2c。

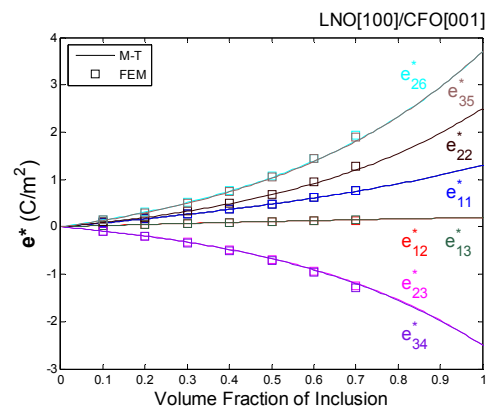
使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料，在體積比為 0 時，得到等效材料性質為 CFO[001]之材料性質，在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 LNO[100]之材料性質，由此可以判斷 Mori-Tanaka 模式及程式碼之可靠性。

由數據觀察(圖 3-8)，此配置僅是將 LNO[001]/CFO[100]對全域座標之 x_2 軸旋轉 90° ，材料之等效材料性質只是改變方向，原本 LNO[001]/CFO[100]在 x_1 方向與 x_3 方向之等效材料性質分別為此案例在 x_3 方向與 x_1 方向之等效材料性質。就張量之下標符號而言，就是將 LNO[001]/CFO[100]等效材料性質之下標 1 改為 3，3 改為 1 即轉為此案例之等效材料性質。

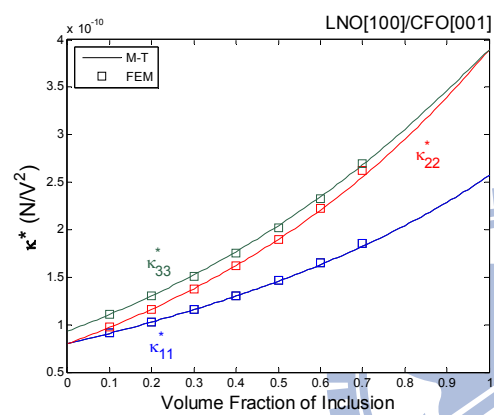
所以此配置依然不存在磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ ，因為等效介電常數 κ_{ij}^* 在對角線上有值，而等效磁電係數 λ_{ij}^* 存在於交叉項。Mori-Tanaka 模式下，等效磁電係數轉成在 λ_{13}^* 於體積比 0.58 有最佳值 -1.2507×10^{-9} Ns/VC； λ_{31}^* 在體積比 0.50 有最佳值 -1.9310×10^{-10} Ns/VC； λ_{23}^* 於體積比 0.59 時有最佳值 8.1193×10^{-10} Ns/VC； λ_{32}^* 在體積比 0.63 有最佳值 8.4241×10^{-11} Ns/VC。



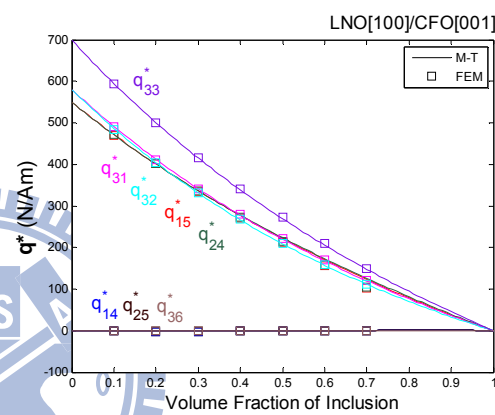
(a) C^*



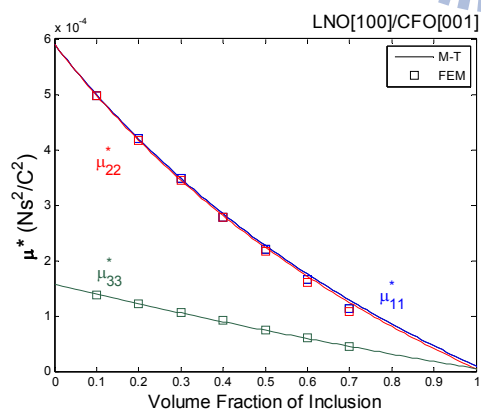
(b) e^*



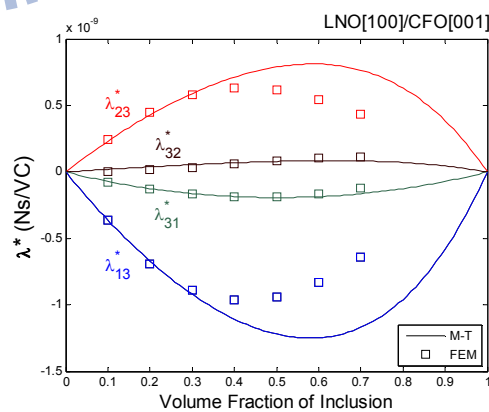
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-8 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

3-3 CoFe₂O₄置入 LiNbO₃之壓電壓磁複合材料

3-3-1 CFO[001]置入 LNO[001]

本節在討論內含物為 CFO，母材為 LNO 的複合材料，此兩材料之極化方向皆為 [001]，局域座標與全域座標一樣，所以不需要使用尤拉角來旋轉局域座標，材料性質如表 3-2a 與 3-2b。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料中，可以模擬從沒有內含物存在到母材完全被內含物所替代的狀況。因此，在設定內含物體積比為 0 時，模擬出來之等效材料性質為 LNO[001]的材料性質；設定體積比為 1 時，模擬出來之等效材料性質為 CFO[001]之材料性質。由體積比 0 和 1 得到的等效材料性質來判斷，Mori-Tanaka 與程式碼是可靠的。

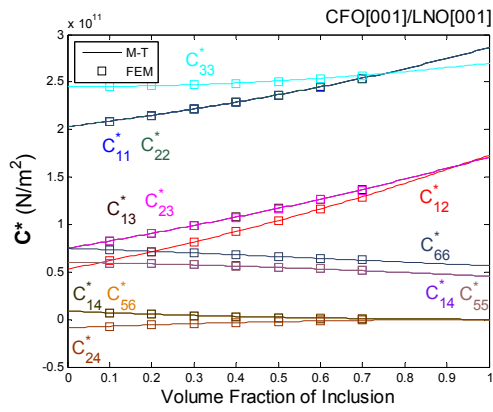
由數據觀察得知(圖 3-9)，Mori-Tanaka 模式與有限元素之數據於非耦合之等效材料性質都相當吻合。複合材料之性質會隨著內含物體積比的不同而產生顯著的變化，其中等效彈性係數 C^* 、等效壓電係數 e^* 、等效介電常數 κ^* 隨著體積比的增加，呈現單調遞增或遞減地緩緩趨向內含物 LNO 的材料性質，等效壓磁係數 q^* 與等效磁導率 μ^* 在體積比較小的時候也是呈現單調遞增地緩緩變化，到了體積比 0.8 之後，斜率快速變大而趨向 LNO 之性質。

LNO 為 3m 的晶格對稱性，在與 6mm 晶格對稱性之 CFO 複合後，等效壓磁係數出現了 q_{16}^* 、 q_{21}^* 、 q_{22}^* ，不過其最大值僅有 0.0919 N/Am，出現在體積比 0.33，相對於其他等效壓磁係數之最大值小了 10^3 倍以上。此外，LNO 介電常數 $\kappa_{11} = \kappa_{22}$ 與磁導率 $\mu_{11} = \mu_{22}$ ，不過其 3m 對稱性使得彈性係數存在許多交叉項，壓電係數擁有 8 個元素，可能使得等效介電常數 κ_{11}^* 與 κ_{22}^* 、等效磁導率 μ_{11}^* 與 μ_{22}^* 、等效磁電係數 λ_{11}^* 與 λ_{22}^* 不相同或出現交叉項 (κ_{ij}^* , μ_{ij}^* , λ_{ij}^* , $i \neq j$)，結果顯示橫向等效材料性質相同，數據也沒有出現交叉項。

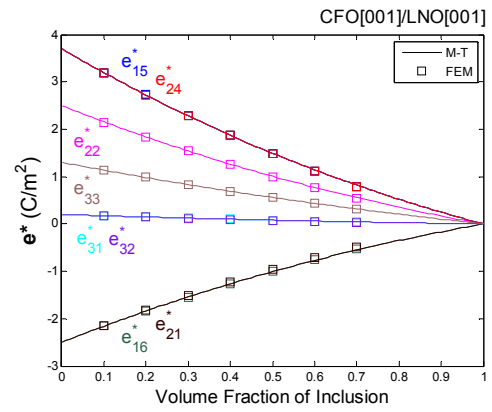
等效磁電係數 λ_{ij}^* 之數據皆隨體積比呈現類似拋物線的路徑(圖 3-9f)，在比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法之等效磁電係數， λ_{11}^* 與 λ_{22}^* 兩數據都相當吻合，而縱向磁電係數 λ_{33}^* 誤差就較大。此外，在 Mori-Tanaka 模式下可以得知， λ_{11}^* 與 λ_{22}^* 於體積比 0.81 時，有最佳值 -1.9333×10^{-10} Ns/VC； λ_{33}^* 於體積比 0.85 時有最佳值 5.5648×10^{-12} Ns/VC。

最重要的磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 中(圖 3-10)，其數據皆隨體積比呈現像拋物線之路徑，Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據在橫向磁電電壓係數 α_{11}^* 與 α_{22}^* 皆相當吻合，而縱向的磁電電壓係數 α_{33}^* 則誤差較大。雖然兩材料之晶格對稱性不同，不過橫向磁電電壓係數 α_{11}^* 與 α_{22}^* 數據相同。此外，在 Mori-Tanaka 模式下可以找到 α_{11}^* 與 α_{22}^* 在體積比 0.92 時，有最佳之磁電電壓係數 -2.1023 V/cmOe； α_{33}^* 在體積比 0.88 時有最佳磁電電壓係數 0.0619 V/cmOe。

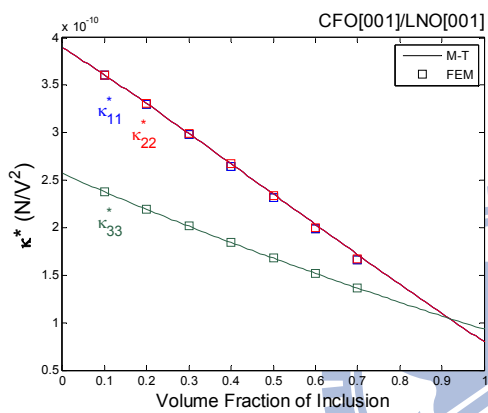




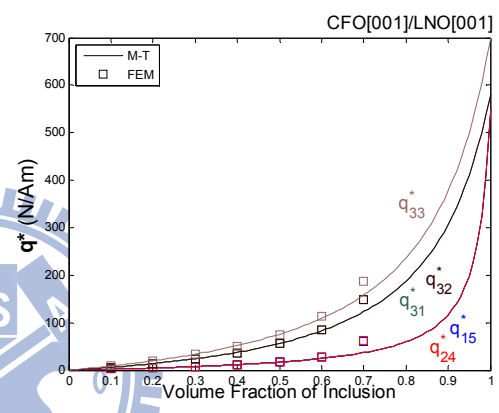
(a) C^*



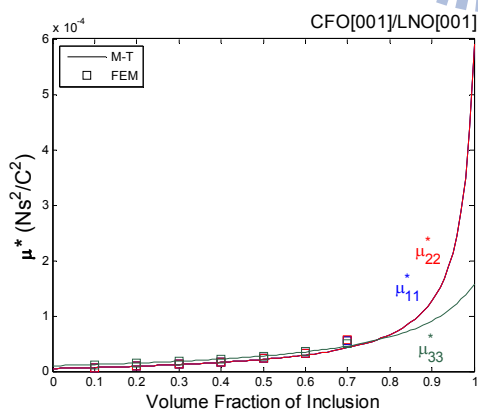
(b) e^*



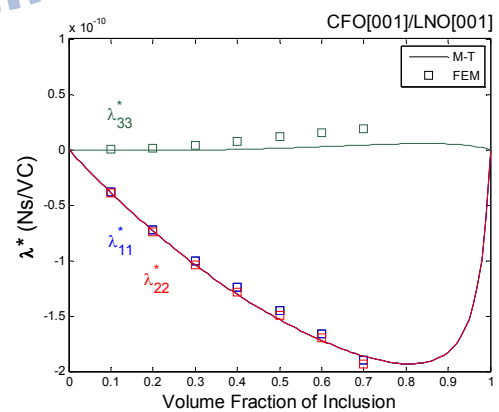
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-9 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

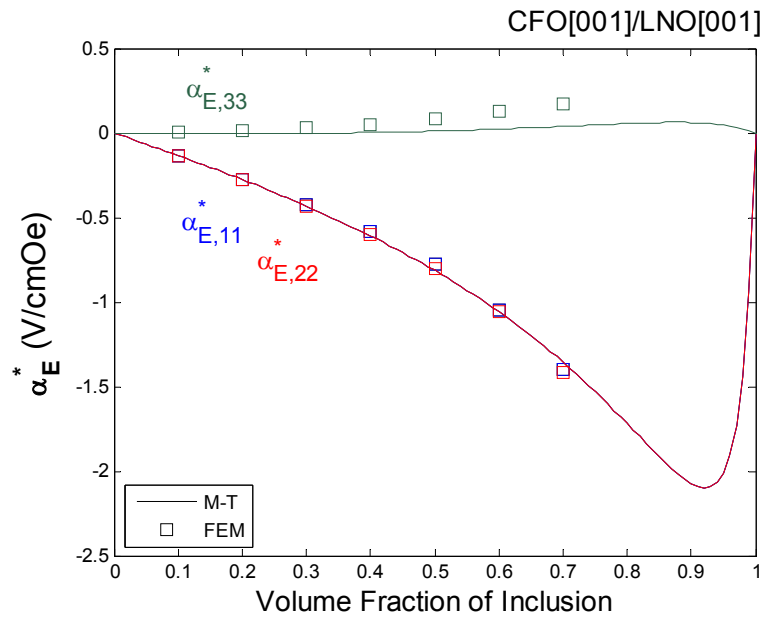
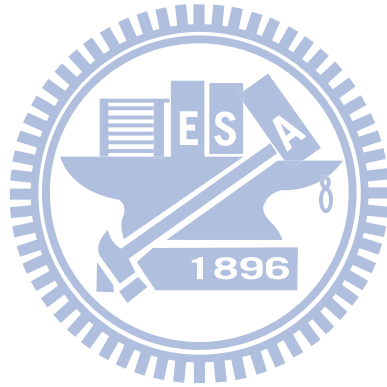


圖 3-10 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係



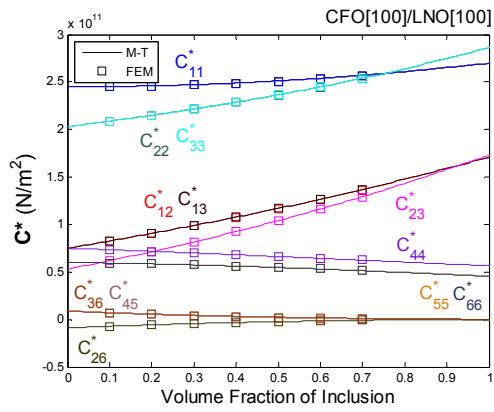
3-3-2 CFO[100]置入 LNO[100]

本節討論內含物 CFO 與母材 LNO 之極化方向皆為[100]之複合材料，所以需要使
用尤拉角對局域座標之 x_2' 順時針旋轉 90° (或逆時針旋轉 270°)，材料性質如表 3-2c 與
3-2d。

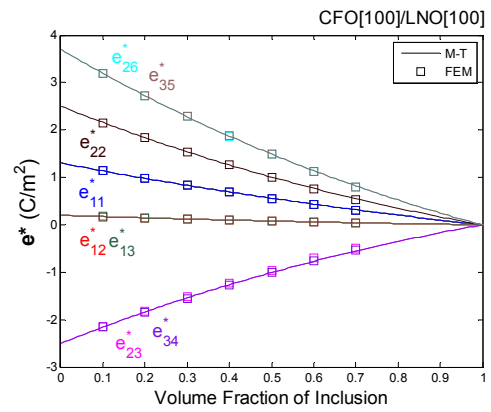
在 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料中，當體積比為 0 時，等效材料性質為 LNO[100]
之材料性質；體積比為 1 時，等效材料性質為 CFO[100]之材料性質，由此判斷
Mori-Tanaka 模式與程式碼之可靠性。

在直接的觀察下，極化方向皆為[100]之複合材料僅是將極化方向皆為[001]方向之
複合材料旋轉 90° 平放，因此等效材料性質只是改變方向化。使用 Mori-Tanaka 模式模
擬與有限元素法驗證後，結果顯示 CFO[100]/LNO[100]於 x_1 方向與 x_3 方向之等效材料
性質分別為 CFO[001]/LNO[001]於 x_3 方向與 x_1 方向之等效材料性質。就張量符號而言，
僅是將 CFO[001]/LNO[001]材料性質之下標 1 改為 3，3 改為 1 即得到
CFO[100]/LNO[100]之等效材料性質。

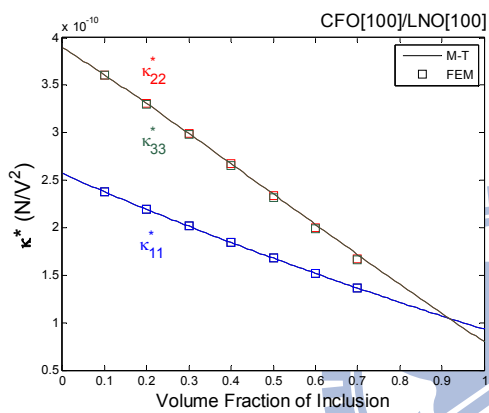
等效磁電係數 λ_{ij}^* (圖 3-12f) 與磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ (圖 3-13) 之數據皆隨體積比呈現似
拋物線的路徑。在 Mori-Tanaka 模式下可以得知， λ_{22}^* 與 λ_{33}^* 於體積比 0.81 時，有最佳值
 -1.9333×10^{-10} Ns/VC； λ_{11}^* 於體積比 0.85 時有最佳值 5.5648×10^{-12} Ns/VC； $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$
在體積比 0.92 時，有最佳之磁電電壓係數 -2.1023 V/cmOe； $\alpha_{E,11}^*$ 在體積比 0.88 時有最
佳磁電電壓係數 0.0619 V/cmOe。而等效磁電係數 λ_{11}^* 與 $\alpha_{E,11}^*$ 在 Mori-Tanaka 模式與有
限元素法之數據誤差相當大。



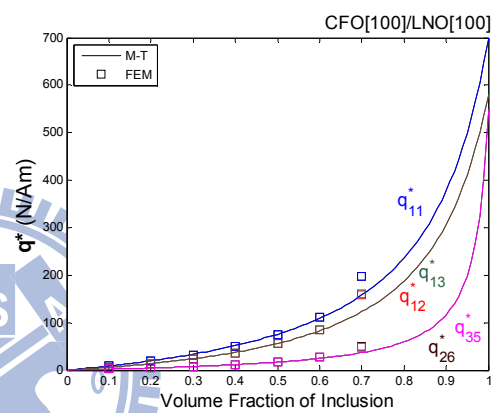
(a) C^*



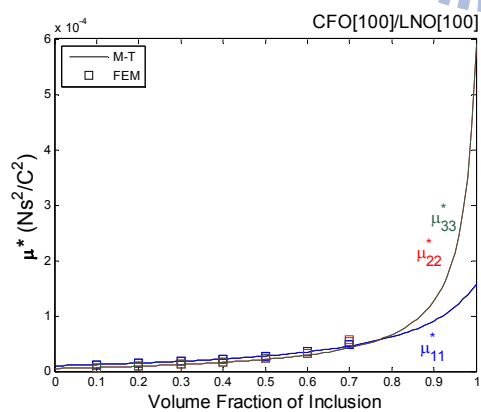
(b) e^*



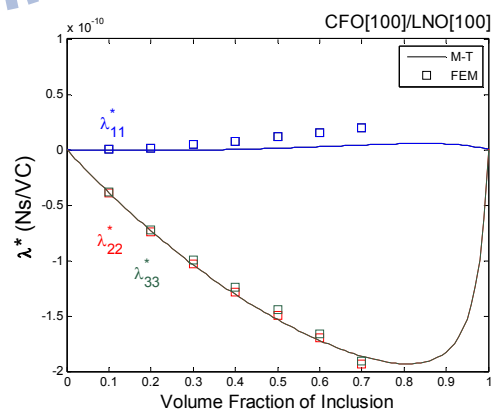
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-11 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

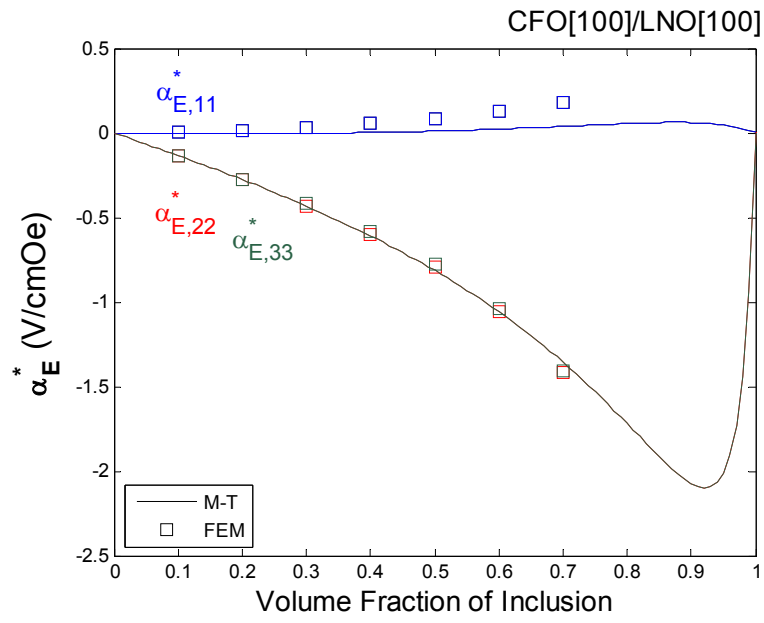
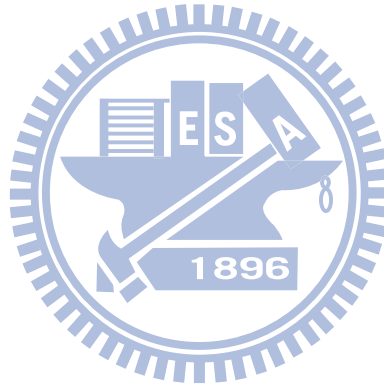


圖 3-12 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係



3-3-3 CFO[001]置入 LNO[100]

本節在討論內含物為 CFO，極化方向為[001]，母材為 LNO，極化方向為[100]的複合材料，因此需要使用尤拉角將 LNO 之材料性質對局域座標之 x_2'' 軸順時針旋轉 90° (或逆時針旋轉 270°)，材料性質如表 3-2b 與 3-2c。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料中，在體積比為 0 時，得到等效材料性質為 LNO[100]之材料性質；在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 CFO[001]之材料性質，藉此得以判斷 Mori-Tanaka 模式與程式碼之可靠性。

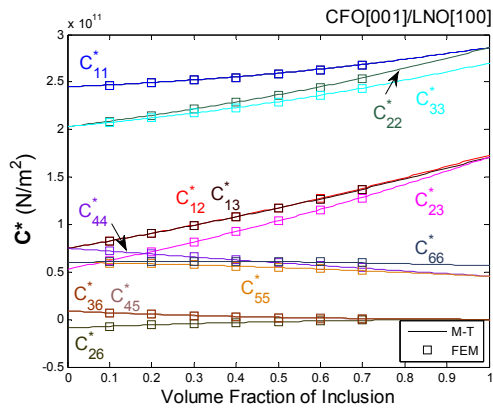
由數據觀察得知(圖 3-14)，Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據相當吻合，複合材料之等效彈性係數 C^* 、等效壓電係數 e^* 與等效介電常數 κ^* 隨著體積比增加，以單調遞增或遞減緩緩趨向 CFO[001]之性質，等效壓磁係數 q^* 與等效磁導率 μ^* 一開始也是單調遞增緩慢地增加，到了體積比 0.7 之後斜率迅速變大，等效材料性質快速趨向 CFO[001]。

由於 LNO 極化方向之改變，使得等效介電常數 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 與等效磁導率 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 皆不相等，不過此兩項之等效材料性質沒有出現交叉項。此外，再加上 LNO 與 CFO 之晶體對稱性不相同，合成之複合材料等效壓磁係數多出了 q_{14}^* 、 q_{25}^* 、 q_{36}^* ，不過最佳值僅有 0.2324 N/Am，相對於其他等效壓磁係數小了 10^2 倍以上。

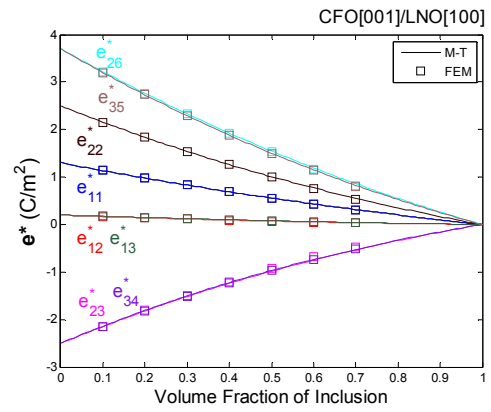
在等效磁電係數 λ_{ij}^* 方面(圖 3-14f)，因為 LNO 的極化方向改變，使得等效磁電係數之對角線值消失，轉而出現交叉項 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* 與 λ_{23}^* 、 λ_{32}^* ，其趨勢隨體積比增加呈現像拋物線的路徑。比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法， λ_{23}^* 相當吻合； λ_{13}^* 在體積比 0.3 與 0.4 之誤差超過 10%，不過兩數據趨勢一致； λ_{31}^* 與 λ_{32}^* 在體積比 0.4 之後，兩數據之誤差開始變大。在 Mori-Tanaka 模式下， λ_{13}^* 於體積 0.79 時有最佳值 -2.5334×10^{-10} Ns/VC； λ_{31}^* 於體積比 0.78 有最佳值 2.5555×10^{-11} Ns/VC； λ_{23}^* 於體積比 0.81 出現最佳值 1.5408×10^{-10} Ns/VC； λ_{32}^* 於體積比 0.69 有最佳值 4.9963×10^{-11} Ns/VC。

最重視的等效磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 數由於等效介電係數 κ_{ij}^* 存在對角線之數值，而等效磁電 λ_{ij}^* 係數僅存在交叉項，所以此配置沒有磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 。

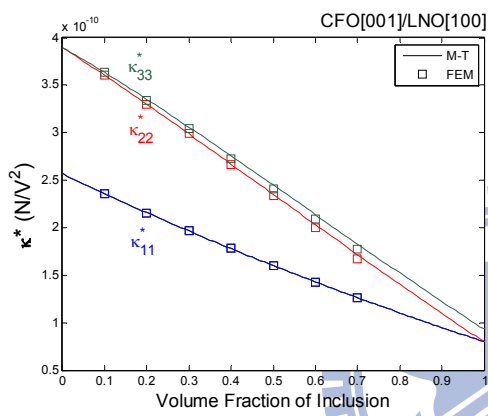




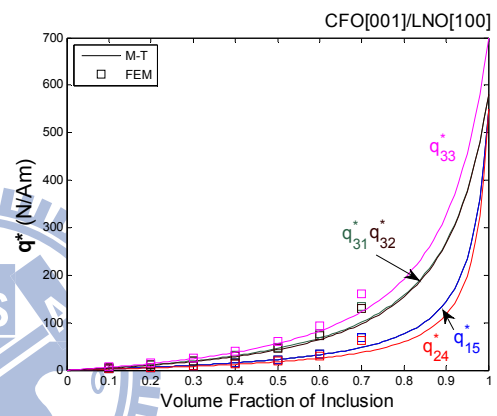
(a) C^*



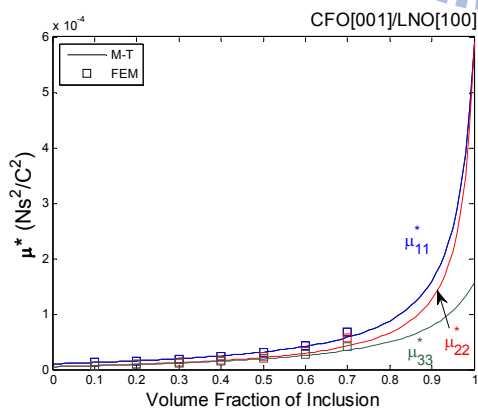
(b) e^*



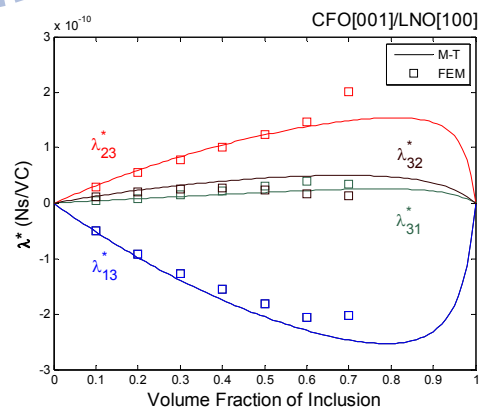
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-13 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

3-3-4 CFO[100]置入 LNO[001]

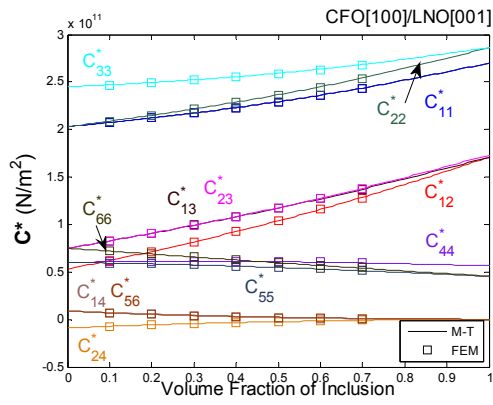
本節討論之內含物為極化方向[100]之 CFO，母材為極化方向[001]之 LNO 所組成之複合材料，所以需要使用尤拉角將 CFO 之材料性質對局域座標之 x_2 軸順時針旋轉 90° (或逆時針旋轉 270°)，材料性質如表 3-2a 與 3-2d。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料，在體積比為 0 時，得到等效複合材料為 LNO[001]之材料性質，在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 CFO[100]之材料性質，由此可以判斷 Mori-Tanaka 模式與程式碼之可靠性。

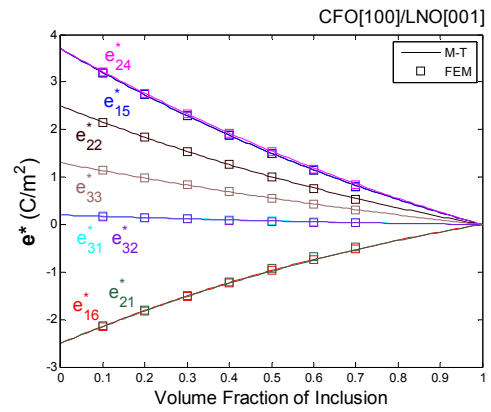
由數據觀察(圖 3-15)，此配置僅是將 CFO[001]/LNO[100]對全域座標之 x_2 軸旋轉 90° ，材料之等效材料性質只是改變方向，本節案例在 x_1 方向與 x_3 方向之等效材料性質分別為原本 CFO[001]/LNO[100]在 x_3 方向與 x_1 方向之等效材料性質。就張量符號而言，就是將 CFO[001]/LNO[100]等效材料性質之下標 1 改為 3，3 改為 1 即轉為此案例之等效材料性質。

等效磁電係數由於 CFO 極化方向轉為[100]，使得對角線值消失，轉為出現在 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* 與 λ_{12}^* 、 λ_{21}^* ，數據隨體積比增加呈現類似拋物線之路徑，其數據將下標 1 與 3 互換極為上一案例之等效磁電係數，所以狀況也與 CFO[001]/LNO[100]相同。比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法(圖 3-15f)， λ_{21}^* 相當吻合； λ_{31}^* 在體積比 0.3 與 0.4 誤差超過 10%，不過兩數據趨勢一致； λ_{12}^* 與 λ_{13}^* 在體積比 0.4 之後，兩數據之誤差較大。在 Mori-Tanaka 模式下， λ_{12}^* 於體積比 0.69 有最佳值 4.9963×10^{-11} Ns/VC； λ_{21}^* 於體積比 0.81 出現最佳值 1.5408×10^{-10} Ns/VC； λ_{13}^* 於體積比 0.78 有最佳值 2.5555×10^{-11} Ns/VC； λ_{31}^* 於體積 0.79 時有最佳值 -2.5334×10^{-10} Ns/VC。

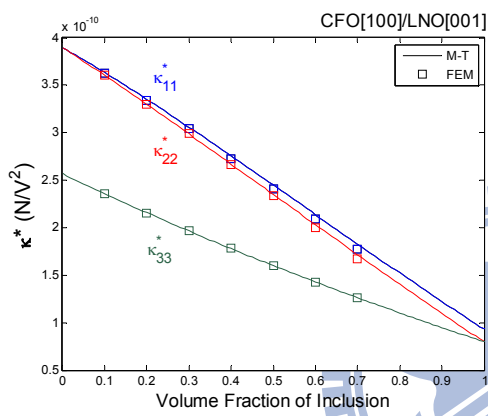
最重要的磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 由於介電係數存 κ_{ij}^* 在對角線之數值，而等效磁電係數 λ_{ij}^* 僅存在交叉項，所以此配置沒有磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 。



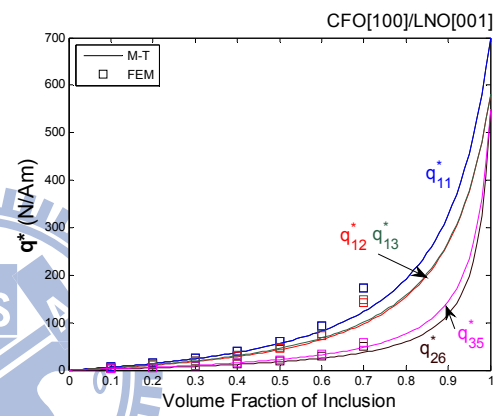
(a) C^*



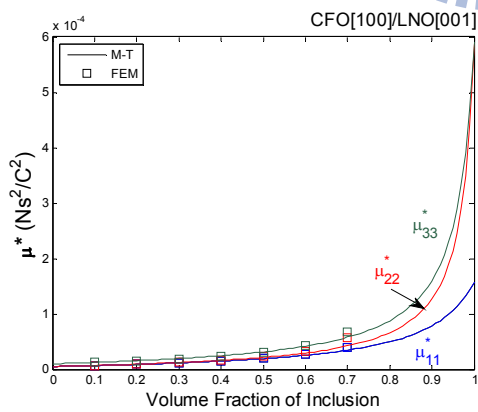
(b) e^*



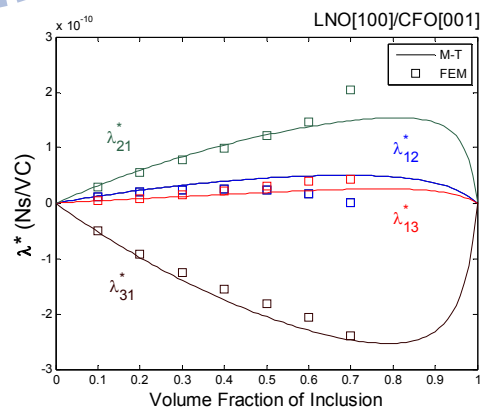
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 3-14 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

3-4 結果與討論

3-4-1 特殊極化方向

由本章顆粒複合材料之特殊極化方向分析，無論是 LNO/CFO 或 CFO/LNO，內含物與母材需要在相同極化方向才擁有磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 。LNO[001]/CFO[001]於體積比 0.38 有最佳之磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = -8.0548$ V/cmOe，於體積比 0.39 有最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^* = -2.0829$ V/cmOe；CFO[001]/LNO[001]於體積比 0.92 有最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = -2.1023$ V/cmOe，於體積比 0.88 有最佳最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^* = -0.0619$ V/cmOe。磁電電壓係數與磁電係數之詳細資料整理於表 3-5 到表 3-5。

以下為各節分析結果之歸納：

1. 本研究之內含物為球體，所以將極化方向[001]/[001]或[001]/[100]之複合材料分別平放，或分別對其等效材料性質之座標 x_2 軸逆時針旋轉 90° ，即轉為[100]/[100]或[100]/[001]之材料性質，即張量符號 1 與 3 相互交換，反之亦然。
2. LNO/CFO 與 CFO/LNO 於內含物與母材之極化方向相互垂直時，等效介電常數出現在主對角線 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 與 κ_{33}^* 上，而等效磁電係數則存在於交叉項(λ_{ij}^* , $i \neq j$)，因此沒有磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 之存在。
3. LNO 為 3m 晶格對稱性材料，然而 LNO/CFO 或 CFO/LNO 於特殊極化方向下皆不存在交叉項之磁電電壓係數($\alpha_{E,ij}^*$, $i \neq j$)。
4. LNO/CFO 之磁電耦合效應較 CFO/LNO 佳，LNO/CFO 之最佳磁電係數

$\lambda_{11}^* = -1.1906 \times 10^{-9}$ Ns/VC，而 CFO/LNO 之佳磁電係數 $\lambda_{11}^* = -1.9333 \times 10^{-10}$ Ns/VC，較前者小約 10 倍(表 3-4)；LNO/CFO 之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = -8.0548$ V/cmOe，其體積比為 0.38；CFO/LNO 之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = -2.1023$ V/cmOe，其體積比為 0.92；LNO/CFO 之最佳磁電電壓係數為 CFO/LNO 之 3.83 倍(表 3-3)。本研究採用之晶格結構 FCC 之體積比最大僅到 $\sqrt{2}\pi/6 \approx 0.7405$ ，所以製作 CFO/LNO 複

合材料之內含物 CFO 體積比越大越好。

5. LNO[001]/CFO[001]之等效磁電係數 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 與磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 於體積比 0.3 之後，Mori-Tanaka 模式與有限元素法之誤差增加，不過趨勢一致；若將內含物與母材之材料互換，CFO[001]/LNO[001]之等效磁電係數 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 與磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 之 Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據相當吻合。

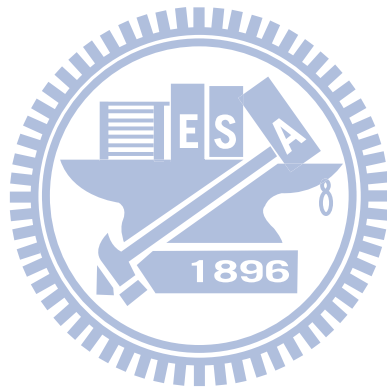


表 3-3 特殊極化方向之最佳磁電電壓係數 α_E^* (V/cmOe)整理

	案例	$\alpha_{E,11}^*$	f	$\alpha_{E,33}^*$	f	備註
LNO/CFO	I	-8.0548	0.38	-2.0829	0.39	圖 3-4
	II	-2.0829	0.39	-8.0548	0.38	圖 3-6
	III	-	-	-	-	-
	IV	-	-	-	-	-

I : LNO[001]/CFO[001] II : LNO[100]/CFO[100] III : LNO[001]/CFO[100] IV : LNO[100]/CFO[001]

	案例	$\alpha_{E,11}^*$	f	$\alpha_{E,33}^*$	f	備註
CFO/LNO	V	-2.1023	0.92	0.0619	0.88	圖 3-10
	VI	0.0619	0.88	-2.1023	0.92	圖 3-12
	VII	-	-	-	-	-
	VIII	-	-	-	-	-

V : CFO[001]/LNO[001] VI : CFO[100]/LNO[100] VII : CFO[001]/LNO[100] VIII : CFO[100]/LNO[001]

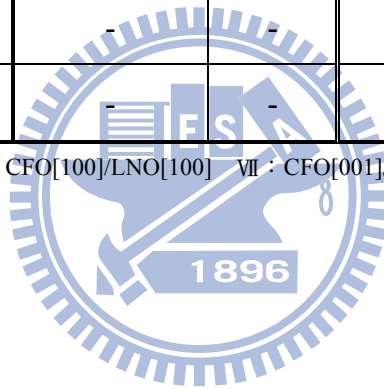


表 3-4 LNO/CFO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* (Ns/VC) 整理

最佳磁電係數 (Ns/VC)	LNO/CFO			
	I	II	III	IV
λ_{11}^* (體積比 f)	-1.1906×10^{-9} (0.59)	-2.4679×10^{-10} (0.51)	- -	- -
λ_{33}^* (體積比 f)	-2.4679×10^{-10} (0.51)	-1.1906×10^{-9} (0.59)	- -	- -
λ_{12}^* (體積比 f)	- -	- -	8.4241×10^{-11} (0.63)	- -
λ_{13}^* (體積比 f)	- -	- -	-1.9310×10^{-10} (0.50)	-1.2507×10^{-9} (0.58)
λ_{21}^* (體積比 f)	- -	- -	8.1193×10^{-10} (0.59)	- -
λ_{23}^* (體積比 f)	- -	- -	- -	8.1193×10^{-10} (0.59)
λ_{31}^* (體積比 f)	- -	- -	-1.2507×10^{-9} (0.58)	-1.9310×10^{-10} (0.50)
λ_{32}^* (體積比 f)	- -	- -	- -	8.4241×10^{-11} (0.63)
備註	圖 3-3	圖 3-5	圖 3-7	圖 3-8

I : LNO[001]/CFO[001] II : LNO[100]/CFO[100] III : LNO[001]/CFO[100] IV : LNO[100]/CFO[001]

表 3-5 CFO/LNO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* 整理

最佳磁電係數(Ns/VC)	CFO/LNO			
	V	VI	VII	VIII
λ_{11}^* (體積比 f)	-1.9333×10^{-10} (0.81)	5.5648×10^{-12} (0.85)	- -	- -
λ_{33}^* (體積比 f)	5.5648×10^{-12} (0.85)	-1.9333×10^{-10} (0.81)	- -	- -
λ_{12}^* (體積比 f)	- -	- -	- -	4.9963×10^{-11} (0.69)
λ_{13}^* (體積比 f)	- -	- -	-2.5334×10^{-10} (0.79)	2.5555×10^{-11} (0.78)
λ_{21}^* (體積比 f)	- -	- -	- -	1.5408×10^{-10} (0.81)
λ_{23}^* (體積比 f)	- -	- -	1.5408×10^{-10} (0.81)	- -
λ_{31}^* (體積比 f)	- -	- -	2.5555×10^{-11} (0.78)	-2.5334×10^{-10} (0.79)
λ_{32}^* (體積比 f)	- -	- -	4.9963×10^{-11} (0.69)	- -
備註	圖 3-9	圖 3-11	圖 3-13	圖 3-14

V : CFO[001]/LNO[001] VI : CFO[100]/LNO[100] VII : CFO[001]/LNO[100] VIII : CFO[100]/LNO[001]

3-4-2 實驗數據與理論分析

本實驗數據是由 Liu 等人[54]利用放電等離子燒結技術(spark plasma sintering,SPS)製作出顆粒內含物 CFO 分佈於母材 BTO 中之陶瓷複合材料，其中內含物 CFO 之體積比為 0.2 至 0.6 共 5 組。在此將該實驗之數據與本研究使用之 Mori-Tanaka 微觀力學模型進行比較，該研究亦使用理論進行預測(3.1 式)，不過尋找由文獻[36]所提供該公式之文獻[2, 20, 55, 56]，沒有找出該公式之詳細推導過程，其最原始文獻僅有纖維內含物之公式推導。Liu 等人預測模式代入 Nan[57]所提供之材料性質，與本研究材料性質之數據相差不大，所以在此使用表 2-1 之材料性質來進行比較。

$$\alpha_{E,33}^* = -\frac{k_c f (1-f) q_{31} e_{31}}{\left[{}^m k + {}^p m + (1-f) ({}^p k - {}^m k) \right] \left[{}^p \varepsilon + (1-f) ({}^m \varepsilon_{33} - {}^p \varepsilon) \right]}, \quad (3.1)$$

其中

$\alpha_{E,33}^*$ 為等效縱向磁電電壓係數，
 ε 、 ε_{33} 分別為介電常數、等效介電常數，
 k_c 為耦合因子： $0 \leq |k_c| \leq 1$ ，
 f 為內含物體積比； q_{31} 為壓磁係數； e_{31} 為壓電係數，
 $k = (C_{11} + C_{12})/2$, $m = (C_{11} - C_{12})/2$ ，
 上標 m 與 p 分別表示壓磁相與壓電相。

實驗數據於體積比 0.5 後，磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ 開始下降，而 Mori-Tanaka 模式仍持續上升，其可能原因為內含物 CFO 增加使得等效介電常數下降，造成漏導現象導致壓電效應減弱，相關文獻可參考[58]。

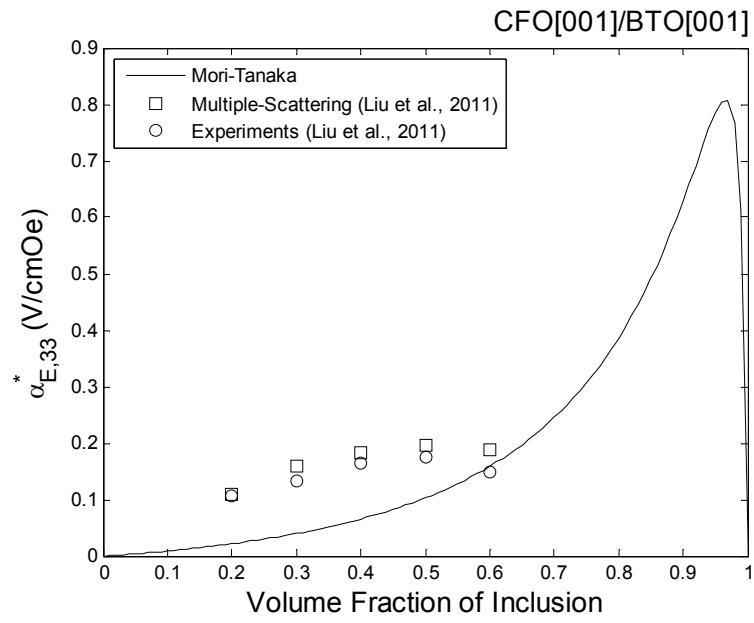
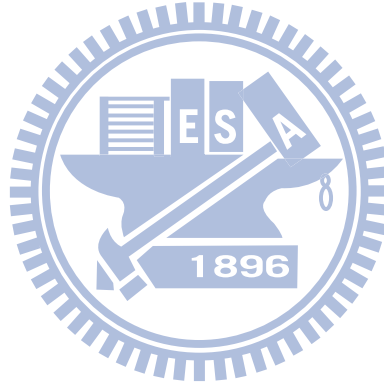


圖 3-15 實驗數據與理論分析之等效磁電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$



第四章 磁電耦合效應之最佳化

本章之研究在模擬內含物與母材於空間中各種極化方向之組合，藉此尋找出於何種極化方向之配置擁有最佳之磁電電壓係數。為達到此目標，此研究使用尤拉角來表示不同極化方向之材料於全域座標下之性質，且採用內含物與母材皆為[001]方向擁有最佳磁電電壓係數之體積比，接著使用 Mori-Tanaka 模式計算出等效材料性質，再以有限元素法加以驗證。在此選用之壓電材料為 3m 對稱性之 LNO，壓磁材料為 6mm 對稱性之 CFO，附錄則是將壓電材料換為 6mm 對稱性之 BTO。第 4-1 節之研究對象為 LNO 置入 CFO 之複合材料；第 4-2 節之研究對象為 CFO 置入 LNO 之複合材料；第 4-3 節為此研究之結果與討論。

4-1 LiNbO₃置入CoFe₂O₄之最佳磁電耦合效應

磁電耦合效應與複合材料之結構、材料選擇、交界面、極化方向、內含物體積比息息相關，本研究之交界面假設為完美介面，材料及結構都已經選定，內含物體積比採用第三章之內含物與母材極化方向皆為[001]時，得到最佳磁電電壓係數之體積比，所以尋找最佳磁電電壓係數對應之極化方向為本章之目的。

本研究所選擇之尤拉角為依序旋轉 x_3' 、 x_2'' 、 x_3''' 模式，相對應之旋轉角為 α 、 β 、 γ 。研究之材料 LNO 為 3m 之對稱性，所以在對 x_3' 軸旋轉 α 時，僅需順時針旋轉 0° 到 120° ；CFO 擁有 6mm 之對稱性，無論對 x_3' 軸任何角度，其性質皆相同，所以其旋轉角 $\alpha = 0^\circ$ 以減少運算時間，而此兩種材料對尤拉角之 x_2'' 軸旋轉 β 與 x_3''' 旋轉 γ 皆需順時針旋轉 0° 到 180° 。

本最佳化研究之硬體規格如表 2-2，研究程式使用 C++ 程式語言之計算機視覺庫 OpenCV 撰寫，並於朋友協助下進行多核心運算，於最佳化 LNO 置入 CFO 或 CFO 置入 LNO 之配置下需耗時約兩星期，而程式碼依然可以再優化以減少運算時間。

由於內含物為球體，第三章研究顯示 $\alpha_{E,11}^*$ 經過適當旋轉即為 $\alpha_{E,33}^*$ ，反之亦然，因此最佳化後之 $\alpha_{E,11}^*$ 理當也是 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最佳化後之數據。觀察 LNO[001]/CFO[001] 得知最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 較最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 呈現較好的磁電電壓係數，所以在此選擇 LNO[001]/CFO[001] 出現最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之體積比 0.38 尋找最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之極化方向，其最佳化之極化方向記錄於表 4-1 到表 4-3。

經由表 4-1 到表 4-3 可以確切觀察到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 皆相同，所以在此僅取出最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 之一種組合 LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$)/CFO($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)，藉此觀察於不同極化方向之內含物或母材下 $\alpha_{E,11}^*$ 變化之趨勢。

固定母材 CFO 之極化方向 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ 及 LNO 之 $\alpha_i = 30^\circ$ ，旋轉內含物 LNO 來觀察隨著極化方向不同(圖 4-1a)，材料性質之變化對 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響，在 $\beta_i = 0^\circ$ 時， γ_i 的變化對 $\alpha_{E,11}^*$ 影響不大，在 $\beta_i = 33^\circ$ 之前， $\alpha_{E,11}^*$ 往負成長得到最佳值 -9.5948 V/cmOe，之後隨 β_i 增加開始正成長， $\beta_i = 90^\circ$ 時，等效介電常數依然存在於主對角線上，而等效磁電係數則存在於交叉項上，因此磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 趨向於 0 V/cmOe，此情況與 LNO[100]/CFO[001] 類似。

固定內含物 LNO 之極化方向 $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (30^\circ, 33^\circ, 90^\circ)$ ，旋轉母材 CFO 之極化方向(圖 4-1b)，在 $\beta_m = 0^\circ$ 與 180° 時，無論 γ_m 為多少， $\alpha_{E,11}^*$ 皆恆等於 ± 9.5948 V/cmOe，此現象符合 CFO 之 6mm 對稱性，由此可判定數據之準確性， $\beta_m = 90^\circ$ 時， $\alpha_{E,11}^*$ 之現象與 LNO[100]/CFO[001] 類似。

表 4-1 LNO/CFO 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 對應之尤拉角

LNO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / CFO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
LNO			CFO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
θ°	0°	$60-\theta^\circ$	α	33°	90°	
		$(120-\theta)^\circ$	α	147°	90°	*
θ°	180°	θ°	α	33°	90°	*
		$(60+\theta)^\circ$	α	147°	90°	
30°	θ°	90°	α	$(147+\theta)^\circ$	90°	
30°	33°	90°	α	0°	γ	
		90°	α	180°	γ	*
90°	θ°	90°	α	$(33+\theta)^\circ$	90°	
90°	147°	90°	α	0°	γ	*
		90°	α	180°	γ	
備註 1: α 、 γ 與 θ 為任意角						
備註 2: 標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 9.5948$ V/cmOe; 未標記 $\alpha_{E,11}^* = -9.5948$ V/cmOe						



表 4-2 LNO/CFO 最佳 $\alpha_{E,22}^*$ 對應之尤拉角

LNO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / CFO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
LNO			CFO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
0°	0°	30°	α	33°	180°	
		30°	α	147°	0°	*
		90°	α	33°	0°	
		90°	α	147°	180°	*
0°	180°	30°	α	33°	0°	*
		30°	α	147°	180°	
		90°	α	33°	180°	*
		90°	α	147°	0°	
θ°	0°	$(30-\theta)^\circ$	α	33°	180°	
		$(30-\theta)^\circ$	α	147°	0°	*
		$(90-\theta)^\circ$	α	33°	0°	
		$(90-\theta)^\circ$	α	147°	180°	*
θ°	180°	$(30+\theta)^\circ$	α	33°	0°	*
		$(30+\theta)^\circ$	α	147°	180°	
		$(90+\theta)^\circ$	α	33°	180°	*
		$(90+\theta)^\circ$	α	147°	0°	
30°	θ°	0°	α	$(33-\theta)^\circ$	180°	
		0°	α	$(147+\theta)^\circ$	0°	*
		180°	α	$(33-\theta)^\circ$	0°	
		180°	α	$(147+\theta)^\circ$	180°	*
30°	33°	0°	α	0°	γ	
		0°	α	180°	γ	*
		180°	α	0°	γ	
		180°	α	180°	γ	*
90°	θ°	0°	α	$(33+\theta)^\circ$	0°	
		0°	α	$(147-\theta)^\circ$	180°	*
		60°	α	$(33+\theta)^\circ$	180°	
		60°	α	$(147-\theta)^\circ$	0°	*
90°	147°	0°	α	0°	γ	*
		0°	α	180°	γ	

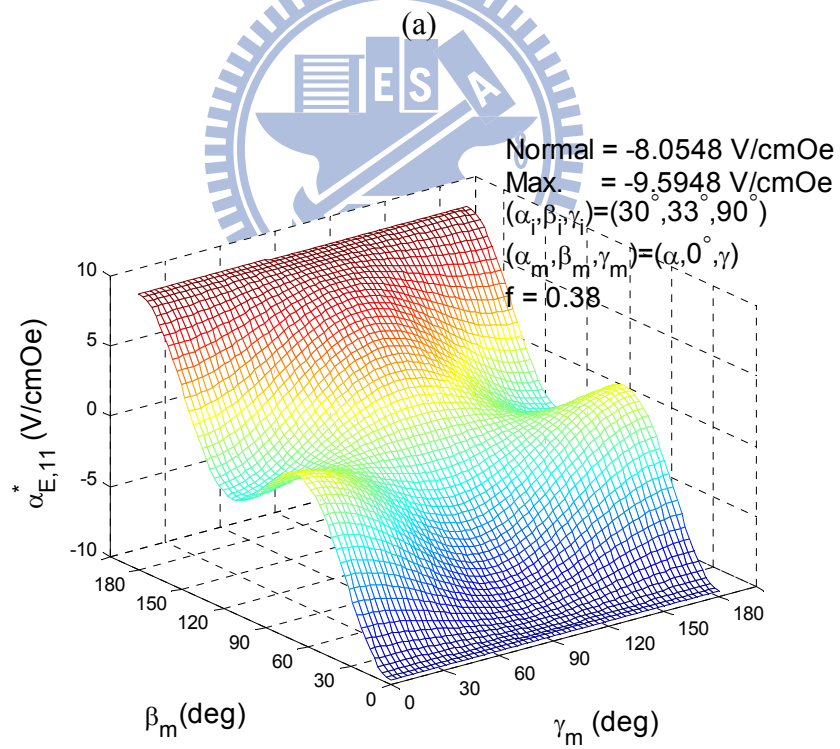
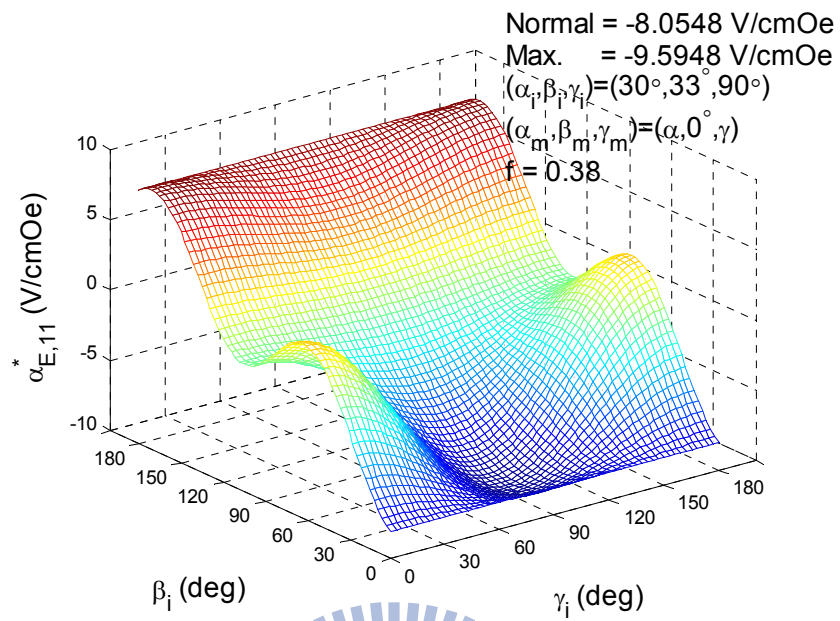
備註 1： γ 與 θ 為任意角
 備註 2： 標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 9.5948$ V/cmOe，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -9.5948$ V/cmOe

表 4-3 LNO/CFO 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 對應之尤拉角

LNO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / CFO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
LNO			CFO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
0°	90°	θ°	α	90°	$(147+\theta)^\circ$	*
60°	90°	θ°	α	90°	$(33+\theta)^\circ$	

備註 1： α 與 θ 為任意角
 備註 2： 標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 9.5948$ V/cmOe，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -9.5948$ V/cmOe





(b)

圖 4-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 和 β_m 、 γ_m 於 $f = 0.38$ 之關係

在此選擇最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 其中一組極化方向 LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$)/CFO($\alpha_i, 0^\circ, \gamma_i$)，並使用 Mori-Tanaka 模式與有限元素法來模擬於不同體積比之等效材料性質，CFO($\alpha_i, 0^\circ, \gamma_i$) 即為 CFO[001] 之性質，以下為旋轉極化方向後之 LNO 與 CFO 材料性質與最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 出現時，體積比 0.38 之等效材料性質：

LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$) 之材料性質 L

2.03E+11	6.77E+10	6.03E+10	1.37E+10	0	0	0	-2.0	1.5	0	0	0
6.77E+10	1.92E+11	9.04E+10	5.39E+09	0	0	0	4.6	-2.4	0	0	0
6.03E+10	9.04E+10	2.25E+11	1.01E+10	0	0	0	-1.7	2.3	0	0	0
1.37E+10	5.39E+09	1.01E+10	7.54E+10	0	0	0	0.6	0.2	0	0	0
0	0	0	0	5.62E+10	-3.2E+09	4.5	0	0	0	0	0
0	0	0	0	-3.2E+09	7.88E+10	-0.1	0	0	0	0	0
0	0	0	0	4.5	-0.1	3.90E-10	0	0	0	0	0
-2.0	4.6	-1.7	0.6	0.0	0.0	0	3.50E-10	-6.07E-11	0	0	0
1.5	-2.4	2.3	0.2	0.0	0.0	0	-6.07E-11	2.96E-10	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.48E-06	2.28E-06
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.28E-06	8.52E-06

CFO($\alpha_i, 0^\circ, \gamma_i$) 之材料性質 L

2.86E+11	1.73E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	580.3
1.73E+11	2.86E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	580.3
1.705E+11	1.705E+11	2.695E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	699.7
0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	0	5.65E+10	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	9.30E-11	0	0	0
0	0	0	0	550	0	0	0	0	5.90E-04	0	0
0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	5.90E-04	0
580.3	580.3	699.7	0	0	0	0	0	0	0	0	1.57E-04

LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$) / CFO($\alpha_i, 0^\circ, \gamma_i$) 體積比 0.38 之等效材料性質 L*

2.46E+11	1.17E+11	1.24E+11	4.93E+09	0	0	0.0	-0.3	0.3	0.0	7.9	280.6
1.17E+11	2.53E+11	1.26E+11	3.72E+09	0	0	0.0	0.9	-0.4	0.0	6.1	283.6
1.24E+11	1.26E+11	2.48E+11	3.87E+09	0	0	0.0	-0.3	0.5	0.0	6.5	362.5
4.93E+09	3.72E+09	3.87E+09	5.52E+10	0	0	0.0	0.1	0.1	0.0	286.3	5.0
0	0	0	0	5.75E+10	-1E+09	0.8	0.0	0.0	289.5	0.0	0.0
0	0	0	0	-1E+09	6.41E+10	0.0	0.0	0.0	-1.6	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	1.58E-10	0	0	-1.21E-09	0	0
-0.3	0.9	-0.3	0.1	0.0	0.0	0	1.48E-10	-1.43E-11	0	-1.85E-10	-5.16E-11
0.3	-0.4	0.5	0.1	0.0	0.0	0	-1.43E-11	1.48E-10	0	-8.81E-11	-2.26E-10
0.0	0.0	0.0	0.0	289.5	-1.6	-1.21E-09	0	0	2.94E-04	0	0
7.9	6.1	6.5	286.3	0.0	0.0	0	-1.85E-10	-8.81E-11	0	2.94E-04	1.29E-06
280.6	283.6	362.5	5.0	0.0	0.0	0	-5.16E-11	-2.26E-10	0	1.29E-06	9.42E-05

首先檢驗複合材料之趨勢，在體積比為 0 時，材料性質為 LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$)；在體積比為 1 時，材料性質為 CFO[001]，藉此可以判定數據之準確性。

由 LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$) 之性質可以發現，彈性係數轉為 13 個獨立元素，壓電係數擁有 10 個獨立元素，因此複合材料不僅只出現相對應之等效彈性係數與等效壓電係數，在相對應位置上也有出現等效壓磁係數；在等效介電常數與等效磁導率方面，除了對角

線上之元素外，因極化方向旋轉使得 LNO 出現了 κ_{23}^* 、 κ_{32}^* 與 μ_{23}^* 、 μ_{32}^* ，然而 CFO 維持在原極化方向[001]，只有主對角線上有值，因此在隨體積比增加，交叉項才慢慢地出現，以上非耦合項之 Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據皆相當吻合。

在等效磁電係數方面， λ_{11}^* 於體積比 0.59 有最佳值 -1.4250×10^{-9} Ns/VC； λ_{22}^* 於體積比 0.55 擁有最佳值 -2.0746×10^{-10} Ns/VC； λ_{33}^* 於體積比 0.53 擁有最佳值 -2.4654×10^{-10} Ns/VC；此外，因為 LNO 之極化方向改變，所以耦合出了 λ_{23}^* 與 λ_{32}^* ， λ_{23}^* 在體積比 0.52 有最佳值 -9.5117×10^{-11} Ns/VC； λ_{32}^* 在體積比 0.38 有最佳值 -5.1646×10^{-11} Ns/VC。

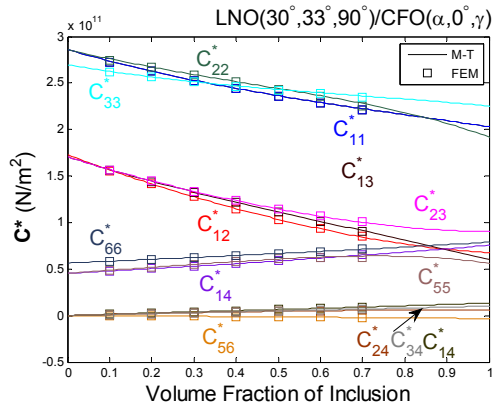
Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據比較後， λ_{22}^* 與 λ_{33}^* 相當吻合， λ_{11}^* 於體積比 0.3 後誤差變大，而交叉項 λ_{23}^* 與 λ_{32}^* 誤差則相當大，不過兩預測數據之趨勢都相當類似。

在最重要之磁電電壓係數上，此模擬案例為最佳化之 $\alpha_{E,11}^*$ ，其在體積比 0.38 有最佳值 -9.5948 V/cmOe，與未最佳化之 $\alpha_{E,11}^* = -8.0548$ V/cmOe 提升了約 19%。此外，等效磁電係數與介電常數皆存在相同之交叉項，所以此極化方向配置耦合出了 $\alpha_{E,23}^*$ 與 $\alpha_{E,32}^*$ 。在體積比為 0 時，由於等效材料性質為 CFO[001]，沒有等效磁電係數與等效介電常數之交叉項存在，所以無法運算出 $\alpha_{E,23}^*$ 與 $\alpha_{E,32}^*$ ，不過當體積比 0.01 時，直接從 0 V/cmOe 躍升至最佳值 $\alpha_{E,23}^* = 16.1127$ V/cmOe 與 $\alpha_{E,32}^* = 13.1806$ V/cmOe，由此可以得知內含物趨近於零的時候，交叉項之磁電電壓係數越大。在比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法模擬交叉項之數據，發現兩數據之誤差相當的大，其原因歸咎於兩模擬之數據於等效磁電係數 λ_{23}^* 與 λ_{32}^* 之誤差，不過等效介電常數 κ_{23}^* 、 κ_{32}^* 則相當準確。

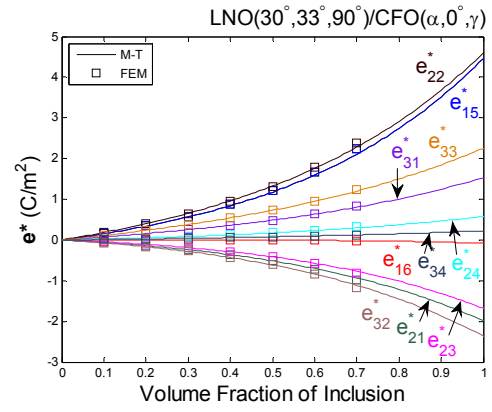
接著探討為何 LNO 之極化方向在 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (30^\circ, 33^\circ, 90^\circ)$ 出現最佳之磁電電壓係數，從晶格之對稱軸與參考座標軸觀察，對 x_3 軸順時針旋轉 30° ，表示 LNO 晶格之對稱軸與 x_1 軸重疊，可以發現 LNO 材料性質之張量 1 與 2 相互交換，接著對 x_2' 軸順時針旋轉 33° ，觀察到 LNO 之壓電係數 e_{24} 提升到 4.4647 C/m²，這時可以得到最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,22}^* = -9.5948$ V/cmOe，接著對 x_3'' 軸順時針旋轉 $\gamma_m = 90^\circ$ ，壓電係數 e_{24} 轉到 e_{15} ，此時最佳 $\alpha_{E,22}^*$ 亦轉為最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 。

由上述得知 LNO 晶格之對稱軸要與參考座標軸重疊，再垂直對稱軸之座標軸順時針旋轉 33° 才得到最佳磁電電壓係數，若使用尤拉角另一系統 $x_3-x'_1-x''_3$ 驗證，由於原本參考座標之 x_2 軸已經與 LNO 晶格之對稱軸重疊，所以對 x_3 軸不用旋轉，對垂直於重疊座標軸 x_2 軸之 x'_1 軸順時針旋轉 33° 就可以得到之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 。

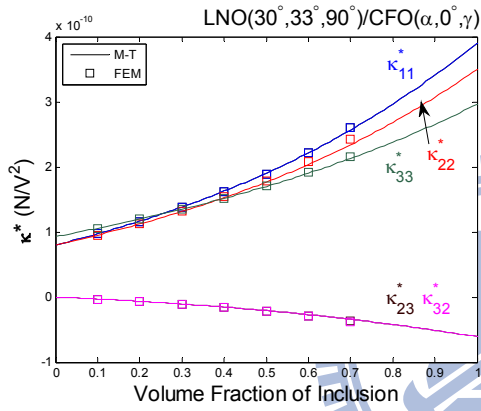




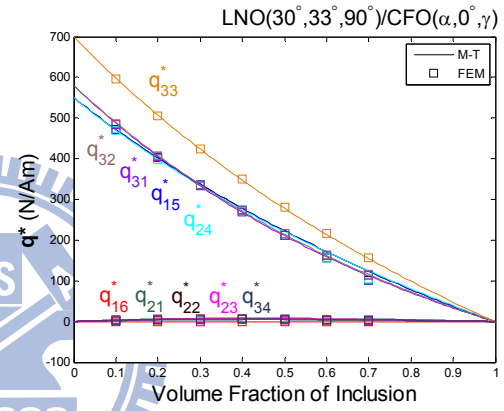
(a) C^*



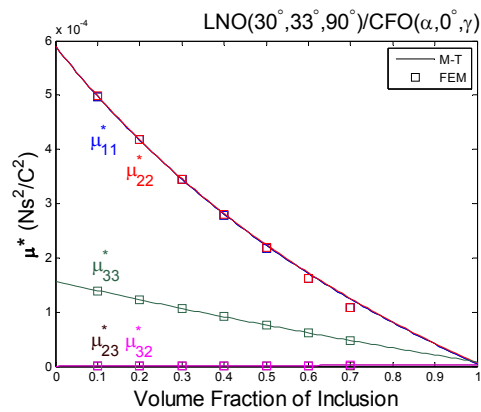
(b) e^*



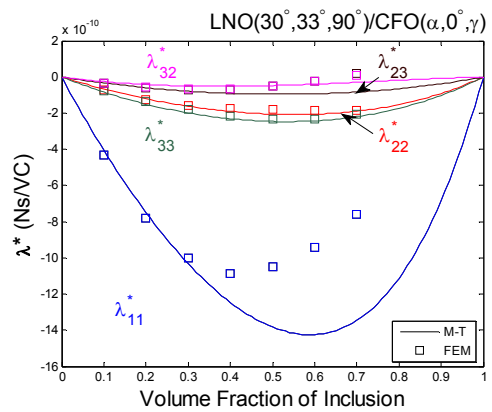
(c) κ^*



(d) q^*

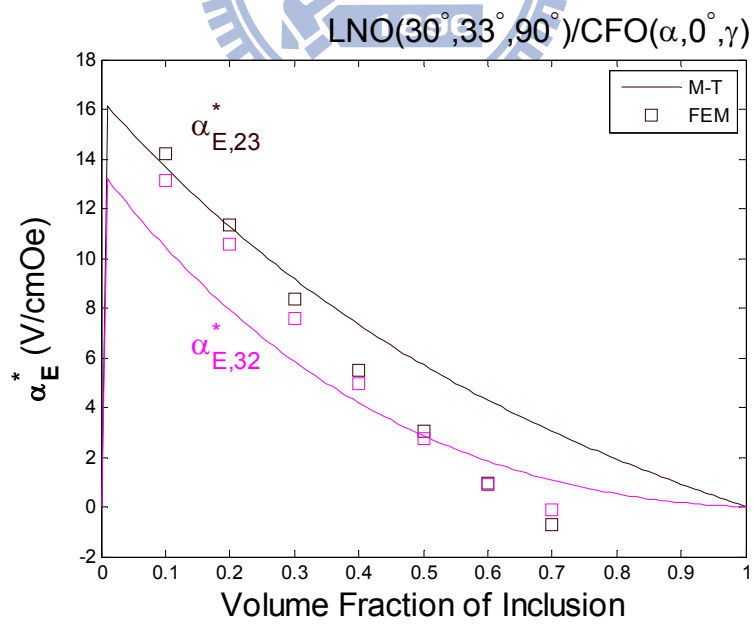
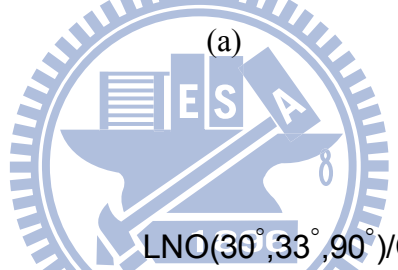
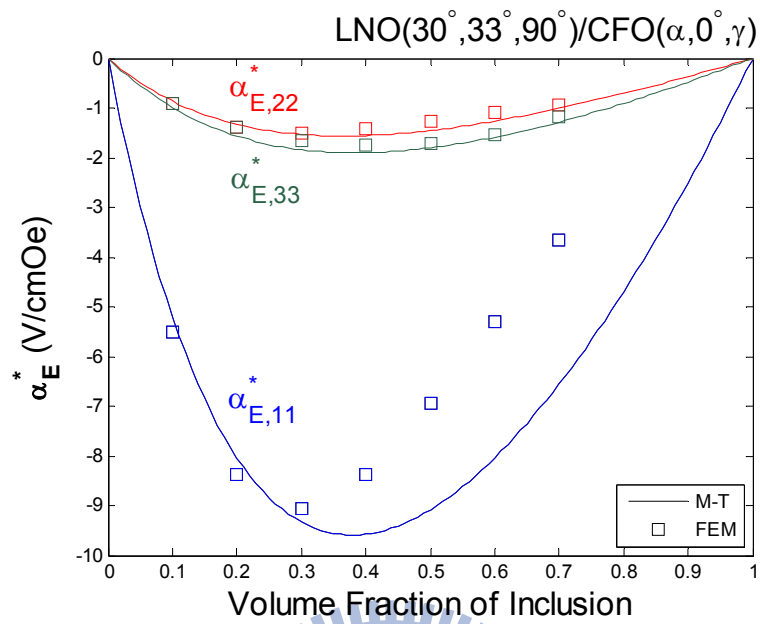


(e) μ^*



(f) λ^*

圖 4-2 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係



(b)

圖 4-3 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係

4-2 CoFe₂O₄置入LiNbO₃之最佳磁電耦合效應

由第三章得知 CFO[001]/LNO[001]發生最佳磁電電壓係數於體積比 0.92 之 $\alpha_{E,11}^* = -2.1023$ V/cmOe，因此本節使用內含物 CFO 之體積比 0.92 來尋找最佳極化方向，最後得知磁電電壓係數提升至 $\alpha_{E,11}^* = -2.6711$ V/cmOe。由於本研究之內含物為顆粒球體，所以經過適當旋轉後，最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 就會轉為 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 。最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 相對應之極化方向紀錄於表 4-5 到 4-7。

由於最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 皆相同，在此僅取出最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 之其中一組 CFO($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)/LNO($30^\circ, 38^\circ, 90^\circ$)，藉此觀察於不同極化方向之內含物或母材下 $\alpha_{E,11}^*$ 變化之趨勢。

固定母材 LNO 之極化方向 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (30^\circ, 38^\circ, 90^\circ)$ ，旋轉內含物 CFO 來觀察 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 之關係(圖 4-4a)， $\alpha_{E,11}^*$ 在 $\beta_i = 0^\circ$ 時為 -2.6711 V/cmOe，隨 β_i 變化到了 90° 趨近於 0 而開始由負轉正， $\beta_i = 90^\circ$ 時，等效介電常數依然存在於主對角線上，而等效磁電係數則存在於交叉項上，因此磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 趨向於 0 V/cmOe，此現象與 CFO[100]/LNO[001]之現象類似，到 $\beta_i = 180^\circ$ 時變為 2.6711 V/cmOe。內含物 CFO 之 $\beta_i = 0^\circ$ 與 180° 時，無論 γ_i 為何， $\alpha_{E,11}^*$ 皆等於 ± 2.6711 V/cmOe，此現象符合 CFO 為 6mm 之對稱性，由此可以判斷其正確性；固定內含物 CFO 之極化方向 $(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = (0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ 與母材 LNO 之 $\alpha_m = 30^\circ$ ，進而旋轉母材之 β_m 與 γ_m ，得到極化方向與 $\alpha_{E,11}^*$ 之變化(圖 4-4b) 為，可以發現旋轉 LNO 之 γ_m 變化幅度較 CFO 旋轉之 γ_i 大，在 $\beta_m = 38^\circ$ 之前， $\alpha_{E,11}^*$ 往負成長得到最佳值 -2.6711 V/cmOe，之後隨 β_m 增加開始正成長， $\beta_m = 90^\circ$ 時，此情況與 CFO[001]/LNO[100]類似。

表 4-4 CFO/LNO 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 對應之尤拉角

CFO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / LNO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
CFO			LNO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α	0°	γ	30°	38°	90°	
			90°	142°	90°	*
α	θ°	90°	30°	$(38+\theta)^\circ$	90°	
			90°	$(142+\theta)^\circ$	90°	*
α	38°	90°	θ	0°	$(60-\theta)^\circ$	
			θ	180°	θ°	*
α	142°	90°	θ	0°	$(120-\theta)^\circ$	*
			θ	180°	$(60+\theta)^\circ$	
備註 1 :	α 、 γ 與 θ 為任意角					
備註 2 :	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 9.5948$ V/cmOe，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -9.5948$ V/cmOe					

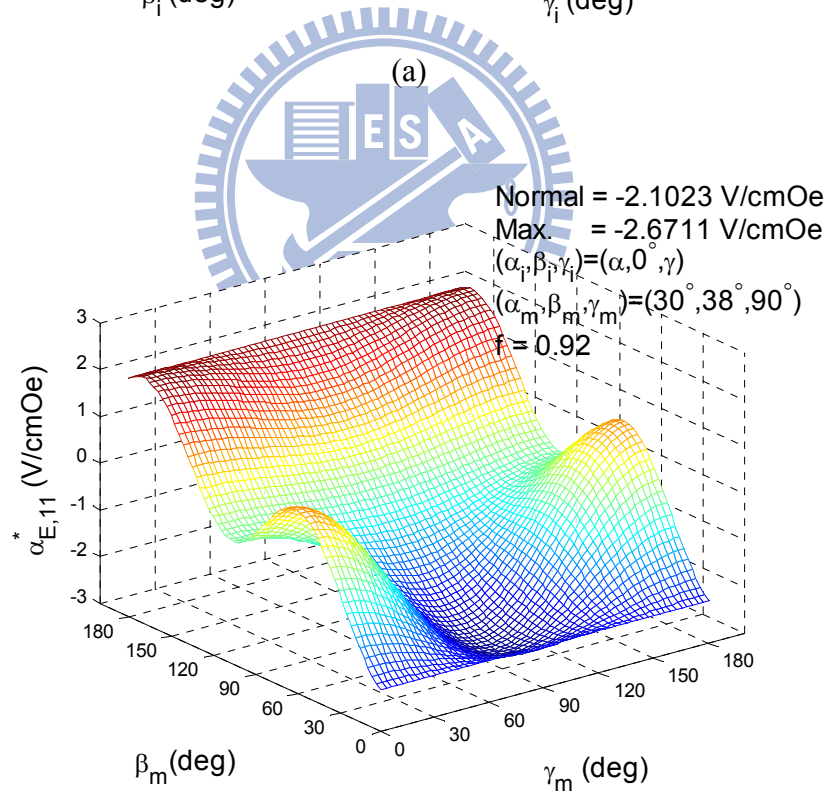
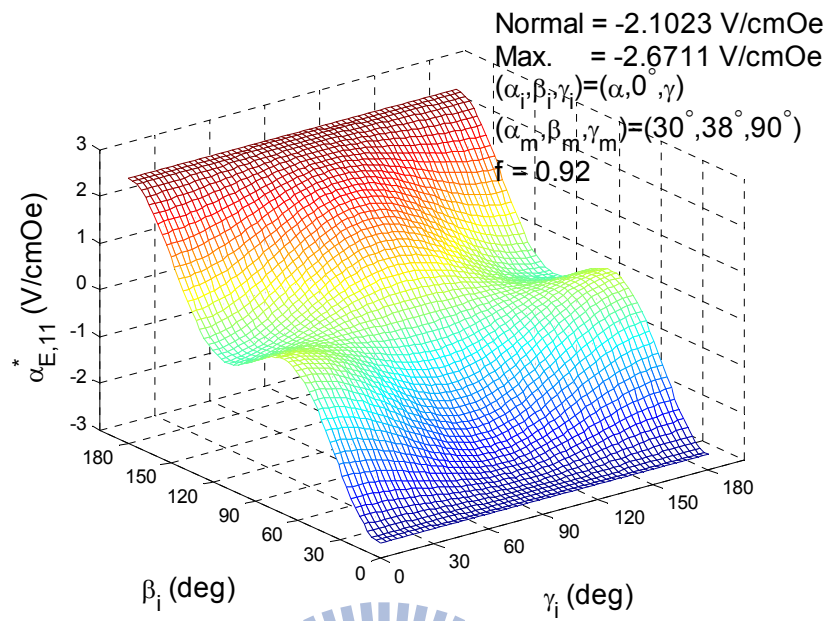


表 4-5 CFO/LNO 最佳 $\alpha_{E,22}^*$ 對應之尤拉角

CFO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / LNO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
CFO			LNO			
α	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α	0°	γ	30°	38°	0°	
			90°	142°	0°	*
α	θ°	0°	30°	$(38+\theta)^\circ$	0°	
			30°	$(38-\theta)^\circ$	180°	
			90°	$(142+\theta)^\circ$	0°	*
			90°	$(142-\theta)^\circ$	180°	*
α	θ°	180°	30°	$(38-\theta)^\circ$	0°	
			30°	$(38+\theta)^\circ$	180°	
			90°	$(142-\theta)^\circ$	0°	*
			90°	$(142+\theta)^\circ$	180°	*
α	38°	0°	θ°	0°	$(90-\theta)^\circ$	
			θ°	180°	$(30+\theta)^\circ$	*
α	38°	180°	θ°	0°	$(30-\theta)^\circ$	
			θ°	180°	$(90+\theta)^\circ$	*
α	142°	0°	θ°	0°	$(30-\theta)^\circ$	*
			θ°	180°	$(90+\theta)^\circ$	
α	142°	180°	θ°	0°	$(90-\theta)^\circ$	*
			θ°	180°	$(30+\theta)^\circ$	
備註 1 :	α 與 θ 為任意角					
備註 2 :	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 9.5948$ V/cmOe，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -9.5948$ V/cmOe					

表 4-6 CFO/LNO 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 對應之尤拉角

CFO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / LNO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
CFO			LNO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α	90°	θ°	0°	90°	$38+\theta^\circ$	
			60°	90°	$142+\theta^\circ$	*
備註 1 :	α 與 θ 為任意角					
備註 2 :	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 9.5948$ V/cmOe，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -9.5948$ V/cmOe					



(b)

圖 4-4 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 和 β_m 、 γ_m 於 $f = 0.92$ 之關係

在此選擇最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 其中一組極化方向 $CFO(\alpha_i, 0^\circ, \gamma_i)/LNO(30^\circ, 38^\circ, 90^\circ)$ ，並用

Mori-Tanaka 模式與有限元素法來模擬不同體積比等效材料性質， $CFO(\alpha_i, 0^\circ, \gamma_i)$ 即為

$CFO[001]$ 之性質，以下為旋轉極化方向後之 LNO 與 CFO 之材料性質與最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 出現

時，體積比 0.92 之等效材料性質：

LNO($30^\circ, 38^\circ, 90^\circ$)

2.03E+11	7.01E+10	5.79E+10	1.29E+10	0	0	0.00	-1.85	1.70	0	0	0
7.01E+10	1.94E+11	9.08E+10	9.67E+09	0	0	0.00	4.43	-2.68	0	0	0
5.79E+10	9.08E+10	2.22E+11	8.53E+09	0	0	0.00	-1.54	2.32	0	0	0
1.29E+10	9.67E+09	8.53E+09	7.58E+10	0	0	0.00	0.08	0.62	0	0	0
0	0	0	0	5.7E+10	-5.1E+09	4.45	0.00	0.00	0	0	0
0	0	0	0	-5.1E+09	7.8E+10	0.31	0.00	0.00	0	0	0
0.00	0.00	0.00	0.00	4.45	0.31	3.90E-10	0	0	0	0	0
-1.85	4.43	-1.54	0.08	0.00	0.00	0	3.39E-10	-6.44E-11	0	0	0
1.70	-2.68	2.32	0.62	0.00	0.00	0	-6.44E-11	3.07E-10	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.90E-06	2.43E-06
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.43E-06	8.10E-06

CFO($\alpha, 0^\circ, \gamma$)

2.86E+11	1.73E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	580.3
1.73E+11	2.86E+11	1.705E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	580.3
1.705E+11	1.705E+11	2.695E+11	0	0	0	0	0	0	0	0	699.7
0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	0	550	0
0	0	0	0	0	5.65E+10	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	8.00E-11	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	9.30E-11	0	0	0
0	0	0	0	550	550	0	0	0	5.90E-04	0	0
0	0	0	550	0	0	0	0	0	0	5.90E-04	0
580.3	580.3	699.7	0	0	0	0	0	0	0	0	1.57E-04

CFO($\alpha, 0^\circ, \gamma$)/LNO($30^\circ, 38^\circ, 90^\circ$) 體積比 0.92 之等效材料性質

2.77E+11	1.62E+11	1.6E+11	1.13E+09	0	0	0	-9.91E-02	9.04E-02	0	33.3	328.2
1.62E+11	2.78E+11	1.62E+11	8.32E+08	0	0	0	2.48E-01	-1.50E-01	0	33.0	329.2
1.6E+11	1.62E+11	2.65E+11	8.54E+08	0	0	0	-8.53E-02	1.34E-01	0	39.9	401.5
1.13E+09	8.32E+08	8.54E+08	4.76E+10	0	0	0	1.06E-02	3.30E-02	0	151.5	10.0
0	0	0	0	4.73E+10	-2.5E+08	2.32E-01	0	0	140.0	0	0
0	0	0	0	-2.5E+08	5.8E+10	2.48E-02	0	0	-0.3	0	0
0	0	0	0	2.32E-01	2.48E-02	1.04E-10	0	0	-2.22E-10	0	0
-9.91E-02	2.48E-01	-8.53E-02	1.06E-02	0	0	0	9.93E-11	-5.88E-12	0	1.09E-11	3.33E-11
9.04E-02	-1.50E-01	1.34E-01	3.30E-02	0	0	0	-5.88E-12	1.09E-10	0	-3.47E-11	-1.41E-11
0	0	0	0	140.0	-0.3	-2.22E-10	0	0	1.52E-04	0	0
33.3	33.0	39.9	151.5	0	0	0	1.09E-11	-3.47E-11	0	1.65E-04	1.02E-05
328.2	329.2	401.5	10.0	0	0	0	3.33E-11	-1.41E-11	0	1.02E-05	9.55E-05

首先檢驗複合材料之趨勢，在體積比為 0 時，材料性質為 LNO($30^\circ, 38^\circ, 90^\circ$)；在體積比為 1 時，材料性質為 CFO[001]，由此判定數據之準確性。

由 LNO($30^\circ, 38^\circ, 90^\circ$) 之性質可以發現，彈性係數轉為 13 個獨立元素，壓電係數擁有 10 個獨立元素，因此複合材料不僅只出現相對應之等效彈性係數與等效壓電係數，於相對應位置上出現等效壓磁係數；在等效介電常數與等效磁導率方面，除了主對

角線上的元素外，LNO 出現了 κ_{23}^* 、 κ_{32}^* 與 μ_{23}^* 、 μ_{32}^* ，分別擁有 5 個元素，所以複合材料上亦出現 5 個元素，然而內含物 CFO[001]並沒有 κ_{23}^* 、 κ_{32}^* 與 μ_{23}^* 、 μ_{32}^* 之存在，所以隨著體積比變大，交叉項漸漸歸 0。

在等效磁電係數 λ_{ij}^* 方面， λ_{11}^* 於體積比 0.81 有最佳值 -2.4594×10^{-10} Ns/VC； λ_{22}^* 於體積比 0.70 擁有最佳值 1.5575×10^{-11} Ns/VC； λ_{33}^* 於體積比 0.61 有最佳值 -2.7397×10^{-11} Ns/VC；此外，由於 LNO 之極化方向改變，耦合出了 λ_{23}^* 與 λ_{32}^* ， λ_{23}^* 在體積比 0.79 有最佳值 -3.9906×10^{-11} Ns/VC； λ_{32}^* 在體積比 0.70 有最佳值 5.1224×10^{-11} Ns/VC。

在最重要之磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 上，最佳化之 $\alpha_{E,11}^*$ 出現在體積比 0.92， $\alpha_{E,11}^*$ 由 2.1023 V/cmOe 提升至 -2.6711 V/cmOe。此外，等效磁電係數與等效介電常數皆存在相同之交叉項，在內含物幾乎充滿母材($f=0.99$)耦合出最佳 $\alpha_{E,23}^*=19.6225$ V/cmOe 與 $\alpha_{E,32}^*=-10.8744$ V/cmOe。此兩磁電電壓係數因 κ_{23}^* 、 κ_{32}^* 在內含物 CFO[001]體積比變大會越趨近於 0 Ns/VC，使得 $\alpha_{E,23}^*$ 與 $\alpha_{E,32}^*$ 在體積比接近 1 會有趨近無限大的現象。

接著探討為何 LNO 之極化方向在 $(\alpha_m, \beta_m, \gamma_m) = (30^\circ, 38^\circ, 90^\circ)$ 出現最佳之磁電電壓係數，從晶格之對稱軸與參考座標軸觀察，對 x_3 軸順時針旋轉 30° ，表示 LNO 晶格之對稱軸與 x_1 軸重疊，可以發現 LNO 材料性質下標 1 與 2 相互交換，接著對 x_2' 軸順時針旋轉 38° ，觀察到 LNO 之壓電係數 e_{24} 提升至 4.45 C/m²，此時於 $\alpha_{E,22}^*$ 出現最佳值 -2.6711 V/cmOe，隨後對 x_3'' 旋轉 90° ，使得 e_{24} 轉到 e_{15} ， $\alpha_{E,22}^*$ 亦轉成 $\alpha_{E,11}^*$ 。

由上述得知 LNO 晶格之對稱軸要與參考座標軸重疊，再對 x_2' 軸順時針旋轉 38° 才得到最佳磁電電壓係數，在此使用尤拉角另一系統 $x_3-x_1'-x_3''$ 驗證，由於原本參考座標之 x_2 軸已經與 LNO 晶格之對稱軸重疊，所以對 x_3 軸不用旋轉，對垂直於重疊座標軸 x_2 軸之 x_1' 軸順時針旋轉 38° 就可以得到之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 。

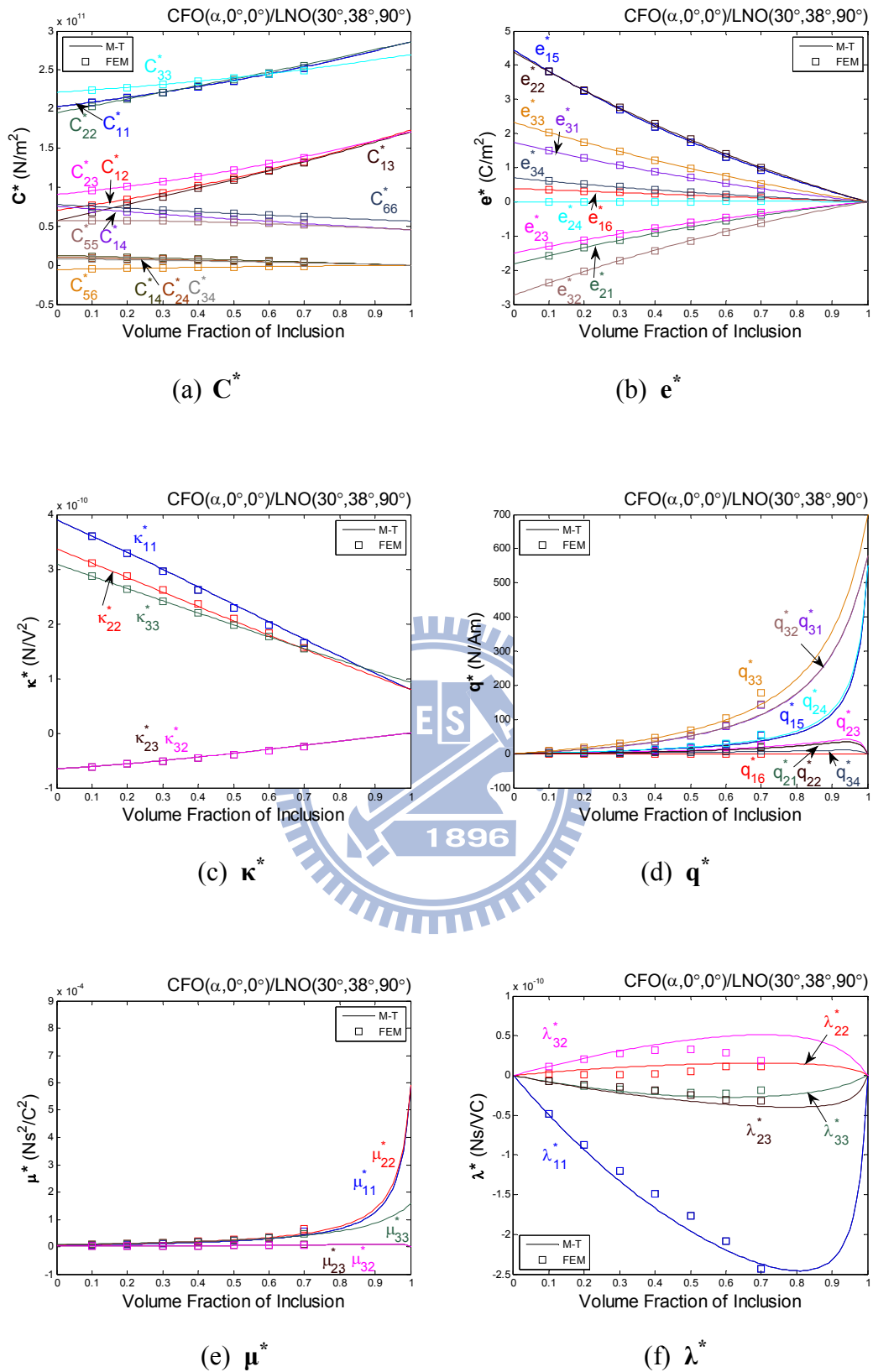


圖 4-5 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

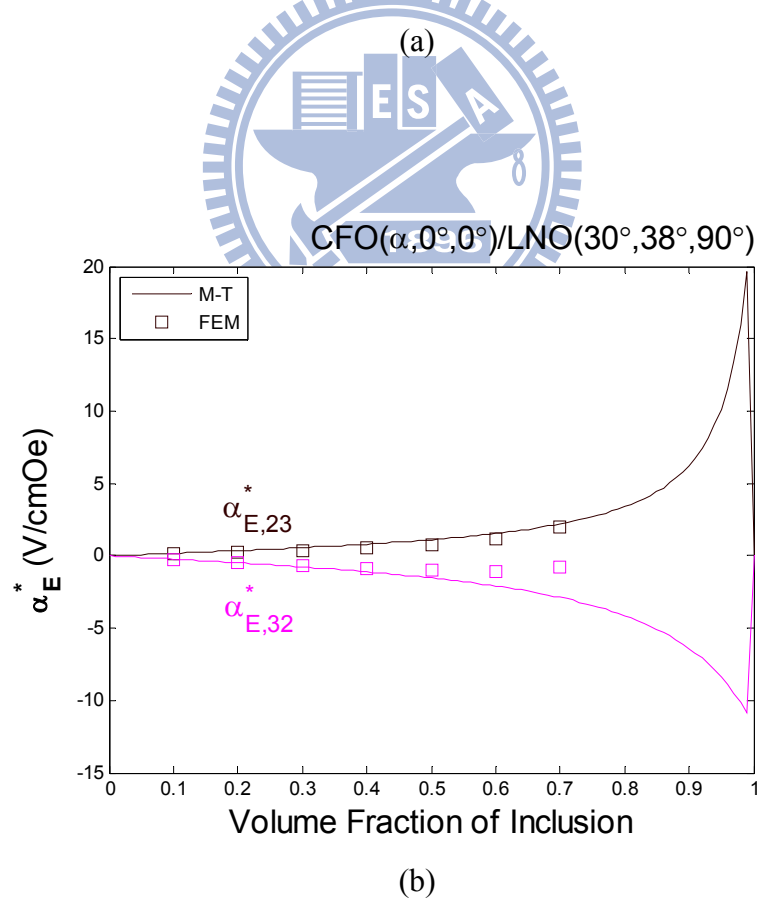
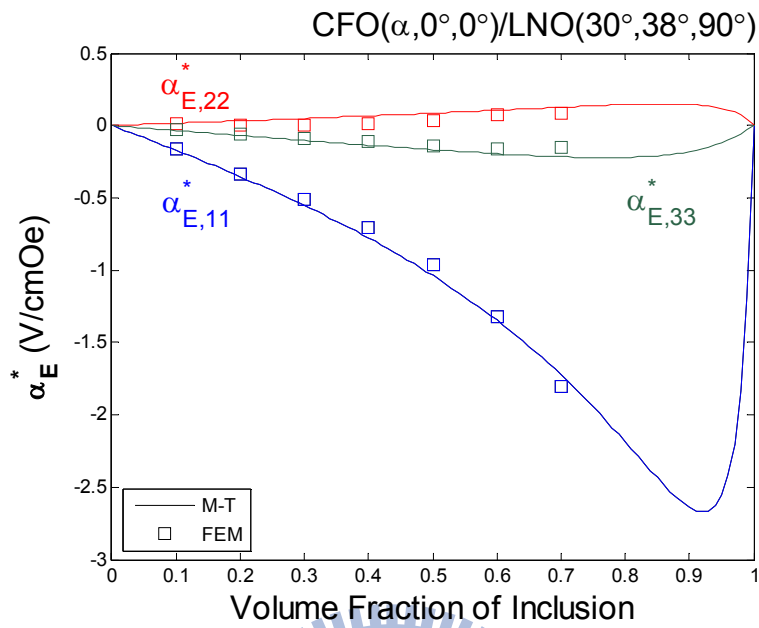


圖 4-6 磁電電壓係數交叉項 α_E^* 與體積比 f 之關係

4-3 結果與討論

4-3-1 最佳磁電耦合效應之極化方向

本章之研究在使用 Mori-Tanaka 模式模擬內含物與母材於各種極化方向之等效材料性質，藉此尋找出最佳磁電電壓係數之極化方向，並使用有限元素法加以驗證，其結果相當一致。最佳磁電耦合效應極化方向組合之等效磁電係數 λ_{ij}^* 與磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 整理於表 4-7 與表 4-8。

LNO[001]/CFO[001]在內含物體積比 0.38 下，擁有最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為 -8.0548 V/cmOe，固定此內含物體積比來尋找最佳磁電電壓係數之極化方向組合，並使用該極化方向組合模擬不同體積比之等效材料性質，最後於相同體積比 0.38 發現最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 提升至 -9.5948 V/cmOe。CFO[001]/LNO[001]在內含物體積比 0.92 下，擁有最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 為 -2.1023 V/cmOe，固定此內含物之體積比，並尋找得到最佳極化方向組合，再使用此極化方向之組合模擬不同體積比之等效材料性質，最後於相同體積比 0.92 發現 $\alpha_{E,11}^*$ 提升至 -2.6711 V/cmOe。

此研究採用晶格結構之內含物為球體，不像纖維具有方向性，所以不論其極化之方向皆為球體之對稱軸。由第三章可以觀察到 LNO[001]/CFO[001]之 $\alpha_{E,11}^*$ 即為 LNO[100]/CFO[100]之 $\alpha_{E,33}^*$ ，在紀錄下最佳化 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 後，證實最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 即為最佳之 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ ，換句話說，只要將擁有最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 之複合材料對全域座標之 x_3 或 x_2 軸分別旋轉 90° 即得到最佳之 $\alpha_{E,22}^*$ 或 $\alpha_{E,33}^*$ 。

由旋轉全域座標軸 90° 可以得到其他軸之最佳磁電電壓係進而推廣，在得到一組最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 極化方向組合之等效材料性質後，將該等效材料性質對全域座標 x_1 軸任意旋轉，皆可以得到最佳之 $\alpha_{E,11}^*$ 。以此類推，將一組擁有最佳 $\alpha_{E,22}^*$ 之等效材料性質對全域座標之 x_2 任意旋轉，皆可以得到最佳之 $\alpha_{E,22}^*$ ；一組擁有最佳之 $\alpha_{E,33}^*$ 之等效材料性質，將其對全域座標之 x_3 任意旋轉皆可以得到 $\alpha_{E,33}^*$ 。所以最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之極化

方向有相當多組合，LNO/CFO 可以參考表 4-1 到表 4-3，CFO/LNO 可以參考表 4-5 到表 4-7。由此現象可以發現，壓電壓磁複合材料只要壓電之極化方向與壓磁之極化方向維持固定角度，對最佳磁電電壓係數對應之座標軸任意旋轉，最佳磁電電壓係數依然相同。

表 4-7 磁電耦合效應最佳化之磁電電壓係數 α_E^* (V/cmOe)之整理

	LNO(30°,33°,90°)/CFO(0°,0°,0°)	CFO(0°,0°,0°)/LNO(30°,38°,90°)
$\alpha_{E,11}^*$ (體積比 f)	-9.5948 (0.38)	-2.6711 (0.92)
$\alpha_{E,22}^*$ (體積比 f)	-1.5626 (0.36)	0.1490 (0.86)
$\alpha_{E,33}^*$ (體積比 f)	-1.9048 (0.38)	-0.2218 (0.77)
$\alpha_{E,23}^*$ (體積比 f)	16.1127 (0.01)	19.6225 (0.99)
$\alpha_{E,32}^*$ (體積比 f)	13.1806 (0.01)	-10.8744 (0.99)

表 4-8 磁電耦合效應最佳化之等效磁電係數 λ^* (Ns/VC) 之整理

	LNO(30°,33°,90°)/CFO(0°,0°,0°)	CFO(0°,0°,0°)/LNO(30°,38°,90°)
λ_{11}^* (體積比 f)	-1.4250×10^{-9} (0.59)	-2.4594×10^{-10} (0.81)
λ_{22}^* (體積比 f)	-2.0746×10^{-10} (0.55)	1.5575×10^{-11} (0.70)
λ_{33}^* (體積比 f)	-2.4654×10^{-10} (0.53)	-2.7397×10^{-11} (0.61)
$\lambda_{E,23}^*$ (體積比 f)	-9.5117×10^{-11} (0.52)	-3.9906×10^{-11} (0.79)
$\lambda_{E,32}^*$ (體積比 f)	-5.1646×10^{-11} (0.38)	5.1224×10^{-11} (0.70)

4-3-2 LNO-CFO 與 BTO-CFO 之比較

觀察第三章 LNO[001]/CFO[001]、CFO[001]/LNO[001] 與第四章最佳化 LNO/CFO、CFO/LNO 之磁電電壓係數，壓電材料置入壓磁材料中，微觀力學模型 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析有較大之誤差，不過趨勢相當一致；壓磁材料置入壓電材料中，Mori-Tanaka 模式與有限元素分析之數據相當吻合。

由第四章與附錄之結果可以觀察到壓電材料為 LNO(3m 對稱性)時，LNO/CFO 與 CFO/LNO 之磁電電壓係數可以藉由旋轉極化方向獲得提升，然而當壓電材料換為 BTO(6mm)時，BTO/CFO 與 CFO/BTO 之最佳磁電電壓係數之極化方向為[001]，即無法藉由旋轉極化方向來加強磁電電壓係數。有鑑於此種現象，在此探討 LNO 與 BTO 之壓電係數與磁電電壓係數之關係。

由於顆粒內含物具有對稱性，且 BTO-CFO 最佳極化方向皆為[001]，所以在此選擇 LNO-CFO 之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 組合 LNO($30^\circ, 33^\circ, 90^\circ$)/CFO($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$) 與 CFO($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)/LNO($30^\circ, 38^\circ, 90^\circ$)，使得 CFO 極化方向皆為[001]，藉此來探討兩種不同壓電材料之影響。

➤ 壓電材料置入壓磁材料之磁電電壓係數與壓電係數之關係

在此先探討壓電材料置入壓磁材料之 LNO[001]/CFO[001] 配置，將 LNO 之壓電係數 e_{15} 、 e_{22} 、 e_{31} 與 e_{33} 各個分別降至零(圖 4-7a)，其他壓電係數保持原樣，藉此觀察各個壓電係數之對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響率，影響率公式為：

$$\text{影響率} = \left| \frac{\text{變動後之 } \alpha_{E,11}^* - \text{原 } \alpha_{E,11}^*}{\text{原 } \alpha_{E,11}^*} \right| \times 100\% \quad (4.1)$$

結果顯示 e_{15} 對 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響甚大，當 $e_{15}=0 \text{ C/m}^2$ 時， $\alpha_{E,11}^*$ 從 -8.0548 V/cmOe 降至 -0.2608 V/cmOe ，影響率達 96.76%，而其他壓電係數無論如何變化皆不影響 $\alpha_{E,11}^*$ 。

接著探討附錄 BTO[001]/CFO[001] 之配置，討論 BTO 之壓電係數 e_{15} 、 e_{31} 與 e_{33} ，

結果觀察到 e_{15} 影響 $\alpha_{E,11}^*$ 最大(圖 4-7b)，當 $e_{15}=0$ C/m² 時， $\alpha_{E,11}^*$ 從 -1.2652 V/cmOe 降至 0 V/cmOe 影響率達到 100%。

由上述可知壓電係數 $\alpha_{E,11}^*$ 對 e_{15} 相當敏感，有鑑於最佳極化方向為 LNO(30°,33°,90°)/CFO(0°,0°,0°) 與 CFO(0°,0°,0°)/LNO(30°,38°,90°)，可以觀察到 LNO 之 α 與 γ 分別為 30° 與 90°，只有 β 不相同，所以在此固定 α 、 γ 分別為 30° 與 90°，旋轉 β 來觀察壓電係數在不同極化方向下的變化，由圖 4-9a 可以觀察到 LNO/CFO 最佳磁電壓係數之極化方向位於 e_{15} 提升的區域內(0° < β ≤ 68°)，且靠近 e_{15} 最大值 4.4654 C/m² 之極化方向(30°,34°,90°)。接著也利用尤拉角對旋轉 BTO 之極化方向，由於 BTO[001]/CFO[001] 與 CFO[001]/BTO[001] 為最佳極化方向，且 BTO 為 6mm 對稱性，所以固定 BTO 之 α 與 γ 為 0°，藉由旋轉 β 觀察其壓電係數在不同極化方向之變化，圖 4-9b 可以發現 BTO 之 e_{15} 在 [001] 方向已經是最大值 11.6 C/m²，極化方向之變化沒有使得 e_{15} 提升。以上數據之內含物體積比都固定在複合材料 [001] 極化方向之最佳體積比。

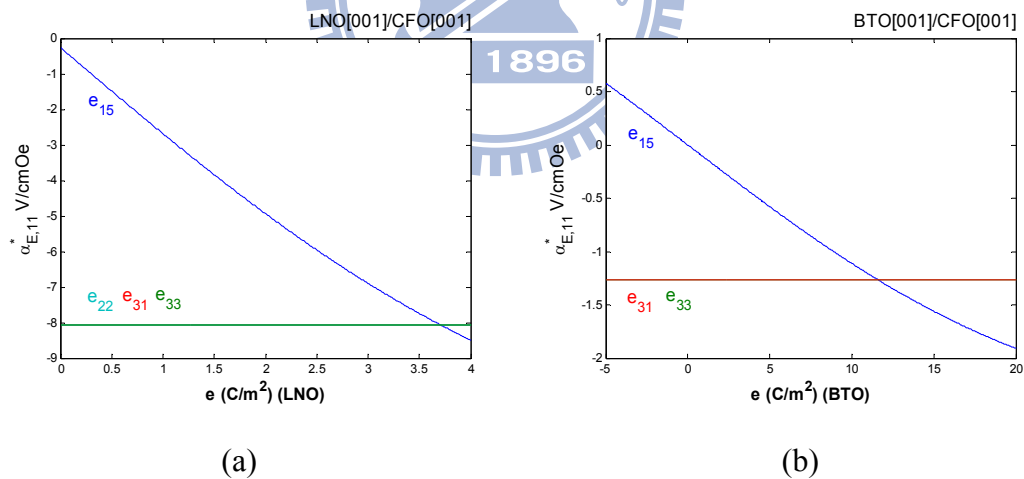


圖 4-7 壓電係數對 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響

➤ 壓磁材料置入壓電材料之磁電電壓係數與壓電係數之關係

在此探討壓電材料為母材時之 CFO[001]/LNO[001]之配置，將 LNO 之壓電係數 e_{15} 、 e_{22} 、 e_{31} 與 e_{33} 各個分別降至零(圖 4-8a)，其他壓電係數保持原樣，藉此觀察各個壓電係數之對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響，結果顯示 e_{15} 對 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響甚大，當 $e_{15}=0$ C/m² 時， $\alpha_{E,11}^*$ 從 -2.1023 V/cmOe 降至 0.2252V/cmOe，影響率達 110.71%，而其他壓電係數之影響相對於 e_{15} 相當小。

接著將 BTO 之壓電係數 e_{15} 、 e_{31} 與 e_{33} 分別降至零(圖 4-8b)，其他壓電係數亦保持原樣，可以觀察到 BTO 之 e_{15} 影響 $\alpha_{E,11}^*$ 最大，當 $e_{15}=0$ C/m² 時， $\alpha_{E,11}^*$ 從 -1.9645 V/cmOe 降至 0.6321 V/cmOe 影響率達到 132.18%，其他壓電係數雖然有對 $\alpha_{E,11}^*$ 有影響，但是相對於 e_{15} 相當小。

由上述可知壓電材料 LNO 為母材時， $\alpha_{E,11}^*$ 對 LNO 之 e_{15} 相當敏感，最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之極化方向 CFO(0°,0°,0°)/LNO(30°,38°,90°) 位於 e_{15} 提升的區域內 (0° < β ≤ 68°)，且靠近 e_{15} 最大值 4.4654 C/m² 之極化方向 (30°,34°,90°)，如圖 4-9a。當壓電材料為 BTO 時， e_{15} 對 $\alpha_{E,11}^*$ 之敏感性也相當大，不過由於 BTO 之壓電係數 e_{15} 經過旋轉極化方向無法提升(圖 4-9b)。以上數據之內含物體積比都固定在複合材料[001]極化方向之最佳體積比。

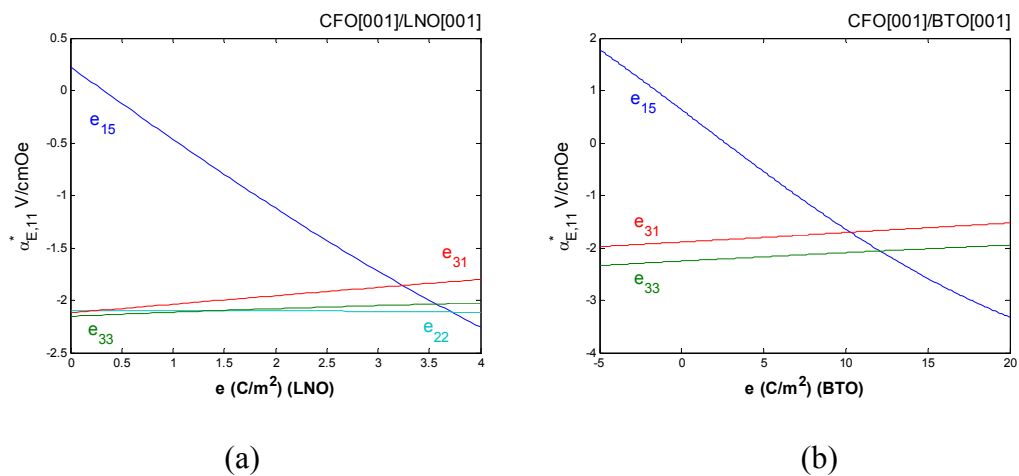


圖 4-8 壓電係數對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響

由上述研究結果顯示，LNO 旋轉極化方向可以提升影響磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 最大之壓電係數 e_{15} ，進而提升 LNO-CFO 之 $\alpha_{E,11}^*$ ，而 BTO 即使旋轉極化方向，都無法提高壓電係數 e_{15} ，最佳值位於[001]，因此無法提升 BTO-CFO $\alpha_{E,11}^*$ 。

由於壓電係數 e_{15} 對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 擁有相當大的主導性，在此將 LNO 與 BTO 之壓電係數 e_{15} 利用尤拉角旋轉極化方向，在比較 LNO 壓電係數 e_{15} 之趨勢(圖 4-10a)、最佳化 LNO/CFO 之旋轉內含物(圖 4-1a)、最佳化 CFO/LNO 之旋轉母材(圖 4-4b)與 BTO 壓電係數 e_{15} 之趨勢(圖 4-10b)、BTO[001]/CFO[001]之旋轉內含物(圖 4-1b)、CFO[001]/BTO[001]之旋轉母材(圖 4-4a)，觀察到相當有趣的現象，壓電係數 e_{15} 之變化趨勢與複合材料旋轉壓電材料對磁電電壓係數影響之趨勢相當類似。

雙相顆粒複合材料是藉由應變達到磁電耦合之行為，經過以上數值實驗分析，壓電係數 e_{15} 為剪應力 σ_{31} 與電場 E_1 、電位移 D_1 與剪應變 ε_{31} 之轉換能力，其對磁電耦合能力影響最大。



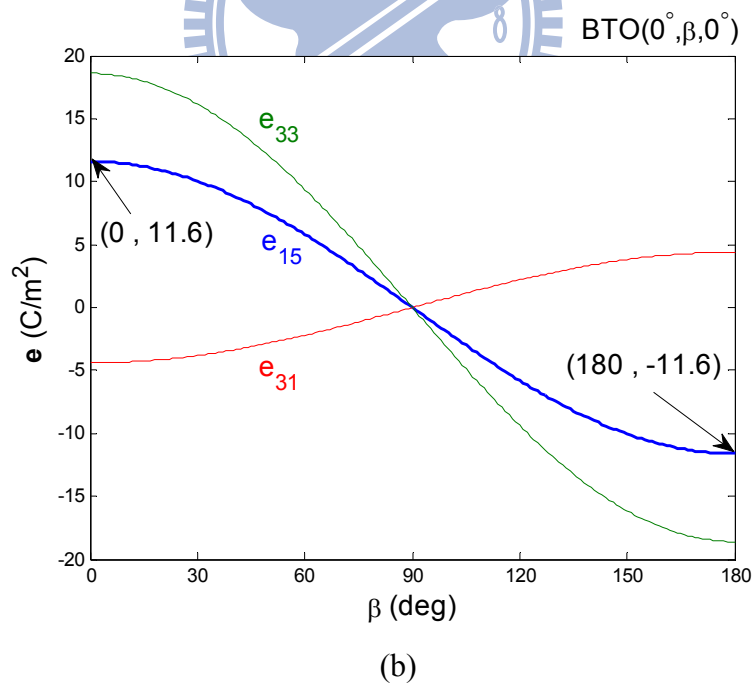
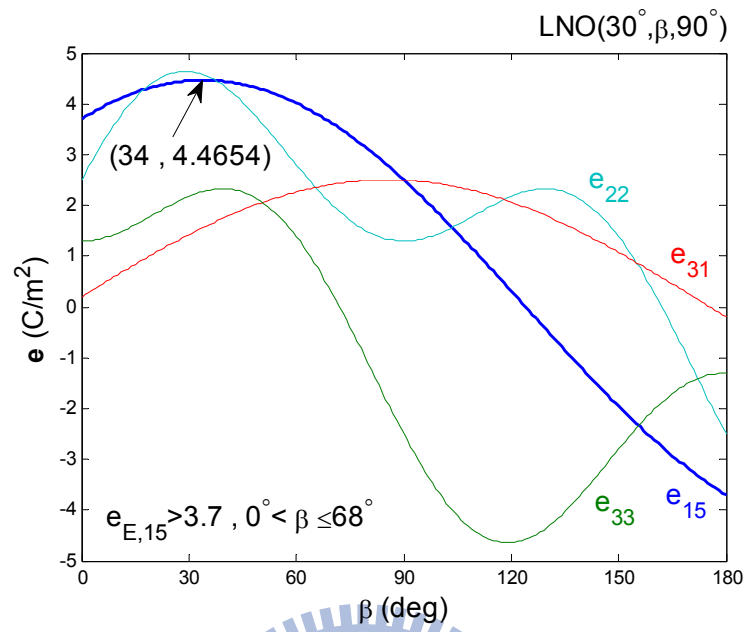
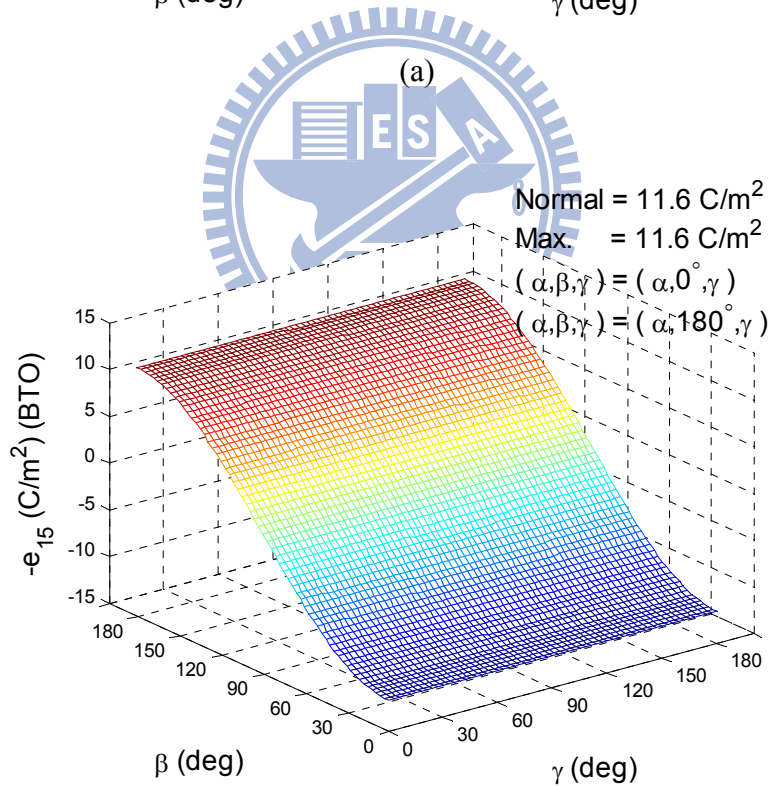
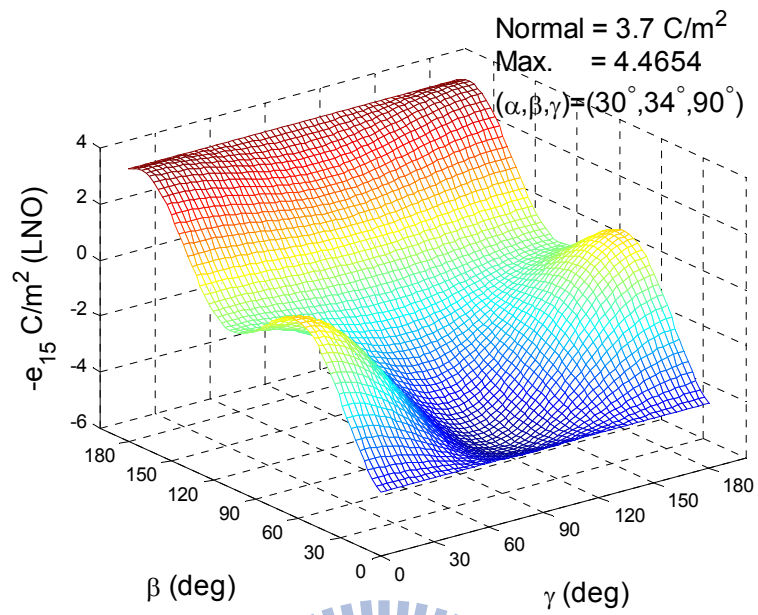


圖 4-9 LNO 與 BTO 壓電係數隨尤拉角 β 變化之關係



(a)

(b)

圖 4-10 壓電係數 e_{15} 隨尤拉角 β 與 γ 變化之趨勢

➤ 壓磁係數之影響

上述選定壓磁材料，並對不同壓電材料複合之研究，發現壓電係數 e_{15} 對 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響深遠，所以在此探討 CFO 之壓磁係數 q_{15} 對 LNO-CFO 與 BTO-CFO 之 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響。下圖可以觀察出 $\alpha_{E,11}^*$ 對 q_{15} 相當的敏感， q_{15} 的變化大幅影響 $\alpha_{E,11}^*$ 。若將 q_{15} 設為零，其它係數皆維持原樣，LNO[001]/CFO[001] 之 $\alpha_{E,11}^*$ 從 -8.0548 V/cmOe 降至 3.9616 V/cmOe，影響率為 149.18%；BTO[001]/CFO[001] 之 $\alpha_{E,11}^*$ 從 -1.2652 V/cmOe 降至 0.6223 V/cmOe，影響率為 149.19%；CFO[001]/LNO[001] 之 $\alpha_{E,11}^*$ 從 -2.1023 V/cmOe 降至 0 V/cmOe，影響率為 100%；CFO[001]/BTO[001] 之 $\alpha_{E,11}^*$ 從 -1.9645 V/cmOe 降至 0 V/cmOe，影響率為 100%。以上數據之內含物體積比都固定在複合材料[001]極化方向之最佳體積比。

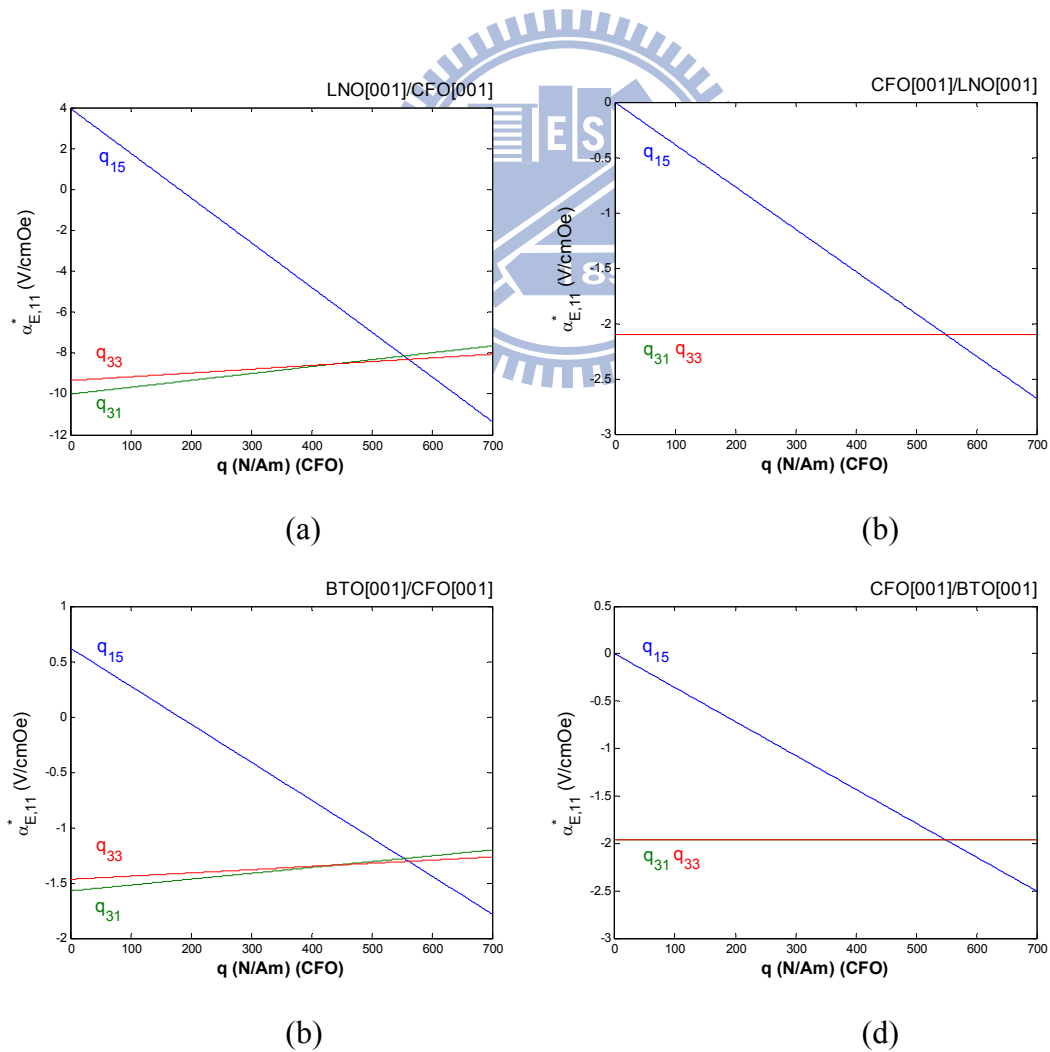


圖 4-11 壓磁係數對磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 之影響

由於 BTO[001]/CFO[001]與 CFO[001]/BTO[001]為最佳極化方向，且 CFO 為 6mm 對稱性，所以固定 CFO 之 α 與 γ 為 0° ，藉由旋轉 β 觀察其壓磁係數在不同磁軸方向之變化，其中 q_{15} 在 [001] 方向時已經是最大值 550 N/Am，旋轉磁軸無法使得 q_{15} 提升，此現象與壓電係數一樣，因 q_{15} 沒有提升而使得 $\alpha_{E,11}^*$ 亦無法經旋轉磁軸而提升(圖 4-12)。

此外，由圖 4-12 得知 CFO 之壓磁係數 q_{33} 會因磁軸變化而提升，於 CFO($0^\circ, 41^\circ, 0^\circ$) 有最大值 846.6056 N/Am。在此利用配置 LNO[001]/CFO[001]，將 CFO 之 q_{33} 設為零，藉此觀察 q_{33} 對磁電電壓係數之影響，結果顯示 $\alpha_{E,33}^*$ 受到 q_{33} 影響最大， $\alpha_{E,33}^*$ 由 -2.0829 V/cmOe 變為 1.1526 V/cmOe，影響率為 155.34%； $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 僅從 -8.0548 V/cmOe 提升至 -9.3458 V/cmOe，影響率僅有 16.03%。

有鑑於 CFO 壓磁係數 q_{33} 之提升，且對 $\alpha_{E,33}^*$ 影響甚大，在此將複合材料之極化方向改為 LNO($0^\circ, 0^\circ, 0^\circ$)/CFO($0^\circ, 41^\circ, 0^\circ$)，藉此觀察 $\alpha_{E,33}^*$ 之變化，結果顯示 $\alpha_{E,33}^*$ 可以由 -2.0829 V/cmOe 提升至 -2.6494 V/cmOe，提升了 27.20%。雖然此結果並沒有將磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ 提升至優於 $\alpha_{E,11}^*$ ，不過提供了尋找提升磁電電壓係數之方向。

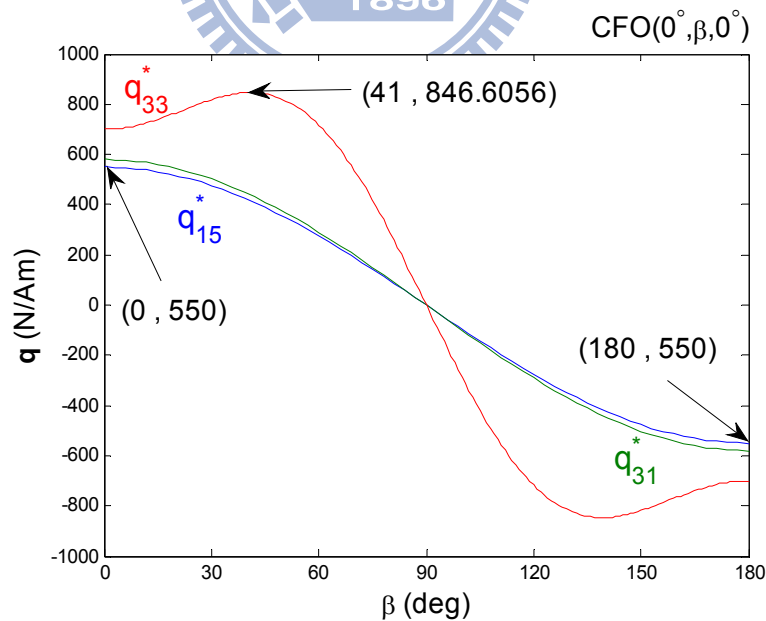


圖 4-12 CFO 壓磁係數隨尤拉角 β 變化之關係

此項研究雖然沒有使用其他壓磁材料進行比對，不過有鑑於壓電係數 e_{15} 主導了 $\alpha_{E,11}^*$ ，在此將利用尤拉角觀察 CFO 之壓磁係數 q_{15} 變化之趨勢，經由比對圖 4-13、圖 4-1b 與圖 4-4a，發現 q_{15} 之趨勢與各個複合材料旋轉 CFO 得到 $\alpha_{E,11}^*$ 之趨勢相同。

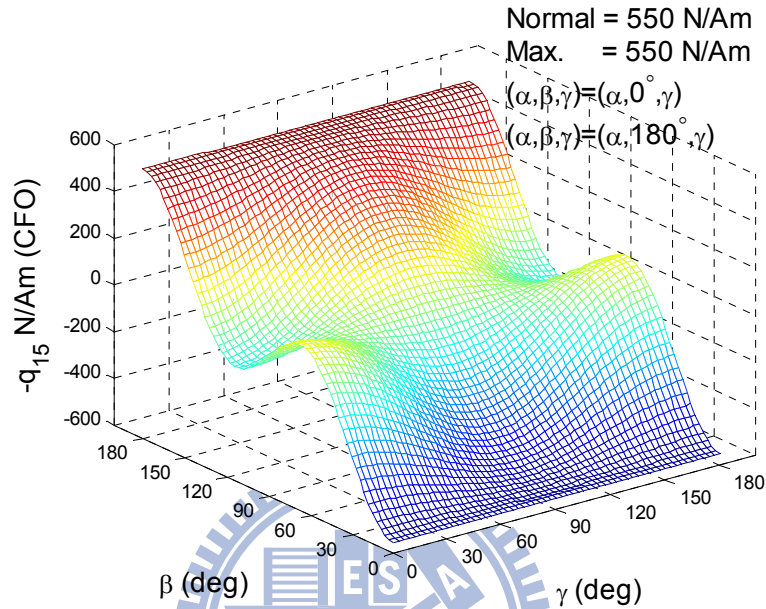


圖 4-13 CFO 之壓磁係數 q_{15} 隨尤拉角 β 與 γ 變化之趨勢

經過以上數值實驗分析，壓磁係數 q_{15} 為剪應力 σ_{31} 與磁場 H_1 、磁通密度 B_1 與剪應變 ϵ_{31} 之轉換能力，其對磁電耦合能力影響最大。

第五章 結論與未來展望

本研究之目的為使用 Mori-Tanaka 微觀力學模型模擬內含物與母材於不同極化方向之雙相壓電磁顆粒複合材料之等效材料性質，尋找出最佳磁電電壓係數之極化方向配置，並使用 COMSOL Multiphysics 有限元素分析軟體驗證微觀力學理論之正確性。本章將闡述研究結果及相關討論與未來展望。

5-1 結論

1. 驗證單位立方晶格與 Mori-Tanaka 模式之差異性

微觀力學模型 Mori-Tanaka 模式無法模擬內含物之排列，在此選用鈮酸鋰 LiNbO_3 (3m 對稱性)、鈦酸鋇 BaTiO_3 (6mm 對稱性)作為壓電材料並置入鈷鐵氧 CoFeO_4 (6mm 對稱性)，利用 COMSOL Multiphysics 有限元素法分析軟體模擬簡單立方(SC)、體心立方(BCC)與面心立方(FCC)之雙相顆粒複合材料。結果顯示 Mori-Tanaka 模式最適合模擬鈮酸鋰 LiNbO_3 置入鈷鐵氧 CoFeO_4 之 BCC 與 FCC 晶格結構、鈦酸鋇 BaTiO_3 置入鈷鐵氧 CoFeO_4 則為 FCC 晶格結構。

2. 圓球顆粒內含物之對稱性

圓球顆粒內含物不具有方向性，只要包含圓心之平面皆為顆粒之對稱面，複合材料極化方向 $[100]/[100]$ 如同將 $[001]/[001]$ 對全域座標之 x_2 旋轉 90° 。由第三章之結果觀察到 $[001]/[001]$ 之 $\alpha_{E,11}^*$ 為 $[100]/[100]$ 之 $\alpha_{E,33}^*$ ；由第四章結果顯示最佳化之 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 數值完全相同。

3. 磁電耦合效應於最佳化前後之比較

LNO[001]/CFO[001]之 $\alpha_{E,11}^* = -8.0548$ V/cmOe，經過旋轉極化方向後提升至-9.5948 V/cmOe，增加了 1.19 倍；CFO[001]/LNO[001]之 $\alpha_{E,11}^* = -2.1023$ V/cmOe，經過最佳化後提升至-2.6711 V/cmOe，增加了 1.27 倍。

BTO/CFO 與 CFO/BTO 經過旋轉壓電材料之極化方向與壓磁材料之磁軸後，無法提升磁電電壓係數，兩複合材料於[001]/[001]之極化方向即呈現最佳之磁電電壓係數。

4. 磁電電壓係數與壓電材料壓電係數之關係

LNO/CFO 與 CFO/LNO 可以藉由旋轉極化方向得到最佳磁電電壓係數，以最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 而言，兩複合材料之 CFO 極化方向維持[001]，LNO 之極化方向則很有趣地與其壓電係數 e_{15} 最佳之極化方向相當接近。LNO 壓電係數 e_{15} 與兩複合材料 $\alpha_{E,11}^*$ 在改變 LNO 極化方向會出現相同的趨勢，因此可以藉由最佳壓電係數 e_{15} 之極化方向當作參考，尋找出最佳磁電電壓係數對應之極化方向。

5-2 未來展望

1. 使用非對稱性較高之材料

本次研究之壓電材料 LNO 為 3m 對稱結構，旋轉極化方向提升壓電係數 e_{15} 相當有限，而 BTO 為 6m 對稱結構，完全不能藉由旋轉極化方向提升壓電係數 e_{15} ，因此壓電材料選擇非對稱性較高之材料，在旋轉極化方向下有可能大幅地增加壓電係數 e_{15} ，進而提升 $\alpha_{E,11}^*$ 。

2. 不同形狀內含物對磁電耦合效應之影響

複合材料之內含物不僅限於圓球顆粒，還有層狀與橢球狀顆粒之內含物，其中橢球內含物於母材中可以旋轉其長軸方向，也可以改變內含物之極化方向，這兩種組合皆可以影響磁電耦合效應，因此相當值得探討。

3. 非完美交界面對磁電耦合效應之影響

本研究採用完美交界面之假設，而實際上製作出來之複合材料，母材與內含物之間存在非完美交界面，造成應變、位移、電勢能與磁勢能不連續之現象，進而影響磁電耦合效應，因此對非完美介面之探討可以讓理論越接近實際材料之現象。

參考文獻

- [1] 楊大智, *智能材料與智能系統*. 新北市中和區: 新文京開發, 2004.
- [2] C.-W. Nan, M. I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland, and G. Srinivasan, "Multiferroic Magnetolectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 031101-35, 2008.
- [3] S. X. Dong, J. Y. Zhai, J. F. Li, and D. Viehland, "Enhanced Magnetolectric Effect in Three-Phase $\text{MnZnFe}_2\text{O}_4/\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}/\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, pp. 124108, 2006.
- [4] J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho, and L. Fuentes, "BiFeO₃: A Review on Synthesis, Doping and Crystal Structure," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 126, pp. 47-59, 2011.
- [5] T. Wu, A. Bur, K. Wong, P. Zhao, C. S. Lynch, P. K. Amiri, K. L. Wang, and G. P. Carman, "Electrical Control of Reversible and Permanent Magnetization Reorientation for Magnetolectric Memory Devices," *Applied Physics Letters*, vol. 98, pp. 262504, 2011.
- [6] N. D'Souza, J. Atulasimha, and S. Bandyopadhyay, "Four-State Nanomagnetic Logic Using Multiferroics," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 44, pp. 265001, 2011.
- [7] Z. Shi, C. P. Wang, X. J. Liu, and C. W. Nan, "A Four-State Memory Cell Based on Magnetolectric Composite," *Chinese Science Bulletin*, vol. 53, pp. 2135-2138, 2008.
- [8] A. Bayrashev, W. P. Robbins, and B. Ziaie, "Low Frequency Wireless Powering of Microsystems Using Piezoelectric-Magnetostrictive Laminate Composites," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 114, pp. 244-249, 2004.
- [9] 齊孝定, "多鐵性(Multiferroic)材料的發展與潛在應用," *物理雙月刊*, vol. 31, pp. 461-467, 2009.
- [10] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and Magnetolectric Materials," *Nature*, vol. 442, pp. 759-765, 2006.
- [11] 楊展其, 梁振偉, and 朱英豪, "多鐵材料物理鈹鐵氧之磁電耦合與應用," *物理雙月刊*, vol. 31, pp. 468-475, 2009.
- [12] G. Srinivasan, "Magnetolectric Composites," *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, pp. 153-178, 2010.
- [13] N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The Renaissance of Magnetolectric Multiferroics.," *Science*, vol. 309, pp. 391-392, 2005.
- [14] M. F. Ashby, H. Shercliff, and D. Cebon, *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*. University of Cambridge: Elsevier Ltd., 2007.

- [15] E. M. Lifshitz, L. D. Landau, and L. P. Pitaevskii, *Electrodynamics of Continuous Media*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1984.
- [16] D. N. Astrov, "The Magnetoelctrics Effect in Antiferromagnetoelctrics," *Soviet Physics - JETP*, vol. 11, pp. 708-709, 1960.
- [17] G. T. Rado and V. J. Folen, "Observation of the Magnetically Induced Magnetoelctric Effect and Evidence for Antiferromagnetic Domains," *Physical Review Letters*, vol. 7, pp. 310-311, 1961.
- [18] N. A. Hill, "Why Are There So Few Magnetic Ferroelctrics?," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 6694-6709, 2000.
- [19] J. v. Suchtelen, "A New Application of Composite Materials," *Philips Res. Repts*, pp. 28-37, 1972.
- [20] C.-W. Nan, "Magnetoelctric Effect in Composites of Piezoelectric and Piezomagnetic Phases," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 6082-6088, 1994.
- [21] J. Y. Li and M. L. Dunn, "Micromechanics of Magnetoelctroelastic Composite Materials; Average Fields and Effective Behavior," *Journal Intelligent Material System and Structures*, vol. 9, pp. 404-416, 1998.
- [22] S. X. Dong, J. F. Li, and D. Viehland, "Longitudinal and Transverse Magnetoelctric Voltage Coefficients of Magnetostrictive/Piezoelectric Laminate Composite: Theory," *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelctrics and Frequency Control*, vol. 50, pp. 1253-1261, 2003.
- [23] S. X. Dong, J. F. Li, and D. Viehland, "Longitudinal and Transverse Magnetoelctric Voltage Coefficients of Magnetostrictive/Piezoelectric Laminate Composite: Experiments," *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelctrics and Frequency Control*, vol. 51, pp. 794-799, 2004.
- [24] H. Y. Kuo and T. S. Wu, "Magnetoelctric Effect of Three-Phase Core-Shell-Matrix Particulate Multiferroic Composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, pp. 054915, 2012.
- [25] 彭晟祐, "三相壓電壓磁纖維複合材料之磁電耦合效應," 土木工程學系, 國立交通大學, 新竹市, 2012.
- [26] J. Echigoya, S. Hayashi, and Y. Obi, "Directional Solidification and Interface Structure of BaTiO₃-CoFeO₄ Eutectic," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 5587-5591, 2000.
- [27] S. Q. Ren, L. Q. Weng, S. H. Song, F. Li, J. G. Wan, and M. Zeng, "BaTiO₃/CoFeO₄ Particulate Composites with Large High Frequency Magnetoelctric Response," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 4375-4378, 2005.
- [28] C. A. F. Vaz, J. Hoffman, C. H. Anh, and R. Ramesh, "Magnetoelctric Coupling Effects in Multiferroic Complex Oxide Composite Structures," *Advanced Materials*,

- vol. 22, pp. 2900-2918, 2010.
- [29] J. Ryu, S. Priya, A. Vazquez, and K. Uchino, "Effect of the Magnetostrictive Layer on Magnetoelectric Properties in Lead Zirconate Titanate/Terfenol-D Laminate Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, pp. 2905-2908, 2001.
- [30] 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.
- [31] J. F. Li, J. L. Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, N. Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatakov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, "Dramatically Enhanced Polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ Thin Films Due to Epitaxial-Induced Transitions," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 5261-5263, 2004.
- [32] 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, 2004.
- [33] P. Yang, K. Zhao, Y. Yin, J. G. Wan, and J. S. Zhu, "Enhanced Magnetoelectric Effect with Wide Frequency Peak and Many Optimized bias Magnetic Field in Terfenol-D/LiNbO₃ Composite," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 87, pp. 50-56, 2007.
- [34] Y. J. Wang, S. W. Or, H. L. W. Chan, X. Y. Zhao, and H. S. Luo, "Enhanced Magnetoelectric Effect in Longitudinal-Transverse Mode Terfenol-D/ Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Laminate Composites with Optimal Crystal Cut," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 124511, 2008.
- [35] H. Y. Kuo, A. Slinger, and K. Bhattacharya, "Optimization of Magnetoelectricity in Piezoelectric-Magnetostrictive Bilayers," *Smart Materials & Structures*, vol. 19, pp. 125010, 2010.
- [36] C. W. Nan, M. Li, and J. H. Huang, "Calculations of Giant Magnetoelectric Effects in Ferroic Composites of Rare-Earth-Iron Alloys and Ferroelectric Polymers," *Physical Review B*, vol. 63, pp. 144415, 2001.
- [37] J. Y. Kim, "Micromechanical Analysis of Effective Properties of Magneto-Electro-Thermo-Elastic Multilayer Composites," *International Journal of Engineering Science*, vol. 49, pp. 1001-1018, 2011.
- [38] H.-Y. Kuo and Y.-L. Wang, "Optimization of Magnetoelectricity in Multiferroic Fibrous Composites," *Mechanics of Materials*, pp. 88-99, 2012.
- [39] "IEEE Standard on Piezoelectricity," *ANSI/IEEE Std 176-1987*, 1987.
- [40] "IEEE Standard on Magnetostrictive Materials: Piezomagnetic Nomenclature," *IEEE Std 319-1990*, 1990.

- [41] 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.
- [42] J. Qu and M. Cherkaoui, *Fundamental of Micromechanics of Solid*. New Jersey: Wiley, 2006.
- [43] R. S. Weis and T. K. Gaylord, "Lithium-Niobate - Summary of Physical-Properties and Crystal-Structure," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 37, pp. 191-203, 1985.
- [44] E. Pan, "Exact Solution for Simply Supported and Multilayered Magneto-Electro-Elastic Plates," *Journal of Applied Mechanics*, vol. 68, pp. 608-618, 2001.
- [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] R. Hill, "Theory of Mechanical Properties of Fibre-Strengthened Materials--III. Self-Consistent Model," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 13, pp. 189-198, 1965.
- [47] S. Nemat-Nasser and M. Hori, *Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials*, 2nd ed.: Elsevier Science, 1999.
- [48] 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, 1957.
- [49] J. Y. Li and M. L. Dunn, "Anisotropic Coupled-Field Inclusion and Inhomogeneity Problems," *Philosophical Magazine A*, vol. 77, pp. pp.1341-1350, 1998.
- [50] J. Qu and M. Cherkaoui, *Fundamentals of Micromechanics of Solids*: Wiley, 2006.
- [51] J. Y. Li, "Magnetoelastic Multi-Inclusion and Inhomogeneity Problems and Their Applications in Composite Materials," *International Journal of Engineering Science*, vol. 38, pp. 1993-2011, 2000.
- [52] G. B. Arfken, H. J. Weber, and F. Harris, *Mathematical Methods for Physicists*: Academic Press, 2000.
- [53] C. Group, "COMSOL Multiphysics," November 2008 COMSOL 3.5a ed, 2008.
- [54] Y. Liu, X. F. Ruan, B. P. Zhu, S. Chen, Z. H. Lu, J. Shi, and R. Xiong, "CoFeO₄/BaTiO₃ Composites via Spark Plasma Sintering with Enhanced Magnetolectric Coupling and Excellent Anisotropy," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, pp. 1695-1697, 2011.
- [55] C. W. Nan and F. S. Jin, "Multiple-Scattering Approach to Effective Properties of Piezoelectric Composites," *Physical Review B*, vol. 48, pp. 8578-8582, 1993.
- [56] C. W. Nan, "Physics of Inhomogeneous Inorganic Materials," *Progress in Materials Science*, vol. 37, pp. 1-116, 1993.

- [57] C. W. Nan, "Magnetolectric Effect in Composites of Piezoelectric and Piezomagnetic Phases," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 6082-6088, 1994.
- [58] C. W. Nan, L. Liu, N. Cai, J. Zhai, Y. Ye, Y. H. Lin, L. J. Dong, and C. X. Xiong, "A Three-Phase Magnetolectric Composite of Piezoelectric Ceramics, Rare-Earth Iron Alloys, and Polymer," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 3831-3833, 2002.



附錄 A BaTiO₃置入CoFeO₄之壓電壓磁複合材料

本附錄所使用之材料為鈦酸鋇(BaTiO₃,BTO)與鈷鐵氧(CoFeO₄,CFO),BTO 為現在廣為使用之材料，其與 CFO 相同具有 6mm 之晶格對稱結構，且同為陶瓷材料。壓電材料BTO與LNO之結構對稱性不同，所以研究結果可以與第三張及第四章相互比較。由材料對稱性可知材料配置[001]/[001]與[001]/[100]之等效材料性質對全域座標 x_2 順時針旋轉90°即分別轉為[100]/[100]與[100]/[001]之等效材料性質，因此本章僅討論四種配置形式(表 A-1)。BTO[001]與 BTO[100]之材料性質 **L** 如表 A-2，CFO[001]與 CFO[100]之材料性質 **L** 如表 3-2。

表 A-1 BTO-CFO 複合材料配置形式

案例	內含物	極化方向	母材	極化方向
I	LNO	[001]	CFO	[001]
II		[001]		[100]
III	CFO	[001]	LNO	[001]
IV		[001]		[100]

表 A-2 BTO 於[001]與[100]之材料性質 **L**

(a) BTO[001]之材料性質 **L**

1.66E+11	7.7E+10	7.8E+10	0	0	0	0	0	-4.4	0	0	0
7.7E+10	1.66E+11	7.8E+10	0	0	0	0	0	-4.4	0	0	0
7.8E+10	7.8E+10	1.62E+11	0	0	0	0	0	18.6	0	0	0
0	0	0	4.3E+10	0	0	0	11.6	0	0	0	0
0	0	0	0	4.3E+10	0	11.6	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	4.45E+10	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	11.6	0	1.12E-08	0	0	0	0	0
0	0	0	11.6	0	0	0	1.12E-08	0	0	0	0
-4.4	-4.4	18.6	0	0	0	0	0	1.26E-08	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00E-05

(b) BTO[100]之材料性質 **L**

1.62E+11	7.8E+10	7.8E+10	0	0	0	18.6	0	0	0	0	0
7.8E+10	1.66E+11	7.7E+10	0	0	0	-4.4	0	0	0	0	0
7.8E+10	7.7E+10	1.66E+11	0	0	0	-4.4	0	0	0	0	0
0	0	0	4.45E+10	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	4.3E+10	0	0	0	11.6	0	0	0
0	0	0	0	0	4.3E+10	0	11.6	0	0	0	0
18.6	-4.4	-4.4	0	0	0	1.26E-08	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	11.6	0	1.12E-08	0	0	0	0
0	0	0	0	11.6	0	0	0	1.12E-08	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00E-05	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.00E-06

A-1 BTO[001]置入 CFO[001]

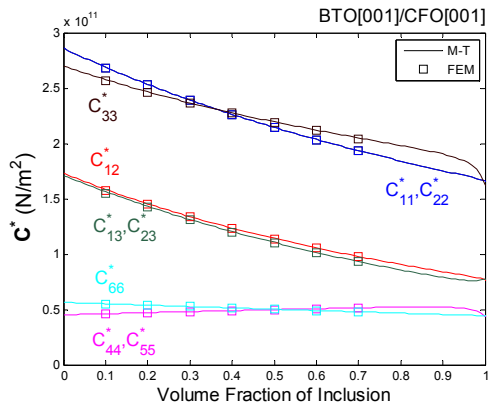
此模型運用 Mori-Tanaka 模式與有限元素法探討 BTO[001]/CFO[001]形式之壓電壓磁複合材料行為，其中 BTO[001]與 CFO[001]之性質為原始之性質，材料性質如表 A-2a 與表 3-2b。

使用 Mori-Tanaka 模式可以模擬無內含物存在到母材完全被內含物佔據之狀況。因此，設定體積比為 0 時，複合材料之等效材料性質為 CFO[001]之性質；體積比為 1 時，複合材料之性質為 BTO[001]之性質，由此狀況來判斷 Mori-Tanaka 模式與程式碼為可靠的。

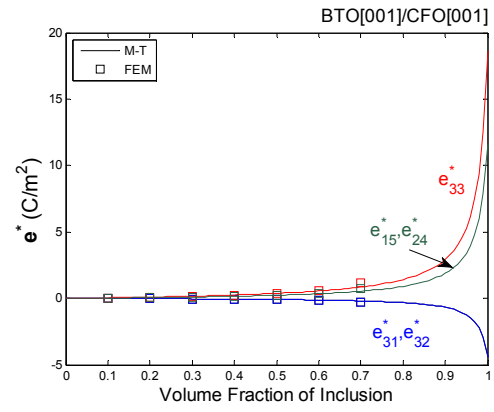
由觀察得知(圖 A-1)，Mori-Tanaka 模式與有限元素之數據於非耦合的等效係數都相當吻合，驗證 Mori-Tanaka 模式之可靠性。等效壓電係數 e^* 與等效介電常數 κ^* 於體積比 0.9 之前呈現單調遞增且相當緩慢，體積比 0.9 後，其數據忽然快速增加轉向 BTO 之性質；等效彈性係數 C^* 、等效壓磁係數 q^* 與等效磁導率 μ^* 皆隨體積比增加呈現單調遞增或遞減之現象。

等效磁電係數 λ_{ij}^* 之數據隨體積比呈現類似拋物線的路徑(圖 A-1f)，在體積比 0.8 前和緩地成長，體積比 0.8 後迅速地歸零。比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素法之數據，在體積比 0.3 之前兩數據相當吻合，而體積比 0.3 之後誤差增加，不過變化之趨勢一致。此外， λ_{11}^* 於體積比 0.85 有最佳值 3.7641×10^{-10} Ns/VC； λ_{33}^* 於體積比 0.85 有最佳值 1.4652×10^{-10} Ns/VC。以上複合後之等效材料性質，因兩材料皆屬於 6mm 對稱性，所以複合後也符合 6mm 對稱性。

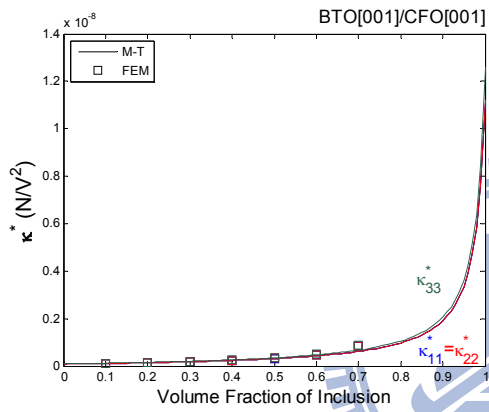
最重要之磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 中(圖 A-2)，其數據隨體積比呈現類似拋物線之路徑，比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析，其狀況與等效磁電係數 λ^* 相同，兩數據在體積比 0.3 之後誤差開始增加，不過變化之趨勢一致。此外， $\alpha_{E,11}^*$ 於體積比 0.31 時有最佳值 -1.2652 V/cmOe； $\alpha_{E,33}^*$ 於體積比 0.33 有最佳值 -0.4294 V/cmOe。



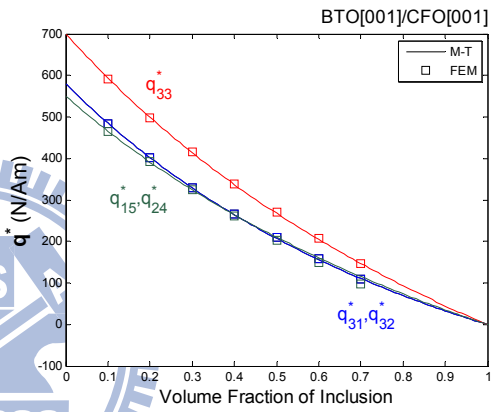
(b) C^*



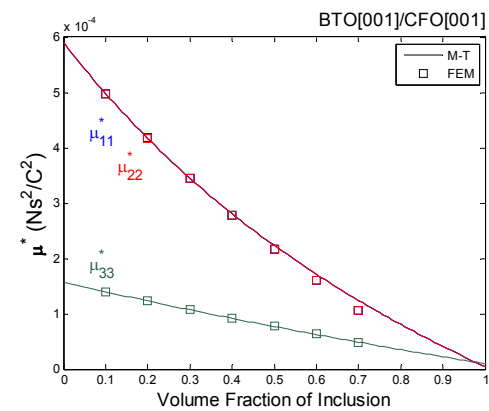
(b) e^*



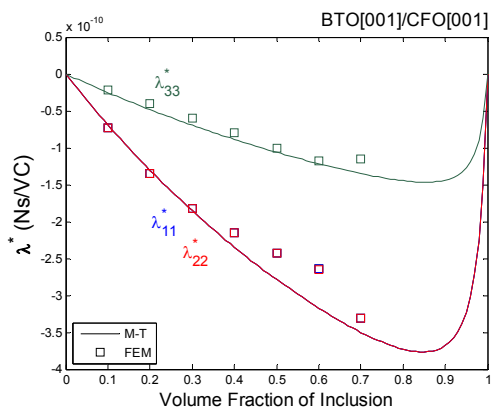
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 A-1 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

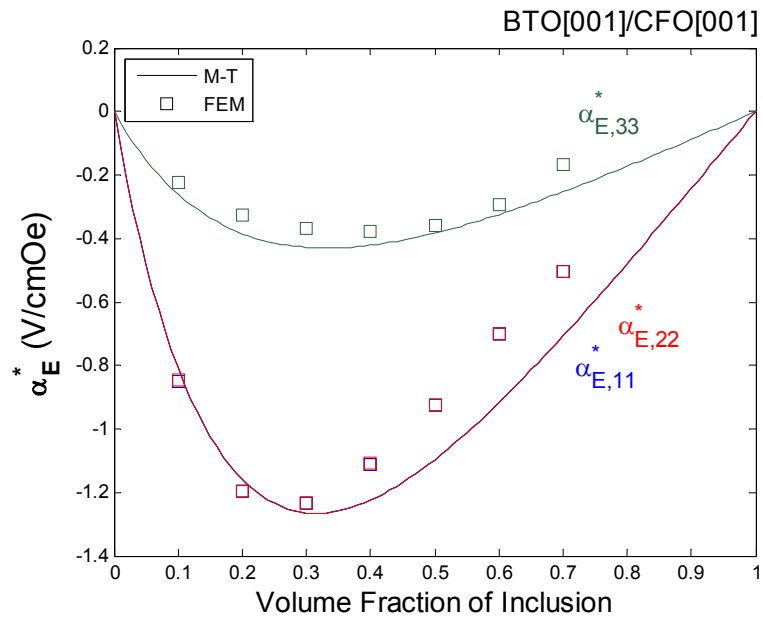
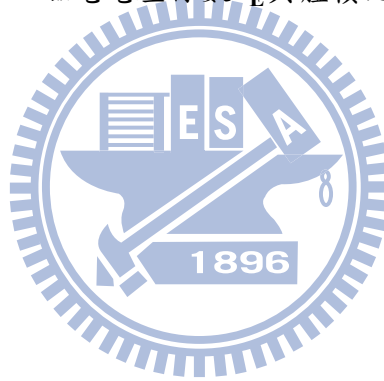


圖 A-2 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係



A-2 BTO[001]置入 CFO[100]

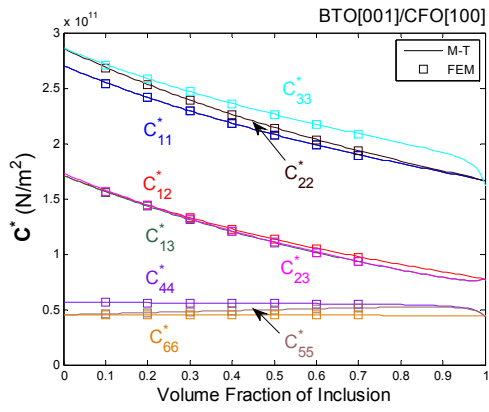
本節討論內含物為 BTO，其極化方向為[001]，母材為 CFO，其極化方向為[100]之複合材料，在此使用尤拉角將 CFO 之材料性質對局域座標之 x_2' 軸順時針旋轉 90° ，材料性質如表 A-2a 與表 3-2d。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料中，在體積比為 0 時，得到等效材料性質為 CFO[100]之材料性質；在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 BTO[001]之材料性質，藉此可以判定 Mori-Tanaka 模式與程式碼之準確性。

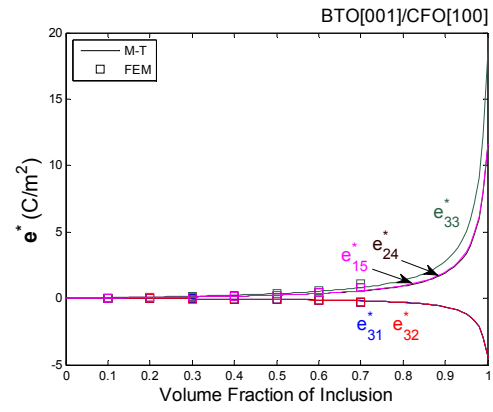
由觀察得知(圖 A-3)，Mori-Tanaka 模式與有限元素分析於非耦合項之數據皆相當吻合。等效壓電係數與等效介電常數於體積比 0.9 之前成長相當緩慢，體積比 0.9 後曲率相當大地轉向 BTO 之性質，等效彈性係數、等效壓磁係數與等效磁導率皆隨體積比呈現單調遞增或遞減。由於 CFO 極化方向的改變，使得等效介電常數 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 與等效磁導率 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 皆不相等，兩等效材料性質亦沒有出現交叉項。

在耦合之磁電係數 λ_{ij}^* 方面(圖 A-3f)，比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析可以發現兩數據於體積比 0.3 後誤差開始擴大，不過趨勢一致。由於 CFO 極化方向的改變，CFO 之彈性係數、介電常數與磁導率原本存在數值之位置依然有值，而壓磁係數則轉為存在於 q_{11}^* 、 q_{12}^* 、 q_{13}^* 、 q_{26}^* 、 q_{35}^* ，使得磁電係數之對角線值 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 消失，轉而出現於交叉項 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* 。在 Mori-Tanaka 模式下，等效磁電係數 λ_{13}^* 於體積比 0.82 時有最佳值 -5.7931×10^{-11} Ns/VC； λ_{31}^* 於體積比 0.84 有最佳值 -4.0292×10^{-10} Ns/VC。

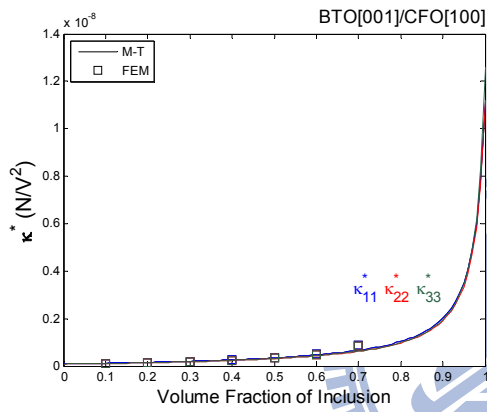
最重視之磁電電壓係數由於等效介電常數僅存在於主對角線上 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* ，等效磁電係數則存在於交叉項 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* ，所以此一配置不存在磁電電壓係數 $\alpha_{E,ij}^*$ 。



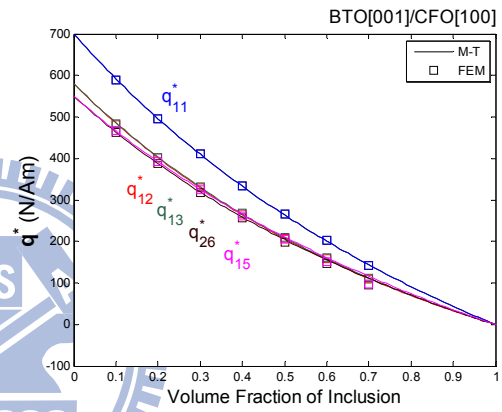
(a) C^*



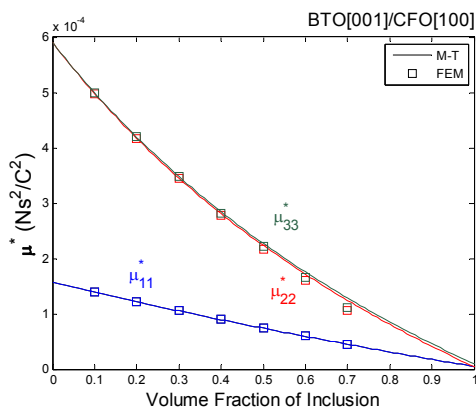
(b) e^*



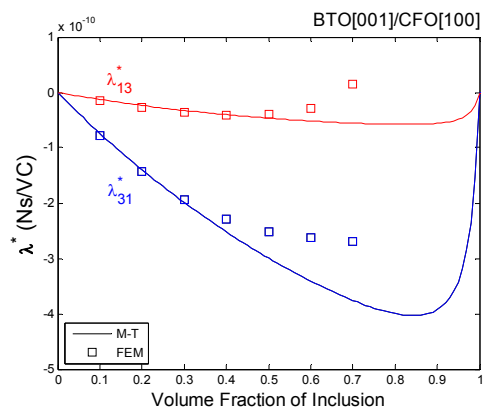
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 A-3 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

附錄 B CoFeO₄置入BaTiO₃之壓電壓磁複合材料

B-1 CFO[001]置入 BTO[001]

本節討論內含物為 CFO，母材為 BTO 之複合材料，此兩極化方向皆為[001]，即局域座標與全域座標一致，因此不須使用尤拉角來旋轉局域座標，材料性質如表 3-2b 與 A-1a。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料，可以模擬完全無內含物到母材全部充滿內含物。因此，在體積比為 0 時，模擬出來之等效材料性質為 BTO[001]之性質，在體積比為 1 時，模擬出之等效材料性質為 CFO[001]之性質，由可以判定 Mori-Tanaka 模式與程式碼之可靠性。

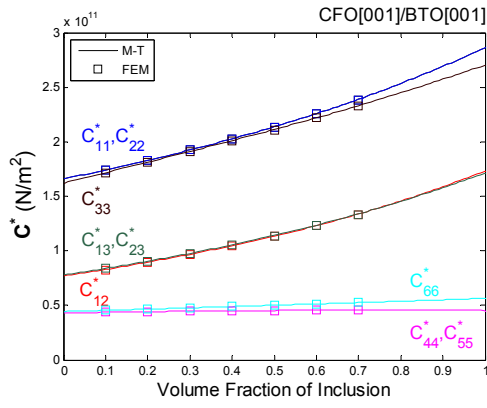
由數據觀察可以得知，複合材料之等效彈性係數、壓電係數、壓磁係數、介電常數與磁導率等非耦合之係數，隨著你內含物體積比的增加，單調遞增或遞減地緩緩趨向 CFO 之材料性質，除了等效介電常數與等效磁導率於體積比 0.8 之後，曲率變大，快速地往 CFO 性質發展。此外，BTO 與 CFO 兩材料皆為 6mm 之晶格對稱結構，合成之複合材料性質同樣出現 BTO 和 CFO 擁有係數之相對應的元素位置。在比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析之數據，以上非耦合項之等效材料性質皆相當吻合。

磁電耦合係數 λ_{ij}^* 中，此兩 6mm 對稱性材料合成之複合材料於磁電係數中依然具有 6mm 之特性，即 $\lambda_{11}^* = \lambda_{22}^*$ 。磁電係數 λ_{ij}^* 隨體積比的增加，呈現拋物線之路徑，比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析，此兩數據於體積比 0.2 前相當吻合，在體積比 0.3 之後出現了些微的偏差，不過兩數據之趨勢相當一致。此外，在 Mori-Tanaka 模式下， λ_{11}^* 於體積比 0.83 時有最佳值 -7.3694×10^{-10} Ns/VC； λ_{33}^* 於體積比 0.78 時有最佳值 5.9632×10^{-10} Ns/VC。

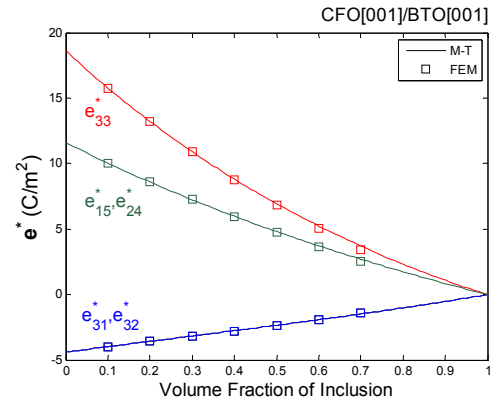
最重要之指標磁電電壓係數 α_{ij}^* ，其數據在體積比 0.7 之前成長相當緩慢，於體積比 0.7 之後，曲率增加，磁電電壓係數快速地變大。Mori-Tanaka 模式與有限元素分析

之數據趨勢相當一致，因為等效介電常數與磁電系數之橫向數值相等，因此磁電電壓係數之 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 亦相等。Mori-Tanaka 模式之數據， $\alpha_{E,11}^*$ 於體積比 0.98 有最佳值 -1.9645 V/cmOe； $\alpha_{E,33}^*$ 於體積比 0.97 時有最佳值 0.8071 V/cmOe，所得到最佳值隻體積比皆超過了 FCC 晶格之限制，因此在製作此複合材料，內含物 CFO 之體積比越大越好。

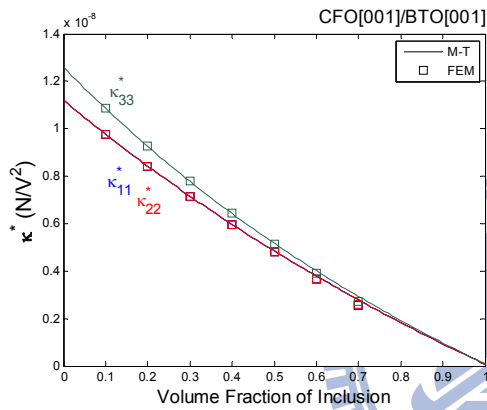




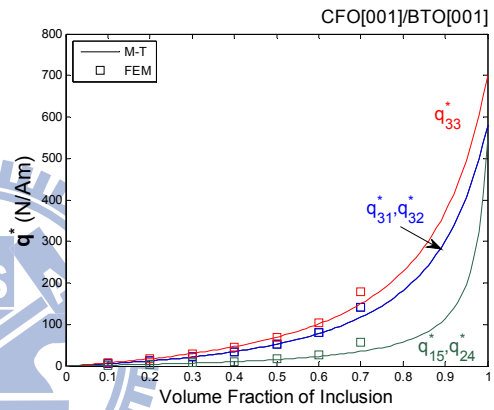
(a) C^*



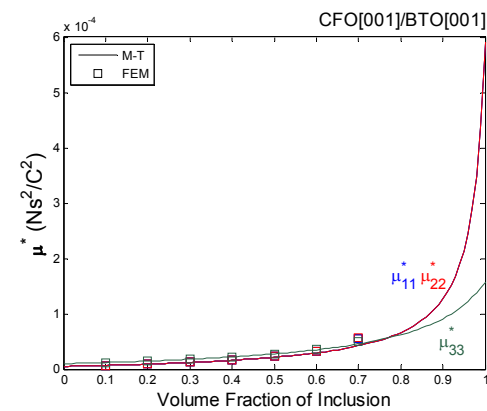
(b) e^*



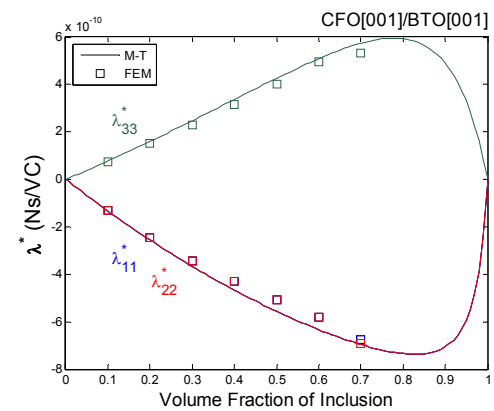
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 B-1 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

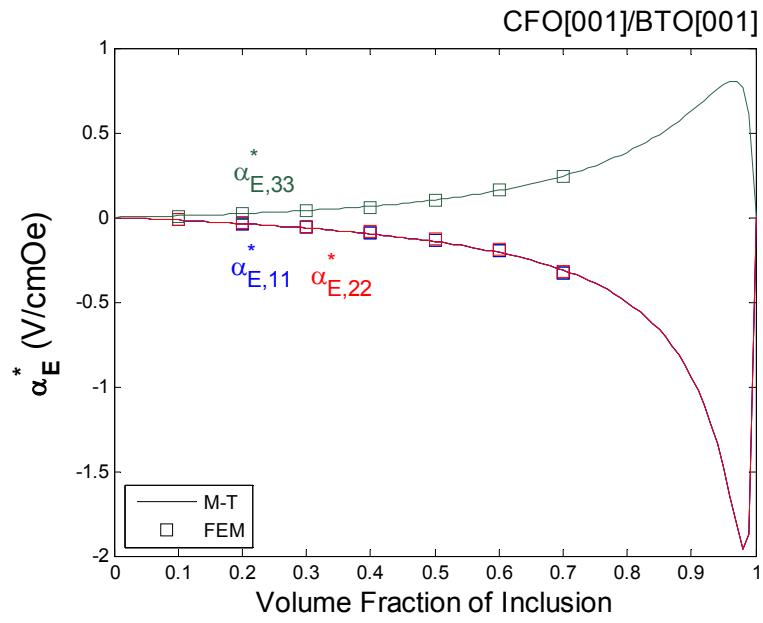
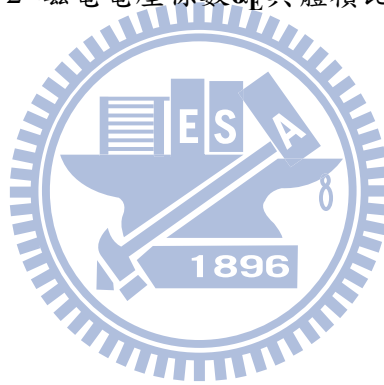


圖 B-2 磁電電壓係數 α_E^* 與體積比 f 之關係



B-2 CFO[001]置入 BTO[100]

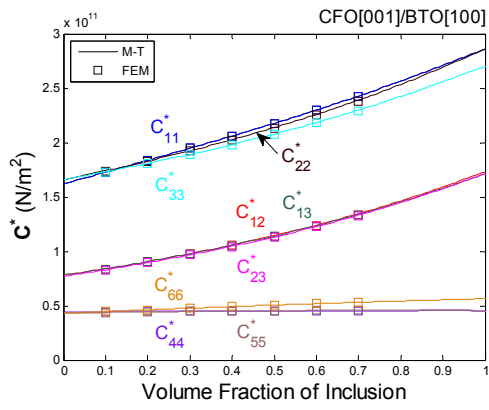
本節討論內含物為 CFO，其極化方向為[001]，母材為 BTO，其極化方向為[100]之複合材料，在此使用尤拉角將 BTO 之材料性質對局域座標之 x_2' 軸順時針旋轉 90° ，在材料性質上，即是將 BTO 下標 1 與 3 交換。

使用 Mori-Tanaka 模式模擬複合材料中，在體積比為 0 時，得到等效材料性質為 BTO[100]之材料性質；在體積比為 1 時，得到等效材料性質為 CFO[001]之材料性質，藉此可以判定 Mori-Tanaka 模式與程式碼之準確性。

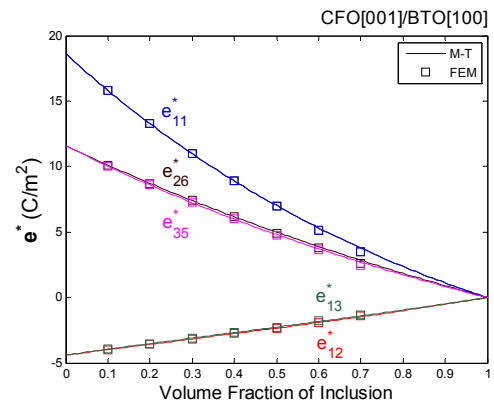
由觀察得知，等效壓電係數很平穩地往 CFO 之性質發展，等效壓磁係數也和緩的發展，於體積比 0.9 之後曲率才快速朝 CFO 性質發展。由於 BTO 極化方向的改變，使得等效介電常數 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* 與等效磁導率 μ_{11}^* 、 μ_{22}^* 、 μ_{33}^* 皆不相等，兩等效材料性質亦沒有出現交叉項，在比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析，以上非耦合項之數據皆相當吻合。

在耦合之磁電係數 λ_{ij}^* 方面，因為 CFO 極化方向的改變，CFO 之彈性係數、介電常數與磁導率原本存在數值之位置依然有值，而壓磁係數則轉為存在於 e_{11}^* 、 e_{12}^* 、 e_{13}^* 、 e_{26}^* 、 e_{35}^* ，使得磁電係數之對角線值 λ_{11}^* 、 λ_{22}^* 、 λ_{33}^* 消失，轉而出現於交叉項 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* ，在 Mori-Tanaka 模式下，磁電係數 λ_{13}^* 於體積比 0.81 時有最佳值 -9.4422×10^{-10} Ns/VC； λ_{31}^* 於體積比 0.77 有最佳值 8.6957×10^{-10} Ns/VC。在比較 Mori-Tanaka 模式與有限元素分析，可以發現兩數據於體積比 0.2 後誤差開始擴大，而有限元素分析之 λ_{31}^* 幾乎是線性地發展。

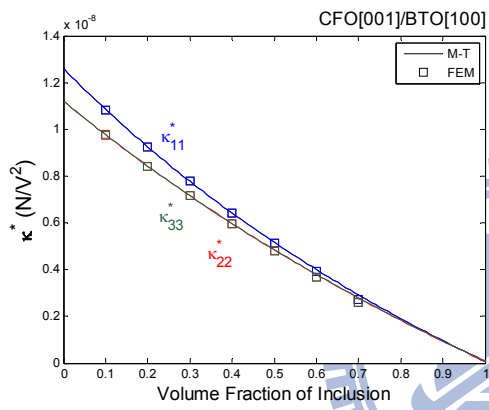
最重視之磁電電壓係數 α_{ij}^* 由於介電常數僅存在於主對角線上 κ_{11}^* 、 κ_{22}^* 、 κ_{33}^* ，磁電係數則存在於交叉項 λ_{13}^* 、 λ_{31}^* ，所以此一配置沒有磁電電壓係數。



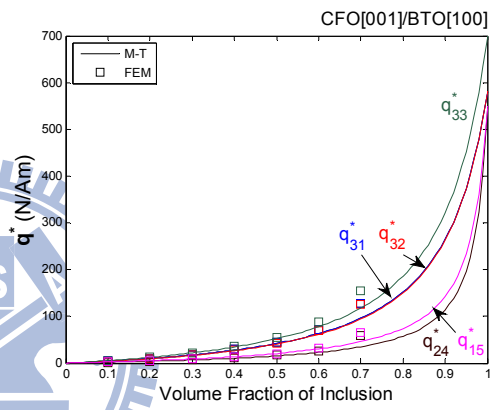
(a) C^*



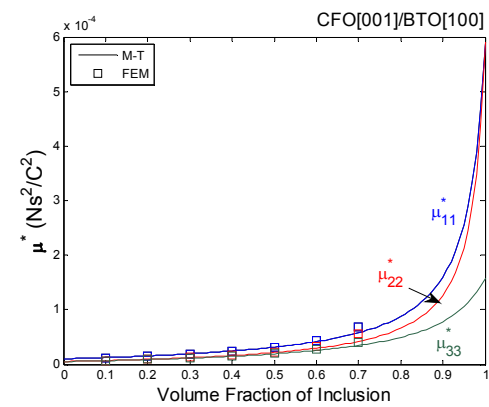
(b) e^*



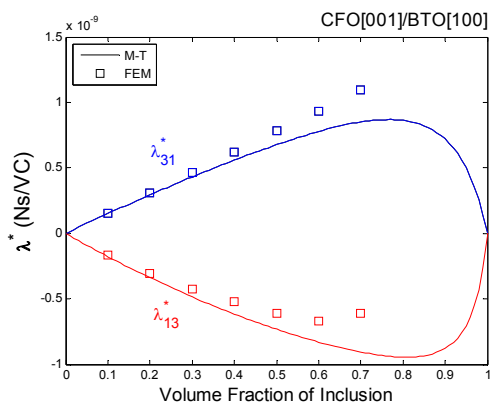
(c) κ^*



(d) q^*



(e) μ^*



(f) λ^*

圖 B-3 等效材料性質 L^* 與體積比 f 之關係

B-3 結論

由附錄 A 之研究可以得到 BTO[001]/CFO[001]於體積比 0.31 時擁有最佳 $\alpha_{E,11}^* = -1.2652$ ；於體積比 0.33 時得到最佳 $\alpha_{E,33}^* = -0.4294$ 。BTO[001]/CFO[100]則是等效磁電係數 λ^* 與等效介電常數 κ^* 出現之位置不同，因此不存在磁電電壓係數 α_E^* 。附錄 B 之研究可以得到 CFO[001]/BTO[001]於體積比 0.98 時擁有最佳 $\alpha_{E,11}^* = -1.9545$ ；於體積比 0.97 時得到最佳 $\alpha_{E,33}^* = 0.8071$ 。CFO[001]/BTO[100]則是等效磁電係數 λ^* 與等效介電常數 κ^* 出現之位置不同，因此不存在磁電電壓係數 α_E^* 。所有磁電電壓係數 α_E^* 整理於表 B-1，等效磁電係數 λ^* 整理於表 B-2。

表 B-1 特殊極化方向之最佳磁電電壓係數 α_E^* (V/cmOe) 整理

	案例	$\alpha_{E,11}^*$	f	$\alpha_{E,33}^*$	f	備註
BTO/CFO	I	-1.2652	0.31	-0.4294	0.33	圖 A-2
	II	-	-	-	-	
CFO/BTO	III	-1.9645	0.98	0.8071	0.97	圖 B-2
	IV	-	-	-	-	

表 B-2 BTO/CFO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* (Ns/VC)整理

最佳磁電係數(Ns/VC)	BTO/CFO	
	[001]/[001]	[001]/[100]
λ_{11}^* (體積比 f)	-3.7641×10^{-10} (0.85)	- -
λ_{33}^* (體積比 f)	-1.4652×10^{-11} (0.85)	- -
λ_{13}^* (體積比 f)	- -	-5.7931×10^{-11} (0.82)
λ_{31}^* (體積比 f)	- -	-4.0292×10^{-10} (0.84)
備註	圖 A-1	圖 A-3

表 B-3 CFO/BTO 特殊極化方向之最佳磁電係數 λ^* (Ns/VC)整理

最佳磁電係數(Ns/VC)	CFO/BTO	
	[001]/[001]	[001]/[100]
λ_{11}^* (體積比 f)	-7.3694×10^{-10} (0.83)	- -
λ_{33}^* (體積比 f)	5.9632×10^{-10} (0.78)	- -
λ_{13}^* (體積比 f)	- -	-9.4422×10^{-10} (0.81)
λ_{31}^* (體積比 f)	- -	8.6957×10^{-10} (0.77)
備註	圖 B-1	圖 B-3

附錄 C BaTiO₃ 置入 CoFeO₄ 之最佳磁電耦合效應

本章之研究在模擬內含物 BTO 與母材 CFO 於空間中各種極化方向之組合，藉此尋找出於何種極化方向之配置擁有最佳之磁電電壓係數。為達到此一目標，此研究使用尤拉角來得知不同極化方向之材料於全域座標下之性質，接著使用 Mori-Tanaka 模式計算出等效材料性質，再以有限元素法加以驗證，由於 BTO 與 CFO 為 6mm 之晶格對稱結構，因此不須旋轉 α ，而 β 與 γ 分別從 0° 旋轉至 180° 。

本最佳化研究之硬體規格如表 2-2，研究程式使用 C++ 程式語言之計算機視覺庫 OpenCV 撰寫，並於朋友協助下進行多核心運算，於最佳化 BTO 置入 CFO 或 CFO 置入 BTO 之配置下需耗時約 5 小時，而程式碼依然可以在優化以減少運算時間。

由附錄 A 得知 BTO[001]/CFO[001] 於體積比 0.31 有最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = -1.2652$ V/cmOe；於體積比 0.33 有最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^* = -0.4294$ V/cmOe，因此本節使用內含物 BTO 之體積比 0.31 來尋找最佳極化方向，最後得知磁電電壓係數沒有提升，其最佳極化方向為原本 [001] 之方向，其等效材料性質如表 C-1。最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之極化方向整理於表 C-2 與 C-3，最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = \alpha_{E,22}^* = \alpha_{E,33}^*$ 證實了內含物為球體之對稱性。

圖 C-1(a) 為固定母材 CFO 之極化方向 [001]，旋轉內含物 BTO 之極化方向，在 β_i 為 0° 或 180° 時，無論 γ_i 為何，磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 皆恆等於 ± 1.2652 V/cmOe，此現象符合 6mm 晶格對稱性，由此可判定數據之準確。此外，當 β_i 慢慢增加， $\alpha_{E,11}^*$ 也開始由負轉正，當 $\beta_i = 90^\circ$ 時， $\alpha_{E,11}^*$ 與 BTO[100]/CFO[001] 狀況類似，而對內含物 BTO 旋轉 γ_i 幾乎對 $\alpha_{E,11}^*$ 不造成影響。

圖 C-1(b) 為固定內含物 BTO 之極化方向 [001]，旋轉內含物 CFO 之極化方向，在 β_m 為 0° 或 180° 時，無論 γ_m 為何，磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 皆恆等於 ± 1.2652 V/cmOe，此現象符合 6mm 晶格對稱性，由此可判定數據之準確。當 β_m 慢慢增加， $\alpha_{E,11}^*$ 也開始由負轉正，當 $\beta_i = 90^\circ$ 時， $\alpha_{E,11}^*$ 與 BTO[001]/CFO[100] 狀況類似，而旋轉母材 CFO 之 γ_m 較

旋轉內含物 BTO 之 γ_i 對 $\alpha_{E,11}^*$ 影響大。

表 C-1 BTO[001]/CFO[001] 體積比 0.31 之等效材料性質 L^*

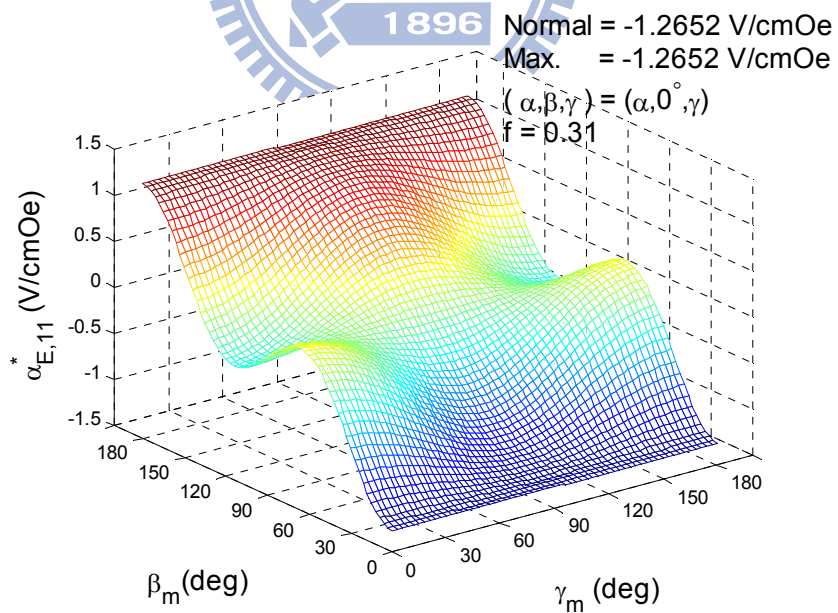
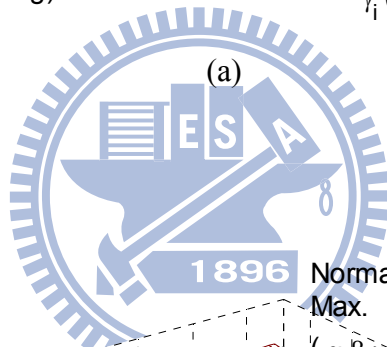
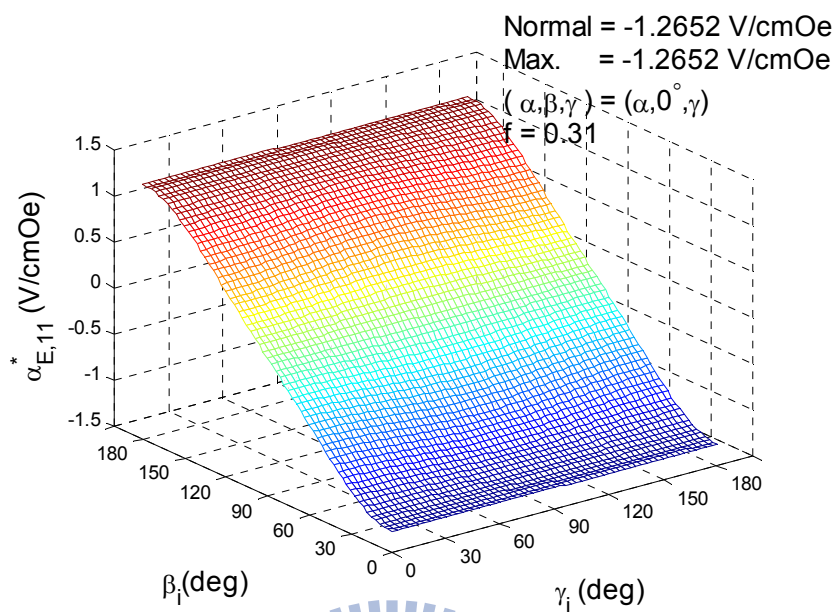
2.38E+11	1.33E+11	1.32E+11	0.00E+00	0	0	0	0	-5.03E-02	0	0	323.7
1.33E+11	2.38E+11	1.32E+11	0.00E+00	0	0	0	0	-5.03E-02	0	0	323.7
1.32E+11	1.32E+11	2.26E+11	0.00E+00	0	0	0	0	-7.17E-03	0	0	402.3
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.81E+10	0	0	0	1.06E-01	0	0	318.2	0
0	0	0	0	4.81E+10	0	1.06E-01	0	0	318.2	0	0
0	0	0	0	0	5.25E+10	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	1.06E-01	0	1.88E-10	0	0	-1.90E-10	0	0
0	0	0	1.06E-01	0	0	0	1.88E-10	0	0	-1.90E-10	0
-5.03E-02	-5.03E-02	-7.17E-03	0	0	0	0	0	2.08E-10	0	0	-7.13E-11
0	0	0	0	318.2	0	-1.90E-10	0	0	3.38E-04	0	0
0	0	0	318.2	0	0	0	-1.90E-10	0	0	3.38E-04	0
323.7	323.7	402.3	0	0	0	0	0	-7.13E-11	0	0	1.06E-04

表 C-2 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 之尤拉角

BTO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / CFO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
BTO			CFO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α_i	0°	γ_i	α_m	0°	γ_m	
α_i	180°	γ_i	α_m	180°	γ_m	
α_i	0°	γ_i	α_m	180°	γ_m	*
α_i	180°	γ_i	α_m	0°	γ_m	*
備註 1：	α 、 γ 與 θ 為任意角					
備註 2：	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 1.2652$ ，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -1.2652$					

表 C-3 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 之尤拉角

BTO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / CFO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
BTO			CFO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α_i	90°	θ	α_m	90°	θ	
α_i	90°	θ	α_m	90°	$(\theta+180)^\circ$	*
備註 1：	α 、 γ 與 θ 為任意角					
備註 2：	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 1.2652$ ，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -1.2652$					



(b)

圖 C-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於 $f = 0.31$ 之關係

附錄 D CoFeO₄置入BaTiO₃之最佳磁電耦合效應

本章之研究在模擬內含物 CFO 與母材 BTO 於空間中各種極化方向之組合，藉此尋找出於何種極化方向之配置擁有最佳之磁電電壓係數。為達到此一目標，此研究使用尤拉角來得知不同極化方向之材料於全域座標下之性質，接著使用 Mori-Tanaka 模式計算出等效材料性質，再以有限元素法加以驗證，由於 BTO 與 CFO 為 6mm 之晶格對稱結構，因此不須旋轉 α ，而 β 與 γ 分別從 0° 旋轉至 180° 。

由附錄 B 得知 CFO[001]/BTO[001]於體積比 0.98 有最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = -1.9645$ V/cmOe，在體積比 0.97 有最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^* = 0.8071$ V/cmOe，因此本節使用內含物 CFO 之體積比 0.98 來尋找最佳極化方向，最後得知磁電電壓係數沒有提升，其最佳極化方向為原本 [001] 之方向，其等材料性質如表 D-1。最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 、 $\alpha_{E,22}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之極化方向，整理於表 D-2 與 D-3，最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^* = \alpha_{E,22}^* = \alpha_{E,33}^*$ 證實了內含物為球體之對稱性。

圖 D-1(a) 為固定母材 BTO 之極化方向 [001]，旋轉內含物 CFO 之極化方向，在 β_1 為 0° 或 180° 時，無論 γ_1 為何，磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 皆恆等於 ± 1.9645 V/cmOe，此現象符合 6mm 晶格對稱性，由此可判定數據之準確，此外，當 β_1 慢慢增加， $\alpha_{E,11}^*$ 也開始由負轉正，當 $\beta_1 = 90^\circ$ 時， $\alpha_{E,11}^*$ 與 CFO[100]/BTO[001] 狀況類似。旋轉內含物 CFO 之 γ_1 ，可以發現 $\alpha_{E,11}^*$ 隨 γ_1 有相當的漲跌。

圖 D-1(b) 為固定內含物 CFO 之極化方向 [001]，旋轉內含物 BTO 之極化方向，在 β_m 為 0° 或 180° 時，無論 γ_m 為何，磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 皆恆等於 ± 1.9645 V/cmOe，此現象符合 6mm 晶格對稱性，由此可判定數據之準確。此外，當 β_m 慢慢增加， $\alpha_{E,11}^*$ 也開始由負轉正，當 $\beta_m = 90^\circ$ 時， $\alpha_{E,11}^*$ 與 CFO[001]/BTO[100] 狀況類似，而旋轉母材 BTO 之 γ_m 對 $\alpha_{E,11}^*$ 沒有較顯著的影响。

表 D-1 CFO[001]/BTO[001]於體比 0.98 之等效材料性質 L^*

2.83E+11	1.70E+11	1.68E+11	0	0	0	0	0	-1.09E-01	0	0	498.6
1.70E+11	2.83E+11	1.68E+11	0	0	0	0	0	-1.09E-01	0	0	498.6
1.68E+11	1.68E+11	2.67E+11	0	0	0	0	0	2.06E-01	0	0	603.5
0	0	0	4.55E+10	0	0	0	1.63E-01	0	0	323.4	0
0	0	0	0	4.55E+10	0	0	1.63E-01	0	0	323.4	0
0	0	0	0	0	5.62E+10	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	1.63E-01	0	0	2.47E-10	0	0	-3.89E-10	0
0	0	0	1.63E-01	0	0	0	0	2.47E-10	0	0	-3.89E-10
-1.09E-01	-1.09E-01	2.06E-01	0	0	0	0	0	0	2.66E-10	0	1.63E-10
0	0	0	0	323.4	0	0	-3.89E-10	0	0	3.49E-04	0
0	0	0	323.4	0	0	0	0	-3.89E-10	0	0	3.49E-04
498.6	498.6	603.5	0	0	0	0	0	0	1.63E-10	0	1.38E-04

表 D-2 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,22}^*$ 之尤拉角

CFO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / BTO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
CFO			BTO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α_i	0°	γ_i	α_m	0°	γ_m	
α_i	180°	γ_i	α_m	180°	γ_m	
α_i	0°	γ_i	α_m	180°	γ_m	*
α_i	180°	γ_i	α_m	0°	γ_m	*
備註 1 :	α 、 γ 與 θ 為任意角					
備註 2 :	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 1.9645$ ，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -1.9645$					

表 D-3 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 之尤拉角

CFO ($\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$) / BTO ($\alpha_m, \beta_m, \gamma_m$)						備註
CFO			BTO			
α_i	β_i	γ_i	α_m	β_m	γ_m	
α_i	90°	θ	α_m	90°	θ	
α_i	90°	θ°	α_m	90°	$(\theta+180)^\circ$	*
備註 1 :	α 、 γ 與 θ 為任意角					
備註 2 :	標記*號 $\alpha_{E,11}^* = 1.9645$ ，未標記 $\alpha_{E,11}^* = -1.9645$					

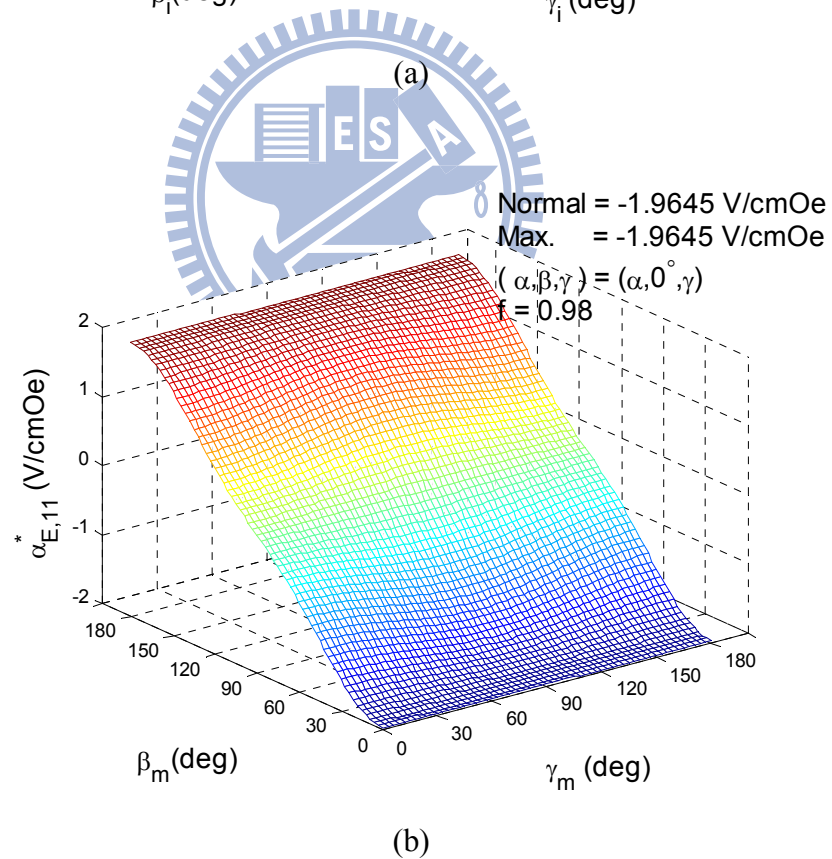
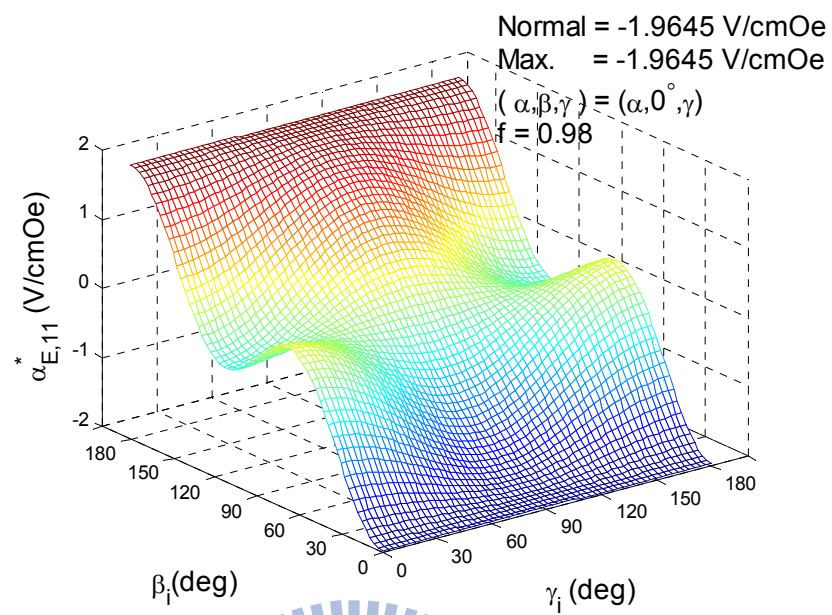


圖 D-1 $\alpha_{E,11}^*$ 與 β_i 、 γ_i 、 β_m 、 γ_m 於 $f=0.98$ 之關係