國立交通大學

土木工程學系

碩士論文

壓電壓磁橢球顆粒複合材料 磁電耦合效應之最佳化 Optimization of magnetoelectricity in piezoelectric-piezomagnetic ellipsoidal particulate composites

> 研究生:凌毓翔 指導教授:郭心怡教授

中華民國 102 年7月

壓電壓磁橢球顆粒複合材料磁電耦合效應之最佳化

Optimization of magnetoelectricity

in piezoelectric-piezomagnetic ellipsoidal particulate composites

研究生:凌毓翔

Student : Yu-Hsiang Ling

指導教授:郭心怡

Advisor : Hsin-Yi Kuo

國 立 交 通 大 學 土 木 工 程 學 系 項 士 論 文 人工語 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 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 102 年7月

中文摘要

磁電耦合效應為材料受到磁場極化時,同時產生電極化現象,反之亦然。磁電耦 合效應對於記憶體、磁能轉換器及感測器之應用大有潛力,但自然界中多數單相多鐵 性材料之磁電耦合效應都微弱到無法被實際應用,且居禮溫度小於室溫,因此單相多 鐵性材料之應用無法普及。因此科學家致力於發展以雙相與多相為主的多鐵性複合材 料,其磁電耦合效應不僅優於單相多鐵性材料,同時可於室溫下作用。

本文使用之壓電材料為鈦酸鋇(BaTiO₃, BTO),壓磁材料為鈷鐵氧(CoFe₂O₄, CFO) 。利用 Mori-Tanaka 微觀力學模型預測橢球顆粒複合材料之磁電耦合效應,藉由改變 內含物體積百分比、母材與內含物之極化方向,及內含物之長軸方向,探討三者對於 磁電電壓係數之影響,並藉由 COMSOL Multiphysics 有限元素軟體驗證其結果。

研究結果顯示, 橢球顆粒複合材料於固定橢球內含物之長軸方向後,改變母材與 內含物之極化方向,可使 BTO/CFO 配置之最佳磁電電壓係數 α_{E11}^* 由-0.5294 V/cmOe 增加至-1.3651 V/cmOe, α_{E33}^* 由-0.0303V/cmOe 增加至-2.262 V/cmOe (最佳磁電電壓係 數提升 4.27 倍); CFO/BTO 的配置之最佳磁電電壓係數 α_{E11}^* 由-0.7057 V/cmOe 增加至 -1.836 V/cmOe, α_{E33}^* 由 0.971 V/cmOe 增加至-2.876 V/cmOe (最佳磁電電壓係數提升 2.96 倍)。

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

Abstract

Magnetoelectricity (ME) refers to the polarization induced by an external applied magnetic field, or the magnetization induced by an external applied electric field. ME materials are potentially applicable for four-state memory cells, sensors, actuators, and transducers. However, the ME effect in a single phase multiferroic material is weak and is at low temperature. Therefore, scientists resort to composite materials made of piezoelectric and piezomagnetic phases.

In this work, we optimize the effective ME voltage coefficient of piezoelectricpiezomagnetic ellipsoidal particulate composites. The optimization of ME effect is with respect to the major axis orientations of ellipsoidal inclusions, the crystallographic orientations, and the volume fraction. We use a micromechanical model, Mori-Tanaka's method, and the Euler angle transformation to investigate the effective properties of the composites. Following we compare the theoretical results with those predicted by finite element analysis (COMSOL Multiphysics). Numerical results show that they are in good agreement.

We show that the effective ME voltage coefficient (α_{E11}^* and α_{E33}^*) can be enhanced many-fold at optimal orientation compared to those at normal orientation. For example, the ME voltage coefficient at the optimal orientation is 4.27 times larger than at the normal orientation of BaTiO₃ ellipsoidal particulates in a CoFe₂O₄ matrix. The ME voltage coefficient at the optimal orientation is 2.96 times larger than at the normal orientation of CoFe₂O₄ ellipsoidal particulates in a BaTiO₃ matrix.

Keyword: Magnetoelectricity, Piezoelectric-Piezomagnetic Composites, Multiferroics,
 Ellipsoidal Particle, Crystallographic Orientation, Optimization,
 Mori-Tanaka Method, Finite Element Analysis

致謝

就讀研究所的兩年時光,一轉眼即將寫下句點。在這段時間中,充分感受到自己 的不足,所幸也因此而獲益良多。最重要的即是感謝我的指導教授 郭心怡老師,老師 的悉心指導,學生都銘感於心。無論是求學或是處事,老師總是一絲不苟,從為學的 精神到對於細節的重視,為學生樹立了良好的典範,同時多虧有老師不厭其煩地再三 叮嚀,才能順利完成這本論文。老師辛苦了,將來不論身在何處,這兩年經歷與所得 學生必定不會枉費。同時,還要感謝兩位口試委員:交大土木系 陳誠直老師與中央研 究院 郭志禹老師。感謝兩位老師的悉心指導與建議,提醒學生有所不足之處,讓學生 能夠把論文修改得更好。

研究室的各位,我也要再三向你們道謝。如果沒有阿量、麥可、阿彭與威村你們 這幾個巨人的肩膀,我到了今天也許還手忙腳亂、一籌莫展,謝謝你們留下來的寶貴 研究資產,與過程中耐心的指導,沒有你們也就沒有這本論文。如果沒有舒含你一起 這麼努力的奮鬥,我一定也還懶散的過日子,從修課、考試到準備 meeting,縱然腦海 中好像都是彼此狼狽的樣子,回憶起來還是會心地笑了,多虧有你。雖說是致謝,不 過對於學弟靖元跟柄棋,我比較想說不好意思,總覺得自己沒有之前的學長厲害,希 望在你們研究的路上,有盡到一些棉薄之力。

最後必須感謝因為社團認識的各位,你們的存在對我而言意義重大,感謝你們豐 富我的生命,並讓我看得起自己。OB,不論明天如何到來,希望你一切順利。

III

目錄

中文摘要I
Abstract II
致謝ⅡⅡ
目錄IV
表目錄VII
圖目錄VIII
符號表XI
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 磁電效應
1-2-2 壓電材料
1-2-3 磁致伸縮材料5
1-3 文獻回顧
1-3-1 雙相多鐵性複合材料6
1-3-2 橢球顆粒多鐵性複合材料7
1-3-3 極化方向對磁電耦合效應之影響7
1-4 本文架構9
第二章 理論架構10
2-1 材料組成律與等效材料性質10
2-1-1 材料組成律與統御方程式10
2-1-2 複合材料等效材料性質13
2-1-3 材料選擇14

2-2 微觀力學模型	17
2-2-1 等效夾雜理論	17
2-2-2 廣義 Eshelby 張量	
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	25
2-4-1 體積代表元素	25
2-4-2 週期性邊界條件 (Periodic boundary condition)	26
2-4-3 等效材料性質之計算	26
2-4-4 有限元素法建模流程	
2-4-5 體積代表元素之選擇與收斂性分析	
第三章 特殊極化方向之壓電壓磁橢球顆粒複合材料	40
3-1 模擬案例	40
3-2 BaTiO3 置入 CoFe2O4	43
3-2-1 BaTiO ₃ [001] 置入 CoFe ₂ O ₄ [001]	43
3-2-2 BaTiO ₃ [100] 置入 CoFe ₂ O ₄ [100]	49
3-2-3 BaTiO ₃ [100] 置入 CoFe ₂ O ₄ [001]	55
3-2-4 BaTiO ₃ [001] 置入 CoFe ₂ O ₄ [100]	60
3-3 CoFe ₂ O ₄ 置入 BaTiO ₃	65
3-3-1 CoFe ₂ O ₄ [001] 置入 BaTiO ₃ [001]	65
3-3-2 CoFe ₂ O ₄ [100] 置入 BaTiO ₃ [100]	71
3-3-3 CoFe ₂ O ₄ [100] 置入 BaTiO ₃ [001]	77
3-3-4 CoFe ₂ O ₄ [001] 置入 BaTiO ₃ [100]	
3-4 結果與討論	
第四章 磁電耦合效應之最佳化	91

	4-1	橢球內含物旋轉方向與母材極化方向之最佳化	91
		4-1-1 BaTiO3 置入 CoFe2O4之最佳磁電耦合效應	92
		4-1-2 CoFe ₂ O ₄ 置入 BaTiO ₃ 之最佳磁電耦合效應	95
	4-2	橢球內含物極化方向與母材極化方向之最佳化	98
		4-2-1 BaTiO3 置入 CoFe2O4之最佳磁電耦合效應	99
		4-2-2 CoFe ₂ O ₄ 置入 BaTiO ₃ 之最佳磁電耦合效應1	02
	4-3	結果與討論1	05
第五	章	結論與未來展望1	07
	5-1	研究結論1	07
	5-2	未來展望1	09
參考	文鬳	关	10



表目錄

表 2-1	材料性質	16
表 2-2	FEM 網格元素數量與自由度數量	38
表 2-3	BTO[001]/CFO[001]之收斂性分析- C [*] 、e [*] 、q [*]	38
表 2-4	BTO[001]/CFO[001]之收斂性分析- $\kappa^* imes \lambda^* imes lpha_E^*$	39
表 3-1	BTO 與 CFO 之複合材料配置方式	41
表 3-2	BTO 與 CFO 於[001]與[100]之材料性質	42
表 3-3	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 α_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)	48
表 3-4	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 α_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)	54
表 3-5	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 a_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)	70
表 3-6	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 a_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)	76
表 3-7	極化方向與磁電電壓係數 a_{E}^{*} 之關係	89
表 3-8	極化方向與等效磁電係數λ*之關係1.896	90
表 4-1	最佳 α _{E,11} 之尤拉角(BTO/CFO)	92
表 4-2	最佳 α [*] _{E,33} 之尤拉角(BTO/CFO)	92
表 4-3	最佳 α [*] _{E,11} 之尤拉角(CFO/BTO)	95
表 4-4	最佳 α [*] _{E,33} 之尤拉角(CFO/BTO)	95
表 4-5	最佳 α [*] _{E,11} 之尤拉角(BTO/CFO)	99
表 4-6	最佳 α [*] _{E,33} 之尤拉角(BTO/CFO)	99
表 4-7	最佳 $\alpha^*_{E,11}$ 之尤拉角(CFO/BTO)10	02
表 4-8	最佳 α _{E,33} 之尤拉角(CFO/BTO)10	02
表 4-9	BTO/CFO 磁電電壓係數 $a_E^*(V/cmOe)$ 最佳化之比較($f = 0.33 \cdot a_3 = 2$)10	06
表 4-10	CFO/BTO 磁電電壓係數 $\alpha_{E}^{*}(V/cmOe)$ 最佳化之比較($f = 0.96 \cdot a_{3} = 2$)10	06

圖目錄

啚	1-1	多鐵性材料於不同物理場間耦合關係	2
圖	1-2	多鐵性複合材料之磁電耦合效應示意圖	4
圖	1-3	壓電效應示意圖	4
圖	1-4	鐵電材料之遲滯曲線	5
圖	1-5	多鐵性複合材料之複合結構	6
圖	2-1	3m、4mm 與 6mm 材料晶體對稱性之矩陣形式(應力控制)	15
圖	2-2	等效夾雜理論示意圖	17
圖	2-3	單位球體示意圖	19
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	尤拉角示意圖	23
圖	2-8	無限延伸之晶格	25
圖	2-9	體積代表元素之晶格形式	25
圖	2-10	使用 COMSOL Multiphysics 求得等效材料性質之流程	29
圖	2-11	SC 配置之等效材料性質(FEM 與 MT 模式比較)	31
圖	2-12	BCC 配置之等效材料性質(FEM 與 MT 模式比較)	32
圖	2-13	FCC 配置之等效材料性質(FEM 與 MT 模式比較)	33
圖	2-14	不同配置之磁電電壓係數 $a_{ m E}^*$ (FEM 與 MT 模式比較)	34
圖	2-15	有限元素建模示意圖(橢球狀顆粒內含物之 FCC 配置)	35
圖	2-16	收斂性分析(FEM 與 Mori-Tanaka 模式) - C [*] 、e [*] 、q [*]	36
圖	2-17	收斂性分析(FEM 與 Mori-Tanaka 模式) - $\kappa^* imes \lambda^* imes lpha_E^*$	37
圖	3-1	橢球半徑示意圖	40

圖 3-2	BTO[001]/CFO[001]等效材料性質 - C [*]	44
圖 3-3	BTO[001]/CFO[001]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	45
圖 3-4	BTO[001]/CFO[001]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	46
圖 3-5	$a_3 與等效磁電電壓係數a_E^*之關係$	47
圖 3-6	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $ a_E^* $ 最大值(Mori-Tanaka 模式)	48
圖 3-7	BTO[100]/CFO[100]等效材料性質 - C [*]	50
圖 3-8	BTO[100]/CFO[100]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	51
圖 3-9	BTO[100]/CFO[100]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	
圖 3-10	a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係	53
圖 3-11	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $ \alpha_E^* $ 最大值(Mori-Tanaka 模式)	54
圖 3-12	BTO[100]/CFO[001]等效材料性質 - C [*]	56
圖 3-13	BTO[100]/CFO[001]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	57
圖 3-14	BTO[100]/CFO[001]等效材料性質 - μ*、κ*、λ [*]	58
圖 3-15	$a_3 與等效磁電電壓係數a_E^*之關係$	59
圖 3-16	BTO[001]/CFO[100]等效材料性質 - C [*]	61
圖 3-17	BTO[001]/CFO[100]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	62
圖 3-18	BTO[001]/CFO[100]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	63
圖 3-19	a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係	64
圖 3-20	CFO[001]/BTO[001]等效材料性質 - C [*]	66
圖 3-21	CFO[001]/BTO[001]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	67
圖 3-22	CFO[001]/BTO[001]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	68
圖 3-23	a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係	69
圖 3-24	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $ \alpha_E^* $ 最大值(Mori-Tanaka 模式)	70
圖 3-25	CFO[100]/BTO[100]等效材料性質 - C [*]	72
圖 3-26	CFO[100]/BTO[100]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	73

圖	3-27	CFO[100]/BTO[100]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	.74
圖	3-28	a_3 與等效磁電電壓係數 $lpha_E$ 之關係	.75
圖	3-29	不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $ \alpha_E^* $ 最大值(Mori-Tanaka 模式)	.76
圖	3-30	CFO[100]/BTO[001]等效材料性質 - C [*]	.78
圖	3-31	CFO[100]/BTO[001]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	.79
圖	3-32	CFO[100]/BTO[001]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	.80
圖	3-33	a_3 與等效磁電電壓係數 u_E^* 之關係	.81
圖	3-34	CFO[001]/BTO[100]等效材料性質 - C [*]	.83
圖	3-35	CFO[001]/BTO[100]等效材料性質 - e [*] 、q [*]	.84
圖	3-36	CFO[001]/BTO[100]等效材料性質 - μ [*] 、κ [*] 、λ [*]	.85
圖	3-37	a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係	.86
圖	4-1	橢球內含物之長軸旋轉方向示意圖	.91
圖	4-2	BTO/CFO - α _E 與β、γ之關係(母材極化方向不改變)	.93
圖	4-3	BTO/CFO - α _E 與β、γ之關係	.94
圖	4-4	CFO/BTO - α _E 與β、γ之關係(母材極化方向不改變)	.96
圖	4-5	CFO/BTO - α_E^* 與 β 、 γ 之關係	.97
圖	4-6	橢球內含物之極化旋轉方向示意圖	.98
圖	4-7	BTO/CFO - α_E^* 與 β_i 、 γ_i 之關係(母材極化方向不改變)	100
啚	4-8	BTO/CFO - α_E^* 與 β_i 、 γ_i 之關係	101
啚	4-9	CFO/BTO - α _E 與β _i 、γ _i 之關係(母材極化方向不改變)	103
圖	4-10	CFO/BTO - α _E 與β _i 、γ _i 之關係1	104

符號表

符號	說明	單位
a _i	顆粒內含物之半徑	
d	體積代表元素之半邊長	
e , e_{ikl}	壓電係數	(C/m ²)
f	內含物體積百分比	
f_m	母材體積百分比	
q , <i>q</i> _{ijk}	壓磁係數	(N/Am)
r _i	內含物之長短軸	
ui	位移	
x _i	全域座標	
$x'_{i} \cdot x''_{i} \cdot x''_{i}$	局域座標	
Α	應變集中因子	
A ^{dilute}	應變集中因子(Dilute 模式)	
\mathbf{A}^{MT}	應變集中因子(Mori-Tanaka 模式)	
B , <i>B</i> _i	磁通量密度	(N/Am)
C , <i>C</i> _{ijkl}	彈性係數	(N/m ²)
D , <i>D</i> _i	電位移	(C/m ²)
E , <i>E</i> _i	電場	(V/m)
G, G _{MJin}	格林函數	
H , <i>H</i> _i	磁場	(A/m)
I	單位矩陣	
L, L _{iJMn}	材料性質	

等效材料性質	
母材材料性質	
旋轉矩陣	
廣義 Eshelby 張量	
單位晶體之體積	
廣義應變	
磁電電壓係數	(V/cmOe)
橢球顆粒長軸旋轉角	
內含物極化方向旋轉角	
母材極化方向旋轉角	
應力	(N/m ²)
應變 ES A	
介電常數	(N/V^2)
磁導率 1896	(Ns^2/C^2)
磁電係數	(Ns/VC)
電勢能	(V)
磁勢能	(A)
廣義應力	
	等效材料性質 母材材料性質 旋轉矩陣 廣義 Eshelby 張量 單位晶體之體積 廣義應變 磁電電壓係數 椭球顆粒長軸旋轉角 內含物極化方向旋轉角 內含物極化方向旋轉角 母材極化方向旋轉角 酸 酸 電常數 應 應 應 一 電常數 電

第一章 導論

1-1 研究背景與目的

智能材料具備使不同物理場間相互耦合之性質,並且擁有感測外部刺激、自適應、 診斷和修復等功能性,使其成為近年來材料研究的重點。智能材料包含了壓電材料 (Piezoelectric material)、磁致伸縮材料(Magnetostrictive material)、多鐵性材料 (Multiferroics)、形狀記憶合金(Memory shape alloys)、焦電材料(Pyroelectric material), 它們廣泛地應用在航太、醫療與軍事等用途中,被製為感測器、致動器與換能器(楊大 智,2004)。

壓電材料是機械場與電場耦合的智能材料,受到應變後會產生電場,威應到外部 電場則會產生應變,壓電材料的高精確度對於光學儀器的對焦功能,以及噴墨印表機 中的感應噴頭有著非常大的助益,磁致伸縮材料是機械場與磁場耦合的智能材料,受 到應變後會產生磁場,感應到外部磁場後則會產生應變,目前被廣泛地應用在與聲納 相關之接收器、探測器、定位儀器以及濾波器中。焦電材料是溫度場與電場耦合的智 能材料,當周圍溫度變化時,材料會產生表面電荷,進而形成電場,目前被廣泛應用 在許多紅外線式人體感測器,製成自動照明、自動水龍頭,以及夜視鏡頭等。形狀記 憶合金是機械場與溫度場耦合的智能材料,當受到有限度的塑性變形之後,可藉由加 熱的方式回復其外型至變形前的形狀,此種現象稱作形狀記憶效應(Shape memory effect,SME)。形狀記憶合金感測外部溫度的特性,目前被應用於消防領域,只要室 內溫度上升,警報器內的合金片即會變形以接通警報電源或是觸發減火功能。

當某一單相材料擁有多項鐵性質時,即可稱作多鐵性材料。本研究主要在探究多 鐵性材料中的磁電耦合效應(Magnetoelectric effect),磁電耦合效應為材料受到磁場極 化時,即同時產生電極化現象,反之亦然。磁電耦合效應目前可被應用於四態記憶體 (Shi et al., 2008)、非揮發性記憶體(李振民等人, 2009)、磁能轉換器(Bayrashev et al., 2004)等,但自然界中多數的單相多鐵性材料所擁有的磁電耦合效應,都微弱到不足以 被實際應用,加上居禮溫度小於室溫,因此單相多鐵性材料的應用無法普及。因此目 前主要研究方向轉變為以雙相與多相為主的多鐵性複合材料(Nan et al., 2008; Dong et al., 2006),其所擁有的磁電耦合效應不僅優於單相多鐵性材料,也可於室溫下作用。

本研究之目的在於藉 Mori-Tanaka 微觀力學模型模擬壓電壓磁橢球顆粒複合材料 之等效材料性質,比較不同體積百分比、母材與內含物極化方向與內含物長軸方向對 磁電電壓係數之影響,以進行磁電耦合效應最佳化,並使用有限元素建模軟體 COMSOL Multiphysics 對 Mori-Tanaka 模式之數據進行驗證。文中也列出球狀顆粒與 纖維複合材料之數據進行對照,使研究內容更加完整。



圖 1-1 多鐵性材料於不同物理場間耦合關係(Spaldin and Fiebig, 2005)

鐵電性(Ferroelectricity)是指材料中具有自發性電極化(Spontaneous electric polarization),且電極化會在受到外加電場時,改變方向至外加電場的方向;鐵磁性

(Ferromagnetic)是指材料中具有自發性磁極化(Spontaneous magnetic polarization),且磁 極化會在受到外加磁場時,改變方向至外加磁場的方向;鐵彈性(Ferroelasticity)則是指 材料中具有自發性應變(Spontaneous strain),且應變會在受到外加應力場時改變方向。 多鐵性材料所具備的多重鐵性質彼此交互作用(圖 1-1),可耦合不同的物理場,使其應 用更為廣泛。

以鐵電材料為例,在未施加外部電場時,材料內部極化趨近於零。在施加外部電 場後,材料即產生極化現象,若電場大小持續增加,材料極化大小也會隨之增加,直 到飽和極化為止。此時若移除外部電場,鐵電材料仍會殘餘部分的內部極化現象,稱 為殘餘極化。利用外部電場方向能夠改變材料極化方向之特性,使得鐵電材料能夠被 用來處理大量的訊號資訊。

1-2-1 磁電效應

在施加電場時,材料產生磁種化(Magnetization),或是在施加磁場時,材料產生電 極化(Polarization),此一現象即稱作磁電效應(Magnetoelectricity,ME)。最早在1894年 時,Pierre Curie 便提出了磁電效應之概念,但到 60 年代才由 Astrov(1960)經由實驗證 實磁電效應一現象確實存在。往後數年,科學家陸續發現了不少單相多鐵性材料,如 TbPO₄(Rado et al., 1984)、Ni₃B₇O₁₃I(Ascher et al., 1966)、LiCoPO₄(Rivera, 1993)、 MEIPIC-2(Schmid, 1994),但由於多數單相多鐵性材料的磁電耦合效應都過於微弱,且 居禮溫度太低,以至於無法實際被應用,其後科學家便將研究重心逐漸移至多鐵性複 合材料(Multiferroic composites)。

多鐵性複合材料即是利用壓電與磁致伸縮兩種不同材料的交互作用來耦合磁場與 電場(圖1-2)。當複合材料受到電場作用時,內部的壓電材料會因為壓電效應而產生應 變,應變傳遞至壓磁材料後,壓磁材料便受壓磁效應影響而產生磁極化;反之,當複 合材料受到磁場作用時,便會產生電極化。



圖 1-2 多鐵性複合材料之磁電耦合效應示意圖

1-2-2 壓電材料

壓電材料是能夠耦合機械場與電場的智能材料,為絕緣體(Insulators),且為一種 介電(Dielectric)材料。由於內部離子呈現不對稱的分布,造成壓電材料出現自發性極 化現象,並產生偶極矩(Dipole moment)如圖 1-3(a),使得壓電材料擁有正壓電效應與 逆壓電效應。正壓電效應(Direct piezoelectric effects)是指壓電材料受外力作用而有應變 時,材料內部會產生電極化現象,並於兩電極之間出現電位差,如圖 1-3(b);逆壓電 效應(Inverse piezoelectric effects)則是對壓電材料施加一外部電場時,材料內部會由於 電極化現象而導致自發性應變,如圖 1-3(c)。目前較為人們熟知的壓電材料有:BaTiO₃、 PZT、PbZrO₃、LiNbO₃、NH₄H₂PO₃及 SiO₂(Eerenstein et al., 2006),主要被分作單晶 (Single crystal)、陶瓷(Ceramics)及聚合物(Polymer)三類。



圖 1-3 壓電效應示意圖(Ashby et al., 2007)

鐵電材料為壓電材料中的特例,鐵電材料在居禮溫度以下時擁有自發性極化現象, 若材料溫度高於居禮溫度,則不出現自發性極化。鐵電材料在外部電場作用時,材料 極化大小P與外部電場大小E會形成一遲滯曲線迴圈(Hysteresis loop),為非線性關係, 如圖 1-6。



圖 1-4 鐵電材料之遲滯曲線(Ashby et al., 2007)

1-2-3 磁致伸縮材料

磁致伸縮材料是能夠耦合機械場與磁場的智能材料。當材料被施加外部磁場時, 因而產生應變,即為磁致伸縮(Magnetostriction)。磁致伸縮效應用以描述磁場與材料應 變間的耦合,涵蓋線性(Linear)與非線性(Nonlinear)兩個部分,而壓磁效應則單指其中 的線性項部分(顧宜,2002)。由於在本文中,假設應變與磁場、電場三者間為線性相關, 因此探討的多鐵性複合材料亦可稱之為壓電壓磁複合材料。許多磁性材料均有磁致伸 縮效應,但由於多數材料的磁致伸縮係數都小到無法被實際應用,因此只有少數較常 被使用,如 CoFe₂O₄ 及 Terfenol-D。

1-3 文獻回顧

最早在1948年,Tellegen (1948)便提出了多鐵性複合材料的概念,以彌補單相多 鐵性材料的不足。直到1972年,Suchtelen (1972)於實驗室製成BaTiO₃/CoFe₂O₄ (BTO/CFO)壓電壓磁複合材料,且成功地量測到磁電耦合效應,才終於證實多鐵性複 合材料這一概念的可行性。1970年代後期,Boomgaard與Born(1978)藉由定向凝固法 (Unidirectional solidification)將BTO/CFO 的磁電耦合效應有效提升至0.13V/cmOe。 近年來,科學家更發展出燒結法(Sintering)以簡化定向凝固法的繁瑣製程,多鐵性 複合材料的研究範圍因此延伸至更多不同材料的組成(Fuentes et al., 2006; Majumder and Bhattacharya, 2004; Srinivasan et al., 2004)。Ryu et al. (2001, 2002)從顆粒狀複合材 料的實驗中,提出複合材料之燒結溫度及母材與內含物之交界面為影響磁電耦合效應 優劣之兩項重要因素,開闢了多鐵性複合材料研究領域的新方向。

1-3-1 雙相多鐵性複合材料

多鐵性複合材料的晶格結構可分作 0-3 顆粒結構、2-2 疊層結構、1-3 柱狀纖維結 構等(圖 1-5),數字即為材料結構的維度,0代表點狀的顆粒結構、1代表線狀的纖維 結構、2代表面狀的疊層結構、3則代表填滿內含物以外所有空間的母材。多鐵性複合 材料的不同理論模型之研究,於90年代後被高度重視。Harshe et al. (1993)提出 0-3 顆 粒結構的理論模型,假設內含物為正方體顆粒;Nan (1994)藉由格林函數(Green's function method)與擾動理論(Perturbation),來模擬 Terfenol-D 置入 P(VDF-TrFE)或 PZT 之顆粒狀複合材料模型,磁電耦合效應大為提升;Avellaneda 與 Harshe (1994)提出 2-2 疊層結構之理論模型;Li 和 Dunn (1998)以廣義 Eshelby 張量與微觀力學 Mori-Tanaka 模型求得不同結構形式複合材料之等效材料性質。



在多鐵性複合材料的實驗方面, Srinivasan et al. (2001)量測出雙層與多層結構 NFO/PZT 之磁電耦合效應, 多層結構之磁電電壓係數可達 1.5 V/cmOe; Srinivasan et al. (2002)將內含物改為 LSMO 與 LCMO, 磁電電壓係數效應可達 0.6 V/cmOe; 而 Wan

et al. (2003)使用 Terfenol-D/epoxy與PZT/epoxy構成之複合材料來量測磁電耦合效應, 最佳磁電電壓係數達 8.7 V/cmOe。

1-3-2 橢球顆粒多鐵性複合材料

含顆粒狀內含物之複合材料,依照顆粒形狀可再細分成球狀顆粒、橢球狀顆粒、 立方體狀顆粒等,本文研究重點為內含橢球狀顆粒之壓電壓磁複合材料。Giraud et al. (2007, 2007)藉由格林函數與方位分佈函數(Orientation distribution function, ODF)討論 隨機分佈之橢球狀內含物對於熱傳導與孔彈性(Poroelastic)問題的影響。Dunn 和 Taya (1993)使用廣義 Eshelby 張量與 Mori-Tanaka 模型,分析含橢球狀內含物之壓電複合材 料的等效材料性質。帶有橢球狀內含物之各種彈性場問題,也是科學家致力研究的重 點:Haftbaradaran 與 Shodja 使用 Mathieu function (2009)與 Mori-Tanaka 模型分析橢球 內含物的反平面問題;Ru et al. (1999)探討雙層橢球內含物之反平面剪力問題;Gong 和 Meguid (1993)使用勞倫級數(Laurent series expansion)探討橢球內含物之不面應變問 題。Huang et al. (2009)使用廣義 Eshelby 張量預測含橢球狀孔隙的壓電壓磁複合材料 (BTO/CFO)之等效材料性質。Huang 等人使用廣義 Eshelby 張量預測橢球顆粒壓電壓 磁複合材料之等效材料性質,並分析不同半徑比之橢球顆粒對等效材料性質的影響 (Huang and Yu, 1994; Huang and Kuo, 1997; Huang, 1998; Huang et al., 1998.)。

1-3-3 極化方向對磁電耦合效應之影響

由於多數的壓磁壓電材料皆為異向(Anisotropic)或是橫向等向性(Transversely isotropy)材料,因此材料極化方向對於磁電耦合效應有著重要影響。Ryu et al. (2001) 分析 PZT/Terfenol-D 層狀複合材料之材料極化方向與不同磁場方向間之關係,獲得較 佳磁電電壓係數。Zeng et al. (2002)研究 PZT/P (VDF-TrFE)顆粒狀複合材料,發現母材 與內含物極化方向一致時,壓電效應會被抵消,若兩者極化方向相反,則壓電效應將 會增強。Kim (2011)使用漸近均質化(Asymptotic homogenization)與 Mori-Tanaka 模型分 析 BTO/CFO 和 LNO/CFO 多層狀複合材料之材料極化方向對磁電效應的影響。Yang

7

與 Zhao (2007)研究 LNO/Terfenol-D 層狀複合材料,發現調整不同極化方向可得到優 於原始極化方向[001]之磁電電壓係數。Wang et al. (2008)藉由實驗 PMN-PT/Terfenol-D 層狀複合材料之不同極化方向,得到較佳磁電電壓係數 33.2 V/cmOe,幾為原始極化 方向之兩倍。Kuo 等人使用 Mori-Tanaka 模式及有限元素法模型找出纖維與顆粒狀複 合材料之最佳極化方向,並藉由 LNO/Terfenol-D 層狀複合材料分析磁電電壓係數與材 料極化方向間關係(Kuo and Wang, 2010; Kuo and Kuo, 2012.)。



1-4 本文架構

本研究論文分為五個章節,主要探討主題為橢球顆粒複合材料之磁電效應研究,章 節架構內容如下:

- 第一章:研究背景與目的、多鐵性材料與文獻回顧。
- ▶ 第二章:介紹材料組成律與統御域方程式、材料性質簡介、微觀力學模型

、尤拉角、有限元素法設定流程。

- 第三章:利用Mori-Tanaka微觀力學模型求得橢球顆粒複合材料於特殊極化方向下之 等效材料係數,並使用有限元素法加以驗證
- 第四章:利用Mori-Tanaka微觀力學模型模擬不同母材極化方向,與不同橢球顆粒內 含物之旋轉或極化方向之組合,求得擁有最佳磁電電壓係數之配置方式。
- > 第五章:歸納前述研究之結論與未來展望。



第二章 理論架構

本章節介紹壓電壓磁複合材料之理論,藉由微觀力學模型及有限元素法來求得複 合材料之等效材料性質,並探討複合材料之磁電耦合效應。2-1節介紹壓電壓磁複合 材料之材料組成律與統御方程式、等效材料性質之定義以及材料性質;2-2節介紹複 合材料之微觀力學模型;2-3節介紹尤拉角與張量轉換;2-4節介紹內含非完美交界面 之複合材料,並以雙層法求得其等效材料性質;2-5節介紹使用有限元素法模擬複合 材料之邊界設定與建模流程。

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

壓電與壓磁材料受外力作用時,除了產生變形之外,還會產生電場或磁場。這來 自於壓電與壓磁材料擁有機械場與電場或磁場的耦合特性。

壓電材料組成律如下:

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

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

其中 σ_{ij} 為應力(Stress)、 D_i 為電位移(Electric displacement); ε_{kl} 為應變(Strain)、 E_l 為電場 (Electric field); C_{ijkl} 為彈性係數(Elastic coefficient)、 e_{ikl} 為壓電係數(Piezoelectric coefficient)、 κ_{il} 為介電常數(Dielectric permittivity)。

壓磁材料組成律如下:

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

$$B_i = q_{ikl}\varepsilon_{kl} - \mu_{il}(-H_l),$$
(2.2)

其中 B_i 為磁通量密度(Magnetic flux density)、 H_l 為磁場(Magnetic field)、 q_{ikl} 為壓磁係數 (Piezomagnetic coefficient)、 μ_{il} 為磁導率(Magnetic permeability)。 考慮壓電與壓磁複合材料時,若其機械場、電場與磁場皆為線性,則複合材料之 組成律可由單相材料組成律合併如下:

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

$$D_i = e_{ikl}\varepsilon_{kl} - \kappa_{il}(-E_l) - \lambda_{li}(-H_l),$$

$$B_i = q_{ikl}\varepsilon_{kl} - \lambda_{il}(-E_l) - \mu_{il}(-H_l).$$
(2.3)

其中 λ_{il} 即為壓電壓磁複合材料中,耦合電場與磁場之磁電係數(Magnetoelectric coefficient),藉由檢核此係數之值,便能比較不同配置的複合材料之磁電耦合效應。 而單相材料沒有磁電的耦合,即表示其 $\lambda_{il} = 0$ 。

為了能方便描述壓電壓磁複合材料的行為,原本的應力與應變以下皆改以廣義形 式來表示(即廣義應力Σ_iJ與廣義應變Z_{Mn}),材料性質則以張量形式(L_{iJMn})來表示,其中 小寫符號的下標為1至3、大寫符號的下標為1至5,廣義應力與廣義應變表示為:

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

$$\forall \# \text{ If } \texttt{f} : \qquad \qquad \texttt{IB96}$$

$$\begin{cases} C_{ijmn}, & J \leq 3, \\ e_{ijn}, & J \leq 3, \\ M = 4, \\ q_{ijn}, & J \leq 3, \\ M = 5, \\ e_{imn}, & J = 4, \\ M \leq 3, \end{cases}$$

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

材料性質L_{iJMn}可藉由 Voigt Notation 下標轉換,表示為一12×12矩陣形式(Huang and Kuo, 1997),轉換關係如下:

$$11 \to 1, \quad 22 \to 2, \quad 33 \to 3, \quad 23 \to 4, \quad 13 \to 5, \quad 12 \to 6,$$

$$41 \to 7, \quad 42 \to 8, \quad 43 \to 9, \quad 51 \to 10, \quad 52 \to 11, \quad 53 \to 12.$$
(2.6)

將(2.3)式改以廣義的應力應變表示:

$$\Sigma_{iJ} = L_{iJMn} Z_{Mn}.$$

(2.7)式之廣義應力、應變與材料性質可以表示成向量與矩陣形式:

$$\Sigma = \mathbf{L}\mathbf{Z},\tag{2.8}$$

其中:

複合材料系統在沒有施加外力(力、電場、磁場)的情形下,必須滿足下列平衡方 程式:

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

而母材與內含物間的交界面,假設為完美連續之交界。其連續條件為:

 $\llbracket \mathbf{\Sigma} \mathbf{n} \rrbracket = \mathbf{0}, \llbracket \mathbf{Z} \mathbf{t} \rrbracket = \mathbf{0}. \tag{2.11}$

其中,∇表示梯度、n為交界面上之單位法線向量、t為交界面上之單位切線向量,而[•] 則是該物理量在兩交界面上之差值。 等效材料性質L^{*}(Effective modulus)是連接複合材料之平均廣義應力與平均廣義 應變的物理量,其定義如下:

$$\langle \mathbf{\Sigma} \rangle = \mathbf{L}^* \langle \mathbf{Z} \rangle, \tag{2.12}$$

其中 $\langle \Sigma \rangle$ 為平均廣義應力、 $\langle Z \rangle$ 為平均廣義應變,而 $\langle \bullet \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \cdot e dV$ 代表物理量的體積平均, V則是整個複合材料的最小體積元素(Representative Volume Element, RVE),由於本文 中使用的 RVE 為單位立方晶格,即V=1。等效材料性質可表示為:

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

對於帶有 N 個內含物的複合材料,每一內含物的個別平均廣義應變與複合材料的 整體平均廣義應變之關係為:

$$\langle \mathbf{Z}_{\mathbf{r}} \rangle = \mathbf{A}_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{Z} \rangle \tag{2.14}$$

其中〈Z_r〉為第 r 個內含物(第 r 相)之平均廣義應變、〈Z〉為整體平均廣義應變。而A_r即為 連結此兩者之廣義應變集中因子(Strain concentration factor),其值可由不同的微觀力學 模型求得。

Ar同時必須滿足平均應變定理(Qu and Cherkaoui, 2006):

$$\langle \mathbf{Z} \rangle = \sum_{r=0}^{N} f_r \langle \mathbf{Z}_r \rangle,$$
 (2.15)

 f_r 為某一內含物(r≧1)或是母材(r=0)所佔的體積百分比(Volume fraction)。 將(2.14)式代八(2.15)式,得到:

$$\sum_{r=0}^{N} f_r \mathbf{A}_r = \mathbf{I},$$
(2.16)

其中 I 為一個12×12的單位矩陣, N 則是代表內含物的個數。

將(2.12)式與(2.14)式代入平均應力定理(Qu and Cherkaoui, 2006):

$$\left\langle \boldsymbol{\Sigma} \right\rangle = \sum_{r=0}^{N} f_r \left\langle \boldsymbol{\Sigma}_r \right\rangle = \sum_{r=0}^{N} f_r \mathbf{L}_r \left\langle \mathbf{Z}_r \right\rangle = \left[\sum_{r=0}^{N} f_r \mathbf{L}_r \mathbf{A}_r \right] \left\langle \mathbf{Z} \right\rangle,$$
(2.17)

與(2.12)式相較,便可得知中括號內即為等效材料性質 \mathbf{L}^* ,再與(2.16)式歸納整理後,得到 N 相的複合材料之等效性質為:

$$\mathbf{L}^* = \sum_{r=0}^{N} f_r \mathbf{L}_r \mathbf{A}_r = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^{N} f_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0) \mathbf{A}_r.$$
(2.18)

另外,比較磁電耦合效應時,我們使用 α_E^* (V/cmOe)磁電電壓係數(Magnetoelectric voltage coefficient)來做為其依據,磁電電壓係數之物理意義為:「外加單位磁 場(Oe)於單位厚度(cm)的材料上時,所產生之電位差(V)之值」。在等效性質中,等 效的磁電電壓係數是由等效磁電係數 λ_{ij}^* 與等效介電常數 κ_{ij}^* 之比值而得來:

$$\alpha_{\rm E,ij}^{*} = \frac{\lambda_{ij}^{*}}{\kappa_{ij}^{*}} \,(\text{V/cmOe}).$$
(2.19)

2-1-3 材料選擇

本研究使用之壓電材料為 BaTiO₃ (BTO);使用之壓磁材料為CoFe₂O₄ (CFO)。 CoFe₂O₄和BaTiO₃皆屬於陶瓷材料,為六角晶系(hexagonal),擁有 6mm 之晶體結構, BTO 與 CFO 的材料性質如表 2-1 所列。材料性質之晶體結構的對稱性如圖 2-1 所示: 左上方為之彈性矩陣 C;對於壓電材料而言,左下方和右上方分別為壓電矩陣e 及其 轉置矩陣 e^t ,右下方為介電常數矩陣 κ ;對於壓磁材料而言,左下方和右上方分別代表 壓磁矩陣 q 及其轉置矩陣 q^t ,而右下方為磁導率矩陣 μ 。



^{* &}quot;IEEE Standard on Piezoelectricity," ANSI/IEEE Std 176-1987, 1987.

表 2-1 材料性質

名稱	BTO [†]	CF0 [‡]
(對稱性)	(6mm)	(6mm)
C_{11} (GPa)	166	286
C_{12} (GPa)	77	173
C_{13} (GPa)	78	170.5
C_{33} (GPa)	162	269.5
<i>C</i> ₄₄ (GPa)	43	45.3
C_{14} (GPa)	0	0
C_{56} (GPa)	0	0
$\kappa_{11} \left(nC^2/N m^2 \right)$	11.2	0.08
$\kappa_{33} \left(\mathrm{nC}^2 / \mathrm{N} \mathrm{m}^2 \right)$	12.6	0.093
μ_{II} ($\mu Ns^2/C^2$)	5 IEIS	590
$\mu_{33} \left(\mu N s^2 / C^2\right)$	10	157
e_{31} (C/m ²)	-4.4	0
e_{33} (C/m ²)	18.6	0
e_{15} (C/m ²)	11.6	0
e_{21} (C/m ²)	0	0
q ₃₁ (N/Am)	0	580.3
<i>q</i> ₃₃ (N/Am)	0	699.7
<i>q</i> ₁₅ (N/Am)	0	550

[†] http://www.efunda.com. *Piezo Material Data.*[‡] E. Pan, "Exact solution for simply supported and multilayered magneto-electro-elastic plates," *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme*, vol. 68, pp. 608-618, Jul 2001.

2-2 微觀力學模型

在求得複合材料的等效材料性質時,關鍵在於前一小節所提到之應變集中因子A_r。 現今求得應變集中因子時,較常使用的力學模型有:Dilute 模式、Mori-Tanaka 模式(Mori and Tanaka, 1973)、自洽法(Self-consistent method) (Hill, 1965)與雙內含物 (Double-inclustion model) (Nemat-Nasser and Hori, 1999)等等。本研究使用 Mori-Tanaka 模式來求得等效材料性質,是由於 Mori-Tanaka 模式考慮了複合材料中母材與內含物 間的交互作用,可以模擬母材中由不含內含物的情況至完全充滿內含物的情況,其適 用的範圍比較廣泛。而 Mori-Tanaka 模式中,同時使用到等效夾雜理論、Eshelby 張量 以及 Dilute 模式,因此將先行介紹等效夾雜理論與 Eshelby 張量,最後進一步推導至 Dilute 模式與 Mori-Tanaka 模式。



圖 2-2 等效夾雜理論示意圖(Qu and Cherkaoui, 2006)

(b)

(a)

圖 2-2a 為一母材 D (材料性質為L₀),其內部帶有一內含物Ω (材料性質為L₁),形 成非均質狀態,且母材與內含物之廣義特徵應變皆為0。圖 2-2b 為一母材 D (材料性 質為L₀),其內部帶有一內含物Ω (材料性質為L₀),為均質狀態,且假設內含物Ω外加 了一廣義特徵應變 Z^{*}。廣義特徵應變 Z^{*}除了表示彈性應變以外,同時也可以用來表 示非彈性應變:如溫度變化、相轉換及塑性應變等等。

非均質狀態(圖 2-2a)與均質狀態(2-2b)有相同之邊界條件:

 $\Sigma \mathbf{n}|_{s} = \Sigma^{0} \mathbf{n}, \qquad (2.20)$

由於內含物或是廣義特徵應變 Z^* 存在,使得廣義總應力變成 $\Sigma^0 + \Sigma^{pt}$ 、廣義總應 變則變成 $Z^0 + Z^{pt}$ 。其中 Σ^0 與 Z^0 來自於外加的邊界條件,而 Σ^{pt} 與 Z^{pt} 則是由於內含物存 在所造成的廣義擾動(perturbation)應力與應變。

由於遵守廣義虎克定律,Ω內的總廣義應力與總廣義應變之關係為:

$$\Sigma = \Sigma^{0} + \Sigma^{\text{pt}} = \mathbf{L}_{1} \left(\mathbf{Z}^{0} + \mathbf{Z}^{\text{pt}} \right), \qquad (\exists 2-2a)$$
(2.21)

$$\Sigma = \Sigma^{0} + \Sigma^{\text{pt}} = \mathbf{L}_{0} \big(\mathbf{Z}^{0} + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^{*} \big), \qquad (\boxtimes 2\text{-}2b)$$
(2.22)

而依據等效夾雜理論,調整廣義特徵應變 Z^{*},使得均質狀態與非均質狀態中 Ω內部的 廣義應力相等時,即可得到:

$$L_{1}(Z^{0} + Z^{pt}) = L_{0}(Z^{0} + Z^{pt} - Z^{*}).$$
(2.23)
2-2-2 廣義 Eshelby 張量

廣義 Eshelby 張量之目的即為連接內含物所造成之擾動應變 \mathcal{E}_{ij}^{pt} 與特徵應變 \mathcal{E}_{ij}^{*} 之間 的關係(Eshelby, 1957):

$$\varepsilon_{ij}^{\rm pt} = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* \tag{2.24}$$

Eshelby 張量*S_{ijkl}*為四階張量,與母材的材料性質及內含物的形狀相關。Eshelby 張量在發展初期僅處理應力應變場與等向性問題,之後可處理不同的物理場之 Eshelby 張量的研究陸續被提出,本研究使用的 Eshelby 張量為 Li 與 Dunn (1998)由數值積分所求得的含有橢圓形內含物之廣義 Eshelby 張量:

$$Z_{ij}^{\rm pt} = S_{ijkl} Z_{kl}^{*},$$
(2.25)

其中:

$$S_{MnAb} = \frac{1}{8\pi} L_{iJAb} \begin{cases} \int_{-1}^{1} \int_{0}^{2\pi} [G_{mJin}(\mathbf{z}) + G_{nJim}(\mathbf{z})] d\theta d\xi_{3}, & M = 1, 2, 3, \\ 2\int_{-1}^{1} \int_{0}^{2\pi} G_{4Jin}(\mathbf{z}) d\theta d\xi_{3}, & M = 4, \\ 2\int_{-1}^{1} \int_{0}^{2\pi} G_{5Jin}(\mathbf{z}) d\theta d\xi_{3}, & M = 5. \end{cases}$$

$$\xi_{1} = \sqrt{1 - \xi_{3}^{2}} \cos \theta \quad ; \quad \xi_{2} = \sqrt{1 - \xi_{3}^{2}} \sin \theta \quad , \\ K_{MR}^{-1} \not\in K_{JR} = z_{i} z_{n} L_{iJRn} \text{ if } \not\in \not\in \mathbb{P} \quad , \\ G_{MJin} = z_{i} z_{n} K_{MJ}^{-1}(\mathbf{z}) \quad , \\ z_{i} = \xi_{i} / r_{i} \quad , \end{cases}$$

$$(2.26)$$

r;為橢球內含物中的三個長短軸半徑,若是其中一軸的長度與其他兩軸不同,此內含物即為橢球型內含物;當r₃趨近於∞時,此內含物即為纖維狀內含物;當r_i皆為1時, 此內含物即為單位球體,如下圖 2-3 所示。



圖 2-3 單位球體示意圖(Eshelby, 1957)

為了進行數值運算,利用高斯積分法(Gauss quadrature method)來求得廣義 Eshelby 張量:

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

$$(2.27)$$

其中:

$$z_{1}^{pq} = \sqrt{1 - (\xi_{3}^{p})^{2}} \cos \theta^{q} / a_{1} ,$$

$$z_{2}^{pq} = \sqrt{1 - (\xi_{3}^{p})^{2}} \sin \theta^{q} / a_{2} ,$$

$$z_{3}^{pq} = \xi_{3}^{p} / a_{3} ,$$

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

上標 p 跟 q 表示高斯積分點(Abscissas)。對 ξ_3 積分時,使用高斯積分點 ξ_3^p 及權重 W_{ξ}^p ; 對 θ 積分時,則使用高斯積分點 θ^q 及權重 W_{θ}^q ; U 跟 V 表示高斯積分點的數量,參考 以往文獻將 U 取為 16、V 取為 64 (Li, 2000)。

2-2-3 Dilute 模式

在非均質狀態中,內含物會在自己周圍造成擾動,若是內含物的體積比夠小,且 彼此間距離夠遠,內含物與內含物間便幾乎不會交互影響。Dilute 模式便是排除了非 均質狀態中內含物間的交互影響,且假設內含物零星散布在母材中,所以只考慮母材 與內含物間的擾動情形來計算複合材料的等效性質。因此Dilute 模式適用於內含物的 體積百分比相對較小時。

由於不考慮內含物間的交互影響,內含物附近母材之廣義應力,即為外加邊界條 件之廣義應力。



圖 2-4 Dilute 模式示意圖(Qu and Cherkaoui, 2006)

在施加邊界條件 $\Sigma \mathbf{n}|_{s} = \Sigma^{0} \mathbf{n}$ 下,由等效夾雜理論得到:

$$\mathbf{L}_{1}\left(\mathbf{Z}^{0}+\mathbf{Z}^{\mathrm{pt}}\right)=\mathbf{L}_{0}\left(\mathbf{Z}^{0}+\mathbf{Z}^{\mathrm{pt}}-\mathbf{Z}^{*}\right),\tag{2.28}$$

由 Eshelby 張量得到廣義擾動應變 Z^{pt} 與廣義特徵應變 Z^* 之關係:

$$\mathbf{Z}^{\mathrm{pt}} = \mathbf{S} \mathbf{Z}^* \tag{2.29}$$

將(2.29)式帶入(2.28)式:

$$\mathbf{L}_{1}\left(\mathbf{Z}^{\mathbf{0}} + \mathbf{S}\mathbf{Z}^{*}\right) = \mathbf{L}_{0}\left(\mathbf{Z}^{\mathbf{0}} + \mathbf{S}\mathbf{Z}^{*} - \mathbf{Z}^{*}\right),\tag{2.30}$$

(2.30)式移項整理後,可得到廣義特徵應變 Z^* :

$$\mathbf{Z}^* = -\left[\mathbf{S} + (\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)^{-1} \mathbf{L}_0\right]^{-1} \mathbf{Z}^0, \qquad (2.31)$$

內含物之總應變為:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}^{0} + \mathbf{Z}^{\text{pt}} = \left[\mathbf{I} + \mathbf{S} \mathbf{L}_{0}^{-1} (\mathbf{L}_{1} - \mathbf{L}_{0}) \right]^{-1} \mathbf{Z}^{0}, \qquad (2.32)$$

由平均應變定理 $\langle Z \rangle = Z^0$,且內含物平均應變 $Z = \langle Z_r \rangle$,並與 $(2.14)式 \langle Z_r \rangle = A_r \langle Z \rangle$ 相較後可以得知,Dilute模式下之應變集中因子即為:

$$\mathbf{A}^{\text{dilute}} = \left[\mathbf{I} + \mathbf{S} \mathbf{L}_0^{-1} (\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_0)\right]^{-1}.$$
(2.33)
中 I 為單位矩陣。

2-2-4 Mori-Tanaka 模式

其



圖 2-5 Mori-Tanaka 模式示意圖(Qu and Cherkaoui, 2006)

Mori-Tanaka 模式相較於 Dilute 模式,考慮了每一內含物間彼此相互作用的影響,

因此在內含物體積百分比較大時,Mori-Tanaka 模式可以更準確求得複合材料的等效 材料性質,適用範圍也較廣。每一內含物對其餘內含物所造成的應力和應變之影響都 不盡相同,考量受到外加邊界條件作用時,可應用於材料整體行為之分析,此處便假 設內含物受到母材之平均廣義應力的作用,如圖 2-5 所示。

在相同的邊界條件Σn|_s = Σ⁰n假設之下,不同於圖 2-4 中內含物受到廣義應力, Mori-Tanaka 模式由於考量了內含物之間的交互作用,內含物是受到一整體的平均廣 義應力,因此內含物的廣義總應力可表示為:

$$\boldsymbol{\Sigma} = \left\langle \boldsymbol{\Sigma}_{0} \right\rangle + \boldsymbol{\Sigma}^{\mathrm{pt}} = \mathbf{L}_{1} \left(\left\langle \mathbf{Z}_{0} \right\rangle + \mathbf{Z}^{\mathrm{pt}} \right), \tag{2.34}$$

$$\boldsymbol{\Sigma} = \left\langle \boldsymbol{\Sigma}_{0} \right\rangle + \boldsymbol{\Sigma}^{\text{pt}} = \mathbf{L}_{0} \left(\left\langle \mathbf{Z}_{0} \right\rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^{*} \right), \tag{2.35}$$

對照等效夾雜理論得到:

$$\mathbf{L}_{1}(\langle \mathbf{Z}_{0} \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}}) = \mathbf{L}_{0}(\langle \mathbf{Z}_{0} \rangle + \mathbf{Z}^{\text{pt}} - \mathbf{Z}^{*}), \qquad (2.36)$$

.......

由廣義 Eshelby 張量Z^{pt}=SZ^{*},經由整理可得:

$$\mathbf{Z}_{r} = \left\langle \mathbf{Z}_{0} \right\rangle + \mathbf{Z}^{pt} = \left[\mathbf{I} + \mathbf{S} \mathbf{L}_{0}^{-1} \left(\mathbf{L}_{1} - \mathbf{L}_{0} \right) \right]^{-1} \left\langle \mathbf{Z}_{0} \right\rangle = \mathbf{A}^{dilute} \left\langle \mathbf{Z}_{0} \right\rangle, \tag{2.37}$$

再由平均定理,可以求得母材的平均廣義應變與外加邊界條件間之關係:

$$\left\langle \mathbf{Z}_{0}\right\rangle = \left[f_{0}\mathbf{I} + \sum_{r=1}^{N} f_{r}\mathbf{A}_{r}^{dilute}\right]^{-1} \mathbf{Z}^{0}, \qquad (2.38)$$

將(2.38)式代入(2.37)式,得到:

$$\mathbf{Z}_{r} = \mathbf{A}_{r}^{dilute} \left[f_{0} \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{N} f_{r} \mathbf{A}_{r}^{dilute} \right]^{-1} \mathbf{Z}^{0}, \qquad (2.39)$$

與(2.14)式相較後,可得到 Mori-Tanaka 模式下之應變集中因子:

$$\mathbf{A}_{r}^{\mathrm{MT}} = \mathbf{A}_{r}^{\mathrm{dilute}} \left[f_{0} \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{N} f_{r} \mathbf{A}_{r}^{\mathrm{dilute}} \right]^{-1},$$
(2.40)

與(2.18)式相較後,可得到N相複合材料在Mori-Tanaka模式下之等效材料性質:

$$\underline{\mathbf{L}}^* = \underline{\mathbf{L}}_0 + \sum_{r=1}^N f_r (\underline{\mathbf{L}}_r - \underline{\mathbf{L}}_0) \, \underline{\mathbf{A}}_r^{\text{MT}}.$$
(2.41)
2-3 尤拉角與張量轉換

當描述材料極化方向的局域座標系(Local coordinate systems)與整體結構之全域座標系(Global coordinate systems)不一致時,便需要藉由張量轉換將材料性質由極化方向 之局域座標系統轉換為全域座標系統,如圖 2-6 所示。圖中局域座標之 x'3方向即為極 化方向 P,而 x₁-x₂-x₃則是代表整體複合材料之全域座標系。



尤拉角是將空間中原本描述極化方向**P**的局域座標系,按照 α 、 β 、 γ 三個角度依序順 時針旋轉回到描述整體座標的全域座標系。本研究使用 $x'_3-x'_2-x''_3$ 系統來旋轉座標軸, 最初極化方向**P**之局域座標系 $x'_1-x'_2-x'_3$ 對 x'_3 軸順時針旋轉 α ,得到新座標系 $x''_1-x''_2-x''_3$ 如 圖 2-7a;接著新座標系 $x''_1-x''_2-x''_3$ 對 x''_2 軸順時針旋轉 β ,得到新座標系 $x''_1-x''_2-x''_3$ 如圖 2-7b; 最後對新座標系 $x''_1-x''_2-x''_3$ 的 x''_3 軸順時針旋轉 γ ,即可得到全域座標系 $x_1-x_2-x_3$ 如圖 2-7c。



圖 2-7 尤拉角示意圖

每次對於座標軸的旋轉皆可得到一旋轉矩陣,因此從局域坐標系轉換為全域坐標 系依序可得到三個不同的轉換矩陣:

$$\mathbf{Q}_{3'}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0\\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$
(2.42)

$$\mathbf{Q}_{2''}(\beta) = \begin{bmatrix} \cos\beta & 0 & -\sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta & 0 & \cos\beta \end{bmatrix},$$
(2.43)

$$\mathbf{Q}_{3^{\prime\prime\prime}}(\gamma) = \begin{bmatrix} \cos\gamma & \sin\gamma & 0\\ -\sin\gamma & \cos\gamma & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$
(2.44)

將(2.42)式、(2.43)式與(2.44)式中的三個旋轉矩陣合併,可得到:

$$\mathbf{Q}(\alpha,\beta,\gamma) = \mathbf{Q}_{3''}(\gamma)\mathbf{Q}_{2''}(\beta)\mathbf{Q}_{3'}(\alpha)$$
(2.45)

$$= \begin{bmatrix} \cos y \cos \beta \cos \alpha - \sin y \sin \alpha \\ -\sin y \cos \beta \cos \alpha - \cos y \sin \alpha \\ \sin \beta \cos \alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \cos y \cos \beta \sin \alpha + \sin y \cos \alpha & -\cos y \sin \beta \\ -\sin y \cos \beta \sin \alpha & \cos y \cos \alpha \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sin y \sin \beta \\ \sin \beta \sin \alpha & \cos \beta \end{bmatrix} \cdot \\ (2.45) \exists p a t h$$

,

$$C_{ijkl} = Q_{im}Q_{jn}Q_{ko}Q_{lp}C_{mnop}, \qquad (2.46)$$

$$e_{ijk} = Q_{im}Q_{jn}Q_{ko}e'_{mno}, \qquad (2.47)$$

$$q_{ijk} = Q_{im}Q_{jn}Q_{ko}q'_{mno}, \qquad (2.48)$$

$$\kappa_{ij} = Q_{im}Q_{jn}\kappa'_{mn}, \qquad (2.49)$$

$$\mu_{\rm ij} = Q_{\rm im} Q_{\rm jn} \dot{\mu}_{\rm mn}, \qquad (2.50)$$

其中 C_{ijkl} 、 e_{ijk} 、 q_{ijk} 、 κ_{ij} 和 μ_{ij} 是經尤拉角轉換後,以全域座標系表示之材料性質; C'_{mnop} 、 e'_{mno} 、 q'_{mno} 、 κ'_{mn} 和 μ'_{mn} 則代表極化方向由局域座標系表示之材料性質; Q_{ij} 為轉換矩陣。 2-4 有限元素法

2-4-1 體積代表元素

在複合材料中,內含物是隨機地散佈於母材,若是要將每一個內含物都加以考慮, 如此運算將會太過複雜且龐大。因此為了簡化運算,便於材料中取一個最小的體積元 素,它的結構足以代表整體複合材料,此最小體積便稱為體積代表元素(Representative Volume Element,RVE)。

有限元素法(Finite Element Method)中, 在體積代表元素的邊界上施加週期性邊界條件以模擬體積代表元素無限延展之情形, 並且將母材與內含物間的交界面設為完美交界面。



圖 2-8 無限延伸之晶格

本研究使用的複合材料,其內含物為顆粒形式; RVE 為單位立方晶體, RVE 的晶 格形式依內含物分布之情形分為三種:簡單立方(SC)、體心立方(BCC)與面心立方 (FCC),如圖 2-11。



(a) 簡單立方(SC)



(b) 體心立方(BCC)



(c) 面心立方(FCC)

圖 2-9 體積代表元素之晶格形式

2-4-2 週期性邊界條件 (Periodic boundary condition)

為了模擬體積代表元素無限延展的情形,需要於體積代表元素的邊界上設定週期 性邊界條件。而每一個元素在三個軸向上的位移(Displacement)、電勢能(Electric potential)與磁勢能(Magnetic potential)皆必須維持連續狀態,才能符合週期性:

$$\Phi(d, x_2, x_3) = \Phi(-d, x_2, x_3) + \langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \rangle 2d, \qquad (2.58)$$

$$\Phi(x_1, d, x_3) = \Phi(x_1, -d, x_3) + \langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \rangle 2d, \qquad (2.59)$$

$$\Phi(x_1, x_2, d) = \Phi(x_1, x_2, -d) + \langle \frac{\partial \Phi}{\partial x_3} \rangle 2d, \qquad (2.60)$$

其中 Φ 為廣義的位移,代表 $u \cdot v \cdot w \cdot \varphi \cdot \psi : u \cdot v \cdot w$ 代表 $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$ 方向之位 移, φ 為電勢能, ψ 為磁勢能,d則是體積代表元素一半的邊界長。



2-4-3 等效材料性質之計算

本文中由有限元素法來求得複合材料之等效材料性質時,是藉由施加不同單位平 均廣義應變的做法。第一次施加(E₁₁)=1,而平均廣義應變中其它項均設為0,積分後 便可得到廣義應力,再由平均定理來求得平均廣義應力:

$$\left\langle \sigma_{ij} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V} \sigma_{ij} dV ,$$

$$\left\langle D_{i} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V} D_{i} dV ,$$

$$\left\langle B_{i} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V} B_{i} dV ,$$

(2.61)

V是體積代表元素之體積,其值為(2d)³。

由於體積代表元素為單位立方晶格,即 V = (2d)³=1,因此積分後所得到之廣義應 力即為平均廣義應力:

$$\begin{bmatrix} \langle \boldsymbol{\sigma}_{11} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{22} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{33} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{33} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{23} \rangle \\ \langle \boldsymbol{\sigma}_{12} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{1} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{2} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{2} \rangle \\ \langle \boldsymbol{D}_{3} \rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_{1} \rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_{2} \rangle \\ \langle \boldsymbol{B}_{3} \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{C}^{*} & \mathbf{e}^{*^{\mathrm{T}}} & \mathbf{q}^{*^{\mathrm{T}}} \\ \mathbf{e}^{*} & -\mathbf{\eta}^{*} & -\boldsymbol{\lambda}^{*} \\ \mathbf{q}^{*} & -\boldsymbol{\lambda}^{*} & -\boldsymbol{\mu}^{*} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\sigma}_{0} \\ \boldsymbol{\sigma}_{0} \end{bmatrix} \Leftrightarrow \langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^{\mathrm{I}} = \mathbf{L}^{*} \langle \mathbf{Z} \rangle^{\mathrm{I}}$$
(2.62)

(2.62)式即代表施加平均廣義應變(E11)所造成的廣義應力。依照上述方法,施加以下共 十二次不同的平均廣義應變:

(2.63)

代入連續方程式:

$$[\langle \mathbf{\Sigma} \rangle^1 \langle \mathbf{\Sigma} \rangle^2 \dots \langle \mathbf{\Sigma} \rangle^{12}] = \mathbf{L}^* [\langle \mathbf{Z} \rangle^1 \langle \mathbf{Z} \rangle^2 \dots \langle \mathbf{Z} \rangle^{12}] , \qquad (2.64)$$

(2.64)式經過移項運算後,便可得到複合材料的等效材料性質:

$$\mathbf{L}^* = [\langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^1 \langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^2 \dots \langle \boldsymbol{\Sigma} \rangle^{12}] [\langle \mathbf{Z} \rangle^1 \langle \mathbf{Z} \rangle^2 \dots \langle \mathbf{Z} \rangle^{12}]^{-1}.$$
(2.65)

2-4-4 有限元素法建模流程

本文以 COMSOL Multiphysics 進行有限元素法之分析,此軟體可以同時加入數個 物理模組來求解,以求解多重物理量之問題。本文便是使用其中的壓電實體與靜磁無 電流兩項模組來建立模型,以求得等效材料性質,再去比較不同配置下的磁電耦合效 應。此軟體可以將建模至求解之過程,轉為 MATLAB 程式碼檔案輸出。在程式碼中 可以設立迴圈以自動執行重複步驟,也可將建模流程及最後等效材料性質之數據資料 自動儲存,此來便能有效地減少人為疏失並縮短工作時間。





圖 2-10 使用 COMSOL Multiphysics 求得等效材料性質之流程

2-4-5 體積代表元素之選擇與收斂性分析

顆粒狀複合材料在建立體積代表元素的模型時,依照內含物分佈方式:有簡單立 方(SC)、體心立方(BCC)及面心立方(FCC)三種形式,然而 Mori-Tanaka 模式並不考慮 內含物的分佈方式。以下使用 BTO[001]/CFO[001]來建立三種不同配置之模型,分別 與 Mori-Tanaka 模式所得數據相比較,以找出最接近 Mori-Tanaka 模式之內含物配置 方式。

比較結果顯示:BTO[001]/CFO[001]在非耦合項($\mathbf{C}^* \cdot \mathbf{e}^* \cdot \mathbf{\kappa}^* \cdot \mathbf{q}^* \cdot \mathbf{\mu}^*$)之數據上, 有限元素法的三種配置方式(SC、BCC 與 FCC)都和 Mori-Tanaka 模式相當吻合;但在 耦合項(等效磁電係數 λ^*)上, FCC 則明顯較其他兩者更符合 Mori-Tanaka 模式 (圖 2-13 至 2-16)。

面心立方(FCC)之配置較符合 Mori-Tanaka 模式之原因,推測是來自 Mori-Tanaka 模式能夠模擬體積內含物百分比由 0%至 100%之所有情形,而面心立方(FCC)呈緊密 堆積,其體積內含物百分比可達74.05%,大於簡單立方(SC)與體心立方(BCC),因此 本文將使用面心立方 FCC 作為 FEM 體積代表元素與 Mori-Tanaka 模式比較。







圖 2-11 SC 配置之等效材料性質(FEM 與 MT 模式比較)





圖 2-12 BCC 配置之等效材料性質(FEM 與 MT 模式比較)



圖 2-83 FCC 配置之等效材料性質(FEM 與 MT 模式比較)



圖 2-94 不同配置之磁電電壓係數α_E(FEM 與 MT 模式比較)

藉由有限元素法來求解時,切割網格的數量對於最後結果的精準度有相當大的影響。選擇的網格越細密,電腦運算時,便會因自由度的增加而耗費更多運算時間;若 選擇的網格太粗,分析時雖然可以減少記憶體的使用,並縮短運算時間,但是可能得 到誤差偏大的造成。因此以下將不同網格細密程度所得之結果,比較 Mori-Tanaka 模 式的數據,觀察其誤差,以便之後以有限元素法分析時可選擇適當網格。本節使用壓 電材料鈦酸鋇BaTiO₃與壓磁材料鈷鐵氧 CoFe₂O₄之雙相複合材料,以a₃ = 1.5之橢圓狀 顆粒內含物、面心立方(FCC)晶格結構進行分析,內含物體積百分比設為f = 0.1 (如圖 2-17)。



圖 2-105 有限元素建模示意圖(橢球狀顆粒內含物之 FCC 配置)

以下分析使用軟體 COMSOL Multiphysics 內定之網格處理,採用三角形網格,分別選擇:特粗化(Extra coarse)、較粗化(Coaser)、粗化(Coarse)、正常(Normal)與細化(Fine) 五種不同的網格大小與自由度,再與 Mori-Tanaka 模式相互比較。







圖 2-16 收斂性分析(FEM 與 Mori-Tanaka 模式) - C*、q*、e* 36







圖 2-17 收斂性分析(FEM 與 Mori-Tanaka 模式) - $\kappa^* \cdot \lambda^* \cdot \alpha_E^*$

表 2-2 FEM 網格元素數量與自由度數量

	Mori-Tanaka	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
網格元素數量	-	2802	6346	8173	18716	35402
自由度數量	-	22150	50050	62195	137080	254995

表 2-3 BTO[001]/CFO[001]之收斂性分析- C*、e*、q*

	Mori-Tanaka	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
C [*] ₁₁ [Pa] (×10 ¹¹)	2.687	2.676	2.676	2.681	2.679	2.676
error(%)	-	-0.41	-0.41	-0.22	-0.30	-0.41
C [*] ₂₂ [Pa] (x10 ¹¹)	1.584	1.572	1.573	1.578	1.576	1.573
error(%)	-	-0.76	-0.69	-0.38	-0.51	-0.69
C [*] ₃₃ [Pa] (×10 ¹¹)	1.558	1.55	1896 1.548	1.553	1.551	1.549
error(%)	-	-0.51	-0.64	-0.32	-0.45	-0.58
e [*] ₃₁ [C/m ²]	-0.01326	-0.01385	-0.01388	-0.01392	-0.01391	-0.0138
error(%)	-	4.45	4.68	4.98	4.90	4.07
q ₃₁ [*] [N/Am]	488.7	487.1	486.2	487.6	487.0	486.4
error(%)	-	-0.33	-0.51	-0.23	-0.35	-0.47

表 2-4 BTO[001]/CFO[001]之收斂性分析- κ*、λ*、α_E

Barrier Contraction Contraction Contraction						
	Mori-Tanaka	特粗化	較粗化	粗化	正常	細化
$ \begin{array}{c} \kappa_{11}^{*} \ [\text{C}^{2}/\text{Nm}^{2}] \\ (\times 10^{-10}) \end{array} $	1.033	1.035	1.032	1.032	1.031	1.031
error(%)	-	0.19	0.10	0.10	-0.19	-0.19
$ \begin{array}{c} \kappa_{33}^{*} \ [\text{C}^{2}/\text{Nm}^{2}] \\ (\times 10^{-10}) \end{array} $	1.331	1.345	1.344	1.344	1.342	1.343
error(%)	-	1.10	0.98	0.98	0.83	0.90
λ_{11}^{*} [Ns/Vc] (×10 ⁻¹¹)	-3.929	-3.354	-3.599	-3.597	-3.64	-3.688
error(%)	-	-14.63	-8.40	-8.45	-7.36	-6.13
λ_{33}^{*} [Ns/Vc] (×10 ⁻¹¹)	-1.395	-1.094	-1.152 E S	-1.137	-1.139	-1.199
error(%)	-	-21.58	-17.420	-18.49	-18.35	-14.05
$\alpha^*_{E,11}$ [V/cmOe]	-0.4756	-0.4051	¹ -0.4359	-0.4358	-0.4412	-0.447
error(%)	-	-14.82	-8.35	-8.37	-7.23	-6.01
$\alpha^*_{E,33}$ [V/cmOe]	-0.131	-0.1017	-0.1072	-0.1057	-0.1061	-0.1116
error(%)	-	-22.37	-18.18	-19.31	-19.01	-14.81

由結果可發現,BTO[001]/CFO[001]在耦合項方面:彈性係數($C_{11}^*, C_{12}^*, C_{13}^*$)及 壓磁係數(q_{31}^*)不論網格粗細,其誤差皆在1%以下;壓電係數(e_{31}^*)之誤差在5%以下。 介電常數($\kappa_{11}^*, \kappa_{33}^*$)在調整至較粗化網格後,其誤差皆在1%以下,唯 κ_{33}^* 在使用特粗化 網格時誤差超過1%。在非耦合項方面:等效磁電係數($\lambda_{11}^*, \lambda_{33}^*$)與磁電電壓係數 ($\alpha_{E,11}^*, \alpha_{E,33}^*$)在使用特粗化網格時,誤差明顯較大。誤差皆在調整至較粗化網格後縮小。

耦合項之誤差明顯較非耦合項高: λ_{11}^* 與 $\alpha_{E,11}^*$ 兩項,最小誤差在 6%左右; λ_{33}^* 與 $\alpha_{E,33}^*$ 兩項,最小誤差在 15%以下。

第三章 特殊極化方向之壓電壓磁橢球顆粒複合材料

本章為使用Mori-Tanaka微觀力學模型與有限元素軟體COMSOL Multiphysics模擬 壓電壓磁橢球顆粒複合材料在特殊極化方向下之磁電耦合行為,並求得等效材料性質比 較之。此處選用之壓電材料為具6mm對稱性之鈦酸鋇(BaTiO₃,BTO),壓磁材料為具6mm 對稱性之鈷鐵氧(CoFe₂O₄,CFO)。

3-1 模擬案例

本文所使用之橢球狀顆粒,在x1軸與x2軸上之橢球半徑(a1及a2)均固定為1單位; 僅x3軸上之橢球長軸半徑 a3為變數(如圖 3-1)。本章中,使用 Mori-Tanaka 模式探討不 同長軸半徑 a3對磁電電壓係數的影響,再藉由有限元素法驗證其數據可靠性。



圖 3-1 橢球半徑示意圖

本章將材料的極化方向分為[001]與[100]兩種:[001]即材料極化方向沿著全域座標 系x3軸之方向;[100]即材料極化方向沿著全域座標系x1軸之方向。在 BTO 置入 CFO 與 CFO 置入 BTO 兩種配置下,變更材料之極化方向,共可得到八種不同的配置方式, 如表 3-1。

案例	內含物	極化方向	母材	極化方向
Ι		[001]		[001]
П	вто	[100]	CFO	[100]
Ш		[100]		[001]
IV		[001]		[100]
V		[001]		[001]
VI	CEO	[100]	DTO	[100]
VII	CFO	[100]	BIO	[001]
VIII		[001]		[100]

表 3-1 BTO 與 CFO 之複合材料配置方式

極化方向[001]即為原始材料性質,使用 2-3 節介紹之尤拉角與張量轉換,便可求 得極化方向[100]之材料性質。極化方向[100]為局域座標之 x'_3 軸與全域座標 x_1 軸同方向, 代入尤拉角之 $\alpha = 0^\circ$, $\beta = -90^\circ$ 或 270°, $\gamma = 0^\circ$,可得到旋轉矩陣 Q:

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



本章所模擬之壓電壓磁複合材料,為使研究內容完整,除橢球狀顆粒內含物外, 尚包含球狀顆粒與纖維狀內含物。使用有限元素軟體 COMSOL Multiphysics 建立模型 時,為避免內含物與內含物相互接觸,不同形狀之內含物各有一體積比之上限。球狀 顆粒與纖維狀模型之最大體積比為 0.7;橢球顆粒之長軸半徑為 1.5 時,最大體積比為 0.6;橢球顆粒之長軸半徑為 2 時,最大體積比為 0.5;橢球顆粒之長軸半徑為 3 時, 最大體積比為 0.2。

表 3-2 BTO 與 CFO 於[001]與[100]之材料性質

(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

ES

(c) 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 1		0	0	0	550	0
0	0	0	0	4.53E+10	0	0	0	0	550	0	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

(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 BaTiO3 置入 CoFe2O4

3-2-1 BaTiO₃[001] 置入 CoFe₂O₄[001]

本節所討論之配置情形:母材為 CFO,內含物為 BTO,極化方向皆為[001],材 料性質如表 3-2(a)與(c)。在 Mori-Tanaka 模式中,由於 a₁ 及 a₂ 均固定為1單位。因此 當 a₃=1時,內含物即為球狀顆粒;當 a₃為一極大值(本文中設為 10000)時,將內含物 視作一無限延伸之纖維。

Mori-Tanaka 模式可以模擬母材由不含內含物到完全被內含物取代之情形,即內含物體積比由0至1。當體積比為0,等效材料性質即為母材 CFO 之材料性質;當體積比為1,等效材料性質即為內含物 BTO 之材料性質。藉由此特點,研究者便可驗證Mori-Tanaka 模式之程式正確與否。

觀察圖 3-2 至 3-4,可發現複合材料之內含物體積比對於部分等效材料性質有顯著 影響,為線性遞增或遞減關係,如等效彈性係數 C^* 、等效壓磁係數 q^* 、等效磁導率 μ^* 。對 於等效壓電係數 e^* 、等效介電常數 κ^* 與等效磁電係數 λ^* ,在內含物為顆粒狀時,變動 體積比的影響不大;在內含物為纖維狀時,體積比的影響才變得顯著。比較有限元素 法與 Mori-Tanaka 模式求得之等效材料性質,不論顆粒狀內含物或纖維狀內含物,兩 者數據皆十分吻合,僅在顆粒狀內含物之耦合項 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 有較大誤差,且誤差會隨內 含物體積比變大而增加。

由圖 3-5、3-6 及表 3-3 觀察磁電電壓係數之趨勢,α_{E,11}之最大值-1.265V/cmOe 出 現在複合材料之 a₃=1時,而在不同 a₃的情況下,最大值皆出現在體積比 0.33 左右; α_{E33}之最大值 1.149 V/cmOe 則出現在複合材料 a₃=10000時,當 a₃變小,最大值出現 的體積比則隨之遞增。含橢球狀顆粒內含物之複合材料,其等效磁電電壓係數皆介於 球狀與纖維狀兩者之間。有限元素法取得之數據中,纖維狀複合材料與 Mori-Tanaka 模式所得數據最為吻合;球狀複合材料的誤差,在體積百分比接近建模極限時相對增 加,這一點與不同長軸半徑之橢球狀複合材料的數據一致。

43







圖 3-2 BTO[001]/CFO[001]等效材料性質 - C*







圖 3-3 BTO[001]/CFO[001]等效材料性質 - e^{*}、q^{*}







圖 3-4 BTO[001]/CFO[001]等效材料性質 - $\mu^* \cdot \kappa^* \cdot \lambda^*$



圖 3-5 a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係

表 3-3 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 a_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,11}$ (V/cmOe)	-1.265	-0.7703	-0.5294	-0.3045	-0.03065
體積百分比	0.32	0.32	0.33	0.33	0.34

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,33}$ (V/cmOe)	-0.4294	-0.2038	-0.03345	0.2253	1.149
體積百分比	0.33	0.32	0.47	0.2	0.06



圖 3-6 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $|\alpha_E^*|$ 最大值(Mori-Tanaka 模式)

3-2-2 BaTiO₃[100] 置入 CoFe₂O₄[100]

本節所討論之配置情形:母材為 CFO,內含物為 BTO,極化方向皆為[100],材 料性質須藉由尤拉角轉換,如表 3-2(b)與(d)。

內含物長軸半徑為1時,即為球狀顆粒內含物。由於內含物為球狀,極化方向[100] 便可視為將極化方向[001]之材料旋轉90°平放。因此本節 BTO[100]/CFO[100]中球狀內 含物之數據,可與 3-2-1 節 BTO[001]/CFO[001]之案例相互比較,以驗證兩者之準確 性。

觀察圖 3-7 至 3-9,可發現於 Mori-Tanaka 模式下,改變內含物形狀對於大多數等 效材料性質並不造成顯著影響,除少數等效材料性質之分量,在顆粒狀內含物與纖維 狀內含物間會有明顯差異,如 e_{35}^* 、 κ_{33}^* 與 λ_{33}^* 。比較有限元素法與 Mori-Tanaka 模式求 得之等效材料性質,不論顆粒狀內含物或纖維狀內含物,兩者數據皆十分吻合,僅在 顆粒狀內含物之耦合項 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 有較大誤差,且誤差會隨內含物體積比變大而增加。

由圖 3-10、3-11 及表 3-4 觀察磁電電壓係數之趨勢, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值-0.583 V/cmOe 出現在複合材料擁有橢球狀顆粒內含物時($a_3 = 3$), 而在不同 a_3 的情況下,最大值皆出 現在體積比 0.34 左右; α_{E33}^* 之最大值-5.821 V/cmOe 則出現在複合材料擁有纖維狀內含 物時(即 $a_3 = 10000$), 當 a_3 變小,最大值出現的體積比則隨之遞增。對照 Mori-Tanaka 模式與有限元素法取得之數據, $\alpha_{E,33}^*$ 之數據較 $\alpha_{E,11}^*$,得吻合。







圖 3-7 BTO[100]/CFO[100]等效材料性質 - C*







圖 3-8 BTO[100]/CFO[100]等效材料性質 - e^{*}、q^{*}







圖 3-9 BTO[100]/CFO[100]等效材料性質 - μ^{*}、κ^{*}、λ^{*}



圖 3-10 a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係

表 3-4 不同 a3對應之磁電電壓係數aE最大值(Mori-Tanaka 模式
--

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,11}$ (V/cmOe)	-0.4294	-0.5141	-0.5529	-0.583	-0.5788
體積百分比	0.33	0.34	0.34	0.35	0.35

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,33}$ (V/cmOe)	-1.265	-1.83	-2.296	-3.003	-5.821
體積百分比	0.32	0.29	0.28	0.24	0.08



圖 3-11 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $|\alpha_E|$ 最大值(Mori-Tanaka 模式)

3-2-3 BaTiO₃[100] 置入 CoFe₂O₄[001]

本節所討論之配置情形:母材為極化方向[001]之 CFO,內含物為極化方向[100] 之 BTO,所以 BTO 之材料性質需要用尤拉角將局域座標 x["],軸順時針旋轉 90°(或逆時 針旋轉270°),材料性質如表 3-2(b)與(c)。

由於 BTO 之極化方向改變,使得等效材料性質中耦合項之等效磁電係數 λ_{11}^{*} 與 λ_{33}^{*} 趨近於零,在交叉項 λ_{13}^{*} 與 λ_{31}^{*} 兩處才有值。 λ_{13}^{*} 之最大值為4.095×10⁻¹⁰ Ns/VC, λ_{31}^{*} 之 最大值為1.516×10⁻¹⁰ Ns/VC。因此磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^{*}$ 與 $\alpha_{E,33}^{*}$ 將會趨近於零,意即磁電 耦合效應幾乎不存在。因此本節案例中,僅列出 Mori-Tanaka 模式之數據。

觀察圖 3-12 至 3-14,可發現複合材料之內含物體積比對於部分等效材料性質有顯 著影響,為線性遞增或遞減關係,如等效彈性係數 C^* 、等效壓磁係數 q^* 、等效磁導率 μ^* 。對於等效壓電係數 e^* 與等效介電常數 κ^* ,在內含物為顆粒狀時,變動體積比的影 響不大;在內含物為纖維狀時,體積比的影響才變得顯著。改變內含物形狀對於大多 數等效材料性質並不造成顯著影響,除少數等效材料性質之分量,在顆粒狀內含物與 纖維狀內含物間會有明顯差異,如 e_{35}^* 與 κ_{33}^* 。對於等效磁電係數 λ^* , a_3 越大, λ_{31}^* 之極 值也越大;而 λ_{13}^* 帶有顆粒狀或纖維狀內含物時,分為兩種不同趨勢,顆粒狀內含物之 a_3 越大, λ_{13}^* 之極值越小。

由圖 3-15 觀察磁電電壓係數之趨勢, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值-5.849×10⁻¹⁷ V/cmOe 出現在複 合材料之 $a_3 = 1$ 時,而在不同 a_3 的情況下,最大值皆出現在體積比 0.33 左右; α_{E33}^* 之 最大值8.975×10⁻¹⁷ V/cmOe 則出現在複合材料 $a_3 = 10000$ 時,當 a_3 變小,最大值出現 的體積比則隨之遞增。含橢球狀顆粒內含物之複合材料,其等效磁電電壓係數皆介於 球狀與纖維狀兩者之間。

55



圖 3-12 BTO[100]/CFO[001]等效材料性質 - C*







圖 3-13 BTO[100]/CFO[001]等效材料性質 - e^{*}、q^{*}







圖 3-14 BTO[100]/CFO[001]等效材料性質 - μ^{*}、κ^{*}、λ^{*}


圖 3-15 a_3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係

3-2-4 BaTiO₃[001] 置入 CoFe₂O₄[100]

本節所討論之配置情形:母材為極化方向[100]之 CFO,內含物為極化方向[001] 之 BTO,所以 CFO 之材料性質需要用尤拉角將局域座標 x["],軸順時針旋轉 90°(或逆時 針旋轉270°),材料性質如表 3-2(a)與(d)。

由於 CFO 之極化方向改變,使得等效材料性質中耦合項之等效磁電係數 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 趨近於零,在交叉項 λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 兩處才有值。 λ_{13}^* 之最大值為-2.178×10⁻⁹ Ns/VC, λ_{33}^* 之 最大值為8.256×10⁻¹⁰ Ns/VC。因此磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 將會趨近於零,意即磁電 耦合效應幾乎不存在。因此本節案例中,僅列出 Mori-Tanaka 模式之數據。

觀察圖 3-16 至 3-18,可發現複合材料之內含物體積比對於部分等效材料性質有顯 著影響,為線性遞增或遞減關係,如等效彈性係數 C^* 、等效壓磁係數 q^* 、等效磁導率 μ^* 。對於等效壓電係數 e^* 與等效介電常數 κ^* ,在內含物為顆粒狀時,變動體積比的影 響不大;在內含物為纖維狀時,體積比的影響才變得顯著。改變內含物形狀對於大多 數等效材料性質並不造成顯著影響,除少數等效材料性質之分量,在顆粒狀內含物與 纖維狀內含物間會有明顯差異,如 e^*_{31} 、 e^*_{33} 與 κ^*_{33} 。觀察等效磁電係數 λ^* , λ^*_{13} 與 λ^*_{31} 皆 在帶有纖維狀內含物時產生極值。

由圖 3-19 觀察磁電電壓係數之趨勢, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值8.125×10⁻¹⁷ V/cmOe 出現在複合材料之 $a_3 = 10000$ 時, 而在不同 a_3 的情況下, 最大值皆出現在體積比 0.2 至 0.3 之間。 α_{E33}^* 之最大值-1.82×10⁻¹⁶ V/cmOe 則出現在複合材料 $a_3 = 1.5$ 時, 當複合材料含顆粒狀內含物, α_{E33}^* 之最大值出現在體積比 0.2 至 0.3 之間; 當複合材料含纖維狀內含物, α_{E33}^* 之最大值出現在體積比為 0.11 時。







圖 3-16 BTO[001]/CFO[100]等效材料性質 - C*







圖 3-17 BTO[001]/CFO[100]等效材料性質 - e^{*}、q^{*}







圖 3-18 BTO[001]/CFO[100]等效材料性質 - μ^{*}、κ^{*}、λ^{*} 63



圖 3-19 a_3 與等效磁電電壓係數 α_E^* 之關係

3-3 CoFe₂O₄ 置入 BaTiO₃

3-3-1 CoFe₂O₄[001] 置入 BaTiO₃[001]

本節所討論之配置情形:母材為BTO,內含物為CFO,極化方向皆為[001],材 料性質如表 3-2(a)與(c)。

Mori-Tanaka 模式可以模擬母材由不含內含物到完全被內含物取代之情形,即內 含物體積比由0至1。當體積比為0,等效材料性質即為母材 BTO 之材料性質;當體 積比為1,等效材料性質即為內含物 CFO 之材料性質。藉由此特點,研究者便可驗證 Mori-Tanaka 模式之程式正確與否。

觀察圖 3-20 至 3-22,可發現複合材料之內含物體積比對於大部分等效材料性質有 顯著影響,為線性遞增或遞減關係,如等效彈性係數 C^* 、等效壓磁係數 q^* 、等效磁導 率 μ^* 、等效壓電係數 e^* 、等效介電常數 κ^* 與等效磁電係數 λ^* 。對於部份等效性質之分 量,如 q_{15}^* 、 λ_{33}^* ,在內含物為顆粒狀時,變動體積比的影響不大;在內含物為纖維狀時, 體積比的影響才變得顯著。比較有限元素法與Mori-Tanaka模式求得之等效材料性質, 不論顆粒狀內含物或纖維狀內含物,兩者數據皆十分吻合,僅在顆粒狀內含物之耦合 項 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 有稍大誤差。

由圖 3-23、3-24 及表 3-5 觀察磁電電壓係數之趨勢,α_{E,11}之最大值-1.965V/cmOe 出現在複合材料擁有球狀顆粒內含物時(即 a₃=1);α_{E,33}之最大值 1.1228V/cmOe 則出 現在複合材料擁有纖維狀內含物時(即 a₃=10000)。而在不同 a₃的情況下,α_{E,11}與α_{E,33}的 最大值皆出現在體積比大於 0.94 之情況,即表示內含物幾乎充滿整個複合材料。含橢 球狀顆粒內含物之複合材料,其等效磁電電壓係數皆介於球狀與纖維狀兩者之間。觀 察有限元素法取得之數據,不同 a₃的複合材料都與 Mori-Tanaka 模式所得數據十分吻 合,此點與 3-2-1 節中 BaTiO₃ 置入 CoFe₂O₄ 的情形有著明顯差異。







圖 3-20 CFO[001]/BTO[001]等效材料性質 - C*







圖 3-21 CFO[001]/BTO[001]等效材料性質 - e^{*}、q^{*}







圖 3-22 CFO[001]/BTO[001]等效材料性質 - μ^{*}、κ^{*}、λ^{*}



圖 3-23 a3 與等效磁電電壓係數 a_E^* 之關係

表 3-5 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 α_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,11}$ (V/cmOe)	-1.965	-1.194	-0.8636	-0.4975	-0.0245
體積百分比	0.98	0.99	0.98	0.98	0.98

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,33}$ (V/cmOe)	0.8071	0.9061	0.971	1.048	1.1228
體積百分比	0.97	0.96	0.96	0.96	0.94



圖 3-24 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $|a_E^*|$ 最大值(Mori-Tanaka 模式)

3-3-2 CoFe₂O₄[100] 置入 BaTiO₃[100]

本節所討論之配置情形:母材為 BTO,內含物為 CFO,極化方向皆為[100],材 料性質須藉由尤拉角轉換,如表 3-2(b)與(d)。

內含物長軸半徑為1時,即為球狀顆粒內含物。由於內含物為球狀,極化方向[100] 便可視為將極化方向[001]之材料旋轉90°平放。因此本節 CFO[100]/BTO[100]中球狀內 含物之數據,可與 3-3-1節 CFO[001]/BTO[001]之案例相互比較,以驗證兩者之準確 性。

觀察圖 3-25 至 3-27,可發現於 Mori-Tanaka 模式下,改變內含物形狀對於大多數 等效材料性質並不造成顯著影響,除少數等效材料性質之分量,在顆粒狀內含物與纖 維狀內含物間會有明顯差異,如 q_{35}^* 、 κ_{33}^* 與 λ_{33}^* 。比較有限元素法與 Mori-Tanaka 模式 求得之等效材料性質,不論顆粒狀內含物或纖維狀內含物,兩者數據皆十分吻合,僅 在顆粒狀內含物之耦合項 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 有較大誤差,且誤差會隨內含物體積比變大而增加。

由圖 3-28、3-29 及表 3-6 觀察磁電電壓係數之趨勢, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值-0.8071 V/cmOe 出現在複合材料擁有球狀顆粒內含物時($a_3 = 1$),而在不同 a_3 的情況下,最大值皆出現 在體積比 0.97; α_{E33}^* 之最大值-6.232 V/cmOe 則出現在複合材料擁有纖維狀內含物時(即 $a_3 = 10000$),當 a_3 變小,最大值出現的體積比則隨之遞增。對照 Mori-Tanaka 模式與 有限元素法取得之數據, $\alpha_{E,33}^*$ 之數據較 $\alpha_{E,11}^*$ 來得吻合。







圖 3-25 CFO[100]/BTO[100]等效材料性質 - C*







圖 3-26 CFO[100]/BTO[100]等效材料性質 - e^{*}、q^{*}







圖 3-27 CFO[100]/BTO[100]等效材料性質 - $\mu^* \cdot \kappa^* \cdot \lambda^*$ 74



圖 3-28 a_3 與等效磁電電壓係數 α_E^* 之關係

表 3-6 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 α_E^* 最大值(Mori-Tanaka 模式)

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,11}$ (V/cmOe)	0.8071	0.7607	0.734	0.7059	0.6637
體積百分比	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97

長軸半徑 a3	1	1.5	2	3	10000
$\alpha^*_{\rm E,33}$ (V/cmOe)	-1.965	-2.642	-3.152	-3.838	-6.232
體積百分比	0.98	0.98	0.98	0.97	0.92



圖 3-29 不同 a_3 對應之磁電電壓係數 $|\alpha_E^*|$ 最大值(Mori-Tanaka 模式)

3-3-3 CoFe₂O₄[100] 置入 BaTiO₃[001]

本節所討論之配置情形:母材為極化方向[001]之BTO,內含物為極化方向[100] 之CFO,所以CFO之材料性質需要用尤拉角將局域座標 x["],軸順時針旋轉 90°(或逆時 針旋轉270°),材料性質如表 3-2(a)與(d)。

由於 CFO 之極化方向改變,使得等效材料性質中耦合項之等效磁電係數 λ_{11}^{*} 與 λ_{33}^{*} 趨近於零,在交叉項 λ_{13}^{*} 與 λ_{31}^{*} 兩處才有值。 λ_{13}^{*} 之最大值為-8.696×10⁻¹⁰ Ns/VC, λ_{33}^{*} 之最大值為9.442×10⁻¹⁰ Ns/VC。因此磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^{*}$ 與 $\alpha_{E,33}^{*}$ 將會趨近於零,意即磁電耦合效應幾乎不存在。因此本節案例中,僅列出 Mori-Tanaka 模式之數據。

觀察圖 3-30 至 3-32,可發現複合材料之內含物體積比對於部分等效材料性質有顯 著影響,為線性遞增或遞減關係,如等效彈性係數 C^* 、等效壓電係數 e^* 、等效磁導率 μ^* 。 對於等效壓磁係數 q^* 與等效介電常數 κ^* ,在內含物為顆粒狀時,變動體積比的影響不 大;在內含物為纖維狀時,體積比的影響才變得顯著。改變內含物形狀對於大多數等 效材料性質並不造成顯著影響,除少數等效材料性質之分量,在顆粒狀內含物與纖維 狀內含物間會有明顯差異,如 q_{35}^* 與 κ_{33}^* 。觀察等效磁電係數 λ^* , λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 皆在帶有球 狀內含物時($a_3 = 1$)產生極值,且 a_3 越大,等效磁電係數將隨之遞減。

由圖 3-33 觀察磁電電壓係數之趨勢, α^{*}_{E,11}之最大值-8.684×10⁻¹⁷ V/cmOe 出現在複 合材料之 a₃=1時,而在不同 a₃的情況下,最大值皆出現在體積比 0.98 附近;α^{*}_{E33}之 最大值1.624×10⁻¹⁶ V/cmOe 出現在纖維狀複合材料(a₃=10000),顆粒狀複合材料之最 大值出現的體積比約在 0.99 附近。含橢球狀顆粒內含物之複合材料,其等效磁電電壓 係數皆介於球狀與纖維狀兩者之間。



a₃ = 1

a₃ =

0.8

0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0 Volume Fraction of Inclusion

(d) C_{33}^{*}

0.1

a₃ = 3

= 1.5

 $a_2 = 10000$

0.9

a₃ = 1

a₃ = 1.5

a₃ = 2

• a₃ = 3

0.8 0.9

0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0 Volume Fraction of Inclusion

(c) C_{13}^*

a₃ = 10000

1.2

0.

0.6 L

0.1



圖 3-30 CFO[100]/BTO[001]等效材料性質 - C*







圖 3-31 CFO[100]/BTO[001]等效材料性質 - e*、q*







圖 3-32 CFO[100]/BTO[001]等效材料性質 - μ^{*}、κ^{*}、λ^{*}



圖 3-33 a_3 與等效磁電電壓係數 α_E^* 之關係

3-3-4 CoFe2O4[001] 置入 BaTiO3[100]

本節所討論之配置情形:母材為極化方向[100]之BTO,內含物為極化方向[001] 之CFO,所以BTO之材料性質需要用尤拉角將局域座標 x["],軸順時針旋轉 90°(或逆時 針旋轉270°),材料性質如表 3-2(b)與(c)。

由於 BTO 之極化方向改變,使得等效材料性質中耦合項之等效磁電係數 λ_{11}^* 與 λ_{33}^* 趨近於零,在交叉項 λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 兩處才有值。 λ_{13}^* 之最大值為 1.532×10^{-9} Ns/VC, λ_{33}^* 之 最大值為 -2.316×10^{-9} Ns/VC。因此磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 將會趨近於零,意即磁電 耦合效應幾乎不存在。因此本節案例中,僅列出 Mori-Tanaka 模式之數據。

觀察圖 3-34 至 3-36,可發現複合材料之內含物體積比對於部分等效材料性質有顯 著影響,為線性遞增或遞減關係,如等效彈性係數 C^* 、等效壓電係數 e^* 、等效介電常 數 κ^* 。對於等效壓磁係數 q_{15}^* 與等效磁導率 μ_{11}^* ,在內含物體積比小於 0.7 時,變動體 積比的影響不大,當體積比超過 0.7 後,體積比的影響才變得顯著。改變內含物形狀 對於大多數等效材料性質並不造成顯著影響,對於少數等效材料性質之分量影響較為 顯著,如 q_{31}^* 、 q_{33}^* 與 κ_{33}^* 。觀察等效磁電係數 λ^* , λ_{13}^* 與 λ_{31}^* 皆在帶有纖維狀內含物時(a₃ = 10000)產生極值,且 a_3 越小,等效磁電係數將隨之遞減。

由圖 3-37 觀察磁電電壓係數之趨勢, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值-5.514×10⁻¹⁷ V/cmOe 出現在複合材料之 $a_3 = 1$ 時,而在不同 a_3 的情況下,最大值皆出現在體積比 0.98 附近。 α_{E33}^* 之最大值1.16×10⁻¹⁶ V/cmOe 出現在纖維狀複合材料($a_3 = 10000$),體積比 0.94;當複合材料含顆粒狀內含物時, a_3 越小, α_{E33}^* 之最大值也越小,而 α_{E33}^* 出現之體積比皆在 0.96 附近。

82







圖 3-34 CFO[001]/BTO[100]等效材料性質 - C*







圖 3-35 CFO[001]/BTO[100]等效材料性質 - e*、q*







圖 3-36 CFO[001]/BTO[100]等效材料性質 - μ^{*}、κ^{*}、λ^{*} 85



圖 3-37 a_3 與等效磁電電壓係數 α_E^* 之關係

3-4 結果與討論

本章分析球狀顆粒、橢球狀顆粒與纖維狀內含物之特殊極化方向對於磁電電壓係 數之影響,不論 BTO/CFO 或是 CFO/BTO,內含物與母材需要為相同極化方向,複合 材料才擁有磁電耦合效應。不同極化方向對於磁電電壓係數、磁電係數之詳細數據整 理於表 3-7 及 3-8。

BTO[001]/CFO[001]於體積比 0.32,含球狀顆粒內含物(a₃=1),擁有最佳磁電電壓 係數α^{*}_{E,11}=-1.265 V/cmOe;於體積比 0.06,含纖維狀內含物(a₃=10000),擁有最佳磁 電電壓係數α^{*}_{E,33}=1.149 V/cmOe。

BTO[100]/CFO[100]於體積比 0.35,含橢球狀顆粒內含物(a₃=3),擁有最佳磁電電 壓係數α^{*}_{E,11}=-0.5788 V/cmOe;於體積比 0.08,含纖維狀內含物(a₃=10000),擁有最 佳磁電電壓係數α^{*}_{E,33}=-5.821 V/cmOe。

CFO[001]/BTO[001]於體積比 0.98,含球狀顆粒內含物(a₃=1),擁有最佳磁電電壓 係數α_{E,11}=-1.965 V/cmOe;於體積比 0.94,含纖維狀內含物(a₃=10000),擁有最佳磁 電電壓係數α_{E,33}=1.228 V/cmOe。

CFO[100]/BTO[100]於體積比 0.97,含球狀顆粒內含物(a₃=1),擁有最佳磁電電壓 係數a^{*}_{E,11}=0.8071 V/cmOe;於體積比 0.92,含纖維狀內含物(a₃=10000),擁有最佳磁 電電壓係數a^{*}_{E,33}=-6.232 V/cmOe。

Huang 等人曾使用廣義 Eshelby 張量預測橢球顆粒壓電壓磁複合材料之等效材料 性質,並分析不同半徑比之橢球顆粒對等效材料性質的影響(Huang and Yu, 1994; Huang and Kuo, 1997; Huang, 1998; Huang et al., 1998.),得知λ^{*}₁₁在內含物接近球狀時有 最大值;而λ^{*}₃₃在內含物接近纖維狀時有最大值,此結果與本文第三章中,比較不同橢 球半徑之結論一致,見表 3-8。 以下為本章各節分析結果之歸納:

- 1. 當 BTO/CFO 與 CFO/BTO 之母材與內含物極化方向相互垂直([001]與[100]),等效 磁電電壓係數僅存在於交叉項 $(\lambda_{ii}^{*}, i \neq j)$,因此磁電電壓係數 $(\alpha_{E,ii}^{*}, i = j)$ 不存在。
- 當複合材料帶有球狀顆粒內含物(a₃=1),極化方向[001]可視為將極化方向[100]之 材料對等效材料性質之座標 x₂軸逆時針旋轉90°,反之亦然。因此 a₃=1 時,
 [001]/[001]與[100]/[100]、[100]/[001]與[001]/[100]之等效材料性質應為一致。
- CFO/BTO 之磁電耦合效應優於 BTO/CFO, [001]/[001]之最佳磁電電壓係數皆為 α^{*}_{E,11}; [100]/[100]之最佳磁電電壓係數皆為α^{*}_{E,33}。BTO/CFO 之最佳磁電係數為λ^{*}₃₃= 1.684×10⁻⁸Ns/VC; CFO/BTO 之最佳磁電係數為λ^{*}₃₃= 1.815×10⁻⁸Ns/VC,較前者提升 1.08 倍。BTO/CFO 之最佳磁電電壓係數為α^{*}_{E,33} = -5.821 V/cmOe; CFO/BTO 之最 佳磁電電壓係數為α^{*}_{E,33} = -6.232 V/cmOe,較前者提升 1.07 倍。
- BTO/CFO 與 CFO/BTO 配置中,最佳化之α_{E,11}皆出現於帶有顆粒狀內含物之複合 材料;最佳化之α_{E,33}皆出現於帶有纖維狀內含物之複合材料(a₃=10000)。
- 5. 比較有限元素法與 Mori-Tanaka 模式兩者磁電電壓係數之數據:BTO[001]/CFO[001] 之誤差較 BTO[100]/CFO[100]減少許多,其中α^{*}_{E,33}之數據不論在何種材料極化方向 下,皆比α^{*}_{E,11}之數據要來得吻合。將內含物與母材相互對調,在 CFO/BTO 配置下, 兩者數據皆相當接近。

	$lpha^*_{ ext{E},11}$	$lpha^*_{ ext{E},33}$
	(V/cmOe)	(V/cmOe)
т	-1.265	1.149
1	$(f=0.32 \cdot a_3=1)$	$(f = 0.06 \cdot a_3 = 10000)$
Π	-0.5788	-5.821
Ш	$(f = 0.35 \cdot a_3 = 3)$	$(f = 0.08 \cdot a_3 = 10000)$
Ш	-	-
IV		-
V	-1.965 ES ($f = 0.98 \cdot a_3 = 1$)	1.228 ($f = 0.94 \times a_3 = 10000$)
VI	$(f = 0.97 \cdot a_3 = 1)$	-6.232 $(f = 0.92 \cdot a_3 = 10000)$
VII	-	-
VIII	-	-

表 3-7 極化方向與磁電電壓係數 α_{E}^{*} 之關係

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

 V:CFO[001]/BTO[001]
 VI:CFO[100]/BTO[100]
 VII:CFO[100]/BTO[001]
 VII:CFO[001]/BTO[100]

	λ_{11}^* (Ns/VC)	λ_{13}^* (Ns/VC)	λ_{31}^* (Ns/VC)	λ_{33}^* (Ns/VC)
-	-3.764×10 ⁻¹⁰			2.79×10 ⁻⁹
1	$(f=0.85 \cdot a_3=1)$	-	-	$(f=0.44 \cdot a_3 = 10000)$
_	1.641×10 ⁻¹⁰			1.684×10^{-8}
Ш	$(f=0.86 \cdot a_3=3)$	-	-	$(f=0.50 \cdot a_3 = 10000)$
		4.095×10^{-10}	1.516×10^{-10}	
Ш	-	$(f=0.42 \cdot a_3 = 10000)$	$(f=0.88 \cdot a_3 = 10000)$	-
		-2.178×10 ⁻⁹	8.265×10 ⁻¹⁰	
IV	-	$(f=0.39 \cdot a_3 = 10000)$	$(f=0.89 \cdot a_3 = 10000)$	-
	-7.369×10 ⁻¹⁰		A A	2.947×10 ⁻⁹
V	$(f=0.83 \cdot a_3=1)$	18	96	$(f=0.56 \cdot a_3 = 10000)$
	-5.963×10 ⁻¹⁰	TIM	TITLE T	1.815×10 ⁻⁸
VI	$(f=0.78 \cdot a_3=1)$	_	-	$(f=0.50 \cdot a_3 = 10000)$
		-8.696×10 ⁻¹⁰	9.442×10 ⁻¹⁰	
VII	-	$(f=0.77 \cdot a_3=1)$	$(f=0.81 \cdot a_3=1)$	-
		1.532×10 ⁻⁹	-2.316×10 ⁻⁹	
VIII	-	$(f=0.86 \cdot a_3 = 10000)$	$(f=0.50 \cdot a_3 = 10000)$	-

表 3-8 極化方向與等效磁電係數λ*之關係

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

第四章 磁電耦合效應之最佳化

本章討論之主題,是藉由 Mori-Tanaka 模式去模擬不同母材極化方向,與不同橢 球顆粒內含物之旋轉或極化方向之組合,以求得擁有最佳磁電電壓係數的配置方式。 本章以尤拉角與張量轉換來表示材料在改變極化或旋轉方向後,在全域座標下之材料 性質,並選擇具 6mm 對稱性之壓電材料 BTO 與壓磁材料 CFO 進行探討。第4-1 節探 討內容為橢球狀顆粒內含物之不同長軸方向(以 α 、 β 、 γ 表示),與不同母材極化方向(以 α_m 、 β_m 、 γ_m 表示)之最佳化;第4-2節探討內容為橢球狀顆粒內含物之不同極化方向(以 α_i 、 β_i 、 γ_i 表示),與不同母材極化方向(以 α_m 、 β_m 、 γ_m 表示)之最佳化。

4-1 橢球內含物旋轉方向與母材極化方向之最佳化

本節討論 Mori-Tanaka 模式下, 橋球內含物長軸方向與母材極化方向之變化,以 求得擁有最佳磁電電壓係數之配置方式。研究係使用尤拉角來表示材料在不同極化方 向下,於全域座標的性質,並以x₃-x₂-x₃系統旋轉座標軸。本節中,內含物極化方向 P(如圖 4-1)與橢球之長軸方向一致,對應之旋轉角以α、β、γ表示。母材極化方向 M, 對應之旋轉角以α_m、β_m、γ_m表示。由於使用之材料 BTO 與 CFO 皆具 6mm 對稱性, 對x₃軸作任意角度的旋轉都不改變其材料性質,因此α與α_m可以固定在 0°,且能減少 計算量。本節所討論之橢球內含物,其長軸半徑皆為 2。



圖 4-1 橢球內含物之長軸旋轉方向示意圖

4-1-1 BaTiO3 置入 CoFe2O4之最佳磁電耦合效應

本節之內含物體積百分比,採用 3-2-1 節中,母材與內含物皆為[001]極化方向時, 擁有最佳磁電電壓係數α^{*}_{E11}之內含物體積百分比 0.33。

藉由圖 4-2,當固定母材 CFO 之極化方向為(0°,0°,0°),僅變動橢球內含物之長軸 方向時,可觀察到 γ 的變動對磁電電壓係數幾乎不造成影響, $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 的主要變動來 自於 β 的改變。相對於 $\alpha_{E,11}^*$, $\alpha_{E,33}^*$ 之數值明顯較小,磁電電壓係數之最大值出現在 BTO (0°,39°,0°)/CFO(0°,0°,0°)處, α_{E11}^* 之值為-0.6289 V/cmOe。由於材料之對稱性, $\alpha_{E,11}^*$ 與 α_{E22}^* 兩者極值一致,僅極化方向不同,因此本章只討論 α_{E11}^* 和 α_{E33}^* 之最佳化。

由於母材極化方向與橢球顆粒之長軸方向同時為變數,因此擁有最佳磁電電壓係 數之兩者相對位置關係必固定,即 $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值理應相等。觀察圖 4-3, $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值皆為-0.7428V/cmOe,與理論相符。依據 Mori-Tanaka 模式,擁有 $\alpha_{E,11}^*$ 最大值之配置為 BTO(0°,83°,167°)/CFO(0°,65°,117°),而 α_{E33}^* 最大值之配置為 BTO(0°,15°,147°)/CFO(0°,66°,147°)。 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值及出現位置,記錄於下表 4-1 與 4-2。

	2,11					m
BTO CFO					$\alpha_{\rm E,11}^{*}(\rm V/cmOe)$	
α	β	γ	$\alpha_{ m m}$	$\beta_{\rm m}$	$\gamma_{ m m}$	
α	83°	167°	$\alpha_{ m m}$	65°	117°	-0.7428
備註	α與am為任意角					

表 4-1 最佳 $\alpha_{E,11}^*$ 之尤拉角

表 4-2 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 之尤拉角

BTO CFO					$\alpha_{\rm E,33}^{*}(\rm V/cmOe)$	
α	β	γ	α _m	$\beta_{\rm m}$	γ _m	
α	15 [°]	147°	am	66°	147°	-0.7428
備註	α與am為任意角					



圖 4-2 α_{E}^{*} 與 β 、 γ 之關係(母材極化方向不改變)



圖 4-3 α_E^* 與β、γ之關係
4-1-2 CoFe2O4 置入 BaTiO3 之最佳磁電耦合效應

本節之內含物體積百分比,採用第三章中,母材與內含物皆為[001]極化方向時, 擁有最佳磁電電壓係數之內含物體積百分比 0.96。

觀察圖 4-4,當固定母材 BTO 之極化方向為 $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$,僅變動橢球內含物之長軸 方向時,磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^{*}$ 與 $\alpha_{E,33}^{*}$ 之最大值皆出現在 CFO $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$ /BTO $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$ 處, 即橢球內含物不變動角度時。比較圖 4-4(a)與(b),任意變動γ時, $\alpha_{E,33}^{*}$ 之值完全不受影 響,此一情形與 BTO/CFO 相符。 $\alpha_{E,11}^{*}$ 在 $\beta=0^{\circ}$ 及 180°時,任意變動γ不造成影響,在 $\beta=90^{\circ}$ 。時,γ的變動對 $\alpha_{E,11}^{*}$ 之影響最為明顯。最佳磁電電壓係數為 $\alpha_{E,33}^{*}$ 於 CFO $(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$ / BTO($(0^{\circ},0^{\circ},0^{\circ})$ 之值 0.971 V/cmOe。

觀察圖 4-5, $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值皆為 0.971V/cmOe。依據 Mori-Tanaka 模式,擁 有 $\alpha_{E,11}^*$ 最大值之配置為 CFO(0°,90°,0°)/BTO(0°,90°,0°), 而 $\alpha_{E,33}^*$ 最大值之配置為 CFO (0°,0°,0°)/BTO(0°,0°,0°)。 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值及出現位置,記錄於下表 4-3 與 4-4。

CFO BTO						$\alpha_{\rm E,11}^{*}(\rm V/cmOe)$
α	β	γ	$\alpha_{ m m}$	$\beta_{\rm m}$	$\gamma_{\rm m}$	
α	90 [°]	0°	$\alpha_{ m m}$	90 [°]	0 °	0.971
α	90 [°]	180 [°]	$\alpha_{ m m}$	90 [°]	0 °	-0.971
備註	α與am為任意	角				

表 4-3 最佳 α_{E11}之尤拉角

表 4-4 最佳 α_{E 33}之尤拉角

	_,= =					
CFO BTO					$\alpha^*_{\mathrm{E},33}(\mathrm{V/cmOe})$	
α	β	γ	$\alpha_{\rm m}$	$\beta_{\rm m}$	γ_{m}	
α	0°	γ	$\alpha_{ m m}$	0°	0°	0.971
α	180 [°]	γ	$\alpha_{ m m}$	0°	0 °	-0.971
備註	γ、α與a _m 為イ	王意角				



圖 4-4 α_{E}^{*} 與 β 、 γ 之關係(母材極化方向不改變)



圖 4-5 α_E^* 與β、γ之關係

本節討論 Mori-Tanaka 模式下,固定橢球內含物之長軸方向,更動內含物與母材 雨者之極化方向,以求得擁有最佳磁電電壓係數之配置方式。本節中,固定內含物之 長軸方向與 x_3 軸平行(如圖 4-6),僅改變內含物之極化方向 P,其對應之旋轉角以 $\alpha_i 、 \beta_i 、 \gamma_i 表示。母材極化方向 M,其對應之旋轉角以<math>\alpha_m 、 \beta_m 、 \gamma_m 表示。由於使用之$ $材料 BTO 與 CFO 皆具 6mm 對稱性,對<math>x'_3$ 軸作任意角度的旋轉都不改變其材料性質, 因此 α_i 與 α_m 可以固定在 0°,且能減少計算量。本節所討論之橢球內含物,其長軸半徑 皆為 2。



圖 4-6 橢球內含物之極化旋轉方向示意圖

4-2-1 BaTiO3 置入 CoFe2O4之最佳磁電耦合效應

本節之內含物體積百分比,採用第三章中,母材(CFO)與內含物(BTO)皆為[001] 極化方向時,擁有最佳磁電電壓係數之內含物體積百分比 0.33。

觀察圖 4-7,當橢球內含物之長軸方向不變,且將母材 CFO 之極化方向固定在 (0°,0°,0°),僅變動橢球內含物之極化方向時, γ_i 的變動對磁電電壓係數幾乎不造成影 響, $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 的主要變動來自於 β_i 的改變。 $\beta_i=90°時, \alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 在任意 γ_i 下均趨近 於零。相對於 $\alpha_{E,11}^*$, $\alpha_{E,33}^*$ 之數值明顯較小,磁電電壓係數最大值出現在 BTO (0°,0°,0°) 。)/CFO(0°,0°,0°)處之 $\alpha_{E,11}^*$,其值為-0.5294 V/cmOe。

依據 Mori-Tanaka 模式, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值為-1.3651 V/cmOe,擁有 $\alpha_{E,11}^*$ 最大值之配置為 BTO(0°,90°,90°)/CFO(0°,90°,90°), $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值為-2.262V/cmOe,擁有 $\alpha_{E,33}^*$ 最大值之配置為 BTO(0°,90°,0°)/CFO(0°,90°,0°)。圖 4-8 為固定母材(CFO)極化方向時,變動內含物(BTO)極化方向之結果。可觀察到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 兩者之趨勢: $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之為_i越接近 90°時,磁電電壓係數越高;但 $\alpha_{E,11}^*$ 之極值出現於 γ_i =90°時,而 $\alpha_{E,11}^*$ 之極值出現於 γ_i =0°及 180°時。 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值及出現位置,記錄於下表 4-5 與 4-6。

BTO CFO						$\alpha_{\rm E,11}^{*}(\rm V/cmOe)$
$\alpha_{\rm i}$	β_{i}	γ_{i}	$\alpha_{ m m}$	$\beta_{\rm m}$	γ _m	
ai	90 [°]	90 [°]	$\alpha_{ m m}$	90 [°]	90 [°]	-1.365
備註	α _i 與α _m 為任意	角				

表 4-5 最佳 α_{E,11}之尤拉角

表 4-6 最佳 $\alpha_{E,33}^*$ 之尤拉角

BTO CFO						$\alpha_{\rm E,33}^{*}(\rm V/cmOe)$
$\alpha_{\rm i}$	$\beta_{\rm i}$	γ_{i}	$\alpha_{ m m}$	$\beta_{\rm m}$	γ _m	
$\alpha_{\rm i}$	90°	0°	$\alpha_{\rm m}$	90 [°]	0°	-2.262
ai	90°	180°	$\alpha_{\rm m}$	90 [°]	0°	2.262
備註	a _i 與a _m 為任意	角				



圖 4-7 α_E^* 與 β_i 、 γ_i 之關係(母材極化方向不改變)



圖 4-8 $\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{E}}^*$ 與 $\boldsymbol{\beta}_i$ 、 $\boldsymbol{\gamma}_i$ 之關係

4-2-2 CoFe2O4 置入 BaTiO3 之最佳磁電耦合效應

本節之內含物體積百分比,採用第三章中,母材(BTO)與內含物(CFO)皆為[001] 極化方向時,擁有最佳磁電電壓係數之內含物體積百分比 0.96。

觀察圖 4-9,當橢球內含物之長軸方向不變,且將母材 BTO 之極化方向固定在 (0°,0°,0°),僅變動橢球內含物之極化方向時, γ_i 的變動對 $\alpha_{E,33}^*$ 幾乎不造成影響,其主 要變動來自於 β_i 的改變。 $\beta_i=90°時, \alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 在任意 γ_i 下均趨近於零。磁電電壓係數 最大值出現在 CFO (0°,0°,0°)/BTO(0°,0°,0°)處之 $\alpha_{E,33}^*$,其值為 0.971 V/cmOe。

依據 Mori-Tanaka 模式, $\alpha_{E,11}^*$ 之最大值為-1.836 V/cmOe,擁有 $\alpha_{E,11}^*$ 最大值之配置為 CFO(0°,90°,90°)/BTO(0°,90°,90°), $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值為-2.876V/cmOe,擁有 $\alpha_{E,33}^*$ 最大 值之配置為 CFO(0°,90°,0°)/BTO(0°,90°,0°)。圖 4-10 為固定母材(CFO)極化方向時, 變動內含物(BTO)極化方向之結果。可觀察到 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 兩者之趨勢: $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^* 之 \beta_i$ 越接近 90°時,磁電電壓係數越高;但 $\alpha_{E,11}^*$ 之極值出現於 γ_i =90°時,而 $\alpha_{E,11}^*$ 之極值出 現於 γ_i =0°及 180°時。 $\alpha_{E,11}^*$ 與 $\alpha_{E,33}^*$ 之最大值及出現位置,記錄於下表 4-5 與 4-6。

表 4-7 最佳 $\alpha_{E_{11}}^*$ 之尤拉角

CFO BTO						$\alpha^*_{\rm E,11}$ (V/cmOe)
α_{i}	β_{i}	γ_{i}	α _m	β_{m}	γ _m	
$\alpha_{\rm i}$	90 [°]	90 [°]	$\alpha_{\rm m}$	90 [°]	90 [°]	-1.836
備註	a _i 與a _m 為任意	角				

表 4-8 最佳 α_{E,33}之尤拉角

	$\alpha_{\rm E,33}^{*}(\rm V/cmOe)$					
α_{i}	β_{i}	γ_{i}	$\alpha_{ m m}$	$\beta_{\rm m}$	γ _m	
$\alpha_{\rm i}$	90°	0°	$\alpha_{ m m}$	90 [°]	0°	-2.876
$\alpha_{\rm i}$	90°	180 [°]	$\alpha_{\rm m}$	90 [°]	0°	2.876
備註	a _i 與a _m 為任意	角				



圖 4-9 $\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{E}}^*$ 與 $\boldsymbol{\beta}_i$ 、 $\boldsymbol{\gamma}_i$ 之關係(母材極化方向不改變)



圖 4-10 $\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{E}}^*$ 與 $\boldsymbol{\beta}_{i} \cdot \boldsymbol{\gamma}_{i}$ 之關係

4-3 結果與討論

本章係藉由 Mori-Tanaka 模式來模擬內含物與母材在各種極化方向下之等效材料 性質,以找出最佳磁電電壓係數及其極化方向,並區分橢球狀內含物轉動與否,將兩 種情況分開討稐,整理於表 4-9 與表 4-10。

BTO/CFO 的配置中,改變橢球長軸方向與母材極化方向至 BTO(a, 83°, 167°)/ CFO(a_m , 65°, 117°),可使 a_{E11}^* 由-0.5294 V/cmOe 提升至-0.7428 V/cmOe,提升 1.40 倍; 在 BTO(a, 15°, 147°)/CFO(a_m ,66°, 147°), a_{E33}^* 由-0.0303V/cmOe 提升至-0.7428 V/cmOe, 提升 24.51 倍。倘若固定橢球內含物之長軸方向,僅改變內含物與母材之極化方向, 可使得最佳磁電電壓係數再次獲得提升:在 BTO(a_i , 90°, 90°)/CFO(a_m , 90°, 90°), 最 佳之 a_{E11}^* 提升至-1.3651 V/cmOe,提升 2.58 倍;在 BTO(a_i , 90°, 0°)/CFO(a_m , 90°, 0°), 最佳之 a_{E33}^* 提升至-2.262 V/cmOe,提升 74.65 倍。由於材料對稱性,a、 a_i 與 a_m 為任意 角度,計算時皆固定在0°。

CFO/BTO 的配置中,改變橢球長軸方向與母材極化方向至 CFO(α , 90°, γ)/BTO (α_{m} , 90°, 0°),可使 α_{E11}^{*} 由-0.7057 V/cmOe 提升至 0.971V/cmOe,提升 1.38 倍;而最佳 之 α_{E33}^{*} 仍然維持 0.971 V/cmOe。倘若固定橢球內含物之長軸方向,僅改變內含物與母 材之極化方向:在 CFO(α_{i} , 90°, 90°)/BTO(α_{m} , 90°, 90°),最佳之 α_{E11}^{*} 提升至-1.836 V/cmOe,提升 2.60 倍;在 CFO(α_{i} , 90°, 0°)/BTO(α_{m} , 90°, 0°),最佳之 α_{E33}^{*} 提升至-2.876 V/cmOe,提升 2.96 倍。由於材料對稱性, α 、 γ 、 α_{i} 與 α_{m} 為任意角度,計算時皆固定在 0°。

橢球內含物之長軸方向與極化方向一致時,改變橢球長軸方向便可以視作直接轉動橢球內含物。由於擁有最佳磁電電壓係數之配置固定,因此當橢球方向與母材極化方向同時改變,α_{E11}與α_{E33}兩者之最大值必定相符。在此一情形下,BTO/CFO 最佳之磁電電壓係數為-0.7428 V/cmOe,CFO/BTO 最佳之磁電電壓係數為 0.971 V/cmOe。

在 BTO/CFO 與 CFO/BTO 兩種配置下,固定橢球長軸方向,僅改變內含物與母材 極化方向之情況,可視作三者皆為獨立變數,此方式能夠進一步大幅度地提升磁電電 壓係數,且最佳之磁電電壓係數均出現在α_{F33}。

		改變橢球長軸方向	改變內含物極化方向
	B10[001]/CF0[001]	與母材極化方向	與母材極化方向
α _{E11} 最大值	0.5204	-0.7428	-1.3651
(V/cmOe)	-0.5294	(提升 1.40 倍)	(提升 2.58 倍)
α _{E33} 最大值	0.0202	-0.7428	-2.262
(V/cmOe)	-0.0305	(提升 24.51 倍)	(提升 74.65 倍)

表 4-9 BTO/CFO 磁電電壓係數 $\alpha_{\rm E}^{*}(V/cmOe)$ 最佳化之比較($f = 0.33 \cdot a_3 = 2$)

表 4-10 CFO/BTO 磁電電壓係數 a (V/cmOe)最佳化之比較(f=0.96、a3=2)

	CFO[001]/BTO[001]	改變橢球長軸方向 與母材極化方向	改變內含物極化方向 與母材極化方向
α _{E11} 最大值	0.7057	0.971	-1.836
(V/cmOe)	-0.7057	(提升 1.38 倍)	(提升 2.60 倍)
α _{E33} 最大值	0.071	0.971	-2.876
(V/cmOe)	0.971	(無提升)	(提升 2.96 倍)

第五章 結論與未來展望

本研究之目的為使用 Mori-Tanaka 模式模擬壓電壓磁橢球顆粒複合材料於不同母 材極化方向,與不同橢球顆粒內含物之旋轉或極化方向之等效材料性質,以找出最佳 磁電電壓係數之配置方式,並藉由 COMSOL Multiphysics 有限元素分析軟體之數據加 以驗證,證實微觀力學理論之準確性。本章將研究結果整理後提出結論,並闡述未來 之展望。

5-1 研究結論

1. 內含物形狀對於磁電耦合效應之影響

特殊極化方向下之 BTO/CFO 配置, 球狀顆粒複合材料之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ =-1.265 V/cmOe, 纖維複合材料之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ =-5.821 V/cmOe, 後者提升了 4.6 倍。特殊極化方向下之 CFO/BTO 配置,球狀顆粒複合材料之最佳 磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ =-1.965 V/cmOe,纖維複合材料之最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,33}^*$ = -6.232 V/cmOe,後者提升了 3.17 倍。考量內含物形狀對於磁電耦合效應之影響, 纖維複合材料之表現優於顆粒複合材料。

2. 母材與內含物配置對於磁電耦合效應之影響(BTO/CFO 與 CFO/BTO)

本文主要使用具 6mm 對稱性之壓電材料 BTO 與壓磁材料 CFO 進行研究。將 配置由 BTO[001]/CFO[001]改為 CFO[001]/BTO[001],最佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ = -1.265 V/cmOe 提升至-1.965 V/cmOe;最佳磁電電壓係數由 $\alpha_{E,33}^*$ = 1.149 V/cmOe 提升至 $\alpha_{E,33}^*$ = 1.228 V/cmOe。由 BTO[100]/CFO[100]改為 CFO[100]/BTO[100],最 佳磁電電壓係數 $\alpha_{E,11}^*$ = -0.5788 V/cmOe 提升至 0.8071 V/cmOe;最佳磁電電壓係數 由 $\alpha_{E,33}^*$ = -5.821 V/cmOe 提升至 $\alpha_{E,33}^*$ = -6.232 V/cmOe。結果顯示:在其餘條件相同 下,選擇 CFO/BTO 配置,磁電耦合效應將優於 BTO/CFO 配置。

3. 磁電耦合效應最佳化之成效

本文選擇橢球顆粒($a_3=2$)複合材料進行磁電耦合效應最佳化,並使用具 6mm 對稱性之壓電材料 BTO 與壓磁材料 CFO。固定橢球內含物之長軸方向,改變內 含物與母材之極化方向,可使得最佳磁電電壓係數獲得有效提升:BTO/CFO 的配 置下, α_{E11}^* 由-0.5294 V/cmOe 增加至-1.3651 V/cmOe, α_{E33}^* 由-0.0303V/cmOe 增加 至-2.262 V/cmOe,最佳磁電電壓係數提升了 4.27 倍;CFO/BTO 的配置下, α_{E11}^* 由 -0.7057 V/cmOe 增加至-1.836 V/cmOe, α_{E33}^* 由 0.971 V/cmOe 增加至-2.876 V/cmOe, 最佳磁電電壓係數提升了 2.96 倍。

4. 有限元素法分析數據誤差之比較

觀察 COMSOL Multiphysics 有限元素分析對照 Mori-Tanaka 模式所得數據, 橢球顆粒複合材料相較球狀顆粒及纖維複合材料,對於等效材料性質預測之誤差 較大,且橢球顆粒複合材料能夠模擬之體積百分比受限較多:球狀顆粒與纖維狀 模型之最大體積比為 0.7;橢球顆粒(長軸半徑為 2)之最大體積比為 0.5。相較橢球 顆粒複合材料, COMSOL Multiphysics 會更適用於球狀顆粒與纖維複合材料之分 析。

5-2 未來展望

1. 選用其他壓電及壓磁材料

目前較為人們熟知的壓電材料除 BaTiO₃外,尚有 PZT、PbZrO₃、LiNbO₃、 NH₄H₂PO₃及 SiO₂等,而壓磁材料尚有 Terfenol-D 等可以用於研究,材料性質對 於磁電耦合效應之優劣有著決定性的影響,相信嘗試不同壓電與壓磁材料之配置, 能對磁電耦合效應之最佳化有所助益。

2. 非完美交界面對於磁電耦合效應之影響

過往討論複合材料的理論中,大多假設材料間的交界面為完美狀態,就彈性 力學的觀點而言,完美交界面即徹體力(Traction)與位移(Displacement)可以在相與 相之間完全被傳遞。若考量到應用層面,實際複合材料內部之交界面大多存在著 缺陷,使得交界面呈現非完美狀態,因此非完美交界面對於複合材料的影響值得 再深究。使用有限元素分析軟體建立完美交界面模型比非完美交界模型要來得直 覺與簡單許多,如何成功建立吻合實際情形之非完美交界模型仍需要嘗試。

3. 三相橢球顆粒複合材料

以往科學家曾經探討過雙層橢球顆粒內含物之反平面剪力問題(Ru et al., 1999), 三相橢球顆粒複合材料之配置,除了使用雙層橢球顆粒之外,也可使用母材內同時含 有兩種不同材料之橢球顆粒。

參考文獻

- Ascher, E., Rieder, H., Schmid, H., Stossel, H., 1966. "Some properties of ferromagnetoelectric nickel-iodine boracite, Ni₃B₇O₁₃I," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 1404-1405.
- Ashby, M.F., Shercliff, H., Cebon, D., 2007. *Marerials Engineering, Science, Processing and Design*: Butterwirth-Heinemann.
- Astrov, D.N., 1960. "The magnetoelectric effect in antiferromagnetics," *Soviet Physics JETP*, vol. 11, pp. 708-709.
- Avellaneda, M., Harshe, G., 1994. "Magnetoelectric effect in piezoelectric/magnetostrictive multilayer (2-2) composite," *Journal Intelligent Material System and Structures*, vol. 5, pp. 501-513.
- Bayrashev, A., Robbins, W.P., Ziaie, B., 2004. "Low frequency wireless powering of microsystems using piezoelectric-magnetostrictive laminate composites," *Sensors and Actuators a-Physical*, vol. 114, pp. 244-249.
- Benveniste, Y., Miloh, T., 2001. "Imperfect soft and stiff interfaces in two-dimensional elasticity," *Mechanics of Materials*, vol. 33, pp. 309-323.
- Boomgaard, J.V.D., Terrell, D.R., Born, R.A.J., Giller, H.F.J.I., 1974. "An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material part I composition and unidirectional solidification," *Journal of Materials Science*, vol. 9, pp.1705-1709.
- Boomgaard, J.V.D., Born, R.A.J., 1978. "A sintered magnetoelectric composite material BaTiO₃-Ni(Co,Mn)Fe₂O₄," *Journal of Materials Science*, vol. 13, pp. 1538-1548.
- Chen, W.Q., Zhou, Y.Y., Lu, C.F., Ding, H.J., 2009. "Bending of multiferroic laminated rectangular plates with imperfect interlaminar bonding," *European Journal of Mechanics-A/Solids*, vol. 28, pp. 720-727.
- Dong, S.X., Zhai, J.Y., Li, J.F., Viehland, D., 2006. "Enhanced magnetoelectric effect in three-phase MnZnFe₂O₄/Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}/Pb(Zr,Ti)O₃ composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, pp. 124108.
- Dunn, M.L., Taya, M., 1993. "An analysis of piezoelectric composite materials containing ellipsoidal inhomogeneities," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 443, pp. 265-287.
- Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F., 2006. "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, pp. 759-765.
- Eshelby, J.D., 1957. "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.

- Fuentes, L., Garcia, M., Bueno, D., Fuentes, M.E., Munoz, A., 2006. "Magnetoelectric effect in Bi₅Ti₃FeO₁₅ ceramics obtained by molten salts synthesis," *Ferroelectrics*, vol. 336, pp. 81-89.
- Gao, Z.J., 1995. "A circular inclusion with imperfect interface: Eshelby's tensor and related problems," *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme*, vol. 62, pp. 860-866.
- Giraud, A., Gruescu, C., Do, D.P., Homand, F., Kondo, D., 2007. "Effective thermal conductivity of transversely isotropic media with arbitrary oriented ellipsoidal inhomogeneities," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 44, pp. 2627-2647.
- Giraud, A., Huynh, Q.V., Hoxha, D., Kondo, D., 2007. "Effective poroelastic properties of transversely isotropic rock-like composites with arbitrarily oriented ellipsoidal inclusions," *Mechanics of Materials*, vol. 39, pp. 1006-1024.
- Gond, S.X., Meguid, S.A., 1993. "On the elastic fields of an elliptical inhomogeneity under plane deformation," *Proceedings of the Royal Society of London A*, vol. 443, pp. 457-471.
- Haftbaradaran, H., Shodja, H.M., 2009. "Elliptic inhomogeneities and inclusions in anti-plane couple stress elasticity with application to nano-composites," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 46, pp. 2978-2987.
- Harshe, G., Dougherty, J.P., Newnham, R.E., 1993. "Theoretical modeling of 3-0/0-3 magnetoelectric composites," *International Journal of Applied Electromagnetics in Materials*, vol. 4, pp. 161-171.
- Hill, R., 1965. "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.
- Huang, G.Y., Wang, B.L., Mai, Y.W., 2009. "Effective properties of magnetoelectroelastic materials with aligned ellipsoidal voids," *Mechanics Research Communications*, vol. 36, pp.563-572.
- Huang, J.H., 1998. "Analytical predictions for the magnetoelectric coupling in piezomagnetic materials reinforced by piezoelectric ellipsoidal inclusions," *Physical Review B*, vol. 58, pp. 12-15.
- Huang, J.H., Chiu, Y.H., Liu, H.K., 1998. "Magneto-electro-elastic Eshelby tensors for a piezoelectric-piezomagnetic composite reinforced by ellipsoidal inclusions," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, pp. 5364-5370.
- Huang, J.H., Kuo, W.S., 1997. "The analysis of piezoelectric/piezomagnetic composite materials containing ellipsoidal inclusions," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, pp. 1378-1386.
- Huang, J.H., Yu, J.S., 1994. "Electroelastic Eshelby tensors for an ellipsoidal

piezoelectric inclusion," Composites Engineering, vol. 4, pp. 1169-1182.

- Kim, J.Y., 2011. "Micromechanical analysis of effective properties of magneto-electro-thermo-elastic multilayer composites," *International Journal of Engineering Science*, vol. 49, pp. 1001-1018.
- Kuo, H.Y., Kuo, Y.M., 2012. "Magnetoelectricity in multiferroic particulate composites with arbitrary crystallographic orientation," *Smart Materials & Structures*, vol. 21, pp. 105038.
- Kuo, H.Y., Slinger, A., Bhattacharya, K., 2010. "Optimization of magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive bilayers," Smart Materials & Structures, vol. 19, pp. 125010.
- Kuo, H.Y., Wang, Y.L., 2012. "Optimization of magnetoelectricity in multiferroic fibrous composites," *Mechanics of Materials*, pp. 88-99.
- Li, J.Y., Dunn, M.L., 1998. "Micromechanics of magnetoelectroelastic composite materials; average fields and effective behavior," *Journal Intelligent Material System* and Structures, vol. 9, pp. 404-416.
- Li, J.Y., 2000. "Magnetoelectroelastic multi-inclusion and inhomogeneity problems and their applications in composite materials," *International Journal of Engineering Science*, vol. 38, pp. 1993-2011.
- Majumder, S., Bhattacharya, G.S., 2004. "Synthesis and characterization ofl in-situ grown magnetoelectric composites in the BaO-TiO-FeO-CoO system," *Ceramics International*, vol. 30, pp. 389-392.
- Mori, T., Tanaka, K., 1973. "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions," *Acta Metallurgica*, vol. 21, pp. 571-574.
- Nan, C.W., 1994. "Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 6082-6088.
- Nan, C.W., Bichurin, M.I., Dong, S., Viehland, D., Srinivasan, G., 2008. "Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, pp. 031101-35.
- Nemat-Nasser, S., Hori, M., 1999. *Micromechanics: Overall Properties of Heterogeneous Materials*, 2 ed.: Elsevier Science.
- Pan, E., 2001. "Exact solution for simply supported and multilayered magneto-electro-elastic plates," *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the ASME*, vol. 68, pp. 608-618.
- Qu, J., Cherkaoui, M., 2006. Fundamentals of Micromechanics of Solids: Wiley.
- Rado, G.T., Ferrari, J.M., Maisch, W.G., 1984. "Magnetoelectric susceptibility and magnetic symmetry of magnetoelectrically annealed TbPO₄," *Physical Review B*, vol.29, pp. 4041-4048.

- Rivera, J.-P., 1993. "The linear magnetoelectric effect in LiCoPO4 Revisited," *Ferroelectrics*, vol. 161, pp. 147-164.
- Ru, C.Q., Schiavone, P., Mioduchowski, A., 1999. "Uniformity of stresses within a three-phase elliptic inclusion in anti-plane shear," *Journal of elasticity*, vol. 52, pp. 121-128.
- Ryu, J., Carazo, A.V., Uchino, K., Kim, H.E., 2001. "Piezoelectric and magnetostrictive properties of lead zirconate titanate/Ni-ferrite particulate composites," *Journal of Electroceramics*, vol. 7, pp. 17-24.
- Ryu, J., Priya, S., Vazquez, A., Uchino, K.,2001. "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.
- Ryu, J., Priya, S., Uchino, K., Kim, H.E., 2002. "Magnetoelectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials," *Journal of Electroceramics*, vol. 8, pp. 107-119.
- Schmid, H., 1994. "Introduction to the proceedings of the 2nd international conference onmagnetoelectric interaction phenomena in crystals, MEIPIC-2," *Ferroelectrics*, vol. 161,pp. 1-28.
- Shi, Z., Wang, C., Liu, X., Nan, C., 2008. "A four-state memory cell based onmagnetoelectric composite," *Chinese Science Bulletin*, vol. 53, pp. 2135-2138.
- Shodja, H.M., Tabatabaei, S.M., Kamali, M.T., 2005. "A piezoelectric-inhomogeneity system with imperfect interface," *International journal of engineering science*, vol. 44, pp. 291-311.
- Srinivasan, G., Rasmussen, E.T., Gallegos, J., Srinivasan, R., Bokhan, Y.I., Laletin, V.M., 2001. "Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides," *Physical Review B*, vol. 64, pp. 214408-6.
- Srinivasan, G., Rasmussen, E.T., Levin, B.J., Hayes, R., 2002. "Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides," *Physical Review B*, vol. 65, pp. 134402-7.
- Srinivasan, G., DeVreugd, C.P., Flattery, C.S., Laletsin, V.M., Paddubnaya, N., 2004.
 "Magnetoelectric interactions in hot-pressed nickel zinc ferrite and lead zirconante titanate composites," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 2550-2552.
- Spaldin, N.A., Fiebig, M., 2005. "The renaissance of magnetoelectric multiferroics.," *Science*, vol. 309, pp. 391-392.
- Suchtelen, J.V., 1972. "Product properties: a new application of composite materials," *Philips Research Reports*, vol. 27, pp. 28-37.
- Tellegen, B.D.H., 1948. "The gyrator, a new electric network element," *Philips Research Reports*, vol. 3, pp. 81-101.
- Wan, J.G., Liu, J.M., Chand, H.L.W., Choy, C.L., Wang, G.H., Nan, C.W., 2003.

"Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 9916-9919.

- Wang, H.M., Pan, E., Chen, W.Q., 2011. "Large multiple resonance of magnetoelectric effect in a multiferroic composite cylinder with an imperfect interface," *Physica Status Solidi B*, vol. 9, pp. 2180-2185.
- Wang, Y.J., Or, S.W., Chan, H.L.W., Zhao, X.Y., Luo, H.S., 2008. "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.
- Wang , X., Pan, E., 2010. "A circular inhomogeneity with interface slip and diffusion under in-plane deformation," *International Journal of Engineering Science*, vol. 48, pp. 1733-1748.
- Yang, P., Zhao, K., Yin, Y., Wan, J.G., Zhu, J.S., 2007. "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.
- Zeng, R., Kwok, K.W., Chan, H.L.W., Choy, C.L., 2002. "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.
- 李振民, 陳錦明, 2009. "多鐵材料 TbMnO3 電子結構之異向性," 物理雙月刊, vol. 31, pp. 508-515.
- 楊大智,2004. 智能材料與智能系統. 新北市中和區: 新文京開發.
- 顧宜主編,林金福等審定,2002. 複合材料.新北市:新文京開發.
- "IEEE Standard on Piezoelectricity," ANSI/IEEE Std 176-1987, 1987.

http://www.efunda.com. Piezo Material Data.