

NiCuZn 铁氧体的组成对 PZT/NiCuZn 材料性能的影响

陈世钗^{1,2}, 贾利军¹, 罗俊^{1,3}, 张高磊¹, 张怀武¹

(1. 电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054; 2. 中国电子科技集团公司第26研究所, 重庆 400060; 3. 中国电子科技集团公司第24研究所, 重庆 400060)

摘要: 首先用 sol-gel 法制得了 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 纳米粉料(简称 PZT), 然后采用固相反应法制备了 ζ (PZT:NiCuZn)为 1:9 和 3:7 的两种复合材料。研究 $\text{Ni}_{0.26-x}\text{Cu}_{0.19+x}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的组成对低温烧结复合材料的显微结构、电磁性能的影响。结果表明: 当 $x = 0.02$ 的化学组成为主配方时, 复合材料可实现 900 °C 低温烧结, 且 ζ (PZT:NiCuZn)为 1:9 的复合材料的 μ_i 高达 92, Q 值为 39, ϵ' 为 19; 而 ζ (PZT:NiCuZn)为 3:7 的复合材料的 μ_i 为 26, Q 值为 19, ϵ' 为 32。

关键词: PZT/NiCuZn 复合材料; NiCuZn 铁氧体的组成; 低温烧结; 电磁性能; 显微结构

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.10.003

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 10-0007-04

Effects of NiCuZn ferrite compositions on the properties of PZT/NiCuZn composite materials

CHEN Shichai^{1,2}, JIA Lijun¹, LUO Jun^{1,3}, ZHANG Gaolei¹, ZHANG Huaiwu¹

(1. State Key Laboratory Electronic Thin Film and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. No.26 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China; 3. No.24 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Chongqing 400060, China)

Abstract: Firstly, PZT [$\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$] nanopowder was prepared by sol-gel method. Then PZT/NiCuZn composite materials were prepared by a solid-state reaction method, which PZT and NiCuZn mass ratios were 1:9 and 3:7, respectively. Effects of $\text{Ni}_{0.26-x}\text{Cu}_{0.19+x}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite compositions on the microstructures and electromagnetic properties of low temperature sintering composite materials were investigated. The results show that the composite materials can be sintered at 900 °C. When $x = 0.02$, and for the composite materials of 1:9 mass ratio, initial permeability is 92, Q -value is 39, ϵ' is 19, while the composite materials of 3:7 mass ratio, initial permeability is 26, Q -value is 19 and ϵ' is 32.

Key words: PZT/NiCuZn composite material; NiCuZn ferrite composition; low temperature sintering; electromagnetic properties; microstructure

信息化社会的不断发展推动着电子元器件向小型化、轻量化、多功能和高稳定方向发展^[1]。因而将各种材料的特殊功能进行复合, 在一种元件中实现多种功能已经成为市场的迫切需求, 这就使得多功能复合材料的研究成为了一个热点。目前, 在制作多功能元器件时, 多采用低温共烧陶瓷 LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramic)技术, 将不同功能的功能单元、电极层和屏蔽层烧结成具有独石结构的复

合元件。但不同介质层间存在着致密化速率、烧结收缩率以及热膨胀速率等方面的失配。因此, 将具有较高介电性能的铁电陶瓷材料和具有较高磁性能的铁磁材料进行复合, 希望复合材料同时具有良好的介电性能和磁性能。

所谓复合材料指的是由两种或两种以上性质不同的材料通过物理或化学方法复合, 构成具有两个或两个以上相态结构的材料。复合材料的综合性能

收稿日期: 2009-05-20 通讯作者: 陈世钗

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50872017); 科技部国际合作项目 (No. 2006DFA53410, 2007DFR10250)

作者简介: 贾利军 (1970—), 女, 内蒙古包头人, 副教授, 博士, 主要从事磁性功能材料研究, Tel: 13678000152, E-mail: jlj@uestc.edu.cn;

陈世钗 (1982—), 男, 广东汕尾人, 硕士, 研究方向为微波铁氧体材料与微波器件, Tel: 13402881626, E-mail: collinscsc@sina.com。

远远优于各单独组分,甚至出现单独组分所不具备的新性质。而且不同的组分、不同的相结构、不同的含量以及不同的方式,复合出来的材料性质也大不相同。可以通过改变这些因素来满足各种用途的需要,因此复合材料的研究受到了广泛的关注。自1972年,荷兰 Philips 实验室的 Van Suchtelen 把 CoCO_3 , BaCO_3 , TiO_2 和 Fe_2O_3 粉末按照一定的摩尔比混合后共熔,制备了 $\text{CoFe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3$ 复合材料之后,一直都有复合材料的研究报道,但真正能应用于实际工业生产的铁电-铁磁复合材料不多。因此,为了大力发展我国抗 EMI 滤波器的片式化,对铁电-铁磁复合材料进行研究显得非常必要和紧迫。

鉴于此,笔者研究了 NiCuZn 铁氧体的不同组成对低温烧结复合材料的显微结构、电磁性能的影响,以期实现复合材料在低温烧结的同时,又具有良好的综合电磁特性,使其有望成为用于制作叠层片式滤波器的电感、电容复合材料。

1 实验

1.1 PZT 纳米粉料的制备

用 sol-gel 法制备纳米 PZT 粉料,实验所用的原材料均为分析纯,由成都市科龙化学试剂厂生产。首先,按分子式 $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 分别称取相应量的硝酸铅、硝酸锆、硝酸铋、柠檬酸溶于适量的去离子水中,得到各自的水溶液。按分子式称取一定量的钛酸四丁酯溶于一定量的乙二醇中。然后各溶液依次加入到柠檬酸溶液中。为了防止生成柠檬酸铅沉淀,用氨水调节溶液的 pH 值至 7 左右。将溶液加热至约 100°C ,不断蒸发水分,随着柠檬酸根同乙二醇的缩合最后得到棕黑色胶状物,接着在 100°C 的烘箱中烘 24 h,得到蓬松状黑色材料,再用酒精引燃,让材料自蔓延。最后将自蔓延料置于马弗炉中,于 750°C 进行煅烧,保温 2 h,得到 PZT 纳米粉料。

1.2 PZT/NiCuZn 复合材料的制备

按分子式 $\text{Ni}_{0.26-x}\text{Cu}_{0.19+x}\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 和 0.10) 称取 NiO、CuO、ZnO、 Fe_2O_3 等原料,以去离子水为分散介质,用行星式球磨机一次球磨 6 h。待料浆烘干后,将所获得的粉料过 $180\ \mu\text{m}$ 筛(80 目),然后放入烧结炉中预烧,预烧温度 875°C ,升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 2 h。

分别称取 $\zeta(\text{PZT}:\text{NiCuZn})$ 为 1:9, 3:7 预烧料,加入质量分数为 2.5% 的 Bi_2O_3 助熔剂,用行星式球磨机进行二次球磨 12 h,料浆烘干后过 $180\ \mu\text{m}$ 筛(80 目),加入质量分数为 10% 的聚乙烯醇造粒,在油压

机上于 $50\ \text{MPa}$ 下,压成 $\phi 18\ \text{mm} \times \phi 8\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ 的标准磁芯环坯体和 $\phi 18\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ 的标准磁芯片坯体,将坯体置于马弗炉中,按升温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$,保温时间 3 h,烧结温度为 900°C 进行烧结,得到上述两种质量比的 PZT/NiCuZn 复合材料样品。

1.3 测试分析

通过阿基米德排水法测量烧结后样品的体密度,利用 HP4291B 阻抗频率分析仪测试室温下样品的 μ' 、 Q 值、 ϵ' 以及介电损耗(测试频率为 $1\ \text{MHz}\sim 1.8\ \text{GHz}$),用扫描电镜 (SEM-300 型) 观察样品断口的形貌。

2 结果与分析

NiCuZn 铁氧体的组成对复合材料体密度的影响见图 1。由图 1 可看出,两种质量比的复合材料的体密度,具有一致的规律性,都表现出先增大后再减小。从 $\zeta(\text{PZT}:\text{NiCuZn})=1:9$ 曲线可知,随着 x 值的增大,即 CuO 含量的增加,体密度表现出先增大后减小,当 x 值小于 0.06 时,体密度增大比较缓慢,在 x 值为 0.06 到 0.08 区间,体密度变化不明显,之后随着 x 值的增大,体密度有所下降且变化不大。从 $\zeta(\text{PZT}:\text{NiCuZn})=3:7$ 曲线可知,随着 x 值的增大,体密度具有与 $\zeta(\text{PZT}:\text{NiCuZn})=1:9$ 曲线同样的效果,且 $\zeta(\text{PZT}:\text{NiCuZn})=1:9, 3:7$ 两种复合材料体密度的最大值,均出现在 x 值为 0.06,分别为 0.425 和 $0.437\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。

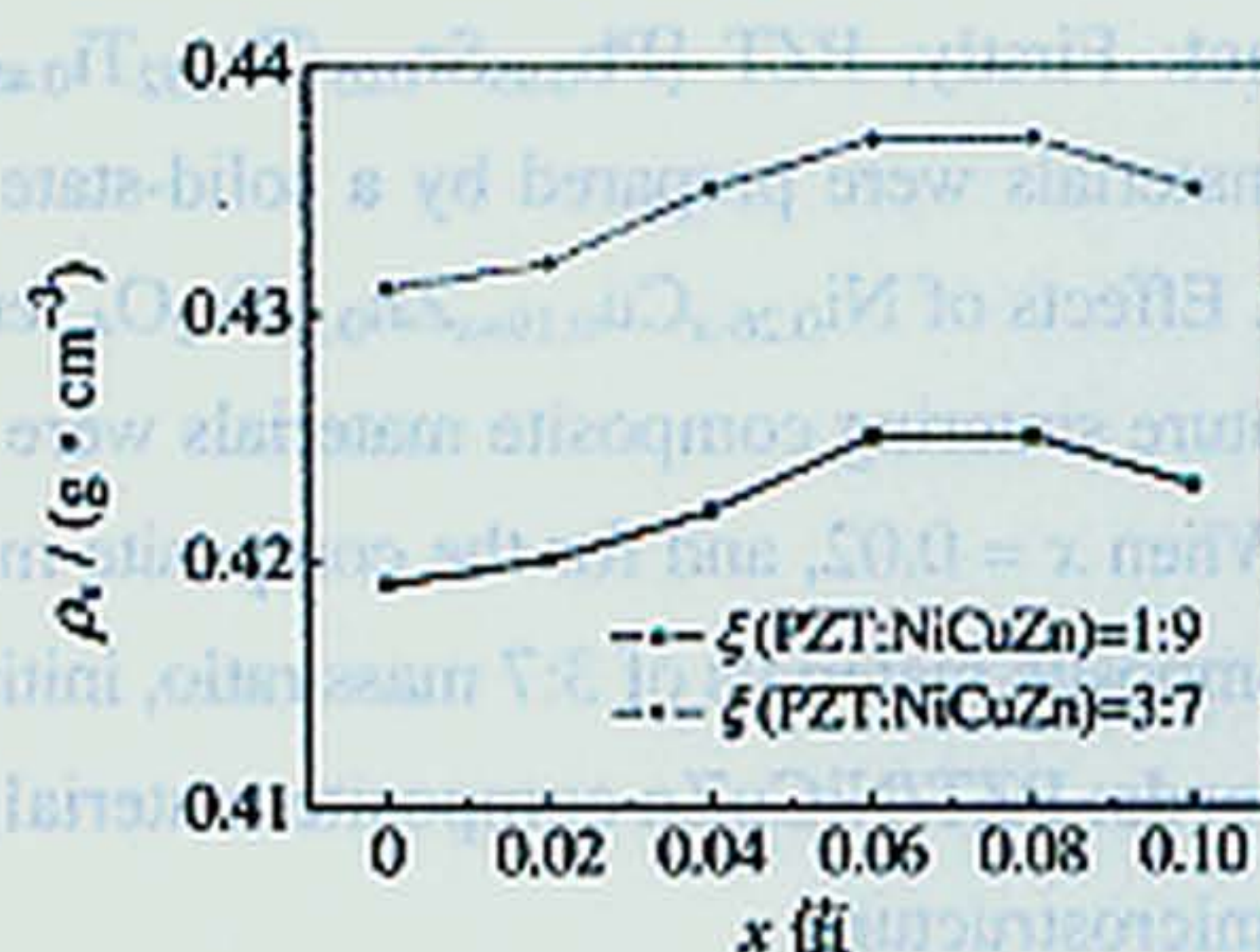


图 1 NiCuZn 铁氧体的组成对复合材料体密度的影响
Fig.1 Effects of NiCuZn ferrite compositions on the bulk densities of composite materials

图 2 为 $\zeta(\text{PZT}:\text{NiCuZn})=3:7$ 的复合材料的 SEM 照片。从图 2 可以看出, NiCuZn 铁氧体的组成对复合材料烧结后的微观结构有很大的影响,随着 x 值的增大,即 CuO 含量的增加,复合材料的晶粒明显减小,同时,晶粒内部的气孔也随着 CuO 含量的增加而减少,但是晶粒间的空洞明显增多。这是因为 CuO 在复合材料形成过程中的助熔作用,使材料的显微结构得到调制,在复合材料的局部区域形成液相,加速了烧结进程,促进了晶粒的生长,提高了致密度^[2-3]。当 $x=0.06$ 以上,局部区域晶粒继续生长,导致晶粒间的空洞明显增多,会使晶体均匀性降低。

南大仪器厂

这些现象与传统的理论一致: 加速烧结的过程之后, 铁氧体的致密度会因在晶粒间形成的气孔大小和数量而受到抑制^[4]。同时也与上述图 1 所示的复合材料的体密度随 x 值的变化结果相吻合。

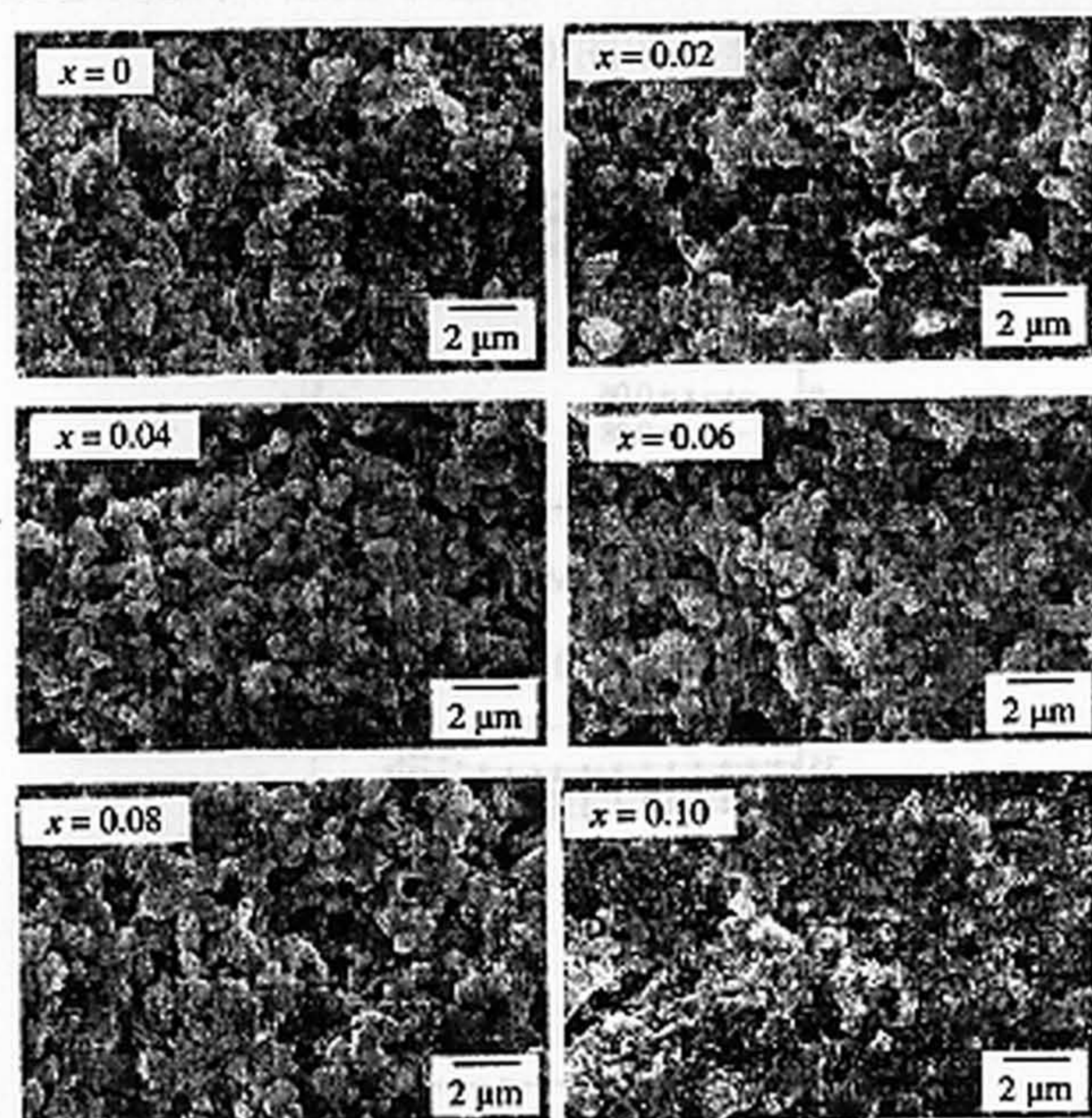
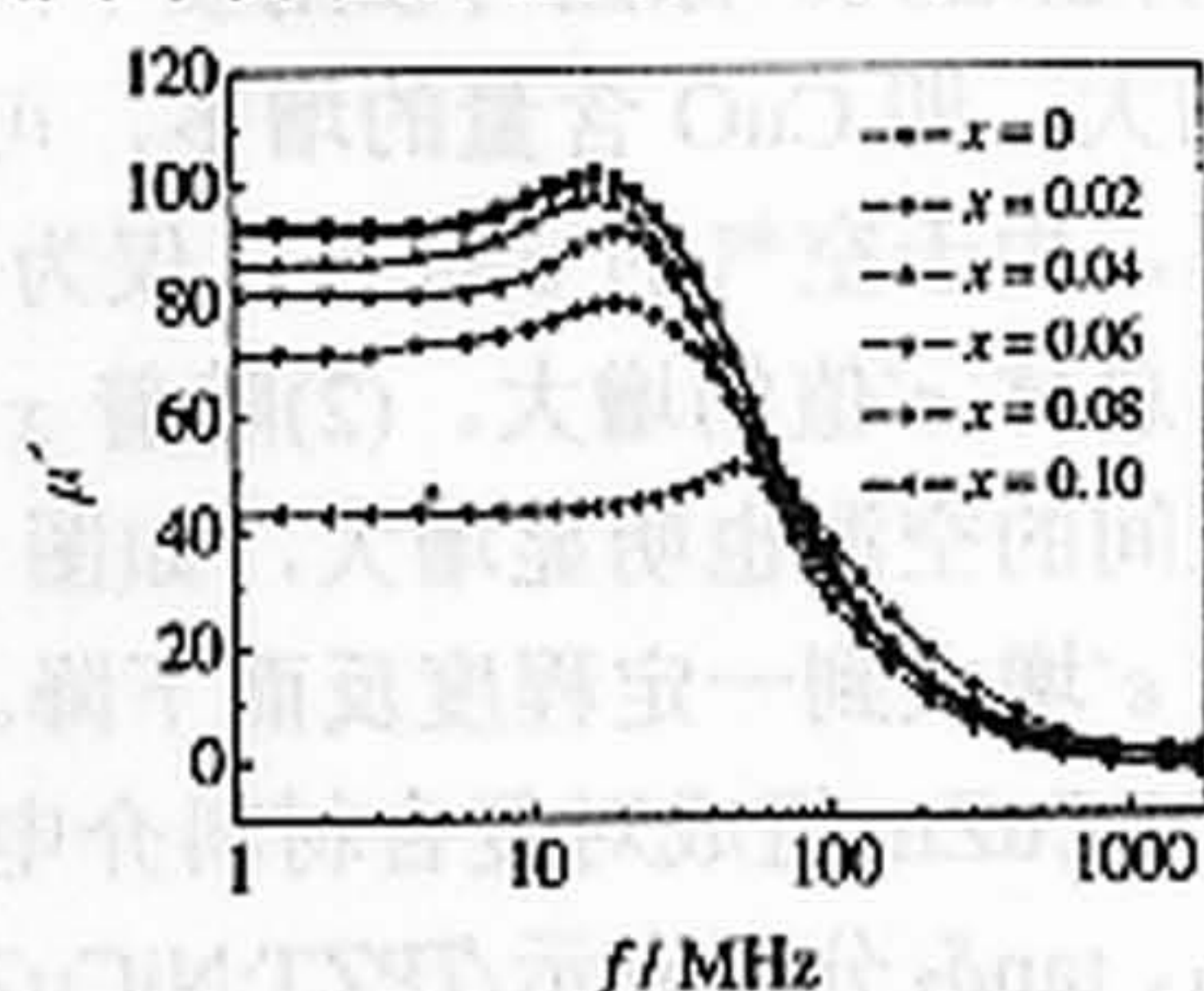
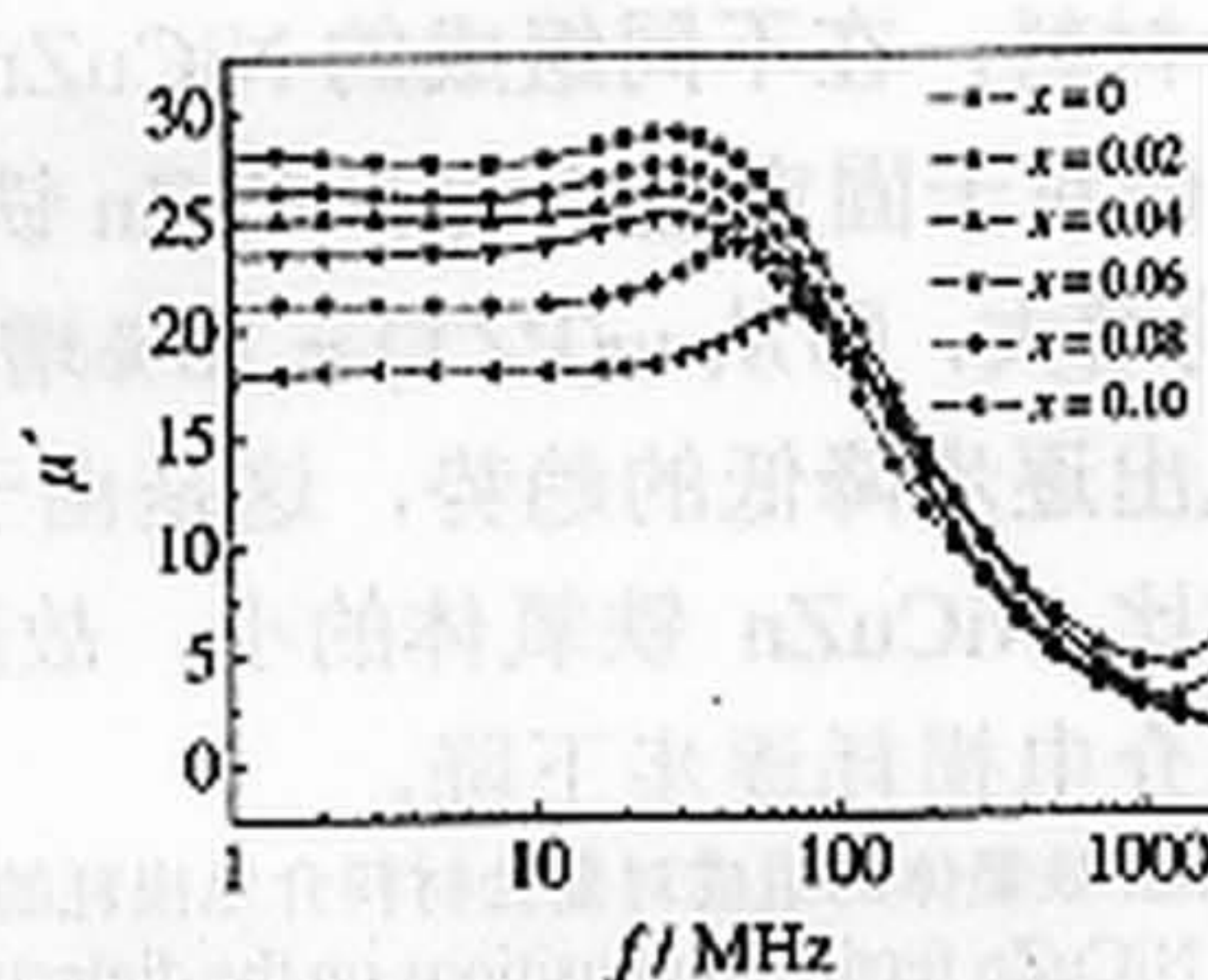


图 2 不同 NiCuZn 铁氧体组成的复合材料 SEM 照片
Fig.2 SEM micrographs of composite materials with different NiCuZn ferrite compositions

图 3 为 NiCuZn 铁氧体的组成对复合材料 μ' 的影响。由图 3 可知, NiCuZn 分子式中 x 取值增大, 即随着 CuO 含量的增加, 复合材料 μ' 逐渐减小。由于 PZT 的 μ' (大约等于 1) 远比 NiCuZn 铁氧体的小, 故影响复合材料 μ' 的因素主要取决于 NiCuZn 铁氧体。下面从两个方面来解释这个现象:



(a) ξ (PZT:NiCuZn) = 1:9 的复合材料



(b) ξ (PZT:NiCuZn) = 3:7 的复合材料

图 3 NiCuZn 铁氧体的组成对复合材料 μ' 的影响
Fig.3 Effects of NiCuZn ferrite compositions on the μ' of composite materials

一方面, CuO 的引入可以降低烧结温度及烧结材料晶粒的大小、气孔率。对于软磁铁氧体材料, μ' 是由材料中畴移和畴转机制共同决定的。100 MHz 附近的 μ' 主要由畴转磁化机制所确定, 并且只依赖于铁氧体的体积填充, 也就是烧结后的密度。但是在频率低于 10 MHz 的低频阶段, 材料的畴移机制的贡献就不能被忽略。畴壁移动不仅受到烧结后密度的影响, 同时也受铁氧体烧结后晶粒尺寸的影响。晶粒尺寸越大, 越有利于畴移; 而随着材料晶粒尺寸的减小, 其相同体积的烧结体中晶粒边界增多, 畴壁移动遇到的阻力增加。必然会引起 μ' 的减小。当 CuO 含量继续增加, CuO 的快速传质使得产生的晶核来不及充分生长, 生成的晶粒尺寸变小, 这时 CuO 才开始起细化晶粒的作用。CuO 增加越多, 传质速度越快, 晶粒越来不及充分生长, 最后形成的晶粒越细小, 从而导致材料 μ_i 下降。图 2 佐证了这样的理论。

另一方面, CuO 含量的增多会使 μ' 降低, 这是因为尖晶石铁氧体中, 少量的 Cu^{2+} 倾向于占据八面体位(B 位)。由于晶场的作用, 位于八面体 B 位的 Cu^{2+} 产生能级分裂, 同时改变了 Cu^{2+} 的核外电子云分布, 造成 Cu^{2+} 周围的点阵发生畸变, 正八面体畸变为沿 z 轴方向伸长和缩短的八面体, 增大铁氧体材料应力的各向异性, 由于材料的 μ' 反比于各向异性, 从而使得材料 μ_i 降低。

NiCuZn 铁氧体的组成, 对复合材料的 Q 值也有较大的影响, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着 x

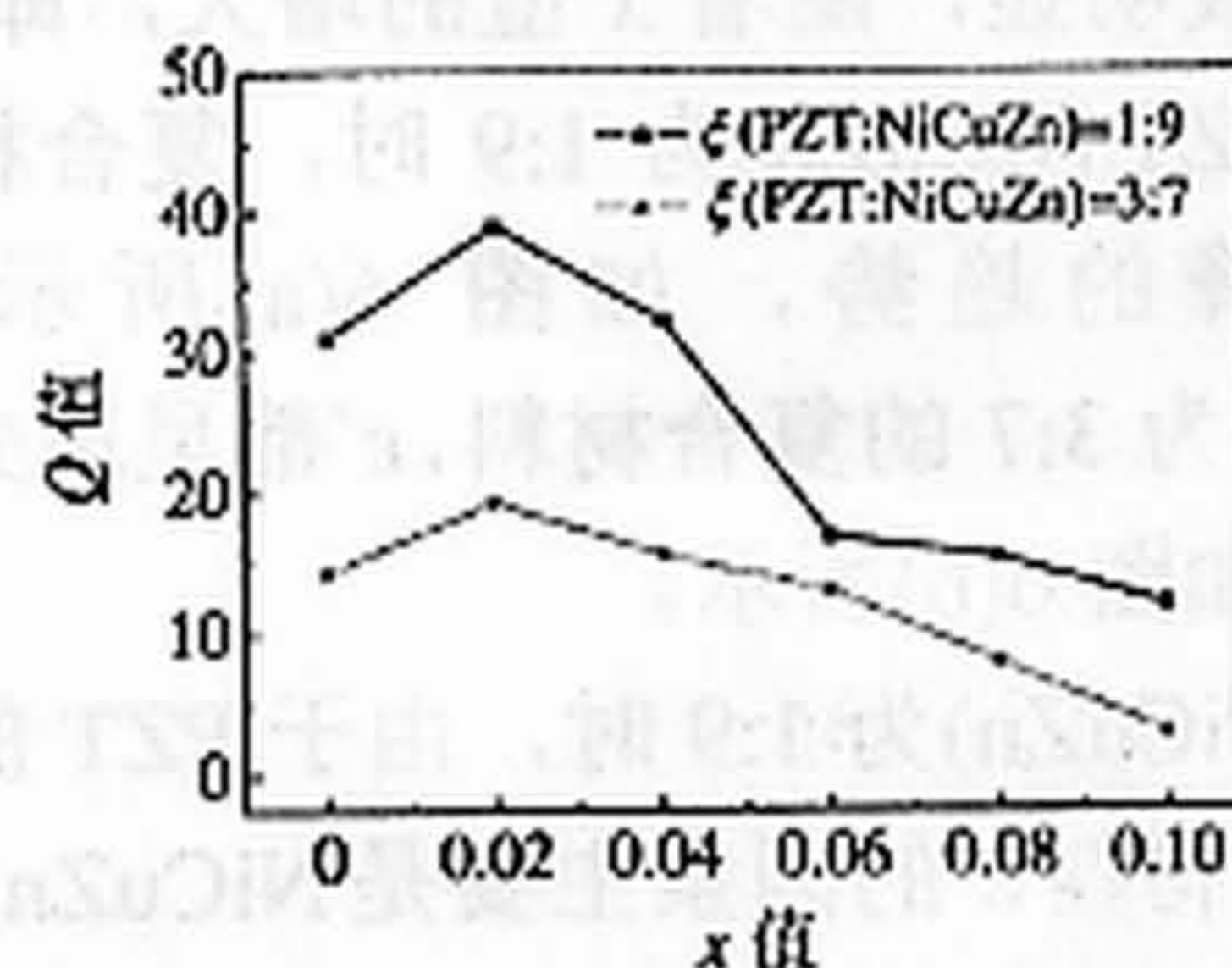
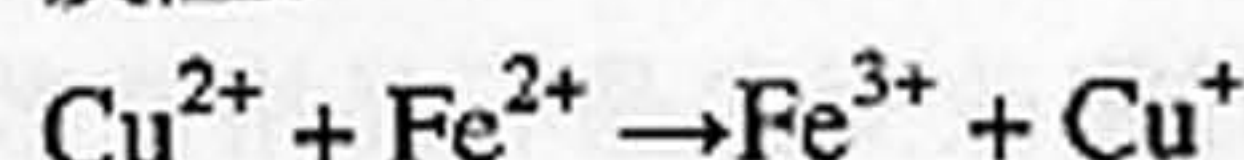


图 4 NiCuZn 铁氧体组成对复合材料 Q 值的影响
Fig.4 Effects of NiCuZn ferrite compositions on the Q -values of composite materials

值的增大, 即 CuO 的含量增加, 复合材料的 Q 值呈现出先增大后减小。其中 x 值为 0.02 时, 两种质量比的复合材料 Q 值均达到最大值, 分别为 39 和 19。同时, 对于相同 x 值的复合材料, Q 值随着 PZT 陶瓷复合量的增加而减小, 而且随着 x 值的增大, 减小趋势有所减缓。这是因为, 在 NiCuZn 铁氧体分子式中 x 值的增大, 实际上是增大了材料中 Cu^{2+} 含量, 这就抑制了还原性的 Fe^{2+} 产生, 同时 Cu^{2+} 还可通过如下反应:



Cu^{2+} 取代 B 位上的 Fe^{2+} ,降低了体系中 Fe^{2+} 的浓度,从而提高了直流电阻率。与此同时,由于烧结温度的降低,以及 CuO 引入带来的配方中 ZnO 含量的减少,都将在一定程度上起到抑制 Zn 挥发的作用。体系中 Fe^{2+} 含量减少, $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的导电机理受到抑制,这也使铁氧体的直流电阻率增大。而直流电阻率的增大,在高频时,能减少涡流损耗,从而提高复合材料的 Q 值。但是,随着 x 值的进一步增大,直流电阻率明显减小,因而增大了高频涡流损耗,降低了复合材料的 Q 值。

图 5 所示为 NiCuZn 的组成对复合材料直流电阻率的影响。随着 x 值的增大,直流电阻率呈现出先增大后减小,当 $x=0.02$ 时,直流电阻率达到最大值。这正好佐证了上述 Q 值的实验结果。

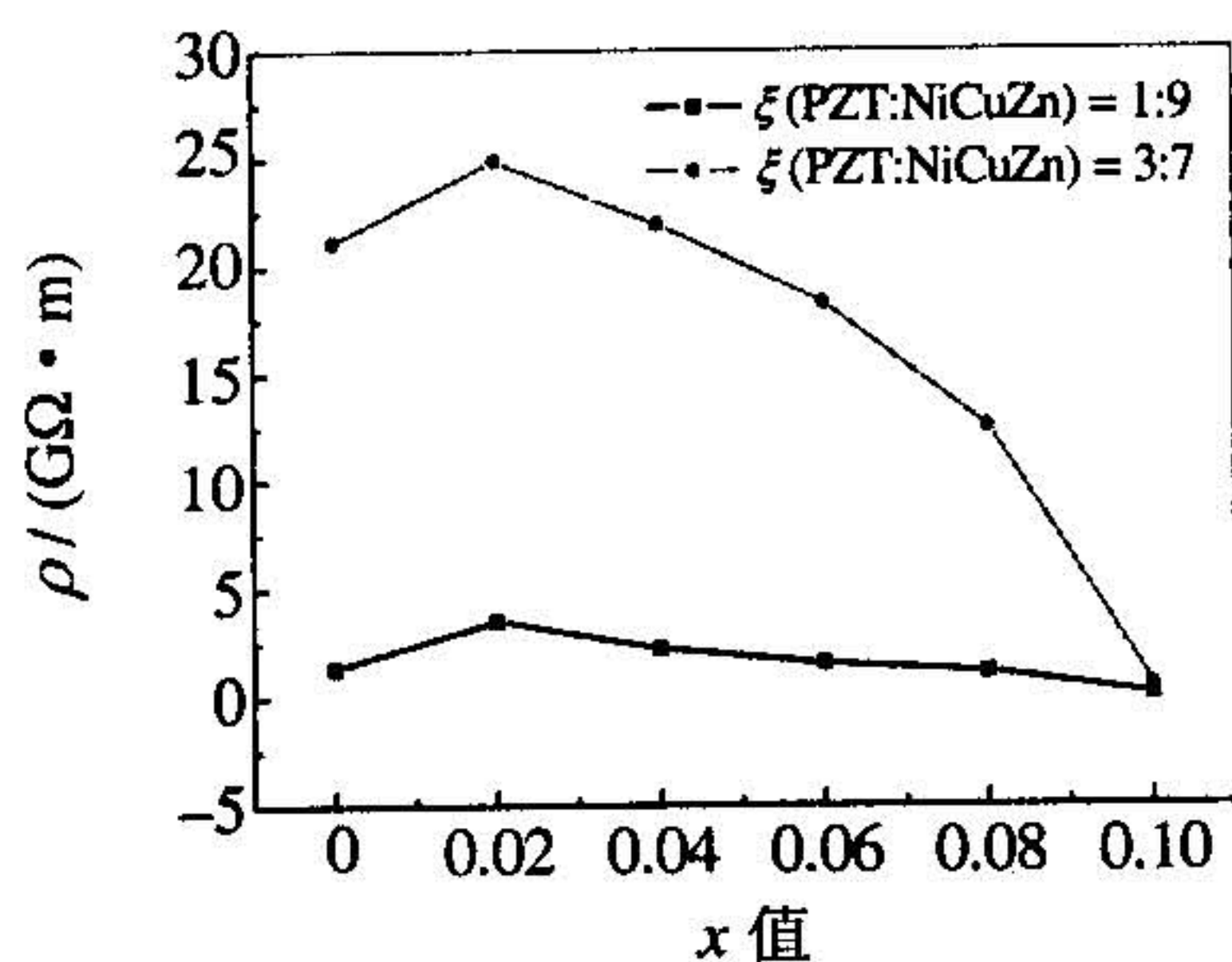
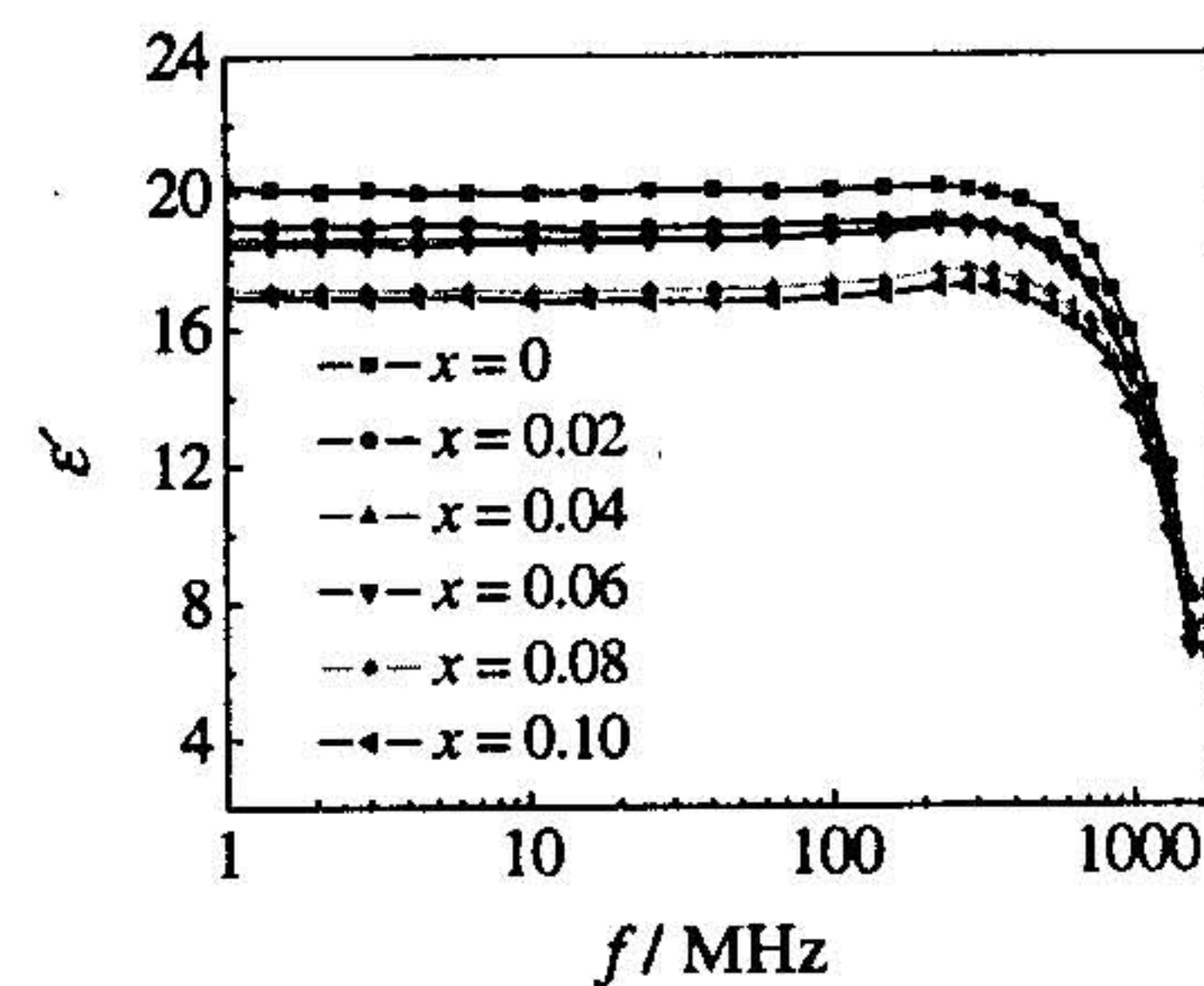


图 5 NiCuZn 铁氧体组成对复合材料直流电阻率的影响
Fig.5 Effects of NiCuZn ferrite compositions on the DC resistivities of composite materials

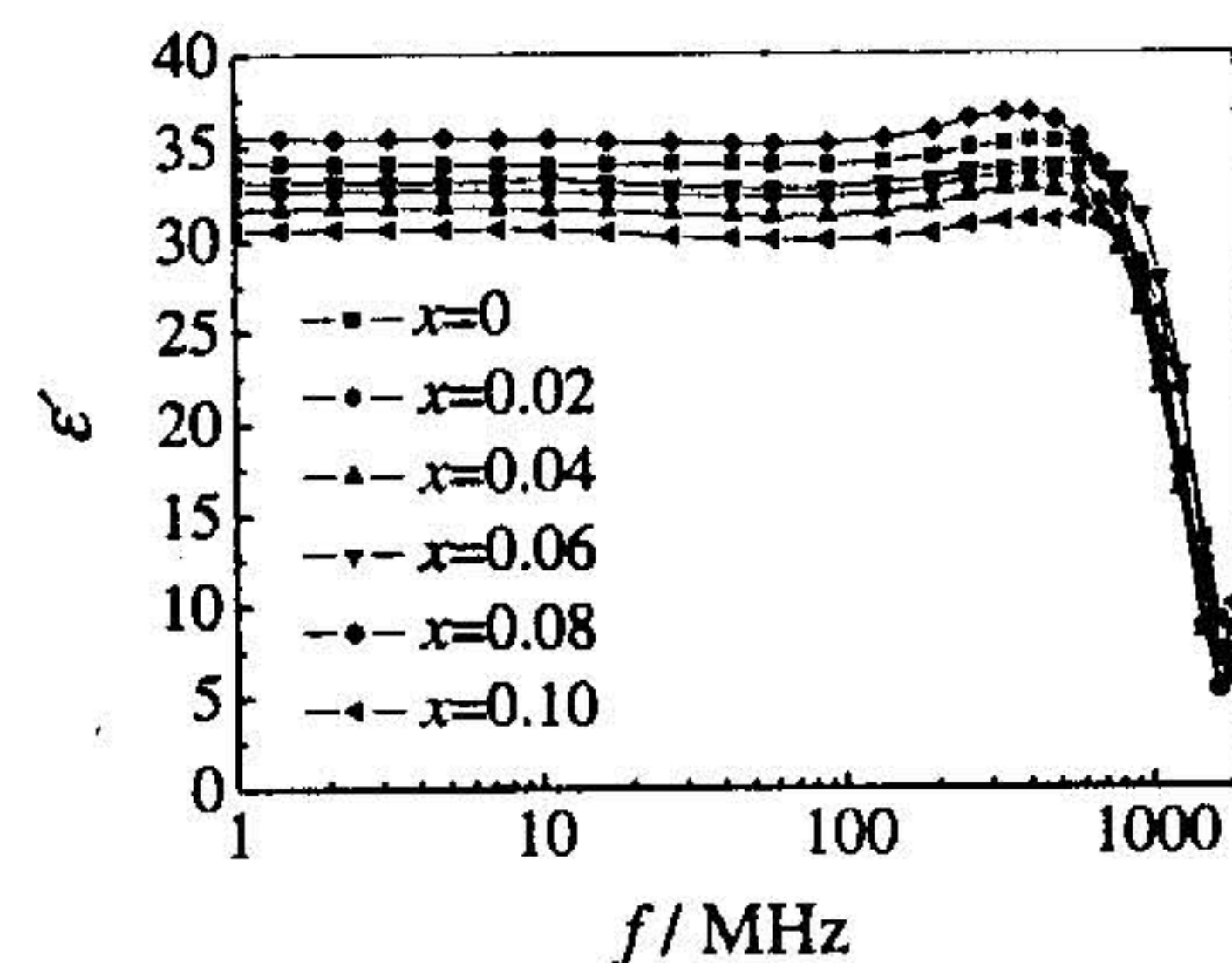
图 6 给出了 NiCuZn 组成对复合材料 ϵ' 的影响。从图 6 可看出, NiCuZn 分子式中 x 的取值对复合材料 ϵ' 的影响比较明显,随着 x 值的增大,即 CuO 含量的增加, $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})$ 为 1:9 时,复合材料的 ϵ' 呈现逐渐下降的趋势,如图 6(a) 所示。对于 $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})$ 为 3:7 的复合材料, ϵ' 都呈现先减小后增大再减小,如图 6(b) 所示。

当 $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})$ 为 1:9 时,由于 PZT 的含量比较低,影响复合材料 ϵ' 的因素主要是 NiCuZn 铁氧体。Neel 模型指出,在软磁铁氧体中,尖晶石结构的八面体位的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子跃迁(n 型半导体铁氧体)和 Ni^{3+} 和 Ni^{2+} 之间的空位传输(p 型半导体铁氧体)决定了电子电导和介电极化^[5]。NiCuZn 铁氧体中,随 CuO 含量的增加,按照尖晶石铁氧体化学计量式,为了保持电价的平衡,总 Ni 离子浓度将减小,从而减小八面体位内 Ni 离子浓度,减少八面体位空位的传输。另一方面, Cu^{2+} 倾向占据尖晶石八面体位,随 CuO 含量的增加,进入 B 位的 Cu^{2+} 同样增加,导致 B 位中 Fe^{3+} 移向 A 位,减少 B 位 Fe 离子浓度,进而减少尖晶石八面体位内电子的跃迁。 Cu^{2+} 对八面体位的占据,同时将改变尖晶石晶格常数,

因为 Cu^{2+} 半径为 0.072 nm 大于 Fe 离子半径。尖晶石晶格常数的改变将改变八面体空位的大小,从而改变材料的介电极化。综上所述,复合材料 ϵ' 随 NiCuZn 铁氧体分子式中 x 取值的增大,即 Cu^{2+} 含量的增加会出现下降,如图 6(a) 所示。



(a) $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})=1:9$ 的复合材料



(b) $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})=3:7$ 的复合材料

图 6 NiCuZn 铁氧体组成对复合材料 ϵ' 的影响

Fig.6 Effects of NiCuZn ferrite compositions on the ϵ' of composite materials

当 $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})$ 为 3:7 时,影响复合材料 ϵ' 的因素主要是 NiCuZn 铁氧体和 PZT 压电陶瓷两方面的共同作用。随着 NiCuZn 分子式中 x 取值的增大,如上述分析, NiCuZn 铁氧体 ϵ' 逐渐递减。然而对于 PZT, ϵ' 却是明显增大。原因可以用以下两点说明:(1) x 取值的增大,即 CuO 含量的增多,可降低烧结温度及气孔率,由于空气的 ϵ' 很小(仅为 1),从而引起复合材料总体 ϵ' 值的增大。(2) 随着 x 取值进一步递增,晶粒间的空洞也明显增大,如图 2 所示,故复合材料的 ϵ' 增大到一定程度反而下降。

表 1 为 NiCuZn 组成对复合材料介电损耗的影响,其中 $\tan\delta_1$ 、 $\tan\delta_2$ 分别表示 $\zeta(\text{PZT:NiCuZn})$ 为 1:9, 3:7 的复合材料介电损耗正切值。从表 1 可见,两种质量比的复合材料,在不同组成的 NiCuZn 情况下,变化不明显,但对于固定组成的 NiCuZn 铁氧体,随着 PZT 含量的增大,即从 $w(\text{PZT})=10\%$ 增加到 30% 时,损耗表现出逐步降低的趋势,这是由于 PZT 陶瓷的介电损耗比 NiCuZn 铁氧体的小,故随着 PZT 含量的增大,介电损耗逐步下降。

表 1 NiCuZn 铁氧体的组成对复合材料介电损耗的影响
Tab.1 Effects of NiCuZn ferrite compositions on the dielectric losses of composite materials

x 值	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
$\tan\delta_1/10^{-2}$	9.73	9.76	9.74	9.77	9.75	9.76
$\tan\delta_2/10^{-2}$	9.36	9.38	9.35	9.37	9.39	9.38

(下转第 24 页)