

特约专栏

CaCu₃Ti₄O₁₂/NiCuZn 铁氧体基磁电复合材料研究

张怀武, 贺颖, 凌味未

(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)

摘要: 将 CCTO (CaCu₃Ti₄O₁₂) 与 NiCuZn 铁氧体进行复合, 系统地研究了组分变化对这种新型磁电复合材料的烧结性能、晶相结构、显微结构和磁电性能的影响。随后, 为了实现复合材料的低温烧结以及综合考虑复相陶瓷的磁电性能, 选取 80% (质量分数, 下同) NiCuZn 铁氧体/20% CCTO 组分, 以 BBSZ (Bi₂O₃-H₃BO₃-SiO₂-ZnO) 玻璃作为助熔剂, 研究了 CCTO/NiCuZn 铁氧体基复合材料的烧结行为和磁电性能。结果表明, 掺杂 BBSZ 后, 900 °C 下烧结的所有样品的密度均达到了复相陶瓷理论密度的 95%, 且复相陶瓷的介电常数和磁导率在 1~30 MHz 范围内均不依赖于频率的变化。在 10 MHz 的频率下, 当 BBSZ 的含量从 0 增加到 3% 时, 复相陶瓷磁导率 μ 从 13.2 增加到 47.9, 磁损耗 $\tan\delta_\mu$ 从 0.022 下降到 0.017, 同时, 样品的谐振频率从 10⁹ Hz 左右移动到 3.2 × 10⁸ Hz。相应地, 复相陶瓷的介电常数 ϵ 从 9.2 增加到 16, 介电损耗 $\tan\delta_\epsilon$ 从 0.069 下降到 0.012。这一优异的整体性能使其有望实际应用。

关键词: 磁电复合材料; CCTO; NiCuZn; 低温烧结

中图分类号: TB34; O482.54 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2012)07-0001-09

Investigations on CaCu₃Ti₄O₁₂/NiCuZn Magnetoelectric Composite Materials

ZHANG Huaiwu, HE Ying, LIN Weiwei

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: In this paper, CCTO/NiCuZn ferrite composite materials were synthesized by the the conventional ceramic processing. The effect of composition on the sintering properties, crystalline-phase structure, microstructure, magnetic and dielectric properties of the new ferrite-dielectric composite materials had been investigated systematically. To realize low temperature sintering of the composite materials and by a comprehensive evaluation of both magnetic and dielectric properties, we chose the composition of 80% NiCuZn (mass fraction) ferrite/20 wt% CCTO in here. Then, BBSZ glass was considered as an additive and its effect on sintering behavior, magnetic and dielectric properties of CCTO/NiCuZn ferrite composite materials were studied. The results showed that the density of all BBSZ-doped samples sintered at 900 °C had reached 95% of theoretical density. The dielectric constant and permeability of composites showed weak frequency dependence in a frequency range from 1 MHz to 30 MHz. At 10 MHz, as the BBSZ content increased from 0 to 3% (mass fraction), the permeability μ of composites increased from 13.2 to 47.9, and the magnetic loss $\tan\delta_\mu$ decreased from 0.022 to 0.017. Meanwhile, the resonant frequency of composites decreased from 10⁹ Hz to 3.2 × 10⁸ Hz. Correspondingly, the dielectric constant ϵ of composites increased from 9.2 to 16, and the dielectric loss $\tan\delta_\epsilon$ decreased from 0.069 to 0.012. The excellent whole performances of composites are expected to be able to promote practical applications.

Key words: magnetoelectric composite materials; CCTO; NiCuZn; low-temperature-fired

1 前言

随着现代电子信息技术的飞速发展, 所用电子元器件逐步向小型化、复合化、轻量化、多功能和高可靠的方向变革, 这就对材料提出了新的要求。复合材料常具有电光、磁光、声光及磁电等多功能性, 因此引起了人

们的广泛关注, 在发展多芯片组件和集成器件方面具有极大的应用前景。其中, 由于磁电复合材料应用广泛, 因此在许多电子器件领域 (如: 抗电磁干扰滤波器、芯片电感电容的集成等) 具有应用潜力, 成为了材料领域的研究热点。近年来, 人们研究了许多磁电复合材料体系^[1-10], 如: BaTiO₃/NiCuZn 铁氧体、Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-Pb (Zn_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ (PMZNT)/NiCuZn 铁氧体、Bi₂ (Zn_{1/3}Nb_{2/3}) O₇ (BZN)/NiCuZn 铁氧体、BaTiO₃/BaFe₁₂O₁₉、Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃ (PNNT)/Ba₂Zn_{1.2}

收稿日期: 2012-05-03

第一作者及通讯作者: 张怀武, 男, 1959年生, 教授, 博士生导师

$\text{Cu}_{0.8}\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 等。其中, NiCuZn 铁氧体具有高的电阻率, 化学稳定性好, 原料价格便宜, 易于合成, 电磁性能优良等优点^[11-13], 常被选择用来作为铁磁相。因此, 本文选用 NiCuZn 铁氧体与介电材料 CCTO 进行复合, 研究了这一新型复合材料的磁电性能。在此基础上, 为了满足低温共烧陶瓷 (LTCC) 技术的需要, 实现材料与导电浆料 Ag 的共烧 ($<961\text{ }^{\circ}\text{C}$), 并使复合材料的介电常数、磁导率和损耗在同一频率范围内均能达到较好的结果, 选用 Bi_2O_3 作为烧结助剂, 研究了其对 CCTO/ NiCuZn 铁氧体基复合材料的烧结行为和磁电性能的影响。

2 实 验

本实验采用传统的固相反应法制备了 $(1-x)\text{NiCuZn}$ 铁氧体/ x CCTO 复相陶瓷, 其中 x 为质量比, 其值分别为 0, 0.05, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0。具体的制备过程如下: 首先, 采用分析纯 CaCO_3 , CuO 和 TiO_2 试剂为原料, 按照一定的化学配比混合后进行球磨, 在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下预烧 10 h 得到 CCTO 粉体。同时, 采用分析纯 NiO , CuO , ZnO 和 Fe_2O_3 试剂为原料, 按照 $\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Fe}=0.21:0.13:0.66:2.00$ 的比例混合球磨后, 在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下预烧 2 h 得到 NiCuZn 铁氧体的粉体。然后, 将 NiCuZn 铁氧体和 CCTO 的粉体按照上述的质量比 x 进行混合, 将混合物再次球磨后, 加入适量的粘合剂, 分别压制成直径为 18 mm, 厚约 2~3 mm 的圆片和外径为 18 mm, 内径为 8 mm, 厚约 2~3 mm 的圆环, 所有的圆片和圆环在 $950\sim1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结 2 h 得到最终的样品。烧结好的圆片经被银后在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘 30 min 以备介电性能的测试。而后在采取 BBSZ 玻璃掺杂做助烧的样品中, NiCuZn 铁氧体和 CCTO 的质量配比固定为 80%:20%。其中分别加入 $y\%$ ($y=0, 1, 2, 3$) 的 BBSZ 玻璃粉, 将混合物再次球磨后, 加入适量的粘合剂再压制成圆片和圆环, 最后在 $900\sim1\,050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结 2 h 得到最终的样品。

3 结果及分析

图 1 给出了 $1\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结的不同质量比的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的 XRD 图谱, 内插图分别给出了 CCTO 的主衍射峰 (220) 和 NiCuZn 铁氧体的主衍射峰 (113) 的放大图。由图可见, 所有样品中均没有杂相出现, 当 CCTO 的含量较低时, 样品中检测到的主要是具有尖晶石铁氧体结构的衍射峰。当 x 达到 0.15 时, 样品中出现了介电相 CCTO 的微弱的衍射峰, 且随着 CCTO 含量的增加, 衍射峰的强度逐渐增强。由内插图可见, 随着 CCTO 含量的增加, NiCuZn 铁氧体的主衍

射峰 (113) 没有发生明显的峰位移动。然而, 当 NiCuZn 铁氧体的含量为 0.1 (即 $x=0.9$) 时, 复相陶瓷中的 CCTO 主衍射峰 (220) 向低角方向移动, 而后随着 NiCuZn 铁氧体含量的继续增加, (220) 衍射峰的峰位基本不变。这里, 峰位先向低角方向移动可能是由于 NiCuZn 铁氧体中较大离子半径的 Fe^{3+} ($N=6, 0.645\text{ nm}$) 进入了 CCTO 的 Ti^{4+} 位 ($N=6, 0.605\text{ nm}$) 或者 Zn^{2+} ($N=4, 0.60\text{ nm}$) 进入了 Cu^{2+} 位 ($N=4, 0.57\text{ nm}$) 引起晶面间距增大的结果。又由于 Fe^{3+} 或 Zn^{2+} 离子在 CCTO 晶格中的固溶度有限, 达到饱和后, 随 NiCuZn 铁氧体含量的继续增加, CCTO 的衍射峰位不再变化。以上结果表明, 在 CCTO 和 NiCuZn 铁氧体之间存在着部分离子的扩散。

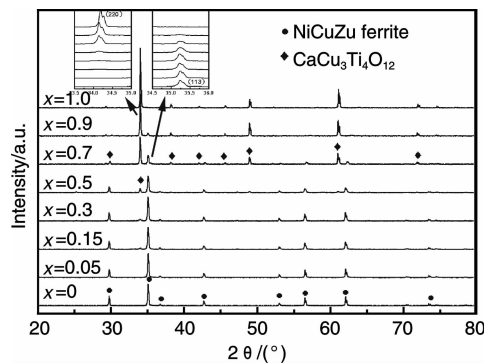


图 1 不同质量比的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of the $\text{NiCuZn}/\text{CCTO}$ composite materials with different weight content

表 1 给出了不同烧结温度下 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷样品的实测密度和理论密度值。表中对相对密

表 1 不同烧结温度下 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷样品的测量密度和理论密度

Table 1 The testing density and the theoretical density of the $\text{NiCuZn}/\text{CCTO}$ composite materials under different sintering temperatures

Components	Measured density/g · cm ³				Theoretical density D/g · cm ³
	Sintering temperature/°C				
	1 100	950	1 000	1 050	
<i>x</i> = 0	5. 024	5. 217	5. 261	5. 284	5. 345
<i>x</i> = 0. 05	5. 018	5. 119	5. 158	5. 173	5. 328
<i>x</i> = 0. 15	4. 958	5. 052	5. 147	5. 151	5. 295
<i>x</i> = 0. 3	4. 845	4. 936	4. 973	5. 043	5. 247
<i>x</i> = 0. 5	4. 751	4. 829	4. 887	4. 950	5. 183
<i>x</i> = 0. 7	4. 680	4. 731	4. 837	4. 907	5. 121
<i>x</i> = 0. 9	4. 597	4. 710	4. 789	4. 854	5. 061
<i>x</i> = 1. 0	4. 471	4. 495	4. 756	4. 960	5. 031

度达到 95% 以上样品的密度值进行了加粗。由表可以看出, 随着烧结温度的增加, 各组分样品的密度逐渐增加; 然而随着 CCTO 含量的增加, 各烧结温度下样品的密度逐渐减小, 这与纯相 CCTO 的理论密度较小有关。若以样品相对密度达到 95% 时的最低烧结温度做为标准的烧结温度, 则随着 CCTO 含量的增加, 样品的标准烧结温度向高温方向移动, 这可归因于 CCTO 具有较高的烧结温度 (1 100 $^{\circ}\text{C}$)。

图 2 给出了 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结的不同组分的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的 SEM 图。由图可见, 随着组分的改变, 样品的显微结构发生了明显的变化。纯 NiCuZn 铁氧体样品的表面致密, 晶粒较大。随着 CCTO 的加入, 样品的晶粒尺寸明显减小。与 $x \leq 0.15$ 的复相陶瓷样品相比, x 为 0.3 和 0.5 的复相陶瓷样品的显微结构变化较大, 晶粒尺寸显著增大。随着 CCTO 含量的进一步增加, $x = 0.7$ 样品的晶粒大小分布不均, 呈现了小晶粒和大晶粒共存的显微结构。当 x 达到 0.9

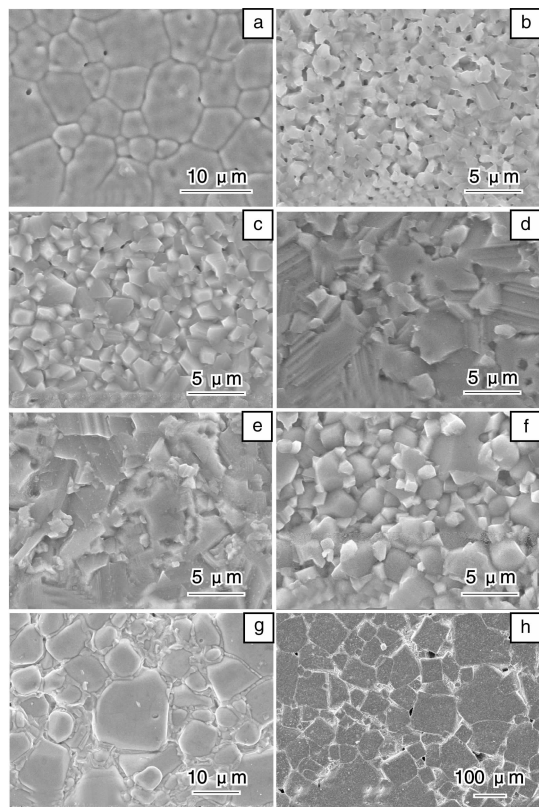


图 2 不同组分的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的 SEM 图: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.3$, (e) $x=0.5$, (f) $x=0.7$, (g) $x=0.9$, (h) $x=1.0$

Fig. 2 The SEM photos of the NiCuZn/CCTO composite materials: (a) $x=0$, (b) $x=0.05$, (c) $x=0.15$, (d) $x=0.3$, (e) $x=0.5$, (f) $x=0.7$, (g) $x=0.9$, and (h) $x=1.0$

以后, 样品晶粒尺寸迅速增加, 表现出类似于纯相 CCTO 的显微结构。

图 3 给出了 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结的不同组分的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷磁导率的实部和虚部随频率的变化曲线。由图可见, 随着 CCTO 含量的增加, 复相陶瓷磁导率的实部平台急剧下降, 而磁导率虚部的峰位逐渐向高频方向移动。这里, 磁导率的实部和其虚部峰位的变化规律符合 Snoek 定律^[14]。在 10^5 Hz 的频率下, 当 CCTO 的含量从 0 增加到 0.9 时, 复相陶瓷磁导率的实部从 3 025 急剧下降到 3.4, 相应地, 磁导率虚部的峰值从 1.6 MHz 增加到 30 MHz 以上。

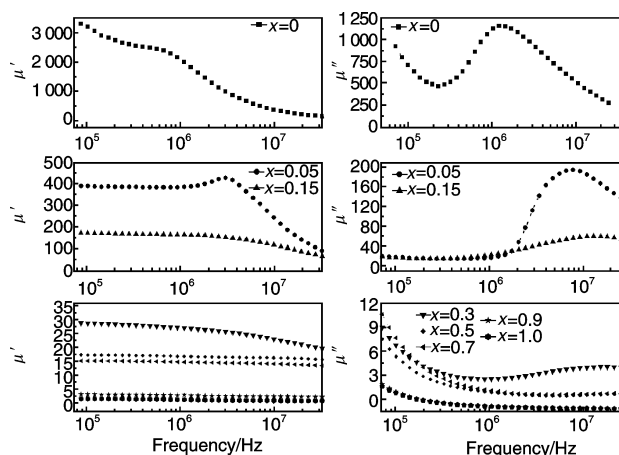


图 3 不同组分 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷磁导率的实部和虚部随频率的变化曲线

Fig. 3 The complex permeability spectra of the the NiCuZn/CCTO composite materials

图 4 给出了 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结的不同组分的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的 VSM (微振动样品磁强计测量) 图, 由图可见, 当 $x < 0.9$ 时, 复相陶瓷均表现出典型的铁磁性材料所具有的磁滞回线, 而当 $x > 0.9$ 时, 样品表现出顺磁性。图 5 给出了样品的饱和磁化强度 M_s 随 CCTO 组分 x 的变化曲线。由图可见, 随着 CCTO 组分的增加, 复相陶瓷的饱和磁化强度急剧下降, 表明非磁性相 CCTO 的稀释效应在复相陶瓷的磁性中能起到了极其重要的作用。

通常, 在多晶铁氧体中存在着 2 种磁化机制: 畴壁位移和磁畴转动^[13,15]。低频下, 磁化机制主要以畴壁位移为主。当铁氧体内存在掺杂、气孔以及非铁磁相或弱铁磁性相时, 这些杂质将引起铁磁体内部能量的起伏变化, 形成对畴壁位移的阻力, 导致铁氧体磁导率的降低。此外, 样品的晶粒较小时, 其晶界的数量增加, 对畴壁位移的阻力增大, 也将引起铁氧体磁导率的降低^[13,15]。因此, 如图 3 所示, 当 x 从 0 增加到 0.15 时,

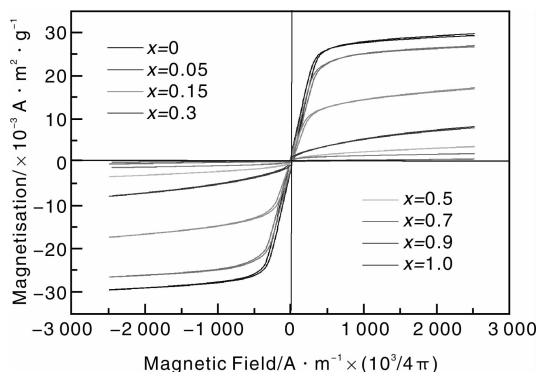


图4 不同组分的NiCuZn铁氧体/CCTO复相陶瓷的VSM图
Fig. 4 the VSM chart of the NiCuZn/CCTO composite materials

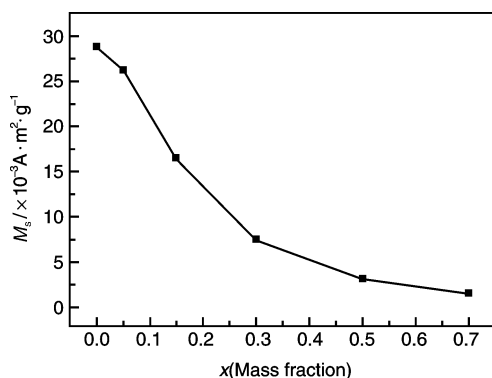


图5 样品的饱和磁化强度 M_s 随CCTO组分 x 的变化曲线
Fig. 5 The dependence of the M_s with CCTO content x

复相陶瓷的磁导率从3 025急剧下降到160应归因于样品晶粒尺寸减小和稀释效应引起样品磁矩降低这二者的双重作用。当 $x=0.3$ 时,虽然稀释效应将使样品的磁导率下降,但是由于样品晶粒尺寸的显著增大(如图2d)有利于磁导率的升高,所以,与 x 从0增加到0.15相比, x 从0.15增加到0.3时复相陶瓷的磁导率下降较缓,仅从160下降到28。当 $x \geq 0.5$ 时,复相陶瓷中以非磁性相CCTO为主相,饱和磁化强度下降到极低的值,因此样品的磁导率均较低。

图6给出了1 100℃温度下烧结的不同组分的NiCuZn铁氧体/CCTO复相陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线。由图可见,除了纯相CCTO样品和NiCuZn铁氧体样品以外,所有复相陶瓷在测试的频率范围内均具有类似的介电响应。随着测试频率的增大,复相陶瓷的介电常数先急剧下降而后变化不大,相应地,在低频下出现了明显的介电损耗峰。另外,随着CCTO组分的增加,样品的介电常数急剧增大。在100 Hz频率下,当CCTO的含量从0.05增加到1.0时,复相陶瓷的介电常数从240急剧增加到74 000。铁氧体的介电常数主要来源于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子转换,

其极化过程类似于2个局部态之间的电荷交换^[16]。随着CCTO含量的增加,样品中Fe离子的浓度降低, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子传输减少。然而,由于复相陶瓷中通常具有非均匀的结构,2相间电导率存在差异,因此,在样品的晶界和晶粒处还将发生界面极化,引起介电常数的加强。另一方面,图1中XRD的结果显示,在CCTO和NiCuZn铁氧体之间还存在着部分离子的扩散。众所周知,CCTO本身的介电性能对缺陷非常敏感,当用0.04 mol的 Fe^{3+} 取代CCTO的Ti位时,将引起CCTO介电常数的急剧下降,与我们所观察到的复相陶瓷的介电响应结果一致。综上所述,影响复相陶瓷介电常数的因素很多,还需要更深入的研究。

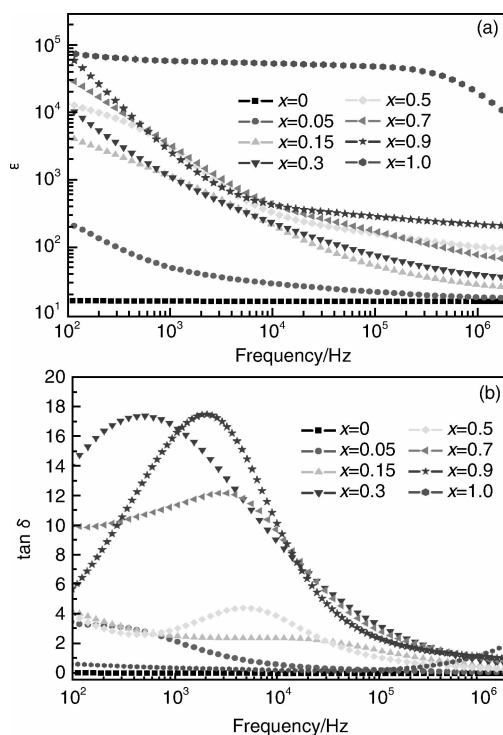


图6 不同组分的NiCuZn铁氧体/CCTO复相陶瓷的介电频率谱:(a)介电常数与频率的关系曲线;(b)介电损耗与频率的关系曲线

Fig. 6 The complex permittivity spectra of the the NiCuZn/CCTO composite materials: (a) the dependance of real permittivity with frequency, (b) the dependence of imaginary permittivity with frequency

为了更好地理解复相陶瓷的介电响应,我们在25~200℃的温度范围内测试了组分为0~0.3的复相陶瓷的介电频率谱。图7给出了不同温度下各个复相陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线。由图7a可见,25℃时, $x=0$ 样品在100 Hz~1 MHz频率范围内的介电常数随频率变化不大,约为10~20左右。然而,当温度升高到100℃时,样品在低频下的介电常数急剧

增大,且在 100 Hz ~ 10 kHz 频率范围内,介电常数随频率的增加急剧下降,高于此频率范围以后介电常数的数值基本不变,这与文献中报道的有关 NiCuZn 铁氧体介电响应的结果一致^[17]。由图 7c 可见,对于 $x=0$ 样品在 100 °C 时所展现出来的介电响应, $x=0.05$ 样品在 25 °C 时就表现得比较明显。当温度升高到 100 °C 时, $x=0.05$ 样品的介电常数出现了台阶状的下降,表现出典型的德拜型介电弛豫行为。与样品介电常数的下降相对应,在频率为 10^4 Hz 附近出现了一个介电损耗峰(标为峰 I),且随着测试温度的升高,损耗峰 I 朝着高频方向移动,如图 7d 所示。随着 CCTO 组分的进一步增加,当 $x=0.15$ 时,样品在低频下的介电常数明显加强,且介电常数的平台变得不明显。25 °C 时,与 $x=0.05$ 的样品相比, $x=0.15$ 样品在 100 Hz 下的介电常数从 200 增加到 4 000,相应地,损耗峰 I 从 700 Hz 移动到约 3×10^4 Hz。当温度升高到 100 °C 时,在 100 Hz ~ 10 kHz 的

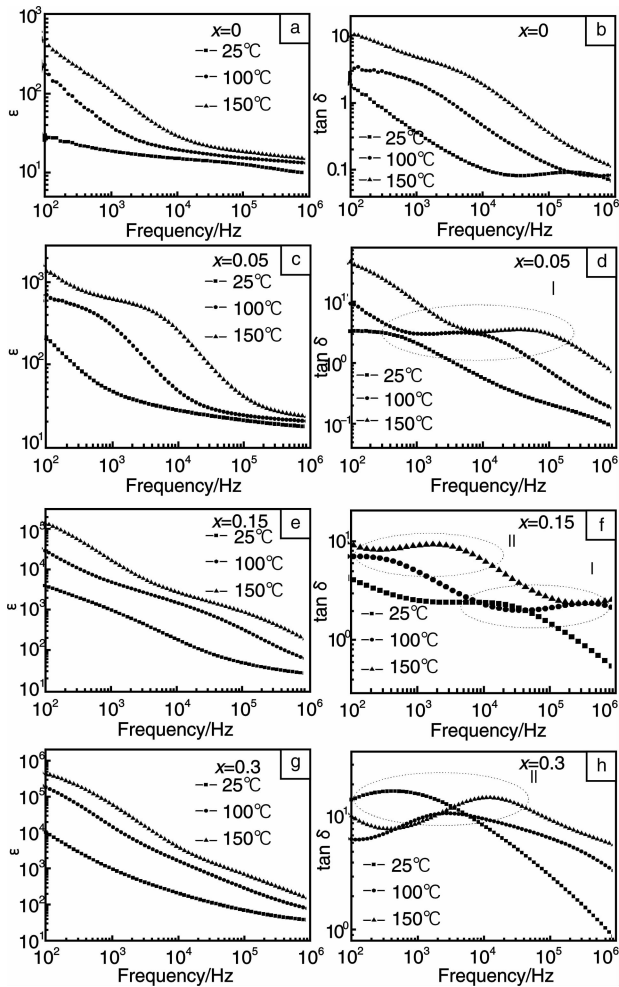


图7 不同温度下各个复相陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线

Fig. 7 The complex permittivity spectra of the NiCuZn/ CCTO composite materials under different sintering temperatures

频率范围内又观察到另一个介电损耗峰(标为峰 II),如图 7f 所示,表明在 $x=0.15$ 的样品中存在着 2 个介电弛豫过程。如图 7g 所示,当 $x=0.3$ 时,样品在 100 Hz 下的介电常数达到了 10 000,且在 25 °C 时,样品中就能观察到介电损耗峰 II。与损耗峰 I 相类似,随着测试温度的升高,损耗峰 II 也朝着高频方向移动。这里,在 $x=0.3$ 样品中之所以没有观察到损耗峰 I,可能是由于峰 I 移动到了更高的频率范围内,超出了我们的测试范围。以上结果表明, NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的介电响应主要是由 CCTO 相的组分所决定,尤其是在高温的情况下。

为了弄清楚以上现象,图 8 给出了室温下不同组分复相陶瓷的阻抗谱。由图可见, $x=0$ 样品的阻抗谱在所测试的频率范围内出现了一个半圆弧。随着组分的增加, $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 样品的阻抗谱中表现出 2 个半圆弧,且随着 CCTO 组分的增加,2 个半圆弧的直径均逐渐减小。当 $x=0.3$ 时,在样品阻抗谱的低频段只观察到 1 个半圆弧的一小部分,而高频段的半圆弧则发生了明显的倾斜。这里,高频段圆弧出现的倾斜可能是由于此半圆弧是由 2 个分辨不明显的半圆弧叠加而成所引起。由图 7d, f 和 h 可知,室温下 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 样品的阻抗谱主要对应于介电弛豫 I(对应于损耗峰 I)的物理过程,而 $x=0.3$ 样品的阻抗谱则反映了介电弛豫 II(对应于损耗峰 II)的物理过程。 $x=0$ 样品的等效电路由一个 RC 单元(R_1C_1)组成,而 $x=0.05$ 和 $x=0.15$ 样品的等效电路模型则由 2 个 RC 单元(R_1C_1, R_2C_2)串联组成。通过对阻抗谱的拟合,可得到各个组分复相陶瓷的等效电路参数(R, C),如表 2 所示。由表可见,随着 CCTO 组分的增加, R_1 和 R_2 的数值急剧减小,而 C_1 和 C_2 的数值基本在同一个数量级之

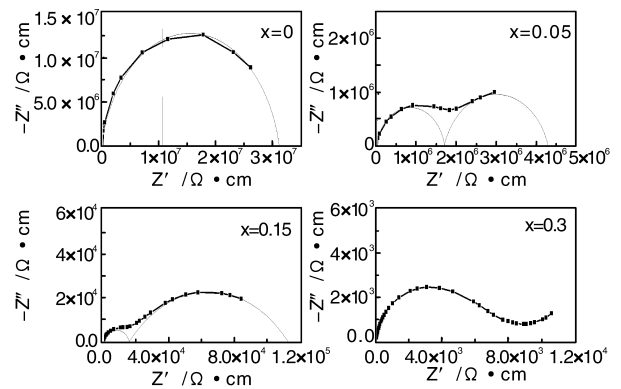


图8 室温下不同组分复相陶瓷的阻抗谱

Fig. 8 The impedance spectra of the NiCuZn/ CCTO composite materials at room temperature

内变化。由于 $x = 0.05$ 和 $x = 0.15$ 样品与纯相 NiCuZn 铁氧体具有同一个数量级的 C_1 值, 因此我们将高频段出现的圆弧主要归因于 NiCuZn 铁氧体相的贡献。根据等效电路模型, 图 7 中出现的介电弛豫 I 所对应的弛豫时间 τ_1 可以表示为:

$$\tau_1 = \frac{R_1 R_2 (C_1 + C_2)}{R_1 + R_2} \quad (1)$$

由表 2 可见, 当 x 从 0.05 增加到 0.15 时, 弛豫时间 τ_1 从 1.59×10^{-3} s/cm 下降到 1.36×10^{-4} s/cm。所以, 随着 CCTO 组分的增加, 损耗峰 I 逐渐向高频方向移动, 这与图 7d 和 f 中所观察到的结果一致。

表 2 各个组分复相陶瓷等效电路中的参数值

Table 2 The equivalent parameters of the composite materials

x	$R_1/\Omega \cdot \text{cm}$	C_1/F	$R_2/\Omega \cdot \text{cm}$	C_2/F	$\tau_1/\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	3.1×10^7	2.3×10^{-11}	—	—	—
0.05	1.7×10^6	3.1×10^{-11}	2.6×10^6	1.5×10^{-9}	1.59×10^{-3}
0.15	1.7×10^4	5.5×10^{-11}	9.9×10^4	9.5×10^{-9}	1.36×10^{-4}

为了进一步探讨以上 2 个介电弛豫的物理本质, 图 9 分别给出了损耗峰 I 和 II 所对应的频率随温度的变化曲线, 图中的激活能 E_a 可根据阿列纽斯 (Arrhenius) 关系式求得。通过线性拟合, 可得介电弛豫 I 对应的激活能为 0.525 eV, 如图 9a 所示。这与有关 CCTO 文献中报道的晶界激活能的值 0.52, 0.63^[18] 和 0.60 eV 接近。

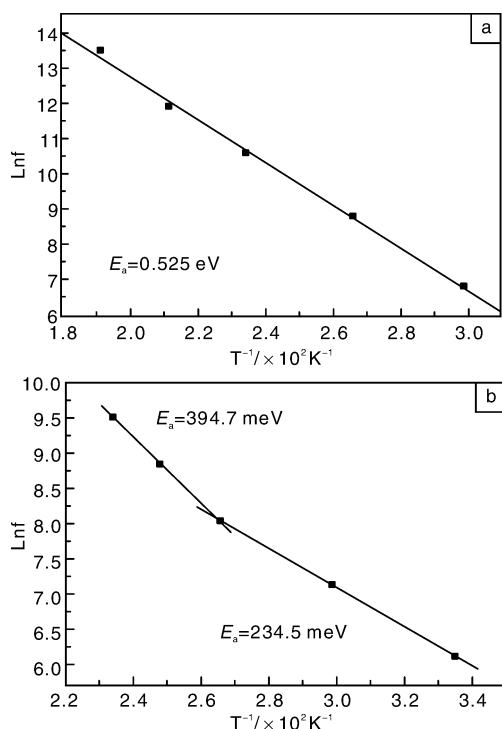


图 9 损耗峰 I(a) 和 II(b) 所对应的频率随温度的变化曲线
Fig. 9 The dependence of Loss peak I (a) and II (b) with frequency under different temperatures

因此, 介电弛豫 I 可能是由 CCTO 和 NiCuZn 铁氧体 2 相间产生的界面极化所引起。另外, 由图 9b 可见, $\ln f$ 随 $1000/T$ 变化时可以拟合出 2 条直线, 暗示在介电弛豫 II 中存在着 2 种弛豫机制。根据拟合结果, 在高温区域和低温区域得到的激活能分别为 394.7 meV 和 234.5 meV。其中, 低温区域激活能的值 234.5 meV 与文献中报道^[19] 的 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ 间转换所需的能量值 290 meV 接近, 说明介电弛豫 II 中存在着电子传导的贡献。此外, 由 XRD 的结果分析, 在 CCTO 和 NiCuZn 铁氧体之间存在着部分离子的扩散, 可能会出现 Fe^{3+} 进入了 CCTO 的 Ti^{4+} 位或者 Zn^{2+} 进入了 Cu^{2+} 位这种情况。随着 Fe^{3+} 取代浓度的提高, CCTO 的晶界激活能将逐渐下降。例如, 当 Fe^{3+} 浓度为 1% 时, 其晶界激活能为 542 meV, 而当 Fe^{3+} 浓度增加到 3% 时, 其晶界激活能下降为 470 meV。这与介电弛豫 II 高温区域激活能的值 394.7 meV 接近, 说明随着 CCTO 组分的增加, 将使其本身各个晶粒间产生界面极化的几率增大。

接下来, 为了使研制的复合磁电材料与 LTCC 工艺兼容, 我们尝试进行了 BBSZ 玻璃助熔剂掺杂的对比实验。其中 NiCuZn 铁氧体和 CCTO 的质量配比固定为 80% : 20%。图 10 给出了烧结温度为 1000 °C 时掺杂不同 BBSZ 含量的 NiCuZn 铁氧体/CCTO 复相陶瓷的 XRD 图谱。由图可见, 样品中检测到的主要是具有尖晶石铁氧体结构的衍射峰, 介电相 CCTO 做为第二相出现。当 BBSZ 的掺杂量从 0% 增加到 3% 时, 复相陶瓷中均没有观察到其它杂峰, 这可能是由于 BBSZ 的液相还没有完全结晶, 依然保持原有的非晶态结构。图 11 给出了不同烧结温度下复相陶瓷的密度随 BBSZ 含量的变化曲线。由图可见, 当烧结温度低于 1000 °C 时, 复相陶瓷的密度随 BBSZ 含量的增加逐渐增大。而当烧结温度达到 1000 °C 时, 随着 BBSZ 含量的增加, 样品的密度先增大后略有下降。复相陶瓷的理论密度为 5.279 g/cm³,

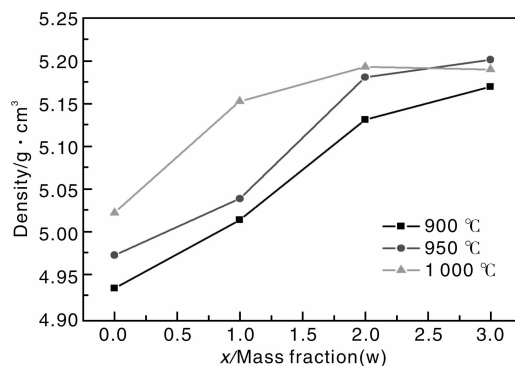


图 11 不同烧结温度下复相陶瓷的密度随 BBSZ 含量的变化曲线
Fig. 11 The variation of density with BBSZ content of the composite material under different sintering temperatures

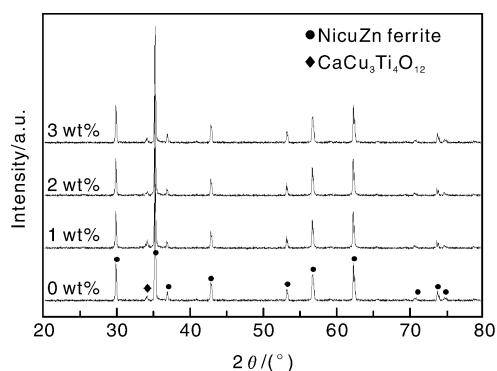


图10 烧结温度为1 000 °C时掺杂不同BBSZ含量复相陶瓷的XRD图谱

Fig. 10 The XRD patterns of the composite materials with different BBSZ content under 1 000 °C sintering

根据这一结果, 掺杂BBSZ后所有样品的密度均达到了复相陶瓷理论密度的95%, 表明BBSZ对复相陶瓷的烧结有明显的助熔作用。

图12给出了烧结温度为900 °C时掺杂不同BBSZ含量复相陶瓷的SEM照片。其中, 图12e和f分别为烧结

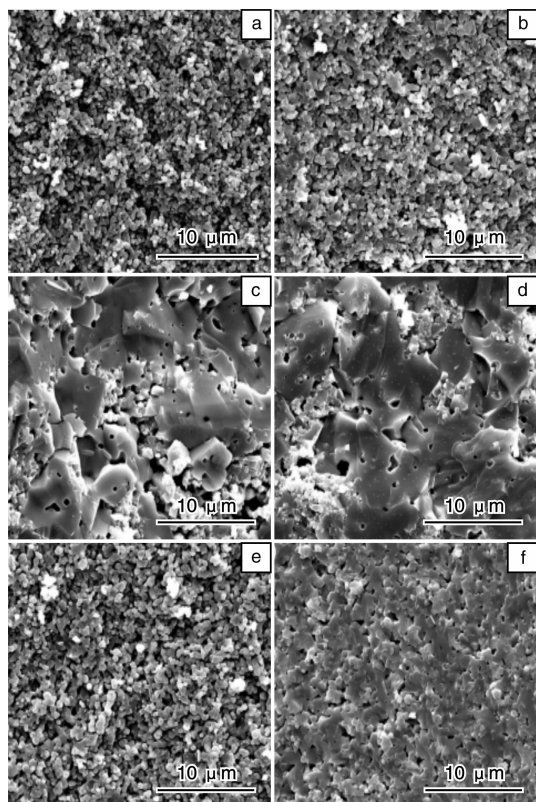


图12 各个烧结温度下掺杂不同BBSZ含量复相陶瓷的SEM图:
(a) 0%/900 °C, (b) 1%/900 °C, (c) 2%/900 °C,
(d) 3%/900 °C, (e) 0%/950 °C, (f) 0%/1 000 °C

Fig. 12 The SEM photos of the composite materials with different BBSZ content and sintering temperatures

温度为950 °C和1 000 °C时没有掺杂BBSZ样品的SEM照片。由图可见, 当没有掺杂BBSZ时, 900 °C下烧结的复相陶瓷的晶粒尺寸较小, 且样品中的孔隙较多。随着BBSZ的加入, 含量为1%样品的晶粒尺寸有所增大, 且样品逐渐变得致密。当BBSZ的含量达到2%时, 复相陶瓷的显微结构发生了显著的变化, 样品的晶粒尺寸迅速增大, 在大晶粒之间夹杂着小晶粒, 且在大晶粒之中观察到了闭气孔。进一步增加BBSZ的含量(3%), 样品的显微结构变化不明显, 与BBSZ掺杂量为2%的样品相比略显致密, 如图12d所示。另外, 通过比较可知, BBSZ含量为1%的样品在900 °C烧结时与烧结温度为950 °C没有掺杂BBSZ的样品具有类似的显微结构, 而与烧结温度为1 000 °C没有掺杂BBSZ的样品相比, 900 °C烧结的BBSZ含量为2%的样品的晶粒尺寸明显增大, 这表明掺杂BBSZ后可以有效地降低复相陶瓷的烧结温度。

图13给出了烧结温度为900 °C时掺杂不同BBSZ含量的复相陶瓷的磁导率实部和虚部随频率的变化曲线。由图可见, 在某一频率以下, 所有复相陶瓷磁导率的实部均保持在一个平台, 高于此频率以后, 样品磁导率的实部急剧下降。相应地, 样品磁导率的虚部出现了一个峰值, 如图14b所示。与磁导率虚部出现的峰位相对应, 多数样品的谐振频率出现在 $10^8 \sim 10^9$ Hz的频率范围内。由图13a可

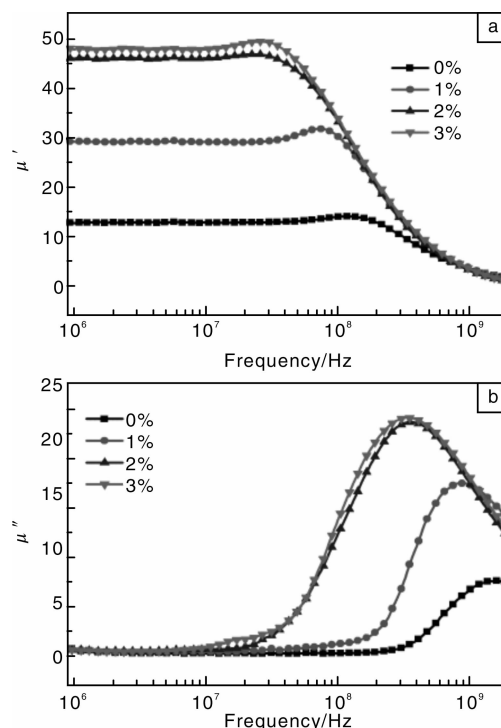


图13 900 °C烧结时掺杂不同BBSZ含量复相陶瓷的磁导率实部和虚部随频率的变化曲线

Fig. 13 The complex permeability spectra of the composite materials with different BBSZ content and sintered at 900 °C

见,随着 BBSZ 的加入,复相陶瓷的磁导率逐渐增大,当 BBSZ 的含量达到 2% 以后,样品磁导率的数值变化不大。相应地,复相陶瓷的谐振频率逐渐向低频方向移动。在 10 MHz 的频率下,当 BBSZ 的含量从 0 增加到 3% 时,复相陶瓷磁导率 μ 从 13.2 增加到 47.9,磁损耗 $\tan\delta_\mu$ 从 0.022 下降到 0.017,同时样品的谐振频率从 10^9 Hz 左右移动到 3.2×10^8 Hz。如图 12 所示,随着 BBSZ 含量的增加,样品磁导率的增大应归因于样品晶粒尺寸的增加和密度的提高。当 BBSZ 的含量达到 2% 以后,虽然晶粒中出现的闭气孔不利于样品磁导率的增加,但晶粒尺寸的显著增大最终使样品的磁导率增大。而 BBSZ 含量为 3% 时,样品的磁导率较 2% 的样品变化不大应归因于二者具有类似的显微结构。

图 14 给出了烧结温度为 900 °C 时掺杂不同 BBSZ 含量复相陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线。由图可见,样品的介电常数在很宽的频率范围内($10^6 \sim 10^9$ Hz)均不依赖于频率的变化。随着 BBSZ 含量的升高,复相陶瓷的介电常数逐渐增大,而样品的介电损耗在小于 10^8 Hz 的频率范围内却明显降低。例如,在 10 MHz 的频率下,当 BBSZ 的含量从 0 增加到 3% 时,复相陶瓷的介电常数 ε 从 9.2 增加到 16,介电损耗 $\tan\delta_\varepsilon$ 从 0.069 下降到 0.012。

表 3 给出了烧结温度为 900 °C 时掺杂不同 BBSZ 含量复相陶瓷的介电性能和磁性能的具体参数。由表可见,掺杂 BBSZ 后,复相陶瓷的介电常数和磁导率均有

所增大,而介电损耗和磁损耗却都明显降低。特别地,当 BBSZ 含量为 2% 和 3% 时,复相陶瓷具有优异的磁电性能,有望对其进行实际应用。

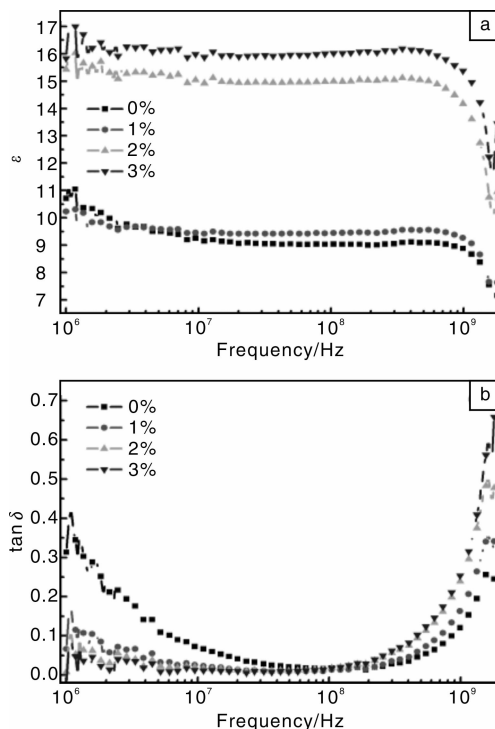


图 14 900 °C 烧结时掺杂不同 BBSZ 含量复相陶瓷的介电常数和介电损耗随频率的变化曲线

Fig. 14 The complex permittivity spectra of the composite materials with different BBSZ content and sintered at 900 °C

表 3 烧结温度为 900 °C 时掺杂不同 BBSZ 含量的复相陶瓷在 10 MHz 下的磁电性能

Table 3 The electromagnetic properties of the composite materials with different BBSZ content and sintered at 900 °C

Components $x/\%$	Permittivity ε	Dielectric dissipation $\tan\delta_\varepsilon$	Permeability μ	Magnetic loss $\tan\delta_\mu$	Resonant frequency f_r/Hz
0	9.2	0.069	13.2	0.022	$> 10^9$
1	9.5	0.024	29.4	0.014	8.6×10^8
2	15.1	0.016	46.1	0.014	3.6×10^8
3	16.0	0.012	47.9	0.017	3.2×10^8

4 结 论

本文首先采用传统的固相反应法成功地制备出 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}/\text{NiCuZn}$ 铁氧体基复相陶瓷,系统地研究了组分的变化对这一新型电磁复合材料的烧结性能、相结构、显微结构和磁电性能的影响。为了实现复合材料的低温烧结以及综合考虑复相陶瓷的磁电性能,我们选取了 80% NiCuZn 铁氧体/20% CCTO 的组分,以 BBSZ 玻璃作为助熔剂,研究了其对 CCTO/ NiCuZn 铁氧体基复合材料的烧结行为和磁电性能的影响。取得的主要研究结论如下:

(1) XRD 结果表明,在 CCTO 和 NiCuZn 铁氧体之

间存在着部分离子的扩散。样品的显微结构对组分的变化比较敏感。随着 CCTO 含量的增加,复相陶瓷磁导率的实部急剧下降,而样品的介电常数急剧增大。同时,磁导率虚部的峰值逐渐向高频方向移动。当 CCTO 的含量从 0 增加到 0.9 时,复相陶瓷磁导率的实部从 3.025 急剧下降到 3.4,100 Hz 频率下介电常数从 15 急剧增加到 74 000。相应地,磁导率虚部的峰值从 1.6 MHz 增加到 30 MHz 以上。

(2) 复相陶瓷磁导率的急剧下降主要归因于非磁性相 CCTO 的稀释作用。而样品介电常数的改变除了与稀释效应有关外,还与样品的晶界和晶粒处发生的界面极

化以及离子扩散引起介电相 CCTO 本身介电性能的改变等多种因素相关。采用等效电路对复相陶瓷变温介电频谱和阻抗谱的测试结果进行了分析,证实了以上介电常数影响因素的存在。

(3)研究了 BBSZ 掺杂对 CCTO/ NiCuZn 铁氧体基复相陶瓷的烧结行为和磁电性能的影响。结果表明,掺杂 BBSZ 后,900 °C 下烧结的所有样品的密度均达到了复相陶瓷理论密度的 95%,且复相陶瓷的介电常数和磁导率均有所增大,而介电损耗和磁损耗都明显降低。在 10 MHz 的频率下,当 BBSZ 的含量从 0 增加到 3% 时,复相陶瓷磁导率 μ 从 13.2 增加到 47.9,磁损耗 $\tan\delta_\mu$ 从 0.022 下降到 0.017,同时,样品的谐振频率从 10^9 Hz 左右移动到 3.2×10^8 Hz。相应地,复相陶瓷的介电常数 ε 从 9.2 增加到 16,介电损耗 $\tan\delta_\varepsilon$ 从 0.069 下降到 0.012。这一优异的整体性能使其有望实际应用。

参考文献 References

- [1] Bai Y, Zhou J, Gui, L, *et al.* A Ferromagnetic Ferroelectric Co-fired Ceramic for Hyperfrequency[J]. *J Appl Phys*, 2007, 101(8): 083 907(1-6).
- [2] Zhong H, Zhang H W. Synthesis and Electromagnetic Properties of Ferroelectric-Ferromagnetic Composite Material[J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 288: 74-78.
- [3] Qi X, Zhou J, Yue Z, *et al.* A Ferroelectric Ferromagnetic Composite Material with Significant Permeability and Permittivity[J]. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(9): 920-926.
- [4] Qi X, Zhou J, Li B, *et al.* Preparation and Spontaneous Polarization-Magnetization of a New Ceramic Ferroelectric-Ferromagnetic Composite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(9): 1 848-1 852.
- [5] Qi X, Zhou J, Yue Z, *et al.* Investigation of Magnetic Properties of $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ Composites[J]. *J Magn Magn Mater*, 2004, 269(3): 352-358.
- [6] Peng T M, Hsu R T, Jean J H. Low-Fire Processing and Properties of Ferrite + Dielectric Ceramic Composite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(9): 2 822-2 827.
- [7] Shen J H, Bai Y, Zhou J, *et al.* Magnetic Properties of a Novel Ceramic Ferroelectric-Ferromagnetic Composite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(12): 3 440-3 443.
- [8] Hsiang H I, Chen T H. Electrical Properties of Low-Temperature-Fired Ferrite-Dielectric Composites[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(5): 2 035-2 039.
- [9] Wang C, Han X J, Xu P, *et al.* Magnetic and Dielectric Properties of Barium Titanate-Coated Barium Ferrite[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 476(1-2): 560-565.
- [10] Ling W W, Zhang H W, He Y, *et al.* Low Temperature Fired Ni-Cu-Zn Ferrite with $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [J]. *J Magn Magn Mater*, 2010, 322(7): 819-823.
- [11] Matsuo Y, Inagaki M, Tomozawa T, *et al.* High Performance NiZn Ferrite[J]. *IEEE Trans Magn*, 2001, 37(4): 2 359-2 361.
- [12] Su H, Zhang H W, Tang X L, *et al.* Effects of Composition and Sintering Temperature on Properties of NiZn and NiCuZn Ferrites[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 310(1): 17-21.
- [13] Zhong H, Zhang H W, Zhou H T, *et al.* Effects of WO_3 Substitution on Electromagnetic Properties of NiCuZn Ferrite[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 300(2): 445-450.
- [14] Snoek J L. Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies Above One Mc/s[J]. *Physica*, 1948, 14(4): 207-217.
- [15] Su H, Zhang H W, Tang X L, *et al.* Effects of Calcining Temperature and Heating Rate on Properties of High-Permeability NiCuZn Ferrites[J]. *J Magn Magn Mater*, 2006, 302(2): 278-281.
- [16] Rezlescu N, Rezlescu E. Dielectric Properties of Copper Containing Ferrites[J]. *Phys Stat Sol (A)*, 1974, 23(2): 575-582.
- [17] Abdeen A M. Dielectric Behaviour in Ni-Zn Ferrites[J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 192(1): 121-129.
- [18] Fang T T, Lin W J, Lin C Y. Evidence of the Ultrahigh Dielectric Constant of CaSiO_3 -Doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ from Its Dielectric Response, Impedance Spectroscopy, and Microstructure[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(4): 045 115(1-8).
- [19] Wu Y J, Gao Y, Chen X M. Dielectric Relaxations of Yttrium Iron Garnet Ceramics over a Broad Temperature Range[J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(9): 092 912(1-3).