

# P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂对 NiCuZn/PZT 电磁性能的影响

李 涛, 贾利军, 张怀武, 殷水明, 陈世钗

(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:** 首先用 sol-gel 法制得 Pb<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>(PZT) 纳米粉料, 然后用固相法制备 NiCuZn/PZT 铁氧体/陶瓷复合材料, 研究了 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合掺杂对复合材料微观结构及电磁性能的影响。结果表明: 当 w(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2.5% 时, 引入适量的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 不仅可使品质因数 *Q* 值提高到 55, 同时起始磁导率和烧结体密度分别提高到 19 和 6.01 g/cm<sup>3</sup>, 介质损耗下降到 0.025。其电磁性能满足电容器和电感器件的制作要求, 有望成为用于叠片式滤波器的电感、电容复合双性材料。

**关键词:** NiCuZn/PZT 复合材料; 复合掺杂; 电磁性能; 显微结构

doi: 10.3969/j.issn.1001-2028.2009.08.008

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-2028 (2009) 08-0026-04

## Effects of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doping on the electromagnetic properties of NiCuZn/PZT composite materials

LI Tao, JIA Lijun, ZHANG Huaiwu, YIN Shuiming, CHEN Shichai

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

**Abstract:** Firstly, Pb<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> (abbreviated as PZT) nanopowder was prepared by a sol-gel method. Then NiCuZn/PZT ferrite/ceramic composite materials were fabricated using solid state reaction method. Effects of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-doping on the microstructure and electromagnetic properties of NiCuZn/PZT composite materials were investigated. When doped mass fraction of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 2.5%, the proper additions of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> not only make the quality factor increase to 55, but also the initial permeability and bulk density increase to 19 and 6.01 g/cm<sup>3</sup> respectively, and the dielectric loss decreases to 0.025. The electromagnetic properties of composite materials can satisfy the production requirements both of capacitors and inductors. It is promising as a candidate of new multilayer chip filter with inductor and capacitor dual performance.

**Key words:** NiCuZn/PZT composite material; co-doping; electromagnetic properties; microstructure

随着表面封装技术 (SMT) 的飞速发展, 具有小型化、高效高可靠性的叠层陶瓷器件被广泛地应用在集成电子电路中, 如叠层陶瓷电容 (MLCC)、叠层片式电感 (MLCI) 和叠层压电传感器 (MLPT)。传统滤波器是由分立的电容和电感元件所组成, 真正的集成迫切需要一种材料同时具有电感和电容两种特性, 以减小电路板有限空间的占用, 进一步实现小型化<sup>[1,2]</sup>。

由叠层电容器和叠层电感器联合叠制而成的叠

层片式滤波器, 是一种先进的表面封装器件。而 NiCuZn 铁氧体是目前制造叠层片式电感器件最为重要的基础材料, 同时 PZT 又具有优越的介电性能, 适合制作叠片电容器件, 故可采用 NiCuZn 铁氧体和 PZT 陶瓷复合, 用于制作叠层片式滤波器的电感、电容复合双性材料。然而, 这两种材料的烧结温度都高于 1 000 °C, 为了在工艺上实现与 Ag (熔点为 961 °C) 内电极材料的共烧, 需采取有效的方法来降低复合材料的烧结温度。笔者所在课题组已研究了

助熔剂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量对复合材料的烧结性能以及电磁性能等的影响。结果表明：当  $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)$  为 2.5% 时，复合材料可在 900 °C 实现低温烧结，烧结体密度大于 5.00  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，起始磁导率达到 15，且  $\epsilon_r$  大于 45，基本满足了设计叠片电感器和叠片电容器件的要求。但其  $Q$  值和  $\tan\delta$  不太理想， $\mu_i$  相对偏低。为了提高  $Q$  值和  $\mu_i$ ，笔者尝试采用固定  $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)=2.5\%$ ，同时调节  $\text{P}_2\text{O}_5$  的掺杂量，考察  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$  复合掺杂对 NiCuZn/PZT 复合材料电磁性能和微观结构的影响，以期实现复合材料在低温烧结的同时，又能具有良好的综合电磁特性，使其有望用于制作叠层片式滤波器的电感、电容复合双性材料。

## 1 实验

### 1.1 PZT 纳米粉料的制备

用 sol-gel 法制备 PZT 纳米粉料，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  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (以上原料均为分析纯，成都科龙化工厂生产) 溶于适量的去离子水中，得到各自的水溶液，并标定其浓度。按分子式称取一定量的钛酸丁酯 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ，分析纯) 溶于一定量的乙二醇中，并标定其浓度。然后将各溶液依次加入到柠檬酸溶液中，并加热至约 100 °C，随着水分不断蒸发，柠檬酸根同乙二醇的缩合得到棕黑色溶胶，接着在 100 °C 的烘箱中烘 24 h，得到蓬松状黑色凝胶，通过酒精引燃，使材料自蔓延燃烧。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 NiCuZn/PZT 复合材料的制备

按配方称取 NiO、CuO、ZnO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等原料，以去离子水为分散介质，用行星式球磨机球磨 6 h。待烘干过筛后，放入烧结炉中预烧，通过固相法制得所需的 NiCuZn 铁氧体粉料。NiCuZn 和 PZT 两种粉料按质量比 6:4 加入质量分数为 2.5% 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  混合进行一次球磨 6 h，然后按表 1 和表 2 再分别加入不同掺杂量的  $\text{P}_2\text{O}_5$ ，进行二次球磨 12 h，待料浆烘干过筛后，加入质量分数为 15% 的聚乙烯醇溶液造粒，压成环状和圆片状生坯，烧结后得到样品。烧结条

表 1 不同  $\text{P}_2\text{O}_5$  低掺杂量及对应的样品编号

Tab.1 Different low  $\text{P}_2\text{O}_5$ -doped amounts and corresponding sample marks

编号	D0	D1	D2	D3	D4
$w(\text{P}_2\text{O}_5) / \%$	0	0.1	0.3	0.5	0.7

表 2 不同  $\text{P}_2\text{O}_5$  高掺杂量及对应的样品编号

Tab.2 Different high  $\text{P}_2\text{O}_5$ -doped amounts and corresponding sample marks

编号	H0	H1	H2	H3	H4
$w(\text{P}_2\text{O}_5) / \%$	0	1.0	2.0	3.0	4.0

件：烧结温度 900 °C，升温速度 2 °C/min，保温时间 3 h。

### 1.3 数据测试

采用阿基米德排水法测量烧结后样品的烧结体密度；用 HP4291B 阻抗频率分析仪测试室温下样品的复数磁导率、品质因数、复介电常数实部以及介质损耗 (测试频率为 1 MHz~1.8 GHz)，用 SEM—300 型扫描电镜观察样品断口的形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 烧结体密度

图 1 为 NiCuZn/PZT 复合材料 (以下简称复合材料) 在  $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)$  为 2.5% 时，烧结体密度随  $\text{P}_2\text{O}_5$  掺杂量变化的曲线。由图 1 可见， $\text{P}_2\text{O}_5$  含量对复合材料的烧结体密度有显著的影响。烧结体密度随着  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的增加，呈先增加后减小的趋势。当  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.5\%$  时，达到最大值。而  $\text{P}_2\text{O}_5$  的熔点较低，是一种很好的烧结促进剂，磷的液相烧结作用活化了烧结过程<sup>[3]</sup>，在 900 °C 的烧结条件下，促进晶粒的生长及致密化。

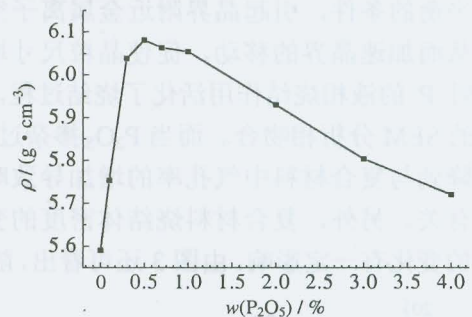


图 1 复合材料体密度随  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的变化曲线

Fig.1 The curve of  $\rho$  vs  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  for NiCuZn/PZT composite materials

### 2.2 微观结构

图 2 为复合材料在固定  $w(\text{Bi}_2\text{O}_3)$  为 2.5% 时，掺杂不同  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  的 SEM 照片。当  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.1\%$  时，复合材料晶粒的大小和均匀性较差；当  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.5\%$  时，平均晶粒尺寸最大，这是由于加入的  $\text{P}^{5+}$  存在于晶界中，引起了晶界附近金属离子空位的增加，从而加速晶界的移动，促使晶粒尺寸增长，使得复合材料体密度也较大。当  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  达到 1.0% 以上时，复合材料中气孔率增大，晶粒尺寸变得不均匀，畴壁位移困难，体密度下降。

### 2.3 高频段频谱特性

图 3 分别给出了复合材料在低掺杂和高掺杂  $\text{P}_2\text{O}_5$  时， $\mu_i$  随频率变化 (1 MHz~1.8 GHz) 的曲线。由图 3 可知，随  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量的增多， $\mu_i$  先增大后减小。而复合材料的显微结构 (如晶粒大小、完整性、均匀性，气孔大小和分布等) 影响着复合材料磁化中

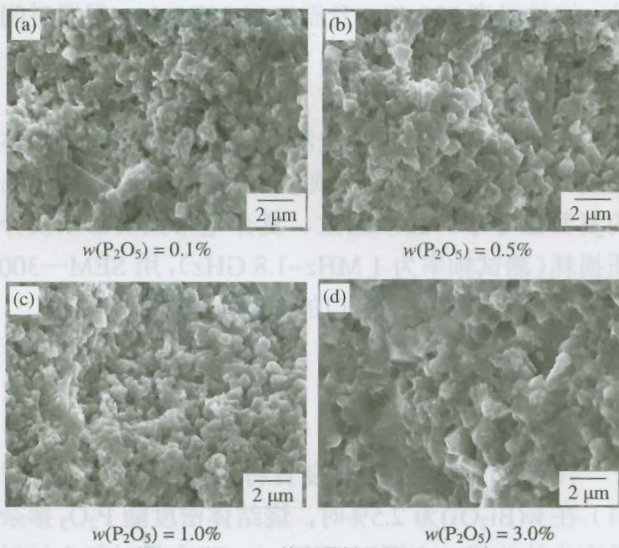


图2 不同 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of the cross-sections for different P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped amount samples

的动态平衡,从而影响到  $\mu_i$  的大小<sup>[4]</sup>。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂之所以能提高  $\mu_i$ ,显然不是通过常规的提高  $M_s$  或使  $K_1$ 、 $\lambda_s \rightarrow 0$  这种途径,而主要是通过改善复合材料的微观结构来实现的。P 主要以单质或化合物的形式偏析于晶界,这可被认为由于 +5 价的 P<sup>5+</sup> 存在晶界中,为满足电荷平衡的条件,引起晶界附近金属离子空位的增多,从而加速晶界的移动,促使晶粒尺寸增大所致。同时 P 的液相烧结作用活化了烧结过程,这也与图 2 的 SEM 分析相吻合。而当 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂过量后,  $\mu_i$  的下降则与复合材料中气孔率的增加导致畴壁运动困难有关。另外,复合材料烧结体密度的变化,也对  $\mu_i$  的变化有一定影响。由图 3 还可看出,随 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

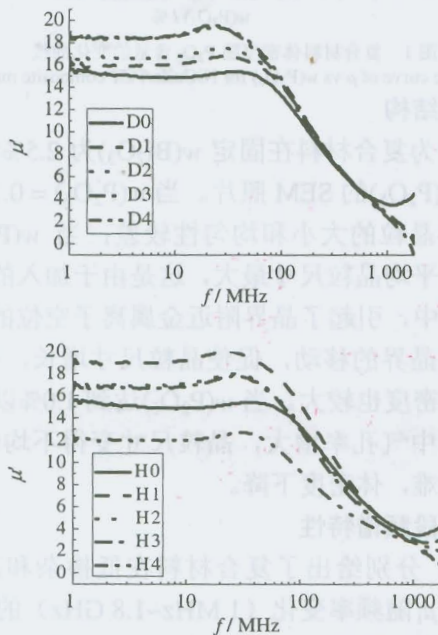


图3 不同 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量样品的  $\mu_i$  随频率变化的曲线

Fig.3  $\mu_i$  variation curves as a function of frequencies for different P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped amount samples

含量的增多,  $\mu_i$  的截止频率逐渐降低,这一现象与 Snock 公式<sup>[5]</sup>相一致:截止频率与  $\mu_i$  成反比的关系。当  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  达到 1.0% 以上时,样品的  $\mu_i$  开始下降。原因在于当其含量增加到一定值时,铁氧体的气孔率快速上升,大部分晶粒尺寸开始减小,且晶界排列开始混乱,样品体密度下降,导致  $\mu_i$  下降。

图 4 分别给出了复合材料在低掺杂和高掺杂 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 时,  $Q$  值随频率的变化 (1 MHz ~ 1.8 GHz)。由图 4 可见,随着掺杂量的增多,无论是高掺杂还是低掺杂,  $Q$  值总体表现出先增大后减小的趋势。在低掺杂(质量分数为 0.1%~0.7%)时,当  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.5\%$  时,  $Q$  值达到最大,即由未掺杂时的 23 增大到 55,且峰值有向低频方向移动的趋势。在高掺杂时,  $Q$  值由  $w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.5\%$  时的 55,下跌为掺杂量为 2.0% 时的 24。之后,随着掺杂量的进一步增多,  $Q$  值提高到 80。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 之所以能提升复合材料的  $Q$  值,主要是因为烧结样品中的 P<sup>5+</sup> 可通过扩散导致感生单轴各向异性的产生。其特点是各个畴中以及壁内的自发磁化方向各不相同,因此在畴及畴壁内表现出的感生单轴各向异性方向也不同。当外加磁场使畴有一小的位移,且畴壁移动足够快(使壁移所对应的时间间隔远小于离子扩散的弛豫时间),则会由于感生单轴各向异性的贡献使得畴壁能增加<sup>[6]</sup>。这时,畴壁就好像受到一等效压力的作用,它倾向于畴壁恢复到原来的稳定位置,从而降低了能量。从能量的观点来看就形成了一能谷,畴壁“冻结”在能谷处,减少了不可逆磁化成分,从而降低了磁损耗,提高了  $Q$  值。

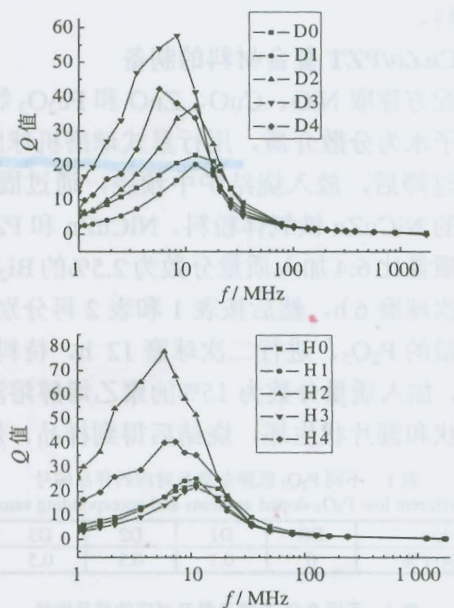


图4 不同 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 掺杂量样品的  $Q$  值随频率的变化曲线

Fig.4  $Q$ -value variation curves as a function of frequencies for different P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped amount samples

图 5 分别给出了复合材料在低掺杂和高掺杂  $P_2O_5$  时,  $\epsilon'$  随频率变化 (1 MHz~1.8 GHz) 的曲线。由图 5 可知,  $\epsilon'$  总体上随  $P_2O_5$  掺杂量的增多而减小, 但介电谱具有良好的宽频带特性。当  $w(P_2O_5)$  达到 0.5% 时,  $\epsilon'$  达到最大值 43, 而当其掺杂量进一步增多到 3.0% 时,  $\epsilon'$  急剧下降到 25。由于 PZT 陶瓷体的  $\epsilon_r$  (可高达 200) 远比 NiCuZn 铁氧体 (低于 20) 的高。因而,  $P_2O_5$  掺杂量对复合材料  $\epsilon'$  的影响, 主要体现在 PZT 上。众所周知, PZT 具有  $ABO_3$  型钙钛矿结构。当在复合材料中掺入一定量的  $P_2O_5$  时,  $P^{5+}$  倾向于取代晶格的 B 位<sup>[7]</sup>, 即易于取代  $Ti^{4+}$  和  $Zr^{4+}$ , 又因为  $P^{5+}$  比  $Ti^{4+}$  和  $Zr^{4+}$  价态高, 属于施主掺杂, 为了补偿施主掺杂带来的结构缺陷, 平衡体系的电中性, 抑制氧离子空位产生, 诱捕电荷减少, 使得复合材料的  $\epsilon'$  有所

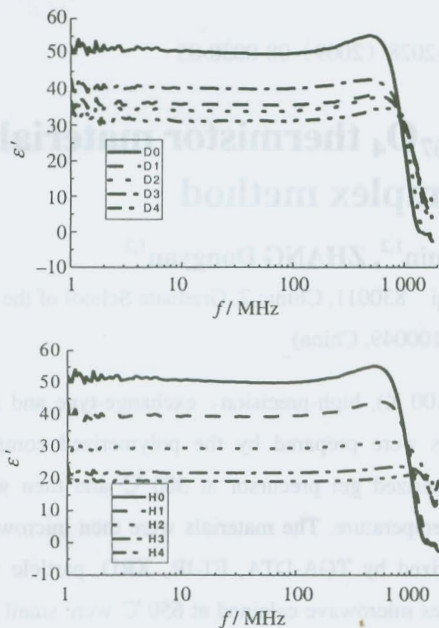


图 5 不同  $P_2O_5$  掺杂量样品的  $\epsilon'$  随  $f$  的变化曲线  
Fig.5  $\epsilon'$  variation curves as a function of frequencies for different  $P_2O_5$ -doped amount samples

下降。在复合材料中, NiCuZn 的  $\tan\delta$  主要与  $Fe^{2+}$  含量有关,  $P^{5+}$  存在于晶界中, 抑制了  $Fe^{2+}$  的出现 (部分  $Fe^{2+}$  与  $P^{5+}$  发生电荷转移转变为  $Fe^{3+}$ ), 此外由于复合材料烧结温度较低, 体密度较大, 使得晶粒内部的电阻率增大也在一定程度上降低了  $\tan\delta$ 。这与图 6 所示的  $\tan\delta$  随  $P_2O_5$  掺杂量的变化曲线的结果相一

致。由图 6 可见, 当  $w(P_2O_5)=0.5\%$  时,  $\tan\delta$  已经由 0.069 下降到了 0.025。随着  $P_2O_5$  掺杂量的进一步提高,  $\tan\delta$  下降不太明显, 这表明对  $Fe^{2+}$  抑制达到了饱和。

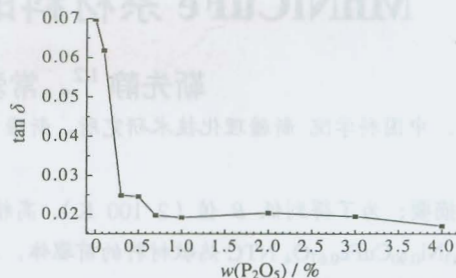


图 6 不同  $P_2O_5$  掺杂样品的  $\tan\delta$  随  $w(P_2O_5)$  变化的曲线  
Fig.6  $\tan\delta$  variation curves as a function of  $w(P_2O_5)$  for different  $P_2O_5$ -doped amount samples

### 3 结论

(1) 在  $w(Bi_2O_3) = 2.5\%$ ,  $w(P_2O_5)$  为 0.5% 时, 复合材料综合电磁性能得到进一步提高, 其  $Q$  值达到 55,  $\mu_i$  提高到 19 以上,  $\tan\delta$  下降到 0.025, 但  $\epsilon'$  略有下降。

(2) 复合材料在适当的  $P_2O_5$ - $Bi_2O_3$  复合掺杂条件下, 可实现 900 °C 低温烧结, 且表现出高介电性能和良好的磁性能, 有望用于制作叠层片式滤波器的电感、电容复合双性材料, 并为新型复合材料领域的更深入研究, 特别是在器件应用方面打下了基础。

### 参考文献:

- [1] 张怀武, 周海涛, 刘颖力, 等. 抗电磁干扰材料及元器件工艺 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 2001: 67-92.
- [2] Cao J L, Li L T, Gui Z L. Interactions at the cofired interface of Ag/Pd electrode and leadbased ferroelectrics [J]. Mater Sci Eng B, 2003, 99: 127-130.
- [3] Dong W, Jain H, Harmer M P. Penetration of liquid phase into model microstructures [J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88: 2597-2601.
- [4] 黄永杰. 磁性材料 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1993: 105-118.
- [5] 宛德福, 马兴隆. 磁性物理学 [M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994: 456-457.
- [6] Kim W C, Kim S J, Lee S W, et al. Growth of ultra fine NiZnCu ferrite and magnetic properties by a sol-gel method [J]. J Magn Magn Mater, 2001, 226/227/228/229/230: 1418-1420.
- [7] Dederichs H. Complex elastic, dielectric and piezoelectric constants by domain wall damping in ferroelectric ceramics [J]. Ferroelectrics, 1999, 29: 47-50.