

# Co<sup>2+</sup>替代对 NiCuZn 铁氧体电磁性能的影响

李旭哲, 苏桦, 张怀武, 师凯旋, 顾卫卫

(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:** 采用固相反应法制备了低温烧结 NiCuZn 铁氧体, 研究了 Co<sup>2+</sup>替代量对铁氧体材料显微结构、饱和磁感应强度、矫顽力以及在偏置磁场下磁导率和品质因数的影响。研究表明, 对于低磁导率的 NiCuZn 铁氧体, 适量 Co<sup>2+</sup>替代可对铁氧体负的磁晶各向异性常数进行补偿, 能在一定程度上提升材料的磁导率。在大直流偏置场的作用下, 铁氧体的磁导率都出现明显的下降, 而矫顽力是决定其增量磁导率的主要因素。

**关键词:** NiCuZn 铁氧体; 磁导率; 直流叠加; Co<sup>2+</sup>替代

中图分类号: TM277+.1

文献标识码: B

文章编号: 1001-3830(2010)05-0034-03

## Effect of Co<sup>2+</sup> Substitution on the Electromagnetic Properties of Low-temperature-fired NiCuZn Ferrites

LI Xu-zhe, SU Hua, ZHANG Huai-wu, SHI Kai-xuan, GU Wei-wei

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

**Abstract:** In this paper, low-temperature-fired NiCuZn ferrites were prepared by solid-state reaction method. The effects of Co<sup>2+</sup> substitution on microstructure, saturation magnetic flux density, coercivity and permeability, *Q*-factor under DC-bias-superposition field were investigated. It was found that proper content of Co<sup>2+</sup> substitution could compensate the negative magnetocrystalline anisotropy constant of the ferrite and resultantly lead to the increase of permeability. Permeability continuously decreases with increasing DC-bias-superposition field. And the incremental permeability of the material under high DC-bias-superposition field is mainly dependent on its coercivity.

**Key words:** NiCuZn ferrite; permeability; DC-bias superposition; Co<sup>2+</sup> substitution

### 1 引言

NiZn 铁氧体具有电阻率高、化学稳定性好和高温损耗小等优点, 是中高频段应用最为广泛的软磁材料<sup>[1,2]</sup>。通过在 NiZn 铁氧体材料中引入适量的 Cu, 可以大大降低 NiZn 铁氧体材料的烧结温度, 并且能获得良好的电磁性能, 很适合于制作片式电感、片式磁珠以及片式 LC 滤波器等 LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) 叠层感性器件。为了适应 LTCC 工艺的技术特征, NiCuZn 铁氧体的烧结温度必须降低到 900℃ 附近, 以实现与 Ag 内电极的共烧<sup>[3-8]</sup>。为此, 还需

要在 NiCuZn 铁氧体中掺杂各种低熔氧化物或低熔玻璃作为助烧剂, 或采用软化学法通过超细制粉技术获得高活性的纳米级粉料, 借助高表面活性来促进烧结, 以达到降低烧结温度的作用。目前, 国内外针对低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料配方、掺杂以及制备工艺等方面已有很多研究<sup>[9-12]</sup>, 但到目前为止, 有关低温烧结 NiCuZn 铁氧体直流叠加特性却鲜有研究。在本实验中, 我们采用氧化物法制备低温烧结 NiCuZn 铁氧体材料, 主要研究不同 Co<sup>2+</sup>替代量对 NiCuZn 铁氧体电磁性能, 尤其是直流叠加性能的影响。

### 2 实验方法

采用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、ZnO、CuO 和 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料, 按分子式 Ni<sub>a-x</sub>Cu<sub>b</sub>Zn<sub>1-a-b</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> (0.4 ≤ a ≤ 0.6;

收稿日期: 2009-12-15 修回日期: 2010-01-18

作者通信: E-mail: li\_xuzhe@163.com

$0.1 \leq b \leq 0.3$ ;  $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ , 按照  $x$  值从小到大的变化依次将实验样品命名为 X1~X6) 进行配料。采用行星式球磨机一次球磨 6h, 烘干后于  $800^\circ\text{C}$  下进行预烧。然后对各组粉料分别掺入 0.5wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  作为助烧剂并进行 12h 的二次球磨。粉料经烘干、拌胶、造粒后, 统一压制制成外径为 18mm、内径 8mm、高 4mm 的圆环。最后再按一定的升温曲线于  $900^\circ\text{C}$  进行烧结, 保温 2h 后随炉冷却得到烧结样品。

采用扫描电镜 (SEM, JSM-6490LV) 观测样品的微观形貌; 采用 HP4291B 材料阻抗分析仪测试样品的磁谱曲线; 采用 TH2828LCR 测试仪并结合 TH1776 直流源测试样品的直流叠加特性; 采用  $B$ - $H$  测试仪 (IWATSU SY-8232) 测试样品的饱和磁感应强度及矫顽力。

### 3 结果与讨论

通过 SEM 观测, 在我们的实验范围内,  $\text{Co}^{2+}$  的替代量对 NiCuZn 铁氧体的微观结构均未构成明显的影响。图 1 所示为无  $\text{Co}^{2+}$  替代 ( $x=0$ ) 以及  $\text{Co}^{2+}$  替代量最大 ( $x=0.10$ ) 时样品微观形貌的比较。可见, 两个样品在平均晶粒尺寸上差异不大, 且晶粒生长都比较均匀, 几乎无开放式气孔, 表明样品烧结均已比较致密。

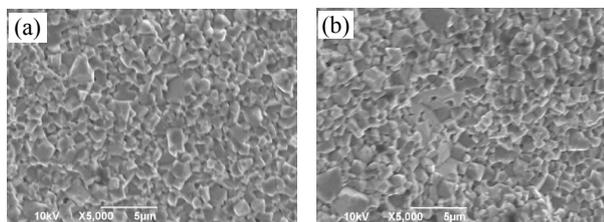


图 1 (a) 无  $\text{Co}^{2+}$  替代及 (b) 替代量最大 ( $x=0.10$ )

图 2 所示为  $900^\circ\text{C}$  烧结、不同  $\text{Co}^{2+}$  替代量样品的磁谱曲线对比。由图可见随着  $\text{Co}^{2+}$  替代量的增加, 磁导率呈先增大后减小的变化趋势, 其中

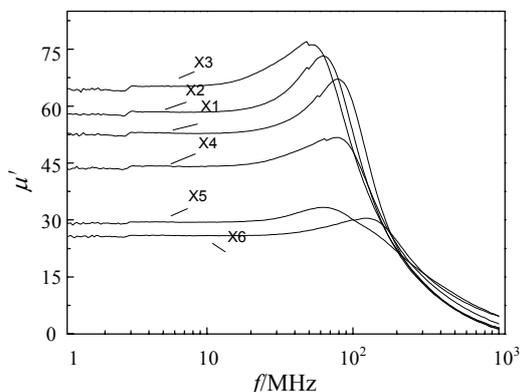


图 2  $\text{Co}^{2+}$  替代量对 NiCuZn 铁氧体磁谱的影响

样品 X3 ( $x=0.04$ ) 的磁导率最高。这是因为  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  具有很大的正磁晶各向异性常数, 而常规 NiCuZn 铁氧体的磁晶各向异性常数为负, 因而适量  $\text{Co}^{2+}$  替代将有助于使铁氧体的磁晶各向异性常数逐渐由负趋近于零。由于铁氧体的磁导率反比于其磁晶各向异性常数, 因而起初随着  $\text{Co}^{2+}$  替代量的增多, 铁氧体磁导率逐渐上升。但当  $\text{Co}^{2+}$  替代量超过一定限度后, 铁氧体的磁晶各向异性常数会由负转正, 此时  $\text{Co}^{2+}$  替代反而会进一步增大铁氧体的磁晶各向异性常数, 导致磁导率的显著下降。当  $\text{Co}^{2+}$  替代量为 0.04 时能得到最高的磁导率, 表明此时铁氧体磁晶各向异性常数的绝对值最接近于零。

图 3 所示为铁氧体饱和磁感应强度  $B_s$  及矫顽力  $H_c$  随  $\text{Co}^{2+}$  替代量的变化。随着  $\text{Co}^{2+}$  替代量的增加, 铁氧体材料的  $B_s$  呈持续上升趋势。这主要是因为在本实验中我们采用  $\text{Co}^{2+}$  替代  $\text{Ni}^{2+}$ , 而在 NiCuZn 铁氧体中  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  都占 B 位, 并且  $\text{Co}^{2+}$  离子的磁矩为  $3.7\mu_B$ , 大于  $\text{Ni}^{2+}$  的离子磁矩  $2.3\mu_B$ , 因而随着  $\text{Co}^{2+}$  替代的增加, 铁氧体 B 位和 A 位之间离子磁矩的差将逐渐加大, 从而使铁氧体总分子磁矩增大,  $B_s$  提高。至于  $H_c$  的变化趋势则与  $B_s$  不同, 随着  $\text{Co}^{2+}$  替代的增加呈先下降后上升的趋势。当  $\text{Co}^{2+}$  替代量为 0.04 时矫顽力最小。这主要是因为微观形貌差异不大的情况下, 铁氧体的矫顽力主要由其磁晶各向异性常数的大小来决定。随着  $\text{Co}^{2+}$  替代量的逐渐增加, 铁氧体的磁晶各向异性常数先由负逐渐趋近于零, 最后再由负转正, 因而矫顽力受磁晶各向异性常数绝对值的影响也呈现出先下降后上升的趋势。并且根据矫顽力的变化也可以断定当  $\text{Co}^{2+}$  替代量为 0.04 时铁氧体磁晶各向异性常数的绝对值最小。

为了衡量  $\text{Co}^{2+}$  替代 NiCuZn 铁氧体材料的直流叠加特性, 我们首先计算了各个实验样品的等

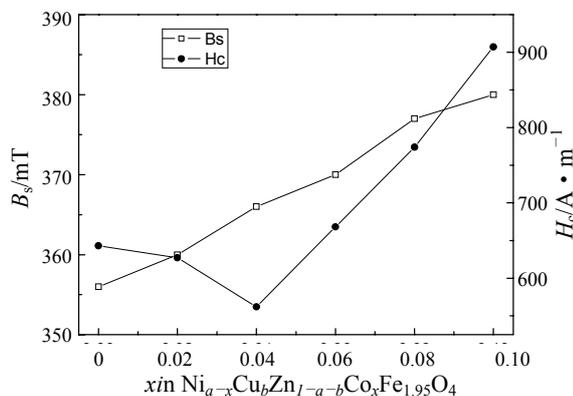


图 3  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-a-b}\text{Co}_x\text{Fe}_{1.95}\text{O}_4$  材料的  $B_s$  与  $H_c$

效长度  $l_e$ 。由于各实验样品成型尺寸相同，且烧结性能差异也很小。各个实验样品的  $l_e$  都很接近，平均值在 3.34cm 左右。对每个样品绕线 20 匝，根据安培环路定律计算，在绕组上每通过 1A 电流，等效于对磁芯施加 599 A/m 的直流偏置场，并且直流偏置场的大小与偏置电流大小成正比。图 4 所示为不同  $\text{Co}^{2+}$  替代量的 NiCuZn 铁氧体样品在 1MHz 下磁导率及品质因数随直流叠加磁场的变化。

图 4 为不同  $\text{Co}^{2+}$  替代量材料在 1MHz 下磁导率及品质因数随电流叠加磁场的变化，由图可见，随着直流叠加磁场的逐渐增加，所有 NiCuZn 铁氧体样品的磁导率都呈持续下降的趋势，并且磁导率越高的样品其磁导率下降程度越大。根据 Fair-Rite 公司的研究报告，铁氧体饱和磁感应强度的提高有助于提升材料的直流叠加特性<sup>[13]</sup>。但是，在我们的实验中，铁氧体的饱和磁感应强度随  $\text{Co}^{2+}$  替代量的增加一直呈上升趋势，但其直流叠加特性却并非也呈单调提高，与 Fair-Rite 公司的研究结果不太相符。这可能是因为在较弱偏置磁场作用下铁氧体磁导率的变化，在此条件下，高  $B_s$  确实有利于增量磁导

率的提高。但是，如果直流叠加磁场很大的话，铁氧体磁芯将处于趋近饱和的状态，在此条件下，磁芯材料的矫顽力越大，越不容易被磁化饱和，因而有望获得更高的增量磁导率。图 4 中各样品增量磁导率随偏置磁场的变化也证明了这点。例如对于具有最低矫顽力的 X3 样品，在大直流偏置场作用下其磁导率下降程度最大，尤其是当偏置磁场  $\geq 1500\text{A/m}$  后，其增量磁导率甚至跌至最低。而具有较大矫顽力的 X5 样品，在大直流偏置磁场作用下其磁导率下降的程度最小。因而我们可以这样认为，在大直流偏置磁场作用下，矫顽力对铁氧体增量磁导率的影响超过  $B_s$  的影响。当然，这一规律也并非完全符合，对于同时具有最高  $B_s$  和  $H_c$  的 X6 样品，其增量磁导率的下降趋势反而超过了 X5 样品，说明还有其它方面的因素也对铁氧体的直流偏置特性产生一定的影响。对于品质因数而言，随着  $\text{Co}^{2+}$  替代量的增加，其值先略微上升后下降，这一规律在所有偏置条件下均成立，X3 样品具有最高的品质因数。品质因数的这一变化规律主要受矫顽力的影响。在 1MHz 下，NiCuZn 铁氧体的磁损耗主要由其磁滞损耗贡献，而矫顽力越低，磁滞损耗也越小，因而能够获得最高的品质因数。至于品质因数随偏置磁场的增加呈现先略上升、而后持续下降的趋势，一方面是因为偏置磁场引起铁氧体磁导率下降，导致其品质因数的峰值频率点也逐步向高频方向移动。在没有直流偏置作用时，实验样品品质因数最高的频率点是低于 1MHz 的，而在适当偏置磁场作用下，磁导率下降，品质因数的峰值频率点可能移至 1MHz 附近，因而在 1MHz 测试下品质因数反而会略有上升。而当偏置磁场继续增大，品质因数的峰值频率继续向高频移动，因而在 1MHz 测试下的品质因数持续下降。此外，在大直流偏置作用下，铁氧体磁芯处于趋近饱和状态，此时其磁滞损耗也会在一定程度上上升，也会导致铁氧体品质因数的下降。

#### 4 结论

(1) 对于  $\text{Co}^{2+}$  替代的 NiCuZn 铁氧体， $\text{Co}^{2+}$  的替代量在一定范围内变化时，不会对材料的微观结构产生较大的影响；

(2) 随着  $\text{Co}^{2+}$  替代量的增加，NiCuZn 的  $B_s$

(下转 40 页)

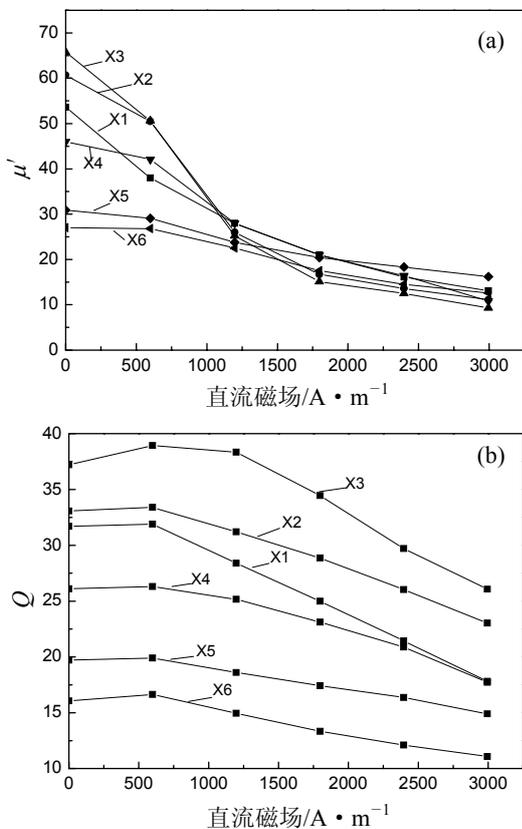


图 4 不同  $\text{Co}^{2+}$  替代量的材料在 1MHz 下(a)磁导率及(b)品质因数随直流叠加磁场的变化

## 4 结论

与 Ta 薄膜电阻比较, TaN<sub>1.02</sub> 薄膜电阻可以承受更大的直流电流或微波功率, 而且其具有负的非常小的电阻率温度系数<sup>[10]</sup>和超强的热稳定性(低于 600℃, TaN<sub>1.02</sub> 薄膜几乎没有扩散)<sup>[11]</sup>, 这有利于微带隔离器的温度稳定性。由于 TaN<sub>1.02</sub> 薄膜具有确定的晶体结构和生长方向, 可以在理论上模拟 TaN<sub>1.02</sub> 薄膜的生长过程和与其它膜层或基片产生的结合力。另外需要指出, 为了进一步提高功率电阻的承受功率, 必须制备出  $\delta$ -TaN, 这就涉及基片加热或高温退火后处理。

### 参考文献:

- [1] Shin C S, Gall D, Desjardins P, et al. Growth and physical properties of epitaxial metastable cubic TaN(001) [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(24): 3808-3810.
- [2] Riekkinen T, Molarius J, Laurila T, et al. Reactive sputter deposition and properties of Ta<sub>x</sub>N thin films [J]. Microelectron Eng, 2002, 64(1-4): 289-297.
- [3] Kim D, Lee H, Kim D, et al. Electrical and mechanical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive sputtering [J]. J Cryst Growth, 2005, 283(3-4): 404-408.
- [4] Chen J K, Chan C H, Kuo S W, et al. TaN<sub>x</sub> thin films as

(上接 36 页)

逐渐上升, 而  $H_c$  先下降后上升, 导致 NiCuZn 铁氧体的磁导率呈先上升后下降的趋势;

(3) 在大直流偏置磁场作用下, 所有 Co<sup>2+</sup> 替代样品的磁导率都呈下降趋势,  $H_c$  对铁氧体增量磁导率的影响大于  $B_s$  的影响;

(4) 在偏置电流作用下, Co<sup>2+</sup> 替代 NiCuZn 铁氧体样品的品质因数主要由其矫顽力大小所决定, 具有最低矫顽力的 X3 样品在任何偏置磁场作用下其品质因数都最高。

### 参考文献:

- [1] 钟惠, 张怀武. 烧结温度对掺 Mn 的 NiZn 铁氧体磁性能的影响[J]. 磁性材料及器件, 2004, 35(2):14-16.
- [2] 陆明岳. 软磁铁氧体材料直流叠加特性的研究[J]. 磁性材料及器件, 2000, 31(4):7-12.
- [3] Jean J H, Lee C H. Low-fire Nio-Cuo- Zno ferrite with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. J Appl Phys, 1999, 38(6): 3508-3512.
- [4] Nakano. The study of low temperature sintering NiCuZn ferrites for multilayer ferrite chip[A]. International Conference on Ferrites[C].2005, 25-27.
- [5] Seema V, Pradhan S D, Renu P. A novel low-temperature synthesis of nanosized NiZn ferrite [J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(9): 2597-2599.
- [6] Hsu J Y, Ko W S, Chen C J. The effects of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on

copper barriers sputter-deposited at various NH<sub>3</sub>-to-Ar flow ratios [J]. Microelectron Eng, 2009, 86 (3): 414-420.

- [5] Terao N. Structure of Tantalum Nitrides [J]. Jpn J Appl Phys, 1971, 10(2): 248-259.
- [6] Cuong N D, Kim D J, Kang B D, et al. Characterization of tantalum nitride thin films deposited on SiO<sub>2</sub>/Si substrates using dc magnetron sputtering for thin film resistors [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(2): G164-167.
- [7] Lin J Y, Wang Y Y, Wan C C, et al. Impurities induced localized corrosion between copper and tantalum nitride during chemical mechanical planarization [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2007, 10(1): H23-26.
- [8] Choi H, Jung S J, Park H, et al. Formation of TaN nanocrystals embedded in silicon nitride by phase separation methods for nonvolatile memory applications [J]. Appl Phys Lett, 2007, 91(5): 052905-052905-3.
- [9] Wang Z L, Yaegashi O, Sakae H, et al. Suppression of native oxide growth in sputtered TaN films and its application to Cu electroless plating [J]. J Appl Phys, 2003, 94(7): 4697-4710.
- [10] Gerstenberg D, Calbick C J. Effects of nitrogen, methane and oxygen on structure and electrical properties of thin tantalum films [J]. J Appl Phys, 1964, 35(2): 402-407.

**作者简介:** 代波 (1976 -), 四川绵阳市人, 凝聚态物理博士, 副教授, 主要从事低维功能薄膜材料研究。

sintering of NiZnCu ferrite [J]. IEEE Trans Magn, 1995, 31(6): 3994-3996.

- [7] Yue Z, Zhou J, Li L T, et al. Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel auto-combustion method [J]. J Magn Mater, 2000, 208: 55-60.
- [8] Jean J H, Lee C H, Kou W S. Effects of lead(II) oxide on processing and properties of low-temperature- Cofirable Ni-Cu-Zn ferrite [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(2): 343-350.
- [9] 韩志全. 叠层式电感及低温烧结铁氧体的研发进展[J]. 磁性材料及器件, 2004, 38(6):6-10.
- [10] Nam J H, Jung H H, Shin J Y, et al. Methanol and proton transport control by using layered double hydroxide nanoplatelets for direct methanol fuel cell [J]. IEEE Trans Magn, 1995, 31(6):3985.
- [11] Zhang H J, Jia X L, Yao Xi, et al. Manufacture of ZnCo substituted Y-type barium hexagonal ferrites by citrate precursor route and their microwave properties [J]. J Rare Earths, 2004, 22(3):338-343.
- [12] Wang S F, Thomas C K, Yang C F. Effects of processing on the densification and properties of low fire NiCuZn ferrites [J]. Scripta Materialia, 2000, 43(3): 269-274.
- [12] 黄伟, 何华辉, 冯则坤, 等. 高磁导率、高直流叠加 MnZn 软磁铁氧体材料研究[J]. 磁性材料及器件, 2005, 36(6):27-29.

**作者简介:** 李旭哲 (1984 -), 男, 硕士研究生。研究方向为电子信息材料与元器件。