

液固混合烧结制备渗流型镍锌铁氧体/钛酸钡复相陶瓷

张旭辉, 陈祖煌, 马宁, 杜丕一
(浙江大学硅材料国家重点实验室, 310027, 杭州)

摘要: 利用自燃烧法制备 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体, 利用溶胶凝胶法配制 BaTiO_3 溶胶, 通过 BaTiO_3 溶胶混合 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体烧结制备得到 $x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$ 复合粉体, 再将其压成片状或环状后, 在不同温度下成功烧结制备了渗流型复相陶瓷. 研究了 $x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$ 中镍锌铁氧体的摩尔分数 x 对陶瓷介电性能和磁性能的影响, 结果表明: 当 $x \leq 0.5$ 时, 复合体系与传统渗流型复合材料相似, 介电常数随着 x 的增加呈指数性增长; 当 $x > 0.5$ 时, 复相陶瓷在低频下的介电常数基本上不随 x 变化而变化, 稳定在 10 kF/m 左右; 随着 x 从 0.5 增加到 0.9 , 磁导率可从 5 H/m 升高至 18 H/m . 很明显, 利用液固混合烧结方法, 可以制备得到一种同时具有高介电常数和一定磁导率的复相陶瓷.

关键词: 渗流型; 复相陶瓷; 介电性能; 磁性能

中图分类号: TM277; TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)12-0110-04

Preparation of the Percolative Nickel-Zinc Ferrite/Barium Titanate Composite Ceramics with Liquid-Solid Hybrid Method

ZHANG Xuhui, CHEN Zuhuang, MA Ning, DU Piyi
(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite powders are synthesized by the liquid-solid hybrid method through mixing BaTiO_3 sol and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder together, in which the BaTiO_3 sol is prepared by sol-gel method and the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powder is synthesized by self-combustion method. The $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite ceramics are successfully prepared by pressing powder into green pellets and rings, and then sintering at different temperatures. The influences of ferrite phase on both the dielectric and magnetic properties of the composite are studied. The results show that, similar to the percolation behavior, the dielectric constant increases exponentially with increasing ferrite phase when its mole fraction is below 50% in the composite; while it remains almost a constant of about $10\,000 \text{ F/m}$ when the ferrite phase is more than 50%. The permeability of the composite increases from 5 to 18 H/m as ferrite phase increases from about 50% to 90%. It is clear that the composite ceramics with high dielectric constant and acceptable permeability can be obtained via the liquid-solid hybrid method.

Keywords: percolative; composite ceramics; dielectric properties; magnetic properties

随着电子工业和电子技术的飞速发展, 器件小型化、多功能化的发展趋势使人们对集不同性能于

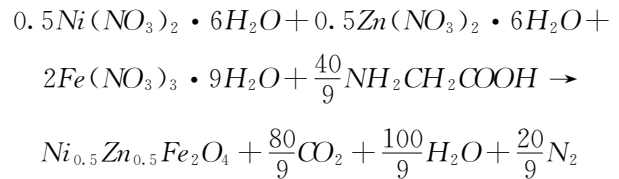
一身的多功能材料产生了浓厚的兴趣^[1-4]。由于铁磁/铁电材料既具有电容和电感两种特性,又具有铁电性与铁磁性相互作用而产生的附加功能,如磁电效应^[5-6]、磁光效应^[7]等,因此具有广泛的应用前景。然而,传统的铁电/铁磁复合材料由于受到复合定律的限制,介电性能和磁性能均随着复合材料中的铁电、铁磁对应相含量的减少出现不同程度的降低,进而影响其在高性能器件中的应用,而渗流理论为制备高介电常数铁电/铁磁复合材料提供了方向。将高电导率的铁磁相与铁电相复合,复合材料的介电常数在渗流阈值处会发生显著增强^[8-9]。但是,利用传统烧结法制备的渗流型铁电/铁磁复合材料渗流阈值较低,磁性能较差,这不利于材料在获得高介电常数的同时具有比较理想的磁导率。因而,探索一种新的方案,寻找更有效的技术和制备方法,在保持高介电常数的同时提高材料的铁磁相含量,对制备具有实用价值的高介电高磁导率铁电/铁磁复合材料有着十分重要的意义。

本文通过液固混合法在不同温度下烧结制备了 $x\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/(1-x)\text{BaTiO}_3$ 复相陶瓷。对复相粉体和陶瓷的相组成及性能的研究结果表明,所制备的复相陶瓷是一种具有很高铁磁相含量的高介复合陶瓷材料。

1 实 验

1.1 实验方法

1.1.1 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 粉体的制备 以分析纯的硝酸铁、硝酸锌、硝酸镍、甘氨酸以及去离子水为原料,按照化学计量比组分配料制备。将硝酸铁、硝酸锌及硝酸镍分别溶解在去离子水中,混合后加入适量的甘氨酸搅拌均匀,得到先驱体溶液。将先驱体溶液放在电炉上加热直至发生自燃烧,得到疏松的褐色粉末。通过计算可知,硝酸盐和甘氨酸的总氧化价为 40,总还原价为 9,并以此确定理论上合成 1 mol $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 所需的甘氨酸和硝酸盐的质量比为 40:9。制备镍锌铁氧体粉体的自燃烧反应的化学方程式如下^[10]



1.1.2 BaTiO_3 溶胶的制备 以醋酸、醋酸钡、钛酸丁酯、乙二醇甲醚为原料制备。在一烧杯中

溶于少量醋酸中,经充分搅拌加热至完全溶解,自然冷却。在另一烧杯中,将钛酸丁酯溶于乙二醇甲醚中,待混合均匀后倒入盛有醋酸钡溶液的烧杯中,用磁力搅拌器搅拌,得到澄清的钛酸钡溶胶。

1.1.3 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复相粉体的制备 将自燃烧法制得的镍锌铁氧体(NZF)粉体按照一定的摩尔分数($x=0.9,0.8,0.7,0.5,0.3,0.1$),分别缓慢加入到一定浓度的钛酸钡溶胶中,并用超声波分散以避免 NZF 团聚,边加热边搅拌使铁氧体均匀分散,片刻后,钛酸钡溶胶包覆在 NZF 颗粒表面,并在一段时间后形成凝胶。将凝胶烘干后,在 600 ℃预烧 1 h,获得 NZF/BT 复相粉体。

1.1.4 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复相陶瓷的制备 将预烧过的 NZF/BT 粉体研磨过筛后加入质量分数约 5%的 PVA 粉料,研磨并过 60 目筛造粒。采用单向干压法,将粉料在一定的压力下压制成环状和片状生坯。将压成后的陶瓷生坯在 600 ℃下排塑 1 h,留作陶瓷烧结用。将压制成型的陶瓷坯体置于高温电炉中烧结,以 300 ℃/h 的速度升温至 1 200 ~ 1 300 ℃,保温一定时间之后随炉冷却。

1.2 样品测试

利用 X 射线衍射(XRD)对在 600 ℃下预烧所得的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复相粉体和经表面抛光后的高温烧结陶瓷样品进行物相分析;利用透射电镜(TEM)和电子衍射对复相粉体进行显微结构分析;利用扫描电镜(SEM)对陶瓷样品进行形貌分析;用几何法测量陶瓷样品的相对密度,通过测量样品的直径 D 、厚度 d 和质量 m 来计算相对密度 $\rho = \frac{4m}{\pi D^2 d}$;用 Agilent 4294A 高精度阻抗分析仪进行陶瓷的介电频谱测试。

2 实验结果及讨论

2.1 复相粉体的相组成分析以及显微结构分析

图 1 为在 600 ℃下热处理 1 h 所得的复合粉体的 XRD 图谱,混合物中 NZF 和 BT 的摩尔比分别为 9:1、8:2 和 7:3。从图中可以看到,经过预烧后的复合粉体主要以 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 BaTiO_3 相的形式存在,没有其他任何杂相生成,且各单相衍射峰的强度随着对应相含量的增加而增强,如图 1 中的 c 线所示,BT 相所对应的衍射峰已经大大增强。

图 2 给出了在 600 ℃下热处理 1 h 所得到的 0.7 NZF/0.3 BT 复合粉体的 TEM 照片和电子衍射图。从图中可以看到,粉体的颗粒在 100 nm 左

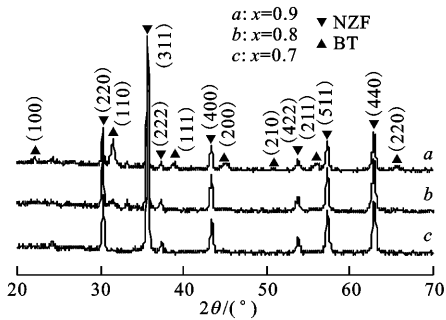
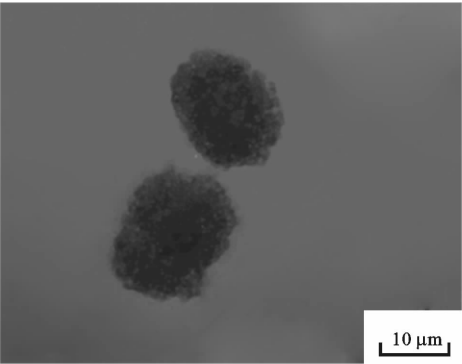
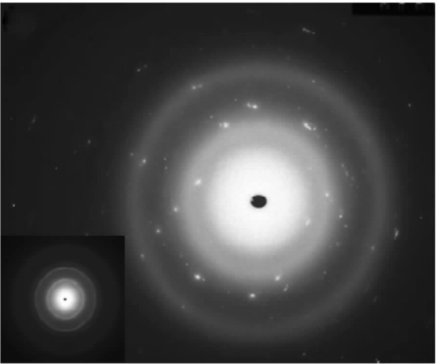


图 1 x NZF/(1- x)BT 复合粉体热处理后的 XRD 图谱

右,颗粒表面比较粗糙,在颗粒的边缘有絮状附着物,且存在明显的衬度,这些絮状物质可能是从包覆溶胶表面长出来的.对粉体进行电子衍射分析,可以看到衍射图由多晶的衍射环和衍射斑点组成,而单相的 NZF 粉体的电子衍射图则只有衍射环出现.两者相对比可以说明,复相粉体内部为镍锌铁氧体,而外部为钛酸钡.



(a)TEM 图



(b)电子衍射图

图 2 0.7 NZF/0.3 BT 复合粉体的 TEM 和电子衍射图

2.2 复相陶瓷的相组成以及显微结构分析

图 3 所示为 1 300 ℃ 烧结 10 h 得到的 x NZF/

(1- x) BT 复相陶瓷的 XRD 图谱.从图中可以看到,复相陶瓷中主要有 3 相,分别为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZF)、 BaTiO_3 (BT)、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.图 3a、b 两条曲线中主要存在 NZF、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 两相以及少量的 BT 相,而图 c、d、e 曲线中则主要存在 NZF 和 BT 两相以及少量的 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相,即随着 BT 在整个复合体系中的含量增加,其对应的 X 射线衍射峰的强度逐渐增强,而对应于 NZF 的特征衍射峰的强度减弱. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的衍射峰随着 BT 含量的减少而逐渐增强.将图 3 中的曲线 a、b 和 c、d、e 进行比较,可以很明显地看出,该陶瓷体系特别是在 NZF 含量较低时,主要由 BT 和 NZF 两相组成,而在 NZF 含量较高时则形成了一种新相 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$,这是一种磁铅石型钡铁氧体.形成这种铁氧体的一个原因可能是:在高温烧结的过程中,离子扩散能力大大加强,部分 Ba 离子进入铁氧体,生成磁铅石型钡铁氧体 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相;随着复合粉体中 BT 含量的减少,高温烧结过程中 Ba 离子主要用于与铁氧体发生固溶反应,生成 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 相,而复相陶瓷中 BT 相含量则逐渐下降.如图 3 中 a 曲线所示,在 0.9 NZF/0.1BT 体系(即 $x=0.9$)中,主要形成了 NZF 和 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 两相,而当 $x=0.5$ 及以下时,则主要以 NZF 和 BT 两相为主,如图 3 中 c 曲线所示.

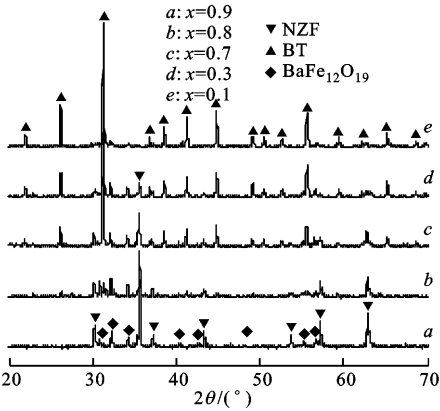


图 3 烧结后的 x NZF/(1- x) BT 复相陶瓷的 XRD 图谱

在 1 300 ℃ 下烧结 10 h 后,0.9NZF/0.1BT 复相陶瓷样品的断面形貌如图 4 所示,样品晶粒尺寸分布在几 μm 至几十 μm 之间,且样品较为致密,相对密度约为 4.2 g/cm³.

2.3 NZF 含量对复相陶瓷性能的影响

2.3.1 NZF 含量对复相陶瓷介电性能的影响 图 5 给出了 x NZF/(1- x) BT 复相陶瓷的介电常数

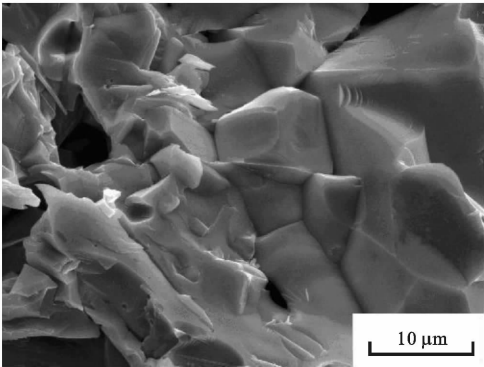


图 4 0.9NZF/0.1BT 复相陶瓷样品的断面形貌

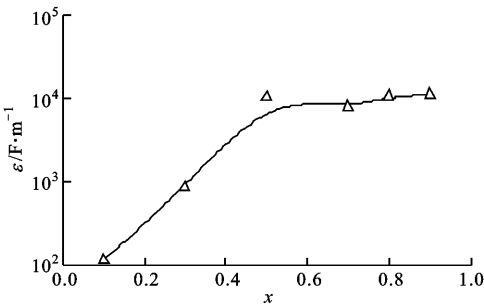


图 5 复合材料的介电常数随 NZF 的摩尔分数 x 的变化关系

与 NZF 含量的关系.如图 5 所示,当 $x \leq 0.5$ 时,复合体系的介电常数随着 x 的增大而急剧增加,如当 NZF 的摩尔分数 $x=0.1$ 时,复合材料的介电常数只有 100 F/m 左右,而当 x 增加到 0.5 时,介电常数激增到 10 kF/m,此时的电导率也增加了近 2 个数量级,产生了明显的渗流效应.可以用流理论公式^[11]来计算复合材料的介电常数

$$\epsilon = \epsilon_0 \left| \frac{f_c - f}{f_c} \right|^{-q}, \quad f < f_c$$

式中: ϵ_0 为基体的介电常数; ϵ 为复合材料的介电常数; f 为复合材料中导电相的体积分数; f_c 为渗流阈值; q 为临界指数.当 $x > 0.5$,甚至增加到 0.9 时,介电常数仍然基本维持在 10 kF/m 左右,从而使材料的渗流阈值得到了很大的提高.这是因为 BaFe₁₂O₁₉ 的存在而导致的结果.从图 3 可以看到,随着体系中 NZF 含量逐渐增加,复相陶瓷中 BT 不断减少,而 BaFe₁₂O₁₉ 含量增加.钡铁氧体属于磁铅石型铁氧体,其电阻率很高,因此当 x 增大时,虽然导电相 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 颗粒间的电介质层减薄会降低电阻率,但由于介电层中 BaFe₁₂O₁₉ 含量增加,部分抵消了电介质层中电阻率的减小,即电介质层减薄和钡铁氧体相增加的综合作用使得 $x=0.9$ 时,导

电相之间仍然没有连通以致出现短路现象,从而使介电常数仍然保持在 10 kF/m 左右.由此可见,通过这种制备方法引入低介电相 BaFe₁₂O₁₉ 可以将 NZF/BT 复相陶瓷的渗流阈值提高到 0.9.

2.3.2 NZF 含量对复相陶瓷磁性能的影响 图 6 为在 1 300 ℃下烧结 10 h 所得到的 x NZF/(1- x) BT 复相陶瓷的磁导率(μ')实部随频率的变化关系图.从图 6 可以看出,在低频下随着复相陶瓷中 NZF 含量的增加,体系的磁导率实部将会大大增加,即随着 BT 相含量的增加,磁导率实部会降低.这是因为非磁性 BaTiO₃ 相的引入,削弱了磁性 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 晶粒间的相互作用和连续性,而导致磁性能的降低.因此,当导电相 NZF 的摩尔分数 x 从 0.5 增加到 0.9 时,复相陶瓷的磁导率可从 5 升高至 18 H/m.

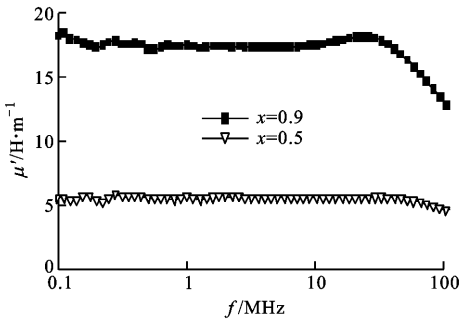


图 6 x NZF/(1- x) BT 复相陶瓷的磁导率实部随频率的变化关系

3 结 论

本文利用液固混合烧结方法,成功制备了 x Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/(1- x) BaTiO₃ 复相陶瓷.当复相陶瓷中铁氧体的摩尔分数 x 增加到 0.5 时,陶瓷的介电常数增加到 10 kF/m;当 $x > 0.5$ 时,体系中形成高阻的 BaFe₁₂O₁₉ 相;受体系中 BaFe₁₂O₁₉ 相的协同作用, x 从 0.5 增加至 0.9 时,复相体系的介电常数保持在 10 kF/m 左右,磁导率从 5 H/m 提高到 18 H/m.本文制备的复相陶瓷既具有很高的介电常数,又具有能应用于实际器件的磁导率.

参考文献:

[1] SPALDIN N A, FIEBIG M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics [J]. Science, 2005, 309 (5733): 391-392.
[2] 齐西伟,周济,岳振星,等.铁电/铁磁复合材料的磁性能和介电性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2003, 22

- (4);3-5.
- QI Xiwei, ZHOU Ji, YUE Zhenxing, et al. Study on magnetic and dielectric properties of ferroelectric/ferromagnetic composites[J]. *Electronic components & Materials*, 2003, 22(4):3-5.
- [3] DONG Yanling, DU Piyi, WENG Wenjian. Effect of phase formation on magnetism of sol-gel derived Pb-TiO₃/(Ni, Pb) ferrite composite powders[J]. *Key Eng Mater*, 2007, 336: 706.
- [4] 蔡春芳, 李全禄. 磁电复合材料的制备和理论分析[J]. *应用声学*, 2009, 28(6):465-471.
- CAI Chunfang, LI Quanlu. Preparation and theoretical analysis of magnetoelectric composites [J]. *Applied Acoustics*, 2009, 28(6):465-471.
- [5] 高秋岭, 李平. 铁磁合金/压电材料复合磁电效应研究[J]. *传感器与微系统*, 2010, 29(1):62-64.
- GAO Qiuling, LI Ping. Study on magnetoelectric effect of ferromagnetic alloy/piezoelectric composite material [J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2010, 29(1): 62-64.
- [6] ZHENG H, WANG J, LOFLAND S E. et al. Multi-ferroic BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanostructures [J]. *Science*, 2004, 303(5658): 661-663.
- [7] TOSHIMITSU K, SHIN-ICHI O, NAKAJI A, et al. A ferroelectric ferromagnet composed of (PLZT)_x(BiFeO₃)_{1±x} solid solution [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(7): 487-490.
- [8] HUANG Jiquan, DU Piyi, HONG Lanxiu, et al. A percolative ferroelectric-metal composite with significant dielectric and magnetic properties [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(3): 437-440.
- [9] ZHENG Hui, DONG Yanling, WANG Xin, et al. Super high threshold percolative ferroelectric/ferrimagnetic composite ceramics with outstanding permittivity and initial permeability [J]. *Angew Chem*, 2009, 48(47):8927-8930.
- [10] HWANG Chyiching, WU Tsungyung, WAN Jun, et al. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, 111(1): 49-56.
- [11] CHEN Zuhuang, HUANG Jiquan, CHEN Qian, et al. A percolative ferroelectric-metal composite with hybrid dielectric dependence [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(10):921-924.

(编辑 刘杨 赵大良)