

铁电陶瓷/铁氧体叠层共烧体的介电特性

Dielectric Properties of Ferroelectrics/ Ferrite

Cofired Multilayer Materials

高峰, 刘向春, 王卫民, 张慧君, 田长生
(西北工业大学 材料学院, 西安 710072)

GAO Feng, LIU Xiang-chun,
WANG Wei-min, ZHANG Hui-jun, TIAN Chang-sheng
(College of Material Science,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 采用电介质物理学等效电路分析方法研究了 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 基铁电陶瓷与 NiZnCu 铁氧体叠层共烧体的介电频率响应, 探讨了共烧体界面对介电性能的影响。结果表明, 叠层共烧体的介电常数随频率的增加而减小, 介电损耗随着频率的增加先增大后减小, 有明显的损耗峰出现; 界面扩散层对叠层共烧体电学响应有影响, 叠层共烧体等效电路可视为介电材料层、铁氧体材料层和界面扩散层 $C_{\text{re}}-R_{\text{re}}$ 等效电路的串联, 并且界面扩散层会对叠层共烧体低频部分的介电响应起作用。

关键词: 铁电陶瓷; 铁氧体; 叠层共烧; 介电性能

中图分类号: TN304.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2005)12-0003-05

Abstract: The dielectric properties of ferroelectrics/ferrite cofired multilayer materials were investigated by equivalent circuit analysis. The results showed that the dielectric constant decreased with increasing frequency. It was observed that the loss peak appeared in the dissipation factor *vs* frequency curve. The equivalent circuit analysis revealed that the cofired ferroelectrics/ ferrite multilayer composite was not simply series connection by the equivalent circuit of ferroelectrics and ferrite. The interface layer had effect on the dielectric properties of the composite. The thickness of the interface layer was similar to the diffusion distance, which had great influence on the dielectric properties at low frequency.

Key words: ferroelectrics; ferrite; cofired materials; dielectric property

多层片式 LC 滤波器是片式元件的高级形式^[1], 它是采用多层陶瓷技术将介电材料和具有磁性的电感材料叠层共烧, 使之具有电容和电感的特性, 而达到滤波和抗电磁干扰的功能。 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PNN) 基铁电陶瓷和 NiZnCu 软磁铁氧体由于具有相对较低的烧结温度和优异的电磁性能^[2,3], 从而成为多层片式 LC 滤波器的一对最佳候选材料体系。在多层片式 LC 滤波器这种复合多功能元件制造过程中, 异种材料之间的共烧兼容性是其技术关键^[4], 前期已研究了 PNN 基铁电陶瓷与 NiZnCu 铁氧体的叠层低温共烧行为^[5,6], 采用流延成型工艺在 950℃ 下烧结获得了界面结合良好的叠层共烧体, 通过对叠层共烧体界面处微观组织结构的分析, 发现在两种材料界面处发生了离子互扩散, 导致界面处组织结构发生变化, 并产生了 10~30μm 的扩散层^[7]。因此, 本研究在

前期研究工作的基础上, 着重探讨了叠层共烧体的电学特性和界面处扩散层对材料电学性能的影响, 以便为多层片式 LC 滤波器的设计与制备提供理论和实验依据。

1 实验方法

采用传统的氧化物混合法制备铁电陶瓷和铁氧体试样, 铁氧体为掺加少量 Bi_2O_3 的 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.1})\text{Fe}_2\text{O}_4$ (标记为 TY), 介电材料选用 0.8 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ (标记为 JD) 陶瓷为基体, 并加入少量的 WO_3 和 CuO 以降低烧结温度。选用 99% 分析纯的 PbO , NiO , Nb_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO , ZnO , Bi_2O_3 和 WO_3 作为原材料, 将介电材料和铁氧体材料的原始氧化物粉料按化学计量比球磨 12h 混合均匀,

经烘干后于 800℃煅烧 4h 合成预烧粉料, 之后将预烧粉料与粘合剂、分散剂、消泡剂等有机溶剂混合后流延成面积为 100mm×100mm, 厚度为 200μm 的基片, 按下述三种方式于 80℃下用 50MPa 压力热压合成制备所需膜片: 将两片 JD 材料基片热压合成厚度为 400μm 的膜片; 将两片 TY 材料基片热压合成厚度为 400μm 的膜片; 将两片 JD 材料基片和两片 TY 材料基片热压合成厚度为 800μm 的叠层复合体膜片。

将上述膜片切割成为 6mm×4mm 大小的块状坯体, 经排胶后于 950℃下烧结成瓷。采用 HP4294A 型精密阻抗分析仪测试材料的导纳、介电常数和介电损耗的频率响应, 测量频率范围为 40Hz~110MHz, 可以自动采集数据。

2 结果和讨论

2.1 等效电路理论模型

图 1a 为 JD 材料与 TY 材料叠层共烧体宏观形貌, 图 1b 为叠层共烧体界面的微观形貌, 其中 A 为介电材料层, B 为铁氧体材料层, 可见二者结合界面均匀一致, 连续致密, 无气孔或分层开裂现象, 表明两种材料具有良好的共烧兼容性。

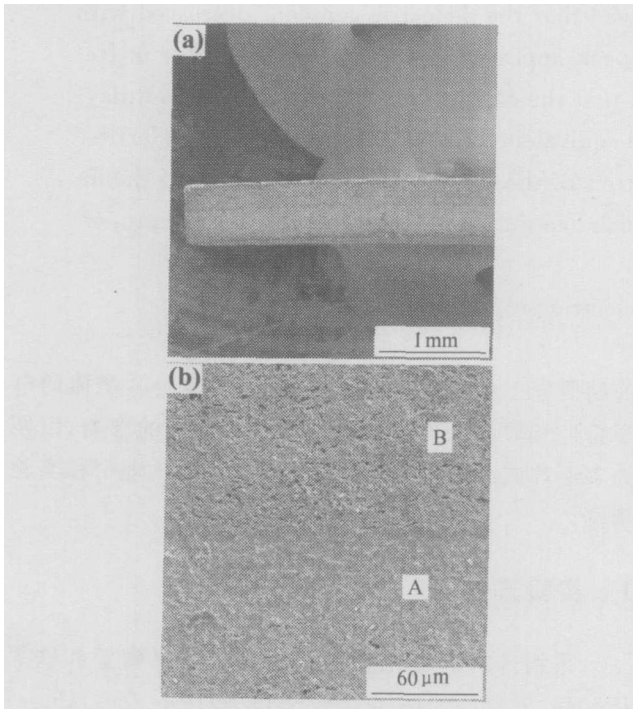


图 1 叠层共烧体的 SEM 形貌 (a) 叠层共烧体; (b) 界面

Fig. 1 SEM microstructure of cofired composite

(a) cofired composite; (b) interface

对上述层状材料, 用图 2 所示的简单电容 (C_{re}) 与电阻 (R_{re}) 串联等效电路来模拟, 那么叠层共烧体就可视为多个简单 C_{re} - R_{re} 等效电路的串联。其阻抗

$z(\omega)$ 为:

$$z(\omega) = R_{re} - i \frac{1}{\omega C_{re}} = z' - iz'' \quad (1)$$

式中: ω 为角频率; z' 和 z'' 分别为阻抗的实部和虚部。串联等效电路的导纳 $Y(\omega)$ 可表示为^[8]:

$$Y(\omega) = \frac{1}{z(\omega)} = Y' + iY'' \quad (2)$$

Y' 和 Y'' 分别为导纳的实部和虚部。其中:

$$Y' = \frac{\omega^2 R_{re} C_{re}^2}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{re}^2} \quad (3)$$

$$Y'' = \frac{\omega C_{re}}{1 + \omega^2 R_{re}^2 C_{re}^2} \quad (4)$$

从上式中消去 $\omega R_{re} C_{re}$, 则可得到导纳实部 Y' 和虚部 Y'' 的关系为:

$$\left(Y' - \frac{1}{2R_{re}}\right)^2 + (Y'')^2 = \left(\frac{1}{2R_{re}}\right)^2 \quad (5)$$

这是一个圆的方程, 从中可见:

当 $\omega = 0$ 时, $Y'(0) = 0$, $Y''(0) = 0$;

当 $\omega = \infty$ 时, $Y'(\infty) = \frac{1}{R_{re}}$, $Y''(\infty) = 0$;

当 $\omega = \frac{1}{R_{re} C_{re}}$ 时, Y'' 有极大值, $Y''_{max} = \frac{1}{2R_{re}}$ 。

因此, 只要测出导纳虚部的极值 Y''_{max} 及其所对应的频率 ω , 就可求出等效电路参数 C_{re} 和 R_{re} 。

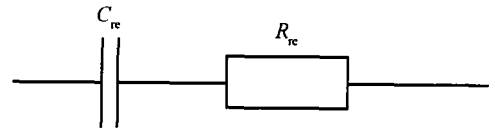


图 2 C_{re} - R_{re} 串联等效电路示意图

Fig. 2 The equivalent circuit of C_{re} - R_{re} model

2.2 介电材料和铁氧体的等效电路参数

图 3 为 JD 材料和 TY 材料的导纳图, 从中可以看出均呈现不规则的半圆特征, JD 材料的 Y''_{max} 为 $0.33 \Omega^{-1}$, 大于铁氧体材料的 Y''_{max} ($0.00753 \Omega^{-1}$), JD 材料的 Y''_{max} 所对应的频率为 31.2 MHz, 小于 TY 材料的 Y''_{max} 所对应的频率 (56.4 MHz)。根据上述分析计算出 JD 材料和 TY 材料的等效电路参数, JD 材料的 C_{re} 为 3370 pF, R_{re} 仅为 1.5 Ω , 表现出大的电容性; TY 材料的 C_{re} 为 49.2 pF, R_{re} 则为 66.4 Ω 。

2.3 叠层共烧体的等效电路参数

如图 4 所示, 当把叠层共烧体的等效电路视为介电材料和铁氧体材料各自等效电路的串联时, 其等效电路参数 C_0 和 R_0 为:

$$R_0 = R_1 + R_2 \quad (6)$$

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (7)$$

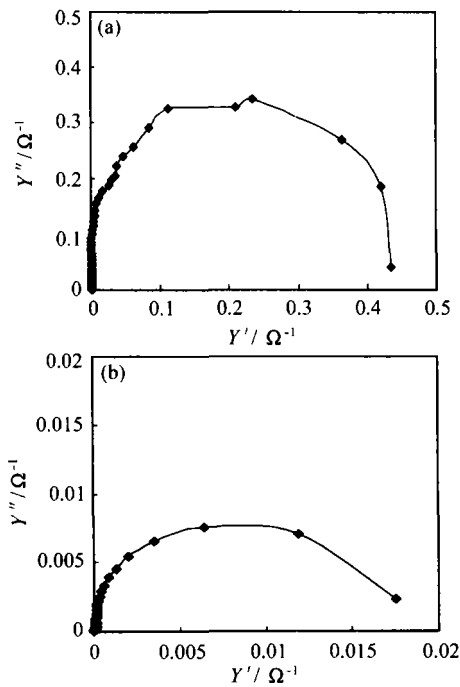


图3 介电材料和铁氧体材料的导纳图 (a)JD; (b)TY
Fig 3 The function of \dot{Y} with \dot{Y}' of ferroelectrics (JD) and ferrite (TY) materials (a)JD; (b)TY

式中: C_1, R_1 为 JD 材料等效电路参数; C_2, R_2 为 TY 材料的等效电路参数。由式(7)计算出叠层共烧体的等效电路参数示于表 1, 其中 C_0 为 48. 5pF, R_0 为 67. 92Ω。

表 1 叠层共烧体的等效电路参数

Table 1 The equivalent circuit parameter of cofired ferroelectrics / ferrite composite

Parameter	$\dot{Y}'_{max} / \Omega^{-1}$	C_0 / pF	R_0 / Ω
Experiment result	0. 00611	34. 5	81. 83
Calculated result	0. 00736	48. 5	67. 92

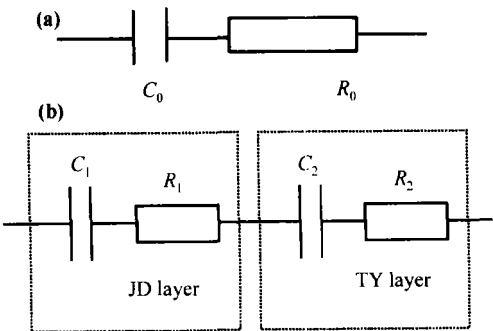


图4 叠层共烧体的等效电路图
(a) C_0 - R_0 等效电路; (b) C_1 - R_1 - C_2 - R_2 等效电路
Fig 4 The equivalent circuit of cofired ferroelectrics/ ferrite composite (a) C_0 - R_0 equivalent circuit; (b) C_1 - R_1 - C_2 - R_2 equivalent circuit

图 5 为实测叠层共烧体的导纳图, 也表现出半圆的特征, 由此得到等效电路参数 C_{re} 为 34. 5pF, R_{re} 为 81. 83Ω。可见理论分析计算出的等效电路参数值与实际测出的结果相比有一定差距, 这主要是由于在上述的计算过程中仅考虑将各单层材料简单的串联在一起, 而实际上前期研究表明 PNN 基铁电陶瓷与 NiZnCu 铁氧体材料叠层共烧体界面处发生了离子互扩散, 并在界面处产生了厚度为 10~ 30μm 的扩散层^[7], 因此, 叠层共烧体除了各单层材料的电学因素的影响外, 还有界面部分对电学响应的影响。

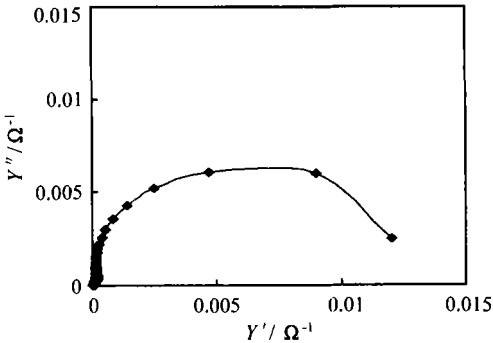


图5 叠层共烧体的导纳图
Fig 5 The function of \dot{Y} with \dot{Y}' of cofired ferroelectrics / ferrite composite

假设界面部分也为一层, 则等效电路图如图 6 所示, 其中 R_{12} 和 C_{12} 为界面层的等效电路参数。相应的式(6)和(7)就为:

$$R_0 = R_1 + R_2 + R_{12} \tag{8}$$

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_{12}} \tag{9}$$

于是得到界面层的等效电路参数 $R_{12} = 13. 9\Omega$, $C_{12} = 119. 6\text{pF}$ 。可见, 采用图 5 所示的等效电路能够更加真实地反映叠层共烧体的电学物理本质, 之后的介电频率响应也证实了这一点。

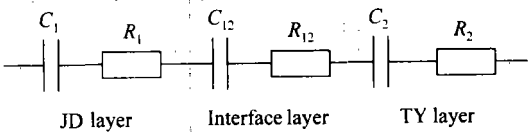


图6 考虑界面层的叠层共烧体的等效电路图
Fig 6 Equivalent circuit of cofired composite considered the interface affection

2.4 界面扩散层对叠层共烧体电性能的影响

图 7 为 JD 材料和 TY 材料的介电频谱, 从中可见, 对于 JD 材料, 介电常数 ϵ 随着频率的增加略有降低, 在高频段 (10MHz) 仍然保持有较高的介电常数 (~ 3000), 这是由于陶瓷处于顺电相态, 因而在高频

下仍保持有很高的介电常数,表明选择的介电材料是合理的,可于高频下应用;而 TY 材料的介电常数随着频率的增加而减小,在低频(< 1kHz)部分有急剧降低,在高频段(10MHz)其介电常数很小(~ 14)。

由于叠层共烧体在等效电路上相当于 JD 材料层与 TY 材料层的串联,如果 JD 材料和 TY 材料的介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 ,那么串联双层共烧体的介电常数 ϵ 则为:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{y_1}{\epsilon_1} + \frac{y_2}{\epsilon_2} \tag{10}$$

式中: y_1, y_2 分别为 JD 材料和 TY 材料的体积分数。

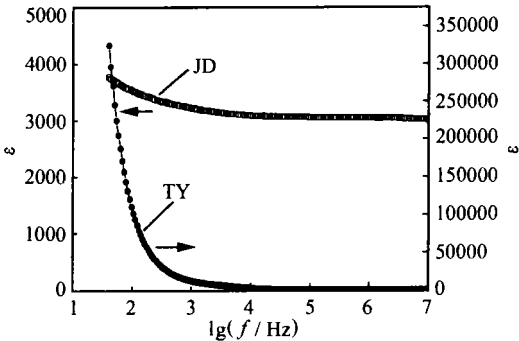


图 7 JD 和 TY 材料的介电常数-频率响应曲线
Fig 7 Dielectric constant as a function of frequency for ferroelectrics (JD) and ferrite materials (TY)

用式(10)对叠层共烧体的介电常数随频率的变化进行数值模拟,图 8 为叠层共烧体介电频谱模拟曲线与实验结果的对比图,由图可知,叠层共烧体的介电常数也随频率的增加而减小,低频下其变化不如 TY 材料介电常数的变化剧烈,高频下(10MHz)其介电常数 ϵ (~ 25) 比 TY 材料大。

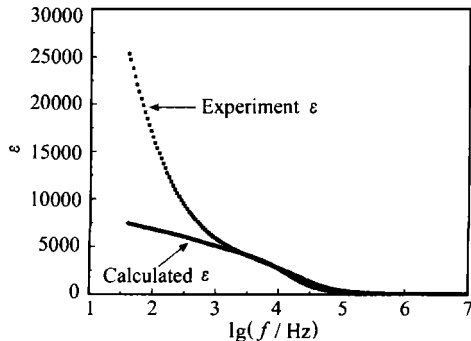


图 8 叠层共烧体的介电常数随频率的变化数值模拟曲线与实验结果比较图
Fig 8 Comparison between the simulated curves of ϵ and that obtained from experiment

此外,在频率大于 1kHz 时实验结果与模拟曲线符合得较好,而在频率小于 1kHz 时则有较大的差异,这部分差异主要是由于在计算过程中忽略了界面层

的影响。在上述讨论等效电路时,认为界面层的存在相当于电容为 119.6pF 和电阻为 13.9Ω 的串联,由于电容具有通高频阻低频的特性,因此在高频部分其响应在计算过程中可忽略,而在频率低于 1kHz 时,界面层对频率的响应在整个共烧体中所占比例越来越大,因此在低频率时就不能忽略界面层的影响。

模拟计算出的介电常数与实际测试得到的介电常数之间的差值应该是界面层对介电常数产生的影响,相当于:

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} + \frac{1}{\epsilon_3} \tag{11}$$

式中: ϵ 为共烧体的介电常数; ϵ_1 和 ϵ_2 分别为介电材料和铁氧体材料的介电常数; ϵ_3 为界面层的介电常数。由此可以推算出界面层的介电常数,然后再根据等效电路的电容值 C_0 ,由下式就可以估算出界面层的厚度 t 为:

$$t = \frac{\epsilon_3 \epsilon_0 A}{C_0} \tag{12}$$

式中: A 为面积; ϵ_0 为真空介电常数。计算结果如表 2 所示,界面层的厚度 t 约为 16.52~ 57.24μm,其平均值 \bar{t} 约为 26.6μm,这个数值与前期研究^[7]离子扩散时候的离子扩散距离非常接近。综上所述,可认为在介电材料与铁氧体材料叠层共烧时形成的扩散层对共烧体的电学特性有影响,扩散层可以看作 119.6pF 的电容和 13.9Ω 电阻的串联等效电路,其介电常数 ϵ_3 在 40Hz~ 1kHz 约为 10548~ 36544,并且该扩散层对共烧体低频部分的介电响应起作用。

表 2 界面层的介电常数和厚度

Table 2 The ϵ and thickness of interface layer							
Symbol	ϵ_{12min}	ϵ_{12max}	$\bar{\epsilon}$	$t_{min}/\mu m$	$t_{max}/\mu m$	$\bar{t}/\mu m$	
Calculated result	10548	36544	16977	16.52	57.24	26.6	

2.5 叠层共烧体的介电损耗频率特性

图 9 为 JD 材料、TY 材料和叠层共烧体的介电损耗随频率的变化关系曲线。由图 9 可知,对 JD 材料,具有很小的介电损耗,随频率的升高而减小,在高频部分(10MHz)介电损耗仅为 0.0011,具有良好的高频应用特性;对于 TY 材料,介电损耗很大,在低频部分损耗高达 6~ 8,并随频率的增加在 7.18kHz 下出现明显的损耗峰,之后损耗随着频率增加而降低,在高频部分(10MHz)介电损耗为 0.254。从叠层共烧体的介电损耗频率特性曲线中可以看出,介电损耗随着频率的增加先增大后减小,在 31.6kHz 下出现了明显的损耗峰,与 TY 材料相比,损耗峰对应频率向高频方向移动。在低频部分叠层共烧体的介电损耗较

小,变化平缓,无TY材料中上翘现象,在频率大于31.6kHz后损耗随着频率增加而降低。

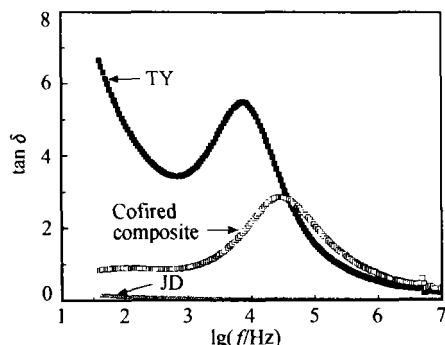


图9 JD、TY和叠层共烧体的介电损耗随频率的变化关系曲线

Fig. 9 The dielectric dissipation factor as a function of frequency for ferroelectrics, ferrite and cofired composite

上述现象可以用德拜方程解释,实际上任何电介质都不是理想的绝缘体,在加上交变电场以后,除极化损耗外,还有漏导电流产生^[9,10]。测量所得的 $\tan \delta$ 主要包括这两部分损耗分量。根据德拜方程,计及漏导时的 $\tan \delta$ 为^[10]:

$$\tan \delta = \tan \delta_p + \tan \delta_c \quad (13)$$

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} + \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}} \right) \quad (14)$$

式中: $\tan \delta_p$ 表示由极化所引起的损耗角正切; $\tan \delta_c$ 表示由漏导所引起的损耗角正切。由此可见,一定温度下,在损耗与频率关系中,当频率 $\omega \rightarrow 0$ 时,即趋于静电场时, $\tan \delta_p \rightarrow 0$,就是说由弛豫极化引起的损耗趋于零,因此,这时只有漏导电流引起的损耗,于是就有:

$$\tan \delta \propto \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_s} \propto \frac{1}{\omega} \quad (15)$$

当频率很低时, $\omega \cdot \tau \ll 1$, $\tan \delta_p$ 很小可以略去不计,损耗主要是由漏导引起的,此时 $\tan \delta$ 几乎与频率成反比,随着频率的升高,极化弛豫损耗开始起作用,并且逐渐起主导作用,最后出现损耗峰值,呈现出介质色散现象;当频率很高时, $\omega \cdot \tau \gg 1$,于是有:

$$\tan \delta \propto \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty \omega \tau} + \frac{\gamma}{\omega \epsilon_0 \epsilon_\infty} \quad (16)$$

此时 $\tan \delta$ 中两个损耗项都随着频率增加而减少,最后当频率 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\tan \delta \rightarrow 0$ 。

对介电材料和铁氧体材料而言,介电材料的电阻率为 $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot m$,铁氧体材料的电阻率为 $10^4 \Omega \cdot m$,因为电导率与电阻率成反比关系,所以铁氧体材料的电导率远高于介电材料,铁氧体材料的介电损耗主要是电导损耗,因此在损耗频谱曲线上低频部分上翘,损耗值很大,有趋向无穷大的趋势。而叠层共烧体中由于有JD材料层,并在低频下起作用,因此漏导

损耗相对较小。

3 结论

(1) 对JD材料、TY材料的 $C_{re}-R_{re}$ 串联等效电路模型分析表明,JD材料等效电路相当于电容为3370pF和电阻为1.5 Ω 的串联,表现出大的电容性;TY材料等效电路相当于电容为49.2pF和电阻为66.4 Ω 的串联。

(2) 叠层共烧体界面部分对电学响应有影响,叠层共烧体的等效电路相当于JD材料层、TY材料层和界面层 $C_{re}-R_{re}$ 等效电路的串联。

(3) 叠层共烧体介电常数随频率的增加而减小,界面层的厚度与界面处离子扩散层厚度一致,并且界面扩散层对叠层共烧体低频部分的介电响应起作用。

(4) 叠层共烧体的介电损耗随着频率的增加先增大后减小,出现了明显的损耗峰,叠层共烧体的介电频率响应符合德拜弛豫理论。

参考文献

- [1] SATORU KAMISAWA. Reliable chip monolithic LC filters feature sintered ceramic dielectrics[J]. JEE, 1995, 10: 30-32
- [2] 李振荣,姚熹. $Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ 系统准同型相界附近的介电异常[J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 839-843
- [3] JAU-HO JEAN, CHENG-HORNG LEE. Low-fire $NiO-CuO-ZnO$ ferrite with Bi_2O_3 [J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38(9): 3508-3512
- [4] TOAL F J, DOUGHERTY J P, RANDALL C A. Processing and electrical characterization of a varistor-capacitor cofired multilayer device[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(9): 2371-2380
- [5] 高峰,屈绍波,杨祖培,等. PNN基铁电陶瓷/ $NiZnCu$ 铁氧体叠层低温共烧行为的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 114-120
- [6] GAO Feng, QU Shao-bo, YANG Zu-pei, et al. Cofiring properties and camber development of ferroelectric/ferrite multilayer composites[J]. J Mater Sci, 2003, 38(7): 1523-1528
- [7] GAO Feng, QU Shao-bo, YANG Zu-pei, et al. Interface and ionic interdiffusion in cofired ferroelectric / ferrite multilayer composites[J]. J Mater Sci Lett, 2002, 21(1): 15-19
- [8] 秦曾煌. 电子技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995
- [9] COELHO R. Physics of dielectric for the engineer[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Publisher, 1979
- [10] 方俊鑫,殷之文. 电介质物理[M]. 北京: 科学出版社, 1989

基金项目: 航空科学基金资助项目(03G53036); 中国博士后科学基金资助项目(2003033520)

收稿日期: 2004-10-13; 修订日期: 2005-07-08

作者简介: 高峰(1976-),男,副教授,主要从事电子功能陶瓷材料及元件的研究,联系地址: 西安市西北工业大学材料学院(710072)。