

# BZB 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加对 NiCuZn 铁氧体微观结构及直流偏置特性的影响

沈琦杭, 贾利军, 邱 华, 解 飞, 郑宇航

(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:** 在  $(\text{NiO})_{0.39}(\text{CuO})_{0.21}(\text{ZnO})_{0.39}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0.005}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.95}$  的铁氧体预烧粉体中掺杂固定含量的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO- $\text{B}_2\text{O}_3$ (BZB)玻璃和不同含量的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等材料物相组成和微观结构进行了分析, 并在此基础上探讨了材料微观结构、矫顽力  $H_c$  对材料直流偏置性能的影响。研究发现, 适量掺杂时, 样品不仅得到最高矫顽力  $H_c$ , 而且微观形貌呈现出较多特殊多重显微结构。这种特殊显微结构有利于形成较强的退磁场, 使样品在较强外加直流偏置场时磁感应强度不易趋于饱和, 进而提高样品抗直流偏置能力和饱和磁感应强度。其中, 当 BZB 与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的掺杂量为 0.45 wt% 和 0.06 wt% 时, 样品  $H_{70\%}$  达到最大 626 A/m。

**关键词:** NiCuZn 铁氧体; 复合掺杂; 微观结构; 磁导率; 直流偏置

中图分类号: TM277+.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3830(2020)01-0010-04

DOI: 10.19594/j.cnki.09.19701.2020.01.003

## Effects of BZB and $\text{Bi}_2\text{O}_3$ doping on the microstructure and DC bias characteristics of NiCuZn ferrites

SHEN Qi-hang, JIA Li-jun, QIU Hua, XIE Fei, ZHENG Yu-hang

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

**Abstract:** BZB glass with fixed content and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  with different content were doped in  $(\text{NiO})_{0.39}(\text{CuO})_{0.21}(\text{ZnO})_{0.39}(\text{Co}_2\text{O}_3)_{0.005}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.95}$  ferrite pre-sintered powder. The phase composition and micro-structures of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. On this basis, the effects of material micro-structure and coercivity  $H_c$  on DC bias performance of the material are discussed. It was found that for proper doping, the samples not only have the highest coercivity  $H_c$ , but also exhibit more special and multiple micro-structures. This special micro-structure is beneficial to the formation of strong demagnetization field, which makes the magnetic induction intensity of the sample not easy to be saturably magnetized when applied with a strong DC bias field. It is beneficial to improve the DC superposition and saturation magnetic induction strength of the sample. The results show that when the doping amount of BZB and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is 0.45 wt% and 0.06 wt%, the maximum  $H_{70\%}$  of the sample reaches 626 A/m.

**Key words:** NiCuZn ferrite; compound doping; microstructure; permeability; DC superposition

### 1 引言

近年来, 传统插装电感器因其体积大、屏蔽性差等缺点正快速被体积小、质量轻、抗电磁干扰强的叠层片式电感(Multi-layer Chip Inductor, MLCI)所取代, 广泛应用于手机、相机、汽车等相关电子产品中。而在实际工作环境中, 部分叠层片式电感和相关电感器件往往会受到直流偏置叠加场的影响<sup>[1]</sup>, 这些器件在较高直流偏置叠加场下, 电路系统中的片式电感磁

学特性会急剧恶化, 导致电路系统效率受到明显限制。为了获得高稳定性叠层片式电感, 必须改善片式电感基体材料的直流偏置叠加特性<sup>[2-3]</sup>。而 NiCuZn 铁氧体因其优异的磁学性能和稳定的化学特性, 现已成为制造叠层片式电感的主要基体材料之一<sup>[4-5]</sup>。对 NiCuZn 铁氧体材料抗直流偏置研究发现, 较大的  $\Delta B(B_s - B_r)$ 、较高的  $H_c$  (矫顽力) 和较厚的非磁性晶界对其获得良好的直流偏置叠加特性十分有利<sup>[2, 6-7]</sup>。此外还发现样品微观结构不仅影响材料的磁学性

收稿日期: 2018-12-13 修回日期: 2019-02-22

通讯作者: 贾利军 E-mail: jlj991210@163.com

能,而且还对材料的直流偏置叠加特性有极大的影响。即具有致密的细晶粒结构的材料更易获得较好的抗直流偏置的能力<sup>[6,8]</sup>,因为致密的细晶粒结构有利于得到较高的矫顽力,从而形成较强的退磁场,使样品在较强外加直流磁场时磁感应强度不易趋于饱和,更易获得较大的增量磁导率,提高样品抗直流偏置的能力。曾有报道指出,适当添加 BZB (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)玻璃或 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对材料的微观结构有较明显的影响,特别是添加 BZB 玻璃可有效抑制晶粒异常长大,同时加速铁氧体陶瓷的致密化和细化晶粒<sup>[7,9]</sup>。进而,复合添加玻璃和 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的实验表明复合添加有明显优于各自单独添加的效果,可制备具有细晶粒和较好直流叠加特性的 NiCuZn 铁氧体材料<sup>[10]</sup>。

为了研究添加 BZB 玻璃是怎样改变材料微观结构从而影响材料直流偏置特性的,本实验采用固相反应法合成 NiCuZn 铁氧体材料,研究了在固定 BZB 添加量 0.45 wt% 时而改变 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的各种 BZB-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合掺杂,对铁氧体材料微观结构和  $H_c$  的改变对材料直流偏置特性的影响。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

以高纯度(>99.9 %)氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化锌(ZnO)、氧化镍(NiO)、氧化铜(CuO)、氧化钴(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为原料,按照分子式(NiO)<sub>0.39</sub>(CuO)<sub>0.21</sub>(ZnO)<sub>0.39</sub>(Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.005</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>进行配料,加入适量的去离子水进行一次球磨6h,烘干后在875℃温度下预烧2h后随炉冷却得到NiCuZn预烧料。随后在预烧料中分别掺杂0.45 wt%的BZB和0 wt%、0.02 wt%、0.04 wt%、0.06 wt%、0.08 wt%的Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,二次球磨12h。得到的二次球磨料烘干过筛后加入10 wt%的聚乙烯醇(PVA)黏合剂进行造粒,然后用液压机压制成环形生坯,放入烧结炉中以2℃/min的速率升温至900℃保温2h,烧结完成后,随炉自然冷却至室温。

### 2.2 测试表征

采用 DX-2700X 射线衍射仪分析样品的物相组成;采用 JSM-7600F 扫描电镜观察仪表征样品微观结构;根据阿基米德排水法测试样品密度  $d_m$ ;根据公式

$$d_x = 8M / Na^3 \quad (1)$$

可计算出样品理论密度  $d_x$ , 式中:  $M$  为摩尔质量;  $N$  为阿伏伽德罗常数;  $a$  为由 XRD 测得的晶格常数。

样品气孔率  $P$  由公式

$$P = 100[1 - (d_m / d_x)]\% \quad (2)$$

计算得出,其中:  $d_x$  为样品 X 射线密度;  $d_m$  为样品实测密度;利用 MATS-2010S 的磁滞回线测量仪测试样品饱和磁感应强度  $B_s$ (测试磁场最大值 3600A/m)和矫顽力  $H_c$ ;利用 TH2828LCR 数字电桥测试样品在 1MHz 电感量  $L$ ,根据

$$\mu = \frac{10^7 L}{2N^2 h \ln(r_2 / r_1)} \quad (3)$$

计算起始磁导率。式中  $L$  为电感量(单位 H),  $N$  为绕线匝数,  $h$ 、 $r_2$  和  $r_1$  分别为磁环厚度、外径和内径(单位 m);采用 TH2828 外加 TH1776 型直流偏置源测试样品直流叠加特性,叠加偏置电流和偏置磁场的具体计算公式如下:

$$H = NI / l_e \quad (4)$$

$$l_e = \frac{2\pi \ln(r_2 / r_1)}{1/r_1 - 1/r_2} \quad (5)$$

式中  $N$  为绕线匝数,  $I$  为叠加的偏置电流(A),  $l_e$  为有效磁路长度(m),  $r_2$  和  $r_1$  分别为外径和内径(m)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微观结构

图1展示的是不同Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量样品的XRD谱。可以看出所有样品都只呈现出单一尖晶石相<sup>[11]</sup>,所掺杂的BZB-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>没能形成XRD灵敏度足以检测出来的杂相或者第二相。

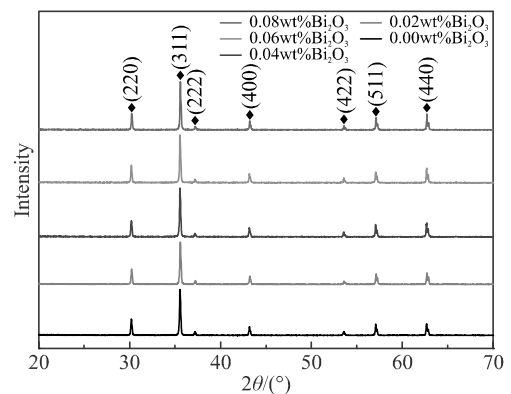


图1 对应不同 BZB-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合掺杂样品的 XRD 谱

图2为900℃烧结样品的微观形貌。可以看出,未掺杂Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的样品(图2a)微观形貌中气孔较多,晶粒细小且无明显的大晶粒存在。掺杂少量Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的样品(图2b~d)晶粒粒径分布较窄、晶粒细小且晶粒尺寸集中在0.5~2 μm之间,形成小晶粒围绕在稍大晶

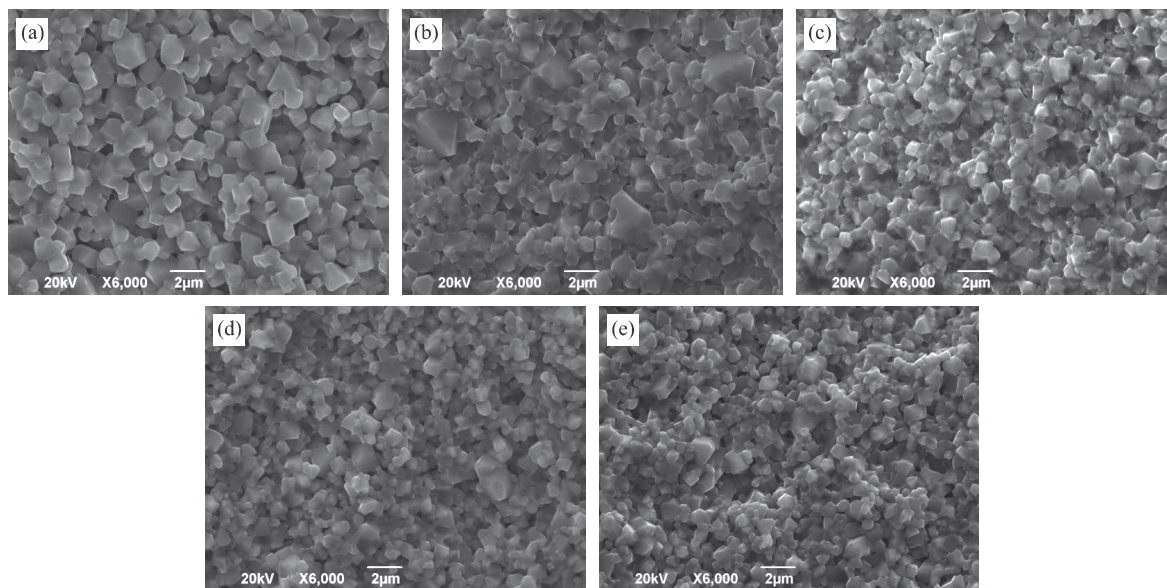


图 2 对应不同  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量样品的微观形貌: (a)0 wt%, (b)0.02 wt%, (c)0.04 wt%, (d)0.06 wt%, (e)0.08 wt%

粒周围的特殊多重微观结构。当  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂含量大于 0.04 wt%(图 2d~e)时,气孔逐渐增多且存在于晶粒边界三角区域。图 2 微观形貌呈现出特殊的多重微观结构,主要是由于掺杂低熔化温度(587.6 °C)BZB 玻璃,在烧结初期形成特有的玻璃态物质后形成液相,有利于提高样品填充度并同时细化晶粒<sup>[9]</sup>,使得 NiCuZn 铁氧体经历一次晶粒生长,而掺杂少量相对较高熔点(825 °C)的氧化物  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,在 825 °C 形成液相,加速能量传递,降低烧结温度从而促进晶粒逐步长大<sup>[7,12]</sup>,在烧结过程中经历二次晶粒生长,使得部分晶粒在较高温度时再次小幅度生长,其中还因  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量较少,难以在晶粒间达到均匀分布。因此形成了较小晶粒围绕稍大晶粒的特殊多重微观结构。值得注意的是, NiZn 铁氧体的单畴晶粒临界尺寸是  $\sim 3 \mu\text{m}$ ( $2.8 \mu\text{m}$  时单畴占 90 %)<sup>[13]</sup>,这里所有添加  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的样品(图 2b~e)的晶粒尺寸都明显小于临界尺寸,均为单畴结构。

### 3.2 电磁性能

图 3 显示的是样品密度和气孔率随掺杂量的变化。可以看出,掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  后的样品密度相较未掺杂  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  样品密度有很大幅度的提高,这主要是  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的液相烧结作用,加速了物质的输运使得气孔率明显减小,致密度提高。而随着  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量增加样品密度变化幅度变小,并且在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂大于 0.04 wt% 后样品密度小幅度下降,而此时的微观结构(图 2d, e)也表明晶粒内气孔增多,导致密度轻微下降。

图 4 为样品饱和磁感应强度  $B_s$  和矫顽力  $H_c$  随

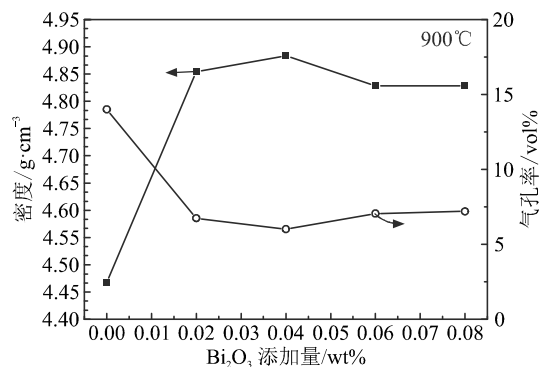
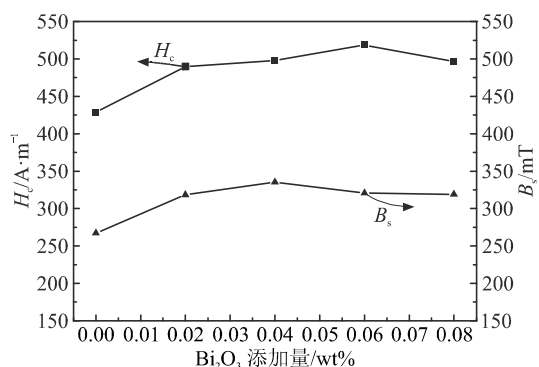


图 3 样品密度和气孔率随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量的变化

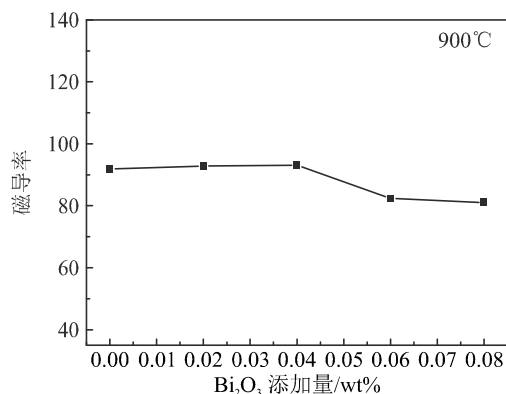
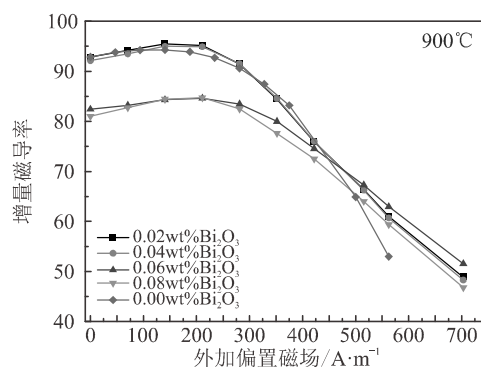
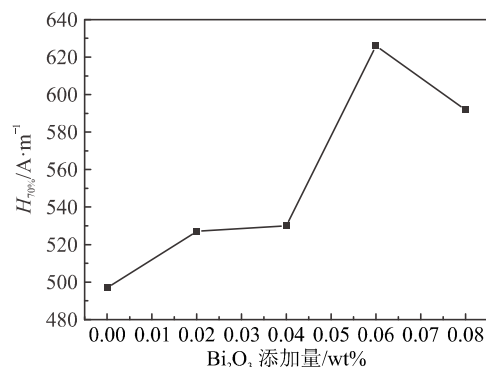
$\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量的变化。样品饱和磁感应强度单调增大后轻微下降,最大饱和磁感应强度  $B_s$  等于 336 mT,结合密度曲线(图 3)和微观形貌(图 2)发现,在掺杂量为 0.04 % 时,样品密度最大,气孔最少。因磁化强度  $M = \sigma \cdot d$ <sup>[13]</sup>,其中  $\sigma$  为比磁化强度,  $d$  为密度,密度增大则  $M$  增大、材料的饱和磁化强度  $M_s$  增高,随之饱和磁感应强度  $B_s$  就在掺杂量为 0.04 % 时达最高。相关研究表明,样品直流叠加特性不仅和饱和磁感应强度有关还和矫顽力有关<sup>[14-15]</sup>。图 4 表明,样品的矫顽力随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂到 0.06 % 后轻微减小。NiZn 铁氧体的显微结构观察表明矫顽力  $H_c$  与晶粒尺寸成反相关,与气孔率关系不大。但是在生产实践中因为气孔率的增大通常是由于烧结温度低故同时晶粒尺寸也减小,  $H_c$  还是随气孔率的增大而增大<sup>[13,16]</sup>。对单畴颗粒而言,矫顽力的颗粒之间相互作用模型也给出  $H_c$  与密度成反相关的关系<sup>[13]</sup>。由于各掺杂样品晶粒尺寸非常接近,因此对样品矫顽力影响相

图4 样品饱和磁感应强度和矫顽力随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量的变化

对较小, 所以矫顽力的增大应该主要来源于密度的改变, 但从矫顽力(图4)和密度(图3)曲线发现, 矫顽力最高的样品其密度却不是最低的, 并不符合矫顽力与密度成反相关的关系, 其原因还有待进一步研究。

图5为样品磁导率随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量的变化。磁导率总体表现为先缓慢增大后小幅度减小的趋势, 样品磁导率最高点出现在 0.04 wt% 的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量, 磁导率为 93, 从图2样品微观结构看出此时样品致密, 晶粒间的气孔少, 同时也具有最高的样品密度和最小的气孔率。而当掺杂大于 0.04 wt% 后, 样品密度轻微下降, 而且晶粒之间伴随着较多的气孔生成。对单畴晶粒而言, 磁导率的可逆转动磁化机制给出,  $\mu_i$  与  $M_s^2$  成正比<sup>[13]</sup>, 如前所述,  $M_s$  又与密度成正比, 故  $\mu_i$  与密度的平方成正比。所以, 密度即使有少量的减小也会带来磁导率明显下降。

图6对应的是不同  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量样品增量磁导率随外加直流磁场的变化情况。随外加直流磁场逐渐增大, 样品增量磁导率轻微增大后单调减小, 但是下降幅度和外加直流磁场的增大不成正比, 其中具有较小起始磁导率的样品, 其增量磁导率随外加直流磁场的增大变化较小。当增量磁导率下降到起始

图5 样品磁导率随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量的变化图6 不同  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量样品的增量磁导率随外加直流磁场的变化图7 样品  $H_{70\%}$  随  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂量的变化

磁导率 70% 时, 在工程上称之为  $H_{70\%}$ , 其值越大说明材料的抗直流偏置能力越强。因此  $H_{70\%}$  可以作为评判材料抗直偏置能力强弱的关键指标<sup>[17]</sup>。

图7为不同掺杂量样品的  $H_{70\%}$  变化情况。 $H_{70\%}$  变化趋势和样品矫顽力的变化趋势类似, 都是先增大后减小, 由图7可知当  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂含量为 0.06 wt% 时  $H_{70\%}$  最大达到 626 A/m, 而此时其矫顽力也最高。从图7和图4对比发现具有较高矫顽力的样品同样具有较好的直流偏置特性。这是由于样品矫顽力越大, 在外加较大磁场下, 铁氧体材料越不易被磁化到饱和, 从而可以获得更好的直流偏置特性<sup>[18]</sup>。但是  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂含量为 0.04 wt% 和 0.08 wt% 样品的矫顽力  $H_c$  大小相近, 而后者的  $H_{70\%}$  明显高于前者, 说明样品的直流偏置特性除和矫顽力、饱和磁感应强度有关外还和其它因素有关。其中通过对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  掺杂样品微观结构观察发现, 0.06 wt% 掺杂的样品显微结构中呈现出最明显的多重微观结构, 即有较多的小晶粒围绕在稍大晶粒周围, 0.08 wt% 掺杂的样品次之, 而 0.04 wt% 掺杂含有的多重微观结构较少, 说明这种特殊多重微结构在一定程度上有利于提高样品抗

(下转 35 页)

coupling using magnetoplated wire [J]. IEEE Trans Magn, 2011, 47(10): 4445-4448.

- [5] Jiang J, Zhu C, Song K, et al. Novel power receiver for dynamic wireless transfer system [C]. Industrial Electronics Society, IECON 2015-, Conference of the IEEE. IEEE, 2015.

- [6] 吕超. 磁耦合无线能量传输系统的线圈优化设计[D]. 北

京: 北京交通大学, 2015.

- [7] 郭尧, 朱春波, 宋凯, 等. 平板磁芯磁耦合谐振式无线电能传输技术[J]. 哈尔滨工业大学学报. 2014, 46(5): 23-27.

**作者简介:** 董 朋(1991—), 男, 汉, 江苏宿迁人, 硕士研究生, 研究方向为无线电能与信号同步传输。

(上接 13 页)

直流偏置能力。对细晶粒结构而言, 由于晶界多, 受晶界附近局域退磁场影响的面积也大, 当有较强外加直流磁场时, 材料便不易于趋近磁化饱和, 这是细晶粒结构有利于高直流偏置特性的原因所在。至于在多重结构情况下, 能否提供比在单独细晶粒结构情况下更为有利的抗直流叠加特性及其原理, 还有待进一步的深入研究。

## 4 结论

(1) 高矫顽力  $H_c$  是获得高抗直流偏置能力的因素之一, 即具有较高矫顽力  $H_c$  的样品更易获得较好的抗直流偏置的能力。

(2) 样品微观结构中如果存在较多小晶粒围绕稍大晶粒的特殊多重结构时, 这种以细晶粒为主的结构, 有利于提高材料抗直流偏置的性能。

**致谢:** 感谢韩志全在机理解释方面给予的帮助, 对文章质量的提升和完善起到了重要作用。

## 参考文献:

- [1] 黄爱萍, 谭福清, 冯则坤, 等. Mn-Zn 铁氧体材料磁导率直流叠加特性研究[J]. 磁性材料及器件, 2004, 35(3): 29-31.
- [2] Hsiang H J, Wu J L. Copper-rich phase segregation effects on the magnetic properties and DC-bias-superposition characteristic of NiCuZn ferrites [J]. J Magn Magn Mater, 2015, 374: 367-37.
- [3] Baguley C A, Carsten B, Madawala U K. An investigation into the impact of DC bias conditions on ferrite core losses [C]// Conference of the IEEE Industrial Electronics Society. IEEE, 2007.
- [4] 王自敏. 软磁铁氧体生产工艺与控制技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [5] 苏桦. 低温烧结 NiCuZn 铁氧体(LTCF)材料及叠层片式电感应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2006.
- [6] Tang X L, Zhang H W, Su H, et al. Influence of microstructure on the DC-bias-superposition characteristics

of NiZn ferrites [J]. IEEE Trans Magn, 2011, 47(10): 4332-4335.

- [7] Hsiang H J, Chueh Jui Fu. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition effects on the sintering mechanism, magnetic properties, and DC superposition behavior of NiCuZn ferrites [J]. Int J Appl Cera Techno, 2015, 12(5): 1008-1015.
- [8] Yan S, Dong L, Chen Z, et al. The effect of the microstructure on the DC-bias superposition characteristic of NiCuZn ferrite [J]. J Magn Magn Mater, 2014, 353: 47-50.
- [9] Xie F, Jia L J, Xu F, et al. Improved sintering characteristics and gyromagnetic properties of low-temperature sintered Li<sub>0.42</sub>Zn<sub>0.27</sub>Ti<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.1</sub>O<sub>4</sub> ferrite ceramics modified with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass additive [J]. Cera Int, 2018: S0272884218310010.
- [10] 董丽, 颜钰清, 冯则坤. 助烧剂对 NiCuZn 铁氧体直流叠加特性的影响[J]. 磁性材料及器件, 2012, 43(3): 45-48.
- [11] Wang Yuh Ruey, Wang Sea Fue. Liquid phase sintering of NiCuZn ferrite and its magnetic properties [J]. Int J Inorg Mater, 2001, ( 3):1189-1192.
- [12] Sun K, Lan Z, Yu Z, et al. Grain growth, densification and magnetic properties of NiZn ferrites with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive [J]. J Phys D Appl Phys, 2008, 41(23):3850-3856.
- [13] 韩志全. 铁氧体及其磁性物理[M]. 北京: 航空工业出版社, 2010, 15, 237,73, 62.
- [14] P.O.Box J. The effect of direct current on the inductance of a ferritecore, technical information of Fair-Rite Products Corp, 2003, [On-line]. Available: <http://www.fair-rite.com/Directcurrent.pdf>.
- [15] Su H, Tang X L, Zhang H W, et al. Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on DC-bias-superposition characteristic of the low-temperature-fired NiCuZn ferrites [J]. IEEE Trans Magn, 2013, 49(7): 4222-4225.
- [16] Garashi H and Okazaki K. ?[J]. J Am Cera Soc, 1977, 60(1-2): 51.
- [17] 宦丽. 抗偏置低温烧结 NiCuZn 铁氧体及在功率片式电感中的应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- [18] 赵海, 刘颖力, 张怀武. Co<sup>2+</sup>取代与 Li<sup>+</sup>掺杂对 NiCuZn 铁氧体磁性能和直流叠加特性的影响[J]. 磁性材料及器件, 2011, 42(1): 64-68.

**作者简介:** 沈琦杭(1991—), 男, 汉族, 四川崇州人, 硕士研究生, 主要研究方向为磁性功能复合铁氧体材料。