

氢致绝缘铁氧体材料电学改性研究

王兰花¹, 曹江利^{1*}, 张力², 乔利杰¹, 古宏伟³, 王雨⁴

(1. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083; 2. 同方股份有限公司, 清华同方功能陶瓷联合实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 4. 香港理工大学应用物理系, 香港)

摘要: 研究了在电化学原子氢作用下绝缘 NiZnCu 铁氧体陶瓷的电阻和介电性能变化, 并研究了电化学原子氢处理所用阴极电流密度 ($30 \sim 120 \text{ A m}^{-2}$) 和温度 ($20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) 对氢致半导化的影响。研究表明, 在原子氢处理初期, 绝缘 NiZnCu 铁氧体陶瓷电阻率急剧下降, 出现半导化, 然后随处理时间延长而下降减缓, 并逐渐趋稳。介电常数随原子氢处理时间延长而逐渐增加, 达到一个极大值后, 又出现下降。电流密度与温度对铁氧体半导化的速率和程度的影响没有简单的单向关系。在 120 A m^{-2} , $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行原子氢处理时, 铁氧体电阻率降低最快, 在 2 min 内从 $8.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 下降到 $1.32 \Omega \cdot \text{m}$, 下降了近 9 个数量级, 且电阻率下降趋稳后的取值最小。从氢致 NiZnCu 铁氧体陶瓷半导化的过程, 即吸附-侵入-扩散理论解释了温度以及电流密度对半导化的影响。并从电化学原子氢对铁氧体的掺杂和化学反应作用, 对 NiZnCu 铁氧体绝缘陶瓷电阻和介电性能的变化进行了探讨。

关键词: 铁氧体; 氢; 半导化; 绝缘体; 介电性能

doi: 10.3969/j.issn.0258-7076.2010.03.010

中图分类号: O469 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2010)03-0368-05

Hydrogen-Induced Modifications of Electrical Properties of Insulating Ferrites

Wang Lanhua¹, Cao Jiangli^{1*}, Zhang Li², Qiao Lijie¹, Gu Hongwei³, Wang Yu⁴

(1. Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Tsinghua Tongfang Functional Ceramics Joint Laboratory, Tongfang Co., Ltd., Beijing 100083, China; 3. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 4. Department of Applied Physics, Hong Kong Polytechnic University, China)

Abstract: Electrochemical atomic hydrogen induced modifications of electrical properties of insulating NiZnCu ferrite ceramics and the effects of electrochemical cathodic current density ($30 \sim 120 \text{ A m}^{-2}$) and temperature ($20 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$) of atomic hydrogen treatment were investigated. It was shown that the resistivity of NiZnCu ferrite ceramics decreased rapidly at the initial stage of the atomic hydrogen charging and the ferrite ceramics became semiconductive. Then with increasing hydrogen charging time, the resistivity decreased less rapidly and tended to remain stable. The permittivity increased with increasing hydrogen charging time and then started to decrease after reaching a maximum value. There was no simple monotonous effects of the current density and temperature on the rate and degree of the semiconduction of the ferrite. Under hydrogen charging with a current density of 120 A m^{-2} at $40 \text{ }^\circ\text{C}$, the resistivity decreased the most rapidly from $8.29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ to $1.32 \Omega \cdot \text{m}$ by nearly nine orders of magnitude in two minutes. Furthermore, the resistivity was the smallest after it tended to remain stable. The influences of the current density and temperature on the semiconductive velocity were interpreted from the process of the hydrogen induced NiZnCu ferrite semiconduction, namely the adsorption-invasion-diffusion theory. Modifications of the resistivity and dielectric properties of insulating NiZnCu ferrite ceramics were analyzed from the viewpoints of the doping effects and chemical reactions induced by the electrochemical atomic hydrogen.

Key words: ferrite; hydrogen; semiconduction; insulator; dielectric properties

收稿日期: 2010-02-10; 修订日期: 2010-03-15

基金项目: 北京市自然科学基金 (2092020) 资助项目

作者简介: 王兰花 (1982-), 女, 山东人, 硕士研究生, 研究方向: 陶瓷电子元器件

* 通讯联系人 (E-mail: jli@mater.usb.edu.cn)

近年来,原子氢致氧化物材料电学性能改性作为一个新兴的研究领域,在国际上开始受到越来越多的学术关注。通过原子氢改性能够得到常规方法制备的氧化物材料所不具有的一些奇特性能,如 ZnO 半导体金属化^[1,2],绝缘铁氧体半导化^[3-9]、高介电材料半导化^[7],钙钛矿铁电体半导化甚至金属化^[8-14]等。

软磁铁氧体材料是一种在电子信息产业具有非常广泛应用的氧化物磁性功能材料,生产规模巨大,以软磁铁氧体为原材料制造的磁性元器件,已经应用到人类科技和生活的各个领域。 $NiZnCu$ 铁氧体是一种需求量大、应用广泛的软磁材料,具有高的电阻率,在中高频下(1~300 MHz)具有良好的磁性,其各方面的研究都受到国内外学者的普遍重视^[15-17]。

基于前期的研究,曹江利等^[3-5]曾报道了 $NiZnCu$ 和 $CoZn$ 平面六角绝缘铁氧体经原子氢作用后的半导化转变,研究认为该半导化起因于原子氢掺杂对高价金属离子的还原作用。然而在绝缘铁氧体材料原子氢致半导化领域仍有许多基础问题没有得到清晰的认识,对半导化改性的事实和机制等问题迫切需要深入系统的研究。所以,本文研究了工艺条件对原子氢致 $NiZnCu$ 铁氧体绝缘陶瓷半导化的影响,并对其机制进行了探讨。

1 实验

1.1 样品制备

研究所用 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷磁导率为 100。首先,将 5 kg 重的 $NiZnCu$ 铁氧体粉料加入到球磨罐中,加入 4.5 kg 的醋酸正丙酯和 0.5 kg 的异丁醇溶剂,球磨 8 h 左右,加入 0.4 kg 的 PVB 树脂和 0.4 kg 的 DOP 增塑剂和其他助剂,球磨 24 h 出料制得铁氧体流延浆料。浆料缓慢搅拌下静置 24 h 除泡。在湿法流延机上制得厚度为 1.2 mm 左右的陶瓷膜片。将膜片从覆有 MYLAR 纸的硬铝制成的基板上揭下来,在 60 °C 烘 10 h 即得到柔韧性良好的铁氧体树脂干膜片。再将铁氧体树脂干膜片在冲孔直径为 10 mm 的冲片机下进行冲片,得到铁氧体树脂圆片。将圆片排胶 48 h 后,在 910 °C 下保温 4 h 烧结,随炉冷却,最后在 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷圆片上下两面制备银电极。

1.2 实验处理

铁氧体陶瓷的电化学原子氢处理采用超声振动水溶液电解方法,装置如下图 1 所示^[18],所用电解液为 0.35 mol/L 的 N_2S_4 水溶液,所研究的阴极电流密度分别为 120、60 和 30 A/m^2 ,处理温度分别为 20、40 和 60 °C。

1.3 性能测试

采用 MSALXD-3 衍射分析仪对 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷圆片进行结构分析,所用光源为 $Cu K\alpha$ 光源,石墨单色器, 2θ 范围为 20°~80°。 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷圆片的室温电绝缘性能采用 HP4140B 测试仪及 HP8846A 数字多用表测定。利用 HP4278A 阻抗分析仪在室温条件下测量 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷圆片的介电性能,测试的频率为 1 kHz。

2 结果

本研究所用 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷具有尖晶石结构,其 X 射线衍射图谱如图 2 所示,图中各布拉格衍射峰对应的晶面指数已经标注。

为了考察原子氢处理温度对铁氧体半导化的影响,分别在 20、40、60 °C 下对试样进行原子氢处理,所用阴极电流密度为 120 A/m^2 。 $NiZnCu$ 铁氧体陶瓷试样的电阻率随原子氢处理时间的变化如图 3 所示。总的来看,在所研究温度范围内,原子氢处理初期铁氧体电阻率快速下降,出现明显的半导化,然后随原子氢处理时间延长,电阻率下降逐渐减缓,并趋于稳定。并且对应于不同的处理温度,铁氧体试样电阻率下降趋于稳定后的取值不同。然而,铁氧体半导化程度与温度没有简单的

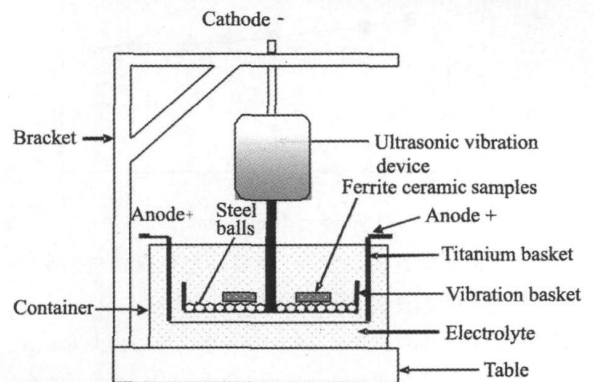


图 1 原子氢处理所用超声振动水溶液电解装置

Fig 1 Water solution electrolysis system with ultrasonic vibration for atomic hydrogen treatment

单向关系,而是在处理温度 40 °C时半导化程度最大。

图 4 示出了原子氢处理所用阴极电流密度对铁氧体半导化的影响,处理温度同为 20 °C。由图中可以看到,铁氧体半导化与电流密度也没有简单的单向关系,而且当电流密度为 60 A·m⁻²时,电阻率下降最为显著。

对原子氢处理过程中铁氧体材料的介电性能进行了测试,如图 5 所示,所用阴极电流密度为 120 A·m⁻²,温度为 20 °C。由图可见,随着原子氢处理时间的延长,介电常数明显增大,在 35 min 时达到极大值,然后开始下降。而介电损耗随原子氢处理迅速增大,在 5 min 后便超出仪器量程。

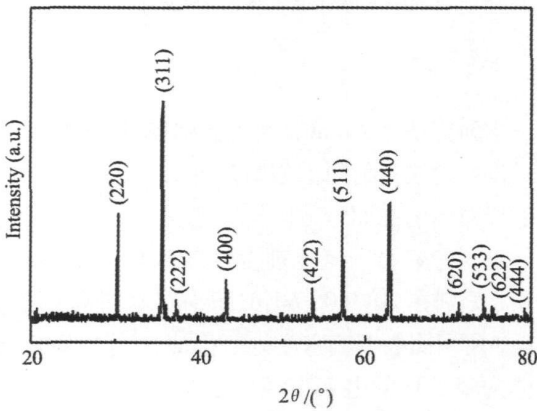


图 2 NiZnCu 铁氧体陶瓷 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the NiZnCu ferrite ceramic

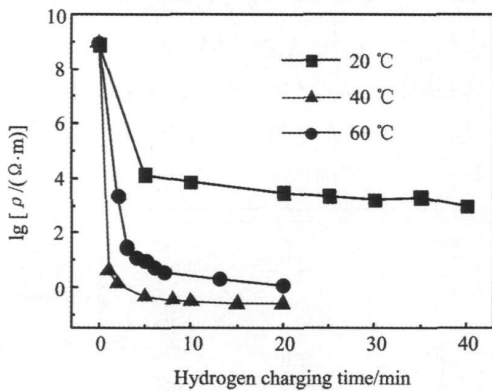


图 3 不同原子氢处理温度下,铁氧体绝缘陶瓷电阻率与处理时间的关系(阴极电流密度为 120 A·m⁻²)

Fig. 3 Relationship between the resistivity of the insulating ferrite ceramic and the treatment time under atomic hydrogen treatments of different temperatures (The cathode current density was 120 A·m⁻²)

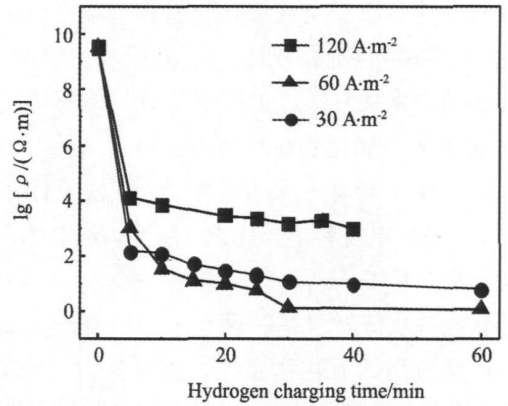


图 4 不同原子氢处理电流密度下,铁氧体绝缘陶瓷电阻率随处理时间的变化(处理温度为 20 °C)

Fig. 4 Resistivity of the insulating ferrite ceramic as a function of the atomic hydrogen treatment time under different cathodic current densities (The temperature for the atomic hydrogen treatments was 20 °C)

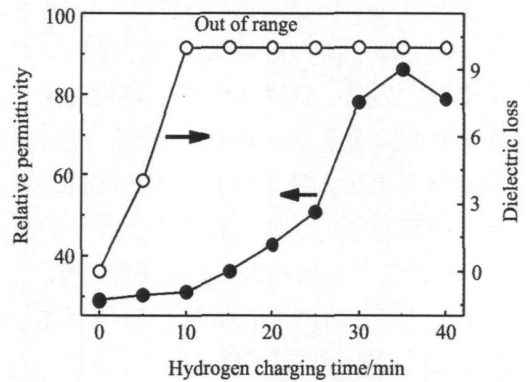


图 5 铁氧体试样的介电常数、介电损耗随原子氢处理时间的变化(处理温度 20 °C, 电流密度 120 A·m⁻²)

Fig. 5 Dielectric constant and dielectric loss of the ferrite samples as a function of the atomic hydrogen charging time (The temperature and cathodic current density were 20 °C and 120 A·m⁻², respectively)

3 讨论

电化学原子氢处理导致 NiZnCu 铁氧体半导化起因于原子氢的侵入^[3~6],其过程可以分成 3 步,即吸附、溶解和扩散(或化学反应)。首先,在阴极电流作用下,原子氢在铁氧体陶瓷试样的金属电极上析出,大部分的原子氢复合成为分子氢而脱附进入溶液,而金属电极表面生成的部分原子氢扩散到与金属电极接触的铁氧体上,并吸附在氧化物表面。也有部分氢原子侵入金属电极以溶解

态存在, 这些侵入的原子氢会造成金属内出现应力, 从而导致金属/铁氧体界面结构失配, 这与本研究中发现的剧烈原子氢处理条件下的金属电极剥落现象吻合。吸附在铁氧体表面的部分原子氢溶解进入铁氧体晶格, 在低浓度情况下氢原子可以作为浅施主, 给出电子, 作为电子掺杂导致铁氧体局部出现半导化^[3~5]; 氢侵入铁氧体晶格后, 在浓度梯度引起的化学势作用下, 溶解态的氢向低浓度区扩散, 造成更大区域范围内铁氧体的半导化, 这些氢原子能够在高温退火下逸出铁氧体材料, 相应地铁氧体材料的性能得到恢复^[3~4]。如果在氢侵入过程中, 铁氧体中的溶解氢浓度增加, 氢原子还可与 NiZnCu 铁氧体的组分发生化学反应, 生成不同于铁氧体本体的反应产物, 这些反应的可行性可以通过热力学计算证明。这些化学反应将可能造成不可逆的材料性能变化。

在所研究阴极电流密度和温度范围内, 电阻率随氢处理时间的下降趋势是一致的, 都是先急剧减小, 然后趋于平稳, 如图 3 和 4 所示。在氢处理初期, 原子氢快速由金属表面扩散到铁氧体表面, 并侵入铁氧体表面, 造成铁氧体表面电阻率迅速下降, 而随着氢处理时间延长, 侵入铁氧体表面的氢浓度逐渐趋于饱和, 所以试样电阻率下降趋缓, 但此时表层溶解的氢向表层下继续扩散, 所以电阻率仍保持下降趋势。对电流密度和温度对原子氢致铁氧体半导化的影响, 与原子氢侵入铁氧体的过程有关, 不同的工艺参数对侵入过程的中间步骤影响不同, 从而表现为电流密度和温度与半导化没有单调的对应关系。

介电常数随氢处理时间的延长逐渐增大, 这是因为原子氢从表面侵入铁氧体后, 占据尖晶石结构铁氧体晶格的间隙位置。随着氢处理时间的延长, 侵入铁氧体晶格的氢原子浓度增大, 氢原子作为浅施主提供电子^[1]从而导致电子弛豫极化增大, 电子弛豫极化与电子和离子弹性位移极化同时存在, 故介电常数增大, 直至在 35 min 左右达到一个极大值。此后, 介电常数随氢处理时间增加而减小, 此时由于氢浓度增大, 使得离子位移极化变得困难, 所以离子位移极化减小, 而电子弛豫极化增加有限, 所以导致介电常数在此之后开始减小, 这些都还需要更深入的研究。

4 结 论

1. 研究了工艺条件对原子氢致 NiZnCu 铁氧体陶瓷电学改性的影响。总的来看, 在所研究工艺条件范围内, NiZnCu 铁氧体陶瓷电阻率随着氢处理时间的变化趋势相同, 都表现为在氢处理初期迅速下降, 然后逐渐减缓, 并趋于稳定。电流密度与温度对铁氧体半导化的速率和程度的影响没有简单的单向关系。

2. 铁氧体试样的介电常数随原子氢处理时间延长而增大, 达到极大值后出现下降。

3. 从氢致 NiZnCu 铁氧体陶瓷半导化的过程, 即吸附/侵入/扩散理论解释了温度以及电流密度对半导化的影响。

参考文献:

- [1] Van deWalle C G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(5): 1012
- [2] Van deWalle C G, Neugebauer J. Universal alignment of hydrogen levels in insulators, semiconductors, and solutions [J]. *Nature*, 2003, 423(5): 626
- [3] Cao Jiangji, Li Longtu, Zhang Li. Hydrogen induced lateral growth of nickel coating on Ba₃C₂Fe₂₄O₄₁(C₂Z)-based hexaferrite during the electroplating of multilayer chip inductors [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(12): 89
- [4] Cao Jiangji, Wang Xiaohui, Zhang Li, Li Longtu. Electrical degradation of NiZnCu based MLIC during electroplating [J]. *Mater Lett*, 2002, 57(2): 386
- [5] Cao Jiangji, Wang Xiaohui, Zhang Li, Li Longtu. Lateral growth of coating on C₂Z ferrite during electroplating of multilayer chip inductors [J]. *Ceram Int*, 2003, 29(3): 327
- [6] Chen W P, Wang J, Wang D Y, Wang Y, Qi J Q, Chan H L W. Hydrogen induced resistance degradation in NiCuZn ferrites [J]. *Physica B*, 2004, 353(1-2): 41
- [7] Chen W P, Wang Y, Dai J Y, Lu S G, Wang X X, Lee F P, Chan H L W, Choy C L. Spontaneous recovery of hydrogen degraded TiO₂ ceramic capacitors [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(1): 103
- [8] Cao Jiangji, Li Longtu, Gui Zhilun. An XPS study on the degradation of lead magnesium niobate-based relaxor ferroelectrics during nickel electroplating [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11(4): 1198
- [9] Cao Jiangji, Li Longtu, Wang Yongji, Gui Zhilun. Resistance degradation of lead magnesium niobate-based ceramics during nickel electroplating and recovery through air annealing [J]. *J*

- Electrochem Soc, 2001 148(9): F180.
- [10] Cao Jiangji Li Longqi Wang Yongji Gui Zhilun Investigation of electroplating induced degradation of PMZNT relaxor ferroelectrics [J. J Amer Ceram Soc, 2002 85(2): 476.
- [11] Cao Jiangji Li Longqi Wang Yongji Gui Zhilun Mechanism of resistance degradation of lead magnesium niobate-based ferroelectrics induced by hydrogen reduction during electroplating [J. J Mater Sci, 2002 37(15): 3225.
- [12] Cao Jiangji Li Longqi Zhao Jingchang Wang Yongji Gui Zhilun Effect of nickel electroplating on the electrical properties of PMZNT relaxor ferroelectrics [J. Ceram Int, 2004 27(8): 895.
- [13] Chen W P Chan H L W Yiu F C H Ng K M W Liu P C K Water induced degradation in lead zirconate titanate piezoelectric ceramics [J. Appl Phys Lett, 2002 80(19): 3587.
- [14] Huang Haiyou Chu Wuyang Su Yanjing Gao Kewei Li Jinxu Qiao Lijie Hydrogen induced semiconductor transformation of lead zirconate titanate ferroelectric ceramics [J. J Amer Ceram Soc, 2007 90(7): 2062.
- [15] Li Longqi Development in functional ceramic materials and their applications [J. Bulletin of the Chinese Ceramic Society 2003 18(6): 407.
(李龙士. 功能陶瓷材料及其应用研究进展 [J. 硅酸盐通报, 2003 18(6): 407.)
- [16] Dong Xianlin The present situation and prospect of functional ceramics [J. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences 2003 18(6): 407.
(董显林. 功能陶瓷研究进展与发展趋势 [J. 中国科学院院报, 2003 18(6): 407.)
- [17] Peng Long Zhang Huaiwu China's industrial development and the future of soft ferrite [J. Advanced Materials Industry 2007 (1): 38.
(彭龙, 张怀武. 我国软磁铁氧体产业发展与未来 [J. 新材料产业, 2007 (1): 38.)
- [18] Li Wenke Xie Dan Li Tao Qiao Lijie Cao Jiangji Investigation of the conductance modification in PZT ceramics induced by atomic hydrogen at low temperature [J. Piezoelectrics and AcoustoOptics 2008 3Q 166.
(李文科, 谢丹, 李强, 乔利杰, 曹江利. 锆钛酸铅系陶瓷的低温原子氢致电导改性研究 [J. 压电与声光, 2008 3Q 166.)