

文章编号: 1000-324X(2003)03-0547-06

## MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃的析晶过程 与微波介电性能

王乃刚, 罗 澜, 陈 玮, 张干城, 崔剑飞

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘 要:** 利用 DTA、XRD、SEM 及 TEM 等实验手段, 研究了 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 系统玻璃的一个典型组成的析晶过程, 并讨论了其在相变过程中微波介电性能的变化规律。研究结果表明, 作为核化的先导, 原始玻璃在晶化之前已经分相; 在热处理过程中, 金红石晶核首先在约 800°C 时析出, 硅钛铈矿和  $\alpha$ -堇青石则先后在约 900 和 1100°C 出现。随着热处理温度和晶化程度的提高, 材料的微波介电常数不断提高, 而介电损耗则不断下降。但热处理温度超过 1100°C 时, 由于  $\alpha$ -堇青石相的大量析出, 材料的介电常数开始降低, 同时由于晶粒的粗化, 介电损耗略有升高。由玻璃受控析晶得到的微晶玻璃由针状金红石、颗粒状硅钛铈矿和板条状  $\alpha$ -堇青石三种主要晶相构成, 在微波频率下 (10G), 介电常数可在 8~11 范围内调控, 介电损耗可  $< 6 \times 10^{-4}$ , 是一种有实用价值的新型微波介质材料。

**关 键 词:** 微晶玻璃; 晶化; 微波介电性能

**中图分类号:** TQ171 **文献标识码:** A

### 1 引言

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统堇青石基微晶玻璃, 介电损耗低, 热稳定性好, 机械强度高, 是一种性能优良的传统微波介质材料, 在微电子、航天、航空工业有较多的应用<sup>[1~3]</sup>。虽然这种材料的介电损耗很低 ( $< 10^{-4}$ ), 但是由于介电常数比较小 (5.0~5.5), 限制了它在某些领域的应用。我们的研究工作表明, 以 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃为基础, 通过大量引入 TiO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 两种成分, 可以有效地提高材料在微波频率下的介电常数, 同时, 保持材料较低的介电损耗水平。这种 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> 五元复杂系统的微晶玻璃, 在微波频率下 (10G), 介电常数可在 8~11 范围内调控, 介电损耗可  $< 6 \times 10^{-4}$ , 是一种新型的微波介质材料。有关材料的制备工艺, 各组分对性能的影响等方面的研究结果将另作报道。本文利用 DTA、XRD、SEM 及 TEM 等实验手段, 从室温到 1300°C 的温度范围内, 对该微晶玻璃材料的一个典型组成的析晶相变过程, 进行了较全面的研究。同时, 测定并讨论了该材料在相变过程中微波介电常数及介电损耗的变化规律。

### 2 实验部分

#### 2.1 样品的制备

实验用微晶玻璃的组成为 (wt%): MgO<sub>2</sub>8.0、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>24.0、SiO<sub>2</sub>32.0、TiO<sub>2</sub>19.0、CeO<sub>2</sub>17.0。制备玻璃所采用的原料分别为相应的化学纯氧化物。配料混合均匀后用铂金坩埚

收稿日期: 2002-04-08, 收到修改稿日期: 2002-05-24

作者简介: 王乃刚 (1976-), 男, 硕士研究生。E-mail: kjtrever@hotmail.com

在硅钼棒电炉中熔制玻璃, 熔制温度为  $1520^{\circ}\text{C}$ , 保温 3.5h. 玻璃熔体浇注成型后, 在  $640^{\circ}\text{C}$  退火保温 1.5h 后随炉冷却, 得到的原始玻璃呈现深紫色.

将原始玻璃分别在  $800, 900, 1000, 1100, 1200^{\circ}\text{C}$  晶化热处理 90min, 得到具有不同晶化程度的微晶玻璃样品.

## 2.2 性能测试

DTA 曲线由 NetzschSTA429 型热分析仪测得, 其参比样为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 玻璃样品磨粉过 200 目筛, 升温速率采用  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 最高试验温度为  $1300^{\circ}\text{C}$ .

利用 MDI/JADE5 型 X 射线衍射仪 ( $\text{CuK}\alpha$ ) 测定样品的 X 射线衍射谱 (XRD), 并分析热处理后样品中的晶相组成.

采用日本 JEOL 公司制造的 JEM-2010 型透射电子显微镜观察玻璃的分相形貌, 并记录相应的电子衍射图, 加速电压为  $20\text{kV}$ .

利用日本电子公司 JSM-6700F 型场发射扫描电镜来观察样品的显微结构形貌. 样品经抛光, 2% 的 HF 酸腐蚀 120s.

用 HB8757D 型标量网络分析仪按 GB9635-88 标准第 9 项 (此标准等同 IEC556 号标准) 规定的谐振腔法来测定样品的介电常数和介电损耗. 样品为  $\phi 1.66\text{mm} \times 22\text{mm}$  的小圆棒, 测试频率为  $10\text{GHz}$ , 谐振模式为  $\text{TM}_{010}$ .

## 3 结果和讨论

### 3.1 微晶玻璃的析晶过程与显微结构

图 1 是玻璃从室温到  $1250^{\circ}\text{C}$  的差热曲

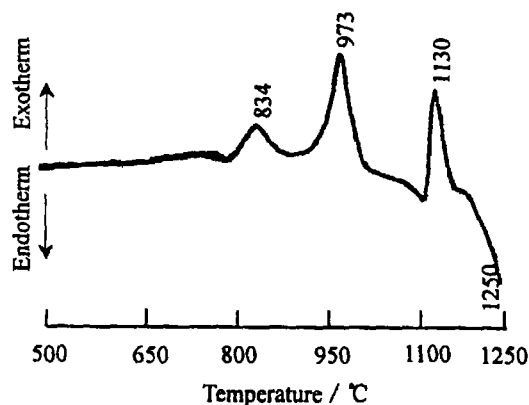


图 1 玻璃的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of the glass

线. 玻璃的 DTA 曲线上没有观察到明显的  $T_g$  温度的吸热峰, 可能是因为热效应不明显所致. 玻璃分别在  $834, 973, 1130^{\circ}\text{C}$  左右出现析晶放热峰. 根据 X 射线衍射分析结果, 它们分别由金红石、硅钛铈矿和  $\alpha$ -堇青石析晶引起. 在更高温度下微晶玻璃中晶体开始熔化出现较大的吸热效应.

图 2 是原始玻璃及其在  $800, 900, 1000, 1100, 1200^{\circ}\text{C}$  分别保温 1.5h 晶化处理后的 X 射线衍射图谱. 从 XRD 图谱上看, 经  $640^{\circ}\text{C}$  退火的原始玻璃呈现非晶状态. 对原始玻璃的 TEM 观察结果表明 (图 3(a)), 玻璃内存在着衬度深浅不同的两相, 在连续的浅色基体

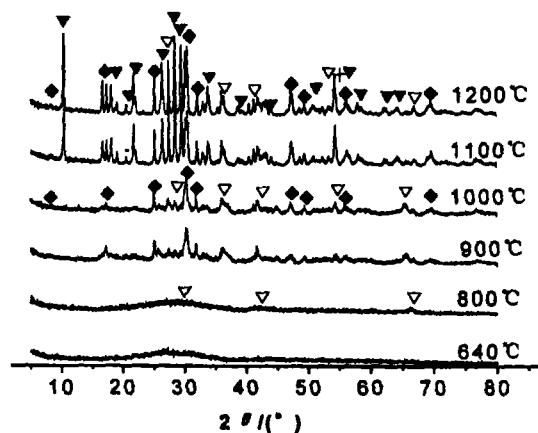


图 2 不同热处理温度保温 90min 后样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the glass heat-treated at different temperatures for 90min

▽  $\alpha$ -Cordierite; ▽ Rutile; ◆ Perrierite ( $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$ )

相中分布着大量的深色小液滴相, 液滴相尺寸约为 15nm. 样品的电子衍射图呈现典型的无定形态光晕, 表明两相都是非晶态, 这与 XRD(图 2) 对应的实验结果一致. 在以 [SiO<sub>4</sub>] 和部分 [AlO<sub>4</sub>] 构成的连续玻璃结构网络中, 网络外体阳离子的场强及其配位情况影响玻璃体的稳定性. Ti<sup>4+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 的场强都非常高, 能够夺取玻璃形成网络中的 Si-O 键中的 O<sup>2-</sup>, 导致分相现象<sup>[5]</sup>. 由此可以推断, 在分相的原始玻璃中, 衬度较浅的连续基底相为富 Si<sup>4+</sup>、Al<sup>3+</sup> 相, 而衬度较深的孤立液滴相中则富含 Ti<sup>4+</sup>、Ce<sup>4+</sup> 相.

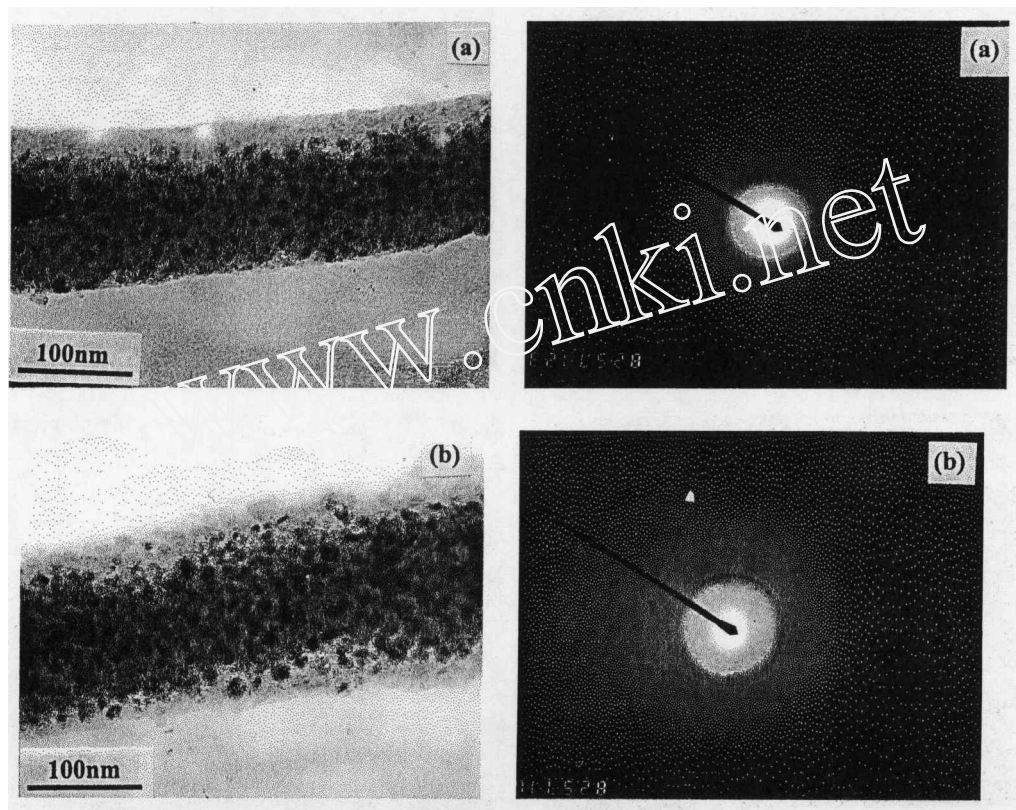


图 3 样品的透射电镜形貌及电子衍射图

Fig. 3 TEM images of the samples

(a) Parent glass; (b) Glass after heat-treatment at 800°C/1.5h

XRD 图谱(图 2)表明, 经 800°C 热处理的样品仍然以非晶态为主, 但已可以观察到金红石相特征峰的出现. 该样品的透射电镜照片上(图 3(b)), 观察到分相区域仍然十分明显, 液滴相的尺寸明显增大到约 30nm. 其电子衍射图已经表现出结晶态的衍射特征, 可清晰观察到环状结构和斑点. 这表明玻璃中已存在微小晶核, 结合 XRD 分析结果可以确定, 此系统中首先形成的是金红石晶核, 并且晶核是从富 Ti<sup>4+</sup>、Ce<sup>4+</sup> 的液滴相中析出. 在 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系玻璃中添加的 TiO<sub>2</sub> 在玻璃核化、晶化时, 往往以含钛的化合物或固溶体的形式析出, 如镁钛铝酸盐、钛酸铝、钛酸镁等<sup>[6,7]</sup>. 这类亚稳含钛化合物的析出促进玻璃主晶相的成核与析晶, 并在进一步加热过程中转化为其它稳定的晶相, 同时伴有  $\beta$ -石英固溶体等的形成. 本实验中首先出现的是金红石相, 并且在更高的温度下也一直稳定存在. 同时, 在整个晶化过程中也没有观察到  $\beta$ -石英固溶体析出. 可能有两个原因, 一是系统中 TiO<sub>2</sub> 的含量比较高, 另一方面 CeO<sub>2</sub> 的加入抑制了  $\beta$ -石英固溶体的析出<sup>[8,9]</sup>.

随着温度的升高, 玻璃在 900°C 时有少量的硅钛铈矿析出, 而到 1000°C 的时候硅钛铈

矿已经同金红石构成材料中的两个主晶相 (见图 2), 并且一直到  $1200^{\circ}\text{C}$  硅钛铈矿都是此系统玻璃中 Ce 的主要存在形式. 图 4(a),(b)) 是  $900$  和  $1000^{\circ}\text{C}$  热处理样品的扫描电镜照片. 可以看到, 材料的显微结构中存在大量的圆形细小颗粒, 尺寸为  $50\text{nm}$  左右, 晶相比比例已明显提高. 由于颗粒尺寸非常小, 难以利用电子探针确定其具体成份. 在  $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$  之间, 微晶玻璃的显微结构没有明显的变化.

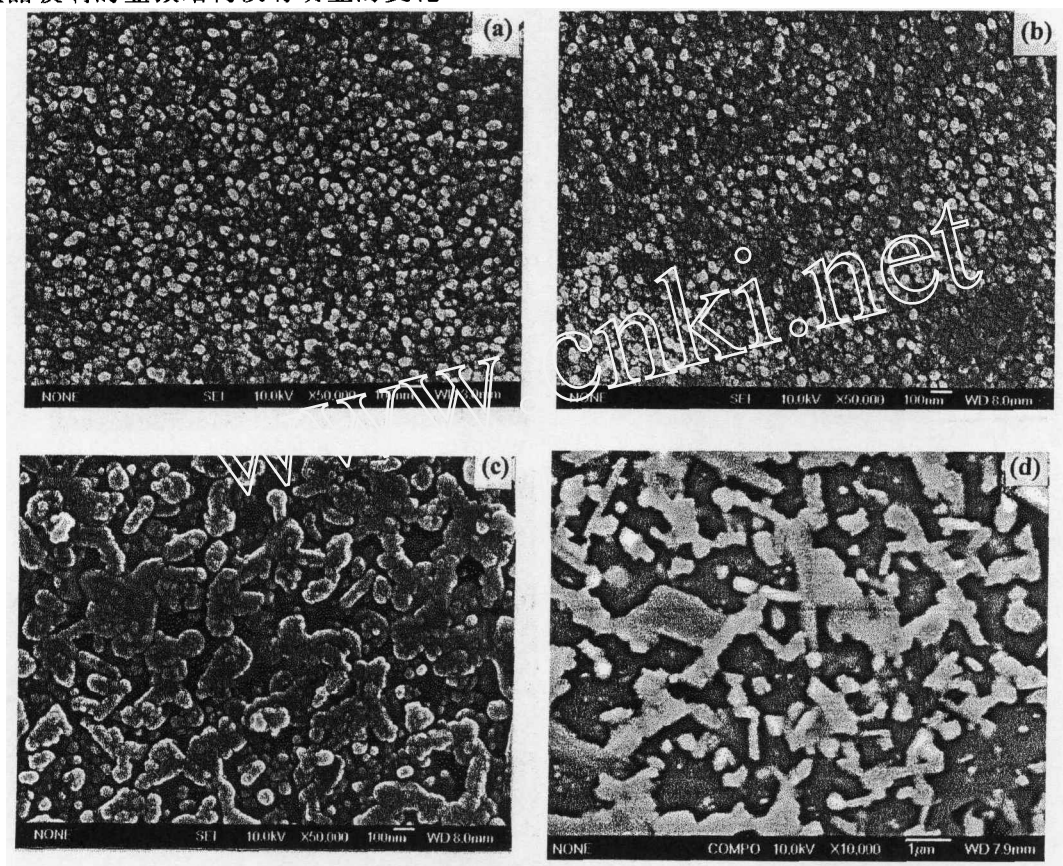


图 4 不同热处理温度下保温 90min 后样品显微结构的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the samples after heat-treatment at different temperatures for 90 min

(a)  $900^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $1000^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $1100^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $1200^{\circ}\text{C}$

当温度升高到  $1100^{\circ}\text{C}$  时, 堇青石相开始析出, 并随着温度的升高, 堇青石的相对含量逐渐增加. 在 SEM 下发现存在大量板状晶体颗粒, 从其形状和衬度来分析, 这些颗粒应为  $\alpha$ -堇青石相. 同时, 金红石已发育成较明显的短棒, 硅钛铈矿也长成为较完整的颗粒. XRD 显示, 在堇青石相析出的同时, 另两种主晶相的相对析出量同样有明显增加, 因此可以判断, 堇青石是通过消耗富  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的连通基体玻璃相析出. 从图 4(c) 中还可以看出, 在堇青石析出的同时, 金红石和硅钛铈矿的晶粒尺寸也迅速变大, 多数晶粒相互间相连, 晶粒间存在分离的玻璃相.

图 4(d) 是样品在  $1200^{\circ}\text{C}$  热处理 1.5h 后的显微结构, 此时晶化已经基本完成, 最后的晶相是由板条状的堇青石, 针状的金红石和小圆颗粒状的硅钛铈矿相组成.

### 3.2 析晶过程中微波介电性能的变化

不同热处理温度的玻璃样品的介电性能测试结果见图 5 和 6. 从图 5 中可以看出, 随着热处理温度的升高, 样品的介电常数随之增加, 并在  $1100^{\circ}\text{C}$  介电常数升高到最高点后开

始下降. 微晶玻璃样品的介电常数和介电损耗的变化规律与样品中存在的晶相种类, 及其相对含量密切相关. 而在本系统中, 金红石相和堇青石相是其介电性能的主要贡献者. 从  $800\sim 1100^\circ\text{C}$  的热处理过程中, 玻璃首先析出介电常数较大的金红石 ( $\epsilon=100.0$ ). 随着温度的升高, 金红石的析出量也不断增加 (见图 2), 这是引起材料介电常数从 9.0 逐步上升到 11.0 的主要原因. 在热处理温度超过  $1100^\circ\text{C}$  时, 堇青石相开始大量析出 (图 2、图 4(c),(d)), 由于堇青石相的介电常数仅为 5.0, 根据混合物法则<sup>[10]</sup>, 材料的介电常数必然随着堇青石相析出量的增加而减小. 微晶玻璃介电常数的变化规律与其在析晶过程中出现的晶相种类及相对含量有明确的对应关系. 利用这种关系, 通过控制热处理工艺条件, 可以在一定的范围内有效调节和控制材料的介电常数.

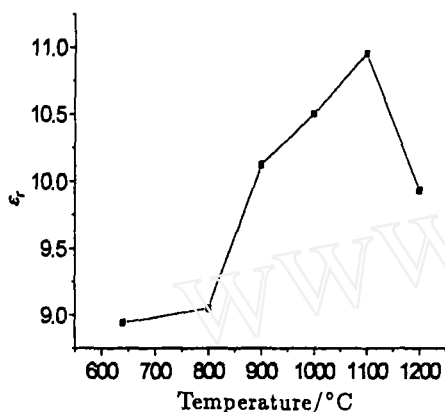


图 5 介电常数  $\epsilon_r$  随热处理温度变化

Fig. 5 Changes of  $\epsilon_r$  with the heat-treatment temperatures

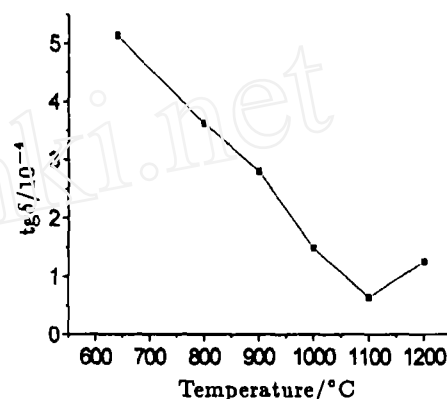


图 6 介电损耗  $\text{tg}\delta$  随热处理温度的变化

Fig. 6 Changes of  $\text{tg}\delta$  with the heat-treatment temperatures

图 6 是材料的介电损耗随热处理温度的变化情况. 从图中可知, 在  $1100^\circ\text{C}$  之前, 材料的介电损耗随热处理温度的升高而减小. 而  $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  之间, 材料的介电损耗有轻微的增加.

微晶玻璃的介电损耗与析出晶相的本征特性、玻璃相的体积分数及其显微结构特征密切相关. 一般情况下, 玻璃相的介电损耗明显高于对应的晶相, 玻璃相的大量存在是引起微晶玻璃较大介电损耗的主要原因<sup>[1]</sup>. 在本实验中, 随着热处理温度的升高, 晶体不断析出, 残余玻璃相不断减少, 所以材料的介电损耗不断减小.

在热处理温度超过  $1100^\circ\text{C}$  以后, 材料介电损耗的略有增加则主要是显微结构的改变造成的. 对于无机材料来说, 在高频 (微波频率) 下, 主要表现为松弛极化损耗和结构损耗. 结构致密, 则材料的介电损耗就小<sup>[11]</sup>. 实验样品在热处理温度达到  $1100^\circ\text{C}$  以前, 晶粒细小, 结构紧密. 在  $1100^\circ\text{C}$  以后, 晶粒尺寸迅速变大, 造成材料整体的结构松散, (图 4(d)). 虽然此时析出的堇青石相的介电损耗很小, 但是两种不同因素作用的结果仍然造成材料的损耗略有增加. 这表明, 微晶玻璃材料的显微结构对微波介电性能有较大的影响, 通过控制材料的晶粒尺寸和显微结构, 可以进一步降低材料的介电损耗.

## 4 结论

1.  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  系玻璃, 在核化晶化之前已经分相, 连通基底相富含  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ , 孤立液滴相富含  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ .

2. 该玻璃在晶化热处理过程中, 金红石首先于 800°C 在富含  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  的孤立液滴相中核化, 然后, 硅钛铈矿于 900°C 开始析出;  $\alpha$ -堇青石相则在 1100°C 以上的高温下, 在富含  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  的连通基底相中大量形成.

3. 随着玻璃晶化热处理温度和晶化程度的提高, 玻璃的介电常数不断提高, 介电损耗则不断下降; 但热处理温度超过 1100°C 以后, 由于具有低介电常数的堇青石的大量析出, 引起材料介电常数的明显下降, 同时, 由于高温下晶粒的粗化导致介电损耗略有上升.

4. 这种通过控制晶化得到的  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  系统微晶玻璃, 由针状的金红石、小圆颗粒状的硅钛铈矿和板条状的  $\alpha$ -堇青石三种晶相构成. 在微波频率下 (10G), 介电常数可在 8~12 范围内调控, 介电损耗可  $< 6 \times 10^{-4}$ , 是一种有使用价值的新型微波介质材料.

### 参考文献

- [1] Mcmillan P W. *Glass-ceramics*. Second edition. London: Academic Press, 1979. 74-85.
- [2] 干福熹主编. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 157
- [3] Partridge G. *Glass Technology*, 1994, 35: 171-182.
- [4] Kim B H. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29: 6592-6598.
- [5] Warren B E, Pines A G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1940, 23: 219.
- [6] 宝志琴, 李家治 (BAO Zhi-Qin, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1981, 9: 1-9.
- [7] Doherty P E, Lee D W, Davis R S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, 50: 77.
- [8] Zdaniewski W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1978, 61 (5-6): 199-204.
- [9] Zdaniewski W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1975, 58 (5-6): 163-169.
- [10] 关振铎, 等. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 1992. 315-316.
- [11] 诸培南. 玻璃与搪瓷, 1988, 17 (6): 1-6.

### Crystallization and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ Glass-ceramics

WANG Nai-Gang, LUO Lan, CHEN Wei, ZHANG Gan-Cheng, CUI Jian-Fei  
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The crystallization process and microwave dielectric properties of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$  system glass-ceramics were studied by means of DTA, XRD, SEM and TEM. The results show that the parent glass has already been two-phase separated before nucleation and crystallization. The droplet phase is rich in  $\text{Ti}^{4+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$ , and the matrix phase is rich in  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ . During heat-treatment of the glass, rutile nucleates in the droplet phase at about 800°C and perrierite appears at 900°C. At 1100°C,  $\alpha$ -cordierite precipitates from the matrix phase. With increasing the heat-treatment temperatures, the crystallized volume fraction of the glass increases, which leads to the increase of the microwave dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and the decrease of the microwave loss ( $\text{tg}\delta$ ). However, at temperatures higher than 1100°C,  $\epsilon_r$  decreases because of the precipitation of large amount of  $\alpha$ -cordierite. At the same time,  $\text{tg}\delta$  increases slightly because of the coarse structure of the crystals. The glass-ceramics obtained by crystallization of the glass have dielectric constant of 8~11, and microwave loss less than  $6 \times 10^{-4}$ .

**Key words** glass-ceramics; crystallization; microwave dielectric property