

文章编号: 1000-324X(2007)01-0035-05

CeO₂ 对镁铝硅钛系统微晶玻璃的相变和介电性能影响

董继鹏, 何 飞, 罗 澜, 陈 玮
(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 运用 DTA、XRD、SEM 等测试手段, 研究了 CeO₂ 添加到 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统后玻璃的形成、相变和介电性能. 研究表明, 在 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统中引入 CeO₂ 可以降低玻璃的析晶倾向, 玻璃的相变过程也随之变化, 随着 CeO₂ 含量的增加, 硅钛锶矿相出现, 金红石和堇青石的相对含量均有所减少, 而硅钛锶矿相的相对含量不断增加. 在微波频率下 (10GHz), 材料的介电常数可在 7.5~10.5 范围内调控, 介电损耗 $<5.5 \times 10^{-4}$.

关 键 词: 微晶玻璃; 微波材料; 镁铝硅钛锶玻璃

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Phase Transition and Dielectric Properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass-ceramics Adding CeO₂

DONG Ji-Peng, HE Fei, LUO Lan, CHEN Wei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The glass-forming, the crystallization process and microwave dielectric properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ system glasses adding CeO₂ were investigated by means of DTA, XRD, SEM. Results show that spontaneous crystallization of the MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ system glasses is obviously prevented with the increase of CeO₂ content. After heat treatment (nucleation at 770°C for 4h and crystal growth at 1200°C for 1.5h) the crystallized volume fraction of rutile and cordierite decrease and that of perrierite increases. The glass-ceramics obtained by crystallization of the glasses have dielectric constant of 7.5~10.5, and microwave loss less than 5.5×10^{-4} .

Key words glass-ceramics; microwave materials; MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-CeO₂ system glass

1 引言

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃因其具有较低的热膨胀系数、较高的机械强度和良好的介电性能是电子器件的理想电介质材料, 在微电子、航天、航空工业有着广泛的应用^[1~3]. 虽然这种材料的介电损耗很低 ($<6 \times 10^{-4}$), 但由于其介电常数较小 (5.0~5.5)^[2], 限制了它在某些领域的应用. 已有的研究工作表明, 在 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃中, 通过引入 TiO₂ 可以有效地提高材料在高频下的介电常数, 但是, 随着 TiO₂ 含量的增加, 玻璃的析晶倾向却迅速增大, 此外, 也有添加 CeO₂ 对堇青石陶瓷相组成和

陶瓷的致密度、弯曲强度和热膨胀系数等性能的影响, 及 CeO₂ 在烧结过程中的作用机理, 在堇青石玻璃中引入 CeO₂, 研究其对材料的相变等的文献报道^[4~7]. 但系统地研究在 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统中引入 CeO₂ 对玻璃的形成、相变和介电性能的影响尚未见报道, 本工作用 DTA、XRD、TEM、SEM 等实验手段, 系统地研究了 CeO₂ 引入后对玻璃的形成、析晶相变过程和性能的影响.

2 实验部分

2.1 样品制备

实验用微晶玻璃的组成见表 1. 制备玻璃所采用

收稿日期: 2006-02-17, 收到修改稿日期: 2006-03-31

作者简介: 董继鹏 (1980-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 陈 玮. E-mail: chenwei@mail.sic.ac.cn

的原料分别为化学纯的轻质氧化镁、硅微粉、钛白粉以及氧化铝和氧化铈。配料混合均匀后用铂金坩埚在硅钼棒电炉中熔制玻璃, 熔制温度为 1520°C , 保温 3h. 将熔好的玻璃液倒在钢板上成型, 放入 700°C 退火炉中保温 1h 后随炉冷却, 得到原始玻璃。

2.2 分析测试

差热分析曲线由 Netzsch STA449C 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, 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 最高试验温度为 1250°C . 热膨胀曲线由 Netzsch DIL402C 型热膨胀分析仪测得, 升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 样品尺寸为 $\phi 6\text{mm} \times 25\text{mm}$. 采用 MDI/JADE5 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha$) 测定样品的 X 射线衍射谱, 并分析热处理后的样品中的晶相组成. 玻璃的分相形貌采用日本 JEOL 公司制造的 JEM-2000X 型透射电子显微镜来观察, 加速电

压为 20kV. 显微结构形貌则由日本电子公司 JSM-6700F 型场发射扫描电镜来观察, 利用附带的能谱仪 (EDS) 测试样品微区成分. 所测试的样品经抛光, 利用 4% 的 HF 酸腐蚀, 表面蒸碳处理. 用 HB8757D 型标量网络分析仪按 GB9633-88 标准第九项 (此标准等同 IEC556 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 10GHz, 谐振模式为 TM_{010} .

3 结果和讨论

为了系统研究 CeO_2 在玻璃中的作用和影响, 选择了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系统某一固定摩尔比的组分, 通过引入不同摩尔数的 CeO_2 , 研究其玻璃形成、相变和性能. 具体组成和玻璃熔制情况见表 1. 玻璃的 DTA 分析见图 1(注: 1、2、3 是样品中未析晶玻璃).

表 1 系列样品成分和玻璃形成情况

Table 1 Composition and glass-forming instance of series glasses

Sample number	MgO /mol	Al_2O_3 /mol	SiO_2 /mol	TiO_2 /mol	CeO_2 /mol	Glass-forming
1	5	6	14	6	—	Bulk crystallization (white)
2	5	6	14	6	0.5	Bulk crystallization (white)
3	5	6	14	6	1.0	Crystallization (white)
4	5	6	14	6	1.5	Uniform glass (yellow-brown)
5	5	6	14	6	2.0	Uniform glass (brown)
6	5	6	14	6	2.5	Uniform dark (dark brown)
7	5	6	14	6	3.0	Uniform dark (dark brown)

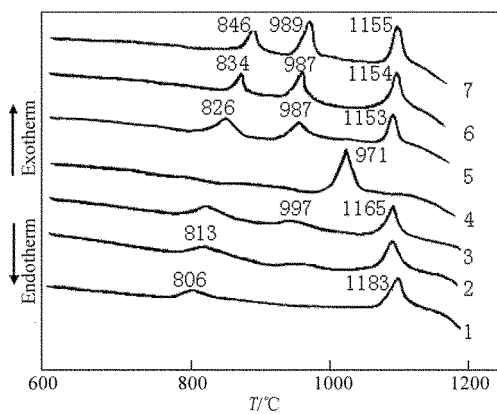


图 1 系列玻璃样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of the glasses

Heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

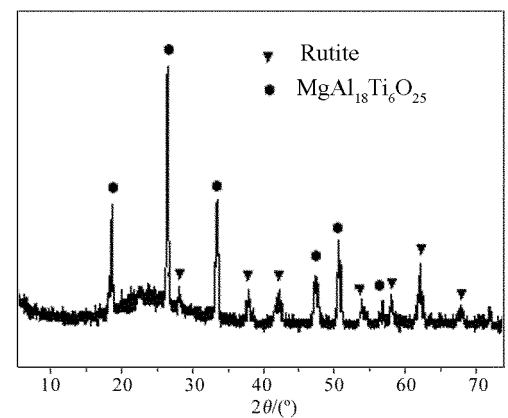


图 2 A1 原始玻璃中析出的晶体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of the crystallization in A1

original glass

从玻璃的熔制结果来看, 在不添加 CeO_2 的情况下, 含 6mol TiO_2 的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃在熔制冷却过程中即析出大量的灰白色晶体, XRD 显示此晶体为金红石和镁铝钛酸盐的混合物 (图 2). 尝试不同的熔制条件, 都无法得到均匀、不析晶的块体材料.

随着 CeO_2 引入和添加量的增加, 析晶情况得到明显缓解, 除 3 玻璃内还有少量析晶, 4、5、6、7 组成均可以得到均匀稳定的玻璃. 这说明引入 CeO_2 可以使此系统玻璃稳定性增加, 玻璃的颜色随 CeO_2 添加量的增加由浅棕黄色逐渐变为深棕褐色.

图 1 的 DTA 曲线 (4 除外) 均可以观察到玻璃在 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 左右出现第一个析晶放热峰, 随着 CeO_2 添加量的增加, 此放热峰的温度逐渐升高, 这也说明 CeO_2 的加入降低了玻璃的析晶倾向. 这是因为, Ce^{4+} 离子半径为 0.103nm , 共价半径为 0.1646nm , 相对于 Ti^{4+} 离子半径 0.068nm 要大, 极化率强, 配位数高, 所以 CeO_2 不能进入玻璃网络, 而是处于网络孔隙或边缘, 但 Ce-O 键的键强是 $(795\pm 13)\text{kJ/mol}$, 比 Ti-O 键的键强 $(661.9\pm 15.5)\text{kJ/mol}^{[10]}$ 要高, 当玻璃中 Ce^{4+} 离子存在时, 一方面它会与 Ti^{4+} 离子争夺氧离子, 干扰金红石晶体的析出, 使其残留在玻璃相中, 另一方面会使一些孤立的阴离子团聚集, 从而使玻璃结构趋于紧密, 提高玻璃的稳定性, 所以 4 号样品的 DTA 曲线上金红石晶体析晶峰甚至消失. 虽然 CeO_2 的加入降低了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CeO}_2\text{-TiO}_2$ 系统微晶玻璃的析晶能力. 但 CeO_2 毕竟属玻璃网络调整体, 随着 CeO_2 的添加量的进一步增加, 该系统玻璃的析晶倾向还是会增大的.

当 CeO_2 的添加量比较小时, 图 1 中 1~3 号样品析晶放热峰比较宽, 呈馒头状, 这是因为其组分中金红石和镁铝钛酸盐的混合物已经析出, 残余玻璃相中该晶相含量已大大减少. 由表 1 可知从 4 之后所研究的系统才完全是均匀的玻璃相.

从差热曲线上还可以看到, 在 950°C 左右, 随着 CeO_2 量的增加, 有一析晶峰逐渐出现, 并且强度也逐渐增大. 研究结果表明, 此温度下出现的析晶峰对应着硅钛铈矿相的析出. 作为 Ce 在此系统微晶玻璃中存在的主要形式, 硅钛铈矿的析出量必然随着 CeO_2 添加量的增加而增加.

图 3 是该系列玻璃经过 $770/4\text{h}$ 核化处理以后, 再在 $1200^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ 晶化处理样品的 XRD 图谱. 样品中各结晶相的相对析出量, 使用比较不同样品中

相同晶相的主衍射峰强度的方法测定. 图 4 是金红石相主衍射峰 $[110]$, 硅钛铈矿相主衍射峰 $[313]$ 和 α -堇青石相主衍射峰 $[100]$ 相对强度随 CeO_2 添加量的增加的变化情况 (由于 4 比较特殊, 图中没有列出). 可以看出, 随着 CeO_2 含量的增加, 金红石

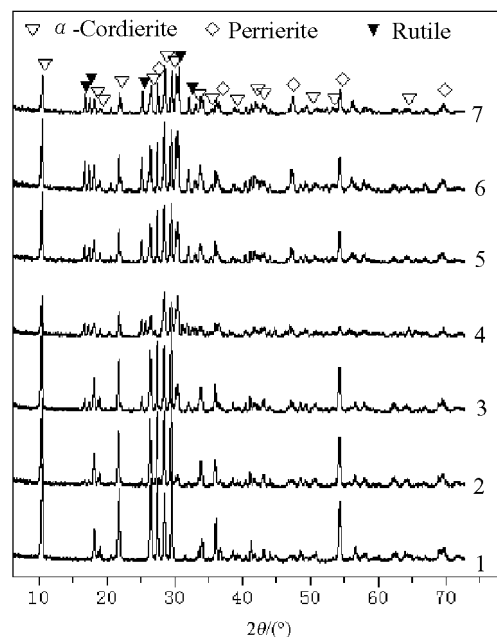


图 3 不同玻璃样品经 $770^\circ\text{C}/4\text{h}$ 核化和 $1200^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ 晶化热处理后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the glasses after heat treatment at 770°C for 4h and 1200°C for 1.5h

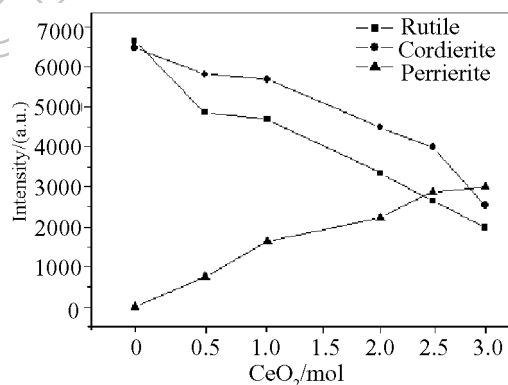


图 4 析出晶相主衍射峰强度随 CeO_2 含量的变化
Fig. 4 Diffraction peak values of main crystals changed with CeO_2 content

Heated at 770°C for 4h and 1200°C for 1.5h

和堇青石的相对含量都有所减少, 但是两者之间的相对含量并没有明显的改变. 与此同时, 硅钛铈矿相的相对含量不断增加. 此外, 微晶玻璃中各晶相组成, 除 1 没有 CeO_2 , 而没有出现硅钛铈矿; 4 玻璃没有金红石出现以外, 其他的都是由金红石、堇青石和硅钛铈矿三个主晶相组成, 并没有其他相的出现. 其中 Ce 主要以硅钛铈矿的形式表现出

来. 随着 CeO_2 量的增加, 玻璃中金红石和堇青石相的衍射强度逐渐降低, 这一方面是由于 Ce^{4+} 离子存在时, 与 Ti^{4+} 离子争夺氧离子, 干扰金红石晶体的析出, 另一方面是由于第三种晶相硅钛铈矿的逐渐增多而造成金红石和堇青石的相对含量降低引起的.

图 5 是该系列玻璃经过 $770^\circ\text{C}/4\text{h}$ 核化处理以后, 再在 $1200^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ 晶化处理样品的扫描电镜照片. 图 5 中 1 是没有添加 CeO_2 的样品的显微结构, 此时, XRD 显示样品中只含有金红石和堇青石两种晶相. 由于晶粒太小, 无法利用电子探针来确定显微结构中晶相的具体组成, 但是从晶体的形貌及照片中反映出来的衬度仍然可以看出, 颜色较深的板条状的晶相为堇青石, 而白色的颗粒状晶粒为金红石相. 此时金红石相没有长大成为常见的针状结构.

当加入少量的 CeO_2 以后, XRD 显示此时玻璃中已经有硅钛铈矿的析出, 此时玻璃中出现的很小的白色颗粒状的晶体为析出的硅钛铈矿相.

从 2 到 7(4 除外), 显微结构的变化趋势是颗粒状的硅钛铈矿的数量愈来愈多, 同时金红石相和堇青石相的量越来越少. 但是, 整体上这种变化渐变式的, 变化的幅度并不大.

在显微结构中, 4 的结构明显与其他样品的不同. XRD 检测到 4 主要是由堇青石相组成, 并含有少量的硅钛铈矿和镁铝钛酸盐. 显微结构也与此完全相符. 照片上的主体是由大片的板状堇青石相构成, 在堇青石之间小的近椭圆状的低衬度晶体很可能为镁铝钛酸盐相, 而散在基底中的白色高衬度的颗粒状晶体应该为硅钛铈矿相.

该系列玻璃经过 $770^\circ\text{C}/4\text{h}$ 核化处理以后, 再在 $1200^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ 晶化处理样品的微波介电性能的测试结果见表 2 和图 6、7. 因为 1、2 玻璃在熔制冷却过程中就强烈析晶, 无法得到块体材料, 因此无法测试电性能. 本实验只对 3、4、5、6、7 五个样品的微波介电性能进行了测试.

从介电常数和介电损耗的变化来看, 除了样品 4 以外, 样品 3、5、6、7 的介电常数和介电损耗都没有明显的变化 - 介电常数在 10 ± 0.5 之间波

表 2 样品 3~7 系列微晶玻璃介电性能

Table 2 ϵ_r and $\text{tg}\delta$ of the glass ceramics of samples 3-7

No.	3	4	5	6	7
ϵ_r	10.11	7.31	9.97	9.96	10.50
$\text{tg}\delta \times 10^{-3}$	5.28	3.10	4.76	4.66	4.77

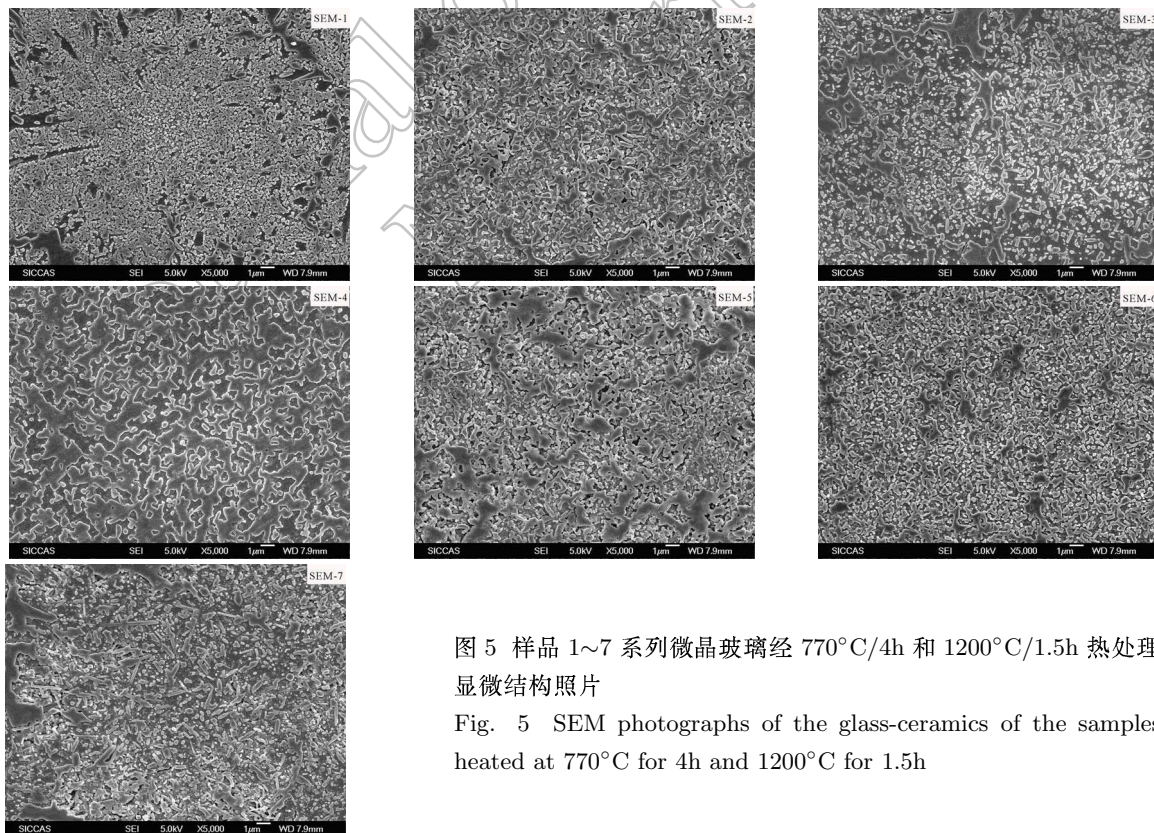


图 5 样品 1~7 系列微晶玻璃经 $770^\circ\text{C}/4\text{h}$ 和 $1200^\circ\text{C}/1.5\text{h}$ 热处理后的显微结构照片

Fig. 5 SEM photographs of the glass-ceramics of the samples 1-7 heated at 770°C for 4h and 1200°C for 1.5h

动, 而介电损耗在 $4.5 \times 10^{-4} \sim 5.5 \times 10^{-4}$ 之间波动. 介电性能的结果说明, CeO_2 添加量的增加并没有对材料的介电性能产生明显的影响. 虽然随着 CeO_2 添加量的增加, 材料的晶相组成发生了变化, 即硅钛铈矿不断增多, 而金红石和堇青石的量不断减少. 但是从测试结果来看, 在此复杂的五元系统中, 多种因素综合作用的结果使材料的介电性能并没有随着 CeO_2 添加量的增加而明显改变.

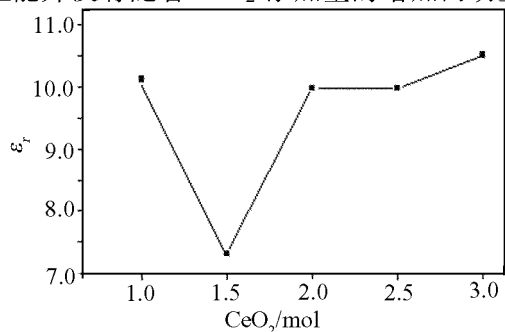


图 6 系统微晶玻璃微波介电常数随 CeO_2 的含量的变化

Fig. 6 Changes of ϵ_r of the glass ceramics with CeO_2 content

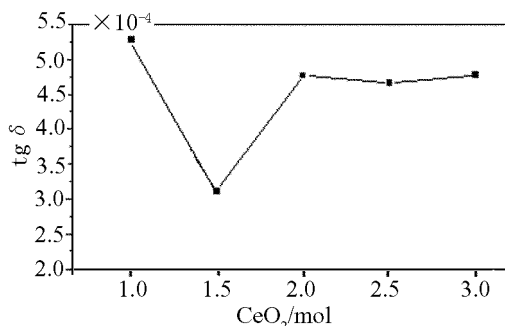


图 7 系列微晶玻璃微波介电损耗随 CeO_2 的含量的变化

Fig. 7 Changes of $\text{tg} \delta$ of the glass ceramics with CeO_2 content

从中也可以看出, 在此系统中, CeO_2 的作用只是用来抑制材料的析晶, 稳定材料的玻璃态, 使 TiO_2 在此系统中的溶解度得以提高, 从而提高材料的介电常数. 而 CeO_2 虽然也构成材料的主晶相之一, 但是其添加量的多少对材料的介电性能并没有明

显的影响.

另外, 由于样品 4 玻璃主要由低介电常数、低介电损耗的堇青石组成, 晶相中不含有高介电常数的金红石相, 所以它的介电常数和介电损耗都很低.

4 结论

1. CeO_2 具有较明显的抑制 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系统玻璃非析晶倾向的作用. 随着 CeO_2 添加量的增加, 玻璃的初始析晶温度不断提高, 玻璃析晶情况得到明显缓解, 可得到稳定均匀的玻璃.

2. 随着 CeO_2 添加量的增加, 材料中出现硅钛铈矿相, 并且其含量逐渐增加, 同时金红石和堇青石相相对含量的减少.

3. CeO_2 引入对材料的微波介电性能没有明显的影响, 当 CeO_2 的添加量为 1.5mol 时, 得到的微晶玻璃主要是由堇青石相组成, 并含有少量的硅钛铈矿和镁铝钛酸盐, 不含金红石相.

参考文献

- [1] James P F. *J Non-Cryst Solids*, 1995, **181**: 1-15.
- [2] Patridge G. *Glass Technol*, 1994, **35** (3): 116-127.
- [3] 千福熹. 玻璃现代科学技术 (下). 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 157-175.
- [4] 赵强, 罗澜, 张干城, 等 (ZHAO Qiang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12** (4): 477-481.
- [5] 王乃刚, 罗澜, 陈玮, 等 (WANG Nai-Gang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (3): 547-552.
- [6] 陈益坤, 罗澜, 陈玮, 等 (CHEN Yi-Kun *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31** (7): 707-710.
- [7] 史志铭, 梁开明, 顾守仁. 清华大学学报 (自然科学版), 2001, **41** (10): 33-36.
- [8] 陈国华, 刘心宇 (CHEN Guo-Hua, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2004, **32** (5): 625-630.
- [9] Sohn S B, Choi S Y. *J Non-Cryst Solids*, 2001, **282**: 221-227.
- [10] 姚允斌. 物理化学手册, 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 99-112.