

MgO/Eu₂O₃ 共掺杂对 Al₂O₃ 陶瓷微波介电性能的影响

张康¹, 李蔚¹, 林慧兴²

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用湿化学法制备了 MgO/Eu₂O₃ 共掺 Al₂O₃ 陶瓷, 研究了不同的 MgO/Eu₂O₃ 掺杂量对 Al₂O₃ 陶瓷物相组成、显微结构和微波介电性能的影响。结果表明: 适量的 MgO/Eu₂O₃ 共掺有助于 Al₂O₃ 的致密化和晶粒生长。在介电性能方面, MgO/Eu₂O₃ 共掺对 Al₂O₃ 陶瓷的介电常数没有明显的影响, 但对介电损耗的影响显著。随着 Eu₂O₃ 含量的增加, Al₂O₃ 陶瓷的 $Q \times f$ 值会呈现先增加后下降的变化趋势。0.05wt% MgO/0.10wt% Eu₂O₃ 共掺的样品在 1590℃ 下保温 4 h 获得的微波介电性能最佳, $\epsilon_r \sim 9.82$, $Q \times f \sim 225, 225$ GHz。 $Q \times f$ 值的这种变化可能与样品微观结构的变化相关。先是随着 MgO/Eu₂O₃ 共掺量的增加, 晶粒尺寸不断增加, 晶界不断减少, 这有利于 $Q \times f$ 值的提高; 接着, 当 MgO/Eu₂O₃ 共掺量进一步增加时, 晶粒尺寸不断下降, 晶界增多, 这会导致样品 $Q \times f$ 值的降低。另外, 应力和第二相也可能对 $Q \times f$ 值的变化产生影响。

关键词: 氧化铝; MgO/Eu₂O₃ 共掺; 微波介电性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of MgO/ Eu₂O₃ Co-doping on the Microwave Dielectric Properties of Al₂O₃ Ceramics

ZHANG Kang¹, LI Wei¹, LIN Hui-Xin²

(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Institute of ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Al₂O₃ ceramics co-doped with MgO/Eu₂O₃ were prepared by wet chemical process. The effects of the content of MgO/Eu₂O₃ co-doping on phase composition, microstructure and microwave dielectric properties of Al₂O₃ ceramics were explored. The experimental results show that suitable contents of MgO/Eu₂O₃ can promote densification and grain growth of Al₂O₃. As to the dielectric properties, the influence of MgO/Eu₂O₃ co-doping on the dielectric constant can be ignored. However, it has a significant impact on the dielectric loss. The $Q \times f$ value increases initially and then decreases as the Eu₂O₃ content increases. Optimized microwave dielectric properties with $\epsilon_r \sim 9.82$, $Q \times f \sim 225, 225$ GHz. can be attained for the samples co-doped with 0.05wt% MgO/0.10wt% Eu₂O₃ sintered at 1590℃ for 4 h. This change of $Q \times f$ value may relate to the change of sample's microstructure. Firstly, when the content of MgO/Eu₂O₃ increases, the grain size increases and the grain boundary decreases, which is beneficial to increase the $Q \times f$ value. Then, as the content of MgO/Eu₂O₃ keeps increase, the grain size decreases and the grain boundary increases, which may lead to decrease $Q \times f$ value. In addition, the presence of strain and second phase may also influence the change of $Q \times f$ value.

Key words: alumina; MgO/Eu₂O₃ co-doping; microwave dielectric properties

在过去的几十年间,随着通讯系统如手机、数字直播卫星和 GPS 导航系统^[1-2]等广泛运用,微波介电材料得以飞速发展。作为一种重要的微波介电材料,Al₂O₃凭借自身优异的性能,如低介电损耗、高热导率和良好的化学稳定性而得到广泛关注。现在 Al₂O₃陶瓷广泛应用于介电谐振器、陶瓷基板和贴片电线中^[3-4]。但是研究发现,Al₂O₃陶瓷的 $Q \times f$ 值不能一直保持高数值,并且不同样品间数值相差较大^[4-7]。进一步研究显示,Al₂O₃陶瓷的 $Q \times f$ 值主要受到晶体结构不完整性的影响,比如点缺陷、晶界、杂质和气孔等^[3]。为了提高 Al₂O₃陶瓷的介电性能(特别是 $Q \times f$ 值),近几年研究人员做了大量的工作^[5-12],其中掺杂是使用最为广泛且有效的手段,常见的掺杂助剂有 MgO、TiO₂、ZrO₂ 和 La₂O₃ 等。Alford 等^[5]在高纯 Al₂O₃粉体中掺杂 TiO₂ 可以获得接近理论密度的低损耗 Al₂O₃陶瓷,在 10GHz 下 $\tan \delta$ 仅有 2×10^{-5} 。Mollá 等^[6]研究发现,Al₂O₃中存在的 Mg 会增加其介电损耗。Chovanec 等^[7]发现,与未掺杂的样品相比,通过共掺杂 3wt% MgO 和 5wt% TiO₂,Al₂O₃陶瓷的介电损耗可降低几个数量级。然而 Chen 等^[8]发现在 Al₂O₃中加入 CaSiO₃ 可有效降低烧结温度,但会导致介电损耗急剧增加。而加入 Y₂O₃ 也会使介电损耗增加^[9]。

最近,王惠君等^[10-12]研究了 MgO/La₂O₃共掺杂对透明多晶 Al₂O₃陶瓷微波介电性能的影响,发现共掺比单掺更能有效地减小 Al₂O₃的介电损耗。比如,掺杂 0.05wt% MgO 的透明 Al₂O₃陶瓷的 $Q \times f$ 值为 199,231 GHz^[10],而 0.05wt% MgO 和 0.05wt% La₂O₃共掺后, $Q \times f$ 值可提高到 215,275 GHz^[11]。通过调节 MgO 和 La₂O₃的含量和比例, $Q \times f$ 值可进一步提高,达到近 300,000 GHz^[12]。MgO/La₂O₃共掺可以大幅度提高 $Q \times f$ 值可能有两种原因:一是共掺条件下,La³⁺在 Al₂O₃中固溶度的增加,引起晶格更大的畸变,在电偶极子附近形成附加应力,从而限制电偶极子的运动,降低样品的介电损耗;二是共掺导致第二相更易蒸发,介电损耗也下降^[12]。

Eu³⁺和 La³⁺有着相同的化合价(+3)和相近的离子半径(Eu³⁺117 pm, La³⁺115 pm),两者化学性质有一定的相似,鉴于非透明的普通 Al₂O₃陶瓷应用更加广泛,本工作研究 MgO/Eu₂O₃共掺杂对其微波介电性能的影响。

1 实验方法

选择高纯 α -Al₂O₃(99.95%)为原料,通过湿化学

法制备掺杂粉体。先将 Al₂O₃粉末分散在去离子水中,然后将 MgO(以硝酸盐形式引入)和 Eu₂O₃加入 Al₂O₃悬浮液中,其中 MgO 掺杂量固定为 0.05wt%,Eu₂O₃的掺杂量由 0.03wt%增至 0.2wt%。滴加氨水直至悬浮液 pH 为 9。搅拌均匀后,80℃干燥并过 180 μ m 筛。最后,所有粉末干压成 $\phi 16$ mm \times 12 mm 的圆柱,并在 1590℃烧结 4 h。

采用阿基米德排水法测试陶瓷片的体积密度,并计算出相应的相对密度;采用德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪分析烧结样品的相组成;利用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的显微结构;采用截线法测量样品热压缩后的平均晶粒尺寸^[13];利用 Hakii-Coleman 介质柱谐振法测量样品的介电常数 ϵ_r 和 $Q \times f$ 值^[14-15]。

2 结果与讨论

图 1 为 0.05wt% MgO 和不同含量 Eu₂O₃共掺 Al₂O₃陶瓷的相对密度变化曲线,从图中可以看出,随着 Eu₂O₃掺杂量的不断增加,共掺样品的密度也不断增大,当 Eu₂O₃的掺杂量增至 0.15wt%时,样品相对密度可达到 98.5%;继续提高 Eu₂O₃掺杂量,样品的致密度未发生明显变化。由此可以看出,适当量的 MgO/Eu₂O₃共掺可以有效地促进氧化铝陶瓷的烧结致密化。

图 2 是 0.05wt% MgO 和不同含量 Eu₂O₃共掺 Al₂O₃陶瓷的 XRD 图谱。随着 Eu₂O₃掺杂量的增加,样品均具有单一的刚玉相(PDF#10-0173),并未观察到第二相的衍射峰。造成这种现象有两种原因:一种是样品没有生成第二相,掺杂离子已经全部固溶进入 Al₂O₃晶格;另一种是生成了第二相,但

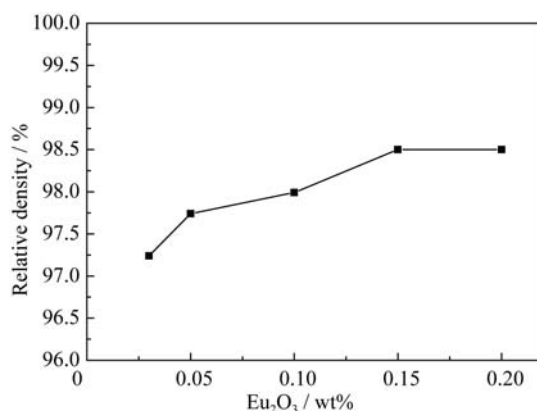


图1 0.05wt% MgO 和不同含量 Eu₂O₃共掺的 Al₂O₃陶瓷的相对密度

Fig. 1 Relative densities of Al₂O₃ ceramics co-doped with 0.05wt% MgO and different amounts of Eu₂O₃

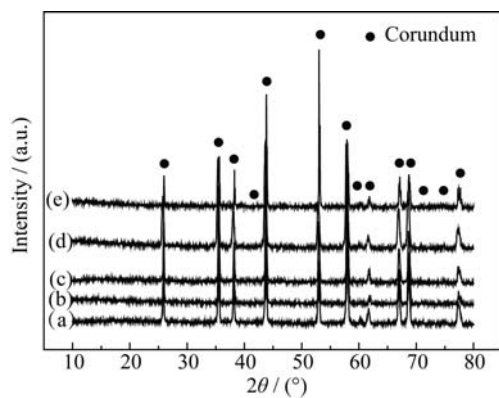


图 2 0.05wt% MgO 和不同含量 Eu_2O_3 共掺 Al_2O_3 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Al_2O_3 ceramics co-doped with 0.05wt% MgO and different Eu_2O_3 contents

(a) 0.03wt%; (b) 0.05wt%; (c) 0.10wt%; (d) 0.15wt%; (e) 0.20wt% Eu_2O_3

其含量低于 XRD 的检测下限, 或者该相可能为无定形相或玻璃相, 造成 XRD 无法检测^[10]。

图 3 是不同 Eu_2O_3 掺杂量样品表面的 SEM 照片以及对应样品的晶粒平均尺寸, 从图中可以看出, 当 Eu_2O_3 掺杂量为 0.03wt% 时, 样品中存在明显气孔; 随着 Eu_2O_3 掺杂量的增加, 样品的气孔不断减少, 当 Eu_2O_3 掺杂量为 0.15wt% 时, 气孔基本消失, 但当 Eu_2O_3 掺杂量继续增加到 0.20wt% 时, 又可观察到少量细小的气孔出现, 说明当 Eu_2O_3 掺杂量 $\leq 0.15\text{wt}\%$ 时, 随着 Eu_2O_3 掺杂量的不断提高, 样品的致密度也在提高, 这与图 1 密度的变化趋势一致。另外, 从图 3 还可看出, 不同掺杂量的样品均具有典型的等轴状晶粒, 说明掺入 Eu_2O_3 不改变晶粒的形貌。不过, 晶粒的尺寸则明显不同。当 Eu_2O_3 的掺杂量从 0.03wt% 升到 0.10wt%, 样品的平均晶粒尺寸从 $2.65\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $4.45\text{ }\mu\text{m}$, 说明合适的 Eu_2O_3 掺杂量有助于 Al_2O_3 晶粒的生长。而当掺杂量增至 0.20wt%, 晶粒尺寸降到 $3.12\text{ }\mu\text{m}$ 。这可能是由于掺杂量过高, 会在晶界处富集, 抑制了晶粒的生长^[16]。

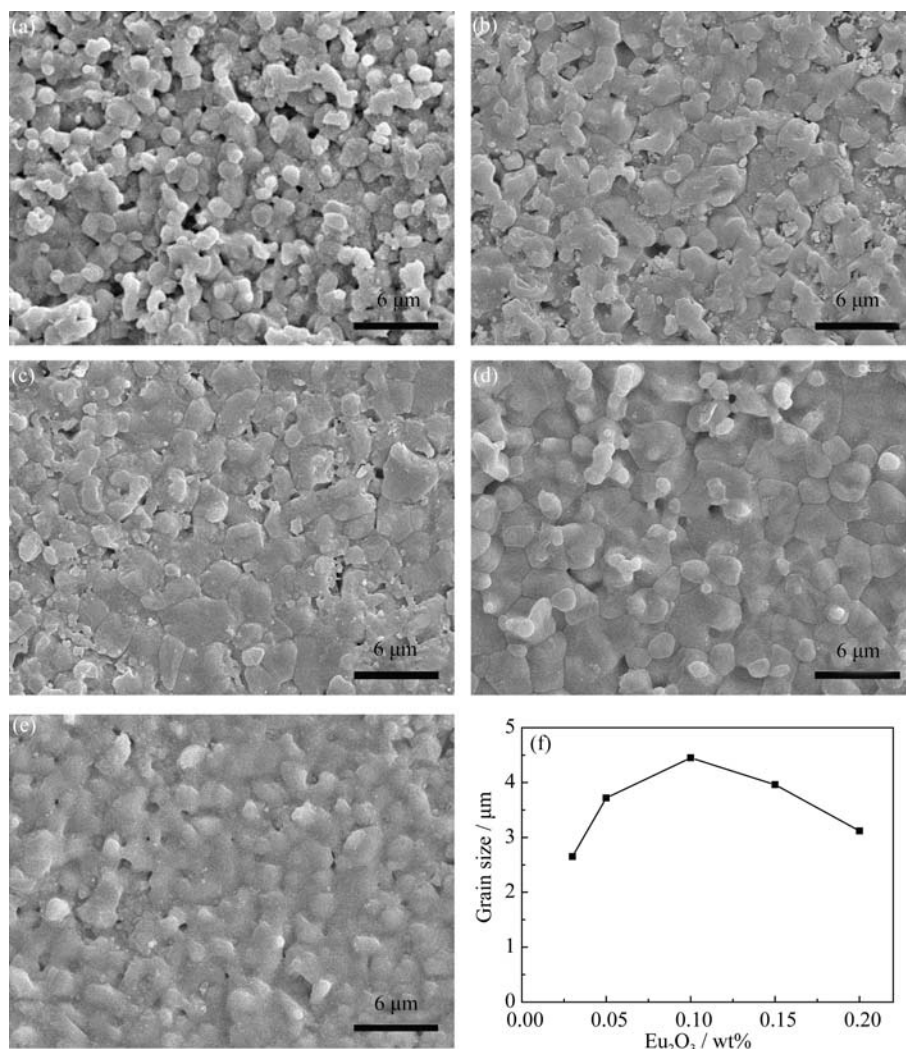


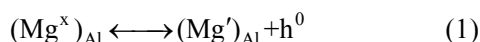
图 3 (a~e) 不同 Eu_2O_3 掺杂量样品的扫描电镜照片和 (f) 晶粒的平均尺寸

Fig. 3 SEM images of the samples doped with different Eu_2O_3 contents (a-e) and the curve of average grain sizes (f)

当掺杂量为 0.20wt%时,晶粒表面覆盖了一层玻璃状物质,结合前面 XRD 的结果,推测是形成的无定形第二相。

图4是不同 Eu₂O₃ 掺杂量样品的微波介电性能变化,可以看出,样品的介电常数 ϵ_r 在 9.77~9.88 之间波动,说明 MgO/Eu₂O₃ 共掺对样品的介电常数影响较小。但另一方面, $Q \times f$ 值的变化则非常明显。先是随着 Eu₂O₃ 掺杂量从 0.03wt%增至 0.10wt%,样品的 $Q \times f$ 值从 96,151 GHz 迅速增至 225,225 GHz。但随着掺杂量继续增加, $Q \times f$ 值不断下降,当 Eu₂O₃ 掺杂量达到 0.20wt%时, $Q \times f$ 值降至 178,710 GHz。比较图3和图4, $Q \times f$ 值的这种变化可能与 Eu₂O₃ 的掺入导致 Al₂O₃ 陶瓷结构上的一些变化相关。

首先,从图3可以看到,当 Eu₂O₃ 掺杂量从 0.03wt%增至 0.10wt%时,晶粒尺寸不断增大,晶界数量不断减少,从而晶体中的缺陷相应减少,这会使得 $Q \times f$ 值增大^[3]。当只有 MgO 掺入 Al₂O₃ 时, Mg²⁺固溶入 Al₂O₃ 晶格取代 Al³⁺的位置,相应的缺陷方程如式(1)所示:



从上述缺陷方程可知,由于两种离子价态不同, Mg²⁺取代 Al³⁺的位置会带负电,它与相邻空穴相互吸引会形成电偶极子,在外电场作用下高速振动,引起介电损耗的增加,降低 $Q \times f$ 值^[6]。

当 MgO 与 Eu₂O₃ 共掺时, Eu³⁺的掺杂可以进入晶格里的间隙位置或同价取代 Al³⁺,由于 Eu³⁺的离子半径(117 pm)远高于 Al³⁺(54 pm)和 Mg²⁺(72 pm),容易引起晶格畸变,在电偶极子附近形成附加应力,从而限制了电偶极子的运动,降低了样品的介电损耗,同样可以提高样品的 $Q \times f$ 值。类似的机理也可解释掺 MgO、TiO₂ 的 Al₂O₃ 中的介电损耗下降的现象^[5-6]。

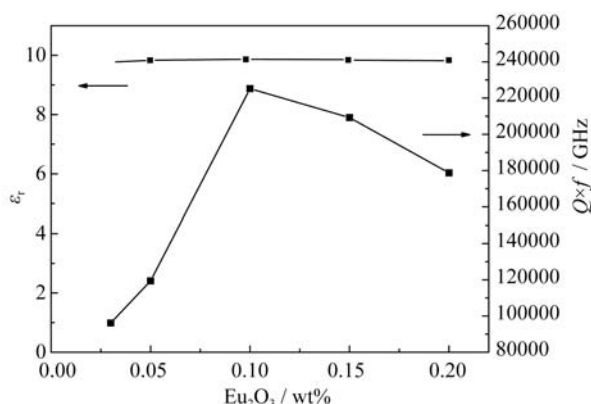


图4 不同 MgO/Eu₂O₃ 共掺样品的微波介电常数和 $Q \times f$ 值
Fig. 4 Dielectric constants and $Q \times f$ values of samples with different amounts of MgO/Eu₂O₃ co-doped

但是,当 Eu₂O₃ 掺杂量超过 0.10wt%时,从图3可以看到,所得样品的晶粒尺寸减少,相应地,晶界开始增加,这就会导致缺陷的增加和 $Q \times f$ 值下降。另外,从图3(e)可以看到,掺杂 0.20wt% Eu₂O₃ 的样品中可观察到玻璃相。由于玻璃相结构较疏松,其存在可能导致较大的介电损耗^[17-19],故此处玻璃相的存在也可能会导致 Al₂O₃ 陶瓷 $Q \times f$ 值的降低。

3 结论

实验以高纯 α -Al₂O₃ 为原料,采用湿化学法制备了 MgO 和 Eu₂O₃ 共掺的 Al₂O₃ 陶瓷。考察了不同 MgO/Eu₂O₃ 共掺比例对样品结构与介电性能的影响。通过研究得出以下结论:

1) 适量掺杂 Eu₂O₃ 有助于 Al₂O₃ 的致密化和晶粒的生长。

2) MgO/Eu₂O₃ 共掺对 Al₂O₃ 陶瓷的介电常数没有明显的影响,但对介电损耗的影响非常显著,掺杂一定量的 Eu₂O₃ 可以提高样品的 $Q \times f$ 值,但过高的掺杂反而使损耗增加。

3) 0.05wt%MgO/0.10wt%Eu₂O₃ 共掺的样品微波介电性能最佳, $\epsilon_r \sim 9.82$, $Q \times f \sim 225,225$ GHz。

参考文献:

- [1] WAN JALAL W N, ABDULLAH H, ZULFAKAR M S, et al. ZnAl₂O₄-based microwave dielectric ceramics as GPS patch antenna: a review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2013, **72**(4): 215–224.
- [2] SHEN C H, LIN S H, PAN C L. Structure, dielectric properties, and applications of (Na_{0.5}Sm_{0.5}) TiO₃-modified (Mg_{0.95}Ni_{0.05})TiO₃ ceramics at microwave frequency. *Materials Research Bulletin*, 2015, **65**(1): 169–174.
- [3] PENN S J, ALFORD N M N, TEMPLETON A, et al. Effect of porosity and grain size on the microwave dielectric properties of sintered alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80**(7): 1885–1888.
- [4] HUANG C L, WANG J J, HUANG C Y. Microwave dielectric properties of sintered alumina using nano-scaled powders of α alumina and TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(5): 1487–1493.
- [5] ALFORD N M N, PENN S J. Sintered alumina with low dielectric loss. *Journal of Applied Physics*, 1996, **80**(10): 5895–5898.
- [6] MOLLÁ J, MORENO R, IBARRA A. Effect of Mg doping on dielectric properties of alumina. *Journal of Applied Physics*, 1996, **80**(2): 1028–1032.

- [7] CHOVANEC J, GALUSEK D, RÁHEM J, *et al.* Low loss alumina dielectrics by aqueous tape casting: the influence of composition on the loss tangent. *Ceramics International*, 2012, **38**(5): 3747–3755.
- [8] CHEN J M, WANG H P, FENG S Q, *et al.* Effects of CaSiO_3 addition on sintering behavior and microwave dielectric properties of Al_2O_3 ceramics. *Ceramics International*, 2011, **37**(3): 989–993.
- [9] SONG K X, WU S Y, CHEN X M. Effects of Y_2O_3 addition on microwave dielectric characteristics of Al_2O_3 ceramics. *Materials Letters*, 2007, **61**(16): 3357–3360.
- [10] WANG H J, LI W, TERNSTRÖM C, *et al.* Effect of Mg doping on microwave dielectric properties of translucent polycrystalline alumina ceramic. *Ceramics International*, 2013, **39**(2): 1583–1586.
- [11] WANG H J, LIN H X, LI W, *et al.* Effect of La doping on microwave dielectric properties of translucent polycrystalline alumina ceramic. *Ceramics International*, 2013, **39**(5): 4907–4911.
- [12] YUAN L, WANG H J, LIN H X, *et al.* Effect of $\text{MgO}/\text{La}_2\text{O}_3$ co-doping on the microstructure, transmittance and microwave dielectric properties of translucent polycrystalline alumina. *Ceramics International*, 2014, **40**(1): 2109–2113.
- [13] MENDELSON M I. Average grain size in polycrystalline ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1969, **52**(8): 443–446.
- [14] HAKKI B W, COLEMAN P D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. *Microwave Theory and Techniques, IRE Transactions on*, 1960, **8**(4): 402–410.
- [15] COURTNEY W E. Analysis and evaluation of a method of measuring the complex permittivity and permeability microwave insulators. *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 1970, **18**(8): 476–485.
- [16] BRULEY J, CHO J, CHAN H M, *et al.* Scanning transmission electron microscopy analysis of grain boundaries in creep-resistant yttrium-and lanthanum-doped alumina microstructures. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(10): 2865–2870.
- [17] 关振铎. 无机材料物理性能. 清华大学出版社, 1992: 333–334.
- [18] PANG L X, WANG H, ZHOU D, *et al.* Sintering behavior and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{6-3x}\text{Nd}_{8+2x}\text{Ti}_{18}\text{O}_{54}$ ($x=2/3$) ceramics coated by H_3BO_3 -TEOS Sol-Gel. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, **123**(2): 727–730.
- [19] SAYYADI-SHAHRAKI A, TAHERI-NASSAJ E, HASSANZADEH-TABRIZI S A, *et al.* Low temperature cofirable $\text{Li}_2\text{Zn}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ microwave dielectric ceramic with $\text{Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glass additive. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, **25**(1): 355–360.