

超细 CeO_2 的微波辅助加热合成及其抛光性能

郝仕油

(浙江省固体表面反应化学重点实验室, 浙江师范大学化学系, 金华 321004)

关键词: 超细 CeO_2 ; 抛光; 微波辅助加热

中图分类号: O614.13; TF 123.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-1012-05

Ultrafine CeO_2 : Microwave-Assisted Heating Preparation and Polishing Properties

HAO Shi-You

(Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surface, Department of Chemistry,
Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract: Ultrafine CeO_2 were prepared by microwave-assisted heating process and high temperature calcination. The precursor($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$) was analyzed by TG-DSC, which revealed that the product was CeO_2 . The product was characterized by XRD, Laser Raman spectrum, field-emission scanning electron micrograph (FE-SEM), Atomic Force Micrograph (AFM), respectively. The results of XRD and Raman spectroscopy characterization show that the product has the cubic fluorite-like structure. FE-SEM exhibits that the grain size distribution of product prepared by high temperature calcination is wide and that the particle of product synthesized by microwave-assisted heating process is symmetrical. Optical glass was polished by CeO_2 prepared by microwave-assisted heating and high temperature calcination respectively. AFM micrograph proves that the polishing effect of CeO_2 prepared by microwave-assisted heating is better than that of CeO_2 synthesized by high temperature calcination.

Key words: Ultrafine CeO_2 ; polishing; microwave-assisted heating

0 引 言

铈基抛光粉因具有切削能力强、抛光时间短、抛光精度高、操作环境清洁、比其他抛光粉的使用效果佳等优点,被人们称为“抛光粉之王”。在铈基复合氧化物的抛光研究中主要通过掺杂其他氧化物从而提高抛光能力^[1,2]。由于硬度均匀、纯度高,抛出的表面无污染,高铈抛光粉(含氧化铈 99%以上)常用于特种玻璃精密光学仪器、激光晶体和半导体元件等的抛光^[3,4]。在化学机械抛光(CMP)中,很多研磨剂首选 CeO_2 ^[5-9]。目前有很多合成超细 CeO_2 的方法:如化学

机械法^[10],微乳法^[11],声化学法^[12],均相沉淀法^[13],溶胶-凝胶法^[14],水热合成法^[15],微波诱导燃烧法^[16]等。在这些方法中,大部分产品的获得都要经过前驱物的高温煅烧,这就使得产物容易团聚,相应产品粒径分布较宽。有时在前驱物中加入分散剂防止团聚的产生,但效果不是很理想。理想高铈抛光粉要求产物粒径分布窄,这就要寻求其他更为有效的方法来合成抛光用 CeO_2 。本工作利用微波辅助方法加热高纯 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 合成 CeO_2 , 同时与传统加热方式合成的 CeO_2 进行相关性能的对比分析。通过 CMP 的相关抛光机理对不同性能 CeO_2 的抛光效果进行分析。

收稿日期:2008-03-07。收修改稿日期:2008-05-05。

浙江省教育厅资助项目(No.KYZSKY06053);国家自然科学基金资助项目(No.20672101)。

E-mail:sky54@zjnu.cn;Tel: 0579-82282384

作者:郝仕油,男,34岁,硕士,讲师;研究方向:稀土及相关材料。

1 实验部分

1.1 样品制备

CeO_2 采取两种方法获得:方法一为高温煅烧 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, 煅烧温度分别为 300、400、500 和 600 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 2 h; 方法二为微波辅助加热法, 采用图 1 的实验装置合成 CeO_2 , 前驱物 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 放在样品盒内, 微波吸收剂位于由内外相间的两陶瓷坩埚中间, 微波加热时间在 7 min 之内。

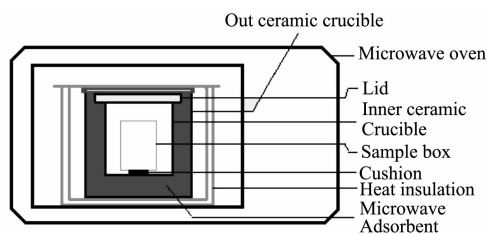


图1 微波辅助加热装置

Fig.1 Setup for microwave-assisted heating preparation

1.2 样品的表征与性能测试

差热-热重在 Shimadzu 公司 TGA-50H 型上进行, 氧气氛围, 加热速率为 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。X 射线粉末衍射(XRD)在飞利浦公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418\text{ nm}$), Ni 滤波片滤波, 工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速度为 0.08 $^{\circ}\cdot\text{s}^{-1}$, 扫描范围(2θ)为 20~85 $^{\circ}$, 步宽为 0.04 $^{\circ}$, 采用半导体阵列探测器(X'Celerator)测量 X-射线的衍射强度。拉曼光谱实验在 Renishaw 公司 RM1000 型显微共聚焦激光拉曼光谱仪上进行, 激光波长(He-Ne, ca. 3 mW)为 632.8 nm, 扫描范围为 100~1 000 cm^{-1} 。扫描电镜图片从 FE-SEM(Hi-tachi, S-4800)上获得。原子力显微照片在 Veeco 公司 EnviroScope+ECM-2 型扫描探针显微镜上获得。产物的抛光性能评价在沈阳科晶生产的 UNIPOL-1202 型精密磨抛机(图 2 为该装置的示意图)上进行; 光学玻璃与加载物粘结在

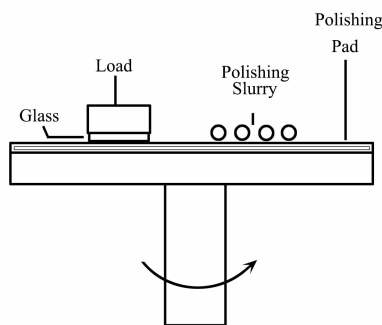


图2 抛光设备结构示意图

Fig.2 Schematics of polishing process

一起, 被平整化的玻璃面与聚氨酯抛光垫相接触, 抛光时通过抛光机轴承的转动使抛光浆料与抛光垫和被平整化的玻璃面接触, 抛光浆料由一定比例的 CeO_2 超细粉和分散剂的混合水溶液组成, 抛光操作过程中抛光浆料可循环使用。抛光速率由抛光前后玻璃的相对质量差来评价, 抛光平面的粗糙度由原子力显微镜来观测。评价不同性能 CeO_2 的抛光效果时, 抛光浆料中 CeO_2 的质量百分比, 抛光机轴承转速, 加载物重量, 抛光时间, 抛光时环境温度, 被抛光玻璃面的形状、大小等因素相同, 玻璃粗糙度相似。

2 结果与讨论

2.1 前驱物热行为分析

图 3 为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的热分解曲线图, 从图中可知 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 随温度的上升有 2 个失重过程: A 和 B。其中 A 过程对应失重率约为 12.5%, 可能为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 表面的吸附物质(CO_2 、 H_2O 等)的脱附, 此过程在 200 $^{\circ}\text{C}$ 之前完成, 相应地在 113.4 $^{\circ}\text{C}$ 有一尖锐的 DSC 吸热峰对应; B 过程对应失重率约为 25%, 主要为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的热分解过程, 此过程在 580 $^{\circ}\text{C}$ 左右已基本完成, 在 286 $^{\circ}\text{C}$ 有 1 个 DSC 吸热峰相对应。 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的热分解产物可能为 Ce_2O_3 , 即 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 \uparrow$; 也可能为 CeO_2 , 即 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 先热分解为 Ce_2O_3 , Ce_2O_3 然后在空气中被氧化, 即 $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2$ 。根据计算可知 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 分解为 Ce_2O_3 时的理论失重率为 28.7%, 而分解为 CeO_2 时的理论失重率为 25.2%, 由 TG-DSC 分析可知在 580 $^{\circ}\text{C}$ 左右 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 的分解机理为: $2\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CeO}_2 + 6\text{CO}_2 \uparrow$ 。从图中还可以看出在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右时

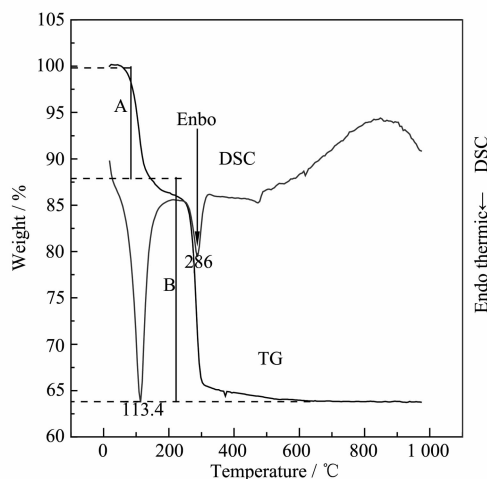


图3 前驱物的 TG-DSC 分析

Fig.3 TG-DSC analysis of precursor

$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 已基本分解成为目标产物,此温度以后在 TG 曲线上还有一小段失重峰,这可能与碳的氧化有关。

2.2 产物结构分析

图 4 为两种不同方法合成产物的 XRD 图。高温煅烧温度分别为 300、400、500、600 $^{\circ}\text{C}$ 。微波辅助加热情况为:a 为 85% 的微波强度,微波定时 6.5 min (wb-6.5 min);b 为 85% 的微波强度,微波定时 3 min (wb-3 min)。从图中可知 300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧时前驱物还未分解完全,因为在 XRD 图上有许多杂峰;400 $^{\circ}\text{C}$ 时杂峰基本消失,各晶面峰已基本成形;600 $^{\circ}\text{C}$ 时各晶面峰已完全出现,但(400)、(331)、(420)等晶面峰不是十分尖锐。以上分析情况与 TG-DSC 结构相同。微波辅助加热方式获得的产物各晶面峰都十分明显,说明产物晶体已成长完善。对比 a 和 b 可见随着微波时间的增长,产物相应的峰变得更尖锐,说明微波时间越长,产生的温度越高。所有晶相(300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧的产物除外)与 ICDD 卡片(立方 CeO_2 , PDF 编号:81-0792)进行比较,结果发现所有样品具有与萤石相似的结构,因此可推知两种方法合成的产物均为立方 CeO_2 。

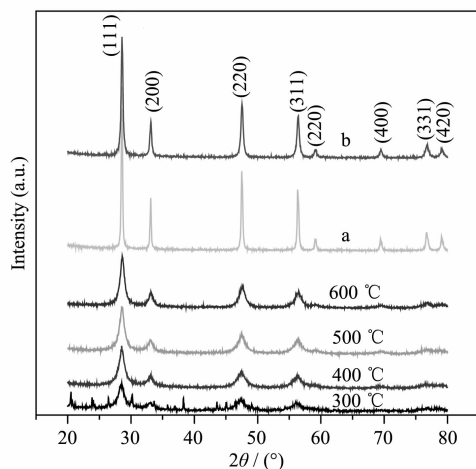


图 4 产物的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of product

图 5 为产物的 Raman 光谱图,从中可看出在 100~1 000 cm^{-1} 之间所有产物在 460~465 cm^{-1} 有单一峰。据文献^[17]可知:在 460~465 cm^{-1} 之间的 Raman 振动峰归属于萤石结构中 Ce-O 键的活性振动模式。在 Raman 图谱中,从下往上,振动峰越来越尖锐,且半高峰宽越来越窄,说明产物晶型越来越完善;这些分析与 XRD 分析结果相同。Raman 分析可再次说明产物为单一立方相的 CeO_2 。

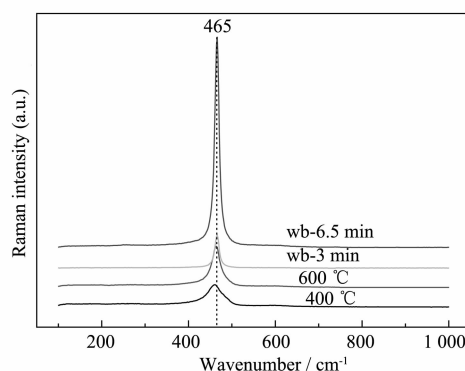
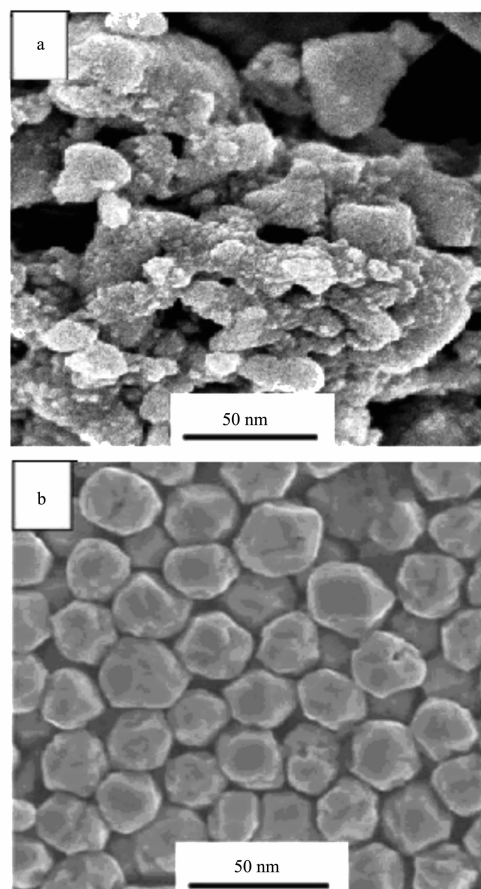


图 5 产物的激光 Raman 光谱图

Fig.5 Laser Raman spectra of product

2.3 产物形貌分析

图 6 为产物的外观形貌图,其中图 6-a 为 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 的 SEM 照片,图 6-b 为 wb-6.5 min 时的 SEM 照片。从 6-a 可知产物的颗粒之间有一定的团聚,且颗粒粒径有的比较大,有的相对较小;而用微波辅助加热方式获得的产物粒径分布较窄,且都在



a: calcination at 600 $^{\circ}\text{C}$,

b: product obtained by microwave assisted heating

图 6 产物的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the products

50 nm 以下(图 6-b)。以上现象的出现与加热方式有极大的关系,因为微波加热与传统加热方式不同,传统加热是从物质外部开始加热,再通过物质的热辐射、热对流和热传导,把热量传到内部,这样不但耗时较长,在加热过程中存在较大的温度梯度,使产物易团聚;而微波加热与传统加热方式相反,它是从物质内部开始加热,再由内部传到外部,虽然加热过程中也存在温度梯度,但耗时少;微波辅助加热结合传统加热和微波加热两者的特点,内外加热可同时进行,因此在加热过程中温度梯度存在的几率很小甚至为零,所以获得的产物颗粒较小,且粒径分布窄。

2.4 抛光及其结果分析

根据 TG-DSC 和 XRD 分析结果,本研究分别选择 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧和用 6.5 min 微波辅助加热获得的产物进行抛光对比实验,玻璃抛光后表面的显微结构分别见图 7-a 和 b,实验具体结果见表 1。从图 7 可知:用高温煅烧的产物抛光玻璃表面相对用微波辅助方法获得的产物抛光后的玻璃表面要粗糙,且在某些地方有较严重的划痕。

表 1 为两种不同形貌 CeO_2 抛光后的相关参数,其中 R_a 和 RMS 分别为玻璃的平均粗糙度及其均方根值,相对抛削量(比较抛光大速率)为玻璃抛光前后质量差与其自身质量比值的百分数。从表 1 可知:用微波辅助加热合成的 CeO_2 抛光后不但玻璃平整度要好(体现在相应的 R_a' 和 RMS' 值上),且相对抛

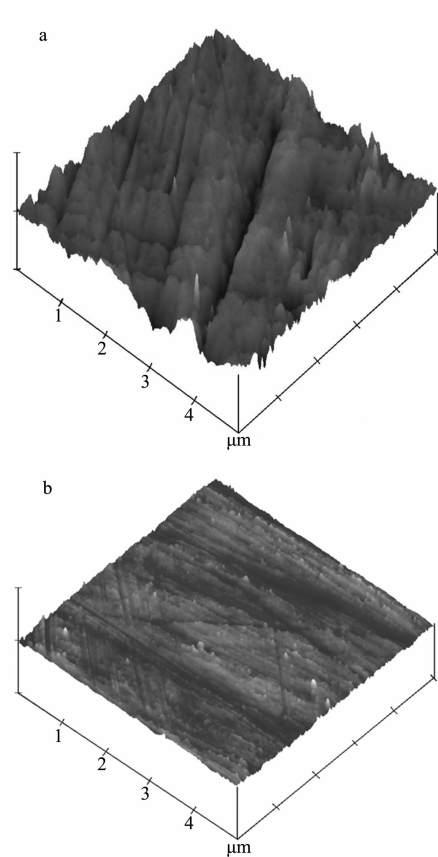


图 7 不同性能 CeO_2 抛光玻璃后的 AFM 显微图

Fig.7 AFM micrographs of glass surface polished by different property CeO_2

削量高,说明用微波辅助加热合成的 CeO_2 不但抛光大速率大,且抛光质量高。

表 1 不同性能 CeO_2 的合成方法及相应抛光参数

Table 1 Preparation method and corresponding polishing Parameters of different properties CeO_2

Preparation method	Parameters of polishing				
	R_a / nm	RMS / nm	R_a' / nm	RMS' / nm	Relative removal / %
600 $^{\circ}\text{C}$ Calcination	4.027	5.119	1.533	2.059	0.34
Heating by microwave	3.198	4.003	0.643	0.834	0.86

(Note: R_a , RMS and R_a' , RMS' describing the coarseness of glass surface before and after polishing respectively)

Rajendran 等^[18]用计算机模拟方法证实:在 CMP 过程中由于磨料粒子与被抛光二氧化硅晶片表面之间的相互运动产生机械力而导致在 SiO_2 晶片表面产生相应的化学键的断裂和形成过程,首先是 SiO_2 中部分 Si-O 键断裂,其次是 CeO_2 中部分 Ce-O 键的断裂,然后是新的 Si-O 键的形成(其中 O 原子来自于 Ce-O 键的断裂),因而使 CeO_2 和 SiO_2 通过桥氧连接起来形成 Si-O-Ce 键。用简单的示意图(图 8)^[19]可解释抛光过程中一些参数的变化。在此示意图中把磨料粒子近似看成球形粒子(半径为 R),此粒子在一

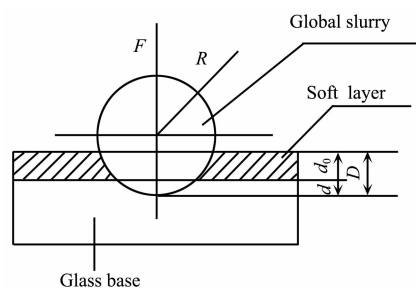


图 8 磨料粒子与玻璃表面接触模型示意图

Fig.8 Schematics of contacting model between abrasive particle and glass surface

定的压力 F 下即可穿过软化层(厚度为 d_0)又可以与玻璃基底相嵌入(厚度为 d), D 为磨料粒子嵌入玻璃表面的最大深度, 抛光后玻璃表面的粗糙度与 d 值大小有关。厚度为 d_0 的软化层决定抛光速率——相对抛削量, 它的出现与表面化学反应有关, 而表面化学反应是在有效的机械力作用下产生的。借用 Rajendran 等的观点, 本研究认为 CeO_2 磨料与玻璃表面的有效作用越好, 因而表面化学反应就越强, 以 Si-O-Ce 键为主的物质也就越容易形成, 这些物质就是图 8 中的软化层, 且有效磨料(指在抛光中能够真正起作用的磨料)数目越多, 磨料与玻璃表面的作用效果就越好。在本实验中, 由 SEM 图可知 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧获得的产物颗粒粒径之间相差较大, 因此在抛光过程中, 有效磨料主要由粒径较大的粒子来承担, 因此相应数目较少, 所以表面化学反应就较弱, 相应软化层的形成量较少, 因此相对抛削量数值小; 而由微波辅助合成的产物颗粒粒径比较均匀, 在抛光过程中有效磨料数目较大, 相应抛削量数值就大, 这些分析结果与实验结果很吻合。有研究表明粗糙度 Ra 与切削深度 d 成正比^[20], 而 d 值与每个有效磨料承受的压力 F 有关, F 值越大, 则磨料陷入基体的深度越大, 相应粗糙度越大。在对比实验中由于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧获得的产物颗粒粒径分布范围较用微波辅助加热获得的产物大, 且抛光时磨料的质量百分比相同, 所以有效磨料数目较小, 在相同的外压力下, 单个有效磨料承受的压力 F 越大, 因此用 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧合成的产物抛光后玻璃表面的粗糙度较大; 而用微波辅助加热合成的产物粒径均匀, 在相同质量百分数的磨料溶液中有效磨料数目多, 因此每个有效磨料承担的压力 F 较小且比较均匀, 所以抛光后的玻璃面粗糙度较小, 这些分析与表 1 中的数据吻合得很好。据以上分析, 本文作者认为在抛光过程中磨料粒子在玻璃表面的运动方式除滑动以外, 滚动也是一种重要的作用方式, 特别是用类球形粒子抛光时, 滚动方式更有利于抛光质量的提高。

3 结 论

以 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 为前驱物, 分别用高温煅烧法和微波辅助加热法合成了结构相同, 但外观形貌不同(高温煅烧法获得的产物的粒径分布范围广, 且有部分团聚; 而用微波辅助加热方法得到类球形的产物, 且大小均匀)的产物 CeO_2 。用两种不同形貌的产物进行对比抛光实验, 结果显示用微波辅助加热合成的产

物抛光后的玻璃平面粗糙度较小, 且抛光效率高。抛光过程中, 磨料粒子与被抛光物质表面的运动方式包括滚动和滑动。

参考文献:

- [1] HU Jian-Dong(胡建东), LI Yong-Xiu(李永绣), CHENG Chang-Ming(程昌明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **22**(7):1354~1358
- [2] CHAI Ming-Xia(柴明霞), HU Jian-Dong(胡建东), FENG Xiao-Ping(冯小平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):623~629
- [3] CHEN Yang(陈 杨), CHEN Jian-Qing(陈建清), CHEN Zhi-Gang(陈志钢), et al. *Chinese Electronic Components & Materials (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2004**, **23**(5):46~48
- [4] CHEN Zhi-Gang(陈志钢), LI Xia-Zhang(李霞章), CHEN Yang(陈 杨), et al. *Chinese J. Nonferrous Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2006**, **16**(16):1064~1069
- [5] Hirano M, Kato E. *Am. Ceram. Soc.*, **1999**, **82**(3):768~788
- [6] Kim S K, Paik U, Park J G. *J. Ceram. Processing Res.*, **2006**, **7**(1):53~57
- [7] Hegdea S, Babu S V. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, **7**(12):G316~G318
- [8] Feng X D, Sayle D C, Wang Z L, et al. *Science*, **2006**, **312**(5779):1504~1508
- [9] Zantye P B, Kumar A, Sikder A K. *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2004**, **45**(3~6):89~220
- [10] Li Y X, Chen W F, Zhou X Z, et al. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**(1):48~52
- [11] Bumajdad A, Zaki M I, Eastoe J, et al. *Langmuir*, **2004**, **20**:11223~11233
- [12] Yin L, Wang Y, Pang G, Koltpin Y, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **246**(1):78~84
- [13] Tsai M S. *Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **2004**, **110**:132~134
- [14] Yang H M, Zhang K, Shi R R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2007**, **90**:1370~1374
- [15] Zhu Z F, Wang B L, Ma J Z. *Chin. J. Struct. Chem.*, **2006**, **25**:1270~1274
- [16] Fu Y P, Lin C H, Hsu C S. *J. Alloys Compd.*, **2005**, **391**:110~114
- [17] Keramidias V G, White W B. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **59**:1561~1562
- [18] Rajendran A, Takahashi Y, Koyam M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **244**:34~38
- [19] LI Xia-Zhang(李霞章), CHEN Yang(陈 杨), CHEN Zhi-Gan(陈志刚), et al. *Chinese J. Tribology (Moca Xuebao)*, **2007**, **27**(1):1~5
- [20] YUAN Ju-Long(袁巨龙). *Ultra-precision Process Technology of Functional Ceramic (功能陶瓷的超精密加工技术)*. Harbin: Harbin Industrial University Press, **2000**.