第 49 卷第 9 期
2021 年 9 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 9
September，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200977

$MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷的晶体结构、振动谱及本征介电性能

李石峤，王 斌，徐鹏宇，涂兵田，王 皓

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070)

摘 要：合成了颗粒均匀细小的单相 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 尖晶石粉体，通过无压预烧结合热等静压烧结制备出致密陶瓷。采用 X 射线 Rietveld 全谱拟合法确定其晶体结构为$(Mg_{0.118}Ga_{0.882})^{IV}[Mg_{0.781}Ga_{1.185}□_{0.033}]^{VI}O_4$(□为空位)，用 Raman 光谱与红外反射光谱研究了晶体结构、声子振动模与本征介电性能的关系。结果表明：$MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷的介电常数ε_r=13.21，品质因子$Q_u×f$=166 THz，且[Mg—O]多面体振动基团的声子振动模对振子强度和本征介电损耗影响较大。晶格声子振动模对本征介电损耗也有不容忽视的影响。

关键词：非化学计量镓酸镁；本征介电性能；晶体结构；红外反射谱
中图分类号：TQ174.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)09–1935–08
网络出版时间：2021–07–23



Crystalline Structure, Vibrational Spectra and Intrinsic Dielectric Properties of $MgO·1.15Ga_2O_3$ Ceramic

LI Shiqiao, *WANG Bin*, *XU Pengyu*, *TU Bingtian*, *WANG Hao*

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Magnesium gallate spinel ceramic is a promising candidate material for communication system devices due to its unique microwave dielectric properties. In this work, a pure phase $MgO·1.15Ga_2O_3$ ceramic powder with the uniform and fine particle size was synthesized *via* solid-state reaction. The crystal structure of synthesized powder was determined by X-ray diffraction, showing that the structure is $(Mg_{0.118}Ga_{0.882})^{IV}[Mg_{0.781}Ga_{1.185}□_{0.033}]^{VI}O_4$. The ceramic was fabricated by pressureless sintering and subsequent hot isostatic pressing sintering with the powder. Furthermore, the correlations among crystal structure, phonon mode parameters and intrinsic dielectric properties were investigated by Raman scattering spectroscopy and Fourier transform far-infrared reflection spectroscopy. The results show that $MgO·1.15Ga_2O_3$ ceramic has good microwave dielectric properties (*i.e.*, dielectric constant ε_r of 13.21 and quality factor $Q_u×f$ of 166 THz). Besides, the [Mg—O] polyhedra vibrational group yields a larger contribution to infrared active intensity and dielectric loss rather than other vibration modes. The lattice vibration modes at low frequencies also provide a considerable contribution to intrinsic dielectric loss.

Keywords: non-stoichiometric magnesium gallate; intrinsic dielectric properties; crystal structure; infrared reflection spectra

作为谐振器、滤波器、天线以及通信电路基板的基础材料，微波介电陶瓷已广泛应用于手机通讯、蓝牙技术、无线局域网络、卫星直播、全球定位系统等通讯领域[1–4]。为了满足高质量通讯的需求，发展低介电常数、高品质因子、近零谐振频率温度系数的微波介电陶瓷材料具有重大意义[5–8]。而立方尖晶石结构的陶瓷作为一种独特的单相微波介电材料，引起研究人员的注意并对其开展了相关研究[9–18]。研究对象主要包括：$MgAl_2O_4$[15]、$ZnAl_2O_4$[16]、$ZnGa_2O_4$[14]、$MgGa_2O_4$[17]等材料。

Lu 等[14, 19]分别研究了 *A*、*B* 位阳离子取代对 $ZnGa_2O_4$ 微波介电性能的影响：通过部分 Cu^{2+}取代

收稿日期：2020–12–29。　修订日期：2021–04–15。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310500)；国家自然科学基金(51472195，51502219)。
第一作者：李石峤(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：王 皓(1969—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–12–29.　**Revised date:** 2021–04–15.
First author: LI Shiqiao (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 18829347511@163.com
Correspondent author: WANG Hao (1969–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: shswangh@whut.edu.cn

部分 Zn^{2+}使四面体化学键的共价性与键强增大，从而降低本征介电损耗、提高$(Zn_{1-x}Cu_x)Ga_2O_4$陶瓷的介电性能；通过部分 Cr^{3+}取代部分 Ga^{3+}来增大八面体化学键键强，从而提高 $Zn(Cr_xGa_{1-x})_2O_4$陶瓷的微波介电性能。Xue 等[20]对 $MgAl_2O_4$开展了 *B* 位阳离子取代研究。通过部分 Ga^{3+}取代部分 Al^{3+}离子形成 $Mg(Al_{1-x}Ga_x)_2O_4$ 固溶体来调节四、八面体中化学键的键强，从而降低烧结温度并改善微波介电性能。此外，Takahashi 等[21]在 $MgAl_2O_4$中通过部分 Al^{3+}取代部分 Mg^{2+}形成非化学计量 $MgO·nAl_2O_3$ (n=1.57, n=3)，使更多 Al^{3+}占据四面体来增强四面体化学键键强。结果显示，微波介电性能显著提高。因此，通过改变组成和晶体局域结构使尖晶石中多面体化学键的强弱分布发生改变并进而影响其晶格振动模，是调节尖晶石型陶瓷微波介电性能的重要手段。

作为一类重要的立方尖晶石型陶瓷材料，镓酸镁陶瓷因具有低的烧结温度、宽的烧结温度区间以及近零的谐振频率温度系数而表现出优异的微波介电性能[17, 22]。一方面，类似于铝酸镁固溶体，镓酸镁固溶体也具有较大的固溶范围[23]，存在组成可调的非化学计量的 $MgO·nGa_2O_3$ (n>1)。因此，可以通过部分 Ga^{3+}取代部分 Mg^{2+}改变组成和晶体局域结构，形成非化学计量 $MgO·1.15Ga_2O_3$，以期提升镓酸镁陶瓷的微波介电性能。然而，目前研究[17, 22]均集中在化学计量镓酸镁组成，缺乏对其它组成的介电性能研究；对组成、晶体结构与本征介电性能关系的研究尚未开展。另一方面，研究表明[15]，对于铝酸镁陶瓷，采用无压预烧结合热等静压烧结可以使其获得具有高致密度、大晶粒尺寸的显微结构，并且其微波介电性能明显提高。因此，可以采用无压预烧结合热等静压烧结使镓酸镁陶瓷获得具有高致密度、大晶粒尺寸的显微结构，从而提高其微波介电性能。然而，目前关于镓酸镁微波介电陶瓷的制备大多采用无压烧结，陶瓷致密度不高、晶粒尺寸较小，介电性能有待于提高[17, 22]。

本研究通过部分 Ga^{3+}取代部分 Mg^{2+}改变组成和晶体结构，形成非化学计量 $MgO·1.15Ga_2O_3$，以期提升镓酸镁陶瓷的微波介电性能。采用固相反应法得到颗粒细小均匀的单相 $MgO·1.15Ga_2O_3$陶瓷粉体，通过无压预烧结合热等静压烧结制备出高致密的 $MgO·1.15Ga_2O_3$陶瓷。采用 X 射线 Rietveld 全谱拟合法确定粉体的晶体结构。借助 Raman 光谱与 Fourier 变换红外反射光谱研究其晶体结构、声子振动模和本征介电性能之间的关系。

1 实验

1.1 样品制备

采用高纯度 MgO (99.99%)和 Ga_2O_3 (99.99%)粉体为原料，按照摩尔比 Ga_2O_3/MgO=1.15 混合均匀后，经过固相反应得到高纯度 $MgO·1.15Ga_2O_3$粉体。然后使用 FY-40 型压片机对粉体轴向加压 30 MPa 压制成直径约ϕ20 mm 的圆片，经 LDJ 320/700–400 型冷等静压在 200 MPa 保压 5 min，得到厚度约为 3 mm 的生坯。样品在 1 450 ℃条件下保温 4 h，然后用 Avure Technologies 型热等静压(HIP)在 1 550 ℃、Ar 气氛、180 MPa 压力、保温 5 h 条件下得到烧结样品。热等静压烧结后的样品经 950 ℃空气中退火处理，用 OKAMOTO 型研磨机进行研磨，然后用 BUEHLER 型抛光机进行镜面抛光，最后得到厚度为 1.8 mm 的陶瓷样品。

1.2 样品表征

采用 Master-sizer Malvern 2000 型激光粒度仪(Laser diffractometer，LD)测定粉体平均粒度及分布。用 Hitachi S-3400N 型扫描电子显微(SEM)观察粉体和烧结块体的显微形貌。用线截距法进行晶粒尺寸统计，统计晶粒数量大于 250 个，尺寸因子为 1.56[24]。用 χ' Pert PRO of Panalytical 型 X 射线衍射仪表征粉体与块体的物相组成。用 Optima 4300DV 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测量粉体中 Mg 和 Ga 含量。确定物相组成与化学组成后，基于阳离子无序尖晶石结构模型[25]和恒定阴离子模型[26]，利用 XRD Rietveld 全谱拟合软件 Fullprof 进行晶体结构精修[27]。用 Archimedes 排水法测定加工后烧结样品的密度。利用 InVia RENISHAW 型 Raman 光谱仪器(RS)对陶瓷样品进行拉曼振动模测定。波长设置为 6 666~50 000 nm，激发光源为氩离子激光、波长 514.5 nm、单频输出功率 10 mW。采用 FTIR-Vertex 型 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)在室温真空下测试样品的红外反射光谱。入射角度小于 10°，测试波段分为中红外 1 666~25 000 nm 和远红外 14 705~333 333 nm。中红外波段使用 Globar 光源、DLDTGS 探测器、溴化钾分束器、光谱分辨率为 0.4 nm；远红外波段使用高压汞灯光源、FIR-DTGS 探测器、Maylar 分束器、光谱分辨率为 0.2 nm。背景反射谱采用金反射镜(Golden Mirror)来获得。采

用 HP4294A 型精密网络分析仪测定样品在频率为 1 MHz 下的介电常数和介电损耗。

2　结果与讨论

2.1　晶体结构分析

图 1 为 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的 XRD 谱。由图 1 可见，粉体和烧结块体衍射峰的峰位相同并且与 $MgGa_2O_4$ (PDF#10-0113)衍射峰一一对应，表明样品均为尖晶石型晶体结构。此外，相比于 $MgGa_2O_4$，样品所有衍射峰的峰位均向高角度偏移，表明 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的晶格常数比 $MgGa_2O_4$ 小。

为了探明晶体结构中 Mg^{2+}与 Ga^{3+}分布情况及晶格参数变化情况，对粉体晶体结构进行 X 射线 Rietveld 全谱拟合精修。$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的晶体结构基于阳离子无序尖晶石结构模型和恒定阴离子模型，并受其化学组成约束。根据 ICP-AES 测定结果，样品的实际组成化学式为 $Mg_{0.899}Ga_{2.067}O_4$。对于 $MgO{\cdot}nGa_2O_3$ (n>1)尖晶石型晶体结构，空位通常占据八面体位置[28]，因此，在晶体结构精修中，把阳离子空位固定在八面体位置。通过粉体的晶体结构精修，可获得晶格常数(a)、阴离子位置参数(u)、多面体键长(d)以及阳离子无序度(i)。

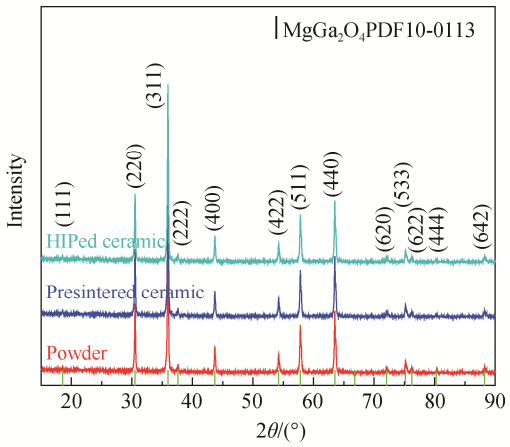


图 1　$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 粉体和烧结体的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of synthesized $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ powder and as-sintered body

图 2 为 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的 XRD Rietveld 的全谱拟合图谱。由图 2 可以看出，拟合曲线(黑色)与实验测定数据(红色)吻合较好，其中峰形因子 R_p=6.61%、加权峰形因子 R_{wp}=8.52%、拟合优度 χ^2=1.59。

获得晶格参数后，可采用 Brown 提出的键价模型[29]计算多面体的键力常数(F_c)。目前，此模型在尖晶石中已被广泛应用[30–32]。在尖晶石晶体结构中，i 和 j 原子的键价通过式(1)计算[30]，

$$S_{ij}=\exp\left(\frac{d_0-d_{ij}}{b}\right) \tag{1}$$

$$F_c=\frac{\beta\left(\frac{8S_{ij}}{3}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{1}{b}-\frac{2}{d_{ij}}\right)}{d_{ij}^2} \tag{2}$$

其中：S_{ij} 为键价；d_{ij} 为原子 i 和原子 j 的键长；Mg—O 与 Ga—O 键的 d_0 分别为 0.169 3 nm 和 0.173 0 nm。b 为 0.037 nm。F_c 通过式(2)计算[30]，其中 β=0.23 nN·nm^2 electrons^{-2}。

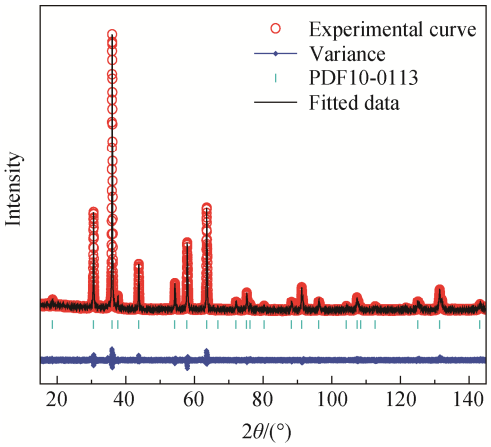


图 2　$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 实验测定和全谱拟合 XRD 谱

Fig. 2　Measured and calculated XRD patterns of $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$

表 1 为 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 与 $MgGa_2O_4$ 的晶体结构数据。由表 1 可以看出，$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的晶体结构式为$(Mg_{0.118}Ga_{0.882})^{IV}[Mg_{0.781}Ga_{1.185}\square_{0.033}]^{VI}O_4$，晶体结构参数 a 为 0.827 834 nm，u 为 0.256 70，i 为 0.781 4，d_T 和 d_M 分别为 0.188 8 nm 和 0.201 2 nm，F_{cT} 和 F_{cM} 分别为 238.8 N·m^{-1} 和 121.8 N·m^{-1}。与 $MgGa_2O_4$ 的 a 对比，发现 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的 a 较小，这与 XRD 衍射峰的峰位变化规律相一致；与 $MgGa_2O_4$ 的 i 相比，$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的 i 较小，表明阳离子无序度较高。对比 $MgGa_2O_4$ 与 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 多面体化学键的键长 d 与 F_c，发现 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的 d_T 较短、F_{cT} 较大；而 d_M 略微较长、F_{cM} 较小。

通过晶体结构对比分析可知，相比于 $MgGa_2O_4$，$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的阳离子无序度较高。其次，$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的四面体化学键键强较大而八面体化学键键强较小。

表 1 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 和 $MgGa_2O_4$ 的晶体结构参数

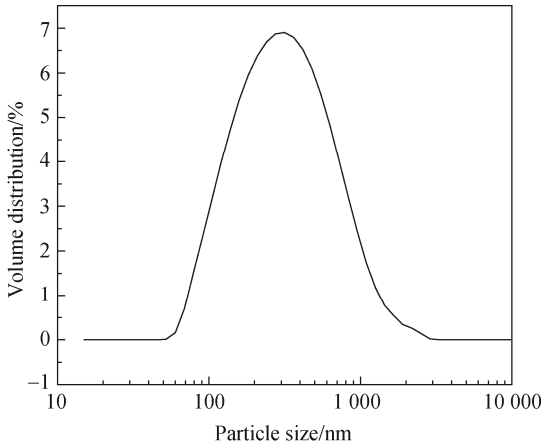
Table 1 Crystallographic data of $MgO·1.15Ga_2O_3$ and $MgGa_2O_4$

Composition	a/nm	u	ρ/(g·cm^{-3})	i	d_T/nm	d_M/nm	F_{cT}/(N·m^{-1})	F_{cM}/(N·m^{-1})	Mg_T[b]	Ga_T[b]	Mg_M[c]	Ga_M[c]	□[d]$_M$	O
$MgO·1.15Ga_2O_3$	0.827 834	0.256 70	5.386	0.781 4	0.188 8	0.201 2	238.8	121.8	0.117 5	0.882 5	0.390 7	0.592 5	0.016 8	1.000 0
$MgGa_2O_4$[a]	0.828 000	0.258 30	5.330	0.860 0	0.191 1	0.200 3	212.9	131.7	0.140 0	0.860 0	0.430 0	0.570 0	0.000 0	1.000 0

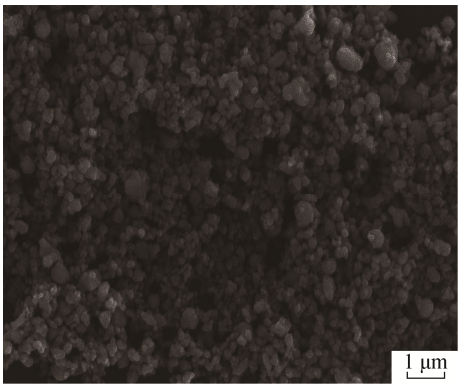
Note: [a]The crystal structure information stems from ICSD#37359; [b]T represents tetrahedron; [c]M represents octahedron; [d]○ represents vacancy.

2.2 显微结构分析

图 3 为合成 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 粉体的粒径分布曲线及 SEM 照片。从图 3 可以看出，粉体分散性良好，颗粒均匀细小，粒径分布窄，平均尺寸约为 300 nm。



(a) Particle size distribution curve



(b) SEM photograph

图 3 合成 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 粉体的粒径分布曲线及 SEM 照片

Fig. 3 Particle size distribution curve and SEM photograph of synthesized $MgO·1.15Ga_2O_3$ powder

图 4 为 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 坯体预烧后的刻蚀表面 SEM 照片。由图 4 可以看出，晶粒均匀长大，气孔位于晶界处。经测定后，平均晶粒尺寸约为 9.96 μm，相对密度为 98.09%，满足热等静压烧结条件。

图 5 为热等静压烧结后样品的刻蚀表面 SEM 照片。由图 5 可以看出，晶粒长大较为明显，存在晶界气孔和晶内气孔。经测定后，平均晶粒尺寸约为 35.44 μm，烧结样品密度为 5.379 g/cm^3，接近理论密度 5.386 g/cm^3。此外，右上角为其表观照片，可以看到样品具有一定透明性，说明样品致密度很高。

通过显微结构分析可知，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷具有高致密度、大晶粒尺寸、显微结构均匀等特点，说明它在显微结构上满足具有良好微波介电性能的条件[17, 20, 33]。

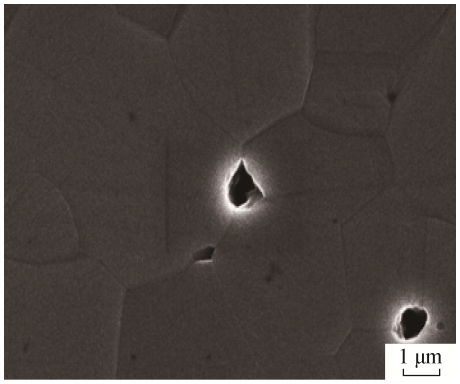
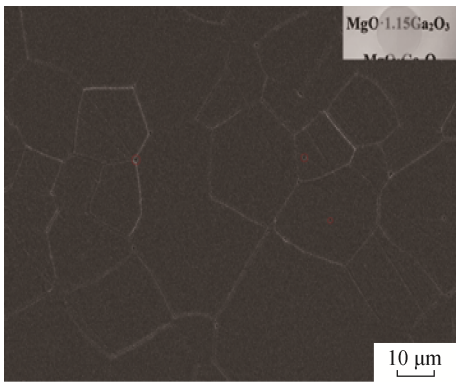


图 4 无压预烧后 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 的刻蚀表面 SEM 照片

Fig. 4 SEM photograph of etched surface for $MgO·1.15Ga_2O_3$ after pressureless sintering



Red circles represent some pores.

图 5 热等静压烧结后 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 的刻蚀表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of etched surface for $MgO·1.15Ga_2O_3$ after HIP sintering

2.3 Raman 光谱分析

图 6 为 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷的 Raman 光谱。由

图 6 可以看出，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 与 $MgGa_2O_4$、$MgAl_2O_4$ 和 $ZnGa_2O_4$ 的 Raman 光谱相似[17, 34–37]。13 440 nm 处的振动峰对应于[Ga—O_4]基团 A_{1g} 模式的对称伸缩振动[35–36]。15 797 nm 处的振动峰对应于[Ga—O_6]基团 T_{2g} 模式的非对称伸缩振动[34, 36–37]。27 624 nm 处的振动峰对应于[Ga—O_4]基团 E_g 模式的弯曲振动[35]，33 333~100 000 nm 处的振动峰对应于整个晶格振动[38]。18 315 nm 处的振动峰对应于[Mg—O_6]基团 T_{2g} 模式的伸缩振动[37–38]。19 379 nm 处的振动峰对应于[Ga—O_4]基团 T_{2g} 模式的弯曲振动[37, 39]。

研究表明[17]：在氧化物尖晶石中，阳离子电负性或极化率的差异会导致 Raman 振动峰的峰位移动。随着阳离子电负性或极化率的增大，Raman 振动峰的峰位会向长波长方向偏移。如与 $MgAl_2O_4$ 相比，$MgGa_2O_4$ 所有 Raman 振动峰的峰位偏向长波长；与 $ZnGa_2O_4$ 相比，$MgGa_2O_4$ 所有 Raman 振动峰的峰位偏向短波长。由于 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 组成的极化率和大于 $MgGa_2O_4$ 组成，因此，与 $MgGa_2O_4$ 相比，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 所有 Raman 振动峰的峰位会向长波长方向发生红移，这在图 6 中已得到验证。

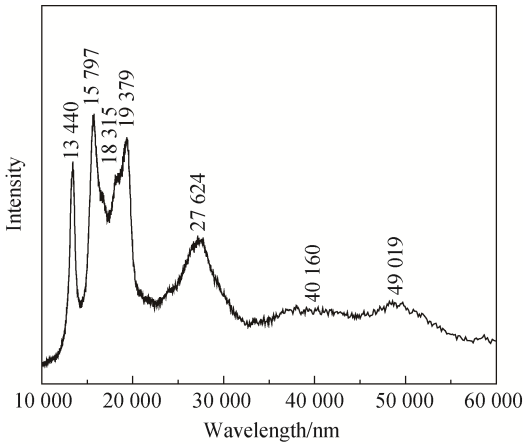


图 6　$MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷的 Raman 振动谱
Fig. 6　Raman spectra of $MgO·1.15Ga_2O_3$ ceramics

通常尖晶石晶体结构中阳离子的分布会在很大程度上影响其 Raman 振动峰的相对强度[17, 40]。与 $MgGa_2O_4$ 陶瓷的 Raman 光谱相比，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷 Raman 光谱中相对强度变强的峰为 27 624 nm、19 379 nm 和 13 440 nm，这大都与四面体基团的振动有关；相对强度变弱的峰为 18 315 nm 和 15 797 nm，这大都与八面体基团的振动有关。这种变化规律正好对应四面体化学键的增强与八面体化学键的略微削弱，同时这与多面体 F_c 在晶体结构中的变化规律相一致。另外，40 160 nm 属于相对强度变弱的峰，该峰位对应的是整个晶格振动，意味着整个晶格振动一致性发生下降[14]。

研究表明[14]，在尖晶石的 Raman 光谱中，氧八面体基团在 16 666 nm 左右对应的 T_{2g} 模式伸缩振动峰的半高宽(FWHM)与阳离子有序度有关。半高宽越小，阳离子有序度越高。与 $MgGa_2O_4$ 相比，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 的[Ga—O_6]基团在 15 797 nm 处对应的 T_{2g} 模式伸缩振动峰的半高宽较大。因此，阳离子有序度较低，这也与晶体结构分析中的规律相吻合。此外，阳离子有序度的下降会导致晶格振动一致性降低[41–42]，这与 40 160 nm 处晶格振动峰的相对强度变弱相一致。

从 Raman 光谱对比分析中可以得出，与 $MgGa_2O_4$ 相比，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 的四面体振动基团较强而八面体振动基团较弱。此外，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 的阳离子有序度及晶格振动一致性较低。

2.4　红外反射谱分析

图 7 为实验测得的 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 红外反射谱。根据群论分析得知，尖晶石晶体属于 $Fd\bar{3}m$ 空间群，存在 4 个红外活性声子振动模($4T_{1u}$)。在红外反射谱中，不同声子振动模对应着不同反射带。由 Lorentz 4 参数半量子模型可知，复介电函数与陶瓷材料的红外声子振动模之间存在对应函数关系。因此，可以利用此模型对红外反射谱进行拟合，提取相应红外声子振动模所对应的参数。4 参数模型如式(3)所示[43]：

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon'(\omega)-i\varepsilon''(\omega)=\varepsilon_\infty\prod_{j=1}^{n}\frac{\omega_{j,LO}^2-\omega^2+i\omega\gamma_{j,LO}}{\omega_{j,TO}^2-\omega^2+i\omega\gamma_{j,TO}} \quad (3)$$

$$R(\omega)=\left|\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)}-1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)}+1}\right|^2 \quad (4)$$

其中：ε_∞为高频介电常数；n 为振动模的数量；$\omega_{j,TO}$、$\gamma_{j,TO}$ 和 $\omega_{j,LO}$、$\gamma_{j,LO}$ 为第 j 个声子振动模分别在横波与纵波模式下对应的振动频率和阻尼因子。根据式(3)及 Kramers-Krönig 关系，可求解出介电函数的实部与虚部。方程(4)为 Fresnel 方程，建立了红外反射率与复介电函数之间的函数关系。

表 2 为 ε_∞=5.32 时四参数模型提取的红外活性振动模参数。由表 2 可知，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷存在 7 个声子振动模，这与其它尖晶石 $MgAl_2O_4$[38, 44–47]、$ZnAl_2O_4$[48–49]和 $ZnGa_2O_4$[34]的红外反射谱是类似的。对比 $MgAl_2O_4$ 与 $ZnAl_2O_4$，可得到八面体振动基团

的声子振动模波长范围；对比 $ZnAl_2O_4$ 与 $ZnGa_2O_4$，可得到四面体振动基团的声子振动模波长范围。基于此及相关研究[50–54]，7 个声子振动模归属如下：第 7 个声子振动模对应于[Ga—O_4]四面体基团的振动[50]，第 6 个声子振动模归属于[Ga—O_6]八面体基团的振动[51]，第 4 个声子振动模对应于[Mg—O_4]四面体基团的振动[52]，第 3 个声子振动模归属于[Mg—O_6]八面体基团的振动[51]，第 1、2 声子振动模归属于整个尖晶石晶格的复杂振动[52–54]，第 5 个声子振动模可能对应于阳离子空位周围的基团振动。

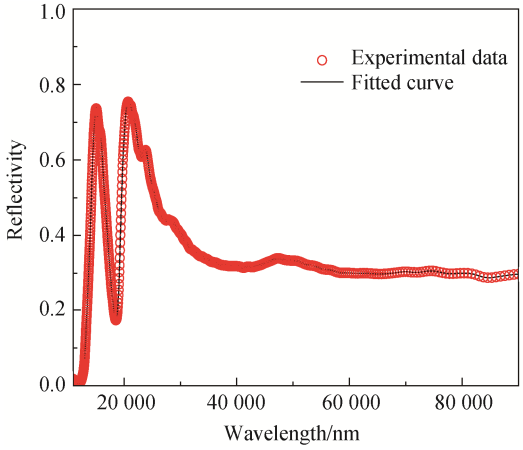


图 7 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 陶瓷的红外反射谱

Fig. 7 Infrared reflection spectrum of $MgO·1.15Ga_2O_3$ ceramics

表 2 四参数模型提取的红外活性振动模参数

Table 2 Parameters of the infrared-active modes for the four-parameter model

Modes	$\omega_{j,\mathrm{TO}}$ /nm	$\gamma_{j,\mathrm{TO}}$ /nm	$\omega_{j,\mathrm{LO}}$ /nm	$\gamma_{j,\mathrm{LO}}$ /nm	$\Delta\varepsilon_j$	$\tan\delta_j\cdot\omega^{-1}$ /nm
1	46 223	198 200	45 148	171 951	0.72	588.52
2	28 539	243 297	28 208	199 282	0.56	141.78
3	23 981	290 841	23 288	324 664	2.75	412.08
4	22 559	207 865	19 161	305 847	2.37	440.35
5	16 781	142 356	15 516	411 116	1.44	216.77
6	15 495	404 105	14 217	136 557	0.02	0.93
7	14 173	59 164	13 317	260 586	0.01	2.80

ε_∞=5.32.

每个声子振动模的振动强度和介电损耗及晶体的介电常数可根据式(5)~式(8)计算[43]，其中：$\Delta\varepsilon_{j,\mathrm{TO}}$ 为第 j 个声子振动模的强度；$\tan\delta_j/\omega$ 为第 j 个声子振动模对应的本征介电损耗，$Q_u\times f$ 为品质因子；ε_r 为介电常数。

$$\Delta\varepsilon_{j,\mathrm{TO}}=\frac{\varepsilon_\infty}{\omega_{j,\mathrm{TO}}^2}\frac{\prod_k(\omega_{k,\mathrm{LO}}^2-\omega_{j,\mathrm{TO}}^2)}{\prod_{k\neq j}(\omega_{k,\mathrm{TO}}^2-\omega_{j,\mathrm{TO}}^2)} \tag{5}$$

$$\tan\delta_j/\omega=\frac{\Delta\varepsilon_j\gamma_{j,\mathrm{TO}}/\omega_{j,\mathrm{TO}}^2}{\varepsilon_\infty+\sum_j\Delta\varepsilon_j} \tag{6}$$

$$Q_u\times f=\varepsilon'/\varepsilon''\times f=\tan^{-1}\delta\times f \tag{7}$$

$$\varepsilon_r=\varepsilon_\infty+\sum\Delta\varepsilon_j \tag{8}$$

经计算后，介电常数 ε_r 为 13.21，本征介电损耗 $\Sigma\tan\delta_j/\omega$ 为 1.803×10^{-4}，品质因子 $Q_u\times f$ 为 166.54 THz。对于声子振动模强度，第 3、4、5 声子振动模对其影响较大，第 6、7 声子振动模对其影响相对很小。第 3、4、5 声子振动模的振动基团主要来自于[Mg—O]多面体以及阳离子空位周围；第 6、7 声子振动模的振动基团主要来自于[Ga—O]多面体。对比相应振动基团的 Mg—O 键与 Ga—O 键，发现 Mg—O 键长较长，键强相对小，这会导致较大的原子偶极矩[55]，从而造成较大的声子振动模强度；而 Ga—O 键长较短，键强较大，产生的原子偶极矩相对很小，因此声子振动模强度相对非常小。

对于介电损耗，第 1、3、4 声子振动模对其影响较大，第 6、7 声子振动模对其影响相对非常小。第 1 个声子振动模主要对应的是整个晶格的复杂振动。由晶体结构以及 Raman 光谱的对比结果可知：与 $MgGa_2O_4$ 相比，$MgO·1.15Ga_2O_3$ 的阳离子有序度相对较低,这导致整个晶格振动模一致性发生下降[41–42]；另一方面，由于 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 四面体化学键的增强、八面体化学键的削弱，导致四、八面体振动模之间的协调性降低[18]，造成整个晶格振动模一致性下降。因此，晶格振动模对应的本征介电损耗会较大。第 3、4 声子振动模与[Mg—O]多面体基团的振动有关。由表 2 可以看出，[Mg—O]基团的振子强度几乎是[Ga—O]基团振子强度的 2 个数量级，根据式(6)可知，这是造成[Mg—O]基团振动模的本征介电损耗相对较大的主要原因。第 6、7 声子振动模与[Ga—O]多面体基团的振动有关，由于其振子强度相对非常小，由式(6)可知，其相应的本征介电损耗也相对很小。

晶体的介电常数也可以通过 Clausius-Mosotti 方程进行计算，根据分子极化率的加和法则[56]，可得到 $MgO·1.15Ga_2O_3$ 的分子极化率，其中，单个离子极化率可由 Shannon 的研究获得[57]。基于分子极化率，计算公式如下：

$$\alpha(\mathrm{MM'_2X_4})=\alpha(\mathrm{M^{2+}})+2\alpha(\mathrm{M'^{3+}})+4\alpha(\mathrm{X^{2-}}) \tag{9}$$

$$\varepsilon_r=\frac{3}{1-b\alpha_D/V_m}-2 \tag{10}$$

其中：α_D 为介电极化率；V_m 为摩尔体积；b 为常数

$(4\pi/3)$。根据上述公式，可计算出 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的介电常数为 13.78，这与 Lorentz 4 参数半量子模型计算的结果很好吻合，说明 4 参数模型预测介电参数可靠。此外，实验测定的介电常数与介电损耗的分别为 12.15 和 1.974×10^{-4}，这与 4 参数半量子模型计算的结果比较吻合，再次表明，该模型的计算结果可信度较高。对于介电常数，计算值与实验值的偏差可能归因于晶体结构中存在的应力或配位多面体的畸变[56, 58]；对于介电损耗，计算值与实验值的偏差主要归因于晶体结构中的空位、显微结构中的晶界、细微气孔等非本征因素[58–59]。

通过红反射谱分析可知：相比于 $MgGa_2O_4$，一方面 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 多面体中 Ga—O 键含量的增多以及 Mg—O 键含量的减少，极大地降低了多面体基团声子振动模的本征介电损耗；另一方面 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的阳离子有序度下降、四面体化学键强的增大以及八面体化学键强的减小，导致整个晶格振动一致性下降，产生了一些晶格声子振动模的本征介电损耗。但对整个晶体，$MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 的本征介电损耗明显减小，品质因子呈现增大趋势。因此，非化学计量 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 相比于 $MgGa_2O_4$ 的微波介电性能更优。与此同时，关于 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 微波介电性能的实验测试正在下一步开展中。

3　结论

1) 采用固相反应法合成了颗粒均匀细小的纯相 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 粉体，通过无压预烧结合热等静压烧结成功制备出高致密度、大晶粒尺寸的 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 陶瓷。

2) 相比于 $MgGa_2O_4$ 陶瓷，非化学计量 $MgO{\cdot}1.15Ga_2O_3$ 陶瓷的介电性能有所提高(其中 ε_r=13.21，$Q_u\times f$=166 THz)。这主要归因于非化学计量镓酸镁尖晶石组成与晶体结构的改变。

3) 对于镓酸镁尖晶石，[Mg—O]多面体振动基团与整个晶格复杂振动基团对应的声子振动模对本征介电损耗影响较大，而[Ga—O]多面体振动基团对应的声子振动模对本征介电损耗影响相对很小。

参考文献:

[1] 刘伟, 冷寒生, 李波. 钴离子取代对 $Ca_5Mg_{(4-x)}Co_x(VO_4)_6$ 陶瓷微波介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(3): 441–447.
LIU Wei, LENG Hansheng, LI Bo. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(3): 441–447.

[2] 罗捷宇, 李月明, 李志科, 等. Ce^{3+}掺杂对 $0.65CaTiO_3$–$0.35LaAlO_3$ 陶瓷微波介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(9): 1389–1395.
LUO Jieyu, LI Yueming, LI Zhike, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(9): 1389–1395.

[3] 张云, 丁士华, 宋天秀, 等. 非化学计量比铌酸锌微波介电陶瓷的低温烧结行为[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1268–1275.
ZHANG Yun, DING Shihua, SONG Tianxiu, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1268–1275.

[4] 王丽珠, 吕学鹏, 徐静, 等. $Li_2Zn_2(Mo_{1-x}W_x)_3O_{12}$ 陶瓷的制备及其微波介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(9): 1276–1282.
WANG Lizhu, LV Xuepeng, XU Jing, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(9): 1276–1282.

[5] LAN X, LI J, ZOU Z, et al. Improved sinterability and microwave dielectric properties of $[Zn_{0.5}Ti_{0.5}]^{3+}$ doped $ZnAl_2O_4$ spinel solid solution[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(10): 5952–5957.

[6] LI Y, HONG W, XIE Z, et al. Synthesis and microwave dielectric properties of Cu-doped $ZnAl_2O_4$[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2016, 13(5): 884–888.

[7] LI H, XIANG R, HUA H, et al. Intrinsic dielectric behavior of Mg_2TiO_4 spinel ceramic [J]. Ceram Int, 2020, 46(4): 4235–4239.

[8] LI H, ZHANG P, YU S, et al. Structural dependence of microwave dielectric properties of spinel structured $Mg_2(Ti_{1-x}Sn_x)O_4$ solid solutions crystal structure refinement, Raman spectra study and complex chemical bond theory[J]. Ceram Int, 2019, 45(9): 11639–11647.

[9] SENINA M O, LEMESHEV D O, PEDCHENKO M S. Investigation of the influence LiF sintering additive on the properties of magnesium aluminate spinel ceramics[J]. Mater Sci Eng, 2020, 848(1): 012060–012065.

[10] LU X C, BIAN W J, LI YY. Influence of inverse spinel structured $CuGa_2O_4$ on microwave dielectric properties of normal spinel $ZnGa_2O_4$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(91): 1646–1654.

[11] KAN A, OKAZAKI H, TAKAHASHI S, et al. Microwave dielectric properties and cation distribution of spinel-structured $Mg_{(0.4)}Al_{(2.4-x)}Ga_xO_4$ ceramics with cation defect[J]. Jpn J Appl Phys, 2018, 57(11): 1103–1107.

[12] KAN A, OKAZAKI H, OGAWA H. Cation ordering and microwave dielectric properties of a $LiGaTiO_4$ spinel by quenching[J]. Jpn J Appl Phys, 2019, 58(36): 31–37.

[13] QIN T, ZHONG C, QIN Y, et al. The structure evolution and microwave dielectric properties of $MgAl_{2-x}(Mg_{0.5}Ti_{0.5})_xO_4$ solid solutions[J]. Ceram Int, 2020, 46(11): 19046–19051.

[14] LU X, DU Z, QUAN B, et al. Structural dependence of the microwave dielectric properties of Cr^{3+}-substituted $ZnGa_2O_4$ spinel ceramics: crystal distortion and vibration mode studies[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(27): 8261–8268.

[15] DU C, GUO H H, ZHOU D, et al. Dielectric resonator antennas based on high quality factor $MgAl_2O_4$ transparent dielectric ceramics[J]. J Mater Chem C, 2020, 8(42): 14880–14885.

[16] FU P, WANG Z, LIN Z, et al. The microwave dielectric properties of transparent $ZnAl_2O_4$ ceramics fabricated by spark plasma sintering[J]. J Mate Sci, 2017, 28(13): 9589–9595.

[17] XUE J, WU S, WANG R, et al. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of spinel $MgGa_2O_4$ ceramic materials[J]. J Alloy Compd, 2014, 58(5): 542–548.

[18] TAKAHASHI S, KAN A, OGAWA H, et al. Microwave dielectric properties and cation distributions of $Zn_{1-3x}Al_{2+2x}O_4$ ceramics with defect structures[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(9): 3059–3064.

[19] LU X, BIAN W, LI Y, et al. Cation distributions and microwave dielectric properties of Cu-substituted $ZnGa_2O_4$ spinel ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 43(16): 23–26.

[20] XUE J, WU S, FAN Y, et al. Spinel $Mg(Al, Ga)_2O_4$ solid solution as

high‐performance microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 97(11): 3555–3560.

[21] TAKAHASHI S, KAN A, OGAWA H, et al. Microwave dielectric properties and crystal structures of $Mg_{0.7}Al_{2.2}O_4$ and $Mg_{0.4}Al_{2.4}O_4$ ceramics with defect structures[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(8): 3497–3504.

[22] KAN A, MORIYAMA T, TAKAHASHI S, et al. Cation distributions and microwave dielectric properties of spinel-structured $MgGa_2O_4$ ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2013, 52(9S1): 09–11.

[23] BOWN, J J. Manganese-activated luminescence in the $MgO–Al_2O_3–Ga_2O_3$ system[J]. J Electrochem Soc, 1967, 114(3): 241–245.

[24] MENDELSON M I. Average grain size in polycrystalline ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1969, 52(8): 443–446.

[25] SICKFUS K E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 8(2): 3279–3292.

[26] TUSTISON R W, SULLIVAN R M. A Historical view of AlON[J]. Int Soc Opt Eng, 2005, 57(86): 23–32.

[27] RODRIGUEZ C. Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis[C]. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, 1990: 13–127.

[28] SHELDON R I, HARTMANN T, SICKAFUS K E, et al. Cation disorder and vacancy distribution in nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, $MgO·xAl_2O_3$[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 82(12): 31–35.

[29] BROWN I D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence[J]. Chem Rev, 2009, 10(9): 6858–6891.

[30] LIU X, WANG H, LAVINA B, et al. Chemical composition, crystal structure, and their relationships with the intrinsic properties of spinel-type crystals based on bond valences[J]. Inorg Chem, 2014, 53(12): 5986–5992.

[31] LIU X, WANG H, WANG W, et al. Simple method for the hardness estimation of inorganic crystals by the bond valence model[J]. Inorg Chem, 2016, 55(21): 11089–11095.

[32] REN L, WANG H, TU B, et al. Predicting properties of $MgO·nAl_2O_3$ by first‐principles calculation combined with bond valence models[J]. J Am Ceram Soc. 2019, 102(11): 6913–6924.

[33] XUE J, WU S, LI J, et al. Synthesis, microstructure, and microwave dielectric properties of spinel $ZnGa_2O_4$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(8): 2481–2485.

[34] GORKOM G G, HAANSTRA J H, BOOM H V. Infrared and Raman spectra of the spinel $ZnGa_2O_4$[J]. J Raman Spectrosc, 1973, 1(5): 513–519.

[35] MINH N V, YANG I S. A Raman study of cation-disorder transition temperature of natural $MgAl_2O_4$ spinel[J]. Vib Spectrosc, 2004, 35(1–2): 93–96.

[36] LAZZERI M, THIBAUDEAU P. Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered $MgAl_2O_4$ spinel[J]. Phys Rev B, 2006, 74(14): 2952–2961

[37] CHOPELAS A, HOFMEISTER A M. Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of $MgAl_2O_4$, to over 200 kbar[J]. Phys Chem Miner, 1991, 18(5): 279–293.

[38] OHORO M P, FRISILLO A L, WHITE W B. Lattice vibrations of $MgAl_2O_4$ spinel[J]. J Phys Chem Solids, 1973, 34(1): 23–28

[39] MALAVASI L, GALINETTO P, MOZZATI M C, et al. Raman spectroscopy of AMn_2O_4 (A=Mn, Mg and Zn) spinels[J]. Phys Chem Chem Phys, 2002, 4(15): 3876–3880

[40] TAKAHASHI S, KAN A, OGAWA H. Microwave dielectric properties and crystal structures of spinel-structured $MgAl_2O_4$ ceramics synthesized by a molten-salt method[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(3): 1001–1006.

[41] TAKAHASHI S, KAN A, OGAWA H. Microwave dielectric properties of spinel-structured $Li_{0.5}Ga_{2.5}O_4$ ceramics with cation ordering on octahedral sites[J]. Jpn J Appl Phys, 2016, 55(10): 10–13.

[42] OKAZAKI H, TAKAHASHI S, KAN A, et al. Effects of Ga substitution for Al and cation vacancy on microwave dielectric properties of spinel-structured $Co_{1-3\varepsilon}(Al_{1-x}Ga_x)_{2+2\varepsilon}O_4$ ceramics[J]. Jpn J Appl Phys, 2017, 56(10): 9–12.

[43] QIAO H, SUN H, LI J, et al. Structure, intrinsic properties and vibrational spectra of $Pr(Mg_{1/2}Sn_{1/2})O_3$ ceramic crystal[J]. Sci Rep, 2017, 7(1): 13–23.

[44] STRIEFLER M E, BOLDISH S I. Transverse and longitudinal optic frequencies of spinel $MgAl_2O_4$[J]. J Phys C Solid State Phys, 1978, 11(7): 237–241.

[45] KOBYAKOV V A, PATOCHKINA O L, GRITSYNA V T. Infrared spectroscopy studies of magnesium aluminates spinel crystals[J]. Solid State Phenom, 2013, 20(1): 209–214

[46] THIBAUDEAU P, GERVAIS F. Ab initio investigation of phonon modes in the $MgAl_2O_4$ spinel[J]. J Phys Condens Mat, 2002, 14(13): 35–43.

[47] GRIMES N W, OCONNOR P J, THOMPSON P. Comments on the interpretation of the infrared spectrum from $MgAl_2O_4$ spinel[J]. J Phys C Solid State Phys, 1978, 11(13): 122–126.

[48] MOREENO S, HERNANDEZ P, MUOZ A, et al. Lattice dynamics of $ZnAl_2O_4$ and $ZnGa_2O_4$ under high Pressure[J]. Annalen Der Physik, 2011, 523(1–2): 157–167.

[49] FANG C M, LOONG C K, DEWIJS G A, et al. Phonon spectrum of $ZnAl_2O_4$ spinel from inelastic neutron scattering and first-principles calculations[J]. Phys Rev B, 2002, 66(14): 144–301.

[50] PREUDHOMME J, TARTE P. Infrared studies of spinels—IV normal spinels with a high-valency tetrahedral cation[J]. Spectrochim Acta A , 1972, 28(1): 69–79.

[51] PREUDHOMME J, TARTE P. Infrared studies of spinels—I A critical discussion of the actual interpretations[J]. Spectrochim Acta A, 1971, 27(7): 961–968.

[52] NONE P P. Infra-red spectrum and cation distribution in spinels[J]. J Am Ceram Soc, 1963, 16(3): 227–229.

[53] BI C, MA J, YAN J, et al. Infrared active phonon modes and ionicity of single crystal $MgAl_2O_4$[J]. Chin Phys B, 2006, 15(5): 101–109.

[54] PREUDHOMME J, TARTE P. Infrared studies of spinels—II the experimental bases for solving the assignment problem[J]. Spectrochim Acta A, 1971, 27(6): 845–851.

[55] SILVA R X, MOREIRA R L, ALMEIDA R M, et al. Intrinsic dielectric properties of magnetodielectric La_2CoMnO_6[J]. J Appl Phys, 2015, 117(21): 153–156.

[56] SHANNON R D, ROSSMAN G R. Dielectric constant of $MgAl_2O_4$ spinel and the oxide additivity rule[J]. J Phys Chem Solids, 1991, 52(9): 1055–1059.

[57] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. J Appl Phys, 1993, 73(1): 348–366.

[58] FAN X C, CHEN X M, LIU X Q. Structural dependence of microwave dielectric properties of SrRAlO$_4$ (R=Sm, Nd, La) ceramics: crystal structure refinement and infrared reflectivity study[J]. Chem Mater, 2008, 20(12): 4092–4098.

[59] ZHENG C W, FAN X C, CHEN X M, et al. Analysis of infrared reflection spectra of $(Mg_{1-x}Zn_x)Al_2O_4$ microwave dielectric ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 91(2): 490–493.