

$\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 石榴石的 A 位 Rattling 效应与微波介电性能

唐 莹^{1,2}, 相怀成^{1,2}, 李 洁¹, 方 亮¹

(1. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西光电材料与器件重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学理学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 微波介质陶瓷是 5G/6G 通讯技术的关键基础材料, 具有高品质因数($Q \times f$)、低介电常数(ϵ_r)以及近零谐振频率温度系数(τ_f)的材料已逐渐成为研究与开发的重点。通过固相反应法制备了系列 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 石榴石陶瓷。当 $0 \leq x \leq 2$ 时, 样品为正石榴石结构, 相对介电常数 ϵ_r 逐渐从 10.3 增加至 11.8, 品质因数 $Q \times f$ 值逐渐从 98 000 GHz 降低到 78 000 GHz, 谐振频率温度系数 τ_f 在 $(-40 \sim -56) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间波动。当 $2 < x \leq 3$ 时, Mg^{2+} 进入 A 位, ϵ_r 迅速增大(~ 13.5), $Q \times f$ 值显著降低($\sim 19\,800$ GHz), τ_f 值则从负急剧转变为正($+70.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 可归之于 A 位 Mg^{2+} 的 Rattling 效应以及 Mg^{2+} 与 Yb^{3+} 失配的缘故。根据远红外反射谱拟合外推了 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷微波频段的本征 ϵ_r 和 $Q \times f$ 值, 与实际测量值相符合。

关键词: 微波介质陶瓷; Rattling 效应; 石榴石; 介电性能

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)04-0872-10

网络出版时间: 2023-03-13



Rattling Effect in A Site and Microwave Dielectric Properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) Garnets

TANG Ying^{1,2}, XIANG Huaicheng^{1,2}, LI Jie¹, FANG Liang¹

(1. Guangxi Universities Key Laboratory of Non-ferrous Metal Oxide Electronic Functional Materials and Devices, Guangxi Key Laboratory of Optical and Electronic Materials and Devices, College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. College of Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: Microwave dielectric ceramics are the key basic materials of 5G/6G communication technology, and the materials with a high quality factor ($Q \times f$), a low dielectric constant (ϵ_r) and a near-zero temperature coefficient of resonant frequency (τ_f) become a focus of research and development. In this paper, a series of garnet $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics were prepared by a solid-state reaction approach, and the influence of Mg^{2+} “rattling” effects in the A-site on the microwave dielectric properties was investigated. The ceramics with $0 \leq x \leq 2$ exhibit a normal garnet structure, ϵ_r gradually increases from 10.3 to 11.8, whereas the $Q \times f$ gradually decreases from 98 000 GHz to 78 000 GHz, and τ_f is in the range from -40×10^{-6} to $-56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. The ceramics with $2 < x \leq 3$ have an inverse garnet structure with Mg^{2+} in the A-site and ϵ_r quickly increases to 13.5, whereas the $Q \times f$ apparently decreases to 19,800 GHz, and the τ_f value varies from the negative value to the positive value ($+70.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), which are attributed to the rattling effect Mg^{2+} and the mismatch between Mg^{2+} and Yb^{3+} in the A-site. According to the extrapolated values of the far-infrared reflective spectrum in the microwave region, the intrinsic ϵ_r and $Q \times f$ values are in a reasonable agreement with the measured values.

Keywords: microwave dielectric ceramics; Rattling effect; garnet; dielectric properties

收稿日期: 2022-08-29。 修订日期: 2022-10-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21965009); 广西壮族自治区自然科学基金项目(2022GXNSFBA035602)。

第一作者: 唐 莹(1988—), 女, 博士, 副研究员。

通信作者: 方 亮(1970—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-08-29. Revised date: 2022-10-05.

First author: TANG Ying (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: tangyinggl001@aliyun.com

Correspondent author: FANG Liang (1970—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fanglianggl001@aliyun.com

随着 5G 通信频率的不断提升, 信号延迟现象也将愈加明显, 系统损耗和发热量也会显著增加, 导致系统稳定性逐渐变差, 因此对制造微波元器件的关键材料—微波介质陶瓷的主要性能参数(介电常数 ϵ_r 、品质因数 $Q \times f$ 和谐振频率温度系数 τ_f)提出了更高的要求, 迫切需要研发新型的低 ϵ_r 与高 $Q \times f$ 值的介质材料体系^[1]。然而, 绝大多数低 ϵ_r 材料因具有较大负的 τ_f 值, 为解决低介微波介质陶瓷在 5G 乃至下一代 6G 无线通讯的应用瓶颈, 就必须对影响 τ_f 的结构因素和内在的极化和损耗机制进行深入研究与分析。

微波频率下, ϵ_r 主要来自于晶格中的离子极化; τ_f 取决于材料的线性膨胀系数 α_L 和 ϵ_r 的温度系数 τ_ϵ ($\tau_f = 1/2\tau_\epsilon - \alpha_L$, 其中: α_L 为线性膨胀系数, 约为 $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。材料的介电常数 ϵ_r 和结构变化(包括相变)是影响 τ_ϵ 及 τ_f 的 2 个主要因素。目前 $\epsilon_r \geq 20$ 微波介电材料的 τ_f 大多为正值, $\tau_f - \epsilon_r$ 的变化符合 Harrop 基于 Clausius-Mossotti 方程提出的离子极化率稀释机理($\tau_f \sim \alpha_L \epsilon_r / 2$), 即单位体积内离子极化率的降低导致 ϵ_r 降低, τ_f 随之变小^[2]。针对系列复合钙钛矿材料中出现了 τ_f 值近零或负值的反常情况, Colla 等^[3]研究了钙钛矿材料容忍因子 t 与谐振频率温度系数 τ_f 之间的关系, 认为结构中氧八面体的倾斜并导致的相变是影响 τ_f 的最主要因素。Zou 等^[4]发现部分低 ϵ_r 硅酸盐(如 $\text{Ba}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$)室温下为弱的铁电体, 并通过离子取代将铁电—顺电相变峰调整到低于室温以下, 获得了 τ_f 为正值甚至近零的材料。然而尖晶石陶瓷如 LiGa_5O_8 ^[5] 和 LiGaTiO_4 ^[6] 中有序—无序转变和有序度对 $Q \times f$ 有显著影响, 但对 ϵ_r 和 τ_f 值却影响不大。Tang 等^[7]在立方结构且无相变的正反石榴石 $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Mg}$) 中发现: 当离子半径和极化率小的 Mg^{2+} 取代较大的 Ca^{2+} 进入 8 配位的 A 位, 产生显著“Rattling”效应, 其 $\text{Mg}-\text{O}$ 键被拉长和离子位移极化增强, ϵ_r 较理论预测值明显偏大, τ_f 值则从负 ($-44 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 变为正 ($+120 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 由此提出“Rattling”效应是一种调控微波介质材料 τ_f 的新机制, 并在 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_{1+x}\text{LiV}_3\text{O}_{12}$ ^[8] 和 AGe_4O_9 ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$)^[9] 等多体系得到证实和应用。Dunitz 和 Orgel 首先定义了“Rattling”阳离子效应^[10], 是指当八面体中心阳离子尺寸降低时, 八面体中心的阳离子变得松散, 造成铁电和反铁电材料发生偏离中心的位移。对石榴石结构来说, 由于更小阳离子半径元素的取代, 引起阳离子和/或阴离子的移动, 从而导致多面体的

扭曲变形, 当阳离子和/或阴离子的移动受到晶体对称性的限制, 会引起键长和热运动的增大, 从而导致异常大的极化率, 可通过阳离子的键价来表征。

为了进一步验证石榴石结构中 A 位 Rattling 效应对结构与性能影响, 另外考虑到 Yb^{3+} 离子的有效离子半径较 Y^{3+} 小 ($r_{\text{Yb}^{3+}} = 0.985 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 1.019 \text{ \AA}$, $\text{CN} = 8$)^[11], 因此石榴石 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 中 A 位离子半径差 $\Delta r_A = r_{\text{Yb}^{3+}} - r_{\text{Mg}^{2+}} (0.095 \text{ \AA})$ 也明显低于 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的相应值 ($0.125 \text{ \AA}$), 那么其 A 位 Rattling 效应应较 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 低且导致微波介电性能优化。因此, 在本工作中合成和制备了系列正、反结构渐变的石榴石固溶体陶瓷 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), 通过 X 射线、扫描电子显微镜 (SEM)、Raman 光谱和远红外反射谱等测试手段, 对其晶体结构、微观结构与介电性能等进行了系统研究, 期望揭示 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷结构与性能关系。

1 实验

1.1 样品合成与制备

将高纯度的原料 MgO (阿拉丁, $\geq 99.99\%$)、 CaCO_3 (科昌精细化学品, $\geq 99.99\%$)、 Yb_2O_3 (阿拉丁, $\geq 99.99\%$)、 GeO_2 (阿拉丁, $\geq 99.99\%$) 按照化学式进行配比、称量。考虑到 GeO_2 在高温的挥发(熔点为 1150°C), 配料中需要额外增加 3% (摩尔分数) 的 GeO_2 。将称量好的粉末混合均匀后, 在 1200°C 煅烧 6 h。将预烧后的粉体研磨、造粒, 然后将粉体在 150 MPa 的压力下压制直径 10 mm 和高度 5 mm 的圆柱型坯体。将样品以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 550°C 并保温 2 h, 以除去 PVA 黏结剂。 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 样品的升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 烧结温度区间为 $1300 \sim 1460^\circ\text{C}$, 保温 8 h, 然后自然降到室温。将烧结后的陶瓷样品抛光后, 在烧结温度 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 热腐蚀以进行 SEM 显微结构分析。远红外反射谱测试采用的是直径 10 mm 、厚度约 $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ 的陶瓷薄片。

1.2 结构与性能表征

采用荷兰帕纳科 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) 获得 X 射线的信号特征, 分析样品的物相组成。根据被测样品的物相、晶体结构和晶胞参数等基本信息, 通过软件 Fullprof、GASA 等软件进行 Rietveld 法结构精修可以得到键长、键角及其他的晶体学信息^[12]。采用 Archimedes 排水法测定样品的密度。扫描电子显微镜图片采用

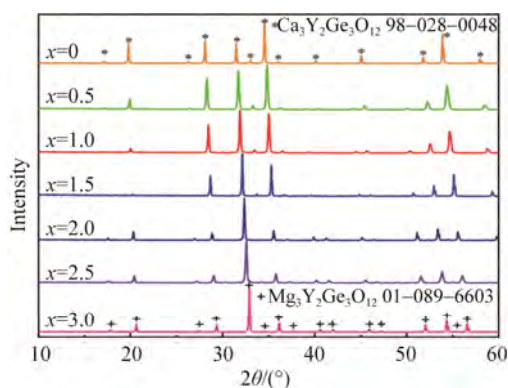
场发射扫描电子显微镜(FESEM, 型号 S4800, 日本高新/英国牛津)、TM4000PLUS 台式扫描电子显微镜在室温下进行测试。室温 Raman 谱数据采用 Thermo Fisher Scientific DXR 激光共聚焦显微 Raman 光谱仪进行测试。红外光谱数据均采自中国科学技术大学国家同步辐射中心红外基站(IFS66v FTIR), 测试数据波段分段采取, 分别为远红外($50\sim 650\text{ cm}^{-1}$)和中红外($550\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)波段, 光谱分辨率为 2 cm^{-1} 。采用 Agilent N5230A 微波网络分析仪测量样品的谐振频率 f 、介电常数 ϵ_r 、介电损耗 $\tan \delta$, 将夹具和样品放置于恒温箱(型号为 Delta 9039)内, 测量 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度时的谐振频率 f 和介电常数 ϵ_r , 并计算谐振频率温度系数 τ_f 和介电常数温度系数 τ_{ϵ} 。

2 结果与讨论

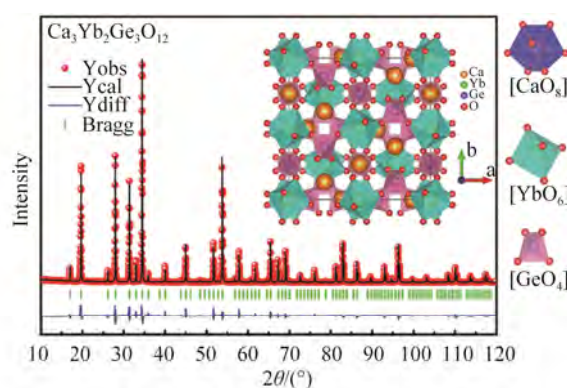
2.1 物相与结构分析

图 1a 为 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0\leq x\leq 3$) 陶瓷在不

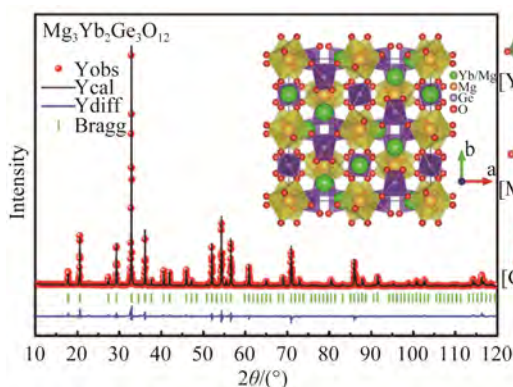
同烧结温度下的 X 射线衍射谱。该体系中各组分的陶瓷样品的衍射峰均能够与立方石榴石结构标准卡片匹配一致($\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 98-028-0048, $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 01-089-6603), 无第二相存在, 空间群为 $Ia\bar{3}d$ 。随着 Mg^{2+} 摩尔分数的增加, 衍射峰总体向高角度偏移, 这表明晶胞参数下降。并且 $x=0$ 时, $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的最高衍射峰是 37° 附近、晶面指数为 (224) 的衍射峰, 而 $x=3$ 时, $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的最高衍射峰是 33° 附近、晶面指数为 (420) 的衍射峰。这是由于正、反石榴石中离子占位不同而引起的结构变化造成的。为了更好的了解 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0\leq x\leq 3$) 陶瓷中阳离子分布的差异性, 选择粉末多晶 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 X 射线衍射结构数据作为起始精修模型^[13], 对 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0\leq x\leq 3$) 陶瓷粉末在室温下的 XRD 数据进行了 Rietveld 精修, 结果如表 1 所示。随着 x 值的增加, $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的晶胞体积逐渐下降, 这与 Mg^{2+} 摩尔分数的增加和占位有关。



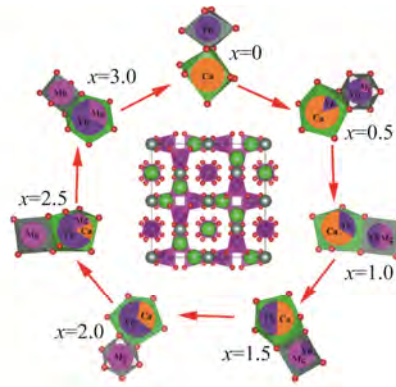
(a) XRD patterns



(b) Rietveld refinement and crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$



(c) Rietveld refinement and crystal structure of $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$



(d) Polyhedral evolution of ceramics

图 1 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0\leq x\leq 3$) 陶瓷的 XRD 谱及晶体结构图
Fig. 1 XRD patterns and crystal structures of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0\leq x\leq 3$) ceramics

表 1 Rietveld 精修得到的 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的晶胞参数、可靠因子及阳离子分布Table 1 Lattice parameters, reliable factors, and cation distribution of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics obtained by the Rietveld profile refinement method

x values	a/Å	Cell volume/Å ³	$R_{\text{wp}}^{\text{a)}}$	$R_{\text{p}}^{\text{b)}}$	$R_{\text{exp}}^{\text{c)}}$	Occupancy
0	12.748 1	2 071.76	7.34	4.92	3.56	$[\text{Ca}_3]^{[8]}[\text{Yb}_2]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$
0.5	12.640 6	2 019.77	5.95	3.80	2.37	$[\text{Ca}_{2.5}\text{Yb}_{0.5}]^{[8]}[\text{Yb}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$
1.0	12.482 5	1 944.93	6.54	4.37	2.63	$[\text{Ca}_2\text{Yb}_1]^{[8]}[\text{Yb}_1\text{Mg}_1]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$
1.5	12.378 4	1 896.68	7.52	4.02	2.19	$[\text{Ca}_{1.5}\text{Yb}_{1.5}]^{[8]}[\text{Yb}_{0.5}\text{Mg}_{1.5}]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$
2.0	12.267 8	1 846.29	6.18	3.54	1.76	$[\text{CaYb}_2]^{[8]}[\text{Mg}_2]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$
2.5	12.208 2	1 819.51	5.49	3.62	1.73	$[\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Yb}_2]^{[8]}[\text{Mg}_2]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$
3.0	12.167 5	1 801.39	4.45	2.84	1.74	$[\text{MgYb}_2]^{[8]}[\text{Mg}_2]^{[6]}[\text{Ge}_3]^{[4]}\text{O}_{12}$

a) Weighted profile factor, b) Profile factor, c) Expected weighted profile factor.

由图 1b 和图 1c 可见, $\text{A}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca、Mg) 的实验数据与精修结果非常匹配, Ca^{2+} 占据了正石榴石 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的 A 位, Yb^{3+} 和 Ge^{4+} 分别占据了 B 位和 C 位。反石榴石 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 中, Yb^{3+} 从 B 位移到 A 位, 在 A 位形成混合占位 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$) 的结构。表 2 列出了 $\text{A}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca、Mg) 陶瓷的键长, 其中 Ge—O 平均距离相差很小 (约 1.12%), 而 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的 B—O 平均键长和 A—O 平均键长差别较大。这一结果与 $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca、Mg) 化合物的键长变化相一致, 说明石榴石结构中 A 位的大小与 B 位八面体的大小密切相关。图 1d 为 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的晶体结构示意图。随着 x 取代量的增加, A 位逐渐由 Ca^{2+} ($x=0$) 变为 $\text{Ca}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ($0 < x \leq 2$)、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ($2 < x < 3$)、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ ($x=3$) 占位; B 位则由 Yb^{3+} ($x=0$) 变化为 $\text{Yb}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ ($0 < x < 2$)、 Mg^{2+} ($2 \leq x \leq 3$) 占据。

表 2 $\text{A}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca, Mg) 陶瓷的键长与键价Table 2 Bond lengths and bond valences of $\text{A}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca, Mg) ceramics

Ceramics	Bond type	$d_{ij}/\text{\AA}^{\text{a)}}$	$R_0^{\text{b)}}$	$V_i/v.u.^{\text{c)}}$
$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Ca-O($\times 8$)	2.544 0 ($\times 4$)	1.967	1.841
		2.479 8 ($\times 4$)		
	Yb-O($\times 6$)	2.226 7 ($\times 6$)	1.985	3.122
	Ge-O($\times 4$)	1.750 9 ($\times 4$)	1.748	3.969
$\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	Yb-O($\times 8$)	2.397 9 ($\times 4$)	1.985	2.869
		2.333 7 ($\times 4$)		
	Mg(1)-O($\times 8$)	2.397 9 ($\times 4$)	1.693	1.303
		2.333 7 ($\times 4$)		
	Mg(2)-O($\times 6$)	2.043 5 ($\times 6$)	1.693	2.327
	Ge-O($\times 4$)	1.770 7 ($\times 4$)	1.748	3.762

a) Length of a bond between atom i and j, b) Bond valence parameter, c) Bond valence is given in valence units (v.u.) which represent the number of electron pairs that form the bond.

2.2 显微结构与微波介电性能分析

图 2 为 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷最佳烧结温度的扫描电子显微镜照片和相对密度图。在该体

系中, 各组分的相对密度均在 97.5%~98.5% 的范围内, 当 $x=2.0$ 时, 样品具有最大的相对密度 (~98.5%)。根据各组分在最佳烧结温度下的 SEM 照片可发现, 样品的晶粒大小均匀, 晶界清晰, 无明显气孔的存在。

图 3 为 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷各组分在最佳烧结温度下的晶胞参数、晶胞体积和微波介电性能变化图。在该体系中随着 x 的增加, 在 $0 \leq x \leq 2$ 阶段, 各组成的晶胞参数和晶胞体积逐渐减小, 晶胞参数的减小来源于取代过程中 A 位 $\Delta r_{\text{A}} = r_{\text{Ca}^{2+}} - r_{\text{Yb}^{3+}}$ (0.101 Å) 和 B 位 $\Delta r_{\text{B}} = r_{\text{Yb}^{3+}} - r_{\text{Mg}^{2+}}$ (0.18 Å) 离子半径差的贡献; ϵ_r 逐渐增加 (10.3~11.8), 与 $\epsilon_{\text{r(C-M)}}$ 变化趋势相同; $Q \times f$ 值逐渐下降, 但仍保持接近 80 000 GHz; τ_f 值在 $(-56 \sim -40) \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 波动, 这与结构仍然保持正石榴石有关。而在 $2 < x \leq 3$ 阶段, 各组成的晶胞参数和晶胞体积下降幅度变缓, 晶胞参数的减小仅来源于 A 位离子半径差 $\Delta r = r_{\text{Ca}^{2+}} - r_{\text{Mg}^{2+}}$ (0.23 Å);

ϵ_r 迅速上升, 与 $\epsilon_{\text{r(C-M)}}$ 变化趋势相反, $Q \times f$ 值迅速恶化, τ_f 值则从快速从负值 ($-48.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 变成正值 ($\sim 70.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 这是由于该阶段 Mg^{2+} 进入 A 位, 结构转变为反石榴石结构。当 $x=2.5$ 时, 即 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷在 1 420 $^\circ\text{C}$ 具有近零的 τ_f 值, 微波介电性能为: $\epsilon_r=12.4$, $Q \times f=24\ 000$ GHz ($f=11.5$ GHz), $\tau_f=+4.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

2.3 微波介电性能的影响机制

微波频率下材料的 ϵ_r 主要取决于离子的极化率、致密度和杂质。对于致密的单相陶瓷来说, 当它的相对密度大于 94%, 外在因素例如相对密度、杂相等因素的影响可以忽略不计^[14-15]。根据 Clausius-Mossotti 方程和离子极化率的加和法则可得到介电常数的理论估算值 $\epsilon_{\text{r(C-M)}}$:

$$\epsilon_{\text{r(C-M)}} = \frac{3V_{\text{m}} + 8\pi\alpha_{\text{m}}}{3V_{\text{m}} - 4\pi\alpha_{\text{m}}} \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{m}} = (3-x)\alpha(\text{Ca}^{2+}) + x\alpha(\text{Mg}^{2+}) + 2\alpha(\text{Yb}^{3+}) + 3\alpha(\text{Ge}^{4+}) + 12\alpha(\text{O}^{2-}) \quad (2)$$

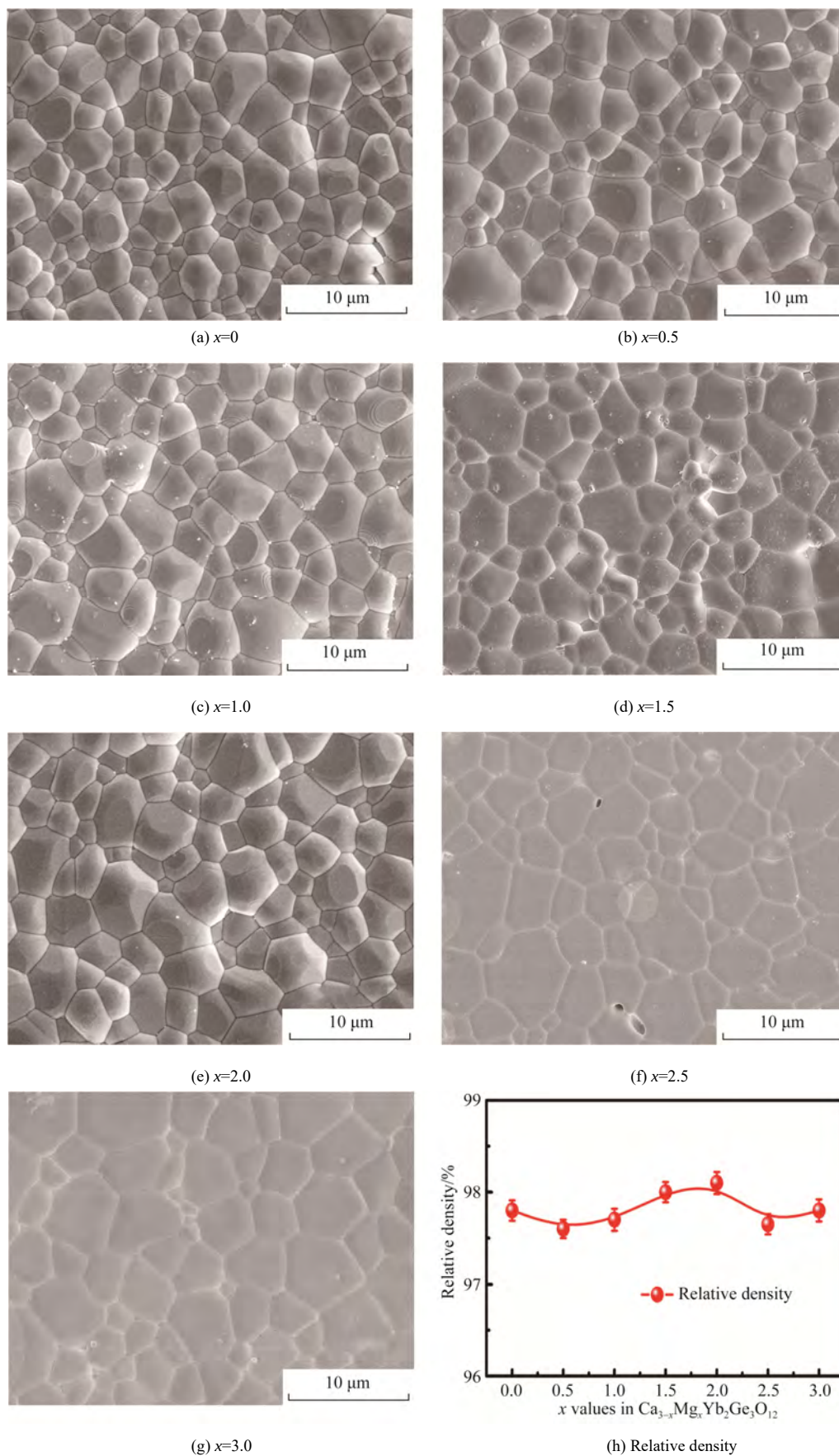


图2 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷在最佳烧结温度的 SEM 照片和相对密度图

Fig. 2 SEM images and relative densities of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics at the optimum sintering temperature

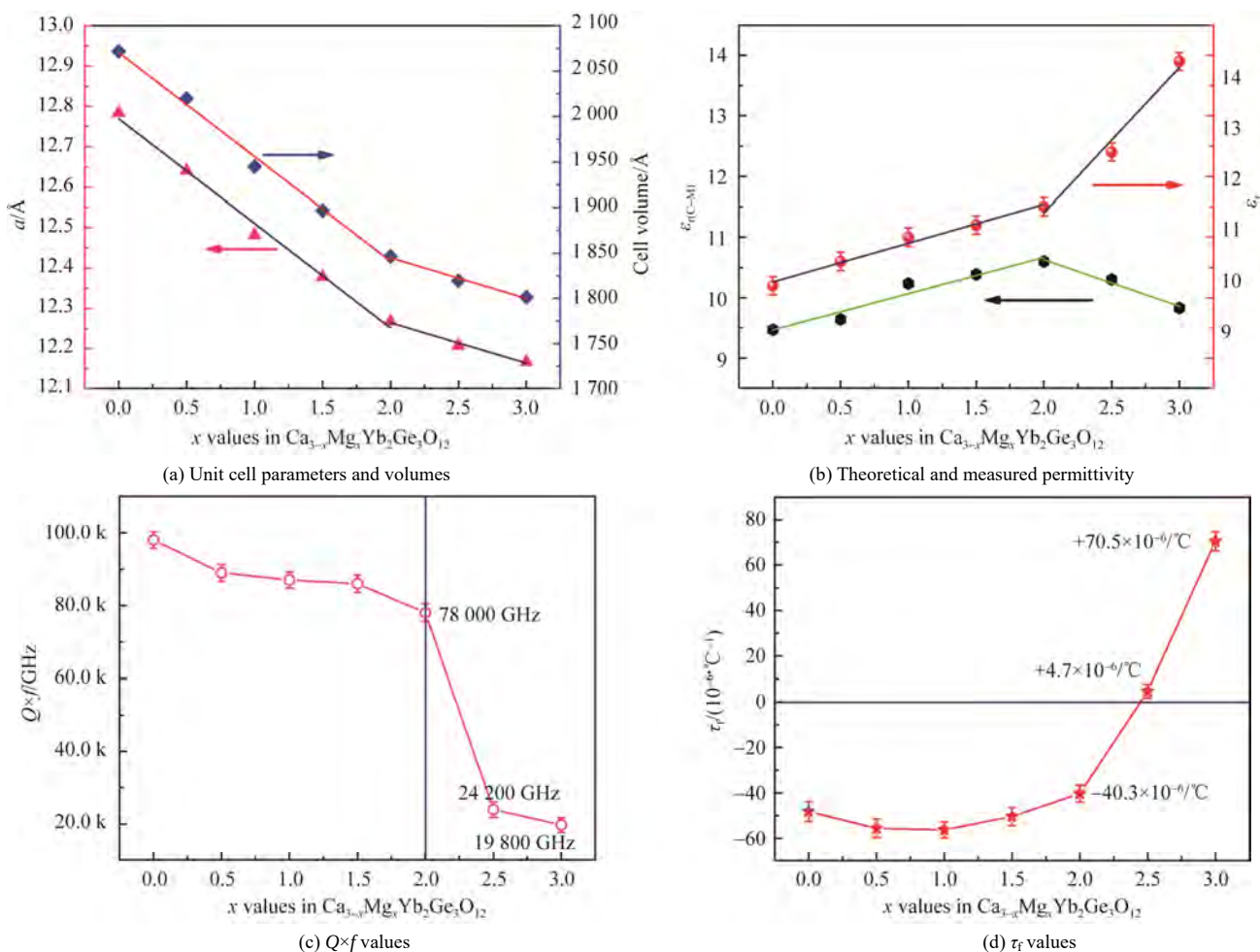


图 3 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的微波介电性能
Fig. 3 Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics

式中: V_m 为化合物的单胞体积; α_m 为总的离子极化率; 其中 $\alpha(\text{Ca}^{2+})$ 、 $\alpha(\text{Mg}^{2+})$ 、 $\alpha(\text{Yb}^{3+})$ 、 $\alpha(\text{Ge}^{4+})$ 和 $\alpha(\text{O}^{2-})$ 的离子极化率分别为 3.16、1.32、3.58、1.63、2.01 $\text{\AA}^3$ [14]。计算得到的 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的 $\epsilon_{r(C-M)}$ 值, 如图 3b 所示。 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 体系中各组分的实验值 ϵ_r 均大于估算值 $\epsilon_{r(C-M)}$; 其中 $0 \leq x \leq 2$ 阶段, 随着取代量增加, 总离子极化率 α_m 下降, 同时晶胞体积 V 下降, 但是单位体积离子极化率 α_m/V 上升, 因此 ϵ_r 和 $\epsilon_{r(C-M)}$ 同步上升, 其中 ϵ_r 较 $\epsilon_{r(C-M)}$ 微高。 $2 < x \leq 3$ 阶段, α_m/V 下降导致 $\epsilon_{r(C-M)}$ 同步下降, 但与实际测量值 ϵ_r 变化呈现相反的趋势, 即随着 Mg 进入 A 位数量的增加, ϵ_r 显著上升, ϵ_r 和 $\epsilon_{r(C-M)}$ 之间的偏差迅速扩大。这与 $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷中 ϵ_r 和 $\epsilon_{r(C-M)}$ 存在较大的正偏差情况相似 [7], 进一步证实了 Mg^{2+} 进入 A 位导致 ϵ_r 和 $\epsilon_{r(C-M)}$ 偏差大。

可以通过对 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的阳离子键价进行计算, 判断其 Rattling 效应的强弱。如果其键价大于正常电价, 则为 Compression 效应, 与相邻的阴离子之间的键长缩短, 键的离子性减弱(共

价性增加), 离子极化率降低; 低于正常电价则为 Rattling 状态, 相应的键长拉伸, 键的离子性增强, 离子极化率增加。具体计算公式为 [16]:

$$v_{ij} = \exp\left(\frac{R_0 - d_{ij}}{b}\right) \quad (3)$$

$$V_i = \sum_j v_{ij} \quad (4)$$

式中: R_0 为键价常数; d_{ij} 为 i 原子与 j 原子之间的键长; V_i 为离子 i 与它相邻的所有离子之间的键价总和; v_{ij} 为 2 个离子 i 和 j 之间的键价; b 为常数 0.37 $\text{\AA}$ 。近年来, 国内外研究者通过键价理论来分析微波介质陶瓷 B 位阳离子的键价与 τ_f 值的变化, Park 等 [17-18] 认为复合钙钛矿结构微波介质陶瓷中倾斜氧八面体 B 位键价越大, 其 τ_f 值越小; 但是对于氧八面体没有倾斜相变的复合钙钛矿则不适用, Lufaso 等 [19] 认为在 B 位 2:1 有序的复合钙钛矿 $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Ni 、 Zn ; $\text{M}'=\text{Nb}$ 、 Ta) 中, B 位二价 M 阳离子的键价越低, 其 τ_f 值越小。显然, 简单地将某个位置尤其是 B 位键价与 τ_f 相关联仍存在

诸多问题,主要表现在:1) 晶体结构数据来源有误以致结构精修不准确,无法获得精确的键长信息,导致键价的计算错误^[20],因而得到不可靠的结论;2) 人为的设定键价越大或键强越强, τ_f 值越近零。Kim^[21]等在研究系列 ABO_4 (A=Ca、Pb、Ba; B=Mo、W) 陶瓷 τ_f 值与键价之间关系时发现,键价的增大意味着结构恢复时所需回复力的增大,引起氧四面体扭转,并导致 τ_f 绝对值降低;3) 片面的只考虑 1 个位置的键价,忽略了相变、离子极化率或介电常数异常变化及内在的结构因素等综合因素的影响。本课题组^[22–25]在石榴石型微波介质陶瓷中的前期研究表明,A 位离子、B 位离子及 C 位离子协同对性能尤其是 ϵ_r 和 τ_f 产生影响,并且其作用依次减弱。

在正石榴石 $Ca_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 中,A 位中 Ca^{2+} 的总价态为 1.841 v.u., 平均 Ca—O 键长略大于理论值, ϵ_r 比 $\epsilon_{r(C-M)}$ 大。在反石榴石 $Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 中,A 位中 Mg^{2+} 的总键价为 1.303 v.u., 大大偏离了理想价态 2.000 v.u., 说明 Mg—O 键过长,导致石榴石结构的相对不稳定,最终导致键价、键强的变弱和 Rattling 效应的增强,提高了离子极化率,最终使得陶瓷的 ϵ_r 较 $\epsilon_{r(C-M)}$ 产生大的正偏离。 $Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 中 Mg^{2+} 离子键价(1.303 v.u.)高于 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 的相应值(1.250 v.u.)表明其 Rattling 效应减弱,因此其 τ_f 明显低于 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ ($\sim +120 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)^[7]。

通常, τ_f 取决于材料的线性膨胀系数 α_L 和介电常数的温度系数 τ_ϵ :

$$\tau_f = -\left(\frac{1}{2}\tau_\epsilon + \alpha_L\right) \quad (5)$$

$$\tau_\epsilon = \frac{\epsilon_{r2} - \epsilon_{r1}}{\epsilon_{r1} \times (T_2 - T_1)} \quad (6)$$

式中: T_1 与 T_2 为测试温度; ϵ_{r1} 与 ϵ_{r2} 为 T_1 与 T_2 温度时的介电常数。在微波频率下,测得 $Ca_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 和 $Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 的 τ_ϵ 值分别为 $+87.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $-150.6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 则它们对应的 α_L 值分别计算为 $4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $4.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。显然,陶瓷的 τ_ϵ 绝对值远大于 α_L , 它在 τ_f 的影响因素中起主导作用。基于 Clausius–Mosotti 方程, Harrop^[2]提出了顺电相材料的电容温度系数 τ_c 和 ϵ_r 之间的线性关系。由于 $\tau_c = \tau_\epsilon - \alpha_L$, 可以得到:

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon_r} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right) = \frac{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)}{3\epsilon_r} (\tau_{am} - 3\alpha_L) \quad (7)$$

计算得到 $Ca_{3-x}Mg_xYb_2Ge_3O_{12}$ 陶瓷的离子极化率温度系数 τ_{am} , 见表 3。当 $0 \leq x \leq 2$ 时, Yb 取代 Ca 进入 A 位, τ_{am} 为正值,其中正石榴石 $Ca_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 的相应值为 $16.88 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 明显大于热膨胀系数 α_L ; 当 $2 < x \leq 3$ 时, 由于较小阳离子 Mg^{2+} 进入较大的 A 位, 为了保证结构的稳定, 十二面体中的 Mg—O 键被拉长, 产生 Rattling 效应, 介电极化增强导致 ϵ_r 偏大; 当温度升高的时候, Rattling 效应减弱, 介电极化减弱, τ_{am} 值也迅速降低至 $Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 的 $-1.22 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, τ_{am} 低于 $3\alpha_L$, 导致 ϵ_r 降低和 τ_ϵ 为负值, 进而 τ_f 值为正值。

表 3 $Ca_{3-x}Mg_xYb_2Ge_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的最佳烧结温度、微波介电性能以及离子极化率温度系数 τ_{am}

Table 3 Optimum sintering temperature, microwave dielectric properties, and temperature coefficient of ion polarizability of $Ca_{3-x}Mg_xYb_2Ge_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics

x values	Ceramics	S.T. ^{a)/} °C	ϵ_r ^{b)}	$Q \times f$ ^{c)/} GHz	τ_f ^{d)/(} $\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	τ_{am} ^{e)/(} $\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)
0	$Ca_3Yb_2Ge_3O_{12}$	1360	10.3	98 000	-48.2	+16.88
0.5	$Ca_{2.5}Mg_{0.5}Yb_2Ge_3O_{12}$	1380	10.6	89 000	-55.6	+17.99
1.0	$Ca_2MgYb_2Ge_3O_{12}$	1400	11.0	87 000	-56.3	+17.83
1.5	$Ca_{1.5}Mg_{1.5}Yb_2Ge_3O_{12}$	1400	11.2	86 000	-50.4	+16.72
2.0	$CaMg_2Yb_2Ge_3O_{12}$	1400	11.8	78 000	-40.3	+14.80
2.5	$Ca_{0.5}Mg_{2.5}Yb_2Ge_3O_{12}$	1420	12.4	24 000	+4.7	+7.78
3.0	$Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$	1440	13.5	19 800	+70.5	-1.22

^{a)} Sintering temperature; ^{b)} Relative permittivity; ^{c)} Quality factor; ^{d)} Temperature coefficient of resonant frequency; ^{e)} Temperature coefficient of ionic polarizability.

$Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 中 A 位由离子半径和离子极化率差异大的 2 种离子(Yb^{3+} 和 Mg^{2+}) 占据而出现结构失配, A 位 Rattling 效应必然导致局域非谐波相互作用增强, 导致微波介电损耗增大, 因此其 $Q \times f$ 值 19 800 GHz (11.5 GHz) 明显低于 $Ca_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 的 98 200 GHz (13.5 GHz)。另外, A 位阳离子的键价还影响着陶瓷的介电损耗。随着键价的增加, 晶格振动

模的阻尼常数随着非谐波相互作用的减少而减小, 最终导致介电损耗的减少和 $Q \times f$ 的提高。反石榴石 $Mg_3Yb_2Ge_3O_{12}$ 中 A 位 Mg^{2+} 的键价高于 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 的相应值, 其 $Q \times f$ 值也高于 $Mg_3Y_2Ge_3O_{12}$ 。

2.4 远红外与 Raman 光谱分析

为了揭示 $Ca_{3-x}Mg_xYb_2Ge_3O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的本征介电性能与 A 位的关系, 根据 Lorentz 振子模

型, 选择合适数量的谐振模, 对 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的远红外反射谱进行拟合分析。图 4 为拟合的 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷远红外反射谱, 以及计算出的介电函数实部 $\varepsilon'(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon''(\omega)$, 拟合光谱(实线)与实验光谱(圆圈)吻合良好。表 4 列出了 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 相关声子参数的共振模式。根据远红外反射谱的拟合数据,

得到 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷的介电常数在微波频段的外推值分别为 9.97 和 15.20, 与实测值(分别为 10.3 和 13.5)比较吻合。在低频范围 $50 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 内对介电极化贡献分别为 7.92 和 11.35, 分别占 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 总值的 75.4% 和 74.7%, A—O 键的振动和晶格的平动位于这个频段^[26-27]。

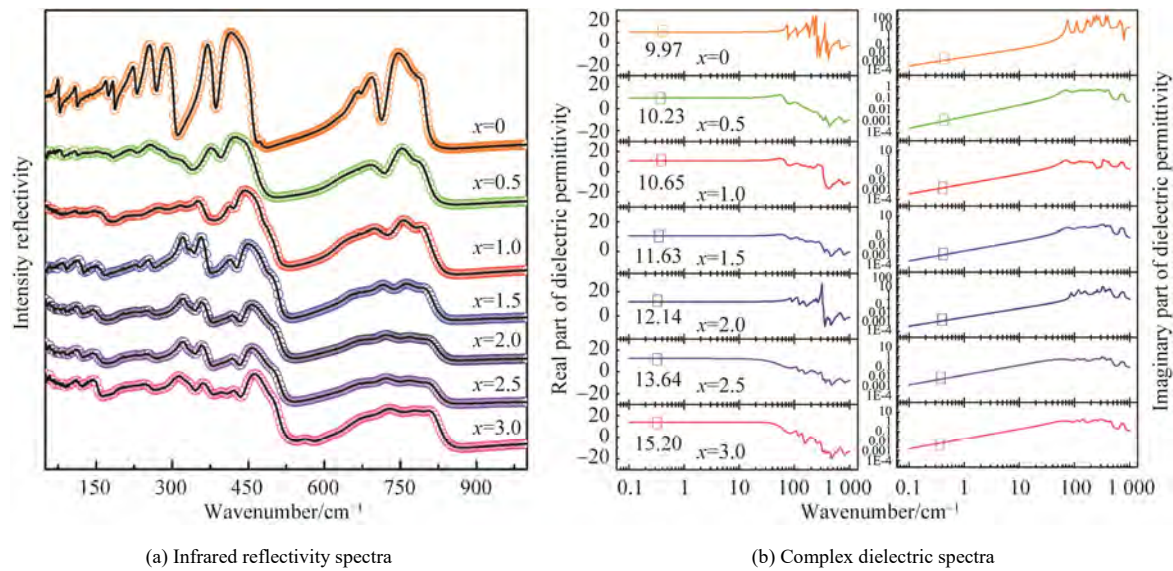


图 4 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷的远红外反射谱以及复介电常数谱
Fig. 4 Infrared reflectivity spectra and complex dielectric spectra of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics

表 4 $\text{A}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca, Mg) 陶瓷远红外反射谱拟合参数

Table 4 Phonon parameters obtained from the fitting of the infrared reflectivity spectra of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics

$\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\varepsilon_\infty=0.467$; $\varepsilon_0=9.97$)					$\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\varepsilon_\infty=4.09$; $\varepsilon_0=15.2$)				
Mode	ω_{oj}	ω_{pj}	γ_j	$\Delta\varepsilon_j$	Mode	ω_{oj}	ω_{pj}	γ_j	$\Delta\varepsilon_j$
1	75.23	59.86	3.244	0.633	1	71.38	232.84	72.301	1.600
2	109.81	66.70	4.567	0.369	2	113.43	129.69	19.850	1.310
3	169.84	130.06	9.872	0.586	3	145.15	222.52	26.445	1.350
4	183.36	101.82	4.148	0.308	4	213.16	325.25	67.346	1.330
5	222.99	214.87	8.677	0.929	5	248.08	308.93	49.560	1.550
6	252.27	357.73	11.202	2.010	6	309.54	103.06	15.577	3.111
7	287.87	317.71	14.733	1.280	7	359.61	228.58	24.342	0.404
8	367.83	326.22	7.967	1.801	8	396.05	330.86	46.960	0.698
9	413.20	230.18	38.532	0.509	9	419.19	174.38	21.331	0.173
10	438.80	297.63	24.460	0.606	10	451.42	382.03	35.066	2.716
11	472.90	66.80	15.290	0.021	11	489.16	138.94	34.218	0.0807
12	665.05	400.69	31.341	0.367	12	560.69	132.98	43.839	0.0562
13	692.96	369.68	52.123	0.281	13	682.83	270.21	47.751	0.157
14	748.74	305.43	38.039	0.164	14	727.66	487.44	63.628	0.449
15	778.26	-159.11	30.606	0.041 9	15	774.53	334.31	47.855	0.186
16	790.56	-210.66	36.509	0.071	16	803.34	201.39	29.466	0.0628

γ_j , ω_{oj} , and ω_{pj} are the damping factor, the transverse frequency, and the plasma frequency of the j th Lorentz oscillator, respectively. $\Delta\varepsilon_j$ makes the contribution of the j th mode to the static permittivity.

根据远红外反射谱拟合数据外推至微波频段, $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的本征 $Q \times f$ 值为 112 000 GHz ($f=13.5$ GHz, $Q=1/\tan \delta$, $\tan \delta=1.2 \times 10^{-4}$), 与实测 $Q \times f$ 值 98 200 GHz 相对接近。而 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 的计算 $Q \times f$ 值为 37 400 GHz ($f=11.5$ GHz, $Q=1/\tan \delta$, $\tan \delta=3.07 \times 10^{-4}$), 几乎是实测 $Q \times f$ 值(19 800 GHz)的 2 倍, 本征 $Q \times f$ 值显著的高于实验值。因此, 这就意味着在外在因素(如缺陷、晶界和晶粒尺寸)对 $Q \times f$ 值产生显著影响, 需要通过进一步优化合成制备工艺来提高 $Q \times f$ 值。

图 5 为 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷在室温下的 Raman 光谱, 低于 300 cm^{-1} 范围 Raman 峰来自于 A^{2+} 阳离子相对于晶格的外部平移运动模式; 位于 $300 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 范围的 Raman 峰属于四面体旋转和 Ge—O 键对称 A_g 弯曲模式; Raman 峰在 $600 \sim 1\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内属于 $[\text{GeO}_4]$ 四面体中 Ge—O 的伸缩振动模式, 最强峰属 Ge—O 键的对称伸缩振动模式, 属于 A_{1g} 对称。随着取代量 x 的增加, 各 Raman

峰逐渐宽化, 可分辨的 Raman 峰数量也减少, 这表明随着不同离子进入 A 位导致的局域结构畸变增强。在 $0 \leq x \leq 2$ 阶段, Raman 峰的宽化主要来源于 Yb^{3+} 进入 A 位与 Ca^{2+} 共同占位导致的结构畸变。Raman 峰进一步宽化, 而且最强峰(800 cm^{-1} 左右)的对称性也发生了明显变化, 表明该阶段离子半径与极化率差异大的 Mg^{2+} 与 Yb^{3+} 共同占据 A 位导致局域结构畸变更显著, 非简谐振动相互作用明显增强。另外, 各 Raman 峰随着取代量的增加向高频方向移动, 这与键长和晶胞体积逐渐减小有关。一般来说, 半高宽 FWHM 与声子寿命成反比, 这意味着相对较窄的带隙具有相对较长的声子寿命和较少的相互作用, 最终导致介电损耗降低, $Q \times f$ 值增加。为便于观察, 选取了 A_{1g} 模式的 FWHM 与陶瓷的 $Q \times f$ 值进行比较(见图 5b)。随着 x 取代量的增加, FWHM 逐渐升高, $Q \times f$ 值逐渐下降, 其中 $\text{Ca}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 样品分别具有最高和最低的 $Q \times f$ 值。

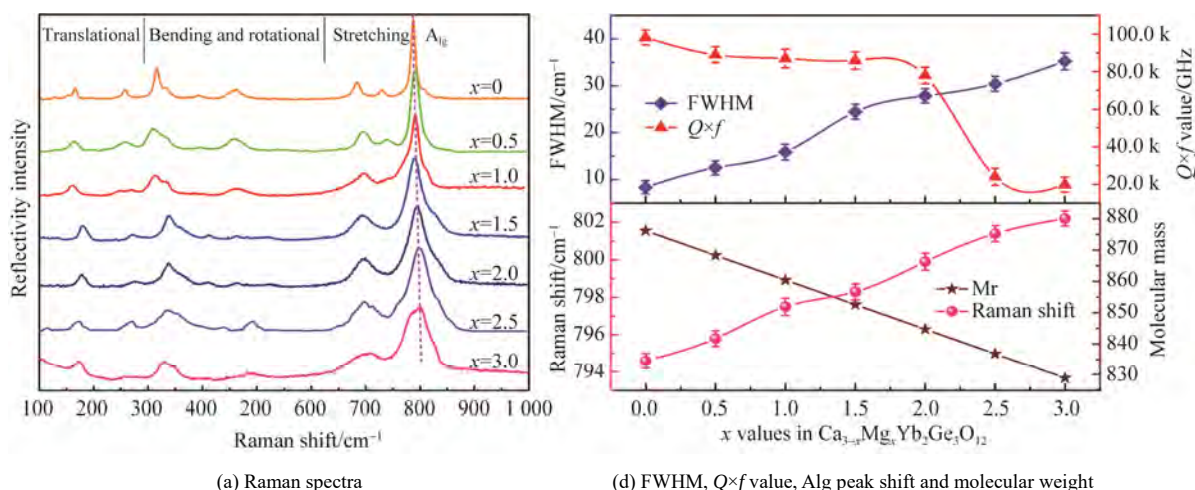


图 5 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 陶瓷在室温下的 Raman 光谱与陶瓷的 Raman 半高宽(FWHM)、 $Q \times f$ 值、 A_{1g} 峰 Raman 位移和分子质量随 x 值的变化

Fig. 5 Raman spectra of $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) ceramics at room temperature and FWHM, $Q \times f$ value, A_{1g} peak shift and molecular mass of ceramics as a function of x values

3 结论

通过传统固相反应法制备了系列立方石榴石结构 $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_x\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 微波介质陶瓷。当 $0 \leq x \leq 2$ 时为正石榴石结构, 晶胞参数和晶胞体积下降较快, ϵ_r 逐渐从 10.3 增加到 11.8, $Q \times f$ 值逐渐从 98 000 GHz 降低到 78 000 GHz, τ_f 值在 $-40 \sim -56 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 之间波动。当 $2 < x \leq 3$ 时则为反石榴石结构, 该阶段晶胞参数和晶胞体积下降较缓, ϵ_r 迅速增大至 13.5, $Q \times f$ 值显著降低至 19 800 GHz, τ_f 值

则从负变成正($+70.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)。当 $x=2.5$ 时, 即 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{2.5}\text{Yb}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 陶瓷具有近零的 τ_f 值。离子极化率温度系数 τ_{am} 计算结果表明, 正石榴石的 τ_{am} 为正值且明显高于热膨胀率 $3\alpha_L$, 因此 τ_f 为负值; 反石榴石中较小阳离子 Mg^{2+} 进入较大的 A 位, Mg—O 键被拉长以保证结构的稳定, 导致介电极化增强和 ϵ_r 偏大, 当温度升高时, Rattling 效应减弱, 介电极化减弱, τ_{am} 降低, 导致 ϵ_r 降低和 τ_f 为异常的正值。根据键价计算和 Raman 光谱分析, 反石榴石中离子半径与极化率差异大的 Mg^{2+} 和 Yb^{3+} 共

同占据 A 位, Mg 的键价明显偏低, 而且与其它 A 位阳离子的键价差异大, 必然导致局域结构畸变和非简谐振动相互作用增强, 因此 $Q \times f$ 值显著偏低。由此, 进一步证实了 Rattling 效应是影响微波介质材料 ϵ_r 、 τ_f 及 $Q \times f$ 值的新机制, 即键长增加, 键的离子性增大, 阳离子 Rattling 效应增强, 离子极化率增大, 有利于 τ_f 向正的方向移动并导致 $Q \times f$ 值降低。需要指出的是, 具体某一种材料的微波介电性能可能受相变、结构中各不同位置阳离子 Rattling 和 Compression 效应协同作用等综合因素的影响。

参考文献:

- [1] 周济, 李龙土, 熊小雨. 我国电子陶瓷技术发展的战略思考[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 20–27.
ZHOU Ji, LI Longtu, XIONG Xiaoyu. Strategic Study of CAE(in Chinese), 2020, 22(5): 20–27.
- [2] HARROP P J. The temperature coefficient of capacitance[J]. J Phys D Appl Phys, 1968, 1(9): 1109–1115.
- [3] COLLA E L, REANEY I M, SETTER N. Effect of structural changes in complex perovskites on the temperature coefficient of the relative permittivity[J]. J Appl Phys, 1993, 74(5): 3414–3424.
- [4] ZOU Z, CHEN Z, LAN X, et al. Weak ferroelectricity and low-permittivity microwave dielectric properties of $\text{Ba}_2\text{Zn}_{1+x}\text{Si}_2\text{O}_{7+x}$ ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(9): 3065–3071.
- [5] AO L, TANG Y, LI J, et al. Structure characterization and microwave dielectric properties of LiGa_5O_8 ceramic with low- ϵ_r and low loss[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(15): 5498–5503.
- [6] 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(SL): SLLE01.
- [7] TANG Y, ZHANG Z, LI J, et al. $\text{A}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (A=Ca, Mg): Two novel microwave dielectric ceramics with contrasting τ_f and $Q \times f$ [J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(12): 3989–3995.
- [8] TANG Y, LI H, LI J, et al. Relationship between Rattling Mg^{2+} ions and anomalous microwave dielectric behavior in $\text{Ca}_{3-x}\text{Mg}_{1+x}\text{LiV}_3\text{O}_{12}$ ceramics with garnet structure[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(15): 7697–7702.
- [9] LI FI, TANG Y, LI J, et al. Effect of A-site cation on crystal structure and microwave dielectric properties of AGe_4O_9 (A=Ba, Sr) ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(7): 4153–4159.
- [10] DUNITZ J D, ORGEL L E. Stereochemistry of ionic solids[J]. Adv Inorg Chem Radiochem, 1960, 2(1): 1–60.
- [11] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. Acta Crystallogr, 1976, 32(5): 751–763.
- [12] RIETVELD H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures[J]. J Appl Crystallogr, 1969, 2(2): 65–71.
- [13] LEVY D, BARBIER J. Normal and inverse garnets: $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ [J]. Acta Crystallogr C, 1999, 55(10): 1611–1614.
- [14] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. J Appl Phys, 1993, 73(1): 348–317.
- [15] GUO D, ZHOU D, LI W, et al. Phase evolution, crystal structure, and microwave dielectric properties of water-insoluble $(1-x)\text{LaNbO}_4-x\text{LaVO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.9$) ceramics[J]. Inorg Chem, 2017, 56(15): 9321–9329.
- [16] BRESE N E, O'KEEFFE M. Bond-valence parameters for solids[J]. Acta Crystallogr, 1991, 47(2): 192–197.
- [17] PARK H S, YOON K H, KIM E S. Relationship between the bond valence and the temperature coefficient of the resonant frequency in the complex perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)[\text{Fe}_{0.5}(\text{Nb}_{1-y}\text{Ta}_y)_{0.5}]\text{O}_3$ [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(1): 99–103.
- [18] YOON K H, KIM W S, KIM E S. Dependence of the octahedral bond valence on microwave dielectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2003, 99(1–3): 112–115.
- [19] LUFASO M W. Crystal Structures, modeling, and dielectric property relationships of 2:1 ordered $\text{Ba}_3\text{MM}'_2\text{O}_9$ (M = Mg, Ni, Zn; M' = Nb, Ta) perovskites[J]. Chem Mater, 2004, 16(11): 2148–2156.
- [20] CHO Y S, YOON K H, LEE B D, et al. Understanding microwave dielectric properties of Pb-based complex perovskite ceramics via bond valence[J]. Ceram Int, 2004, 30(8): 2247–2250.
- [21] KIM E S, CHUN B S, FREER R. Effects of packing fraction and bond valence on microwave dielectric properties of ABO_4 (A: Ca, Pb, Ba; B: Mo, W) ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2010, 30(7): 1731–1736.
- [22] YANG Y, TANG Y, LI J, et al. Effects of ionic coordination bonding on microwave dielectric properties of $\text{Y}_2\text{CaBGa}_4\text{O}_{12}$ (B= Zr, Sn) garnets[J]. ACS Appl Electron Mater, 2022, 4(7): 3512–3519.
- [23] YANG Y, ZHAI Y, XIANG H, et al. Rattling effects on microwave dielectric properties of $\text{Ca}_3\text{TiBGe}_3\text{O}_{12}$ (B=Mg, Zn) garnets[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(11): 4566–4572.
- [24] WANG Z, FANG W, TANG Y, et al. The apparent difference in microwave dielectric properties of $\text{Ca}_3\text{MZnGe}_3\text{O}_{12}$ (M=Zr, Sn) garnets originating from compression and rattling effects[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2022, 33(26): 21101–21110.
- [25] QIU H, TANG Y, LI J, et al. Tuning of microwave dielectric properties of garnets $\text{Ca}_3\text{Mg}_2\text{CV}_2\text{O}_{12}$ (C=Si, Ti) through compression and expansion effects[J]. Ceram Int, 2023, 49(1): 565–570.
- [26] CHEN J, TANG Y, XIANG H, et al. Microwave dielectric properties and infrared reflectivity spectra analysis of two novel low-firing $\text{AgCa}_2\text{B}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ (B=Mg, Zn) ceramics with garnet structure[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(14): 4670–4676.
- [27] KOLESOV B A, GEIGER C A. Raman spectra of silicate garnets[J]. Phys Chem Miner, 1998, 25(2): 142–151.