

La³⁺掺杂 SiC 纳米线的电磁性能与第一性原理计算

周王聪, 李享成, 朱颖丽, 陈平安, 朱伯铨

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: SiC 纳米线具有吸波性能强、作用频带宽、密度低的优点, 但是由于 SiC 较差的阻抗匹配条件和较低的电导率, 影响了其吸波性能的进一步提高。为了调节 SiC 的电子结构, 改善其电磁性能, 以硅微粉、活性炭、La₂O₃ 粉末为原料通过碳热还原法在 1 600 °C 合成了 La³⁺掺杂 SiC 纳米线。结果表明: 掺杂 La³⁺能够增大 SiC 纳米线的长径比和堆垛层错密度, 增强其形成三维网状结构和界面极化的能力, 其介电性能得到了提高。在 2~18 GHz 范围内, 其介电实部由 3.08~13.48($x=0$)提升至 3.33~19.75($x=1.0\%$), 介电虚部由 3.45~6.98($x=0$)提升至 5.03~11.56($x=1.0\%$)。同时 La³⁺掺杂提高了 SiC 纳米线的电导率, 增强了其电导损耗。由于 SiC 纳米线界面极化和电导损耗的同时增强, 掺杂 2.0% 的 La³⁺的 SiC 纳米线在厚度为 2.0 mm 时达到了最小反射损耗(R_L) -31.46 dB, 有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)为 7.18 GHz。通过第一性原理计算研究了 SiC 纳米线及 La³⁺掺杂 SiC 纳米线的电子结构, 结果表明, La³⁺掺杂后 SiC 纳米线的带隙减小, 验证了其导电性的增强。La³⁺掺杂能够在引入掺杂元素的同时增大 SiC 纳米线的堆垛层错密度, 克服了掺杂元素时堆垛层错密度降低的现象, 为合成高吸波特性 SiC 纳米线提供了思路。

关键词: 碳化硅纳米线; 镧离子掺杂; 电磁波吸收; 第一性原理; 有效吸收带宽

中图分类号: TM25 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-1919-10

网络出版时间: 2022-06-01



Electromagnetic Properties and First-Principles Calculation of La³⁺ Doped SiC Nanowires

ZHOU Wangcong, LI Xiangcheng, ZHU Yingli, CHEN Ping'an, ZHU Boquan

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: As one of microwave absorbing materials, SiC nanowires have a good microwave absorbing property, a wide microwave absorbing bandwidth and a low density. However, the poor impedance matching condition and low conductivity of SiC affect the improvement of its microwave absorbing property. To adjust the electronic structure of SiC and improve its electromagnetic properties, La³⁺ doped SiC nanowires were synthesized *via* carbothermal reduction at 1 600 °C with silicon powder, activated carbon and La₂O₃ powder as raw materials. The results show that doping La³⁺ can increase the aspect ratio and stacking fault density of SiC nanowires, and enhance their ability to form three-dimensional network structure and interface polarization, and improve their dielectric properties. At 2~18 GHz, the real part of permittivity increases from 3.08~13.48 ($x = 0$) to 3.33~19.75 ($x = 1.0\%$), and the imaginary part of permittivity increases from 3.45~6.98 ($x = 0$) to 5.03~11.56 ($x = 1.0\%$). Also, La³⁺ doping improves the conductivity of SiC nanowires and enhances its conductivity loss. SiC nanowires doped with 1.0% La³⁺ achieve a minimum reflection loss (R_L) of -31.29 dB with the thickness of 2.0 mm and the effective absorption bandwidth with $R_L < -10$ dB of 7.18 GHz due to the simultaneous enhancement of interface polarization and conductivity loss of SiC nanowires. The electronic structures of SiC nanowires and La³⁺ doped SiC nanowires were analyzed *via* the first-principle calculations. The results show that the band gap of SiC nanowires decreases after La³⁺ doping, verifying the enhancement of their conductivity. La³⁺ doping can increase the stacking fault density of SiC nanowires and solve a problem that the stacking fault density decreases. The results of this study can provide an idea for the synthesis of SiC nanowires with a high electromagnetic absorbing capability.

Keywords: silicon carbide nanowires; lanthanum ion doping; electromagnetic wave absorption; first principles; effective absorption bandwidth

收稿日期: 2021-11-08。 修订日期: 2021-11-29。

基金项目: 国家自然科学基金(51972242); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2020CFA038)。

第一作者: 周王聪(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-11-08. Revised date: 2021-11-29.

First author: ZHOU Wangcong (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 594084598@qq.com

Correspondent author: LI Xiangcheng (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: lixiangcheng@wust.edu.cn

近几年由于无线通信的快速发展,电磁辐射污染越来越得到人们的重视。电磁辐射污染会给人体带来许多健康问题,还会干扰一些设备的正常运行,带来许多社会问题。吸波材料作为一种能有效降低电磁辐射的材料能够有效地解决生活中的电磁污染现象。

SiC 作为一种重要的介电材料具有许多优良的性能,高抗腐蚀性、良好的热稳定性、高硬度且密度较低^[1]。但是由于 SiC 材料较低的磁损耗,造成阻抗匹配不佳,限制了其吸波性能。为了提高 SiC 材料的吸波性能,掺杂其他元素^[2]、表面改性^[3]、形态修饰^[4]、引入缺陷^[5]等方法得到了广泛应用。

掺杂其他元素能够有效改善 SiC 材料的吸波性能^[6–9]。通过掺杂磁性元素如 Fe、Ni、Co 等能够提高 SiC 的介电性能和磁损耗能力,改善阻抗匹配条件,增大有效吸收带宽。Su 等^[10]研究了 Fe 掺杂 SiC 粉末的介电性能和吸波性能,实验结果表明掺杂 Fe 能够提高 SiC 材料的介电性能,掺杂 10% Fe 含量的 SiC 粉末介电实部 ϵ' 从 7.4~7.7 提升至 18.6~19.5,介电虚部 ϵ'' 从 0.8~2.2 提升至 8.0~8.9,有显著提升。Jin 等^[11]研究了 Ni 掺杂的 SiC 粉体的介电性能,发现掺杂 Ni 能够有效提高 SiC 粉体的介电实部和虚部,掺杂 5% Ni 含量的 SiC 粉体介电实部 ϵ' 由 6.3~6.5 提升至 8.6~9.4,介电虚部 ϵ'' 由 0.6~0.8 提升至 2.6~3.1。Zheng 等^[12]研究了 Co 掺杂 SiC 纳米线的磁学性能,发现掺杂 Co 能够使得 SiC 纳米线具有顺磁性和弱铁磁性,这是由于合成过程中有 Co_3O_4 纳米颗粒的生成,由于 Co_3O_4 纳米颗粒的有限尺寸效应产生了弱铁磁性。掺杂非磁性元素如 N、B^[14]等能够引入缺陷,使得材料中出现空位和原子的替换,提高材料偶极子极化损耗能力和导电能力,从而提高其吸波性能。Dou 等^[13]研究了 N 掺杂 SiC 粉体的高温吸波性能,通过 Raman 光谱发现 N 掺杂会提高 SiC 粉体中空位缺陷的比例,提高其偶极子极化迟豫,从而使其吸波性能大大提高。Chen 等^[14]通过合成掺杂 B 的 SiC 材料,其最小反射损耗(R_L) 在 14 GHz 处达到了 -37.94 dB,有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)达到了 3.52 GHz,相比未掺杂 SiC 材料具有更优异的吸波性能。

同时掺杂还是一种调节 SiC 电子结构的有效手段。Yang 等^[15]通过第一性原理计算了 B 和 N 单掺杂 3C-SiC 的能带结构,发现掺杂后 3C-SiC 的带隙由 1.391 eV 分别减小至 1.319 eV(B 掺杂)和 1.242 eV(N 掺杂)。Lin 等^[16]计算了 Co 掺杂 4H-SiC 的电子

结构,发现 Co 掺杂后 4H-SiC 的带隙由 1.640 eV 减小至 0.681 eV。Kuang 等^[17]计算了 Fe 掺杂 3C-SiC 的电子结构,发现掺杂后 3C-SiC 的带隙显著降低。

另一方面,人们发现一维 SiC 纳米线较 SiC 纳米颗粒具有更好的介电性能和吸波性能^[18]。与零维纳米颗粒相比,一维纳米材料中的载流子在电磁场的激发下可以沿着一维纳米结构定向移动,这为载流子提供了更长的传输路径,增大了材料的电导损耗,同时一维材料更容易形成三维网状结构,进一步扩展电流的路径,使得材料的电导损耗进一步提高^[19–20]。

堆垛层错对于一维 SiC 纳米线的吸波性能有着重要影响,堆垛层错密度越大,由此产生的偶极子极化迟豫现象越明显,从而提高其吸波性能。但是掺杂其他元素往往会使得堆垛层错密度降低,影响其吸波性能的进一步提高。Zhang 等^[21]通过控制 SiC 纳米线的合成温度得到了不同堆垛层错比例的 SiC 纳米线,合成温度为 1400、1500、1600 °C 时,XRD 中层错峰与(200)峰的比值 $[I_{\text{SF}}/I_{(200)}]$ 分别为 1.82、1.28、0.89,堆垛层错比例降低,同时其最小反射损耗依次为 -30、-22、-10 dB,吸波性能变差。Kuang 等^[17]合成了未掺杂、1%、2%、3% Fe 掺杂的 SiC 纳米线,随着 Fe 掺杂量的提高, SiC 纳米线中 $I_{\text{SF}}/I_{(200)}$ 的值依次为 2.70、1.27、1.10、0.98,层错比例依次减小,影响了其吸波性能的进一步提高。Kuang 等^[20]还合成了不同掺杂含量的 Ni 和 Mn 掺杂的 SiC 纳米线,随着 Ni 和 Mn 的掺杂量提高, SiC 纳米线中的堆垛层错比例 $I_{\text{SF}}/I_{(200)}$ 由 2.66 减小至 1.20。

因此,为了进一步提高掺杂元素的 SiC 纳米线的吸波性能,找到能够加大 SiC 纳米线的堆垛层错密度的掺杂元素具有十分重要的意义。本研究通过高温下的碳热还原法制备出了 La^{3+} 掺杂的 SiC 纳米线,研究了掺杂不同含量的 La^{3+} 的 SiC 纳米线的电磁性能,探究了 La^{3+} 掺杂含量对 SiC 纳米线中堆垛层错的影响。同时基于第一性原理研究了掺杂 La^{3+} 对 SiC 纳米线电子结构的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用硅微粉(20~30 μm)、活性炭(30~40 μm)、氧化镧为原料合成氧化镧掺杂的 SiC 纳米线。按照摩尔比 $\text{Si}_{1-x}\text{La}_x\text{C}$ ($x=0, 1.0\%, 2.0\%, 3.0\%$) 的比例称取一定量的硅微粉、活性炭和氧化镧,放入球磨罐中球磨 4 h。混合好的原料放入石墨坩埚中在

1 600 °C Ar 气氛反应 5 h, 反应过程中保持 Ar 流量 50 mL/min, 炉内压力保持在 0.01~0.02 MPa。反应后的产物置于刚玉坩埚中, 在 700 °C 空气气氛下反应 3 h 除去多余的 C。

1.2 性能表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert pro, Philips, 荷兰)检测试样的物相组成成分, $\text{Cu K}\alpha$ 射线电压为 40 kV, 电流 40 mA。场发射扫描电子显微镜(FESEM, Nove400 NanoSem, FEI Company, 美国)检测样品的形貌与显微结构, 使用 $\text{Al K}\alpha$ 射线作为激发源, 通过 X 射线光电子能谱(XPS, AXIS SUPRA+, KRATOS, 日本)检测样品表面的元素组成。

试样与石蜡按照 6:4 的质量比混合均匀, 并通过磨具制备成外直径 7 mm, 内直径 3 mm, 厚度为 3.0~3.5 mm 的同轴小圆环。采用矢量网络分析仪(VNA, E5071C, Keysight, 美国)对掺杂试样进行电磁参数表征, 测试频率范围为 2.0~18.0 GHz。

试样压制直径 20 mm, 厚度 2.5~3.0 mm 的圆柱样。采用精密阻抗分析仪(PIA, 4284A, Agilent, 美国)对掺杂试样的阻抗进行表征, 测试频率为 20 Hz~1 MHz。

1.3 DFT 计算模型及方法

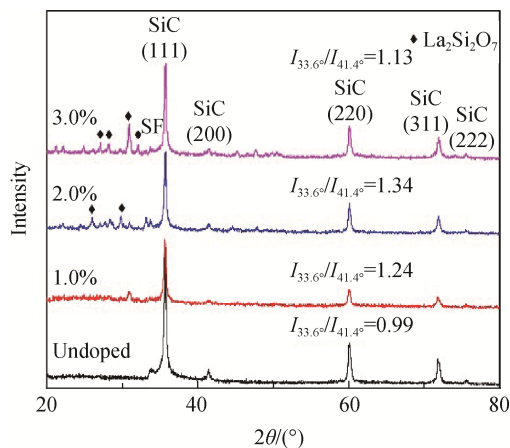
第一性原理 DFT 计算使用 CASTEP 软件包进行计算, 广义梯度逼近泛函(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函作为交换关联泛函用于计算电子交换能和相关能。核心区域和价电子之间的相互关系可以用 Vanderbilt 的“ultrasoft”赝势来描述。对于 SiC 纳米线的计算采用了 310 eV 的截断能, 对于自洽场(SFC)相关的收敛阈值为 5×10^{-7} eV/atom。此外对于相关参数设置了相对较高的精度: 5×10^{-6} eV 的基态电子极限, 原子截止力为 1×10^{-2} eV/Å, 内部应力截止设为 2×10^{-2} GPa, 最大晶格位移为 5×10^{-4} Å。对于 SiC 纳米线, 将 K 空间 $1 \times 1 \times 3$ 的 Monkhorst-Pack 网格用于布里渊区采样。为了钝化 SiC 纳米线表面的悬挂键, 对其表面进行了氢化处理。

2 结果与讨论

2.1 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的物相组成

XRD 结果表明以硅微粉和活性炭为原料, 通过碳热还原法能够有效地合成 SiC。通过对比卡片可知, 观察到的衍射峰为 3C-SiC。衍射峰 35.7° 、 41.4° 、 60.0° 、 71.8° 、 75.4° 分别对应着 3C-SiC 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面。掺杂 La^{3+} 后物相中有少量 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 生成。33.6°处存在一个低密度峰(SF), 表

明 SiC 纳米线中存在堆垛层错。 $I_{\text{SF}}/I_{(200)}$ 的比值表明了堆垛层错在 SiC 中的比例。随着 La_2O_3 掺杂量的增大, $I_{\text{SF}}/I_{(200)}$ 的比值先增大后减小, 依次为 0.99、1.24、1.34、1.13。这是由于 La_2O_3 的熔点较高, 在合成温度下不会形成液相, SiC 纳米线主要通过气固(VS)反应机理生成, 气固反应机理能够通过形成层错降低 SiC 纳米线生长所需的能量^[23]。



$I_{33.6^\circ}/I_{41.4^\circ}$: Estimate the density of SF formed in SiC nanowires

图 1 不同 La^{3+} 掺杂含量的 SiC 纳米线 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

根据 XRD 谱计算了 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的晶格参数, 结果如表 1 所示。由于 La 原子的原子半径 (0.187 nm) 大于 Si 原子原子半径 (0.117 nm)^[24], 当 La 原子进入 SiC 晶格中取代 Si 原子时会造成晶格膨胀和点缺陷。因此, 随着掺杂含量的增大, 更多的 La 原子进入 SiC 晶格中, 使得 SiC 的晶胞体积逐渐增大。

表 1 不同 La^{3+} 掺杂含量 SiC 纳米线的晶格参数
Table 1 Calculated lattice parameters of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

Mole fraction of $\text{La}^{3+}/\%$	A-lattice/Å	Cell volume/Å ³	I_{SF}/I_{200}
0.0	4.351	82.37	0.99
1.0	4.356	82.65	1.24
2.0	4.360	82.88	1.34
3.0	4.361	82.94	1.13

I_{SF}/I_{200} : Estimate the density of SF formed in SiC nanowires.

为了进一步研究纳米线表面的元素组成, 对 1.0% La^{3+} 掺杂的 SiC 纳米线进行了 XPS 测试。测试结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 主要峰为 $\text{Si}2p$, $\text{C}1s$, $\text{O}1s$ 和 $\text{La}3d$ 。从 $\text{La}3d$ 的 XPS 谱可以看到, 在 $\text{La}3d$ 主峰能量较高的一侧出现了卫星峰。当外层光电子由于光致电离而发射出去时, 原子中心电位发生了变化。

它导致了一个迟豫的过程。迟豫过程引起了价电子的重排, 这使价电子从被占据的轨道跃迁至空轨道。最后导致在配位氧和金属元素之间存在明显的价态转移, 从而使得与初始状态相比, $3d$ 或 $4f$ 轨道中存在额外的电子。这就使得能谱中产生

了卫星峰。

在图 2b 中, $\text{La}3d$ 峰的位置依次在 832.50、836.75、849.35 和 853.45, 这与 La_2O_3 中 $\text{La}3d$ 的标准光谱峰基本一致。这表明 La^{3+} 是掺杂后 La 元素的主要存在形式。

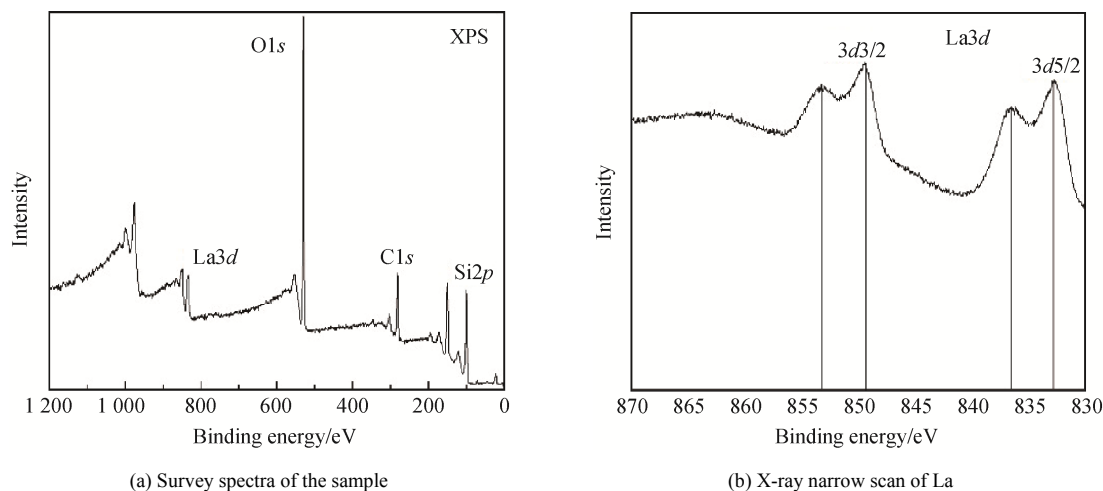


图 2 1.0% La^{3+} 掺杂的 SiC 纳米线 XPS 的全谱及 La 谱
Fig. 2 XPS spectra of 1.0% La^{3+} doped SiC nanowires

通过 SEM 观察了样品的显微结构, 结果如图 3 所示。未掺杂 SiC 纳米线平均直径为 250~300 nm, 长度为 5~10 μm 。3.0% La^{3+} 掺杂后平均直径为 150~200 nm, 长度为 10~15 μm 。加大 La^{3+} 的掺杂浓度对 SiC 纳米线的长度与直径无明显影响。掺杂 La^{3+} 使得 SiC 纳米线的直径变小, 长度变大, 增大了其长径比, 有利于形成 3D 网状结构, 增强其吸波性能。 La^{3+} 的存在促进了 SiC 纳米线的生长, 这是由于 La_2O_3 的存在促进了固相反应的进行, 从而加快了 SiC 晶核的形成。同时 La_2O_3 的存在为通过 VS 反应机理生长的 SiC 纳米线提供了生长位点, 从而使得 SiC 纳米线的直径变小。对未掺杂 SiC 纳米线及 3.0% La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线进行 EDS 扫描, 结果表明 SiC 纳米线的主要组成元素为 Si、C、O, 这是由于在降温过程中 SiO 气体在 SiC 纳米线表面形成 SiO_2 层。3.0% La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线中发现少量 La 元素, 证明了 La^{3+} 进入了 SiC 纳米线晶格内部。

2.2 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的导电性能

图 4 为不同 La^{3+} 掺杂含量 SiC 纳米线的阻抗曲线。根据阻抗曲线及样品尺寸计算的电导率如表 2 所示。结果表明, 未掺杂 SiC 纳米线有着最低的电导率 $7.2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 。掺杂 La^{3+} 能够有效提升 SiC 纳米线的电导率, 掺杂 1.0% La^{3+} 的 SiC 有着最高的电

导率 $1.2 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。

SiC 纳米线电导率的提高主要是由于 La^{3+} 的掺杂在 SiC 纳米线中引入了掺杂离子, 提高了 SiC 纳米线中的离子浓度, 同时 La^{3+} 的引入会在 SiC 纳米线中形成更多的 Si 空位, 这些空位的产生也会提高 SiC 纳米线的导电性能。

2.3 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的电磁性能

介电材料的吸波性能通常由复介电函数决定 ($\delta\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)。 ϵ' 的大小与介电材料储存能量的能力有关, ϵ'' 的大小与材料的介电损耗有关。在 2~18 GHz 频率范围内, 图 5a 为不同组分 SiC 纳米线的介电实部与频率的关系, 图 5b 为不同组分 SiC 纳米线的介电虚部与频率的关系。

掺杂 La^{3+} 会使得 ϵ' 和 ϵ'' 产生显著变化。未掺杂 SiC 纳米线的共振峰在 15.36 GHz 产生, ϵ' 和 ϵ'' 在 2~18 GHz 范围内的区间值分别为 3.08~13.48 和 3.45~6.98。当掺杂 1.0% 的 La^{3+} 时, 共振峰出现在 13.44 GHz 处, ϵ' 和 ϵ'' 在 2~18 GHz 范围内的区间值分别为 3.33~19.75 和 5.03~11.56。掺杂 2.0% 的 La^{3+} 时, 共振峰在 13.28 GHz 处产生, ϵ' 和 ϵ'' 在 2~18 GHz 范围内的区间值分别为 4.11~16.16 和 4.21~9.11。当 La^{3+} 的掺杂量达到 3.0% 时, 共振峰在 15.28 GHz 处出现, ϵ' 和 ϵ'' 在 2~18 GHz 范围内的区间值分别为 2.54~18.45 和 2.78~10.69。

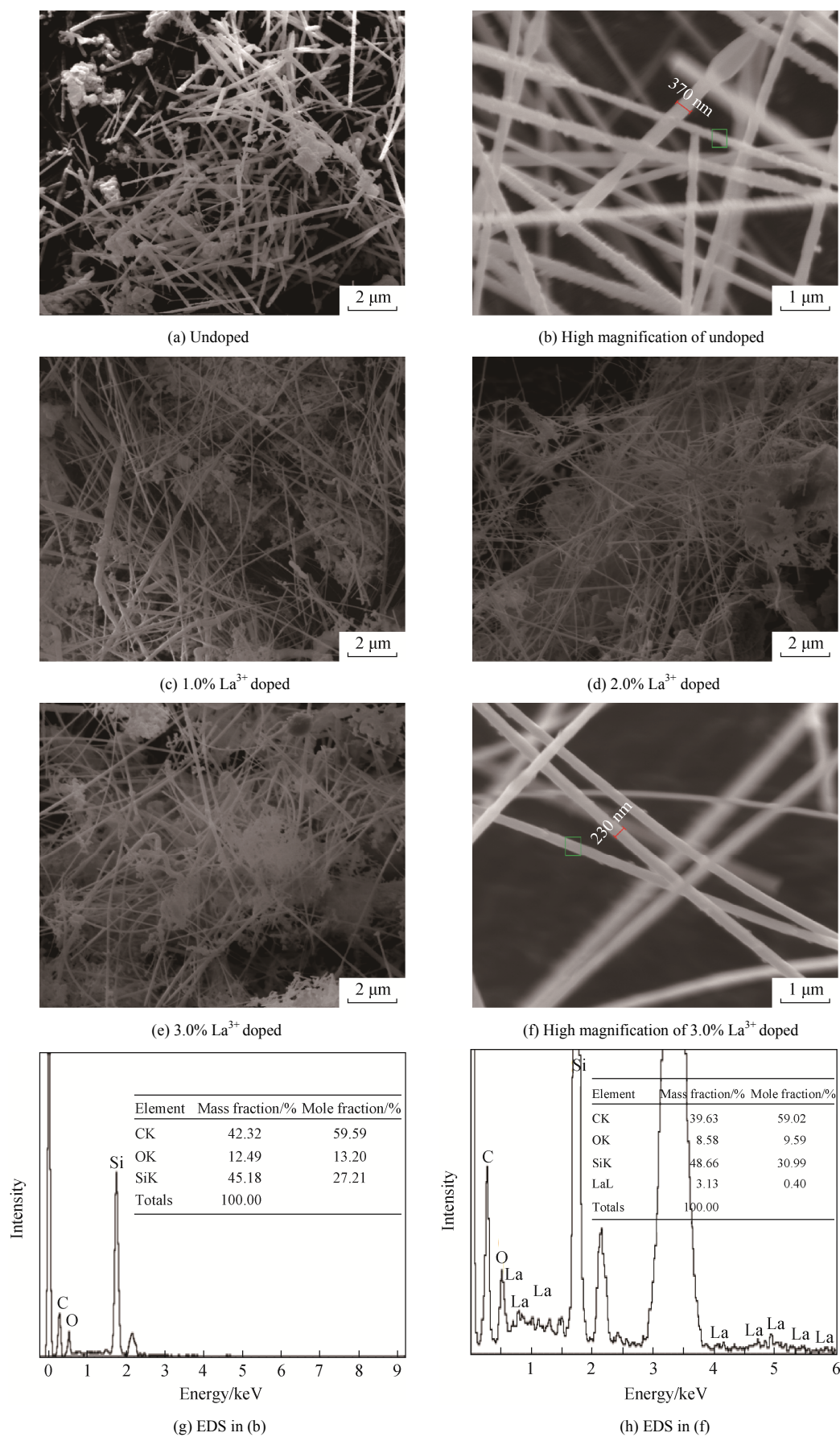


图 3 不同 La^{3+} 掺杂含量 SiC 纳米线的 SEM 照片及 EDS 曲线
 Fig. 3 SEM images and EDS spectra of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

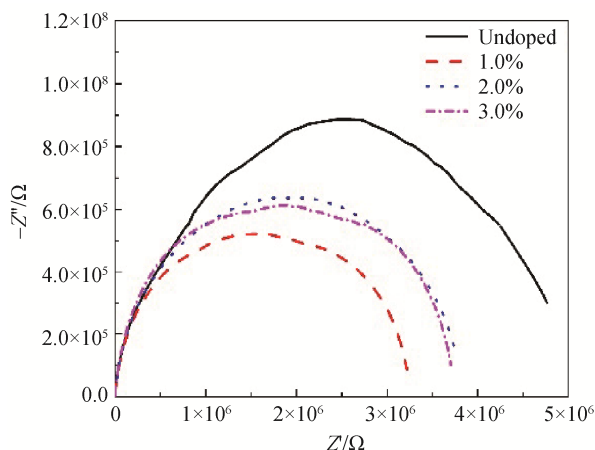


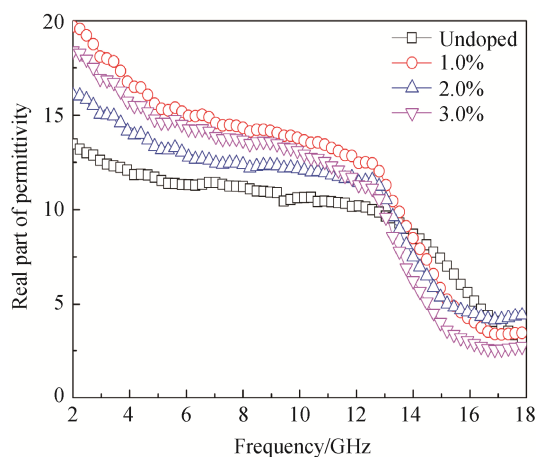
图4 不同 La^{3+} 掺杂含量的 SiC 纳米线的阻抗曲线
Fig. 4 Impedance spectra of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

表2 不同 La^{3+} 掺杂含量 SiC 纳米线的电导率

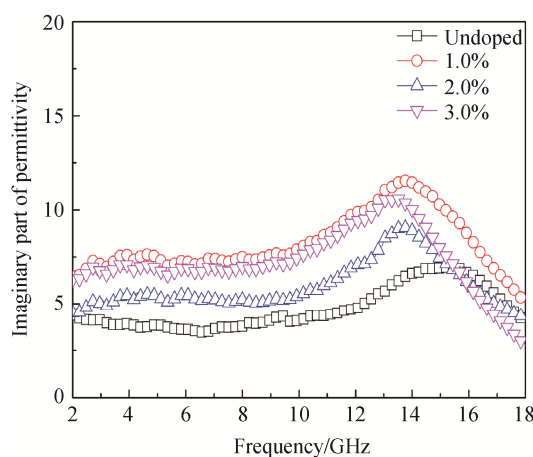
Table 2 Electrical conductivity of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

Mole fraction of $\text{La}^{3+}/\%$	$\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
0.0	7.2×10^{-8}
1.0	1.2×10^{-7}
2.0	9.5×10^{-8}
3.0	9.7×10^{-8}

SiC 纳米线的共振效应与层错有着紧密的联系。SiC 纳米线中层错的出现会破坏电荷的平衡分布。由于量子限制效应,电子和空穴被限制在 SF/3C-SiC 界面上。电荷的位移产生了与外加电场相反的偶极场,从而导致定向极化,增加了偶极子极化损耗。当未掺杂 La^{3+} 时, SiC 纳米线出现具有一定倾斜角度的层错,这导致未掺杂 SiC 纳米线在 15.36 GHz 处产生共振峰。当加入 1.0% La^{3+} 时,样品中的层错角度增大,产生少量垂直层错,在 13.44 GHz 处产生共振峰,掺杂后晶粒中出现 La^{3+} 和 Si 空位,形成 $(\text{La}_{\text{Si}}\text{V}_{\text{Si}})$ 复合缺陷。带负电的 Si 空位和带正电的 La^{3+} 所形成的复合缺陷相当于一种类偶极子,这种类偶极子在偶极场下的定向极化增加了偶极子极化损耗,使得其介电虚部增大。当进一步加大 La^{3+} 的掺杂含量,掺杂 2.0% 的 La^{3+} 时,生成更多的垂直层错,在 13.28 GHz 处产生共振峰,垂直层错的增多改变了原有偶极子的分布,使得定向极化强度减弱,介电虚部相较于 1.0% La^{3+} 掺杂有小幅降低。当加入 3.0% 的 La^{3+} 时,生成了少量的 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$,使得 La 元素主要存在于 SiC 纳米线的表面,层错角度变小,在 13.24 GHz 处产生共振峰,同时电导率相较于 2.0% La^{3+} 掺杂样品增大,电导损耗增加,介电虚部提高。



(a) ε'



(b) ε''

图5 不同 La^{3+} 掺杂量的 SiC 纳米线的介电函数

Fig. 5 Complex permittivity of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

为了验证 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线中存在多种介电损耗类型,根据 Debye 理论绘制了 ε' 和 ε'' 的曲线。介电实部 ε' 和介电虚部 ε'' 可以由以下公式进行描述:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2)$$

式中: ε_s 为静态介电常数; ε_{∞} 为高频极限下的相对介电常数; ω 和 τ 分别为角频率和极化迟豫时间。由式(1)和式(2)进一步得到式(3):

$$(\varepsilon' - \varepsilon_{\infty})^2 + (\varepsilon'')^2 = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})^2 \quad (3)$$

因此, ε' 和 ε'' 的曲线是一个半圆即 Cole-Cole 半圆,其中 1 个半圆通常对应着 1 个介电损耗类型。

不同 La^{3+} 掺杂含量的 SiC 纳米线在 2~18 GHz 频率下的 Cole-Cole 半圆如图 6 所示。从图 6a 可以看出, 未掺杂 SiC 纳米线具有 2 个半圆, 这是由于 SiC 纳米线中存在堆垛层错, 产生了许多偶极子取向极化

与界面极化。 La^{3+} 掺杂会增加 Cole-Cole 半圆的数量, 这表明 La^{3+} 掺杂增加了 SiC 纳米线的介电损耗类型。这主要是由于有少量 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 生成, 引入了离子迟豫极化, 以及材料电导损耗的存在。

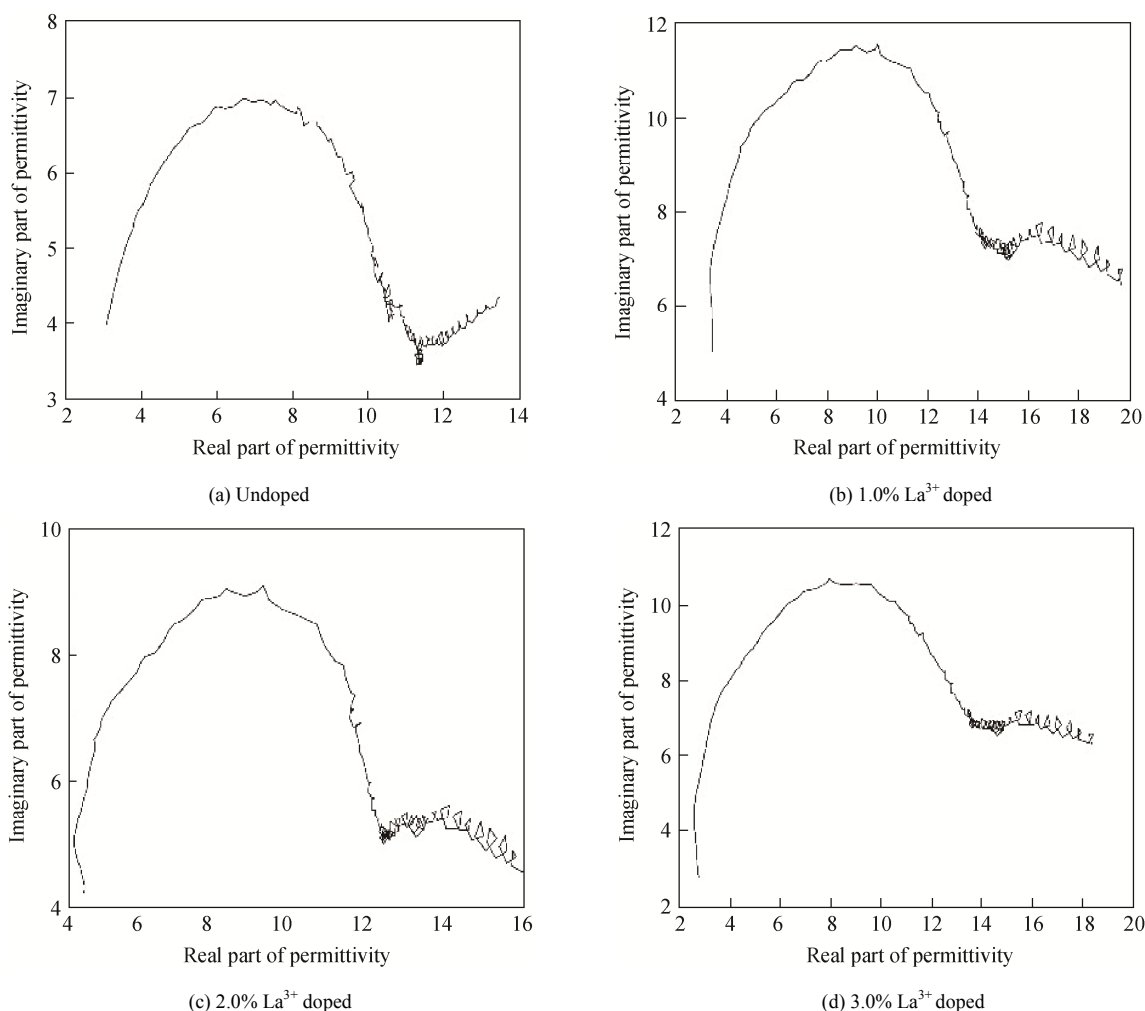


图 6 不同 La^{3+} 掺杂含量的 SiC 纳米线的 Cole-Cole 半圆
Fig. 6 Typical Cole-Cole semicircles of SiC nanowires with different La^{3+} doping content

2.4 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的吸波性能

反射损耗(R_L)由以下公式进行计算
阻抗公式:

$$Z_{in} = Z_0 (\mu_r / \epsilon_r)^{1/2} \tanh[j(2\pi f d / c)(\mu_r \epsilon_r)^{1/2}] \quad (4)$$

反射损耗:

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (5)$$

式中: Z_{in} 为电磁波吸收层的输入特性阻抗; Z_0 为自由空间阻抗, 即 377Ω ; ϵ_r 和 μ_r 分别为样品的复介电常数和复磁导率; c 为真空中的光速; f 为频率; d 是吸收层的厚度。

对于吸波材料来说, 阻抗匹配对于材料的吸波

性能有着重要的影响。当材料具有良好的阻抗匹配特性时, 更多微波可以进入它的内部, 这对材料的吸波性能有利。否则, 微波很容易在表面反射导致材料吸收能力变差。图 7 为不同 La^{3+} 掺杂量的 SiC 纳米线在厚度 2.0 mm 下的特征匹配 $|Z_{in}|$, 当 $|Z_{in}/Z_0|=1$ 时, 电磁波完全进入材料内部, 这表明当特征阻抗 $|Z_{in}|$ 靠近 1 时, 材料具有最好的阻抗匹配。

从图 7 可以看出, La^{3+} 掺杂后 SiC 纳米线具有良好的阻抗匹配条件。和未掺杂相比, 2.0% La^{3+} 掺杂的 SiC 纳米线的阻抗匹配条件更好, 这表明 La^{3+} 掺杂能够改善 SiC 纳米线的阻抗匹配条件, 使其具有更好的吸波性能。

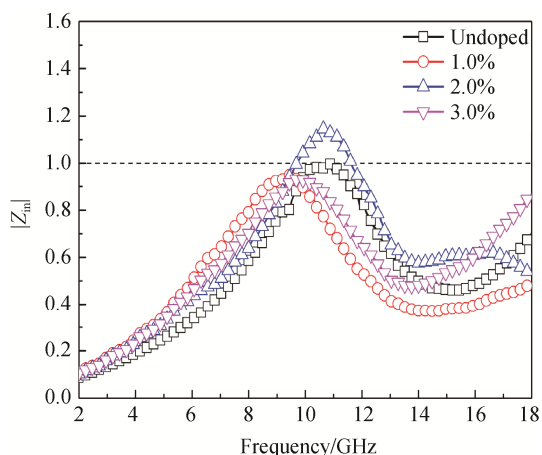
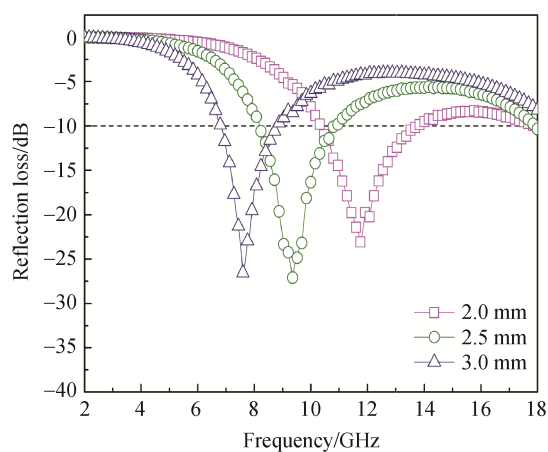


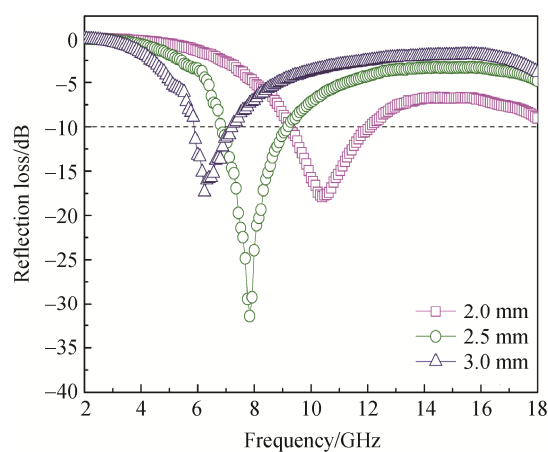
图7 不同 La^{3+} 掺杂量的 SiC 纳米线在厚度 2.0 mm 下的特征阻抗

Fig. 7 $|Z_{in}|$ curves of SiC nanowires with different La^{3+} doping content at the thickness of 2.0 mm

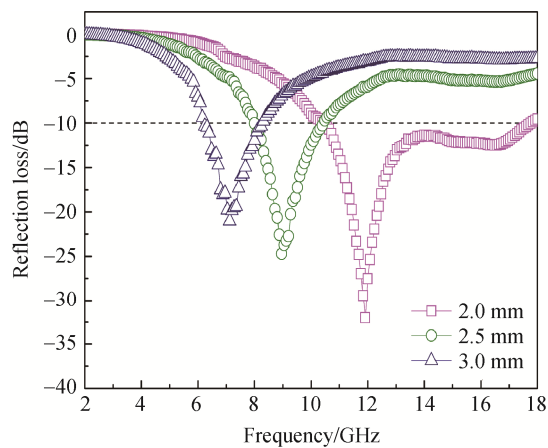
经过计算, 反射损耗如图 8 所示。未掺杂 SiC 纳米线在厚度为 2.5 mm 时达到最小反射损耗 $R_L = -27.10$ dB, 有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)为 2.70 GHz (8.18~10.88 GHz)。掺杂 1.0% La^{3+} 的 SiC 纳米线在厚度 2.5 mm 时达到最小反射损耗 $R_L = -31.46$ dB, 相较于未掺杂样品有少量的提高, 有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)为 2.24 GHz (6.88~10.12 GHz), 和未掺杂相比有小幅减小。当 La^{3+} 掺杂量达到 2.0% 时, 厚度为 2.0 mm 的样品达到最小反射损耗 $R_L = -32.01$ dB, 有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)为 7.18 GHz (10.48~17.66 GHz), 吸波性能有效提高。继续增大掺杂量, 当 La^{3+} 掺杂量达到 3.0% 时, 厚度为 2.5 mm 的样品达到最小反射损耗 $R_L = -26.91$ dB, 有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)为 2.40 GHz (7.36~9.76 GHz), 吸波性能小幅下降, 这是由于形成了少量 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。



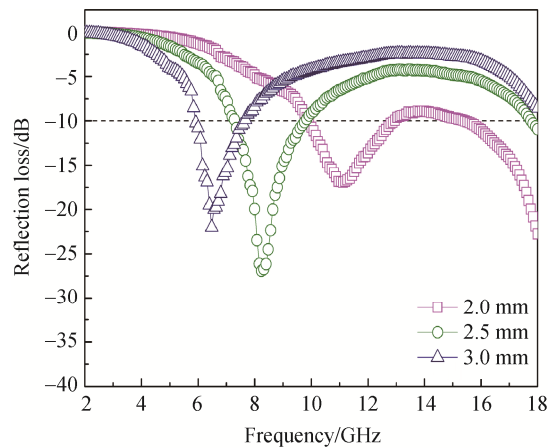
(a) Undoped



(b) 1.0% La^{3+} doped



(c) 2.0% La^{3+} doped



(d) 3.0% La^{3+} doped

图8 不同 La^{3+} 掺杂量的 SiC 纳米线在不同厚度下的反射损耗曲线

Fig. 8 Reflection loss curves of SiC nanowires with different La^{3+} doping content at different thickness

由此可见, 掺杂 La^{3+} 能够有效提升 SiC 纳米线的吸波性能, 掺杂 2.0% La^{3+} 能够显著提高 SiC 纳米

线的吸波性能, 相较于未掺杂 SiC 纳米线, 最小反射损耗 R_L 由 -27.10 dB 提升至 -32.01 dB, 有效吸收

带宽($R_L < -10$ dB)由 2.70 GHz 增大到 7.18 GHz。

2.5 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的 DFT 模拟

为了进一步探究 SiC 纳米线的介电性能和吸波机理, 利用第一性原理计算了 SiC 纳米线及 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的能带结构^[25]。根据 3C-SiC 的生长

方向[1 1 1], 建立了 SiC 纳米线模型及一个 La 原子掺杂的 SiC 纳米线模型, 为了消除 SiC 纳米线表面的曲面状态并防止曲面重建, 纳米线表面的悬挂键被氢原子钝化, 其俯视图和主视图如图 9 所示。SiC 纳米线的直径为 1.07 nm, 长度为 0.37 nm。

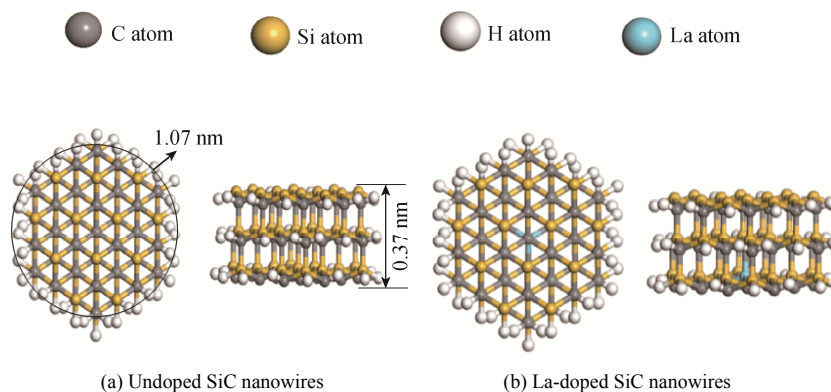


图 9 SiC 纳米线的俯视图及侧视图

Fig. 9 Cross-sectional and side views of SiC nanowires

计算结果如图 10 所示, SiC 纳米线在 G 点处有直接带隙, 带隙为 2.69 eV。掺杂 La^{3+} 后, SiC 纳米线的带隙变小, 为 2.07 eV。这是由于当 La^{3+} 掺杂进入 SiC 晶体后, 由于其价电子结构为 $5d^1 6s^2$, 价电子数为 3, 与周围的 C 原子通过 sp^3 杂化轨道结合时缺少 1 个电子, 从而形成 1 个空轨道, 因此该取代

杂质缺陷的负电中心可以束缚 1 个带正电的空穴。由于负电中心对正电空穴的束缚作用较弱, 使得缺陷处的能级不在价带之中, 而是出于禁带中。因此在禁带中引入了杂质能级, 即 $5d$ 能级, 带隙变小。带隙变小证明 La^{3+} 掺杂使得 SiC 纳米线的导电能力提升, 这与表 1 中根据阻抗曲线计算的电导率结果一致。

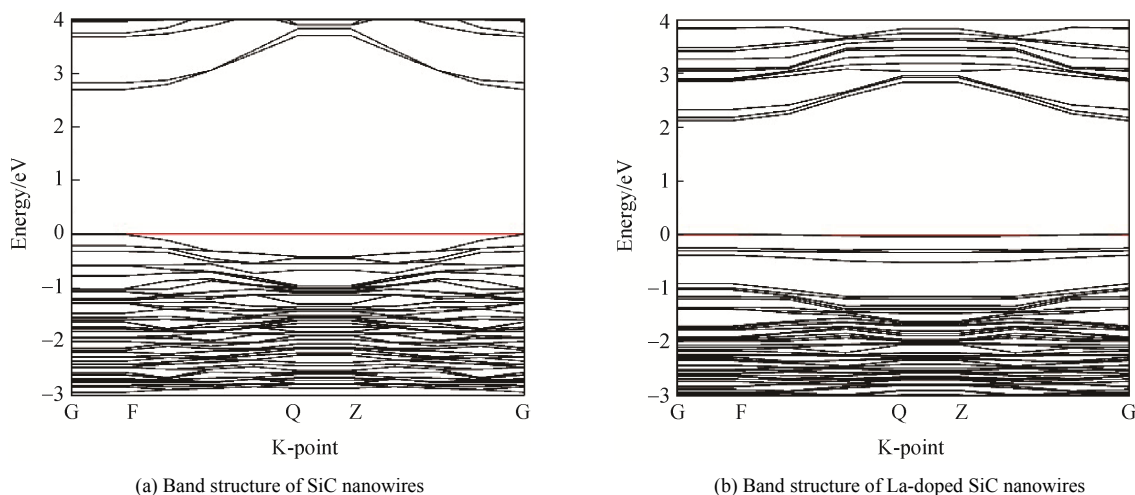


图 10 SiC 纳米线和 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的能带结构

Fig. 10 Calculated band structure of SiC nanowires and La-doped SiC nanowires

通过第一性原理的计算表明 La^{3+} 掺杂能够降低 SiC 纳米线的带隙宽度, 对于调节 SiC 纳米线的电子结构十分有效。这表明掺杂元素对于 SiC 纳米线的性能调控具有十分重要的意义。

3 结论

通过碳热还原法有效的合成了 La^{3+} 掺杂的 SiC

纳米线, La_2O_3 可以促进 SiC 纳米线的生长, 通过控制 La^{3+} 的掺杂量可以增大 SiC 纳米线的层错比例和长径比, 得到高层错比例和高长径比的掺杂体系 SiC 纳米线。掺杂 La^{3+} 可以提高 SiC 纳米线的电导率, 其电导率由 7.2×10^{-8} S/cm ($x=0$) 提高到了 1.2×10^{-7} S/cm ($x=1.0\%$)。 La^{3+} 掺杂提高了 SiC 纳米线的电导损耗和极化损耗, 掺杂 2.0% La^{3+} 在厚度为

2.0 mm 时达到了最小反射损耗 $R_L = -31.46$ dB, 有效吸收带宽($R_L < -10$ dB)达到了 7.18 GHz。通过第一性原理计算分析了 SiC 纳米线及 La^{3+} 掺杂 SiC 纳米线的电子结构, 和 SiC 纳米颗粒相比, SiC 纳米线具有更大的带隙。 La^{3+} 掺杂后 SiC 纳米线的带隙由 2.69 eV 降低至 2.07 eV, 验证了其导电性的增强, 这与电导率的测试结果一致。

参考文献:

- [1] YIBIBULLA T, JIANG Y, WANG S, et al. Size and temperature-dependent Young's modulus of SiC nanowires determined by a laser-doppler vibration measurement[J]. Appl Phys Lett, 2021, 118(4): 043103.
- [2] JI L, WANG X L, SHI G M, et al. One-step arc synthesis and enhanced microwave absorption performances of Al-doped SiC nanoparticles[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2021, 32(6): 1–13.
- [3] YANG H, CAO M, LI Y, et al. Enhanced dielectric properties and excellent microwave absorption of SiC powders driven with NiO Nanorings[J]. Adv Opt Mater, 2014, DOI:10.1002/adom.201300439.
- [4] 郑海康, 武志红, 张路平, 等. 念珠状碳化硅/二氧化硅纳米线的制备及电磁波吸收性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 49(1): 8–14.
ZHENG Haikang, WU Zhihong, ZHANG Luping, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 49(1): 8–14.
- [5] KUANG J, CAO W. Stacking faults induced high dielectric permittivity of SiC wires[J]. Appl Phys Lett, 2013, 103(11): 183118.
- [6] HOU Y, CHENG L, ZHANG Y, et al. Electrospinning of Fe/SiC hybrid fibers for highly efficient microwave absorption[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2017, 9(13): 7265–7271.
- [7] KUANG J, JIANG P, RAN F, et al. Conductivity-dependent dielectric properties and microwave absorption of Al-doped SiC whiskers[J]. J Alloy Comp, 2016, 687: 227–231.
- [8] DONG S, ZHANG W, HU P, et al. Nitrogen content dependent microwave absorption property of nitrogen-doped SiC materials annealed in N_2 : Opposing trends for microparticles and nanowires[J]. J Alloy Comp, 2018, 758: 256–267.
- [9] KUANG B, DOU Y, WANG Z, et al. Enhanced microwave absorption properties of Co-doped SiC at elevated temperature[J]. Appl Surf Sci, 2018, 445(JUL. 1): 383–390.
- [10] SU X, JIA Y, WANG J, et al. Preparation and microwave absorption properties of Fe-doped SiC powder obtained by combustion synthesis[J]. Ceram Int, 2013, 39(4): 3651–3656.
- [11] JIN H, LI D, CAO M, et al. Microwave absorption properties of Ni-doped SiC powders in the 2–18 GHz frequency range[J]. Chinese Phys Lett, 2011, 28(3): 037701.
- [12] ZHENG H W, ZHAO T T, TIAN Y, et al. Local structure and magnetic properties of Co-doped 3C-SiC nanowires[J]. Mater Lett, 2014, 120: 13–15.
- [13] DOU Y K, LI J B, FANG X Y, et al. The enhanced polarization relaxation and excellent high-temperature dielectric properties of N-doped SiC[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(5): 112906.
- [14] CHEN J, LIU M, YANG T, et al. Improved microwave absorption performance of modified SiC in the 2–18 GHz frequency range[J]. Cryst Eng Comm, 2016, 19(3): 519–527.
- [15] 杨云飞, 张晋敏, 范梦慧, 等. B, N 单掺杂 3C-SiC 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(6): 1187–1192.
YANG Yunfei, ZHANG Jinmin, FAN Menghui, et al. J At Mol Phys(in Chinese), 2017, 34(6): 1187–1192.
- [16] 林龙, 祝令豪, 李先宏, 等. Co 掺杂 4H-SiC 电子结构的第一性原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(10): 2114–2119.
LIN Long, ZHU Linghao, LI Xianhong, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2017, 27(10): 2114–2119.
- [17] KUANG J, PENG J, LIU W, et al. Synergistic effect of Fe-doping and stacking faults on the dielectric permittivity and microwave absorption properties of SiC whiskers[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(21): 212903.
- [18] CHIU S C, YU H C, LI Y Y. High electromagnetic wave absorption performance of silicon carbide nanowires in the gigahertz range[J]. J Phy Chem C, 2010, 114(4): 1947–1952.
- [19] ZHAO N, ZOU T, SHI C, et al. Microwave absorbing properties of activated carbon-fiber felt screens (vertical-arranged carbon fibers)/epoxy resin composites[J]. Mater Sci Eng B, 2006, 127(2): 207–211.
- [20] HAN M, YIN X, HOU Z, et al. Flexible and thermostable graphene/SiC nanowire foam composites with tunable electromagnetic wave absorption properties, ACS Appl Mater Interfaces[J]. 2017, 9(13): 11803–11810.
- [21] ZHANG H, XUY, ZHOU J, et al. Stacking fault and unoccupied densities of state dependence of electromagnetic wave absorption in SiC nanowires[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(17), 4416–4423.
- [22] KUANG J, XIAO TING, ZHENG QIANFANG, et al. Dielectric permittivity and microwave absorption properties of transition metal Ni and Mn doped SiC nanowires[J]. Ceram Int, 2020, 46(9): 12996–13002.
- [23] GUO C, CHENG L, YE F, et al. Synthesis and characterization of carbon-poor SiC nanowires via vapor–liquid–solid growth mechanism [J]. Ceram Int, 2019, 45(5): 6440–6446.
- [24] PYYKK P. Refitted tetrahedral covalent radii for solids[J]. Phys Rev B, 2012, 85(2): 024115.
- [25] 林龙, 李先宏, 张波, 等. 3C-SiC 电子结构和磁性的第一性原理计算[J]. 硅酸盐学报, 2016(44): 1668–1673.
LIN Long, LI Xianhong, ZHANG Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2016(44): 1668–1673.