

Sm 掺杂对 SiBCN 陶瓷显微结构及其微波衰减性能的影响

杨 权, 李享成, 陈平安, 朱颖丽, 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, 高温电磁材料与结构教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 电磁波强衰减材料是解决电磁污染、保护人类身体健康和提高电子设备兼容性的重要途径。本工作研究了 Sm 掺杂对 SiBCN 复合陶瓷的显微结构和介电性能的影响, 并分析了电磁波的衰减机制。结果表明, Sm 促进了 SiBCN 陶瓷中 SiC、SiCN 等电介质晶体的生成, 这些电介质提高了陶瓷对微波的衰减性能。当陶瓷厚度为 2 mm 时, 最低反射损耗在 17.36 GHz 处达到了 -40.00 dB, 有效吸收带宽为 5.12 GHz。本工作为制备具有强电磁波损耗的聚合物陶瓷提供了新策略。

关键词: 硅硼碳氮陶瓷; 钐掺杂; 显微结构; 介电性能

中图分类号: TQ174.7+5 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1969-09

网络出版时间: 2024-05-24



近年来, 5G 通信和智能设备快速发展, 人们的生活变得便利高效, 但其产生的电磁污染影响了人类的身体健康和电子设备的正常运行^[1-3]。因此, 电磁波吸收材料成为国内外关注的焦点^[4-6]。电磁波吸收材料主要分为 2 类: 磁损耗材料^[7-9]和介电损耗材料^[10-12]。磁损耗材料在常温时可有效吸收电磁波, 但它存在 Curie 温度, 当温度超过其 Curie 点时, 磁损耗材料的电磁波衰减能力大幅度减弱甚至消失; 而介电损耗材料具有偶极极化、界面极化和空间电荷极化等多种损耗方式, 可以在高温下对电磁波产生强衰减。

在介电损耗材料中, 聚合物衍生陶瓷(PDCs)因其微观结构可调和高温性能优异等优点而受到广泛关注^[13]。Riedel 等^[14]首次采用前驱体制备出可耐 2 000 °C 的 SiBCN 陶瓷, 研究发现硼抑制了 Si₃N₄ 分解, 使陶瓷在高温下保持非晶态。非晶结构使得陶瓷具有良好的高温稳定性, 但其介电常数较低, 对电磁波耗散能力较弱。为了增强 PDCs 的电磁波衰减能力, 主要有 3 种途径。一是通过催化剂或者提高热处理温度, 使陶瓷在内部原位生成电介质。如 Luo 等^[15]通过提高热处理温度, 在陶瓷中大量生

成 SiC 等电介质晶体, 使 SiBCN 陶瓷的最小反射衰减(RA_{min})为 -71.80 dB, 有效吸收带宽(EAB)为 3.65 GHz。Li 等^[16]在 SiBCN 陶瓷中掺杂铁作为催化剂, 使材料中生成大量的 SiC、SiCN 等电介质晶体, 电介质增多使陶瓷的 RA_{min} 和 EAB 分别为 -34.28 dB 和 3.76 GHz。Zhang 等^[17]在 SiC 陶瓷中原位生成 ZrO₂, 多相复合界面使陶瓷的 RA_{min} 达到 -48.60 dB。二是向 PDCs 中直接加入高导电损耗相(CNTs、RGO 和 HfC 等), 利用添加物本身的介电损耗增强陶瓷对电磁波的衰减能力。如 Wang 等^[18]通过调整正硅酸四乙酯的用量, 制备出不同内径的空心 SiC@MnO₂ 复合材料, 中空结构结合非均质界面使材料的 EAB 为 5.71 GHz。Xu 等^[19]利用化学镀工艺制备了中空 SiC@Ni 复合陶瓷, 磁损耗与介电损耗的协同作用使陶瓷的 RA_{min} 和 EAB 达到 -62.39 dB 和 5.36 GHz。Chen 等^[20]在 SiBCN 中添加 RGO 作为第二相, 其高导电性和大比表面使陶瓷的 RA_{min} 达到 -62.71 dB。因此, 在 PDCs 中原位生成或直接添加高损耗相均可有效提高材料的电导损耗和界面极化损耗能力, 增强电磁波衰减能力。

收稿日期: 2023-09-26。 修订日期: 2023-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51972242); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2020CFA038); 湖北省重点研发计划项目(2020BAA028); 湖北省重大项目(2023BAA003)和湖北省青年拔尖人才培养计划。

第一作者: 杨 权(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 李享成(1978—), 男, 博士, 教授。

陈平安(1986—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2023-09-26. Revised date: 2023-10-31.

First author: YANG Quan (1998—), male, Master candidate.

E-mail: yangquan24@wust.edu.cn

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

CHEN Pingan (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lixiangcheng@wust.edu.cn; pinganchen@wust.edu.cn

由于存在空 d 轨道,稀土金属可以调节材料的电子能带结构,从而调控材料的光、电、磁等性能^[21]。Jakkree 等^[22]发现 Sm 和 Na 共掺杂导致离子间的电荷补偿,获得了高达 $7.21 \times 10^3 \sim 8.04 \times 10^3$ 的介电常数。Meng 等^[23]发现 Sm 掺杂能够有效促进晶粒尺寸增大,提高了质子迁移率,从而提高材料的电导率。Wang 等^[24]发现 Sm 掺杂的 Ca_2TiO_6 微晶玻璃,晶粒尺寸增大, Sm^{3+} 的特征跃迁使可见光区透光率达 78%。由此可见,Sm 掺杂能够促进陶瓷中晶粒生长,增强材料的介电常数,提高材料的电磁波衰减能力。

本工作在前期基础上,通过向聚硼硅氮烷中引入过渡金属 Sm,研究了 Sm 掺杂对 SiBCN 陶瓷的显微结构和介电性能的影响。结果发现,Sm 促进了 SiBCN 陶瓷中 SiC、SiCN 等电介质晶体的生成,多种电介质产生的极化损耗增强了陶瓷对电磁波的衰减能力,使陶瓷在厚度仅为 2 mm 时, $\text{RA}_{\min}$ 达到 -40.00 dB, EAB 为 5.12 GHz。该工作为 PDCs 强电磁波损耗相的设计提供了新的思路和方法。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 聚硼硅氮烷的合成过程 以分析纯的四氢呋喃(THF)、N-N 二甲基甲酰胺(DMF)、甲基二氯硅烷(DCMS)、甲基乙烯基二氯硅烷(DCMVS)、硼烷二甲基硫醚络合物(2.0 M solution in THF)、六甲基二硅氮烷(HMDZ)、 SmCl_3 (99.9%, 质量分数)为原料。在冰浴条件下,将 20 mL THF、21 mL DCMVS 和 24 mL 硼烷二甲基硫醚络合物依次加入反应瓶中。在 Ar 气氛下搅拌反应 24 h 后,得到二氯二甲基硅烷基乙基硼烷。继续加入 11 mL DCMS 和 72 mL HMDZ,室温反应 24 h。随后升温至 110 °C 并保温 3 h,除去 THF 及其他副产物。最后升至 170 °C,保温 3 h 后进行 3 次循环抽滤,得到淡黄色树脂状的聚硼硅氮烷(PBSZ)。称取一定量的聚硼硅氮烷和 SmCl_3 加入至含有 THF 的反应瓶中,升温至 90 °C 并保温 3 h。随后升温至 130 °C 进行 3 次循环抽滤,等到黄色黏稠状的 Sm-PBSZ。根据 Sm 不同质量分数(0%、1%、3%),将样品命名为样品 PS0、样品 PS1、样品 PS3。

1.1.2 SiBCN 陶瓷化 首先将 SiBCN 陶瓷前驱体放入立式管式炉(谱瑞慷达,洛阳),在 Ar 气氛下,升温至 180 °C 保温 1 h。然后继续升至 400 °C 保温 3 h,使前驱体完全固化。将固化后的样品球磨并压制成 $\phi 20 \times 2$ mm 的圆片。将圆片放入管式炉中,升

温至 1000 °C 裂解。保温 1 h 后,继续升温至 1600 °C 并保温 2 h,得到 SiBCN 陶瓷。

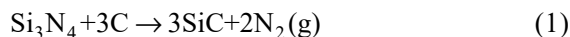
1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert MPD Pro, 荷兰)分析陶瓷样品的物相组成,测试条件为: Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, AXIS SUPRA+, Shimadzu-Kratos, 日本岛津)分析 SiBCN 陶瓷的元素种类、原子价态以及结合态。利用扫描电子显微镜(SEM, FEI NOVA 400, 美国)分析微观组织形貌。采用透射电子显微镜(TEM, JEM-F200, 日本)分析陶瓷的显微形貌及分布规律。在空气气氛中,采用热重分析仪(TG, Netzsch STA 449F3, 德国)分析空气气氛中 SiBCN 陶瓷的抗氧化性,升温速率为 10 °C/min。采用矢量网络分析仪(Keysight E5071C, 马来西亚)测试陶瓷的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 Sm 掺杂量对 SiBCN 陶瓷物相组成的影响

图 1 为不同 Sm 掺杂量时 SiBCN 陶瓷的 XRD 谱。由图 1 可以看出,在 2θ 为 33.5°、35.5°和 71.7°处分别出现了 Si_3N_4 、SiC 和 SiCN 的衍射峰。相关反应如下:



由式(1)~式(2)可以看出,游离碳与 Si_3N_4 之间会产生碳热反应,导致 SiC 晶粒生长。同时,过渡金属对聚合物陶瓷结晶有较好的促进作用^[25]。随着 Sm 掺杂量增加,3 种晶体的衍射峰强度增强,结晶性能提高。因此,Sm 有效促进了 SiBCN 陶瓷中电介质晶体的生成。

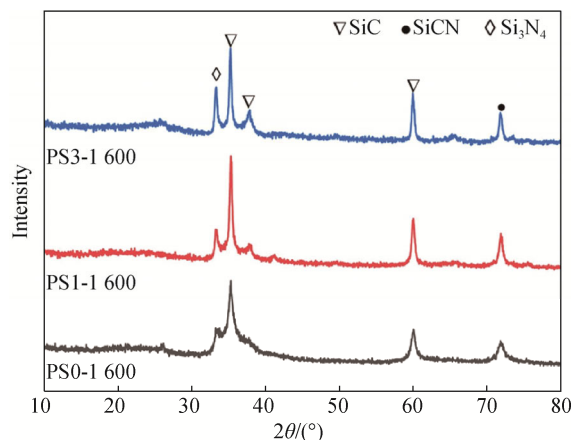


图 1 SiBCN 陶瓷经 1600 °C 热处理后的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of SiBCN ceramics after 1600 °C heating treatment

图 2 为不同 Sm 掺杂量时 SiBCN 陶瓷的 XPS 能谱。由图 2a 可以看出, 主要元素有 Si 2p、B 1s、C 1s、N 1s、Sm 3d 和 O 1s。随着 Sm 掺杂量增加, C 峰的强度先增强后减弱, 而 N 峰的强度先减弱后增强。通过反卷积计算, 得到如图 2b~图 2f 所示各元素精细图。根据电子结合能 Binding energy(B.E.), 将 Sm 谱分为 Sm—C(B.E.=1 086.4 eV)、Sm—Si(B.E.=1 081.5 eV)和 Sm—O(B.E.=1 083.5 eV)键; Si 谱分为 Si—N(B.E.=101.8 eV)、Si—C(B.E.=100.8 eV)和 Si—O(B.E.=103.9 eV)键; C 谱分为 C—C(B.E.=284.8 eV)、C—N(B.E.=285.3 eV)、C—Si(B.E.=283.4 eV)和 C—O(B.E.=291.9 eV)键; N 谱分为 N—Si(B.E.=397.5 eV)和 N—B(B.E.=398.2 eV)键;

B 谱分为 B—N(B.E.=190.6 eV)和 B—O(B.E.=193.7 eV)键。由图 2b 可以看出, Sm 主要以氧化物形式存在。由图 2c 和表 1 可以看出, 随着 Sm 掺杂量增加, 陶瓷中 Si—C 键和 Si—N 键的强度在增加, 说明 Sm 有效提高了 SiBCN 陶瓷中化学键的生成量。从图 2d 和表 1 可以看出, 随着 Sm 掺

表 1 不同 Sm 掺杂量的陶瓷中化学键峰面积

Table 1 Chemical bonding peak areas in ceramics with different Sm doping amounts

Sample	Peak area		
	Si—C	Si—N	C—C
PS0-1 600	1 218.56	2 495.59	11 733.45
PS1-1 600	1 246.31	2 503.83	21 705.2
PS3-1 600	2 311.11	2 649.84	25 512.88

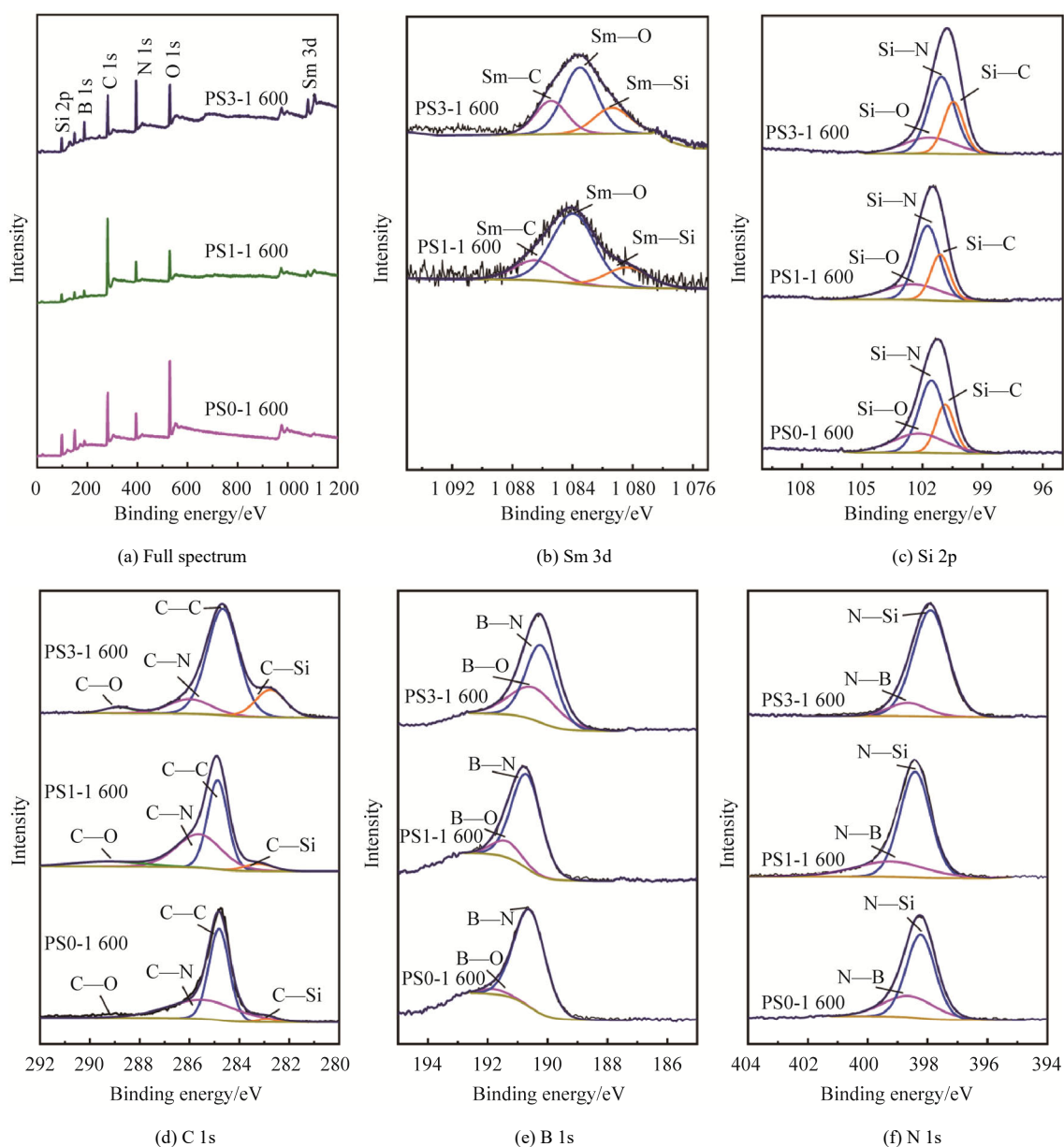


图 2 SiBCN 陶瓷的 XPS 谱
Fig. 2 XPS spectra of the SiBCN ceramics

杂量增加, C—C 键的强度也在增加, 而 C—C 键主要存在于游离碳中^[26], 说明游离碳含量增多。由图 2e~图 2f 可知, 陶瓷中的 B 元素主要以 BN 化学键存在。结合 XRD 结果可知, 当 Sm 掺杂量为 1% 时, SiBCN 陶瓷内部主要存在 SiC、SiCN、Si₃N₄ 和 BN 等晶体。由于 XPS 为表面分析, 在测试时易测出表面被氧化部分, 致使出现 O 峰。

为了得到 Sm 掺杂对 SiBCN 陶瓷显微结构的影响规律, 采用扫描电子显微镜对其进行了表征, 如图 3 所示。由图 3a 可以看出, SiBCN 陶瓷基本为非晶态, 断口呈不规则形状。由图 3b 可以看出, 未掺杂 Sm 的 SiBCN 陶瓷中存在少量的针状物质, 图 3e 中的 EDS 结果可以证明该物质为 SiC。由图 3c~图 3d 可以看出, 当 Sm 掺杂量为 1% 时, 陶瓷中出现了大量的纤维状和柱状晶体, 结合图 3f~图 3g 的 EDS 结果, 纤维状晶体和柱状晶体分别为 SiC 和 SiCN。因此, 相较于未掺杂的 SiBCN 陶瓷, 掺杂 Sm 的陶瓷内部生成更多晶体, 说明 Sm 有效促进了 SiBCN 陶瓷中晶体的生成。

图 4 为 Sm 掺杂量为 1% 的 SiBCN 陶瓷经过

1 600 °C 热处理后的 TEM 照片。由图 4a 可以看出, 陶瓷中存在大量的颗粒状和薄片状物质。由图 4b 可以看出, 薄片状物质存在大量 $d=0.34$ nm 的晶格条纹, 表明这些薄片为石墨(002)。由图 4d 可以看出, 颗粒状物质内部存在非常多层错, 表面还存在一层非晶碳, 通过计算晶格条纹间距, 得到 $d=0.26$ nm 为 SiC(100)晶面。Sm 催化 SiBCN 陶瓷中电介质晶体的生成, 这些电介质及其形成的界面为陶瓷提供极化损耗, 增强了材料对电磁波的衰减能力。

2.2 SiBCN 陶瓷的抗氧化性能

图 5 为不同 Sm 掺杂量时 SiBCN 陶瓷在空气气氛中, 室温~1 400 °C 时的热重曲线。由图 5 可以看出, 未掺杂的陶瓷质量损失 5%, 而 Sm 掺杂量为 1% 的 SiBCN 陶瓷几乎没有质量损失, 表现出良好的抗氧化性。结合 SEM 照片和 TEM 照片, 由于大量晶体的生成, 且其中的 BN 相在高温氧化过程中生成 B₂O₃, 与游离碳氧化质量损失较为接近, 所以质量损失较少; 另外, B₂O₃ 形成液相保护层, 覆盖在陶瓷表面, 阻止空气进一步扩散进入材料内部,

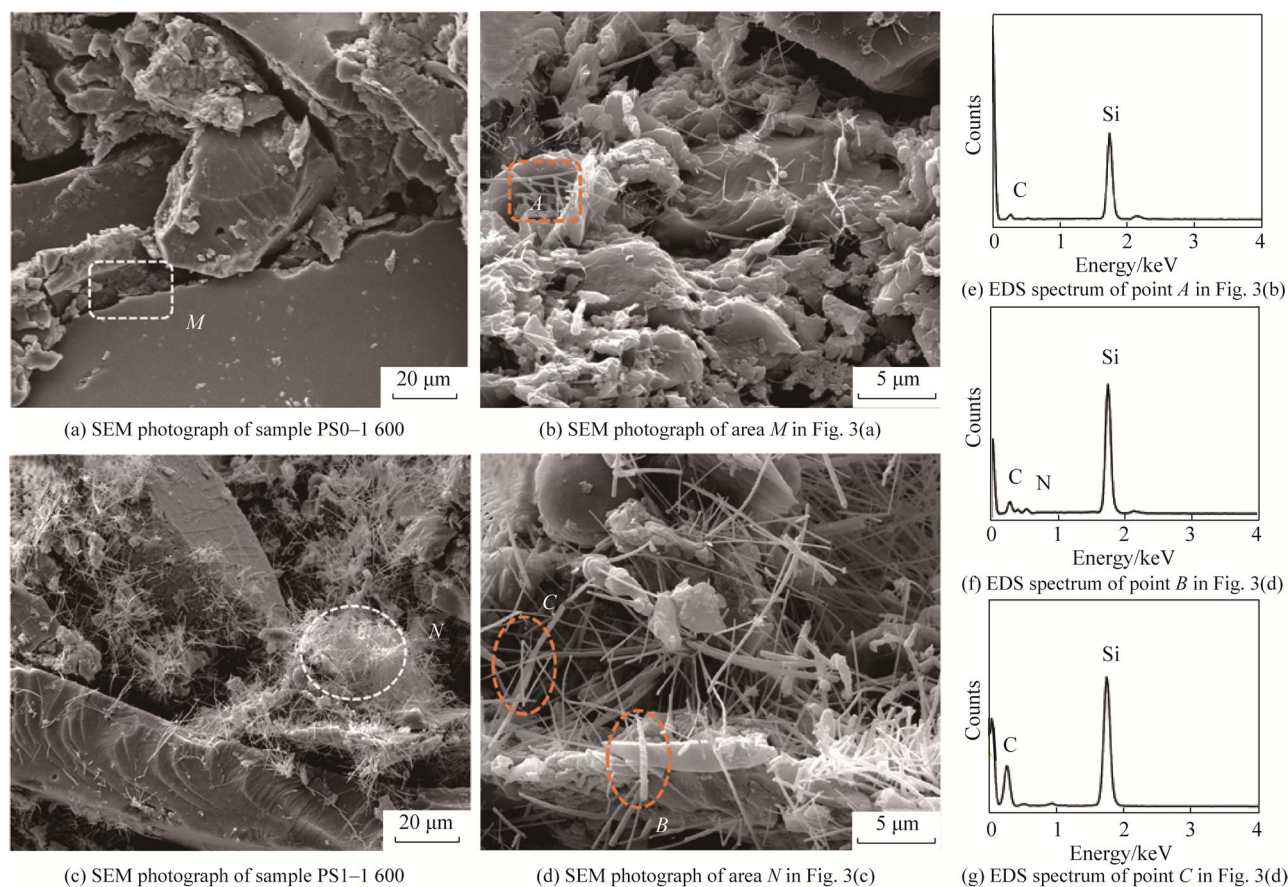


图 3 SiBCN 陶瓷经 1 600 °C 热处理后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of SiBCN ceramics after 1 600 °C heat treatment

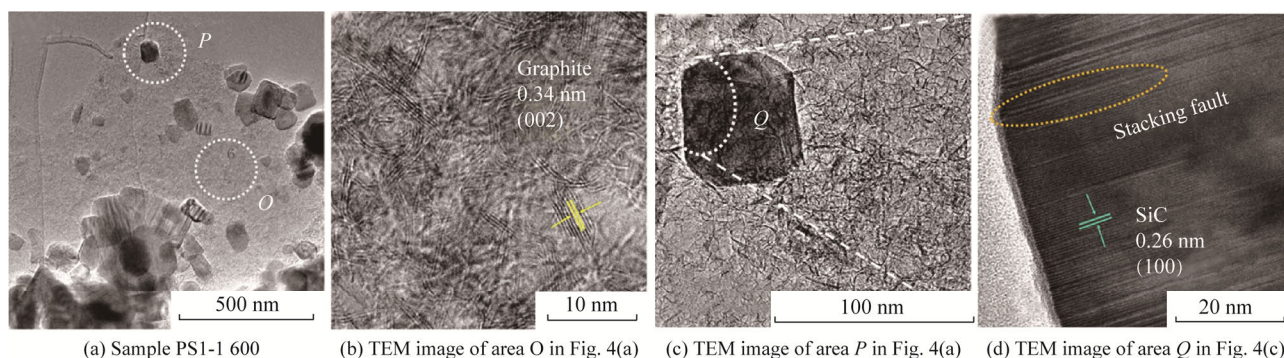


图 4 样品 PS1-1 600 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM of sample PS1-1 600 images

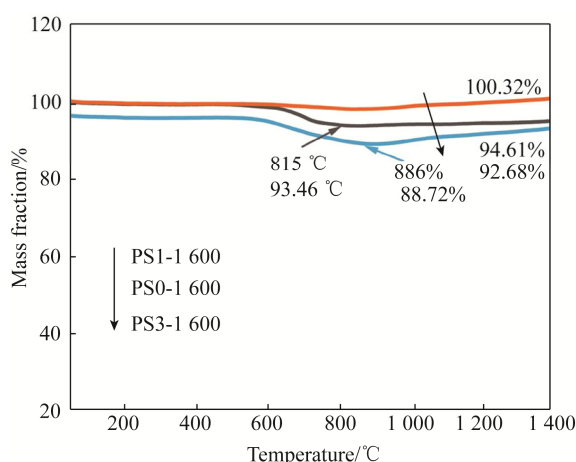


图 5 SiBCN 陶瓷的 TG 曲线
Fig. 5 TG curves of SiBCN ceramics

从而提高了材料的抗氧化性。掺杂 3% 的 SiBCN 陶瓷在 886 °C 左右质量损失 13%，这是由于 Sm 促进了陶瓷中大量晶体的生成，导致材料内部孔隙较多，使得氧扩散速率增加；Sm 掺杂使陶瓷中生成更多的游离碳^[27]，这些碳发生氧化导致大量质量损失。

2.3 介电性能

当电磁波与物体作用时，通常产生 3 个物理过程：反射、吸收、透射。因此，高效的电磁波吸收材料应具有较低的反射，使得更多的电磁波进入材料内部；而材料对电磁波的强损耗使进入的电磁波被吸收。复介电常数是电磁波吸收材料的重要参数，其中，复介电常数实部与材料对电磁波的反射能力有关，虚部则反映了材料对电磁波衰减的能力。介质损耗正切值($\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$)越大，代表材料对电磁波的衰减能力越强^[28]。

图 6 为不同 Sm 掺杂量时 SiBCN 陶瓷的电磁参数。由图 6a 可以看出，复介电常数实部随着 Sm 掺杂量增加而增大，从 6.97 增大到 12.87。这是由于 Sm 促进了陶瓷中 SiC、SiCN 等电介质的形成，增

强了电导损耗的作用。由图 6b 可以看出，随着 Sm 掺杂量增加，陶瓷的虚部也在增大，从 5.42 增大至 8.16，说明陶瓷对电磁波衰减能力增强。由图 6c 可以看出，掺杂 Sm 的 SiBCN 陶瓷在高频处拥有较高的 $\tan\delta$ ，说明掺杂 Sm 的陶瓷具有良好的电磁波衰减性能。当材料和自由空间有良好的阻抗匹配时，电磁波才能有效入射到材料中并且被吸收。根据传输线理论^[29]：

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \frac{j2\pi f d \sqrt{\mu_r \epsilon_r}}{c} \quad (3)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} Z = \left| \frac{Z_{in}}{Z_0} \right| \quad (4)$$

其中： Z_{in} 为输入阻抗； Z_0 为自由空间的本征阻抗； f 为电磁波频率； d 为厚度； c 为光速。当归一化本征阻抗值越接近 1 时，材料的阻抗匹配特性越优异。由图 6d 可以看出，掺杂 Sm 的 SiBCN 陶瓷的阻抗值更接近于 1，说明 Sm 掺杂可有效提高材料的阻抗匹配特性。

通常采用 Cole-Cole 图描述样品介电常数实部与虚部之间随频率变化的关系，可以进一步分析样品对电磁波的损耗机制，根据 Debye 理论， ϵ' 与 ϵ'' 的关系如下式：

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (5)$$

式中： ϵ_s 为静电介电常数； ϵ_∞ 为高频极限下的相对介电常数。如图 7a~图 7c 所示，每个 Cole-Cole 图中都存在一定数量的半圆。当存在 1 个弛豫过程时，即出现 1 个半圆，且半径越大，弛豫时间越长。由图 7a~图 7c 还可以看出，在高频部分还存在一段直线，这说明陶瓷样品中不仅存在弛豫极化，还与电导损耗有关。

为了研究电导损耗和极化损耗在陶瓷中的作

用, 基于 Debye 理论, 将介电常数虚部认为由电导损耗与极化损耗共同贡献:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_p'' + \varepsilon_c'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (6)$$

式中: τ 为弛豫时间; σ 为电导率; ε_0 为真空介电常数。由图 7d 可以看出, 电导损耗在介电常数虚部中贡献随着 Sm 掺杂量增加而增大。由图 7e 可以看出, 样品中存在弛豫极化现象, 这些弛豫现象与电介质晶体的缺陷以及晶体间的界面极化有关。衰减常数(α)常用来表征材料对电磁波的本征衰减能力。由图 7f 可以看出, 1% Sm 掺杂量的 SiBCN 陶瓷拥有最高的衰减常数, 这说明该陶瓷对电磁波的衰减性能最好。

采用反射率衰减(RA)来更直观的评价材料对电磁波的吸收强度。根据传输线理论:

$$RA = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (7)$$

由式(7)可知, 当 RA 的值小于 -10 dB 时, 90% 的电磁波被衰减。因此, RA 小于 -10 dB 的频带称为有效吸收带宽(EAB)。

利用电磁参数计算得到不同 Sm 掺杂量时陶瓷的反射率衰减曲线, 如图 8 所示。未掺杂 Sm 的 SiBCN 陶瓷的 RA_{min} 值在 16.40 GHz 处达到 -19.24 dB, EAB 为 1.28 GHz。当 Sm 掺杂量为 1% 时, 陶瓷的 RA_{min} 为 -40.00 dB, EAB 为 5.12 GHz。但当 Sm 掺杂量为 3% 时, RA_{min} 降低至 -20.21 dB, EAB 为 5.68 GHz。结合 XRD 和 TEM 照片可知, Sm 促进 SiC、SiCN 等电介质晶体的生成, 多种电介质及其形成的异质界面提供了较强的极化损耗。同时, Sm 的掺入提高了陶瓷的介电常数和阻抗匹配特性, 使陶瓷的电磁波衰减性能增强。因此, 掺杂 1%Sm 的 SiBCN 陶瓷具有最佳的电磁波衰减性能。

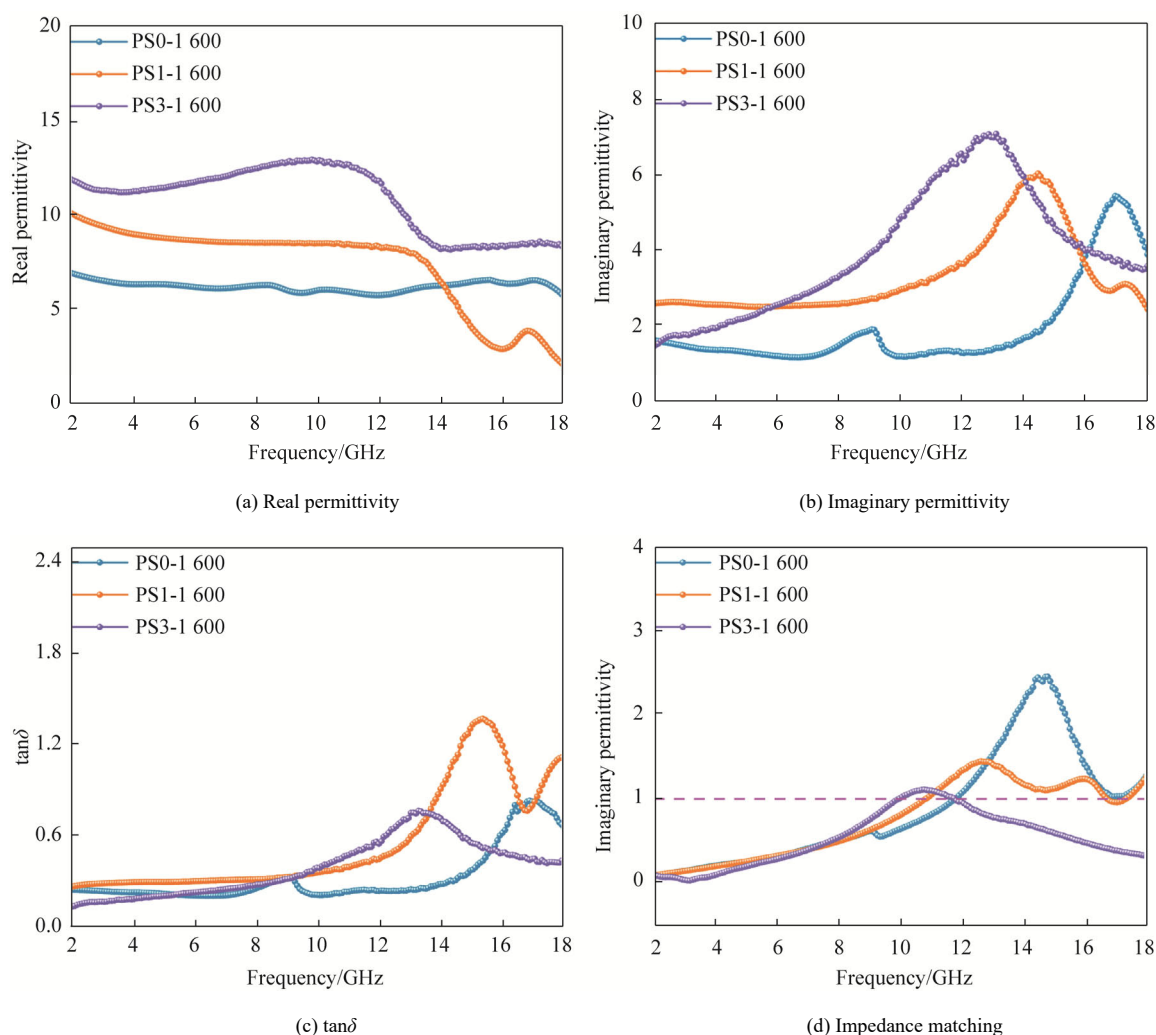


图 6 SiBCN 陶瓷经 1600 °C 热处理后的电磁参数

Fig. 6 Electromagnetic parameters of SiBCN ceramics after heat treatment at 1600 °C

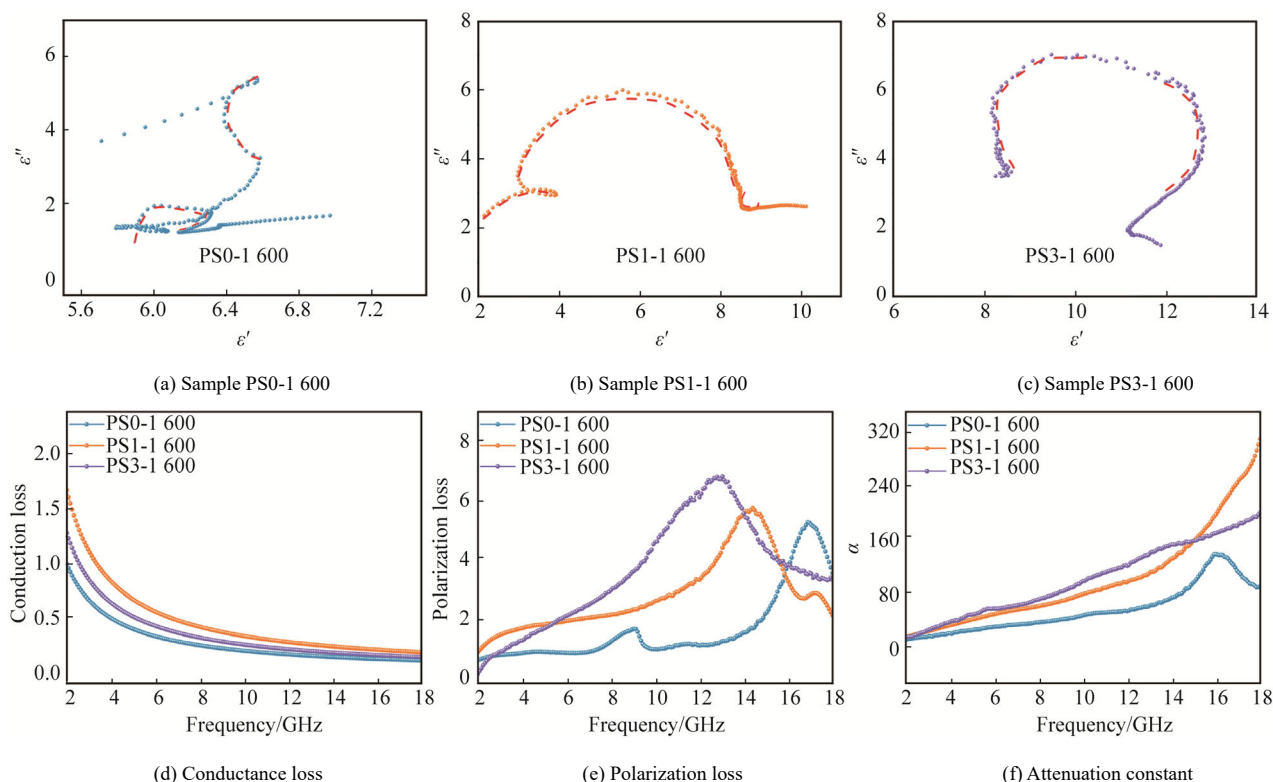


图 7 SiBCN 陶瓷的 Cole-Cole 曲线、电导损耗、极化损耗和衰减常数

Fig. 7 Cole-Cole plots, conductance loss, polarization loss and attenuation constant of SiBCN ceramics

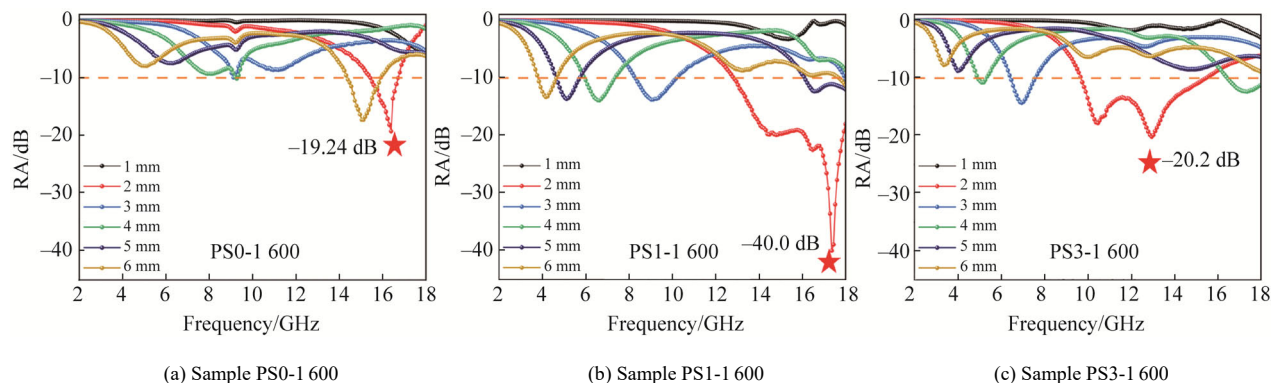


图 8 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能

Fig. 8 Electromagnetic attenuation properties of SiBCN ceramics

3 结论

1) Sm 促进了 SiC、SiCN 和 Si_3N_4 等晶体生成, 且随着 Sm 掺杂量增加, 各晶相的衍射峰强度增加。

2) SiC 和 SiCN 等多种电介质晶体的生成及其形成的异质界面增强了 SiBCN 陶瓷的电磁波衰减性能。当陶瓷厚度仅为 2 mm 时, 陶瓷的 $\text{RA}_{\min}$ 在 17.36 GHz 处, 达到 -40.00 dB, EAB 为 5.12 GHz。

参考文献:

- [1] Zhang H, Cheng J, Wang H, et al. Initiating VB-Group Laminated NbS_2 Electromagnetic Wave Absorber toward Superior Absorption Bandwidth as Large as 6.48 GHz through Phase Engineering Modulation[J]. Adv. Funct. Mater, 2021, 32(6): 210894
- [2] LIU H Q, ZHANG Y B, LIU X M, et al. Additive manufacturing of nanocellulose/polyborosilazane derived CNFs-SiBCN ceramic metamaterials for ultra-broadband electromagnetic absorption[J]. Chem Eng J, 2022, 433: 133743.
- [3] MENG X M, ZHANG X J, LU C, et al. Enhanced absorbing properties of three-phase composites based on a thermoplastic-ceramic matrix ($\text{BaTiO}_3 + \text{PVDF}$) and carbon black nanoparticles[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(44): 18725-18730.
- [4] ZHANG Y, HUANG Y, ZHANG T F, et al. Broadband and tunable high-performance microwave absorption of an ultralight and highly compressible graphene foam[J]. Adv Mater, 2015, 27(12): 2049-2053.
- [5] SUN R L, YAN G L, ZHANG X L, et al. Fe-ZIF-derived hollow porous carbon nanofibers for electromagnetic wave absorption[J]. Chem Eng J, 2023, 455: 140608.
- [6] LIU N, ZHANG X Y, DOU Y Y, et al. Design of carbon aerogels with

- variable surface morphology for electromagnetic wave absorption[J]. Carbon, 2022, 200: 271–280.
- [7] TAHIR D, HERYANTO H, ILYAS S, et al. Excellent electromagnetic wave absorption of Co/Fe₂O₃ composites by additional activated carbon for tuning the optical and the magnetic properties[J]. J Alloys Compd, 2021, 864: 158780.
- [8] LIU X J, DUAN Y P, YANG X, et al. Enhancement of magnetic properties in FeCoNiCr_{0.4}Cu_x high entropy alloys through the cocktail effect for megahertz electromagnetic wave absorption[J]. J Alloys Compd, 2021, 872: 159602.
- [9] WANG Y P, HUI Z Z, HAO G Z, et al. Structural and component optimization of conventional magnetic material Co to synthesis dendritic-like FeCo and rose-like CoNi toward high-performance electromagnetic wave absorption[J]. J Mater Res Technol, 2022, 19: 418–430.
- [10] JIANG B, QI C L, YANG H, et al. Recent advances of carbon-based electromagnetic wave absorption materials facing the actual situations[J]. Carbon, 2023, 208: 390–409.
- [11] ZHANG F, JIA Z R, ZHOU J X, et al. Metal–organic framework-derived carbon nanotubes for broadband electromagnetic wave absorption[J]. Chem Eng J, 2022, 450: 138205.
- [12] ZHAO Z B, KANG B, XU J, et al. N-doped carbon hollow spheres supported N-doped carbon nanotubes for efficient electromagnetic wave absorption[J]. Carbon, 2023, 209: 117995.
- [13] CHEN P G, LI W, LI X C, et al. Effect of boron content on the microstructure and electromagnetic properties of SiBCN ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(3): 3037–3050.
- [14] RIEDEL R, KIENZLE A, DRESSLER W, et al. A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2 000 °C[J]. Nature, 1996, 382(6594): 796–798.
- [15] LUO C J, TANG Y S, JIAO T, et al. High-temperature stable and metal-free electromagnetic wave-absorbing SiBCN ceramics derived from carbon-rich hyperbranched polyborosilazanes[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(33): 28051–28061.
- [16] LI W, LI X C, GONG W, et al. Construction of multiple heterogeneous interface and its effect on microwave absorption of SiBCN ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(6): 7823–7832.
- [17] ZHANG B J, LIU Y, LI X L, et al. Closed-cell ZrO₂/SiC-based composite nanofibers with efficient electromagnetic wave absorption and thermal insulation properties[J]. J Alloys Compd, 2022, 927: 167036.
- [18] WANG J Y, ZHOU J T, VAN ZALINGE H, et al. Hollow SiC@MnO₂ nanospheres with tunable core size and shell thickness for excellent electromagnetic wave absorption[J]. Chem Eng J, 2023, 471: 144769.
- [19] XU B K, HE Q C, WANG Y Q, et al. Hollow porous Ni@SiC nanospheres for enhancing electromagnetic wave absorption[J]. Ceram Int, 2023, 49(13): 21335–21345.
- [20] CHEN Q Q, LI D X, YANG Z H, et al. SiBCN-reduced graphene oxide (rGO) ceramic composites derived from single-source-precursor with enhanced and tunable microwave absorption performance[J]. Carbon, 2021, 179: 180–189.
- [21] BIESIEKIERSKI A, LI Y C, WEN C E. The application of the rare earths to magnesium and titanium metallurgy in Australia[J]. Adv Mater, 2020, 32(18): e1901715.
- [22] BOONLAKHORN J, SUKSANGRAT P, CHANLEK N, et al. Dielectric properties with high dielectric permittivity and low loss tangent and nonlinear electrical response of sol–gel synthesized Na_{1/2}Sm_{1/2}Cu₃Ti₄O₁₂ perovskite ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(13): 5659–5668.
- [23] MENG Y Q, GAO J, HUANG H, et al. A high-performance reversible protonic ceramic electrochemical cell based on a novel Sm-doped BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte[J]. J Power Sources, 2019, 439: 227093.
- [24] WANG T, SU C H, ZHANG H B, et al. Enhancing the orange luminescence behavior of the Li⁺ co-doped Ca₂Ti₂O₆: Sm³⁺ transparent glass-ceramic[J]. J Non Cryst Solids, 2022, 581: 121437.
- [25] QIAN X, ZHOU Q A, NI L Z. Preceramic polymer as precursor for near-stoichiometric silicon carbon with high ceramic yield[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(4): 41335.
- [26] WANG K W, MA B S, LI X Q, et al. Structural evolutions in polymer-derived carbon-rich amorphous silicon carbide[J]. J Phys Chem A, 2015, 119(4): 552–558.
- [27] WEN Q B, YU Z J, RIEDEL R. The fate and role of *in situ* formed carbon in polymer-derived ceramics[J]. Prog Mater Sci, 2020, 109: 100623.
- [28] ZHANG H X, JIA Z R, FENG A L, et al. *In situ* deposition of pitaya-like Fe₃O₄@C magnetic microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for electromagnetic wave absorber[J]. Compos Part B Eng, 2020, 199: 108261.
- [29] SHANG T, LU Q S, CHAO L M, et al. Effects of ordered mesoporous structure and La-doping on the microwave absorbing properties of CoFe₂O₄[J]. Appl Surf Sci, 2018, 434: 234–242.

Effect of Sm Doping on Microstructure of SiBCN Ceramics and Its Microwave Attenuation Performance

YANG Quan, LI Xiangcheng, CHEN Pingan, ZHU Yingli, ZHU Boquan

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Key Laboratory of High Temperature Electromagnetic Materials and Structure of MOE, Wuhan University of Science and Technology Wuhan 430081, China)

Extended Abstract

Introduction In recent years, 5G communication and smart devices become popular, but the electromagnetic pollution that they produce affects human-being health and the normal operation of electronic devices. Therefore, electromagnetic wave strong attenuation materials have attracted much attention, especially polymer-derived ceramics (PDCs) due to their tunable microstructure and superior high-temperature performance. The amorphous structure of the ceramics has a high-temperature stability, but the

dielectric constants are low, making them weak to electromagnetic wave dissipation. To address this problem, catalysts for increasing heat treatment temperature or direct addition of high conductive loss phases (CNTs, RGO, *etc.*) are usually used to improve the attenuation ability of the ceramics to electromagnetic waves. Rare-earth element metals can modulate the electronic energy band structure of the materials due to the presence of empty d-orbitals, thus modulating their optical, electrical, and magnetic properties. In this paper, the effect of samarium doping on the microstructure and dielectric properties of SiBCN ceramics was thus investigated *via* introducing the transition metal Sm into polyborosilazane as a catalyst.

Methods Based on the 'Schlenk' technology, 20 mL THF, 21 mL DCMVS and 24 mL borane dimethyl sulfide complex were slowly added to a reaction bottle in an ice bath, and the reaction was carried out in argon atmosphere for 24 h to obtain dichlorodimethylsilylethylborane (TDSB). Afterwards, 11 mL DCMS and 72 mL HMDZ were stirred in a three-neck flask at room temperature for 24 h. The reaction bottle was heated at 110 °C for 4 h to remove THF, trichloromethylsilane and other by-products, and was further heated at 170 °C for 3 h. After three cycles of filtration, a yellow viscous precursor was obtained. To obtain Sm-containing polyborosilazane, PBSZ was weighed and dissolved in THF before SmCl_3 dissolving in DMF was added. The precursors without and with different SmCl_3 mass fractions of 0, 1% and 3% were named as samples PS0, PS1 and PS3. The PBSZ was slowly heated in a tube furnace (TL1700, Nanjing Boyuntong Co., Ltd., China), in argon atmosphere at 180 °C for 1 h, and then further heated at 400 °C for 3 h to obtain a cured PBSZ. The cured PBSZ was ground and cold-pressed into $\phi 20 \times 2$ mm wafers at 80 MPa. SiBCN ceramics were acquired *via* heating the wafers in argon atmosphere at 1 000 °C for 1 h in, and then further heated at 1 600 °C for 2 h.

The physical phase composition of the ceramics was determined by a model X'Pert MPD Pro X-ray diffractometer (XRD, The Netherlands) with Cu target at a tube voltage of 40 kV and a tube current of 30 mA. The elemental species, atomic valence states, and binding states of SiBCN ceramics were analyzed by a model AXIS SUPRA+ X-ray photoelectron spectroscope (XPS, Shimadzu Co., Japan). The microstructure and morphology were determined by a FEI NOVA 400 scanning electron microscope (SEM, USA). The microstructure and distribution pattern of the ceramics were characterized by a model JEM-F200 transmission electron microscope (TEM, Japan). The oxidation resistance of SiBCN ceramics was determined by a model STA 449F3 thermogravimetric analyzer (TG, Netzsch Co., Germany) in air at a heating rate of 10 °C/min. The electromagnetic parameters of the ceramics were determined by a model Keysight E5071C vector network analyzer (Malaysia).

Results and discussion Sm doping promotes the increase of dielectric crystals such as SiC and SiCN in the ceramics. This is due to the better promotion of polymer ceramic crystallization by transition metals. The optimum oxidation resistance of the ceramics is obtained at Sm doping of 1%. The BN phase generates a great mass of B_2O_3 during high temperature oxidation due to the massive crystals generated, which is closer to the oxidative weight loss of free carbon. Also, B_2O_3 forms a liquid-phase protective layer that covers the ceramic surface and prevents a further diffusion of air into the interior of the material, improving the material antioxidant properties.

The superior impedance matching is obtained and the absorption performance of the ceramics for electromagnetic waves is enhanced due to the generation of dielectric crystals such as SiC and SiCN. At Sm doping of 1%, the ceramics have the optimum attenuation performance for electromagnetic waves due to the presence of conductivity loss and polarization loss in SiBCN ceramics, and the maximum attenuation constant α . When the thickness is 2 mm, the ceramic achieves the $\text{RA}_{\min}$ of -40.00 dB at 17.36 GHz and the effective absorption bandwidth (EAB) of 5.12 GHz.

Conclusions The generation of SiC, SiCN and Si_3N_4 crystals was promoted by Sm doping, and the intensity of diffraction peaks of each crystal phase increased with the increase of Sm doping. The generation of SiC and SiCN dielectric crystals and their heterogeneous interfaces enhanced the attenuation performance of SiBCN ceramics against electromagnetic waves. The $\text{RA}_{\min}$ of the ceramics reached -40.00 dB at 17.36 GHz with an EAB of 5.12 GHz at a thickness of 2 mm.

Keywords SiBCN ceramics; samarium doped; microstructure; dielectric properties