

层状硫掺杂黑磷晶体的高频电磁性能

王博翀^{1,2}, 郝春雪¹, 常玉凯¹, 牟从普^{1,2}, 温福昇¹, 柳忠元¹

(1. 高压科学研究中心, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学, 河北 秦皇岛 066004;

2. 河北省微结构材料物理重点实验室, 燕山大学理学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘 要: 电子设备的增多使得吸波材料在军事和民用领域具有广泛的应用。当前研究的重点在于制备吸收强、频带宽、质量轻、厚度薄的新型吸波材料。利用高温高压成功合成黑磷(BP)和硫掺杂黑磷(BP-S)晶体, 并使用液相剥离的方法制备 BP 和 BP-S 纳米片。高频电磁参数测量发现相较于 BP, 硫元素的掺杂使得 BP-S 复数介电常数和介电损耗正切值在频率 1.0~16.5 GHz 情况下明显提高。BP-S 在 9.6 GHz 处最小反射损耗可达到 -41.1 dB; 当厚度在 1.0~2.0 mm 范围内变化时, 小于 -10 dB 的反射损耗频率范围为 7.0~16.1 GHz。BP-S 的最小反射损耗频率点与材料厚度符合 $\lambda/4$ 阻抗匹配模型。综上, 层状硫掺杂黑磷作为高性能介电损耗吸波材料具有广阔的应用前景。

关键词: 黑磷; 吸波材料; 高温; 高压; 硫掺杂; 高频; 电磁性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)02-0285-05

网络出版时间: 2022-01-20



High-Frequency Electromagnetic Properties of Layered Sulfur Doped Black Phosphorus Crystals

WANG Bochong^{1,2}, HAO Chunxue¹, CHANG Yukai¹, MOU Congpu^{1,2}, WEN Fusheng¹, LIU Zhongyuan¹

(1. Center for High Pressure Science, State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. Hebei Key Laboratory of Microstructure Materials Physics, School of Science, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: Microwave absorbing materials are widely used in military and civil fields. The current research focusses on novel microwave absorbing materials with intense absorption, wide bandwidth, light weight and thin thickness. Black phosphorus (BP) and sulfur-doped black phosphorus (BP-S) crystals were prepared at a high temperature and a high pressure, and then BP and BP-S nanosheets were obtained *via* liquid-phase exfoliation. Compared with BP, the complex permittivity and ϵ''/ϵ' of BP-S are enhanced at 1.0~16.5 GHz. The minimum reflection loss (RL) reaches -41.4 dB at 9.6 GHz, and the RL exceeding -10 dB in a frequency range of 7.0 to 16.1 GHz is obtained for the absorber thickness of 1.0~2.0 mm. The minimum RL frequency dependence of the absorber thickness for BP-S comply with a $\lambda/4$ matching model. BP-S has broad application prospects as a high-performance microwave absorbing material.

Keywords: black phosphorus; microwave absorbing material; high temperature; high pressure; sulfur doped; high frequency; electromagnetic property

随着电子设备和无线设施的增加, 电磁波污染和辐射越来越多。为了降低电磁污染, 微波吸波材料逐渐从军工领域走进日常生活领域。目前吸波材料研究的重点在于制备吸收强、频带宽、质量轻、厚度薄的新型吸波材料。根据损耗机理的不同, 吸

波材料分为磁损耗型吸波材料和介电损耗型材料。磁损耗型吸波材料主要通过磁性材料的涡流损耗、畴壁共振、自然共振和交换共振等机制消耗电磁波能量, 而介电损耗型材料以电导损耗、界面极化损耗和偶极极化损耗等方式消耗电磁波能量。近年来,

收稿日期: 2021-10-04。 修订日期: 2021-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51732010, 52071280, 51801175);
河北省自然科学基金项目(E2020203151, E2019203233); 河北省高等学校科学技术研究项目重点项目(ZD2020121)。

第一作者: 王博翀(1985—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 柳忠元(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-04. Revised date: 2021-10-31.

First author: WANG Bochong (1985—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangbch@ysu.edu.cn

Correspondent author: LIU Zhongyuan (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: liuzy0319@ysu.edu.cn

碳基材料由于其具有优异的物理性能,在物理、化学、生物、能源等领域都有广泛的研究,例如碳纳米管^[1]、碳纤维^[2]、碳纳米卷^[3]、多孔碳^[4]、洋葱碳^[5]和碳纳米线^[6]等。其中,作为碳基材料中最薄的二维石墨烯材料,凭借其高导电率、大比表面积、轻质量、易构建复杂空间结构等优点,有望成为强吸收、轻量化的新型吸波材料而被研究者重点关注^[7-9]。例如通过化学气相沉积法生长的大面积石墨烯,在电磁波 C 和 X 波段随着堆叠层数的增多,其吸波性能明显增强。但是,石墨烯的零带隙限制了其作为介电损耗吸波材料的进一步发展。正交结构的新型二维原子晶体黑磷(BP)具有独特的电子结构,可以通过改变堆叠层数使其带隙在 0.3~2.2 eV 范围内变化^[10-11],这使其在电子器件应用方面有巨大的优势。此外,黑磷层内的皱褶结构使其相对其他二维原子晶体具有独特的性质。基于以上特点,黑磷用于吸波材料将有利于介电性能的调控与提升,从而制备出高性能吸波体。

采用高温高压法制备高质量黑磷晶体。为了提高其环境稳定性,将少量硫原子掺杂进黑磷晶体,使用液相剥离法得到黑磷及硫掺杂黑磷的纳米片。通过对比 2 种材料的高频电磁参数及微波反射损耗数值,确定硫掺杂黑磷相对于黑磷晶体具有更高的介电常数和更强的微波吸收性能,并进一步揭示了硫掺杂黑磷作为高性能吸波材料的物理机理。

1 实验

将红磷(99.999%, Alfa Aesar)和硫粉(99.99%, Alfa Aesar)按照硫 3% (质量分数)比例配料,在手套箱中研磨 1 h,使磷和硫两者均匀混合。将原料装入高压组装块中,然后将高压组装块放进压机的压腔里进行高压合成。在 2 GPa 和 1 000 °C 条件下制备得到黑磷晶体(BP)和硫掺杂黑磷晶体(BP-S)。最后,利用超声细胞粉碎机在 1-甲基-2-吡咯烷酮(99.5%, Alfa Aesar)溶液中液相剥离黑磷晶体和硫掺杂黑磷晶体,获得 BP 和 BP-S 纳米片。

试样的晶体结构通过 X 射线衍射仪(Cu 靶 K_{α} 射线, $\lambda=0.015\ 406\ \text{nm}$, Rigaku, 日本)测量。Raman 振动模式在显微 Raman 光谱仪(Renishaw inVia 型, 514 nm)上采集。扫描电镜(日本日立 S-4800 型)和透射电镜加 EDS (日本 JEOL, JEM-2010 型)用来研究试样的形貌和成分。将 BP、BP-S 纳米片与石蜡以质量比 7:3 均匀混合后,压制成外径 7.00 mm、内径 3.04 mm 的圆环,使用矢量网络分析仪测量样

品散射参数(S_{11} , S_{21}),进而计算得到 BP 和 BP-S 复合样品的高频电磁参数以及微波反射损耗性能。

2 结果与讨论

图 1a 为 BP 和 BP-S 的 X 射线衍射(XRD)谱,在样品粉末中掺入标准 Si 粉作为内标物质。由图 1a 可以看出,通过高温高压方法成功制备出正交黑磷 BP。图 1a 中插图给出了角度范围在 25°~28° 的局部放大图。对于硫掺杂 BP 样品,其(012)峰向低角度偏移,这是由于硫掺入导致 BP 层间距变大。同时对 BP 和 BP-S 进行 Raman 光谱测试(图 1b),BP 样品的 3 个特征峰分别为面振动峰 A_g^1 峰($362.5\ \text{cm}^{-1}$),面内的振动峰 B_{2g} ($439.7\ \text{cm}^{-1}$)和 A_g^2 峰($467.3\ \text{cm}^{-1}$),对比发现硫的掺杂导致黑磷的 3 个特征峰均向低波数方向偏移。

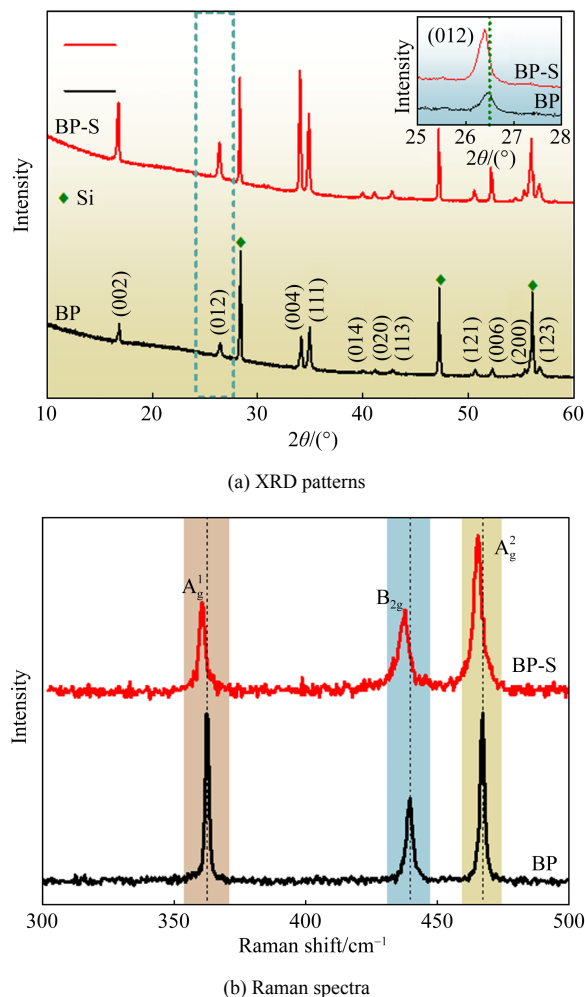


图 1 BP 和 BP-S 的 XRD 谱和 Raman 谱
Fig. 1 XRD patterns and Raman spectra of BP and BP-S

图 2 为 BP-S 的 SEM (a)和 TEM (b)照片(右上角为 EDS 结果)。高温高压制备的大块 BP-S 晶体,可

以达到厘米级别, 将 BP-S 破碎后可以清晰的看到层层堆叠的解离面, 如图 2a 所示。然后在 1-甲基-2-吡咯烷酮溶液中超声剥离得到很薄的 BP-S 纳米片。此种方法剥离效率较高, 可以得到尺寸以百纳米为主的 BP-S 纳米片, 方便后续高频电磁参数测量所需的样品制备。EDS 数据显示硫成功掺杂到 BP 中, 可与 XRD 和 Raman 结果相对应。

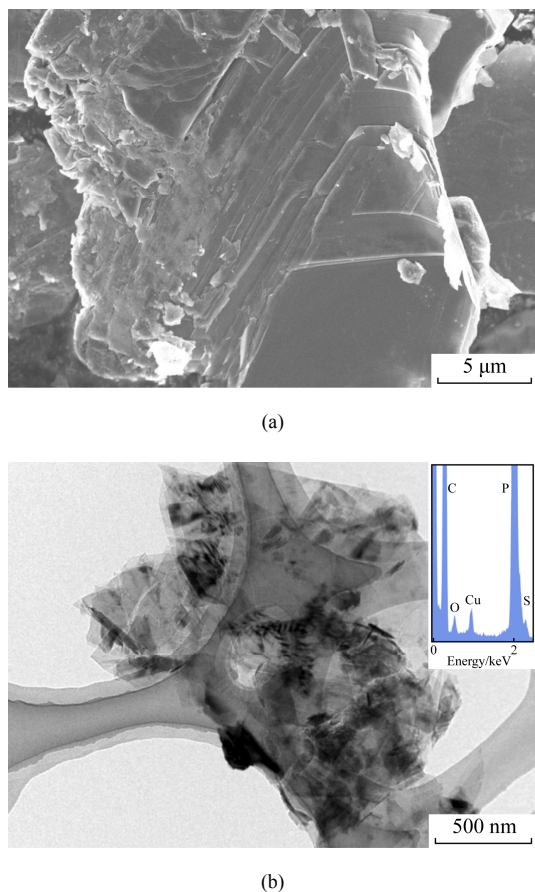


图 2 BP-S 的(a) SEM 和(b) TEM 照片(右上角为 EDS 结果)
Fig. 2 SEM image(a) and TEM (EDS results inserted) images (b) of BP-S

通过矢量网络分析仪的测量, 首先得到 BP 和 BP-S 的高频电磁参数。图 3a 给出了在 1~18 GHz 范围内 BP 和 BP-S 的复数介电常数($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)的频率依赖性。从图 3a 可以看出, 硫掺杂黑磷的介电常数实部和虚部在 1.0~16.5 GHz 频段内有明显的提高。在 1 GHz 频率点, BP 和 BP-S 的介电常数实部 ϵ_r' 分别为 24.5 和 32.5, 介电常数虚部 ϵ_r'' 分别为 5.7 和 13.6; 当频率达到 9.6 GHz, BP 和 BP-S 的介电常数实部 ϵ_r' 分别为 21.7 和 24.5, 介电常数虚部 ϵ_r'' 分别为 3.8 和 6.3。前期研究工作表明硫掺杂 BP 可显著提高黑磷的环境稳定性, 并随着在空气中暴露时间的延长, 相较于黑磷具有更好的载流子运输

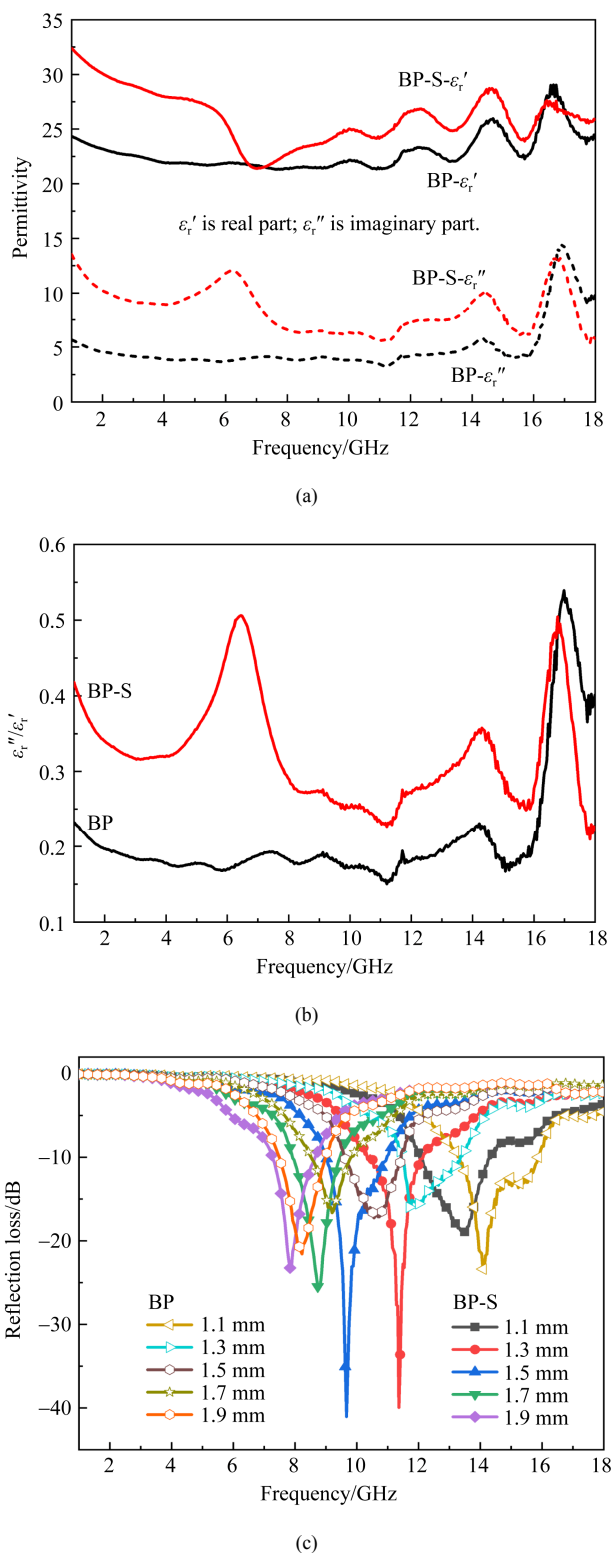


图 3 BP 和 BP-S 的(a)复数介电常数, (b)介电损耗正切值和 (c)在不同厚度下的反射损耗
Fig. 3 Permittivity(a), ϵ_r''/ϵ_r' (b) and reflection loss (RL) (c) under different thickness of BP and BP-S

性能^[12-13]。这说明硫掺杂黑磷可以提高整体的载流子运输性能, 从而提高材料的电导率及电导损耗。同时, 硫原子的引入, 增加了与磷原子之间的偶极

相互作用,进而提升了材料极化损耗。因此,硫掺杂黑磷纳米片的介电常数实部与虚部均有增强。这些都有利于改善材料的微波吸收性能。介电损耗正切值可以反映材料的介电损耗能力。BP 和 BP-S 的介电损耗正切值 $\varepsilon_r''/\varepsilon_r'$ 在测试频率范围内的变化曲线见图 3b。从图 3b 可以看出,硫掺杂 BP 的介电损耗正切值 $\varepsilon_r''/\varepsilon_r'$ 在 16.5 GHz 以下均大于 BP,这归因于硫元素的掺入提高了黑磷的电导损耗和极化损耗,其中电导损耗来源于载流子的运动,极化损耗来源于界面极化和偶极子极化,可以分为多种弛豫过程,能够通过德拜弛豫模型给出定性解释。因此,硫元素的掺杂不仅提高了 BP 的环境稳定性,还可以显著提高其介电损耗能力。

微波反射损耗(Reflection loss, ε_1)被用于表征材料对电磁波的损耗能力。根据电磁波传输线理论,反射损耗的频率依赖性可以通过以下公式得到:

$$Z_{in} = Z_0 \left(\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \right)^{1/2} \tanh \left\{ j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) (\mu_r \varepsilon_r)^{1/2} \right\} \quad (1)$$

$$\varepsilon_1 = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (2)$$

式中: f 为微波频率; d 为吸波体厚度; Z_0 为空气阻抗; μ_r 和 ε_r 分别是吸波材料的相对复数磁导率和相对复数介电常数; Z_{in} 为吸波体的输入阻抗; c 为光速^[14]。根据式(1)和式(2)可以得到 BP 和 BP-S 的微波反射损耗的频率依赖性。图 3c 给出在 BP 和 BP-S 在厚度为 1.5 mm 时的反射损耗曲线。BP-S 的最小反射损耗可达 -41.1 dB, 最小反射损耗频率位于 9.6 GHz 处; 而 BP 的最小反射损耗仅有 -17.3 dB。同时,当厚度在 1.0~2.0 mm 范围变动时,反射损耗小于 -10 dB 的频率范围为 7.0 GHz 到 16.1 GHz。因此, BP-S 的吸波性能优于 BP 的吸波性能。

为了进一步研究硫掺杂 BP 的微波吸收机理,计算了 BP-S 介质波长及其归一化阻抗。图 4a 给出了 BP-S 在 0.9~5.0 mm 不同厚度下反射损耗的频率依赖性。最小反射损耗峰位随着吸波材料厚度的增加向低频方向移动。这种峰位的移动规律可以通过 $\lambda/4$ 匹配模型进行解释^[15]。当电磁波入射到背靠金属板的吸收体上时,一部分电磁波从空气与吸收体的界面反射,一部分进入吸收体内部。电磁波在吸收体内部经历多次反射和折射,电磁能通过介电损耗和磁损耗转化为热能。剩余没有被损耗的电磁波从吸收体与金属界面反射并返回到空气中。当样品厚度等于 $1/4$ 介质波长时,两个反射波在某个频率点下相位相差 180° 而相互抵消,从而出现总体最低

能量的反射。图 4b 给出 BP-S 的 $1/4$ 介质波长厚度与频率的关系。实线为计算数值,虚点为实验数据(由图 4a 中读取),可以看到实验点全部落在理论计

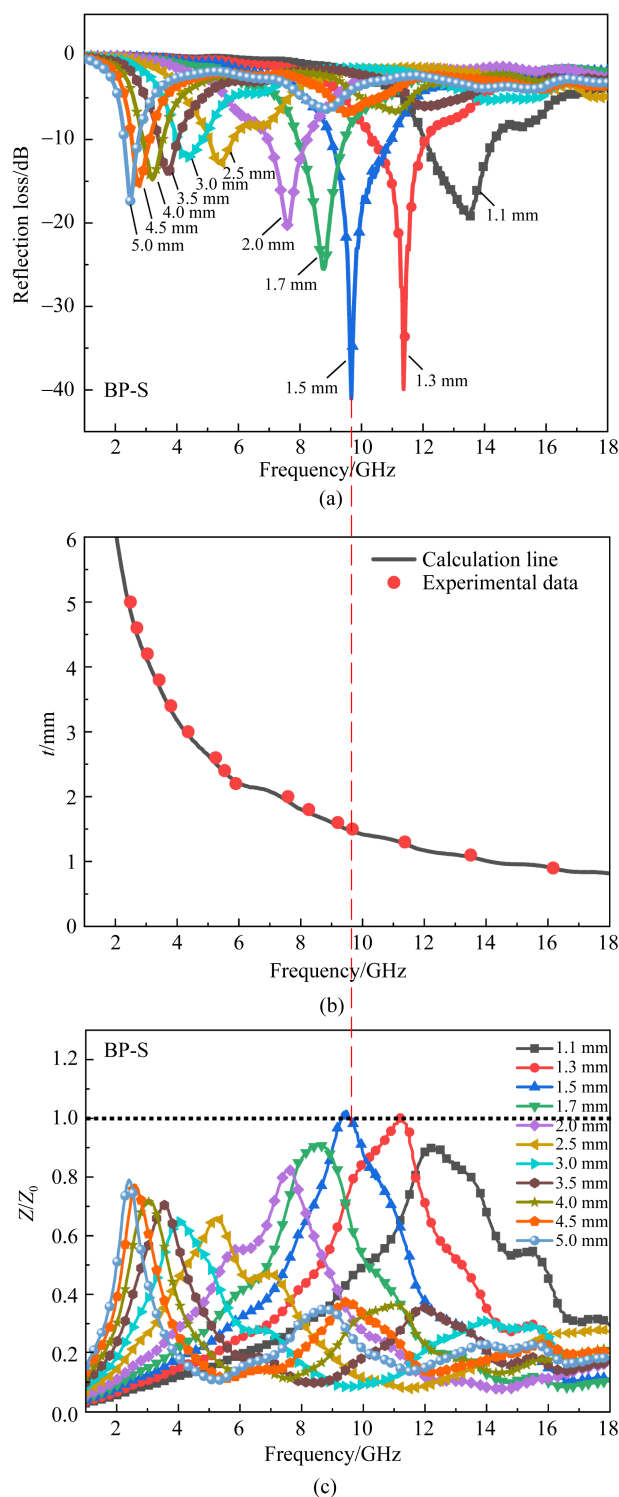


图 4 BP-S (a)不同厚度下反射损耗与频率的关系、(b) $\lambda/4$ 阻抗匹配模型和(c) $|Z_{in}/Z_0|$ 随频率的变化曲线

Fig. 4 (a) Frequency dependence of the reflection loss at various thicknesses, (b) the frequency dependence of the $\lambda/4$ thickness and (c) the modulus of normalized input impedance ($|Z_{in}/Z_0|$) of BP-S

算的数据线上, 这表明 BP-S 反射损耗符合 $\lambda/4$ 匹配模型。实现最佳的反射损耗, 另一个重要的指标是阻抗匹配, 可以通过样品的归一化阻抗来表示。理论上, $|Z_{in}/Z_0|$ 值越接近 1, 电磁波反射越少, $|Z_{in}/Z_0|$ 值等于 1 时为完美匹配, 没有反射电磁波^[16]。图 4c 给出了 BP-S 在不同厚度下 $|Z_{in}/Z_0|$ 随频率的变化曲线。BP-S 样品在 1.5 mm 时的 $|Z_{in}/Z_0|$ 接近 1, 对应的反射损耗数值为 -41.1 dB, 其它厚度下的 $|Z_{in}/Z_0|$ 值逐渐远离 1, 阻抗不匹配, 因此对应的反射损耗也变差。

3 结论

利用高温高压成功合成黑磷和硫掺杂黑磷晶体, 硫元素掺杂进入黑磷晶体。黑磷的解离面层层堆叠, 通过液相剥离 BP-S 晶体, 得到百纳米量级的 BP-S 纳米片。相较于 BP, 硫元素的掺杂使 BP-S 复数介电常数和介电损耗正切值在 1.0~16.5 GHz 下明显提高, 归因于硫掺杂黑磷的电导损耗和极化损耗的增强。BP-S 在 1.5 mm 厚度下最小反射损耗可达 -41.1 dB, 损耗峰位于 9.6 GHz 处; 同时, 当样品厚度在 1.0~2.0 mm 范围变动时, 反射损耗小于 -10 dB 的频率范围为 7.0~16.1 GHz。因此, 层状硫掺杂黑磷具有优异的微波损耗性能, 作为高性能介电损耗吸波材料具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] WEN F S, ZHANG F, LIU Z Y, Investigation on microwave absorption properties for multiwalled carbon nanotubes/Fe/Co/Ni nanopowders as lightweight absorbers[J]. J Phys Chem C, 2011, 115: 14025–14030.
- [2] SHAH A, DING A, WANG Y H, et al. Enhanced microwave absorption by arrayed carbon fibers and gradient dispersion of Fe nanoparticles in epoxy resin composites[J]. Carbon, 2016, 96: 987–997.
- [3] WANG G Z, GAO Z, TANG S W, et al. Microwave absorption properties of carbon nanocoils coated with highly controlled magnetic materials by atomic layer deposition[J]. ACS Nano, 2012, 6(12): 11009–11017.
- [4] WEN F S, HOU H, XIANG J Y, et al. Fabrication of carbon encapsulated Co_3O_4 nanoparticles embedded in porous graphitic carbon nanosheets for microwave absorber[J]. Carbon, 2015, 89: 372–377.
- [5] SU X L, ZHANG J, JIA Y, et al. Preparation and microwave absorption property of nano onion-like carbon in the frequency range of 8.2–12.4 GHz[J]. J Alloy Compd, 2017, 695: 1420–1425.
- [6] PAN H X, YIN X W, XUE J M, et al. *In-situ* synthesis of hierarchically porous and polycrystalline carbon nanowires with excellent microwave absorption performance[J]. Carbon, 2016, 107: 36–45.
- [7] WU B, TUNCER H M, KATSOUNAROS A, et al. Microwave absorption and radiation from large-area multilayer CVD grapheme[J]. Carbon, 2014, 77: 814–822.
- [8] WANG G Z, GAO Z, WAN G P, et al. High densities of magnetic nanoparticles supported on graphene fabricated by atomic layer deposition and their use as efficient synergistic microwave absorbers[J]. Nano Res, 2014(7): 704–716.
- [9] LI Z X, LI X H, ZONG Y, et al. Solvothermal synthesis of nitrogen-doped graphene decorated by superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles and their applications as enhanced synergistic microwave absorbers[J]. Carbon, 2017, 115: 493–502.
- [10] LI L K, YU Y J, YE G J, et al. Black phosphorus field-effect transistors[J]. Nat Nanotechnol, 2014, 9(5): 372–377.
- [11] WANG X, JONES A M, SEYLER K L, et al. Highly anisotropic and robust excitons in monolayer black phosphorus[J]. Nat Nanotechnol, 2015, 10: 517–521.
- [12] LV W M, YANG B C, WANG B C, et al. Sulfur-doped black phosphorus field-effect transistors with enhanced stability[J]. ACS Appl Mater Inter, 2018, 10(11): 9663–9668.
- [13] CHANG Y K, NIE A M, YUAN S J, et al. Liquid-exfoliation of S-doped black phosphorus nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis[J]. Nanotechnology, 2019, 30: 035701.
- [14] MICHIELSEN E, SAGER J M, RANJITHAN S, et al. Design of lightweight, broad-band microwave absorbers using genetic algorithms[J]. IEEE T Microw Theory, 1993, 41: 1024–1031.
- [15] WANG B C, WEI J, YANG Y, et al. Investigation on peak frequency of the microwave absorption for carbonyl iron/epoxy resin composite[J]. J Magn Magn Mater, 2011, 323: 1101–1103.
- [16] PAN H, YIN X, XUE J, et al. *In-situ* synthesis of hierarchically porous and polycrystalline carbon nanowires with excellent microwave absorption performance[J]. Carbon, 2016, 107: 36–45.