纳米 Si/C/N 复相粉体的微波介电特性

赵东林节周万城万伟

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室,西安 710072) (2000年7月16日收到;2001年6月28日收到修改稿)

研究了纳米 Si/C/N 复相粉体在 8.2—18GHz 的微波介电特性 采用双反应室激光气相合成纳米粉体装置,以六 甲基二硅胺烷(Me_3 Si)_NH) Me:CH₃)为原料,用激光诱导气相反应法合成纳米 Si/C/N 复相粉体,复相粉体的粒径 为 20—30nm.纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体的介电常量的实部(ϵ')和虚部(ϵ'')以及介电损耗角正切($tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$)随纳米粉体含量的增加而增大, $\epsilon' \pi \epsilon'' 与纳米粉体体积分数(<math>v$)之间符合二次函数关系($\epsilon', \epsilon'' = Av^2 + Bv + C$),纳米 Si/C/N 复相粉体的 ϵ' 和 ϵ'' 在 8.2—18GHz 随频率的增大而逐渐减小.纳米 Si/C/N 复相粉体中的 SiC 微晶固 溶了大量的 N 原子,在纳米 Si/C/N 复相粉体中形成大量的带电缺陷,在电磁场作用下形成极化耗散电流,极化弛豫 是损耗电磁波的主要原因,纳米 Si/C/N 复相粉体的介电损耗较大,而且 ϵ' 和 ϵ'' 可以通过纳米粉体的含量进行调节.

关键词:纳米 Si/C/N 复相粉体,微波介电常量,微观结构 PACC:7720,7740,4170

1 引 言

纳米材料是非常有发展前途的一类结构和功能 材料,近年来得以迅速发展,纳米 Si/C/N 复相粉体 受到许多研究者的关注,并进行了大量的研究工作. 由于尺寸的减小,纳米材料的一些物理和力学性能 发生了非常大的变化,使其出现了不同于一般材料 的特殊性能,粒度和相组成均匀的纳米 Si/C/N 复相 粉体能够大幅度提高材料的性能,例如由纳米 Si/C/ N 复相粉体经热压烧结制备的 Si₃N₄/SiC 纳米复合 材料具有超塑性和可切削性能.研究者们对纳米 Si/ C/N 复相粉体的化学组成、相组成、粒径分布、缺陷、 比表面积、晶格常量和微晶的微观结构已经进行了 详细研究,纳米 Si/C/N 复相粉体的合成、烧结和热 处理也进行了大量研究^[1—11],但其介电特性尤其是 微波频率条件下的介电特性还未见报道,本文对纳 米 Si/C/N 复相粉体的微波介电特性进行了研究.

2 实 验

2.1 纳米 Si/C/N 复相粉体的制备

采用双反应室激光气相合成纳米粉体装置,以 六甲基二硅胺烷(MeaSi),NH)Me:CHa)为原料,用 激光诱导气相反应法合成纳米 Si/C/N 复相粉体,采 用双反应室结构主要是为了提高 CO₂ 激光的利用 率 提高纳米粉体的产率 单反应室纳米粉体合成装 置激光的能量利用率只有 10% 左右 90% 左右的能 量被浪费掉)具体制备工艺详见文献 12].纳米 Si/ C/N 复相粉体中 N .C .O 元素含量分别用定氮仪 (LECO-TN-114) 定氧仪(LECO-RO316) 碳硫分析仪 (LECO-CS334)测量,剩余的量全部按Si元素计算. 用透射电子显微镜观察纳米粉体的形貌和结构,用 X射线分析(XRD)对纳米粉体进行物相分析,根据 X射线衍射图谱中衍射峰宽,用 Scherrer 公式计算粉 体中 β-SiC 晶粒的尺寸 ,用 X 射线衍射谱中 β-SiC (311) 晶面的衍射峰计算 β-SiC 的晶格常量,并用高 纯度的 S(99.99%)进行矫正,用高分辨透射电子显 微镜 HRTEM 附带的 X 射线能谱分析仪分析微晶 的化学组成

2.2 微波介电常量的测量

用波导法对纳米 Si/C/N 复相粉体在 8.2---18GHz 频率范围的介电常量进行了测量,把截面积 为 10.16nm × 22.86 mm (用于测量 8.2—12.4GHz 的 电磁参量)和 7.90mm × 15.80 mm(用于测量 12.4-18GHz 的电磁参量)的待测试样分别放入具有同样 截面尺寸的波导中,测试反射和透射系数,用 HP8510B网络分析仪计算试样的介电常量和磁导 率,纳米 Si/C/N 复相粉体介电常量测试样品的制备 过程如下:把纳米 Si/C/N 复相粉体均匀分散在熔化 的石蜡中 然后把处于液态的石蜡和纳米粉体的混 合物浇注到铜质标准法兰(10.16mm × 22.86mm × 2mm 和 7.90mm × 15.80mm × 2mm)中 固化后连同法 兰一起测试纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体的 介电常量 以消除由试样与法兰之间的缝隙产生的 测试误差,石蜡、环氧树脂和纳米 Si/C/N 复相粉体 属于电介质材料 ,复磁导率($\mu^* = \mu' + i\mu'', \mu'$ 为复 磁导率的实部 μ'' 为虚部)的 $\mu' = 1$ $\mu'' = 0$.

3 结果与讨论

图 1 为纳米 Si/C/N 复相粉体的透射电子显微 镜照片,图 2 为 XRD 图谱.从图 2 中可以看出,纳米 粉体呈球形,无严重团聚,粒径为 20—30nm.纳米 Si/ C/N 复相粉体的 XRD 谱上只出现了 β-SiC、α-SiC 和 石墨的衍射峰,没有出现 Si₃N₄ 的衍射峰,根据 Scherrer 公式计算的 β-SiC 的晶粒尺寸为 5.9nm,根 据 β-SiQ(311)晶面衍射峰计算的 β-SiC 的晶格常量 为 0.4324nm,纳米 Si/C/N 复相粉体化学组成为 Si 为 54.5wt%, C 为 26.4wt%, N 为 10.1wt%, O 为 9.0 wt%.

微波与凝聚态物质之间的作用可以用复介电常 量 $\varepsilon^*(\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \varepsilon' 为复介电常量的实部, \varepsilon'' 为虚$ $部 和复电导率 <math>\sigma^*$ 来描述,复电导率的实部 $\sigma'(\omega)$ 与 复介电常量虚部 $\varepsilon''(\omega)$ 之间的关系为 $\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon''(\omega), \omega$ 为电磁波的角频率^[13-16].

由于 Si/C/N 复相粉体为纳米态,比表面积非常 大,很难压实,所以无法准确测量纯纳米 Si/C/N 复 相粉体的微波介电常量.本文研究了纳米 Si/C/N 复 相粉体和石蜡复合体的介电特性随纳米粉体含量的 变化规律,对 5 种不同含量(5wt%,7wt%,10wt%, 20wt%和 30wt%)的样品在 8.2~12.4GHz 的介电特



图 1 纳米 Si/C/N 复相粉体的透射电子显微镜照片



图 2 纳米 Si/C/N 复相粉体的 XRD 图谱

性进行了研究,所用石蜡在 8.2~18GHz 的介电常量 的实部和虚部均为常量, $\epsilon' = 2.26$, $\epsilon'' = 0.图$ 3、图 4 和图 5 分别给出上述 5 种不同含量的纳米 Si/C/N 复 相粉体与石腊复合体的介电常数($\epsilon' \pi \epsilon''$)和介电损 耗角正切($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$)随频率的变化曲线.可以看 出 随纳米 Si/C/N 复相粉体含量的升高,复合体的 $\epsilon' \epsilon''$ 和 $\tan \delta$ 逐渐增大,而且随频率的增大 ϵ' 、 ϵ'' 有 减小的趋势.

复合体电磁学特性的研究是一个古老而又一直 活跃的课题^{17-24]},Garnett 早在 1904 年就得出了非 常著名的求解复合体介电常量的有效媒质公式 Garnett 公式^{18,19]}.随着科学技术的发展,许多微波器 件,尤其是随着隐身技术而迅速发展起来的微波吸 收材料,都需要具有特定电磁特性的材料,而单一材 料又很难满足这些特定要求,这样就需要制备复合 材料来实现这些目标,研究者们一直致力于寻求一 种能计算复合材料微波电磁参量的数学理论模型,



图 3 不同含量纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体的 ε′与频率 的关系 曲线 *a* 为 5wt%,曲线 *b* 为 7wt%,曲线 *c* 为 10wt%,曲线 *d* 为 20wt%,曲线 *e* 为 30wt%



图 4 不同含量纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体的 ε^π与频率 的关系 图注同图 3



图 5 不同含量纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体的 $tan \partial$ 与频率的关系 图注同图 3

但始终没能建立一种通用的理论模型[23].

复合材料有效介电函数一般通过实验测试或通 过建立适宜的数学模型来得到,而后者在材料设计 中起着重要的作用,但迄今为止尚未得到十分令人 满意的模型 因此仍然吸引着研究者们致力于它的 研究, Bober 等^[23]曾用 Garnett 公式对镍锌铁氧体、锰 锌铁氧体、锶铁氧体和石墨分别与树脂组成的复合 材料在 10CHz 的复介电常量和复磁导率进行了计 算 发现 Garnett 有效媒质公式仅能近似计算出镍锌 铁氧体与树脂复合材料的 ϵ' , 而 ϵ'' , μ' 和 μ'' 出现明 显偏差 ,而其他几种复合材料的 ϵ' , ϵ'' , μ' 和 μ'' 均有 非常大的偏差, Bober 等的研究结果还表明镍锌铁氧 体、锶铁氧体、锰锌铁氧体和石墨与树脂组成的复合 材料的介电常量(ϵ' 和 ϵ'')和磁导率(μ' 和 μ'')与铁氧 体和石墨体积分数(v)之间符合二次多项式(ϵ',ϵ'' $= Av^2 + Bv + C$)关系, Dionne 等^[24]对金红石($\epsilon' =$ 100)、锐钛矿($\epsilon' = 48$)与石蜡复合体的介电常量进 行了研究,也发现实测值与 Garnett 公式计算值出现 偏差,以上研究结果均表明 Garnett 有效媒质公式并 不适合于计算微波段复合材料的介电常量和磁 导率

从前面的讨论可以看出,要计算纳米 Si/C/N 复 相粉体与不同基体组成的复合材料在微波频段的介 电常量,应该寻求其他途径.我们的研究表明,不同 纳米 Si/C/N 复相粉体含量的复合材料的介电常量 实测值与纳米粉体体积分数之间有非常好的拟合关 系 $\epsilon' \alpha \epsilon'' = Av^2 + Bv + C$)关系.图 6 和图 7 分别给出 根据纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体在 10GHz 的介电常量实测值拟合得到的 $\epsilon' < \epsilon''$ 与纳米粉体体 积分数(v)的二次函数曲线.从图 6 和图 7 中可以看 出,复合体的 $\epsilon' = -12.934v^2 + 85.552v + 2.7173$, r^2 = 0.9999; $\epsilon'' = 591.35v^2 + 51.888v + 0.8478$, $r^2 =$ 0.9998 具有非常好的拟合关系.



图 6 纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体在 10GHz 的 ε' 与纳米粉体体积分数 v 之间的关系



图 7 纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体在 10GHz 的 ϵ ^r与纳米粉体体积分数 v 之间的关系

为了研究在更宽频率范围内纳米 Si/C/N 复相 粉体的介电常量随频率的变化情况,对纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体(纳米粉体含量为 20wt%)在 8.2—18CHz 的介电常量进行了研究,图 8 为 $\epsilon' < \epsilon''$ 和 tan δ 随频率的变化曲线,可见纳米 Si/C/N 复相粉 体的 ϵ' 和 ϵ'' 随频率的增大而减小,具有较明显的频 响特性.



图 8 纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体(纳米粉体含 量 20wt%)的 ε'、ε"和 tanδ 与频率的关系

纳米 Si/C/N 复相粉体的 XRD 谱上只出现了 β-SiC α-SiC 和石墨的衍射峰,没有出现 Si₃N₄ 的衍射 峰,但纳米 Si/C/N 复相粉体化学组成表明其 N 含量 为 10.1wt%,而且 HRTEM 附带的 X 射线能谱分析 仪对 SiC 微晶的成分分析结果表明,在纳米 Si/C/N 粉体中 SiC 微晶的化学组成 Si 为 54.86 wt%, C 为 33.58 wt% N 为 9.53wt% O 为 2.03 wt%,所以纳米 Si/C/N 复相粉体中的 SiC 纳米微晶中固溶了大量的 N 原子.SiC-N 固溶体中最多能固溶多少 N 一直没 有很精确的研究, $Komath^{[25]}$ 认为 SiC 固溶的 N 最多 不超过 0.3wt%, 但考虑到纳米 Si/C/N 复合粉体中 高的 N 含量和相组成以及 SiC 纳米微晶的化学组 成, 纳米 Si/C/N 复相粉体中 SiC-N 固溶体固溶 N 的 量要远大于 0.3wt% Suzuki 等^{10,11}对纳米 Si/C/N 复 相粉体的研究也得出了同样的结论.

N原子在 SiC 中以固溶体的形式存在 ,N 原子 取代 C 原子的位置 "Seo 等²⁶]的研究结果表明 "SiC 中固溶 N 原子后 SiC 的晶格常量要减小, Suzuki 等^{10]}的研究结果也表明,在纳米 Si/C/N 复相粉体中 随着 N 含量的增加 SiC 的晶格常量迅速呈线性减 小 然而 SiC 的晶格常量与其中固溶 N 的量之间的 关系仍不清楚, N, C, Si 的原子半径分别为 0.070, 0.077和 0.117nm Si-C 键的特征键长为 0.188nm, Si—N 键的键长为 0.173mf²⁷],所以 SiC—N 固溶体 的晶格常量减小.Suzuki 等^{11]}用魔角旋转核磁共振 (magic angle spinning nuclear magnetic resonance ,MAS-NMR)和电子自旋共振(electron spin resonance ,ESR) 详细研究了纳米 Si/C/N 复相粉体中 SiC 微晶的微观 结构,在固溶了 N 原子的 SiC 微晶中,在晶格结构中 N 原子与 4 个 Si 原子键联(SiC3/4 N1/4),在这种情况 下 由于 N 原子和 C 原子化合价的不同 N 原子成 为未成对电子的顺磁中心,但 ESR 分析结果表明, 在纳米 Si/C/N 复相粉体中大部分 N 以非顺磁形式 存在 N 原子有两种可能的非顺磁存在形式 ,一种是 三价 N 原子与三个 Si 原子键联(SiC3/4 N1/3),由于这 种结构会使 SiC 晶格发生扭曲,所以这种结构存在 于 SiC 微晶的晶界上 :另一种可能的非顺磁形式是 一个带正电的 N 原子和 4 个 Si 原子键联(① N (Si),),与带负电的缺陷如, Si(C),或, Q(Si),配 对,这样在纳米 Si/C/N 复相粉体中出现大量的带电 缺陷 在电磁场作用下产生极化耗散电流 极化弛豫 是损耗电磁波的主要原因 从而把微波能量转化为 其他形式的能量,主要为热能,损耗电磁波.为了验 证这种解释,我们研究了纳米 SiC 和 Si₃N₄ 粉体的微 波介电特性^{28]},纳米 SiC 和 Si₃N₄ 粉体的粒径为 20-30nm 纳米 SiC 粉体与石蜡复合体(纳米 SiC 粉 体含量为 10wt%)在 10GHz,ε' = 2.21,ε" = 0.19, $\tan \delta = 0.09$,纳米 Si_3N_4 粉体与石蜡复合体(纳米 Si₃N₄ 粉体含量为 10wt%)在 10GHz ,ε' = 1.23 ,ε" = $0 \tan \delta = 0$. 对纳米 SiC 和 Si₃N₄ 粉体机械混合物的 微波介电特性也进行了研究,根据纳米 Si/C/N 复相 粉体的化学组成来确定纳米 SiC 和 Si, N₄ 粉体的含

量,使两者保持一致,纳米 SiC 和 Si₃N₄ 粉体的均匀 混合物与石蜡复合体(纳米粉体含量为 10wt%)在 10GHz, $\epsilon' = 1.35$, $\epsilon'' = 0$, $\tan \delta = 0$. 说明纳米微粒对微 波的损耗,并不是仅仅由纳米微粒的尺寸效应引起 的,而是由纳米微粒自身特有的微观结构导致的,由 于纳米微粒的尺寸远小于微波的波长,多重散射效 应可以忽略不计. 从前面的分析可以看出,纳米 Si/ C/N 复相粉体较大的介电损耗主要是由于其内部的 SiC 微晶固溶了大量的 N 原子,形成大量的带电缺 陷,在电磁场作用下形成极化电流,极化弛豫是吸收 损耗微波的主要原因.

4 结 论

1. 用双反应室激光气相合成纳米粉体装置 ,制

- [1] K. Niihara, K. Izakik, N. Kawakami, Mater. Sci. Lett., 10 (1990), 112.
- [2] F. Wakai , Y. Kodama , S. Sakaguchi , N. Murayama , K. Izaki , K. Niihara , *Nature* , **344** (1990), 421.
- [3] I. Chen, L. A. Xue, J. Am. Ceram., 73(1990), 2585.
- [4] M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. I. Baraton, T. Merle, P. Quintard, J. European Ceram. Soc., 8 (1991), 215.
- [5] D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993), 1163.
- [6] A. Bendeddouche, R. Berjoan, E. Beche, T. Merle-Mejean, S. Schamm, V. Serin, G. Taillades, A. Pradel, R. Hillel, J. Appl. Phys., 81(1997), 6147.
- [7] X. Li, A. Chiba, Y. Nakata, H. Nagai, M. Suzuki, Mater. Sci. Engin., A219(1996), 95.
- [8] S. Dong, D. Jiang, S. Tan, J. Guo, J. Mater. Sci. Lett., 16 (1997), 1080.
- [9] Y. Li, Y. Liang, F. Zheng, Z. Hu, Mater. Sci. Engin., A174 (1994), L23.
- [10] M. Suzuki, Y. Maniette, Y. Nakata, T. Okutani, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993), 1195.
- [11] M. Suzuki, Y. Hasegawa, M. Aizawa, Y. Nakara, T. Okutani,
 K. Uosaki, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995), 83.
- [12] D. L. Zhao, W. C. Zhou, Proceedings of the First China International Conference on High-Performance Ceramics (Tsinghua University Press, Beijing, 1999), p.138.
- [13] A. K. Jonscher , Dielectric Relaxation in Solids (Chelsea Dielectric

备出了粒径为 20—30nm 的 Si/C/N 纳米复相粉体, 纳米 Si/C/N 复相粉体在微波段的介电损耗较大,而 且介电常量的实部(ε')和虚部(ε")在 8.2—18GHz 随频率的增大而减小,具有明显的频响特性.

2. 纳米 Si/C/N 复相粉体与石蜡复合体的 ϵ' 和 ϵ'' 可以通过纳米粉体的含量进行调节 , ϵ' 和 ϵ'' 与纳 米粉体体积分数 v 之间符合二次函数关系 , ϵ' , $\epsilon'' = Av^2 + Bv + C$.

3. 纳米 Si/C/N 复相粉体中的 SiC 微晶固溶了 大量的 N 原子,在纳米 Si/C/N 复相粉体形成大量的 带电缺陷,在电磁场作用下形成极化耗散电流,极化 弛豫是吸收损耗微波的主要原因.

Press, London, 1983), p. 138.

- $\left[\begin{array}{ccc} 14 \end{array}\right]~P.~Debye$, Polar Molecules (Dover , New York , 1945) , p. 257.
- $[\ 15\]$ E. Mouchon , Ph. Colomban , J. Mater. Sci. , 31(1996) , 323 .
- [16] J. D. Li, M. Chen, C. D. Fang, Z. Q. Li, D. M. Lei, Acta Phys. Sin., 48(1999), 721 (in Chinese) 李景德、陈 敏、方传 代、李智强、雷德铭,物理学报, 48(1999), 721].
- [17] J. W. Rayleigh, Philosoph. Mag., 34(1892), 481.
- [18] J. C. M. Garnett, Philosoph. Trans. Roy. Soc. London, 203 (1904), 385.
- [19] J. C. M. Garnett, Philosoph. Trans. Roy. Soc. London, 203 (1904), 237.
- [20] G. Mie, Ann. der Physik, 4(1908), 378.
- [21] D. A. G. Bruggeman, Ann. der Physik, 5(1935), 636.
- [22] A. H. Sihvola, J. A. Kong, IEEE Trans. Geosc. Remote Sensing, 26 (1988), 420.
- [23] K. Bober, R. H. Giles, J. Waldman, Inter. J. Infr. Mill. Wav., 18 (1997), 101.
- [24] G. F. Dionne, J. F. Fitzgerald, R. C. Aucoin, J. Appl. Phys., 47 (1976), 1708.
- [25] G. S. Komath, Mater. Res. Bull., 4(1969), S57.
- [26] W. S. Seo, C. H. Pai, K. Koumoto, H. Yanagida, Seramikkusu Ronbunshi, 99(1991), 443.
- [27] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond (3rd ed.) Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960), p.137.
- [28] D. L. Zhao, H. S. Zhao, W. C. Zhou, Physica, E9(2001), 679.

MICROWAVE PERMITTIVITY OF NANO Si/C/N COMPOSITE POWDERS

ZHAO DONG-LIN ZHOU WAN-CHENG WAN WEI

 (State Key Laboratory of Solidification Processing , Northwestern Polytechnical University , Xi an 710072 , China)
 (Received 16 July 2000 ; revised manuscript received 28 June 2001)

ABSTRACT

The microwave permittivity of nano Si/C/N composite powders suspended in paraffin wax has been studied at the frequency range of 8.2—18GHz. The nano Si/C/N composite powders were synthesized from hexamethyldisilazane ((Me₃Si)NH)(Me : CH₃) by a laser-induced gas-phase reaction. The dissipation factors of the nano Si/C/N composite powders are high at the microwave frequencies. The microwave permittivity of the mixture of nano Si/C/N composite powders and paraffin wax (or other dielectric materials) can be tailored by the content of the composite powders. And ε' , ε'' and $\tan \delta$ increase with the volume filling factor (v) of nano Si/C/N composite powders. The ε' and ε'' can be effectively modeled using second-order polynomials (ε' , ε'' = $Av^2 + Bv + C$). The ε' and ε'' of the nano Si/C/N composite powders decrease with frequency at the frequency range of 8.2— 18GHz. The difference being the microwave resonance is not sharply peaked but rather smeared out over a large frequency range. The promising features of nano Si/C/N composite powders would be due to more complicated Si, C, and N atomic chemical environment than in a mixture of pure SiC and Si₃N₄ phase. The SiC microcrystallines in the nano Si/C/N composite powders dissolve a great deal of nitrogen. The local structure around Si atoms changes by introducing N into SiC. Carbon atoms around Si are substituted by N atoms. So there exist a large number of charged defects and dangling bonds in the nano Si/C/N composite powders. Thus charged defects and quasi-free electrons move in response to the electric field , diffusion or polarization current resulting from the field propagation. The high ε'' and dissipation factor $\tan \delta(\varepsilon''/\varepsilon')$ of Si/C/N composite powders are due to the dielectric relaxation.

Keywords : nano Si/C/N composite powderss , microwave permittivity , microstructure PACC : 7720 , 7740 , 4170