

# 掺铝 3C-SiC 电子结构的第一性原理计算 及其微波介电性能\*

李智敏<sup>1)2)†</sup> 施建章<sup>1)</sup> 卫晓黑<sup>1)</sup> 李培咸<sup>1)</sup> 黄云霞<sup>1)</sup> 李桂芳<sup>1)</sup> 郝跃<sup>2)</sup>

1) (西安电子科技大学技术物理学院, 西安 710071 )

2) (西安电子科技大学宽禁带半导体材料与器件重点实验室, 西安 710071 )

(2012 年 3 月 31 日收到; 2012 年 6 月 25 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法, 对比研究了未掺杂和 Al 掺杂 3C-SiC 材料的电子结构和介电常数。结果表明: Al 掺杂后, Fermi 能级进入价带, 带隙宽度略为加宽, 在 8.2—12.4 GHz 范围内介电常数大幅度增大。利用燃烧合成法制备了 Al 掺杂的 3C-SiC 粉体吸收剂, 通过矢量网络分析仪测试了样品在 8.2—12.4 GHz 范围内的微波介电常数, 验证了理论计算结果, 并讨论了微波损耗机理。

**关键词:** Al 掺杂 SiC, 第一性原理, 能带结构, 介电性能

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Nr, 77.22.Ch

## 1 引言

微波隐身或者吸波材料是指通过介电弛豫、涡流或者磁滞损耗等材料特性将入射电磁波的电磁能转化成热能耗散掉的材料<sup>[1,2]</sup>。它们一般由基体材料和吸收剂两部分组成, 吸收剂材料主要分为磁性和介电型两大类。磁性吸收剂对入射电磁波的能量损耗以涡流损耗、磁滞损耗和剩余损耗机制为主, 而介电型吸收剂的能量损耗以电导损耗、介电极化弛豫等机制为主<sup>[3,4]</sup>。由于大部分磁性吸收剂如铁氧体、羰基铁粉等的居里温度较低, 在高温下会失去磁性, 丧失吸波性能。因此, 对于高温环境下的微波损耗, 须使用介电型的微波吸收剂材料<sup>[5-7]</sup>。SiC 是制作耐高温、多频段介电型吸收剂的较佳候选材料, 如果设计合理, SiC 吸收剂能够满足轻质、薄层、宽频吸收的高要求, 有着很好的应用前景<sup>[8,9]</sup>。

但是, 纯 SiC 几乎不具备微波损耗性能, 对其进行 n 型或者 p 型掺杂后可以明显地改善微波介电性能。Zhao 等<sup>[10]</sup> 以六甲基二硅胺烷 ( $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2\text{NH}$ ) 为原料, 利用激光诱导气相反应法成功地制备了 N

掺杂的纳米 SiC/N 粉体吸收剂, 该吸收剂在 8.2—18 GHz 范围显示了较好的微波介电损耗性能。Zhang 等<sup>[11,12]</sup> 较早地研究了 p 型 Al 掺杂对于 SiC 吸收剂微波介电性能的影响, 他们采用溶胶-凝胶法制备了 Al 掺杂的 SiC 纳米吸收剂, 发现 Al 掺杂反而降低了 SiC 在 4—18 GHz 范围的微波介电性能。与此不同, 最近 Jin 等<sup>[13]</sup> 利用微波合成法也制备了 Al 掺杂的 SiC 吸收剂, 实现了 Al 掺杂对 SiC 吸收剂微波介电性能的提高。为了进一步认识 Al 掺杂对 SiC 吸收剂微波介电性能的影响和作用机制, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统地计算分析了 Al 掺杂 3C-SiC 材料的电子结构及其介电性能。并采用燃烧合成法制备了立方结构的 Al 掺杂 SiC 吸收剂, 与计算结果进行了比较。最后对其微波损耗机理进行了探讨。

## 2 计算方法和实验

### 2.1 模型构建和计算方法

3C-SiC 具有立方相的闪锌矿结构, 空间群为  $F\bar{4}3m$ , 该结构中每个 Si 原子、C 原子各被

\* 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(批准号: K5051205006, K5051105006)资助的课题。

† E-mail: lizhmin@163.com

四个异种原子所包围, 晶格常数  $a = 0.4358 \text{ nm}$ . 本文采取 3C-SiC 的单晶胞如图 1(a) 所示, 共包含 8 个原子. 在其基矢  $a, b, c$  方向上分别扩展了一个单

位得到 Al 掺杂 3C-SiC 的超晶胞, 如图 1(b) 所示, Al 掺杂浓度为 6.25 at.%, 分别取代顶点和体心位置的 Si 原子.

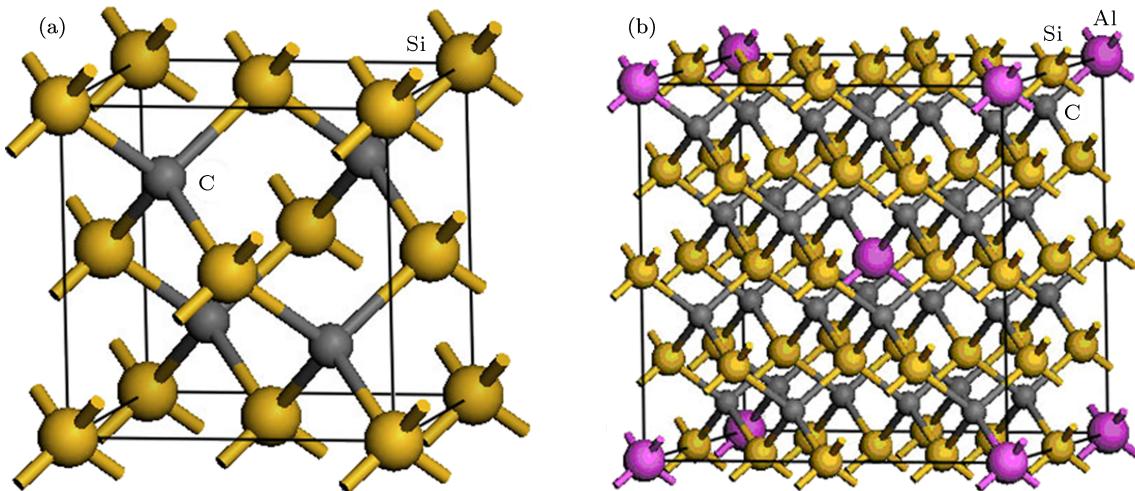


图 1 (a) 3C-SiC 的单晶胞; (b) 2 个 Al 替代 2 个 Si 的 3C-SiC 超晶胞 ( $2 \times 2 \times 2$ )

本文采用 Materials Studio 5.5 软件包中的 CASTEP 软件进行计算, 计算中采用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE 来处理电子间的交换关联能, 电子波函数则通过平面波基矢组展开, 采用超软赝势 (ultrasoft pseudopotential) 来描述离子实与价电子之间的相互作用势<sup>[14]</sup>, 选取 Si, C, Al 原子的价电子组态分别为  $3s^23p^2$ ,  $2s^22p^2$  和  $3s^23p^1$ . 在  $k$  空间中, 通过平面波截断能的选择来改变平面波基矢从而控制计算的精度, 采用的平面波截断能为 380 eV, 布里渊区  $k$  矢的选取为  $3 \times 3 \times 3$ , 自洽收敛精度为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ .

## 2.2 Al 掺杂 SiC 粉体吸收剂的制备和微波介电性能测试

以硅粉 (纯度 99%,  $D_{50} \leq 20 \mu\text{m}$ ) 和炭黑 (工业纯, 30—40 nm) 为原料, 采用 Al 粉 (纯度 99%, 75  $\mu\text{m}$ ) 为掺杂剂, 聚四氟乙烯 (PTFE, 纯度 99.99%, 75  $\mu\text{m}$ ) 为化学活性添加剂, 按 Al 摩尔掺杂浓度为 0 at.% 和 6.0 at.%, 即  $n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 1 : 1$  和  $n_{\text{Al}} : n_{\text{Si}} : n_{\text{C}} = 0.06 : 0.94 : 1$  分别称量出 Al 粉、硅粉和炭黑, 加入质量分数为 15% 的 PTFE, 以无水乙醇为介质球磨 6 h 均匀混合. 烘干后装入石墨坩埚内, 置于石墨电阻烧结炉中, 抽真空后充入 0.1 MPa 的氮气作为助燃气氛, 在 1250 °C 的温度预热引发反应混合物的燃烧反应, 得到吸收剂粉体产物.

利用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical X'Pert

PRO MPD, CuK  $\alpha$ ) 分析所合成吸收剂的物相. 利用矢量网络分析仪 (Agilent Technologies E8362B) 对吸收剂在 8.2—12.4 GHz 频率范围内的介电常数进行测试. 测试样品由吸收剂粉体和低介电损耗的石蜡组成 (质量比  $M_{\text{吸收剂}} : M_{\text{石蜡}} = 20 : 80$ ), 将吸收剂粉体均匀分散在熔融的石蜡中, 然后浇铸到铜质法兰中制得尺寸为  $10.16 \text{ mm} \times 22.86 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$  的测试样品.

## 3 结果与讨论

### 3.1 能带结构和态密度

图 2 为沿布里渊区高对称点计算的未掺杂和 6.25 at.% Al 掺杂 3C-SiC 的能带结构. 从图 2(a) 可以看出, 未掺杂 3C-SiC 的价带顶位于三重简并的  $G$  点, 导带底位于  $X$  点, 属于间接带隙半导体, 带隙宽度  $E_g$  为 1.391 eV, 与 Santos 和 Miwa<sup>[15]</sup> 的计算结果 1.32 eV 接近, 但是低于实验值 2.42 eV, 这是由于在广义梯度近似中激发态电子间的关联作用被低估, 使得禁带宽度的计算值低于实验值<sup>[16]</sup>.

与未掺杂 3C-SiC 的能带结构相比, Al 掺杂后 Fermi 能级进入价带区, 如图 2(b) 所示, 表明 SiC 成为 p 型掺杂的半导体材料. 能带结构中的能级数随之增多, 能隙宽度略微增大 ( $E_g = 1.394 \text{ eV}$ ), 这与张云等的计算结果一致<sup>[17]</sup>.

图 3(a) 为未掺杂 3C-SiC 的态密度曲线, 从图

中可以看出, 3C-SiC 价带的低能部分 (-15.5—-10.0 eV) 主要来源于 C 的 2s 态以及 Si 的 3s 和 3p 态, 价带高能部分 (-8.7—0.0 eV) 主要来源于 C 的 2p 态以及 Si 的 3s 和 3p 态; 其导带主要来自于 Si 的 3p 态和部分 C 的 2p 态. Fermi 能级附近的价带顶由 C 的 2p 态和 Si 的 3p 态占据, 而导带底由 Si 的 3p 态占据. Al 掺杂后, 态密度曲线变化如图 3(b) 所示. 相比于未掺杂 3C-SiC, Al 掺杂 SiC

价带顶附近的态密度由 C 的 2p 态、Si 的 3p 态和 Al 的 3p 态组成, 价带顶进入了 Al 的 3p 态和 C 的 2p 态, 向高能区移动了约 0.352 eV, Fermi 能级进入价带顶. 其导带底变为主要由 Si 的 3p 态和 Al 的 3p 态占据, 向高能端移动了 0.355 eV, 使得 Al 掺杂 3C-SiC 的能隙宽度略为增加. 但是, Al 掺杂显然使得价带中的载流子的浓度增大, 增强了 SiC 的电导率  $\sigma$ .

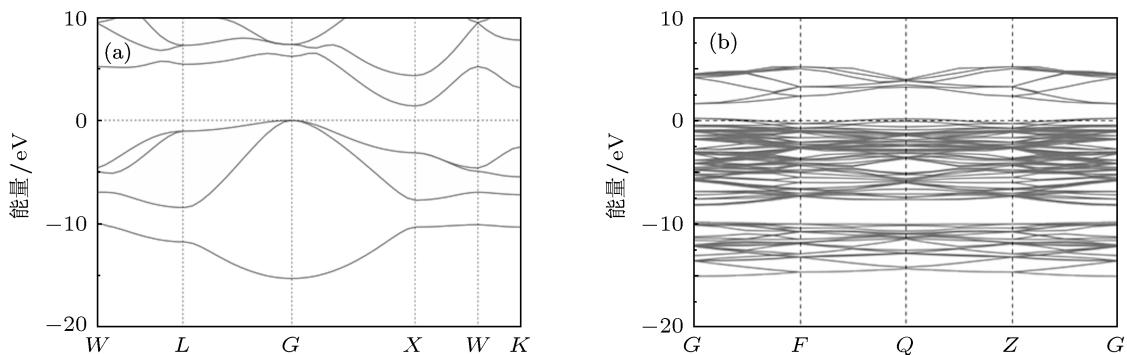


图 2 (a) 未掺杂 3C-SiC 的能带结构; (b) 6.25 at.%Al 掺杂 3C-SiC 的能带结构

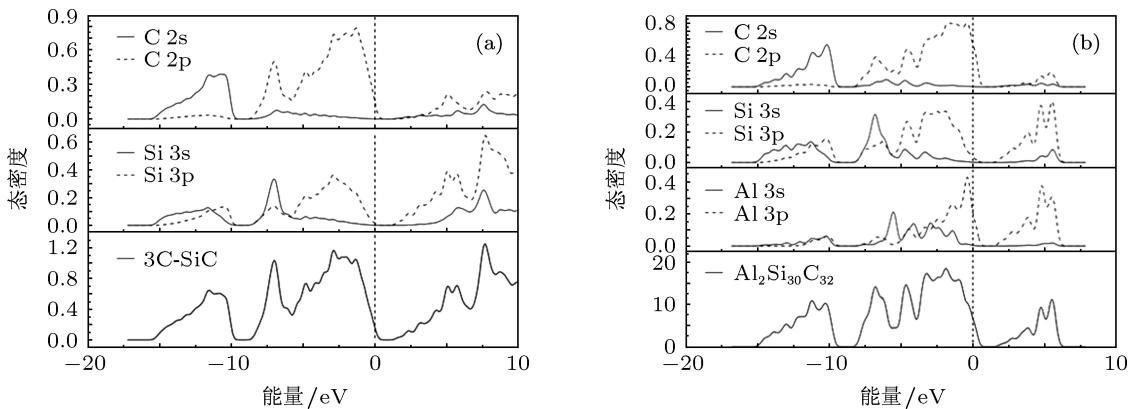
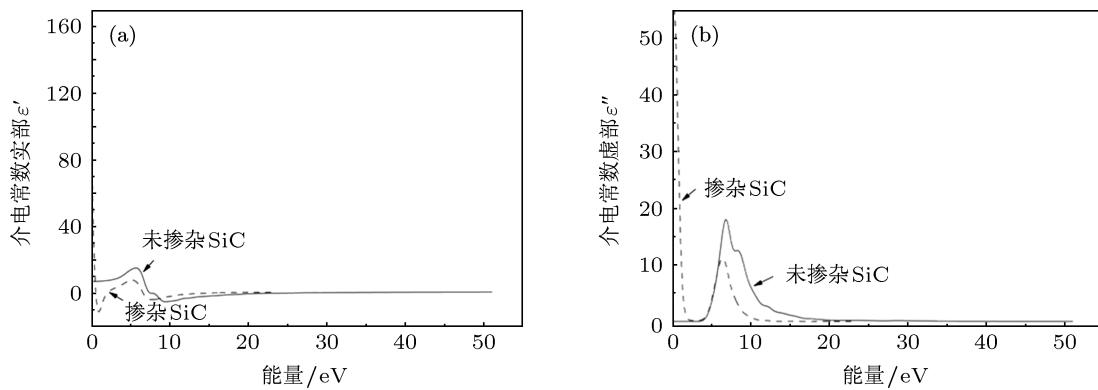


图 3 总态密度和分波态密度 (a) 未掺杂 3C-SiC; (b) 6.25 at.%Al 掺杂 3C-SiC

### 3.2 介电常数计算结果

图 4 分别是电子结构计算的未掺杂和 6.25 at.% Al 掺杂 3C-SiC 介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  随能量变化的曲线. 从图中可以看出, 在能量较低时, 未掺杂 SiC 的介电常数实部  $\epsilon'$  约为 7.14, 介电常数虚部  $\epsilon''$  值非常低, 约为 0.17. 相比之下, Al 掺杂 SiC 的介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  分别在 0—

0.50 eV 区间和 0—2.30 eV 区间, 均比未掺杂 SiC 的数值大, 尤其是在关注的 8.2—12.4 GHz 频率范围即  $3.39 \times 10^{-5}$ — $5.13 \times 10^{-5}$  eV 能量范围, Al 掺杂对于 SiC 材料的介电常数有大幅度的提高作用, 并具有展宽吸收频带所期望的频响特性 (指复介电常数能够随着频率的升高而降低的特性). 此外,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  在 0.50—8.70 eV 和 6.05—20.03 eV 区间却分别小于未掺杂时的数值.

图 4 未掺杂和 Al 掺杂 3C-SiC 的介电常数与能量的关系曲线 (a) 介电常数实部  $\epsilon'$ ; (b) 介电常数虚部  $\epsilon''$ 

在交变外场作用下, 介电常数是频率  $\omega$  的函数, 表示为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega), \quad (1)$$

其中, 实部  $\varepsilon'$  表示储存电磁能的能力, 虚部  $\varepsilon''$  表示损耗电磁能的能力. 在一定的微波频率范围内, 介电常数虚部可表示为<sup>[18]</sup>

$$\varepsilon'' = \sigma_{dc}/\omega\varepsilon_0 + \varepsilon''_{ac}, \quad (2)$$

这里,  $\sigma_{dc}$  为直流电导率,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数,  $\varepsilon_{ac}$  为高频时的介电损耗贡献. 从(2)式可知, 对 SiC 进行 Al 掺杂增加电导率及产生的载流子在高频下的损耗贡献对提高其在微波范围内的介电损耗性能是有利的, 因此, Al 掺杂导致了 SiC 在 8.2—12.4 GHz 范围高的介电常数实部  $\varepsilon'$  和虚部  $\varepsilon''$ .

### 3.3 SiC 粉体吸收剂的 XRD 物相分析和微波介电性能

为了验证 Al 掺杂提高 SiC 微波介电性能的理论计算结果, 我们采用燃烧合成法, 制备了未掺杂和 6.0 at.% Al 掺杂的 SiC 粉体吸收剂, 其 XRD 谱如

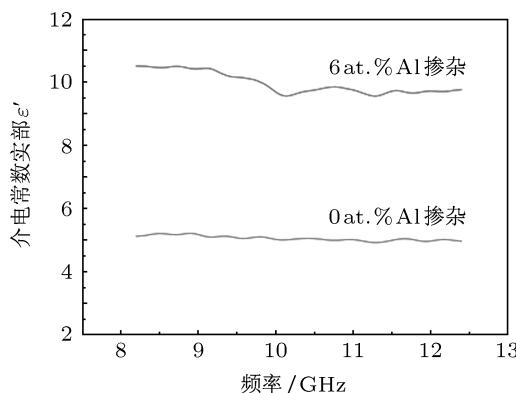


图 5 所示. 可以看出, 在本实验条件下, 未掺杂和 Al 掺杂合成样品均具有较纯的 3C-SiC 面心立方相结构. 当 Al 掺杂量为 6.0 at.% 时, 燃烧产物中未出现任何含 Al 的杂质相. 这是由于 Al 原子具有和 SiC 晶体中 Si 原子相近的共价半径和电负性以及 Al 原子在 SiC 晶格 Si 位上较低的键合能 (2.39 eV)<sup>[19]</sup>, 在燃烧合成较高的温度下, Al 原子较易进

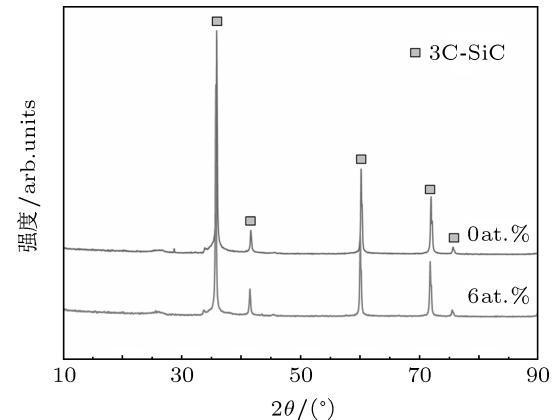
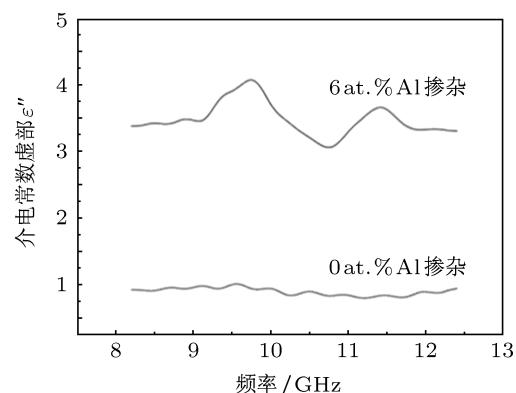


图 5 不同 Al 掺杂量粉体的 XRD 图谱

图 6 未掺杂和 Al 掺杂 SiC 吸收剂样品介电常数与频率的关系曲线 (a) 介电常数实部  $\epsilon'$ ; (b) 介电常数虚部  $\epsilon''$

入 SiC 晶格中替代 Si 原子形成替位式 p 型掺杂固溶体 Al-SiC。

图 6 分别是未掺杂和 6.0 at.% Al 掺杂 3C-SiC 粉体的介电常数实部  $\epsilon'$ 、虚部  $\epsilon''$  与频率的关系曲线。可以看出，在 8.2—12.4 GHz 的频率范围，相比于未掺杂样品，Al 掺杂样品的介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  均明显地增大，并具备频响特性，其平均值分别为 9.95 和 3.48，很好地验证了 Al 掺杂提高 SiC 材料介电常数的理论计算结果。由于 SiC 晶格中 Al 的替位掺杂，在点缺陷  $\text{Al}_{\text{Si}}$  附近会弱束缚一个空穴，在交变外场作用下，该空穴会不断地往复运动产生电子式松弛极化和损耗<sup>[20]</sup>；而且 Al 掺杂引起 SiC 晶体中载流子浓度的增加，增强了 SiC 的电导率，增加了交变外场下的电导损耗。因而使得 Al 掺杂样品具备较高的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  值，预示了其在微波损耗材料领域的一定应用性。

## 4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波超软赝势法，对比研究了未掺杂和 Al 掺杂 3C-SiC 材料的电子结构及其介电常数。结果表明，Al 掺杂后 Fermi 能级进入价带区，使得 SiC 成为 p 型掺杂的半导体材料，能隙宽度略为加宽 ( $E_g = 1.394 \text{ eV}$ )。在低能量区间，Al 掺杂 3C-SiC 材料的介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  被大幅度地提高，并具备一定的频响特性。又利用燃烧合成法，成功制备了 p 型 Al 掺杂的 3C-SiC 粉体吸收剂，对其在 8.2—12.4 GHz 范围内的介电常数进行了测试，结果表明，相比于未掺杂样品，Al 掺杂 SiC 样品的介电常数实部  $\epsilon'$  和虚部  $\epsilon''$  均明显地增大，其平均值分别为 9.95 和 3.48，很好地验证了 Al 掺杂提高 SiC 材料介电性能的理论计算结果。

- [1] Qing Y, Zhou W, Luo F, Zhu D 2010 *Carbon* **48** 4074
- [2] Gairola S P, Vivek V, Singh A, Purohit L P, Kotnala R K 2010 *Solid State Commun.* **150** 147
- [3] Chen W B, Han M G, Deng L J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 017507 (in Chinese) [陈文兵, 韩满贵, 邓龙江 2011 物理学报 **60** 017507]
- [4] He Y F, Gong R Z, Wang X, Zhao Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5261 (in Chinese) [何燕飞, 龚荣洲, 王鲜, 赵强 2008 物理学报 **57** 5261]
- [5] Li Z M, Du H L, Luo F, Su X L, Zhou W C 2007 *Rare Metal Materials and Engineering* **36** 94 (in Chinese) [李智敏, 杜红亮, 罗发, 苏晓磊, 周万城 2007 稀有金属材料与工程 **36** 94]
- [6] Folgueras L C, Nohara E L, Faez R, Rezende M C 2007 *Mater. Res.* **10** 95
- [7] Meena R S, Bhattacharya S, Chatterjee R 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 2908
- [8] Li Z, Zhou W, Su X, Luo F, Huang Y, Wang C 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 973
- [9] Kim J B, Lee S K, Kim C G 2008 *Compos. Sci. Technol.* **68** 2909
- [10] Zhao D, Zhao H, Zhou W 2001 *Physica E* **9** 679
- [11] Zhang B, Li J, Sun J, Zhang S, Zhai H, Du Z 2002 *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 93
- [12] Sun J, Li J, Sun G, Zhang B, Zhang S, Zhai H 2002 *Ceram. Int.* **28** 741
- [13] Jin H B, Cao M S, Zhou W, Agathopoulos S 2010 *Mater. Res. Bull.* **45** 247
- [14] Huang Y X, Cao Q X, Li Z M, Li G F, Wang Y P, Wei Y G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 590 (in Chinese) [黄云霞, 曹全喜, 李智敏, 李桂芳, 王毓鹏, 卫云鸽 2009 物理学报 **58** 590]
- [15] Santos de Oliveira I S, Miwa R H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 085427
- [16] Song J X, Yang Y T, Chai C C, Liu H X, Ding R X 2008 *Journal of Xidian University* **35** 87 (in Chinese) [宋久旭, 杨银堂, 柴长春, 刘红霞, 丁瑞雪 2008 西安电子科技大学学报 **35** 87]
- [17] Zhang Y, Shao X H, Wang Z Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5652 (in Chinese) [张云, 邵晓红, 王治强 2010 物理学报 **59** 5652]
- [18] Luo F, Liu X, Zhu D, Zhou W 2008 *J. Am. Ceram. Soc.* **91** 4151
- [19] Heera V, Panknin D, Skorupa W 2001 *Appl. Surf. Sci.* **184** 307
- [20] Li Z, Zhou W, Su X, Huang Y, Li G, Wang Y 2009 *J. Am. Ceram. Soc.* **92** 2116

# First principles calculation of electronic structure for Al-doped 3C-SiC and its microwave dielectric properties\*

Li Zhi-Min<sup>1)2)†</sup> Shi Jian-Zhang<sup>1)</sup> Wei Xiao-Hei<sup>1)</sup> Li Pei-Xian<sup>1)</sup> Huang Yun-Xia<sup>1)</sup>  
Li Gui-Fang<sup>1)</sup> Hao Yue<sup>2)</sup>

1) (*School of Technical Physics, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

2) (*Key Laboratory of Wide Band-gap Semiconductor Materials & Devices, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

(Received 31 March 2012; revised manuscript received 25 June 2012)

## Abstract

The electronic structure and permittivity of Al-doped 3C-SiC are studied by using the first principles plane-wave pseudopotential method based on the density functional theory, and compared with those of undoped 3C-SiC. Results show that the Fermi energy level introduced into valence band and band gap is slightly widened through Al doping for 3C-SiC, and that the permittivity is greatly improved in a frequency range of 8.2–12.4 GHz. Al doped 3C-SiC powder absorber is prepared by combustion synthesis, and the permittivities of the samples are measured in the frequency range of 8.2–12.4 GHz by vector network analyzer, which validates the results of theoretical calculation. The mechanism of microwave loss is discussed.

**Keywords:** Al-doped SiC, first principles, band structure, dielectric property

**PACS:** 71.15.Mb, 71.20.Nr, 77.22.Ch

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. K5051205006, K5051105006).

† E-mail: lizhmin@163.com