



掺镍 Fe_3Si 合金介电性能的 第一性原理计算及其电磁特性分析

任 芬^{1,2}, 马 瑞^{1,2}, 黄志东^{1,2}, 谢 泉²

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025;
2. 贵州大学 先进光电子材料与技术研究所, 贵阳 550025)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的赝势平面波法, 研究了 Ni 元素对 Fe_3Si 合金电子结构及介电性能的影响。计算结果表明: 添加 Ni 元素后体系金属性增强, 电导率增大。Ni 元素使体系的介电常数实部和虚部在高频段显著提高, 并具有展宽吸收频带所期望的频响特性。利用机械球磨和真空退火方法制备了 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 和 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉末, 测试了试样在 2~18 GHz 的微波介电常数和磁导率。实验结果表明: 添加 Ni 元素后, 合金体系的磁导率和介电常数都增大, 且两者的虚部增大更加显著, 尤其在 10.6 GHz 处介电常数虚部峰值达 1.31, 较 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 合金粉末高 1.11, 进一步验证了理论计算结果, 并讨论了微波损耗机制。

关键词: Fe_3Si 合金; 第一性原理; 电子结构; 介电性能; 电磁特性

文章编号: 1004-0609(2020)-06-1399-07

中图分类号: TB34

文献标志码: A

随着微波通讯和电子技术的不断发展, 电磁干扰和电磁污染问题日趋严重。人们通常采用微波吸收材料将不需要的电磁波转换为热能等形式耗散掉, 从而抑制电磁干扰并减小电磁污染所带来的危害。Fe 基磁性金属粉末具有初始磁导率、自然共振频率高以及饱和磁化强度大的优点, 用其制备的吸波材料吸波强度高、吸收频带宽、易于加工, 是最为重要的电磁波吸收剂。Fe-Si 系较于羰基铁粉(CIP)、Fe-Ni 系和 Fe-Co 系, 具有较强抗腐蚀能力和较高的磁导率, 使其阻抗匹配能力更强, 更有利于减小入射电磁波在材料表面的反射^[1-4]。目前, 研究人员主要针对 Fe-Si 系中的 FeSi 合金和 FeSiAl 合金电磁特性进行了深入研究^[5-8], 而对 Fe_3Si 合金的报道还较少。 Fe_3Si 合金具有高磁导率、高饱和磁化强度、低矫顽力、高频下低铁损、高居里温度及优良抗腐蚀性能等特性^[9], 在吸波材料领域有着很好的应用前景。然而, 单一的 Fe_3Si 合金远远不能满足新型吸波材料“薄、轻、宽、强”等性能要求, 因此, 通过对其掺杂^[10]或将其做成复合材料^[11]是现在国内外研究的热点。陈志彦等^[12]采用原位聚合制备了纳米 $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{SiC}$ 复合吸收剂, 指出 Fe_3Si 相可提高材料的复介电常数。KUANG 等^[13]采用机械活化辅

助法制备了 Co 掺杂 SiC 粉末, 相比于未掺杂, Co 掺杂后在 8.2~12.4 GHz 频率范围内提高了材料的高温介电性能和微波吸收性能, 并结合第一性原理计算表明 Co 掺杂后引进了大量缺陷, 进一步促进了极化损耗。XIE 等^[14]也指出 Fe_3Si 相的出现可提高材料的吸波性能, 但 Fe_3Si 合金本征脆性较大^[15], 粉体在球磨过程中很容易碎化, 限制了片状化程度的提升。因此, 合金化成为改善 Fe_3Si 合金吸波性能的理想方法。

为了进一步认识合金化对 Fe_3Si 合金吸波材料电磁特性的影响和作用机制, 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 Ni 元素添加对 Fe_3Si 合金电子结构、磁学性能及介电性能。进一步采用机械球磨和真空退火方法制备了 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 和 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉末吸波剂, 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。

1 计算方法和实验

1.1 计算模型和方法

Fe_3Si 具有面心立方 D_{03} 结构, 其空间群为 $Fm-3m$ (No.225), Pearson 符号为 $cF16$, 晶格常数为 5.65 Å。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61264004); 人社部留学人员科技创新项目(黔人项目资助(2016-05))

收稿日期: 2019-04-24; 修订日期: 2019-12-23

通信作者: 马 瑞, 副教授, 博士; 电话: 0851-3623248; E-mail: mm.rma@gzu.edu.cn

以等效点系(Wyckoff)符号表征, Fe 原子占据 4b 亚晶格位置和 8c 亚晶格位置, Si 原子占据 4a 亚晶格位置; 其中, b、c 和 a 为多重性(Multiplicity), 且 4b 亚晶格位置的等效内部坐标为 $A(0.5, 0.5, 0.5)$, 8c 亚晶格位置的等效内部坐标为 $B(0.25, 0.25, 0.25)$ 和 $C(0.75, 0.75, 0.75)$ 位置, 而 Si 原子占据的 4a 亚晶格位置的等效内部坐标为 $D(0, 0, 0)$ 。本文 Ni 的掺杂浓度为 3.125%, 取代 8c 亚晶格位置[B, C]上的 Fe 原子^[16-17]。Fe₇₅Si₂₅ 和 Fe_{71.875}Ni_{3.125}Si₂₅ 的晶体结构分别如图 1(a)和(b)所示。

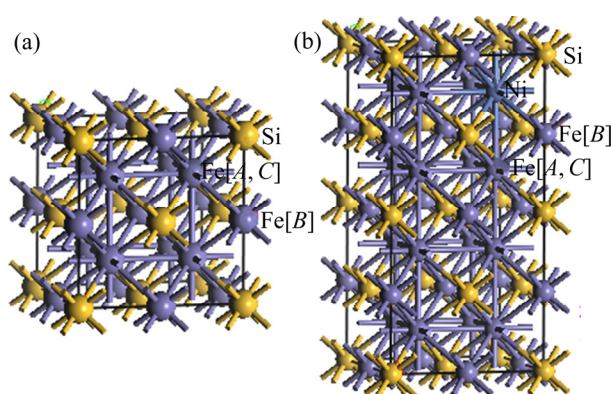


图1 Fe₃Si 单晶和 Fe_{71.875}Ni_{3.125}Si₂₅ 超胞

Fig. 1 Fe₃Si unit cell(a) and Fe_{71.875}Ni_{3.125}Si₂₅ supercell(b) (1×1×2)

本文采用 Materials Studio 软件包中的 CASTEP 模块进行计算。计算中采用广义梯度近似(GGA)的 PBE 处理电子之间的交换关联能, 选择 BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno)^[18]算法对晶体模型进行几何结构优化, 以求得局域最稳定结构, 离子实与电子之间相互作用采用超软赝势^[19]处理, 用平面波矢量展开原胞中的价电子波函数。采用周期性边界条件, 平面波数目由动能截断点决定, 平面波的截断能量取 330 eV, K 点网格数^[20]取 $4 \times 4 \times 4$, 自洽场计算(SCF)时应用 Pulay 密度混合法, 体系总能量收敛值取 10^{-6} eV/atom, 每个原子上的力要求低于 0.05 eV/nm, 公差偏移小于 2×10^{-3} nm, 应力偏差小于 0.05 GPa。

1.2 掺镍 Fe₃Si 合金粉体吸收剂的制备及其电磁特性测试

本实验采用市售还原铁粉、硅粉和镍粉(纯度 $\geq 99.9\%$, 粒度为 74 μm)作为原始粉末, 按摩尔分数配制 Fe₇₅Si₂₅ 和 Fe_{71.875}Ni_{3.125}Si₂₅ 混合粉末, 在 XQM-4L 变频行星式球磨机进行机械合金化, 选用

不锈钢罐和淬火钢球, 球料比为 30:1, 球磨机转速为 330 r/min, 球磨 35 h, 球磨后的合金粉末于真空退火炉中退火 1 h, 退火温度为 900 $^{\circ}\text{C}$; 采用 X'PertProMPD 多功能 X 射线衍射仪对试样进行物相分析(Cu K α 射线, 扫描速度 4 ($^{\circ}$)/min, 步宽 0.02 $^{\circ}$); 利用 AV3618 矢量网络分析仪在 2~18 GHz 范围内对试样的电磁参数进行测试。

2 结果与讨论

2.1 电子结构

图 2 所示为总态密度和分波态密度图。如图 2 所示, Fe₃Si 价带底部 -11.5~-8.6 eV 较低能量的区域, Si 原子 3s 轨道对态密度做出贡献。价带的上部 -7.2 eV 以上区域, 态密度主要源于 Fe 原子 3d 轨道和 Si 原子 3p 轨道。而费米能级附近区域的波峰, 则主要由 Fe 的 d 态电子和 Si 的 3p 态电子贡献。费米能级两侧分别出现尖峰, 表明有共价电子的作用, 且其态密度均来源于 Fe 原子 3d 轨道, 轨道上 d 电子相对较局域。同时费米能级附近存在明显的能隙。

图 3 所示为能带结构。如图 3 所示, 费米能级与能带相交, 表明体系呈金属性, 且费米能级以下的价带区域能带明显多以上的导带区域, 这说明价带区的电子贡献多余导带区, 这都与态密度图吻合。

添加 Ni 元素后, 成键电子数增多, 价电子间相互作用增强, 价带底部和导带顶部区域的态密度除来自 Si 3p 态和 Fe 3d 态的贡献外, 还有来自 Ni 3d 电子的贡献。同时费米面位于能隙谷底, Fe 的 d 轨道电子分别与 Fe 和 Ni 的 d 轨道电子之间发生强烈的相互作用。由此可见, 添加 Ni 元素, 一方面有利于提高体系相结构稳定性。另一方面, d-d 电子间的相互作用增强了系统的金属性, 而相对较弱的 d-p 电子间相互作用则降低了共价键的方向性。其次, 费米能级与第一激发态峰位间距减小, 表明晶体费米能级处的电子跃迁到第一激发态更容易, 并使得价带中的载流子的浓度增大, 增强了 Fe₃Si 体系的电导率。此外, 由于在费米能级处提供了更多的自由电子参与导带电子杂化, 从而改变了费米能级处的态密度。根据波尔兹曼方程, 电导率与费米面处态密度成正比, 即 $\sigma_{\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}} < \sigma_{\text{Fe}_3\text{Si}}$, 电阻率的变化趋势与之相反, 因此添加 Ni 后, 合金更适用于高频环境。

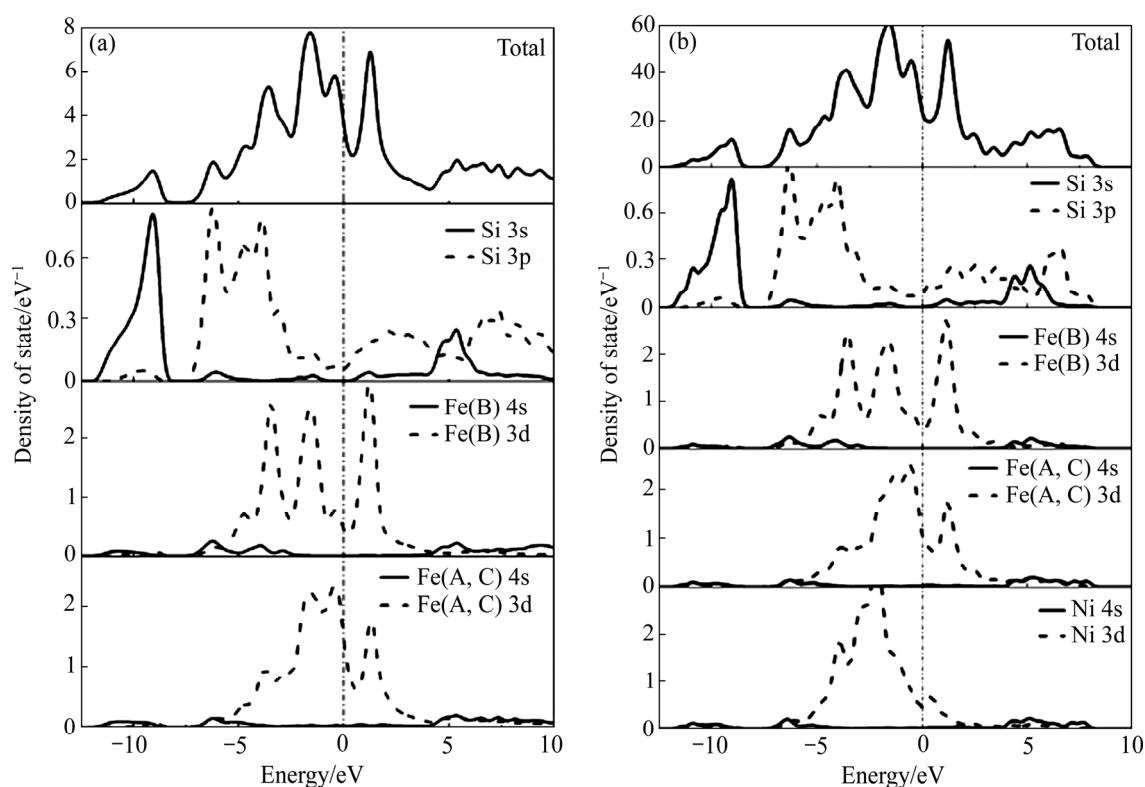


图2 总态密度和分波态密度图

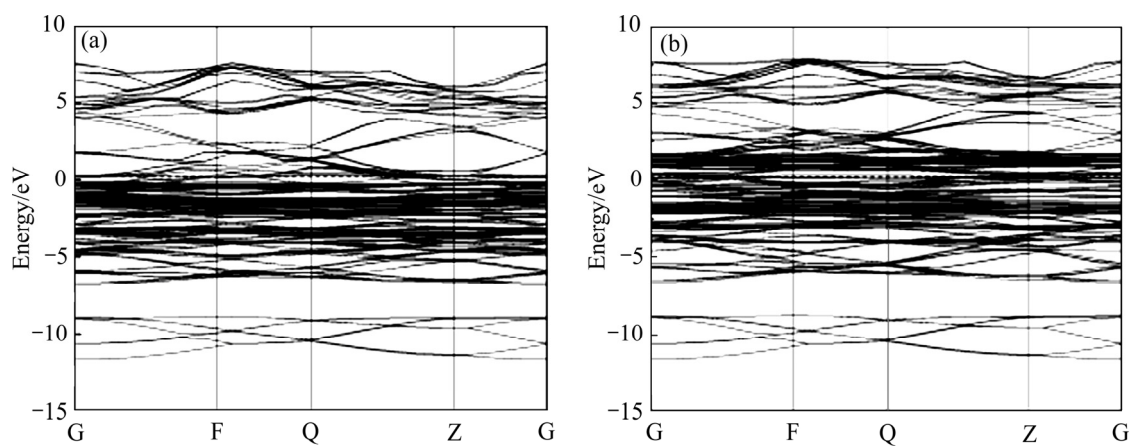
Fig. 2 Total density of states and partial density of states: (a) $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$; (b) $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 

图3 能带图

Fig. 3 Energy band diagram: (a) $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$; (b) $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$

2.2 介电常数

图4所示为 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 和 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 的介电常数实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随能量变化的曲线。如图4所示,在4~12.79 eV能量区域, $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 的介电常数实部大于 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 的,且在4~10 eV能量区间出现两个峰值,分别位于5.13和8.09 eV。在7.46~14 eV范围内, $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 的介电常数虚部远大于 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 的,且于9.08 eV处具有最大值。

因此, Ni 元素的添加有利于介电常数实部和虚部的提高,尤其在能量范围内介电常数虚部显著提高,这有利于提高合金的介质损耗($\tan \delta_E = \epsilon''/\epsilon'$),同时具有展宽吸收频带所期望的频响特性,尤其是在我们关注的2~18 GHz频率范围即在图4中大于7.46 eV能量范围内($E = nh\nu$: E 为能量, h 为普朗克常数, ν 为频率)。根据公式 $E = h\nu$,提高频率,正是提高单个量子的能量,然而高频振子是一种“低效光源”,与低频振子相比,

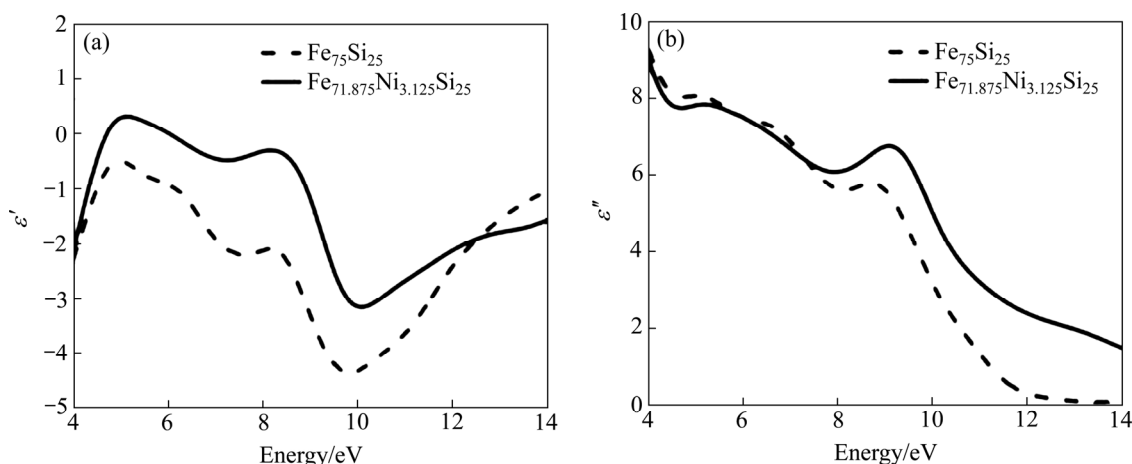


图4 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 和 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 的介电常数实部 ε' 和虚部 ε'' 与能量的关系曲线

Fig. 4 Relation curves between dielectric constant and energy of $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ and $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$: (a) Real part of dielectric constant ε' ; (b) Imaginary part of dielectric constant ε''

高频振子的能量虽然增大了,但是处于第一激发态的振子的相对数目却大幅度减少,所以高频段的总辐射能量大大减小^[21]。

在交变外场作用下,介电常数是频率 ω 的函数,表示为^[22]:

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

式中: ε_r 表示复介电常数;实部 ε' 表示储存电磁能的能力;虚部 ε'' 表示损耗电磁能的能力; j 表示虚部单位。在一定的微波频率范围内,介电常数虚部则可表示为^[23]:

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

式中: σ_{dc} 为直流电导率; ε_0 为真空介电常数; ε_{ac} 为高频时的介电损耗贡献。由式(2)可知, Ni 元素的添加可提高电导率,增加产生的载流子在高频下的损耗贡献,从而有利于提高微波范围内的介电损耗。可见, Ni 元素的添加使 Fe_3Si 在高频范围内有较大的介电常数实部和虚部,增大了 Fe_3Si 软磁体的介电损耗和阻抗匹配特性。

2.3 掺镍 Fe_3Si 合金粉末物相分析

为进一步验证 Ni 元素添加提高 Fe_3Si 合金电磁特性的理论计算结果,本文采用机械合金化和真空退火方法制备了 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 和 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉末吸波材料。图 5 所示为两种合金的 XRD 谱。从图 5 可知,两种合金的衍射谱中均只有单一的 Fe_3Si 相,在低角度处均出现了两条微弱的超结构衍射峰,表明形成了 D0_3 有序结构。 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 衍射峰较 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 略向低角度发生偏移,这是由于 Ni 原子半径(0.1246 nm)

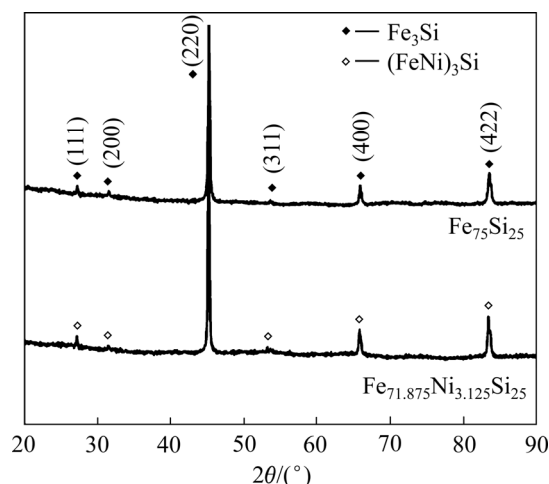


图5 900 °C退火 1 h 的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of alloys annealing 1 h at 900 °C

大于 Fe 原子半径(0.1241 nm),随 Ni 原子进入 Fe_3Si 中取代部分 Fe 原子,造成点阵畸变。此外, $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金的衍射峰强度更强,这是由于 Ni 元素可降低 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 相变的析出温度^[24],因而具有更高的结晶度和析出量。

2.4 掺镍 Fe_3Si 合金粉末电磁特性分析

图 6 所示为掺 Ni 前后 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 合金粉末的复介电常数和复磁导率与频率的关系曲线。如图 6 所示, $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉末的介电常数实部 ε' 和介电常数虚部 ε'' 较 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 的有所增大,且 ε'' 增加更为显著,同时又都随频率的增大而不断降低,即具备频响特性,添加 Ni 后更有利于提高材料的衰减特性。其原因可能是由于 Ni 原子取代 Fe 原子随机分布在亚点

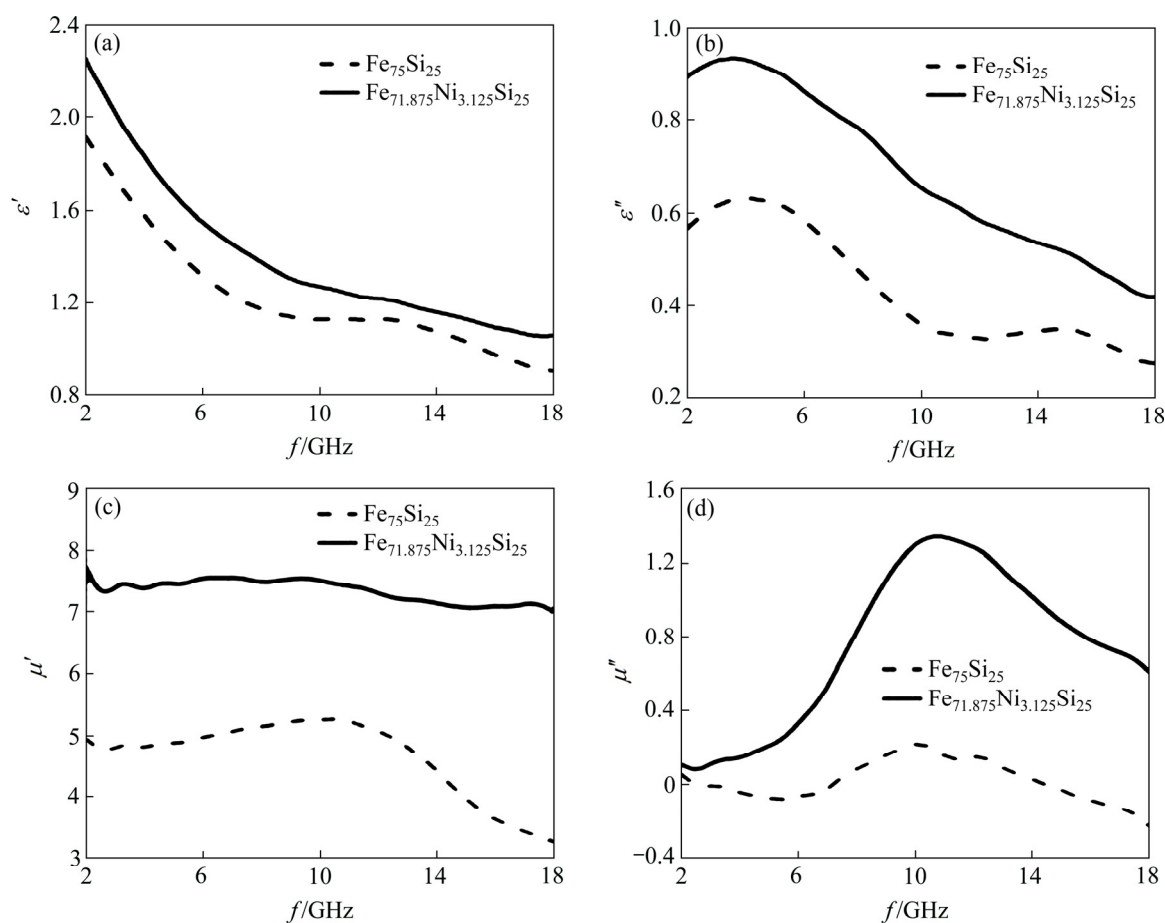


图6 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 和 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉体的复介电常数和复磁导率与频率的关系曲线

Fig. 6 Frequency dependence on complex permittivity ((a),(b)) and complex permeability ((c),(d)) of $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ and $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$

阵内, 增加了混乱度(构型熵增加), 使合金获得了更好的各向异性场, 从而改善了其高频特性^[25]。另一方面是机械球磨过程因减小了合金的晶粒尺寸, 从而减小了趋肤效应, 增大了材料的复介电常数。

此外, $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金的磁导率实部 μ' 和磁导率虚部 μ'' 大幅增大, 在 10.5~18 GHz 范围内, 磁导率实部并未急速下降, 而是保持于约 7.5。在 10.6 GHz 处磁导率虚部峰值达 1.31, 较 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 合金粉末高 1.11。其原因一方面是由于 Ni 原子置换了部分亚晶格位置的 Fe 原子, Ni 原子比 Fe 原子多两个 d 电子, 多出的电子形成点缺陷, 而点缺陷的附近又形成空穴, 在交变外场的作用下, 该空穴将不断的往复运动产生电子式的松弛极化和损耗^[26]。另一方面, Ni 原子的添加引起晶体中载流子浓度的增大, 提高了体系的电导率, 进而增加了交变外场下的电导损耗, 且由式(2)可知, 电导率越大, 其介电常数越大。这些与理论计算结果均一致。由此可见, 以磁损耗为主的 Fe_3Si 合金, 添加 Ni 元素后, 其介电损耗大幅度增加且不会降低磁导率, 同时增加了材料的阻抗匹配特性和衰减

特性, 可进一步提高材料的吸波性能。

3 结论

1) 随 Ni 元素的添加, 合金金属性增强, 电导率增大。Ni 元素的添加促进 Fe_3Si 合金的 ϵ' 和 ϵ'' 显著提高, 尤其是在 8~14 eV 高能量范围更具有展宽吸收频带所期望的频响特性。

2) 在 2~18 GHz 频率范围内, $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉末的 ϵ' 和 ϵ'' 较 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ 合金粉末的均有所增大, 且都随频率的增大而不断降低, 即具备频响特性。 $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ 合金粉末的 μ' 和 μ'' 增大明显, μ'' 起伏波动较大, 表明 Ni 元素的添加可有效提高 Fe_3Si 合金的电磁参数。实验研究结果与理论计算结果一致。

REFERENCES

- [1] 曹 琦, 龚荣洲, 冯则坤, 聂 彦. Fe-Si-Al 系合金粉微波吸收特性[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 524-529.

- CAO Qi, GONG Rong-zhou, FENG Ze-kun, NIE Yan. Microwave absorption property of Fe-Si-Al magnetic alloy powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(3): 524–529.
- [2] SUN J, XU H, SHEN Y, BI H, LIANG W, YANG R B. Enhanced microwave absorption properties of the milled flake-shaped FeSiAl/graphite composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 548: 18–22.
- [3] JAVID M, ZHOU Y L, WANG D G, LI D, SHI G M, KIM U C, ZHOU L, DONG X L, ZHANG Z D. Magnetic behavior, electromagnetic multi-resonances and microwave absorption of the interfacial engineered Fe@FeSi/SiO₂ nanocomposite[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(3): 1309–1320.
- [4] 邓联文, 熊惟皓, 冯则坤, 江建军, 何华辉. FeSi 纳米晶片状微波吸收剂研究[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(9): 52–54.
- DENG Wen-lian, XIONG Wei-hao, FENG Ze-kun, JIANG Jian-jun, HE Hua-hui. Study on FeSi nano-crystalline flake microwave absorber[J]. Electronic Components & Materials, 2006, 25(9): 52–54.
- [5] XU Y G, YAN L M, CAI J, ZHANG D Y. Absorbing/shielding property of graphite-FeSi by mechanical milling[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 341: 166–170.
- [6] LIU C, YUAN Y, JIANG J T, GONG Y X, ZHEN L. Microwave absorption properties of FeSi flaky particles prepared via a ball-milling process[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, 395: 152–158.
- [7] 王建江, 蔡旭东, 温晋华, 许宝才. FeSiAl 软磁合金空心微珠的微观结构控制及其低频吸波性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(10): 3072–3078.
- WANG Jian-jiang, CAI Xu-dong, WEN Jin-huang, XU Bao-cai. Microstructure control of FeSiAl magnetically soft alloy hollow microspheres and their microwave absorption properties at low frequency[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(10): 3072–3078.
- [8] 周影影, 谢 辉, 周万城. 球料比对 FeSiAl 合金吸波性能的影响[J]. 功能材料, 2018, 49(2): 2108–2112.
- ZHOU Ying-ying, XIE Hui, ZHOU Wan-cheng. Influence of ball-to-powder ratio on microwave absorbing property of FeSiAl alloy[J]. Functional Materials, 2018, 49(2): 2108–2112.
- [9] 周 琦, 赵红顺, 贾建刚, 马 勤, 邹欣伟. Fe₃Si 基金属件化合物的研究进展[J]. 甘肃科学学报, 2007, 19(4): 29–33.
- ZHOU Qi, ZHAO Hong-shun, JIA Jian-gang, MA Qin, ZOU Xin-wei. The progress of research in Fe₃Si-based intermetallic compounds[J]. Journal of Gansu Science, 2007, 19(4): 29–33.
- [10] WANG C, WAN W H, GE Y F, ZHAO Y H, ZHANG K C, LIU Y. Electronic, magnetic, and optical properties of Mn-doped GaSb: A first-principles study[J]. Physica B-Condensed Matter, 2019, 572: 225–229.
- [11] WANG S S, XU Y C, FU R R, ZHU H H, JIAO Q Z, FENG T Y, FENG C H, SHI D X, LI H S, ZHAO Y. Rational construction of hierarchically porous Fe-Co/N-doped carbon/rGO composites for broadband microwave absorption[J]. Nano-micro Letters, 2019, 11(1): 236–240.
- [12] 陈志彦, 王 军, 李效东. 纳米 Fe₃Si/SiC 吸收的制备及电磁参数的调节[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(4): 33–36.
- CHENG Zhi-yan, WANG Jun, LI Xiao-dong. Preparation of nano-Fe₃Si/SiC absorption and regulation of electromagnetic parameters[J]. Aerospace Material Technology, 2010, 40(4): 33–36.
- [13] KUANG B Y, DOU Y K, WANG Z H, NING M Q, JIN H B, GUO D Y, CAO M S, FANG X Y, ZHAO Y J, LI J B. Enhanced microwave absorption properties of Co-doped SiC at elevated temperature[J]. Applied Surface Science, 2018, 445: 383–390.
- [14] XIE G Z, YUAN L K, WANG P, ZHANG B S, LIN P G, LU H X. GHz microwave properties of melt spun Fe-Si alloys[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010, 356: 83–86.
- [15] PENG J H, CHEN G L. Effect of testing environment on fracturing behavior of Fe₃Si based alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 16(2): 104–109.
- [16] BURCH T J, BUDICK J I, NICULESCU V A. Transition-metal impurities in dilute Fe_{3-x}T_xSi alloys: A spin-echo NMR investigation[J]. Physical Review B, 1981, 24: 3866–3883.
- [17] MA R, XIE Q, HUANG J. Electronic structure and ferromagnetism of Fe₁₁NiSi₄, Fe₁₁CoSi₄, Fe₁₁CrSi₄ and Fe₃Si from first principles[J]. Intermetallics, 2014, 46: 12–17.
- [18] BROYDEN C G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms II. The new algorithm[J]. Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications, 1970, 6: 222–231.
- [19] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7895.
- [20] PACK H J D. Special points for brillouin-zone integrations—A reply[J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1748–1749.

- [21] 徐 美. 对普朗克公式的再认识[J]. 物理与工程, 2018, 28(1): 62–65.
XU Mei. A new understanding of Planck's formula[J]. Physics and Engineering, 2018, 28(1): 62–65.
- [22] SUN Y, XU W, QIAO X, XU X, ZHANG W, ZHANG K, ZHANG X, CHEN W, ZHANG W, DU Y. Constructing two-, zero-, and one-dimensional integrated nanostructures: An effective strategy for high microwave absorption performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(46): 31878–31886.
- [23] LUO F, LIU X, ZHOU D, ZHOU W. Effect of aluminum doping on microwave permittivity of silicon carbide[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(12): 4151–4153.
- [24] 张学明, 马 瑞, 谢 泉. Ni 掺杂量对 Fe_3Si 合金微波吸收性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(5): 38–41.
ZHANG Xue-ming, MA Rui, XIE Quan. Effects of Ni doping amount on microwave absorptive properties of Fe_3Si alloy[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(5): 38–41.
- [25] NICULESCU V A, HINES W A, BUDNICK J I. Local environment model for the hyperfine interactions in $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ [J]. Physical Review B, 1981, 23: 2388–2396.
- [26] LI Z M, ZHOU W C, SU X L, HUANG Y X, LI G F, WANG Y P. Dielectric property of aluminum-doped SiC powder by solid-state reaction[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92: 2116–2118.

First principles calculation on dielectric properties of Ni doped Fe_3Si microwave absorber and analysis of its electromagnetic characteristics

REN Fen^{1,2}, MA Rui^{1,2}, HUANG Zhi-dong^{1,2}, XIE Quan²

(1. College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The influences of Ni element on the electronic structure and dielectric properties of Fe_3Si alloys were studied by the pseudopotential plane wave method based on density functional theory. The calculated results show that the metallic properties of the system are enhanced and the conductivity is increased by adding Ni element. The Ni element greatly improves the real and imaginary parts of the dielectric constant of the system in the high frequency band, and the frequency response characteristic of broadening the absorption band is obtained. The $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ and $\text{Fe}_{71.875}\text{Ni}_{3.125}\text{Si}_{25}$ alloy powders were prepared by mechanical ball grinding and vacuum annealing method, and the microwave dielectric constant and permeability of the samples were measured in the frequency range of 2–18 GHz by vector network analyzer. The experimental results show that the permeability and dielectric constant of the alloy increase with the addition of Ni, especially the imaginary part. The imaginary part peak value of dielectric constant at 10.6 GHz is 1.31, which is 1.11 higher than that of $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$ alloy and validates the results of theoretical calculation. The mechanism of microwave loss was discussed.

Key words: Fe_3Si microwave absorber; first principles; electronic structures; dielectric properties; electromagnetic properties

Foundation item: Project(61264004) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (Qian Project Funding(2016-05)) supported by the Science and Technology Innovation Project for Overseas Students of Ministry of Human Resources and Social Security of China

Received date: 2019-04-24; **Accepted date:** 2019-12-23

Corresponding author: MA Rui; Tel: +86-851-3623248; E-mail: mm.rma@gzu.edu.cn

(编辑 何学锋)