

文章编号: 1000-2278(2008)01-0077-05

纳米铁氧体吸波材料研究进展

谭宏斌 马小玲

(陕西理工学院材料学院, 陕西汉中: 723003)

摘要

介绍了吸波材料的特点, 纳米铁氧体的吸波机理, 以及纳米铁氧体的制备方法。综述了纳米铁氧体吸波材料的研究进展, 对纳米复合铁氧体吸波材料的前景进行了展望。

关键词 纳米材料, 铁氧体, 吸波材料

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 前言

吸波材料是能吸收投射到它表面的电磁波能量, 并通过材料的介质损耗将电磁波能量转换成其它形式的能量(主要是热能), 而几乎无反射的材料^[1]。随着电子工业的高速发展和各类电子产品的普遍使用, 特别是近年电磁屏蔽技术、隐身技术的发展, 对电磁吸收材料的研究日益为人们所重视^[2]。纳米吸波材料具有良好的吸波性能的同时, 并具备质量轻、宽频带、兼容性好及厚度薄等特点, 因此其现正成为研究的热点^[3]。铁氧体是铁元素与氧元素化合形成的各类型化合物, 属亚铁磁性材料。广义而言, 铁氧体就是磁性氧化物或磁性陶瓷。铁氧体的吸波性能来源于其既有亚铁磁性又有介电性能, 其相对磁导率和相对电导率均呈复数形式, 它既能产生介电损耗又能产生磁致损耗, 因此铁氧体吸波材料具有良好的微波性能^[4]。

2 纳米吸波材料的吸波机理

吸波材料具备基本特点^[5]: (1)当电磁波传播、入射到吸波材料表面时, 能够最大限度地使电磁波进入到吸波材料内部, 以减少电磁波的直接反射。吸波材

料反射系数 R 可用下面的公式表示为:

$$R = (Z_0 - Z_1) / (Z_0 + Z_1) \quad (1)$$

$$(Z_i = \mu_i / \epsilon_i, i = 0, 1)$$

式中, Z_0 为自由空间阻抗; Z_1 为吸波材料阻抗; μ 、 ϵ 分别为材料的磁导率和介电常数。由(1)式可见, 要达到完全无反射, 即 $R = 0$ (称为波阻抗匹配), 则 $Z_0 = Z_1$, 而 Z_0 为真空时, 其 $\mu_0 = \epsilon_0 = 1$, 要求吸波材料的性能特点为 $\mu_1 = \epsilon_1$ 。因此, 高性能的吸波材料具备在尽可能宽的频率范围内保持两者近似相等。(2)当电磁波一旦进入材料内部, 吸波材料对入射电磁波能产生有效吸收或衰减, 即产生电磁损耗, 使电磁波能量转化为热能或其他形式能, 从而电磁波在介质中被最大限度地吸收。吸波材料的复介电常数 ϵ 和复磁导率 μ 分别为

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2)$$

$$\mu = \mu' - i\mu'' \quad (3)$$

式中, ϵ' 、 μ' 是 ϵ 、 μ 的实部和虚部, ϵ'' 、 μ'' 是 ϵ 、 μ 的实部和虚部, 根据物理学的定义, 则有电损耗正切角

$$\tan \delta_e = \epsilon'' / \epsilon' \quad (4)$$

磁损耗正切角

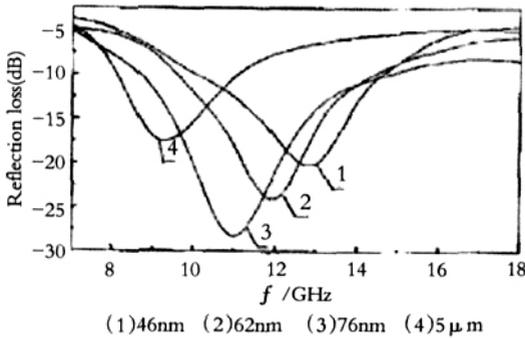
$$\tan \delta_m = \mu'' / \mu' \quad (5)$$

由(4)、(5)式清楚地看出, ϵ'' 或 μ'' 越大, 材料的损耗越大, 则吸波性能就越好。

收稿日期: 2007-09-20

通讯联系人: 谭宏斌, 男, E-mail: t-h.b@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(1)46nm (2)62nm (3)76nm (4)5 μm

图1 粒径对吸波性能的影响

Fig.1 Effect of grain size on microwave absorption property

吸波材料的电磁损耗的机制可分为^[6-7]: (1)与材料电导率有关的电阻型损耗,即电导率越大,载流子引起的宏观电流(电场引起的电流和磁场变化引起的涡流)越大,有利于电磁能转变为热能;(2)与电极化有关的介电损耗(反复极化的“摩擦”作用),电介质极化过程有电子云位移极化、离子位移极化、极性介质电矩转向极化、铁电电畴转向极化及畴壁位移、高分子中原子团局部电矩转向极化、缺陷偶极子极化等;(3)与动态磁化过程有关的磁损耗(反复磁化的“摩擦”作用),其主要来源是磁滞、磁畴转向、畴壁位移及磁畴自然共振等。铁电材料、铁氧体的吸波机理分别为介电损耗、磁滞损;碳黑、石墨、金属粉,导电性较好,吸波机理为电阻损耗。

相对常规材料,纳米材料的界面组元所占比例大,纳米颗粒表面原子比例高,不饱和键和悬挂键多,

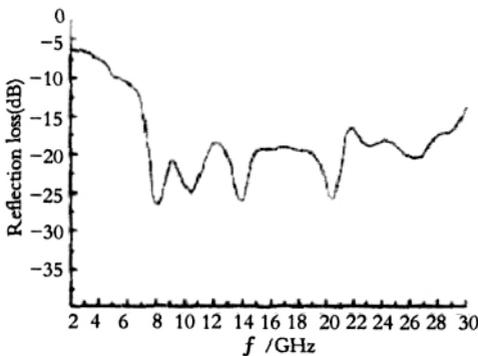


图2 涂层厚度为 2.2mm 的 BaZn_{0.9}Co_{1.1}Fe_{15.8}Ti_{0.2}O₂₇ 铁氧体吸波性能

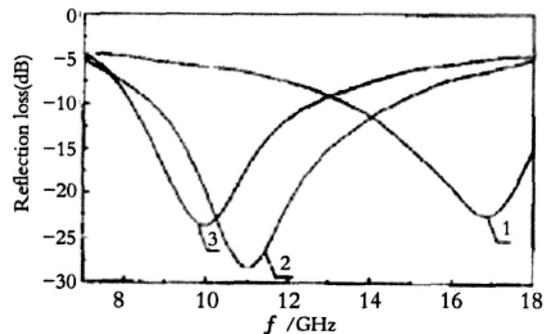
Fig.2 Microwave absorption property of BaZn_{0.9}Co_{1.1}Fe_{15.8}Ti_{0.2}O₂₇ ferrite with 2.2mm coating

大量悬挂键的存在使界面极化,吸收频带展宽;纳米材料量子尺寸效应使电子能级分裂,分裂的能级间距正处于微波的能量范围($10^{-2} \sim 10^{-4}$ eV),为纳米材料创造了新的吸收通道;纳米材料中的原子和电子在微波场的辐照下,运动加剧,增加电磁能转化为热能的效率,从而提高对电磁波的吸收性能。因此,纳米材料具有优异的吸波性能^[4,8]。

从图 1 可以看出,纳米钡铁氧体的吸波效果好于常规尺寸材料,其中粒径为 76nm 的材料对微波的最大反射衰减可达 28dB,大于 10dB 的吸收带宽达 6GHz,在整个 6.8- 18 GHz 的频率范围内,吸收都大于 5dB^[9]。随着纳米晶粒的粒径减小,电磁波的衰减下降,吸收峰向高频端偏移,主要因为纳米晶粒的粒径减小其磁导率下降,自然共振角频率升高所致。所以粒径为 46nm,62nm 的材料吸波性能较粒径为 76nm 的材料差,但均优于粒径为 4 μm 材料的吸波性能。

3 纳米铁氧体吸波材料的发展现状

铁氧体由于电阻率较高($10^8 \sim 10^{12}$)可避免金属导体在高频下存在的趋肤效应,因此在高频时仍能保持较高的磁导率,另外其介电常数较小,可与其它吸收剂混合使用来调整涂层的电磁参数,因此是一种重要的电磁波吸收剂。用于作为吸波材料的铁氧体主要为尖晶石型,石榴石型和磁铅石型。尖晶石型铁氧体



(1)x=0.1 (2)x=0.3 (3)x=0.5

图3 化学组成对吸波性能的影响

Fig.3 Effect of chemical composition on microwave absorption property

的化学分子式 AB_2O_4 , 其中 A 代表二价金属离子, 如 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Fe^{2+} 或它们的化合物; B 代表了三价金属离子, 一般是 Fe^{3+} 。石榴石型铁氧体的分子式为 $R_3Fe_5O_{12}$, 其中 R 为钇 (Y)、钪 (Sc) 以及稀土族元素离子, 离子半径在 0.1-0.113nm 范围内。磁铅石型铁氧体同天然磁铅石 $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}O_{19}$ 有相似的晶体结构, 属于六方晶系, 分子式为 $MFe_{12}O_{19}$, M 为 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 或 Pb^{2+} 等离子。

随着纳米材料的不断发展, 纳米铁氧体材料的制备方法也越来越多, 纳米铁氧体的制备方法可分为物理方法和化学方法。物理方法主要为高能机械球磨法, 黄婉霞等人^[10]用高能机械球磨法制备出铁磁性 Mn-Zn、Ni-Zn 铁氧体与铁电性 $BaTiO_3$ 复合材料。纳米铁氧体的化学制备方法很多, 如水热合成法、化学共沉淀法、微乳液法和溶胶-凝胶法、自蔓延高温合成法。在这些方法中, 溶胶-凝胶法是近些年发展起来的用于制备纳米材料的一种新工艺, 它是将金属有机或无机化合物经溶液制得溶胶; 溶胶在一定的条件下(如加热)脱水时, 具有流动性的溶胶逐渐变粘稠, 成为略显弹性的固体凝胶; 再将凝胶干燥、焙烧得到纳米级产物。溶胶-凝胶法的优点为: 反应条件温和, 两相分散均匀; 通过控制反应条件和各组分的比率, 可对复合材料的电磁参数进行调整; 合成材料的均匀度、纯度高(均匀性可达分子或原子水平); 工艺简单, 不需要昂贵的设备。张晏清等人^[11-12]用柠檬酸盐溶胶-凝胶法制备了粒径为 50nm 的钡铁氧体, 用同样方法制备了粒径为 23nm 的锌铁氧体。勒建华^[13]用酒石酸溶胶-凝胶法制备了粒径为 10-60nm 的锌铁氧体。

在尖晶石型, 石榴石型和磁铅石型这 3 种铁氧体中, 六角晶系磁铅石型铁氧体的吸波性能最好, 主要因为六角晶系磁铅石型铁氧体具有片状结构, 而片状是吸收剂的最佳形状; 其次六角晶系磁铅石型铁氧体具有较高的磁性各向异性等效场, 因而有较高的自然共振频率^[14-15]。根据铁磁学理论, 没有掺杂的磁铅石钡铁氧体的矫顽力很高, 属硬磁材料, 随着掺杂元素掺杂量的增加, 钡铁氧体的矫顽力、顽磁性和磁化强度均逐渐下降, 其磁特性已接近软磁铁氧体材料^[16], 有利于提高铁氧体材料的吸波性能。

从图 2 可以看出, 用 Zn、Co、Ti 联合替代制备的

$BaZn_{0.9}Co_{1.1}Fe_{15.6}Ti_{0.2}O_{27}$ 平面 W 型钡铁氧体吸波材料在 2-30GHz 出现四个吸收峰, 最大吸收为 25dB, 优于未掺杂的钡铁氧体^[17]。

图 3 为微波吸收性能随吸收剂化学组成变化的曲线, 由图可见, 随着 $Ba(Zn_{1-x}Co_x)_2Fe_{16}O_{27}$ 中 x 的增加, 吸收频率向低频端移动。这是因为, 随着 Co^{2+} 的增加, 磁晶各向异性场 H_a 降低, 从而导致自然共振的频率点向低频方向移动。由此可见, 通过调节 Co^{2+} 的含量, 可改变磁晶各向异性值, 进而改变 H_a 的大小及易磁化方向, 从而改变吸收剂适用的频率范围^[9]。在钡铁氧体中掺杂也能提高材料的吸波性能^[18-19], 在纳米 $ZnFe_2O_4$ 中掺杂 Ni 制备 $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 铁氧体, 后者的吸波性能为前者的 13 倍^[20]。铁氧体与其它非磁性材料复合能提高铁氧体吸波性能, Qiu 等人^[21]用溶胶-凝胶法制备了 $BaFe_{12}O_{19}$ 和 TiO_2 复合纳米薄膜, 最大吸收为 40dB。

以铁氧体为吸收剂的吸波材料也存在一定缺陷, 如面密度较大, 为降低其密度, 改善其分散性, Mu 等人^[22]将被钡铁氧体用溶胶-凝胶法包裹在陶瓷空心球上, 颗粒粒径为 80nm, 最大吸收为 31dB, 大于 10dB 吸波带宽为 4GHz, 材料的密度仅为 $1.8g/cm^3$ 。要增加吸波材料的吸波效能, 必须提高材料的 μ , 其基本途径是提高电导率, 并增加极化“摩擦”和磁化“摩擦”, 同时要满足阻抗匹配条件。纳米材料能提高材料的吸波性能, 但对单一组元的纳米吸波材料, 阻抗匹配和强吸收很难同时满足, 满足 $\mu = \mu_0$ 的材料也难以找到。纳米粒子与纳米粒子、纳米粒子与微米粒子复合, 将电阻型损耗吸波材料、介电损耗吸波材料、磁损耗吸波材料有效地结合, 设计出组分及电磁参数可调、阻抗渐变利于波阻抗匹配和吸收的梯度功能吸波材料^[23], 从而满足对吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求。

4 结束语

纳米铁氧体吸波材料与其它纳米或微米吸波材料复合, 制成纳米复合铁氧体吸波材料, 发挥各自的优势, 则能拓宽吸收频带、提高吸波性能, 从而满足实际应用上对吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求。

参考文献

- 1 Peng Cheng - Hsiung, Hwang Chyi - Ching, Wan Jun. Microwave - absorbing characteristics for the composites of thermal - plastic polyurethane (TPU)- bonded NiZn - ferrites prepared by combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering (B)*, 2005, 117: 27- 36
- 2 Yeon Hwang. Microwave absorbing properties of NiZn- ferrite synthesized from waste iron oxide catalyst. *Materials Letters*, 2006, 60: 3277- 3280
- 3 叶敏, 解挺, 吴玉柱. 纳米吸波材料及性能. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 2007, 30(1): 1- 6
- 4 胡传炳. 隐身涂层技术. 北京: 化学工业出版社, 2004. 266- 269
- 5 阮颖铮. 雷达截面与隐身技术. 北京: 国防工业出版社, 1998: 269- 284
- 6 郭方方, 徐政. 新型纳米微波吸收剂研究动态. 现代技术陶瓷, 2004, (3): 23- 26
- 7 李金儒, 陈康华, 范令强等. 雷达吸波材料的研究进展. 功能材料, 2005, 36(8): 1151- 1154
- 8 周克省, 黄可龙, 孔德明等. 吸波材料的物理机制及其设计. 中南工业大学学报(自然科学版), 2001, 32(6): 617- 621
- 9 阮圣平, 吴凤清, 张力等. 钡铁氧体纳米复合材料的制备及其微波吸收性能. 物理化学学报, 2003, 19(3): 275- 277
- 10 黄婉俊, 毛健, 吴行. 铁磁性 Mn- Zn, Ni- Zn 铁氧体与铁电性 BaTiO₃ 复合材料吸收电磁波能力研究. 四川联合大学学报 (工程科学版), 1998, 2(6): 110- 113
- 11 张晏清, 张雄. 纳米钡铁氧体的制备与微波吸收性能研究. 材料科学与工程学报, 2006, 24(4): 504- 507
- 12 张晏清. 纳米钡铁氧体的柠檬酸盐法制备与吸波性能研究. 同济大学学报, 2004, 32(2): 208- 212
- 13 靳建华, 白涛, 常新红等. 酒石酸溶胶 - 凝胶法制备 ZnFe₂O₄ 纳米材料. 化学研究与应用, 2001, 13(6): 667- 669
- 14 卓长平, 张雄, 王雪梅等. 纳米六角晶系铁氧体吸波材料的制备方法及其研究进展. 材料导报, 2005, 19(4): 109- 112
- 15 张永祥, 丁荣林, 李韬等. 六角型铁氧体吸波材料的研究. 硅酸盐学报, 1998, 26(3): 275- 280
- 16 Sun Jingjing, Li Jiabao, Sun Geliang. Effects of La₂O₃ and Gd₂O₃ on some properties of Ni- Zn ferrite. *J. Magn. Mater.*, 2002, 250: 20
- 17 汪忠柱, 毕红, 林玲等. 六角晶系型 BaZnCoTi- W 型铁氧体的吸波性能研究. 安徽大学学报 (自然科学版), 2006, 30(2): 64- 66
- 18 Thakur A., Singh M. Preparation and characterization of nanosize Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe₂O₄ ferrite by citrate precursor method. *Ceramics International*, 2003, 29(5): 505- 511
- 19 Elsa E. Sileo, Ramiro Rotelo, Silvia E. Jacobo. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. *Physics B: Condensed Matter*, 2002, 320(1): 257- 260
- 20 庄稼, 陈学平, 迟燕华等. 纳米 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 铁氧体的制备及电磁损耗特性研究. 功能材料, 2006, 37(1): 43- 46
- 21 Qiu Jianxun, Lan Liyuan, Zhang Hong, et al. Microwave absorption properties of nanocomposite films of BaFe₁₂O₁₉ and TiO₂ prepared by sol- gel method. *Materials Science and Engineering*, 2006, 133(B): 191- 194
- 22 Mu Guohong, Shen Haigen, Qiu Jianxun, et al. Microwave absorption properties of composite powders with low density. *Applied Surface Science*, 2006, 253(1): 2278- 2281
- 23 曾爱香, 熊惟浩. 纳米复合铁氧体微波吸收剂的研究进展. 长沙电力学院学报(自然科学版), 2003, 18(4): 72- 76

AN OVERVIEW OF NANO- CRYSTALLINE FERRITE ABSORBER MATERIAL

Tan Hongbin Ma Xiaoling

(College of Materials, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723003)

Abstract

The properties of absorber materials, the electromagnetic wave absorber characteristics of nano - crystalline and preparation methods of ferrite are introduced. The current research situation of the nano - crystalline ferrite is summarized. The future of the application of absorbing materials is forecasted.

Keywords nano - crystalline material, ferrite, absorber material