

吸收剂颗粒尺寸对吸波材料性能的影响

吴友朋 刘祥萱 周友杰 莫斌 吴春

(西安高科技 503教研室,西安 710025)

文 摘 对最佳的吸收剂颗粒粒度进行数值计算和分析。从趋肤效应和单个磁畴颗粒大小两个角度,以纯铁粉为例对最佳的粒度做了分析,结果表明,对于 2~18 GHz 的雷达波,铁粉颗粒在 16 nm~1 μm 为好。还分析了利用纳米颗粒的量子尺寸效应来吸收电磁波时颗粒的尺寸范围,计算结果表明,此时颗粒尺寸至少应小于 22 nm。

关键词 吸波材料,颗粒尺寸,趋肤效应,单磁畴,量子尺寸效应

Effects of Inclusion-Particle Size on Absorbing Ability of Microwave Absorbing Materials

Wu Youpeng Liu Xiangxuan Zhou Youjie Mo Bin Wu Chun

(503 Staff Room, Xi'an High Technology Studio, Xi'an 710025)

Abstract The best size of metal microwave absorbing particles was investigated. From the view point of skin depth and the critical size of single magnetic domain particle, the best size of metal absorbent is analyzed and numerically calculated. It is found out that for pure Fe while the size is within the range from 16 nm to 1 μm, its properties are satisfactory at 2 to 18 GHz. In order to utilize the quantum size effect of nano-particles to absorb microwave, the calculation results indicate that the size is less than 22 nm at least.

Key words Absorbing material, Particle size, Skin depth, Single magnetic domain, Quantum size effect

1 引言

超微颗粒-高分子复合体系作为一种新的功能材料,有着广阔的应用前景,特别是微波吸收材料,无论是在国防建设还是在社会生活中,都有着广阔的应用^[1]。

对于高分子黏接剂基体中加入超微吸收颗粒制成的混合型涂料,吸收剂颗粒的种类、大小、形状以及在基体中的聚集状态都会影响材料的吸波性能^[2-3]。目前,对于吸收剂颗粒大小的研究仅限于实验,缺乏系统的理论依据。本文以一种金属磁性吸收剂颗粒(羰基铁粉)为例讨论颗粒的大小对吸波材料性能的影响。为了确定吸收剂颗粒的最佳粒度,首先研究了趋肤效应和单畴颗粒大小对颗粒大小的限制^[4-5],然后从纳米颗粒的量子尺寸效应出发,讨论利用纳米颗粒量子尺寸效应吸波时颗粒大小所处的范围。

2 颗粒大小对材料吸波性能的影响

最佳的吸收剂颗粒粒度主要由趋肤效应和单畴

颗粒大小决定。下面利用 Kubo 理论^[6-7]讨论利用纳米颗粒量子尺寸效应吸波时颗粒大小所处的范围。

2.1 趋肤效应对粒径的限制

对均匀平面波在自由空间的解析处理可以扩展到在介质中传播的情形。求解 Maxwell 方程,得到均匀平面波在介质中传播的解析解^[8]。介质中的复波矢 $k = k' - jk''$, 而传播常数 $\gamma = \alpha + j\beta$, 式中:虚部称为相位常数; α 为传播常数的实部,称为衰减常数,它表示沿电磁波传播方向每单位长度上电磁波振幅的衰减量。

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{2}{\mu^2}} - 1 \right) \right]^{1/2}} \quad (1)$$

式中, μ 和 μ' 分别为介质的介电常数和磁导率, μ'' 为介质的电导率, ω 为入射电磁波的角频率。当 $\alpha = 1/\delta$ 时,电场振幅衰减到原来的 $1/e$ 倍,此 δ 即为电磁波在介质中的穿透深度,亦称趋肤深度。

当电磁波从空间入射到 $\mu''/(\omega\mu) \ll 1$ 的介质上

收稿日期:2009-03-30;修回日期:2009-05-25

作者简介:吴友朋,1980年出生,博士研究生,主要从事纳米隐身材料的研究。E-mail: pengpengstudent@163.com

时,利用 Taylor展开,得到 $\frac{1}{\sqrt{1-\mu}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\mu}{1-\mu}}$ 。由于 μ 很小,故趋肤深度 $\delta = \frac{2}{\sqrt{\mu}}$ 很大。

对于性能满足 $\mu \gg 1$ 的导体,可以把金属导体看作良导体,此时入射到导体上的电磁波将发生显著的趋肤效应。此时趋肤深度的表达式为:

$$\delta = \sqrt{2/(\omega \mu)} \quad (2)$$

对微波而言,其频率为 10^9 的数量级,一般的金属颗粒都可看作良导体,在微波的照射下,将发生显著的趋肤效应,导体内的电磁波强度以指数形式衰减,趋肤深度以内的颗粒部分几乎未受到电磁波作用,也就不能衰减电磁波了。

对于铁,取微波频率下的 $\mu = \mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, $\sigma = 1.0 \times 10^7 \text{ S/m}$,若电磁波的频率为 $f = 2 \text{ GHz}$,则 $\delta = 8.9 \mu\text{m}$;若 $f = 8 \text{ GHz}$,则 $\delta = 4.5 \mu\text{m}$;若 $f = 18 \text{ GHz}$,则 $\delta = 3.0 \mu\text{m}$ 。所以从趋肤深度的角度考虑,同时考虑到铁具有较高的磁导率,因此吸收剂颗粒的大小应该控制在微米级以下。而对于一般的电介质,粒径可以稍大一些。

此外,在良导体中,电磁波的磁场与电场能量之比为 $\mu H^2 / (E^2) = \mu \gg 1$,这是因为电场对传导电流做功使电场能量转化为焦耳热,导致良导体中电磁波的能量主要是磁场能量。因此颗粒要高效率地损耗电磁波的能量,磁场能量的损耗要比电场能量的损耗更重要。因此,也只有磁损耗型材料才能更有效地衰减电磁波。

2.2 单畴颗粒大小对粒径的限制

如果说趋肤效应决定了吸收剂颗粒的上限,那么单个磁畴颗粒的大小则决定了其下限。因为吸收剂颗粒受到电磁波磁场的作用非常小,这就要求此吸收剂颗粒有较高的起始磁导率,从而要求吸收剂颗粒成为单畴颗粒,因为单畴颗粒具有低的磁导率和高矫顽力。

以纯铁为例,对球形单畴颗粒的大小作一估计。单畴颗粒的临界尺寸是单畴和多畴的分界点。当颗粒处在临界尺寸时,单畴和多畴结构的能量相等,这是推导单畴颗粒临界尺寸的理论出发点^[9]。对于磁晶各向异性较弱的材料,根据能量最低原理可知,颗粒的退磁能等于交换能就得到单畴颗粒的临界半径:

$$\frac{R_0^2}{\ln \frac{2R_0}{a} - 1} = \frac{18AS^2}{\mu_0 M_s^2 a} \quad (3)$$

式中, M_s 为材料的饱和磁化强度, A 为交换能常数, a 为原子间距, S 为电子总自旋量子数。对铁, $M_s = 1.71 \times 10^6 \text{ A/m}$, $A = 2.16 \times 10^{-21} \text{ J}$, $a = 2.86 \times 10^{-10} \text{ m}$, <http://www.yhclgy.com> 宇航材料工艺 2010年 第1期

$S = 1$,得到其 $R_0 = 11 \text{ nm}$,即颗粒大小为 22 nm 左右。

从微磁学的观点,上面的推导是不完善的。其原因在于,上面所引用的磁畴和畴壁的概念都是从大块材料中所得到的,显然在单畴颗粒的计算中原则上是不适用的。应用微磁学的方法,根据自由能极小的原理,计算单畴球形颗粒的临界尺寸半径为:

$$R_0 = \frac{3.6}{M_s} \sqrt{\frac{A_1}{\mu_0}} \quad (4)$$

式中, $A_1 = zAS^2/a$; $z = 1$ (简单立方); $z = 2$ (体心立方); $z = 4$ (面心立方)。铁是体心立方晶体, $A_1 = 1.5 \times 10^{-11} \text{ J/m}$;计算得到临界半径约为 7.3 nm ,即球形颗粒的大小为 15 nm 左右。

上面的估计不够严格,没有考虑到颗粒间存在的相互作用。对于实际的吸波材料,颗粒在基体介质中往往形成链状聚集体,颗粒间的相互作用是不可避免的,因此实际临界半径比所求得的半径要大一些。另外,交换能常数 A 的大小也缺乏准确的数据。目前一般认为铁的单磁畴临界大小为 16 nm 左右^[10-11]。

2.3 纳米颗粒量子尺寸效应对粒径的限制

当颗粒的大小进入纳米量级时,某些性质会发生质的变化,呈现出宏观物质不具有的特殊性能,如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应。对于表面效应,随着纳米粒子粒径的减小,其比表面积增大,使得表面原子比例增高,悬挂键增多,增大了纳米材料的活性,从而界面极化和多重散射可能成为重要的吸波机制。仅从这方面考虑,颗粒体积的减小有利于吸波性能的提高。

每个微波量子的能量为: $E = h\nu$,其中, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 为普朗克常量, ν 为电磁波频率。以 $2 \sim 18 \text{ GHz}$ 计算,微波波段的能量为 $E = 8.28 \times 10^{-6} \sim 7.45 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。

纳米颗粒的量子尺寸效应使纳米粒子 Fermi能级附近的电子能级由准连续态分裂为分立能级,能级的平均间距与颗粒中自由电子的总数成反比。根据久保理论,相邻电子能级间距 ΔE 与球形颗粒大小之间的关系为^[6]:

$$\Delta E = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_F}{N} \cdot V^{-1} = \frac{1}{d^3} \quad (5)$$

式中, N 为一个纳米粒子的总导电电子个数, V 和 d 分别为纳米粒子的体积和直径, E_F 为 Fermi能级。

若 ΔE 与微波量子的能量相同,则颗粒会对入射的电磁波产生共振吸收。一般情况下, E_F 的大小为几个电子伏特,这里取 $E_F = 3 \text{ eV}$,超微铁颗粒的电子数密度取 $n = 8.5 \times 10^{28} / \text{m}^3$,于是 $N = n \cdot V/6$,由(5)式计算得到发生共振吸收的颗粒直径与微波频率的关系,见图 1。

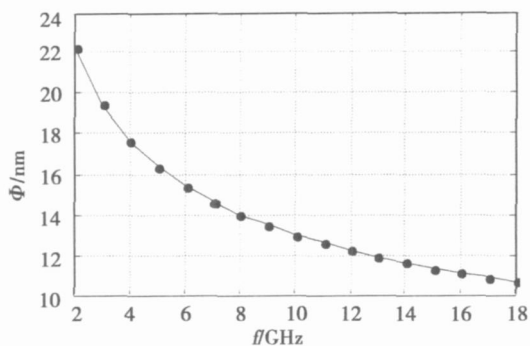


图 1 发生共振吸收的颗粒直径与微波频率的对应关系
Fig 1 Relationship between frequency and diameter when resonant absorption occurring

对于 2 及 18 GHz 的电磁波,发生共振吸收的颗粒大小约为 22 和 11 nm。可见要利用纳米颗粒的量子尺寸效应,颗粒的大小应不大于 22 nm。这个范围与由趋肤深度和单畴颗粒所决定的范围部分重合,为利用量子尺寸效应来提高颗粒的吸波性能提供了新途径。

2.4 纳米颗粒尺寸效应对粒径电磁特性的影响

当金属颗粒的尺寸下降到小于块材中电子的平均自由程时,颗粒中电子的平均自由程受到颗粒维度的限制,它会影响颗粒的电磁特性及吸波特性。Euler^[12]提出颗粒中电子的有效平均自由程等于颗粒的粒径。根据电子平均自由程理论所得到的介电常数与微粒半径的关系:

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon(\omega) + i \left[\epsilon''(\omega) + \frac{2}{3} \frac{v_F}{R} \right] \quad (6)$$

式中, ω_p 为体相金属等离子体频率; ω 为电磁波频率; v_F 为费米速度; R 为粒子半径。式中介电常数的虚部多了一项 $\frac{2}{3} \frac{v_F}{R}$, 与颗粒半径成反比。可见随着粒径的减小,颗粒介电常数的虚部逐渐增大,微波损耗能力增强。然而粒径并不是越小越好,其选择还应考虑粒子的量子尺寸效应。

3 结论

(1) 综合考虑趋肤效应和金属磁性材料的单畴颗粒临界大小,可以看到对羰基铁粉一类的金属磁性吸收剂颗粒,其大小应在 16 nm ~ 1 μm。

(2) 利用纳米颗粒量子尺寸效应吸波,颗粒大小应不大于 22 nm。

(3) 为了充分利用磁损耗型材料有效地衰减电磁波以及纳米颗粒量子尺寸效应吸波,可以在高分子基体中同时添加 16 nm ~ 1 μm 的金属磁性颗粒和粒径小于 22 nm 的纳米介电颗粒,使复合体系具有多种吸波机制,从而产生优异的吸波性能。

参考文献

- 1 刘顺华,刘军民,董星龙等. 电磁屏蔽及吸波材料. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 2 Maksimenko S A, Slepian G Y, Kalosha V P et al Size and shape effects in electromagnetic response of quantum dots and quantum dot arrays Materials Science and Engineering, 2001; B82: 215 ~ 217
- 3 Gao Lei Effective medium approximation for weakly non-linear metal/dielectric composites with shape distribution Physics Letters A, 2003; 309: 407 ~ 414
- 4 吴晓光. 微波吸收剂性能评价方法. 国防科技大学学位论文报告资料 9 - 5031, 1991
- 5 Qiu Jianxun, Gu Mingyuan, Shen Haigen Microwave absorption properties of Al- and Cr-substituted M-type barium hexaferrite Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005; 295: 263 ~ 268
- 6 Kubo R. Statisticalmechanical theory of irreversible process Part I General theory and simple application to magnetic and conduction problem. J. Phys Soc Japan, 1957; 12 (6): 570 ~ 586
- 7 齐晓华,佟慧,徐翠艳. 纳米材料量子尺寸效应的理解及应用. 渤海大学学报(自然科学版), 2006; 27 (4): 362 ~ 363
- 8 傅晓玲. 金属磁性超细粉吸波性能研究. 山西师大学报(自然科学版), 1999; 13 (1): 28 ~ 32
- 9 钟文定. 铁磁学(中册). 北京: 科学出版社, 1992: 144 ~ 150
- 10 都有为. 超微颗粒磁性. 物理学进展, 1993; 13 (1, 2): 255 ~ 264
- 11 都有为. 纳米磁性材料及其应用. 材料导报, 2001; 15 (7): 6 ~ 8

(编辑 吴坚)