

纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ 复合体系的微波吸收特性

周克省, 刘 归, 尹荔松, 孔德明

(中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 研究了纳米 Fe_3O_4 和 BaTiO_3 及其复合体系在 2~18 GHz 频率范围内的微波吸收性能, 并分析了其吸收机制以及复合组分对吸收性能的影响。研究表明, 通过调节材料组分可调节电磁参数及吸收峰的位置, 复合体系的有效吸收频带较单一材料的吸附频带变宽。单一组分的纳米 Fe_3O_4 和 BaTiO_3 都有 2 个吸收峰。在复合体系中, 多个吸收峰发生重叠。这 2 种材料的微波吸收能力随电磁波频率的变化而规律不同, 当频率低于 14 GHz 时, BaTiO_3 的吸收能力大于 Fe_3O_4 的吸收能力; 当频率高于 14 GHz 时, Fe_3O_4 的吸收能力大于 BaTiO_3 的吸收能力。因此, 将这 2 种材料复合, 产生协同效应, 材料的整体吸收能力提高, 有效吸收频带拓宽。当样品的厚度为 2 mm, Fe_3O_4 与 BaTiO_3 的质量比为 3:2 时, 反射率为 10 dB 的有效频宽可达 2.7 GHz; 当 Fe_3O_4 与 BaTiO_3 的质量比为 2:3 时, 反射率为 10 dB 的有效频宽可达 4 GHz。

关键词: 微波吸收; BaTiO_3 ; Fe_3O_4 ; 复合体系

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2005)05-0872-05

Microwave absorbing property of nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ composite system

ZHOU Ke-sheng, LIU Gui, YIN Li-song, KONG De-ming

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Microwave absorption property of nano- Fe_3O_4 , BaTiO_3 and their composite system were studied in the range of 2 GHz to 18 GHz. The absorption principle and the effect of composite component on microwave absorption property were analyzed. The results show that, as the components are changed, the permeability and dielectric constant and the position of absorption apex are adjustable. Compared to the single material, the bandwidth of composite system is enlarged. Both Fe_3O_4 and BaTiO_3 have two absorption apexes. But in the composite system, the apexes are overlapped, and their absorption rules are different. When the frequency is lower than 14 GHz, the absorption ability of BaTiO_3 is stronger than that of Fe_3O_4 , but when the frequency is higher than 14 GHz, the absorption ability of Fe_3O_4 is stronger than that of BaTiO_3 . So when the two materials are mixed, they can cooperate with each other, and the absorption ability of the composite system is advanced and the bandwidth is enlarged. When the mass ratio of Fe_3O_4 to BaTiO_3 is 3:2 and the thickness of composite system is 2 mm, the bandwidth at 10 dB is 2.7 GHz, and when the mass ratio of Fe_3O_4 to BaTiO_3 is 2:3, the bandwidth 10 dB is 4 GHz.

Key words: microwave absorption; BaTiO_3 ; Fe_3O_4 ; composite system

电磁波吸收材料是电子对抗、电磁污染防治、电磁信息泄露防护、电磁干扰防护等技术领域的关

收稿日期: 2005-01-07

基金项目: 湖南省科技计划项目(04FJ3034)

作者简介: 周克省(1957-), 男, 湖南衡阳人, 教授, 从事功能材料的研究

论文联系人: 刘 归, 男, 硕士研究生; 电话: 0731-2655509(O), 13117314771(手机); E-mail: 5430@mail.csu.edu.cn

键材料之一。由于铁氧体材料是一种双复介质, 在电磁场作用下, 具有磁损耗和介电损耗 2 种功能, 因此, 是一种优良的吸波材料, 但其吸收频带窄, 密度大。人们对铁氧体材料的研究主要是关于通过调节铁氧体的磁晶各向异性场来增强材料的吸收强度和拓宽吸收频带^[1-4], 而对铁氧体与介电材料复合成吸波材料的研究相对较少^[5, 6]。将纳米铁氧体与纳米铁电体复合, 综合利用磁吸收和介电吸收以及纳米材料特殊的电磁光效应和复合体系的协同效应, 制备强吸收, 宽频带且电磁参数可调的吸波材料是一个值得研究的课题。为此, 本文作者将纳米 Fe₃O₄ 铁氧体与纳米 BaTiO₃ 铁电性材料复合, 研究了在 2~ 18 GHz 频段内该种材料的微波吸收特性及其电磁响应机理。

1 实验与计算方法

用共沉淀法制备了纳米 Fe₃O₄ 粉体, 用溶-凝胶法制备了纳米 BaTiO₃ 粉体, 将 2 种粉体按不同质量比混合均匀并编号, 再将每种配料与石蜡按质量比 3: 1 混合, 加热融化并搅拌均匀, 制得所需测试样品。

在 HP8722ES 全自动矢量网络参数扫频测量系统中测定样品的复磁导率及复介电常数, 扫描频率范围为 2~ 18 GHz, 每隔 0.08 GHz 测量 1 次数据。

当电磁波垂直入射到样品上时, 其等效输入阻抗 Z_{in} 为^[7]:

$$Z_{in} = \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tan h[j(2\pi d / \lambda) \sqrt{\epsilon_r \mu_r}], \quad (1)$$

反射率为:

$$R = 20 \lg |(Z_{in} - 1) / (Z_{in} + 1)|. \quad (2)$$

其中: μ_r 为复磁导率; ϵ_r 为复介电常数; d 为样品厚度; λ 为入射电磁波的波长。

根据式(1)和(2), 用 Matlab 编程计算出不同厚度的样品在不同的频率上的反射率, 研究不同配比的复合材料的吸收效果, 所选试样的成分如表 1 所示。

表 1 试样中成分

Table 1 Components of samples

样品号	$w(\text{Fe}_3\text{O}_4) / \%$	$w(\text{BaTiO}_3) / \%$
W ₁	100	0
W ₂	60	40
W ₃	40	60
W ₄	0	100

2 实验结果

2.1 不同组分含量对样品吸收特性的影响

厚度为 1 mm 和 2 mm 的 4 种样品的反射率随频率变化的曲线如图 1 和图 2 所示。在 2~ 18 GHz 频率范围内, W₁ 和 W₄ 有 2 个吸收峰, W₂ 和 W₃ 只有 1 个吸收峰, W₄ 最大的吸收峰的峰值在 18 dB 处, 但有效吸收频带较窄, 反射率低于 10 dB 的频宽为 1.8 GHz 左右。从图中可以看出, 经过复合后的 2 个样品 W₂ 和 W₃ 的吸收峰的位置和峰值均介于 2 种单体之间, 而且有效吸收频带被拓宽, 其中当厚度为 2 mm 时, W₃ 和 W₂ 的反射率低于 10 dB 的频带宽度分别拓宽到 4 GHz 和 2.7 GHz。

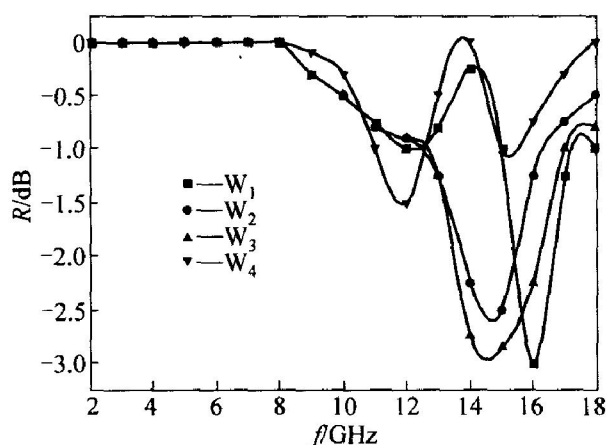


图 1 厚度为 1 mm 的 4 种样品的 R-f 关系图

Fig. 1 R-f relation of four samples with thickness of 1 mm

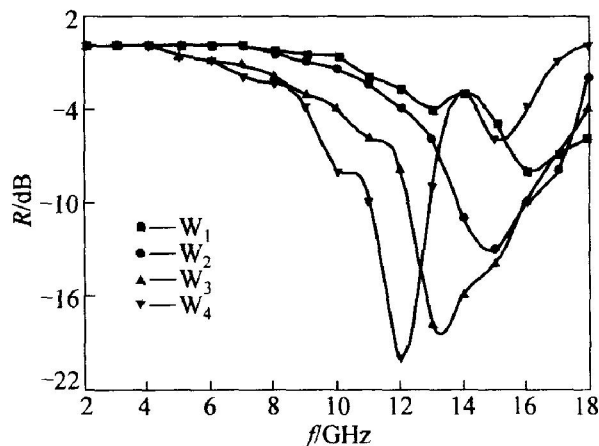


图 2 厚度为 2 mm 的 4 种样品的 R-f 关系图

Fig. 2 R-f relation of four samples with thickness of 2 mm

2.2 损耗因子与频率的关系

根据测量的介电常数和磁导率的数据, 计算样品 W_2 的介电损耗因子 $\tan \delta$ 和磁损耗因子 $\tan \delta_m$ 随频率变化的关系, 结果如图 3 所示。可见, $\tan \delta$ 在 11 GHz 和 16 GHz 左右出现吸收峰, 第 2 个吸收峰的峰值要远大于第 1 个吸收峰的峰值。 $\tan \delta_m$ 先是随着频率的升高而下降, 在 6.5~ 11.5 GHz 频率范围内, 介电损耗很小, 在 11.5 GHz 以上, $\tan \delta$ 快速上升, 在 15 GHz 达到最大, 然后随着频率的上升而下降。 $\tan \delta$ 和 $\tan \delta_m$ 在 16 GHz 附近均出现了吸收峰, 这与图 2 中的峰位相近, 因此, 样品 W_2 的吸收峰的出现是介电损耗和磁损耗协同作用的结果。

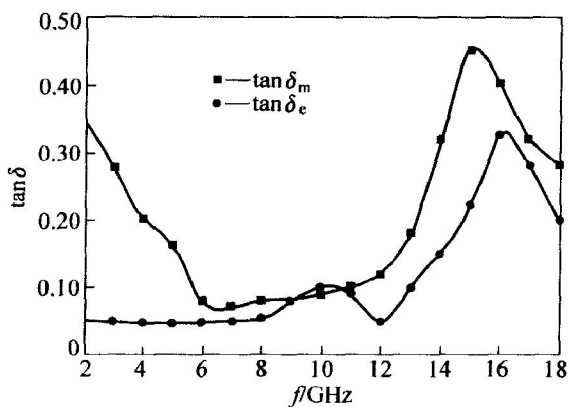


图 3 样品 W_2 的 $\tan \delta$ 和 $\tan \delta_m$ 随频率变化情况

Fig. 3 Relation of $\tan \delta$ and $\tan \delta_m$ to f sample W_2

2.3 样品厚度与吸收特性的关系

样品 W_2 的吸收性能与厚度的关系变化如图 4 所示, 从中可以看出, 当厚度为 1.8 mm 时, 样品的吸收性能最好, 吸收峰的峰值为 30.8 dB, 10 dB 的频宽达 3.7 GHz。当样品的厚度大于或小于 1.8 mm 时, 吸收峰的峰值下降, 10 dB 的频宽变窄。3 种厚度样品的吸收峰位置、峰值及 10 dB 的频宽如表 2 所示。

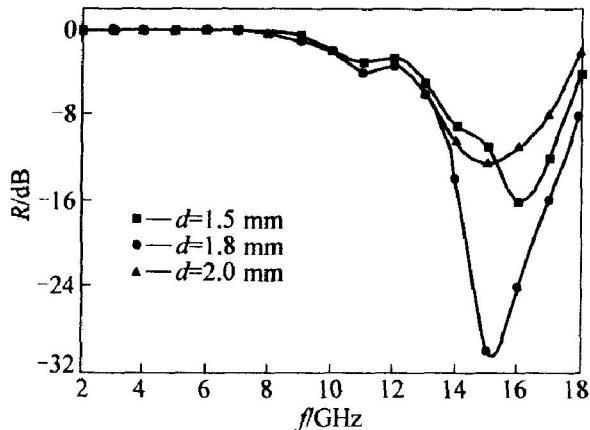


图 4 不同厚度的 W_2 样品的 R - f 关系图

Fig. 4 R - f relation of sample W_2 with different thickness

表 2 吸收峰的位置和峰值及 10 dB 的频宽

Table 2 Position, value and 10 dB bandwidth of absorption peak

厚度/mm	吸收峰值/dB	吸收峰位置/GHz	10 dB 频宽/GHz
1.6	17.3	15.8	14.8~ 16.8
1.8	30.8	15.3	13.5~ 17.2
2.0	13.4	15.2	13.8~ 16.3

3 分析与讨论

3.1 复合组分对吸波性能的影响

根据计算混合媒质电磁参数的 Bruggeman 公式^[8], 对复合材料的等效磁导率, 有 $\sum_{i=1}^n \frac{\mu - \mu_i}{\mu_i + 2\mu} \varphi_i = 0$ (其中, μ 为混合媒质的磁导率, μ_i 为基体材料的磁导率, φ_i 为基体材料所占的体积分数); 对复合材料的等效介电常数有 $\sum_{i=1}^n \frac{\epsilon - \epsilon_i}{\epsilon_i + 2\epsilon} \varphi_i = 0$ (其中, ϵ 为混合媒介的介电常数, ϵ_i 为基体材料的介电常数, φ_i 为基体材料所占的体积分数)。依据上述公式, 可以看出在一般情况下复合材料的电磁参数应介于 2 种单一组分的电磁参数之间, 可通过调节材料的组合成分来调节电磁参数, 从而调节材料的吸波性能。铁电性 $BaTiO_3$ 具有较大的介电损耗, 而 Fe_3O_4 铁氧体是一种双复介质, 既有磁损耗又有介电损耗。因此, 将 2 种材料复合, 使复合材料兼具 2 种材料的损耗特点, 从而提高复合体系的吸波性能。并且这 2 种单组分材料的吸波能力随电磁波频率的变化而规律不同, 从图 1 和图 2 可看出, 在 14 GHz 以下, $BaTiO_3$ 的损耗能力要大于 Fe_3O_4 的损耗能力, 在 14 GHz 以上, Fe_3O_4 的损耗能力要大于 $BaTiO_3$ 的损耗能力, 因此, 复合体系能弥补单一材料在某频段内的缺陷, 拓宽材料的整体有效吸收频带。此外, W_3 的吸收效果较好, 这不仅与它的衰减性能有关, 还与它的特征阻抗有关, 根据公式 $Z = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} Z_0$, 可计算各个材料的特征阻抗。当微波频率为 14~ 16 GHz 时, W_3 的特征阻抗与空气的特征阻抗很接近, 因此, 电磁波在其表面的反射很小, 增强了材料的吸波性能。

3.2 吸收峰出现的机制

从图 3 可以看出, 单一的 $BaTiO_3$ 有 2 个吸收峰, 它们是由材料中的固有电偶极子取向极化和界

面极化引起的介电损耗,但具体每个吸收峰是由哪种极化机制引起的,还有待研究。BaTiO₃ 的电导率低,几乎没有自由电子,当外加电场的频率与材料中的偶极子的固有频率相同时,材料的介电常数的虚部增大,材料对电磁波的吸收将出现峰值。Fe₃O₄ 的磁谱和介电谱都属于弛豫型频谱,它的第1个吸收峰是由介电损耗引起的,第2个吸收峰则是由介电损耗和磁损耗共同作用产生的。Fe₃O₄ 属于反尖晶石型结构^[9, 10],一个尖晶石单胞氧离子密堆成64个四面体间隙,32个八面体间隙,共有96个间隙,但实际上只有24个间隙被金属离子占据,存在大量的晶格缺陷,因而形成了电矩较大的电偶极子分子。

由文献[11]可知,由电偶极子取向产生的相对介电常数的实部和虚部分别为:

$$\begin{aligned} \epsilon' &= \epsilon_{\infty} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{1}{(1 + \omega\tau)^2}, \\ \epsilon'' &= (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega\tau}{(1 + \omega\tau)^2}. \end{aligned}$$

其中: ϵ 为 $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ 时的介电常数; ϵ_{∞} 为 $\omega \gg \frac{1}{\tau}$ 时的介电常数; τ 为电偶极子的弛豫时间。当 ϵ' 和 $\tan \delta$ 达到最大时,对应的频率即为极化共振频率。对于 Fe₃O₄ 由磁损耗引起的吸收峰,认为是由弛豫共振引起的^[12, 13],由 Snoke 公式 $(\mu - 1)f_r = \frac{4}{3} \gamma \cdot M_s$ ^[14],估算自然共振频率 f_r 。式中 γ 为旋磁比, μ 为起始磁导率, M_s 为饱和磁化强度。估算出 Fe₃O₄ 的自然共振频率 f_r 较小,没有落在 2~18 GHz 的范围内,需要通过调节铁氧体的磁晶异性场来调节自然共振频率。至于复合材料的吸收峰,可以看成是由上述损耗机制共同作用产生的,它由多个吸收峰重叠而成,虽然吸收峰的峰值有所下降,但吸收频带拓宽。

3.3 关于吸波材料的厚度的分析

对一定的吸波材料,当匹配频率高于截止频率时,这种材料存在一个匹配厚度 h_m ^[15]。 $h_m = \frac{c}{2\pi S_0}$, $S_0 = \mu f_c$ (其中, c 为光速, f_c 为弛豫频率, μ 为起始磁导率, S_0 为材料的性能参数)。匹配厚度仅与材料的性能参数 S_0 有关,当材料厚度小于或大于匹配厚度时,材料的吸波性能都会下降。从图4可以看出, W₂ 的匹配厚度在 1.8 mm 左右。从图1和图2可以看出,当样品的厚度为匹配厚度时,吸收性能大大增强。因此,在实际应用中,材料厚度是一个非常

4 结 论

a. 在 2~18 GHz 的频率范围内,纳米 Fe₃O₄ 有 2 个吸收峰:第 1 个吸收峰是由介电损耗引起的,第 2 个吸收峰则是由介电损耗和弛豫共振共同产生的。纳米 BaTiO₃ 也有 2 个吸收峰,均由介电损耗产生。

b. Fe₃O₄ 和 BaTiO₃ 复合体系的电磁参数介于 2 种单一组分的电磁参数之间,吸收峰的位置也介于单一组分吸收峰的位置之间,可以通过改变复合体系组分来调节电磁参数。铁电体和铁氧体复合体系的整体微波吸收效果增强,有效吸收频带拓宽。 $w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 40\%$, $w(\text{BaTiO}_3) = 60\%$ 的样品 W₃ 的 10 dB 频宽达到 4 GHz。

c. 对特定的吸波材料,都存在一个匹配厚度。当样品的厚度为匹配厚度时,吸收效果最好。 $w(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 60\%$, $w(\text{BaTiO}_2) = 40\%$ 的样品 W₂ 的厚度为 1.8 mm 时,吸收峰值达 30 dB, 10 dB 频宽达到 3.8 GHz。

参考文献:

- [1] Praveen S, Babbar V K, Archana R, *et al.* Complex permeability and permittivity and microwave absorption studies of Ca(CoTi)_xFe_{12-2x}O₁₉ hexaferrite composites in X-band microwave frequencies [J]. *J Materials Science and Engineering*, 1999, 67(3): 132-138.
- [2] YANG Yi, ZHANG Bao-shan, XU Wei-dong, *et al.* Microwave absorption studies of W-hexaferrite prepared by Co-precipitation/mechanical milling [J]. *J Magnetism and Magnetic Material*, 2003, 265(2): 119-122.
- [3] ZHANG Hai-jun, LIU Zhi-chao, MA Cheng-liang, *et al.* Complex permittivity, permeability and microwave absorption of Zr and Ti substituted barium ferrite by citrate sol-gel process [J]. *J Material Science and Engineering*, 2002, 96(3): 289-295.
- [4] WANG Xiao-hui, LI Long-tu, YUE Zhen-xing, *et al.* Preparation and magnetic characterization of the ferroxplana ferrites Ba₃Co_{2-x}Zn_xFe₂₄O₄₁ [J]. *J Magnetism and Magnetic Material*, 2002, 246(3): 434-439.
- [5] 黄婉霞, 毛健, 吴行. 铁磁性 MnZn、NiZn 铁氧体与铁电性 BaTiO₃ 复合吸收电磁波能力研究[J]. *四川联合大学学报*, 1998, 2(6): 110-113.
HUANG Wan-xia, MAO Jian, WU Xing. Study of electromagnetic wave absorption of ferromagnetic/ferro

- electric composite (MnZn ferrite/ BaTiO₃ and NiZn ferrite/ BaTiO₃) [J]. Journal of Sichuan University, 1998, 2(6): 110 - 113.
- [6] 黄小忠, 李效东, 冯春祥. BaFe₁₂O₁₉ 铁氧体磁性碳纤维研制[J]. 功能材料, 2000, 31(4): 446 - 448.
HUANG Xiao-zhong, LI Xiao-dong, FENG Chun-xiang. Preparing of BaFe₁₂O₁₉/magnetic carbolic fiber [J]. Functional Material, 2000, 31(4): 446 - 448.
- [7] 吴晓光, 车晔秋. 国外微波吸收材料[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992.
WU Xiao-guang, CHE Ye-qiu. International Microwave Absorption Material [M]. Changsha: National Technology University of Defense Press, 1992.
- [8] 杨志明. 低频微波吸收剂的制备及其吸波性能的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2001.
YANG Zhi-ming. Study on Absorption Property and Preparation of Absorbent in Low Frequency [D]. Beijing: Beijing Colored Meter Academe, 2001.
- [9] 胡国光, 姚学标, 尹平, 等. 用铁砂制备的铁氧体微波吸收剂的特性研究[J]. 功能材料, 1999, 30(3): 261 - 262.
HU Guo-guang, YAO Xue-biao, YIN Ping, *et al.* Study on properties of ferrite microwave absorbent prepared from iron sand [J]. Functional Material, 1999, 30(3): 261 - 262.
- [10] Chainani A, Yokoya J, Morimoto T, *et al.* Electronic structure of Fe₃O₄ across the verwey transition [J]. J Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1996, 78(6): 99 - 102.
- [11] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1991.
- FANG Jun-xin, LU Dong. Solid Physics [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1991.
- [12] 娄明连, 阚涛. 一种廉价的电波吸收材料的研究[J]. 功能材料, 1997, 28(4): 383 - 385.
LOU Ming-lian, HAN Tao. Researching a kind of inexpensive electric wave absorption material[J]. Functional Material, 1997, 28(4): 383 - 385.
- [13] 姚学标, 胡国光, 尹萍, 等. (MnZnCo)₂-W 和 (MnZnCo)₂-Y 型复合铁氧体材料吸收微波特性的研究与比较[J]. 功能材料, 1999, 30(4): 361 - 363.
YAO Xue-biao, HU Guo-guang, YIN Ping, *et al.* Study and contrast on absorption microwave properties of (MnZnCo)₂-W and (MnZnCo)₂-Y composite ferrites [J]. Functional Material, 1999, 30(4): 361 - 363.
- [14] 姚学标, 胡国光, 尹萍, 等. 平面六角晶系铁氧体混合材料涂层的优良吸波特性[J]. 功能材料, 2001, 32(1): 40 - 42.
YAO Xue-biao, HU Guo-guang, YIN Ping, *et al.* A mixed materials coating of composite hexaferrites with high absorbing microwave features [J]. Functional Material, 2001, 32(1): 40 - 42.
- [15] 张有纲. 磁性材料[M]. 成都: 成都电讯工程学院出版社, 1981.
ZHANG You-gang. The Magnetic Material [M]. Chengdu: Chengdu Telecommunication Engineering Institute Press, 1981.