

四针状纳米氧化锌电磁波吸收特性*

曹佳伟¹⁾ 黄运华¹⁾ 张 跃^{1)†} 廖庆亮¹⁾ 邓战强¹⁾

1) 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

2) 北京科技大学新金属国家重点实验室, 北京 100083)

(2007 年 9 月 11 日收到, 2007 年 10 月 27 日收到修改稿)

将四针状纳米 ZnO 作为吸收剂、环氧树脂为粘结剂制备成吸波涂层, 分析了吸波涂层中的四针状纳米氧化锌含量及涂层厚度对吸波性能的影响, 当涂层厚度为 1.5 mm 时, 吸收主要集中在 15—18 GHz 波段; 当涂层厚度增加到 3.5 mm 后, 样品的吸波性能提高明显, 特别在 6—11 GHz 之间的吸波性能提高显著, 样品反射率小于 -5 dB 的频率宽度达到 13.6 GHz (4.4—18 GHz), 其吸波性能相比较微米级 ZnO 有显著提高. 最后对四针状纳米氧化锌的吸波机理进行了讨论. 所研究的涂层在电磁波屏蔽方面具有较大的应用价值.

关键词: 四针状纳米 ZnO, 吸波性能, 反射率, 吸波机理

PACC: 5235H, 8250J, 7740, 6146

1. 引 言

随着电子技术的飞速发展, 人们在生活中受到电磁辐射的机会大大增加, 与此同时为了适应现代军事的需要, 研究具有吸波能力的材料有着迫切的实际需要. 所谓吸波材料就是指能吸收、衰减入射的电磁波, 并将其电磁波能量转换成热能耗散掉或使电磁波因干涉而消失的一类材料^[1]. 现在吸波材料广泛地应用在微波暗室^[2]、电磁屏蔽^[3]、降低光学器件反射^[4]、避免通讯设备干扰^[5]、消除电视重影^[6]等许多方面. 纳米材料由于具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等独特性能, 表现出优良的吸波性能, 同时具有质量轻、兼容性好、吸波频带宽等特点, 是新一代最具发展潜力的吸波材料. 四针状纳米 ZnO 属于纳米 ZnO 中比较独特的一种, 它具有独一无二的三维结构和优良的半导体、压电特性^[7,8], 这些特性的结合赋予了四针状纳米 ZnO 良好的电磁波吸收性质, 特别是在微波范围之内吸波效果更显著. 四针状 ZnO 作为吸波材料在国内外已有所报道^[9,10], 但是对纳米尺寸四针状 ZnO 的电磁波吸收的研究鲜有报道. 本工作将纳米级的四针状 ZnO 作为吸波剂, 通过与环氧树脂混合

制备成吸波涂层, 研究了不同纳米 ZnO 质量分数及不同厚度的吸波涂层对吸波性能的影响.

2. 实验部分

2.1. 实验原料

四针状纳米氧化锌通过化学气相沉积法(CVD)制得, 具体制备方法可参见文献[11]. 黏结剂为环氧树脂 618 型号, 分散剂为油酸, 固化剂选用乙二胺(化学分析纯), 以无水酒精作为稀释剂.

2.2. 吸波涂层制备

首先称取一定质量的四针状纳米 ZnO, 加入适量的酒精与油酸, 用超声波超声分散 10 min, 然后加入用酒精溶解的环氧树脂, 边搅拌边超声 10 min. 加热蒸发掉过量的酒精, 再加入固化剂乙二胺搅拌均匀并超声消除气泡, 将制成的涂料喷涂在规格为 180 mm × 180 mm × 5 mm 尺寸的铝板上, 在室温下固化 2 h 制成吸波涂层. 涂层的厚度可以通过喷涂的次数来控制. 各样品涂层中四针状纳米 ZnO 质量百分比以及涂层的厚度如表 1 所示.

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB936201), 国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03Z351), 国际合作与交流项目(重大)(批准号: 50620120439, 2006DFB51000)和基金项目(批准号: 50772011, NCET070066)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

表 1 不同四针状纳米 ZnO 质量分数及不同厚度涂层的吸波特性

样品	ZnO/wt%	厚度/mm	吸收峰/GHz	反射率峰值/dB
1 #	11	1.5	15.7	-1.74
2 #	16	1.5	18.0	-3.23
3 #	20	1.5	17.4	-3.89
4 #	16	3.5	9.0	-6.99
5 #	20	3.5	17.9	-15.02

2.3. 样品测试与表征

分别对四针状纳米 ZnO 和制作好的 ZnO/环氧树脂吸波涂层进行电磁参数与反射率的测试,测试采用雷达吸波材料反射率扫描测量系统 HP83751B 综合信号源与 HP8757E 标量网络分析仪测试吸波性能,扫描范围 2—18 GHz,最大衰减为 40 dB. 四针状纳米 ZnO 与吸波涂层的微观结构则通过扫描电子显微镜 (SEM, Cambridge S-360, UK) 分析.

3. 结果与讨论

3.1. 四针状纳米 ZnO 与 ZnO/环氧树脂吸波涂层的微观结构

四针状纳米 ZnO 的形貌如图 1 所示. 图 1(a) 为大面积四针状纳米 ZnO 的 SEM 图像,图 1(b) 为单个的四针状纳米 ZnO 的 SEM 图像. 从图 1 中可以观察到生成的四针状纳米 ZnO 的质量较好,尺寸均匀,针体长约 2—5 μm ,四针针体底部直径大约在 200—500 nm 之间. 图 2(a)(b) 为四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层的 SEM 图,从图中可以看到四针状纳米 ZnO 均匀的分散在环氧树脂中,并且形成了导电网络,从而有利于电磁波的吸收,但是与此同时可以从图中看到部分 ZnO 的针体发生了折断,这是 ZnO 在超声分散、搅拌过程中受到一定的作用力所造成的,这种情况可能会对涂层的吸波性能造成一定的

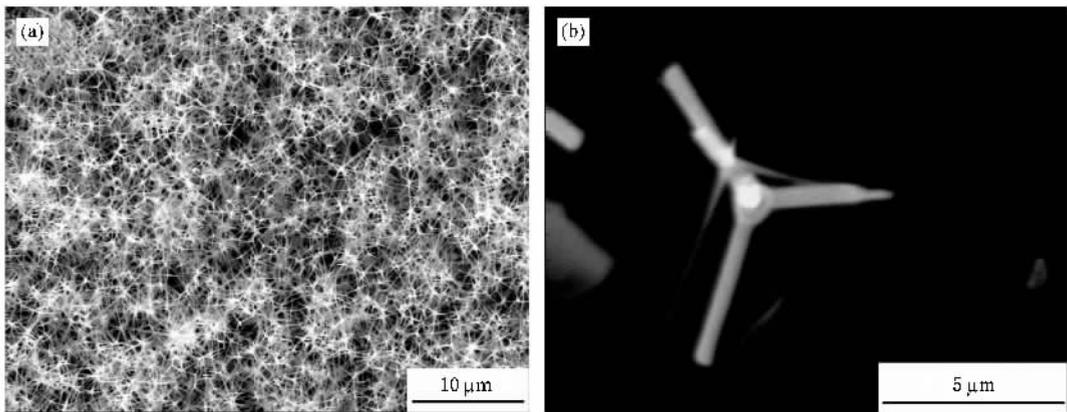


图 1 四针状纳米 ZnO 的 SEM 图

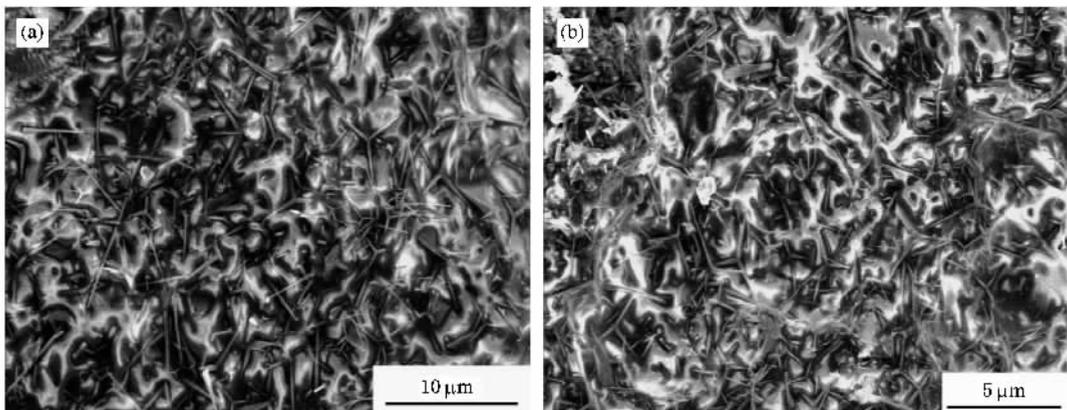


图 2 四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层的 SEM 图

影响.

3.2. 四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层的电磁波吸收性能

表 1 为样品中不同纳米 ZnO 质量分数及不同厚度涂层的电磁波吸波特性数据. 由表 1 可以看出涂层在同一厚度的情况下,随着 ZnO 质量分数的增加,样品的反射率峰值对应的减少,从 1 # 样品的 -1.74 dB 降到 3 # 样品的 -3.89 dB,4 # 样品的 -6.99 dB 变为 5 # 样品的 -15.02 dB.

图 3 为含有不同质量分数的四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层在厚度为 1.5 mm 时的反射率曲线. 从图 3 可以清楚地看到,1 #、2 #、3 # 样品的反射率峰值都出现在 $15\text{--}18$ GHz 之间,三个样品整体上都是随着频率的增加,其对电磁波的衰减加大. 1 # 样品的反射率最小值为 -1.74 dB,出现在 15.7 GHz 的位置;2 # 样品的衰减最大值出现在 18 GHz,其反射率为 -3.23 dB,3 # 样品的反射率最小值为 -3.89 dB,出现在 17.4 GHz.

图 4 为厚度增加为 3.5 mm 后,含有不同 ZnO 含量的样品对电磁波的吸收状况. 4 # 样品含有 $16\text{wt}\%$ 的 ZnO,它对电磁波的衰减先随着频率的加大而增加,在 9.0 GHz 时达到最大值 -6.99 dB,而后又逐渐降低. 5 # 样品含有 $20\text{wt}\%$ 的 ZnO,其在 $2\text{--}13$ GHz 之间的反射率的变化同 4 # 样品相似,在 $13\text{--}18$ GHz 之间随着频率的增加,样品对电磁波的吸收也逐步加大,在 17.9 GHz 时达到最大 -15.02 dB. 5 # 样品小于 -5 dB 的频带宽度从 $4.4\text{--}18$ GHz 达到了 13.6 GHz.

对比 2 # 样品与 4 # 样品以及 3 # 样品与 5 # 样品,可以发现当涂层中 ZnO 的质量分数相同时,涂层厚度增加,其对电磁波的吸收也相应的加大. 质量分数为 $16\text{wt}\%$ 的 2 # 样品和 4 # 样品,吸收峰值分别为 -3.23 和 -6.99 dB,对应的吸收频率从高频转移到中间频率(18 GHz 到 9 GHz);而质量分数为 $20\text{wt}\%$ 的 3 # 与 5 # 样品,它们反射率峰值则分别是 -3.89 和 -15.02 dB,并且 5 # 样品的吸收频率从 3 # 样品的高频段扩散到中间频率波段.

与含有微米级四针状 ZnO 吸波涂层相比较,含有纳米级 ZnO 的吸波涂层在吸波性能方面有明显提高. 在涂层厚度与 ZnO 质量分数相同的情况下,含有纳米级 ZnO 的吸波涂层其吸波性能优于含有微米级的吸波涂层. 3 # 样品的反射率最小值与相

同条件下微米级的样品相比,其对电磁波的吸收提高约 10% 左右. 含有四针状纳米级 ZnO 的吸波涂层在 ZnO 质量分数远低于微米级涂层中 ZnO 质量分数的情况下就可以得到同样的效果. 如 ZnO 质量分数为 16% 的纳米级吸波涂层的反射率最小值与含有质量分数约为 25% ZnO 微米级涂层相同. 除此之外,含有四针状纳米级 ZnO 涂层与含有微米级 ZnO 涂层的吸收峰位置也不相同. 含有微米级 ZnO 涂层的最大吸收一般集中在 $11\text{--}13$ GHz 之间,而含有纳米级的 ZnO 涂层对电磁波的吸收主要集中在 $6\text{--}11$ GHz 和 $16\text{--}18$ GHz 两个频段之间^[9].

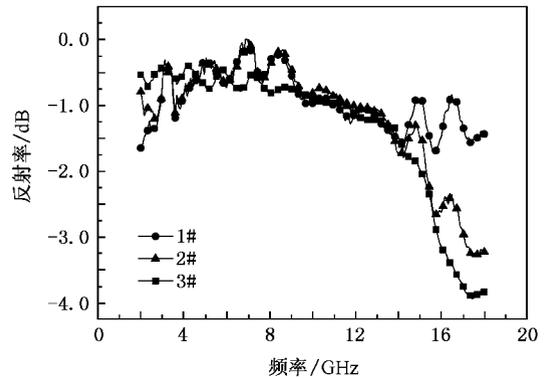


图 3 四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层的吸波特性(厚度为 1.5 mm)

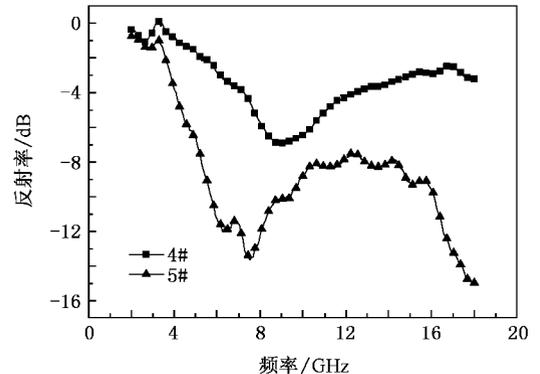


图 4 四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层的吸波特性(厚度为 3.5 mm)

3.3. 四针状纳米 ZnO/环氧树脂吸波涂层的吸波机理分析

为了能够更好的了解吸波涂层中四针状纳米 ZnO 的内在吸波机理,我们测量了四针状纳米 ZnO 的电磁参数. 图 5 与图 6 分别为 ZnO 的介电系数、

磁导率与频率的分布图. 从图 5 和图 6 可以看出, ZnO 的复介电系数 ϵ'' 大于复磁导率系数 μ'' , ϵ' 与 μ' 的值分别趋于 3.0 和 1.0, 而 μ'' 则基本趋于零, 因此电损耗值 $\tan\delta_E(\epsilon''/\epsilon')$ 大于磁损耗值 $\tan\delta_M(\mu''/\mu')$, 并且磁损耗对于能量损耗基本没有贡献, 所以可以得出四针状纳米 ZnO 对电磁波吸收主要是介电损耗而不是磁损耗.

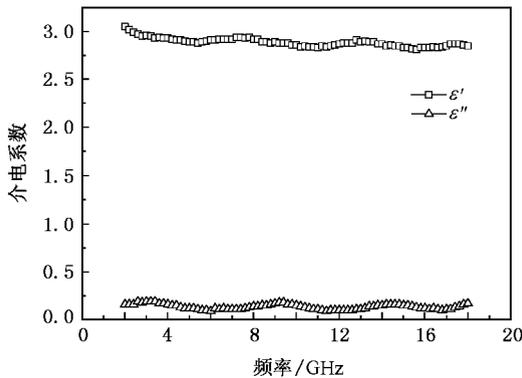


图 5 四针状纳米 ZnO 的介电系数与频率的关系图

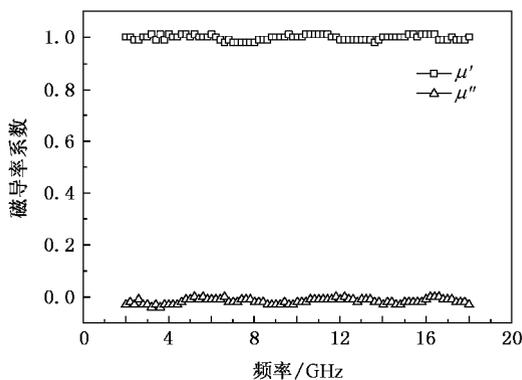


图 6 四针状纳米 ZnO 的磁导率系数与频率的关系图

通过以上分析, 对于四针状纳米 ZnO 吸收电磁波的机理, 我们认为四针状纳米 ZnO 的针体直径为纳米级, 量子效应使得其电子能级发生分裂, 分裂能级间隔正处于微波对应的能量范围内 (10^{-2} — 10^{-5} eV),

从而导致微波被吸收. 并且 2—18 GHz 的电磁波波长为 cm 量级, 四针状纳米 ZnO 的尺寸比该频段的波的波长小得多, 可以减少电磁波的反射. 当电磁波入射与四针状纳米 ZnO 作用时, 容易产生瑞利散射, 而瑞利散射将会使得入射电磁波在各个方向上被吸收. 此外具有良好的半导体特性的纳米 ZnO 相比较普通的氧化物具有更好的导电性, 加上其独特的三维结构, 容易在涂层中形成导电网络. 当电磁波到达吸波涂层时, 一方面四针状 ZnO 起到了环形导电网络的作用, 这些无数的环形导电网络使电磁波能量感应成耗散电流能量, 从而实现了对电磁波能量的吸收. 另一方面四针状纳米 ZnO 具有比较大的长径比, 在外加电场作用下, 尖锐的针尖容易形成局部的强电场, 有限的导电率导致针状体短时间电极化. 在这种情况下, 各针状体作为电偶极子与入射电磁波产生谐振而消耗其能量. 四针状纳米 ZnO 的压电作用, 也能够将入射其表面的电磁波振动能量转化为电能或其他形式的能量, 从而减少其反射.

4. 结 论

将四针状纳米 ZnO 作为吸波剂、环氧树脂为黏接剂制备成吸波涂层, 分析了 ZnO 含量及涂层厚度对吸波性能的影响. 在厚度为 1.5 mm 时, 随着 ZnO 质量分数的增加, 涂层对电磁波的吸收增大, 并且吸收波段主要集中在 15—18 GHz 之间; 当厚度增加到 3.5 mm 时, 涂层对电磁波的吸收加强, 样品的吸波性能提高明显, 特别在 6—11 GHz 之间的吸波性能提高显著, 样品反射率小于 -5 dB 的频率宽度达到 13.6 GHz (4.4—18 GHz), 其吸波性能相比较微米级 ZnO 有显著提高. 吸波涂层中四针状纳米 ZnO 对电磁波吸收主要是介电损耗, 并且四针状纳米 ZnO 主要通过形成导电网络形成对电磁波的吸收. 所研究的涂层在军事上或其他消除电磁波的应用方面具有较大的价值.

- [1] Fan Z J, Luo G H, Zhang Z F, Zhou L, Wei F 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **132** 85
- [2] Liu S H, Cui X D, Zhao Y B 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 5764 (in Chinese) [刘顺华、崔晓东、赵彦斌 2006 物理学报 **55** 5764]

- [3] Cao J, Chung D D L 2003 *Carbon* **41** 2433
- [4] Zheng Y F, Kikuchi K, Yamasaki M 1997 *Appl. Optics* **36** 6335
- [5] Cheng K B, Ramakrishna S, Lee K C 2000 *Composites A* **31** 1039
- [6] Toshihiro Y, Shigeo N, Tetsuya M 2002 *IEEE Inter. Symp.*

- Electromagn. Compat.* **2** 799
- [7] Zhou Z , Liu J , Hu S 2005 *J. Cryst. Growth*. **276** 317
- [8] Gao P X , Ding Y , Mai W , Hughes W L , Lao C , Wang Z L 2005 *Science* **309** 1701
- [9] Zhou Z W , Liu J J , Hu S C 2006 *Mater. Sci. Eng. B* **126** 93
- [10] Yoshinaka M 1994 [P]. US : 5310598
- [11] Dai Y , Zhang Y , Li Q K , Nan C W 2002 *Chem. Phys. Lett.* **358** 8

Research on electromagnetic wave absorbing properties of nano tetraleg ZnO^{*}

Cao Jia-Wei¹⁾ Huang Yun-Hua¹⁾ Zhang Yue^{1)†} Liao Qing-Liang¹⁾ Deng Zhan-Qiang¹⁾

1) (Department of Materials Physics and Chemistry , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

2) (State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China)

(Received 11 September 2007 ; revised manuscript received 27 October 2007)

Abstract

Wave-absorbing coating samples were fabricated with nano tetraleg ZnO as the absorbent and epoxy resin as the binder. The influence of the content of nano tetraleg ZnO in the absorbing coatings and the thickness of the coatings on wave-absorbing property was investigated. The results showed that excellent absorption was observed in the wave band from 15 GHz to 18 GHz when the coating thickness was 1.5 mm. When the coating thickness increased to 3.5 mm , the wave-absorbing property of the samples was improved significantly , especially in the wave band from 6 GHz to 11 GHz. The frequency width reached 13.6 GHz (4.4—18 GHz) when the reflection value of the samples was below - 5 dB , its wave-absorbing property has obviously improved compared with that of the micrometer sized ZnO. Finally , the wave-absorbing mechanism of nano tetraleg ZnO was discussed. Such coatings are of great values in applications involving electromagnetic wave shielding.

Keywords : nano tetraleg ZnO , wave-absorbing property , reflectivity , wave-absorbing mechanism

PACC : 5235H , 8250J , 7740 , 6146

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB936201) , the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z351) , the Funds for International Cooperation and Exchange (Grant Nos. 50620120439 , 2006DFB51000) and Science Foundation (Grant Nos. 50772011 , NCET070066) .

† Corresponding author. E-mail : yuezhang@ustb.edu.cn