

随机分布 Fe 纳米线复合材料的吸波性能^①

彭伟才, 陈康华, 李晶儘, 黄兰萍
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 在具有纳米级孔洞的多孔氧化铝模板上, 用电沉积方法制备出 α -Fe 纳米线有序阵列组装膜。用 10% NaOH 将纳米线溶液解离, 并使之与树脂混合均匀, 制成随机分布 Fe 纳米线/绝缘体复合吸波材料, 并对其吸波性能进行了研究。研究表明: 随铁纳米线体积分数的提高, 随机分布的 Fe 纳米线/绝缘体复合吸波材料的电磁参数也随之增大; 用测试电磁参数计算了不同厚度的反射率, 体积分数为 25% 随机分布的铁纳米线/绝缘体的复合吸波材料最佳吸收厚度为 1.14 mm; 在 9.7 GHz 时, 反射率达 -45 dB, 小于 -5 dB 时, 反射率带宽达到 9 GHz; 随铁纳米线/绝缘体的复合吸波材料厚度的增加, 吸收峰位向低频移动; 随铁纳米线体积分数的增加, 其吸收率明显增大, 同时最佳吸收厚度也减小。

关键词: 多孔氧化铝模板; 纳米线阵列; 吸波性能; 反射率

中图分类号: O 488 TM 27

文献标识码: A

Microwave absorbing properties of iron nanowire composites distributed randomly

PENG Wei-cai, CHEN Kang-hua, LI Jing-lei, HUANG Lan-ping
(State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract The α -iron nanowires array films were prepared by electrochemical deposition on the porous anodic aluminum oxide template with nanopores. The α -iron nanowires were liberated in the 10% NaOH solution and equably mixed with resin. Then, the iron nanowire/nonconductor composites distributed randomly were prepared, and the microwave absorbing properties of composites were studied. The results show that the electromagnetic parameters of the absorbing materials increase with increase of the iron nanowires volume fraction. Reflection coefficients of the absorbing materials were calculated with the electromagnetic parameters tested. The optimal absorbing thickness of iron nanowires composites with 25% volume fraction is 1.14 mm. When the frequency is 9.7 GHz, the reflection coefficient is -45 dB, and when the reflection coefficient is less than -5 dB, the broad band is 9 GHz. The location of reflection coefficient apex is moved to the low frequency with the thickness of absorbing material increasing. With increase of the iron nanowires volume fraction, the reflection coefficients increase greatly and the optimal thickness decreases at the same time.

Key words porous anodic aluminum oxide template; nanowire array; microwave absorbing properties; reflection coefficient

纳米材料是指材料组分特征尺寸为 1~100 nm 的材料。纳米磁性粒子在 1~100 nm 时, 多磁畴结

构转变为单磁畴结构, 具有极大的矫顽力, 可引起较大的磁滞损耗^[1, 2], 还具有吸波特性好、频带宽、

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (2003AA305940)

收稿日期: 2004-08-02 修订日期: 2004-10-18

作者简介: 彭伟才 (1976-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 陈康华, 研究员; 电话: 0731-8830714; E-mail: khcher@mail.csu.edu.cn

兼容性好、质量小和厚度薄等特点,是一种有发展前途的雷达吸波材料,纳米吸波材料对电磁波特别是高频电磁波具有优良的吸收性能。

人们已采用多种方法(如刻蚀技术、化学法和模板法等)制备纳米材料^[3],而引起科学界广泛兴趣的是模板法,在合成有序纳米材料上占有极其重要的地位。常用的模板有两种:一种是有序孔洞阳极氧化铝(AAO)模板,另一种是含有孔洞无序分布的高分子模板。AAO模板具有耐高温,绝缘性好,孔洞分布均匀有序,大小可控等特点^[4-6],可以利用此模板来制备各种纳米纤维和纳米管,如导电聚合物、金属、半导体、碳和其他一些材料^[7-10]。由于纳米材料具有广阔的应用前景,如光催化、电化学等方面,因而,不同材料纳米线的制备备受关注。应用较广的模板合成法是一种较好的制备纳米结构的化学或电化学方法。用氧化铝模板组装磁性纳米线阵列的制备技术已广泛地应用于磁记录方面^[11-12],而用氧化铝模板组装磁性纳米线作为吸波剂,国内外还未见有报道。本文作者在具有纳米级孔洞的多孔氧化铝模板上,用电沉积方法制备出 α -Fe纳米线有序阵列组装膜和随机分布的Fe纳米线/绝缘体复合吸波材料,并对其吸波性能进行了研究。

1 实验

1.1 AAO模板的制备

将高纯铝箔($\geq 99.99\%$)裁成尺寸为 $20\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 0.15\text{ mm}$ 模板基片。制好的铝基片依次在丙酮和NaOH溶液中清洗,用去离子水冲洗干净。洗后的基片在氯酸中进行电抛光处理,然后在 12% H_2SO_4 和 15 g/L $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 电解质中进行两步阳极氧化^[13],电极工作电压为 $21.6 \sim 24\text{ V}$,溶液温度为 $1.5\text{ }^\circ\text{C}$,氧化后的基片用去离子水冲洗后,用氮气吹干,便得到符合要求的AAO模板。

1.2 α -Fe纳米线阵列复合膜的制备

溶液配置为: 100 g/L FeSO_4 ; 15 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.15 g/L H_2SO_4 ; 1 g/L 抗坏血酸; 30 g/L MgSO_4 ; 2 mL/L 甘油,在室温下采用本实验室设计的直流电化学沉积装置。

辅助电极选用石墨电极,电解质的pH值为 $2.5 \sim 3.0$,工作电压为 2 V ,沉积时间为 10 h 。

1.3 Fe纳米线吸波材料的制备

由于复合膜比较脆,将得到的复合膜捣碎成小于 2 mm 的碎片,在汽油的保护下,放入球磨筒中球磨 2 h 后,采用重力选将铝片和复合膜分开,再用 10% NaOH溶液将氧化铝溶解后,用离子水冲洗干净,最后将剩下的纳米线吹干,与环氧树脂和PDA固化剂分别按一定比例进行混合(纳米线的体积分数分别为 5% 、 10% 和 25%),待干 30 min 。为防止纳米线被氧化,以上所有操作都在真空操作箱中进行。

1.4 测试仪器及方法

用透射电子显微镜(JEOL2000)对氧化膜及球磨 2 h 后溶解的铁纳米线进行表征。采用LE01525场发射扫描电镜扫描样品的断面,进行微观结构分析。由于磁性Fe纳米线阵列膜很薄,大约只有 $5 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$,通过X射线衍射方法检测晶体结构中存在未被氧化的金属铝基板衍射峰,且 Al 峰和 α -Fe峰是完全重合的,对分析实验数据造成了干扰。因此,为了测量磁性Fe纳米线阵列薄膜的真正晶体结构,需要把纳米线阵列膜从金属铝基板上剥离下来。

本文作者使用汞齐法将铝基板溶解,完整地取下整个纳米线阵列薄膜,再用Cu靶RNT2000 X射线衍射仪分析相结构。电磁参数测量采用同轴法,在HP8722ES全自动矢量网络参数扫频测量系统中进行。将实验所得的铁纤维,用环氧树脂均匀混合后,制成体积分数分别为 25% 、 10% 、 5% 的同轴圆环样品,圆环外径为 7 mm ,内径为 3 mm ,厚度为 $2 \sim 4\text{ mm}$,在 $2 \sim 18\text{ GHz}$ 频段测量材料的电磁参数。

1.5 反射率的理论

在测量单层吸波材料的反射系数时,将其和导电良好的金属板粘在一起。根据直线传播理论,单层吸波材料的反射率 $R^{[14]}$ 可以表示为

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z \tanh(\gamma kd) - Z_0}{Z \tanh(\gamma kd) + Z_0} \right| \quad (1)$$

式中 Z_0 为真空的波阻抗, $Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}$; Z 为媒质的

波阻抗^[15], $Z = \sqrt{\frac{\mu_0 \mu}{\epsilon_0 \epsilon}}$, k 为复波数,又称传播常数,

$k = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon \mu}$, ϵ 与 μ 分别是吸波材料所测试的介电常数和磁导率; f 和 d 分别为入射波的频率和吸波材料的厚度。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝模板及沉积 Fe 纳米线阵列的表征

图 1 所示为所制 AAO 模板的 TEM 形貌。从图中可看出，膜面上微孔的排列均匀有序，模板的结构取决于制备条件。所得到的模板平均孔径约为 25 nm，孔隙率约为 $9 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 。模板上的微孔彼此孤立，分布均匀。

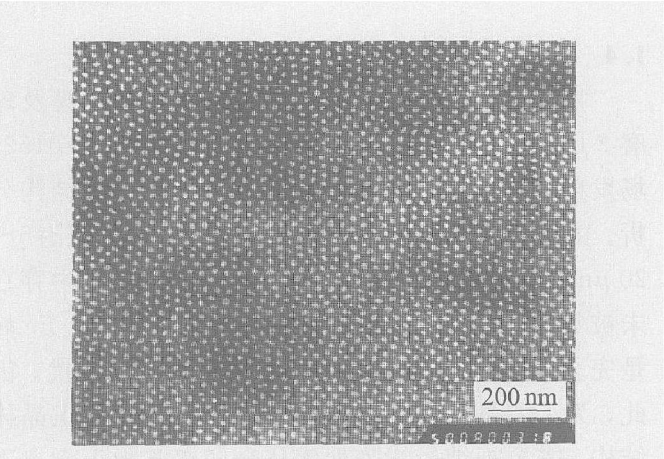


图 1 AAO 模板 TEM 形貌

Fig 1 TEM morphology of anodic aluminum oxide template

图 2 所示为金属铝基板上剥离下来的 Fe 纳米线阵列薄膜的 X 射线衍射谱。从图中可看出，当 $2\theta = 52.56^\circ$ 时，衍射峰位与氧化铝的标准卡片的最强峰正好对应，而且峰明显有宽化，表明磁性 Fe 纳米线阵列吸波材料中含有氧化铝，且主要为非晶态的形式存在。所对应的 4 个衍射峰的峰位正好与标准卡片的 bcc 结构 Fe 的 4 个衍射峰位正好完全吻合，表明 Fe 是以 bcc 结构存在的，即沉积的是 $\alpha\text{-Fe}$ ，且 Fe 纳米线阵列生长时，(110) 晶面沿着纳米线的长轴生长，表现出很强的织构。

图 3 所示为 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米线阵列的电镜照片。从

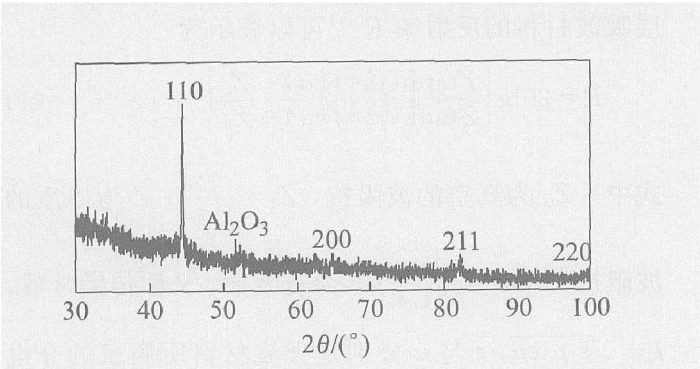


图 2 Fe 纳米线阵列薄膜的 X 射线衍射谱

Fig 2 XRD pattern of iron nanowire array film

图 3(a) 中可以看出，黑色的 (A 层) 为铁纳米线，其厚度约为 $15 \mu\text{m}$ ；中间一层为铝层 (B 层)；下层为氧化铝层 (C 层)，因其不导电而在扫描电镜中显示白色。从图 3(b) 中可以看出，白色的为铁，纳米线大小一致，直径约为 25 nm，且纳米线之间相互平行。

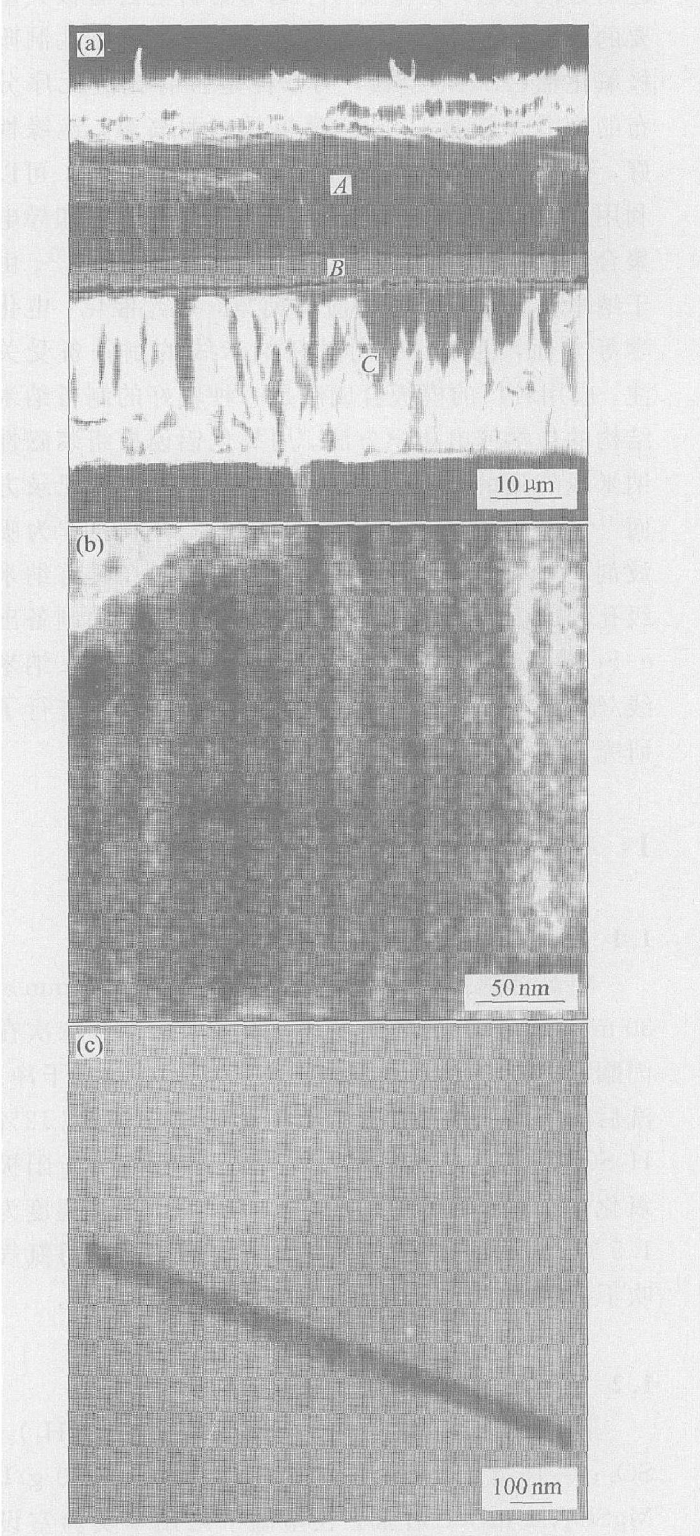


图 3 $\alpha\text{-Fe}$ 纳米线阵列的电镜照片

Fig 3 Electron micrographs of $\alpha\text{-iron nanowire arrays}$

(a), (b) — SEM images of film section
(c) — TEM image of iron nanowire milled for 2 h

从图 3(c)中可看出, 直径约为 25 nm, 与图 3(b)的直径是一致的, 而长度约为 1 μm , 表明球磨能将纳米线折断。

2.2 铁纳米线/绝缘体复合吸波材料的吸波性能

图 4和 5所示为 Fe纳米线体积分数分别约为 5%、10% 和 25% 复合材料的介电常数和磁导率与频率的关系。从图 4中可看出, 介电常数的实部 (ϵ') 在低频波段随体积分数的增加而增大, 在高频波段先增大后却减小; 而虚 (ϵ'') 部却基本上是随体积分数的增加而减小, 其在体积分数约为 25% 时, 虚部却出现负值。从图 5可看出, 磁导率的实部 (μ') 随体积分数的增加先减小后增大, 而其虚部 (μ'') 随含量的增加而增大。表明可通过提高铁纳米线的体积分数以增加磁滞损耗。

将所测的电磁参数代入公式 (1) 计算了不同厚

度的反射率。图 6所示为 Fe纳米线体积分数约为 5% 的不同厚度复合材料反射率的计算值与频率关系。从图中可以看出, $d = 2.46\text{mm}$ 时, 最大吸收率为 -2.21 dB , 其在 -0.5 dB 反射率的带宽为 8 GHz , 因此, 最佳的吸收厚度为 2.46 mm 。同时可看出, 随厚度的增加, 吸收峰位向低频移动, 根据文献 [16] 计算, 对磁性材料在吸收厚度 $d = 1/2\lambda$ (电磁波波长) 处有最大吸收率, 即吸收峰处的频率与吸收厚度成反比, 与本文所得的结果是一致的。

图 7所示为 Fe纳米线体积分数为 10% 的不同厚度复合材料反射率的计算值与频率的关系。从图中可看出: 当厚度为 3.1 mm 时, 在 7.68 GHz 处有最大反射率 -7.3 dB , 当厚度大于 3.5 时有 2 个吸收峰。当 $d = 3.1\text{ mm}$ 时, 在 7.68 GHz 有最大吸收率 -7.3 dB , 其在反射率为 -2 dB 的带宽为 5 GHz , 当 $d = 2.0\text{ mm}$ 时, 在 12.2 GHz 有最大吸收

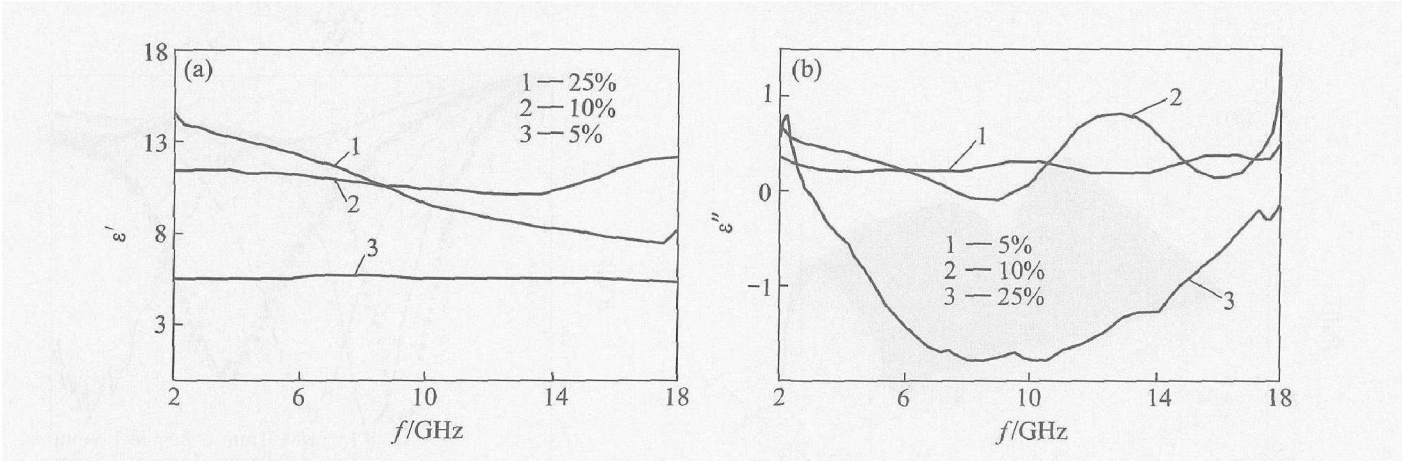


图 4 不同体积分数 Fe纳米线复合材料的介电常数与频率的关系

Fig 4 Relationship between permittivity and frequency of iron nanowires composites with different volume fractions
(a) —Real part of permittivity (b) —Imaginary part of permittivity

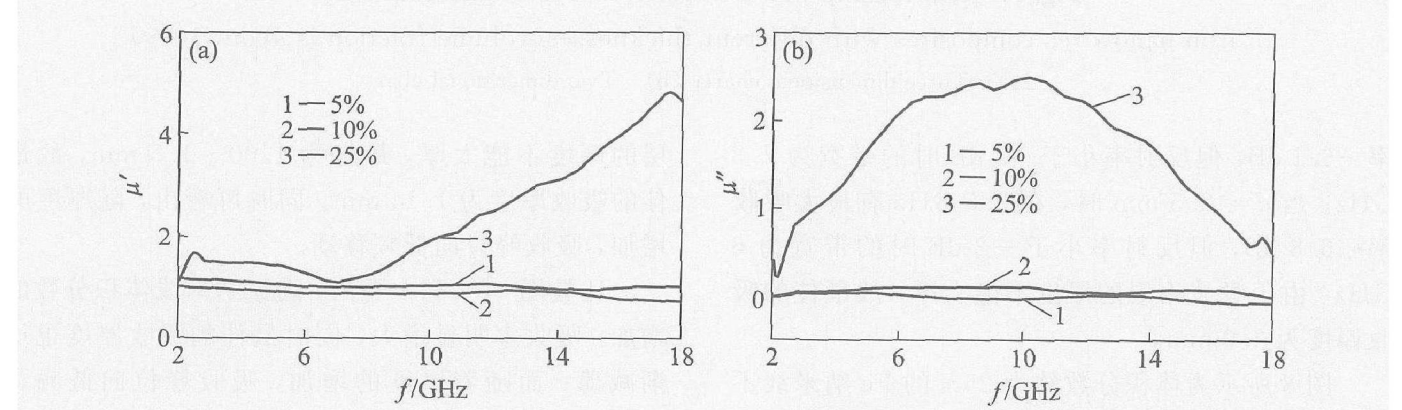


图 5 不同体积分数 Fe纳米线复合材料的磁导率与频率的关系

Fig 5 Relationship between permeability and frequency of iron nanowires composites with different volume fractions
(a) —Real part of permeability (b) —Imaginary part of permeability

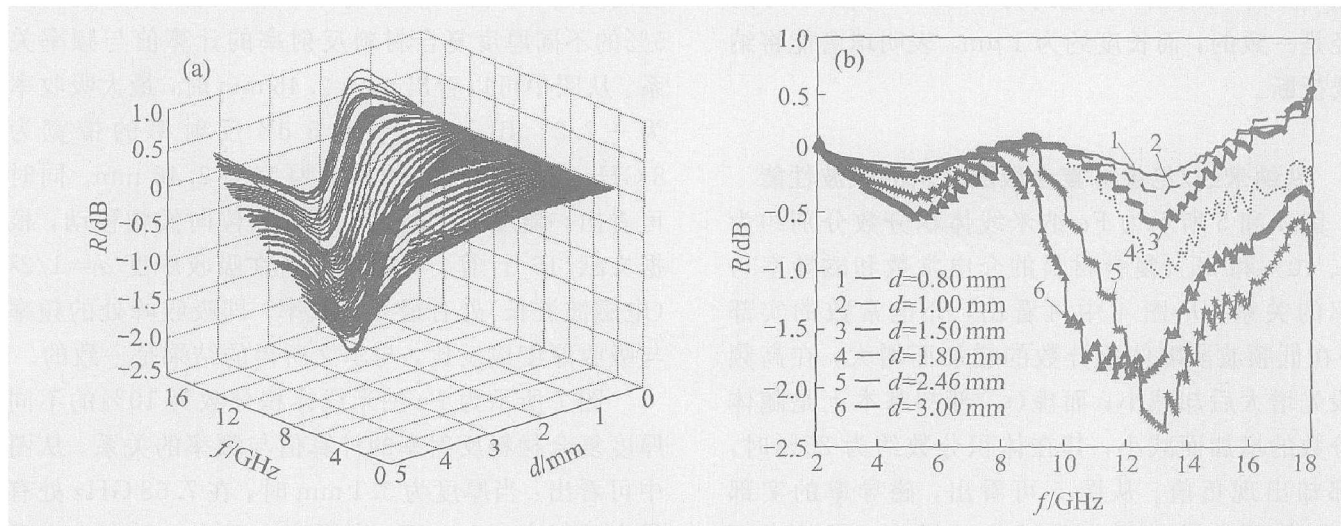


图 6 体积分数为 5% 的不同厚度 Fe 纳米线复合材料反射率与频率的关系

Fig 6 Relationship between reflection loss and frequency of iron nanowires composites with different thicknesses (volume fraction is about 5%)

(a) —Three-dimensional chart (b) —Two-dimensional chart

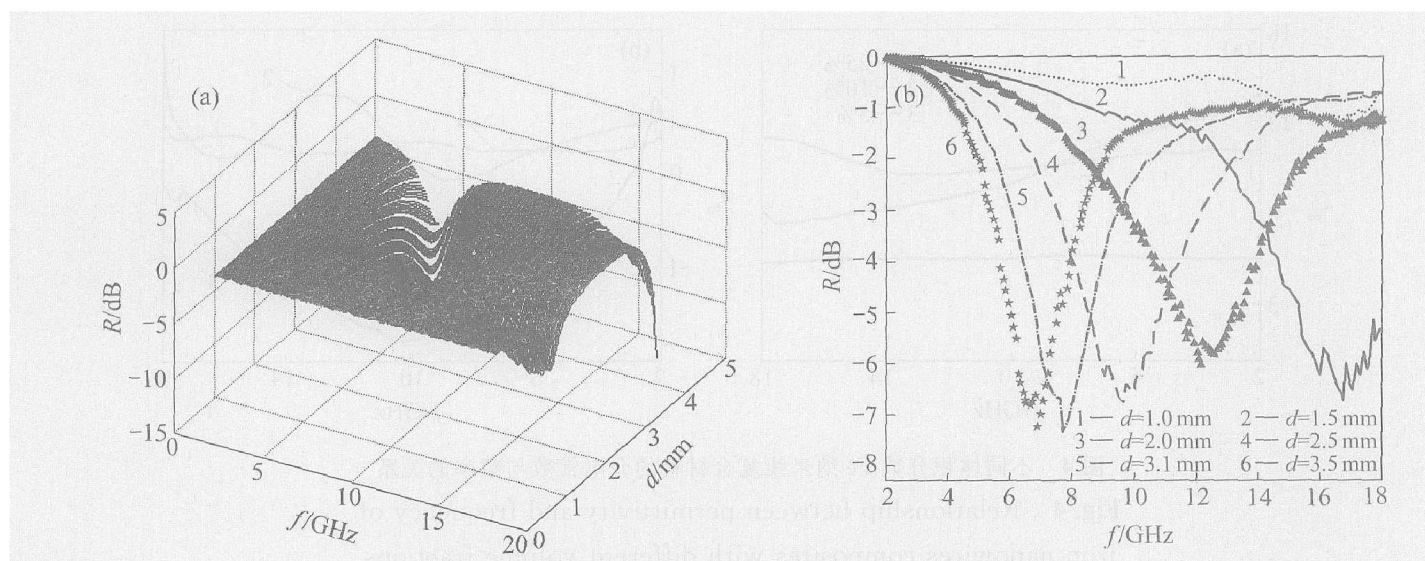


图 7 体积分数为 10% 的不同厚度 Fe 纳米线复合材料反射率与频率的关系

Fig 7 Relationship between reflection loss and frequency of iron nanowires composites with different thicknesses (volume fraction is about 10%)

(a) —Three-dimensional chart (b) —Two-dimensional chart

率 -6.1 dB, 但反射率小于 -2 dB 时的带宽为 7.3 GHz. 当 $d=2.5$ mm 时, 在 9.5 GHz 有最大吸收率 -6.8 dB, 但反射率小于 -2 dB 时的带宽为 6 GHz. 由于吸波涂层的厚度不能太厚, 故最佳的吸收厚度为 2.0 mm.

图 8 所示为体积分数约为 25% 的 Fe 纳米线不同厚度复合材料反射率的计算值与频率关系。从图中可看出, 当厚度为 1.14 mm 时, 在 9.7 GHz 有最大反射率 -45 dB, 当厚度大于 2.50 mm, 有两个吸收峰。当 $d=1.14$ mm 时, 其在反射率小于 -5 dB 的带宽为 $5.1 \sim 14.1$ GHz 即 9 GHz. 由于吸波涂

层的厚度不能太厚, 最好为 $1.00 \sim 1.5$ mm, 故最佳的吸收厚度为 1.14 mm. 同时可看出, 随厚度的增加, 吸收峰位向低频移动。

比较图 6、7 和 8 看出, 随铁纳米线体积分数的增加, 吸收率明显增大, 同时最佳的吸收厚度也逐渐减薄; 而随着厚度的增加, 吸收峰位向低频移动。这是由于随着 Fe 纳米线体积分数的增加, 能量损耗 (电损耗、磁滞损耗等) 就增大, 从而引起吸收率的增大所致。同时, 随 Fe 纳米线体积分数的增加, 纳米线之间的距离减小, 由此而产生的共振效应^[17]增强了吸波性能, 致使最佳吸收厚度减小。

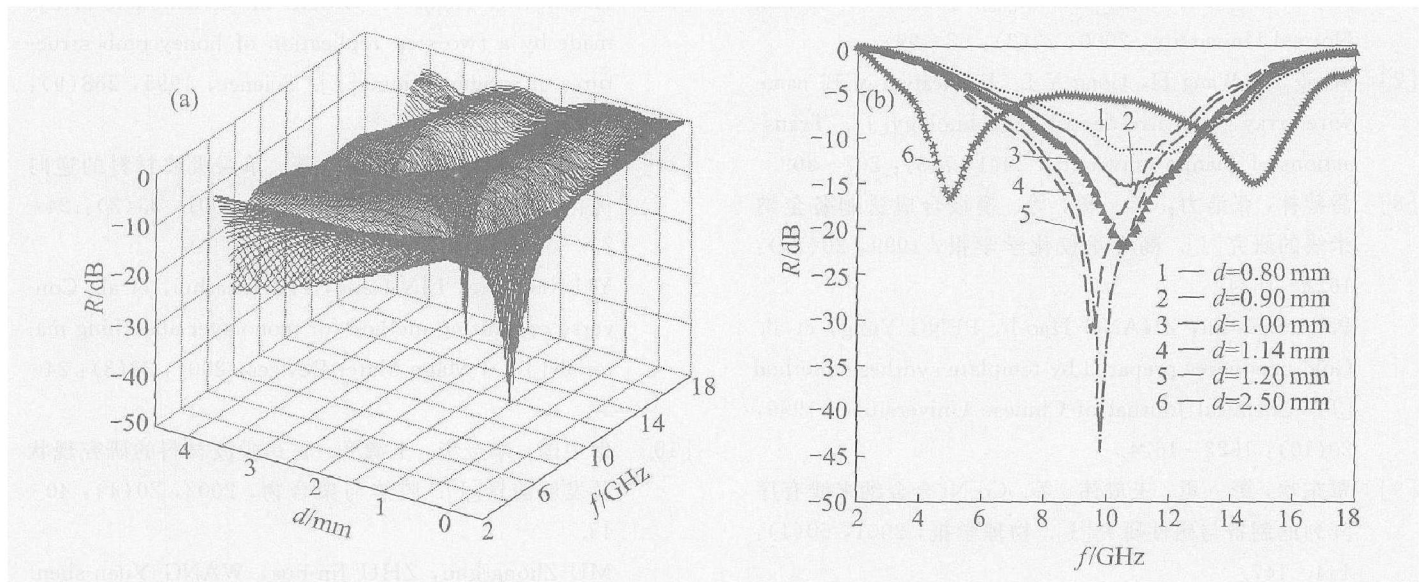


图 8 体积分数约为 25% 的不同厚度 Fe 纳米线复合材料反射率与频率的关系

Fig 8 Relationship between reflection loss and frequency of iron nanowires composites with different thicknesses (volume fraction is about 25%)

(a) —Three-dimensional chart (b) —Two-dimensional chart

由于在吸收剂体积分数约大于 25% 后很难将吸收剂分散并与环氧树脂混合均匀, 因此, 最佳吸收剂的体积分数约为 25% 左右。

3 结论

1) 通过磁性 Fe 纳米线阵列吸波材料相结构分析可知, 沉积的 Fe 纳米线为 bcc 结构, 且 Fe 纳米线阵列生长时, (110) 晶面沿着纳米线的长轴生长, 呈现强织构。氧化铝模板组装得到的 Fe 纳米线有大小一致的直径 (约为 25 nm), 纳米线之间相互平行。

2) 提高铁纳米线的体积分数, 可增大随机分布的 Fe 纳米线/绝缘体复合吸波材料的电磁参数。

3) 通过不同 Fe 纳米线含量的随机分布铁纳米线/绝缘体复合吸波材料的不同厚度反射率的研究表明, 对体积分数约为 25% 的复合吸波材料, 最佳的吸收厚度为 1.14 mm, 在 9.7 GHz 有最大反射率 (-45 dB), 在反射率小于 -5 dB 的带宽达 9 GHz。且随铁纳米线/绝缘体的复合吸波材料厚度的增加, 吸收峰位向低频移动; 随铁纳米线体积分数的增加, 其吸收率明显增大, 而最佳吸收厚度却减小。

REFERENCES

[1] 陈利民, 元家钟, 朱雪琴, 等. 纳米 γ -(Fe, Ni) 合金

颗粒的微观结构及其微波吸收特性 [J]. 微波学报, 1999, 15(4): 3-8

CHEN Liming, QI Jia-zhong, ZHU Xue-qin, et al. Microstructure and microwave absorptivity of nanometer γ -(Fe, Ni) alloy particles [J]. Journal of Microwaves, 1999, 15(4): 3-8

[2] Raposo V, Garcia JM, González JM, et al. Long-range magnetostatic interactions in arrays of nanowires [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000, 222(1-2): 227-232

[3] XU Ning-sheng, DENG Shao-zhi, et al. Nanomaterials for field electron emission: preparation, characterization and application [J]. Ultramicroscopy, 2003, 95: 19-28

[4] Kgaib H R, Oetjivski J. Synthesis and properties of the arrays of magnetic nanowires of Co and CoFe [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 19(1-2): 345-348

[5] 于冬亮, 杨绍光, 朱浩, 等. 钴纳米线阵列的制备和磁性研究 [J]. 南京化工大学学报, 2000, 22(6): 69-71

YU Dong-liang, YANG Shao-guang, ZHU Hao, et al. Fabrication of cobalt nanowire arrays and its magnetic properties [J]. Journal of Nanjing University of Chemical Technology, 2000, 22(6): 69-71

[6] 宋清涛, 潘谷平, 戴志晖. 有序 N 纳米线阵列的样模制备法及其磁畴特性 [J]. 南京师大学报, 2000, 23(3): 63-69

SONG Qing-tao, PAN Gu-ping, DAI Zhi-hui. Template

- synthesis of nickel nanowires arrays and its property of magnetic single domain[J]. Journal of Nanjing Normal University, 2000, 23(3): 63- 69
- [7] Wang W, Wang H, Gong Y L. Fabrication of Bi nanowire array by electro-deposition technology[J]. Transactions of Tianjin university, 2001, 7(3): 207- 209
- [8] 潘善林, 张浩力, 彭 勇, 等. 模板合成法制备金纳米线的研究[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(10): 1622- 1624
PAN Shan-lin, ZHANG Hao-li, PENG Yong et al. Gold nanowires prepared by template synthesis method[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1999, 20(10): 1622- 1624
- [9] 覃东欢, 彭 勇, 王成伟, 等. Co-Ni合金纳米线有序阵列的制备与磁性研究[J]. 物理学报, 2001, 50(1): 144- 147.
QIN Dong-huan, PENG Yong, WANG Cheng-wei et al. Preparation and magnetic research of Co-Ni alloy nanowires array[J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(1): 144- 147.
- [10] Zhu H, Yang S G, Ni G, et al. Fabrication and magnetic properties of $\text{Co}_{67}\text{Ni}_{33}$ alloy nanowire array[J]. Scripta Mater, 2001, 44(2): 2291- 2295
- [11] Barr R O, Yamamoto S Y, Schultz S et al. Fabrication and characterization of nanowire arrays of nickel columns[J]. J Appl Phys, 1997, 81(8): 4730
- [12] Stephen Y C, Pete R K, Preston J R. Inoprint lithography with 25-nanometer resolution[J]. Science, 1996, 272(5): 85- 90
- [13] Hideke M, Kenji F. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina[J]. Science, 1995, 268(9): 1466- 1469
- [14] 于晓凌, 林 钢, 何华辉, 等. 单层吸波材料的逆向优化方法[J]. 磁性材料与器件, 2001, 33(3): 24- 27.
YU Xiao-ling, LIN Gang, HE Hua-hui et al. Converse optimizing method for monolayer absorbing materials[J]. J Magn Mater Devices, 2001, 33(3): 24- 27.
- [15] 穆中国, 朱金华, 王源升. 雷达吸波材料的研究现状及发展前景[J]. 胶体与聚合物, 2002, 20(4): 40- 43.
MU Zhong-guo, ZHU Jin-hua, WANG Yuan-shen. Present status and developing prospect of radar absorbing materials[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2002, 20(4): 40- 43.
- [16] DENG Long-liang, XIE Jian-liang, LIANG Di-fei et al. The development and application of magnetic materials in the field of RAM[J]. Functional Materials, 1999, 30(2): 118- 121.
- [17] Oropesa E A, Demand M, Piraux L. Effect of dipolar interactions on the ferrimagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(11): 6704- 6706

(编辑 李艳红)