

文章编号: 1000-324X(2002)03-0595-05

Si/C/N 纳米粉体的吸波特性研究

焦 桓, 罗 发, 周万城

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 采用 XRD 研究了氮原子百分含量为 11.61% 的 Si/C/N 纳米粉体的相组成, 并测定了粉体介电常数根据介电常数, 分别优化设计了单层和双层的吸波涂层, 设计的吸波涂层对 8~18GHz 范围的电磁波有较好的吸收作用. 设计厚度为 2.7mm 的单层吸波涂层, 在 8~15GHz 范围内反射率 < -5dB. 设计厚度为 2.8mm 的双层吸波涂层, 在 8~18GHz 频率范围内电磁波的反射率均 < -5dB, 反射率 < -8dB 的频带为 6GHz. 针对纳米粉体的吸波特性, 提出了 Si/C/N 纳米粉体的吸波机理.

关 键 词: Si/C/N 纳米粉体; 介电性能; 吸波结构优化设计; 吸波机理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

1 引言

纳米材料是指粒度分布在 1~100nm 之间的超细材料, 它是近年来材料科学与工程领域迅速崛起的研究方向之一^[1]. 纳米材料的最大特点是由于其极细的颗粒, 使其表面积急剧增大, 使材料在光、电、声、热、磁等方面的性质都发生了很大变化^[2]. 纳米材料的发展为隐身技术的进步提供了新的可能^[3]. SiC 是国际隐身界公认的耐高温隐身材料, 其隐身的关键在于掺杂, SiC 中适度掺杂可改变其吸波特性^[4~6]. 纳米尺寸的 Si/C/N 粉体为 N 原子进入 SiC 晶格提供了较大的可能性, 是目前隐身领域较为关注的方向.

Si/C/N 纳米复合材料的性能明显优于常规 Si₃N₄-SiC 复合材料, 特别是高温强度和抗蠕变性均有明显改善^[7,8], 所以 Si/C/N 纳米粉体的合成技术较为成熟. 我国在这一领域起步较早的是上海硅酸盐研究所, 他们最早采用化学气相沉积法制备了一系列组成变化的 Si/C/N 纳米粉体^[9], 并对粉体的特征进行了描述. 本工作研究了粒径为 100nm 的 Si/C/N 纳米微晶在 8~18GHz 的介电性能, 依据介电常数优化设计了多种吸波涂层, 并对纳米粉体的吸波机理进行了探讨.

2 试样制备及测试方法

2.1 Si/C/N 纳米粉体的制备

以三氯甲基硅烷为原料, 采用 CVD 法^[9]制备了 Si/C/N 纳米粉体. 氢气由北京氧气厂生产, 纯度为 99.9%; 氮气纯度为 99.9%, 由西安化工厂生产; 氨气纯度为 97%, 由兴平化

收稿日期: 2001-04-09, 收到修改稿日期: 2001-06-14

基金项目: 九五国防预研项目 (10.3.2.4)

作者简介: 焦 桓 (1968-), 女, 博士.

工厂生产. 由于氨气的纯度较低, 所以需先经除杂和干燥. 硅烷由氢气通过鼓泡的方式带入反应系统中. 通过调整原料气的比例和制备温度可以改变所制备粉体的组成.

2.2 所用仪器和设备

粉体形貌采用透射电子显微镜观察, 设备型号为日本电子株式会社 (JEOL) 生产的 JEM-2000CX 的透射电子显微镜. 粉体的相组成采用 XRD 进行确定, 设备型号为日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪. Si/C/N 纳米粉体中的 C、N 和氧含量分别用定氮仪 (LECO-TN-114), 定氧仪 (LECO-RO-316), 碳硫分析仪 (LECO-CS-334) 测量.

粉体的介电常数测试采用波导型反射传输法测量系统, 电磁波的发射源为美国惠普公司生产的 HP83630I 扫频仪, 发射频率范围 10MHz~26.5GHz, HP8510B 网络分析仪, 测试频率范围为 8.2~18GHz. 测试电磁参数的试样尺寸为 22.86mm×10.16mm×(2.0±0.1)mm, 将液态的石蜡和一定比例的纳米粉体的混合物浇注到铜质标准法兰中, 测试过程中, 将充填有被测试样品的标准波导法兰接入测试系统, 以消除由试样与法兰之间的缝隙而产生的测试误差. 测试系统给出被测样品的复介电常数, 复介电常数的表达式为: $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, 介电损耗角正切表达式为: $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

3 结果和讨论

3.1 Si/C/N 纳米粉体的形貌和 X 射线衍射分析

采用化学气相沉积法, 在制备温度为 1600°C 时, 得到氮原子百分含量为 11.61% 的 Si/C/N 纳米粉体, 粉体为灰色. 图 1 为所制备粉体的透射电镜形貌 (a) 和 SAED 花样 (b). 由图可见, 粉体颗粒呈球形颗粒, 团聚现象较严重, 粒径分布在 80~120nm 的范围内. SAED 花样为不规则的衍射斑, 难以从中确定粉体的主要物相.

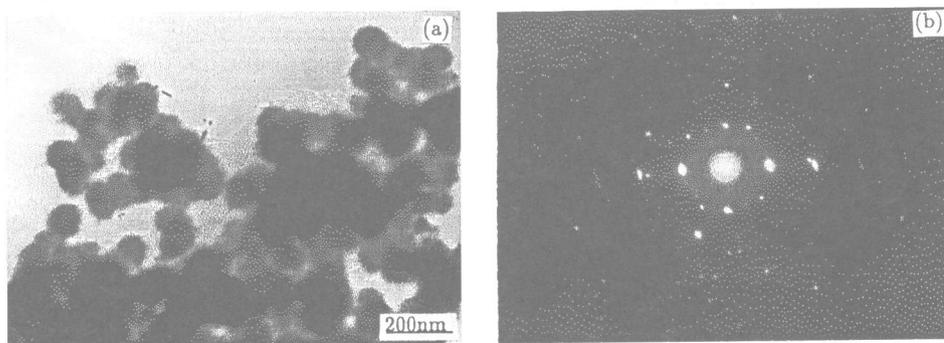


图 1 Si/C/N 纳米粉体的 TEM 形貌 (a) 和 SAED 花样 (b)

Fig. 1 TEM photograph (a) and SAED pattern (b) of nano Si/C/N powders

对氮原子百分比为 11.61% 的 Si/C/N 纳米粉体进行 X 射线衍射分析, 结果如图 2. 由图可见, 粉体的特征衍射峰清晰可辨, 由特征衍射峰可以确定在粉体中同时存在 SiC、Si₃N₄ 和 C 三种晶相. 其中 SiC 占绝大多数.

3.2 Si/C/N 纳米粉体的介电性能

图 3 为掺入比为 7% 的 Si/C/N 纳米粉体的介电常数随作用频率的变化曲线. 由图可见, 在 8~18GHz 频率范围内, 粉体介电常数的实部 ϵ' 基本在 8.78~7.95 范围内波动, 介电常数的虚部 ϵ'' 在 3.55~3.40 范围内波动, 介电损耗角正切为 $\tan\delta = 0.41 \sim 0.40$. 随频率逐渐增

大, 粉体的介电常数的实部、虚部和介电损耗角正切均出现减小的趋势, 即所谓的频响效应^[10]. 一般而言, 具有频响效应的吸收剂有助于扩展吸波频带, 是吸波材料研究中较为关注的一个方面. 本文所研制的吸收剂具有频响效应, 说明该吸收剂有可能在其应用中使吸波频带的展宽, 为扩大吸收剂的应用范围提供了较大的可能.

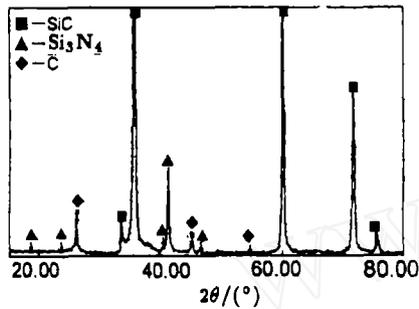


图 2 Si/C/N 纳米粉体的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of Si/C/N nano powder

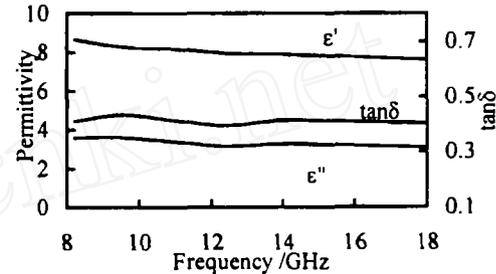


图 3 Si/C/N 纳米粉体的介电性能
Fig. 3 Dielectric properties of Si/C/N nano powder

3.3 吸波涂层的优化设计

材料的吸波性能可以用宏观的电磁理论进行分析. 在工程上通常是根据电磁场理论和电磁波的传输原理, 利用材料宏观的复介电常数 ($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$) 和复磁导率 ($\mu_r = \mu' - j\mu''$) 计算吸波材料的反射和传输特性, 并进行吸波材料的结构设计. 选择适宜的原料、配方和工艺路线, 可以制备出介电性能良好并且可以控制的 Si/C/N 纳米吸收剂, 依据吸收剂的介电参数, 再根据阻抗匹配设计原理, 对单层和多层涂覆型 Si/C/N 纳米吸波材料进行结构设计, 从而可以实现对所制备的 Si/C/N 纳米吸收剂的雷达波吸收特性进行科学的评价.

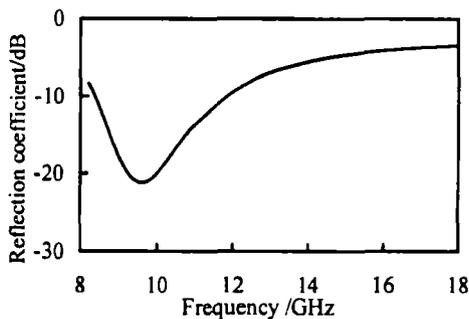


图 4 设计涂层厚度为 2.7mm 的单层吸波材料的 $R-f$ 曲线
Fig. 4 $R-f$ curve of single-layer radar absorbing coating with the designed depth of 2.7mm

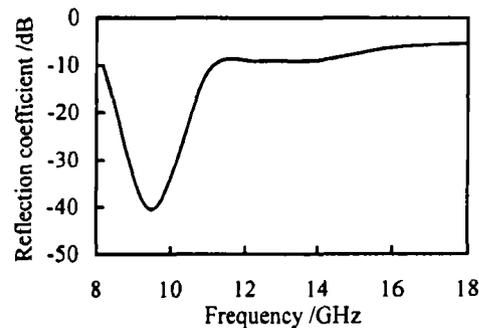


图 5 设计涂层厚度为 2.8mm 的双层吸波材料的 $R-f$ 曲线
Fig. 5 $R-f$ curve of double-layer radar absorbing coating with the designed depth of 2.8mm

对于选定的吸收剂, 利用阻抗匹配原理进行优化设计, 分别设计了单层和双层吸波材料. 优化设计的结果有多种, 我们只选取其中的一组数据. 当单层吸波材料的设计厚度为 2.7mm 时, 在 8~18GHz 范围内反射率随频率的变化曲线如图 4 所示. 由图可见, 依据氮原子百分含量为 11.61% 的 Si/C/N 纳米粉体的电磁参数设计的单层吸波材料在 8~18GHz 频率

范围内反射率达到 -5dB 的频宽为 7GHz, 在 8~18GHz 范围内反射率均达到 -4GHz, 峰值反射率为 -21.1dB.

以介电常数的实部 ϵ' =7.22, 虚部 ϵ'' =0.15 的玻璃陶瓷为表层, 制备的吸收剂和石蜡的混合物为底层设计双层吸波涂层, 图 5 为设计涂层厚度为 2.8mm 的双层吸波材料的 $R-f$ 曲线, 图中在 8~18GHz 频率范围内电磁波的反射率均 <-5dB, 反射率 <-8dB 的频带为 6GHz. 峰值反射率为 -40.5dB. 与图 4 相比, 双层材料在 8~18GHz 范围内对电磁波的反射率要大于单层材料的反射率, 所以其吸波效果要好于单层材料.

从以上设计结果可以看出, 当掺入比为 7wt% 时, 用所研究的吸收剂设计的吸波材料的吸波效果还不是很好, 要设计出吸波效果更好的吸波材料, 必须采用更高的掺入比.

4 吸波机理讨论

材料的物理特性在很大程度上取决于组成材料的化学成分、相组成、各单元的三维立体结构(如晶型和各单元的内在联系). Si/C/N 纳米吸收剂的物理特性, 特别是其介电特性, 与粉体的化学组成、相组成有着密切的联系. 材料的吸波特性取决于材料的微观结构, 导体、半导体、磁性、非磁性材料由于材料微观结构不同, 所以吸收电磁波的机理也不相同.

在所采用的粉体中, 由于 Si/C/N 纳米粉体的 N 含量较低, 其中元素以 Si 和 C 为主, 粉体粒径很小, Si、C 和 N 原子几乎是原子尺度的混合, SiC 形核时易于将 N 原子固溶到 SiC 的晶格中, 形成 SiC(N) 固溶体纳米微晶, 用 HRTEM 附带的 EDXS 已经证实在晶粒较小的 SiC 微晶 ($\leq 100\text{nm}$) 中固溶有 N 原子^[10]. Si/C/N 纳米吸收剂能够吸波的主要原因是在吸收剂中形成的 SiC 晶格中固溶了 N 原子, 固溶的 N 原子在晶格中取代 C 原子的位置形成晶格缺陷. 在正常的 SiC 晶格中, 每一个碳原子分别与周围四个相邻的硅原子以共价键相连接, 同样每一个硅原子也与周围的四个碳原子分别形成共价键. 当氮原子取代碳原子进入碳化硅中后, 由于 N 只有三价, 只能与三个硅原子成键, 而另外的一个硅原子将剩余一个不能成键的价电子, 形成一个带负电的缺陷^[11]. 由于原子的热运动, 这个电子可以在 N 原子周围的四个硅原子上运动, 从一个硅原子上跃迁到另一个硅原子上, 在跃迁过程中要克服一定的势垒, 但不能脱离这四个硅原子组成的小区域, 因此, 这个电子也可以称为“准自由电子”. 在电磁场中, 这种“准自由电子”的位置随电磁场的方向而变化, 导致电子位移, “准自由电子”从一个平衡位置跃迁到另一个平衡位置, 要克服一定的势垒, 从而运动滞后于电场, 出现强烈的极化弛豫, 这种极化弛豫是损耗电磁波能量的主要原因.

5 结论

1. 采用 CVD 法制备了氮原子百分含量为 11.61% 的 Si/C/N 纳米粉体, 粉体形貌直径为 80~100nm 的球形颗粒, XRD 分析确定粉体的组成以 SiC 为主, 含少量 Si_3N_4 和 C.
2. 对氮原子百分含量为 11.61% 的纳米粉体的介电常数进行了测试, 发现随作用频率增大, 粉体的介电常数的实部和虚部均呈减小的趋势, 介电损耗角正切也表现出相同的变化规律, 说明粉体具有频响效应, 有利于展宽吸波频带.
3. 依据粉体的介电常数, 优化设计了单层和双层吸波涂层. 厚度为 2.7mm 的单层吸波涂层, 在 8~18GHz 频率范围内反射率达到 -5dB 的频宽为 7GHz. 设计厚度为 2.8mm 的双

层吸波涂层, 在 8~18GHz 频率范围内电磁波的反射率均 <-5dB, 反射率 <-8dB 的频带为 6GHz. 双层吸波涂层的吸波效果好于单层吸波涂层.

4. 根据实验数据, 对 Si/C/N 纳米粉体吸波的机理进行了解释, 认为 SiC 晶格中氮原子的掺杂是纳米粉体吸波的主要机制.

参考文献

- [1] 黄婉霞, 陈家钊, 毛健等. 功能材料, 1999, **30(1)**: 105-106.
- [2] 严东生 (YAN Dong-Sheng). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, **10(4)**: 153-158.
- [3] 李树尘, 陈成树. 现代功能材料应用与发展, 第一版. 成都: 西南交通大学出版社, 1994, 288
- [4] 吴小光, 车晔秋. 国外微波吸收材料, 第一版. 长沙: 国防科技大学出版社, 1992. 143
- [5] 科夫涅里斯特著. 蔡德录, 刘承钧译. 微波吸收材料, 北京: 科学出版社, 1985. 110
- [6] 王 军. 含过渡金属的碳化硅纤维的制备及其电磁性能, 国防科技大学博士学位论文, 1997.
- [7] Niikara K, Suganuma K, Nakahira A, et al. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1990, **9**: 59-67.
- [8] Niihara K. *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metall.*, 1990, **37**: 348-357.
- [9] 江东亮, 陆忠乾, 黄政仁, 严东生 (JIANG Dong-Liang, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1997, **12(3)**: 358-362.
- [10] 赵东林. 耐高温雷达波吸收剂的制备及其性能研究, 西北工业大学博士学位论文, 1999.
- [11] Suzuki M, Hasegawa Y, Aisawa M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78(1)**: 83-89.

Dielectric Properties of Si/C/N Nano Powders

JIAO Huan, LUO Fa, ZHOU Wan-Cheng

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Si/C/N nano powders with 11.61% nitrogen were prepared by CVD. XRD pattern and permittivity of the powders were investigated. On the basis of permittivity of the powders, radar absorber structures of single- and double-layer were designed. A single-layer absorber coating with a reflection coefficient less than -5dB in the frequency range of 8~15GHz was designed with a thickness of 2.7mm. A double-layer radar absorber coating with a reflection coefficient less than -5dB in the frequency range of 8~18GHz was also designed with a thickness of 2.8mm. The range of the reflection coefficient being less than -8dB was 6GHz for the designed double-layer radar absorber. The radar absorbing mechanism of Si/C/N nano powders was also interpreted. The SiC microcrystalline in the nano composite powder dissolves a great deal of nitrogen. The charged defects are caused by N atoms occupying the sites of C in SiC moved in response to the electric field. The dielectric relaxation caused by the charged defects moved in response to the electric field is the main way of the Si/C/N nano powders with absorbing properties.

Key words Si/C/N nano powder; permittivity; structure design; absorbing mechanism