

电磁波吸收材料的研究进展

陈雪刚¹, 叶 瑛¹, 程继鹏²

(1. 浙江大学 海洋科学与工程学系, 杭州 310028; 2. 浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘 要: 吸波材料是武器装备的重要材料之一, 目前朝着“厚度薄、密度低、频段宽、吸收强”的方向发展. 本文综述了吸波材料的最新研究方法进展, 并提出了现有研究中存在的不足及进一步研究的方向. 目前吸波材料的主要研究方向是制备纳米复合吸波材料, 对吸波材料进行表面改性或掺杂改性, 以及改变材料的微观形貌和结构设计等. 然而现有的研究集中在常规吸波材料上, 以摸索性的应用研究为主, 缺乏理论的指导和突破性的创新. 进一步的研究应以电磁波吸收理论为基础, 开发纳米复合吸波材料以及具有结构设计的纳米复合吸波材料, 并大力开展智能吸波材料与结构以及超材料吸波材料的研究与开发.

关 键 词: 吸波材料; 铁氧体; 羰基铁; 碳纳米管; 纳米复合材料; 超材料; 综述

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Recent Progress in Electromagnetic Wave Absorbers

CHEN Xue-Gang¹, YE Ying¹, CHENG Ji-Peng²

(1. Department of Ocean Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Electromagnetic wave absorbers (EMWAs) (*i.e.* microwave wave absorbers) are important materials for military equipment. Ideal EMWA should exhibit thin matching thickness, low density, broad bandwidth, and strong EM absorption. The recent advances of EMWA were reviewed in this study, and the shortcomings in current studies and approaches for further researches were suggested. Recent researches on EMWAs are mainly focused on the preparation of nanocomposites, doping or surface modification, and changing the micro-morphology and structures of EMWA. However, these studies concentrated on traditional EMWAs and applied researches, which lack of theoretical guidance and breakthrough innovations. Further investigations should pay more attention on the nanocomposites and nanocomposites with structure designing under the guideline of electromagnetic wave theory. Moreover, smart materials and structures and metamaterials are promising EMWAs with excellent properties.

Key words: electromagnetic wave absorber; ferrite; iron carbonyl; carbon nanotube; nanocomposites; metamaterials; review

电磁波吸波材料, 即吸波材料是武器装备的重要材料之一. 吸波材料可以大幅降低飞行器的雷达散射截面, 从而提高其生存防御能力和总体作战性能. 自 20 世纪 60 年代以来, 吸波材料受到了更多的关注, 成为各国军方研制的热点. 采用了吸波材料的军事装备在冷战期间和冷战后的局部战争如海湾战争、科索沃战争、伊拉克战争中大放异彩.

吸波材料的分类方法较多, 根据成型工艺和承载能力, 可分为涂覆型和结构性吸波材料两种; 根

据吸波机理, 可分为电损耗型、磁损耗型以及手性材料、纳米材料等其它损耗型吸波材料. 本文综述了这些吸波材料的最新研究进展, 并提出了目前吸波材料研究中存在的问题以及进一步的研究方向.

1 吸波材料的工作原理

吸波材料通过将电磁波转换为热能或其它形式的能量实现对入射电磁波的有效吸收. 在具体评价

吸波材料的吸波性能时, 需要同时考虑衰减特性和阻抗匹配特性^[1-2]. 衰减特性是指尽量提高材料电磁参数的虚部以损耗更多的入射电磁波, 而阻抗匹配特性是指通过创造特殊的边界条件, 使入射电磁波在材料介质表面的反射最小而尽可能多地进入材料内部(如图 1). 目前一般使用反射率 R 以及 $R < -10$ dB 的频宽来表示材料的吸波性能. 根据传输线理论, 电磁波由阻抗为 Z_0 的自由空间垂直入射到阻抗为 Z 的介质材料表面时, 反射率 $R(\text{dB})$ 为:

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \left(Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}}, Z = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \right)$$

对于有限厚度的单层吸波介质, 采用以下公式进行波阻抗 Z 的计算:

$$Z = Z_0 \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} \tanh(i \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu \varepsilon})$$

其中: ε_0 和 μ_0 分别为自由空间的复介电常数和复磁导率; ε 和 μ 分别为材料的相对复介电常数和复磁导率. f 为电磁波频率, d 为吸波层厚度, c 为光速.

根据材料的吸波机理, 吸波材料一般可分为电损耗型、磁损耗型和其它损耗型等三种. 导电高聚

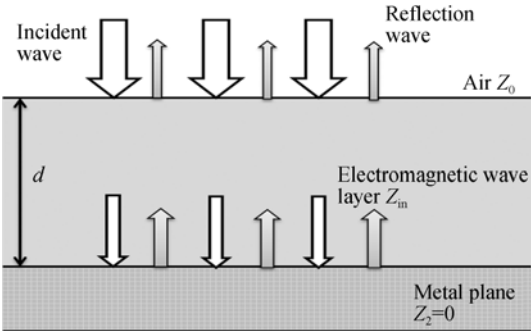


图 1 吸波材料的工作示意图
Fig. 1 Sketch map of electromagnetic wave absorber

物、石墨等导电性强的材料的吸波机理主要为电损耗, 包括导电损耗和介电损耗两部分, 主要来源于电子极化、原子极化、固有电偶极子取向极化和界面极化等. 电损耗型吸波材料一般具有密度低、强度高、耐高温等优点, 但其吸波性能较差、吸波频带较窄. 铁氧体、羰基铁、氮化铁等磁性材料的吸波机理主要为磁损耗, 磁损耗可分为涡流损耗、磁滞损耗和剩余损耗等三类. 磁损耗型吸波材料吸收强、频带宽, 但其最大的缺点是密度较大、稳定性较差(表 1). 此外, 随着科技的发展, 还出现了手性材料、纳米材料和超材料等其它损耗型吸波材料.

2 电损耗型吸波材料

2.1 导电高聚物

导电高聚物是具有 π 电子共轭体系的高聚物经化学或电化学掺杂后由绝缘体转变为导体的高聚物的总称. 目前普遍认为导电高聚物能够导电是因为导电高聚物经掺杂后其链结构上存在激发子, 激发子的存在和跃迁使其具有了导电性^[3]. 导电高聚物的电导率可在绝缘体、半导体和金属态范围内变化, 当其电导率 σ 在 $10^{-4} \sim 1$ S/m 之间时, 材料呈半导体特性, 具有良好的吸波性能^[4]. Stein 等^[3]研究了聚吡咯在 1.0~2.0 GHz 范围内对电磁波的吸收性能, 发现其最高衰减可达 -26 dB; 对聚苯胺和聚噻吩的吸波研究表明, 其对 X 波段电磁波的反射率均在 -10 dB 以下^[5].

导电高聚物作为吸波材料具有可分子设计和合成、密度低、力学性能好、组分易控制、导电率范围宽等优点. 然而, 单独的导电高聚物材料还存在吸波频段较窄、制备工艺要求严格、高温稳定性

表 1 吸波材料的分类及特征
Table 1 Classification and characteristics of EMWAs

Categories		Low density	Broad bandwidth	Strong absorption	High mechanical performance	Low cost	Thermal and chemical stabilities
Dielectric loss EMWAs	Conductive polymers	✓	×	×	✓	×	×
	Carbon	✓	×	×	✓	✓	✓
	SiC fibers	✓	×	×	✓	×	✓
Magnetic loss EMWAs	Ferrites	×	✓	✓	×	✓	×
	Iron carbonyl	×	✓	✓	×	×	×
	Ultrafine metallic powder	×	✓	✓	×	×	×
Other EM-WAs	Chiral materials	✓	×	×	—	—	—
	Plasma EMWA	—	✓	✓	—	×	—
	Nanomaterials	✓	✓	✓	✓	×	×
	Honeycomb EMWA	✓	✓	✓	×	×	—

差和电磁吸收特性较低等缺点。目前人们对导电高聚物的研究主要集中在导电高聚物的复合材料上。例如, 将聚苯胺插层进入蒙脱石晶格内部^[6], 形成聚苯胺/蒙脱石纳米复合物, 与纯聚苯胺相比, 聚苯胺/蒙脱石复合物的吸波性能更强。

目前导电高聚物材料的吸波频带还较窄, 要实现其实用化, 还需通过研究其掺杂机理与方法、探索导电高聚物复合材料的最佳结构组成, 以满足吸波材料强吸收和宽频段的要求。

2.2 碳系吸收剂

碳系吸收剂主要包括石墨和炭黑、实心碳纤维和中空碳纳米管等。碳系吸收剂具有原料来源广泛、制备工艺简单、密度低、电导率高、吸附性能强等优点, 常被用作强吸收吸波材料的载体、多层吸波体的匹配层等。

石墨和炭黑常被用来与高分子材料复合, 以调节高分子复合材料的导电率, 从而提高吸波效果; 复合材料的电导率随炭黑和石墨浓度的增高而增大, 在 X 和 Ku 波段具有良好的吸波性能^[7]。

碳纤维是由有机纤维或低分子烃气体加热而成的纤维状碳材料, 具有密度低、强度大、热膨胀系数小等优点, 主要通过电损耗和电磁波在纤维之间的散射衰减入射电磁波。目前单独应用于吸波材料的碳纤维主要是低温处理的短切碳纤维^[8]。

碳纳米管是由碳原子组成, 似石墨原子层弯曲成管状结构的新型碳材料。碳纳米管具有耐热、耐腐蚀、耐热冲击、传热和导电性好、高温强度高、密度低等优点。由于碳纳米管具有高比表面积以及大量可以使界面极化的悬挂键, 加上其宏观量子隧道效应, 碳纳米管具有良好的吸波性能^[9]。

然而由于碳系吸收剂的介电常数较大, 造成在单独使用时吸波层的阻抗匹配特性较差, 存在吸收频带窄、吸收性能弱等缺点。目前一般将其与磁损耗型吸收剂如铁氧体、羰基铁、单质金属微粒等复合制成复合材料, 以达到低密度和强吸收的目的。例如, 目前应用于吸波材料的碳纤维一般为表面包覆有金属涂层、无机非金属陶瓷涂层^[11]或高分子涂层的碳纤维^[12]或经掺杂改性的碳纤维^[13]。将碳与单质金属^[14]和金属合金^[15]复合后, 所得复合材料的吸波性能均优于单一使用时的性能。由于碳纳米管的限域作用, 可以使碳管内的物质稳定化, 通过研究和开发碳纳米管包裹材料还可以得到高性能的吸波材料。例如, 在 2~18 GHz 范围内, 5wt%填充率时, 包裹了 Sn 纳米晶的多壁碳纳米管(图 2)的复介电常数和电损耗角正切都得到了显著的提高^[10]。在碳纳

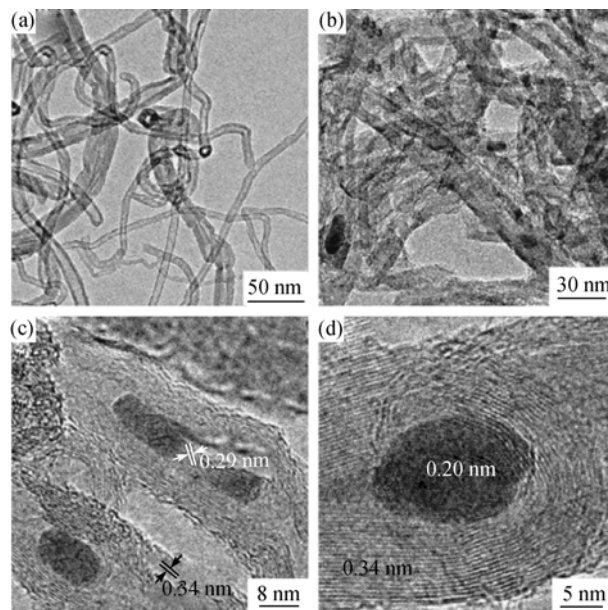


图2 MWCNTs (a)和 Sn 填充 MWCNTs (b)的 TEM 照片; (c), (d)Sn 填充 MWCNTs 的 HRTEM 照片^[10]

Fig. 2 TEM images of (a) raw MWCNTs and (b) Sn-filled MWCNTs; (c) and (d) HRTEM images of the Sn-filled MWCNTs^[10]

米管中包裹 Fe 后, 当填充率为 20wt%时, 其介电常数下降, 而磁导率及磁损耗角正切得到有效的提高, $R < -10$ dB 的带宽为 2.9 GHz, 最低反射率为 -31.7 dB^[16]; 包裹了 Fe 的碳纳米管与铁氧体复合后, 其吸波性能大于单纯的铁氧体或碳纳米管, 当铁氧体浓度为 60wt%时, 最低反射率可达 -50.5 dB^[17]。此外, 碳纳米管包裹 Ag、 Er_2O_3 、Co^[18-19]、 SiO_2 ^[20]等复合吸波材料也得到了研究与开发。

2.3 SiC

SiC 吸波材料的应用形式多以 SiC 纤维为主。SiC 纤维是国内外研制和生产的最重要的耐高温陶瓷吸波纤维, 具有高强度、高模量、耐高温、耐腐蚀、抗氧化、抗蠕变、低密度等特点。SiC 纤维是一种宽带隙半导体, 其电阻率可调, 因而在多层吸波体中即可用作透波层, 又可用作损耗层。

由于 SiC 纤维的电阻率可调、力学性能优异且耐高温, 前人对 SiC 纤维用于耐高温结构吸波材料进行了深入的研究。目前通常采用表面改性、掺杂改性和高温处理等方法^[21]调整 SiC 纤维的电阻率。

SiC 纤维具有密度小、耐高温性能好和吸收频带宽等优点, 但其较低的吸波效率限制了其在吸波材料领域的应用。通过掺杂处理形成 SiC 复合材料可以有效地提高材料的吸波性能^[22], 例如采用聚碳硅烷前驱体法制备的 SiC/CNTs 纳米复合材料^[23]具

有优异的吸波性能, 当聚碳硅烷的含量为 15wt% 时, 复合材料具有最高的介电常数和损耗角正切, $R < -15$ dB 的带宽可达 11 GHz. 将 Al 掺杂进入 SiC 粉体中^[24], 当 Al 的掺杂量为 30% 时, 材料在 8.2~12.4 GHz 具有最高的介电常数和介电损耗. 此外, 在 SiC 微粒外包覆一层 Ni^[25] 后同样可以增强 SiC 的介电常数和介电损耗.

3 磁损耗型吸波材料

传统的磁损耗型吸波材料主要包括铁氧体、羰基铁及多晶铁纤维、超细金属粉和氮化铁等. 这些磁损耗型吸波材料具有磁导率和磁损耗高、阻抗匹配特性好、吸波性能强等优点, 是最具有实际应用价值的吸波材料. 本节着重介绍铁氧体、羰基铁、超细金属粉以及其他磁性吸收剂的研究现状, 存在的不足以及发展方向.

3.1 铁氧体

铁氧体具有价格低廉、制备工艺简单、吸波性能好等特点, 是目前研究较多且比较成熟的吸收剂. 铁氧体对电磁波的损耗同时包括介电损耗和磁损耗, 其中最主要的损耗机制为剩余损耗中的铁磁自然共振吸收^[26]. 铁氧体吸波材料通常可分为立方晶系尖晶石型(AFe_2O_4)、稀土石榴石型($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)和六角晶系磁铅石型($\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$)等三种, 其中六角晶系铁氧体因具有片状的结构、较高的磁晶各向异性场 H_k 以及具有较高的自然共振频率 f_m , 成为优异的高频段微波吸收材料. 不同的六角晶系铁氧体具有不同的频率特性和温度稳定性, 其中 M 型和 W 型铁氧体的自然共振频率较高, 而 Z 型和 M 型的温度稳定性较好. Ba 系 M、W 和 Z 型六角铁氧体是目前国内外研究较多的铁氧体吸收剂.

铁氧体的吸波性能主要取决于其组分配方、制备工艺和形貌等. 研究发现, 改变 Ba-M 型铁氧体中掺杂物 Ti 和 Mn 的含量, 可以改变其 μ'' , 从而在很大程度上达到阻抗匹配的目的^[27]. 采用 Co、Ti 取代部分 Ba 铁氧体^[28], 可以破坏铁氧体的结晶过程, 从而影响了其磁性能和吸波性能, 其在 Ku 波段 $R < -20$ dB 的带宽达 2.5 GHz^[29]. 在铁氧体中适量掺杂部分其它稀土元素如 La、Ce、Nd、Sm 或 Dy 等, 都可以提高铁氧体在高频段的吸波性能, 并拓宽其吸收频带^[30-31]. 在制备工艺方面, Ni-Zn 铁氧体的粒径及其对电磁波的反射率均随煅烧温度的升高而增大^[32]. 而在形貌方面, Song 等^[33]研究了 Mn-Zn 铁氧体的粒径对其吸波性能的影响, 发现在 2~18 GHz

其吸波性能随平均粒径的增大、匹配频率的降低而降低. Pullar 等^[34]采用 Sol-Gel 工艺制备了微米级的铁氧体纤维, 通过测量体积百分比为 30% 的磁参数, 得出磁导率实部为 0~12, 虚部为 0~6.

由于铁氧体具有良好的频率特性, 磁导率较高、介电常数较小, 适合用作匹配层, 在低频段拓宽频带方面具有良好的应用前景. 然而铁氧体的温度稳定性较差、密度很高, 限制了其在隐身飞行器中的应用. 为了克服这些不足, 一般通过将铁氧体与碳材料、高分子和其它磁损耗吸收剂复合.

将铁氧体与密度低、电损耗的碳材料或导电高分子复合, 不仅可以大幅降低材料的密度, 还可拓宽其吸波频带, 提升吸波性能. Wu 等^[35]的研究表明, 将竹炭与铁氧体复合后材料呈现超顺磁性, 其吸波性能比单一的竹炭或铁氧体都要强. 采用聚苯胺 (PANI) 包覆铁氧体颗粒^[36], 结果表明, PANI 与铁氧体之间存在化学键合作用, 其吸波性能与被包覆铁氧体的含量关系密切, 当铁氧体的质量百分含量为 15% 时材料的吸波性能最佳.

此外, 铁氧体还可与其它各种有助于增强其吸波性能或降低其密度的材料复合. 将羰基铁与 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 复合后, 其吸波涂层厚度小于达到同等吸波性能时羰基铁粉体的厚度, 厚度为 0.8mm 时最低反射率为 -12.4 dB^[37]. Chen 等^[38]制备了多孔的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 纳米棒 (图 3), 这种材料是良好的电损耗与磁损耗的互补体, 可以作为性能良好的吸收剂. Tang 等^[39]制备了 Fe 掺杂 ZnO 包覆的 Ba 铁氧体复合材料, 结果表明 ZnO 层对复合材料的电磁参数具有重要的影响, 通过调节 ZnO 层可调整其微波吸收性能. 将 $\alpha\text{-Fe}$ 与 Z 型 Ba 铁氧体复合后^[40], 由于形

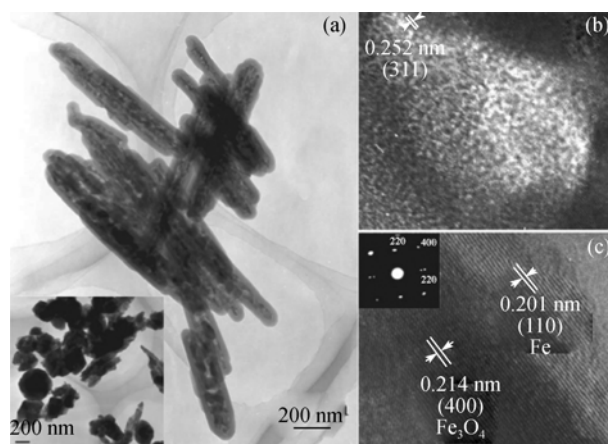


图 3 多孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2$ 纳米棒的 TEM 照片^[38]

Fig. 3 TEM images of (a) porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2$ core/shell nanorods. The inset: products without SiO_2 shells (b) a pore in the core/shell structures; (c) HRTEM image and the corresponding SAED pattern of the core^[38]

状各向异性和交换偏置, 其矫顽力高于 α -Fe 和 Z 型 Ba 铁氧体, 具有优异的吸波性能。

3.2 羰基铁

羰基铁是一种典型的磁损耗型吸收剂, 具有磁损耗角大、吸波能力强等优点, 其主要通过热解五羰基铁($\text{Fe}(\text{CO})_5$)制得, 是目前最为常用的雷达波吸收剂之一。

然而在单独使用时, 羰基铁吸波材料也存在比重过高、匹配厚度大等缺点, 目前一般是将羰基铁制成复合吸波材料(如前所述)或多晶铁纤维^[41]应用于吸波材料中。多晶铁纤维以羰基铁单丝为主, 其电磁波损耗机理为涡流损耗、磁滞损耗和介电损耗, 在外界交变电场的作用下, 纤维内的电子产生振动将部分电磁能转化为热能从而达到衰减电磁波的目的。多晶铁纤维具有密度小、频带宽、吸收性能好、斜入射特性好等优点, 通过调节纤维的长度、直径和排列方式等可以改变其电磁参数^[42]。多晶铁纤维表面的电阻率非常低, 使用时易在吸波涂层内部形成导电网络从而降低其吸波效率, 在实际应用中可以通过表面改性等处理提高其表面电阻率。羰基铁吸波材料及多晶铁纤维在雷达波吸收方面具有广阔的应用前景。

3.3 超细金属粉

超细金属粉是指粒径处于亚微米~纳米级别的单质金属或金属合金微粒, 主要通过磁滞损耗和涡流损耗等磁损耗机制衰减电磁波, 其透波性和吸波性能取决于其粒度^[43]。当金属微粉的粒度过大时(如超过 30 μm), 由于金属表面的趋肤效应限制了电磁波进入其内部, 成为电磁波的强反射体。而当金属微粒的粒径与电磁波的趋肤深度在一个数量级或不多于一个数量级时, 其吸收电磁波能量的效率最高。

超细金属粉吸波材料具有密度小、居里温度高、热稳定性好、磁导率和介电常数大等优点, 得到了广泛的应用。目前用作吸波材料的超细金属粉主要有 Fe、Co、Ni 及其复合金属粉如铁镍合金、钴镍合金等, 并集中在金属合金的掺杂与复合的研究上。CoFe 纳米颗粒的磁导率实部 μ' 随粒径的减小而增大, $R < -10$ dB 的频宽约 6 GHz^[44]。Wu 等^[45]研究了 0.1~8.0 GHz 范围内 $\text{Fe}_{90}\text{M}_{10}$ (M=Fe, Co, Ni, Si 等) 纳米合金粉末的电磁参数, 粉末的高频磁导率普遍优于传统的羰基铁和铁粉等材料。对 FeCo 合金的研究表明, FeCo 合金的磁导率随 Co 含量的下降而下降, 且 2~3 倍于尖晶石型铁氧体, 理论最低反射率可达 -44.8 dB^[46]。通过化学气相冷凝和空气氧化处理制备的 α -Fe(N) 纳米颗粒^[47], 在 4~18 GHz 范围内

对电磁波的衰减可在 20 dB 以上, 是一种宽频带、强吸收的电磁波吸收剂。对 NiAg 合金纳米颗粒的研究表明, 在金属镍中加入 Ag 后, 其微波吸收峰向低频移动, 同时出现了两个吸收峰^[48]。将 30 nm 的 FeCo 合金与 15 nm 的 Y_2O_3 复合, 在 1~10 GHz 范围内, 其电参数较小且稳定, $R < -10$ dB 的频宽为 5.4 GHz, 最低反射率达 -43 dB^[49]。

超细金属粉的最大缺点在于其抗氧化、耐酸碱能力差, 介电常数较大、频谱特性差, 制备技术难度大、成本高。因此, 如何提高超细金属粉的抗氧化及抗腐蚀性以及降低介电常数是未来研究的重点。

3.4 其它磁性吸收剂

随着磁损耗型吸波材料由各向同性的球形颗粒向各向异性的纤维、薄膜方向发展, 由磁性不连续的颗粒、纤维向磁性连续的薄膜方向发展, 由磁性多晶结构向磁性非晶、纳米晶方向发展^[50], 除了铁氧体与超细金属粉等磁性颗粒材料外, 其它磁性材料如氮化铁、磁性纤维、磁性薄膜等在吸波材料领域也得到了广泛的研究与应用。

氮化铁是一种新型的磁性材料, 其中 Fe_4N 的比饱和磁化强度为 193 Am^2/kg , 仅稍低于纯铁, 居里温度为 767 K, 呈金属型导电^[51]。经钝化后的 Fe_4N 的化学稳定性优于铁粉。从其磁性能和抗氧化性来看, Fe_4N 是一种潜在的优秀吸波材料, 如 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合材料^[52]的 $R < -20$ dB 吸收带宽为 3.8 GHz, 在 1.8 GHz 最低反射率可达 -55 dB。

在磁性非晶材料方面, Malliavin 等^[53]研究了 $\phi 3 \sim 12 \mu\text{m}$ 的钴基非晶磁性纤维, 发现其在 1~18 GHz 范围内的本征磁导率虚部为 0~200 之间。对非晶态合金-环氧复合物的吸波性能研究^[50]发现, 降低非晶合金的粒径和含量可以提高响应频率并降低匹配厚度。研究还发现, $\alpha\text{-Fe}/\text{非晶 C}$ 和 $\text{Fe}_2\text{B}/\text{非晶 C}$ ^[54]的 μ'' 在 1~9 GHz 出现了一个宽峰, 两种非晶态复合材料在 4~16 GHz 范围内均具有良好的吸波性能。

在磁性薄膜方面, 将软磁金属、氧化物等吸波材料溅射在有机薄膜上, 通过热处理后材料在高频范围内具有优异的吸波能力。例如利用化学镀法在空心陶瓷基体上沉积 Co 和 Co-Fe 薄膜, 得到的吸波薄膜具有很强的吸波性能, 并可通过调节薄膜中 Co 的含量改变吸波材料的吸收峰和频谱效应^[55]。

4 其它吸波材料

4.1 手性材料

手性(Chiral)是指一个物体与其镜像不存在集

合关系对称性,且不能通过任何操作使物体与其镜像完全重合的现象.目前一般认为,手性材料能够减少入射电磁波的反射并利用其旋光色散性吸收电磁波^[56].与其它吸波材料相比,调整手性材料的手性参数 ζ 比调节介电常数 ε 和磁导率 μ 更容易;手性材料的频率敏感性比介电常数和磁导率小,易于拓宽频带^[57].因此手性吸波材料具有吸收效率高、吸收频带宽、易实现阻抗匹配等优点,并可通过调节旋波参量来改善其吸波特性.

目前研究的手性吸波材料是在基体中掺杂手性物质形成的手性复合材料,还未发现天然微波范围内的手性材料.Tretyakov 等^[58]从理论上计算了含单圈螺旋体的手性复合材料的电磁波吸收性能,发现在 1~12 GHz 范围内材料的最大吸收率可达-35 dB. Sun 等^[59]在 Fe_3O_4 /聚苯胺复合体中加入手性体后,样品的最低反射率从-17.8 dB 下降到-25 dB.目前手性材料在吸波领域中的应用还比较有限,主要原因是其吸波机理尚不清楚.因此,对手性材料的吸波机理研究势在必行.

4.2 等离子体吸波材料和结构

等离子体吸波材料和结构^[60]是在飞行器上加载含有放射性元素的等离子体发生器;与电磁波发生作用时,等离子体发生器发生电离作用,在飞行器表面产生离子云,使电磁波被吸收或发生绕射,从而达到隐身的目的.这种吸波技术不仅解决了吸波涂层厚度和质量方面的局限性,还具有适应频带宽、吸收率高、使用方便、有效时间长等优点.然而其对人体有害的放射性元素限制了其应用.

4.3 蜂窝状吸波结构

蜂窝状吸波结构^[61]:具有质量轻、适应复杂内外形、吸波频率高、使用方便、频率范围宽、密度小等优点,是理想的雷达吸波结构复合材料.蜂窝状吸波材料的最大缺点是机械性能较差,难以应用到吸波涂层中.

4.4 电路模拟型吸波材料和结构

电路模拟型吸波材料和结构(Circuit Analysis - RAMs, CA-RAMs)是在吸波材料中放置周期性金属条、栅或片构成的薄片而成,具有宽频谱、强吸收、密度低等优点.根据其吸波特性是否可调,可分为主动式和被动式 CA-RAMs^[62].目前常见的 CA-RAMs 由氧化铟锡(ITO)和高聚物组成,其吸波性能与 ITO 的方阻及其图案和几何尺寸具有很大的关系^[63].目前人们对 CA-RAMs 的研究还处在探索阶段,并朝着实用化的方向发展.

5 新型吸波材料

5.1 智能吸波材料和结构

智能材料和结构是指具有感知功能、信号处理功能 and 自我指令,并对信号做出最佳响应功能的一种新型吸波材料.由于智能材料和结构可根据环境变化调节自身结构和电磁特性并对环境做出最佳响应,不仅可以提高飞行器的隐身性能,还可增加功能,降低重量,为吸波材料的设计提供了新的思路.目前研究中的智能材料和结构种类较多,包括金属合金、碳纳米管等^[64-65],但其在吸波材料领域中的应用还较有限,需要对其进行大力开发和研究.

5.2 超材料吸波材料

超材料是指具有超常物理性质的复合结构或材料,目前研究中的超材料包括左手材料、光子晶体和超磁性材料等.其中由于左手材料在一定频段下同时具有负的磁导率和介电常数,而超磁性材料同时具有高的磁导率和介电常数,其在吸波材料领域具有极佳的应用前景.目前的理论研究表明超材料尤其是左手材料对微波具有极佳的电磁波吸收或屏蔽性能^[66-67],有待于深入开展其在吸波材料中的应用研究.

5.3 纳米吸波材料

由于纳米材料的界面组元所占比例大,表面原子比例高,不饱和键和悬挂键多;纳米材料的量子尺寸效应使电子能级分裂,而分裂的能级间距正处于微波的能量范围;磁性纳米粒子还具有较高矫顽力引起的磁滞损耗.因此,纳米材料具有极高的电磁波吸收性能,兼具吸波频带宽、密度低、厚度薄、兼容性好等优点.

目前人们对纳米吸波材料的研究主要集中在低维纳米材料和纳米复合材料上.低维纳米材料是指一维(纳米线、纳米管等)或零维(纳米微粒)的纳米材料,其比常规材料具有更强的吸波性能和更低的匹配厚度.如 Shi 等^[68]制备了空心的钴纳米链,研究发现这种空心链状结构使得材料在微波范围内具有两个介电响应峰,并在 13~18 GHz 范围呈现负磁导率.将 SiO_2 与吸波性能较差的 ZnO 复合后,形成笼状纳米结构,复合材料的吸波性能得到大幅提升^[69].

纳米复合材料也是吸波材料的研究热点之一.目前单一类型的材料难以满足吸波材料的“厚度薄、频段宽、质量轻、吸收强”的需求,因此可将多种材料进行复合以达到最佳效果.目前纳米复合吸波材料的研究主要集中在铁氧体复合、碳材料复合和碳化硅复合等三个方面,主要思路是通过复合电损耗

介质和磁损耗介质,以期得到同时具有电损耗和磁损耗的吸波材料,从而达到宽频带、强吸收、低密度的目的。

5.4 耐高温吸波材料

由于飞行器的某些特殊部位如飞机头锥等需要长期在高温条件下工作,而目前的常温吸波材料难以在高温下发挥作用。因此,耐高温吸波材料得到了广泛的关注。目前研究中的耐高温吸波材料以陶瓷基材料为主,包括 SiC 纤维、 Al_2O_3 纤维、碳纤维等^[70]。这类材料具有优异的力学性能和热物理性能,尤其具有耐高温、强度高、蠕变低、膨胀系数低、耐腐蚀、化学稳定性好等优点。

SiC 纤维是目前研究最多的耐高温吸波材料,通常采用表面改性、掺杂改性和高温处理等方法调整 SiC 纤维的电阻率和吸波性能。随着科技的进步,目前耐高温吸波材料朝着陶瓷基复合材料发展,如 SiC-C 纤维复合材料和 C-C 复合材料等。

6 结论

随着科学技术的发展和人们要求的提高,吸波材料朝着“厚度薄、密度小、吸收强、频段宽”的方向发展,然而现有的吸波材料往往存在频带窄、密度大、匹配厚度大等缺点。为了克服这些缺点,目前人们主要通过以下方式进行吸波材料的研究:

1) 制备复合型吸波材料:一般是将密度低的电损耗型材料与吸收强的磁损耗吸波材料相复合,通过调节电磁参数使其趋向阻抗匹配特性,从而达到低密度、强吸收和宽频带的效果。

2) 对常规吸波材料进行表面改性或掺杂改性:在电损耗型材料的表面包覆低介电常数的磁性材料层或高聚物层,或通过稀土掺杂等结构改性改变和调节材料的电磁参数,从而改善其吸波性能,拓宽其吸波频带。

3) 改变吸波材料的微观形貌和结构设计:将吸波材料制成纳米线状、中空管状或设计成蜂窝状、多层状、团簇状等,不仅可以改善其吸波性能,还可降低材料的密度,是一种极具潜力的提升吸波材料性能的方法。

然而目前的吸波材料研究仍集中在常规吸波材料上,并普遍以摸索性的应用研究为主,缺乏理论性的指导,因而并未得到实质性的突破。因此,要达到吸波材料“薄、轻、宽、强”的要求,以下研究是极具潜力的发展方向:

1) 复合材料综合了多种功能材料的优异性能,

是最易实现和设计的吸波材料之一;而材料形态上的纳米化将极大地增强材料的吸波性能。因此,在电磁波吸收理论的指导下,制备纳米复合吸波材料,并通过调节材料的结构组成、形貌以及电磁参数,将大幅降低材料的密度、增强材料的吸波性能。

2) 由于改变吸波材料的结构设计,如将吸波材料制成蜂窝状、多层状、团簇状等,不仅可以降低材料的密度,而且还能拓宽其吸波频段,并可在一定范围内调节材料的电磁参数和吸波性能。因此制备具有结构设计的纳米复合材料或智能材料也是吸波材料领域中极具潜力的发展方向。

3) 智能材料可根据环境变化调节自身结构以做出最佳反应;而超材料的超常物理性质可以获得超常的吸波性能。然而目前这两种材料在吸波材料中的应用还较少,因此应大力开展智能吸波材料和结构以及超材料吸波材料的研究。

参考文献:

- [1] Giannakopoulou T, Kompotiatis L, Kontogeorgakos A, *et al.* Microwave behavior of ferrites prepared via Sol-Gel method. *J. Magn. Mater.*, 2002, **246**(3): 360–365.
- [2] Cao M, Qin R, Qiu C, *et al.* Matching design and mismatching analysis towards radar absorbing coatings based on conducting plate. *Mater. Design*, 2003, **24**(5): 391–396.
- [3] Stein E R, Park J S. The EMI shielding of polypyrrole impregnated polymer composites. *Polym. Composite*, 1991, **12**(4): 289.
- [4] Phang S W, Daik R, Abdullah M H. Poly (4, 4'-diphenylene di-phenylvinylene) as a non-magnetic microwave absorbing conjugated polymer. *Thin Solid Films*, 2005, **477**(1/2): 125–130.
- [5] Lee W, Lee J, Kim C. Characteristics of an electromagnetic wave absorbing composite structure with a conducting polymer electromagnetic bandgap (EBG) in the X-band. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**(12): 2485–2489.
- [6] Huo J, Wang L, Yu H. Polymeric nanocomposites for electromagnetic wave absorption. *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**(15): 3917–3927.
- [7] Wen B, Zhao J, Duan Y, *et al.* Electromagnetic wave absorption properties of carbon powder from catalysed carbon black in X and Ku bands. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2006, **39**(9): 1960–1962.
- [8] Tang N, Zhong W, Au C, *et al.* Synthesis, microwave electromagnetic, and microwave absorption properties of twin carbon nanocoils. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(49): 19316–19323.
- [9] Thomassin J, Huynen I, Jerome R, *et al.* Functionalized polypropylenes as efficient dispersing agents for carbon nanotubes in a polypropylene matrix; application to electromagnetic interference (EMI) absorber materials. *Polymer*, 2010, **51**(1): 115–121.
- [10] Zhu H, Zhang L, Zhang L, *et al.* Electromagnetic absorption properties of Sn-filled multi-walled carbon nanotubes synthesized by pyrolyzing. *Mater. Lett.*, 2010, **64**(3): 227–230.

- [11] Cao M S, Song W L, Hou Z L, *et al.* The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites. *Carbon*, 2010, **48**(3): 788–796.
- [12] Park K, Han J, Lee S, *et al.* Fabrication and electromagnetic characteristics of microwave absorbers containing carbon nanofibers and NiFe particles. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, **69**(7/8): 1271–1278.
- [13] Shen G, Xu Z, Li Y. Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on W-type La-doped ferrite and carbon fiber composites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **301**(2): 325–330.
- [14] Liu Q, Zhang D, Fan T. Electromagnetic wave absorption properties of porous carbon/Co nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(1): 13110–1–3.
- [15] Han Z, Li D, Wang H, *et al.* Broadband electromagnetic-wave absorption by FeCo/C nanocapsules. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(2): 23114–1–3.
- [16] Zhao D, Li X, Shen Z. Preparation and electromagnetic and microwave absorbing properties of Fe-filled carbon nanotubes. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **471**(1/2): 457–460.
- [17] Gui X, Ye W, Wei J, *et al.* Optimization of electromagnetic matching of Fe-filled carbon nanotubes/ferrite composites for microwave absorption. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2009, **42**(7): 075002.
- [18] Zhao D, Li X, Shen Z. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Ag nanowires. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, **150**(2): 105–110.
- [19] Song W, Cao M, Hou Z, *et al.* High-temperature microwave absorption and evolutionary behavior of multiwalled carbon nanotube nanocomposite. *Scripta Mater.*, 2009, **61**(2): 201–204.
- [20] Zhang L, Zhu H, Song Y, *et al.* The electromagnetic characteristics and absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes filled with Er_2O_3 nanoparticles as microwave absorbers. *Mater. Sci. Eng. B*, 2008, **153**(1/2/3): 78–82.
- [21] Mouchon E, Colomban P. Microwave absorbent: preparation, mechanical properties and rf-microwave conductivity of SiC (and/or mullite) fibre reinforced Nasicon matrix composites. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(2): 323–334.
- [22] Kagawa Y, Matsumura K, Iba H, *et al.* Potential of short Si-Ti-C-O fiber-reinforced epoxy matrix composite as electromagnetic wave absorbing material. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(4): 1116–1121.
- [23] 梁彤祥, 赵宏生, 张 岳 (LIANG Tong-Xiang, *et al.*). SiC/CNTs 纳米复合材料吸波性能的研究. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2006, **21**(3): 659–663.
- [24] Jin H, Cao M, Zhou W, *et al.* Microwave synthesis of Al-doped SiC powders and study of their dielectric properties. *Mater. Res. Bull.*, 2010, **45**(2): 247–250.
- [25] Zou G, Cao M, Lin H, *et al.* Nickel layer deposition on SiC nanoparticles by simple electroless plating and its dielectric behaviors. *Powder Technol.*, 2006, **168**(2): 84–88.
- [26] Sugimoto S, Haga K, Kagotani T, *et al.* Microwave absorption properties of Ba M-type ferrite prepared by a modified coprecipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **290-291**(2): 1188–1191.
- [27] Shams M H, Salehi S M A, Ghasemi A. Electromagnetic wave absorption characteristics of Mg-Ti substituted Ba-hexaferrite. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(10/11): 1731–1733.
- [28] Begard M, Bobzin K, Bolelli G, *et al.* Thermal spraying of Co,Ti-substituted Ba-hexaferrite coatings for electromagnetic wave absorption applications. *Surf. Coat. Tech.*, 2009, **203**(20/21): 3312–3319.
- [29] Abbas S M, Chatterjee R, Dixit A K, *et al.* Electromagnetic and microwave absorption properties of $(\text{Co}^{2+}\text{-Si}^{4+})$ substituted barium hexaferrites and its polymer composite. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(7): 074105–1–6.
- [30] Sugimoto S, Maeda T, Book D, *et al.* GHz microwave absorption of a fine α -Fe structure produced by the disproportionation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ in hydrogen. *J. Alloy. Compd.*, 2002, **330**(1/2): 301–306.
- [31] Jian L, Guohong Y, Meiling S. Crystal microstructure, infrared absorption, and microwave electromagnetic properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Rare Metals*, 2009, **28**(5): 494–499.
- [32] Costa A C F M, Diniz A P, Silva V J, *et al.* Influence of calcination temperature on the morphology and magnetic properties of Ni-Zn ferrite applied as an electromagnetic energy absorber. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **483**(1/2): 563–565.
- [33] Song J M, Yoon H J, Kim D I, *et al.* Dependence of electromagnetic wave absorption on ferrite particle size in sheet-type absorbers. *J. Korean Phys. Soc.*, 2003, **42**(5): 671–675.
- [34] Pullar R C, Bhattacharya A K. The synthesis and characterisation of Co_2X ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) and Co_2U ($\text{Ba}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) ferrite fibres, manufactured from a Sol-Gel process. *J. Mater. Sci.*, 2001, **36**(19): 4805–4812.
- [35] Wu K H, Ting T H, Liu C I, *et al.* Electromagnetic and microwave absorbing properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /bamboo charcoal core-shell nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2008, **68**(1): 132–139.
- [36] 熊为华. PANI/铁氧体复合型微波吸收材料的制备及吸波性能研究. 合肥: 安徽大学硕士论文, 2007.
- [37] Cheng Y L, Dai J M, Wu D J, *et al.* Electromagnetic and microwave absorption properties of carbonyl iron/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ composites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2010, **322**(1): 97–101.
- [38] Chen Y J, Gao P, Zhu C L, *et al.* Synthesis, magnetic and electromagnetic wave absorption properties of porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}/\text{SiO}_2$ core/shell nanorods. *J. Appl. Phys.*, 2009, **106**(5): 054303–1–4.
- [39] Tang X, Hu K. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of Fe-doped zinc oxide coated barium ferrite composites. *Mater. Sci. Eng. B*, 2007, **139**(2/3): 119–123.
- [40] Liu J R, Itoh M, Machida K. Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of α -Fe/Z-type Ba-ferrite nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(6): 062503–1–3.
- [41] Yu X, Zhang X, Huahui L, *et al.* Simulation and design for stratified iron fiber absorbing materials. *Mater. Design*, 2002, **23**(1): 51–57.
- [42] Marin P, Cortina D, Hernando A. Electromagnetic wave absorbing material based on magnetic microwires. *IEEE T. Magn.*, 2008,

- 44(11):** 3934–3937.
- [43] Itoh M, Liu J R, Horikawa T, *et al.* Electromagnetic wave absorption properties of nanocomposite powders derived from intermetallic compounds and amorphous carbon. *J. Alloy. Compd.*, 2006, **408-412**: 1400–1403.
- [44] Gong Y X, Zhen L, Jiang J T, *et al.* Preparation of CoFe alloy nanoparticles with tunable electromagnetic wave absorption performance. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, **321(22)**: 3702–3705.
- [45] Wu L Z, Ding J, Jiang H B, *et al.* Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, **285(1/2)**: 233–239.
- [46] Liu X G, Geng D Y, Ma S, *et al.* Electromagnetic-wave absorption properties of FeCo nanocapsules and coral-like aggregates self-assembled by the nanocapsules. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104(6)**: 064319–1–5.
- [47] Li D, Choi C J, Han Z, *et al.* Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of α -Fe(N) nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2009, **321(24)**: 4081–4085.
- [48] Lee C, Cheng Y, Chang H Y, *et al.* Synthesis and electromagnetic wave absorption property of Ni-Ag alloy nanoparticles. *J. Alloy. Compd.*, 2009, **480(2)**: 674–680.
- [49] Liu J R, Itoh M, Jiang J, *et al.* A GHz range electromagnetic wave absorber with wide bandwidth made of FeCO/Y₂O₃ nanocomposites. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **271(2/3)**: L147–L152.
- [50] Lim K M, Lee K A, Kim M C, *et al.* Complex permeability and electromagnetic wave absorption properties of amorphous alloy-epoxy composites. *J. Non-Cryst. Solids*, 2005, **351(1)**: 75–83.
- [51] Cao M, Wang R, Fang X, *et al.* Preparing [gamma]-Fe₄N ultrafine powder by twice-nitriding method. *Powder Technol.*, 2001, **115(1)**: 96–98.
- [52] Liu J R, Itoh M, Jiang J, *et al.* Electromagnetic wave absorption properties of var ϵ -Fe₃N/Y₂O₃ nanocomposites derived from Y₂Fe₁₇ intermetallic compound. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **277(3)**: 251–256.
- [53] Malliavin M J, Acher O, Bertin F, *et al.* High-frequency permeability of thin amorphous wires under an external field. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2000, **215-216**: 811–812.
- [54] Liu J R, Itoh M, Horikawa T, *et al.* Complex permittivity, permeability and electromagnetic wave absorption of α -Fe/C(amorphous) and Fe₂B/C(amorphous) nanocomposites. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 2004, **37(19)**: 2737–2741.
- [55] Kim S S, Kim S T, Ahn J M, *et al.* Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **271(1)**: 39–45.
- [56] Wang Z, Zhang Z, Qin S, *et al.* Theoretical study on wave-absorption properties of a structure with left- and right-handed materials. *Mater. Design*, 2008, **29(9)**: 1777–1779.
- [57] Fang W, Xu S. New electromagnetic absorbers composed of left-handed and right-handed materials. *Int. J. Infrared. Milli.*, 2008, **29(8)**: 799–807.
- [58] Tretyakov S A, Mariotte F. Maxwell Garnett modeling of uniaxial chiral composites with bianisotropic inclusions. *J. Electromagnet Wave*, 1995, **7(8)**: 1011–1025.
- [59] Sun G C, Yao K L, Liao H X, *et al.* Microwave absorption characteristics of chiral materials with Fe₃O₄-polyaniline composite matrix. *Int. J. Electron.*, 2000, **87(6)**: 735–740.
- [60] Hibbins A P, Murray W A, Tyler J, *et al.* Resonant absorption of electromagnetic fields by surface plasmons buried in a multilayered plasmonic nanostructure. *Phys. Rev. B*, 2006, **74(7)**: 073408–1–4.
- [61] Chambers B, Tennant A. Design of wideband Jaumann radar absorbers with optimum oblique incidence performance. *Electron. Lett.*, 1994, **30(18)**: 1530–1532.
- [62] Tennant A, Chambers B. Experimental broadband single layer PSS using reactive impedance switching. *Electron. Lett.*, 2003, **39(1)**: 121–122.
- [63] Porch A, Morgan D V, Perks R M, *et al.* Electromagnetic absorption in transparent conducting films. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95(9)**: 4734–4737.
- [64] Kang I, Heung Y Y, Kim J H, *et al.* Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites Part B: Engineering*, 2006, **37(6)**: 382–394.
- [65] Smith R C. Smart Material Systems: Model Development. Society for Industrial Mathematics, 2005.
- [66] Schurig D, Mock J J, Justice B J, *et al.* Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. *Science*, 2006, **314(5801)**: 977–980.
- [67] Shelby R A, Smith D R, Nemat-Nasser S C, *et al.* Microwave transmission through a two-dimensional, isotropic, left-handed metamaterial. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78(4)**: 489–1–3.
- [68] Shi X, Cao M, Yuan J, *et al.* Dual nonlinear dielectric resonance and nesting microwave absorption peaks of hollow cobalt nanochains composites with negative permeability. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95(16)**: 163108–1–3.
- [69] Cao M, Shi X, Fang X, *et al.* Microwave absorption properties and mechanism of cagelike ZnO/SiO₂ nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91(20)**: 203110–1–3.
- [70] Shi X, Cao M, Fang X, *et al.* High-temperature dielectric properties and enhanced temperature-response attenuation of β -MnO₂ nanorods. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93(22)**: 223112–1–3.