

多孔材料红外反射光谱的下塌现象*

——红外吸波材料机理探讨之二

张光寅¹⁾ 戴松涛²⁾ 张存洲¹⁾ 张万林¹⁾ 俞平³⁾ 黄熙怀⁴⁾

(¹⁾南开大学物理系,天津,300071; ²⁾清华大学现代应用物理系激光单原子探测开放研究实验室,北京,100084; ³⁾天津大学物理系,天津,300072; ⁴⁾中国科学院上海硅酸盐研究所,上海,201800)

摘要 根据有效介质理论,研究了材料的孔隙度对其反射光谱的影响,发现随着孔隙度增加,多孔材料的红外反射光谱呈现下塌趋势,通过比较 SiO₂ 玻璃与多孔 SiO₂ 玻璃的红外反射光谱检验了这一规律.

关键词 多孔材料,反射光谱,红外吸波.

引言

红外吸波材料要求在尽可能宽的波段内反射率足够低. 我们曾指出^[1~3]: 选择高频介电常数 ϵ_{∞} 小的材料可以在其剩余反射带的短波边形成宽带低反射率区,有利于增宽吸波频带. 由于可供选择的材料有限^[2],为了拓宽选材途径,有必要进一步探讨实现红外吸波的其他机制. 根据有效介质理论可以设想,如果将致密材料做成多孔材料,则可使其有效介电常数降低,这当然也包括等效 ϵ_{∞} 值的降低,从而可改善吸波效果. 此外,选用多孔材料还对减轻吸波涂层的重量有好处. 目前可用多种方法制备多孔材料^[4,5],孔隙度可达 90% 以上,为我们选择多孔材料提供了方便.

本文将深入探讨材料的孔隙度对其反射光谱的影响,为研制新型红外吸波材料提供参考.

1 理论分析

多孔材料可看成是由致密固体骨架和空气隙组成的无序非均匀系统. 当其不均匀线度远小于入射光波长时,对这种光来说,可视其为均匀的各向同性介质,其介电常数可用某一有效值 ϵ_e 来表征,称为有效介电常数. 按有效介电常数的线性近似模型^[6,7], ϵ_e 按材料体积平

* 中国博士后科学基金资助项目

本文 1994 年 9 月 5 日收到,修改稿 1994 年 11 月 3 日收到

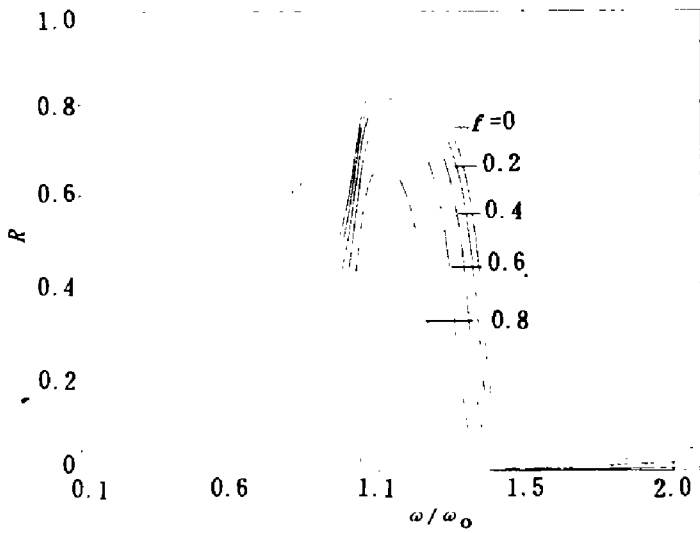


图 1 孔隙度对反射光谱的影响
($S=4, \epsilon_\infty=4, \gamma=0.05\omega_0, a \ll \lambda$)

Fig. 1 Influence of porosity on reflection spectrum

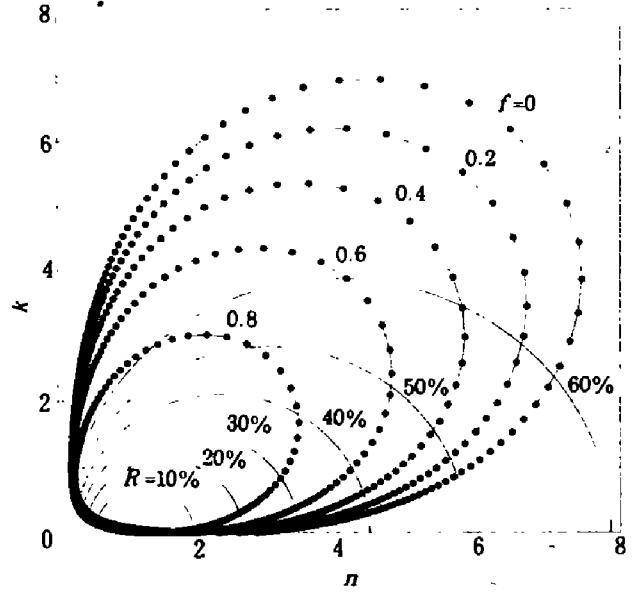


图 2 孔隙度对 $n-k$ 蛋圆曲线的影响
($S=4, \epsilon_\infty=4, \gamma=0.05\omega_0, a \ll \lambda$)

Fig. 2 Influence of porosity on $n-k$ egg-shape curve

均的介电常数计算,即

$$\epsilon_c = \frac{1}{V} \int \epsilon dV. \tag{1}$$

其中 V 为材料的体积, ϵ 为体积元 dV 处的介电常数,积分遍及整个材料.

设多孔材料的孔隙度为 f ,组成多孔材料的致密骨架材料的介电常数为 $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$,孔径 $a \ll$ 入射光波长 λ ,并考虑到空气隙的介电常数为 1,则式(1)可写成

$$\epsilon_c = f + (1 - f)\epsilon = f + (1 - f)\epsilon_r + i(1 - f)\epsilon_i.$$

所以 ϵ_c 的实部 ϵ_{cr} 和虚部 ϵ_{ci} 分别为

$$\epsilon_{cr} = f + (1 - f)\epsilon_r, \tag{2a}$$

$$\epsilon_{ci} = (1 - f)\epsilon_i. \tag{2b}$$

为简化起见,我们假设致密骨架材料含有单一的红外激活振动模,按洛伦兹振子模型,其介电常数 ϵ 随频率 ω 的变化关系(称为介电函数)为

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty + \frac{S\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}, \tag{3a}$$

$$\epsilon_i = \frac{S\omega_0^2\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \tag{3b}$$

其中 ϵ_∞ 为骨架材料的高频介电常数, S, ω_0, γ 分别为该振动模的振子强度、横频率和阻尼常数.

将式(3)代入式(2),得到的仍具有洛伦兹振子形式的多孔材料的有效介电函数为

$$\epsilon_{cr} = \epsilon_\infty^* + \frac{S^* \omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}, \tag{4a}$$

$$\epsilon_{ci} = \frac{S^* \omega_0^2 \omega \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}, \quad (4b)$$

其中

$$\epsilon_{\infty}^* = \epsilon_{\infty} - (\epsilon_{\infty} - 1)f, \quad (4c)$$

$$S^* = (1 - f)S. \quad (4d)$$

比较式(3)和(4)可以发现,多孔材料与致密材料的介电函数的差别是其高频介电常数和振子强度不同,多孔材料的高频介电常数和振子强度都随孔隙度的增大而减小.特别值得注意的是,在有效介电常数的线性近似模型下,阻尼常数 γ 是不变的.

多孔材料的折射率 n 和消光系数 k 满足^[8]

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\epsilon_{cr}^2 + \epsilon_{ci}^2} + \epsilon_{cr})}, \quad (5a)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\epsilon_{cr}^2 + \epsilon_{ci}^2} - \epsilon_{cr})}. \quad (5b)$$

正入射时反射率 R 与 n, k 有以下关系^[8]:

$$R = 1 - \frac{4n}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (6)$$

由式(4)~(6)可计算多孔材料的反射光谱.图1为我们的一组计算结果.可以看出,随着孔隙度的增加,多孔材料的反射光谱出现了整体下塌现象.图1表明,孔隙度越大,下塌越明显.由式(4c)、(4d)也可看出,孔隙度 f 增大的直接后果是降低等效高频介电常数 ϵ_{∞}^* 和等效振子强度 S^* ,这必然导致反射光谱的下塌,由于在此过程中 γ 不变,所以下塌伴随着剩余反射带的收缩.这种下塌使得振子剩余反射带短波边的低谷区变宽,即吸波宽度(其定义见文献[1])随孔隙度的降低而显著增加.由此我们看到,适当选择多孔材料可以作为实现红外吸波的一种有效途径.

$n-k$ 图方法是研究固体光学性质的一种有效方法^[2,8,9].为了进一步考察多孔材料的光学性质,我们利用式(4)、(5)计算了多孔材料的 $n-k$ 蛋圆曲线随孔隙度的变化情况,如图2所示,图中的黑点代表等频率间隔($\Delta\omega = 4 \times 10^{-3} \omega_0$)的点.由图2可以看出,随着孔隙度增加,多孔材料的 $n-k$ 蛋圆曲线迅速向低反射率区收缩,这与图1中反射光谱的下塌是一致的.

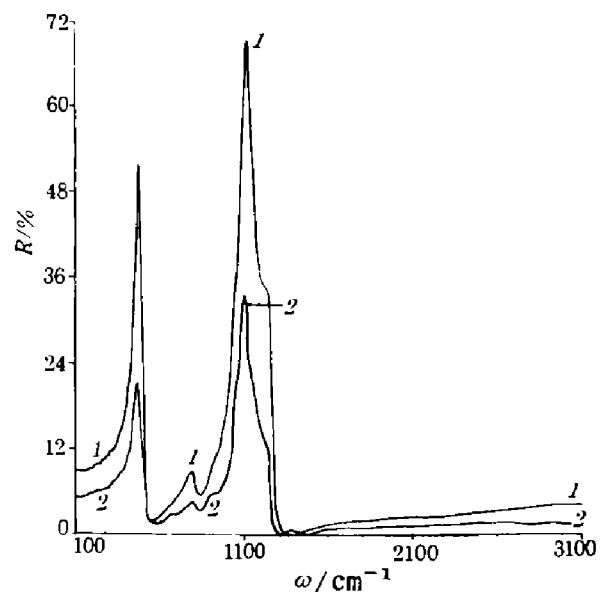


图3 SiO_2 玻璃与多孔 SiO_2 玻璃的红外反射光谱
(1— SiO_2 玻璃; 2—多孔 SiO_2 玻璃)
Fig. 3 IR reflection spectra of SiO_2
glass and porous SiO_2 glass
1— SiO_2 glass; 2—porous SiO_2 glass)

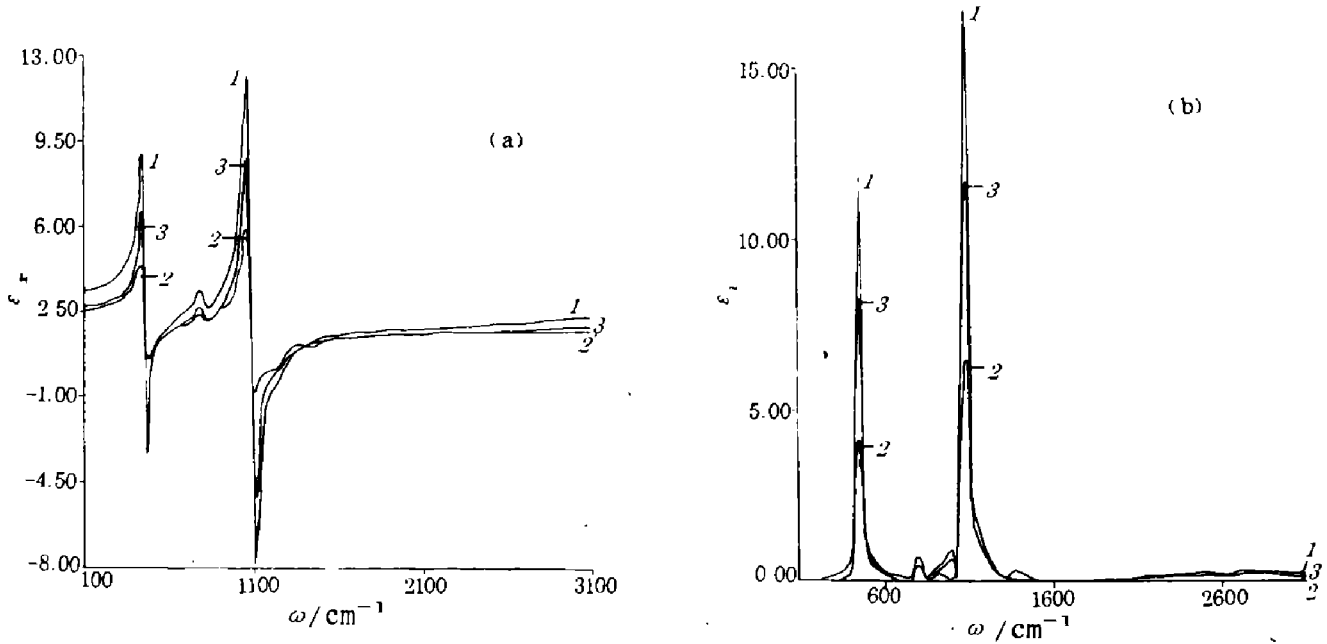


图 4 SiO₂ 玻璃与多孔 SiO₂ 玻璃的介电函数
(1—SiO₂ 玻璃; 2—多孔 SiO₂ 玻璃; 3—理论曲线($f=0.3$))

Fig. 4 Dielectric functions of SiO₂ glass and porous SiO₂ glass
(1—SiO₂ glass; 2—porous SiO₂ glass; 3—theoretical curve($f=0.3$))

2 实验研究

我们选择致密材料 SiO₂ 玻璃来检验上述理论分析结果, 经过特殊工艺^[5]可制备出多孔 SiO₂ 玻璃. 本实验选择的多孔材料是孔隙度 $f=30\%$ 的多孔 SiO₂ 玻璃. 其孔径为 75 Å, 远小于红外辐射波长; 其致密部分的成份为: 96%SiO₂, 3%B₂O₃ 及少量 Na₂O; 其比表面积为 100m²/g. 我们在 Nicolet SX-170 傅里叶变换红外光谱仪上测量了 SiO₂ 玻璃与多孔 SiO₂ 玻璃的红外反射光谱, 并用 K-K 变换获得其复介电常数与复折射率的频谱, 如图 3~5 所示. 由此我们得出以下结论: (1) 从图 3 可知, SiO₂ 玻璃与多孔 SiO₂ 玻璃相比, 未发生红外活性模数目的增减, 对每一个红外活性模来说, 也未出现两者的相对频移. 这说明多孔 SiO₂ 玻璃的致密部分与 SiO₂ 玻璃具有相同的近程有序结构. 两者的 4 个反射带的归属^[10]列于表 1. 需要说明的是, 我们认为 1060cm⁻¹与 1180cm⁻¹这两个红外活性模发生了较强的介电耦合, 使得 1180cm⁻¹反射带在反射光谱中呈现肩峰结构. (2) 多孔 SiO₂ 玻璃的反射光谱与 SiO₂ 玻璃的反射光谱相比, 发生了明显的下塌, 与前面的理论分析一致. 这是因为对某一正则振动

模而言, 前者由于孔的存在, 参与振动的原胞数目明显下降. (3) 图 4 比较了 SiO₂ 玻璃与多孔 SiO₂ 玻璃的复介电函数, 其中曲线 3 是根据 SiO₂ 玻璃的实验数据, 由式(2)计算的多孔 SiO₂ 玻璃介电函数的理论曲线, 它比实验曲线 2 偏高. 这是因为在各类有效介电常数公式中, 由线性近似模型算出的值偏大^[7]. (4) 在图 3 中我们还观察到多孔

表 1 SiO₂ 玻璃的反射带归属
Table 1 The reflection band of SiO₂ glass

$\omega(\text{cm}^{-1})$	化学键振动
440	Si-O-Si(b)
810	Si-O-Si(s)
1060	Si-O-Si(as-s)
1180	Si-O-Si(s)

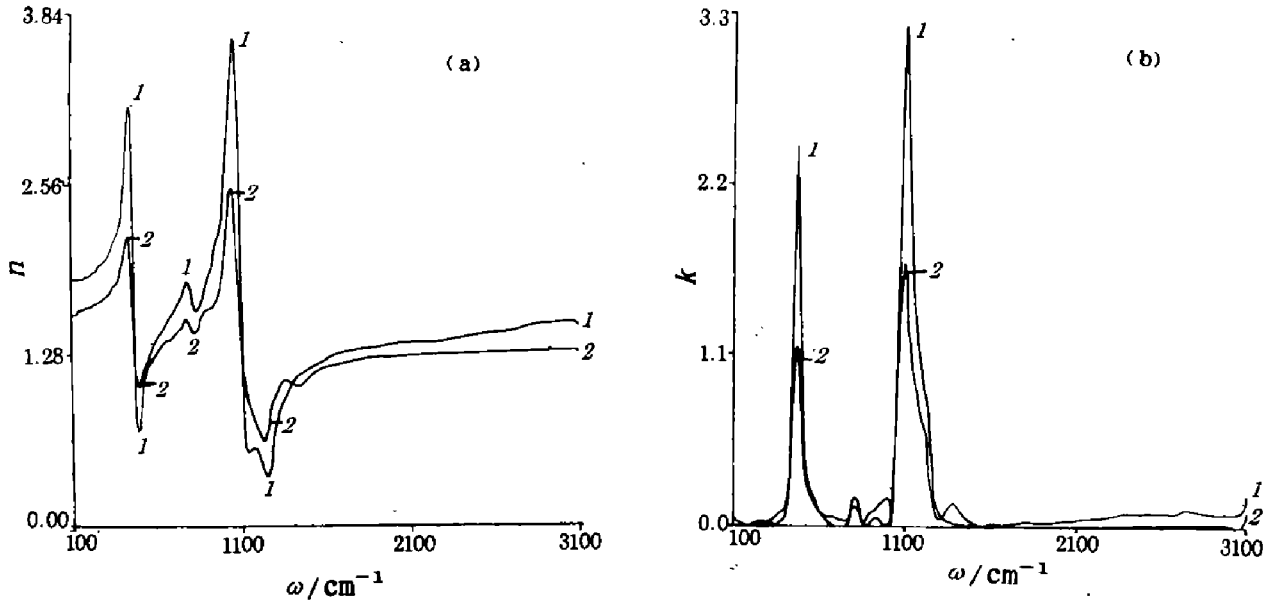


图5 SiO₂玻璃与多孔SiO₂玻璃的复折射率
(1—SiO₂玻璃; 2—多孔SiO₂玻璃)

Fig. 5 Complex refractive indexes of SiO₂ glass and porous SiO₂ glass
(1—SiO₂ glass; 2—porous SiO₂ glass)

SiO₂玻璃比SiO₂玻璃多了3个弱的反射光谱结构(1340cm⁻¹峰, 710cm⁻¹和970cm⁻¹肩峰), 它们可归结为少量的B₂O₃杂质的贡献^[10]. 这种贡献在图4~5中也有体现.

3 结论

我们从理论上预言并从实验上发现了多孔材料红外反射光谱的下塌现象. 这种下塌有利于宽带红外吸波.

致谢 感谢南开大学李赫咄教授、徐谨民副教授、王永泰副教授、锦州华美玻璃有限公司韩祥高级工程师、清华大学陈颀延教授对本工作的帮助和支持.

参考文献

- 1 张光寅, 戴松涛, 张存洲. 红外与毫米波学报, 1993, 12(2): 144
- 2 戴松涛. 博士论文, 南开大学, 1993
- 3 张光寅, 戴松涛, 张存洲. 见: 第六届全国凝聚态光学性质学术会议文集, 贵阳, 1992: 79
- 4 王珏. 材料导报, 1993, (2): 36
- 5 Huang Xihuai. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 112: 58
- 6 [苏]朗道、栗弗席兹. 连续媒质电动力学. 周齐译, 北京: 人民教育出版社, 1963: 66
- 7 [苏]科夫涅里斯特, 拉扎列娃, 拉瓦耶夫. 微波吸收材料. 蔡德录, 刘承钧译, 刘承桓校, 北京: 科学出版社, 1985
- 8 张光寅, 蓝国祥. 晶格振动光谱学, 北京: 高等教育出版社, 1991
- 9 沈学础. 半导体光学性质. 北京: 科学出版社, 1992
- 10 干福熹. 玻璃的光学和光谱性质. 上海: 上海科学技术出版社, 1992

COLLAPSE PHENOMENON OF IR REFLECTION SPECTRA OF POROUS MATERIALS

Exploration of Mechanisms for Infrared Wave-Absorbing Materials (I)

Zhang Guangyin¹⁾ Dai Songtao²⁾ Zhang Cunzhou¹⁾

Zhang Wanlin¹⁾ Yu Ping³⁾ Huang Xihuai⁴⁾

(¹⁾Department of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China; ²⁾Laser Single Atom Detection Laboratory, Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China; ³⁾Department of Physics, Tianjin University, Tianjin 300072, China; ⁴⁾Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract By using the effective medium theory, the influence of porosity on IR reflection spectra of porous materials was investigated. It was found that for the reflection spectra of porous materials there emerges a tendency to collapse with increasing porosity, which was examined by comparing the IR reflection spectra of SiO₂ glass with that of porous SiO₂ glass.

Key words porous materials, reflection spectra, IR wave-absorbing.