

$(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵陶瓷的制备与吸波性能

王 倩, 马昱昭, 杨晓凤, 张圣圣, 张翼龙, 张嘉慧

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 采用固相反应法制备了单相块体 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵尖晶石陶瓷。结合 X 射线衍射, 扫描电子显微镜和能谱仪对制备过程中的物相组成、显微结构和元素分布进行分析。随烧结温度的升高陶瓷材料体积密度增大, 气孔率降低, 1200 °C 烧结所得致密高熵尖晶石陶瓷材料呈单相, 元素均匀分布, 其弯曲强度和断裂韧性分别达 43.00 MPa 和 $1.30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。所制备高熵尖晶石陶瓷对电磁波兼具介电损耗和磁损耗能力, 其在 3.0 mm 处可获得最大的有效吸收带宽为 12.37 GHz, 是具有一定承载能力和优异宽频吸波性能的陶瓷材料。

关键词: 铁氧体; 高熵陶瓷; 尖晶石结构; 电磁吸波性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3102-12

网络出版时间: 2023-09-11



Preparation and Microwave Absorption Properties of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ High-Entropy Spinel Ceramics

WANG Qian, MA Yuzhao, YANG Xiaofeng, ZHANG Shengsheng, ZHANG Yilong, ZHANG Jiahui

(Xi'an University of Architecture and Technology, school of Materials Science and Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: Single-phase bulk high-entropy spinel ceramics of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ were prepared via solid-phase reaction. The phase composition, microstructure and element distribution were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. The volume density of the ceramics increases and the porosity decreases with the increase of sintering temperature. The dense high-entropy spinel ceramic sintered at 1200 °C presents a single-phase, uniform distribution of elements, and its bending strength and fracture toughness reach 43.00 MPa and $1.30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively. The high-entropy spinel ceramic as a good load bearable broadband microwave absorbing ceramic has dielectric loss and magnetic loss to electromagnetic wave, and the maximum effective absorption bandwidth (EAB=12.37 GHz) maxi can be obtained at 3.0 mm.

Keywords: ferrite; high entropy ceramics; spinel structure; electromagnetic absorption properties

吸波材料作为近几年的热门研究材料, 常被用来有效缓解周围环境中的电磁波污染, 降低电磁波对人们的伤害。同时, 在电子设备和军事领域, 也被用来作为隐身材料和抗干扰材料。常见的吸波材料通常将吸波相与黏接剂混合形成吸波涂层涂敷于材料表面。但在有承载需求的环境下, 同时具有承载能力和宽频吸波性能的块体陶瓷具有重要的应用

价值。

铁氧体属于双复介电材料, 既有亚铁磁性又有介电特性, 因此具有良好的微波性能^[1-3]。其中, 尖晶石型铁氧体具有较高的复介电常数以及复磁导率, 通过自极化、磁滞损耗、自然谐振等方式耗散电磁波, 对电磁波具有介电损耗和磁损耗双重吸收, 比较适用于宽频吸波, 是一种具有潜在优势的吸波

收稿日期: 2023-05-19。 修订日期: 2023-06-21。

基金项目: 陕西省教育厅协同创新中心项目(21JY027)。

第一作者: 王 倩(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 马昱昭(1988—), 女, 博士, 讲师。

杨晓凤(1978—), 女, 硕士, 副教授。

Received date: 2023-05-19. Revised date: 2023-06-21.

First author: WANG Qian (1998—), female, Master candidate.

E-mail: Wqian@xauat.edu.cn

Correspondent author: MA Yuzhao (1988—), female, Master candidate, Lecturer.

YANG Xiaofeng (1978—), female, Master candidate,

Associate Professor.

E-mail: mayuzhao@xauat.edu.cn; yangxiaofengcl@xauat.edu.cn

材料^[4]。其分子式为 $\text{AB}_2\text{O}_4(\text{MFe}_2\text{O}_4)$ ，二价金属离子占据 A 位四面体间隙，三价阳离子占据 B 位八面体间隙，改变 A 位金属离子就可以对尖晶石陶瓷的吸波性能进行调控^[5-8]。 Fe_3O_4 为典型的尖晶石型吸波材料，Ming 等^[9]制备的 Fe_3O_4 纳米颗粒由于具有双复介质材料的特性，能够在 11.76 GHz、吸收层厚度为 2.0 mm 的情况下达到最大反射损耗(R_L)值为 -55.14 dB，而在厚度为 2.4 mm 的情况下，有效吸收频带宽度值为 4.72 GHz。然而， Fe_3O_4 作为微波吸收材料仍然存在许多缺点，例如介电损耗容量不足，导致窄的有效吸收带宽^[10]， Fe_3O_4 需要复杂的制造工艺和精确的成分控制^[11]，还具有易氧化的缺点，这些问题均阻碍了铁氧体的广泛应用^[10]。

采用草酸盐低温固相合成法制备了 ZnFe_2O_4 铁氧体粉体^[12]，在室温下表现出超顺磁性，样品在高频条件下具有较大的磁损耗系数，是高频带理想的磁性吸波材料。采用共沉淀法在 120 °C 合成的 CoFe_2O_4 纳米粒子^[13]具有优异的微波吸收性能，在 9.25 GHz 处反射损耗最小，为 -55.00 dB。采用溶胶-凝胶自燃烧法制备 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米粉体^[14]，在 10 MHz~2 GHz 内存在最低的反射损耗 -49.00 dB (3.40 GHz)。锂锌铁氧体空心微球^[15]在 2.80~4.10 GHz 范围之内，在 5.0 mm 厚度时达到最小的反射损耗为 -49.00 dB (3.40 GHz)。同时，尖晶石陶瓷具有良好的力学性能，于新杰等^[16]通过固相合成法在 1200 °C 制备的 $(\text{CoNiCuZnMg})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵陶瓷的硬度最高可达到 982.23 HV (98 N)，焦万丽等^[17]研究了镍铁尖晶石陶瓷的力学性能，发现在 900 °C 烧结的镍铁尖晶石的抗折强度达到最大，为 90 MPa。Liu 等^[18]制备镁铝尖晶石陶瓷，在 1500 °C 烧结的陶瓷的抗弯强度达到 302 MPa。因此，通过制备致密块体尖晶石陶瓷，并改变 A 位金属离子，使得设计具有承载能力宽频吸波的陶瓷材料成为可能。

“高熵”作为一种新型的设计理念，为材料的组成设计和性能调控提供了广阔的空间。高熵陶瓷(HEC)是由多主元素以等原子比或接近等原子比形成的固溶体，高熵材料基于 4 种特殊的效应：高熵效应、扩散迟滞效应、严重晶格畸变和鸡尾酒效应^[19]，具有性能可调的优点，当高熵效应应用于吸波材料时，HEC 中的无序阳离子引起晶格畸变，氧空位的浓度变大，增加了缺陷浓度，使带隙变窄，并增强了离子电导率^[20]。通过成分设计，可以控制缺陷浓度、无序度和能带结构，从而可以调节介电性能^[21]。占据 A 位的 2 价金属阳离子在尖晶石陶瓷中存在

四面体间隙位，2 价金属阳离子和 3 价金属阳离子的超交换作用会提供磁损耗机制，可以优化其磁损耗机制。所以制备 A 位高熵的尖晶石陶瓷，有望调控其吸波性能，且在空气中高温烧结可以调节 Fe_3O_4 易氧化的缺点。Ma 等^[22]采用固相合成法在空气中加热至 1150 °C 成功制备了 3 种 A 位高熵尖晶石型铁氧体陶瓷，其中， $(\text{MgMnFeCoNi})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 表现出最好的电磁波吸收性能，当厚度为 3.50 mm 时，其最小反射损耗在 6.78 GHz 处达到 -35.10 dB；当厚度为 2.4 mm 时，其最佳有效吸收带宽在 8.48~15.96 GHz 范围内为 7.48 GHz。李德鹏等^[23]采用固相反应合成法成功在 1300 °C 制备了高熵尖晶石-钙钛矿复相陶瓷，在频率范围为 X 波段 8.20~12.40 GHz 时，高熵复相陶瓷具有良好的电磁吸波性能。Radon 等^[24]采用共沉淀法制备了平均晶粒尺寸为 11.8 nm 的 $(\text{ZnMgNiFeCd})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵铁氧体，在 1.90 GHz 至 2.10 GHz 的频率范围内具有最佳的微波吸收特性，反射损耗低于 -25.00 dB，屏蔽效能低于 -50.00 dB。但是有关高熵尖晶石陶瓷块体的吸波性能研究较少。

本研究通过固相反应法，制备了 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵陶瓷，在不同温度对高熵尖晶石陶瓷进行烧结，表征了高熵陶瓷块体的致密化过程，并对不同温度烧结的高熵陶瓷的电磁性能进行表征，对高熵尖晶石陶瓷的吸波机理进行了讨论。

1 实验

1.1 样品制备

采用固相反应烧结法制备具有尖晶石结构的 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵陶瓷。原料 Ni_2O_3 粉末的纯度大于 99%， MgO 、 Co_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 Fe_2O_3 均为分析纯试剂。首先，使用 HS-310 型高精度电子天平将 Ni_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 Co_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 按照摩尔比为 0.5:1.0:1.0:0.5:1.0:10.0 的比例称量，将称好的原料混合后加入去离子水和羧甲基纤维素钠(CMC)，然后放入 TCIF8 型瓷瓶磨机中球磨 6 h。球磨后的原料进行冷冻干燥，过 80 目筛(筛孔尺寸为 180 μm)。其次，将筛下料压制成 46.2 mm×26.1 mm×5.0 mm 的块状生坯，压力值设定为 100 kN，保持 1 min。最后，将生坯干燥后放入 2WL-13-12Y 型智能箱式电阻炉中，在不同温度(600~1300 °C)保温 6 h，样品随炉冷却至室温，得到高熵尖晶石相陶瓷。将温度在 800~1300 °C 条件下烧结的高熵氧化物陶瓷样品分别标记为样品

HEO-800、样品 HEO-900、样品 HEO-1000、样品 HEO-1100、样品 HEO-1200、样品 HEO-1300。

1.2 样品表征

用 D8-Advance 型 X 射线粉末射仪分析产物物相组成, 测试条件: Cu 靶, 管电流 100 mA, 管电压 40 kV, 扫描步长 0.2°, 扫描范围 5°~90°, 扫描速率为 10 (°)/min。用 SIGMA 500 型扫描电子显微镜(SEM)分析产物的微观形貌, 测试条件: 最高分辨率 0.7 nm (15 kV)或 1.2 nm (1 kV)。用 ST2253 型数字式四探针测试仪测量块体电导率, 测试条件: 采用碳化钨探针, ϕ 为 0.5 mm, 直线探针间距 1.0 mm, 探针压力 0~2 kg。用 WDW-100J 型微机控制电子万能试验机测量样品的弯曲强度和断裂韧性。

用 3672B-S 型矢量网络分析仪在 1~8 GHz 范围内测量产物的复介电常数和复磁导率。测试条件: 内径 3.0 mm、外径 7.0 mm、厚度 5.0 mm、测试频率范围为 1.0~18.0 GHz。复合材料的电磁波反射损耗(R_L)和阻抗匹配可由测得的复介电常数和复磁导率计算得出^[25]:

$$R_L = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| = 20 \lg |R| \quad (1)$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \quad (2)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tan h \left(j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right) \quad (3)$$

式中: Z_0 为自由空间阻抗; Z_{in} 为吸波材料输入阻抗; R 为反射率; d 为吸波材料的厚度; c 为电磁波在自由空间的传播速度。通常, 当反射损耗值小于 -10.00 dB 时, 这意味着 90% 的电磁波可以被转换为其他能量, 并且相应的频率范围被定义为有效吸收带宽。通过高熵相的 XRD 谱可以计算出晶胞中对应晶面的晶面间距。Bragg 方程如下:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4)$$

其中: λ 为 X 射线的入射波长; Cu 靶 K_α 的固定波长为 1.540 56; θ 为衍射峰的峰位; d 为衍射峰对应的晶面的晶面间距。

2 结果与讨论

2.1 不同温度下 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷的制备、微结构与相成分

图 1 为球磨 6 h 后原料和不同温度下烧结的高熵陶瓷 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的 X 射线衍射谱。由图 1 可见, 高能球磨后未检测到相变, 存在 MgO、 Fe_2O_3 、NiO、CoO、CuO、ZnO 物相, 未

观察到明显的尖晶石结构的衍射峰, HEO-800 烧结后仍能观察到尖晶石相和残余原始氧化物的混合相, 当制备温度升高逐渐形成尖晶石结构的衍射峰, 且尖晶石相衍射峰的强度随着制备温度的增加逐渐增加, 当温度达到 1 100 °C 时, 得到单一尖晶石结构的高熵陶瓷。在 18.33°、30.21°、35.56°、37.20°、43.23°、53.62°、57.15°和 62.76°的衍射峰分别和尖晶石结构的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面对应, 通过高熵相的 XRD 谱可以计算出晶胞中对应晶面的晶面间距、半高宽和晶格常数, 如表 1 所示。随着煅烧温度的升高, 尖晶石陶瓷的晶面间距、半高宽和晶格常数都逐渐减小。说明随着烧结温度的升高材料的晶化程度更高。

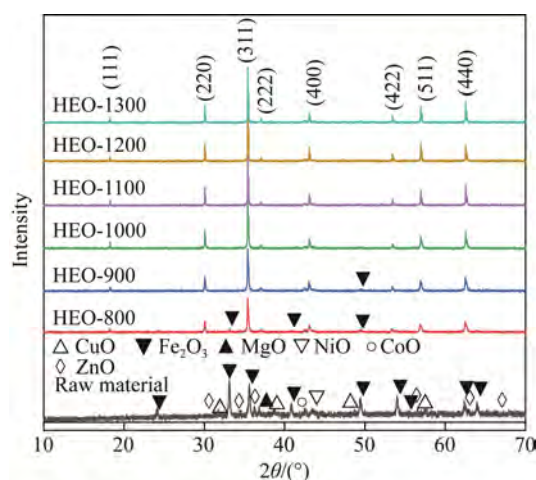


图 1 不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of high entropy spinel ceramics sintered at different temperatures

表 1 不同温度烧结的 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的晶格常数

Table 1 Lattice constant of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintered at different temperatures

Sample No.	Interplanar spacing/Å	FWHM	Lattice constant $a=b=c/\text{Å}$
HEO-1300	2.532	0.089	8.393
HEO-1200	2.532	0.086	8.393
HEO-1100	2.532	0.114	8.393
HEO-1000	2.532	0.116	8.397
HEO-900	2.533	0.123	8.399
HEO-800	2.534	0.136	8.400

在理想模型中构型熵符合以下公式:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N x_i \lg x_i \quad (5)$$

其中: k_B 为摩尔气体常数, $k_B=8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; N 为体系中组元的数量; x_i 为第 i 种组元在体系中的摩

尔分数比。式(5)描述的系统构型熵会随组分之间的比例变化而变化,在 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 体系中计算出的熵值为: $2.99R \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ (R 为 Boltzmann 常数)。根据高熵合金的定义,当合金的构型熵 S 大于 $1.5R \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 时,可以称该合金为高熵合金^[26]。高熵陶瓷也可以通过这种方式来判断是否为高熵陶瓷^[27]。因此,可以确定制备的 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 为高熵尖晶石陶瓷。

图 2 为不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷的体积密度、开气孔率和线变化率。由图 2 可以看出,随着烧结温度提高, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵尖晶石陶瓷的线变化率和体积密度都不断提高,在样品 HEO-1100 前线变化率随温度的提高快速上升,当烧结温度超过 1100°C 后,收缩率的提高减缓,体积密度在 1100°C 时达到最大,烧结温度继续提升,体积密度反而有略微的下降。高熵陶瓷的开气孔率在烧结温度为 1000°C 时约为 22%,当烧结温度达到 1100°C 时,其开气孔率明显下降,约为 7%,当温度继续升高,开气孔率几乎为零。在温度达到 1100°C 时, $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的弯曲强度与断裂韧性分别达到 43.00 MPa 和 $1.30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,已经具备一定承载能力。 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的平均线变化率较大,这是因为合成高熵陶瓷的氧化物 MgO 、 CoO 、 NiO 、 ZnO 、 CuO 的密度分别为 3.58 、 6.08 、 6.67 、 5.61 、 $6.30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比 Fe_2O_3 粉末密度($1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)大,但是 Fe_2O_3 在原料中配比较高,体积密度相差过大导致线变化率过高。高熵尖晶石陶瓷 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 由于烧结致密度高,开气孔率小,导致对弯曲强度的影响较低,

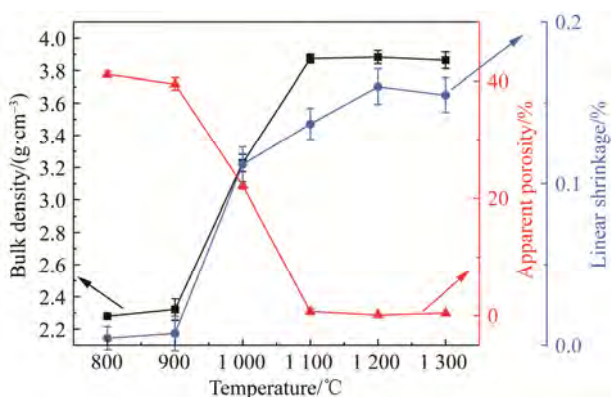


图 2 不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷的体积密度、开气孔率和线变化率

Fig. 2 Bulk density, apparent porosity and linear expansion rate of high entropy spinel ceramics sintered at different temperatures

但是由于在制备过程中产生微裂纹较多且 Fe_3O_4 型尖晶石结构自身力学性能不强,导致其弯曲强度与断裂韧性较低。

图 3 为不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷样品的 SEM 照片。由图 3 可见,随着烧结温度升高,晶粒尺寸逐渐增大。样品 HEO-1200 排列紧密,存在明显晶界,大晶粒的尺寸可达到 $40.0 \mu\text{m}$,周围分布一些尺寸小的晶粒,这与 XRD 计算的晶粒尺寸结果一致。从高熵尖晶石陶瓷的截面图 3 可以看出,随烧结温度升高,陶瓷块体表面明显逐渐致密,样品 HEO-1200 达到一定的致密度,样品表面存在少量气孔,与测量的开气孔率结果一致。由图 3 中的气孔也可以看出晶粒内部生长情况,随着烧结温度的升高,晶化程度更高。采用 EDS 对 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵陶瓷块体形貌和化学组成的均匀性进行分析(见图 4),结果表明:样品 HEO-800 元素分布存在一定偏析,但样品 HEO-1200 中 Zn 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Fe 元素均分布均匀,无元素偏析现象,表明用固相反应法可以制备出元素均匀分布的高熵陶瓷块体。

2.2 不同温度条件下 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 陶瓷的电磁吸波性能

介电常数的实部(ϵ')和磁导率的实部(μ')表示 EM 存储容量,而介电常数的虚部(ϵ'')和磁导率的虚部(μ'')分别表示材料的介电和磁损耗能力。因此,使用介电损耗角正切($\tan\delta_\epsilon=\epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗角正切($\tan\delta_\mu=\mu''/\mu'$)来表征吸收体的介电损耗和磁损耗。通过式(6)和式(7)可以计算出材料的介电常数实部虚部,具体公式如下:

$$\epsilon' = \frac{\sigma}{(2\pi f)^2 \pi \epsilon_s} + \epsilon_\infty \quad (6)$$

$$\epsilon'' \approx \epsilon''_p + \epsilon''_c = (\epsilon_0 + \epsilon_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad (7)$$

其中: f 为入射频率; ω 为角频率; τ 为弛豫时间; ϵ_s 为稳态介电常数,并且当 f 变为零时等于 ϵ_r ; ϵ_∞ 为光学介电常数,并且当 f 变为无穷大时等于 ϵ_r ; ϵ_p 和 ϵ_c 分别为极化损耗能力和导电损耗能力; ϵ_0 和 ϵ_∞ 分别为真空中的介电常数和高频极限下的相对介电常数。

图 5 为不同温度下高熵尖晶石陶瓷的电磁性能参数与频率关系曲线。由图 5a~图 5c 可以看出,材料的介电常数实部虚部随烧结温度的升高而升高。根据 Debye 理论[见式(6)和式(7)],分析这可能是与材料的电导率有关(表 2)。由图 5d 和图 5e 可见,样品显示出相似的磁导率趋势,这是由于铁氧体的自然共振和自然交换共振^[28-30]。自然共振的表现是磁

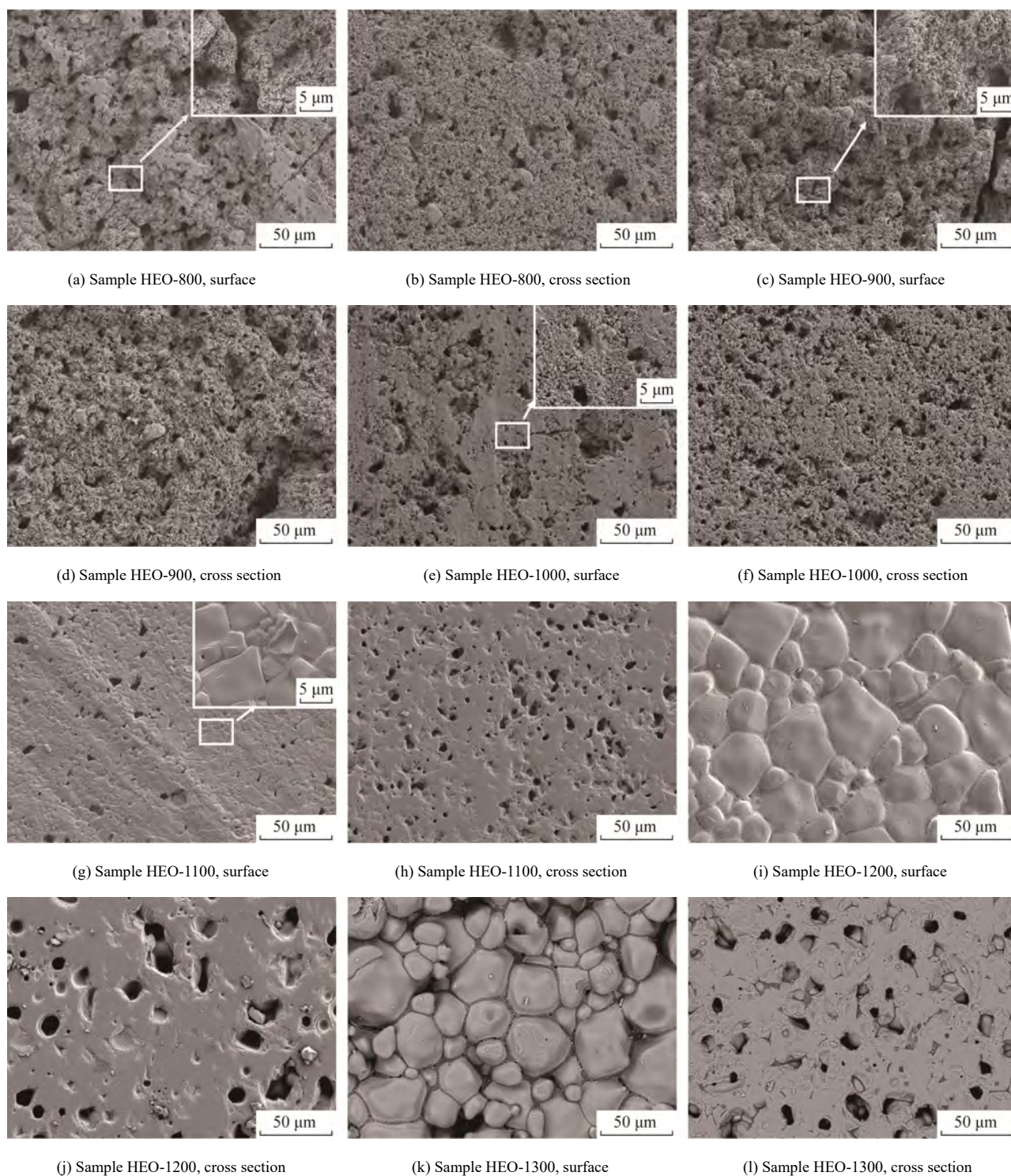
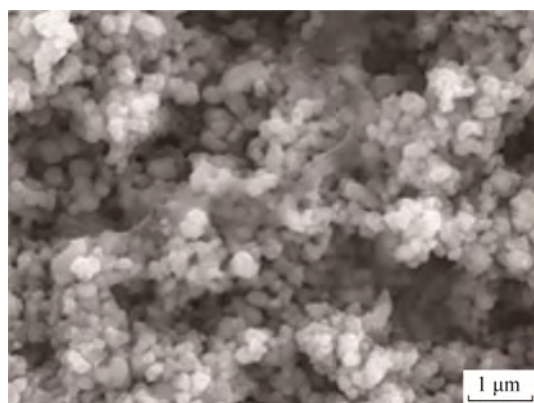


图3 不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷样品的 SEM 照片

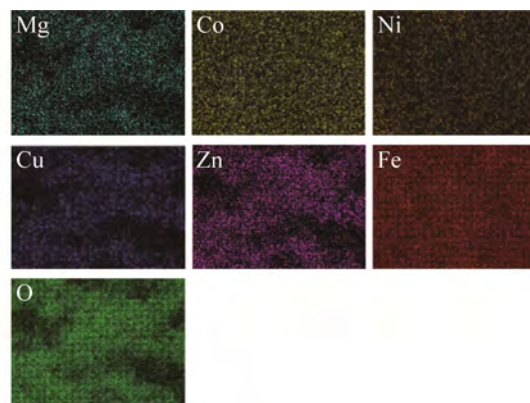
Fig. 3 SEM micrographs of high entropy spinel ceramics sintered at different sintering temperatures

导率真实的部迅速下降, 而磁导率虚部有明显的振荡峰值^[31]。由图 5e 可见, 随着烧结温度的升高, 材料的介电损耗正切角逐渐增加。高熵尖晶石陶瓷的介电损耗主要是由纳米畴的界面极化和四面体位离子与八面体位离子之间的共振吸收引起的^[32]。极化

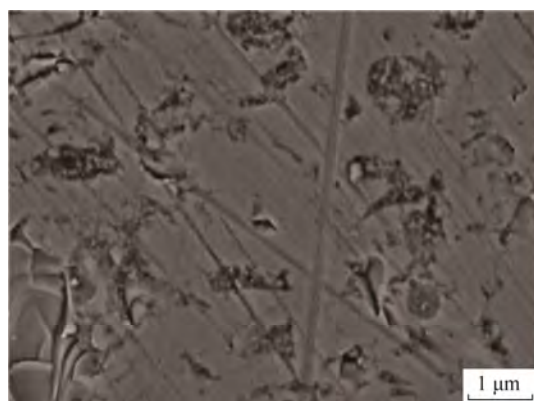
机制主要包括偶极取向极化和界面极化。图 5f 中的磁损耗正切角可能是由涡流损耗和自然谐振损耗产生^[33]。对比材料的介电损耗正切角和磁损耗正切角, 可以发现高熵尖晶石陶瓷的主要损耗机制为磁损耗为主介电损耗为辅。



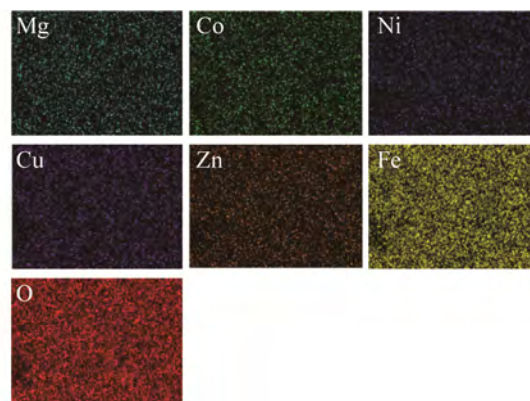
(a) SEM photograph of sample HEO-800



(b) EDS spectra of the plane in Fig. 4(a)



(c) SEM photograph of sample HEO-1200



(d) EDS spectra of the plane in Fig. 4(c)

图 4 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 高熵陶瓷 SEM 照片与 EDS 能谱
Fig. 4 SEM photographs and EDS spectra of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$

表 2 不同温度烧结的 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的电导率

Table 2 Conductivity of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintered at different temperatures

Sample No.	Conductivity/($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
HEO-800	6.50×10^{-6}
HEO-900	7.09×10^{-6}
HEO-1000	7.27×10^{-6}
HEO-1100	8.88×10^{-4}
HEO-1200	1.13×10^{-3}
HEO-1300	4.30×10^{-3}

图 6 为不同温度烧结的高熵尖晶石陶瓷的反射损耗平面图和投影图。由图 6 可见,有效吸收带宽是指样品在某一固定厚度下 $R_L < -10$ dB 的频率宽度,代表材料在该厚度下能够吸收 90% 能量电磁波的频率范围。由图 5a~图 5b 可见,制备温度未达到烧节点前(800、900 °C),所得陶瓷材料尚不致密,其介电常数实部虚部均处于较低水平,其中,样品 HEO-800 的实部为 3.10~3.50,介电常数虚部和 $\tan\delta_e$ 接近 0。样品 HEO-800 的磁导率实部最高达到 1.90,

虚部最高达到 1.19,具有一定磁性,但反射损耗不超过 0.60。其最低反射损耗在 6.95 GHz 时为 -14.50 dB,当厚度为 5.5 mm 时,有效吸收带宽为 4.40 GHz。样品 HEO-900 的介电常数与磁导率略有提升,但其反射损耗依然较低(-14.08 dB),并且样品 HEO-800、样品 HEO-900 的力学性能较差,不具有承载能力。根据 2.1 所得结论,1 000 °C 时材料开始烧结,HEO-1000 介电常数和磁导率的实部虚部都有明显提高,但其介电常数损耗正切依然未超过 0.03,而磁损耗正切超过 1.20,磁性有所提升。材料的反射损耗可达 -43.10 dB,有效 EAB 达 9.30 GHz (3.5 mm),已初步呈现出宽频吸波的特征,但是样品 HEO-1000 的力学性能较差,不具有承载能力。随着烧结温度的继续升高,材料的电磁性能继续提升。从图 5e~图 5f 可以看出磁导率实部与虚部会随频率的升高而增加,样品 HEO-1300 的磁导率实部、虚部明显增加,实部达到 3.87,虚部为 2.96。当烧结温度达到 1 100 °C 后,材料的磁导率会在低频率是突然增大,磁导率虚部会出现共振现象,这种现象称为 Snoek

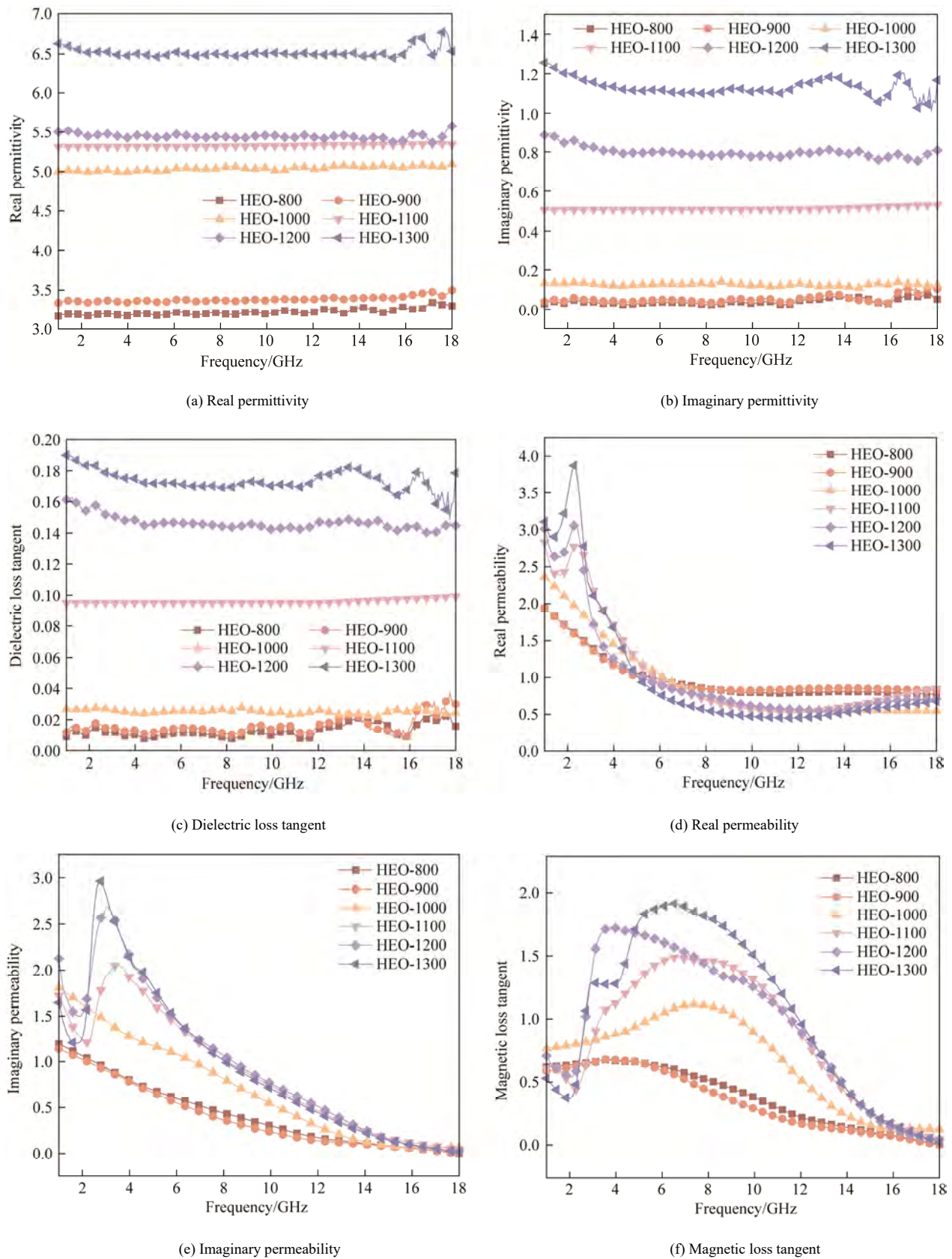


图5 不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷的介电常数、介电损耗正切值、复磁导率、磁损耗正切值

Fig. 5 Dielectric constant, dielectric loss tangent value, complex permeability and magnetic loss tangent value of high entropy spinel ceramics sintered at different temperatures

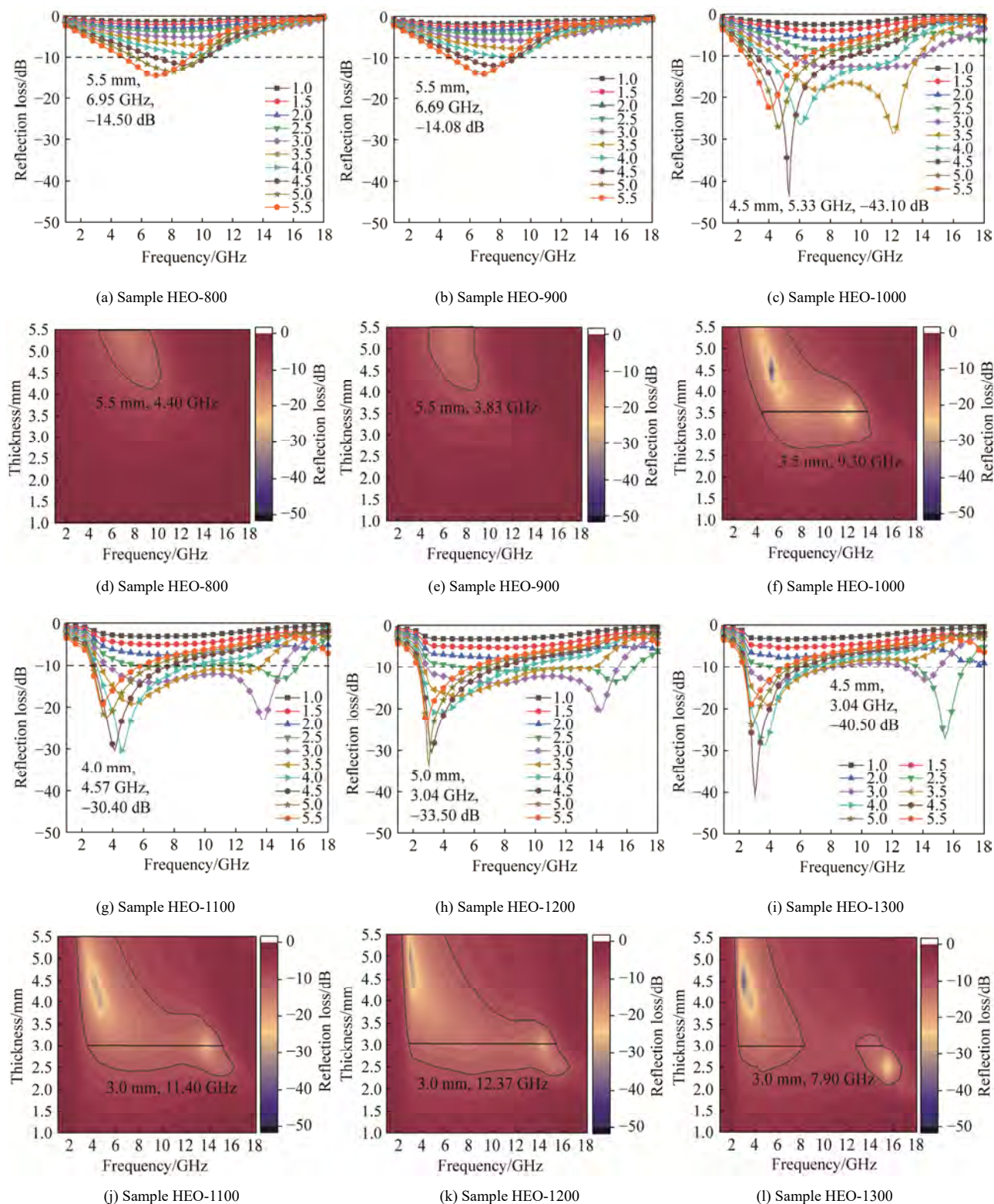


图 6 不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷的 2D 和 3D 反射损耗图

Fig. 6 2D and 3D reflection loss dependence of frequency of high entropy spinel ceramics sintered at different temperatures

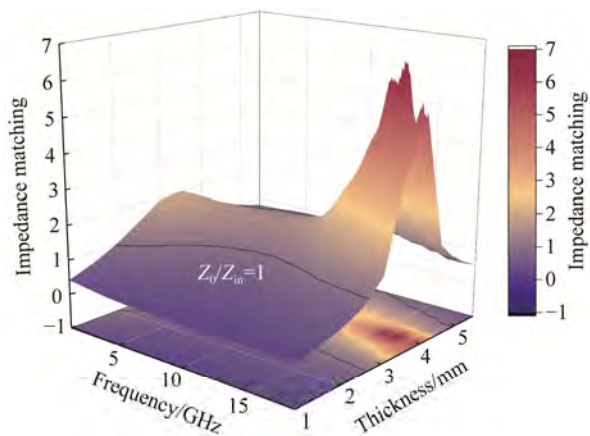
极限^[34], 说明所制备材料具有较强的磁性。样品 HEO-1100、样品 HEO-1200 和样品 HEO-1300 的最低反射损耗分别为: -30.40、-33.50、-40.50 dB, 其中: 样品 HEO-1100、样品 HEO-1200 有效吸收带

宽分别达 11.40 GHz (厚度为 3.0 mm) 和 12.37 GHz (厚度为 3.0 mm), 均具有优异的宽频吸波性能, 样品 HEO-1300 虽具有更低的 R_L , 但其有效吸收带宽降低至 5.61 GHz (厚度为 3.0 mm)。但样品 HEO-1000

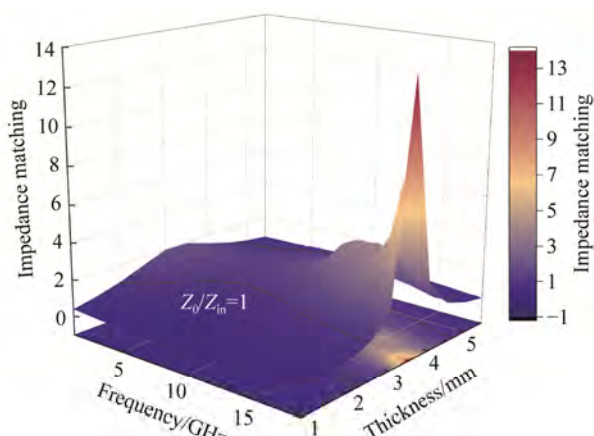
的力学性能较差,不具有承载能力。从力学性能和吸波性能考虑,认为样品 HEO-1100、样品 HEO-1200 和样品 HEO-1300 这 3 个样品为所需要的宽频吸波材料。

良好的阻抗匹配是确保更多的电磁波进入吸波材料内部,为材料充分发挥其电磁损耗能力提供保

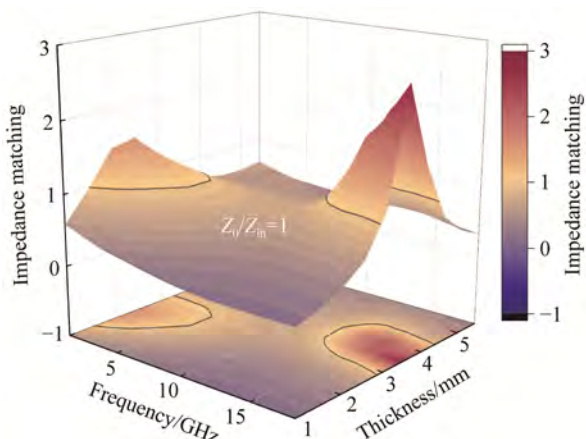
证。通过式(2)和式(3),计算了材料的特征阻抗,如图 7 所示。由图 7 可以看出,当温度达到 1100 ℃,材料的阻抗匹配较好,样品 HEO-1200 在 3.38~14.60 GHz 内在 1 附近波动,对电磁波的匹配度较好,且样品 HEO-1200 具有优异的吸波能力。样品 HEO-1300 的特征阻抗降低,这是因为随制备温度的升高,材



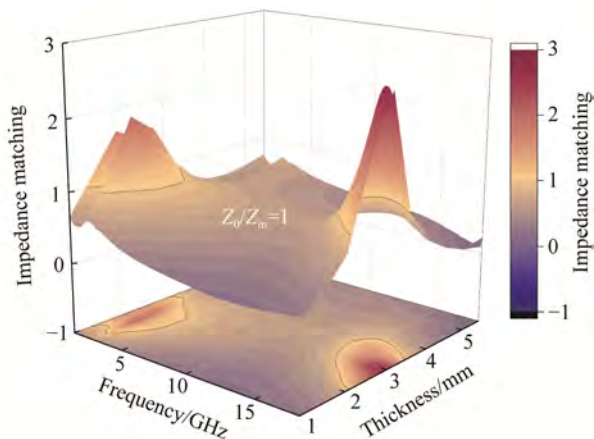
(a) Sample HEO-800



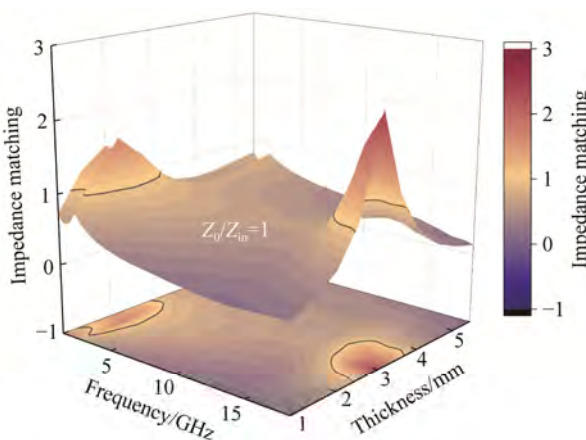
(b) Sample HEO-900



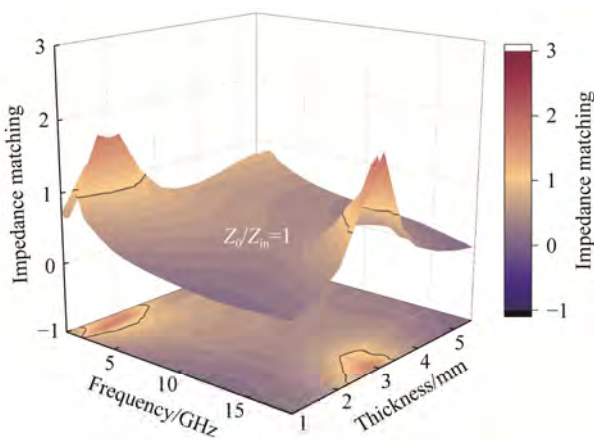
(c) Sample HEO-1000



(d) Sample HEO-1100



(e) Sample HEO-1200



(f) Sample HEO-1300

图 7 不同温度烧结高熵尖晶石陶瓷的阻抗匹配图

Fig. 7 Impedance matching diagram of high entropy spinel ceramics sintered at different temperatures

料的介电常数实部、虚部和 $\tan\delta$ 明显的增加, 实部达到 6.44~6.70, 虚部为 1.00~1.25, 材料介电常数的升高会通过影响其阻抗匹配影响其吸波性能的发 挥。从图 7 可以看出, 样品 HEO-1200 为阻抗匹配最好的样品。

因此, 确定样品 HEO-1200 是具有一定承载能力的宽频吸波材料。

图 8 为样品 HEO-1200 的 EAB 图。由图 8 可见, 在 1.5~5.0 mm 厚度范围内, 样品 HEO-1200 的有效吸收带宽值先增大后减小。厚度为 3.0 mm 时具有最宽的有效吸收带宽, 达到 12.37 GHz。

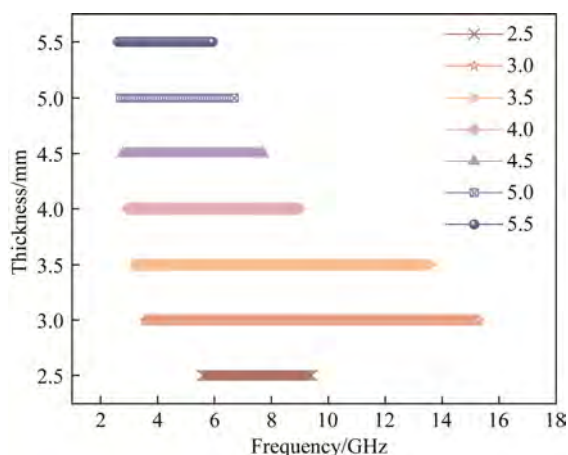


图 8 Sample HEO-1200 的 EAB 图

Fig. 8 EAB of sample HEO-1200

图 9 为铁氧体基^[4, 35-39]、氧化物基^[40-42]、碳化物基^[43-44]和硅化物基^[45]材料以及一些 HE 陶瓷^[22, 46-48]的 EM 波吸收特性。由图 9 可见, 左上角区域的材料在保持较薄厚度的同时具有较宽的 EAB, 可以认为是用于现代电子和通信器件的厚度薄、质量轻、带宽宽、吸收强的材料。合成的 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 位于左上区域, 这表明单相 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 与其他纳米铁氧体和铁氧体基复合材料相比, 在较低厚度下具有更宽的有效吸收带宽, 这是因为 HEC 中无序阳离子引起晶格畸变, 氧空位浓度变大, 增加了缺陷浓度, 使带隙变窄, 并增强了离子电导率。通过成分设计, 可以控制缺陷浓度、无序度和能带结构, 从而调节介电性能。占据 A 位的 2 价金属阳离子在尖晶石陶瓷中存在于四面体间隙位, 2 价金属阳离子和 3 价金属阳离子的超交换作用会提供磁损耗机制, 可以优化其磁损耗机制。因此, 高熵化可以提高材料电磁吸波性能。

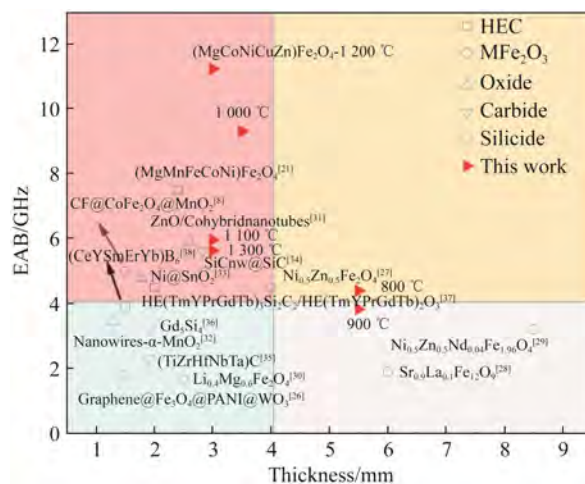


图 9 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品和各种已有的 EM 吸波材料的 EAB 及相应厚度

Fig. 9 EAB and corresponding thickness of $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ samples and various kinds of reported EM absorbing materials

3 结论

1) 通过固相反应法成功制备出高熵尖晶石陶瓷, 在 1 000 °C 反应可以获得纯度较高的单相尖晶石结构。随着温度的继续升高, 在反应产物保持单相的同时材料的致密度增加。

2) 1 200 °C 烧结的高熵尖晶石陶瓷的开气孔率与体积密度分别达到 1% 和 3.90 g/cm³, 弯曲强度和断裂韧性达到最高, 分别为 43.00 MPa 和 1.30 MPa·m^{1/2}, 具有一定的承载能力。烧结温度继续升高会导致晶粒异常长大, 使得材料的力学性能有所下降。

3) 高熵尖晶石陶瓷对电磁波主要以磁损耗为主, 同时具有一定介电损耗能力。随烧结温度的提高材料的电导率明显提升, 通过影响材料的阻抗匹配影响其电磁吸波性能。在 1 000 °C 烧结的高熵陶瓷的最低反射损耗达到 -43.10 dB (4.5 mm, 3.04 GHz), 有效吸收带宽为 11.40 GHz。在 1 200 °C 烧结的高熵陶瓷在 3.0 mm 时, 有效吸收带宽达到 12.37 GHz (2.99~15.36), 是兼具优异宽频吸波性能与承载能力的陶瓷材料。烧结温度继续升高导致材料电导率过高, 使得阻抗匹配有所下降, 从而降低材料的吸波性能。

因此, 考虑到高熵陶瓷的制备工艺相对简单、吸波性能可调, 高熵化可以作为具备承载能力块状陶瓷材料吸波性能调控的有效手段。

参考文献:

[1] SHANG C M, JI G B, LIU W, et al. One-pot *in situ* molten salt

- synthesis of octahedral Fe_3O_4 for efficient microwave absorption application[J]. RSC Adv, 2015, 5(98): 80450–80456.
- [2] YAN F, ZHANG S, ZHANG X, et al. Growth of CoFe_2O_4 hollow nanoparticles on graphene sheets for high-performance electromagnetic wave absorbers[J]. J Mater Chem C, 2018, 6(47): 12781–12787.
 - [3] DONG S H, LIN C C, MENG X F. One-pot synthesis and microwave absorbing properties of ultrathin $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanosheets[J]. J Alloys Compd, 2019, 783: 779–784.
 - [4] FENG A L, HOU T Q, JIA Z R, et al. Synthesis of a hierarchical carbon fiber@cobalt ferrite@manganese dioxide composite and its application as a microwave absorber[J]. RSC Adv, 2020, 10(18): 10510–10518.
 - [5] LIU C Y, ZHANG Y J, JIA J G, et al. Multi-susceptible single-phased ceramics with both considerable magnetic and dielectric properties by selectively doping[J]. Sci Rep, 2015, 5: 9498.
 - [6] CHE R C, ZHI C Y, LIANG C Y, et al. Fabrication and microwave absorption of carbon nanotubes/ CoFe_2O_4 spinel nanocomposite[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(3): 033105.
 - [7] 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[J]. Carbon, 2010, 48(3): 788–796.
 - [8] PAN G H, ZHU J, MA S L, et al. Enhancing the electromagnetic performance of Co through the phase-controlled synthesis of hexagonal and cubic Co nanocrystals grown on graphene[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(23): 12716–12724.
 - [9] SUI M X, SUN X D, LOU H F, et al. Synthesis of hollow Fe_3O_4 particles via one-step solvothermal approach for microwave absorption materials: Effect of reactant concentration, reaction temperature and reaction time[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2018, 29(9): 7539–7550.
 - [10] LEI C L, DU Y W. Tunable dielectric loss to enhance microwave absorption properties of flakey FeSiAl /ferrite composites[J]. J Alloys Compd, 2020, 822: 153674.
 - [11] HOUBI A, ALDASHEVICH Z A, ATASSI Y, et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review[J]. J Mag Mag Mater, 2021, 529: 167839.
 - [12] 陆胜, 刘仲娥. ZnFe_2O_4 纳米微粉低温制备及其电磁特性[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(6): 665–668.
LU Sheng, LIU Zhonghe. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(6): 665–668.
 - [13] MOITRA D, HAZRA S, GHOSH B K, et al. A facile low temperature method for the synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles possessing excellent microwave absorption properties[J]. RSC Adv, 2015, 5(63): 51130–51134.
 - [14] PRAVEENA K, SADHANA K, MATTEPPANAVAR S, et al. Effect of sintering temperature on the structural, dielectric and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ potential for radar absorbing[J]. J Magn Magn Mater, 2017, 423: 343–352.
 - [15] CAI X D, WANG J J, CUI K B, et al. Crystallization processes and microwave absorption properties of amorphous LiZn ferrite hollow microspheres[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2017, 28(13): 9596–9605.
 - [16] 于新杰. 尖晶石型高熵氧化物材料的制备及性能研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2021.
YU Xinjie. Preparation and property study of spinel-type high-entropy oxide materials (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2021.
 - [17] 焦万丽, 张磊, 姚广春. NiFe_2O_4 尖晶石烧结过程阳极试样力学性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(4): 337–340.
JIAO Wanli, ZHANG Lei, YAO Guangchun. Mater Sci Technol (in Chinese), 2006, 14(4): 337–340.
 - [18] LIU Q, JING Y Q, SU S, et al. Microstructure and properties of MgAl_2O_4 transparent ceramics fabricated by hot isostatic pressing[J]. Opt Mater, 2020, 104: 109938.
 - [19] YE H J W. Recent progress in high-entropy alloys[J]. Ann Chim Sci Mat, 2006, 31(6): 633–648.
 - [20] SARKAR A, LOHO C, VELASCO L, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency[J]. Dalton Trans, 2017, 46(36): 12167–12176.
 - [21] BÉRARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides[J]. Phys Status Solidi RRL, 2016, 10(4): 328–333.
 - [22] MA J B, ZHAO B, XIANG H M, et al. High-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) with tunable electromagnetic properties and strong microwave absorption[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(5): 754–768.
 - [23] 李德鹏, 严智楷, 赵彪, 等. $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{Cr}_x\text{O}_y$ 高熵复相陶瓷的制备及其吸波性能[J]. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1489–1498.
LI D P, YAN Z K, ZHAO B, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1489–1498.
 - [24] RADOŃ A, HAWĘLEK Ł, ŁUKOWIEC D, et al. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy ($\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cd}$) Fe_2O_4 ferrite[J]. Sci Rep, 2019, 9(1): 20078.
 - [25] ZHOU W, LI Y, LONG L, et al. High-temperature electromagnetic wave absorption properties of $\text{C}_7\text{SiCNFs}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composites[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(12): 6822–6832.
 - [26] SENKOV O N, WILKS G B, MIRACLE D B, et al. Refractory high-entropy alloys[J]. Intermetallics, 2010, 18(9): 1758–1765.
 - [27] XIANG X, XING X, DAI D, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. J Adv Ceram, 2021(3): 385–441.
 - [28] HUANG X G, ZHANG J, RAO W F, et al. Tunable electromagnetic properties and enhanced microwave absorption ability of flakey graphite/cobalt zinc ferrite composites[J]. J Alloys Compd, 2016, 662: 409–414.
 - [29] JIA J G, LIU C Y, MA N, et al. Exchange coupling controlled ferrite with dual magnetic resonance and broad frequency bandwidth in microwave absorption[J]. Sci Technol Adv Mater, 2013, 14(4): 045002.
 - [30] HOUBI A, ALDASHEVICH Z A, ATASSI Y, et al. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review[J]. J Magn Magn Mater, 2021, 529: 167839.
 - [31] MA Z, LIU Q F, YUAN J, et al. Analyses on multiple resonance behaviors and microwave reflection loss in magnetic Co microflowers[J]. Phys Status Solidi B, 2012, 249(3): 575–580.
 - [32] MA J B, ZHAO Z, XIANG X, et al. High-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) with tunable electromagnetic properties and strong microwave absorption[J]. J Adv Ceram, 2022(5): 754–768.
 - [33] MUSICÓ B, WRIGHT Q, WARD T Z, et al. Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides[J]. Phys Rev Materials, 2019, 3(10): 104416.
 - [34] SNOEK J L. Gyromagnetic resonance in ferrites[J]. Nature, 1947, 159(4055): 90.
 - [35] WANG Y, WU X M, ZHANG W Z, et al. 3D heterostructure of

- graphene@ Fe_3O_4 @ WO_3 @PANI: Preparation and excellent microwave absorption performance[J]. *Synth Met*, 2017, 231: 7–14.
- [36] HUANG X G, ZHANG J, LAI M, et al. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 627: 367–373.
- [37] LIU J L, ZHANG P, ZHANG X K, et al. Synthesis and microwave absorbing properties of La-doped Sr-hexaferrite nanopowders via sol-gel auto-combustion method[J]. *Rare Met*, 2017, 36(9): 704–710.
- [38] QIAN K, YAO Z J, LIN H Y, et al. The influence of Nd substitution in Ni-Zn ferrites for the improved microwave absorption properties[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(1): 227–235.
- [39] BHATTACHARYA P, HATUI G, MANDAL A, et al. Investigation of microwave absorption property of the core-shell structured $\text{Li}_{0.4}\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposite in X-band region[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 590: 331–340.
- [40] QIAO J, XU D M, LV L F, et al. Self-assembled ZnO/co hybrid nanotubes prepared by electrospinning for lightweight and high-performance electromagnetic wave absorption[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2018, 1(9): 5297–5306.
- [41] SONG L L, DUAN Y P, LIU J, et al. Insight into electromagnetic absorbing performance of MnO_2 from two dimensions: Crystal structure and morphology design[J]. *Mater Charact*, 2020, 163: 110300.
- [42] ZHAO B A, GUO X Q, ZHAO W Y, et al. Yolk-shell Ni@ SnO_2 composites with a designable interspace to improve the electromagnetic wave absorption properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(42): 28917–28925.
- [43] SU K, WANG Y, HU K X, et al. Ultralight and high-strength $\text{SiC}_{\text{nw}}/\text{SiC}$ foam with highly efficient microwave absorption and heat insulation properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 22017–22030.
- [44] ZHOU Y C, ZHAO B, CHEN H, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of TMCs (TM=Ti, Zr, Hf, Nb and Ta) and high entropy ($\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}$)C[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 74: 105–118.
- [45] BORA P J, HARSTAD S M, GUPTA S, et al. Gadolinium silicide (Gd_5Si_4) nanoparticles for tuneable broad band microwave absorption[J]. *Mater Res Express*, 2019, 6(5): 055053.
- [46] CHEN H, ZHAO B, ZHAO Z F, et al. Achieving strong microwave absorption capability and wide absorption bandwidth through a combination of high entropy rare earth silicide carbides/rare earth oxides[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 47: 216–222.
- [47] ZHANG W M, ZHAO B, NI N, et al. High entropy rare earth hexaborides/tetraborides (HE REB₆/HE REB₄) composite powders with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 87: 155–166.
- [48] ZHANG W M, ZHAO B, XIANG H M, et al. One-step synthesis and electromagnetic absorption properties of high entropy rare earth hexaborides (HE REB₆) and high entropy rare earth hexaborides/borates (HE REB₆/HE REBO₃) composite powders[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(1): 62–77.