

高熵陶瓷吸波材料研究进展

范冰冰, 邱洪辰, 李梦茹, 张 爽, 卢轲轲, 陈勇强, 张 锐

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘 要: 吸波材料是指能吸收或者大幅减弱其表面接收到的电磁波能量, 从而减少电磁波干扰的一类材料。近年来对吸波材料的探索中出现各种高熵陶瓷吸波材料, 通过热力学的高熵效应、结构的晶格畸变效应、动力学的迟滞扩散效应以及组元的协同增效作用, 获得高熵陶瓷材料的吸波性能优于单组元的吸波性能。基于近年来的研究成果, 本文归纳总结了不同种类高熵吸波陶瓷的组元设计、制备与吸波性能关系的相关研究结果, 分析了高熵效应对吸波性能的影响规律, 最后, 总结了目前研究工作中存在的关键科学难题与挑战, 并展望了高熵吸波陶瓷的未来前景和发展方向。

关键词: 高熵吸波材料; 磁损耗; 介电损耗; 吸波性能

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3204-11

网络出版时间: 2023-09-11



Research Progress on High-Entropy Ceramic Wave-Absorbing Materials

FAN Bingbing, QIU Hongchen, LI Mengru, ZHANG Shuang, LU Keke, CHEN Yongqiang, ZHANG Rui

(School of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Microwave absorbing materials refer to a class of materials that can absorb or weaken the electromagnetic wave energy on their surface, thereby reducing electromagnetic interference. In recent years, various high-entropy ceramic absorbing materials have emerged in the exploration of absorbing materials. These materials exhibit a better absorbing performance than single-component materials due to their thermodynamic high-entropy effect, lattice distortion effect in structure, hysteresis diffusion effect in kinetics, and synergistic enhancement effect of components. This review summarized recent research results on the component design, preparation, and absorbing performance relationship of different types of high-entropy absorbing ceramics, and analyzed the influence of high-entropy effect on its absorbing performance. In addition, this review also summarized the corresponding scientific issues and challenges in research work and prospected the future development directions of high-entropy absorbing ceramics.

Keywords: high-entropy wave-absorbing materials; magnetic loss; dielectric loss; microwave-absorbing properties

电磁波吸收材料不仅可以赋予武器装备雷达隐身性能, 提高武器装备的战场生存能力; 还能够吸收周围环境中的电磁波污染, 保障电子元件正常工作, 使人们免受电磁波的伤害, 具有重大的战略意义和应用价值, 一直是国内外研究的前沿和焦点^[1-4]。在国防领域, 尤其是超音速飞机鼻锥、

发动机等热部件, 除了需要隐身外, 还要有隔热、承载能力, 避免高热量损坏内部电子元件^[5]。因此, 基于实际应用对吸波材料提出了“薄、宽、轻、强”的要求, 即用尽量薄的材料吸收电磁波, 有效吸收谱带频率宽, 吸波材料的密度小、质量轻, 且具有很强的电磁波吸收性能、能很好的适应各类环境、

收稿日期: 2023-06-03。 修订日期: 2023-06-21。

基金项目: 河南省高校科技创新人才项目(22HASTIT001); 河南省省级科技研发计划联合基金重点项目(优势学科培育类)(222301420002);

国家自然科学基金(52202072)。

第一作者: 范冰冰(1982—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 陈勇强(1991—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-06-03. Revised date: 2023-06-21.

First author: FAN Bingbing (1982—), Female, Ph. D., Professor.

E-mail: fanbingbing@zzu.edu.cn

Correspondent author: CHEN Yongqiang (1991—), male, Ph. D., Lecturer.

E-mail: chenylq@zzu.edu.cn

粘贴能力强^[6]。

传统吸波材料包括高磁导率吸波材料、高介电性能吸波材料及新型超材料。然而, 磁性金属材料抗氧化能力差, 且其优异的导电能力易引起涡流损耗, 不利于其吸波性能提高^[7]; 而半导体材料电磁波吸收频率集中在高频, 且频段比较单一^[8]; 碳系、铁系吸收剂由于吸收频段窄、吸收强度弱, 已不能满足现代战机对轻质、宽频、全向的隐身需求^[4, 9]。因此, 传统吸波材料已无法应对现代吸波领域中对吸波材料日益多样化的要求, 开发新型介电、磁性可调, 耐高温的吸波材料迫在眉睫^[10]。

高熵陶瓷通常指由 5 种或 5 种以上陶瓷组元形成的固溶体, 因其独特的高熵效应、结构的晶格畸变效应、动力学的迟滞扩散效应以及组元的协同增效作用, 近年来已成为陶瓷领域研究的热点^[8, 11-12]。在电磁波吸收领域, 通过高熵陶瓷的组分设计与晶格结构调控, 不仅可以调控高熵陶瓷的介电性能与磁性性能, 实现其阻抗匹配特性与吸波性能调控, 还可以提高其高温热稳定性和抗氧化能力^[13-15]。

本文从吸波材料的设计原理出发, 结合高熵陶瓷组分与晶体结构设计理念, 总结了不同类型的高熵陶瓷在吸波领域的应用, 并提出高熵吸波陶瓷的未来发展趋势。

1 电磁波吸收机理

材料的吸波机理可以通过电磁波与材料的相互作用机理来描述。图 1 为电磁波与吸波材料的作用机制。由图 1 可见, 当入射电磁波到达材料表面时: 一部分电磁波由于自由空间和材料的阻抗匹配的不同, 在材料表面被反射, 而进入材料内部的电磁波, 一部分在吸波材料的内部经过多重损耗机制转化为其他的能量形式; 另一部分经过多重反射与折射后终于穿过材料。因此, 对于性能良好的吸波材料需要使更多的电磁波进入材料内部, 并提高材料对电磁波的损耗能力。

1.1 阻抗匹配

为了使电磁波能够更好的进入材料, 需要调节材料的阻抗匹配, 即材料的有效阻抗 Z_{in} 和自由空间阻抗 Z_0 之间的匹配度。其中, 材料的 Z_{in} 值可以通过式(1)和式(2)计算^[16]:

$$Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0} = 377.7 \, \Omega \quad (1)$$

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu_r / \epsilon_r} \tanh \left[j(2\pi f d / c) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (2)$$

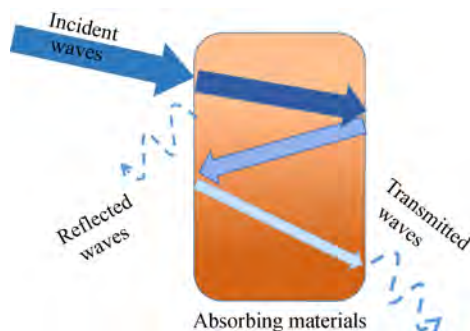


图 1 电磁波与吸波材料的作用机制

Fig. 1 Interaction mechanism between electromagnetic waves and absorbing materials

式中: ϵ' 和 ϵ'' 分别为复介电常数实部和虚部; μ' 和 μ'' 为复磁导率实部和虚部; Z_0 为自由空间的阻抗, Ω ; μ_0 为自由空间复磁导率; $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$; ϵ_0 为自由空间复介电常数; $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; Z_{in} 为吸波材料的阻抗, Ω ; c 为光速, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$; d 为吸波材料的厚度, m ; f 为电磁波的频率, Hz 。

当 Z_{in} 和 Z_0 的值接近或相等时, 代表阻抗匹配, 表明入射到材料表面的电磁波不会在表面发生反射, 而是全部进入到材料内部, 此时有利于获得最好的吸波性能; 反之, 若阻抗失配, 大部分电磁波会在材料表面反射, 无法在材料内部被吸收转化, 从而影响吸波性能^[17]。

1.2 介电损耗

材料介电损耗包括电导损耗和极化损耗^[18]。电导损耗是指电磁波进入材料后, 载流子在电场的作用下形成电流, 然后被转化为热能或其它形式的能量。介电常数实部(ϵ')代表材料的介电储能能力, 介电常数虚部(ϵ'')代表材料将能量损耗转换为其它形式能量的能力。根据自由电子理论^[19]:

$$\epsilon'' \approx \frac{\sigma}{(2\pi f \epsilon_0)} \quad (3)$$

其中: σ 为材料的电导率; ϵ_0 为真空介电常数。由式(3)可知, 材料电导率越高, 其介电常数虚部越大, 即材料损耗能力越强。因此, 在介电损耗中, 电导损耗占主导地位。然而, 过高的电导率并不能使材料的吸波性能提升, 反而会使阻抗失配, 令更多的电磁波在材料表面反射, 从而降低了吸波性能^[20], 这是因为材料的反射系数和吸收系数受电导率影响, 其中, 反射系数 Γ 可表示为:

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} - 1}{\sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} + 1} \quad (4)$$

由式(4)可知, 不适宜的电导率会造成过大的反射系数, 使电磁波更多地在表面反射, 影响了材料的吸波性能。极化损耗可分为离子极化损耗、电子极化损耗、偶极子极化损耗和界面极化损耗^[21]。极化损耗多为偶极子极化损耗和界面极化损耗, 偶极子是电介质材料中的束缚电荷, 不能像自由电子一样在电场中自由移动, 在交变电场下, 偶极子顺外部电场方向发生扭转或排列, 发生极化。材料的表面基团和缺陷可作为极化中心, 因此, 拥有大量表面官能团和缺陷有利于偶极子极化过程, 介电常数可以体现其影响程度。此外, 高熵陶瓷内部的异质结构、材料内部的孔隙或界面也可促进有效电子转移, 进而促进其界面极化损耗。

材料的弛豫过程可通过 Cole–Cole 表示, 根据 Debye 弛豫理论^[22]:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (5)$$

式中: ε_s 为静态介电常数; ε_∞ 为高频极限下的相对介电常数。

以 ε' 值为横坐标、 ε'' 值为纵坐标绘制在同一张平面图时, 可以发现许多半圆。每一个 Cole–Cole 半圆代表 1 个极化弛豫过程。对于界面极化和相关的弛豫, 它总是出现在异质结构材料中, 空间电荷在界面的积累和不均匀分布将产生宏观偶极矩。在电荷分离的过程中, 外部电场的极化能被转换成介质存储的极化能, 电荷的重新排列需要消耗能量, 导致转换过程中电磁能量的衰减和损失^[23]。

1.3 磁损耗

磁损耗是指外界对磁性材料做功, 然后在磁化或退磁过程中将功转化为热的现象。对于复磁导率, 其实部(μ')和虚部(μ'')分别代表对磁能的存储能力和损耗能力。在微波吸收机制中磁损耗主要包括涡流损耗和谐振损耗(自然共振、交换共振)。当导体在不均匀磁场中运动或在变化的磁场中运动时, 导体中感应电流引起的能量损耗称为涡流损耗。它可以用公式表示为^[24]:

$$C_0 = \mu''(\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0 d^2 \sigma \quad (6)$$

式中: d 为厚度; σ 为电导率。由式(6)可知, 当吸波材料厚度不变时, C_0 值随频率而变化。涡流损耗在磁损耗中的占比可通过 C_0 值来判断, 如果 C_0 值不随频率改变而改变, 说明此时涡流损耗发挥了主要作用。

电磁干扰对反射电磁波的耗散是衰减电磁干扰的另一个关键因素, 可以用四分之一波长匹配机制

来描述^[25]:

$$t_m = \frac{n\lambda}{4} = \frac{nc}{\left(4f_m \left(|\mu_r| |\varepsilon_r|\right)^{\frac{1}{2}}\right)} \quad (n=1,3,5,\dots) \quad (7)$$

式中: λ 为电磁波的波长; t_m 为最小反射损耗对应的样品厚度; f_m 为对应的频率; $|\mu_r|$ 为复磁导率模数; $|\varepsilon_r|$ 为介电常数模数。

由式(7)可知, 随着匹配厚度的改变, EMW 材料的匹配频率也发生改变。当第 1 次反射出的电磁波与第 2 次反射出的电磁波相位差值为 180° , 就会产生干涉现象, 导致电磁波发生抵消, 减少反射出去的电磁波, 从而获得优异吸波性能。

1.4 衰减常数

衰减常数可衡量材料对电磁波的衰减能力, 衰减常数越大, 代表材料对电磁波的衰减能力越强, 其计算公式^[21]为:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \times \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' + \mu''\varepsilon')^2}} \quad (8)$$

1.5 吸波性能评价指标

基于传输线理论, 材料吸波性能主要根据反射损耗(R_L)值来衡量, 当 R_L 值达到 -10 dB 时, 代表材料对电磁波的吸收可达到 90%, 当 R_L 值达到 -20 dB 时, 代表材料对电磁波的吸收可达 99%。 R_L 值可根据材料的相对介电常数($\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$)与相对磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)通过式(9)计算^[25]:

$$R_L = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| \quad (9)$$

将 R_L 值小于等于 -10 dB 所对应的吸波频段定义为材料的有效吸波带宽(EAB)。

2 高熵吸波材料

要获得具有优异吸波能力的吸波材料, 不仅要有良好的阻抗匹配能力, 还需要有较强的损耗能力。高熵陶瓷是将有不同原子尺寸、晶体结构的组元固溶在一起, 材料局部化学环境会产生强烈的晶格畸变(局部应力)和应力涨落, 从而增强电子散射作用, 增加介电损耗能力。此外, 高熵陶瓷中的大量缺陷(如空位、间隙原子、晶格畸变等)作为极化中心, 在交流电场作用下可以抑制偶极子的转向和空间电荷的重新排布, 从而消耗电磁波的能量。同时, 在高熵陶瓷吸波材料的组元设计时, 通过引入磁性组元可以为高熵陶瓷提供一定的磁损耗能力, 提高其吸波性能。下文将分别综述不同类型的高熵

陶瓷在吸波领域的研究进展。

2.1 高熵过渡金属碳化物吸波材料

三元层状化合物 MAX 相作为一种新型碳化物陶瓷材料, 其中: M 为过渡金属; A 为 III 或 IV 族元素; X 为 C 或 N^[26], 由于其化学键兼具共价、离子、金属三者特性, 因此, MAX 相材料不仅具有良好的延展、可切削性、导电导热性, 同时还具备陶瓷的高熔点、高温稳定性、高温抗氧化能力等^[27], 逐渐成为极具发展潜力的新型高温吸波材料^[28]。

Ti_3AlC_2 和 Ti_3SiC_2 作为吸波剂时, 其高电导率会引发电磁波的强反射, 导致其吸波能力下降^[30]。通过对其 M 位原子进行高熵化处理, 将电导率降低到合适的范围, 成为增强其微波吸收性能的关键。Qiao 等采用两步固态反应方法成功合成了一种新型高熵 MAX 相碳化物陶瓷粉末^[29], 其吸波机理如图 2 所示。结果表明: 合成的 $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉具有良好的电磁波吸收性能, 最小反射损耗(R_L)为 -45.80 dB (1.7 mm), 最大有效吸收带宽(EAB)为 3.6 GHz (1.5 mm)。同时系统地研究了氧化作用对高熵 MAX 相电磁波吸收特性的影响, 结果发现:

在 400~800 °C 氧化后会形成 $\text{Al}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 和金红石相的二氧化钛, $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉末在一定频率范围内可以保持良好的电磁波吸收性能。因此, 通过对 M 位原子的高熵化, 不仅可以改变 MAX 相的电导率, 同时可以增强 MAX 相高熵陶瓷吸波材料的极化能力, 从而实现其吸波性能的有效提升。

高熵陶瓷组元的调控不仅可以降低高熵陶瓷的电导率, 还可以调控其磁性^[31-32], 并可实现顺磁性 with 铁磁性的相互转变^[33]。Chen 等利用同构替换反应, 采用磁性金属组元 Fe 原子, 原位取代 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{AlC}$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{AlC}$ MAX 相中的 Al 原子, 成功合成了具有铁磁性能的 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{FeC}$ 和 $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{FeC}$ 新 MAX 相, Curie 温度(T_c)分别为 302 K 和 235 K。 $(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{FeC}$ 的最小反射损耗为 -44.4 dB、厚度为 3 mm、有效带宽为 2.48 GHz^[34]。上述结果表明: A 位 Fe 原子的引入, 使得该新型高熵 MAX 相具有介电损耗和磁损耗的双重电磁波吸收机制, 然而如何提高其 Curie 温度仍待进一步研究。

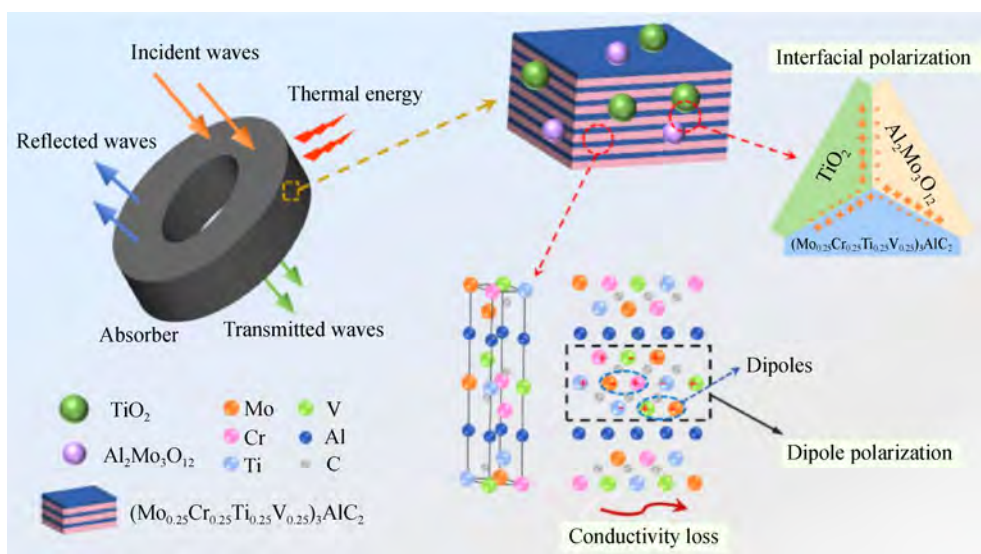


图 2 $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ 粉末的电磁波吸收行为和机理示意图^[29]

Fig. 2 Schematic illustration of the EM wave absorption behaviors and mechanisms for $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})_3\text{AlC}_2$ powders^[29]

除上述高熵 MAX 碳化物外, 过渡金属碳化物, 如 TiC、NbC、HfC、TaC、ZrC 等因具有离子共价键, 其导电能力主要由 C 2p 和 TM d 轨道贡献, 而 HfC 与 TaC 中的 Hf 和 Ta 原子尺寸较大, 更易使 d 轨道分裂成低能量的 t_{2g} 能级和高能量的 e_g 能级, 产生磁损耗^[56], 从而具有较强的吸波能力, 但高密度的 HfC (12.67 g/cm³) 和 TaC (14.50 g/cm³) 限制了其实际应用。为降低碳化物密度, Zhou 等^[35]采用低密度的 Ti、

Zr 等金属成功制备了高熵 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ 陶瓷, 其最低反射损耗在 9.5 GHz 为 -38.5 dB, 厚度仅为 1.9 mm, 该体系的吸波性能优于现有诸多吸波材料, 如图 3 所示。该高熵碳化物通过调节过渡金属在碳化物中的电导率和晶体场能量分裂实现了其吸波性能的提高, 研究成果为通过介质/磁损耗耦合设计高性能 EMW 吸收材料开辟了一个新的窗口。

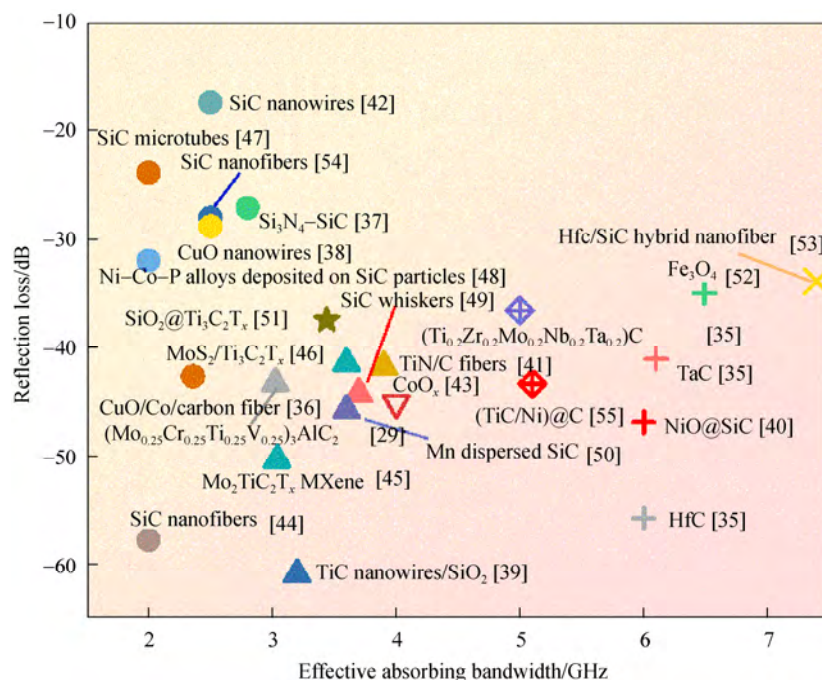


图3 高熵(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C与其他微波吸收材料的最小反射损耗和有效吸收带宽对比^[35-55]

Fig. 3 Comparison of minimum reflection loss and effective absorption bandwidth of high entropy (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C with those of current EMW absorbing materials^[35-55]

Wang 等采用碳热还原法成功合成了(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C, (Ti_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C和(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Cr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C等高熵碳化物^[57]。所得高熵过渡金属碳化物具有有效的EMW吸收性能,其中(Ti_{0.2}Zr_{0.2}Mo_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C在15 GHz时的最小 R_L 为-32.1 dB,厚度为1.50 mm, EAB的频率范围为13~18 GHz。张昊等合成了多晶岩盐晶型(Si_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2})C高熵碳化物陶瓷,与文献[57]相比,在相同的有效吸收带宽(2.3 GHz)条件下,涂层厚度减少了13.3% (1.5 mm降低到1.3 mm),其介电损耗主要来源于极化损耗和导电损耗^[58]。李俐等则采用ZrC、HfC、NbC和TaC粉为原料、Ni粉为熔剂,通过低温无压烧结工艺成功制备出3种不同成分的高熵(Zr、Hf、Nb、Ta)C粉体。在厚度为3.5 mm、频率为6.16 GHz时,最低反射损耗值可达-48.86 dB^[59]。上述研究表明:通过对高熵碳化物陶瓷组元的调控可实现对其吸波性能的有效调控。

2.2 高熵过渡金属硼化物吸波材料

由于M—B和B—B共价键比传统MAX键能强,MAX相比MAX强具有更好的稳定性^[60]。Cr₂AlB₂陶瓷粉体具有层状的显微结构以及类金属的良好导电性能,同时具有顺磁性^[61],展现出优异的吸波性能^[62]。然而单一组元的硼化物

不能有效调节其导电能力,为了改善金属硼化物的吸波能力,Zhang等采用一步碳化硼还原法制备了5种高熵稀土六硼化物HE REB₆粉体^[63]。其中:(Ce_{0.2}Y_{0.2}Sm_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})B₆粉体的平均粒径为1.86 μm,具有最佳的电磁波吸收性能,其最低反射损耗在11.5 GHz,厚度为2 mm时达到-33.4 dB。同时,优化后的有效吸收带宽(EAB)在厚度为1.5 mm情况下,达到3.9 GHz (13.6 GHz到17.5 GHz)。

已有研究表明:磁损耗与介电损耗的协同作用更有利于提高材料的吸波性能。因此,在前述研究基础上,Zhang等通过引入磁性元素,采用一步硼/碳热还原法设计制备了3种TMB₂-1(TM=Zr、Tb、Ta)、TMB₂-2(TM=Ti、Zr、Hf、Nb、Ta)、TMB₂-3(TM=Cr、Zr、Zr、Hf、Nb、Ta),有效地调节高熵陶瓷的电导率,提高磁损耗,实现高导电性化合物的阻抗匹配。其中,TMB₂-1表现出优异的吸波性能,其最佳最小反射损耗(R_{L-min})为-59.6 dB (8.48 GHz, 2.68 mm),EAB为7.6 GHz (2.3 mm)。而在TMB₂-3中加入Cr大大提高了1~18 GHz的阻抗匹配,其最低反射损耗为-56.2 dB (8.48 GHz, 2.63 mm)和EAB可达11.0 GHz (2.2 mm)^[64]。

将六硼化物(HE REB₆)与具有良好导电性和磁性的高熵四硼化稀土(HE REB₄)第二相结合,通过复合材料的组分设计,成功合成了5种高熵六硼/四硼

(HE REB₆/HE REB₄)复合材料, 其中: (Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})B₆/(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})B₄和(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})B₆/(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Er_{0.2}Yb_{0.2})B₄ 高熵陶瓷复合材料具有优异的吸波性能, 其最小反射损耗和 EAB 分别为-53.3 dB (1.7 mm), 4.2 GHz (1.5 mm)和-43.5 dB (1.3 mm), 4.2 GHz (1.5 mm)^[65]。上述结果表明: 通过对高熵陶瓷组分的设计, 实现了不牺牲磁损耗能力情况下, 有效提高了其介电损耗能力, 从而实现高熵陶瓷复合材料吸波性能的提升。

2.3 高熵过渡金属氧化物吸波材料

钙钛矿氧化物是以介电损耗为主的吸波体, 其通式为 ABO₃, 是由稀土或碱土金属(A)和过渡金属(B)共同构成的具有立方对称结构的材料。理想的钙钛矿晶体结构空间群为 $Pm\bar{3}m$, 基本结构如图 4 所示, A 位于立方结构的顶点位置, B 位于立方结构的体心位置, 而 O 则位于立方结构的面心位置^[66]。

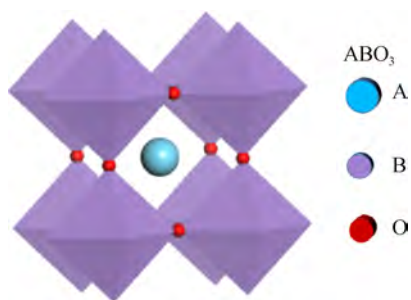


图 4 典型钙钛矿 BaTiO₃ 的晶体结构
Fig. 4 Crystal structure of typical perovskite BaTiO₃

研究表明: 钙钛矿氧化物的 A 位和 B 位取代掺杂可使晶格发生显著畸变, 加上内部离子的双交换作用将共同导致磁性和导电性发生改变, 如图 6 所示。掺杂异价离子后晶格内部发生 Jahn-Teller 畸变^[67], 结构由低对称性向高对称性转变, 电偶极矩变化进而增强介电损耗^[68-69]。Zhao 等通过调控组元的高熵效应实现了高熵钙钛矿陶瓷材料的晶界, 氧缺陷与超高密度的畸变晶格的调控, 所制备的高熵(Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2}La_{0.2}Pb_{0.2})TiO₃ 钙钛矿材料有效吸收带宽(90%吸收)几乎是钛酸钡的 2 倍。与钛酸钡单体相比, 高熵钙钛矿材料内部存在大量的界面和缺陷, 当与电磁波相互作用时, 界面与缺陷会产生极化效应, 提高了其对电磁波的衰减能力。同时, 严重的晶格畸变引起的超密度应变为电子载流子提供了多种运输通道, 导致了介电耗散产生; 同时电子全息术结果表明: 由(Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2}La_{0.2}Pb_{0.2})TiO₃ 中的高

熵效应, 正/负电荷在晶界和应变集中位置的积累程度增加, 导致更多的介电极化损耗^[66]。

尖晶石型铁氧体是一种软磁铁氧体, 结构通式为 AB₂O₄, 由于兼具磁性和介电 2 种损耗能力, 具有工作频率高、磁谱特性好的特点, 适宜在高频和超高频下应用^[70-71]。然而, 尖晶石型铁氧体的介电常数和磁导率都比较小, 难以满足吸波材料相对介电常数和相对磁导率尽可能接近的原则, 使其应用频率受到限制。研究表明: 铁氧体的饱和磁化强度和磁晶各向异性与其晶体结构有很大关系, 晶体结构不同导致畴壁共振和自然共振的效果不同, 进而对吸波性能产生较大影响^[72]。基于上述原理, Ma 等设计并制备了 3 种高熵(HE)自旋型铁氧体陶瓷, 分别为: (Mg_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})Fe₂O₄、(Mg_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})Fe₂O₄ 和 (Mg_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Zn_{0.2})Fe₂O₄, 3 种 HE MFe₂O₄ 样品均表现出协同介电损耗和磁损耗, 良好的磁损耗能力是由于磁性成分的存在, 而介电性能的增强则归因于纳米畴、共振效应的跳变机制和高熵效应, 如图 5 所见。其中, (Mg_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})Fe₂O₄ 具有最好的电磁波吸收性能, 其最小反射损失在 6.78 GHz 达到 -35.10 dB, 吸波厚度为 3.5 mm 时, EAB 可达 7.48 GHz (8.48 到 15.96 GHz), 厚度为 2.4 mm^[73]。

Radoń 等通过共沉淀非晶前驱体退火, 分 2 阶段合成了平均晶体尺寸为 11.8 nm 的新型(Zn、Mg、Ni、Fe、Cd)Fe₂O₄ 高熵铁氧体。结果表明, 该高熵铁氧体在 1.9~2.1 GHz 频率范围内的微波吸收性能最好, 反射损耗低于-25 dB, 厚度为 0.8~1.0 cm, 蔽效率(SE)低于-50 dB^[70]。由于高频复介电常数和复磁导率都与温度和频率有密切关系, 交流电导率与 Fe²⁺和 Fe³⁺之间载流子的转移有关, 由于晶格畸变效应与组元的高熵效应, 使得高熵铁氧体内部电子的迁移率下降, 从而导致其电导率和极化过程产生变化。

然而单相高熵陶瓷的弱损耗性能及其基于半经验规则的改进方法严重限制了它们的发展, 为了进一步拓展高熵铁氧体材料的应用, Zhao 等制备了 2 种双相高熵氧化物, 利用高熵效应实现了对晶体相和结构缺陷的精确调节, 在尖晶石(111)/钙钛矿(110)平面的界面周围, 直接观察到显著的应力浓度和晶格畸变, 导致大量的点缺陷和堆积断层, 产生了有利于电磁波耗散的各种缺陷。由于具有众多的非均匀界面与多个缺陷的设计, 实现对电磁参数的有效控制, 所制备的双相高熵氧化物在 X 波段表现

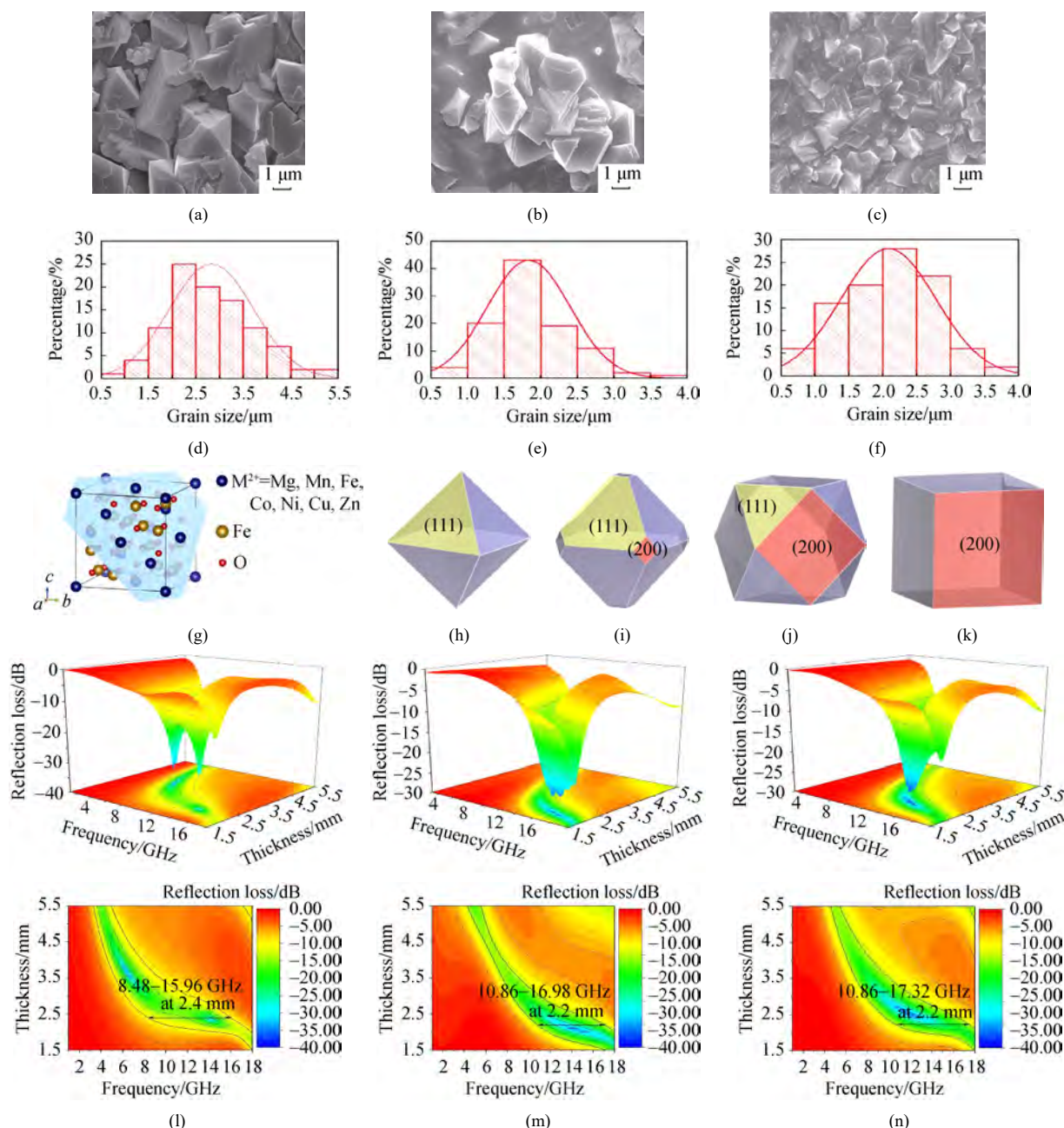


图 5 SEM 照片及平均晶粒尺寸(a, d) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (b, e) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 (c, f) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$. (g)晶体结构, 标有(111)晶面以及通过模拟得出的在{111}和{200}晶面上以不同生长速率生长的尖晶石铁氧体的(h-k)形态, 从[100]方向观察. R_L 值的三维图和二维图(l) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (m) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和(n) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [73]

Fig. 5 SEM images and average grain sizes of (a, d) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (b, e) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, and (c, f) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$. (g) Crystal structure with marked (111) plane and (h-k) computer-simulated morphologies of spinel ferrites grown with different growth rates on {111} and {200} faces viewed in the [100] direction. 3D representations of R_L values and 2D contour plots of (l) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, (m) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$, and (n) $(\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [73]

出色的宽带微波吸收^[74]. Yan 等同样发现大量的氧空位可以加速电子或离子的迁移, 提高介电损耗能力, 双相高熵氧化物(HEO)陶瓷 $(\text{FeCoNiZn})_x\text{V}_2\text{O}_y$ 表现出良好的微波吸收能力, 其最低反射损耗为 -36.5 dB (10.72 GHz)、厚度为 2.2 mm, 有效带宽达

到 2.77 GHz^[75]. 李德鹏等也发现尖晶石结构和钙钛矿结构高熵复相陶瓷 $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{Cr}_x\text{O}_y$ 的吸波能力可覆盖频率范围为整个 X 波段 8.2~12.4 GHz^[76].

高熵氧化物吸波材料的电磁波吸收能力的调

控, 不仅可以通过高熵组元导致的界面缺陷与晶体缺陷来调控, 还可以通过调节其导电能力或磁性组分含量来实现吸波性能的提升。Dai 等在 $(\text{Fe}_{0.2x}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ($x=1\sim5$) 中构建了一个原位导电非均相的高熵陶瓷材料。随着导电相位的引入, Ohmic 损耗和介电损耗均有所增强, 同时保持了良好的阻抗匹配条件。因此, $(\text{Fe}_{0.2x}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ($x=1\sim5$) 材料可以在较薄厚度的整个 X 或 Ku 带上实现大量的吸收。该材料在厚度小于 2 mm 情况下, 整个 8~12 GHz 或 12~18 GHz 波段, 可以达到大于 90% 的有效吸收, 具有最大的带宽达到 6.1 GHz^[77]。Mohammadabadi 等通过 Co 离子取代的方式, 改变了高熵尖晶石铁素体 $(\text{MnNiCuZn})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.05, 0.10, 0.20$ 和 0.30) 磁性物质的含量, 结果表明: 随着 Co 含量的增加, 矫顽力从 94 Oe 增加到 225 Oe, 而饱和磁化强度在 67~71 emu/g 范围内略有变化。 $(\text{MnNiCuZn})_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{paraffin}$ 复合样品的质量分数为 70% (质量分数), 在 Ku 波段最低反射损耗为 -27 dB, 其电磁损耗主要来自于界面弛豫和铁磁共振^[78]。

2.4 其他复合高熵吸波材料

除上述各种高熵吸波陶瓷外, Chen 等于

2020 年报道了具有较强的电磁吸收能力和较宽的高效吸收带宽新型高熵稀土硅化物/稀土氧化物 $(\text{RE}_3\text{Si}_2\text{C}_2/\text{RE}_2\text{O}_3)$ 粉末, 即 HERSC-1 ($\text{HE}(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2$)、HERSC-2 ($\text{HE}(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2/\text{HE}(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_2\text{O}_3$) 和 HERSC-3 ($\text{HE}(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2/\text{HE}(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3$)。尽管 HERSC-1 表现出有限的吸收效应(在 3.4 mm 时, $R_{L-\min}$ 为 -11.6 dB)和相对较窄的 EAB 为 1.7 GHz, 但是 HERSC-2 和 HERSC-3 的最佳吸收 $R_{L-\min}$ 值和 EAB 分别为 -40.7 dB (2.9 mm)、3.4 GHz 和 -50.9 dB (2.0 mm)、4.5 GHz, 呈现较强的微波吸收能力和较宽的吸收带宽, 同时高熵稀土硅化物/稀土氧化物具有较好的稳定性、低密度和较强的电磁吸收效应, 有望成为一种新型电磁吸收材料^[79]。

Gong 等采用高能球磨法辅助硼碳热还原技术制备了 $(\text{V}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})\text{B}_2/\text{SiC}$ 复合粉末, 结果发现: 由于界面极化效应与偶极子极化效应, 复合粉末在厚度为 4.4 mm 时的最小反射损耗为 -44.9 dB, 在厚度为 4.0 mm 时的有效吸收带宽为 1.28 GHz (最小 R_L 为 -29.4 dB)^[58]。表 1 为目前已发表的高熵陶瓷吸波材料的最低反射损耗值及其带宽。

表 1 高熵陶瓷吸波材料的最低反射损耗及其带宽

Table 1 Minimum reflection loss and bandwidth of high-entropy ceramic absorbing materials

High-entropy ceramic absorbing materials	$R_{L-\min}$		$R_L < -10$ dB		Reference
	d/mm	$R_{L-\min}/(\text{min} \cdot \text{dB}^{-1})$	d/mm	EAB/GHz	
$(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2})_2\text{FeC}$	2.00	-42.80	2.0	0.44	[34]
$(\text{Ti}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{Ta}_{1/3})_2\text{FeC}$	3.00	-44.40	3.0	2.48	[34]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	1.90	-38.50	1.5	2.30	[35]
$(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$	2.50	-36.60	1.5	>5	[57]
$(\text{Si}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{V}_{0.2})\text{C}$	5.00	-34.68	1.3	2.30	[58]
$(\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ta}_{0.25})\text{C}$	3.50	-48.86	3.5	1.89	[59]
$(\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6$	2.00	-33.40	1.5	3.90	[63]
TMB ₂ -1 (TM=Zr, Tb, Ta)	2.68	-59.60	2.3	7.60	[65]
TMB ₂ -3 (TM=Cr, Zr, Zr, Hf, Nb, Ta)	2.63	-56.20	2.2	11.0	[65]
$(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{B}_6/(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})\text{B}_4$	1.70	-53.30	4.2	1.50	[64]
$(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_6/(\text{Y}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})\text{B}_4$	1.30	-43.50	4.2	1.50	[64]
$(\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pb}_{0.2})\text{TiO}_3$	1.40	90%		1~2	[66]
$(\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{Fe}_2\text{O}_4$	3.50	-35.10	2.4	7.48	[73]
$(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mg})\text{CrO}_x$	2.20	-54.50	2.2	3.80	[74]
$(\text{FeCoNiZn})_x\text{V}_2\text{O}_y$	2.20	-36.50	2	2.77	[75]
$(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn})\text{Cr}_x\text{O}_y$	2.10	-34.60	2.1	4.20	[76]
$(\text{Fe}_{0.2x}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ ($x=4$)	2.30	-41.60	3.0	6.10	[77]
$(\text{MnNiCuZn})_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5.30	-27	5.3	2.50	[78]
$(\text{MnNiCuZn})_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{graphene}$	4.50	-16	4.5	1.10	[78]
$(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2$	3.40	-11.60	3.4	1.70	[79]
$(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2/(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_2\text{O}_3$	2.90	-40.70	2.9	3.40	[79]
$(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Si}_2\text{C}_2/(\text{Tm}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Tb}_{0.2})_2\text{O}_3$	2.00	-50.90	2.0	4.50	[79]

3 结论与展望

针对传统磁性金属材料抗氧化能力差, 半导体材料电磁波吸收频率集中在高频, 且频段比较单一, 碳系、铁系吸收剂由于吸收频段窄、吸收强度弱等问题, 高熵陶瓷吸波材料则通过结构的晶格畸变效应以及组元的高熵效应调控, 不仅可以调控高熵陶瓷吸波材料的介电性能与磁性性能, 实现其阻抗匹配特性与吸波性能调控, 还可以提高其高温热稳定性和抗氧化性能力。然而关于高熵吸波陶瓷的设计与制备仍存在以下挑战:

1) 高熵陶瓷组分复杂, 如何通过高通量计算的方式, 设计最优组合, 加速新型吸波材料的研发进程是未来急需关注的领域。

2) 高熵吸波陶瓷多以重金属为组元, 如何在最优成分设计的基础上, 通过结构优化, 实现其轻质化的需求, 成为亟待解决的难题。

3) 目前磁性高熵陶瓷吸波材料的 Curie 点多低于室温, 如何通过组元与结构调控、界面结构与界面相互作用等实现常温、高温磁性能提升是未来亟待解决的问题。

4) 高熵吸波陶瓷的吸波机理多以界面极化, 晶格畸变机理来定性的解释, 如何通过定量方式来分析高熵陶瓷的吸波与电磁屏蔽机理, 亦是未来需要关注的热点。

参考文献:

- [1] JIA Z R, LAN D, LIN K J, et al. Progress in low-frequency microwave absorbing materials[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2018, 29(20): 17122–17136.
- [2] JIA Z R, LIN K J, WU G L, et al. Recent progresses of high-temperature microwave-absorbing materials[J]. *Nano*, 2018, 13(6): 1830005.
- [3] GUO H T, WANG X, PAN F, et al. State of the art recent advances and perspectives in 2D MXene-based microwave absorbing materials: a review[J]. *Nano Res*, 2023: 1–39.
- [4] XU L J, LIN Z C, CHEN Y J, et al. Carbon-based cages with hollow confined structures for efficient microwave absorption: state of the art and prospects[J]. *Carbon*, 2023, 201: 1090–1114.
- [5] SAHOO P, SAINI L, DIXIT A. Microwave-absorbing materials for stealth application: a holistic overview[J]. *Oxf Open Mater Sci*, 2023, 3(1): itac012.
- [6] XIA Q S, HAN Z, ZHANG Z C, et al. High temperature microwave absorbing materials[J]. *J Mater Chem C*, 2023, 11(14): 4552–4569.
- [7] XU H, DENG J S, BAI Z Y, et al. Natural magnetite/coke composite: a novel promising microwave absorption material[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 931: 167497.
- [8] CHEN W X, XING H L, GAO S T, et al. Bi-semiconductor heterojunction $\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{VO}_2$ microspheres with morphology regulation as broadband high-performance electromagnetic wave absorber[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 610: 155539.
- [9] WU Y, CHEN L, HAN Y X, et al. Hierarchical construction of CNT networks in aramid papers for high-efficiency microwave absorption[J]. *Nano Res*, 2023, 16(5): 7801–7809.
- [10] ZHOU N P, ZHANG L, WANG W Q, et al. Stereolithographically 3D printed SiC metastructure for ultrabroadband and high temperature microwave absorption[J]. *Adv Mater Technol*, 2023, 8(4): 2201222.
- [11] AAMLID S S, OUDAH M, ROTTLE J, et al. Understanding the role of entropy in high entropy oxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(11): 5991–6006.
- [12] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 385–441.
- [13] ZHOU Y B, SHEN X W, QIAN T, et al. A review on the rational design and fabrication of nanosized high-entropy materials[J]. *Nano Res*, 2023, 16(5): 7874–7905.
- [14] YAO Y G, DONG Q, BROZENA A, et al. High-entropy nanoparticles: synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery[J]. *Science*, 2022, 376(6589): eabn3103.
- [15] 张伟明, 向会敏, 戴付志, 等. 高熵陶瓷: 吸波材料设计新策略[J]. *宇航材料工艺*, 2022, 52(2): 13–25.
- [16] ZHANG Weiming, XIANG Huimin, DAI Fuzhi, et al. *Aerosp Mater Technol* (in Chinese), 2022, 52(2): 13–25.
- [17] CAO M S, WANG X X, ZHANG M, et al. Variable-temperature electron transport and dipole polarization turning flexible multifunctional microsensor beyond electrical and optical energy[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(10): 1907156.
- [18] MA Z, CAO C T, LIU Q F, et al. A new method to calculate the degree of electromagnetic impedance matching in one-layer microwave absorbers[J]. *Chin Phys Lett*, 2012, 29(3): 038401.
- [19] QUAN B, GU W H, SHENG J Q, et al. From intrinsic dielectric loss to geometry patterns: Dual-principles strategy for ultrabroad band microwave absorption[J]. *Nano Res*, 2021, 14(5): 1495–1501.
- [20] WANG Z, CHENG Z, FANG C Q, et al. Recent advances in MXenes composites for electromagnetic interference shielding and microwave absorption[J]. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 2020, 136: 105956.
- [21] WU N N, ZHAO B B, LIU J Y, et al. MOF-derived porous hollow Ni/C composites with optimized impedance matching as lightweight microwave absorption materials[J]. *Adv Compos Hybrid Mater*, 2021, 4(3): 707–715.
- [22] ZENG X J, CHENG X Y, YU R H, et al. Electromagnetic microwave absorption theory and recent achievements in microwave absorbers[J]. *Carbon*, 2020, 168: 606–623.
- [23] HANAI T. Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization and its application to emulsions[J]. *Kolloid-Zeitschrift*, 1960, 171(1): 23–31.
- [24] SMITH M, ANDREEV A V, SPIVAK B Z. Debye mechanism of giant microwave absorption in superconductors[J]. *Phys Rev B*, 2020, 101(13): 134508.
- [25] DONG J, ZHOU W C, DUAN S C, et al. Mechanical, dielectric and microwave absorption properties of carbon black (CB) incorporated SiO_2/PI composites[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2018, 29(20): 17100–17107.
- [26] EL KAMMOUNI R, VÁZQUEZ M, LEZAMA L, et al. Temperature dependence of microwave absorption phenomena in single and biphasic soft magnetic microwires[J]. *J Magn Magn Mater*, 2014, 368:

- 126–132.
- [26] HU C F, ZHANG H B, LI F Z, et al. New phases' discovery in MAX family[J]. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2013, 36: 300–312.
- [27] LOW I M, ZHOU Y C. MAX phases: microstructure, properties, and applications[M].
- [28] 郭阳, 张雪峰, 陈敏, 等. MAX相高温吸波材料的研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2021, 27(5): 58–63.
GUO Yang, ZHANG Xuefeng, CHEN Min, et al. *China Powder Sci Technol* (in Chinese), 2021, 27(5): 58–63.
- [29] QIAO L J, BI J Q, LIANG G D, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorption performances of a novel $(\text{Mo}_{0.25}\text{Cr}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{AlC}_2$ high-entropy MAX phase[J]. *J Mater Sci Technol*, 2023, 137: 112–122.
- [30] BAI P W, WANG S, ZHAO B, et al. Electrically conductive and corrosion resistant MAX phases with superior electromagnetic wave shielding performance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(16): 7414–7420.
- [31] MUSICÓ B, WRIGHT Q, WARD T Z, et al. Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides[J]. *Phys Rev Mater*, 2019, 3(10): 104416.
- [32] SARKAR A, KRUK R, HAHN H. Magnetic properties of high entropy oxides[J]. *Dalton Trans*, 2021, 50(6): 1973–1982.
- [33] VINNIK D A, TRUKHANOV A V, PODGORNOV F V, et al. Correlation between entropy state, crystal structure, magnetic and electrical properties in M-type Ba-hexaferrites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(12): 4022–4028.
- [34] CHEN L, LI Y B, ZHAO B, et al. Multiprincipal element M_2FeC (M = Ti, V, Nb, Ta, Zr) MAX phases with synergistic effect of dielectric and magnetic loss[J]. *Adv Sci*, 2023, 10(10): e2206877.
- [35] 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 $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ [J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 74: 105–118.
- [36] ZENG J, ZHANG S Q, XUE J, et al. Enhanced dielectric loss and magnetic loss properties of copper oxide-nanowire-covered carbon fiber composites by porous nickel film[J]. *Front Mater*, 2020, 7: 00123.
- [37] HU W L, WANG L D, WU Q F, et al. Preparation, characterization and microwave absorption properties of bamboo-like β -SiC nanowhiskers by molten-salt synthesis[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2014, 25(12): 5302–5308.
- [38] ZENG J, TAO P, WANG S, et al. Preparation and study on radar-absorbing materials of cupric oxide-nanowire-covered carbon fibers[J]. *Appl Surf Sci*, 2009, 255(9): 4916–4920.
- [39] WU R B, ZHOU K, YANG Z H, et al. Molten-salt-mediated synthesis of SiC nanowires for microwave absorption applications[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(3): 570–576.
- [40] XIE S, GUO X N, JIN G Q, et al. Carbon coated Co–SiC nanocomposite with high-performance microwave absorption[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15(38): 16104–16110.
- [41] WEI Y, ZHANG L, GONG C H, et al. Fabrication of TiN/carbon nanofibers by electrospinning and their electromagnetic wave absorption properties[J]. *J Alloys Compd*, 2018, 735: 1488–1493.
- [42] SU X L, JIA Y, WANG J B, et al. Combustion synthesis and microwave absorption property of SiC(Fe) solid solution powder under different reaction time[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2013, 24(6): 1905–1912.
- [43] LIU Y, ZHANG Z Q, XIAO S T, et al. Preparation and properties of cobalt oxides coated carbon fibers as microwave-absorbing materials[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(17): 7678–7683.
- [44] ZHENG G P, YIN X W, WANG J, et al. Complex permittivity and microwave absorbing property of Si_3N_4 –SiC composite ceramic[J]. *J Mater Sci Technol*, 2012, 28(8): 745–750.
- [45] HU F Y, WANG X H, BAO S, et al. Tailoring electromagnetic responses of delaminated $\text{Mo}_2\text{TiC}_2\text{T}_x$ MXene through the decoration of Ni particles of different morphologies[J]. *Chem Eng J*, 2022, 440: 135855.
- [46] FAN B B, ANSAR M T, CHEN Q Q, et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of 2D/2D $\text{MoS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ heterostructure for enhanced microwave absorbing performance[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 923: 166253.
- [47] HOU Y, CHENG L F, ZHANG Y N, et al. Electrospinning of Fe/SiC hybrid fibers for highly efficient microwave absorption[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(8): 7265–7271.
- [48] ZHAO D L, LUO F, ZHOU W C. Microwave absorbing property and complex permittivity of nano SiC particles doped with nitrogen[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 490(1–2): 190–194.
- [49] WANG Y C, WEN Z L, LONG L, et al. Dielectric response and microwave absorption properties of SiC whisker-coated carbon fibers[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2019, 30(16): 15075–15083.
- [50] KUMAR R, CHOUDHARY H K, PAWAR S P, et al. Carbon encapsulated nanoscale iron/iron-carbide/graphite particles for EMI shielding and microwave absorption[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(34): 23268–23279.
- [51] NIU H H, TU X Y, ZHANG S, et al. Engineered core-shell $\text{SiO}_2@/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites: towards ultra-thin electromagnetic wave absorption materials[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137260.
- [52] QIANG C W, XU J C, ZHANG Z Q, et al. Magnetic properties and microwave absorption properties of carbon fibers coated by Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 506(1): 93–97.
- [53] ZHOU Y L, MUHAMMAD J, ZHOU T H, et al. Incorporation of magnetic component to construct $(\text{TiC}/\text{Ni})@/\text{C}$ ternary composite with heterogeneous interface for enhanced microwave absorption[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 778: 779–786.
- [54] ZHOU W, LONG L, XIAO P, et al. Silicon carbide nano-fibers *in situ* grown on carbon fibers for enhanced microwave absorption properties[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(7): 5628–5634.
- [55] WANG P, CHENG L F, ZHANG Y N, et al. Synthesis of SiC nanofibers with superior electromagnetic wave absorption performance by electrospinning[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 716: 306–320.
- [56] SAHNOUN M, DAUL C, PARLEBAS J C, et al. Electronic structure and optical properties of TaC from the first principles calculation[J]. *Eur Phys J B*, 2005, 44(3): 281–286.
- [57] WANG W L, SUN G X, SUN X N, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of high-entropy transition metal carbides powders[J]. *Mater Res Bull*, 2023, 163: 112212.
- [58] 张昊, 黄宗玥, 张妍彬, 等. $(\text{Si}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{V}_{0.2})\text{C}$ 高熵陶瓷的低温制备及其吸波性能[J]. *材料导报*, 2024(3): 1–12.
ZHANG Hao, HUANG Zongyue, ZHANG Yanbin, et al. *Mater Rep* (in Chinese), 2024(3): 1–12.
- [59] 李俐, 于宏林, 徐文喆, 等. 高熵(Zr, Hf, Nb, Ta)C微米长方体的制备、吸波性能和抗氧化性研究[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(12): 4432–4443.
LI Li, YU Honglin, XU Wenzhe, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2022, 41(12): 4432–4443.
- [60] LI S H, SUN W W, LUO Y, et al. Pushing the limit of thermal

- conductivity of MAX borides and MABs[J]. J Mater Sci Technol, 2022, 97: 79–88.
- [61] KOTA S, WANG W Z, LU J, et al. Magnetic properties of Cr_2AlB_2 , Cr_3AlB_4 , and CrB powders[J]. J Alloys Compd, 2018, 767: 474–482.
- [62] ZHANG H M, ZHAO B A, XIANG H M, et al. Electromagnetic wave absorbing properties of Cr_2AlB_2 powders and the effect of high-temperature oxidation[J]. J Am Ceram Soc, 2021, 104(5): 2213–2224.
- [63] ZHANG W M, ZHAO B, XIANG H M, et al. One-step synthesis and electromagnetic absorption properties of high entropy rare earth hexaborides (HE REB_6) and high entropy rare earth hexaborides/borates ($\text{HE REB}_6/\text{HE REBO}_3$) composite powders[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(1): 62–77.
- [64] ZHANG W M, DAI F Z, XIANG H M, et al. Enabling highly efficient and broadband electromagnetic wave absorption by tuning impedance match in high-entropy transition metal diborides (HE TMB_2)[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(6): 1299–1316.
- [65] ZHANG W M, ZHAO B, NI N, et al. High entropy rare earth hexaborides/tetraborides ($\text{HE REB}_6/\text{HE REB}_4$) composite powders with enhanced electromagnetic wave absorption performance[J]. J Mater Sci Technol, 2021, 87: 155–166.
- [66] ZHAO B A, YAN Z K, DU Y Q, et al. High-entropy enhanced microwave attenuation in titanate perovskites[J]. Adv Mater, 2023, 35(11): e2210243.
- [67] JAHN H A, TELLER E, DONNAN F G. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states—I—orbital degeneracy[J]. Proc R Soc Lond A, 1937, 161(905): 220–235.
- [68] MTOUGUI S, EL HOUSNI I, EL MEKKAOU I N, et al. Magnetic properties of $\text{La}_2\text{CuMnO}_6$ double perovskite ceramic investigated by Monte Carlo simulations[J]. Chin Phys B, 2020, 29(5): 056101.
- [69] AGUADO F, RODRIGUEZ F, NÚÑEZ P. Pressure-induced Jahn-Teller suppression and simultaneous high-spin to low-spin transition in the layered perovskite CsMnF_4 [J]. Phys Rev B, 2007, 76(9): 094417.
- [70] RADOŃ A, HAWELEK Ł, ŁUKOWIEC D, et al. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy ($\text{Zn, Fe, Ni, Mg, Cd}$) Fe_2O_4 ferrite[J]. Sci Rep, 2019, 9: 20078.
- [71] ZHANDUN V S. The magnetic, electronic, optical, and structural properties of the AB_2O_4 ($\text{A} = \text{Mn, Fe, Co}$; $\text{B} = \text{Al, Ga, In}$) spinels: Ab initio study[J]. J Magn Magn Mater, 2021, 533: 168015.
- [72] XIE X B, WANG B L, WANG Y K, et al. Spinel structured MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Mn, Zn}$) and their composites for microwave absorption: a review[J]. Chem Eng J, 2022, 428: 131160.
- [73] MA J B, ZHAO B, XIANG H M, et al. High-entropy spinel ferrites MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) with tunable electromagnetic properties and strong microwave absorption[J]. J Adv Ceram, 2022, 11(5): 754–768.
- [74] ZHAO B A, DU Y Q, YAN Z K, et al. Structural defects in phase-regulated high-entropy oxides toward superior microwave absorption properties[J]. Adv Funct Materials, 2023, 33(1): 2209924.
- [75] YAN Z K, LI D P, ZHANG X, et al. Dual-phase high-entropy (FeCoNiZn_x) V_2O_y oxides with promising microwave absorption properties[J]. Ceram Int, 2022, 48(24): 36871–36879.
- [76] 李德鹏, 严智楷, 赵彪, 等. ($\text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) Cr_xO_y 高熵复相陶瓷的制备及其吸波性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(6): 1489–1498.
- LI Depeng, YAN Zhikai, ZHAO Biao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(6): 1489–1498.
- [77] DAI G H, DENG R X, ZHANG T, et al. Quantitative evaluation of loss capability for *in situ* conductive phase enhanced microwave absorption of high-entropy transition metal oxides[J]. Adv Funct Mater, 2022, 32(35): 2205325.
- [78] HOSSEINI MOHAMMADABADI F, MASOUDPANAH S M, ALAMOLHODA S, et al. Electromagnetic microwave absorption properties of high entropy spinel ferrite $((\text{MnNiCuZn})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4)/\text{graphene}$ nanocomposites[J]. J Mater Res Technol, 2021, 14: 1099–1111.
- [79] 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.