

高温氧化条件下高熵钙钛矿氧化物陶瓷的电磁屏蔽性能

刘永平¹, 丁 奇², 范宇驰², 江 莞²

(1 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2 东华大学功能材料研究中心, 上海 201620)

摘 要: 在航空航天领域的高速发展中, 能够在高温氧化环境下提供可靠电磁屏蔽性能的材料显得尤为重要。然而, 目前针对高温氧化条件下电磁屏蔽材料的研究仍较为匮乏。本研究采用高熵化设计策略, 成功制备了 A 位多元掺杂的高熵钙钛矿氧化物陶瓷, 并系统研究了其在 X 波段(8.2~12.4 GHz)的电磁屏蔽性能, 以及高温退火处理对材料电磁屏蔽性能的影响机制。结果表明: 基于 SrTiO_3 陶瓷的高熵化设计显著提升了材料的电导率和晶格畸变, 使复介电常数和介电损耗显著增大, 从而增强了材料对电磁波的反射与吸收能力, 最终使总屏蔽效能提升至 25 dB 以上。然而, 经高温退火处理后, 由于氧空位的湮灭导致陶瓷电导率急剧下降, 介电极化和介电损耗显著降低, 致使电磁屏蔽性能明显劣化。本工作不仅阐明了高温退火处理对钙钛矿氧化物陶瓷电磁屏蔽性能的影响机制, 还揭示了高熵效应在提升钙钛矿陶瓷电磁屏蔽性能方面的作用。

关键词: 高熵钙钛矿; 氧化物陶瓷; 电磁屏蔽; 电导率; 高温氧化
中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2025)09-2622-10
网络出版时间: 2025-05-14



在当今电子技术飞速发展的时代背景下, 随着各类电子设备的广泛普及, 电磁干扰(EMI)问题日益凸显。电磁干扰不仅会严重影响电子设备的正常运行, 长期暴露在电磁辐射环境中还可能对人体健康造成潜在威胁, 如导致神经系统紊乱等不良影响^[1-3]。与此同时, 5G 通信、物联网、航空航天及军事装备等前沿领域的快速发展, 对电磁屏蔽材料的性能提出了更为严苛的要求。这些领域往往需要在高温、强辐射、高湿度等极端恶劣的环境条件下实现高效的电磁屏蔽, 以确保设备的稳定运行和信息的安全传输^[4-6]。因此, 开发具有优异性能和耐高温特性的电磁屏蔽材料, 对于推动这些领域的技术进步及保障人类生活的安全稳定, 具有极其重要的科学意义和实际应用价值。

电磁屏蔽材料作为解决电磁干扰问题的关键材料, 其核心作用机理是通过有效阻挡或衰减电磁波的传播, 从而降低 EMI 对周围环境的影响^[7-8]。目前, 主流的电磁屏蔽材料主要包括金属及其合金^[9-10]、碳基材料^[11-12](如石墨和石墨烯), 以及近年来备受关注的二维过渡金属碳化物(MXenes)^[13-14]。这些材

料凭借其优异的导电特性, 能够通过反射和吸收机制有效衰减电磁波, 展现出良好的电磁屏蔽性能。然而, 各类材料均存在一定的局限性: 金属材料虽然具有优异的导电性, 但其高密度、易腐蚀及加工难度大等缺点^[3, 15], 严重制约了其在航空航天、微型电子器件等材料重量、耐腐蚀性和加工精度要求较高的特殊领域的应用; 碳基材料和 MXenes 材料在常温环境下表现出良好的性能, 但在高温或氧化环境中, 其结构稳定性显著降低, 易发生氧化分解等反应, 导致性能急剧衰减, 难以满足恶劣环境下的长期使用需求^[16-17]。相比之下, 陶瓷材料凭借其优异的耐高温性、耐腐蚀性及良好的机械性能, 在电磁屏蔽领域展现出独特的优势, 成为极具发展潜力的新型电磁屏蔽材料。

近年来, 钙钛矿氧化物陶瓷凭借其独特的晶体结构和丰富的物理特性, 在电磁屏蔽领域引起了广泛关注, 展现出巨大的应用潜力。这类陶瓷材料具有密度低、化学稳定性优异、可设计性强等突出优势, 有望成为新一代高性能高温电磁屏蔽材料。Qing 等^[18]通过在 BaTiO_3 陶瓷基体中引入石墨烯纳

收稿日期: 2025-03-01。 修订日期: 2025-03-23。

基金项目: 国家自然科学基金(52472066、52302061); 上海市教委科研创新计划重大项目(2023ZKZD43); 曙光计划(24SG32)。

第一作者: 刘永平(1996), 男, 博士研究生。

通信作者: 范宇驰(1984), 男, 教授。

Received date: 2025-03-01. Revised date: 2025-03-23.

First author: LIU Yongping (1996-), male, Doctoral Candidate.

E-mail: 2180352@mail.dhu.edu.cn

Correspondent author: FAN Yuchi (1984-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yuchifan@dhu.cn

米片, 成功实现了材料在 X 波段的高效电磁屏蔽性能。Das 等^[19]通过在 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 中掺杂 Pr 元素, 在 X 波段获得了高达 23 dB 的屏蔽效能。Dalal 等^[20]采用原位化学氧化聚合法制备了 PbTiO_3 填充的 PEDOT 纳米复合材料, 在 12.4~18 GHz 频率范围内实现了 51.94 dB 的总屏蔽效能。其中, SrTiO_3 作为典型的钙钛矿氧化物, 凭借其高介电常数和优异的绝缘性能^[21, 22], 在电子器件领域展现出广阔的应用前景。然而, 其本征电导率较低的特性限制了其在电磁屏蔽性能方面的进一步提升。高熵化设计作为一种创新的材料设计理念, 通过在主元合金或陶瓷体系中引入多种元素, 利用元素间的协同效应, 赋予材料独特的微观结构和性能特征, 如高强度、高韧性及优异的热稳定性等^[23-24]。将高熵化设计策略应用于钙钛矿氧化物陶瓷, 有望显著优化其在高温环境下的电磁屏蔽性能, 为开发新型高温电磁屏蔽材料提供新的研究思路和技术路径。

然而, 目前关于高温退火对氧化物陶瓷电磁屏蔽性能影响的研究仍较为有限。在空气环境中进行高温退火处理时, 由于氧空位的湮灭, 氧化物陶瓷的晶体结构和电子结构会发生显著变化, 导致电导率急剧下降, 从而难以维持稳定的电磁屏蔽性能。深入研究高温退火对钙钛矿氧化物陶瓷电磁屏蔽性能的影响机制, 对于优化材料制备工艺、开发稳定的高温电磁屏蔽材料具有重要的理论价值和实践意义, 这不仅有助于我们从微观层面深入理解材料性能与结构之间的内在联系, 还能为材料的实际应用提供理论指导, 推动高性能电磁屏蔽材料的研发进程。

本工作采用高熵化设计策略, 成功制备了高熵钙钛矿氧化物陶瓷。通过系统研究这些陶瓷在 X 波段的电磁屏蔽性能及其在空气中高温退火后的性能演变规律, 旨在深入揭示高温退火对氧化物陶瓷电磁屏蔽性能的影响机制, 并全面探索高熵化设计在钙钛矿氧化物陶瓷中的应用前景。期望通过本研究, 为开发高性能、耐高温的电磁屏蔽材料提供新的理论依据和技术支撑, 推动电磁屏蔽材料领域的创新发展。

1 实验

1.1 样品制备

钙钛矿氧化物陶瓷通过固相反应法合成, 实验所使用的原料包括 SrCO_3 (分析纯, 纯度大于 99.0%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司采购)、 BaCO_3 (分析纯, 纯度大于 99.0%, 阿拉丁公司采购)、 CaCO_3 (分

析纯, 纯度大于 99.5%, 阿拉丁公司采购)、 La_2O_3 (分析纯, 纯度大于 99.9%, 阿拉丁公司采购)、 Na_2CO_3 (分析纯, 纯度大于 99.0%, 阿拉丁公司采购)、 K_2CO_3 (分析纯, 纯度大于 99.0%, 阿拉丁公司采购), 以及 TiO_2 (分析纯, 纯度大于 99.0%, 阿拉丁公司采购)。首先, 将这些原料粉末置于 400 °C 的环境下煅烧 3 h, 以去除其中的水分。随后, 以乙醇作为介质, 在转速为 150 rpm 的条件下, 按照化学计量比直接进行球磨混合, 混合时间为 6 h。混合完成后的浆料通过旋转蒸发的方式进行干燥, 接着在空气中于 1500 °C 烧结 5 h, 得到预烧粉末。将预烧粉末再次进行球磨, 以获得细粉。然后, 通过真空热压烧结的方法, 将粉末烧结成直径为 26 mm 的致密圆盘块体样品。烧结过程在真空 (10 Pa) 条件下进行, 烧结温度设定为 1400 °C, 升温速率为 10 °C/min、施加单轴压力为 70 MPa、保温时间为 30 min。最后, 将陶瓷样品在 1000 °C 的空气中用马弗炉进行退火 1 h 处理。

1.2 样品表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品的物相进行鉴定。测试过程中, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$) 射线, 工作电压设定为 50 kV, 电流为 100 mA, 扫描速率为 5 (°)/min, 步长为 0.01°, 扫描范围在 10°~90°之间。利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, TESCAN) 观察样品的微观结构, 同时使用能谱仪 (EDS, Bruker) 分析元素分布情况。此外, 采用加速电压为 300 kV 的 FEI Talos F200S 型透射电子显微镜采集相应的高角度环形暗场 (HAADF) 图像及能谱, 用于更精确地表征晶体结构和元素分布。

采用塞贝克系数/电阻测量系统 (ZEM-3) 和宽频介电阻抗谱仪 (Novocontrol concept 40) 测量样品的电学参数。用于电磁屏蔽 (EMI) 测试的样品为尺寸 22.86 mm×10.16 mm×1 mm 的长方体。利用 Keysight PAN-LN5234B 型矢量网络分析仪, 基于反射和传输模块及基本波导模式 TE₁₀ 的测量原理, 通过波导法在 8.2~12.4 GHz 频率范围内测量钙钛矿陶瓷的传输散射参数 S_{11} 、 S_{12} 、 S_{21} 、 S_{22} 及复介电常数 ($\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$)。根据测试得到的散射参数, 通过式 (1)~式 (6) 计算总屏蔽效能 (SE_{Total})、反射效能 (SE_{R}) 及吸收效能 (SE_{A}):

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (1)$$

$$T = |S_{21}|^2 = |S_{12}|^2 \quad (2)$$

$$A = 1 - R - T \quad (3)$$

$$SE_{\text{Total}} = -10\lg(T) \quad (4)$$

$$SE_A = -10\lg\left(\frac{T}{1-R}\right) \quad (5)$$

$$SE_R = -10\lg(1-R) \quad (6)$$

式中： R 、 T 、 A 分别为反射系数、透过系数和吸收系数。

2 结果与讨论

2.1 高熵钙钛矿氧化物陶瓷的物相与显微形貌分析

高熵陶瓷具有许多优异特性^[25]，为了探索高温下具有稳定电磁屏蔽性能的材料，采用高熵化设计策略，在 ATiO_3 型钙钛矿的 A 位上引入等摩尔比的 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 La^{3+} 和 Na^+/K^+ 元素，制备了 2 种高熵钙钛矿氧化物陶瓷 $(\text{SrBaCaLaNa})_{0.2}\text{TiO}_3$ (SrBaCaLaNa) 陶瓷和 $(\text{SrBaCaLaK})_{0.2}\text{TiO}_3$ (SrBaCaLaK) 陶瓷。同时，制备了单组元 SrTiO_3 (STO) 陶瓷一起进行研究。

图 1 为退火前和退火后高熵钙钛矿陶瓷的 XRD 谱。由图 1a 可见，所有样品在 $20^\circ\sim 80^\circ$ 范围内都有 9 个明显的衍射峰出现。经过与 PDF 35-0734 卡片对比后发现，这些衍射峰是立方钙钛矿相的特征峰，

主要包括 22° 左右的 (100) 峰、 32° 左右的 (110) 峰、 40° 左右的 (111) 峰、 46° 左右的 (200) 峰、 52° 左右的 (210) 峰、 58° 左右的 (220) 峰、 68° 左右的 (300) 峰、 72° 左右的 (310) 峰，以及 77° 左右的 (311) 峰。除这 9 个典型的立方钙钛矿特征峰外，所有样品中都没有发现任何其他杂峰出现，说明所制备的高熵钙钛矿氧化物陶瓷表现出单相的立方钙钛矿结构。进一步观察 (110) 峰处的放大图，发现与 STO 相比， SrBaCaLaNa 陶瓷的峰位向右偏移，而 SrBaCaLaK 陶瓷的峰位则向左偏移，这一现象与高熵钙钛矿陶瓷中 A 位的平均离子尺寸密切相关。在 SrBaCaLaNa 陶瓷和 SrBaCaLaK 陶瓷体系中，平均离子尺寸分别为 $1.42 \text{ \AA}$ 和 $1.48 \text{ \AA}$ ，与 Sr^{2+} 半径 ($1.44 \text{ \AA}$) 存在差异。依据布拉格方程，离子尺寸的变化会导致晶格常数改变，进而引起衍射角变化，最终使得 XRD 峰位发生偏移。此外，为了验证所制备高熵钙钛矿氧化物陶瓷的高温下的结构稳定性，同样对 1000°C 空气中退火后的样品 XRD 进行了研究，由图 1b 可见，退火处理后的 SrBaCaLaNa 和 SrBaCaLaK 陶瓷与 STO 陶瓷一样，没有出现相偏析和分离，都具有优异的结构稳定性。

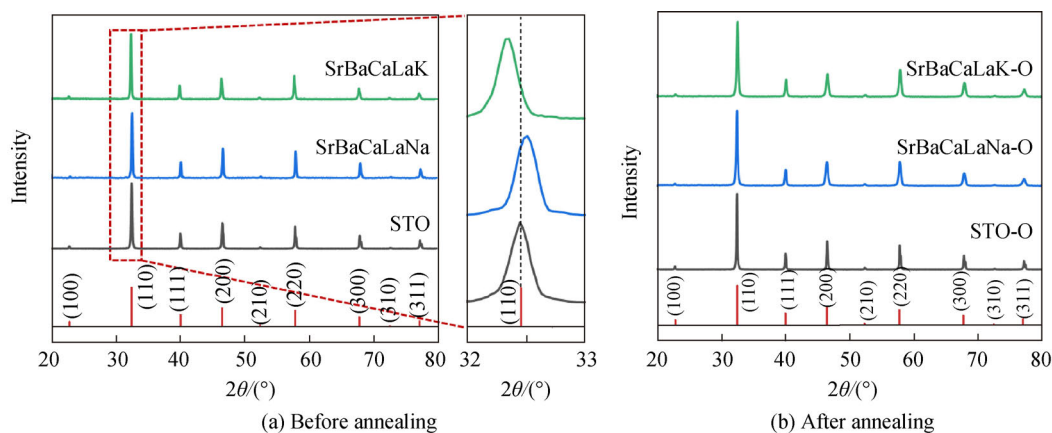


图 1 退火前和退火后高熵钙钛矿氧化物陶瓷的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of high entropy perovskite oxide ceramics before and after annealing

图 2 为高熵钙钛矿陶瓷的 SEM 照片和 EDS 元素分布图。由图 2 可以看出，烧结后 2 种样品都展现了良好的元素分布均匀性，即 Sr、Ba、Ca、La、Na/K 5 种元素都没有出现偏析和聚集现象，说明具有单相立方钙钛矿相结构的 SrBaCaLaNa 陶瓷和 SrBaCaLaK 陶瓷在微米尺度上元素分布均匀，与 XRD 表征所得的单相立方钙钛矿相结构的结果保持一致。同时，高熵钙钛矿陶瓷中各元素的比例大致接近，与设计配比相同(见表 1)。上述结果表明，

在合成过程中，各个元素实现了良好的固溶，没有形成成分偏析或元素富集区，这种均匀的元素分布对于确保材料性能的均一性和稳定性至关重要，因其可以避免由于元素分布不均而引起的局部性能差异。

图 3 为高熵钙钛矿陶瓷的 TEM 照片和 EDS 元素分布。由图 3 可见，2 种样品中各个元素也是分布均匀的，并没有观察到元素聚集和偏析的现象。至此，已验证了所制备的 A 位高熵钙钛矿陶瓷均表现出单相的立方钙钛矿相结构。

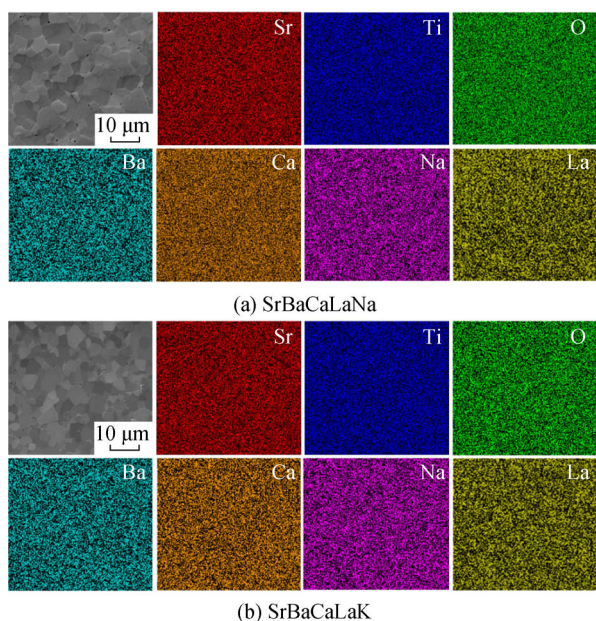


图 2 高熵钙钛矿陶瓷的 SEM 照片和 EDS 元素分布图
Fig. 2 SEM image and EDS element distribution of high entropy perovskite ceramics

表 1 高熵钙钛矿陶瓷的元素比例

Table 1 Elemental composition of high entropy perovskite ceramics $x/\%$

Sample	Sr	Ba	Ca	La	Na/K	Ti
STO	19.80					20.01
SrBaCaLaNa	4.41	4.65	4.06	3.94	3.82	19.98
SrBaCaLaK	4.58	4.67	4.13	3.83	3.79	19.94

x is mole fraction. STO is undoped SrTiO_3 ceramic.

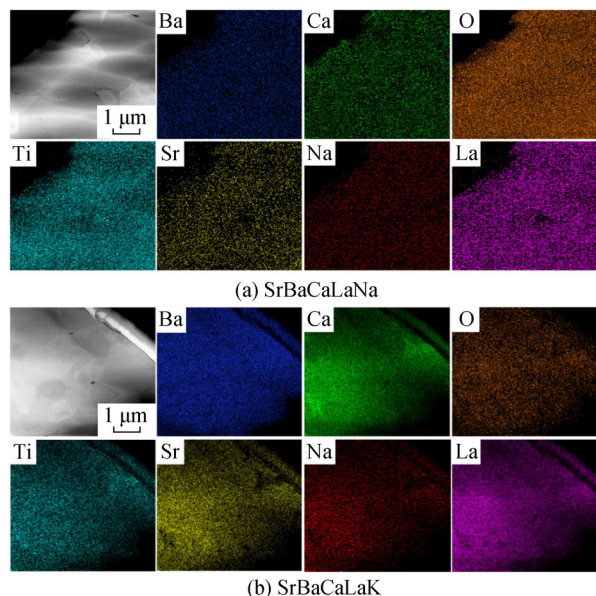


图 3 高熵钙钛矿陶瓷的 TEM 照片和 EDS 元素分布
Fig. 3 TEM image and EDS element distribution of high entropy perovskite ceramics

图 4 为高熵钙钛矿陶瓷的晶粒尺寸图。由图 4

可见, 退火前, SrBaCaLaNa 陶瓷的平均晶粒尺寸为 $4.18 \mu\text{m}$, 而 SrBaCaLaK 陶瓷的晶粒尺寸略小, 为 $3.48 \mu\text{m}$ 。通过对比氧化前后样品的晶粒尺寸变化, 发现 2 种样品的晶粒尺寸均保持相对稳定: 经退火处理后, SrBaCaLaNa 陶瓷的晶粒尺寸仅略微增加至 $4.23 \mu\text{m}$, SrBaCaLaK 陶瓷的晶粒尺寸也仅增至 $3.76 \mu\text{m}$, 这种晶粒尺寸的稳定性主要归因于 1000°C 的退火处理温度远低于样品烧结温度 (1400°C), 不足以驱动显著的晶粒生长。

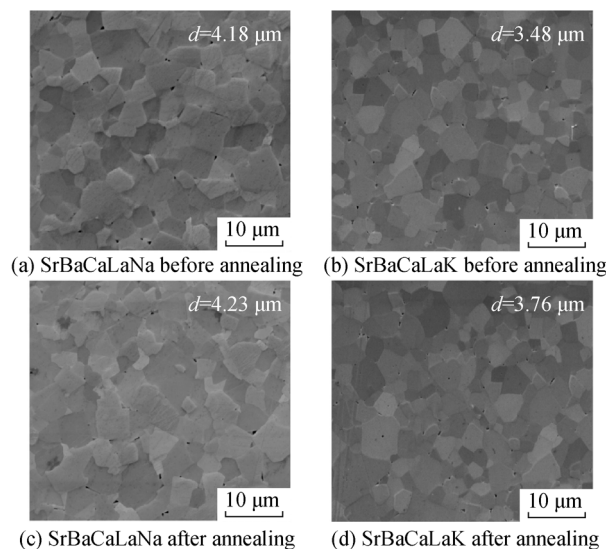
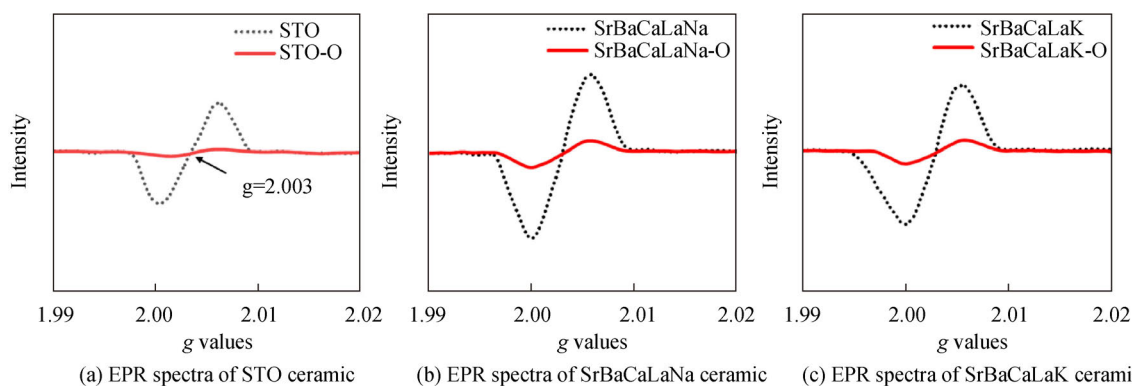


图 4 高熵钙钛矿陶瓷的晶粒尺寸
Fig. 4 Grain size of high entropy perovskite ceramics

图 5 为高熵钙钛矿陶瓷中的氧空位。由图 5 可见, 退火前(虚线)所有钙钛矿样品在 g 因子(代表磁场强度与信号强度之间的关系, 反映了电子在磁场中的行为和自旋状态)为 2.003 处均出现了明显的电子顺磁共振(EPR)特征峰, 这一信号源于氧空位俘获电子所产生的共振吸收。与传统的 STO 陶瓷相比, 2 种高熵钙钛矿陶瓷样品均表现出更强的 EPR 信号强度, 这表明高熵设计显著提高了材料中的氧空位浓度。进一步分析发现, SrBaCaLaNa 陶瓷的 EPR 峰强度略高于 SrBaCaLaK 陶瓷, 说明前者可能具有更高的初始氧空位浓度; 然而, 经过退火处理后(实线), 2 种高熵钙钛矿陶瓷的 EPR 信号强度均显著降低, 且两者之间的差异明显减小, 表明退火处理有效降低了材料中的氧空位浓度。

2.2 高熵钙钛矿氧化物陶瓷的电学性能

图 6 为高熵钙钛矿陶瓷退火前电导率随温度的变化情况以及退火后的常温阻抗谱。由图 6a 可见, SrBaCaLaNa 陶瓷室温下电导率接近 21 S/cm , SrBaCaLaK 陶瓷的电导率略低, 约为 16 S/cm 。从



g represents the relationship between magnetic field strength and signal intensity, reflecting the behavior and spin states of electrons in a magnetic field.

图 5 高熵钙钛矿陶瓷的 EPR

Fig. 5 EPR spectra for high entropy perovskite ceramics

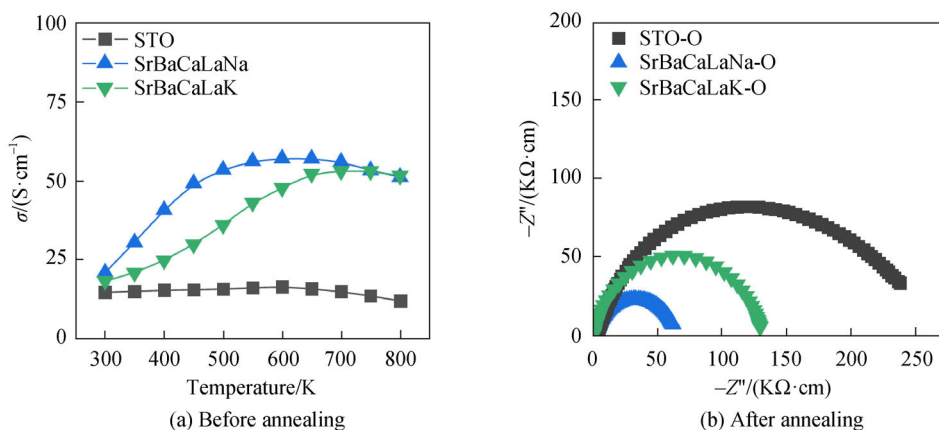


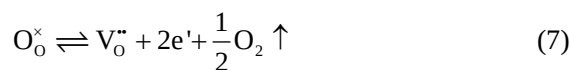
图 6 高熵钙钛矿陶瓷退火前电导率随温度的变化情况及退火后的常温阻抗谱

Fig. 6 Variation of electrical conductivity of high entropy perovskite ceramics with temperature before annealing and room-temperature impedance spectrum after annealing

表 1 的元素含量分析可以发现, 在 SrBaCaLaNa 陶瓷中, $n(\text{Na})/n(\text{La}) = 0.97$; 而在 SrBaCaLaK 陶瓷中 $n(\text{K})/n(\text{La}) = 0.99$ 。由于在 2 种陶瓷中一价的 Na 和 K 元素无法完全与三价的 La 元素平衡, 因此, 存在少量的 La 元素以异价掺杂的方式存在于钙钛矿陶瓷中。更多的 La 元素掺杂导致 SrBaCaLaNa 陶瓷具有更高的电导率。随着温度逐渐升高, 2 种样品的电导率都明显升高, 在 600~700 K 之间电导率达到顶峰, 约为 55 S/cm。随着温度进一步升高, 电导率呈现下降的趋势。由于陶瓷块体是在真空氛围中烧结而成, 因此, 在钙钛矿陶瓷中通常会形成氧空位, 而额外的自由电子通常伴随氧空位的形成而存在, 从而导致其导电性增加。

此外, 2 种高熵钙钛矿陶瓷在 1000 °C 空气中退火后的电阻率也被研究。由于退火后, 样品的电导率急剧下降, 超过了 ZEM 设备的检测范围, 因此采用阻抗分析仪测试了样品的电阻率。由图 6b 可见, 阻抗图展示了 3 种样品的电阻率, STO 陶瓷的

电阻率最高。退火后的样品电导率与退火前相差 4 个数量级, 说明高温退火对电导率有强烈影响, 退火后电导率的变化主要源于氧空位的消失。可用式 (7)说明:



退火前, 样品中存在大量的氧空位, 因此, 存在与氧空位伴生的载流子(电子)。当在空气中高温退火处理后, 由于氧的回填, 氧空位逐渐消失, 同时伴随着电子的消失, 进而导致材料中载流子浓度大大降低, 引起电导率的降低。

图 7 为高熵钙钛矿陶瓷介电性能。由图 7a、图 7b 可见, 高熵钙钛矿陶瓷的介电常数实部随着频率的增加而升高, 在整个 X 波段保持在 50~70 的范围内, 而介电常数的虚部随着频率的增加逐渐降低, 保持在 40~60 之间。与 STO 陶瓷相比, SrBaCaLaNa 陶瓷和 SrBaCaLaK 陶瓷的介电常数实部和虚部都有所增加, 实部增加了 20%左右。

与 STO 陶瓷相比, 高熵钙钛矿陶瓷的代表着对电磁波损耗能力的介电常数虚部有着显著的提升。介电常数虚部的增加说明高熵钙钛矿陶瓷与单组元陶瓷相比有着更高的损耗能力, 这一点从损耗角正切($\tan\delta$)也能得出相同的结论。高熵钙钛矿陶瓷的损耗角正切在 8.2 GHz 时接近 1, 而 STO 陶瓷的损耗角正切仅有 0.7 左右(见图 7c)。同时 SrBaCaLaNa 陶瓷的介电常数虚部比 SrBaCaLaK

陶瓷更高, 这是由于 SrBaCaLaNa 陶瓷具有更高的氧空位浓度, 从而导致其电导率更高。氧空位的存在可以增加偶极子极化损耗, 而电导率的增加则导致了电导损耗的提高。为了进一步研究电导损耗和极化损耗在介电损耗中的贡献, 极化损耗可由复介电常数的虚部根据式(8)导出:

$$\varepsilon_p'' = \varepsilon'' - \varepsilon_c'' = \varepsilon'' - \sigma / \omega \varepsilon_0 \quad (8)$$

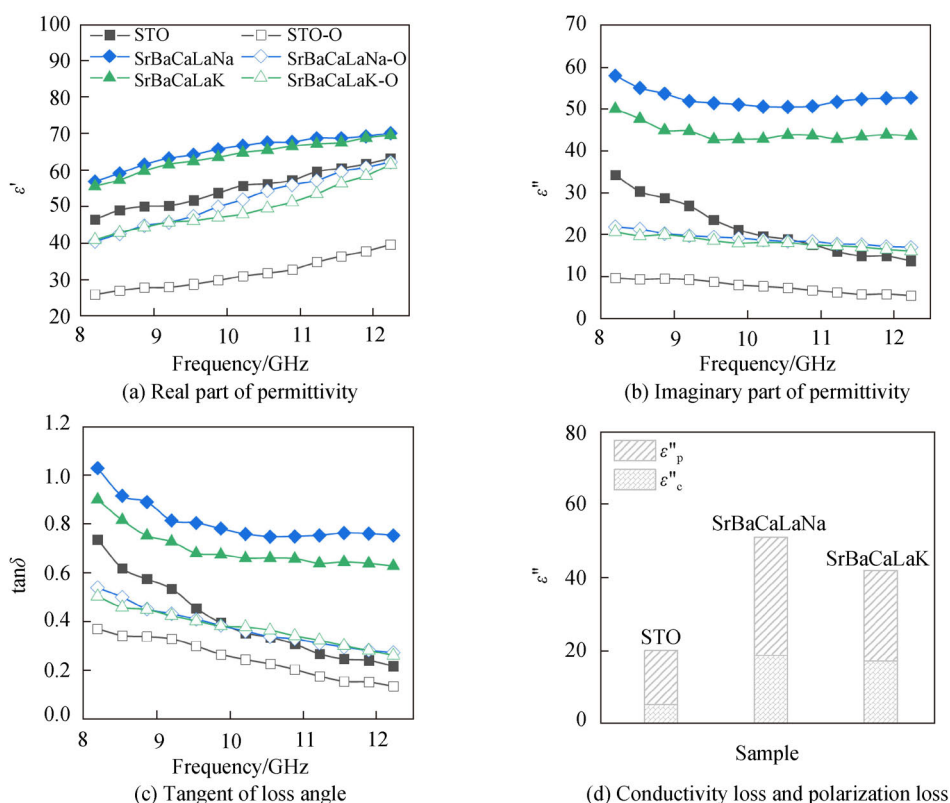


图 7 高熵钙钛矿陶瓷介电性能

Fig. 7 Dielectric properties of high entropy perovskite ceramics

图 7d 为根据式(8)计算的高熵钙钛矿陶瓷和单组元 STO 陶瓷的电导损耗和极化损耗结果。通过对比可以发现, 由于高电导率的存在, 高熵钙钛矿陶瓷样品中电导损耗都占据着较大的比重。

为了进一步探究高熵钙钛矿陶瓷在高温下应用的稳定性, 对陶瓷样品在 1000 °C 的空气中进行退火处理后, 再次测试其性能。退火后样品的介电常数可以看出, 由于退火后电导率的降低和氧空位的消失, 3 种样品的介电常数实部都有所下降。与退火前相比, 3 种样品的介电常数实部都降低了 50%左右, 这说明其损耗能力大大降低, 主要是由于在高温氧化环境处理后, 钙钛矿陶瓷中的氧空位会逐渐消失, 同时导致电导率明显降低。氧空位的消失大大降低了极化, 从而导致介电常数实部降低; 而电

导率的降低则引起了电导损耗恶化, 从而导致介电常数虚部明显下降。

2.3 高熵钙钛矿氧化物陶瓷的电磁屏蔽性能

图 8 为高熵钙钛矿陶瓷的电磁屏蔽性能。由图 8a 可见, 高熵钙钛矿陶瓷的总电磁屏蔽效能(SE_{Total})超过 25 dB, 屏蔽效率超过 99.6%。这表明大部分电磁波都无法通过材料进行有效的传播, 可以起到良好的电磁防护作用。在整个 X 波段, 高熵钙钛矿陶瓷的电磁屏蔽性能都保持较稳定的状态, 没有出现剧烈的波动, 这为其应用提供了可靠的保障。同时, SrBaCaLaNa 陶瓷的总屏蔽效能也略高于 SrBaCaLaK 陶瓷, 这是由于前者具有更高的氧空位浓度和电导率, 会引起更大的反射和吸收损耗。进一步观察高熵钙钛矿陶瓷的反射效能(SE_R)和吸

收效能(SE_A)(见图 8b、图 8c)发现, 2 种样品的反射效能都高于 10 dB, 说明 90% 的电磁波在进入材料内部之前都被反射。由图 8d 可见, 2 种高熵钙钛矿陶瓷样品的反射率都高于 90%, 而吸收率不到 10%, 说明反射是屏蔽电磁波的主要方式, 高反射来源于陶瓷大的阻抗不匹配, 而阻抗匹配与材料的复介电常数相关^[26]。由于高熵钙钛矿陶瓷样品具有较大的复介电常数, 因此导致其阻抗较低, 从而远低于空

气的阻抗, 导致材料与空气之间大的阻抗不匹配。而当未被完全反射的电磁波进入到材料内部之后, 电导损耗和极化损耗开始发挥作用。高熵钙钛矿陶瓷的反射效能和吸收效能都高于 STO 陶瓷, 说明高熵钙钛矿陶瓷对电磁波的反射能力和吸收能力都更强。高的反射能力来源于高的复介电常数引起的阻抗不匹配, 而高的吸收能力则是因为更高的电导损耗和极化损耗。

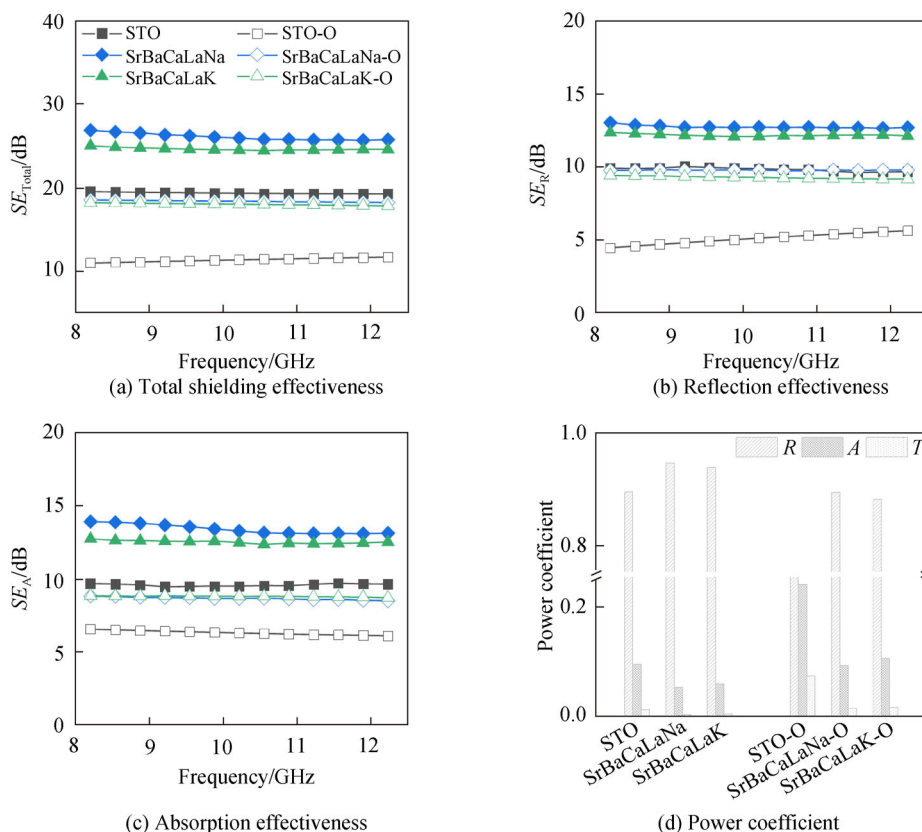


图 8 高熵钙钛矿陶瓷的电磁屏蔽性能

Fig. 8 Electromagnetic shielding performance of high entropy oxide perovskite ceramics

此外, 对 1000 °C 空气中退火后的电磁屏蔽性能也进行了表征。由图 8(空心点线图)可见, 高温退火后样品的电磁性能明显下降, 相比于退火处理前总屏蔽效能超过 25 dB, 退火处理后样品 SrBaCaLaNa-O 陶瓷和 SrBaCaLaK-O 陶瓷的总屏蔽效能均低于 20 dB。随后, 进一步观察反射和吸收效能发现, 退火后反射和吸收效能与退火处理前相比均有着明显的降低, SE_R 和 SE_A 的值都在 10 dB 以下。在经过 1000 °C 高温处理之后, 2 种高熵钙钛矿陶瓷的电磁屏蔽性能都无法保持稳定。进一步研究发现, 虽然退火后高熵钙钛矿陶瓷的电磁屏蔽性能明显降低, 但是与单组元 STO 陶瓷相比, 其屏蔽性能仍然更高。对比反射效能和吸收效能可以看到, 高熵钙钛矿陶瓷的反射效能和吸收效能都接近 10 dB 左右,

都明显高于 STO 陶瓷, 这说明高熵化设计策略能明显提升钙钛矿陶瓷在高温下的电磁屏蔽性能。高熵化设计可以极大的增加陶瓷材料的晶格畸变^[27]。一方面, 晶格畸变会导致原子或离子偏离平衡位置, 从而直接改变局域偶极矩的大小和方向^[28]; 另一方面, 晶格畸变会改变原子间的化学键, 导致电子云重新分布, 进而增强偶极子极化^[29]。因此, 高熵化设计策略可以增强钙钛矿陶瓷中的偶极子极化, 进而增加其复介电常数, 促使电磁屏蔽性能增强。

3 结论

1) 通过高熵化设计成功制备的 A 位高熵钙钛矿陶瓷 SrBaCaLaNa 陶瓷和 SrBaCaLaK 陶瓷均呈现单相立方钙钛矿结构, 且元素分布均匀。与单组元

STO 陶瓷相比, 高熵钙钛矿陶瓷表现出更高的氧空位浓度和电导率, 从而显著增强了其对电磁波的反射和吸收能力。在 X 波段, 其总电磁屏蔽效能超过 25 dB, 屏蔽效率达到 99.6% 以上。

2) 经 1000 °C 空气中退火处理后, 高熵钙钛矿陶瓷由于氧空位的消失, 电导率显著下降, 导致极化和损耗能力大幅降低。复介电常数的减小一方面削弱了材料对电磁波的反射能力; 另一方面也显著降低了其对电磁波的损耗能力, 最终导致电磁屏蔽性能显著劣化, 这一结果表明, 尽管高熵化设计策略能够有效提升钙钛矿陶瓷的电磁屏蔽性能, 但仍无法完全避免其在高温氧化环境中的性能退化。

参考文献:

- [1] FU Z H, WU Y F, LI Y Z, et al. *In-situ* surface modification of nickel mesh for superior electromagnetic interference shielding[J]. *J Materiomics*, 2025, 11(4): 100936.
- [2] WANG X Y, LIAO S Y, WAN Y J, et al. Electromagnetic interference shielding materials: Recent progress, structure design, and future perspective[J]. *J Mater Chem C*, 2022, 10(1): 44–72.
- [3] JIA X C, LI Y, SHEN B, et al. Evaluation, fabrication and dynamic performance regulation of green EMI-shielding materials with low reflectivity: A review[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 233: 109652.
- [4] QING Y C, YAO H Y, LI Y, et al. Plasma-sprayed ZrB_2/Al_2O_3 ceramics with excellent high temperature electromagnetic interference shielding properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(2): 1071–1075.
- [5] ZOU L H, LAN C T, ZHANG S L, et al. Near-instantaneously self-healing coating toward stable and durable electromagnetic interference shielding[J]. *Nanomicro Lett*, 2021, 13(1): 190.
- [6] FAN M S, XIA X, LI S H, et al. Sustainable bacterial cellulose reinforced carbon nanotube buckypaper and its multifunctionality for electromagnetic interference shielding, Joule heating and humidity sensing[J]. *Chem Eng J*, 2022, 441: 136103.
- [7] CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials[J]. *Carbon*, 2001, 39(2): 279–285.
- [8] SHAHZAD F, ALHABEB M, HATTER C B, et al. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes)[J]. *Science*, 2016, 353(6304): 1137–1140.
- [9] GEETHA S, SATHEESH KUMAR K K, RAO C R K, et al. EMI shielding: Methods and materials: A review[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112(4): 2073–2086.
- [10] CHUNG D D L. Materials for electromagnetic interference shielding[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 255: 123587.
- [11] GUPTA S, TAI N H. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in X-band[J]. *Carbon*, 2019, 152: 159–187.
- [12] LIU H G, WU S Q, YOU C Y, et al. Recent progress in morphological engineering of carbon materials for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2021, 172: 569–596.
- [13] IQBAL A, SAMBYAL P, KOO C M. 2D MXenes for electromagnetic shielding: A review[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(47): 2000883.
- [14] HAN M K, SHUCK C E, RAKHMANOV R, et al. Beyond $Ti_3C_2T_x$: MXenes for electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(4): 5008–5016.
- [15] JIANG D W, MURUGADOSS V, WANG Y, et al. Electromagnetic interference shielding polymers and nanocomposites-A review[J]. *Polym Rev*, 2019, 59(2): 280–337.
- [16] JIA Y J, AJAYI T D, ROBERTS M A Jr, et al. Ultrahigh-temperature ceramic-polymer-derived SiOC ceramic composites for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(41): 46254–46266.
- [17] OLIVEIRA FILIPA M, RUI G. Recent advances in the electromagnetic interference shielding of 2D materials beyond graphene[J]. *ACS Appl ELECTRONIC Mater*, 2020, 2(10): 3048–3071.
- [18] QING Y C, WEN Q L, LUO F, et al. Graphene nanosheets/BaTiO₃ ceramics as highly efficient electromagnetic interference shielding materials in the X-band[J]. *J Mater Chem C*, 2016, 4(2): 371–375.
- [19] DAS D, DIKSHIT A P, SAMAL R R, et al. A-site Pr-doped BNT ceramics for absorption-dominated EMI shielding in X-band[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2025, 36(2): 139.
- [20] DALAL J, LATHER S, GUPTA A, et al. EMI shielding properties of laminated graphene and PbTiO₃ reinforced poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 165: 222–230.
- [21] LIU C, LIU P, ZHOU J P, et al. Colossal dielectric constant and relaxation behaviors in Pr: SrTiO₃ ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2010, 107(9): 094108.
- [22] WANG B, PU Y P, ZHANG L, et al. Novel SrTiO₃-based ceramics with colossal permittivity, low dielectric loss, and high insulation resistivity via defect engineering[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(17): 25484–25494.
- [23] OSES C, TOHER C, CURTAROLO S. High-entropy ceramics[J]. *Nat Rev Mater*, 2020, 5(4): 295–309.
- [24] 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.
- [25] LIU C, LI S, ZHENG Y P, et al. Advances in high entropy oxides: Synthesis, structure, properties and beyond[J]. *Prog Mater Sci*, 2025, 148: 101385.
- [26] MU Y, LI H, DENG J X, et al. Temperature-dependent electromagnetic shielding properties of SiC_x/BN/SiC composites fabricated by chemical vapor infiltration process[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 724: 633–640.
- [27] LIU Y W, MA M D, WANG W, et al. Lattice distortion enhanced hardness in high-entropy borides[J]. *Adv Funct Mater*, 2025, 35(11): 2416992.
- [28] CHUNG S Y. Lattice distortion and polarization switching in calcium copper titanate[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(5): 052901.
- [29] GU F C, WANG W, MENG H, et al. Lattice distortion boosted exceptional electromagnetic wave absorption in high-entropy diborides[J]. *Matter*, 2025, 8(3): 102004.

Electromagnetic Interference Shielding Performance of High-Entropy Oxide Perovskite Ceramics Under High-Temperature Oxidation Conditions

LIU Yongping¹, DING Qi², FAN Yuchi², JIANG Wan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Functional Materials Research Center, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Extended Abstract

Introduction The rapid advancement of electronic technologies leads to a widespread electromagnetic interference (EMI), which disrupts device performance and poses health risks, including neurological disorders, due to the prolonged exposure. Some emerging fields such as 5G communications, IoT, aerospace, and defense demand high-performance EMI shielding materials capable of operating under extreme conditions (*e.g.*, high temperatures, radiation, and humidity) to ensure device reliability and data security. Conventional shielding materials (*i.e.*, metals, carbon-based materials, and MXenes) have some limitations. Metals suffer from high density and corrosion, while carbon-based materials and MXenes degrade in high-temperature or oxidation environments. In contrast, ceramic materials, particularly perovskite oxides, offer superior thermal stability, corrosion resistance, and mechanical strength, making them promising candidates for next-generation EMI shielding. Among perovskite oxides, SrTiO₃ ceramics exhibit a high dielectric constant and superior insulating properties, but their intrinsically low conductivity limits their EMI shielding performance. The high-entropy design strategy, which incorporates multiple elements to enhance synergistic effects, provides a novel approach to improve electrical conductivity and thermal stability. Applying this high-entropy design to perovskite oxide ceramics can optimize their electromagnetic shielding performance under high-temperature environment, providing new research perspectives and technical pathways for developing novel high-temperature EMI shielding materials. In addition, the effect of high-temperature annealing on perovskite oxide performance remains unclear. Annealing in air leads to oxygen vacancy annihilation, causing structural and electronic changes that degrade both conductivity and EMI shielding efficiency. It is thus crucial to optimizing material design and ensuring stable performance under harsh environmental conditions. This study was to use a high-entropy design approach to develop perovskite oxide ceramics, and the EMI shielding properties in the X-band and their stability under high-temperature annealing were investigated. This work was to advance the development of robust, high-temperature EMI shielding materials *via* elucidating the annealing-induced structural and performance evolution, thus providing both theoretical insights and practical solutions for next-generation electronic and aerospace applications.

Methods The perovskite oxide ceramics were synthesized *via* solid-state reaction with high-purity raw materials (*i.e.*, SrCO₃, BaCO₃, CaCO₃, La₂O₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, and TiO₂, all >99% purity from Aladdin Co., China). The powders were initially calcined at 400 °C for 3 h to remove moisture, and then ground by stoichiometric ball-milling in ethanol (150 r/min, 6 h). After rotary evaporation drying, the mixture was sintered in air at 1500 °C for 5 h to obtain pre-sintered powders, which were further ground into fine particles. The dense disk-shaped samples (ϕ26 mm) were prepared *via* vacuum hot-pressing (*i.e.*, 10 Pa, 1400 °C, and a heating rate of 10 °C/min) at 70 MPa for 30 min, and subsequently annealed in air at 1000 °C for 1 h.

Results and discussion Two A-site high-entropy perovskite ceramics, *i.e.*, (SrBaCaLaNa)_{0.2}TiO₃ and (SrBaCaLaK)_{0.2}TiO₃, are prepared through high-entropy design strategy. The XRD patterns indicate that the both ceramics maintain a single-phase cubic perovskite structure before and after 1000 °C annealing, and a peak shifts corresponding to average A-site ionic radii. The SEM images/EDS mapping and TEM images/EDS mapping demonstrate excellent elemental homogeneity without segregation, showing an effective solid solution formation. The Grain e analysis reveals a good structure stability after annealing due to the lower treatment temperature, compared to sintering temperature. The electron paramagnetic resonance (EPR) measurements show an enhanced oxygen vacancy concentration in high-entropy ceramics, compared to SrTiO₃. The electrical characterization indicates a room-temperature conductivity of 21 S/cm for (SrBaCaLaNa)_{0.2}TiO₃ and 16 S/cm for (SrBaCaLaK)_{0.2}TiO₃ due to La³⁺ aliovalent doping and oxygen vacancies. However, annealing causes 4-order conductivity reduction due to oxygen vacancy annihilation *via* oxygen re-filling. The dielectric analysis demonstrates superior properties in high-entropy ceramics (ϵ' =50–70, ϵ'' =40–60), which are 20% higher than those of STO, where the conduction loss dominates the dielectric loss mechanism. The enhanced dielectric properties originated from increased dipole polarization and conduction loss associate with a higher oxygen vacancy concentration.

EMI shielding evaluation shows the superior performance with $SE_{Total} > 25$ dB (99.6% efficiency) in X-band for both high-entropy ceramics, where reflection dominates the shielding mechanism (*i.e.*, $SE_R > 10$ dB, >90% reflectivity) due to large impedance mismatch. (SrBaCaLaNa)_{0.2}TiO₃ ceramic exhibits a slightly better shielding performance due to its higher oxygen vacancy concentration and conductivity. After annealing, high-entropy ceramics still outperform STO, while shielding performance degraded (*i.e.*, $SE_{Total} < 20$ dB), maintaining SE_R and SE_A at 10 dB. This result demonstrates that high-entropy design effectively enhances EMI shielding properties through lattice distortion effects, *i.e.*, 1) modified local dipole moments from atomic displacement, and 2) enhanced dipole polarization through electron cloud redistribution. However, the performance degradation after annealing indicates that high-entropy design cannot completely prevent property deterioration in high-temperature oxidation environment, primarily due to oxygen vacancy and conductivity elimination.

Conclusions A-site high-entropy perovskite ceramics, *i.e.*, $(\text{SrBaCaLaNa})_{0.2}\text{TiO}_3$ and $(\text{SrBaCaLaK})_{0.2}\text{TiO}_3$, prepared via a high-entropy design, exhibited a single-phase cubic perovskite structure with a homogeneous elemental distribution. Compared to single-component STO ceramics, these high-entropy ceramics demonstrated higher oxygen vacancy concentration and electrical conductivity, leading to enhanced electromagnetic wave reflection and absorption. In the X-band, their total EMI shielding effectiveness exceeded 25 dB, with shielding efficiency surpassing of 99.6%. However, after annealing in air at 1000 °C, the elimination of oxygen vacancies caused a notable decrease in conductivity, severely weakening polarization and loss capabilities. The reduction in complex permittivity diminished electromagnetic wave reflection and impaired dissipation ability, ultimately deteriorating EMI shielding performance. These results indicated that high-entropy design could improve the EMI shielding properties of perovskite ceramics, but it could not fully prevent performance degradation under high-temperature oxidative conditions.

Keywords high-entropy perovskite; oxide ceramic; electromagnetic interference shielding; electrical conductivity; high-temperature oxidation