

高熵陶瓷:吸波材料设计新策略

张伟明^{1,2,3} 向会敏¹ 戴付志¹ 孙志梅^{2,3} 周延春¹

(1 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

(2 北京航空航天大学, 材料科学与工程学院, 北京 100191)

(3 北京航空航天大学, 国际交叉科学研究院, 集成计算材料工程中心, 北京 100191)

文 摘 微波技术的进步促进了电磁防护技术的发展。吸波材料可以将过剩的电磁辐射以热量形式耗散,因此受到了广泛关注。面对复杂的电磁环境,寻找在1~18 GHz频段内兼具强吸收和宽频吸收性能的吸波材料具有重要意义。目前,吸波材料的设计方法主要包括制备纳米复相材料和掺杂改性。通过将介电损耗型和磁损耗型的材料在纳米尺度复合可以实现两种损耗机制的耦合,但制备工艺复杂、纳米填料分散性难以精确控制、高温热稳定性及抗氧化性差等问题是制约纳米复相材料应用的主要因素。超高温陶瓷具有高温热稳定性及抗氧化性好等优点,但阻抗匹配差使其难以作为吸波材料应用。通过设计和制备含有磁性组元的高熵陶瓷可以使超高温陶瓷材料兼具宽频吸收和强吸收的高效吸波性能。采用高熵设计方法可以同时调节导电性和增强磁损耗能力,为导电性良好的介电型吸波材料提供了调控阻抗匹配的新思路。

关键词 吸波材料,宽频吸收,超高温陶瓷,高熵设计

中图分类号:TM25

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.02.002

High-entropy Ceramics: A New Strategy for Electromagnetic Wave Absorbing Materials

ZHANG Weiming^{1,2,3} XIANG Huimin¹ DAI Fuzhi¹ SUN Zhimei^{2,3} ZHOU Yanchun¹

(1 Science and Technology on Advanced Functional Composite Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

(3 Center for Integrated Computational Materials Engineering, International Research Institute for Multidisciplinary Science, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract The advancement of microwave technology has spurred the development of electromagnetic (EM) protection technology. Being capable of dissipating excess electromagnetic radiation in the form of heat, EM wave absorbing materials have gathered widespread attentions. Confronted with complex EM environment, it is of great significance to explore EM wave absorbing materials with both strong and broadband absorbing capacity within the frequency band of 1 to 18 GHz. At present, the design methods for EM wave absorbing materials mainly include nano-composite construction and doping modification. Through combining dielectric loss-type and magnetic loss-type nanomaterials, the dielectric and magnetic loss coupling can be achieved. However, complex preparation process, difficulty in accurately controlling the dispersion of nanofillers and poor high-temperature stability and resistance to oxidation are the main drawbacks for these types of materials. Ultra-high temperature ceramics (UHTCs) possess good thermal stability and resistance to oxidation, however, the poor impedance match makes it unsuitable for EM wave absorption. Through designing and preparing high-entropy ceramics containing magnetic components, strong and broadband absorbing capability can be achieved in UHTCs. The high-entropy design paradigm can simultaneously adjust the conductivity and enhance the magnetic loss capability, which opens a new window to tune the impedance match for dielectric materials with high conductivity.

收稿日期:2021-12-20

基金项目:国家自然科学基金(No. 51972089,51672064,U1435206)

第一作者简介:张伟明,1996年出生,硕士研究生,主要从事富硼化合物电磁性能研究工作。E-mail:wmzhang7@buaa.edu.cn

通信作者:周延春,1962年出生,研究员,E-mail:yczhou@alum.imr.ac.cn;孙志梅,教授,E-mail:zmsun@buaa.edu.cn

Key words Electromagnetic wave absorbing materials, Broadband absorption, Ultrahigh-temperature ceramics, High-entropy design paradigm

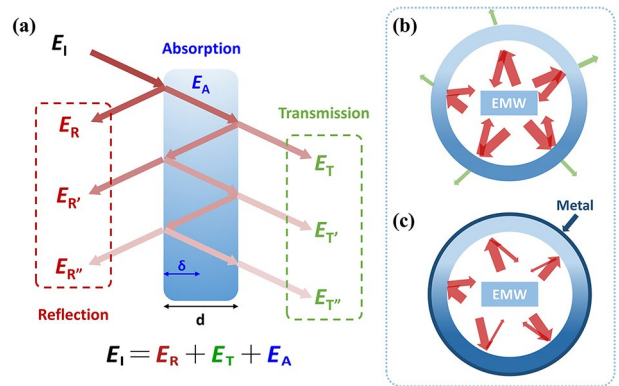
0 引言

高频微波具有频带宽、波长短、穿透性强的特点,作为信息载体和能量载体被广泛应用于雷达、通讯和电子对抗等领域,提高了信息科技和生活的水平^[1-2]。随着微波技术的飞速发展,严重的电磁污染问题对电子器件的正常运行、保密信息的传输以及人体健康产生了巨大的威胁^[3-4]。因此,吸波材料受到了广泛关注。与此同时,世界各国越来越注重发展电磁频谱作战能力,这对未来战争中飞机、坦克、舰船、巡航导弹等武器的战场生存、突防和纵深打击能力提出了越来越高的要求。雷达隐身技术是电子对抗领域的重要技术,主要通过结构设计降低雷达回波强度。但是,飞机外形比较复杂,结构设计难度大,并且发动机进气道口、机翼边缘和尖端处等部位难免会反射电磁波,在这些部位需要采用吸波材料。通过吸波材料将入射电磁波能量以焦耳热的方式耗散,从而达到隐身目的^[5-6]。另外,考虑到飞机发动机尾喷口和边缘处温度较高,要求吸波材料同时具有良好的高温稳定性及高温吸波性能。由于微波电子器件的工作频谱大多介于1~18 GHz(L-Ku波段)之间,因此,研究在这一波段内兼具宽频吸收、强吸收性能以及高温稳定性的吸波材料具有重要意义^[7]。超高温陶瓷(Ultra-high temperature ceramics, UHTCs)具有良好的高温热稳定性、抗氧化性和抗酸碱腐蚀性,可以在苛刻环境下服役^[8]。但是,大部分超高温陶瓷材料,如过渡金属硼化物和过渡金属碳化物等超高温陶瓷具有良好的导电性,它们的吸波性能并不理想。近年来,高熵陶瓷(High entropy ceramics, HECs)的兴起为吸波材料的设计提供了新思路^[9]。通过高熵组分设计和制备高熵超高温陶瓷,不仅可以调控阻抗匹配特性和吸波性能,还可以提高高温热稳定性和抗氧化性,从而获得高性能的高温吸波材料。本文旨在介绍高熵设计策略及其在吸波材料中的发展现状,拟为改善导电性良好的介电材料的吸波性能提供一种新思路。

1 吸波材料设计原理

吸波材料和电磁屏蔽材料的原理可以通过电磁波与材料的相互作用来描述。如图1(a)所示,入射电磁波与材料相互作用后,电磁波能量(E_i , Incident)可以分解为反射电磁波能量(E_R , Reflection)、透射电磁波能量(E_T , Transmission)和吸收电磁波能量(E_A , Absorption)三部分^[4,10]。如图1(b)、(c)所示,电磁屏蔽材料需要尽可能减小 E_T ,从而实现防护层内的

人员或电子器件的保护;而吸波材料不仅需要减小 E_T ,还需要尽可能减小 E_R ,在使外界免受辐射源干扰的同时,辐射源本身也免受二次反射电磁波干扰。与电磁屏蔽材料相比,吸波材料可以避免反射电磁波产生的二次污染,因此,作为飞行器隐身材料^[5-6]、电磁防护服材料^[11-12]和电磁吸收建筑材料^[13-14]得到了广泛应用。



注:(a)入射电磁波的损耗机制;(b)电磁屏蔽材料示意图;(c)吸波材料示意图。

图1 电磁波与材料的相互作用的示意图

Fig. 1 Diagrammatic representation of the interactions between electromagnetic wave and materials

1.1 界面反射特性和阻抗匹配

为了获得兼具宽频吸收和强吸收性能的吸波材料,需要调控材料的阻抗匹配特性,这可以通过调节材料介电损耗与磁损耗能力之间的平衡实现。材料与电磁波的相互作用强度可以根据复介电常数($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和复磁导率($\mu_r = \mu' - j\mu''$)进行评估^[4],其中,电磁参数的实部(ϵ' , μ')代表材料储存电磁波的能力,而虚部(ϵ'' , μ'')则代表材料消耗电磁波的能力,介电损耗角正切值($\tan\delta_\epsilon = \epsilon'' / \epsilon'$)和磁损耗角正切值($\tan\delta_\mu = \mu'' / \mu'$)分别代表材料介电损耗和磁损耗能力。根据传输线理论和金属背板模型,当材料相对本征阻抗与自由空间本征波阻抗相等时,电磁波在材料表面的反射率为0。此时,材料的电磁参数应满足如下关系^[10]:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (1)$$

这意味着,当材料的介电损耗与磁损耗能力相当时,阻抗匹配理想,入射电磁波全部进入材料内部。因此,理想的吸波材料不仅需要具有强损耗能力,还需要介电损耗与磁损耗能力之间达到平衡,使其兼具良好的表面阻抗匹配和电磁波衰减能力,可以同时实现强吸收和宽频吸收。

1.2 介电损耗和磁损耗机制

吸波材料的介电损耗主要包括介电极化弛豫损耗(ε_p'')和电导损耗(ε_c'')^[7]:

$$\varepsilon'' \approx \varepsilon_p'' + \varepsilon_c'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma(T)}{2\pi f\varepsilon_0} \quad (2)$$

式中, ε_0 和 ε_∞ 分别为真空介电常数和光频相对介电系数, ω 为角频率, τ 为弛豫时间, f 为频率, $\sigma(T)$ 为温度依赖的电导率。对于介电材料,介电损耗主要方式为介电极化弛豫损耗。如图2所示,电介质的极化能力主要包括电子极化、离子极化、偶极子取向极化和空间电荷极化等部分的贡献,并且每种极化机制都具有相应的弛豫频率^[15]。其中,电子极化和离子极化的弛豫频率分别位于THz和PHz的频段,因此它们在GHz频段内可以响应电磁波交流电场的变化,不会产生介电损耗。空间电荷极化的弛豫频率低,相位严重滞后于GHz频段的电磁波,因此其对极化的贡献可以忽略不计,也不会产生介电损耗。而偶极子取向极化的弛豫频率在GHz频段附近,随着频率增加,相位逐渐滞后于电磁波,对电介质的极化能力的贡献下降,并产生介电损耗。在非均匀介质中,异质界面的阻抗差别大,界面极化也对电介质的极化能力有贡献^[16]。在介电极化弛豫过程中,电磁波的能量以热能形式被耗散。对于导电材料,电导损耗是耗散电磁波能量的重要方式。在外界电磁场的作用下,材料内部的载流子定向迁移引起焦耳效应从而耗散电磁波能量,耗散强度与材料的导电性成正比,且不具有频率选择性。

吸波材料的磁损耗机制主要包括共振损耗和涡流损耗^[17]。磁共振损耗与介电损耗的相似之处在于不同的磁共振机制具有特定的磁共振频率。在动态磁化过程中,当外交变磁场频率与磁共振频率相当时,将发生强烈的共振吸收。不同材料的磁共振频

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}}{c} \pi f \times \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' + \mu''\varepsilon')^2}} \quad (4)$$

$$Z = |Z_{in}/Z_0| = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r} \tanh^2 \left[j \frac{2\pi f d \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}}{c} \right]} \quad (5)$$

式中, Z_0 为自由空间的波阻抗, Z_{in} 为空气和吸波材料界面处的归一化输入阻抗, f 为频率, d 为厚度, c 为光速。衰减系数(α)是电磁波传播系数的实部,其值越大,电磁波在材料中传播时衰减越快。由公式(4)可知,材料的介电损耗正切值和磁损耗正切值越大, α 越大,其对电磁波衰减能力越强。阻抗匹配值(Z)则用于衡量介电损耗与磁损耗能力的平衡,当 $Z=1$ 时,材料的电磁参数满足公式(1),此时在界面处发生零反射,入射电磁波全部进入材料内部。

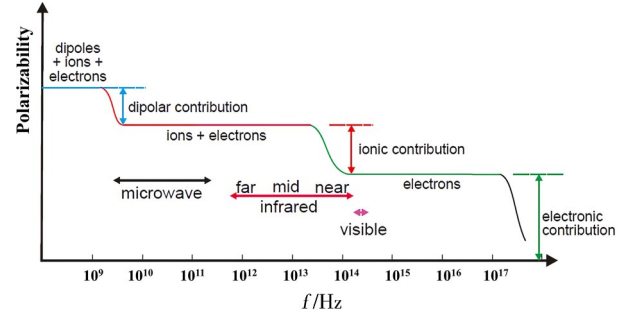


图2 频率依赖的介电极化机制对电介质的极化能力的贡献示意图^[15]

Fig. 2 Diagrammatic representation of the contribution of different frequency dependent dielectric polarization^[15]

率各异。对于铁氧体磁性材料,在GHz频段主要的磁损耗机制为自然共振和交换共振^[4]。研究表明,交换共振与自然共振相比共振频率更高^[18]。对于无交换相互作用的顺磁材料,一方面,杂质或缺陷态在外磁场作用下会发生能级分裂;另一方面,由于晶体场效应, d 电子或 f 电子可能会发生简并态的消除。当外磁场能量满足不同能级的能量差时,杂质、缺陷、 d 或 f 电子可能发生从低能态到高能态的跃迁,顺磁材料将强烈吸收电磁波能量^[19]。而涡流损耗与电导损耗类似,是由交变外磁场中产生的感应电流导致的能量损耗。由于涡流损耗只与材料的导电性和厚度有关,因此可以根据 C_0 值是否为定值来判断磁损耗的主要机制^[7]:

$$C_0 = \mu'' (\mu')^{-2} f^{-1} = 2\pi\mu_0 d^2 \sigma \quad (3)$$

式中, μ_0 是真空磁导率。当 C_0 值不随 f 改变时,可以判断磁损耗的主要机制为涡流损耗,否则为共振损耗。

1.3 吸波性能评价指标

根据传输线理论和金属背板模型可以分析吸波材料的性能。介电损耗和磁损耗耦合效果可以根据衰减系数(α)和阻抗匹配(Z)评价^[7]:

电磁波在材料表面的反射强度可以根据反射损耗(RL)值评价^[7]:

$$RL(\text{dB}) = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (6)$$

在金属背板模型下,透射电磁波能量为0,则 RL 值越小,被反射的电磁波比例越小,被吸收的电磁波比例越大。当 RL 值小于-10 dB时,90%以上的入射电磁波被吸收,将 RL 值小于-10 dB的频段定义为有效吸收频宽(effective absorption bandwidth, EAB)。根据有效吸收频宽和阻抗匹配的定义^[7]:

$$RL(\text{dB}) = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \leq -10 \text{dB} \quad (7)$$

可以得到实现有效吸收时阻抗匹配应满足 $0.52 \leq Z \leq$

1.93。理想的吸波材料应兼具低的反射损耗及宽的有效吸收频宽,同时实现强吸收和宽频吸收。

2 吸波材料设计策略

根据电磁波损耗机制,吸波材料可以分为三类:介电损耗型、磁损耗型以及介电损耗与磁损耗耦合型。单一损耗机制(介电损耗或磁损耗能力)占主导的吸波材料由于阻抗匹配特性较差,仅在窄频率范围内实现电磁波耗散,难以同时实现强吸收和宽频吸收。为了获得高性能的吸波材料,需要调控阻抗匹配特性,发挥介电损耗与磁损耗的耦合效应。目前,主要设计策略包括制备纳米复相材料和掺杂改性。

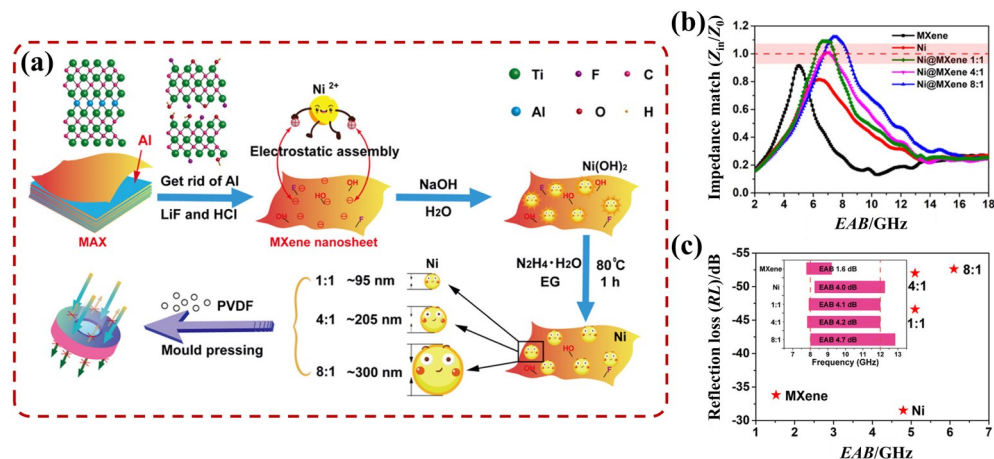
2.1 制备纳米复相材料

通过将介电损耗型吸波材料(导电材料或介电材料)与磁损耗型吸波材料(磁性材料)复合制备纳米复相材料,可以丰富材料对电磁波的衰减机制,有利于改善材料的阻抗匹配特性。

低维导电材料,如碳纳米管(carbon nanotube,

CNT)^[20]、石墨烯(graphene)^[21]和二维过渡金属碳化物/氮化物/碳氮化物(MXene)^[22]等具有良好的导电性、高比表面积以及丰富的官能团,它们的电导损耗和介电损耗能力强,但它们的磁损耗能力差,阻抗匹配特性不理想,难以实现强吸收和宽频吸收。利用低维导电材料的特性,将它们作为骨架或模板,通过溶剂热法或水热法在其表面生长磁性颗粒,可以获得高性能的吸波材料。

LIANG等人通过溶剂热法在二维 $Ti_3C_2T_x$ 层上生长Ni纳米颗粒,通过调节Ni的颗粒大小和相对含量[图3(a)],调控了Ni@MXene纳米复相材料的阻抗匹配[图3(b)]和吸波性能[图3(c)]^[22]。当Ni: $Ti_3C_2T_x$ 质量比为8:1时,Ni@MXene纳米复相材料在厚度为3 mm、频率为8.4 GHz时可以实现-52.6 dB的最小反射损耗;在厚度为2 mm时可以实现6.1 GHz的最大有效频宽,与单相 $Ti_3C_2T_x$ 相比其吸波性能有明显改善。这是由于纳米Ni颗粒可以产生自然共振和交换共振,有利于增强材料的磁损耗能力,改善阻抗匹配特性。



注:(a)制备流程图,不同Ni含量的Ni@MXene纳米复相材料;(b)阻抗匹配值;(c)反射损耗值与有效吸收频宽。

图3 Ni@MXene纳米复相材料的制备方法及吸波性能^[22]

Fig. 3 Preparation method and EM absorption properties of Ni@MXene nano-composites^[22]

ZENG等人通过水热法合成了3维链状的 Fe_3O_4 /CNTs纳米复合材料,其形貌示意图如图4(a)所示^[23]。由CNT连接而成的三维导电网络提供了强电导损耗,而纳米 Fe_3O_4 微球提供磁损耗能力。从图4(c,d)中可知,不同CNTs含量的 Fe_3O_4 /CNTs磁损耗能力相当,但介电损耗有明显差异。因此,如图4(b)所示,通过调节CNTs含量可以调控阻抗匹配特性。当CNTs含量为7%(w)时的 Fe_3O_4 /CNTs($Fe_3O_4/7C$)纳米复相材料阻抗匹配最理想,在厚度为1.68 mm、频率为12.64 GHz时可以实现-59.2 dB的最小反射损耗。

SiC作为典型的介电材料,具有质量轻、高温热稳定性好、抗高温氧化、力学性能优异等特点。但是,纯相SiC由于介电损耗占主导,其阻抗匹配特性

和吸波性能并不理想^[24]。DONG等人通过溶剂热法在SiC晶须(SiC whisker)上生长 Fe_3O_4 纳米颗粒制备了FSWs F代表 Fe_3O_4 ,SW代表SiC晶须)纳米复相材料^[25]。得益于SiC晶须良好的介电损耗能力和 Fe_3O_4 良好的磁损耗能力,介电损耗和磁损耗的协同效应使得FSWs纳米复相材料在厚度为2.55 mm、频率为12.22 GHz时可以实现-72.33 dB的强吸收以及6.06 GHz的宽频吸收。

纳米复相吸波材料具有如下优点:由两类材料分别提供强的介电损耗和磁损耗能力,可以实现介电损耗与磁损耗的协同作用;纳米材料具有高比表面积,有利于增强极化弛豫损耗能力;通过调节两类材料的比例,可以有效调控阻抗匹配特性。但也存在一些弊端:一方面,纳米复相材料的制备工艺相对

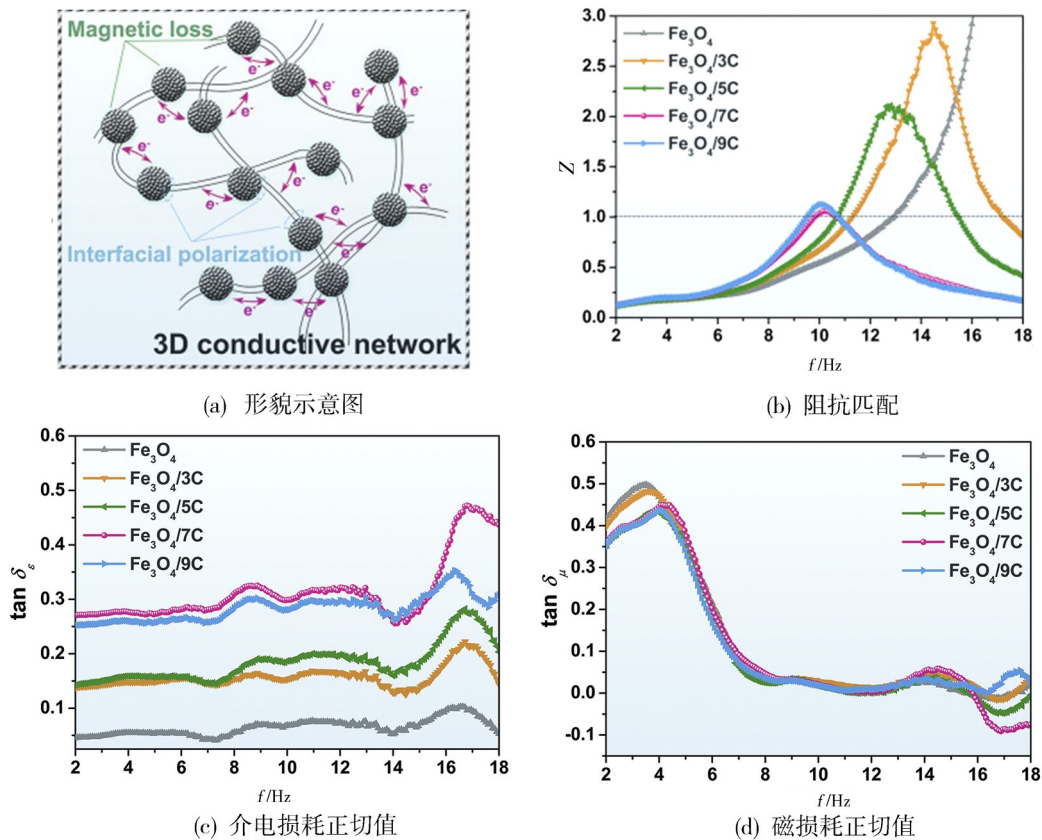


图4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 纳米复合材料的形貌及吸波性能^[23]

Fig. 4 Microstructure and EM wave absorption properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ nano-composites^[23]

复杂,并且难以对界面结构和纳米填料分散性进行精确控制,而纳米填料的团聚会导致材料力学性能和电磁性能恶化;另一方面,纳米复相材料的高温热稳定性、抗氧化性和抗酸碱腐蚀性仍是不容忽视的问题。因此,在单相材料中实现介电损耗和磁损耗的协同效应具有重要意义。

2.2 掺杂改性

元素掺杂是使单相材料获得优异吸波性能的重要方法。一方面,通过元素掺杂可以提高材料中的极化弛豫损耗能力;另一方面,通过调整掺杂元素的种类和浓度,可以对单相材料进行改性,实现介电损耗与磁损耗能力之间的平衡。

LUO 等用熔盐法制备了一系列 M 位不同的三元过渡金属碳化物 MAX 相固溶体 $(\text{V}_{1-x-y}\text{Ti}_x\text{Cr}_y)_2\text{AlC}$, 并研究了它们的吸波性能^[26]。与未掺杂的 MAX 相 (V_2AlC 、 Ti_2AlC 和 Cr_2AlC) 相比, $(\text{V}_{0.8}\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.1})_2\text{AlC}$ 、 $(\text{V}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_2\text{AlC}$ 和 $(\text{V}_{0.33}\text{Ti}_{0.33}\text{Cr}_{0.33})_2\text{AlC}$ 的吸波性能得到显著提高,它们的最小反射损耗以及相应的厚度分别为 -41.58 dB (2.25 mm)、 -56.20 dB (1.75 mm) 和 -48.01 dB (2.22 mm)。其中, $(\text{V}_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Cr}_{0.2})_2\text{AlC}$ 在厚度为 2 mm 时的有效吸收频宽为 4.16 GHz。引入掺杂元素虽然降低了材料的导电性,但是增强了偶极子极化弛豫损耗和界面极化弛豫损耗,从而增强了吸波性能。

CHENG 等人通过一步水热还原法制备了原子比例不同的 Fe_xCo_y 合金 ($x:y=0:10, 3:7, 5:5$ 和 $7:3$), 调控了阻抗匹配特性和吸波性能^[27]。随着 Fe 含量的增加, Fe_xCo_y 合金的极化能力下降,但磁化能力提高,整体上表现为阻抗匹配不断改善。 Fe_7Co_3 的阻抗匹配良好,在厚度为 1.55 mm、频率 14.3 GHz 时可以实现 -53.6 dB 的最小反射损耗,并且在 1.55 mm 厚度下有效吸收频宽为 6.8 GHz (11.2~18 GHz)。

表 1 中归纳了纳米碳材料、MXene 材料、铁氧体材料、SiC 材料等单相材料及相关复合材料的最小反射损耗值 (RL_{\min})、最大有效吸收频宽 (EAB) 以及相对应的厚度 (d_1, d_2)。从表中可以看出,通过制备纳米复相材料和掺杂改性都可以有效提高吸波性能。值得注意的是,应用环境也是吸波材料设计需要考虑的重要因素。针对高温应用环境,磁性材料需要考虑当温度超过 Neel 温度或 Curie 温度时材料磁性转变的影响,并且要考虑材料的高温热稳定性和抗氧化性等性能。针对强腐蚀性应用环境,还需要考虑材料的抗腐蚀能力。由于纳米复相材料和磁性金属材料的高温热稳定性、抗氧化性和抗腐蚀性能不理想,制约了它们在高温、强腐蚀环境中的应用。因此,开发具有良好的高温热稳定性、抗氧化性和抗酸碱腐蚀性以及优异吸波性能的新材料具有重要意义。

表 1 纳米碳材料、MXene 材料、铁氧体材料、SiC 材料等单相材料和相关复相材料的最小反射损耗值(RL_{\min})、最大有效吸收频宽(EAB)以及相对应的厚度(d_1 、 d_2)

Tab. 1 Minimum reflection loss (RL_{\min}) and maximum effective absorption bandwidth (EAB) together with the corresponding thickness (d_1 , d_2) of single phase materials including nano-carbon, MXene, ferrite materials and silicon carbide etc. as well as the related composite materials

材料	RL_{\min}/dB	d_1/mm	EAB/GHz	d_2/mm
Carbon nanotube (CNT) ^[20]	- 7.2	3.00	0	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ ^[28]	- 43.0	1.50	8.30	1.75
$\text{Fe}_3\text{O}_4/7\text{C}$ ^[23]	- 59.2	1.68	3.30	1.68
Graphene ^[21]	- 6.0	3.00	0	-
Graphene/Fe ^[21]	- 45.0	3.00	4.40	2.00
Carbon fiber (CF) ^[29]	- 16.6	3.00	4.50	3.00
CF/MoS ₂ ^[29]	- 21.4	3.80	10.80	3.80
CF/MoS ₂ /Fe ₃ O ₄ ^[29]	- 47.3	2.70	5.80	2.70
Ti ₃ C ₂ ^[22]	- 17	1.40	5.60	1.40
Ti ₃ C ₂ /Ni ^[30]	- 52.6	3.00	6.10	2.00
Ti ₃ C ₂ /CoFe ₂ O ₄ ^[31]	- 30.9	1.50	8.50	1.50
Fe ₃ O ₄ ^[32]	- 39.5	6.70	5.90	1.30
Fe ₃ O ₄ /PEDOT ^[32]	- 55.0	1.30	4.34	1.30
SiC ^[24]	- 4.5	4.00	0	-
SiC winksler/Fe ₃ O ₄ ^[25]	- 72.3	2.55	6.06	2.55
(V _{0.6} Ti _{0.2} Cr _{0.2})AlC ^[26]	- 56.2	1.75	4.16	2.00
Fe ₇ Co ₃ ^[27]	- 53.6	1.55	6.80	1.55

3 高熵超高温陶瓷吸波材料

3.1 高熵陶瓷设计思路及粉末合成方法

超高温陶瓷材料(Ultra-high temperature ceramics, UHTCs)包括过渡金属碳化物(Transition metal carbides, TMCs)、过渡金属二硼化物(Transition metal diborides, TMB₂)、稀土金属六硼化物(Rare-earth hexaborides, REB₆)和稀土金属四硼化物(Rare-earth tetraborides, REB₄)等,具有良好的高温热稳定性(图 5)、抗氧化性和抗酸碱腐蚀性^[33,35]。但是,大部分超高温陶瓷材料具有金属导电性,作为吸波材料面临着阻抗匹配差的问题。因此,如何调控碳化物和硼化物的阻抗匹配是超高温陶瓷材料作为吸波材料应用的关键。

近年来,高熵陶瓷(High entropy ceramics, HECs)的兴起为吸波材料的设计提供了新思路。高熵陶瓷是指由多种具有等摩尔比或近等摩尔比的元素占据无机化合物晶体结构中阳离子或阴离子位点而形成的多组元单相固溶体,其构型熵高于 $1.5R$ ^[9]。采用高熵陶瓷的设计理念,不仅可以改善材料的性能,还能拓展材料成分的设计空间。已有研究表明,

通过增加体系的构型熵有利于提高材料的热稳定性^[36]、抗氧化性^[37]和耐腐蚀性^[38],并且可以有效调控导电性能^[39-40]、介电性能^[41-42]和磁性能^[43]。通过组分设计,可以调控材料的电磁参数,进而调控材料的匹配特性和吸波性能,这为赋予具有良好导电性的介电型吸波材料优异的吸波性能提供了一种新思路。

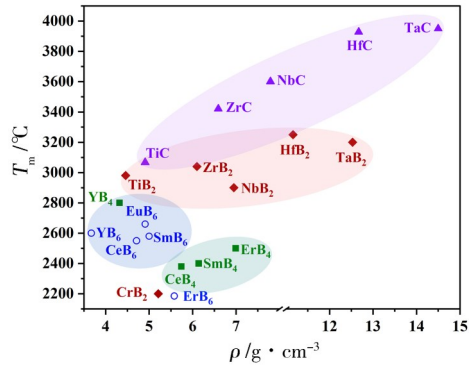


图 5 超高温陶瓷材料的理论密度(ρ)和熔点(T_m)

Fig. 5 Theoretical density (ρ) and melting points (T_m) of ultra-high temperature ceramics

如 1.2 节中所述,要获得具有强吸收和宽频吸收的吸波材料,不仅需要使其具有强损耗能力,还需要调节介电损耗能力和磁损耗能力之间的平衡。对于导电材料,其介电损耗能力比磁损耗能力强得多。在高熵陶瓷中,将具有不同原子尺寸、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,从而可以增强电子散射作用并降低电子电导率,减弱电导损耗^[15]。此外,高熵固溶体中的大量缺陷(如空位、间隙原子等)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^[16]。更重要的是,磁性组元以及大量带电缺陷的引入,可以为磁损耗提供更多途径,增强磁损耗能力^[17]。因此,通过高熵组分设计降低材料的导电性并增强材料的磁损耗能力,有望改善阻抗匹配特性,获得高性能的高熵超高温陶瓷吸波材料。

图 6 描述了通过固相反应法合成高熵陶瓷粉末的工艺流程^[9]。工艺流程为:(1)按照化学计量比称量原料粉末,然后在乙醇和玛瑙磨球介质中球磨均匀,将浆料置于烘箱中烘干,使用分样筛筛分得到混合粉末;(2)将混匀的粉末倒入直径为 12 mm 的不锈钢模具中并在粉末压片机上以轴向压力压制成生坯;(3)将生坯放置于热压炉中,在真空环境中升温加热到合成温度并保温一段时间获得高熵陶瓷粉末;(4)反应产物在玛瑙研钵中破碎、研磨后,经分样筛筛分后得到高熵陶瓷粉末,用于后续表征。

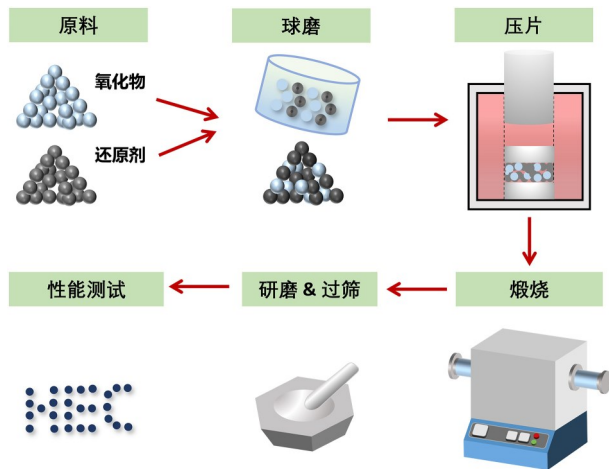


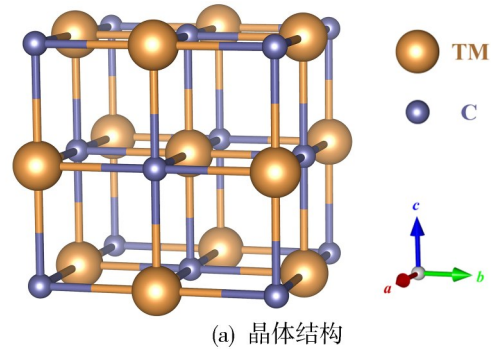
图6 高熵陶瓷粉末合成过程示意图

Fig. 6 Schematic illustration of the experimental procedure for synthesizing high-entropy ceramic powders

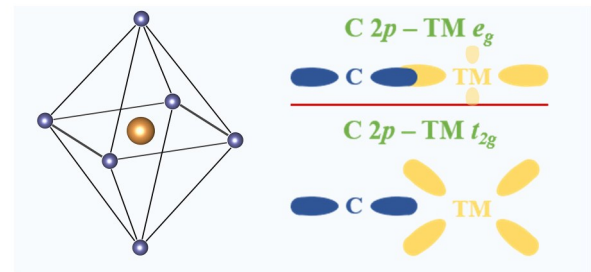
3.2 高熵过渡金属碳化物

如图7(a)所示,过渡金属碳化物(Transition metal carbides, TMCs)具有NaCl型的立方晶体结构,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。TM原子处于C八面体配位环境中,由于晶体场效应,TM-d轨道能级的简并态消除,分裂成TM- e_g 和TM- t_{2g} 轨道能级^[44]。如图7(b)所示,TM- e_g 电子受到C-2p电子的排斥作用强,这使得TM- e_g 轨道能量高于TM- t_{2g} 轨道能量。当外磁场能量与

TM- e_g 和TM- t_{2g} 轨道能级之间的能量差相等时,TMCs会发生强烈的共振吸收^[45]。



(a) 晶体结构



(b) 八面体配位以及C-2p轨道与TM- e_g 和TM- t_{2g} 轨道相互作用的示意图

图7 TMCs的晶体结构及TM-d轨道分裂情况^[46]

Fig. 7 Crystal structure of TMCs and the splitting scenario of TM-d orbitals^[46]

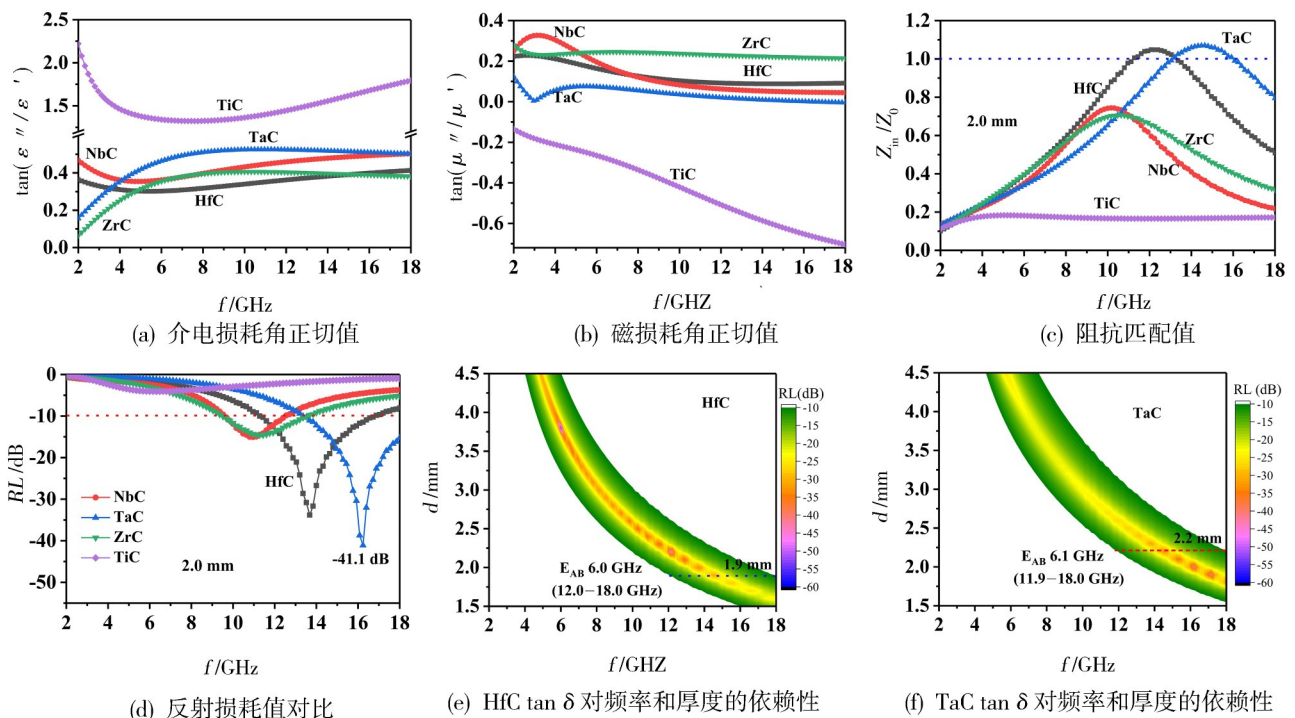


图8 五种TMCs (TM = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)的介电损耗角正切值、磁损耗角正切值、阻抗匹配值、反射损耗值的对比、HfC和TaC材料的反射损耗值对频率和厚度的依赖性^[45]

Fig. 8 Dielectric loss tangent, agnetic loss tangent, impedance match, and reflection loss of TMCs (TM = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta), frequency and thickness dependent reflection loss for HfC and TaC^[45]

ZHOU等人通过第一性原理计算和实验研究系统研究了TMCs(TM=Ti,Zr,Hf,Nb,Ta)和高熵(Ti,Zr,Hf, 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2022年 第2期

Nb,Ta)C的电子结构和吸波性能^[45]。第一性原理计算结果表明:五种单相TMCs均存在d轨道分裂的现象。

但是,如图8(a,b,c)所示,由于TiC的3d电子受核束缚力强,难以发生能级跃迁,其复磁导率虚部出现负值,这表明TiC的介电损耗与磁损耗之间存在严重失配,入射电磁波在表面直接被反射而无法进入材料内部。而HfC和TaC的阻抗匹配比较理想,可以实现良好的吸波性能,如图8(d,e,f)所示。其中,HfC的最小反射损耗和最大有效吸收频宽以及相对应的样品厚度分别为-55.8 dB(3.8 mm)和6.0 GHz(1.9 mm);TaC的最小反射损耗和最大有效吸收频宽以及相对应的样品厚度分

别为-41.1 dB(2.0 mm)和6.1 GHz(2.2 mm)。单相HfC和TaC具有优异的吸波性能,但是由于密度大,它们的应用受限。针对这一问题,ZHOU等人通过制备高熵(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C的方法,降低了材料的密度,并发现高熵组分设计可以有效调控材料的电磁参数。但是,高熵(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C与单相HfC和TaC相比吸波性能有所下降,其最小反射损耗和最大有效吸收频宽以及相对应的样品厚度分别为-38.5 dB(1.9 mm)和2.3 GHz(1.5 mm)。

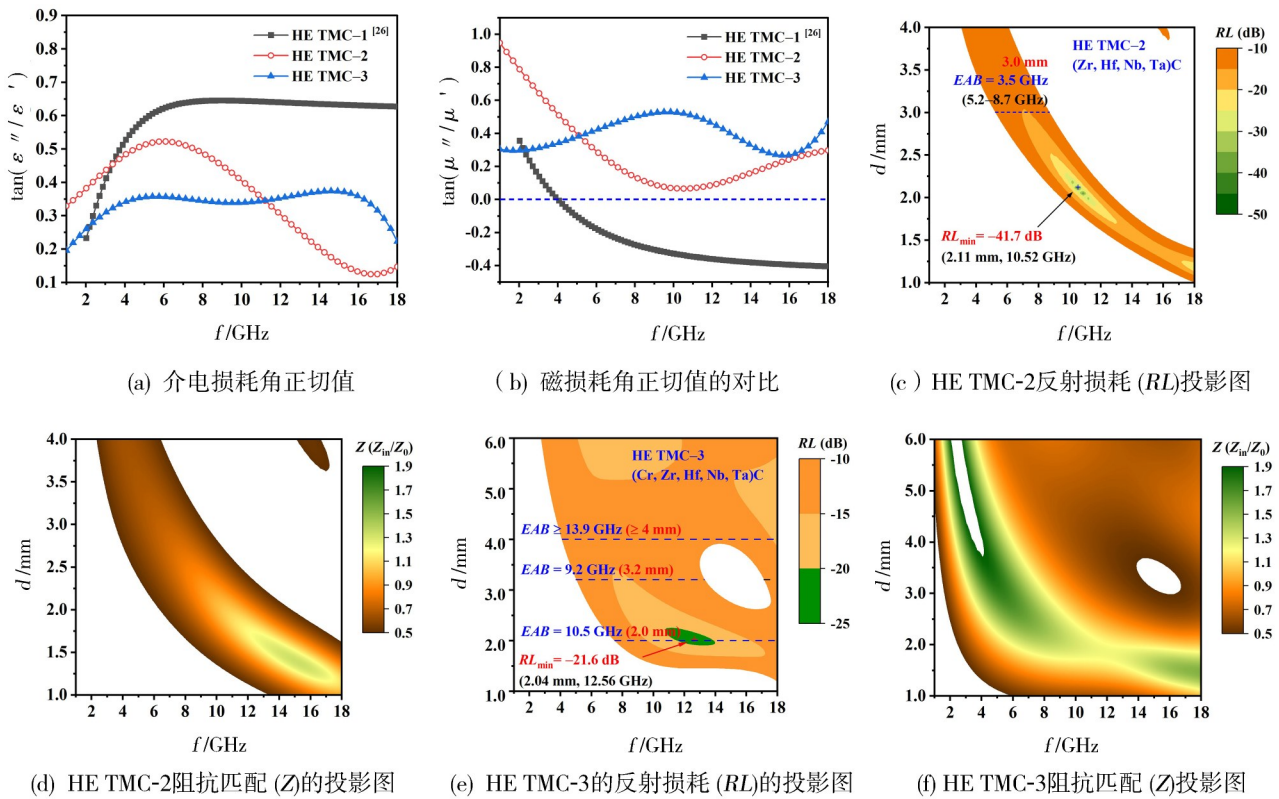


图9 三种HE TMCs的吸波性能

Fig. 9 EM wave absorption performance of three HE TMCs: (a) dielectric loss tangent and (b) magnetic loss tangent, contour maps of reflection loss (RL) and impedance match (Z) values of HE TMC-2(c, d) and HE TMC-3(e, f)

ZHANG等将高熵(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C吸波性能的下陷归因于TiC的影响,他们进一步设计并制备了(Zr, Hf, Nb, Ta)C(HE TMC-2)和(Cr, Zr, Hf, Nb, Ta)C(HE TMC-3)高熵陶瓷,并比较了它们与(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)C(HE TMC-1)的吸波性能^[46]。如图9(a, b)所示,通过调整高熵陶瓷的组分(制备不含Ti元素的高熵陶瓷,或用Cr元素替换Ti元素),可以消除磁损耗正切值为负的情况,改善了阻抗匹配特性和吸波性能。如图9(c-f)所示,HE TMC-2的最小反射损耗和最大有效吸收频宽以及所对应的样品厚度分别为-41.7 dB(2.11 mm)和3.5 GHz(3.0 mm)。由于Cr的引入使得HE TMC-3在测试频率范围内的阻抗匹配非常好,在样品厚度为2、3和4 mm时HE TMC-3的最大有效吸收频宽分别为10.5、9.2和13.9 GHz。

因此,通过高熵组分设计,可以得到具有超宽频吸波性能的高熵过渡金属碳化物(High-entropy transition metal carbides, HE TMCs)超高温陶瓷。结合良好的高温热稳定性、抗氧化性和吸波性能,HE TMCs有望作为高温吸波材料应用。

3.3 高熵过渡金属二硼化物

TMB₂具有良好的导电性,但由于在表面容易形成导电网络使入射电磁波被直接反射,无法实现对电磁波的有效吸收。纯相ZrB₂在样品厚度为1~5 mm、测试频率为2~18 GHz的范围内反射损耗最小值(RL)不小于-5 dB,而有效吸收频宽(EAB)为0^[47]。ZHANG等人通过第一性原理计算,建立TMB₂的电子结构与电磁参数之间的关系,并研究了(Zr, Hf, Nb, Ta)B₂(HE TMB₂-1)、(Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)B₂(HE TMB₂-

2) 和 (Cr, Zr, Hf, Nb, Ta) B₂ (HE TMB₂-3) 的吸波性能^[48]。第一性原理计算结果表明: CrB₂ 存在部分自旋极化以及 TM-d 轨道分裂, 将其固溶到其他 TMB₂ 中, 可以促进部分自旋极化, 有利于提高磁损耗能力。图 10(b, d, f) 是三种 HE TMB₂ 材料可以实现有效吸收 ($0.52 \leq Z \leq 1.93$) 的频率和厚度的范围。由图 10(b, d, f) 可知, 通过高熵组分设计可以调节材料的阻抗匹配特性, 使材料发生有效吸收的频率和厚度范围尽可能广, 从而实现宽频吸收。HE TMB₂-1、HE TMB₂-2 和 HE TMB₂-3 的最小反射损耗值 (RL) 和相应的厚度分别为 -59.6 dB (2.68 mm), -47.2 dB (4.40 mm) 和 -56.2 dB (2.63 mm), 最大有效吸收频

宽 (EAB) 和相应的厚度分别为 7.6 GHz (2.3 mm)、3.6 GHz (2.7 mm) 和 11.0 GHz (2.2 mm)。具体而言, HE TMB₂-3 在厚度为 2.2 mm 时有效吸收频宽覆盖了 6.9~17.9 GHz 的范围。此外, 通过在 1.5~5 mm 范围内调节 HE TMB₂-3 材料的厚度, 可以实现其在 4~18 GHz 的有效吸收, 有效吸收频宽覆盖了整个 C 带 (4~8 GHz)、X 带 (8~12 GHz) 以及 Ku 带 (12~18 GHz)。因此, 通过高熵组分设计, 制备含有 Cr 的高熵过渡金属二硼化物 (High-entropy transition metal diborides, HE TMB₂), 不仅可以调节材料的导电性, 还可以增强材料的磁损耗能力, 从而调控阻抗匹配并在单相材料中实现高效吸波性能。

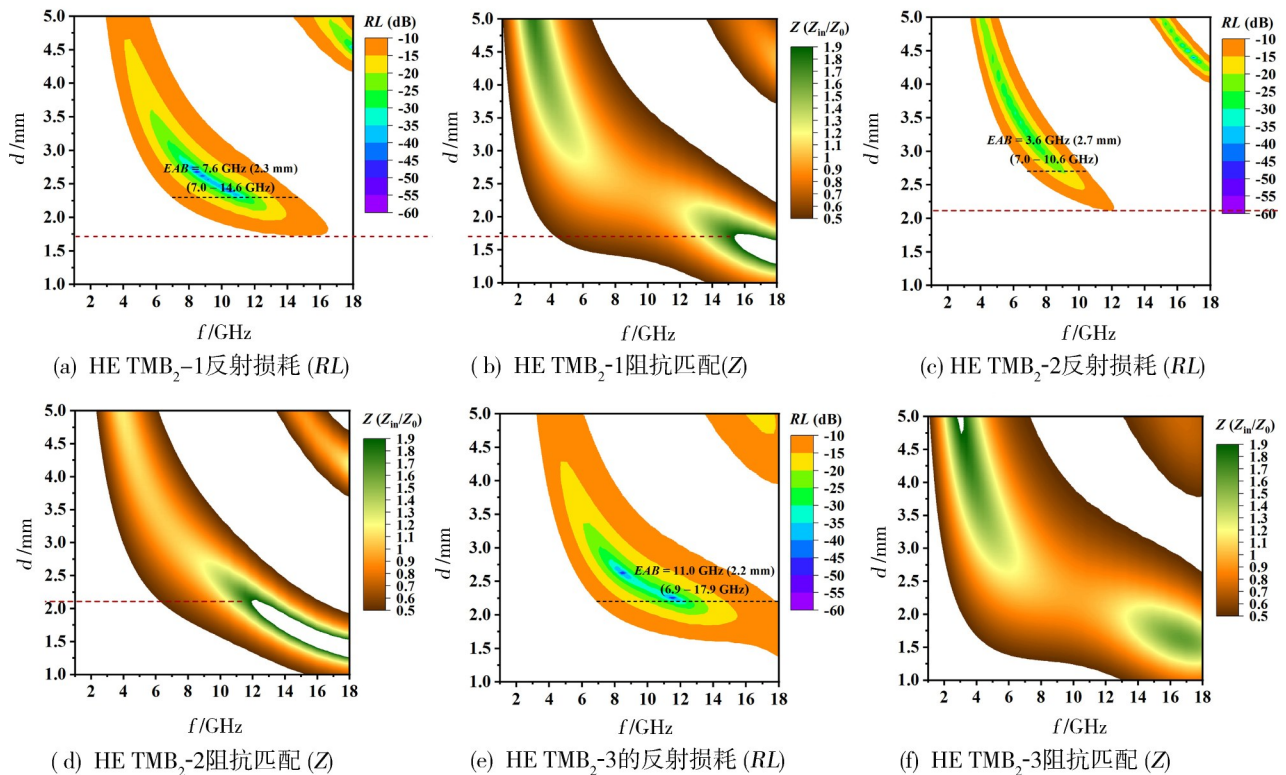


图 10 三种 HE TMB₂s 的吸波性能^[48]

Fig. 10 EM wave absorption performance of three HE TMB₂s^[48]

3.4 高熵稀土六硼化物

与其他超高温陶瓷类似, 稀土六硼化物 (REB₆) 良好的导电性使其表面容易直接反射电磁波, 赋予 NdB₆ 良好的电磁屏蔽性能。为了实现高效吸波, 可以通过高熵设计的方法有效调控阻抗匹配。ZHANG 等人采用 B₄C 热还原法合成了五种单相的高熵稀土六硼化物粉末 (High-entropy rare-earth hexaborides, HE REB₆)。如图 11(a, b, c) 所示, 它们均能实现介电损耗与磁损耗的耦合效应, 其中, (Ce, Y, Sm, Er, Yb) B₆ (HE REB₆-1) 的阻抗匹配最理想, 在厚度为 2 mm、频率为 11.5 GHz 时, 反射损耗最小值为 -33.4 dB; 当厚度为 1.5 mm 时, 其最大有效吸收频宽为 3.9 GHz, 覆盖了 11.6~17.5 GHz

的波段^[49]。进一步地, ZHANG 等人探究了通过高熵复相设计改善 HE REB₆ 的吸波性能的方法。通过控制反应气氛, 合成了以高熵稀土硼酸盐 (HE REBO₃) 和高熵稀土四硼化物 (HE REB₄) 为第二相的 HE REB₆/HE REBO₃ 和 HE REB₆/HE REB₄ 高熵复相粉末^[49-50]。如图 11(d, e, f) 所示, HE REBO₃ 的加入虽然增强了介电损耗能力, 但牺牲了磁损耗能力; 而添加 HE REB₄ 可以增强磁损耗能力, 改善吸波性能。HE REB₆/HE REB₄-1 (RE=Y, Nd, Sm, Eu, Er) 和 HE REB₆/HE REB₄-2 (RE=Y, Nd, Sm, Er, Yb) 的最小反射损耗分别为 -53.3 dB (1.7 mm) 和 -43.5 dB (1.3 mm), 最大有效吸收频宽分别为 4.2 GHz (1.3 mm) 和 4.2 GHz (1.5 mm)。通过高熵成

分设计和高熵复相设计,可以有效调控高熵稀土六硼化物的阻抗匹配和吸波性能。HE REB₆和HE REB₆/HE REB₄具有良好的高温热稳定性,且单相的微米颗粒即

可表现出“薄、轻、宽、强”的吸波性能,有望作为新型吸波材料在高温环境下应用。

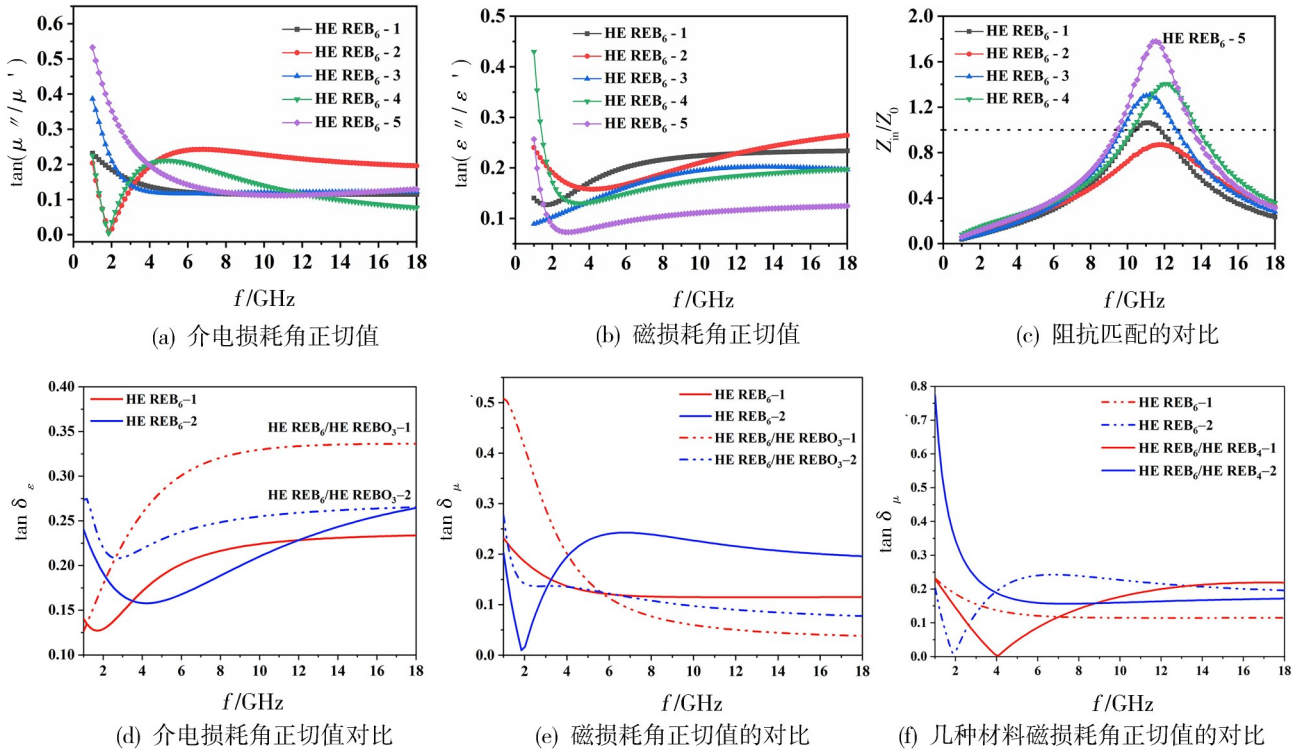


图 11 HE REB₆及 HE REB₆基复相材料的电磁损耗能力的对比^[49-50]

Fig. 11 Comparison of EM wave attenuation capability among HE REB₆ and HE REB₆ based composites containing HE TEBO₃

3.5 其他高熵陶瓷吸波材料

通过高熵组分设计和高熵复相设计,可以灵活调控材料的阻抗匹配以获得高性能的吸波材料。CHEN 等人通过改变稀土 RE 元素以及 RE₂O₃ 的比例,制备了具有强吸收和宽频吸收性能的 HE RE₃Si₂C₂/HE RE₂O₃ (HE RSC)复相材料^[51]。其中,HE RSC-2(RE=Tm, Y, Pr, Gd, Dy)和 HE RSC-2(RE=Tm, Y, Pr, Gd, Gd, Tb)的最小反射损耗以及最大有效吸收频宽分别为-40.7 dB、3.4 GHz 和-50.9 dB、4.5 GHz。BAO 等人所制备的高熵(Mg, Ni, Co, Cu, Zn)O在样品厚度为4.0 mm、频率为6.8 GHz时可以实现-30.5 dB的反射损耗,并且在1200 °C下保温6 h 后仍然可以保持相稳定^[52]。MOHAMMADABADI 等人研究了高熵(MnNiCuZn)_{1-x}Co_xFe₂O₄(x=0.05, 0.1, 0.2, 0.3)粉末的吸波性能。结果表明:(MnNiCuZn)_{0.7}Co_{0.3}Fe₂O₄的吸波性能最好,在15.9 GHz、5.3 mm 时取得-27 dB 的反射损耗,而将(MnNiCuZn)_{0.7}Co_{0.3}Fe₂O₄与石墨烯(graphene)复合后,吸波性能有所下降,(MnNiCuZn)_{0.7}Co_{0.3}Fe₂O₄/graphene 复相材料的最小反射损耗为-16 dB,这是由于石墨烯的加入严重弱化了材料的磁损耗能力^[53]。

图 12 中对比了高熵超高温陶瓷材料和其他吸波材料的最小反射损耗值(RL_{\min})和最大有效吸收频宽

(EAB),图中括号内的数值表示最大有效吸收频宽对应的厚度。

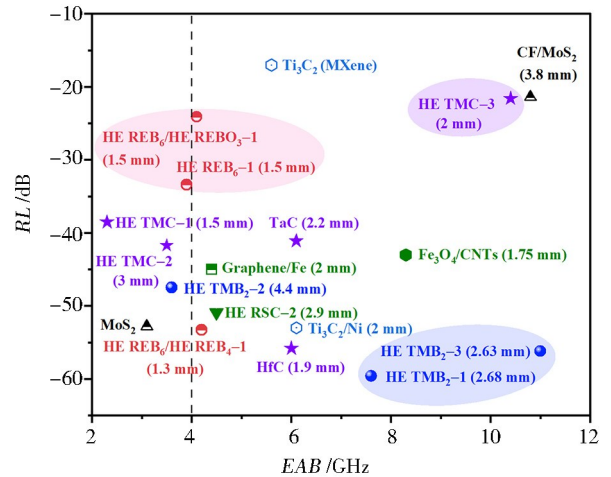


图 12 高熵超高温陶瓷材料和其他吸波材料的最小反射损耗值(RL_{\min})和最大有效吸收频宽(EAB)的对比

Fig. 12 Comparison of the minimum reflection loss (RL_{\min}) and maximum effective absorption bandwidth (EAB) of high-entropy ultra-high temperature ceramics and other absorbing materials

从图中可以看出单相的高熵超高温陶瓷材料具有优异的吸波性能,其中 HE TMC-3(TM=Cr, Zr, Hf, Nb, Ta)和 HE TMB₂-3(TM=Cr, Zr, Hf, Nb, Ta)具有超

宽频吸收性能,并且Cr成分有利于高温下在材料表面生成保护性氧化膜。因此,HE TMC-3和HE TMB₂-3具有良好的高温热稳定性、抗氧化性以及优异的吸波性能,作为高温吸波材料具有良好的应用潜力。

4 总结与展望

为了实现介电损耗与磁损耗的协同作用,目前最主要的方法是通过将介电损耗型吸波材料(导电材料或介电材料)与磁损耗型吸波材料(磁性材料)复合制备纳米复相材料。但是,该方法存在制备工艺复杂、磁性组元无法在高温下应用等不足。超高温陶瓷的高温热稳定性及抗氧化性好,但阻抗匹配差使其吸波性能有限。通过高熵组分设计,在高熵过渡金属碳化物、高熵过渡金属二硼化物和高熵稀土六硼化物中可以实现两种损耗机制的耦合,从而获得具有强吸收和宽频吸收能力的高性能吸波材料。制备高熵陶瓷吸波材料的方法具有以下优点和挑战:

(1)制备方法简单高效,通过碳热合成反应、硼碳热合成反应可以一锅法实现高通量合成、筛选,并且可以实现大批量合成。但是,高熵陶瓷材料的成分设计空间大,试错法可能会忽略最优组合,并且效率较低。结合材料计算和模拟,可以加速新材料的研发进程;

(2)微米级的单相高熵陶瓷粉末即可实现强吸收和宽频吸收性能。但是,高熵过渡金属碳化物和高熵过渡金属二硼化物存在密度较大的缺点,通过纳米设计和结构设计有望降低密度,并进一步优化吸波性能;

(3)高熵陶瓷材料具有比单相材料更好的高温热稳定性、抗氧化性和吸波性能,作为高温吸波材料具有良好潜力。因此,未来需要进一步开展关于高熵吸波材料的高温吸波性能的研究。

参考文献

[1] GOLIO J M. The RF and microwave handbook [M]. London: CRC Press, 2001.

[2] 董士伟,王颖,李军,等.微波毫米波功率合成技术[M].上海:上海交通大学出版社,2012.

DONG SW, WANG Y, LI J, et al. Microwave and millimeter wave combining technology [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2012.

[3] JAMSHED M A, HÉLIOT F, BROWN T W C. A Survey on electromagnetic risk assessment and evaluation mechanism for future wireless communication systems [J]. IEEE Journal of Electromagnetics, RF and Microwaves in Medicine and Biology, 2020, 4(1):24-36.

[4] 刘顺华,刘军民,董星龙,等.电磁波屏蔽及吸波材料[M].北京:化学工业出版社,2013.

http://www.yhclgy.com 2022年 第2期

[5] ZIKIDIS K, SKONDRAS A, TOKAS C. Low observable principles, stealth aircraft and anti-stealth technologies [J]. Journal of Computations & Modelling, 2014, 4(1):129-165.

[6] AHMAD H, TARIQ A, SHEHZAD A, et al. Stealth technology: methods and composite materials—a review [J]. Polymer Composites, 2019, 40(12):4457-4472.

[7] PANG H, DUAN Y, HUANG L, et al. Research advances in composition, structure and mechanisms of microwave absorbing materials [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 224:109173.

[8] AL-JOTHERY H K M, ALBARODY T M B, YUSOFF P S M, et al. A review of ultra-high temperature materials for thermal protection system [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 863:12003.

[9] XIANG H, XING Y, DAI F-Z, et al. High-entropy ceramics: present status, challenges, and a look forward [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10(3):385-441.

[10] 陈政伟,范晓孟,黄小萧,等.高温吸波陶瓷材料研究进展[J].现代技术陶瓷,2020,41(1/2):3-100.

CHEN ZW, FAN XM, HUANG XX, et al. Research progress and prospect on high-temperature wave-absorbing ceramic materials [J]. Advanced Ceramics, 2020, 41(1/2):3-100.

[11] KLASCIUS A F. Microwave radiation protective suit [J]. American Industrial Hygiene Association Journal, 1971, 32(11):771-774.

[12] TUNAKOVA V, TUNAK M, TESINOVA P, et al. Fashion clothing with electromagnetic radiation protection: aesthetic properties and performance [J]. Textile Research Journal, 2020, 90(21/22):2504-2521.

[13] XIE S, JI Z, ZHU L, et al. Recent progress in electromagnetic wave absorption building materials [J]. Journal of Building Engineering, 2020, 27:100963.

[14] 解帅,冀志江,杨洋,等.电磁波吸收建筑材料的应用研究进展[J].材料导报,2016,30(13):8.

XIE S, JI Z J, YANG Y, et al. Recent progress in electromagnetic wave absorbing materials [J]. Materials Reports, 2016, 30(13):8.

[15] TILLEY R J D. Understanding solids: The science of materials [M]. 2nd ed. Chichester West Sussex United Kingdom: Wiley, 2013.

[16] VAN BEEK L. The maxwell-wagner-sillars effect, describing apparent dielectric loss in inhomogeneous media [J]. Physica, 1960, 26(1):66-68.

[17] NEELAKANTA P S. Handbook of electromagnetic

materials: monolithic and composite versions and their applications[M]. Florida: CRC Press, 1995.

[18] LIU Y, CUI T, WU T, et al. Excellent microwave-absorbing properties of elliptical Fe_3O_4 nanorings made by a rapid microwave-assisted hydrothermal approach[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(16):165707.

[19] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988:394-395.

HUANG K, HAN RQ, Solid state physics [M]. Beijing: Higher Education Press, 1988:394-395.

[20] QI X, XU J, HU Q, et al. Metal-free carbon nanotubes: synthesis, and enhanced intrinsic microwave absorption properties [J]. *Scientific Reports*, 2016(6):28310.

[21] ZHAO X, ZHANG Z, WANG L, et al. Excellent microwave absorption property of Graphene-coated Fe nanocomposites[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1):3421.

[22] LIANG L, YANG R, HAN G, et al. Enhanced electromagnetic wave-absorbing performance of magnetic nanoparticles-anchored 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2):2644-2654.

[23] ZENG X, ZHU L, YANG B, et al. Necklace-like Fe_3O_4 nanoparticle beads on carbon nanotube threads for microwave absorption and supercapacitors [J]. *Materials & Design*, 2020, 189:108517.

[24] HUA A, WEI F, PAN D, et al. Wide-band microwave absorption by in situ tailoring morphology and optimized N-doping in nano-SiC[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(22):223105.

[25] DONG S, CHEN Y, HONG C. Synergetic impedance matching and loss ability towards efficient microwave absorption of Fe_3O_4 nanoparticles anchored on SiC whiskers via a simple solvothermal method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 838:155558.

[26] LUO W, LIU Y, WANG C, et al. Molten salt assisted synthesis and electromagnetic wave absorption properties of $(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Cr}_y)_2\text{AlC}$ solid solutions [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(24):7697-7705.

[27] CHENG Y, JI G, LI Z, et al. Facile synthesis of FeCo alloys with excellent microwave absorption in the whole Ku-band: Effect of Fe/Co atomic ratio [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 704:289-295.

[28] LI N, HUANG G-W, LI Y-Q, et al. Enhanced microwave absorption performance of coated carbon nanotubes by optimizing the Fe_3O_4 nanocoating structure [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3):2973-2983.

[29] ZHANG W, ZHANG X, ZHU Q, et al. High-efficiency and wide-bandwidth microwave absorbers based on MoS_2 -coated carbon fiber [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 586:457-468.

[30] QING Y, ZHOU W, LUO F, et al. Titanium carbide

(MXene) nanosheets as promising microwave absorbers [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(14):16412-16416.

[31] HE J, LIU S, DENG L, et al. Tunable electromagnetic and enhanced microwave absorption properties in CoFe_2O_4 decorated Ti_3C_2 MXene composites [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504:144210.

[32] YAN L, WANG X, ZHAO S, et al. Highly efficient microwave absorption of magnetic nanospindle-conductive polymer hybrids by molecular layer deposition [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(12):11116-11125.

[33] PIERSON H O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications [M]. New Jersey: Noyes Publications, 1996.

[34] GOLLA B R, MUKHOPADHYAY A, BASU B, et al. Review on ultra-high temperature boride ceramics [J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 111:100651.

[35] SPEAR K E. Phase behavior and related properties of rare-earth borides [M]//Alper A M. Phase Diagrams: Materials Science and Technology. London: Academic Press, 1976: 91-159.

[36] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1):8485.

[37] ZHOU J, ZHANG J, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17):22014-22018.

[38] DONG Y, REN K, LU Y, et al. High-entropy environmental barrier coating for the ceramic matrix composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39(7): 2574-2579.

[39] SARKAR A, LOHO C, VELASCO L, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(36):12167-12176.

[40] ZHANG H, ZHAO B, DAI F-Z, et al. $(\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_{0.2})\text{B}$: A novel high-entropy monoboride with good electromagnetic interference shielding performance in K-band [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 77:58-65.

[41] BÉRARDAN D, FRANGER S, DRAGOE D, et al. Colossal dielectric constant in high entropy oxides [J]. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2016, 10(4): 328-333.

[42] SARKAR A, VELASCO L, DI WANG, et al. High entropy oxides for reversible energy storage [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1):3400.

[43] WITTE R, SARKAR A, VELASCO L, et al. Magnetic properties of rare-earth and transition metal based perovskite type high entropy oxides [J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(18):185109.

[44] CUPPARI M G, SANTOS S F. Physical properties of 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2022年 第2期

the NbC carbide[J]. *Metals*, 2016, 6(10):250.

[45] ZHOU Y, 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]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 74:105–118.

[46] ZHANG W, XIANG H, DAI F Z, et al. Achieving ultra-broadband electromagnetic wave absorption in high-entropy transition metal carbide (HE TMC) [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11:545–555.

[47] JIAN X, TIAN W, LI J, et al. High-temperature oxidation-resistant $\text{ZrN}_{0.4}\text{B}_{0.6}/\text{SiC}$ nanohybrid for enhanced microwave absorption[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17):15869–15880.

[48] ZHANG W, DAI F-Z, XIANG H, et al. Enabling highly efficient and broadband electromagnetic wave absorption by tuning impedance match in high-entropy transition metal diborides (HE TMB₂) [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10:1299–1316.

[49] ZHANG W, ZHAO B, XIANG H, 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]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10 (1) : 62–77.

[50] ZHANG W, 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]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 87:155–166.

[51] CHEN H, ZHAO B, ZHAO Z, 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]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 47:216–222.

[52] BAO S, CHEN Y, HU F, et al. Investigation on microstructure, wave absorbing properties and high temperature stability for ($\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)O high-entropy ceramics [J]. doi: 10.21203/rs.3.rs-703471/v1.

[53] HOSSEINI MOHAMMADABADI F, MASOUDPANAH S M, ALAMOLHODA S, et al. Electromagnetic microwave absorption properties of high entropy spinel ferrite ($(\text{MnNiCuZn})_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$)/graphene nanocomposites [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 14:1099–1111.