

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2022.01.003

多铁性 BiFeO₃ 纳米颗粒的吸波性能研究

孙永勤, 田娜, 游才印, 张永泽

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 电子设备和无线通信技术的迅速发展和广泛使用会产生大量电磁波, 不仅影响设备运行, 而且会对人体健康造成危害, 因此, 高性能的微波吸收材料对于控制电磁污染和保护人体健康不可或缺。本文采用溶胶-凝胶法成功制备了粒径为 23~132 nm 的多铁性 BiFeO₃ 纳米颗粒, 用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、振动样品磁强计和矢量网络分析仪对其晶体结构、形貌、磁性和电磁参数进行了表征, 在 1~18 GHz 范围内研究了 BiFeO₃ 纳米颗粒的微波吸收性能。研究发现, 在 13.9~18 GHz 范围内, BiFeO₃ 纳米颗粒的反射损耗 $RL < -10$ dB, 在 15.4 GHz 下最小反射损耗 RL_{\min} 值能达到 -50.0 dB, 在 15.6~17.9 GHz 间出现 2.3 GHz 的最大有效吸收带宽 EAB_{\max} 。这些结果表明 BiFeO₃ 是一种很好的微波吸收材料。BiFeO₃ 纳米颗粒优异的微波吸收性能可归因于 BiFeO₃ 中铁电有序和弱铁磁有序共存的良好电磁匹配。此外, 纳米材料的小尺寸效应也有助于 BiFeO₃ 纳米颗粒的强反射损耗。

关键词: BiFeO₃; 微波吸收; 介电损耗

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1006-4710(2022)01-0020-07

Study on microwave absorbing properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles

SUN Yongqin, TIAN Na, YOU Caiyin, ZHANG Yongze

(Faculty of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The rapid development and wide use of electronic equipment and wireless communication technology will produce a large number of electromagnetic waves, which will not only affect the operation of equipment, but also cause harm to human health. Therefore, high-performance microwave absorption materials are indispensable for the control of electromagnetic pollution and protection of human health. Multiferroic BiFeO₃ nanoparticles ranging from 23 nm to 132 nm are synthesized successfully by the sol-gel technique. The crystal structure, morphology, magnetic and electromagnetic parameters of BiFeO₃ nanoparticles are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, vibrating sample magnetometer and vector network analyzer, with the microwave absorption properties of BiFeO₃ nanoparticles investigated in the range of 1 GHz to 18 GHz. It is found in the study that the reflection loss of BiFeO₃ nanoparticles is less than -10 dB in the range of 13.9 GHz to 18 GHz. The RL_{\min} (minimum reflection loss) at 15.4 GHz is -50.0 dB and the EAB_{\max} (maximum effective absorption bandwidth) of 2.3 GHz appears in the range of 15.6 GHz to 17.9 GHz. These results indicate that the BiFeO₃ is a good candidate for microwave absorption application. The excellent microwave absorption properties of BiFeO₃ nanoparticles could be attributed to the good electromagnetic match as a consequence of the coexistence of ferroelectric and weak ferromagnetic order in BiFeO₃ nanoparticles. Furthermore, the small size effect may also have contribution to the strong reflection loss of BiFeO₃ nanoparticles.

Key words: BiFeO₃; microwave absorption; dielectric loss

收稿日期: 2021-09-07; 网络出版日期: 2021-11-20

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1294.N.20211118.2143.004.html>

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771145, 52171119); 陕西省自然科学基金基础研究基金资助项目(2020JM-464)

第一作者: 孙永勤, 女, 硕士生, 研究方向为金属功能材料。E-mail: 18706732611@163.com

通信作者: 田娜, 女, 博士, 副教授, 硕导, 研究方向为金属功能材料。E-mail: tianna@xaut.edu.cn

随着电磁波在雷达、精密武器和先进探测器等方面的日益应用,电磁波污染日趋严重^[1-2]。过度使用移动电话、个人电脑、电视、局域网、雷达系统等,过度暴露在微波辐射下,会导致电控系统严重中断^[3-4]。此外,研究者发现,微波辐射会对生物系统产生危害,增加患癌几率,削弱免疫反应,破坏脑细胞 DNA 等等^[5-6]。基于此,研究者一直致力于开发高性能电磁屏蔽材料和微波吸收材料。理想的吸波材料应结合高吸收、宽频带、低密度、薄厚度和良好的环境稳定性等多种特点^[7]。为了实现多功能性,材料应该对电磁波有更强烈的吸收。因此,材料应具有与电磁场相互作用的电偶极子和(或)磁偶极子以达到强吸收的目的^[8]。此外,吸波材料中存在较大的表面积或界面面积能在材料内部产生多重反射和散射,增加电磁波在吸波体中的传输距离,提高微波吸收性能。简而言之,满足上述这些条件的材料可以作为多功能电磁吸波材料的候选材料。

多铁性 BiFeO₃ 具有扭曲的菱形钙钛矿结构,属于三方晶系,点群为 $3m$,空间群为 $R3c$ 。晶格常数为 $a=b=c=3.96 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=89.50^\circ$ ^[9]。BiFeO₃ 具有高的铁电居里温度(T_C 为 $820\sim 850^\circ\text{C}$)和 G 型反铁磁奈尔温度($T_N\sim 370^\circ\text{C}$),自发极化高,室温下其铁电性和铁磁性共存^[10]。1970 年,Teague 等^[11]通过实验测试出了 BiFeO₃ 材料的电滞回线,证明其具有铁电性。然而,由于 Bi 的挥发性和 Fe 的变价特性,合成的 BiFeO₃ 常含有大量的氧空位和杂质,产生的漏电流较大,因此,难以得到完美的饱和电滞回线,极大限制了该材料的实际应用。由于内部晶格的不规则排列,使得 BiFeO₃ 宏观铁磁性较弱。其铁电性与铁磁性共存的机制是离子半径较大的 A 位 Bi³⁺ 离子的孤对电子的立体化学活性提供铁电性,具体表现为 Bi³⁺ 离子的 $6s^2$ 孤电子球形电子云与其 $6p$ 空轨道或者 O²⁻ 离子 $2p$ 轨道杂化,造成原本球形电子云出现非中心对称畸变, Bi³⁺ 离子沿 $[111]$ 方向发生了偏移,使得晶胞正负电荷中心偏移,从而引起自发极化,此为 BiFeO₃ 铁电性的来源,而其弱的磁性来源于具有较小离子半径的 B 位 Fe³⁺ 离子^[12],具体表现为相邻的两个铁原子在纵向上的排列结构是螺旋形结构,其自旋周期是 62 nm (其周期为 $62\sim 64 \text{ nm}$,后来通常习惯上认为 62 nm),相邻原子的电子的自旋方向相反,各个离子磁矩相互抵消,一个调制周期内的净磁矩为零,从而形成宏观上的弱磁性,即为自发磁化强度。但是当 BiFeO₃ 的粒径尺寸小于 62 nm 时,会打破这种周期的螺旋结构,同时纳米颗粒的比表面积大,表面有悬挂的未

成键,也将有助于提高材料的磁性能,会表现出一定的反铁磁性^[13]。

纯相 BiFeO₃ 的制备是一个具有挑战性的问题,因为它的温度稳定范围很窄,导致少量杂质相的产生,如莫来石型 Bi₂Fe₄O₉ (JCPDS NO. 25-0090) 和硅灰石型 Bi₂₅FeO₄₀ (JCPDS NO. 86-1316)^[14]。通过多种方法合成纯相 BiFeO₃ 纳米颗粒已经被广泛研究,例如:溶胶-凝胶法^[15-16]、水热法^[17]以及熔盐法^[18]。研究表明,低维(0 维和 1 维)多铁性 BiFeO₃ 纳米粉末比块体材料或薄膜具有更好的性能。例如,Chen 等^[19]报道, BiFeO₃ 纳米颗粒的介电常数远高于先前报道的块体材料和薄膜的介电常数。Li 等^[20]通过熔盐法制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒,其 RL_{\min} 可达到 -17 dB ,衰减常数和吸收效率分别约为 70 和 80%。Yuan 等^[21]研究了溶胶-凝胶法制备的 BiFeO₃ 纳米颗粒在 $12.4\sim 18 \text{ GHz}$ 频段范围内的微波吸收性能。该 BiFeO₃ 纳米颗粒的复介电常数实部在 16.3 附近波动,复介电常数虚部在 5.5 附近波动; RL_{\min} 可达 -23.3 dB ,大于 BiFeO₃ 块体材料的 -9.8 dB , $RL < -10 \text{ dB}$ 的有效吸收带宽范围为 $14.6\sim 18 \text{ GHz}$ 。

纳米颗粒的高反射损耗源于良好的电磁性能匹配和纳米材料的小尺寸效应。Sowmya 等^[22]研究发现,溶胶-凝胶法制备的纳米 BiFeO₃ 在 700°C 煅烧后具有良好的微波吸收性能,在频率为 8.2 GHz 附近,反射损耗可达 -46 dB 。溶胶凝胶工艺的反应物是原子水平混合,反应温度低,反应时间短,制得的粉末相对于其他方法来说粒径分布更均匀而且粒径更小。据报道, BiFeO₃ 具有固有极化、缺陷偶极极化和铁磁共振,这会产生介电损耗和磁损耗,从而提高其吸波性能^[23]。因此, BiFeO₃ 诸多特性的结合为其作为微波吸收剂的应用开辟了新的前景,其在电磁波吸收领域具有巨大潜力。制备纯相 BiFeO₃ 仍然很有挑战性,其复杂的制备工艺对于将此材料投入实际应用同样具有挑战性,并且其反射损耗也有进一步增强的潜力。

基于此,本文采用简单的基于柠檬酸和乙二醇的溶胶-凝胶法合成了纳米纯相 BiFeO₃。研究了 BiFeO₃ 的相组成、微观结构、磁性、介电性能以及在 $1\sim 18 \text{ GHz}$ 频率范围内的微波吸收性能。

1 材料和方法

1.1 BiFeO₃ 纳米颗粒的合成

采用溶胶-凝胶法合成了 BiFeO₃ 纳米颗粒。首先,将 1:1 化学计量比的五水合硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.99\%$)和九水合硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ (AR)分别溶解在乙二醇甲醚(AR)中。随后,将二者混合后向其中添加柠檬酸(AR)作为络合剂,添加乙二醇(AR)作为分散剂。之后在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴搅拌该溶液,随后将其在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 9 h 以获得干燥凝胶。将研磨后的凝胶在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h 去除有机物,然后将其在不同的退火温度下煅烧 2 h 以获得最终的 BiFeO_3 粉末。该制备方法更简便,制备同等质量的 BiFeO_3 时, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的用量更少,同时省去了用稀硝酸洗涤因 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 过量产生的可能存在的 Bi 的氧化物或者 Bi 盐的步骤以及后续的干燥步骤,更加节约资源。并且该法省去了 $1\sim 2\text{ d}$ 的陈化时间,去除有机物的时间更短,提高了制备效率。

1.2 BiFeO_3 纳米颗粒的表征与电磁参数测试

使用 X 射线衍射仪(XRD, XRD-7000)测试 BiFeO_3 样品的晶体结构,使用扫描电子显微镜(SEM, Merlin Compact)观察样品的微观形貌,使用振动样品磁强计(VSM, Lake Shore 7404)测试样品的磁性,使用矢量网络分析仪(VNA, Agilent E5071C)在 $1\sim 18\text{ GHz}$ 频率范围内测试样品的电磁参数。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 1 为不同退火温度下所制备的 BiFeO_3 纳米颗粒的 XRD 图谱。 BiFeO_3 具有扭曲菱形空间群 $R3m(166)$, 其晶格常数为 $a=b=c=3.952\text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=89.60^\circ$ 。显然, 未经过退火处理的 BiFeO_3 样品有 Bi_2O_3 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 Fe_2O_3 等杂质相的产生, 经过退火处理, 杂质相衍射峰明显减少。随着退火温度的提高, 杂质相含量明显减少, 钙钛矿结构的衍射峰强度明显提高并且有部分峰出现了分裂, 这是由于随着煅烧温度的升高可使 BiFeO_3 钙钛矿的晶相结构更加完善。其中, 退火温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品为纯相 BiFeO_3 , 退火温度提高至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 也会产生杂质相。此结果表明, 退火温度对 BiFeO_3 粉末的结构产生重要影响。这是由于低温退火时, 氧空位在晶体内部达到动态平衡, 退火结束后, 氧空位在粉体内聚集, 氧空位的积聚使得氧化学计量比发生偏移, 直接引起 Fe 的价态发生转化(Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化), 为杂质相的产生提供条件。提高煅烧温度, 杂质相含量明显减少, 这是因为高温下氧空位的聚集度降低, Fe 价态转化的可能性大大降低, 多价态 Fe 的杂质相衍射峰明显减少^[24]。

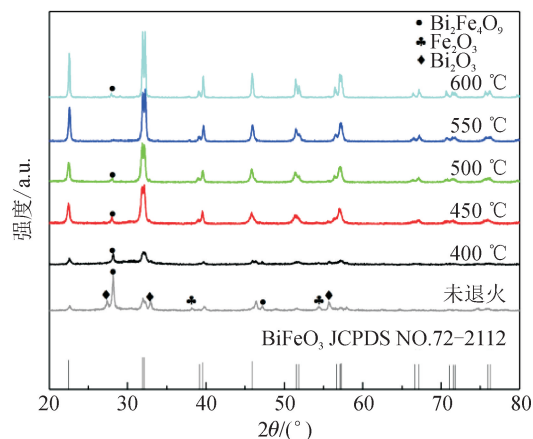


图 1 不同退火温度下所制备的 BiFeO_3 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of BiFeO_3 prepared at different annealing temperatures

图 2 为不同退火温度下 BiFeO_3 样品的扫描电子显微镜(SEM)图以及退火温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品的粒径统计直方图。随着退火温度的提高, BiFeO_3 纳米颗粒趋近球状, 颗粒尺寸更为均一, 颗粒更加分散。退火温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, BiFeO_3 颗粒间较为致密, 颗粒大小较为均匀, 边界清晰, 分散性好, 颗粒之间存在孔隙, 主要由均匀的不规则球形颗粒组成, 显示出具有良好形貌的 BiFeO_3 纳米球形颗粒。多铁性纳米 BiFeO_3 颗粒的微观形貌对于在所需电磁波频率范围内增强电磁波的吸收具有重要作用^[25]。退火温度提高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, BiFeO_3 颗粒由于偶极间的相互作用和高的表面能存在严重的团聚, 颗粒尺寸急剧增加并结合成大块无规则形状, 不利于自旋螺旋调制结构(周期为 62 nm)的打破。经过 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的样品颗粒分布比较均匀, 尺寸大小较为均一, 因此确定退火温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 。使用 Nano measure 软件测量 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的 BiFeO_3 样品的颗粒尺寸, 从图 2(f) 中可以得到颗粒的尺寸在 $23\sim 132\text{ nm}$ 之间, 且平均粒径约为 69 nm 。颗粒尺寸的增加主要依赖于氧空位的浓度和离子扩散的速度, 在铁酸铋体系中铋容易挥发, 进而产生较多的氧空位, 这就使得离子容易扩散, 最终导致部分颗粒尺寸较大^[26]。

2.2 磁性能

图 3 为室温下在 $-18\sim 18\text{ kOe}$ 磁场范围内测试的不同退火温度下 BiFeO_3 样品的磁滞回线, 插图局部放大图。从图 3 中可看出, 所有样品的饱和磁化强度(M_s)均小于 0.4 emu/g ; 随着退火温度的提高, BiFeO_3 的 M_s 逐渐减小。表 1 为不同退火温度下 BiFeO_3 的磁性能。从表 1 发现, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理的样品的矫顽力(H_c)最小, 为 42.56 Oe 。

BiFeO₃具有G型的反铁磁性,每一个Fe³⁺离子周围围绕着6个自旋取向与之方向平行的Fe³⁺,又因为有磁电耦合的存在使得原本相邻的两个铁原子的磁

矩绕[111]轴转动而倾斜一定角度,从而造成BiFeO₃结构的(111)面内具有净磁矩,因而BiFeO₃在宏观上表现出弱的铁磁性。

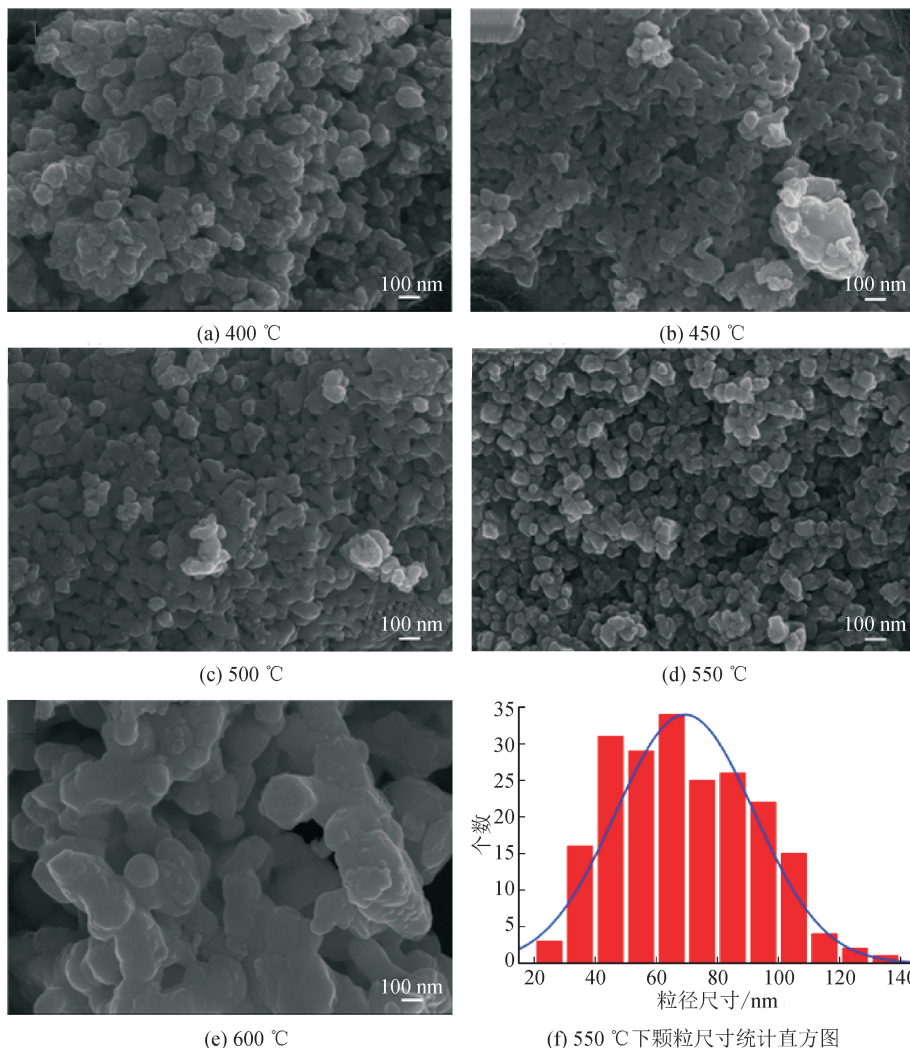


图 2 不同退火温度下所制备的 BiFeO₃ 的 SEM 图和颗粒尺寸统计直方图

Fig. 2 SEM and particle size statistical histogram of BiFeO₃ prepared at different annealing temperatures

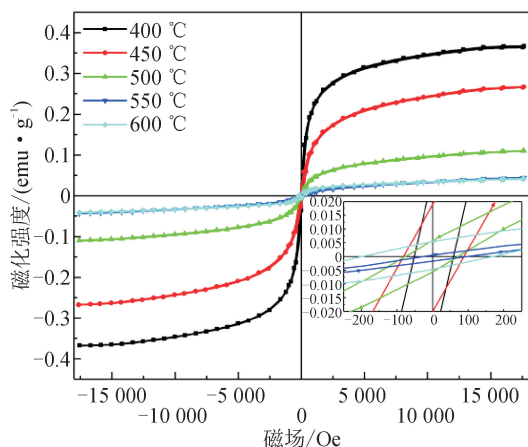


图 3 不同退火温度下 BiFeO₃ 的室温下的磁滞回线图,插图为局部放大图

Fig. 3 Hysteresis loops diagram of BiFeO₃ at room temperature at different annealing temperatures, the illustration is a partial enlarged view

表 1 不同退火温度下 BiFeO₃ 的磁性能

Tab. 1 Magnetic properties of BiFeO₃ at different annealing temperatures

退火温度/(°C)	400	450	500	550	600
$M_s/$ (emu · g ⁻¹)	0.37	0.27	0.11	0.04	0.05
H_C/Oe	57.59	90.05	73.84	42.56	183.08

2.3 微波吸收性能

材料的微波吸收性能取决于复介电常数($\mu_r = \mu' - j\mu''$)、复磁导率($\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$)和电磁阻抗匹配。通常,实部(ϵ' 和 μ')是介电能和磁能存储能力的量度,而虚部(ϵ'' 和 μ'')则表征样品介电能和磁能的耗散能力^[27]。根据电磁参数可以计算出介电损耗角正切 $\tan \delta_\epsilon$ ($\tan \delta_\epsilon = \epsilon''/\epsilon'$)和磁损耗角正切 $\tan \delta_\mu$

($\tan\delta_\mu = \mu''/\mu'$),这也在一定程度上能表征材料对电磁波的衰减能力。图4为在1~18 GHz频率范围内,退火温度为550 °C的BiFeO₃的复介电常数,介电损耗,复磁导率和磁损耗随电磁波频率变化的关系图。总体而言,该样品的 ϵ' 值约为1.5, ϵ'' 值约为8.4, ϵ' 和 ϵ'' 的数值在1~8 GHz的频率范围内呈现

轻微波动,在8~18 GHz范围内, ϵ' 值略有下降, ϵ'' 值略微增加,在15~17 GHz形成了一个共振峰,说明电磁波射入吸波体内部时,吸波体会对电磁波做出有效的储存和损耗。根据偶极子的频率响应,表明该介电弛豫是由BiFeO₃的界面电荷极化引起的^[20]。

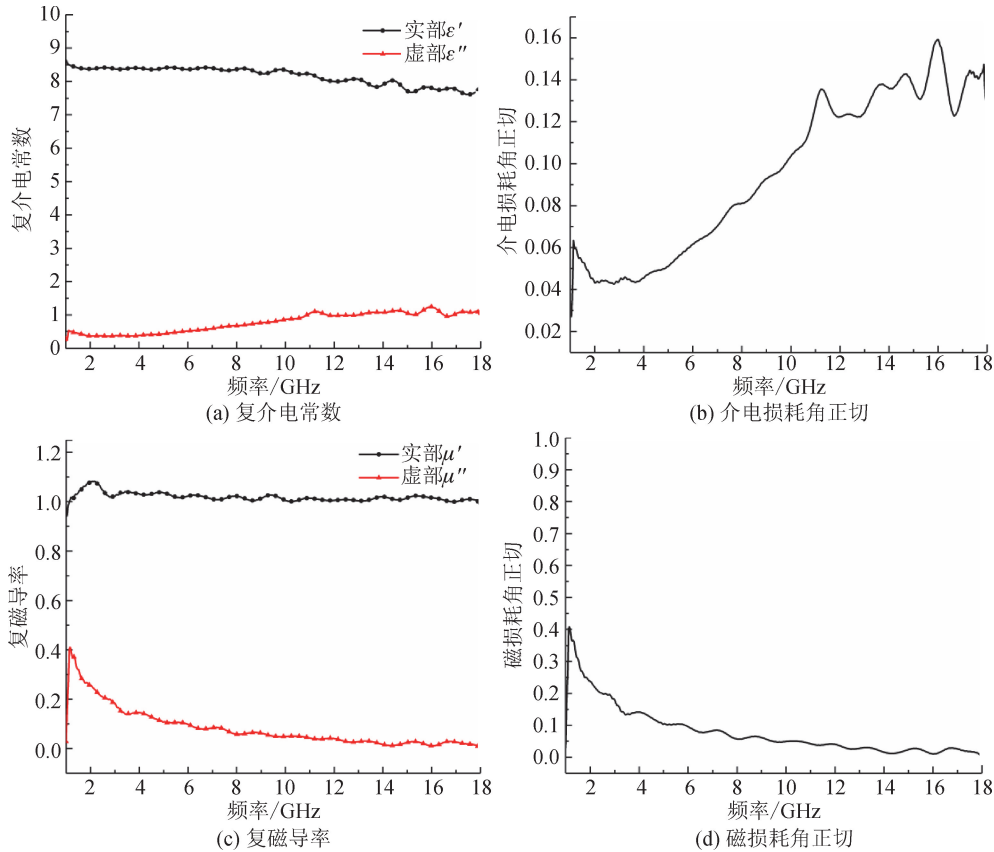


图4 BiFeO₃的电磁参数和电磁损耗与频率的关系图

Fig. 4 Relationship between electromagnetic parameters, electromagnetic loss and frequency of BiFeO₃

BiFeO₃的 $\tan\delta_\epsilon$ 数值整体呈上升趋势,主要波动于0.03~0.16,在15~17 GHz出现极值。这是因为纳米颗粒的比表面积较大,意味着更多的电子分布于颗粒表面,且纳米颗粒表面能较高,使得聚集在粉末表面的电子大量增加,显著增强了粉末的电极化性能,并且纳米介电材料的表面、晶界等界面缺陷位置会阻碍载流子在交变电磁场下的迁移,使电子分布于界面缺陷处引起界面极化,从而形成介电损耗^[28]。在1~18 GHz的频率范围内,该样品的 μ' 值在1.0上下有轻微波动, μ'' 值基本在0附近浮动,样品的 $\tan\delta_\mu$ 值整体呈锐减趋势,波动于0.03~0.41之间。在1~7.5 GHz范围内,样品的 $\tan\delta_\mu$ 大于 $\tan\delta_\epsilon$ 值,在7.6~18 GHz范围内, $\tan\delta_\epsilon$ 大于 $\tan\delta_\mu$,这表明该样品的界面极化和偶极子极化的综合损耗有助于吸波体的介电损耗和磁损耗,并且其磁损耗较低,主要以介电损耗为主。

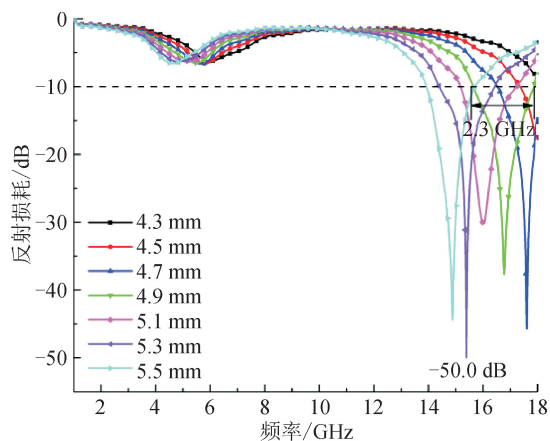
电磁波吸收性能由RL值表示。通常,当 $RL < -10$ dB,称为有效RL值。在此条件下,90%的电磁波可以被成功吸收和衰减^[29]。根据传输线理论^[30],可通过以下方程式计算RL值:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{|\mu_r/\epsilon_r|} \tanh \left[j \frac{2\pi}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} fd \right] \quad (1)$$

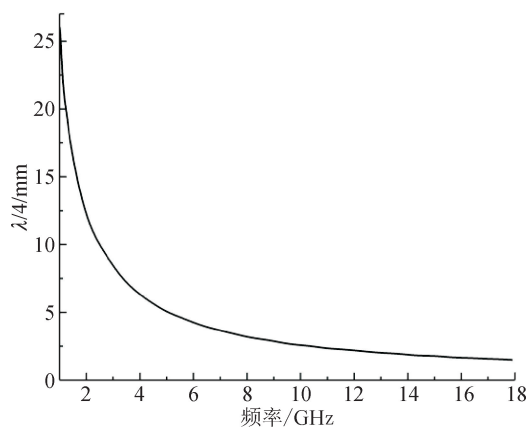
$$RL = 20 \log |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

式中: f 为电磁波频率; Z_{in} 为输入阻抗; Z_0 为自由空间的阻抗; d 为吸收体的厚度; c 为光速; j 为虚数单位。

图5为BiFeO₃的反射损耗曲线,通过将其厚度从4.3 mm调整到5.5 mm发现,厚度为4.5 mm时,出现有效吸收。在15.4 GHz下,其 RL_{min} 能达到-50.0 dB,对应的厚度为5.3 mm,相应的带宽($RL \leq -10$ dB)为2.1 GHz(14.3~16.4 GHz)。样品厚度为4.9 mm时,在15.6~17.9 GHz间出现2.3 GHz的最大有效吸收带宽 EAB_{max} , RL_{min} 为-37.7 dB。

图5 BiFeO₃的反射损耗曲线Fig. 5 Reflection loss curve of BiFeO₃

当粒子尺寸到达纳米量级就会出现小尺寸效应。为了说明小尺寸效应会增强干涉相消的作用,从图6中发现,随着频率的增加,四分之一波长逐渐减小,主要是因为纳米颗粒尺寸小,比表面积大,表面原子比例高,悬挂键增多,从而产生了界面极化和多重散射,增加了电磁波在粉末内部的散射路径,电磁波在材料内传播时形成干涉相消的可能性更强。在高频区四分之一波长更小,这意味着在更薄的涂层厚度下仍可形成干涉相消,这也从侧面说明了小尺寸效应对材料内部的电磁波干涉相消作用效果显著,提高了材料的吸波性能。

图6 BiFeO₃的四分之一波长曲线Fig. 6 Quarter wavelength curve of BiFeO₃

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了粒径为 23~132 nm 的多铁性 BiFeO₃ 纳米颗粒。磁学测量证实了 BiFeO₃ 纳米颗粒具有弱铁磁性,其饱和磁化强度 (M_s) 为 0.04 emu/g。BiFeO₃ 表现出高的反射损耗,在 15.4 GHz 下,厚度为 5.3 mm 时其 RL_{\min} 能达到 -50.0 dB;厚度为 4.9 mm 时,在 15.6~17.9 GHz 间出现 2.3 GHz 的 EAB_{\max} , RL_{\min} 为 -37.7

dB。研究表明,介电损耗是主要机制。这是由于多重介电弛豫和基于电磁特性的磁电弛豫以及纳米尺寸的小尺寸效应共同作用的结果。不规则球状 BiFeO₃ 具有强吸收、宽吸收、高频吸收等优良的电磁波吸收性能,将扩大其作为一种多功能电磁材料在吸波领域的应用。

参考文献:

- [1] QIU Jun, QIU Tingting. Fabrication and microwave absorption properties of magnetite nanoparticle-carbon nanotube-hollow carbon fiber composites[J]. Carbon, 2015, 81: 20-28.
- [2] CHU Hairong, ZENG Qiang, CHEN Ping, et al. Synthesis and electromagnetic wave absorption properties of matrimony vine-like iron oxide/reduced graphene oxide prepared by a facile method [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 719: 296-307.
- [3] MOITRA D, CHANDEL M, GHOSH B K, et al. A simple 'in situ' co-precipitation method for the preparation of multifunctional CoFe₂O₄-reduced graphene oxide nanocomposites: excellent microwave absorber and highly efficient magnetically separable recyclable photocatalyst for dye degradation[J]. RSC Advances, 2016, 6(80): 76759-76772.
- [4] ZHU Jiong, YE Mingquan, HAN Aijun. Preparation and microwave absorption properties of BiFeO₃ and BiFeO₃/PANI composites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28: 13350-13359.
- [5] GAO Shuya, WANG Qian, LIN Ying, et al. Flower-like Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ microspheres modified by reduced graphene oxide as a thin and strong electromagnetic wave absorber[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 781: 723-733.
- [6] RUSLY S N A, ISMAIL I, MATORI K A, et al. Influence of different BFO filler content on microwave absorption performances in BiFeO₃/epoxy resin composites [J]. Ceramics International, 2020, 46 (1): 737-746.
- [7] GAO Xiang, WANG Yan, WANG Qiguan, et al. Facile synthesis of a novel flower-like BiFeO₃ microspheres/graphene with superior electromagnetic wave absorption performances [J]. Ceramics International, 2019, 45(3): 3325-3332.
- [8] LIU Sheng, LUO Heng, YAN Shuoqing, et al. Effect of Nd-doping on structure and microwave electromagnetic properties of BiFeO₃ [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 426: 267-272.
- [9] FISCHER P, POŁOMSKA M, SOSNOWSKA I, et al. Temperature dependence of the crystal and magnetic

- structures of BiFeO₃ [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1980, 13(10): 1931-1940.
- [10] TIAN Chuang, YAO Qingrong, TONG Zhaofei, et al. Effects of Sm-doping on microstructure, magnetic and microwave absorption properties of BiFeO₃ [J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 39(7): 835-843.
- [11] TEAGUE R J, GERSON R, JAMES W J. Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃ [J]. *Solid State Communications*, 1970, 8(13): 1073-1074.
- [12] SOSNOWSKA I, NEUMAIER T P, STEICHELE E. Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1982, 15(23): 4835-4846.
- [13] NEATON J B, EDERER C, WAGHMARE U V, et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃ [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(1): 014113.
- [14] DUAN Qingqing, KONG Fan, HAN Xiaoli, et al. Synthesis and characterization of morphology-controllable BiFeO₃ particles with efficient photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 112: 104-108.
- [15] SEMCHENKO A V, KHAKHOMOV S A, SIDSKY V V, et al. Structural properties of BiFeO₃ and Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ powders synthesized by sol-gel process [M]. *Engineering for Sustainable Future*, 2020.
- [16] DHIR G, VERMA N K. Correlation of spin, size and structure in sol-gel prepared doped BiFeO₃ nanoparticles [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1210: 128055.
- [17] JELENA M, MARIA C, MARIJA P-D, et al. Combined magnetic and structural characterization of hydrothermal bismuth ferrite (BiFeO₃) nanoparticles [J]. *Science of Sintering*, 2019, 51(1): 71-79.
- [18] WU Heng, ZHU Xinhua. Microstructures, magnetic and dielectric properties of Ba-doped BiFeO₃ nanoparticles synthesized via molten salt route [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(8): 4698-4709.
- [19] CHEN Jun, XING Xianran, WATSON A, et al. Rapid synthesis of multiferroic BiFeO₃ single-crystalline nanostructures [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(15): 3598-3600.
- [20] LI Yong, SUN Ningning, LIU Jia, et al. Multifunctional BiFeO₃ composites: absorption attenuation dominated effective electromagnetic interference shielding and electromagnetic absorption induced by multiple dielectric and magnetic relaxations [J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 159: 240-250.
- [21] YUAN Jie, HOU Zhiling, YANG Huijing, et al. High dielectric loss and microwave absorption behavior of multiferroic BiFeO₃ ceramic [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(6): 7241-7246.
- [22] SOWMYA N S, SRINIVAS A, SURESH P, et al. Synthesis and study of structural, magnetic and microwave absorption properties in multiferroic BiFeO₃ electro-ceramic [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26: 5368-5372.
- [23] 李雍, 杨会静, 郝喜红. 高性能铁电吸波材料 [J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 41-55.
LI Yong, YANG Huijing, HAO Xihong, et al. High-performance ferroelectric microwave absorption materials [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 41-55.
- [24] 杨彩霞, 林殷茵, 汤庭鳌. 溶胶-凝胶法制备 BiFeO₃ 铁电薄膜的结构和特性 [J]. *功能材料*, 2005, 36(3): 340-342, 345.
YANG Caixia, LIN Yinyin, TANG Tingao. Structure and characteristics of the BiFeO₃ fabricated by the sol-gel technique [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(3): 340-342, 345.
- [25] SAINI L, BARALA S K, PATRA M K, et al. Ferromagnetically induced dual band microwave absorption in multiferroic BiFeO₃/acrylo-nitrile butadiene rubber composites [J]. *Applied Physics A*, 2017, 123: 685.
- [26] 郭旻琛. BiFeO₃ 纳米颗粒和纳米线的制备及掺杂对其物理性能影响的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2016.
GUO Minchen. Preparation of BiFeO₃ nanoparticles and nanowires, and effect of doping on the physical properties [D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [27] KANG Yue, JIANG Zhenhua, MA Tian, et al. Hybrids of reduced graphene oxide and hexagonal boron nitride: lightweight absorbers with tunable and highly efficient microwave attenuation properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(47): 32468-32476.
- [28] JI Rong, YANG Min, LÜ Jingqing, et al. Carboxylation-induced polyaniline morphology on surfaces of barium hexaferrite nano particles with enhanced microwave absorbing properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160839.
- [29] JIANG Qiaorong, LI Hongli, CAO Zhenming, et al. Synthesis and enhanced electromagnetic wave absorption performance of amorphous Co_xFe_{1-x} alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 1255-1261.
- [30] WANG Yan, ZHANG Wenzhi, WU Xinming, et al. Conducting polymer coated metal-organic framework nanoparticles: facile synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties [J]. *Synthetic Metals*, 2017, 228: 18-24.