

碳纤维表面羰基铁的原位生长及吸波性能

刘 渊* 贾 瑛 李 茸

(火箭军工程大学作战保障学院, 西安 710025)

摘要: 以 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为前驱体, 通过金属有机化学气相沉积(MOCVD), 在碳纤维(CF)表面构筑厚度为纳米级的羰基铁(CI)壳层, 通过改变沉积温度, 调控核壳粉体的形貌结构和吸波性能。用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和矢量网络分析仪对粉末的结构及电磁性能进行表征并对其进行吸波性能进行研究。结果表明: 随着沉积温度升高(210~240 °C), 沉积到 CF 表面的羰基铁颗粒互相“吞并-融合”, 此时 CF-CI 形成了完整的薄膜包覆型核壳结构; 沉积温度太高时(270 °C)会造成 CF 表面羰基铁壳层形貌的恶化。通过调节沉积温度, 在纳米尺度上可以有效调控 CI 壳层的形貌, 从而调节 CF-CI 核壳粒子的电磁性能。以核壳形貌及吸波性能为考察指标, 最终确定最佳的沉积温度为 240 °C。以沉积温度为 240 °C 时所获样品的电磁参数, 模拟计算出涂层厚度为 0.9 mm 时, 小于 -10 dB 的吸波带宽最大为 4.6 GHz(13.4~18 GHz); 涂层厚度为 2.0 mm 时, 反射率达到最小值为 -21.5 dB; 厚度为 0.9~3.9 mm 时, 在 2~18 GHz 均能实现吸波强度低于 -10 dB。

关键词: 碳纤维; 羰基铁; 核壳; 原位生长; 吸波性能

中图分类号: TM277; O613.71; O614.81+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2020)02-0210-07

DOI: 10.11862/CJIC.2020.041

In-situ Growth and Microwave Absorption Properties of Carbonyl Iron on Carbon Fiber Surface

LIU Yuan* JIA Ying LI Rong

(Xi'an Research Institute of High Technology, Xi'an 710025, China)

Abstract: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ was used as precursor to construct nano-sized carbonyl iron (CI) shell on carbon fiber (CF) surface by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). The morphology and microwave absorption properties of core-shell powders were controlled by changing deposition temperature. The structure and electromagnetic properties of the powders were characterized by X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and vector network analyzer. The results show that the carbonyl iron particles deposited on the surface of CF “merge and fuse” with the increase of deposition temperature (210~240 °C). At this time, CF-CI forms a complete core-shell structure with thin film coating. When the deposition temperature is too high (270 °C), the morphology of carbonyl iron shell on the surface of CF will deteriorate. The thickness of CI shell on CF surface can be effectively controlled by adjusting deposition temperature at nanoscale, thus the electromagnetic properties of CF-CI core-shell particles can be adjusted. The core-shell morphology and microwave absorption properties were taken as indexes to determine the optimum deposition temperature of 240 °C. With the electromagnetic parameters of the samples obtained at 240 °C, the maximum absorbing bandwidth is 4.6 GHz (13.4~18 GHz) when the thickness of the coating is 0.9 mm, the minimum reflectivity is -21.5 dB when the thickness of the coating is 2.0 mm, and the absorption intensity is less than -10 dB among the whole 2~18 GHz when the thickness of the coating is 0.9~3.9 mm.

Keywords: carbon fiber; carbonyl iron; core-shell; *in-situ* growth; electromagnetic wave absorption

收稿日期: 2019-04-28。收修改稿日期: 2019-11-16。

国家自然科学基金(No.21875281)资助项目。

*通信联系人。E-mail: liuyuanbixue@163.com

碳纤维(CF)是功能与结构一体化的优良吸收剂,具有质轻、硬度高、高温强度大及耐腐蚀等特点,是当今碳系吸收剂研究的重要支撑^[1]。然而,CF不具有磁性,单独使用时存在阻抗匹配特性较差、吸收频带窄等缺点。为了进一步改善其性能,增加其对电磁波的吸收能力,使其优异的力学、电学性能得到充分发挥,通常将其与磁性吸收剂复合制成磁性复合吸收剂^[2-5]。这些复合吸收剂中,在碳材料表面包覆 Ni、Co 等磁性金属吸收剂制备成核壳结构复合吸收剂^[2,4,6],是目前值得关注的热点研究方向。

性能互补的不同种类吸收剂之间的复合是当前改善吸波性能的有效手段之一^[7-9]。核壳型磁性吸收剂由于独特的结构和可设计性可使材料具备协同性,近年来成为研究的热点^[10]。在众多的磁性金属吸收剂当中,羰基铁粉(CI)的吸波性能是公认最为突出的。采用质轻的碳纤维,在其表面包覆羰基铁,从而实现两者之间性能的取长补短,一方面可使碳材料吸收剂具有磁损耗,另一方面可以获得密度小于羰基铁的复合粉体,从而有望得到替代纯 CI 吸收剂的理想轻质复合吸收剂。

为了实现该类型核壳粉体的规模化制备及其在吸波材料领域中的实用,我们利用金属有机化学气相沉积(MOCVD)工艺在碳纤维表面原位生长纳米羰基铁壳层,并对 MOCVD 工艺中沉积温度对核壳形貌及吸波性能的影响进行了系统研究。通过改变沉积温度,在微纳米尺度下调控核壳粉体的形貌结构,从而有序调控吸波性能,最终优选出最优的沉积温度和具有最佳吸波性能的复合粉体。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 试验原料

碳纤维为日本产 T300-1k(单丝直径 6.5 μm ,每束 1 000 根),由江苏森友公司提供。试验用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 由陕西兴化羰基铁粉厂生产,纯度 99.9%;市售 N_2 的纯度为 99.99%;浓硝酸(分析纯, $d=1.37 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$),西安化学试剂厂;浓硫酸(分析纯, $d=1.84 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$),西安化学试剂厂;氢氧化钠(分析纯),西安三浦精细化工厂。

1.1.2 碳纤维的预处理

对碳纤维进行如下处理:(1) 去胶除油。在真空管式炉内 N_2 氛围保护下,灼烧温度 420 $^{\circ}\text{C}$,灼烧时间 25 min。然后将高温灼烧后的碳纤维置于浓度为

10%的 NaOH 溶液中浸泡 5 min 以除去碳纤维表面的油渍;(2) 粗化。在室温条件下,将 HNO_3 ($d=1.37 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)和 H_2SO_4 ($d=1.84 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$)按照体积比 1:1 混合后,投入碳纤维,粗化时间控制在 10 min。(3) 中和水洗。将经粗化处理后的碳纤维放入 10%的 NaOH 溶液中,在室温下浸泡 3 min,以中和方法去除粗化时残留在其表面上的酸根离子。取出后用去离子水进行清洗,然后置于恒温干燥箱内烘干待用(60 $^{\circ}\text{C}$)。

1.1.3 MOCVD 工艺步骤

将 1 g 预处理后的 CF 分散缠绕在支架上和 15 mL 五羰基铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 分别加入到反应器和蒸发器中,接通 N_2 ,将管路中的空气全部吹出,关闭气源,同时关闭反应器和蒸发器之间的阀门。将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 加热到 80 $^{\circ}\text{C}$,同时将 CF 加热到预设温度(180、210、240 及 270 $^{\circ}\text{C}$)后,打开反应器和蒸发器之间的阀门,同时氮气源以 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量将 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气吹入到反应器中。 N_2 的流量大小通过气体流量计控制; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 采用 HH-SA 数显恒温油浴锅加热,气态 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 进入反应器之前的管路都包覆有一层保温套,防止气态的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在低温处凝结,造成管路不畅。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸气吹入时间为 30 min,最后样品在 N_2 保护下冷却、收集。

1.2 粉体表征

采用 Rigaku D/max-2400X 型射线衍射仪(XRD)进行物相分析(Cu 靶, $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154 \text{ nm}$,靶电压 40 kV,靶电流 100 mA,步进扫描,步长 0.02 $^{\circ}$,扫描速率 15 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 15 $^{\circ}\sim 80^{\circ}$);使用 VEGA 牌 XMUINCN 型扫描电子显微镜(SEM)研究碳纤维表面及截面膜层形貌;使用 HP8720ES 型矢量网络分析仪(VAN),用同轴法测量电磁参数。

电磁参数测试样品的制备过程如下:分别称量所需的基体石蜡和吸收剂(质量分数为 4%),将吸收剂加入到熔融的石蜡中并充分搅拌,冷却后用研钵研磨,再熔融搅拌,冷却研磨,以上步骤反复 3~4 次,以使吸收剂与石蜡均匀混合;再加入适量酒精,在高速乳化机中剪切分散,然后蒸干研磨成粉末,压制成为外径为 7 mm、内径为 3 mm、长度为 2~5 mm 的圆形同轴试样。

2 结果与讨论

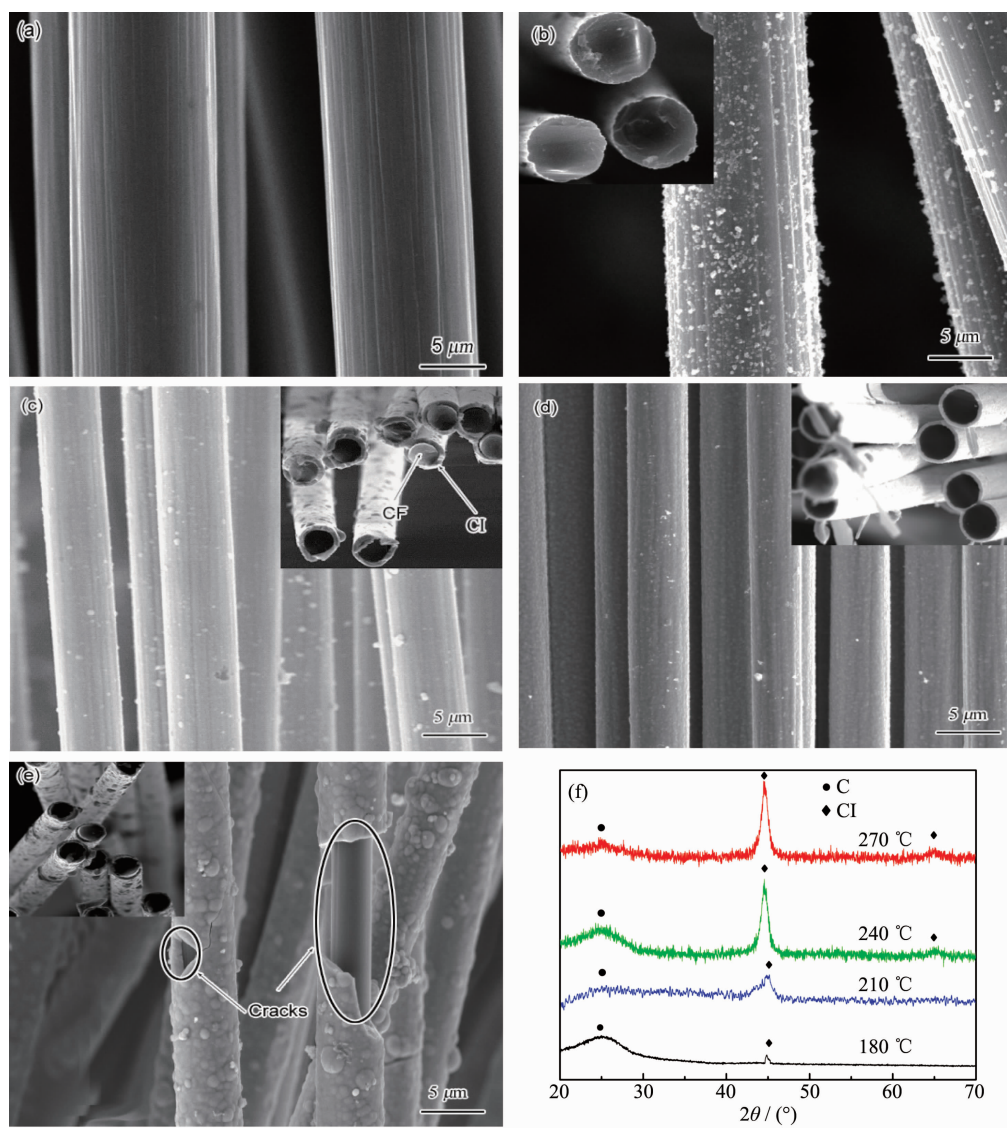
2.1 碳纤维-羰基铁样品形貌结构分析

图 1 为 CF 及不同沉积温度下(180、210、240、270 $^{\circ}\text{C}$)样品的形貌分析 SEM 图和 XRD 图,图 1(b)、

(c)、(d)和(e)中插图均为不同沉积温度 CF-CI 复合粉体的截面 SEM 图。由图 1(a)可见,CF 经过预处理后表面有少量的凹槽,粗糙度增大,有利于后续 CI 的沉积。由图 1(b)可见,当沉积温度过低时(180 °C),CF 表面仅见离散细小的 CI 颗粒,未形成完整的核壳结构,此时样品 XRD 图(见图 1(f))显示 2θ 在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 范围内有一个明显的“馒头峰”,为 C(002)晶面的衍射峰,衍射峰宽化,说明沉积到 CF 表面的 CI 较少;在 $2\theta=44.6^{\circ}$ 左右出现了明显的 α -Fe 特征峰,生长方向为(110)。沉积温度为 $210\sim 240$ °C 时,CI 沉积薄膜均匀完整地覆盖在 CF 表面,连续致密、没有裂纹等缺陷(图 1(c)和图 1(d)), α -Fe(110)晶面取向生长明显

增强,C(002)晶面衍射峰逐渐减弱,由截面 SEM 分析可见,此时形成了完整的薄膜包覆型核壳结构。由图 1(e)可见,随着温度的升高(270 °C),沉积的 CI 颗粒呈球状或瘤状大颗粒,涂层表面显得很粗糙并且出现裂纹,易使膜层开裂,脱落。综合分析,沉积温度不宜高于 240 °C。

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 气相分解沉积羰基铁壳层的过程中包含了新相的形成,必然会引起反应体系自由能的变化^[11-12]。本节借助晶体形核-长大理论,结合热力学分析,主要研究沉积温度与临界核心半径(r_c)、临界形核自由能(ΔG^*)以及形核速率(I)的关系,从理论上分析沉积温度对羰基铁壳层微观形貌的影响。



(a) CF, (b) 180 °C, (c) 210 °C, (d) 240 °C, (e) 270 °C, (f) XRD pattern

图 1 CF 及不同沉积温度下 CF-CI 核壳粉体的 SEM 图和 XRD 图

Fig.1 SEM and XRD diagrams of CF and CF-CI core-shell powders at different deposition temperatures

假设沉积的羰基铁壳层晶粒的核心为球形,则从过饱和气相中凝结出一个球形的固相核心时体系自由能变化为 $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ [12], 其中 ΔG_v 是单位体积的固相在凝结过程中的相变自由能之差,可由公式(1)计算得到:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1+S) \quad (1)$$

其中 $S = \frac{P_v - P_s}{P_s}$ 是气相的过饱和度。固相间的界面能为 $4\pi r^2 \gamma$, 则系统的自由能变化为:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2)$$

式中 γ 为单位面积的界面能。将上式两边对晶核半径 r 求导,得到:

$$r_c = -2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \quad (3)$$

当 $r < r_c$ 时,形成的新相核心处于不稳定状态,可能再次消失,当 $r > r_c$ 时,新相核心将处于可以继续稳定生长的状态,生长过程将使自由能下降,当 $r = r_c$ 时, ΔG^* 为:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi r^3}{3\Delta G_v} \quad (4)$$

随温度的改变,相变自由能 ΔG_v 和新相表面能 γ 的变化是 r_c 发生变化的主要因素。由于壳层核心的成长要有一定的过冷度,即温度一定要低于涂层核心与其气相保持平衡时的温度 T_g , 令 $\Delta T = T_g - T$ 为涂层沉积时的过冷度,则温度与 S 有如下关系式:

$$\ln S = \frac{\Delta H_{T_g}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right) = \frac{\Delta H_{T_g} \times \Delta T}{R T \times T_g} \quad (5)$$

式中, ΔH_{T_g} 为在气相平衡温度的蒸发热。在平衡温度 T_g 附近, $T \approx T_g$, 则(5)式可变为:

$$S = \exp \left(\frac{\Delta H_{T_g} \times \Delta T}{R T_g^2} \right) \quad (6)$$

将式(6)带入式(1),可得:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta H_{T_g} \times \Delta T}{R T_g^2} \right) \right] \quad (7)$$

临界晶核的形成速率表达式为 [13]:

$$I = z \exp \left(\frac{\Delta G^*}{kT} \right) \quad (8)$$

式中 z 为常数。由(3)和(7)可知,随着沉积温度上升, ΔG_v 的值将降低,使得新相 r_c 增加。由(8)可知,随着沉积温度升高, I 呈现出增加的趋势。因此,在 MOCVD 制备羰基铁包覆式核壳粉体的过程中,沉

积温度过高,羰基铁晶粒长大迅速,呈球状或瘤状,进而形成粗大的岛状组织,使得沉积的羰基铁壳层表面形貌结构变差。低温沉积有利于形成晶粒细小而连续的羰基铁壳层,这主要是由于此时相变过冷度大, r_c 和 ΔG^* 下降,临界形核速率加快,形成的核心数目增加,所以沉积的羰基铁壳层会相对光滑平整。但是,沉积温度不能太低,否则活化分子太少导致反应速率太慢,临界核心半径太小导致晶粒长大的速度很慢,短时间内羰基铁颗粒之间无法完成形核、长大、成膜的过程,将无法形成连续的羰基铁壳层。

2.2 碳纤维-羰基铁样品磁性能分析

图 2 为 CF-CI 核壳粉体的磁滞回线。由图可见,与 CI 复合后,CF-CI 显示出 CI 所具有的铁磁性。随着沉积温度的升高,复合材料的饱和磁化强度 M_s 随之先增大后减小。沉积温度为 240 °C 时,CF-CI 核壳粉体具有最大的 M_s , 达到 44.34 emu·g⁻¹。

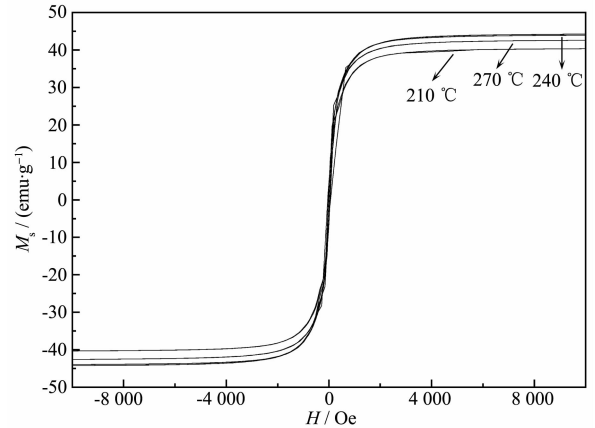


图 2 CF-CI 核壳粉体的磁滞回线

Fig.2 M-H loops of CF-CI

2.3 碳纤维-羰基铁样品电磁参数分析

不同沉积温度下 CF-CI 复合粉体的 ε' 和 ε'' 在 2~18 GHz 频段的变化如图 3(a)和图 3(b)所示。从图 3(a)和图 3(b)可以看出,CF 表面生长 CI 薄膜后对其介电常数的变化有明显影响。CF-CI 核壳粉体的 ε' 在测试频段内明显大于 CF 的 ε' , 并且随着沉积温度的升高而增大;与 CF 的 ε'' 相比,CF-CI 核壳粉体在 10 GHz 处的峰值消失,在整个测试频段呈现下降趋势。这是由于,在 CF 表面沉积纳米 CI 壳层后,增强了样品的界面极化,增大了样品的电导率,从而使 CF-CI 复合粉体的 ε' 和 ε'' 发生了改变 [14]。

不同沉积温度下 CF-CI 复合粉体的 μ' 和 μ'' 在 2~18 GHz 频段的变化如图 3(c)和图 3(d)。 μ' 和 μ'' 呈

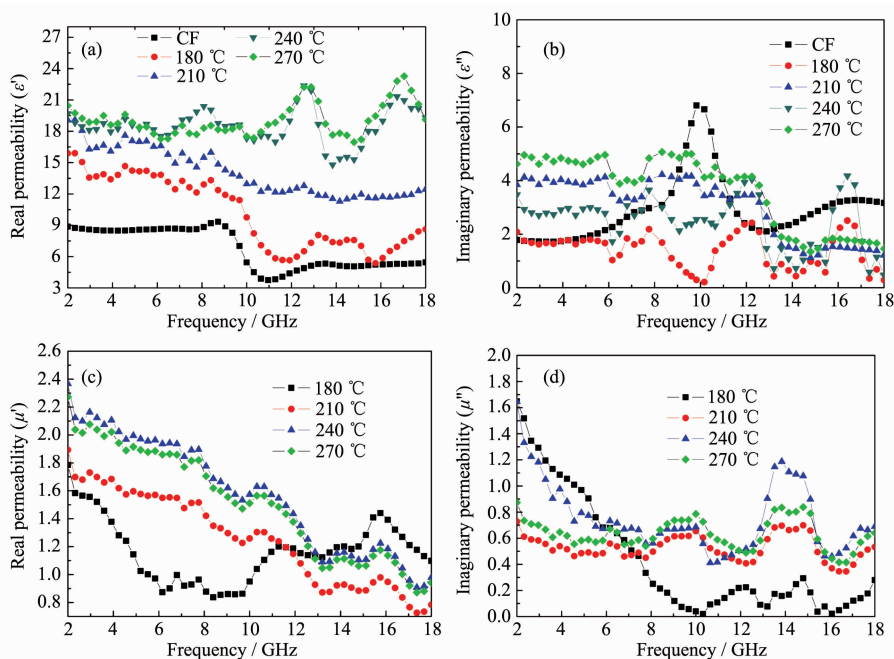


图 3 CF 和不同沉积温度下 CF-CI 核壳粉体的介电常数(a, b)和磁导率(c, d)

Fig.3 Permittivity (a, b) and permeability (c, d) of CF and CF-CI core-shell powders at different deposition temperatures

多重共振现象,并随着沉积温度的增加而呈现出先增加后减小的趋势。 μ' 随着频率增加整体呈现下降趋势,在 11 和 16 GHz 附近存在明显的峰值,而 μ'' 数值分布在 9 和 14 GHz 附近出现明显峰值。吸收剂在微波频段的磁损耗主要来源于涡流损耗、自然共振和磁畴壁共振^[15-16]。在微纳米尺度下,磁畴壁共振产生的损耗会很小^[17]。因此,CF-CI 核壳复合粉体对电磁波的损耗主要由自然共振和涡流损耗引起。涡流损耗依赖于材料的厚度(d)和电导率(σ),表达式为^[15]:

$$\mu''(\mu')^{-2}f^{-1} \approx \pi\mu_0 d^2 \sigma$$

其中 μ_0 为真空磁导率。如果 CF-CI 的磁损耗主要由涡流损耗引起, $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ 的数值应该是个常数。图 4

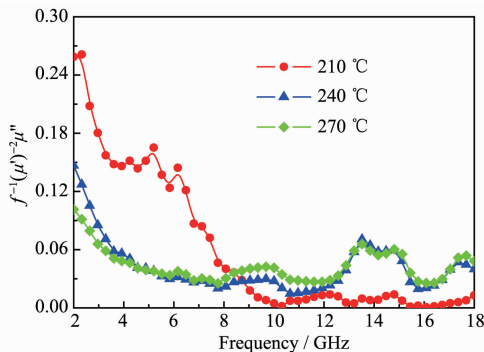


图 4 CF-CI 复合粉体的 $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ 值与频率 f 的关系图

Fig.4 Relationship between $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ value and frequency f of CF-CI composite powders

为 CF-CI 复合粉体的 $f^{-1}(\mu')^{-2}\mu''$ 值与频率 f 的关系图。可见,在 2~18 GHz 内,随着频率的升高,其数值呈现出波动变化,因此可以得出 CF-CI 的磁损耗以自然共振为主,涡流损耗为辅。

2.4 碳纤维-羰基铁样品吸波性能分析

CF 及不同沉积温度下 CF-CI 样品的吸波性能与频率和厚度的关系,如图 5 所示。单纯的 CF 匹配厚度在 4.0 mm 以上(图 5(a))。CF 表面生长 CI 薄膜后,吸波能力得到了明显的提高。不同沉积温度下制备的样品具有多个匹配点。随着沉积温度的增加,样品的吸波性能先改善随后恶化,沉积温度为 240 °C 的样品具有最佳的吸波性能。电磁波在导电性较好的材料中传播时,随着频率越高,传输距离就越短,这种现象称为趋肤效应,通常用趋肤深度(δ)来表征^[18]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi\mu_0\mu_r f}}$$

随着温度的升高,沉积到 CF 表面的 CI 呈现增多趋势(如图 1 所示),其电阻率相应呈现出变小趋势,在微波频段使用时,其趋肤深度也会逐渐减小,从而导致吸波性能受到趋肤效应的影响而恶化。另一方面,介电常数随着沉积在 CF 表面的 CI 的增加而增大(如图 3(a)),同样会影响样品与自由空间之间的阻抗匹配。

根据电磁波传输线理论^[18-19],当频率为 f 的均匀

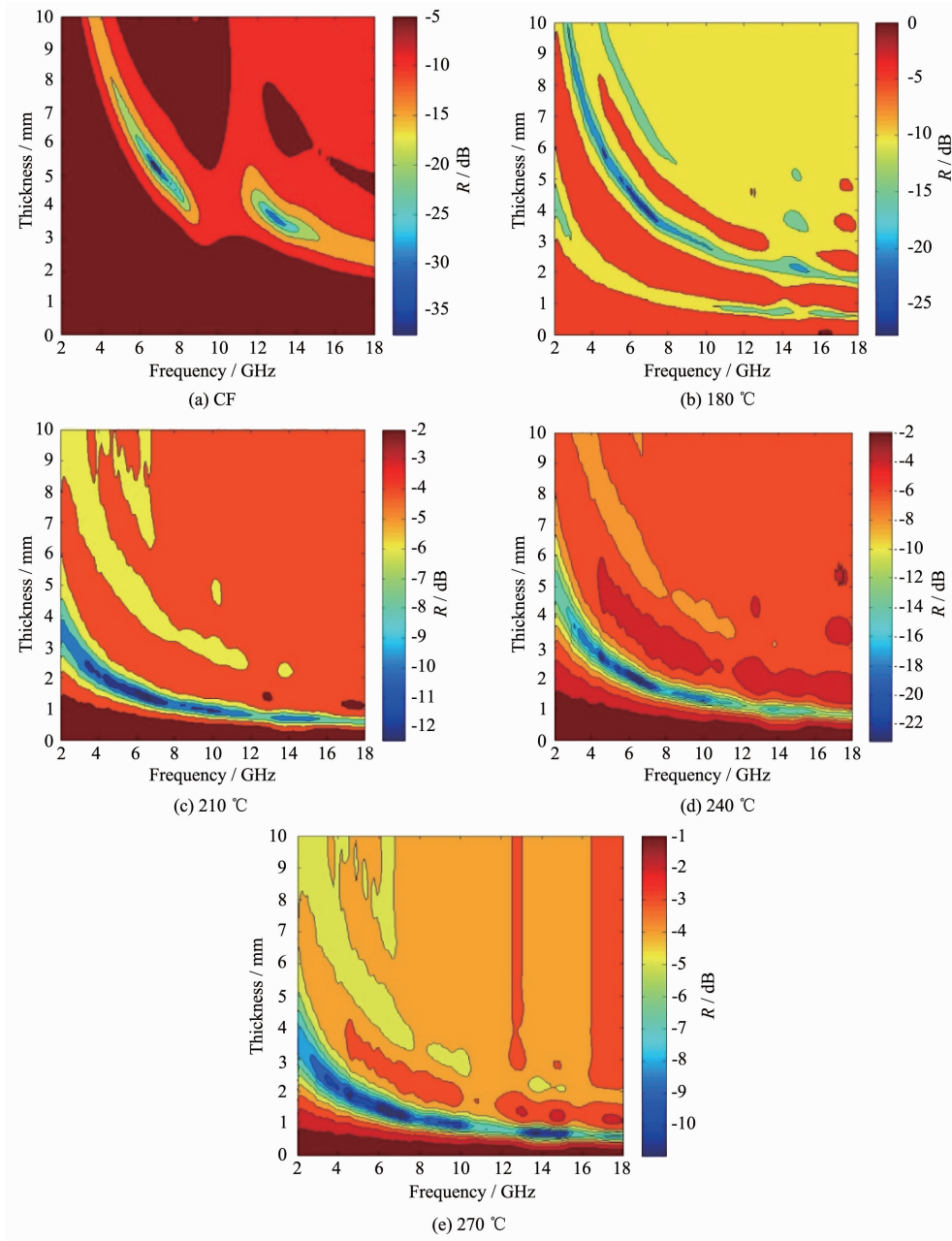


图 5 CF 和不同沉积温度下 CF-CI 核壳粉体的吸波性能与频率和厚度的关系

Fig.5 Relationship between frequency and thickness of CF and CF-CI core-shell powders at different deposition temperatures

平面电磁波垂直射入底层为金属板的单层吸波涂层时,涂层对电磁波的功率反射率 R 为^[20-21]:

$$R = 20 \lg \left| \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0} \right| \quad (9)$$

式中, $Z_0 = (\mu_0 / \varepsilon_0)^{1/2} = 120\pi$ 为空气阻抗, Z 为材料的输入阻抗。

$$Z = Z_c \tanh(\gamma d) = Z_0 \sqrt{\mu_r / \varepsilon_r} \cdot \tanh(j2\pi f \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \mu_r \varepsilon_r} \cdot d) \quad (10)$$

式中, $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ 为相对磁导率, $\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$ 为相对介电常数; $Z_c = Z_0 \sqrt{\mu_r / \varepsilon_r}$ 为材料的特征阻抗; $\gamma = j2\pi f$

$\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0 \mu_r \varepsilon_r}$ 为电磁波在材料中的传播常数; d 为材料厚度。

结合沉积温度为 240 °C 时所获样品的电磁参数,由式(9)和(10)计算了厚度为 0.9~3.9 mm 之间的反射率,如图 6 所示。随着厚度的增加,反射率峰值先减少后增加,逐渐向低频移动。厚度为 0.9 mm 时,吸波带宽(<-10 dB)最大为 4.6 GHz,在厚度为 2.0 mm 时,反射率达到最小值为-21.5 dB。涂层厚度为 0.9~3.9 mm 时,在 2~18 GHz 均能实现吸波强度低

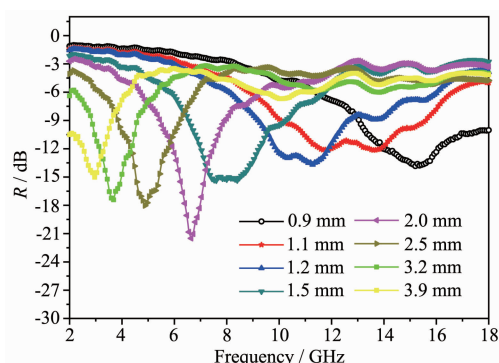


图 6 不同厚度下 CF-CI 核壳粉体(240 °C)的吸波性能

Fig.6 Microwave absorption properties of CF-CI Core-Shell powders (240 °C) with different thicknesses

于-10 dB。

3 结 论

在微米级CF表面成功原位生长了CI壳层,得到了CF-CI核壳结构复合吸剂,利用XRD、SEM及VNA等分析手段,重点研究了沉积温度对CF-CI铁核壳粉体微观形貌、晶体结构、电磁参数及吸波性能的影响,主要得到以下结论:

(1) 沉积温度为180 °C时,在CF表面原位生长的羰基铁颗粒较少,复合粉体呈粒子包覆型核壳结构;随着沉积温度升高(210~240 °C),沉积到CF表面的羰基铁颗粒互相“吞并-融合”,此时CF-CI形成了完整的薄膜包覆型核壳结构。沉积温度太高时(270 °C)会造成CF表面羰基铁壳层形貌的恶化。

(2) 在CF表面原位生长纳米羰基铁颗粒后,由于核壳结构增强了样品的界面极化,同时引入以自然共振为主的磁损耗,明显改善了CF的电磁性能。

(3) 沉积温度为240 °C,CF-CI核壳结构复合粉体具有最佳核壳形貌及吸波性能。结合测试所得的电磁参数优化设计可知,涂层厚度为0.9 mm时,小于-10 dB的吸波带宽最大为4.6 GHz(13.4~18 GHz);涂层厚度为2.0 mm时,反射率达到最小值为-21.5 dB;厚度为0.9~3.9 mm时,在2~18 GHz均能实现吸波强度低于-10 dB。

参考文献:

[1] LIU Yuan(刘渊), WANG Wei(王伟), TU Qun-Zhang(涂群

章), et al. *J. Ordnance Equip. Eng.*(兵器装备工程学报), **2018**,**39**(12):147-152

[2] LIU Min(刘敏), XIANG Jun(向军), WU Zhi-Peng(吴志鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(1): 57-65

[3] XIANG Jun(向军), ZHANG Xiong-Hui(张雄辉), YE Qin(叶芹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(4):845-852

[4] Ye W, Li W, Sun Q L, et al. *RSC Adv.*, **2018**,**8**(44):24780-24786

[5] Min D D, Zhou W C, Qing Y C, et al. *J. Alloys Compd.*, **2018**,**744**:S0925838818305176

[6] Xiang J, Li J L, Zhang X H, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(40):16905-16914

[7] Lv H L, Yang Z H, Samuel J H O, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**,**1900163**:1-8

[8] Quan B, Shi W H, Samuel J H O. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, **1901236**:1-10

[9] Zhao H Q, Cheng Y, Liu W, et al. *Nano-Micro Lett.*, **2019**, **11**:24

[10] Cheng Y, Cao J M, Li Y, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**,**6**:1427-1435

[11] LIAN Zhen(连增). *The Basis of Crystal Growth*(晶体生长基础). China University of Science and Technology Press, **1995**.

[12] ZHANG Chang-Rui(张长瑞), LIU Rong-Jun(刘荣军), CAO Ying-Bin(曹英斌). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2007**,**22**(1):153-158

[13] Kim D J, Choi D J, Kim Y W. *Thin Solid Films*, **1995**,**266**(2):192-197

[14] Wang C, Han X J, Xu P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**,**98**(7):072906

[15] Zhang J, Cheng B. *J. Mater. Sci.-Mater. Electron.*, **2017**,**28**(104):1-7

[16] Iqbal N, Wang X, Babar A A, et al. *Sci. Rep.*, **2017**,**7**(1): 15153

[17] HAN Zhi-Quan(韩志全). *Ferrite and its Magnetic Physics*(铁氧体及磁性物理). Aviation Industry Press, **2010**.

[18] Pan G H, Zhu J, Ma S L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**(23):12716-12724

[19] Bregar V B. *IEEE Trans. Magn.*, **2004**,**40**(3):1679-1684

[20] Naito Y, Suetake K. *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **1971**,**19**:65-72

[21] Meshram M R, Agrawal N K, Sinha B, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**,**271**:207-214