

# 真空烧结制备 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵透明陶瓷

曾建军<sup>1</sup>, 张魁宝<sup>1,2</sup>, 陈代梦<sup>1</sup>, 郭海燕<sup>1</sup>, 邓婷<sup>1</sup>, 刘奎<sup>1</sup>

(西南科技大学 1. 环境友好能源材料国家重点实验室; 2. 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010)

**摘要:** 高熵陶瓷是近年来陶瓷材料研究的热点, 制备性能优异的高熵陶瓷是陶瓷材料的发展趋势。本研究采用燃烧法结合真空烧结制备出高熵透明陶瓷。测试结果显示燃烧法制备高熵 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 粉体的平均晶粒尺寸为 8 nm, 高熵粉末为无序的缺陷萤石结构。在真空炉中不同温度烧结的高熵陶瓷具有有序的烧绿石结构。烧结温度对高熵透明陶瓷的在线透过率影响不大, 最大透过率为 74%(@1730 nm), 其透过率光谱中出现大量吸收峰。随着烧结温度的升高, 陶瓷的体积密度有所上升, 晶粒尺寸增大, 而维氏硬度逐渐降低。

**关键词:** 高熵; 透明陶瓷; 烧绿石

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation of $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ High-entropy Transparent Ceramics by Vacuum Sintering

ZENG Jianjun<sup>1</sup>, ZHANG Kuibao<sup>1,2</sup>, CHEN Daimeng<sup>1</sup>, GUO Haiyan<sup>1</sup>, DENG Ting<sup>1</sup>, LIU Kui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Fundamental Science on Nuclear Wastes and Environmental Safety Laboratory, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** High-entropy ceramic is a hot topic in the recent study of ceramic materials. High-entropy ceramics with excellent properties is the development trend of ceramic materials. In this research, high-entropy transparent ceramic was synthesized by combustion method combined with vacuum sintering. The result indicates that the mean grain size of high-entropy  $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  powder is about 8 nm. And the high-entropy powder is disordered deficient fluorite structure. The final transparent ceramics sintered in vacuum furnace at different temperatures exhibit ordered pyrochlore structure. Sintering temperature has little effect on the transmittance of ceramics. And the in-line transmittance of as-prepared transparent ceramic can reach 74% at 1730 nm. There are many absorption peaks in the transmittance spectrum. With the increase of sintering temperature, the body density and grain size of ceramics increase, but the HV hardnesses decrease.

**Key words:** high-entropy; transparent ceramic; pyrochlore

由于材料使用环境愈加恶劣, 性能要求愈加苛刻, 但是传统材料设计方法达不到要求, 新发展的

高熵材料具有优异的性能, 将高熵概念引入材料设计成为材料学者的新选择<sup>[1]</sup>。高熵概念是由高熵合

收稿日期: 2020-07-02; 收到修改稿日期: 2020-09-18; 网络出版日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51672228); 环境友好能源材料国家重点实验室自主课题(西南科技大学, 18FKSY021, 20fksyII) National Natural Science Foundation of China(51672228); Project of State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials (Southwest University of Science and Technology, 18FKSY0214, 20fksyII)

作者简介: 曾建军(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: zeng\_jianjun@126.com  
ZENG Jianjun(1997-), male, Master candidate. E-mail: zeng\_jianjun@126.com

通信作者: 张魁宝, 研究员. E-mail: xiaobao320@163.com  
ZHANG Kuibao, professor. E-mail: xiaobao320@163.com

金(High Entropy Alloys, HEAs)发展而来, 高熵合金概念由叶均蔚教授 2004 年提出<sup>[2]</sup>, 同年牛津大学的 Candor 也将其命名为多主元合金<sup>[3]</sup>。高熵合金是由五种或五种以上的金属元素按(近)等摩尔比形成的单相固溶体<sup>[4-5]</sup>。当高熵合金的组元数  $N$  足够大时( $N \geq 5$ ), 其摩尔构型熵  $S_{\min}(\text{ideal}) = R \ln N$  能保证固溶体为单相<sup>[6]</sup>( $R$  为理想状态下气体常数)。由于元素种类多且半径不同, 导致高熵合金具有热力学上的高熵效应、结构上的晶格畸变效应、动力学上的迟滞扩散效应和性能上的鸡尾酒效应。高熵合金主要呈简单体心立方结构(BCC)、面心立方结构(FCC)或者 BCC/FCC 复合结构, 其特性是所有元素共同作用的结果<sup>[7]</sup>。这些效应使得高熵合金具有优异的性能, 比如高强度、高硬度、优异的耐磨损性能和抗腐蚀抗氧化性能等<sup>[8-10]</sup>。

随着高熵合金的迅猛发展, 高熵概念逐渐拓展到高熵陶瓷、高熵玻璃和高熵聚合物等<sup>[1]</sup>。高熵陶瓷(High Entropy Ceramics, HECs)的发现最早可以追溯到 2015 年, Rost 等<sup>[11]</sup>以金属氧化物为原料, 采用高温固相法制备出具有岩盐结构的高熵氧化物(Co<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.2</sub>)O, 测试结果显示组元数越多, 含量越接近, 构型熵越大, 所形成的单相多元系统越稳定。随着研究的深入, 高熵陶瓷沿着两个方向发展<sup>[1,12]</sup>: 一方面继续深入研究高熵氧化物, 晶体类型包括岩盐型、尖晶石型、钙钛矿型和萤石型<sup>[13-15]</sup>; 另一方面开发其它类型的高熵陶瓷, 现在已经制备得到包括高熵碳化物、硼化物、氮化物和硅化物在内的高熵陶瓷<sup>[16-22]</sup>。

高熵氧化物发展潜力巨大, 但是研究对象主要是简单晶型氧化物, 对复杂晶型氧化物的研究较少。化合物 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 是一种复杂晶型氧化物, 其中大部分化合物的 A 位为三价稀土元素(Y、La、Pu、Sm、Nd、Gd 等), B 位为四价元素(Ti、Zr、Hf 等), A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的晶体结构主要由 A、B 位的离子半径比( $R_A/R_B$ )和温度等决定, 大部分以烧绿石或缺陷萤石结构存在, 少量以单斜结构存在<sup>[23]</sup>。该类氧化物的密度大、有效原子序数高, 并且还具有良好的相稳定、抗腐蚀、射线吸收能力强等特性, 被广泛应用于热障涂层、发光粉、快离子通道、光催化剂和核废物固化等领域<sup>[24-27]</sup>。Li 等<sup>[28]</sup>采用传统固相法制备出高熵烧绿石陶瓷, 结果显示高熵陶瓷具有优异的抗烧结能力、良好的热稳定性和较低的热导率, 使它成为非常有前途的热障涂层候选材料。

烧绿石陶瓷的 A、B 位离子可根据类质同相原理进行取代, 为放射性核素进入烧绿石晶格提供依据, 并且此类陶瓷具有优异的化学和机械稳定性<sup>[29]</sup>,

可以长期固化放射性废物, 早在 2000 年就发现烧绿石 Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 可以作为固化基材<sup>[30]</sup>。高熵合金的构型熵很高, 辐照后仍能保持物相稳定, 因此具有抗辐照能力<sup>[31-32]</sup>。基于此, 将高熵概念引入烧绿石陶瓷, 制备出晶格畸变、结构无序的高熵烧绿石陶瓷, 有可能增加物相的稳定性, 提高陶瓷抗辐照能力。放射性废物中一般含有多种放射性核素, 对放射性废物的固化并不是单一元素的固化, 因此将高熵概念引入陶瓷固化更能模拟真实的固化条件, 具有较高的实用价值<sup>[27]</sup>。此外, 烧绿石陶瓷具有立方结构、高密度、高有效原子序数, 可制备透明陶瓷应用于闪烁体基质和红外窗口等。自从在氢气气氛下烧绿石 La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 透明陶瓷以来, 制备出 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 透明陶瓷就成为新型透明材料研究方向之一<sup>[33-38]</sup>。制备出多主元的高熵烧绿石透明陶瓷, 使其具有复杂能带结构, 有可能赋予其更特殊的光学性能<sup>[39-40]</sup>。Chen 等<sup>[41]</sup>通过真空热压烧结制备出高熵透明陶瓷(CeNdCaSrBaF<sub>12</sub>), 具有单相萤石结构, 最大在线透过率为 60%(@1000 nm), 拥有的独特光学性质有望应用于激光设备。Zhang 等<sup>[42]</sup>通过燃烧法结合真空烧结制备出高熵烧绿石(La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 透明陶瓷, 结果显示该陶瓷具有四个相似组分的高熵相, 其透过率曲线具有复杂的吸收峰。

受前期工作的启发, 本工作探究了烧结温度对高熵陶瓷性能及微观结构的影响, 研究了 A 位由 La、Nd、Sm、Gd、Yb 以等摩尔比占据的 A<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 烧绿石化合物体系。首先采用燃烧法制备起始纳米晶粉体, 在真空炉中烧结得到高熵透明陶瓷, 采用不同手段表征煅烧粉体和烧结陶瓷的物相和微观形貌。用固体紫外分光光度仪测试抛光后样品的在线透过率, 并测试陶瓷样品的体积密度和维氏硬度。

## 1 实验方法

### 1.1 制备粉体

通过燃烧法制备原始粉体<sup>[42]</sup>, 选用分析纯的 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O 作为原料, 甘氨酸(分析纯)作为燃烧剂(上述原料的摩尔比为 18 : 18 : 18 : 18 : 18 : 90 : 350)。将原料和燃烧剂按摩尔比称取后, 加入到装有适量去离子水的石英烧杯中, 室温下在磁力搅拌器中搅拌至溶液澄清。用氨水调节 pH=4, 然后对溶液进行水浴加热(90 °C)并搅拌, 直到溶液脱水至凝胶状。取出烧杯冷却至室温, 然后将烧杯转入马弗炉中, 加热到 300 °C 保温 30 min, 得到蓬松的前驱体粉末。随后

将粉末转入石英坩埚内,并放置于马弗炉中,在 1200 °C 下煅烧 2 h。再将得到的粉体放入到聚四氟乙烯球磨罐中,按球料比 3:1 加入氧化锆球,用去离子水作为分散剂球磨 24 h。球磨后的悬浮液经过滤、冷冻干燥即可得到粉体。

## 1.2 烧结陶瓷

将制得的粉体放入钢模中干压成型(20 MPa, 3 min),然后对素坯进行冷等静压(200 MPa, 3 min),素坯放入马弗炉中进行预烧结(1400 °C, 3 h)。预烧结后的样品放入真空钨丝炉中,分别在 1800、1825 和 1850 °C 下烧结 6 h。烧结后的陶瓷在空气气氛下退火后(1500 °C, 5 h),双面抛光至 0.9 mm 用于测试透过率。将抛光后的样品放入马弗炉中进行热腐蚀(1500 °C, 5 h),以便观察材料的显微形貌。

## 1.3 性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,  $\chi'$  Pert PRO, PANalytical B.V., Netherlands, Cu K $\alpha$  射线,扫描步长为 0.03°)和拉曼光谱仪(Raman, inVia, Renishaw, UK)对煅烧粉体和烧结陶瓷进行物相分析。使用透射电子显微镜(TEM, Libra200, Carl Zeiss, Germany)分析煅烧粉体的微观形貌和晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM, Ultra55, Carl Zeiss, Germany)观察陶瓷样品的热腐蚀表面和断面形貌。用固体紫外分光光度计(Solidspec-3700, Shimadzu, Japan)测试抛光陶瓷的透过率。采用阿基米德排水法测试样品的体积密度。用维氏硬度计(THVP-50)测量陶瓷样品的硬度,施加的载荷 1 kg,保压时间 15 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉体 TEM 分析

为研究粉体的微观形貌和晶体结构,对煅烧粉体进行透射电镜分析。从图 1(a)可以看出制备的粉体有较严重的团聚,主要是因为粉体尺寸约为 10 nm,

纳米粉体比表面积大,容易产生严重团聚。相比于用燃烧法制备的其它一元(或二元) $A_2Zr_2O_7$  粉体(颗粒尺寸大于 50 nm),制备的高熵粉体的颗粒尺寸明显更小,这可能是由于较高的混合熵提高了纳米粉体的稳定性<sup>[34,36,42-43]</sup>。图 1(b)为粉末的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像,可以清晰地看到不同取向的晶格条纹,说明粉体具有良好的结晶性,且从图中可以看出单个晶粒的尺寸约为 8 nm。纳米粉体比表面积大,烧结活性大,促进了陶瓷烧结过程中的致密化过程。图 1(c)为粉体的选区电子衍射(SAED)图案,从图中可以看到四个大小不同的衍射环,从内到外衍射环对应的晶面间距  $d$  分别为 0.317、0.270、0.191 和 0.161 nm,与文献对比可知对应的晶型为缺陷萤石结构,分别对应(111)、(200)、(220)和(311)晶面<sup>[43]</sup>。

### 2.2 物相表征

图 2(a, b)分别为煅烧粉体和不同温度下烧结陶瓷的 XRD 图谱和 Raman 图谱。从 XRD 图谱中可以看出,煅烧粉体的衍射峰为馒头峰、强度低,说明粉体的粒径小。使用 Jade 软件分析,粉体的 XRD 衍射峰位置与缺陷萤石的标准卡片(PDF 78-1291)相吻合,说明粉体可能是缺陷萤石结构。此外该标准卡片对应物质为  $Sm_2Zr_2O_7$ ,其最强峰对应晶面间距为 0.304 nm(111)、0.264 nm(200)、0.186 nm(220)和 0.159 nm(311),此晶面间距与粉体 TEM 衍射的结果基本一致,说明制备的粉体确为缺陷萤石结构。 $Sm^{3+}$ 的半径为 0.1079 nm,高熵粉体 A 位离子平均半径为 0.10808 nm,晶面间距相对于  $Sm_2Zr_2O_7$  更大,根据布拉格方程,衍射峰与标准卡片相比向低角度方向移动,衍射角度与之吻合。

不同温度烧结陶瓷的 XRD 衍射峰尖锐、峰宽很窄,说明烧结使晶粒发育良好。陶瓷的 XRD 衍射图谱中检测到烧绿石特征峰(331)、(311)和(511),但是特征峰的强度很低,说明陶瓷为有序性低的烧绿石结构。根据 Subramanian 理论, $A_2B_2O_7$ 的晶体结构

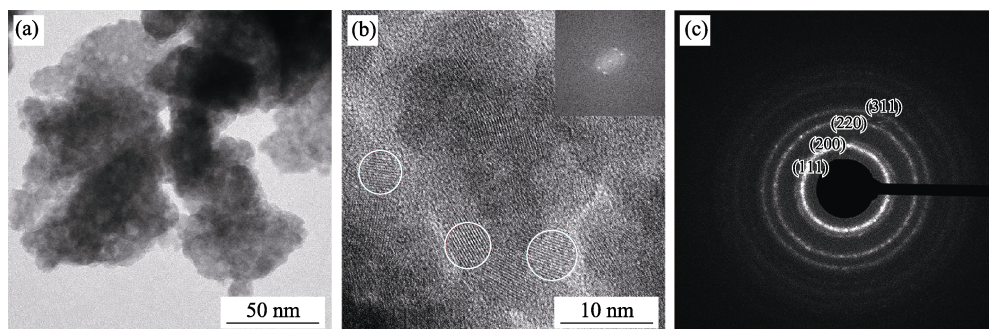


图 1 煅烧的高熵粉体的 TEM 照片

Fig. 1 TEM images of high-entropy powder after calcination

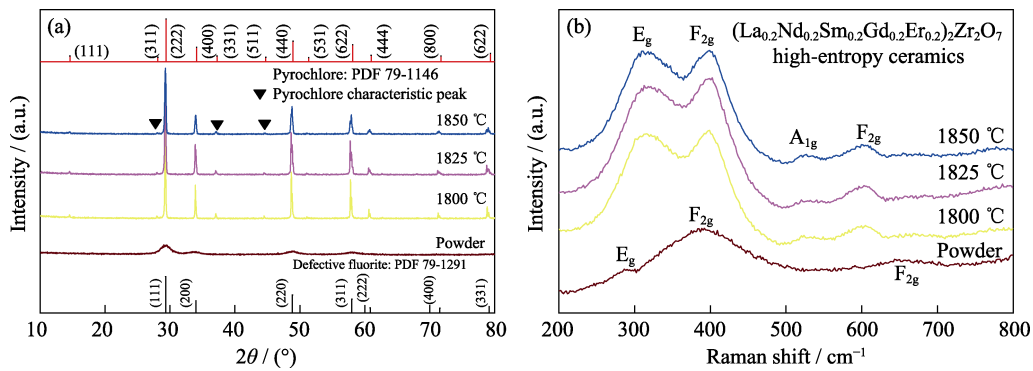


图2 煅烧粉体和不同温度烧结的高熵陶瓷的 XRD 图谱(a)和 Raman 图谱(b)

Fig. 2 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of calcined powder and high-entropy ceramics sintered at different temperatures

主要受  $R_A/R_B$  值的影响<sup>[23]</sup>。若  $R_A/R_B < 1.46$ , A 和 B 位离子排列为紊乱态, 呈现出缺陷萤石结构;  $R_A/R_B = 1.46 \sim 1.78$  时, A 和 B 位离子排列有序, 呈现出烧绿石结构; 当  $R_A/R_B > 1.78$  时, 呈现出单斜结构。对于 La、Nd、Sm、Gd 元素, 当 B 位离子为  $\text{Zr}^{4+}$  时, 其  $R_A/R_{\text{Zr}}$  值在  $1.46 \sim 1.78$ 。而  $R_{\text{Er}}/R_{\text{Zr}} = 1.39$ , 合成的高熵化合物如果是单相, 可能是烧绿石相, 也可能是缺陷萤石相, 其物相的存在形式受制备工艺的影响<sup>[42]</sup>。 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  透明陶瓷在制备过程中也存在这种现象, 其离子半径比( $R_{\text{Gd}}/R_{\text{Zr}}$ )为 1.46, 测试结果显示粉体为缺陷萤石结构, 而块体为烧绿石结构<sup>[44-45]</sup>。

从 XRD 分析结果可以明确制备的纳米粉体和烧结陶瓷皆呈单相结构, 但是由于陶瓷的烧绿石特征峰很弱, 难以表征其结构的有序性, 因此对样品又进行了 Raman 光谱分析。从图 2(b)中可以看出粉体拉曼活性模式有  $E_g + 2F_{2g}$ , 而陶瓷的拉曼活性模式包括  $A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$ <sup>[46]</sup>。从 Raman 光谱可知粉体为缺陷萤石结构, 而烧结陶瓷呈有序性较低的烧绿石结构, 这与 XRD 的结果基本一致。

结合 XRD 和 Raman 分析结果可知, 燃烧法制备高熵粉体, 由于制备温度低、时间短, 再加上高熵效应, 原子间的排列混乱, 不能使 A、B 位原子有序排列, 因此制备的粉体具有缺陷萤石结构。另外, 制备的粉体为纳米尺寸, 比表面积很大, 有利于致密化烧结。经过长时间的高温烧结后, 原子间充分扩散, 体系将向更稳定的烧绿石结构转变, 原子排列更加有序。

### 2.3 陶瓷微观结构分析

图 3(a, d, g)是陶瓷热腐蚀后的表面形貌, 不同温度烧结的透明陶瓷的断裂表面如图 3(b, e, h)所示, 图 3(c, f, i)是对热腐蚀表面的晶粒统计后的尺寸分布图。从热腐蚀表面和断面图可以看出, 陶瓷的晶界和晶粒内部不存在气孔, 制备出无残留气孔是获得透明陶瓷的关键。同样还可以看出, 随着烧结温

度升高, 晶粒尺寸有变大趋势, 尤其从  $1825 \sim 1850$  °C 晶粒尺寸明显长大。使用晶粒分布计算软件对 SEM 图片进行晶粒尺寸统计分析, 可以看出随着烧结温度升高, 晶粒尺寸从  $6.3 \mu\text{m}$  增大到  $8.4 \mu\text{m}$ , 且随温度升高, 晶粒长大趋势更加明显<sup>[47]</sup>。这可能是由于扩散系数随着温度升高而增大, 晶界的扩散速度明显加快的缘故。从烧结陶瓷的断面可以看出, 材料断裂方式为穿晶断裂, 表明晶粒的强度小于晶界的强度, 晶粒之间结合紧密, 结合强度大。

### 2.4 物理性能

图 4 为不同温度烧结的高熵陶瓷的透过率曲线, 插图为透明陶瓷的照片。通过样品可以清晰看见下面的文字, 表明不同温度烧结的高熵陶瓷具有良好的透过率。从透过率曲线也可以看出, 在可见光波段范围内陶瓷的透过率大于 50%, 全波段的最大透过率为 74%(@1730 nm), 该值与一元(或二元)烧绿石透明陶瓷最大透过率(70%~80%)基本一致<sup>[26-31,34]</sup>。与一元烧绿石透过率光谱不同的是, 高熵透明陶瓷的透过率曲线在  $400 \sim 1600$  nm 波长范围内有多个吸收峰, 这是由于三价镧系元素的 4f 层电子为未充满状态, 且被 5s 和 5p 电子层屏蔽, 高熵化后表现出复杂的光谱峰。从吸收峰中可以辨别出某些峰与单元素能级跃迁有关, 比如 590、740 和 810 nm 是 Nd 的电子发生能级跃迁; 1072、1224 和 1368 nm 是 Sm 的能级跃迁; Er 电子从基态跃迁到激发态能量可吸收波长为 380、521 和 1532 nm 的光电子。不同的镧系元素拥有不同的吸收峰, 可以通过调节镧系元素种类来调节吸收峰位置, 从而选择性透过某些波长范围的光, 利用这一功能, 高熵透明陶瓷可以发展为相机滤光片。此外烧绿石  $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  也可以用作发光材料的基体, 通过掺杂实现上转换发光, 高熵透明陶瓷的制备将使掺杂元素种类更加多样, 并且会突破浓度限制, 实现上转换发光<sup>[24,40,48-49]</sup>。在整个波段范围内( $200 \sim 2500$  nm), 不同温度烧结样品的透过



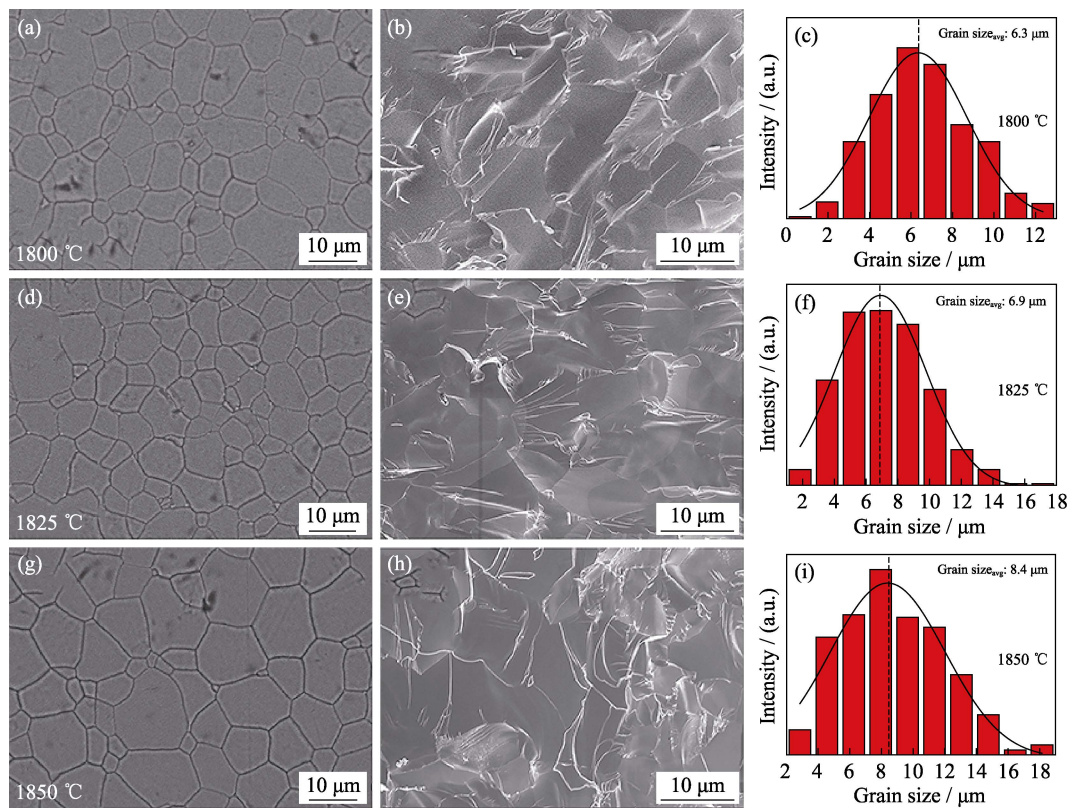


图 3 高熵陶瓷的热腐蚀表面(a, d, g)和断面(b, e, h)的 SEM 照片及晶粒尺寸分布图(c, f, i)

Fig. 3 SEM images of final high-entropy ceramics after hot corrosion (a, d, g), SEM images of fractured final high-entropy ceramics (b, e, h), histograms of grain distribution (c, f, i) of final high-entropy ceramics

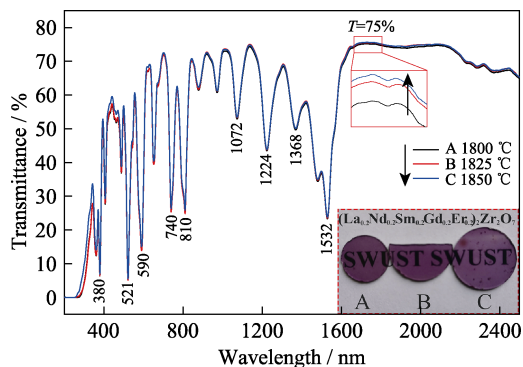


图 4 不同温度烧结的高熵透明陶瓷的透过率光谱和照片  
Fig. 4 Transmission spectra and photo of high-entropy transparent ceramics sintered at different temperatures

率基本一致。在低波段范围内样品透过率相对较低(30%~70%之间), 在高波段范围内样品的透过率相对较高(70%以上), 且透过率随烧结温度升高而略微上升。

图 5 是不同温度烧结陶瓷的性能参数, 从图中可以看出体积密度、晶粒尺寸随烧结温度的升高而增大, 但是增加幅度并不大。样品致密度(与残留气孔对应)是影响透明陶瓷透过率的重要因素, 结合图 4 可以得到, 烧结温度越高, 晶粒长大越快, 陶瓷内气孔越容易排除, 陶瓷致密度越高, 则透过率越

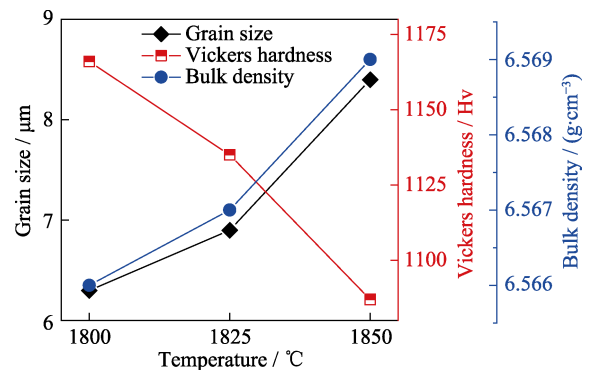


图 5 不同温度烧结的高熵透明陶瓷的晶粒尺寸、维氏硬度和密度  
Fig. 5 Grain sizes, Vickers hardnesses and bulk densities of high-entropy transparent ceramics sintered at different temperatures

高, 所以烧结陶瓷的透过率随烧结温度升高而有所上升<sup>[47]</sup>。此外维氏硬度随烧结温度升高而降低, 这主要是因为晶粒强度小于晶界强度, 所以随烧结温度升高晶粒尺寸增大, 陶瓷硬度降低。

### 3 结论

本研究通过燃烧法制备得到粒径为 8 nm 的高熵纳米晶粉体, 在真空炉中不同温度烧结得到高熵

透明陶瓷。测试结果显示粉体具有缺陷萤石结构, 烧结陶瓷具有有序的烧绿石结构。陶瓷的最大透过率为 74%(@1730 nm), 烧结温度对陶瓷的透过率没有明显影响。由于 A 位是多组元, 透过率曲线上存在大量的吸收峰。通过调节元素种类, 高熵烧绿石透明陶瓷有可能发展为相机滤光片和上转换发光材料。此外, 随烧结温度升高, 晶界进一步扩散导致晶粒尺寸和陶瓷体积密度增大, 而由于晶粒强度小于晶界强度, 陶瓷的维氏硬度有所降低。

## 参考文献:

- [1] FU ZHENGYI, GU JUNFENG, ZOU JI, *et al.* Recent progress in high-entropy ceramic materials. *Materials China*, 2019, **38(9)**: 855–865.
- [2] YEH JIENWEI, CHEN SWEKAI, SUJIE LIN, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6(5)**: 299–303.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, **375**: 213–218.
- [4] NIU CHANGNING, LAROSA CARLYN R, MIAO JIASHI, *et al.* Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys. *Nature Communications*, 2018, **9(1)**: 1363.
- [5] PRAVEEN S, KIM H S. High-entropy alloys: potential candidates for high-temperature applications—an overview. *Advanced Engineering Materials*, 2018, **20(1)**: 1700645.
- [6] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 2017, **122**: 448–511.
- [7] YEH J. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales De Chimie-Science Des Materiaux*, 2006, **31(6)**: 633–648.
- [8] CHUANG MINGHAO, TSAI MINGHUNG, WANG WOEIREN, *et al.* Microstructure and wear behavior of Al<sub>1</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>1</sub> high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 2011, **59(16)**: 6308–6317.
- [9] LI ZHIMING, PRADEEP K G, DENG YUN, *et al.* Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, 2016, **534(7606)**: 227–230.
- [10] BUTLER T M, ALFANO J P, MARTENS R L, *et al.* High-temperature oxidation behavior of Al-Co-Cr-Ni-(Fe or Si) multicomponent high-entropy alloys. *JOM*, 2014, **67(1)**: 246–259.
- [11] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, *et al.* Entropy-stabilized oxides. *Nature Communications*, 2015, **6(1)**: 8485.
- [12] CHELLALI M R, SARKAR A, NANDAM S H, *et al.* On the homogeneity of high entropy oxides: an investigation at the atomic scale. *Scripta Materialia*, 2019, **166**: 58–63.
- [13] LEI ZHIFENG, LIU XIONGJUN, WANG HUI, *et al.* Development of advanced materials via entropy engineering. *Scripta Materialia*, 2019, **165**: 164–169.
- [14] JIANG SICONG, HU TAO, GILD JOSHUA, *et al.* A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, 2018, **142**: 116–120.
- [15] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides. *Materials Research Letters*, 2016, **5(2)**: 102–109.
- [16] BRAIC V, VLADESCU A, BALACEANU M, *et al.* Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **211**: 117–121.
- [17] JIN T, SANG X, UNOCIC R R, *et al.* Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy. *Advanced Materials*, 2018, **30(23)**: 1707512.
- [18] WEI XIAO-FENG, LIU JI-XUAN, LI FEI, *et al.* High entropy carbide ceramics from different starting materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**: 2989–2994.
- [19] YAN XUELIANG, CONSTANTIN LOIC, LU YONGFENG, *et al.* (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>)C high-entropy ceramics with low thermal conductivity. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(10)**: 4486–4491.
- [20] GILD J, BRAUN J, KAUFMANN K, *et al.* A high-entropy silicide: (Mo<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>W<sub>0.2</sub>)Si<sub>2</sub>. *Journal of Materiomics*, 2019, **5(3)**: 337–343.
- [21] MAYRHOFER P H, KIRNBAUER A, ERTELHALER P, *et al.* High-entropy ceramic thin films; a case study on transition metal diborides. *Scripta Materialia*, 2018, **149**: 93–97.
- [22] LIU DA, WEN TONGQI, YE BEILIN, *et al.* Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders. *Scripta Materialia*, 2019, **167**: 110–114.
- [23] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, RAO G V. Oxide pyrochlores—a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, **15(2)**: 55–143.
- [24] TROJAN P J, ZYCH E, KOSIŃSKA M. Fabrication and spectroscopic properties of nanocrystalline La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Pr. Radiation Measurements*, 2010, **45(3)**: 432–434.
- [25] WHITTLE K R, CRANSWICK L M D, REDFERN S A T, *et al.* Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems La<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, **182(3)**: 442–450.
- [26] WANG ZHENGJUAN, ZHOU GUOHONG, JIANG DANYU, *et al.* Recent development of A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system transparent ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, **7(4)**: 289–306.
- [27] SU S J, DING Y, SHU X Y, *et al.* Nd and Ce simultaneous substitution driven structure modifications in Gd<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Zr<sub>2-y</sub>Ce<sub>y</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **35(6)**: 1847–1853.
- [28] LI FEI, ZHOU LIN, LIU JIXUAN, *et al.* High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8(4)**: 576–582.
- [29] HE ZONGSHENG, ZHANG KUIBAO, XUE JIALI, *et al.* Self-propagation high-temperature synthesis of Sm-doped pyrochlores ceramic form and its aqueous durability. *Materials Reports*, 2018, **32(32)**: 247–250.
- [30] SICKAFUS K E, MINERVINI L, GRIMES R W, *et al.* Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, 2000, **289**: 748–751.
- [31] EL-ATWANI O, LIN L M, *et al.* Outstanding radiation resistance of tungsten-based high-entropy alloys. *Science Advances*, 2019, **5(3)**: eaav2002.
- [32] KAREER A, WAITE J C, LI B, *et al.* Low activation, refractory, high entropy alloys for nuclear applications. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **526**: 151744.
- [33] JI YAMING, JIANG DANYU, FEN TAO, *et al.* Fabrication of transparent La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics from combustion synthesized powders. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40(3)**: 553–559.
- [34] ZHAO WENWEN, ZHANG KUIBAO, LI WEIWEI, *et al.* Fabrication and optical properties of transparent LaErZr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic with high excess contents of La and Er. *Ceramics International*, 2019, **45(9)**: 11717–11722.
- [35] WANG ZHENGJUAN, ZHOU GUOHONG, QIN XIANPENG, *et al.* Fabrication and phase transition of La<sub>2-x</sub>Lu<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, **34(15)**: 3951–3958.
- [36] WANG ZHENGJUAN, ZHOU GUOHONG, ZHANG FANG, *et al.* Fabrication and properties of La<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> transparent ceramics.

- Journal of Luminescence*, 2016, **169**: 612–615.
- [37] YI HAILAN, ZOU XIAOQING, YANG YAN, *et al.* Fabrication of highly transmitting LaGdHf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(12): 4120–4122.
- [38] ZHOU GUOHONG, WANG ZHENGJUAN, ZHOU BOZHU, *et al.* Fabrication of transparent Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics via vacuum sintering. *Optical Materials*, 2013, **35**(4): 774–777.
- [39] HU Y L, BAI L H, TONG Y G, *et al.* First-principle calculation investigation of NbMoTaW based refractory high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **827**: 153963.
- [40] ZHANG GUANGRAN, MILISAVLJEVIC IVA, ZYCH EUGENIUSZ, *et al.* High-entropy sesquioxide X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> upconversion transparent ceramics. *Scripta Materialia*, 2020, **186**: 19–23.
- [41] CHEN XIANQIANG, WU YIQUAN. High-entropy transparent fluoride laser ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **103**(2): 750–756.
- [42] ZHANG KUIBAO, LI WEIWEI, ZENG JIANJUN, *et al.* Preparation of (La<sub>0.2</sub>Nd<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.2</sub>Gd<sub>0.2</sub>Yb<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> high-entropy transparent ceramic using combustion synthesized nanopowder. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **817**(15): 153328.
- [43] LI WEIWEI, ZHANG KUIBAO, ZHAO WENWEN, *et al.* Vacuum sintering and optical properties of Gd<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> transparent ceramics using combustion synthesized nanopowders. *Optical Materials*, 2020, **100**: 109622.
- [44] LI WEIWEI, ZHANG KUIBAO, XIE DAYAN, *et al.* Characterizations of vacuum sintered Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> transparent ceramics using combustion synthesized nanopowder. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(4): 1665–1670.
- [45] LEE Y H, SHEU H S, DENG J P, *et al.* Preparation and fluorite–pyrochlore phase transformation in Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **487**: 595–598.
- [46] GLERUP M, NIELSEN O F, POULSEN F W. The structural transformation from the pyrochlore structure, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, to the fluorite structure, AO<sub>2</sub>, studied by raman spectroscopy and defect chemistry modeling. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **160**(1): 25–32.
- [47] ZOU XIAOQING, ZHOU GUOHONG, YI HAILAN, *et al.* Fabrication of transparent Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic from combustion synthesized powders. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**: 929–932.
- [48] GUPTA S K, REGHUKUMAR C, SUDARSHAN K, *et al.* Orange-red emitting Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>3+</sup>: structure-property correlation, optical properties and defect spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2018, **116**: 360–366.
- [49] TROJAN-PIEGZA J, BRITES C D S, RAMALHO J F C B, *et al.* La<sub>0.4</sub>Gd<sub>1.6</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:0.1%Pr transparent sintered ceramic—a wide-range luminescence thermometer. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8**: 7005–7011.