

高熵化透明陶瓷研究进展

韩文瀚^{1,2}, 朱兴华³, 承 刚³, 郭 浩¹, 李诗睿¹, 顾博森¹, 卢开雷^{1,2}, 卢铁城^{1,2,4}, 叶昱成⁵, 齐建起^{1,2,4}

(1. 四川大学物理学院, 成都 610064; 2. 高能量物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064; 3. 四川文理学院, 四川 达州 635000; 4. 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064; 5. 香港大学李嘉诚医学院, 香港 999077)

摘 要: 透明陶瓷作为一种具有优异理化性能的结构功能一体化材料, 多年来已在诸多领域替代传统透明材料进行使用, 如固态照明、高功率固体激光器、高密度屏蔽窗口、光学元件及光电器件等, 而近年来高熵陶瓷的研究为透明陶瓷的进一步发展提供新思路。透明陶瓷高熵化使其可利用高的构型熵来改善或提升其力、热、光学等性能, 从而实现更多领域、更深层次的功能化应用。综述了作为高熵透明陶瓷潜在结构的几种陶瓷体系的结构、制备、性能和应用进展, 详细介绍了当前透明陶瓷高熵化研究的现状, 并对其未来的发展及应用进行展望。

关键词: 透明陶瓷; 高熵化; 光功能材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0945-28

网络出版时间: 2024-02-21



陶瓷高熵化研究进展, 并对高熵透明陶瓷未来的发展进行了展望。

1 陶瓷透明化与高熵化概述

自 20 世纪 50 年代末, Coble 等开发第 1 块半透明 Al_2O_3 陶瓷^[1]以来, 陶瓷材料的发展便步入了透明化研究阶段, 几十年间陆续出现了应用于固态照明、高功率固体激光器、高密度屏蔽窗口、高质量光学元件及光电器件等领域的透明陶瓷功能材料, 极大的丰富了多晶陶瓷材料在力、热、光学领域的应用场景^[2-4]。作为透明陶瓷领域的主流结构体系, 氟化物、倍半氧化物、石榴石、钙钛矿、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 等陶瓷材料逐渐从纯相单组分向元素掺杂和多相多组分发展。自 2015 年 Rost 等在对陶瓷的多组分设计时观察到构型熵驱动多相混合物和单项固溶体之间的可逆相变^[5], 陶瓷材料高熵化研究受到广泛关注。很快, 2020 年前后陆续报道出各种体系透明陶瓷材料实现高熵化的研究成果^[6-11], 应用场景覆盖激光增益介质、WLED 照明、隔热窗口等领域。透明陶瓷高熵化发展历程如图 1 所示。本文简述了高熵透明陶瓷的几种潜在陶瓷体系的结构、制备、性能和应用进展, 详细介绍了此前透明

1.1 透明陶瓷概述

陶瓷材料在传统的成型和烧结过程中会引入大量的气孔和杂质, 少量接近或大于可见光波长尺度的散射中心即可对可见光的入射和传播造成极大的影响, 从而在陶瓷内部发生相当严重的折射和散射现象^[12]。直到 20 世纪 50 年代末, Coble 成功制备出第 1 块半透明 Al_2O_3 陶瓷^[1], 将“陶瓷不透明”的传统观念打破, 开辟出 1 个陶瓷制备和应用的全新领域。目前为止, 透明陶瓷一般评判的标准为: 经研磨抛光后厚度 1 mm 的陶瓷放置于纸张文字上方, 能清晰看清透明陶瓷下方的文字; 可见光波段透过率低于 40% 的称为半透明陶瓷, 高于 40% 的称为透明陶瓷^[13-14]。

相较于其它具有可见光透过性能的材料, 如单晶、玻璃等, 透明陶瓷具有诸多优势。例如, 单晶的生产周期长, 成本高昂且难以实现大批量生产; 而玻璃的强度硬度和耐热震性能较差。高质量的透明陶瓷不仅具有媲美单晶的透过率, 还具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀和耐磨损等特点, 且相对

收稿日期: 2023-08-31。 修订日期: 2023-10-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目(U21A20441); 四川大学-达州市人民政府战略合作项目(2021CDDZ-02)。

第一作者: 韩文瀚(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 叶昱成(2000—), 男, 博士研究生。

齐建起(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-08-31. Revised date: 2023-10-14.

First author: HAN Wenhan (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 1010393029@qq.com

Correspondent author: YE Yucheng (2000—), male, Doctorial candidate.

QI Jianqi (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 1005636408@qq.com; qijianqi@scu.edu.cn

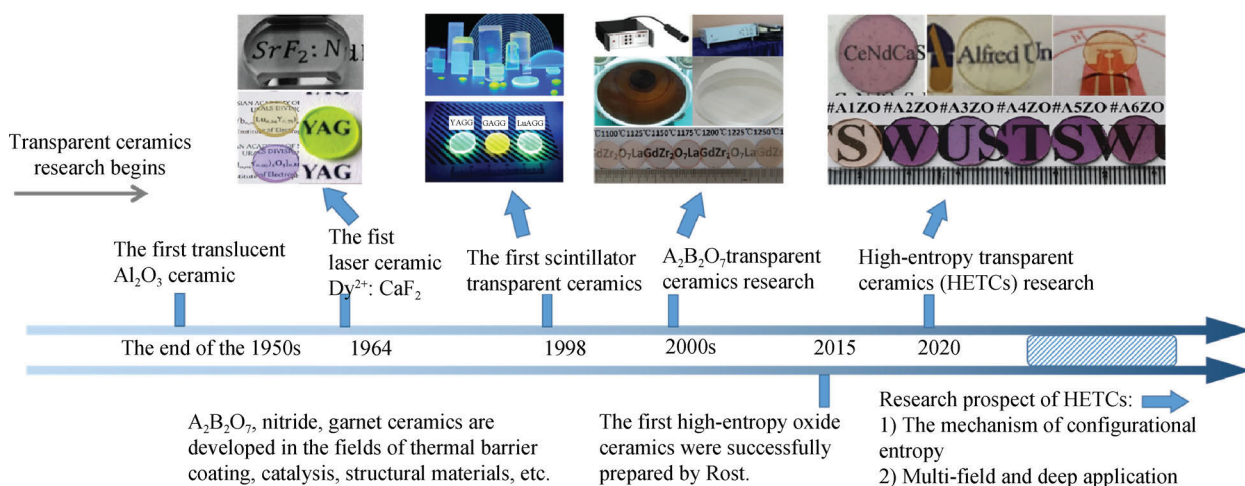


图1 透明陶瓷高熵化研究进展

Fig. 1 Research progress of high-entropy transparent ceramics

简单的制备工艺、低廉的成本和较短的制备周期，更有利于实现透明陶瓷的大批量生产。近年来，透明陶瓷逐渐成为新一代无机透明材料，以替代单晶、玻璃等，应用于防护窗口、固体激光、固态照明、光电器件甚至生物医疗等军民领域^[2-4]。

理论上，透明陶瓷的透过光强可表示为以下公式^[15]：

$$I_T = I_0(1-R)^2 e^{-(\alpha + \text{Sim} + \text{Sop})t} \quad (1)$$

其中： I_T 为透射光强； I_0 为入射光强； α 为光吸收系数；Sim为光散射系数；Sop为光折射系数； t 为样品厚度； $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$ ，为表面反射率。在同种材料

中，其折射率 n 可被测定，因此，由式(1)可以得出，为提高陶瓷的透明度，必须降低光吸收系数 α 、散射系数Sim和折射系数Sop。然而，由于 α 为材料的固有属性，通过减少气孔和杂质等缺陷来减小Sim和Sop成为了提高透过率的重要方法。因此，陶瓷材料透明化在结构设计、原料选择以及制备工艺上都有着不同于一般的标准。从材料结构设计层面，较宽的禁带和立方相的晶体结构是保证可见光避免被吸收和散射(双折射)的根本^[16]。原料的粒径对透过率有一定影响，理论上原料粒径越小，则材料颗粒间的气孔越小，在陶瓷的致密化过程中原子间的扩散性更强，利于气孔的排出。然而，研究表明原料颗粒的粒度过小会发生团聚现象，使原料粉吸附空气中的杂质，严重的团聚现象将在陶瓷烧结过程中形成无法排除的闭合气孔，从而影响陶瓷的透过率^[17-18]。在制备过程中，在保持材料的高纯度的同时，消除可能产生的散射中心并将陶瓷高度致

密化，是陶瓷透明化研究的重点。

对于氟化物、倍半氧化物、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 等诸多透明陶瓷主流结构体系，几十年里已经发展出成熟且各具特色的制备工艺。在粉体合成方面，固相法、燃烧法、共沉淀法等可以实现小尺寸、低团聚、高均匀度的合成工艺，以满足不同陶瓷体系在各自烧结条件下对粉体的要求。在陶瓷烧结方面，真空烧结、热压烧结、等离子体烧结、冷烧结等工艺成为主流，不同的烧结方式以权衡热处理条件与致密化程度，从而达到各种应用场景下对透明陶瓷理化性能的要求^[19]。

1.2 陶瓷材料高熵化引入

陶瓷材料高熵化的概念最初在Rost等在2015年提出，认为陶瓷多组分设计带来的高构型熵可以驱动多相混合物和单项固溶体之间的可逆相变^[5]。此后，高熵陶瓷的设计主要围绕着多组分带来的原子尺度结构变化进行，并尝试从高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应等角度入手。这4种效应是从高熵合金的研究引入至陶瓷领域，然而构型熵的变化对于陶瓷材料的制备和性能研究目前还不够充分。因此，下面仅对这4种效应进行描述。

熵是热力学中用来描述系统混乱度的物理量，高熵代表着系统的无序程度高。高熵效应是指在一个系统中，随时间推移，系统的无序程度逐渐增加的现象，即熵增过程。

晶格畸变效应是指晶体结构中原子位置的畸变对材料性质的影响。在高熵陶瓷中，复杂的组分极易导致晶格畸变的发生，从而导致晶体内部产生更

多的缺陷、应力。晶格畸变可以通过控制加工条件来改变材料的性能,为材料的设计和制备提供新的思路和方法。

通常情况下,材料组分从高浓度区域向低浓度区域扩散。而迟滞扩散效应是指在材料中,当外部条件发生变化时,材料的扩散行为不仅取决于当前条件,还受到之前历史状态的影响。常见于一些具有非均匀结构或非线性质性的材料中。迟滞扩散效应的研究对于了解材料的动力学行为、设计新型材料以及优化材料的性能具有重要意义。

“鸡尾酒”效应指当元素的混合比例相近时,组分间会互相影响,使得材料的性质比单一组分更为复杂和多样化。这种效应是由于高熵材料的晶粒尺寸和分布、晶格畸变、缺陷等因素的复杂相互作用所致。这 4 种效应都是围绕着复杂组分的原子排列充分随机和无序的情况下提升材料性能。合理利用这 4 种效应,优化高熵陶瓷的设计思路和制备工艺,从而进一步得到具有出色的力学性能、高温稳定性和抗腐蚀性能的高熵材料。

高熵陶瓷在 Zhang 等的工作中被定义为主组分

不少于 4 种阳离子或阴离子的单相陶瓷^[20]。该定义基于热力学中熵的概念,根据 Boltzmann 统计,系统的熵表示为:

$$S = k \ln \Omega \quad (2)$$

式中: k 为 Boltzmann 常数,与摩尔气体常数 R 有关($R=1.38 \times 10^{13} \text{ J/K}$); Ω 为宏观状态中包含的微观状态数。由式(2)可以看出,系统的熵值随着系统微观状态数的增加而增大,即熵是系统微观状态数的度量。对于理想的晶体材料(不考虑缺陷),系统的熵主要由原子排列的构型熵决定。根据 Zhang 在关于高熵材料综述中的推导,得到对于由 n 种原子组成的理想固溶体,其构型熵计算公式为^[21]:

$$S_{\text{conf}} = -R[c_1 \ln c_1 + c_2 \ln c_2 + \dots + c_n \ln c_n] = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (3)$$

其中: c_i 为某组分在材料中的摩尔浓度。根据极值定理,当 $c_1=c_2=\dots=c_n$ 时系统的熵达到最大值,为 $R \ln n$ 。从式(3)可以看出,对于理想的固溶体,其组成的原子种类越多,含量越接近,构型熵就越高,如表 1 所示。

表 1 材料中等含量主组分数所对应的构型熵 S_{conf} ^[21]

Table 1 Configurational entropy (S_{conf}) corresponding to the principal components of the medium content of the material^[21]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S_{conf}/R	0	0.069	1.1	1.39	1.61	1.79	1.96	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49	2.57

高熵陶瓷近些年来发展出众多体系,从组成元素角度可以分为硼化物、碳化物、氮化物、氧化物、氟化物等;从结构角度可以分为岩盐、萤石、石榴石、钙钛矿等体系^[22-23]。高熵化在力学、热学等层面对材料理化性能的提升使得各体系材料在结构陶瓷、热障涂层、储能、催化、热电材料等领域有更全能、更深入的应用前景。

2 高熵透明陶瓷主流体系研究进展

高熵陶瓷相关研究已实现诸多成果^[24-28],而透明陶瓷高熵化也受到了广泛关注。透明陶瓷材料对结构设计和制备工艺要求苛刻,若考虑高熵化对材料组成元素的限制,高熵透明陶瓷材料体系的选择将受到挑战。广泛认为,各向同性的结构和合适的禁带宽度是陶瓷透明化的前提条件,考虑到多组分的引入不能使晶体结构产生过大的相变,往往需要在同族或同系中选择元素^[29]。因此,在众多的高熵陶瓷体系中,目前氟化物体系(XF_2)和氧化物中的倍半氧化物(X_2O_3)、石榴石结构($\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$)、钙钛矿结

构(ABO_3)和缺陷萤石/烧绿石结构($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$)有望实现透明陶瓷高熵化。上述体系的晶体结构以及相应透明陶瓷样品照片如图 2 所示。在这些结构体系中,当前已有氟化物、倍半氧化物和 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 体系的透明陶瓷已成功实现高熵化,尤其在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 体系中高熵透明陶瓷已有结构层面上更进一步的研究,具体内容讨论如下。

2.1 氟化物体系

2.1.1 氟化物透明陶瓷的制备及应用 氟化物透明陶瓷相较于氧化物体系具有独特优势,例如较宽的透过率谱(波长达 $7 \mu\text{m}$),较低的折射率和声子截止频率,以及制备过程中较低的热处理温度^[35]。较低的热处理温度使其具有致密化更易且烧结可选方式更多的特点,结合物理性能上的这些优势,氟化物透明陶瓷作为光学元件、固体激光及固态照明等领域有不错的应用前景。首例氟化钙透明陶瓷在 1964 年由 Hatch 等报道,其采用热压烧结工艺成功制备出 Dy^{2+} 掺杂 CaF_2 固体红外激光器(波长 $2.36 \mu\text{m}$)^[36]。在接下来的几年中, MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 和 BaF_2 透

明陶瓷被陆续合成^[37–38], 但由于与镧系离子较大的半径差, MgF_2 在固体激光领域的发展受到限制^[39],

成本更低且镧系离子掺杂后晶格畸变较小的 CaF_2 透明陶瓷在此后有了更大的发展。

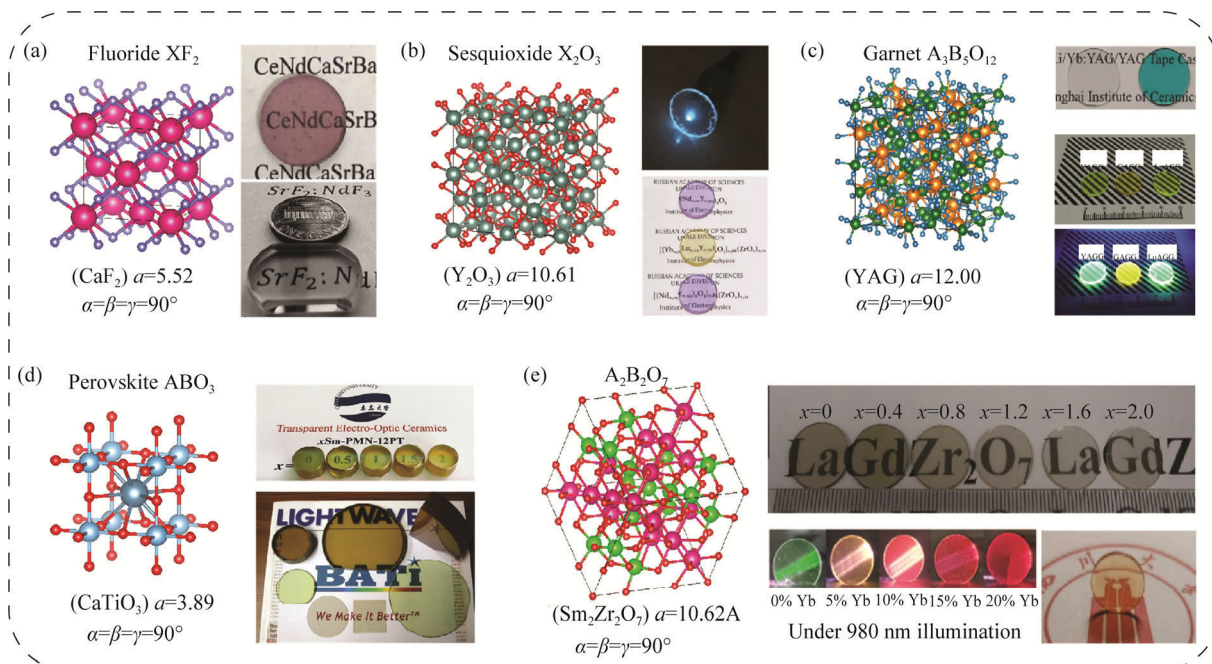


图2 高熵透明陶瓷潜在体系结构及样品^[30–34] (a) 氟化物 XF_2 , (b) 倍半氧化物 X_2O_3 , (c) 石榴石结构 $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, (d) 钙钛矿结构 ABO_3 , (e) 烧绿石/缺陷萤石结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

Fig. 2 Structures and samples of high-entropy transparent ceramic potential candidates^[30–34]. (a) Fluoride XF_2 , (b) Sesquioxide X_2O_3 , (c) Garnet $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$, (d) Perovskite ABO_3 , (e) $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

氟化物透明陶瓷的烧结主要方式是将纯净且均匀的氟化物粉末与掺杂物质充分混合, 在完成素坯成型后, 进行如热压(HP)、等离子体烧结(SPS)、冷烧结、真空烧结等^[40–43]。抑制晶粒生长的热压烧结和等离子体烧结成为了氟化物透明陶瓷的主要烧结方式。然而, 这2种烧结方式存在以下缺陷: 其在烧结过程中会引入碳元素的扩散污染。碳污染源于烧结工艺中常用的石墨模具, 在剧烈的烧结过程中,

碳元素将会扩散至陶瓷材料中, 并在晶界处聚集, 成为严重的散射中心^[44–45]。2017年, Wang等使用Mo箔将陶瓷素坯与石墨模具隔离, 成功解决了碳污染问题^[46]。如图3所示, 使用Mo箔后, 从透明陶瓷样品照片中明显看出杂质减少, 可见光波段的透过率也有明显提高, 在300 nm波长下, 透光率从8%提高到54%, 在1100 nm波长下, 透光率从63%提高到86%。XPS和Raman光谱共同证实了碳污染

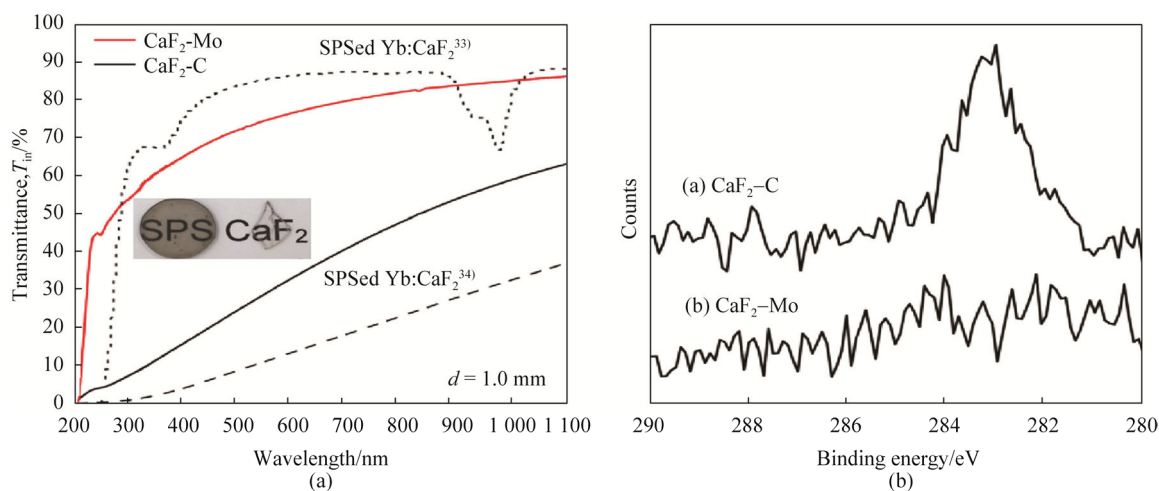


图3 SPS烧结 CaF_2 透明陶瓷使用 Mo 箔前后的(a) 透过率和(b) XPS^[46]

Fig. 3 (a) Transmittance and (b) XPS of SPS sintered CaF_2 transparent ceramics with or without Mo foil^[46]

的减少,除此之外,更大的晶粒生长同时印证了晶界处碳元素的聚集减少。除这 2 种烧结方式外,近些年冷烧结技术逐渐成熟。2022 年, Liu 等^[47]采用 150 °C 辅以 600~1 050 MPa 单轴压力的冷烧结工艺,成功制备了在 2.1 μm 处最大透过率 90.2% 的 LiF 透明陶瓷,得到的透明陶瓷样品的 Vickers 硬度(1.36 GPa)和抗压强度(382 MPa)远高于传统的高温烧结工艺。2023 年, Xia 等^[48]利用共沉淀法制备出纳米 CaF_2 粉体,对陶瓷素坯进行 80 MPa 预压和 500 MPa 恒压处理,以 10 °C min^{-1} 的加热速率,在 350 °C 保持 60~180 min,最后将样品在 70 °C 的环境中干燥,得到了高光学质量的 CaF_2 透明陶瓷。相较高温烧结,冷烧结具有更低的热处理温度,有利于抑制晶粒生长。

长时间以来,氟化物透明陶瓷的研究主要集中在功能性上,尤其以光学性能为主。Samuel 等在 2011 年成功完成了 Eu 掺杂的 CaF_2 透明陶瓷的制备和光学性能表征^[49],利用水热法合成粉体,通过冷等静压和烧结过程成功制备出 Eu 掺杂的 CaF_2 透明陶瓷材料[Eu 含量为 0.1% (摩尔分数)、3% 和 10%]。如图 4 所示,合成的系列 CaF_2 透明陶瓷在可见光波段均有较高的透过率,在波长 600 nm 处的透过率超过 80%。在光致发光的表征中,可看出高浓度的离子掺杂能进一步提高发光强度;分析不同 Eu 离子浓度掺杂 CaF_2 透明陶瓷的吸收和发射峰时,发现在较低的掺杂量时, Eu^{2+} 为主要存在形式;而当掺杂量从 0.1% 增加到 3% 时, Eu^{3+} 为主要存在形式。

2023 年 Xia 等通过超低温冷烧结工艺制备出 CaF_2 透明陶瓷在可见波段最高达到 75% 的透过率,如图 5 所示^[48],文中分别进行了添加 $\text{HCl}(\text{CaF}_2\text{-HCl})$ 、未添加 $\text{HCl}(\text{UD-CaF}_2\text{-HCl})$ 和脱氧状况下 ($\text{Deox-CaF}_2\text{-HCl}$) 3 种 CaF_2 透明陶瓷的制备。相比之下, $\text{CaF}_2\text{-HCl}$ 透明陶瓷的透过率明显更高,认为是盐酸在烧结过程中发挥作用。图 5c 给出了 $\text{CaF}_2\text{-HCl}$ 致密化过程示意图,材料制备时在晶界附近形成的氟离子空位将会诱导 O^{2-} 向晶体表层的八面体位置附着,从而形成缺陷中心,阻碍晶界扩散和致密化进程。 HCl 会与表面离散的 O^{2-} 发生反应,并加速 Ca^{2+} 的溶解,从而在剥离 O^{2-} 的同时在晶界上产生更多的缺陷,以促进晶界扩散及晶体的致密化。基于氟化物透明陶瓷的冷烧结工艺, Xia 等构建出的一种具有更好的导热性和稳定性的色彩转换策略,将在下一代高功率 WLED 中有巨大的应用潜力。

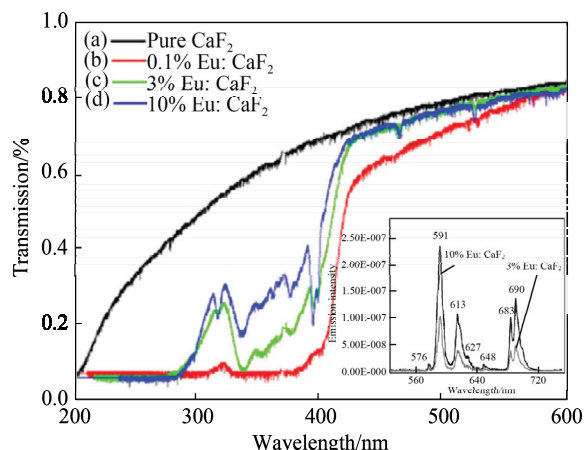


图 4 Eu 不同掺杂量的 CaF_2 透明陶瓷可见光波段透过率和光致发光光谱(插图)^[49]

Fig. 4 Transmittance and photoluminescence spectrum of CaF_2 transparent ceramics with different Eu doping concentrations (illustration)^[49]

2.1.2 氟化物透明陶瓷高熵化 根据已有的研究工作,氟化物透明陶瓷中的阳离子通常为 Li、Mg、Ca、Sr、Ba 和众多稀土阳离子(包含 Y 和镧系元素)^[50-53]。2020 年, Chen 等在不改变原始立方萤石结构的情况下,将高达 50% 的 Ce 离子掺杂到 BaF_2 主体中,并成功制备出在可见波段 70% 以上透过率的高透明陶瓷,如图 6 所示^[54]。因此,拥有立方相萤石结构的氟化物体系中的部分材料在进行高浓度离子掺杂时依旧可以保持单项固溶体的能力,氟化物透明陶瓷也被广泛认为是一种可被高熵化的潜在候选材料。

首项透明陶瓷高熵化工作为 Chen 等在 2019 年报道的氟化物高熵透明陶瓷 CeNdCaSrBaF_{12} ,如图 7 所示^[6],文中采用液相法合成粉体,在 500 °C 的氩气气氛下焙烧 5 h,然后在 70 MPa、700 °C/750 °C 条件下进行 2 h 真空热压(VHP)。最终成功得到了在 1 000 nm 处最大约 60% 透过率的高熵透明陶瓷样品。XRD 的结果表明, CaSrBaF_{12} 形成了单相萤石结构固溶体。SEM 和 EDS 分析显示,材料中形成了平均尺寸约为 20 μm 的晶粒,已高度致密化,无明显的元素偏析现象。在光致发光性能方面,观察到该材料在 440 nm 和 1 057 nm 处存在发射光。

基于以上研究,考虑到氟化物在元素选择上极大的自由度和材料本身较强的固溶能力,且可以实现更多新的元素设计的固溶系统,认为氟化物是透明陶瓷实现高熵化的一个很好的体系。尤其是将所需发光离子任意掺杂进类似基质中,都可以实现氟化物透明陶瓷的高熵化。

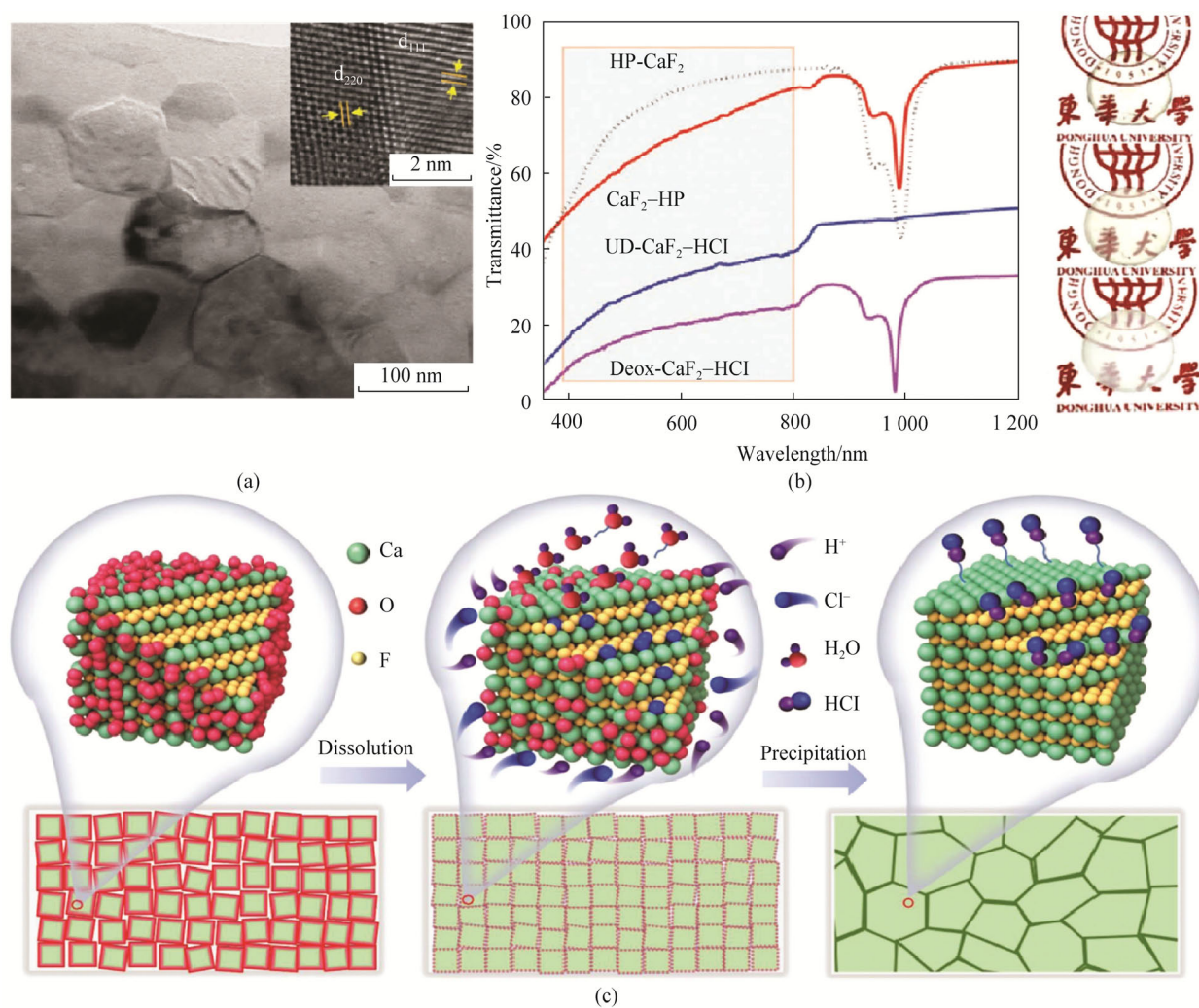


图5 冷烧结工艺制备的 CaF_2 透明陶瓷 (a) $\text{CaF}_2\text{-HCl}$ 纳米陶瓷透射电子显微镜照片及 HRTEM, (b) $\text{CaF}_2\text{-HCl}$, UD- $\text{CaF}_2\text{-HCl}$, Deox- $\text{CaF}_2\text{-HCl}$ 陶瓷透过率及样品, (c) 酸介导的冷烧结致密化过程示意图^[48]

Fig. 5 CaF_2 transparent ceramics prepared by cold sintering process (a) TEM of $\text{CaF}_2\text{-HCl}$ nanoceramics, (b) the transmittance and samples of $\text{CaF}_2\text{-HCl}$, UD- $\text{CaF}_2\text{-HCl}$ and Deox- $\text{CaF}_2\text{-HCl}$, (c) schematic diagram of acid-mediated

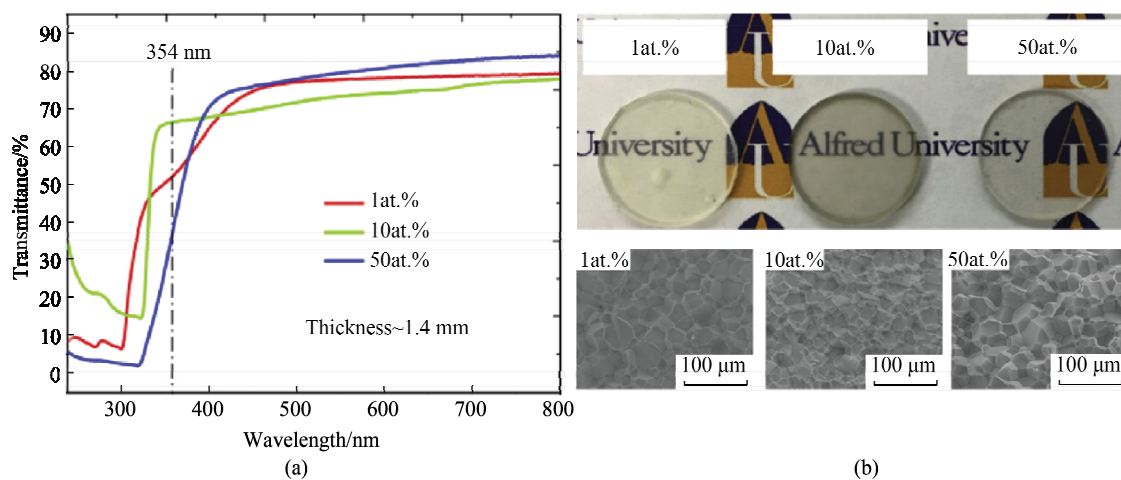


图6 不同浓度 Ce 离子掺杂的 BaF_2 透明陶瓷的 (a) 透过率、(b) 样品照片和微观形貌^[54]

Fig. 6 (a) Transmittance, (b) Samples and microscopic morphology of BaF_2 transparent ceramics doped with different Ce concentrations^[54]

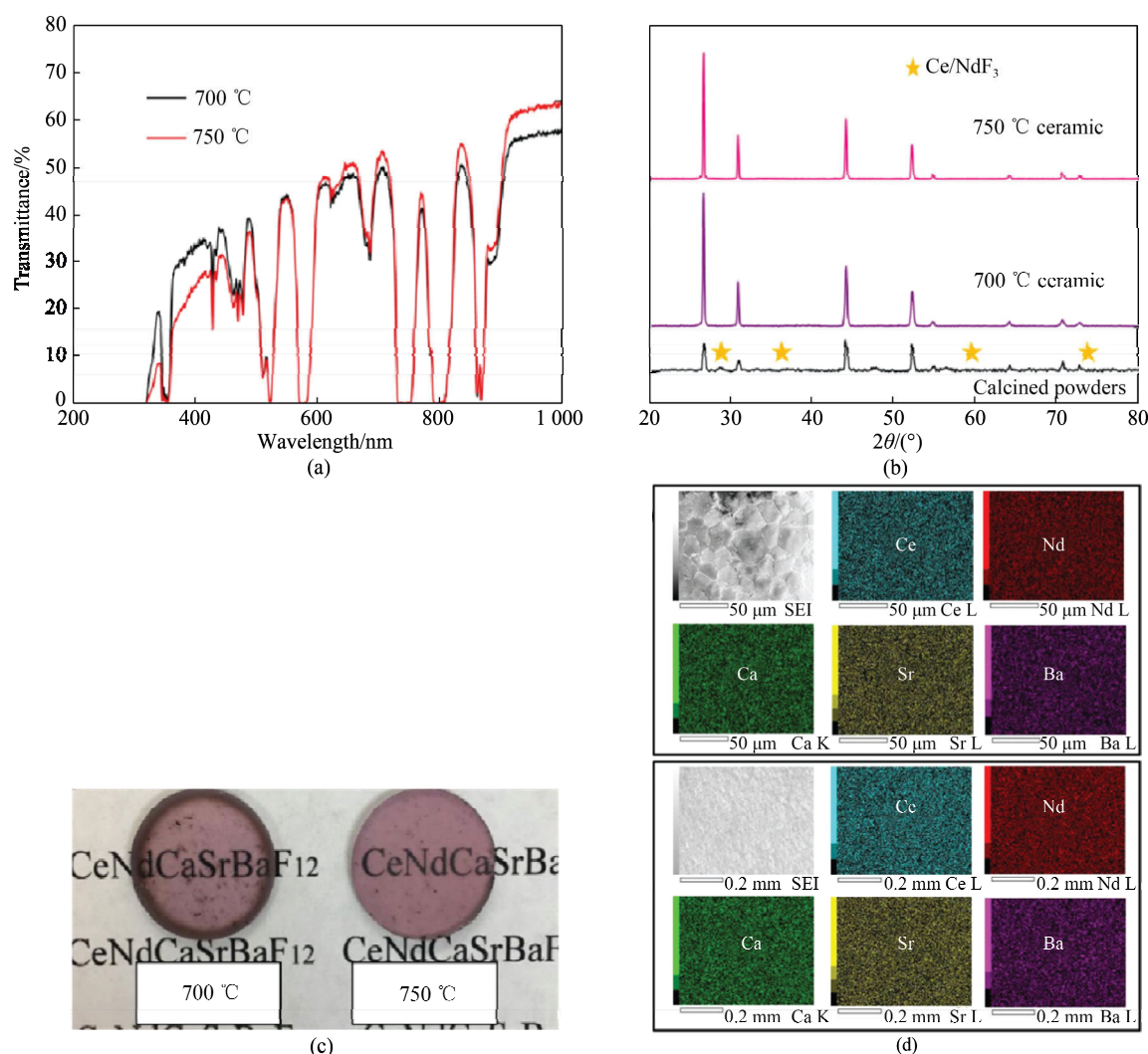


图 7 CeNdCaSrBaF₁₂ 高熵透明陶瓷 (a) 可见-近红外波段透射率, (b) XRD 分析, (c) 不同烧结温度下的样品照片, (d) SEM 和 EDS 分析^[6]

Fig. 7 (a) Transmittance, (b) XRD analysis, (c) samples at different sintering temperatures and (d) SEM and EDS analysis of CeNdCaSrBaF₁₂ high-entropy transparent ceramics^[6]

2.2 倍半氧化物体系

2.2.1 倍半氧化物透明陶瓷的制备及应用 与当前主流固体激光晶体相比(YAG 等), 具有较高热导率、较低声子能量以及更高主阳离子元素含量的倍半氧化物单晶, 在高功率固体激光器^[55-57]、闪烁体^[58-59]、温度传感器^[60]、磁光材料^[61]等领域有更好的应用前景。然而倍半氧化物极高的熔点使得单晶的加工极其困难, 相比之下, 将倍半氧化物制备成多晶透明陶瓷可降低数百摄氏度的热处理温度, 使得倍半氧化物透明化成本大幅降低^[62-63]。首次报道的倍半氧化物透明陶瓷, 由 Greskovich 等在 1973 年将 89% (摩尔分数) 的 Y₂O₃、10% 的 ThO₂ 和 1% 的 Nd₂O₃ 充分混合后制备而成, 并对该材料作为固体激光晶体进行了系列表征^[64]。此后, 倍半氧化物透明陶瓷被广泛研究, 研究方向集中在改变材料基质或掺杂元素, 从而实现力学、热学和光学性能

上的提升。

倍半氧化物透明陶瓷的粉体合成是烧结出高质量透明陶瓷的重要环节。当前主流的方法有共沉淀法和固相法等^[65-71]。共沉淀法具有制备粉体颗粒尺寸均匀、反应充分等优点, 但因较低的产量和难以精确控制粉体中不同原料的比例而备受争议。相比之下, 将原料粉末通过球磨等方式进行简单混合的固相法成为了主流粉体制备方法; 简便的工艺和容易控制的化学计量比, 便于研究者在透明陶瓷中进行元素掺杂与烧结助剂研究。

在陶瓷烧结阶段, 热压烧结和 HIP 烧结具有爬升速度快、机械压力大、保温时间短等优点, 这些优点能很好的限制晶粒尺寸。Tokurakawa 等在 2008 年通过粉体简单混合的方式成功演示了基于 Yb³⁺:Lu₂O₃ 和非掺杂 Y₂O₃ 透明陶瓷的锁模激光操作^[72]。在中心波长为 1 032 nm 处获得了平均功率为

320 mW 的 65 fs 脉冲, 带宽为 18.9 nm, 约为增益材料的荧光光谱带宽的 1.45 倍。此后, 该团队又报道了由 LD 泵浦源直接作用的 $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷增益介质振荡器^[73], 产生出的平均功率为 1.5 W 的 66 fs 脉冲和平均功率为 1 W 的 53 fs 脉冲。从 $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷中也获得了平均功率为 540 mW 的 68 fs 脉冲。

2012 年, Bagayev 等成功制备出 Y_2O_3 基透明陶瓷, 作为一种有潜力的激光宽带增益介质^[74], 如图 8 所示, 文中以 Lu_2O_3 、 Sc_2O_3 和 ZrO_2 为烧结助剂,

制备出在可见–近红外波段透过率大于 80% 的透明陶瓷, $(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3$, $[(\text{Nd}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$ 和 $[(\text{Yb}_{0.01}\text{Lu}_{0.24}\text{Y}_{0.75})_2\text{O}_3]_{0.88}(\text{ZrO}_2)_{0.12}$ 3 种陶瓷样品的透过率在近红外波段最高分别可达 81.34%、81.4% 和 80.57%。作为烧结助剂的 Lu_2O_3 、 Sc_2O_3 、 Lu_2O_3 和 ZrO_2 在掺杂进入 $\text{Nd}(\text{Yb}):\text{Y}_2\text{O}_3$ 陶瓷后, 可以降低晶粒尺寸(约为 1 μm)和孔隙含量, 直至陶瓷完全致密化。这些烧结助剂也使得 $\text{Nd}^{3+}({}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2})$ 的发射带宽扩大到 40 nm, $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2})$ 的发射带宽扩大到 60 nm。

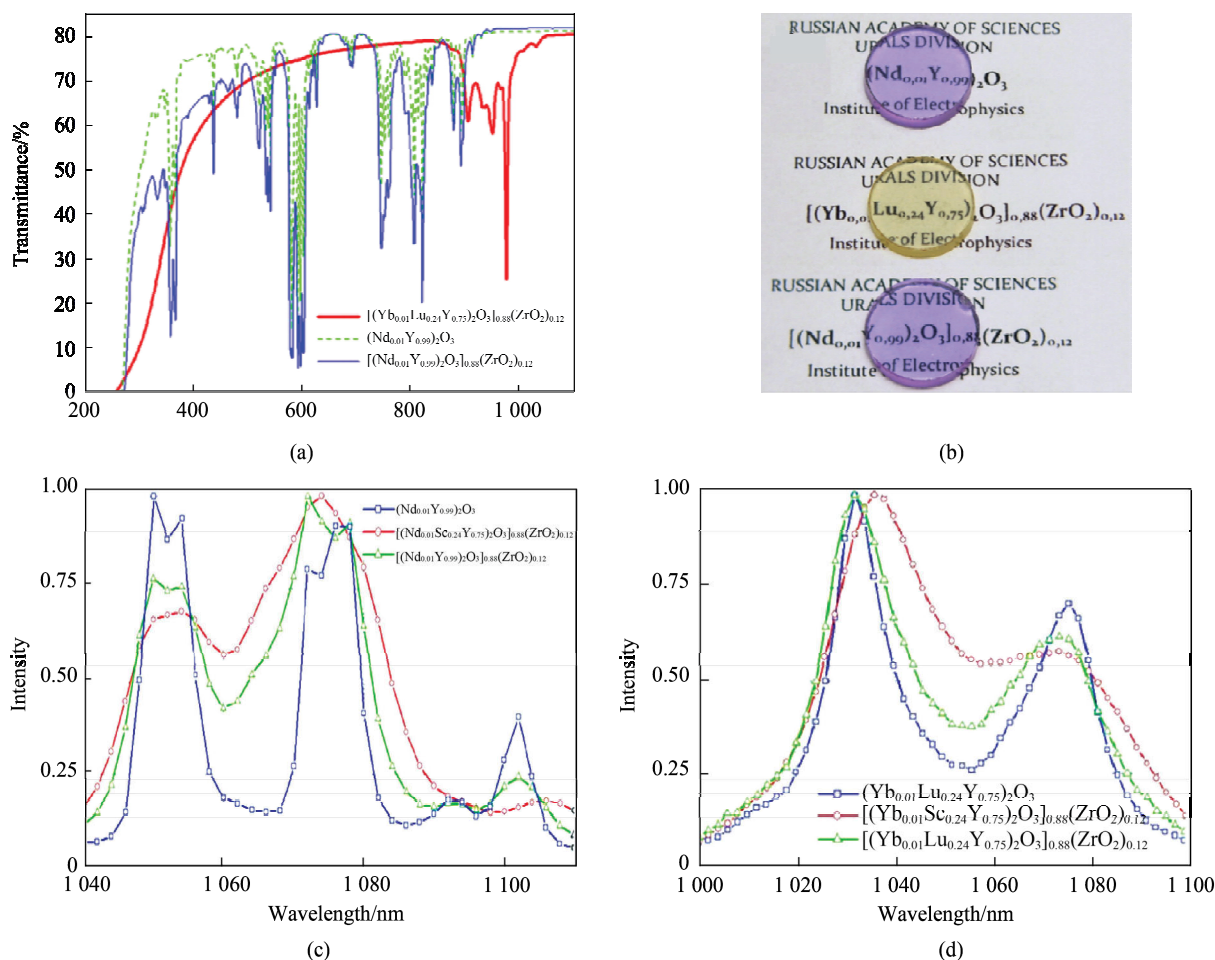


图 8 稀土离子掺杂的 Y_2O_3 基透明陶瓷 (a) 透过率, (b) 透明陶瓷样品照片和(c) (d) 发射谱^[74]

Fig. 8 (a) Transmittance, (b) Samples, and (c) (d) Emission spectrum of Rare-earth doped Y_2O_3 transparent ceramics^[74]

Balabanov 等在 2020 年在加入 La_2O_3 为烧结助剂后, 成功制备出 Ho_2O_3 高质量透明陶瓷, 如图 9 所示^[75]。粉末的制备采用 SHS 甘氨酸–硝酸盐法, 将商业金属氧化物溶解在一定化学计量比的硝酸中, 将甘氨酸以 1:1 的摩尔比加入到硝酸钕和硝酸镧的混合溶液中, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 蒸干水分后在石英瓶中进行 400 $^{\circ}\text{C}$ 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 的氧化还原反应。最终得到 5 种不同成分的 Ho_2O_3 、3% $\text{La}:\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、5% $\text{La}:\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、

7% $\text{La}:\text{Ho}_2\text{O}_3$ 和 10% $\text{La}:\text{Ho}_2\text{O}_3$ 的粉末。干压成型后在真空钨丝炉中进行 1780 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 的热烧结, 最终成功获得透明陶瓷样品。结果表明, La_2O_3 的加入量增加为 5% 时, Ho_2O_3 粉末的烧结能力达到最强, 透明陶瓷样品的最高透过率在波长 1 μm 处达到 76%。进一步增加 La_2O_3 的量时透过率显著下降, 这可能是由于元素偏析导致的陶瓷光学性能的下降。此外, 5% $\text{La}:\text{Ho}_2\text{O}_3$ 透明陶瓷的费尔德常数在

可见光波段高于 TGG 单晶, 使得该材料在 Faraday 隔离器领域有广阔的应用前景。

2021 年, Lu 等利用固相法结合真空烧结, 成功制备出 $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ 系列透明陶瓷 ($x=0.01, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1$), 相关性能表征如图 10 所示^[76]。随着 Dy^{3+} 掺杂量的增加, 合成的陶瓷样品晶格常数增大, 理论密度降低。在热处理工艺后, Dy_2O_3 对

应的晶粒尺寸比 $(\text{Ho}_{0.9}\text{Dy}_{0.1})_2\text{O}_3$ 更大。真空烧结得到的 $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ 陶瓷在波长 700 nm 处的透射率为 67%~77%, 在中红外波段可以达到 77%~84%。 $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ 陶瓷的费尔德常数随 Dy^{3+} 浓度的提高近似呈线性增加。除作为 Faraday 隔离器的应用外, $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ 系列透明陶瓷还在离子掺杂的激光系统中有潜在的应用价值。

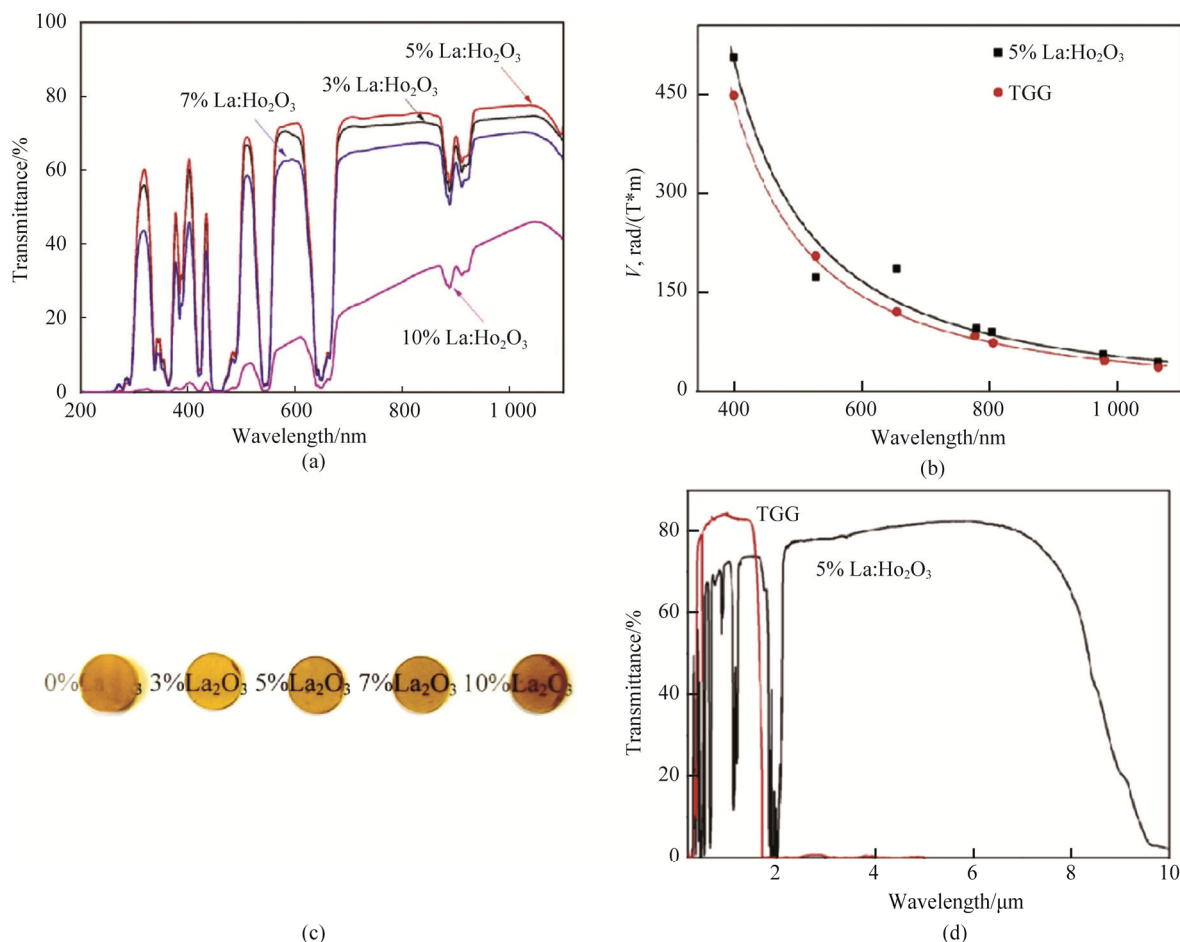


图 9 La: Ho_2O_3 磁光陶瓷 (a) 可见-近红外透过率, (b) 与 TGG 单晶的 Verdet 常数对比, (c) 样品照片, (d) 长波截止波长^[75]
Fig. 9 (a) Transmittance, (b) Comparison with TGG single crystal, (c) Samples, (d) Long cutoff wavelength of La: Ho_2O_3 magneto-optical ceramic^[75]

2.2.2 倍半氧化物透明陶瓷高熵化 实际上, 无论发光离子掺杂或是烧结助剂的添加都将在形成陶瓷固溶体后增加体系的构型熵。因此, 高的构型熵在倍半氧化物透明陶瓷中的增益效果值得广泛深入研究。高熵倍半氧化物方面, Djenadic 等利用雾化合成的方法在 1150 °C 获得了多组分稀土氧化物纳米粉末, 并在 $(\text{Gd}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})_2\text{O}_3$ 中观察到二次相的形成^[77]。Zeng 等在研究 $(\text{Gd}_{0.4}\text{Tb}_{0.4}\text{Dy}_{0.4}\text{Ho}_{0.4}\text{Er}_{0.4})\text{O}_3$ 陶瓷时发现, 该样品在室温至 1 650 °C

退火 10 h 后, 形成了不可逆的单相。从原子间相互作用角度解释, 高度无序的阳离子在一定程度上阻碍了元素的聚集, 从而抑制相变^[78]。由此看出, 倍半氧化物透明陶瓷的高熵化将可能对材料的相组成进行调控。

自 2020 年以来, Zhang 等利用倍半氧化物良好的相稳定性完成了 2 种倍半氧化物高熵透明陶瓷的设计和制备, 其化学组成分别为 $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Lu}_{0.2}\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.05})_2\text{O}_3$, 如图 11

所示^[7-8]。采用相似的方法,将原料粉体简单球磨混合均匀,干压成型后通过真空烧结和空气退火处理,最终均得到了可见光范围内 80%左右通过率的透明陶瓷,其透光性已经与 Y_2O_3 单晶相接近。在光致发光性能方面, $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_2\text{O}_3$ 展现出下转换多波长发射的能力。在 Tm^{3+} 掺杂后,甚至在 $(\text{Lu}_{0.2}\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.05})_2\text{O}_3$ 中观察到了上转换发

射(975.3 nm 激发, 485 nm 发射),这是由于 Yb^{3+} 和 Tm^{3+} 之间的协同能量传递作用。2 种倍半氧化物高熵透明陶瓷的开发,证明了这种体系中高熵透明陶瓷的设计和制备具有灵活性和可行性。通过进一步的设计和制备,倍半氧化物高熵透明陶瓷有望开发出更多光功能材料,例如磁光陶瓷、闪烁体和具有更宽发射带和更短脉冲的固体激光器。

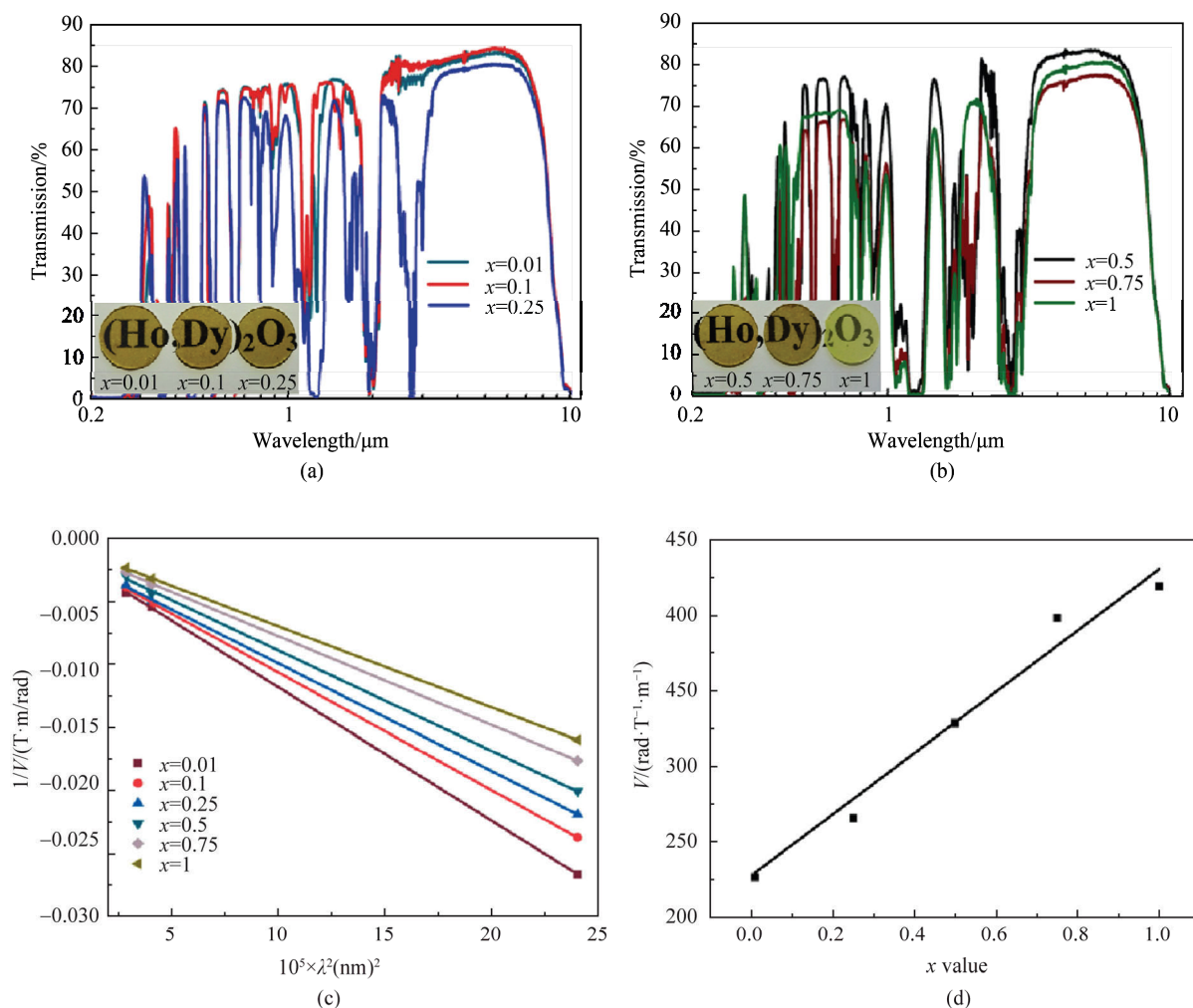


图 10 $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ 系列透明陶瓷的 (a) (b) 透过率及样品照片, (c) (d) 不同组分样品的 Verdet 常数随波长的变化^[76]
Fig. 10 (a) (b) Transmittance and samples, (c) (d) Verdet constant varies with wavelength of $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ transparent ceramics^[76]

2.3 石榴石结构($\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$)体系

2.3.1 石榴石结构透明陶瓷的制备及应用 石榴石结构是一种立方结构,其中,最为主流的是钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG), YAG 透明陶瓷也是第 1 种以石榴石结构增益基质的固体激光器,由 Ikesue 等于 1995 年开发,该材料较高的热导率是其成为固体激光增益介质的主要原因,其制备的 1.1%Nd:YAG 透明陶瓷在激光器的表现可以与 0.9%Nd:YAG 单晶媲美^[79]。从那时起, YAG 作为一

种具有良好固体激光增益潜力的透明陶瓷材料而受到广泛关注。研究人员发现,当进行发光重离子掺杂(例如 Nd^{3+} 144 g/mol)时,由于 Y^{3+} 具有较小的相对原子质量(89 g/mol),往往会造成较高的声子散射率,使材料的热导率显著下降。因此,改善基质材料组分来解决这个问题最好的方式。使用稀土元素中最重的 Lu^{3+} 取代 Y^{3+} , 将 $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷作为固体激光器的主流增益介质,成为了方式之一^[80]。

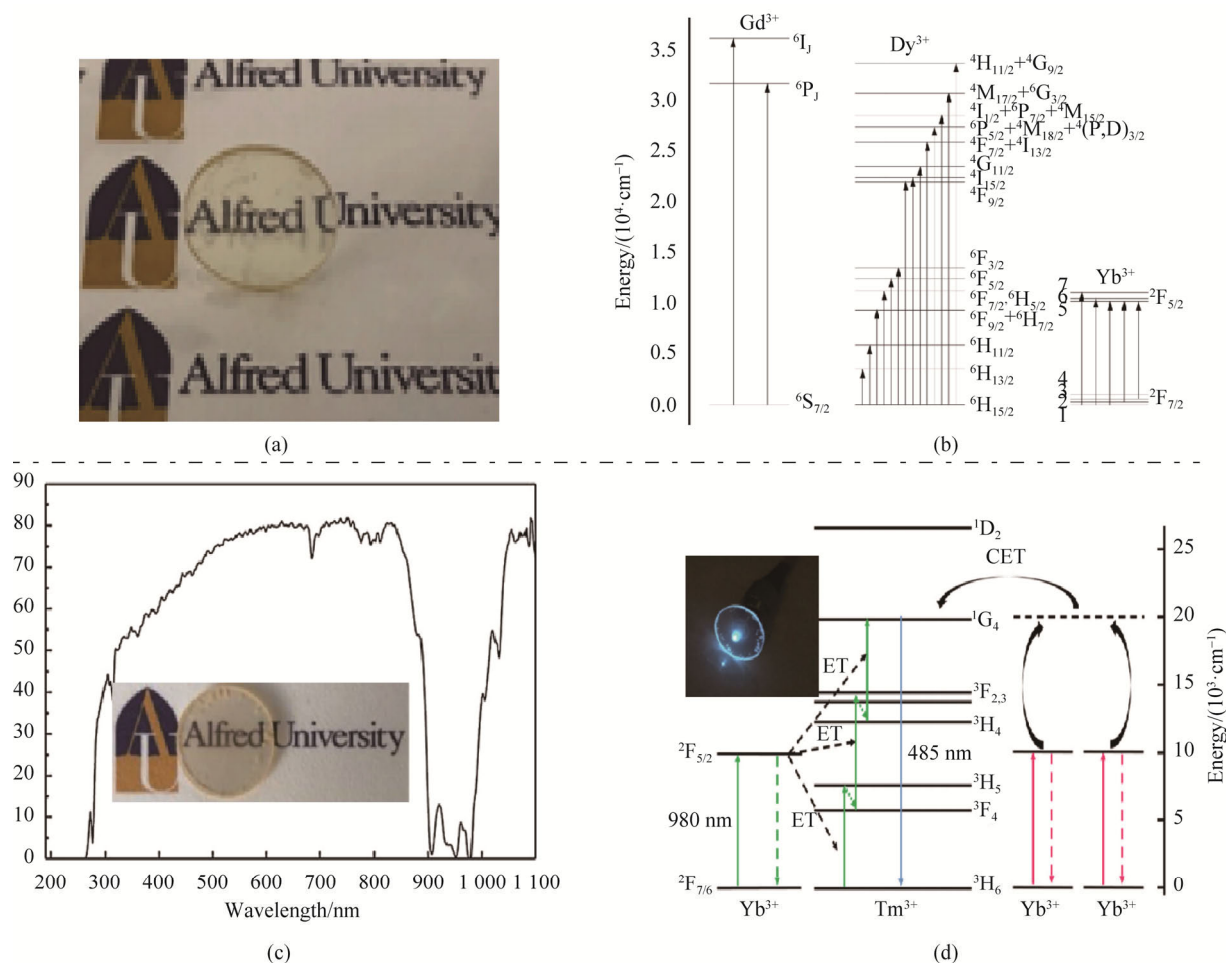


图 11 倍半氧化物高熵透明陶瓷 (a) $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_2\text{O}_3$ 样品照片及 (b) 电子跃迁能级示意图^[7], (c) $(\text{Lu}_{0.2}\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.05})_2\text{O}_3$ 透过率及 (d) 上转换发光过程示意图^[8]

Fig. 11 (a) $(\text{Lu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Dy}_{0.2})_2\text{O}_3$ sample and (b) Schematic diagram of the electronic energy levels^[7], (c) $(\text{Lu}_{0.2}\text{Y}_{0.395}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.05})_2\text{O}_3$ transmittance and (d) Schematic diagram of upconversion luminescence process^[8]

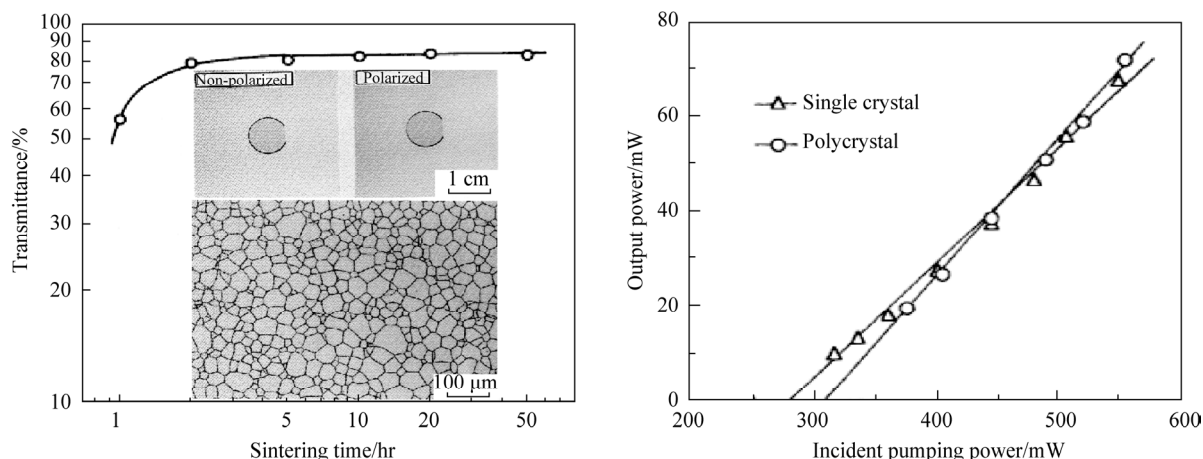


图 12 1.1% Nd:YAG 透明陶瓷的透过率及样品照片及与单晶相比的输出效率^[79]

Fig. 12 Transmittance, samples and output efficiency of 1.1% Nd:YAG transparent ceramics^[79]

为制备出高热导率、高透过率和强光输出的优质激光增益介质, 需要在优化基质材料的同时

保证陶瓷的高致密度。粉末性能对石榴石陶瓷的热学性能和光学性能有很大的影响, 当前主流的

粉体合成方式为共沉淀法、固相法和喷雾热解法^[81]。共沉淀法中,控制反应均匀性的一个重要因素是 pH 值,理想情况下能将所有阳离子以相近的速度沉淀,从而得到纯相石榴石粉体。喷雾热解法是一种较新的合成纳米粉体的方法,理想情况下可以在原子水平上得到一种均匀阳离子混合的纳米粉体。但这 2 种方法由于较高的控制难度和较低的产量,仅停留在实验阶段。相较之下,更简单的固相法成为了石榴石透明陶瓷制备的主流方式。固相法将纯净的原料粉体进行简单的混合(往往以球磨的方式),干燥过筛后在空气氛围下进行高温焙烧以获得纯相粉体。在陶瓷制备阶段,依据材料应用场景需要不同的成型技术,例如干压法^[82]、带状铸造、凝胶注模法和近年来兴起的 3D 打印技术^[83]。在制成合适的素坯后,需进行陶瓷致密化烧结,常使用热压烧结、SPS 烧结、两步烧结和真空烧结等方式^[84],其中真空烧结往往需要很高的热处理温度和很长的时间(1 700~1 800 °C, 数

10 h),但该方法会带来陶瓷晶粒的过度生长,影响材料的力学、光学性能。

根据实际应用要求,当前已经开发出许多石榴石透明陶瓷,其中,一种是以白光照明为主要应用场景的材料。Ma 等在 2016 年通过真空烧结的方式成功制备了 $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷,如图 13a 所示^[85]。空气退火后短波吸收限红移,在红光及近红外波段透过率有明显的提升。随着 Ce^{3+} 浓度的增加,发射带发生红移,最大显色指数(CRI)为 55.8,发光效率(LE)高达 223.4 lm/W,这表明透明 Ce:LuAG 陶瓷是一种很有前途的白光二极管材料(WLED)。2018 年,Zheng 等制备出一种单相 $\text{Dy}^{3+}:\text{YAG}$ 透明陶瓷,可由紫光激发,具有高量子效率(45%)^[86]。通过与 365 nm 发光二极管(LED)芯片直接结合,得到的辐射坐标($x=0.33$, $y=0.35$)接近国际标准的白光照明,如图 13b 所示。除此之外, $\text{Dy}^{3+}:\text{YAG}$ 透明陶瓷还具有良好的光学和热学性能,使其在高功率 WLED 器件中具有广阔的应用前景。

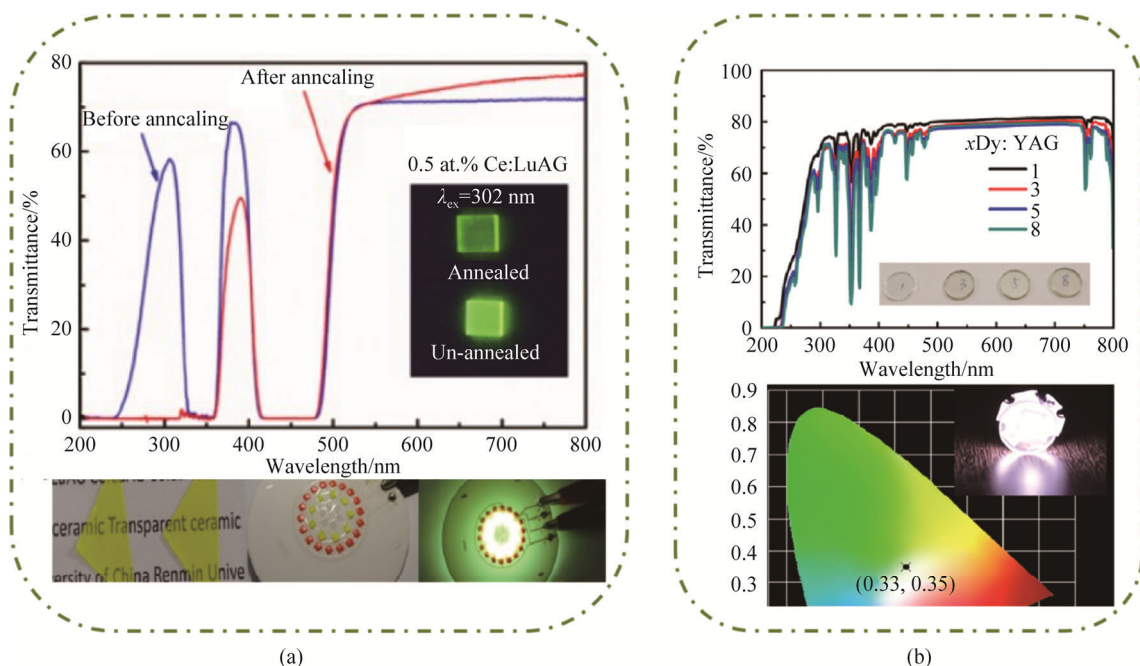


图 13 (a) 0.5% Ce: LuAG 透明陶瓷透过率及其应用展示^[85], (b) $x\text{Dy}^{3+}:\text{YAG}$ 透明陶瓷的透过率及其发光色度图^[86]

Fig. 13 (a) Transmittance and application presentation of 0.5% Ce: LuAG transparent ceramics^[85], (b) Transmittance and CIE of $x\text{Dy}^{3+}:\text{YAG}$ transparent ceramics^[86]

除此之外,石榴石透明陶瓷还在法拉第隔离器上有潜在的应用场景。如图 14, 2020 年, Li 等通过共沉淀法结合两步烧结的方式,合成了低团聚性的 Ce:TGG 陶瓷粉体和高光学质量的磁光透明陶瓷^[87]。在波长 1 064 nm 处的透过率为 81.7%,在波长 633 nm 处的 Feld 常数约为 $(-143.4 \pm$

$3.2) \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,比 $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 晶体 $(-134 \text{ rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ 高出约 7%。

2.3.2 石榴石结构陶瓷高熵化 当前石榴石结构陶瓷暂未实现透明陶瓷高熵化,但在高熵化进程中当前已取得成果^[88-89],并大致确定了高熵化对于该体系材料性能提升和应用拓展的方向。

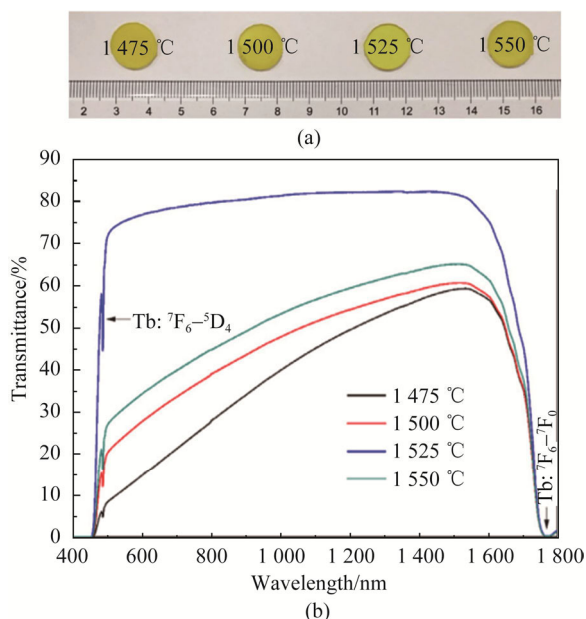


图 14 $(\text{Tb}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 透明陶瓷(1.5 mm 厚)不同烧结温度后的 (a) 样品照片和 (b) 透过率^[87]

Fig. 14 (a) Samples and (b) transmittance of $(\text{Tb}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramics (1.5 mm thick) at different sintering temperatures^[87]

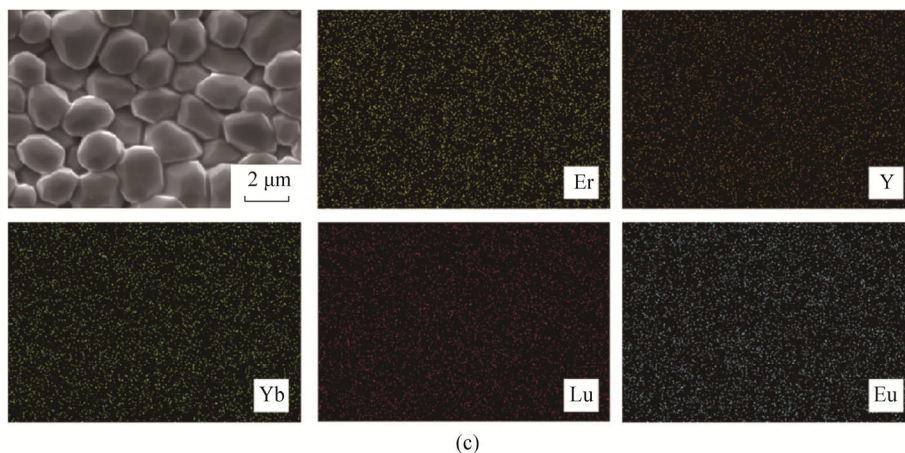
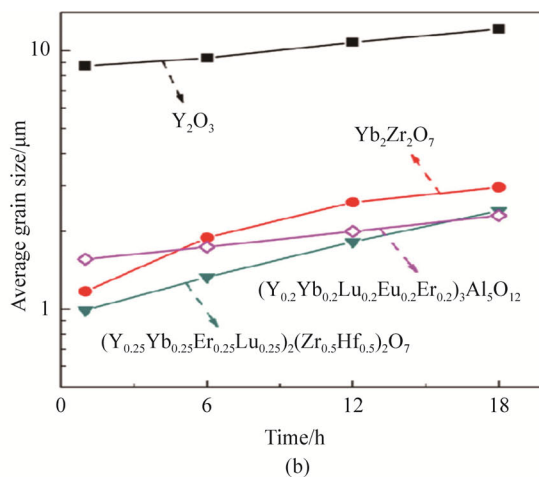
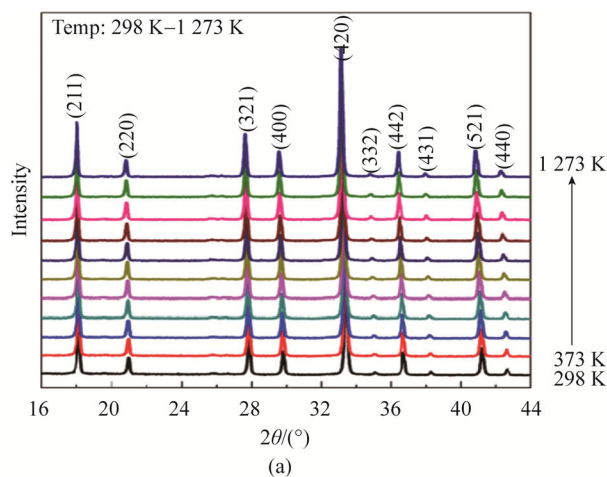


图 15 $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 高熵陶瓷 (a) 高温 XRD 衍射, (b) 1 590 °C 不同退火时间下的晶粒生长情况, (c) SEM 照片和 EDS 谱^[89]

Fig. 15 (a) XRD analysis at different temperatures, (b) grain growth at 1 590 °C with different annealing times, (c) SEM and EDS analysis of $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ high-entropy transparent ceramics^[89]

一段时间以来, 镜铝石榴石($\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)被认为是一种有前途的隔热材料, 但其在热障涂层应用中的主要局限性是相对较低的热膨胀系数和较高的导热系数。然而, 高熵化可以在一定程度上提高材料的相稳定性和热学性能。Chen 等在 2020 年设计了一种新型的 $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 高熵陶瓷, 分别通过固相法和等离子体烧结 (SPS) 制备粉体和陶瓷样品, 如图 15 所示^[89]。在 673~1 273 K 条件下, $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的热膨胀系数为 $(8.54 \pm 0.29) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 比 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 高出约 9%。在 300 K 下, $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的热导率为 $3.81 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比 $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 低约 18%。此外, 在结构和微观形貌变化方面, 1 600 °C 条件下, $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 与 Al_2O_3 之间也并未发生反应。在 1 590 °C 退火 18 h 后, 平均晶粒尺寸仅从 1.56 μm 增长到 2.27 μm 。这些结果使得 $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 高熵陶瓷在热障涂层等隔热材料领域具有良好的应用前景。

高熵化所带来的晶格畸变效应、迟滞扩散效应和“鸡尾酒”效应将会给石榴石透明陶瓷带来更大的可能性和设计灵活性, 进一步改善这类透明材料的力学、热学、光学及电学性能, 增加其在固体激光、固态照明、闪烁体等领域的应用价值, 并进一步增加应用场景, 如极端环境下服役的窗口材料等。

2.4 钙钛矿体系多组分透明陶瓷

钙钛矿体系为 ABO_3 型结构, 其中: A 为碱土或稀土元素中离子半径较大的阳离子; B 为离子半径较小的阳离子(如过渡金属)。低温下钙钛矿体系材料往往呈现立方结构, 如图 16a 所示。元素的多样性和各向同性的晶体结构使得钙钛矿体系材料的高熵化成为可能。当前已有部分工作将多种 A 位/B 位元素进行固溶, 形成双钙钛矿($A_2B'B''O_6/A'A''B_2O_6$)^[90]、三钙钛矿($A_3B'B''B'''O_9/A'A''A'''B_3O_9$)、甚至结构更

复杂的材料^[91–95]。

得益于钙钛矿独特的结构, 这类材料在压电性能和铁电性能方面远远优于非钙钛矿型材料, 因此电学性能的研究成为了钙钛矿体系材料研究的重点^[96]。在钙钛矿透明材料中, 一直以来, $LiNbO_3$ 单晶被认为是一种很有潜力的光电材料, 但单晶的制备工艺复杂且成本高, 使其在商业应用上处于劣势^[13]。相较之下, 拥有低成本、易制备特点的钙钛矿透明陶瓷的应用就更加广泛。例如 PMN-PT 陶瓷, 它是一个二元体系, 是弛豫铁电体 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (PMN)和常规铁电体 $PbTiO_3$ (PT)的固溶体。当 PT 含量较低时可以得到三方相 PMN-PT 材料, 因其在室温下接近立方相, 故一些低 PT 含量的 PMN-PT 材料易实现透明化, PMN-PT 透明陶瓷在红外区的理论光学透过率可达 71%^[97]。

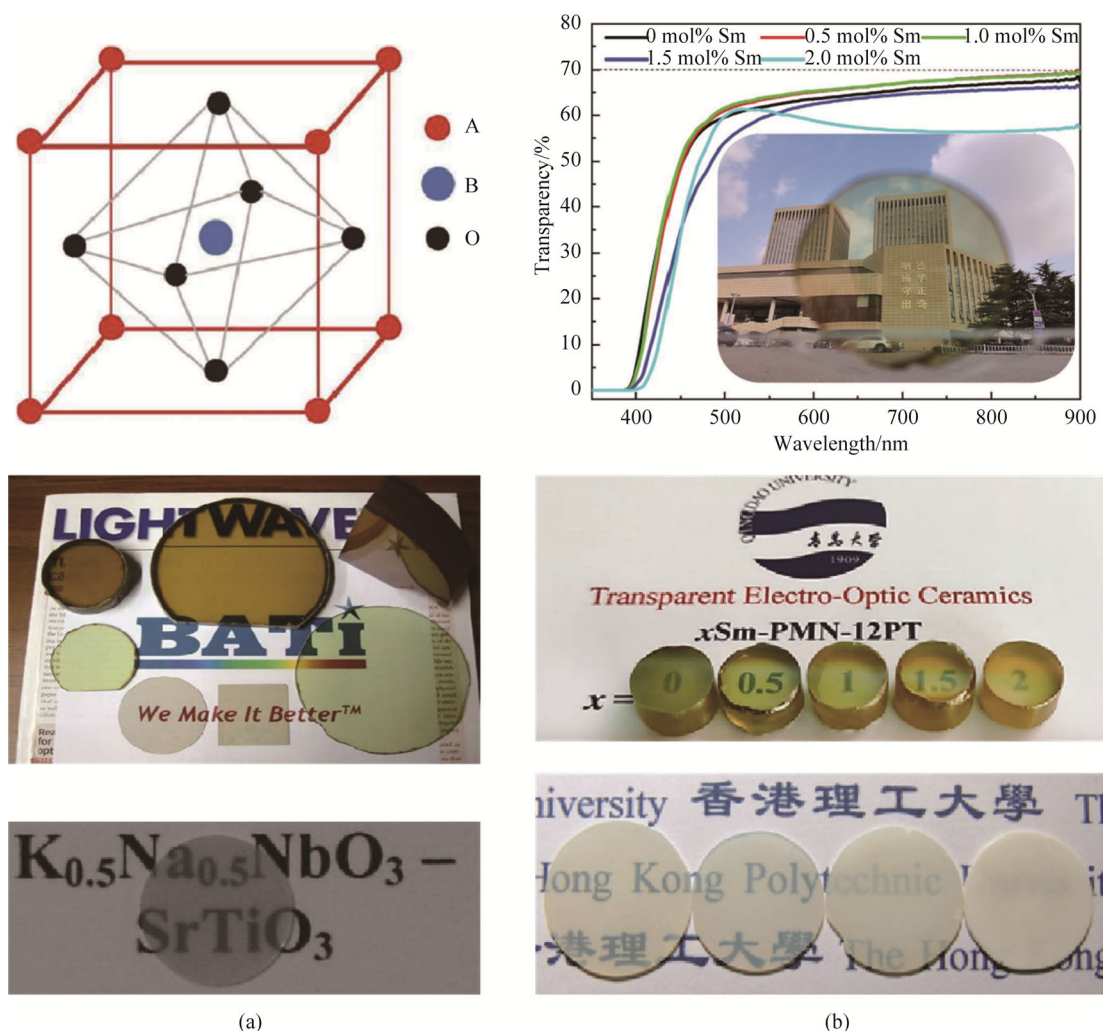


图 16 (a) 钙钛矿理想元胞, (b) 钙钛矿陶瓷透明化研究工作样品展示^[97–100]
Fig. 16 (a) Perovskite structure and (b) Perovskite transparent ceramics sample display^[97–100]

相关工作中的钙钛矿透明陶瓷样品展示在图 16 中。2005 年, Jiang 等对电光陶瓷及电光器件的

研究进展进行了综述, 包括在近红外波段下透过率高于 70% 的 PMN-PT 透明陶瓷等, 并由此类钙钛矿

体系材料开发的一系列高性能电光器件,如 Q 开关、可变增益倾斜滤波器、可调谐光学滤波器等。2021 年, Fang 等采用两步烧结法制备了 0~2% Sm^{3+} 掺杂的 0.88PMN–0.12PT 压电陶瓷^[97]。其中, 0.5% Sm^{3+} 掺杂的 PMN–PT 陶瓷表现出最好的综合性能, 包括在近红外波段透过率最高为 69.6% (接近理论值)、二次电光系数($35 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$)以及更大的消光比(32 dB)和低半波电压(113 V, $d=L=1 \text{ mm}$)。

在与 PMN–PT 相似的二元固溶体 KNN 基陶瓷相关工作中, Kosec 等制备出 $(1-x)\text{KNN}-x\text{ST}$ 陶瓷, 研究发现 $x=0.2$ 时陶瓷为透明状态, 样品在室温下为立方结构, 表现出较高的致密度且其内部晶粒尺寸及分布十分均匀^[99]。此后, 越来越多的学者开始关注 KNN 基陶瓷的透明性, 普遍认为通过控制化学组成和材料的微观结构来控制带隙以获得透明陶瓷的方法是切实可行的。2013 年, Li 等利用热压烧结技术, 加入 Li 和 Bi 元素对 KNN 陶瓷进行 A/B 位同时改性, 制备了 $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{1-x}\text{Li}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 透明陶瓷^[100]。研究表明, Li 和 Bi 的共同参杂对陶瓷晶粒生长有较大影响, 并且使 KNN 基陶瓷由铁电体逐步向弛豫铁电体转变, 在晶粒、晶界以及畴壁处的光损耗得到降低, 获得的透明陶瓷的透过率在可见光波段可达 60%。

多组分钙钛矿结构固溶体透明陶瓷在高熵化概念进入陶瓷领域之前便取得了系列性进展。以高熵化为出发点的最先出现的高熵钙钛矿材料, 由 2018 年 Jiang 等^[101]和 Sarkar 等^[102]成功制备。此后, 越来越多的研究将高熵钙钛矿材料用于储能和催化领域^[103–106]。然而, 当前并没有严格意义上的钙钛矿结构高熵透明陶瓷, 同时实现透明化和高熵化的材料是 Corey 等^[106]利用脉冲激光沉积法在 LaAlO_3 单晶衬底上制备的厚度约 147 nm 的 $(\text{La}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.2})\text{AlO}_3$ 薄膜。该材料在 287 nm 处也有透射峰, 这在 LaAlO_3 衬底中是不存在的。除此之外, 光致发光结果表明, 该材料的发射峰(405 nm)和激发峰(310.5 nm)强度远大于低熵 LaAlO_3 底物的发射峰(363 nm)和激发峰(302 nm), 并且发光强度在 7 d 和 21 d 后仅分别衰减 4.9% 和 35%, 相较于低熵 Mn 掺杂的 CsPbBr_3 的衰减速率(7 d 42.25%, 21 d 几乎消失), 明显减慢。

多组分固溶体透明材料在钙钛矿体系中已经展现出独特的性能和电光材料领域中更好的应用。将钙钛矿结构的薄膜高熵化后, 也得到了荧光强度的

提升和荧光寿命的延长。高熵钙钛矿陶瓷已在催化、电池等能源领域取得诸多进展, 将透明钙钛矿陶瓷的光学透过性能与其化学催化性能有机结合, 例如尝试光诱导钙钛矿透明陶瓷催化等应用, 将极大拓展此类高熵透明陶瓷的应用价值。由此可看出, 未来对钙钛矿材料的透明化和高熵化的研究将关注其更多元的应用前景以及性能的更大提升。

2.5 烧绿石/缺陷萤石体系($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$)

2.5.1 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 结构透明陶瓷的制备及应用

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型材料是一种复杂氧化物, 其 A 位一般由三价稀土元素离子组成, 如 Y、Ln 等; B 位一般由第四副族元素组成, 如 Ti、Zr 和 Hf。 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型材料的主要结构为缺陷萤石相和烧绿石相, 这 2 种结构同为简单萤石结构(AO_2)的上层衍生物, 图 17 展示了理想情况下这 2 种结构及其各原子的 Wyckoff 占位。与简单萤石结构相比, 烧绿石结构(空间群 $Fd3m$, 群号 227)^[107]的 A 位和 B 位的阳离子沿着 $\langle 110 \rangle$ 方向排列^[108], 其中由于氧空位的存在, B 位阳离子从六面体 8 配位结构转变为八面体 6 配位, 而 A 位阳离子依旧保持六面体 8 配位的状态, 二者通过共享氧离子相互配位^[109]。因此, 烧绿石结构实际的化学式可以写作 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, 其中 A 位阳离子占据 16c, B 位阳离子占据 16d, 阴离子 O 有 3 种占位: 6 个 O 占据 48f, 一个 O' 占据 8b, 另外一个 8a 位由氧空位占据^[110]。对于缺陷萤石结构(空间群 $Fm3m$, 群号 225)^[107], 可以看作简单萤石结构中一个氧离子变成了氧空位而形成, 这是由于 A 位+3 价的存在, 为了保持电荷平衡产生。因此, 缺陷萤石结构中的 4a 位置由 A^{3+} 和 B^{4+} 随机占据, 其化学式可以表示为 MO_2 , 其中, M 一半为 A^{3+} 一半为 B^{4+} 。阳离子 A^{3+} 和 B^{4+} 在 4a 位置随机排布, 即平均每个阳离子与 7 个氧离子相配位^[111]。

根据 Subramanian 理论的预测, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型材料的结构主要由 A 位与 B 位阳离子的半径之比(r_A/r_B)决定。 $(r_A/r_B) < 1.46$ 时更容易形成缺陷萤石结构, 而 (r_A/r_B) 在 1.46~1.80 之间时, 会形成烧绿石结构^[112]。对于 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型材料, 如此相似的结构将会在某些特殊条件(如高温和高压)发生烧绿石结构向缺陷萤石结构的转变。2004 年, Rushton 等确定了不同 A 位阳离子在的锆(钪)酸盐中烧绿石至缺陷萤石结构的相转变温度^[113]。考虑到常见的最高热处理温度(1900 °C 以内), $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型材料由其组分决定结构的法则依旧不变。

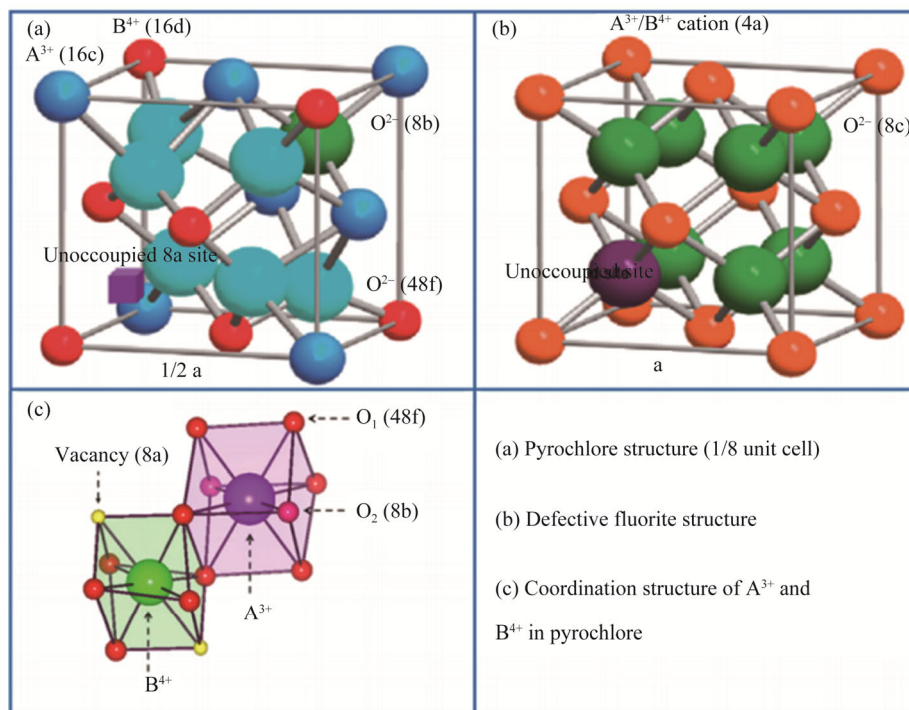


图 17 烧绿石和缺陷萤石结构示意图 (a) 烧绿石结构的 1/8 元胞, (b) 缺陷萤石结构元胞, (c) 烧绿石结构中 A^{3+} 与 B^{4+} 的配位结构^[114]

Fig. 17 Schematic diagram of pyrochlore and defective fluorite structure (a) 1/8 cell of pyrochlore structure (b) Defective fluorite structure and (c) Coordination structure of A^{3+} and B^{4+} in pyrochlore structure^[114]

$A_2B_2O_7$ 型材料早在 20 世纪 60 年代就有人开展了研究, 由于其组成元素独特的物理性能和结构转变, 最初用于热障涂层^[115]、发光粉末^[116–117]、快离子导体^[118–119]、光催化剂^[120]等领域。进入 21 世纪, $A_2B_2O_7$ 型材料透明化的工作的广泛开展始于 2005 年, Ji 等制备的首个 $La_2Hf_2O_7$ 透明陶瓷^[121], 使用甘氨酸或 EDTA 作为燃料, 通过燃烧法制备出纳米级粉体, 在氢气氛围下进行 1 850 °C 的烧结, 制备出可见光波段接近 70% 透过率的透明陶瓷。十几年间, $A_2B_2O_7$ 型材料透明化制备工艺逐渐完善。Wang 等在 2018 年综述了 $A_2B_2O_7$ 透明陶瓷的发展现状, 包括晶体结构、粉末合成和透明陶瓷的烧结^[114]。在粉末合成阶段, 可以通过固相法、水热法、溶剂热法、熔盐法、共沉淀法和溶胶-凝胶法合成, 最终目的是得到结晶程度高, 颗粒尺寸小, 团聚轻且分布均匀的单相粉体。具有足够烧结驱动力的粉体再进一步通过素坯成型和热处理, 经过充分的致密化过程, 制备得到 $A_2B_2O_7$ 透明陶瓷。当前已经报道的烧结方法包括真空烧结、SPS 烧结、HIP 烧结以及 H_2 气氛烧结等。

类似于倍半氧化物和石榴石型透明陶瓷, $A_2B_2O_7$ 透明陶瓷也可以通过离子掺杂使材料具有光致发光

性能, 从而实现在闪烁体^[121]、光学测温^[122–123]、辐照探测^[124]等方面的应用。由于 $A_2B_2O_7$ 材料本身较高的密度和有效原子序数, 人们通过对光致发光性能的改善提升其作为闪烁体材料的应用价值^[125–126]。Wang 等在 2014 年采用燃烧法合成了 $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$ ($x=0\sim2$) 的纳米粉体, 通过真空烧结成功制备了高透明度的陶瓷样品, 如图 18 所示^[127]。发现随着 Gd^{3+} 的加入, 晶格参数变小, 密度增加, 而透明陶瓷始终保持着烧绿石结构。这些现象充分说明了对 $A_2B_2O_7$ 透明陶瓷进行离子替换时可以对元胞和材料密度进行调控, 并且保持稳定的相。除此之外, 类似的, 首个 $La_2Hf_2O_7$ 透明陶瓷, 也是由于其高密度和对 X 射线和 γ 射线辐射的强阻挡能力而被认为是一种有前途的闪烁体材料^[121]。

最近, Qi 等提出了 2 种新的温度传感窗口材料, 首先制备出一系列 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 共掺的 $Y_2Zr_2O_7$ 透明陶瓷, 如图 19 所示^[122]。所有样品可见-近红外波段透过率均在 70% 以上, 且在掺杂时结构及微观形貌相对稳定。通过测量材料的光致发光性能中发射光谱的寿命和强度, 研究 Yb^{3+} 在其中诱导的能量转移机理。选取其中 2% Er^{3+} 和 10% Yb^{3+} 共掺的 $Y_2Zr_2O_7$ 样品, 发现其光致发光强度随温度有明显变化, 最

高的传感灵敏度为 $1.24\% \text{K}^{-1}$ 。同时, Yb^{3+} 的浓度也有效地提高了相对灵敏度。结合该材料独特的光学透明特性和变温灵敏度, 认为 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷是一种很有前途的温度监测窗口材料; 另一种是采用固相法合成粉体, 通过真空烧结制备的 $\text{Pr: Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷^[123]。对该材料分别进行了空气 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 退火和真空 $900\ ^\circ\text{C}$ 再退火的处理, 得到了同时具有高透过性(74%)和高效光致发光

能力的透明陶瓷材料, 认为这种变化是在热处理时缺陷消除带来的。除此之外, $0.5\%\text{Pr: Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 在波长 $295\ \text{nm}$ 或 $450\ \text{nm}$ 的激发下, 表现出 4 种不同的温度依赖光致发光, 分别位于蓝色、绿色、红色和暗红色处的发射。在 $450\ \text{nm}$ 激发下, $363\ \text{K}$ 时的传感灵敏度可以达到 $0.47\% \text{K}^{-1}$ 。由此开发了 1 个在不同激发光源下具有相同的 FIR 模型的自校准温度反馈窗口。

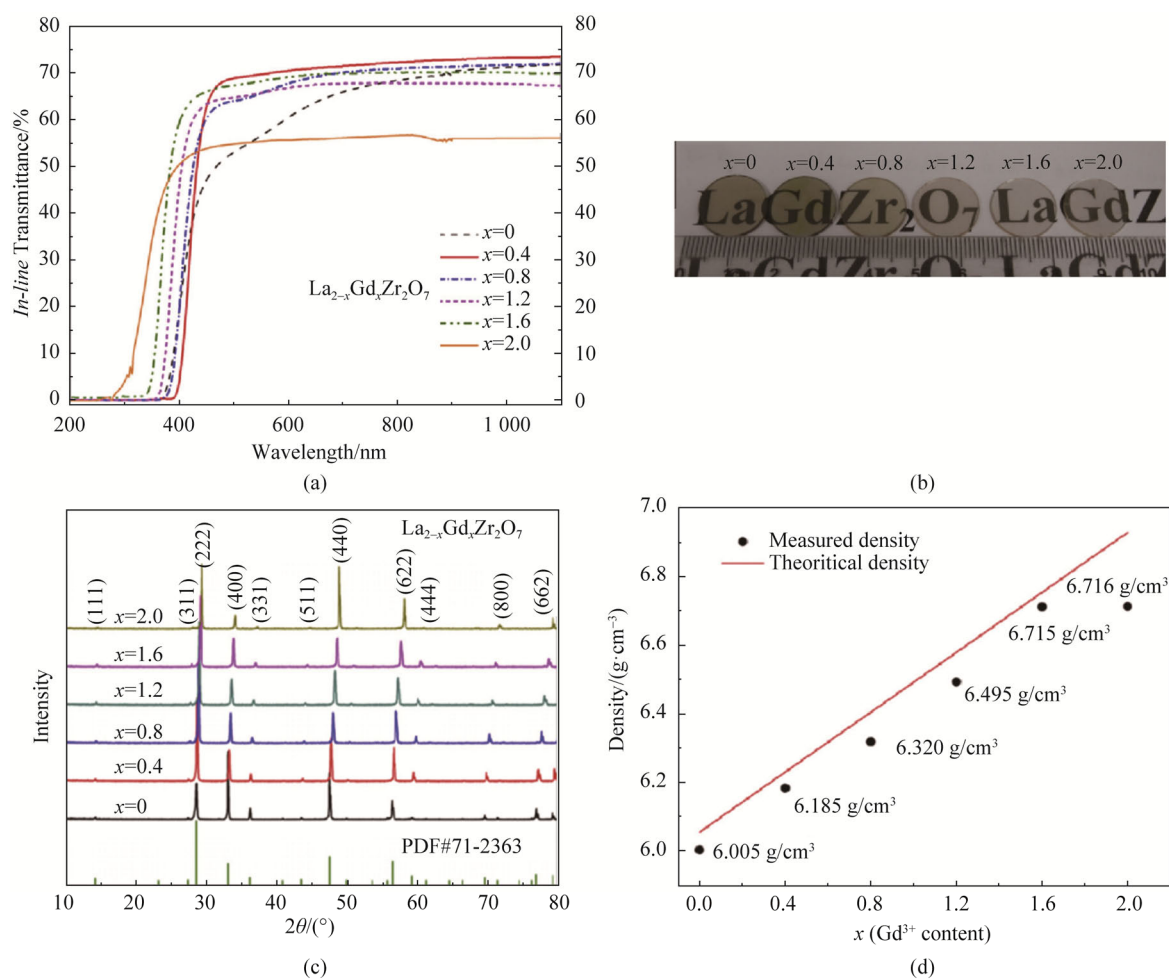


图 18 $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ 系列透明陶瓷 (a) 可见-近红外透过率, (b) 样品照片, (c) XRD 分析和 (d) 实验-理论密度对比^[127]
Fig. 18 (a) Transmittance, (b) Samples, (c) XRD analysis and (d) Experiment-theoretical density comparison of $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics^[127]

在 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷中, 使用具有独特物理性质的元素进行掺杂和替换, 是该体系材料功能化的重要途径。Li 等最近使用 Sm^{3+} 对 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷中的 Y^{3+} 进行替换, 成功制备出高介电常数、低介电损耗的高质量 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷(波长 $850\ \text{nm}$ 处 73%)^[128]。 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷最大的介电常数是 YAG 和 AION 透明陶瓷的 2 倍。结合这些优异的光学电学性能, 该材料作为一种新型光

电介质材料将在储能、电容器等领域具有广阔的应用前景。

2.5.2 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 陶瓷的高熵透明化 此前, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型材料的高熵化研究集中于热障涂层、催化、储能等领域^[129-131]。尤其是基于该体系较强的声子散射, 组分复杂化后可以进一步改善材料的热学性能, 从而提升其作为热障涂层材料的应用价值^[132-133]。高熵化以提升力学、热学性能的研究主要分为 3 个方

向：组分多元化、结构复杂化和尺寸无序化。从结果来看，这 3 种研究均能进一步增强声子散射从而

达到降低材料热导率的目的，图 20 对这 3 个方向的部分工作进行了汇总。

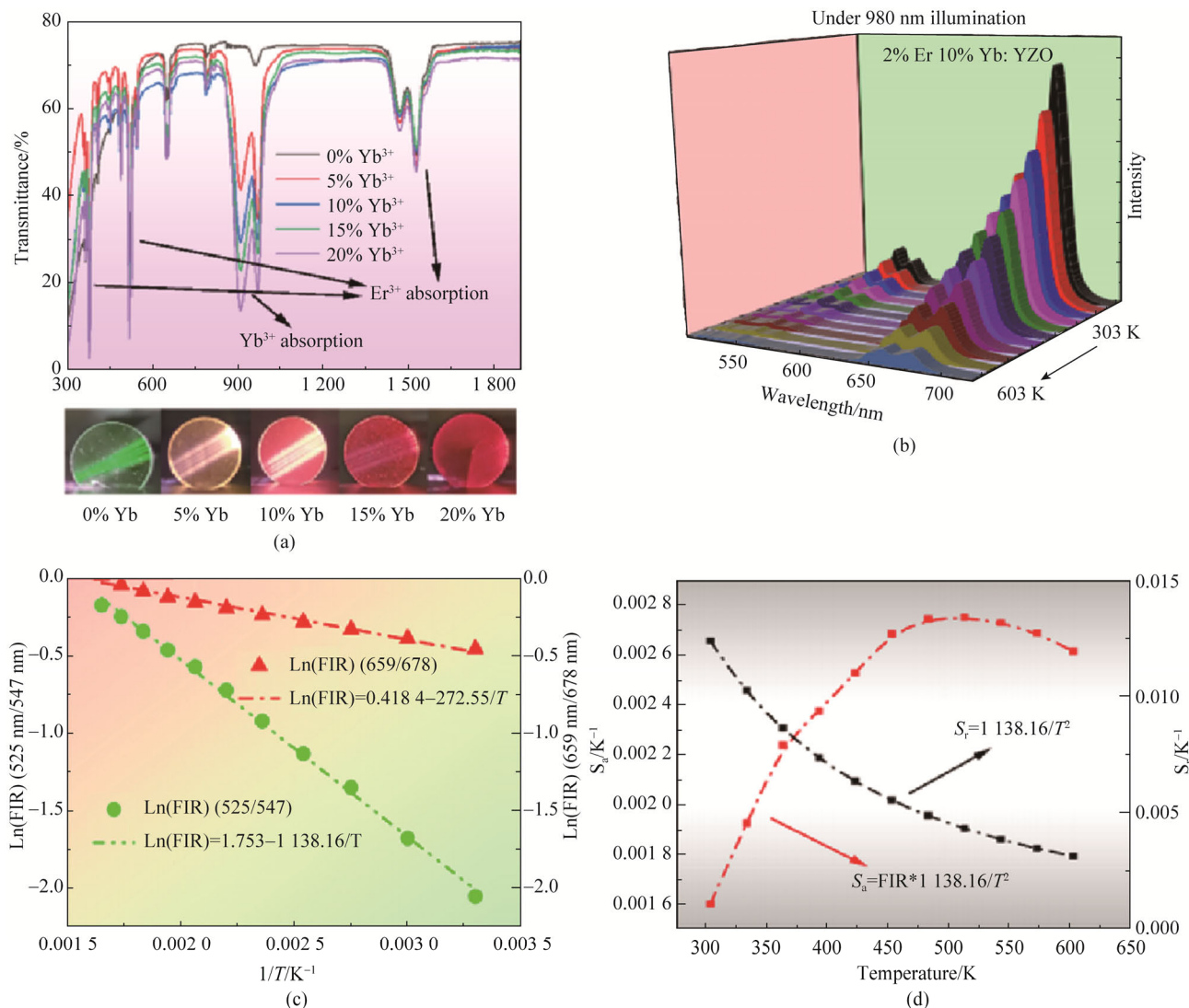


图 19 Er^{3+} , Yb^{3+} 共掺的 $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 透明陶瓷 (a) 透射率, (b) 发射谱随温度的变化, (c) 双模 FIR 比值对数拟合结果和 (d) 温度依赖的传感灵敏度^[122]

Fig. 19 (a) Transmittance, (b) Emission spectra at different temperatures, (c) Two modes FIR ratio fitting results and (d) Relative sensitivity of Er^{3+} , Yb^{3+} : $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics^[122]

Li 等在 2019 年报道的多种 A 位 5 组分稀土锆酸盐高熵陶瓷，这些材料在 300–1 200 °C 之间的热导率低于 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，较其高熵化前具有更好的耐烧结性和热稳定性^[134]。2022 年，Zhu 等使用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Hf}^{4+}$ 对高熵陶瓷 $(\text{La}_{0.25}\text{Eu}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{Yb}_{0.25})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中的 Zr^{4+} 进行取代，产生多相共存结构，从而实现高熵陶瓷的结构复杂化^[135]。制备的系列 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 高熵陶瓷具有良好的力学性能，并且高的构型熵给陶瓷带来了良好的热稳定性和相对较高热膨胀系数 (1 000 °C 条件下高达 $11.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)。同时，

声子散射系数的增加进一步降低了陶瓷材料的热导率。同年，Wei 等通过对稀土锆酸盐高熵陶瓷 A 位组分的设计，实现了 A 位离子的尺寸无序，对烧结得到的高熵陶瓷进行了力学和热学相关性能的表征^[136]。发现制备的系列高熵陶瓷具有较高的硬度(约为 10.0 GPa)、断裂韧性(约为 $2.50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)和弹性模量(约为 220 GPa)，材料的热导率与尺寸无序参数 δ_{size} 呈线性关系，即尺寸无序最大化的 $(\text{La}_{1/3}\text{Eu}_{1/3}\text{Gd}_{1/3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\delta_{\text{size}}=4.36\%$) 具有最低的热导率 ($1.57 \sim 1.58 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100~500 °C)。

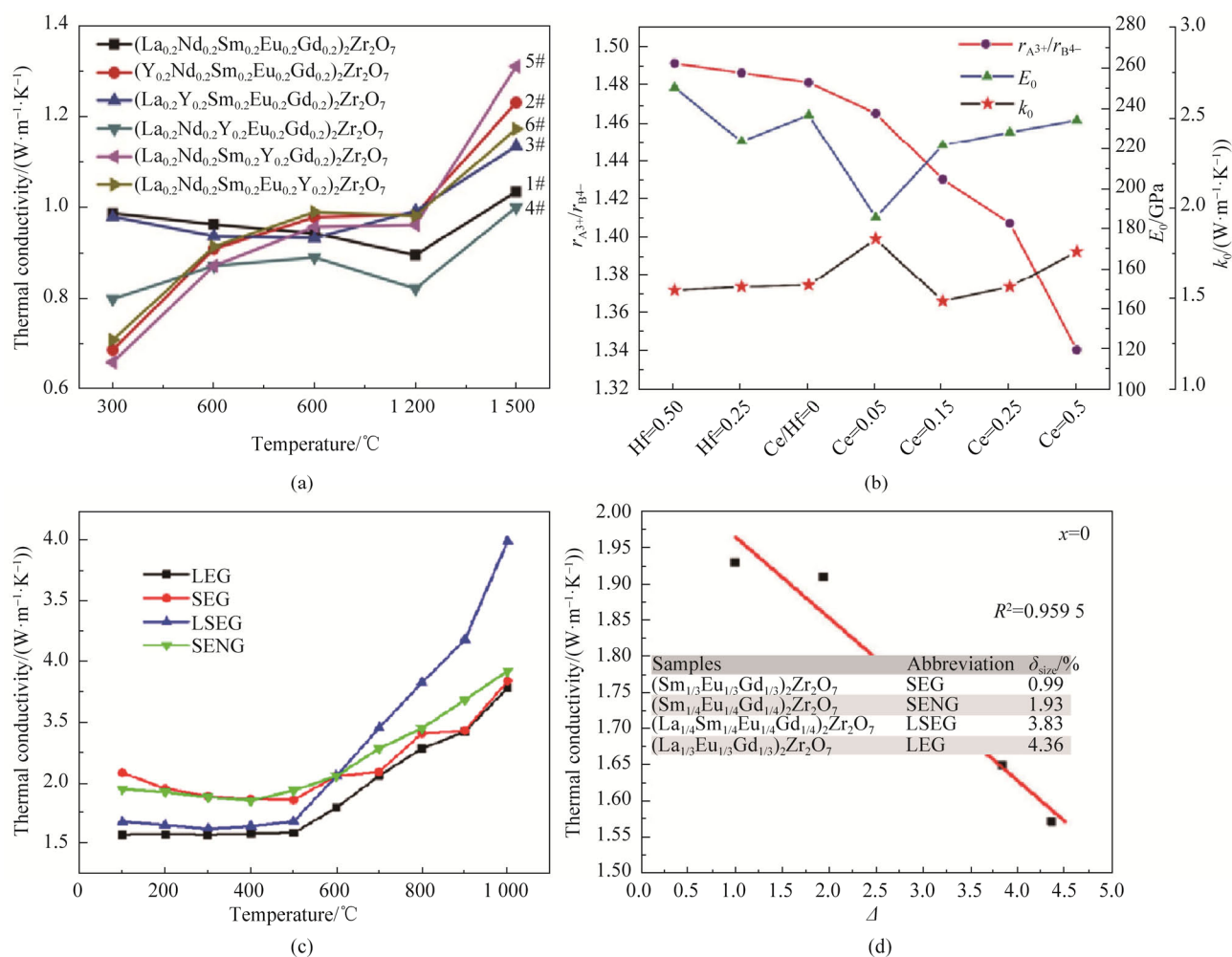


图 20 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 高熵陶瓷力学、热学性能提升研究 (a) 组分多元化后材料热导率变化^[134], (b) 结构复杂化后材料杨氏模量 E_0 和热导率 k_0 的变化^[135], (c) 尺寸无序化后材料热导率变化及 (d) 热导率与组分中阳离子半径关系^[136]

Fig. 20 Mechanical and thermal properties of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ high-entropy ceramics (a) Change of thermal conductivity after compositional diversification^[134], (b) Change of E_0 and k_0 after structural complexity^[135], (c) Change of thermal conductivity after dimensional disordering and (d) Relationship between thermal conductivity and cationic radius^[136]

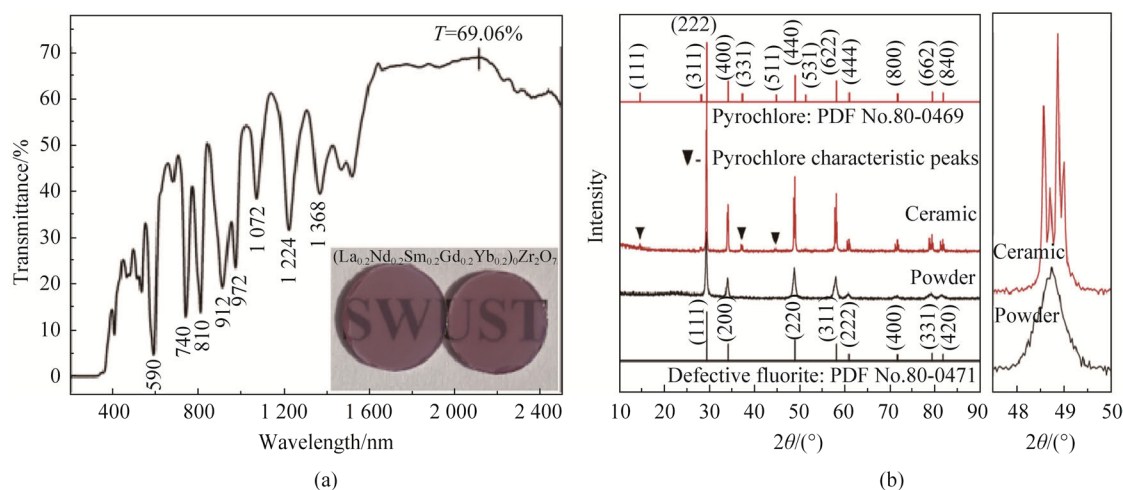


图 21 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵透明陶瓷 (a) 透过率及样品照片, (b) XRD 分析^[9]

Fig. 21 (a) Transmittance and samples, (b) XRD analysis of $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ high-entropy transparent ceramics^[9]

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 结构高熵透明陶瓷的研究始于 2020 年, Zhang 等成功制备了 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵透明陶瓷^[9], 文中采用燃烧法合成粉体, 将稀土硝酸盐溶于去离子水中并加入甘氨酸作为燃烧

剂,充分搅拌后,加入氨水并加热至凝胶状,在 300 °C 条件下焙烧,得到蓬松的粉末。将所获得的粉末在 1 200 °C 煅烧 2 h 并充分球磨后,得到纳米级高熵陶瓷粉体。将干压成型后的素坯在 1 825 °C 烧结 6 h,最后在空气氛围下退火 5 h,得到与预期相符的高熵透明陶瓷样品。 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵透明陶瓷在可见光波段复杂的吸收峰使其透过率最高仅为 50%,这是由于 5 种稀土离子吸收峰的存在^[137]。在近红外波段,波长 2 108 nm 处透过率达到最高的 69.06%。通过对高熵透明陶瓷样品微观形貌及元素分布的研究,认为该材料已经充分致密化并且形成了一种良好的固溶体,晶粒尺寸 8~10 μm 。XRD 的结果显示该材料为双相结构,即烧绿石相与缺陷萤石相共存,并且高熵化后陶瓷样品的衍射峰分裂,也预示了多相的形成,图 21b 展示了这种结果。通常情况下,透明陶瓷只存在于单相系统中,因为多相的存在将导致严重的双折射和光散射。然而,晶粒尺寸约为 2~3 μm 的双相 $\text{LaLuZr}_2\text{O}_7$ 陶瓷在相组成上存在巨大差异,但仍然是高度透明的^[138],除此之外还有诸多双相 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型高质量透

明陶瓷^[139–140]。结合 $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 高熵透明陶瓷的结果,认为多相的折射率差异若足够小,将不会在陶瓷内部引起双折射。这与亚微米级尺寸晶粒的 Al_2O_3 透明陶瓷非常相似,其最大折射率差小至 0.008。

2022 年,Zeng 等通过改变 A 位元素数量,成功制备出具有高透明度的 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 低熵-高熵系列透明陶瓷,如图 22 所示^[11]。类似 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 体系透明陶瓷首项工作,Zeng 等同样利用燃烧法结合真空烧结的方式制备,最终得到了足够致密化且元素分布均匀的系列高熵透明陶瓷,在可见光波段,大多数样品的透过率在 70% 以上。XRD 结果显示,改变陶瓷组分时衍射峰会出现小角度的移动,这预示着晶格常数的变化,与 XRD 精修得到的结果相一致。结合陶瓷表面微观形貌的研究,认为 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 低熵-高熵系列透明陶瓷的晶粒尺寸和相结构与 A 位的元素组成有关,当 A 位为较小半径差的稀土元素时,陶瓷由较大的缺陷萤石晶粒组成,晶粒尺寸随 A 位元素数量的增加而减小。而当 A 位被较大离子半径差的稀土元素占据时,陶瓷由多相小晶粒组成。

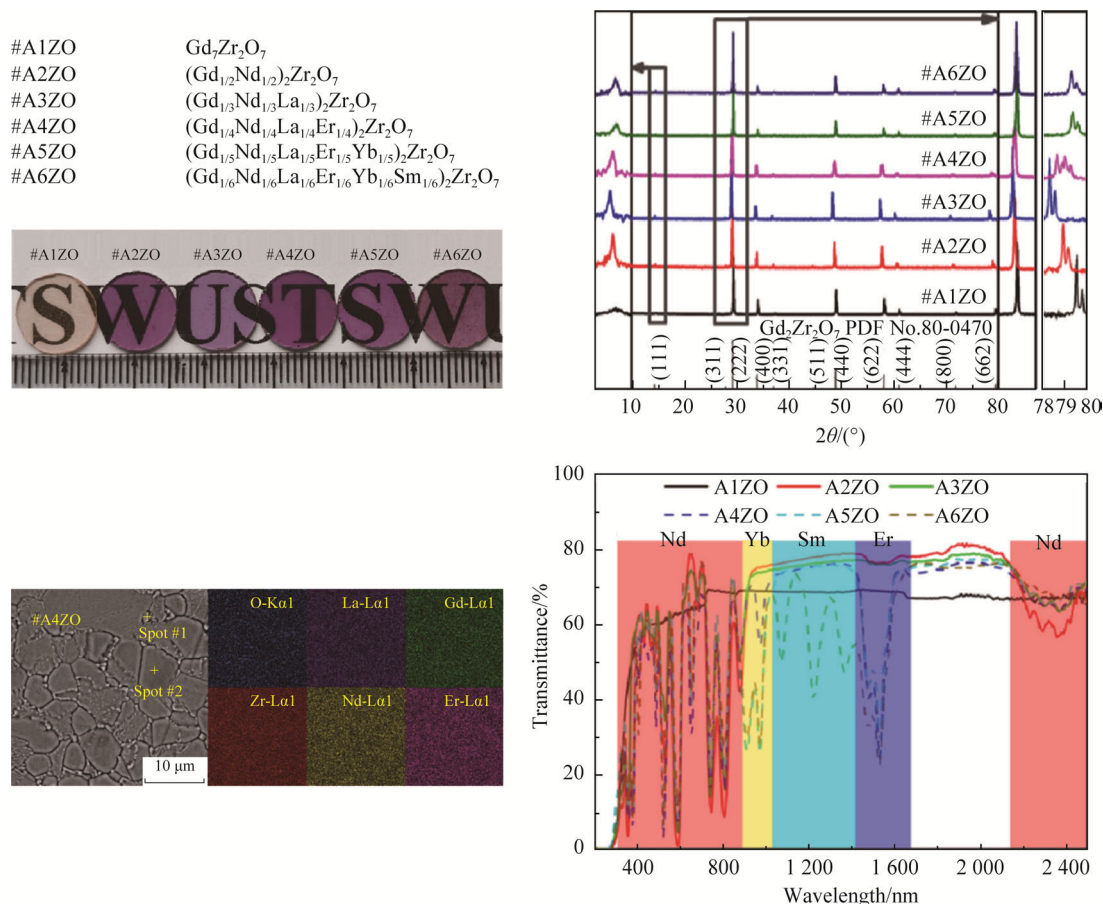


图 22 $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 低熵-高熵系列透明陶瓷研究结果^[11]

Fig. 22 Research of $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ transparent ceramics with low-entropy and high-entropy^[11]

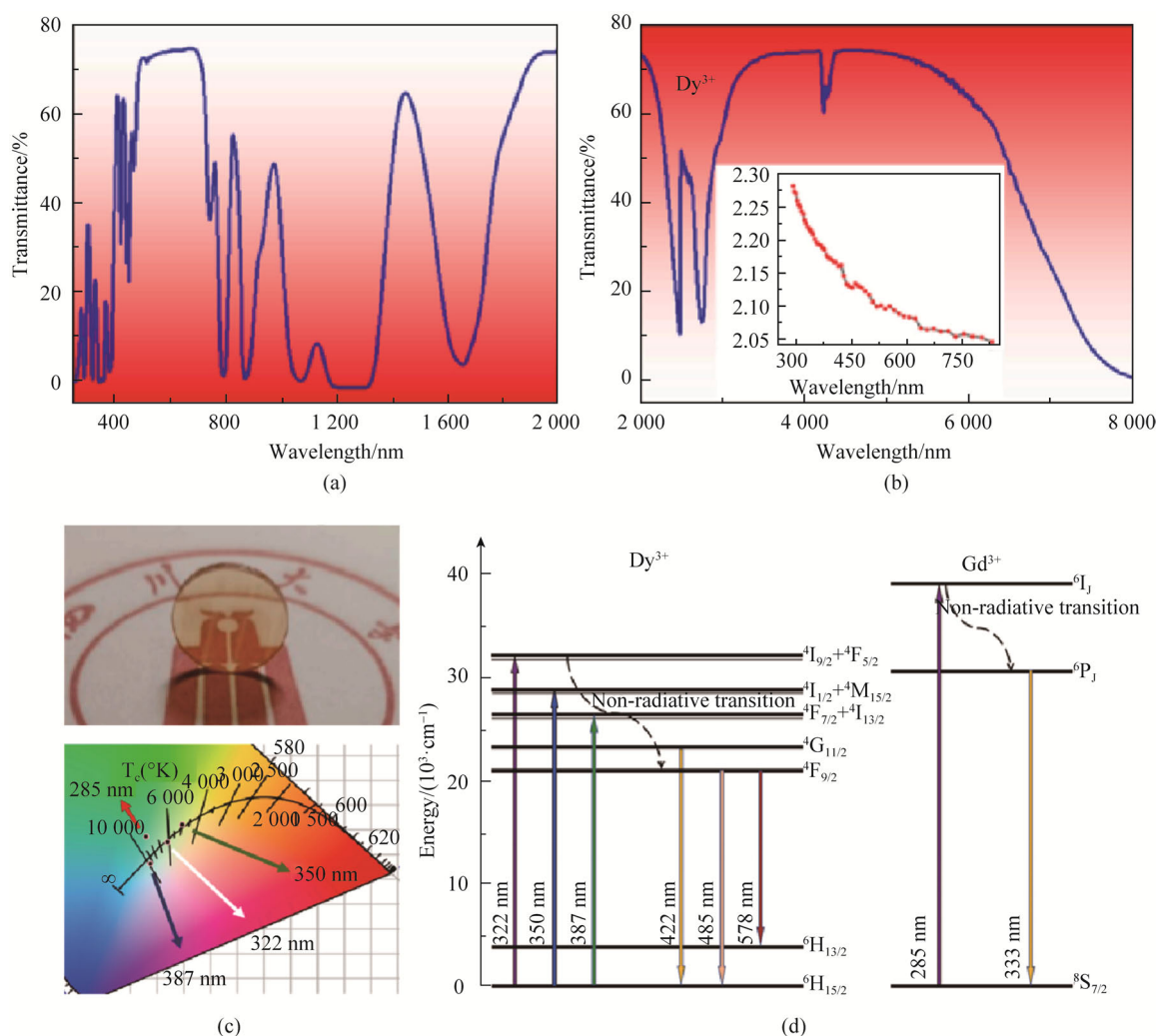


图 23 $(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵透明陶瓷 (a) 可见-近红外波段透过率, (b) 折射率及中红外波段透过率, (c) 陶瓷样品照片及荧光光谱对应色度图, (d) 光致发光过程电子跃迁示意图^[10]

Fig. 23 (a) Vis-NIR transmittance, (b) Refractive index and mid-infrared transmittance, (c) Sample and CIE, (d) Schematic diagram of electron transition in luminescence process of $(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ high-entropy transparent ceramics^[10]

针对 $A_2B_2O_7$ 体系高熵透明陶瓷作为一种光功能材料的研究工作由 Han 等在 2023 年报道^[10], 化学组成为 $(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$, 文中首次采用固相法结合真空烧结制备出在可见-红外波段透过率均高达 74% 的高熵透明陶瓷。相较上述的 2 项工作中燃烧法合成粉体的工艺, 此项工作采用的固相法具有环境友好、易操作和易实现大批量生产的特点。在制备过程中的单相粉体制备结合 2 次球磨的工艺, 得到了颗粒分布均匀、烧结活性高且纯相的陶瓷粉体, 这为陶瓷烧结过程中气孔的排除和充分致密化提供了条件。此项工作的研究重点放在了光致发光性能的研究上, 在不进行发光离子的掺杂的情况下, 该高熵透明

陶瓷材料展现出多波长激发和发射的能力, 这得益于 Dy^{3+} 和 Gd^{3+} 在其中的作用。在不同波长的光激发下, 得到了不同色温下的白光发射。结合该材料优异的透光性和独特的光致发光性能, $(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ 高熵透明陶瓷作为一种多波长激发和可调发射的新型 WLED 材料具有潜在的应用前景。

在 $A_2B_2O_7$ 体系高熵透明陶瓷的 3 项工作中, 共有 8 种低熵-高熵透明陶瓷被成功制备。结合其稳定的相组成、微观结构和高透明度, 认为 $A_2B_2O_7$ 体系对于稀土元素具有极强的固溶能力^[141]。稀土元素和 IV 副族元素的多样性也给高熵透明陶瓷的设计提供了很大的自由度。在高熵化过程中, 构型熵的增

加可以通过组分数量、离子半径差异及由 r_A/r_B 决定的晶体结构来进行调控,从而控制例如声子散射、发光离子间的能量传递、离子键强度等物理过程,在具体的应用场景中进行针对性设计和制备,从而在例如辐照屏蔽、激光引导的导弹整流罩等极端环境下服役的窗口材料领域得到进一步的发展和应用。

3 总结与展望

综上,目前高熵透明陶瓷的研究工作数量尚少,已有工作均制备得到高透过率的透明陶瓷(见表 2),但大多关注材料制备以及性能表征,仍需对其内禀的理化、结构性能和未来应用前景展开深入研究探索。

表 2 当前高熵透明陶瓷研究进展
Table 2 Research progress of high-entropy transparent ceramics

Types	Composition	Powder synthesis	Ceramics sintering	Grain size/ μm	Transmittance	Thermal conductivity/ ($\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$)	H_V/GPa
Fluoride	CeNdCaSrBaF ₁₂	Coprecipitation	VHP	20	60% / @1 000 nm	—	—
Sesquioxide	(Lu _{0.2} Y _{0.2} Yb _{0.2} Gd _{0.2} Dy _{0.2}) ₂ O ₃	Solid state	Vacuum sintering	50.42	80% / @750 nm	3.5	7.15
	(Lu _{0.2} Y _{0.395} Gd _{0.2} Yb _{0.2} Tm _{0.005}) ₂ O ₃	Solid state	Vacuum sintering		81% / @750 nm		
	(La _{0.2} Nd _{0.2} Sm _{0.2} Gd _{0.2} Yb _{0.2}) ₂ Zr ₂ O ₇	Combustion	Vacuum sintering	7	69% / @2 108 nm		
A ₂ B ₂ O ₇	(Y _{0.2} La _{0.2} Gd _{0.2} Yb _{0.2} Dy _{0.2}) ₂ Zr ₂ O ₇	Solid state	Vacuum sintering	148.87	74% / @650 nm		
	(Gd _{0.2} Nd _{0.2} La _{0.2} Er _{0.2} Yb _{0.2}) ₂ Zr ₂ O ₇	Combustion	Vacuum sintering	> 80	75% / @1 200 nm		
	(Gd _{1/6} Nd _{1/6} La _{1/6} Er _{1/6} Yb _{1/6} Sm _{1/6}) ₂ Zr ₂ O ₇	Combustion	Vacuum sintering	> 80	75% / @1 800 nm		

陶瓷材料高熵化概念自 2015 年提出以来,已从理论和实验两方面出发,对陶瓷高熵化体系设计、高熵化后陶瓷性能提升及高熵陶瓷应用进行系统研究。透明陶瓷作为新型先进光功能材料,多年来已在诸多领域替代传统透明材料进行使用,如陶瓷基高功率激光器、高密度屏蔽窗口等。在透明陶瓷领域,近期报道了数篇透明高熵透明陶瓷制备研究,但关于其潜在应用及相关参数测试仍亟待发掘;同时,陶瓷透明化过程中的动力学过程与陶瓷元素组分的影响仍未被研究者们剖析,如粉体烧结温度、粉体粒径大小及高熵化的程度均会对高熵透明陶瓷的烧结动力学过程造成较大影响,进而影响其光学透过性。因此,从材料制备的角度出发,未来透明高熵陶瓷发展展望有以下几点:

1) 提高透明度:当前高熵透明陶瓷在透明度方面还有一定的限制。未来研究将致力于改善材料的透明度,通过粉体形貌及陶瓷微观结构优化来减少光的散射和吸收,从而实现更高的透明度。

2) 拓宽应用领域:高熵透明陶瓷具有极佳的机械性能、优异的耐热性和耐腐蚀性,这使得它们在

高温、高压和腐蚀环境下具有潜力应用,如抗辐照窗口等。未来的发展对更广泛的应用领域进行探索,如光学器件、高温传感器、化学反应器等。

3) 改进制备工艺:高熵透明陶瓷的制备工艺相对复杂,需要高温、真空等特殊条件。未来的研究可以寻求更加简化和经济的制备方法,如低温快速烧结、热压烧结等,以降低制造成本并提高生产效率。

4) 多功能性材料设计:高熵透明陶瓷的多元素组成使其具有多样化的性能和应用潜力,与其他器件的有机结合将极大提升其使用效果。未来的研究可注重多功能性材料的设计和优化,通过调节组分和微观结构,实现高熵透明陶瓷与其他光功能材料、结构材料的耦合,从而提高高熵透明陶瓷在实际应用场景中的使用效率。

本质上,陶瓷材料产生的透光性是对可见光波段的电磁波的吸收和散射减少,而可见光透过性能同时为陶瓷材料增添了“光学自由度”,进一步展示出其在光电材料方面应用的可能性。同时,由于已有研究成果中选取的元素种类繁多,各元素之间理

化性质差异很大,元素种类选取对陶瓷的热学及力学性能影响较大。目前针对高熵材料学,材料基因组学的深度学习计算方法也常被提出并应用,通过大量实验参数的输入,换用不同类型的预测模型,部分研究者已经可以实现材料性能优化预测,与实验值相差很小。因此,未来若能将材料基因组学的方法用于探索影响高熵陶瓷透明化的因素,将极大降低人力与物力成本。因此,未来高熵透明陶瓷的研究重点可能集中于以下几点:

1) 高混乱度带来的强声子散射:已发表的模拟工作发现^[133],在 $A_2B_2O_7$ 结构中,烧绿石型结构具有明确的声子色散关系,而缺陷萤石型结构表现出低频明确、高频不可见(即光学支寿命极短)的色散关系,从而具有非晶的热传导特征,因此,缺陷萤石结构中的热输运是有限的,受温度的影响较小。由于烧绿石与萤石相的转换与镧系元素种类和烧结条件相关,理论上可通过调节 $A_2B_2O_7$ 结构控制高熵透明陶瓷的热学性能。

2) 多组分带来的晶格畸变和缺陷:高熵透明陶瓷中多组分将会带来更大的晶格畸变和更高的缺陷密度,包括点缺陷、线缺陷(位错)、面缺陷(晶界)。已报道的研究在高熵氧化物陶瓷中观察到了超高的位错密度^[142],由于裂纹与超密位错周围的大应变场之间的多重相互作用,将使得陶瓷的断裂韧性大幅提高(高达 70%)。位错源于组成元素的复杂性,构型熵的增加可以补偿陶瓷中刚性离子/共价键引起的位错的大应变能。此外,位错密度还可以通过组成元素的复杂性和由此产生的构型熵来系统地调控,其随组分复杂性的增加,位错密度有明显的增加。同时,点缺陷、线缺陷、面缺陷密度都将会增加,这些变化会同时影响陶瓷的热学和力学性能,如热导率降低和断裂韧性增强。因此,从微观力学层面研究高熵化结构畸变带来的性能增强,也将是高熵透明陶瓷领域未来阶段研究重点之一。

3) 高混乱度、晶格畸变、缺陷与高透明度的平衡:当前隔热陶瓷和高强度陶瓷材料的研究已经相当成熟,因此对于高熵透明陶瓷的研究工作,应在维持较优越热学、力学性能的同时,提高材料透明度,陶瓷透明化也将是该方向的重点关注之一。多组分带来的高混乱度、晶格畸变、缺陷,在增强热学、力学性能的同时,会造成透明度的降低,且高浓度氧空位的引入又会促进氧原子在结构中的扩散,如稀土阳离子中某些三四价共存的元素,会因氧的引入被氧化,这在高熵透明陶瓷中是非理想的。

因此,在同时考虑高熵陶瓷高混乱度带来的晶格畸变与缺陷的前提下,优化其力学、热学、光学性能将是未来高熵透明陶瓷研究中的巨大挑战。

参考文献:

- [1] COBLE R L. Transparent alumina and method of preparation [P]. US Patent, 3026210. 1962-3-20.
- [2] GOLDSTEIN A, KRELL A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(10): 3173-3197.
- [3] 齐建起, 冯钊, 黄旭, 等. Mg—Al—O—N 体系中几种典型透明陶瓷材料[J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(4): 1005-1198.
QI Jianqi, FENG Zhao, HUANG Xu, et al. Adv Ceram, 2020, 41(4): 1005-1198.
- [4] 易海兰, 蒋志君, 毛小建, 等. 透明氧化铝陶瓷的研究新进展[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 795-800.
YI Hailan, JIANG Zhijun, MAO Xiaojian, et al. J Inorg Mater, 2010, 25(8): 795-800.
- [5] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8485.
- [6] CHEN X Q, WU Y Q. High-entropy transparent fluoride laser ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(2): 750-756.
- [7] ZHANG G R, MILISAVLJEVIC I, GRZESZKIEWICZ K, et al. New optical ceramics: high-entropy sesquioxide X_2O_3 multi-wavelength emission phosphor transparent ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(6): 3621-3628.
- [8] ZHANG G R, MILISAVLJEVIC I, ZYCH E, et al. High-entropy sesquioxide X_2O_3 upconversion transparent ceramics[J]. Scripta Mater, 2020, 186: 19-23.
- [9] ZHANG K B, LI W W, ZENG J J, et al. Preparation of $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2})_2Zr_2O_7$ high-entropy transparent ceramic using combustion synthesized nanopowder[J]. J Alloy Compd, 2020, 817: 153328.
- [10] HAN W H, YE Y C, LU K L, et al. High-entropy transparent $(Y_{0.2}La_{0.2}Gd_{0.2}Yb_{0.2}Dy_{0.2})_2Zr_2O_7$ ceramics as novel phosphor materials with multi-wavelength excitation and emission properties[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(1): 143-149.
- [11] ZENG J J, ZHANG K B, ZENG L, et al. Preparation of multicomponent $A_2Zr_2O_7$ transparent ceramics by vacuum sintering[J]. Ceram Int, 2022, 48(22): 32946-32954.
- [12] 吉亚明, 蒋丹宇, 冯涛, 等. 透明陶瓷材料现状与发展[J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 275-282.
JI Yaming, JIANG Danyu, FENG Tao, et al. J Inorg Mater, 2004, 19(2): 275-282.
- [13] 王元生, 陈大钦. 光功能透明玻璃陶瓷研究[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(3): 13-20.
WANG Yuansheng, CHEN Daqin. Laser Opt P, 2009, 46(3): 13-20.
- [14] ARMANI C J, RUGGLES-WRENN M B, HAY R S, et al. Creep of polycrystalline yttrium aluminum garnet (YAG) at elevated temperature in air and in steam[J]. Mat Sci Eng A, 2014, 589: 125-131.
- [15] APETZ R, BRUGGEN M P B. Transparent alumina: a light-scattering model[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(3): 480-486.
- [16] 韩丹. 镁铝尖晶石透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2018.
HAN Dan. Preparation and properties of transparent spinel

- ceramics[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2018.
- [17] 付萍. 尖晶石基透明陶瓷的制备及其光学、微波介电性能的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- FU Ping. Study of preparation, optical and microwave dielectric properties of spinel-based transparent ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014.
- [18] BONNEFONT G, FANTOZZI G, TROMBERT S, et al. Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(1): 131–140.
- [19] XIAO Z H, YU S J, LI Y M, et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review[J]. *Mat Sci Eng R*, 2020, 139: 100518.
- [20] ZHANG R Z, REECE M J. Review of high entropy ceramics: Design, synthesis, structure and properties[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(39): 22148–22162.
- [21] ZHANG Y. High Entropy Materials[M].
- [22] 谢鸿翔, 项厚政, 马瑞奇, 等. 高熵陶瓷材料的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(6): 61–68.
- XIE Hongxiang, XIANG Houzheng, MA Ruiqi, et al. *Mater Rep*, 2022, 36(6): 61–68.
- [23] 战再吉, 程庭信, 李国伟, 等. 高熵陶瓷的制备与应用[J]. *燕山大学学报*, 2022, 46(5): 377–384.
- ZHAN Zaiji, CHENG Tingxin, LI Guowei, et al. *J Yanshan Univ*, 2022, 46(5): 377–384.
- [24] XUE Y, ZHAO X Q, AN Y L, et al. High-entropy $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Ce}_2\text{O}_7$: A potential thermal barrier material with improved thermo-physical properties[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(4): 615–628.
- [25] XU L, WANG H J, SU L, et al. A new class of high-entropy fluorite oxides with tunable expansion coefficients, low thermal conductivity and exceptional sintering resistance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(13): 6670–6676.
- [26] ZHOU L, LIU J X, TU T Z, et al. Fast grain growth phenomenon in high-entropy ceramics: A case study in rare-earth hexaaluminates[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(1): 111–121.
- [27] LIN F L, LIU B, HU C C, et al. Novel high-entropy microwave dielectric ceramics $\text{Sr}(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})\text{AlO}_4$ with excellent temperature stability and mechanical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(6): 2506–2512.
- [28] ZHU J T, XU J, ZHANG P, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of ferroelastic high-entropy rare-earth-niobates[J]. *Scripta Mater*, 2021, 200: 113912.
- [29] ZHANG G R, WU Y Q. High-entropy transparent ceramics: review of potential candidates and recently studied cases[J]. *Int J Appl Ceram Tec*, 2022, 19(2): 644–672.
- [30] LI Z J, ZHANG Y W, HUANG L, et al. Nanoscale fluorescent stone: luminescent calcium fluoride nanoparticles as theranostic platforms[J]. *Theranostics*, 2016, 6(13): 2380–2393.
- [31] SOM S, SHARMA S K. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2012, 45(41): 415102.
- [32] DAI J W, PAN Y B, XIE T F, et al. A novel $(\text{Tb}_{0.995}\text{Ho}_{0.005})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ magneto-optical ceramic with high transparency and Verdet constant[J]. *Scripta Mater*, 2018, 150: 160–163.
- [33] POKHREL M, ALCOUTLABI M, MAO Y B. Optical and X-ray induced luminescence from Eu^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles[J]. *J Alloy Compd*, 2017, 693: 719–729.
- [34] KINTAKA Y, HAYASHI T, HONDA A, et al. Abnormal partial dispersion in pyrochlore lanthanum zirconate transparent ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95(9): 2899–2905.
- [35] GREDIN P, MORTIER M. Optical properties of fluoride transparent ceramics[M]//Photonic and electronic properties of fluoride materials. Elsevier, 2016: 65–87.
- [36] HATCH S E, PARSONS W F, WEAGLEY R J. Hot-pressed polycrystalline CaF_2 : Dy^{2+} laser[J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 5(8): 153–154.
- [37] CARNALL JR E, HATCH S E, LADD L S, et al. Magnesium fluoride optical element: US3365271[P]. 1968–01–23.
- [38] YANG Y, et al. Fabrication and upconversion luminescence properties of Er: SrF_2 transparent ceramics compared with Er: CaF_2 . *Ceram Int*, 2021, 47(12): 17139–17146.
- [39] NAKAMURA F, KATO T, OKADA G, et al. Scintillation, TSL and RPL properties of MgF_2 transparent ceramic and single crystal[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(9): 7211–7215.
- [40] LI W W, MEI B C, SONG J H, et al. Yb^{3+} doped CaF_2 transparent ceramics by spark plasma sintering[J]. *J Alloy Compd*, 2016, 660: 370–374.
- [41] LIU Z D, MEI B C, SONG J H, et al. Microstructure and optical properties of hot-pressed Er: CaF_2 transparent ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2015, 646: 760–765.
- [42] YI G Q, LI W W, SONG J H, et al. Structural, spectroscopic and thermal properties of hot-pressed Nd: $(\text{Ca}_{0.94}\text{Gd}_{0.06})\text{F}_{2.06}$ transparent ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(9): 3240–3245.
- [43] LI J L, CHEN X Q, TANG L F, et al. Fabrication and properties of transparent Nd-doped BaF_2 ceramics. *J AM CERAM SOC*. 2019, 102(1):178–184.
- [44] ROY S, LINGERTAT H, BRECHER C, et al. Optical properties of anisotropic polycrystalline Ce^{+3} activated LSO[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(5): 827–832.
- [45] CHAIM R, LEVIN M, SHLAYER A, et al. Sintering and densification of nanocrystalline ceramic oxide powders: a review[J]. *Adv Appl Ceram*, 2008, 107(3): 159–169.
- [46] WANG P, YANG M J, ZHANG S, et al. Suppression of carbon contamination in SPSed CaF_2 transparent ceramics by Mo foil[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4103–4107.
- [47] LIU B, LIN F L, HU C C, et al. Novel transparent LiF ceramics enabled by cold sintering at 150 °C[J]. *Scripta Mater*, 2022, 220: 114917.
- [48] GAO J E, XIA Z G, DING Q, et al. Cold Sintering of Highly Transparent Calcium Fluoride Nanoceramic as a Universal Platform for High-Power Lighting[J]. *Adv Funct Mater*, 2023: 2302088.
- [49] SAMUEL P, ISHIZAWA H, EZURA Y, et al. Spectroscopic analysis of Eu doped transparent CaF_2 ceramics at different concentration[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(5): 735–737.
- [50] ISHIZAWA H. CaF_2 translucent ceramics and manufacturing method of CaF_2 translucent ceramics [P]. US Patent, 9586867. 2017–3–7.
- [51] KITAJIMA S, SHIRAKAWA A, UEDA K, et al. Femtosecond Mode-locked Yb^{3+} -doped CaF_2 - LaF_3 Ceramic Laser[C]//The European Conference on Lasers and Electro-Optics. Optica Publishing Group, 2017.
- [52] XIE X Y, MEI B C, SONG J H, et al. Fabrication and spectral properties of Nd, La: CaF_2 transparent ceramics[J]. *Opt Mater*, 2018,

- 76: 111–116.
- [53] LI W W, LIU Z D, ZHOU Z W, et al. Characterizations of a hot-pressed Er and Y codoped CaF_2 transparent ceramic[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(14): 3481–3486.
- [54] CHEN X Q, WU Y Q. High concentration Ce^{3+} doped BaF_2 transparent ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 817: 153075.
- [55] YIN D L, WANG J, WANG Y, et al. Fabrication of Er: Y_2O_3 transparent ceramics for 2.7 μm mid-infrared solid-state lasers[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(2): 444–448.
- [56] WANG J, MA J, ZHANG J, et al. Yb: Y_2O_3 transparent ceramics processed with hot isostatic pressing[J]. *Opt Mater*, 2017, 71: 117–120.
- [57] GHEORGHE C, LUPEI A, LUPEI V, et al. Intensity parameters of Tm^{3+} doped Sc_2O_3 transparent ceramic laser material[J]. *Opt Mater*, 2011, 33(3): 501–505.
- [58] YANAGIDA T, FUJIMOTO Y, KUROSAWA S, et al. Ultrafast transparent ceramic scintillators using the Yb^{3+} charge transfer luminescence in RE_2O_3 host[J]. *Appl Phys Express*, 2011, 4(12): 126402.
- [59] SHI Y, CHEN Q W, SHI J L. Processing and scintillation properties of Eu^{3+} doped Lu_2O_3 transparent ceramics[J]. *Opt Mater*, 2009, 31(5): 729–733.
- [60] ZHOU J, CHEN Y Q, LEI R S, et al. Excellent photoluminescence and temperature sensing properties in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $(\text{Y}_{0.88}\text{La}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_2\text{O}_3$ transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(6): 7696–7702.
- [61] WU Y, et al. Preparation and properties of novel $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TSAG) magneto-optical transparent ceramic. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(16): 195–201.
- [62] YUAN J H, YAO B Q, DAI T Y, et al. High peak power, high-repetition rate passively Q-switching of a holmium ceramic laser[J]. *Laser Phys*, 2020, 30(3): 035004.
- [63] LIU W P, KOU H M, LI J, et al. Transparent Yb: $(\text{Lu}_x\text{Sc}_{1-x})_2\text{O}_3$ ceramics sintered from carbonate co-precipitated powders[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(5): 6335–6339.
- [64] GRESKOVICH C, CHERNOCH J P. Polycrystalline ceramic lasers[J]. *J Appl Phys*, 1973, 44(10): 4599–4606.
- [65] LU B, LI J G, SUN X D, et al. Fabrication and Characterization of Transparent $(\text{Y}_{0.98-x}\text{Tb}_{0.02}\text{Eu}_x)_2\text{O}_3$ Ceramics with Color-Tailorable Emission[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(12): 3877–3883.
- [66] WANG L R, LU B, LIU X, et al. Fabrication and upconversion luminescence of novel transparent Er_2O_3 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(4): 1767–1772.
- [67] BALABANOV S S, PERMIN D A, ROSTOKINA E Y, et al. Characterizations of REE: Tb_2O_3 magneto-optical ceramics[J]. *Phys Status Solidi B*, 2020, 257(8): 1900474.
- [68] ZHU L L, PARK Y J, GAN L, et al. Effects of ZrO_2 – La_2O_3 co-addition on the microstructural and optical properties of transparent Y_2O_3 ceramics[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(11): 8525–8530.
- [69] WANG J, YIN D L, MA J, et al. Pump laser induced photodarkening in ZrO_2 -doped Yb: Y_2O_3 laser ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2/3): 635–640.
- [70] LU S Z, YANG Q H, WANG Y G, et al. Luminescent properties of Eu: $\text{Y}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_3$ transparent ceramics for potential white LED applications[J]. *Opt Mater*, 2013, 35(4): 718–721.
- [71] SERIVALSATIT K, KOKUOZ B Y, KOKUOZ B, et al. Nanograined highly transparent yttria ceramics[J]. *Opt Lett*, 2009, 34(7): 1033–1035.
- [72] TOKURAKAWA M, SHIRAKAWA A, UEDA K I, et al. Diode-pumped 65 fs Kerr-lens mode-locked $\text{Yb}^{3+}:\text{Lu}_2\text{O}_3$ and nondoped Y_2O_3 combined ceramic laser[J]. *Opt Lett*, 2008, 33(12): 1380–1382.
- [73] TOKURAKAWA M, SHIRAKAWA A, UEDA K I, et al. Diode-pumped ultrashort-pulse generation based on $\text{Yb}^{3+}:\text{Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic multi-gain-media oscillator[J]. *Opt Express*, 2009, 17(5): 3353–3361.
- [74] BAGAYEV S N, OSIPOV V V, SHITOV V A, et al. Fabrication and optical properties of Y_2O_3 -based ceramics with broad emission bandwidth[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(16): 4257–4262.
- [75] BALABANOV S, FILOFEEV S, IVANOV M, et al. Fabrication and characterizations of holmium oxide based magneto-optical ceramics[J]. *Opt Mater*, 2020, 101: 109741.
- [76] LU B, WU S F, CHENG H M, et al. Binary transparent $(\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x)_2\text{O}_3$ ceramics: Compositional influences on particle properties, sintering kinetics and Faraday magneto-optical effects[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(4): 2826–2833.
- [77] DJENADIC R, SARKAR A, CLEMENS O, et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides[J]. *Mater Res Lett*, 2017, 5(2): 102–109.
- [78] TSENG K P, YANG Q, MCCORMACK S J, et al. High-entropy, phase-constrained, lanthanide sesquioxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(1): 569–576.
- [79] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATA K, et al. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 1033–1040.
- [80] BEIL K, FREDRICH-THORNTON S T, TELLKAMP F, et al. Thermal and laser properties of Yb: LuAG for kW thin disk lasers[J]. *Opt Express*, 2010, 18(20): 20712–20722.
- [81] LI J, CHEN F, LIU W B, et al. Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2012, 32(11): 2971–2979.
- [82] LIU W B, ZENG Y P, LI J, et al. Sintering and laser behavior of composite YAG/Nd: YAG/YAG transparent ceramics[J]. *J Alloy Compd*, 2012, 527: 66–70.
- [83] ZHANG G R, CARLONI D, WU Y Q. 3D printing of transparent YAG ceramics using copolymer-assisted slurry[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 17130–17134.
- [84] SOKOL M, KALABUKHOV S, KASIYAN V, et al. Functional properties of Nd: YAG polycrystalline ceramics processed by high-pressure spark plasma sintering (HPSPS)[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(3): 802–807.
- [85] MA C Y, TANG F, CHEN J D, et al. Spectral, energy resolution properties and green-yellow LEDs applications of transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(16): 4205–4213.
- [86] ZHENG R L, DING J Y, ZHANG Q, et al. Dy^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ transparent ceramic for high efficiency ultraviolet excited single-phase white-emitting phosphor[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(6): 3510–3516.
- [87] LI X Y, LIU Q, LIU X, et al. Novel $(\text{Tb}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ magneto-optical ceramics for Faraday isolators[J]. *Scripta Mater*, 2020, 177: 137–140.
- [88] ZHONG Y J, XIANG W S, HE L T, et al. Directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Y}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.2}\text{Lu}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic high-entropy oxide ceramics with well-oriented structure, high hardness, and low thermal conductivity[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(14): 7119–7129.
- [89] CHEN H, ZHAO Z F, XIANG H M, et al. High entropy $(\text{Y}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Er}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: A novel high temperature stable

- thermal barrier material[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 48: 57–62.
- [90] ZHAO S J, LI N, SUN L P, et al. A novel high-entropy cathode with the A_2BO_4 -type structure for solid oxide fuel cells[J]. *J Alloy Compd*, 2022, 895: 162548.
- [91] ZHIVULIN V E, TROFIMOV E A, GUDKOVA S A, et al. Polysubstituted high-entropy $[LaNd](Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})O_3$ perovskites: correlation of the electrical and magnetic properties[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(4): 1014.
- [92] VINNIK D A, ZHIVULIN V E, TROFIMOV E A, et al. A-site cation size effect on structure and magnetic properties of $Sm(Eu, Gd)Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_3$ high-entropy solid solutions[J]. *Nanomaterials*, 2021, 12(1): 36.
- [93] BANERJEE R, CHATTERJEE S, RANJAN M, et al. High-entropy perovskites: An emergent class of oxide thermoelectrics with ultralow thermal conductivity[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2020, 8(46): 17022–17032.
- [94] ZHAO Z F, CHEN H, XIANG H M, et al. High-entropy $(Y_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})AlO_3$: A promising thermal/environmental barrier material for oxide/oxide composites[J]. *J Mater Sci Technol*, 2020, 47: 45–51.
- [95] PU Y P, ZHANG Q W, LI R, et al. Dielectric properties and electrocaloric effect of high-entropy $(Na_{0.2}Bi_{0.2}Ba_{0.2}Sr_{0.2}Ca_{0.2})TiO_3$ ceramic[J]. *Appl Phys Lett*, 2019, 115(22): 223901.
- [96] FANG Z, TIAN X, ZHENG F J, et al. Enhanced piezoelectric properties of Sm^{3+} -modified PMN-PT ceramics and their application in energy harvesting[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(6): 7550–7556.
- [97] FANG Z, JIANG X D, TIAN X E, et al. Ultratransparent PMN–PT Electro–Optic Ceramics and Its Application in Optical Communication[J]. *Adv Opt Mater*, 2021, 9(13): 2002139.
- [98] JIANG H, ZOU Y K, CHEN Q, et al. Transparent electro–optic ceramics and devices[C]//*Photonics Asia. Proc SPIE 5644, Optoelectronic Devices and Integration, Beijing, China. 2005, 5644: 380–394.*
- [99] KOSEC M, BOBNAR V, HROVAT M, et al. New lead-free relaxors based on the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ - $SrTiO_3$ solid solution[J]. *J Mater Res*, 2004, 19(6): 1849–1854.
- [100] LI F L, KWOK K W. Fabrication of transparent electro-optic $(K_{0.5}Na_{0.5})_{1-x}Li_xNb_{1-x}Bi_xO_3$ lead-free ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(1): 123–130.
- [101] JIANG S C, HU T, GILD J, et al. A new class of high-entropy perovskite oxides[J]. *Scripta Mater*, 2018, 142: 116–120.
- [102] SARKAR A, DJENADIC R, WANG D, et al. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(5): 2318–2327.
- [103] Nie, S., Wu, L., Zhao, L. et al. Enthalpy-change driven synthesis of high-entropy perovskite nanoparticles. *Nano Res.* 15, 4867–4872 (2022).
- [104] YAN J H, WANG D, ZHANG X Y, et al. A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode[J]. *J Mater Sci*, 2020, 55: 6942–6951.
- [105] OKEJIRI F, ZHANG Z H, LIU J X, et al. Room-temperature synthesis of high-entropy perovskite oxide nanoparticle catalysts through ultrasonication-based method[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(1): 111–115.
- [106] COREY Z J, LU P, ZHANG G R, et al. Structural and optical properties of high entropy (La, Lu, Y, Gd, Ce) AlO_3 perovskite thin films[J]. *Adv Sci*, 2022, 9(29): 2202671.
- [107] WANG J W, ZHANG F X, LIAN J, et al. Energetics and concentration of defects in $Gd_2Ti_2O_7$ and $Gd_2Zr_2O_7$ pyrochlore at high pressure[J]. *Acta Mater*, 2011, 59(4): 1607–1618.
- [108] SHIMAMURA K, ARIMA T, IDEMITSU K, et al. Thermophysical properties of rare-earth-stabilized zirconia and zirconate pyrochlores as surrogates for actinide-doped zirconia[J]. *Int J Thermophys*, 2007, 28: 1074–1084.
- [109] BLANCHARD P E R, CLEMENTS R, KENNEDY B J, et al. Does local disorder occur in the pyrochlore zirconates?[J]. *Inorg Chem*, 2012, 51(24): 13237–13244.
- [110] WAN C L, QU Z X, DU A B, et al. Influence of B site substituent Ti on the structure and thermophysical properties of $A_2B_2O_7$ -type pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ [J]. *Acta Mater*, 2009, 57(16): 4782–4789.
- [111] CHAUDHRY A, CANNING A, BOUTCHKO R, et al. First-principles studies of Ce-doped $RE_2M_2O_7$ ($RE=Y, La; M=Ti, Zr, Hf$): a class of nonscintillators[J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(8): 083708.
- [112] SUBRAMANIAN M A, ARAVAMUDAN G, RAO G V. Oxide pyrochlores—A review[J]. *Prog Solid State Ch*, 1983, 15(2): 55–143.
- [113] RUSHTON M J D, GRIMES R W, STANEK C R, et al. Predicted pyrochlore to fluorite disorder temperature for $A_2Zr_2O_7$ compositions[J]. *J Mater Res*, 2004, 19(6): 1603–1604.
- [114] WANG Z J, ZHOU G H, JIANG D Y, et al. Recent development of $A_2B_2O_7$ system transparent ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2018, 7: 289–306.
- [115] CLARKE D R, PHILLIPS S R. Thermal barrier coating materials[J]. *Mater Today*, 2005, 8(6): 22–29.
- [116] ZHANG A Y, LÜ M K, YANG Z S, et al. Systematic research on $RE_2Zr_2O_7$ ($RE=La, Nd, Eu$ and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization[J]. *Solid State Sci*, 2008, 10(1): 74–81.
- [117] TROJAN-PIEGZA J, ZYCH E, KOSIŃSKA M. Fabrication and spectroscopic properties of nanocrystalline $La_2Hf_2O_7$: Pr[J]. *Radiat Meas*, 2010, 45(3/6): 432–434.
- [118] EBERMAN K W, WUENSCH B J, JORGENSEN J D. Order–disorder transformations induced by composition and temperature change in $(Sc_2Yb_{1-x})_2Ti_2O_7$ pyrochlores, prospective fuel cell materials[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4): 521–526.
- [119] KIM N, GREY C P. ^{17}O MAS NMR study of the oxygen local environments in the anionic conductors $Y_2(B_{1-x}B'_x)_2O_7$ ($B, B'=Sn, Ti, Zr$)[J]. *J Solid State Chem*, 2003, 175(1): 110–115.
- [120] UNO M, KOSUGA A, OKUI M, et al. Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln=La, Ce, Nd$ and Sm)[J]. *J Alloy Compd*, 2006, 420(1/2): 291–297.
- [121] JI Y M, JIANG D Y, FEN T, et al. Fabrication of transparent $La_2Hf_2O_7$ ceramics from combustion synthesized powders[J]. *Mater Res Bull*, 2005, 40(3): 553–559.
- [122] YE Y C, LU K L, QI J Q. Developing smart temperature sensing window based on highly transparent rare-earth doped yttrium zirconate ceramics[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(34): 39072–39080.
- [123] LU K L, YE Y C, HAN W H, et al. Defect elimination to enhance photoluminescence and optical transparency of Pr-doped ceramics for self-calibrated temperature feedback windows[J]. *J Adv Ceram*, 2023, 12(4): 681–694.
- [124] CHEN Y, YE Y C, LIAO W L, et al. Fabrication and phase transition of uranium-doped $La_xGd_{2-x}Zr_2O_7$ transparent ceramics: A prospective neutron detection material[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(1): 24–31.
- [125] WANG J, LU K L, YE Y C, et al. Samarium doped yttrium zirconate transparent ceramics for highly transparent reddish-orange light

- emitting applications[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(23): 35050–35055.
- [126] RUAN D, HUANG Z Y, TANG Z, et al. Bi³⁺-sensitized La₂Zr₂O₇: Er³⁺ transparent ceramics with efficient up/down-conversion luminescence properties for photonic applications[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(1): 913–920.
- [127] WANG Z J, ZHOU G H, QIN X P, et al. Transparent La_{2-x}Gd_xZr₂O₇ ceramics obtained by combustion method and vacuum sintering[J]. *J Alloy Compd*, 2014, 585: 497–502.
- [128] LI S R, HAN W H, LU K L, et al. Highly transparent Sm₂Zr₂O₇ ceramics with excellent dielectric performance[J]. *Appl Phys Lett*, 2023, 123(4): 041904.
- [129] GÖTSCH T, HAUSER D, KÖPFLE N, et al. Complex oxide thin films: Pyrochlore, defect fluorite and perovskite model systems for structural, spectroscopic and catalytic studies[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 452: 190–200.
- [130] ZHANG Z M, MIDDLEBURGH S C, DE LOS REYES M, et al. Gradual Structural Evolution from Pyrochlore to Defect-Fluorite in Y₂Sn_{2-x}Zr_xO₇: Average vs Local Structure[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(50): 26740–26749.
- [131] MARAM P S, USHAKOV S V, WEBER R J K, et al. Probing disorder in pyrochlore oxides using *in situ* synchrotron diffraction from levitated solids-A thermodynamic perspective[J]. *Sci Rep*, 2018, 8(1): 10658.
- [132] ZHAO M, PAN W, WAN C L, et al. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: A review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(1): 1–13.
- [133] CHE J W, WANG X Z, LIU X Y, et al. Thermal transport property in pyrochlore-type and fluorite-type A₂B₂O₇ oxides by molecular dynamics simulation[J]. *Int J Heat Mass Tran*, 2022, 182: 122038.
- [134] LI F, ZHOU L, LIU J X, et al. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials[J]. *J Adv Ceram*, 2019, 8(4): 576–582.
- [135] ZHU J T, WEI M Y, XU J, et al. Influence of order-disorder transition on the mechanical and thermophysical properties of A₂B₂O₇ high-entropy ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2022, 11(8): 1222–1234.
- [136] WEI M Y, XU J E, ZHU J T, et al. Influence of size disorder parameter on the thermophysical properties of rare-earth-zirconate medium-entropy ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2023, 106(3): 2037–2048.
- [137] DEJNEKA M J, STRELTISOV A, PAL S, et al. Rare earth-doped glass microbarcodes[J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2003, 100(2): 389–393.
- [138] WANG Z J, ZHOU G H, QIN X P, et al. Two-Phase LaLuZr₂O₇ Transparent Ceramic with High Transparency[J]. *J Am Ceram Soc*, 2014, 97(7): 2035–2037.
- [139] WANG Z J, ZHOU G H, QIN X P, et al. Fabrication and phase transition of La_{2-x}Lu_xZr₂O₇ transparent ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3951–3958.
- [140] CHEN H, GU H, XING J J, et al. Correlated evolution of dual-phase microstructures, mutual solubilities and oxygen vacancies in transparent La_{2-x}Lu_xZr₂O₇ ceramics[J]. *J Materiomics*, 2021, 7(1): 185–194.
- [141] POPOV V V, MENUSHENKOV A P, YAROSLAVTSEV A A, et al. Fluorite-pyrochlore phase transition in nanostructured Ln₂Hf₂O₇ (Ln = La–Lu)[J]. *J Alloy Compd*, 2016, 689: 669–679.
- [142] HAN Y, LIU X Y, ZHANG Q Q, et al. Ultra-dense dislocations stabilized in high entropy oxide ceramics[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 2871.

Research Progress on High-Entropy Transparent Ceramics

HAN Wenhan^{1,2}, ZHU Xinghua³, CHENG Gang³, GUO Hao¹, LI Shirui¹, GU Bosen¹, LU Kailei^{1,2}, LU Tiecheng^{1,2,4},
YE Yucheng⁵, QI Jianqi^{1,2,4}

(1. College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Key Laboratory of High Energy Density Physics of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 3. Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, Sichuan, China; 4. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 5. School of Biomedical Sciences, LKS Faculty of Medicine, University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Extended Abstract

High-entropy transparent ceramics (HETCs) are a type of ceramic material that is transparent and has high mechanical strength and thermal stability, which have attracted recent attention. The fabrication of HETCs involves the use of multiple elements in equal atomic proportions, leading to their unique properties. This review discussed the significance, progress, conclusion, and prospects of HETCs.

HETCs have a potential to revolutionize several industries like aerospace, defense, and optoelectronics. HETCs can be used as a transparent armor in military vehicles, and transparent windows in aerospace vehicles, and as protective covers for electronic devices. The unique properties of HETCs (*i.e.*, high mechanical strength, thermal stability, and transparency) make them ideal for these applications. Furthermore, HETCs can be used as a substrate for thin-film solar cells with the better light transmission, compared to glass substrates.

The development of HETCs that are transparent in the visible and near-infrared regions of the electromagnetic spectrum is a significant achievement, as it allows for their use in optoelectronic applications. The high thermal stability of HETCs makes them suitable for high-temperature applications, which is essential in several industries.

The high-entropy concept in these ceramics refers to the deliberate mixing of multiple elements in equal or nearly equal proportions. This random arrangement of elements results in a high degree of disorder, or entropy, within the crystal structure of the material. HETCs can achieve a unique combination of properties that surpass those of conventional ceramics *via* incorporating

different elements.

One of the key characteristics of HETCs is their ability to maintain transparency even under extreme conditions. Unlike conventional ceramics, which are typically opaque, HETCs exhibit a high degree of optical transparency, allowing a light to pass through them with minimal distortion. This property is particularly advantageous in applications on optical devices, windows, and lenses.

Besides, one of the most significant advantages of HETCs is their exceptional mechanical strength. These ceramics exhibit great hardness, toughness, and resistance to fracture, making them suitable for high-stress environments. This property has some possibilities for their use in structural applications, such as protective coatings and armor.

Another remarkable characteristic of HETCs is the superior thermal stability. These ceramics can withstand at high temperatures without undergoing significant structural or optical degradation. This thermal resilience makes them ideal for applications that require exposure to extreme heat, such as in aerospace and power generation systems.

Furthermore, HETCs have a great potential in the field of optoelectronics. Their unique combination of transparency and electrical conductivity makes them suitable for various electronic and photonic devices. For instance, HETCs can be utilized in transparent electrodes, transparent conductive films, and even as substrates for flexible electronics.

Despite their immense potential, the development of HETCs is still in its early stages, and there are numerous challenges that need to be addressed. The fabrication of these ceramics requires a precise control on the composition and processing conditions to achieve the desired properties. Also, the cost of production remains an obstacle that needs to be overcome for their widespread adoption.

The fabrication of HETCs is a complex process that involves the use of high-temperature sintering techniques. HETCs are typically produced *via* a solid-state sintering process, in which the constituent powders are compacted and heated at high temperatures to form a dense, homogeneous material. In sintering, the constituent powders diffuse and react with one another, leading to the formation of a complex, multi-component material. Progress on the development of HETCs is made in recent years. One of the most significant achievements in this field is the development of HETCs that are transparent in the visible and near-infrared regions of the electromagnetic spectrum. HETCs with a high thermal stability is also developed for high-temperature applications.

Summary and prospects High-entropy transparent ceramics represent a fascinating and promising material. Their unique combination of transparency, mechanical strength, thermal stability, and electrical conductivity makes them highly desirable for a wide range of applications. With their development, HETCs revolutionize various industries, having some possibilities in applications like optoelectronics, thermal management, and beyond.

However, the development of HETCs is still in its early stages, and there are many challenges that need to be addressed before these materials can be widely adopted. One of the main challenges is an ability to produce HETCs in a reproducible and scalable manner. HETCs are typically produced *via* solid-state sintering process, in which is difficult to control and scale up to industrial levels.

Another challenge is an ability to tailor the properties of HETCs for specific applications. The properties of these materials can be highly complex and difficult to predict because HETCs are composed of multiple principal elements. Therefore, a fundamental understanding for the relationship among composition, processing and properties is critical for the development of HETCs.

Keywords: transparent ceramics; high entropy; optical function materials