

高熵稀土氧化物热障涂层材料弹性 及热物性的第一性原理研究

王禹贺^{1,2}, 罗颐秀¹, 郭会明³, 张广珩⁴,
张思岩⁴, 孙鲁超¹, 王杰民¹, 王京阳¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110016; 3. 中国航空四川燃气涡轮研究院, 成都 610500; 4. 辽宁材料实验室 燃氢防护技术研究所, 沈阳 110167)

摘 要: 应用于高推重比航空发动机热端部件的连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料需采用热/环境障复合涂层(T/EBCs)进行防护。为了得到兼具低热导率、适配的热膨胀系数及良好的高温相稳定性的新型稀土氧化物热障涂层材料, 高熵化设计概念为其成分设计和性能调控提供了新思路和新契机。本研究针对复杂高熵陶瓷体系的结构建模和性能预测难题, 提出了一种基于特殊准随机结构(SQS)的新型高熵建模策略。该方法在保证计算精度的同时, 实现了对复杂结构陶瓷性能的快速预测。随后, 结合第一性原理计算方法, 预测并比较了四种高熵稀土氧化物材料的晶体结构、弹性性质及热物理性质, 重点揭示了不同稀土成分及 Hf 掺杂对材料低热导率性能的调控作用及原子尺度根源。本研究为航空发动机热端部件用 T/EBCs 材料的理论模拟和选材设计提供了科学思路与基础数据。

关 键 词: 高熵稀土氧化物; 热障涂层; 第一性原理; 弹性性质; 热物理性质

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)04-0445-10

First-principles Investigation of Elastic and Thermophysical Properties of High-entropy Rare-earth Oxide Thermal Barrier Coating Materials

WANG Yuhe^{1,2}, LUO Yixiu¹, GUO Huiming³, ZHANG Guangheng⁴, ZHANG Siyan⁴,
SUN Luchao¹, WANG Jiemin¹, WANG Jingyang¹

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China; 3. AECC Sichuan Gas Turbine Research Establishment, Chengdu 610500, China; 4. Institute of Coating Technology for Hydrogen Gas Turbines, Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110167, China)

Abstract: Continuous fiber-reinforced silicon carbide ceramic matrix composites utilized in hot-section components of high thrust-to-weight ratio aero-engines require protection *via* thermal/environmental barrier coatings (T/EBCs). To

收稿日期: 2025-06-27; 收到修改稿日期: 2025-08-22; 网络出版日期: 2025-08-26

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3702303); 辽宁省自然科学基金 (2024-MSBA-73); 中国航空发动机集团产学研合作项目(HFZL2023CXY022); 中国科学院金属研究所创新基金 (2023-PY01)
National Key R&D Program of China (2021YFB3702303); Natural Science Foundation of Liaoning Province (2024-MSBA-73); Industry-University-Research Cooperation Project of AECC (HFZL2023CXY022); IMR Innovation Fund (2023-PY01)

作者简介: 王禹贺(2001–), 男, 硕士研究生. E-mail: yhwang23s@imr.ac.cn

WANG Yuhe (2001–), male, Master candidate. E-mail: yhwang23s@imr.ac.cn

通信作者: 罗颐秀, 项目研究员. E-mail: yxluo13s@imr.ac.cn; 王京阳, 研究员. E-mail: jywang@imr.ac.cn

LUO Yixiu, professor. E-mail: yxluo13s@imr.ac.cn; WANG Jingyang, professor. E-mail: jywang@imr.ac.cn

develop novel rare-earth oxide thermal barrier coating materials with low thermal conductivity, compatible thermal expansion coefficients, and excellent high-temperature phase stability, introduction of a high-entropy design concept offers a promising approach and opportunity for composition design and performance optimization. Addressing the challenges of structural modeling and property prediction for complex high-entropy ceramic systems, this study firstly introduces a novel high-entropy ceramic modeling strategy based on the special quasi-random structure (SQS) method. This strategy facilitates rapid prediction of complex ceramic properties while maintaining computational accuracy. Subsequently, crystal structures, elastic properties and thermophysical characteristics of four high-entropy rare-earth oxide materials are predicted and compared by integrating first-principles calculations. This research particularly elucidates regulatory effects and atomic-scale origins of different rare-earth compositions and Hf doping on the material's low thermal conductivity performance. The research results provide scientific insights and fundamental data for theoretical simulation and material selection design of T/EBCs for aero-engine hot-section components.

Key words: high-entropy rare-earth oxide; thermal barrier coating; first-principles; elastic property; thermophysical property

连续纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料(SiC_f/SiC CMCs)因其低密度、优异的高温力学性能及抗氧化性能等优点,成为新一代高推重比航空发动机高温结构部件的主要候选材料^[1]。随着航空发动机高温结构部件的服役温度不断提高,必须在其表面涂覆兼备热障和环境障功能的热/环境障复合涂层(T/EBCs),以抵抗燃气环境的侵蚀与热冲击。当前较为先进的T/EBCs通常包括:黏结层,采用硅或改性硅(例如钪掺杂)以提高涂层的附着力并阻止氧原子向内扩散;环境障涂层(EBCs),采用稀土双硅酸盐和稀土单硅酸盐复合结构,前者热膨胀系数与基体匹配,可降低涂层的热循环应力,后者具有优异的抗水氧腐蚀效果;热障涂层(TBCs),实现高效隔热^[2]。TBCs材料直接接触恶劣的燃气环境,必须具备低热导率,优异的抗水氧腐蚀、抗CMAS腐蚀性能和高温相稳定性,还要与EBCs材料的热膨胀匹配及化学相容性良好^[3]。研究表明^[4-6],稀土氧化物(RE_2O_3)具有熔点高($\sim 2500^\circ\text{C}$)、与EBCs化学相容性良好以及抗CMAS腐蚀性能优异等特点,成为TBCs的潜在候选材料。根据结晶温度和 RE^{3+} 半径的不同, RE_2O_3 通常分为五种多晶型变体^[7],即A型、B型、C型、H型和X型结构。其中,较小 RE^{3+} 离子半径的元素易于形成立方C型结构,而较大 RE^{3+} 离子半径的元素倾向于形成单斜B型或六方A型结构。由于C型结构具有优异的高温相稳定性,在热循环过程中能够有效避免多晶型转变引起的性能突变和涂层失效,同时可缓解各向异性热膨胀导致的应力集中,因此成为高温防护涂层材料的优选晶型。然而,传统 RE_2O_3 的本征热导率和热膨胀系数均相对较高,且多晶型结构转变丰富,这制约了

其在高温防护涂层的实际应用。

近年来,高熵化设计策略^[8]为 RE_2O_3 热物理性能的调控提供了新思路,利用高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应及鸡尾酒效应四大核心机制的协同作用,有望突破传统陶瓷的性能极限,使兼具低热导率和适配热膨胀系数的新型高熵稀土氧化物TBCs材料的研发成为可能。与传统TBCs材料(如氧化钇稳定氧化锆(YSZ)、稀土锆酸盐、稀土铝酸盐、稀土钽酸盐等)相比,高熵稀土氧化物材料还展现出优异的综合性能(如高温相稳定性、抗CMAS腐蚀性能、断裂韧性和热导率等)^[9-11],因而得到广泛研究。例如, Sun等^[12]采用放电等离子烧结法制备了立方结构的 $(\text{Eu}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Lu}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Sm}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Lu}_{1/5}\text{Y}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_2\text{O}_3$ 块体材料,室温热导率分别约为 5.1 和 $4.6\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,仅为 Y_2O_3 块体材料($21.4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)的 23.8% 和 21.5% ;且室温至 1673 K 范围内的平均线膨胀系数分别仅为 8.09×10^{-6} 和 $7.95\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,与基体材料匹配良好,均展现出一定的应用前景。 Ardrey等^[13]采用大气等离子喷涂法制备了立方结构的 $(\text{Y}_{1/3}\text{Yb}_{1/3}\text{Er}_{1/3})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Y}_{1/5}\text{Yb}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Ho}_{1/5}\text{Nd}_{1/5})_2\text{O}_3$ 涂层材料,室温热导率分别仅为 3.3 和 $3.2\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,均低于 Y_2O_3 涂层材料($10.0\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);且 $373\sim 1473\text{ K}$ 范围内的热膨胀系数分别为 $6.8\times 10^{-6}\sim 8.2\times 10^{-6}$ 和 $6.9\times 10^{-6}\sim 8.4\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,与基体材料匹配良好,均可作为TBCs的重要候选材料。 Ping等^[14]采用无压烧结法制备了立方结构的 $(\text{Ce}_{1/5}\text{Nd}_{1/5}\text{Dy}_{1/5}\text{Eu}_{1/5}\text{Gd}_{1/5})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Ce}_{1/5}\text{Nd}_{1/5}\text{Dy}_{1/5}\text{Sm}_{1/5}\text{Gd}_{1/5})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Ce}_{1/5}\text{Nd}_{1/5}\text{Sm}_{1/5}\text{Eu}_{1/5}\text{Dy}_{1/5})_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Ce}_{1/5}\text{Gd}_{1/5}\text{Sm}_{1/5}\text{Eu}_{1/5}\text{Dy}_{1/5})_2\text{O}_3$ 块体材料,四种材料室温至 773 K 范围内的热导率为 $2.2\sim 2.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,均低于 Eu_2O_3 块体材料,但 $473\sim 1473\text{ K}$ 范围内的平均线膨胀系数却分别高达

10.7×10^{-6} 、 13.2×10^{-6} 、 12.8×10^{-6} 和 $13.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 均与基体材料失配较大。这些研究结果表明, C 型高熵稀土氧化物材料的热物性具有可调潜力, 亟需对其热导率和热膨胀系数的协同优化开展深入研究。

传统的高通量实验方法因并行效率高和实验结果可靠等优势^[15], 成为筛选和优化高熵稀土氧化物 TBCs 材料的有效途径。然而, 复杂高熵陶瓷体系的成分空间随元素种类及摩尔组成的变化呈指数级增长, 仅依赖高通量实验将面临组合爆炸、合成复杂及成本较高等问题。若能探索出一种高效的理论模拟流程, 对海量成分组合进行大规模初筛和性能预测, 将有助于加速高熵稀土氧化物 TBCs 材料的研发。目前, 常见的高熵建模方法主要包括相干势近似(CPA)、虚拟晶格近似(VCA)和特殊准随机结构(SQS), 这些方法各具优缺点。由于采用平均场近似, CPA^[16]和 VCA^[17]的计算效率较高, 但忽略了晶格中原子的局域环境变化, 难以真实描述局部晶格畸变和复杂的电子关联效应, 因此不适用于结构复杂且元素性质差异较大的高熵稀土氧化物体系。与上述两种有效介质理论方法不同, SQS^[18]是一种基于超胞的显式建模方法, 能够有效克服 CPA 在描述局域结构和强关联效应时的不足, 同时有效规避 VCA 在处理元素性质差异显著体系时的局限, 但该方法在复杂结构陶瓷(超胞尺寸较大)中的计算量较大, 又限制了其在性能预测方面的应用。

综上所述, 本研究首先提出了一种基于 SQS 的新型高熵建模策略, 在保证计算精度的同时还可快速预测复杂结构陶瓷的性能。然后利用该高熵建模策略设计并构建了 $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Er}_{1/4}\text{Tm}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{O}_3$ 、 $(\text{Y}_{3/16}\text{Ho}_{3/16}\text{Er}_{3/16}\text{Yb}_{3/16}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$ 及 $(\text{Er}_{3/16}\text{Tm}_{3/16}\text{Yb}_{3/16}\text{Lu}_{3/16}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$ 四种不同成分组合的晶体结构模型, 元素选择的关键在于确保 T/EBCs 体系层间的化学相容性, 使其尽可能适配目前已发展的综合性能优异的 $\text{X2-(Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ ^[19]和 $\beta\text{-(Er}_{1/4}\text{Tm}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[20]等 EBCs 材料。最后, 通过第一性原理计算方法, 预测并比较了上述材料的晶体结构、弹性性质及热物理性质, 从原子尺度层面分析了不同稀土成分及 Hf 掺杂对其本征晶格热导率的影响。研究结果将为航空发动机热端结构部件用 T/EBCs 材料的研发提供重要的科学依据和设计指导。

1 计算方法

1.1 晶体结构

本研究均采用基于密度泛函理论的 VASP^[21]

(Vienna *Ab initio* Simulation Package)软件包进行第一性原理计算。通过投影缀加波 PAW^[22](Projected Augmented Wave)方法描述价电子-芯电子间相互作用。通过广义梯度近似 GGA(Generalized Gradient Approximation)^[23]下的 PBE(Perdew Burke Ernzerhof)泛函处理电子交换-关联作用。平面波截断能设置为 600 eV。布里渊区(Brillouin Zone)采用 Monkhorst-Pack^[24]方法进行 k 点采样, 均为以 Γ 点为中心的 $3 \times 3 \times 3$ 计算网格。在结构优化过程中, 体系的晶格参数及原子坐标充分弛豫, 以实现体系总能、原子间作用力及单胞应力的最小化, 从而获得材料的平衡结构。电子自洽迭代收敛标准设置为总能变化小于 $1 \times 10^{-8} \text{ eV}$, 离子弛豫收敛标准设置为能量变化小于 $1 \times 10^{-7} \text{ eV}$ 。

通过合金理论自动化工具包 ATAT(Alloy Theoretic Automated Toolkit)中的 SQS(Special Quasirandom Structures)^[18]生成代码构建多组分固溶体的可用构型。该方法通过在不同超胞的不同亚晶格位点的随机化占据来模拟无序晶体。对于每个超胞的不同亚晶格位点, SQS 生成代码会根据用户指定成分进行随机化占据, 若亚晶格位点数(N_S)与指定成分(X_S)的乘积不为整数, 程序将自动终止。 $\text{C-RE}_2\text{O}_3$ 的晶体结构如图 1(a)所示, 其具有 Ia-3 空间群结构, 原胞中包含 40 个原子, 所有 RE^{3+} 均呈现六配位构型, 但存在两种不等价的 RE^{3+} 位点, 分别占据 4 和 12 个 RE 原子^[25]。补充材料表 S1、表 S2 列出了四种高熵稀土氧化物材料的亚晶格位点数和成分组成。根据不同的建模策略, 为每种材料构建了一系列结构模型, 以确保多元掺杂取代的随机性。如图 1(b)所示, 对于 $\text{C-(Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{O}_3$ 和 $\text{C-(Er}_{1/4}\text{Tm}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{O}_3$ 材料, 由于 N_S 与 X_S 的乘积均只有一种组合, 因此分别构建了 50 个 $1 \times 1 \times 1$ 的超胞构型, 并从中选择能量最低构型的晶格参数、弹性参数及热物性参数用于后续分析。如图 1(c)所示, 对于 $\text{C-(Y}_{3/16}\text{Ho}_{3/16}\text{Er}_{3/16}\text{Yb}_{3/16}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$ 和 $\text{C-(Er}_{3/16}\text{Tm}_{3/16}\text{Yb}_{3/16}\text{Lu}_{3/16}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$ 材料, 由于 N_S 与 X_S 的乘积有五种组合, 因此对每种组合分别构建了 50 个 $1 \times 1 \times 1$ 的超胞构型, 并对每种组合中能量最低构型的晶格参数、弹性参数及热物性参数取平均值用于后续分析。

1.2 弹性性质

本研究所选的四四种材料晶格均属于三斜晶系, 具有 21 个独立的二阶弹性常数。因此, 需对晶格施加 6 种不同的均匀应变模式, 且在每种应变模式下施加 6 种不同的变形量, 分别为 -0.5% 、 -0.3% 、

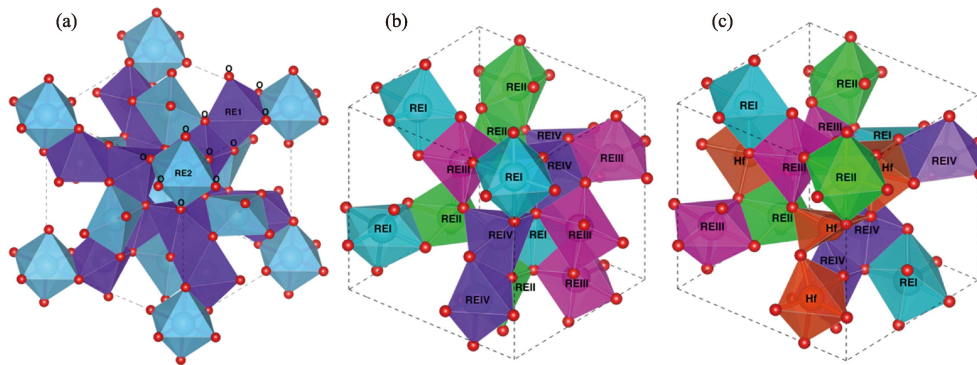


图 1 高熵稀土氧化物材料的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of high-entropy rare-earth oxide materials
(a) $C\text{-RE}_2\text{O}_3$; (b) $C\text{-(RE}^{\text{I}}_{1/4}\text{RE}^{\text{II}}_{1/4}\text{RE}^{\text{III}}_{1/4}\text{RE}^{\text{IV}}_{1/4})_2\text{O}_3$; (c) $C\text{-(RE}^{\text{I}}_{1/3}\text{RE}^{\text{II}}_{1/3}\text{RE}^{\text{III}}_{1/3}\text{RE}^{\text{IV}}_{1/3}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$

-0.1%、0.1%、0.3%、0.5%。在晶格内部原子自由度充分弛豫后, 计算相应的应力矩阵, 并通过线性拟合应力-应变关系得到全部的二阶弹性常数。原子内部自由度的优化收敛标准设置为: 系统总能量变化小于 1.0×10^{-10} eV, 最大离子 Hellmann-Feynman 力小于 1.0×10^{-4} eV/Å, 最大离子位移小于 5.0×10^{-6} Å。柔度张量 S 可由刚度张量 C 的逆矩阵计算得出, 即 $S=C^{-1}$ 。

根据 Voigt 近似^[26], 体积模量 B_V 和剪切模量 G_V 可表示为:

$$B_V = \frac{1}{9}(c_{11} + c_{22} + c_{33}) + \frac{2}{9}(c_{12} + c_{13} + c_{23}) \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(c_{11} + c_{22} + c_{33} - c_{12} - c_{13} - c_{23}) + \frac{1}{5}(c_{44} + c_{55} + c_{66}) \quad (2)$$

根据 Reuss 近似^[27], 体积模量 B_R 和剪切模量 G_R 可表示为:

$$B_R = \frac{1}{(s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23})} \quad (3)$$

$$G_R = \frac{1}{4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{13} + s_{23}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66})} \quad (4)$$

其中, c_{ij} 为刚度矩阵分量, 表征材料抵抗变形的能力; s_{ij} 为柔度矩阵分量, 表征材料在应力作用下的应变响应。Hill^[28]证明, Voigt 和 Reuss 近似结果分别代表弹性模量的上限和下限, 因此二者的算术平均值 B_H 和 G_H 可表示多晶材料的真实弹性模量:

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (5)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (6)$$

杨氏模量 E 和泊松比 ν 可表示为^[29]:

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (8)$$

各向异性杨氏模量可表示为^[30]:

$$\begin{aligned} 1/E = & l_1^4 s_{11} + 2l_1^2 l_2^2 s_{12} + 2l_1^2 l_3^2 s_{13} + \\ & 2l_1^2 l_2 l_3 s_{14} + 2l_1^3 l_3 s_{15} + 2l_1^3 l_2 s_{16} + l_2^4 s_{22} + \\ & 2l_2^2 l_3^2 s_{23} + 2l_2^3 l_3 s_{24} + 2l_1 l_2^2 l_3 s_{25} + 2l_1 l_2^3 s_{26} + \\ & l_3^4 s_{33} + 2l_2 l_3^3 s_{34} + 2l_1 l_3^3 s_{35} + 2l_1 l_2 l_3^2 s_{36} + \\ & l_2^2 l_3^2 s_{44} + 2l_1 l_2 l_3^2 s_{45} + 2l_1 l_2^2 l_3 s_{46} + l_1^2 l_3^2 s_{55} + \\ & 2l_1^2 l_2 l_3 s_{56} + l_1^2 l_2^2 s_{66} \end{aligned} \quad (9)$$

其中, l_1 、 l_2 、 l_3 为任意角度的方向余弦。

1.3 热物理性质

基于理想气体模型, 固体材料的热传导可以看成是一系列携带一定热量的声子在介质中的无规则运动。因此, 材料的晶格热导率 k_L 可表示为^[31]:

$$k_L = \frac{1}{3} C_V v_m l \quad (10)$$

其中, C_V 为材料热容($\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$), v_m 为平均声速(m/s), l 为平均自由程(m)。

材料的热导率在室温到高温范围内一般分为两个阶段。第一阶段, 热导率随温度升高近似呈 $1/T$ 的下降趋势。第二阶段, 热导率逐渐趋近于一个最低值, 不再依赖温度变化。Clarke 认为, 在高温极限阶段, 声子的平均自由程趋近于晶胞的平均原子间距, 故高温极限热导率 $k_{\min}$ 可表示为^[32]:

$$k_{\min} = k_B v_m \left(\frac{M}{n \rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (11)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数(J/K), M 为原胞分子量(g/mol), n 为原胞中的原子个数, ρ 为材料密度(g/cm^3), N_A 为阿伏伽德罗常数(mol^{-1})。 v_m 可由横波

声速 v_s 和纵波声速 v_l 推导出^[33]:

$$v_m = \left[\frac{3(v_l v_s)^3}{2v_l^3 + v_s^3} \right]^{\frac{1}{3}} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (12)$$

$$v_s = \sqrt{\frac{G_H}{\rho}} \quad (13)$$

$$v_l = \sqrt{\frac{B_H + \frac{4}{3}G_H}{\rho}} \quad (14)$$

$k_{\min}$ 可用于初步筛选低热导率材料。基于 Slack 模型, 研究本征晶格热导率 k 随温度变化的规律, 可以定量理解材料的本征传热机制^[34]。

$$k = A(\gamma) \frac{\bar{M} \delta \Theta_D^3}{\gamma^2 T n^3} \quad (15)$$

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{9 \left(v_l^2 - \frac{4}{3} v_s^2 \right)}{2 \left(v_l^2 - 2 v_s^2 \right)} = \frac{3 \left(1 + \nu \right)}{2 \left(2 - 3\nu \right)} = \frac{3}{2} \left(\frac{9}{3 + 10G/B} \right) \quad (17)$$

$$A(\gamma) = \frac{5.720 \times 10^7 \times 0.849}{2 \times [1 - (0.514/\gamma) + (0.228/\gamma^2)]} \quad (18)$$

其中, $\bar{M}$ 为平均原子质量(g/mol), δ 为平均原子间距(m), T 为热力学温度(K), n 为原胞中的原子个数, ν 为泊松比, G 为剪切模量, B 为体积模量, Θ_D 为德拜温度(K)^[35], γ 为格林艾森系数^[36], $A(\gamma)$ 为前置系数^[37], h 为普朗克常数(J·s)。

对于各向同性材料, 可以采用平均线膨胀系数 α_L 表征多晶材料的热膨胀行为。晶体材料的体膨胀系数 α_V (V 为晶胞体积) 可通过格林艾森定律表示^[38]:

$$\alpha_V = \frac{\gamma}{B} \frac{C_V}{V} \quad (19)$$

$$\alpha_L = \frac{\alpha_V}{3} \quad (20)$$

根据杜隆珀蒂定律, 当温度远大于德拜温度时, 热容与温度无关, 趋于一个常数, 即 $C_V \approx 3N_A k_B$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

表 1 列出了四种高熵稀土氧化物材料的计算晶格参数。结果表明, 四种材料的晶体结构均为三斜晶系, 且晶格参数均满足 $a \neq b \neq c$ 和 $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ 特征。这是因为 SQS 建模方法在有限超胞中进行随机掺杂会导致原子位置的微小位移或局部畸变, 从而破坏晶格原有的周期性对称条件, 但其晶格参数均为 $a \approx b \approx c$ 和 $\alpha \approx \beta \approx \gamma$, 接近于理想固溶体的立方 C 型结构特征。其中, $C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 和 $C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 的晶格参数误差如图 2 所示。计算结果表明, 五种建模方案中的晶轴长度差别和晶轴角度差别均很小, 以平均值作为误差计算基准, 其数据偏差均小于 1.2%, 这也证实了当前计算方法和高熵建模策略的可靠性。

2.2 弹性性质

表 2 列出了四种高熵稀土氧化物材料的二阶弹性常数。其中参数 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 反映晶格抵抗主应变的能力, 而参数 c_{44} 、 c_{55} 、 c_{66} 反映晶格抵抗切应变的能力。计算结果表明, 四种材料的 c_{11} 、 c_{22} 、 c_{33} 均大于 c_{44} 、 c_{55} 、 c_{66} , 表明它们抵抗主应变的能力均强于抵抗切应变的能力。

表 3 列出了四种高熵稀土氧化物材料的弹性模量。体积模量 B 和剪切模量 G 分别描述晶格抵抗体积变化和形状改变的能力, B 值越大, 材料在压力下越不易发生体积变化; G 值越大, 材料在剪切应力下越不易发生变形。杨氏模量 E 描述晶格抵抗单轴拉伸或压缩的能力, E 值越大, 材料的刚度越强。泊松比 ν 则描述晶格在单向受拉或受压时发生横向变形的能力, ν 值越大, 材料在轴向受力时越容易发生横向变形, 从而具备更好的能量吸收能力(或塑性)。 G/B 值越大, 材料断裂时裂纹尖端越容易出现应力集中, 即更倾向于脆性特征; G/B 值小于 0.57 的材料被认为具有损伤容限特征。计算结果表明, 四种材料均具有一定的损伤容限。与 $C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$ 相比, $C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 的 G 、 E 和

表 1 四种高熵稀土氧化物材料的计算晶格参数

Table 1 Calculated lattice parameters of four high-entropy rare-earth oxide materials

Compound	Method	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\circ)$	$\beta/(\circ)$	$\gamma/(\circ)$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
$(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$	Calc	9.13	9.14	9.15	109.49	109.52	109.46	7.81
$(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})_2O_3$	Calc	9.05	9.04	9.04	109.43	109.51	109.46	9.10
$(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$	Calc	9.01	9.06	9.01	109.34	109.37	109.55	8.43
$(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$	Calc	8.92	9.00	8.98	109.53	109.74	109.47	9.46

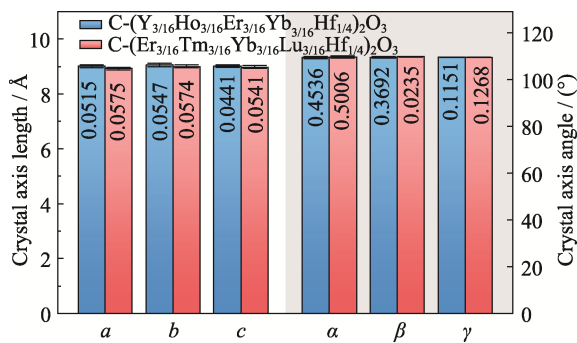


图 2 晶格参数的误差分析图
Fig. 2 Error analysis diagram of lattice parameters
Colorful figure is available on website

G/B 值均较大, 但 ν 值较小; $C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})_2O_3$ 与 $C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 也具有相同的趋势。这表明适当含量的 Hf 掺杂可以提高其抵抗剪切变形和弹性形变的能力, 同时降低损伤容限。此外, 与 $C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$ 相比, $C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})_2O_3$ 的 G 、 E 和 G/B 值均较大, 但 ν 值较小; $C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 与 $C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 也具有相同的趋势。同理表明, 与 $YHoErYb(Hf)$ 相比, $ErTmYbLu(Hf)$ 材料具有更强的本征抗剪切变形和抗弹性形变能力, 但其本征损伤容限较低。为了进一步揭示 Hf 掺杂提高材料弹性性质的内在机制, 对其多面体结构单元平均键长进行了统计分析, 如表 S3 所示。Hf 掺杂导致材料平均键长缩短(平均键强增强), 此时晶格抵抗原子间距离变化的能力较强, 即表现为杨氏模量升高。值得说明的是, 几种材料 ν 值的变化趋势与 G/B 值相反: ν 值较大的材料(如 $(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$) 在轴向受力时更容易通过横向变形吸收能量, 进而具有更好的抗裂性与抗变形

能力, 体现为材料具有较好的损伤容限(或塑性变形能力), 对应于较小的 G/B 值。

四种高熵稀土氧化物材料的各向异性杨氏模量如图 3 所示, 其中 E_{max}/E_{min} 反映了材料弹性各向异性的程度。表 S4 列出了不同材料的柔度系数, 根据公式(9)可计算不同方向余弦下的 E 值, 由球极坐标转化可得到各向异性杨氏模量。计算结果表明, 四种材料均具有一定的弹性各向异性。与 $C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$ 相比, $C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 的 E_{max}/E_{min} 值较小; $C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})_2O_3$ 与 $C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$ 也具有相同的趋势。这表明适量的 Hf 掺杂可以减小其弹性各向异性。

2.3 热物理性质

表 4 列出了四种高熵稀土氧化物材料的热物性参数。高温极限热导率 k_{min} 通常被视为低热导率 T/EBCs 候选材料筛选的标志性参数。计算结果表明, 四种材料均具有较低的 k_{min} , 且数值接近, 均低于典型 TBCs 材料 YSZ ($1.49 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[39]、 $La_2Zr_2O_7$ ($0.89 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[40] 和 $Gd_2Zr_2O_7$ ($0.96 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[41] 等, 以及典型 EBCs 材料 $X2-Yb_2SiO_5$ ($1.01 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[42]、 $X2-Y_2SiO_5$ ($1.26 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[42]、 $\beta-Yb_2Si_2O_7$ ($0.91 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[43] 和 $\beta-Y_2Si_2O_7$ ($1.14 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)^[29] 等。因此, 四种高熵稀土氧化物材料均可被视为低热导率表面 T/TBCs 候选材料。

作为新型 T/EBCs 候选材料, 这些材料不仅需要具有低热导率, 而且还需具有与 SiC_f/SiC CMCs 基体相匹配的热膨胀系数。计算结果表明, 四种材料的 α_L 均较低, 且数值接近, 低于 $(Ce_{1/5}Nd_{1/5}Dy_{1/5}Sm_{1/5}Gd_{1/5})_2O_3$ ($13.2 \times 10^{-6} K^{-1}$)、

表 2 四种高熵稀土氧化物材料的二阶弹性常数(GPa)

Table 2 Calculated second-order elastic coefficients of four high-entropy rare-earth oxide materials (GPa)

Compound	c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{22}	c_{23}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}
$(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$	244.79	95.97	95.90	240.43	101.79	239.03	69.14	62.94	63.10
$(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})_2O_3$	257.22	100.81	99.30	251.14	107.11	250.74	72.87	66.14	66.16
$(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$	250.73	98.29	98.37	248.15	97.99	241.45	70.74	69.71	69.93
$(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$	259.08	102.63	100.97	250.68	97.74	251.63	77.04	71.63	75.61

表 3 四种高熵稀土氧化物材料的弹性模量

Table 3 Calculated elastic modulus of four high-entropy rare-earth oxide materials

Compound	B/GPa	G/GPa	E/GPa	E_{max}/GPa	E_{min}/GPa	E_{max}/E_{min}	G/B	ν/GPa
$(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})_2O_3$	146	67	175	192	151	1.2753	0.4606	0.3004
$(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})_2O_3$	153	71	183	201	159	1.2639	0.4624	0.2997
$(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$	148	72	185	197	174	1.1323	0.4852	0.2912
$(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})_2O_3$	151	75	194	209	180	1.1605	0.4975	0.2866

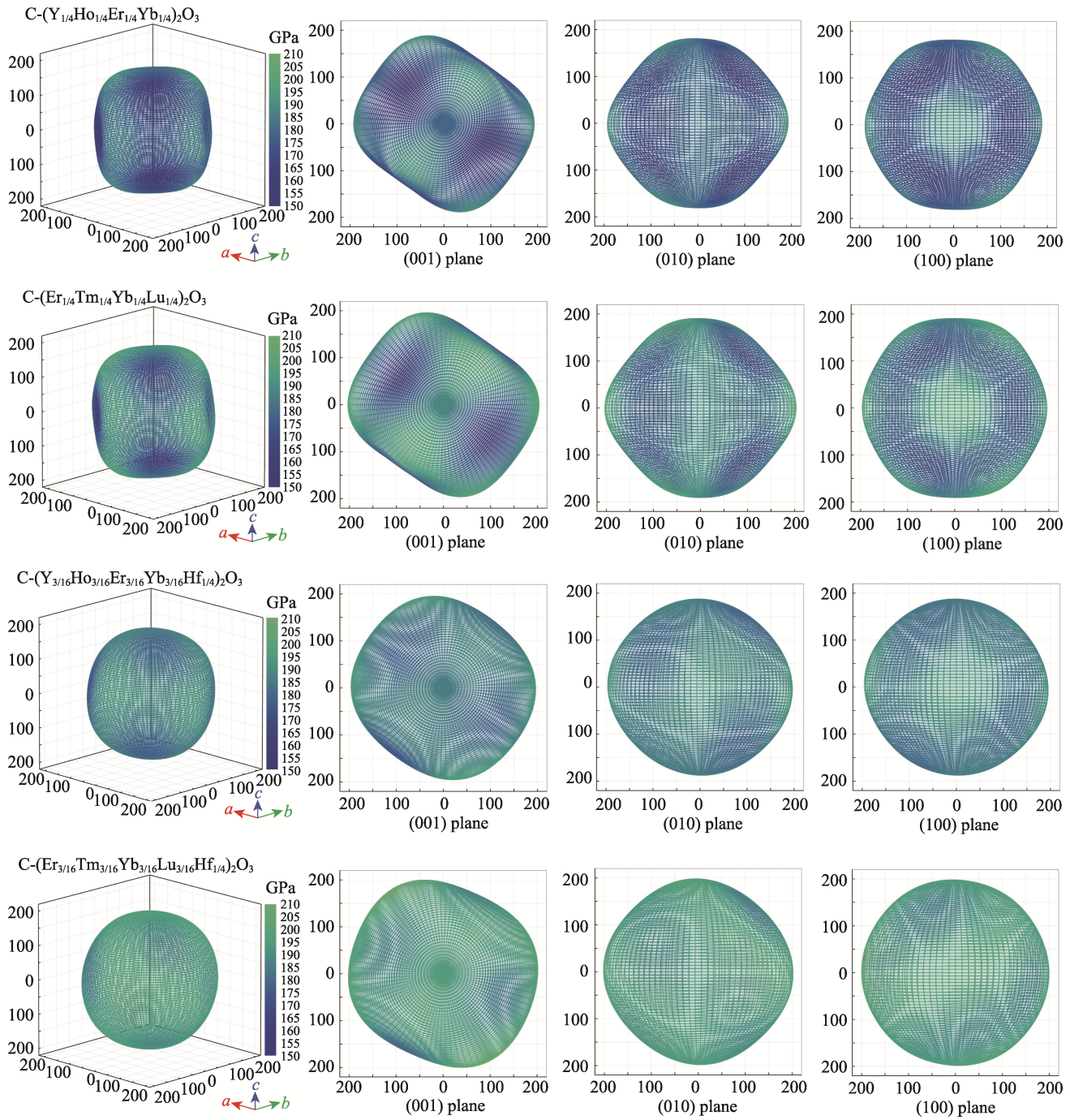


图 3 四种高熵稀土氧化物杨氏模量的 3D 形貌图和(001)、(010)、(100)投影图
Fig. 3 3D topography, (001), (010) and (100) projective pictures of Young's modulus of four high-entropy rare-earth oxides

表 4 四种高熵稀土氧化物材料的热物性参数

Table 4 Thermophysical parameters of four high-entropy rare-earth oxide materials							
Compound	$v_s/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_l/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_m/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	Θ_D/K	γ	$\alpha_L/(\times 10^{-6}, \text{K}^{-1})$	$k_{\min}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{O}_3$	2932	5489	3276	398	1.7749	11.4574	0.7567
$(\text{Er}_{1/4}\text{Tm}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{O}_3$	2785	5207	3111	382	1.7707	11.2533	0.7334
$(\text{Y}_{3/16}\text{Ho}_{3/16}\text{Er}_{3/16}\text{Yb}_{3/16}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$	2915	5371	3253	400	1.7194	11.3375	0.7690
$(\text{Er}_{3/16}\text{Tm}_{3/16}\text{Yb}_{3/16}\text{Lu}_{3/16}\text{Hf}_{1/4})_2\text{O}_3$	2823	5162	3148	390	1.6928	11.1577	0.7566

(Ce_{1/5}Nd_{1/5}Sm_{1/5}Eu_{1/5}Dy_{1/5})₂O₃ ($12.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 块体材料^[14], 但略高于 (Ce_{1/5}Nd_{1/5}Dy_{1/5}Eu_{1/5}Gd_{1/5})₂O₃ ($10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、(Eu_{1/5}Er_{1/5}Lu_{1/5}Y_{1/5}Yb_{1/5})₂O₃ ($8.09 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 块体材料^[13]。与 C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂O₃ 相比, C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 的 α_L 值较小; C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})₂O₃ 与 C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 也具有相同的趋势。这表明适量的 Hf 掺杂可以降低 α_L 。此外, 与 C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂O₃ 相比, C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})₂O₃ 的 α_L 值均较小; C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 与 C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 也具有相同的趋势。这表明与 YHoErYb(Hf)相比, ErTmYbLu(Hf)材料具有更低的 α_L 。为了进一步解释不同材料的热膨胀行为差异, 对其多面体结构单元的平均键长进行统计分析, 结果见表 S3。具有较短平均键长的材料通常表现出更强的平均键强, 其原子在平衡位置附近的势阱更深、更对称(即更接近简谐振子), 从而使晶格振动的非简谐性减弱(即 γ 减小), α_L 降低。

如图 4 所示, 四种材料的本征晶格热导率随温度的变化均可描述为: 在德拜温度以上, 由于声子间 Umklapp 散射过程占主导, 此时热导率随温度升高呈 $k \sim \alpha T^{-1}$ 关系下降, 直至降低到 $k_{\min}$ 后不再随温度变化。其中, C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂O₃ 和 C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})₂O₃ 的本征晶格热导率曲线

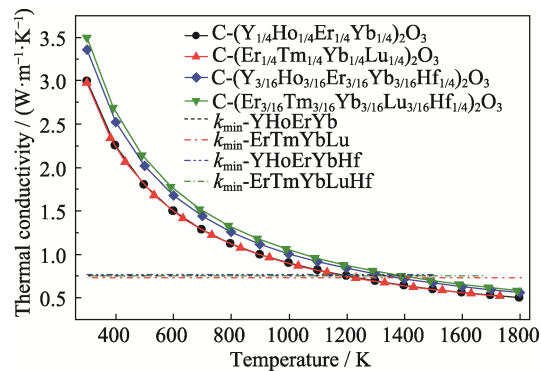


图 4 四种高熵稀土氧化物材料的本征晶格热导率
Fig. 4 Theoretical lattice thermal conductivities of four high-entropy rare-earth oxide materials

非常接近, 且低于 C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 和 C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 的本征晶格热导率曲线, 这表明 Hf 掺杂可以略微提高其本征晶格热导率。为进一步分析四种高熵稀土氧化物材料本征晶格热导率的差异根源, 将 Slack 模型的热导率表达式分解为三个因子的乘积形式, 结果见表 5。(1)晶体结构因子 $\bar{M}\delta/n^{2/3}$, 由平均原子质量 $\bar{M}$ 、平均原子间距 δ 和原子个数 n 决定, 反映材料的本征晶体结构信息;(2)弹性参数因子 Θ_D^3 , 由德拜温度 Θ_D 决定, 并与材料的弹性性质密切相关;(3)非谐系数因子 $A(\gamma)/\gamma^2$, 由格林艾森系数 γ 决定, 反映材料的声子非简谐作用程度。这种分解方法有助于建立材料晶体结构、弹性性质及热物理性质之间的本征关系。

首先, 分析 Hf 掺杂对高熵稀土氧化物材料热导率造成差异的原因。以 C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂O₃ 和 C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 为例, 二者 $\bar{M}\delta/n^{2/3}$ 和 Θ_D^3 的差别分别为 3.15% 和 1.36%, 而 $A(\gamma)/\gamma^2$ 的差别高达 7.19%, 这表明二者热导率差异(12.07%)主要源于非谐系数因子。同理, C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})₂O₃ 与 C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 的热导率差异较大(17.70%)也主要源于非谐系数因子。其次, 分析不同成分对高熵稀土氧化物材料热导率造成差异的根源。以 C-(Y_{1/4}Ho_{1/4}Er_{1/4}Yb_{1/4})₂O₃ 和 C-(Er_{1/4}Tm_{1/4}Yb_{1/4}Lu_{1/4})₂O₃ 为例, 二者 $\bar{M}\delta/n^{2/3}$ 和 Θ_D^3 的差别分别高达 11.90% 和 -11.69%, 而 $A(\gamma)/\gamma^2$ 的差别仅为 0.52%, 这表明二者热导率差异(-0.68%)主要源于晶体结构因子和弹性参数因子。同理, C-(Y_{3/16}Ho_{3/16}Er_{3/16}Yb_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 与 C-(Er_{3/16}Tm_{3/16}Yb_{3/16}Lu_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 间的热导率差异(4.32%)也主要源于晶体结构因子和弹性参数因子。综上所述, 对于 YHoErYb 和 ErTmYbLu 材料, Hf 掺杂主要通过降低其格林艾森系数 γ (即非简谐效应)来提高其本征晶格热导率; 与 YHoErYb 相比, ErTmYbLu 材料本征晶格热导率相对较低的根本原因在于德拜温度较低; 与 YHoErYbHf 相比, ErTmYbLuHf 材料较高的本征晶格热导率则源于较大的平均原子质量。

表 5 四种高熵稀土氧化物材料的 $k \sim \alpha T^{-1}$ 量化关系及差异根源
Table 5 Quantitative relationship of $k \sim \alpha T^{-1}$ and origin of differences in four high-entropy rare-earth oxide materials

Parameter	1-YHoErYb	2-ErTmYbLu	3-YHoErYbHf	4-ErTmYbLuHf	Diff ₍₁₋₃₎ /%	Diff ₍₂₋₄₎ /%	Diff ₍₁₋₂₎ /%	Diff ₍₃₋₄₎ /%
kT	898.98	892.94	1006.36	1050.75	12.07	17.70	-0.68	4.32
$\bar{M} \delta/n^{2/3}$	1.44×10^{-12}	1.62×10^{-12}	1.49×10^{-12}	1.62×10^{-12}	3.15	-0.01	11.90	8.48
Θ_D^3	6.31×10^7	5.58×10^7	6.40×10^7	5.95×10^7	1.36	6.69	-11.69	-7.05
$A(\gamma)/\gamma^2$	9.85×10^6	9.90×10^6	1.06×10^7	1.09×10^7	7.19	10.33	0.52	3.47

3 结论

本研究采用基于 SQS 的新型高熵建模策略,研究了四种高熵稀土氧化物材料的晶体结构、弹性性质及热物理性质。主要结论如下。

(1)本研究提出的新型高熵建模策略的核心思想是遍历指定成分的所有掺杂方案,以保证多元掺杂取代的随机性,再对各自能量最低构型的性质参数进行平均,用于后续结果分析。该方法在保证计算精度的同时,还有望推广至其它复杂结构高熵氧化物陶瓷的快速模拟。

(2)四种高熵稀土氧化物材料均表现出一定的损伤容限和弹性各向异性。Hf 掺杂可以提高 YHoErYb 和 ErTmYbLu 材料抵抗弹性及剪切变形的能力,同时降低弹性各向异性和损伤容限;与 YHoErYb(Hf)相比,ErTmYbLu(Hf)材料具有更高的抗弹性和抗剪切变形能力,但损伤容限较低。

(3)四种高熵稀土氧化物材料均具有较低的热导率,因而可被视为潜在的 TBCs 候选材料。Hf 掺杂可以有效调控高熵稀土氧化物材料的热物理性质,降低 YHoErYb 和 ErTmYbLu 材料的平均线膨胀系数,并且通过减弱非简谐效应提高 YHoErYb 和 ErTmYbLu 材料的热导率。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250272> 查看。

参考文献:

- [1] LEE K N, FOX D S, BANSAL N P. Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(10): 1705.
- [2] MARTIN D, BENNETT C, HUSSAIN T. A review on environmental barrier coatings: history, current state of the art and future developments. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(3): 1747.
- [3] DUAN Z, DENG L, LU K, *et al.* Thermal cycle and water oxygen performance of multi-layered $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Yb}_2\text{SiO}_5/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ thermal/environmental barrier coatings. *Ceramics International*, 2024, **50**(9): 16309.
- [4] ZINKEVICH M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 2007, **52**(4): 597.
- [5] ZHANG G H, ZHANG J, WANG J Y. Synthesis and characterization of ytterbium oxide: a novel CMAS-resistant environmental barrier coating material. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106**(1): 621.
- [6] ZHANG G H, SHI J Y, ZHANG J, *et al.* Investigation on crystallization behavior between $(\text{Sc}_x\text{Yb}_{1-x})\text{O}_{1.5}$ and CMAS: a new insight in the effect of Sc substitution. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(6): 789.
- [7] WRIGHT A J, WANG Q Y, HUANG C Y, *et al.* From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: a case study of fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(5): 2120.
- [8] SUN L C, REN X M, DU T F, *et al.* High entropy engineering: new strategy for the critical property optimizations of rare earth silicates. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 339.
- [9] WANG Y D, GUO Q, ZHOU Q J, *et al.* Research progress in high temperature functional coatings for advanced aeroengines. *Journal of Aeronautical Materials*, 2024, **44**(5): 48.
- [10] PAN W, LIU G H, WANG X L, *et al.* Review of the development of thermal barrier coating materials and technologies. *Thermal Spray Technology*, 2025, **17**(1): 1.
- [11] LUO X W, XU C H, DUAN S S, *et al.* Research progress of high-entropy thermal barrier coatings ceramic materials. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2022, **65**(3): 82.
- [12] SUN Y N, XIANG H M, DAI F Z, *et al.* Preparation and properties of CMAS resistant bixbyite structured high-entropy oxides RE_2O_3 (RE=Sm, Eu, Er, Lu, Y, and Yb): promising environmental barrier coating materials for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10**: 596.
- [13] ARDREY K D, RIDLEY M J, WANG K, *et al.* Opportunities for novel refractory alloy thermal/environmental barrier coatings using multicomponent rare earth oxides. *Scripta Materialia*, 2024, **251**: 116206.
- [14] PING X Y, MENG B, YU X H, *et al.* Structural, mechanical and thermal properties of cubic bixbyite-structured high-entropy oxides. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **464**: 142649.
- [15] MENG H, YU R, TANG Z, *et al.* Formation ability descriptors for high-entropy diborides established through high-throughput experiments and machine learning. *Acta Materialia*, 2023, **256**: 119132.
- [16] GYORFFY B L. Coherent-potential approximation for a nonoverlap muffin-tin-potential model of random substitutional alloys. *Physical Review B*, 1972, **5**(6): 2382.
- [17] BELLAICHE L, VANDERBILT D. Virtual crystal approximation revisited: application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites. *Physical Review B*, 2000, **61**(12): 7877.
- [18] VAN DE WALLE A, TIWARY P, DE JONG M, *et al.* Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 2013, **42**: 13.
- [19] REN X M, TIAN Z L, ZHANG J, *et al.* Equiatomic quaternary $(\text{Y}_{1/4}\text{Ho}_{1/4}\text{Er}_{1/4}\text{Yb}_{1/4})_2\text{SiO}_5$ silicate: a perspective multifunctional thermal and environmental barrier coating material. *Scripta Materialia*, 2019, **168**: 47.
- [20] SUN L C, LUO Y X, TIAN Z L, *et al.* High temperature corrosion of $(\text{Er}_{1/4}\text{Tm}_{1/4}\text{Yb}_{1/4}\text{Lu}_{1/4})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ environmental barrier coating material subjected to water vapor and molten calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS). *Corrosion Science*, 2020, **175**: 108881.
- [21] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 1996, **54**(16): 11169.
- [22] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50**(24): 17953.

- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1997, **77**(18): 3865.
- [24] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 1976, **13**(12): 5188.
- [25] LUO Y X, WANG J, SUN L C, *et al.* Phononic origin of the infrared dielectric properties of RE_2O_3 (RE=Y, Gd, Ho, Lu) compounds. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2024, **32**(5): 055009.
- [26] VOIG W. *Lehrbuch der Kristallphysik* 962. Leipzig: Teubner, 1928.
- [27] REUSS A. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 1929, **9**(1): 49.
- [28] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, **65**(5): 349.
- [29] LUO Y X, WANG J M, LI J N, *et al.* Theoretical study on crystal structures, elastic stiffness, and intrinsic thermal conductivities of β -, γ -, and δ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *Journal of Materials Research*, 2015, **30**(4): 493.
- [30] NYE J F. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford: Oxford University Press, 1985.
- [31] KITTEL C, MCEUEN P. *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, 2018.
- [32] LUO Y X, SUN L C, WANG J M, *et al.* Material-genome perspective towards tunable thermal expansion of rare-earth disilicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(10): 3547.
- [33] CLARKE D R. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2003, **163**: 67.
- [34] MORELLI D T, SLACK G A. *High lattice thermal conductivity solids*. New York: Springer New York, 2006: 37–68.
- [35] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, **24**(7): 909.
- [36] SANDITOV B D, TSYDYPOV S B, SANDITOV D S. Relation between the Grüneisen constant and Poisson's ratio of vitreous systems. *Acoustical Physics*, 2007, **53**: 594.
- [37] BRULSR J. The thermal conductivity of magnesium silicon nitride, MgSiN_2 , ceramics and related materials. Eindhoven: PhD in Chemical Engineering and Chemistry from Eindhoven University of Technology, 2000.
- [38] LUO Y X, WANG J M, LI Y R, *et al.* Giant phonon anharmonicity and anomalous pressure dependence of lattice thermal conductivity in $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ silicate. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 29801.
- [39] WEI G, ZUO Y, LUO F, *et al.* Investigation of mechanical and thermodynamic properties of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *International Journal of Energy Research*, 2022, **46**(2): 2011.
- [40] LUO F, LI B, GUO Z, *et al.* *Ab initio* calculation of mechanical and thermodynamic properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, **243**: 122565.
- [41] CAO X Q, VASSEN R, STOVER D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(1): 1.
- [42] TIAN Z L, ZHENG L Y, WANG J M, *et al.* Theoretical and experimental determination of the major thermo-mechanical properties of RE_2SiO_5 (RE=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, and Y) for environmental and thermal barrier coating applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(1): 189.
- [43] TIAN Z L, ZHENG L Y, LI Z, *et al.* Exploration of the low thermal conductivities of γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, β - $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, and β - $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ as novel environmental barrier coating candidates. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**(11): 2813.

补充材料:

高熵稀土氧化物热障涂层材料弹性
及热物性的第一性原理研究

王禹贺^{1,2}, 罗颐秀¹, 郭会明³, 张广珩⁴,
张思岩⁴, 孙鲁超¹, 王杰民¹, 王京阳¹

(1. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016; 2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110016; 3. 中国航
发四川燃气涡轮研究院, 成都 610500; 4. 辽宁材料实验室 燃氢防护技术研究所, 沈阳 110167)

表 S1 C-(RE^I_{1/4}RE^{II}_{1/4}RE^{III}_{1/4}RE^{IV}_{1/4})₂O₃ 的
亚晶格位点数和成分组成

Table S1 Number of sites on sublattice and composition for C-(RE ^I _{1/4} RE ^{II} _{1/4} RE ^{III} _{1/4} RE ^{IV} _{1/4}) ₂ O ₃				
	Site	RE1	RE2	
No.1	N _S	4	12	
	X _S	X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} = X _{RE} ^{IV} =1/4	X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} = X _{RE} ^{IV} =1/4	

表 S2 C-(RE^I_{3/16}RE^{II}_{3/16}RE^{III}_{3/16}RE^{IV}_{3/16}Hf_{1/4})₂O₃ 的
亚晶格位点数和成分组成

Table S2 Number of sites on sublattice and composition for C-(RE ^I _{3/16} RE ^{II} _{3/16} RE ^{III} _{3/16} RE ^{IV} _{3/16} Hf _{1/4}) ₂ O ₃				
	Site	RE1	RE2	
No.1	N _S	4	12	
	X _S	X _{RE} ^I =0	X _{RE} ^I =X _{Hf} =1/4	
		X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} =X _{RE} ^{IV} = X _{Hf} =1/4	X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} =X _{RE} ^{IV} = 1/6	
No.2	N _S	4	12	
	X _S	X _{RE} ^{II} =0	X _{RE} ^{II} =X _{Hf} =1/4	
		X _{RE} ^I =X _{RE} ^{III} =X _{RE} ^{IV} = X _{Hf} =1/4	X _{RE} ^I =X _{RE} ^{III} =X _{RE} ^{IV} = 1/6	
No.3	N _S	4	12	
	X _S	X _{RE} ^{III} =0	X _{RE} ^{III} =X _{Hf} =1/4	
		X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{IV} = X _{Hf} =1/4	X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{IV} = 1/6	
No.4	N _S	4	12	
	X _S	X _{RE} ^{IV} =0	X _{RE} ^{IV} =X _{Hf} =1/4	
		X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} = X _{Hf} =1/4	X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} = 1/6	
No.5	N _S	4	12	
	X _S	X _{Hf} =0	X _{Hf} =1/3	
		X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} = X _{RE} ^{IV} =1/4	X _{RE} ^I =X _{RE} ^{II} =X _{RE} ^{III} = X _{RE} ^{IV} =1/6	

表 S3 四种高熵稀土氧化物材料多面体
结构单元的平均键长

Table S3 Average bond length of polyhedral of four high-entropy rare-earth oxide materials		
Compound	Unit	Average bond length/Å
(Y _{1/4} Ho _{1/4} Er _{1/4} Yb _{1/4}) ₂ O ₃	YO ₆	2.2868
	HoO ₆	2.2794
	ErO ₆	2.2700
	YbO ₆	2.2518
	REO ₆	2.2720
(Er _{1/4} Tm _{1/4} Yb _{1/4} Lu _{1/4}) ₂ O ₃	ErO ₆	2.2631
	TmO ₆	2.2535
	YbO ₆	2.2446
	LuO ₆	2.2356
	REO ₆	2.2492
(Y _{3/16} Ho _{3/16} Er _{3/16} Yb _{3/16} Hf _{1/4}) ₂ O ₃	YO ₆	2.2991
	HoO ₆	2.2880
	ErO ₆	2.2794
	YbO ₆	2.2451
	REO ₆	2.2779
(Er _{3/16} Tm _{3/16} Yb _{3/16} Lu _{3/16} Hf _{1/4}) ₂ O ₃	HfO ₆	2.1893
	XO ₆ *	2.2558
	ErO ₆	2.2684
	TmO ₆	2.2541
	YbO ₆	2.2437
	LuO ₆	2.2399
	REO ₆	2.2515
	HfO ₆	2.1936
	XO ₆ *	2.2370

*X denotes all cations.

表 S4 四种高熵稀土氧化物材料的柔度系数

Table S4 Elastic compliance constants of four high-entropy rare-earth oxide materials

Material	1-YHoErYb	2-ErTmYbLu	3-YHoErYbHf	4-ErTmYbLuHf
s_{11}	0.005239	0.004968	0.005147	0.005011
s_{12}	-0.001469	-0.001396	-0.001445	-0.001504
s_{13}	-0.001491	-0.001365	-0.001516	-0.001426
s_{14}	-0.000049	-0.000006	-0.000043	-0.000120
s_{15}	-0.000082	-0.000019	0.000079	0.000086
s_{16}	0.000013	0.000002	0.000050	-0.000122
s_{22}	0.005544	0.005321	0.005213	0.005182
s_{23}	-0.001794	-0.001739	-0.001541	-0.001420
s_{24}	-0.000058	0.000003	0.000073	-0.000020
s_{25}	0.000077	-0.000031	-0.000081	-0.000353
s_{26}	0.000974	0.000913	0.000381	0.000603
s_{33}	0.005584	0.005303	0.005388	0.005103
s_{34}	0.000051	-0.000014	0.000040	0.000062
s_{35}	0.000000	0.000049	0.000058	0.000069
s_{36}	-0.000990	-0.000888	-0.000400	-0.000397
s_{44}	0.014726	0.013938	0.014169	0.012992
s_{45}	-0.002028	-0.001789	-0.000457	-0.000304
s_{46}	0.000017	-0.000002	-0.000460	0.000002
s_{55}	0.016174	0.015356	0.014366	0.014004
s_{56}	-0.000060	0.000077	-0.000237	-0.000343
s_{66}	0.016120	0.015338	0.014369	0.013311