

Research  
Advanced Materials and Materials Genome—Article

## 通过 $B$ 位 Ta 置换对 $ABO_4$ 型 $EuNbO_4$ 的热学和力学性质进行优化

陈琳, 冯晶\*

Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 23 April 2019  
Revised 1 August 2019  
Accepted 1 August 2019  
Available online 11 December 2019

#### 关键词

热障涂层  
稀土铌酸盐  
置换  
热导率  
热膨胀系数  
杨氏模量

### 摘要

铁弹性的  $ABO_4$  型  $RETaO_4$  陶瓷和  $RENbO_4$  陶瓷 (RE 表示稀土) 是具有潜在应用价值的热障涂层 (TBC) 材料, 研究人员正在对其进行大量研究。结果显示,  $RETaO_4$  陶瓷的力学性质优于  $RENbO_4$  陶瓷的力学性质。在本研究中, 我们通过  $B$  位钽 (Ta) 置换对利用固相法 (SSR) 制备的  $EuNbO_4$  陶瓷的热学和力学性质进行优化。我们使用 X 射线衍射 (XRD) 法和拉曼光谱技术对所制备的晶体结构进行确认, 并利用扫描电子显微镜 (SEM) 对结构表面的微观形貌进行观察。结果表明, 通过  $B$  位 Ta 置换可以有效提高  $EuNbO_4$  陶瓷的杨氏模量和热膨胀系数 (TEC), 且其最大值分别为 169 GPa 和  $1.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $EuNbO_4$  陶瓷的热导率被降低至  $1.52 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 且材料的抗热辐射能力得到了改善。我们建立了声子热扩散系数与温度之间的关系, 用以通过消除热辐射效应来确定声子本征热导率。研究结果表明, 通过  $B$  位 Ta 置换能够有效优化  $EuNbO_4$  的热学和力学性质, 从而使得此种材料在将来可成为一种高温结构陶瓷材料。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

由于铁弹性稀土钽酸盐 ( $RETaO_4$ ) 和稀土铌酸盐 ( $RENbO_4$ ) 具有各自独特的材料性质, 所以它们正被研究用于不同领域[1–5]。  $RENbO_4$  的研究领域主要包括质子传导固体氧化物燃料电池、微波介电材料和形状记忆材料[5–8]。  $RENbO_4$  的突出性质主要来源于其独特的晶体结构和铌 (Nb) 的各种配体。  $RENbO_4$  的晶体结构主要由 Nb 控制, 随着温度的变化,  $RENbO_4$  会发生铁弹性晶体结构的可逆转变[2,4,5]。在高温下,  $RENbO_4$  的晶体结构为四方 ( $t$ ) 相, 而在室温下, 这种晶体结构则转变为单斜 ( $m$ ) 相[2,5],  $RENbO_4$  的  $t$ - $m$  相变温度为  $500 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其与稀土元素有关[2,5]。一般情况下, 晶

体结构的相变会引起晶胞体积的明显变化, 而在  $RETaO_4$  和  $RENbO_4$  中却没有发现此类情况[2,4,5,8]。此前的研究表明,  $RETaO_4$  和  $RENbO_4$  的铁弹性  $t$ - $m$  相变是一种自然的二级相变, 在相变过程中没有出现原子的重新排序。因此, 在  $RETaO_4$  和  $RENbO_4$  中, 由  $t$ - $m$  相变引起的体积变化可忽略不计。

$RETaO_4$  和  $RENbO_4$  的晶体结构具有一定的相似性。随着  $RE^{3+}$  离子半径的减小,  $RETaO_4$  中会出现不同的晶体结构。当  $RE = Y$  和  $Nd$ - $Er$  时,  $RETaO_4$  的晶体结构为  $m$  相, 而剩余的则为亚稳态单斜 ( $m'$ ) 相[1,8]。此外,  $RETaO_4$  的  $t$ - $m$  相变温度远高于  $RENbO_4$  的相变温度。例如,  $YTaO_4$  的  $t$ - $m$  相变温度约为  $1430 \text{ }^\circ\text{C}$ , 而  $RENbO_4$  的相变温度低于  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [2,8]。含量为 6 wt%~8 wt% 的氧化钇

\* Corresponding author.

E-mail address: [jingfeng@kust.edu.cn](mailto:jingfeng@kust.edu.cn) (J. Feng).

稳定氧化锆 (6-8YSZ) 因具有独特的铁弹性相变增韧效果而被广泛用作热障涂层材料 (TBC) [9-11]。然而, 氧化钽稳定氧化锆 (YSZ) 的相变会产生明显的体积变化, 从而导致其工作温度低于 1200 °C。科研人员为优化 YSZ 的性能做了大量工作, 他们正在研究将其他材料用作 TBC [13-19]。在本研究中, 我们认为铁弹性 RE-TaO<sub>4</sub> 和 RENbO<sub>4</sub> 是具有较高使用温度的 TBC, 它们可以取代 6-8YSZ。由于钽 (Ta) 元素的特殊性, RETaO<sub>4</sub> 比 RENbO<sub>4</sub> 具有更优异的热学和力学性质。此外, RENbO<sub>4</sub> 的弱结合强度导致其硬度和杨氏模量较低, 从而使其作为高温 TBC 的应用价值降低。尽管如此, 与 RETaO<sub>4</sub> 相比, 由于 RENbO<sub>4</sub> 密度较低, 所以在将其作为 TBC 使用的过程中, 它会产生更小的离心力。为了改善 RENbO<sub>4</sub> 的性能, 我们利用 Ta 和 Nb 之间的原子质量差以及 Ta-O 键和 Nb-O 键之间的结合强度差对 EuNbO<sub>4</sub> 进行了 B 位 Ta 置换。

在本研究中, 我们采用固相法 (SSR) 制备了 EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6) 陶瓷试样; 利用 X 射线衍射 (XRD) 法和拉曼光谱技术对试样的晶体结构进行确认; 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对试样表面的微观形貌 (晶粒大小、气孔和裂纹) 进行观察。结果表明, 通过 B 位 Ta 置换能够优化材料的热学和力学性质 (如比热容、热扩散、热导率、抗热辐射性能、热膨胀性、晶格非简谐性振动强度和杨氏模量)。本研究的目的是通过进一步的性能优化证明 EuNbO<sub>4</sub> 陶瓷是潜在的 TBC。

## 2. 实验过程

我们通过 SSR 制备了 EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6) 陶瓷试样。实验材料包括 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 其中 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 购于阿拉丁试剂 (上海) 有限公司。称重后的粉末经球磨机球磨 (球磨时间为 720 min、球磨转速为 240 r·min<sup>-1</sup>) 后与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 混合, 随后将混合粉末置于 90 °C 温度下保温 840 min 以去除 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH。通过压片机将干燥后的混合粉末压成半径为 7.5 mm、厚度为 2 mm 的小圆片。在烧结之前, 先将圆片试样置于 280 MPa 的压力下持续 8 min, 然后将其置于 1400~1600 °C 的温度范围内烧结 10 h 以获得致密的陶瓷试样。

我们利用 XRD 仪 (MiniFlex600, Rigaku Corporation, Japan) 对试样的晶体结构进行测试; 通过 Raman 光谱仪

对晶体结构的具体变化进行进一步研究; 利用共焦光谱仪 (Horiba-Jobin Yvon, Horiba, Ltd., USA) 通过 He-Ne 离子激光器 (532 nm) 收集拉曼光谱。由于晶粒大小、气孔和裂纹等对材料的热学和力学性质均会产生较大的影响, 所以我们利用 SEM (EVO 180, Zeiss, Germany) 对材料表面的微观形貌进行观察。

我们通过超声波脉冲发生器/接收器 (UMS-100, TECLAB, France) 确定传输时间间隔, 从而计算出 EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷的纵向 ( $V_L$ ) 声速和横向 ( $V_T$ ) 声速。平均声速 ( $V_M$ )、杨氏模量 ( $E$ )、泊松比 ( $\nu$ )、剪切模量 ( $G$ )、体积弹性模量 ( $B$ ) 和格林艾森常数 ( $\gamma$ ) 等参数的具体计算公式如下所示 [20]。

$$\text{平均声速: } V_M = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{V_L^3} + \frac{2}{V_T^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (1)$$

$$\text{杨氏模量: } E = \frac{\rho V_T^2 (3V_L^2 - 4V_T^2)}{V_L^2 - V_T^2} \quad (2)$$

$$\text{泊松比: } \nu = \frac{1 - 2(V_T/V_L)^2}{2 - 2(V_T/V_L)^2} \quad (3)$$

$$\text{剪切模量: } G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (4)$$

$$\text{体积弹性模量: } B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (5)$$

$$\text{格林艾森常数: } \gamma = \frac{3}{2} \left( \frac{1 + \nu}{2 - 3\nu} \right) \quad (6)$$

我们使用热机械分析仪 (TMA 402 F3, NETZSCH, Germany) 测试了随温度变化 (100~1200 °C) 的热膨胀速率, 并根据热膨胀速率曲线计算得到材料的热膨胀系数 (TEC)。测试前, 我们先将试样切割成大小为 8 mm × 2 mm × 1 mm 的形状, 以满足样品架尺寸。我们将试样置于氩气 (Ar) 流体中。测试时的升温速度为 5 K·min<sup>-1</sup>。每次只能测试一个试样, 每个试样的测试时间约为 5 h。

在测试前, 我们需要将试样切割成直径为 3 mm、厚度为 1 mm 的小圆片, 以满足样品架的尺寸。然后, 我们给试样的两面喷上碳 (C) 涂层和金 (Au) 涂层, 以降低辐射热传导率以及确保激光能量的吸收和最大发射率。我们利用激光闪光仪 (LFA 457, NETZSCH, Germany) 对材料的热扩散系数进行测试, 在测试过程中, 我们通入 Ar 气对试样进行保护。每次可同时测试三个试样, 总的测试时间约为 12 h。热扩散系数可通过“辐射+脉冲”模式进行校正, 在每个温度下对每个试

样进行三次测试，最后在计算过程中取其平均值。热导率( $k'$ )可根据下面的公式由热扩散系数( $\lambda$ )、比热容( $C_p$ )和材料密度( $\rho$ )计算得到[21]。

$$k' = \lambda C_p \rho \quad (7)$$

式中,  $C_p$ 是通过Neumann-Kopp定律计算得到的[22];  $\rho$ 是材料密度。材料孔隙度 $\phi$ 对热导率的影响可利用下式进行消除[21]。

$$\frac{k'}{k} = 1 - \frac{4}{3}\phi \quad (8)$$

我们利用德拜理论对材料的热传导机制进行研究。因为热量在绝缘体中是通过声子进行传播的, 因此, 材料的热传导机制主要与材料中声子的传播路径及其散射机制有关[23]。

$$k = C_V l V_M / 3 \quad (9)$$

式中,  $k$ 是致密试样的热导率;  $C_V$ 为单位体积比热容;  $l$ 是声子平均自由程。比热容对材料的热传导的影响是有限的, 每个原子在高温下的比热容将达到 $3k_B$  ( $k_B$ 表示玻尔兹曼常量)。在这里, 声子平均自由程可由下式计算得到。

$$l = 3\lambda/V_M \quad (10)$$

不同的声子散射过程均会对声子平均自由程产生抑制作用, 由此可知, 随着声子散射强度的增大, 声子平均自由程和热导率将会减小。

### 3. 结果与讨论

由图1 (a) 可知, 由实验制备的 $\text{EuNb}_{1-X}\text{Ta}_X\text{O}_4$ 陶瓷试样的XRD衍射峰与标准PDF卡片#22-1099的一致, 而且并没有发现析出相的峰。 $\text{EuNb}_{1-X}\text{Ta}_X\text{O}_4$ 陶瓷试样为 $m$ 相结构, 并且随着Ta含量的增加,  $\text{EuNb}_{1-X}\text{Ta}_X\text{O}_4$ 陶瓷试样没有出现晶体结构转变。由图1 (b) 可知, 所有试样的XRD衍射峰与标准PDF卡片上的衍射峰相比均有略微偏移, 这是由烧结温度的变化导致的。 $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的最终烧结温度为 $1400^\circ\text{C}$ , 且该温度会随着Ta含量的增加而升高, 而 $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 陶瓷的最终烧结温度为 $1600^\circ\text{C}$ 。由图1 (c) 可知, 所有材料都具有相似的室温拉曼峰, 每个拉曼振动模式的拉曼位移及强度主要与晶体结构的分子振动及化学键长度相关。因此, 我们在 $\text{EuNb}_{1-X}\text{Ta}_X\text{O}_4$ 陶瓷两种最强的拉曼振动模式 ( $V_1$ 和 $V_2$ ) 中没有观察到明显的拉曼峰偏移。拉曼光谱结果与XRD所取得的结果一致, 即所有材料均为 $m$ 相结构, 并且不存在析出相。

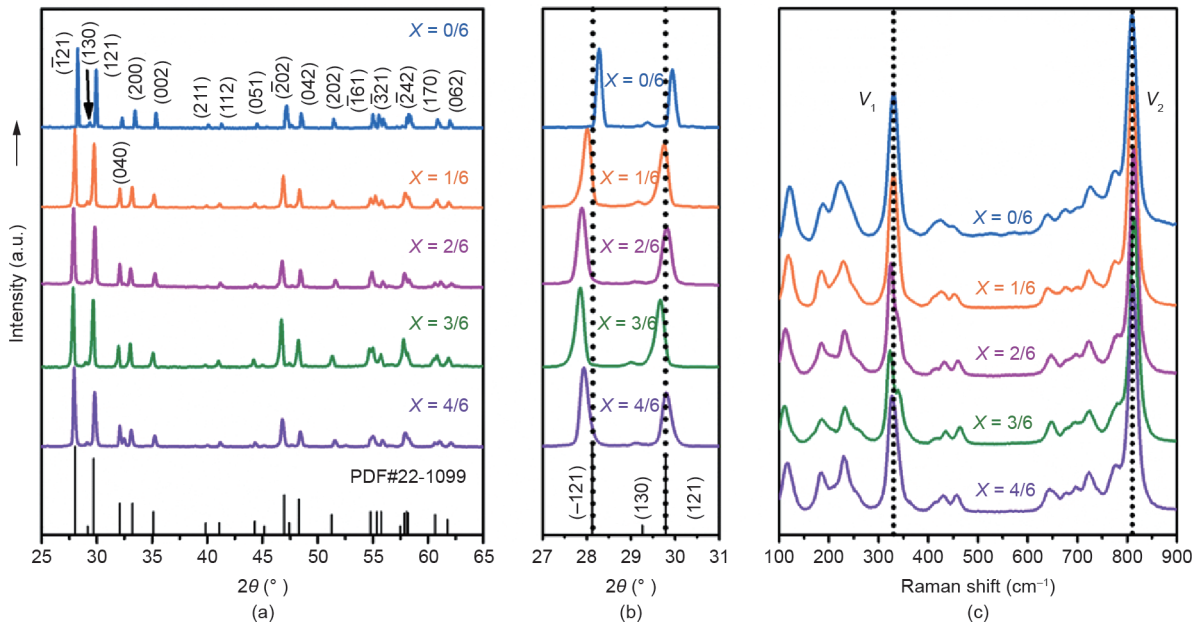


图1.  $\text{EuNb}_{1-X}\text{Ta}_X\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的结构表征。(a) XRD,  $25^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ ; (b) XRD,  $27^\circ \leq 2\theta \leq 31^\circ$ ; (c) 室温下的拉曼衍射光谱 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $532 \text{ nm}$ ,  $100\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ )。

如图2所示,  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的晶粒尺寸均小于  $20\ \mu\text{m}$ 。由于 $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 陶瓷的烧结温度最高, 其具有最小的晶粒尺寸。试样的最终烧结温度与其熔点成正比。 $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的最终烧结温度为 $1400\ ^\circ\text{C}$ , 它在 $1600\ ^\circ\text{C}$ 条件下就会融化。 $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 陶瓷的最终烧结温度为 $1600\ ^\circ\text{C}$ , 通过 $B$ 位Ta置换可以提高 $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的熔点。更高的熔点意味着更高的使用温度。此外, 材料表面晶粒之间的晶界明显, 而且不同晶粒之间结合良好。合适的晶粒尺寸以及良好的晶粒组合有利于产生优异的热学和力学性质。

表1中的数据表明,  $B$ 位Ta置换对 $\text{EuNbO}_4$ 的力学性质产生了显著影响。 $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的杨氏模量约为  $76\ \text{GPa}$ , 通过 $B$ 位Ta置换可提高材料的杨氏模量。我们检测到了 $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 陶瓷的最大杨氏模量 ( $169\ \text{GPa}$ )。而体积弹性模量、剪切模量和平均声速的变化趋势与杨氏模量的类似。 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的弹性模量和声速随化学成分变化的情况如图3所示。当 $X \leq 3/6$ 时,  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的弹性模量和声速的增加不明显。杨

氏模量的改变能够有效反映晶体结构中化学键结合强度的变化情况。由此可以看出,  $B$ 位Ta置换能够有效提高材料化学键的结合强度。较高的杨氏模量意味着 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷可以被直接用作高温结构陶瓷。

化学键结合强度随着化学键键长的缩短而增强[24]。由图1可知,  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的晶格常数和晶胞体积随着Ta含量的增加而减小, 从而导致晶体中化学键键长的增加。因此, 我们认为, Ta–O键的结合强度明显高于Nb–O键的结合强度, 这是引起杨氏模式增加的原因。化学键的结合强度越高, 声子的传播速度就越快, 从而在一定程度上提高了热导率。然而, 热导率的影响因素是非常复杂的, 所以我们会在后面章节中进行详细讨论。

如图4 (a) 所示,  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 的热膨胀速率随温度的升高而迅速增加。在温度为 $1200\ ^\circ\text{C}$ 时,  $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷具有最小的热膨胀速率, 而 $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$ 陶瓷具有最大的热膨胀速率。如图4 (b) 所示,  $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷具有最小的TEC ( $10.2 \times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ ,  $1200\ ^\circ\text{C}$ ), 并且通过 $B$ 位Ta

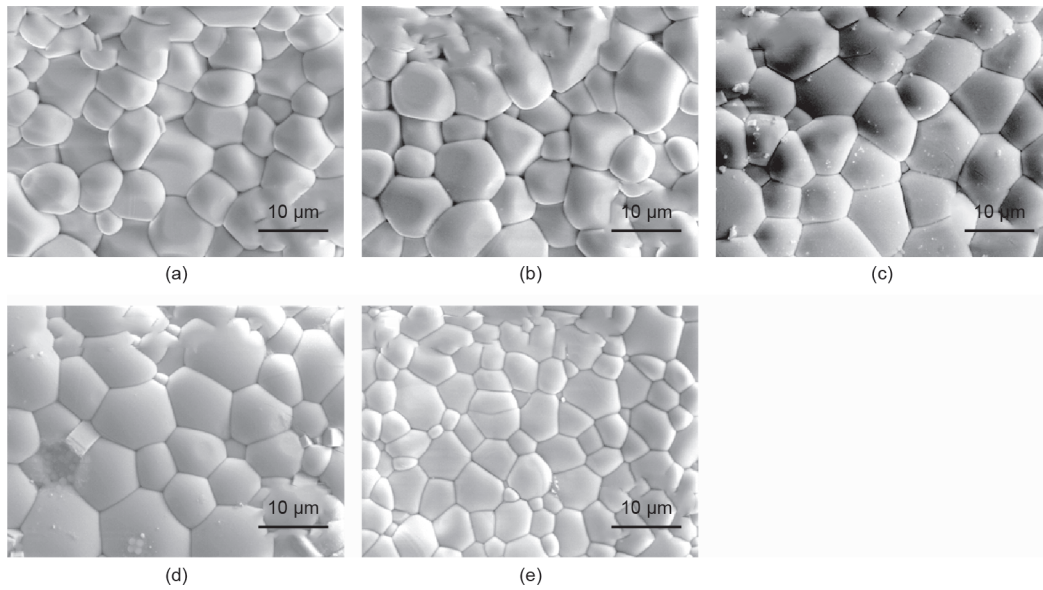


图2.  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的典型微观形貌。(a)  $\text{EuNbO}_4$ ; (b)  $\text{EuNb}_{5/6}\text{Ta}_{1/6}\text{O}_4$ ; (c)  $\text{EuNb}_{4/6}\text{Ta}_{2/6}\text{O}_4$ ; (d)  $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$ ; (e)  $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 。

表1  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的平均声速、弹性模量 ( $E$ 、 $B$ 和 $G$ )、格林艾森常数 ( $\gamma$ ) 和泊松比 ( $\nu$ )

$X$	$V_M$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$E$ (GPa)	$B$ (GPa)	$G$ (GPa)	$\gamma$	$\nu$
0/6	2246	76	53	30	1.54	0.26
1/6	2325	95	113	35	2.21	0.36
2/6	2314	92	127	33	2.40	0.38
3/6	2393	102	100	38	1.98	0.33
4/6	3022	169	122	66	1.60	0.27

置换能够有效提高材料的TEC。EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷具有最高的TEC ( $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 1200 °C)，并且该值远大于7YSZ ( $10.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 和RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 陶瓷的TEC [25–27]。较高的TEC将有利于降低实际应用中表层陶瓷和基体合金之间的热应力，从而延长TBC的使用寿命。B位Ta置换能够有效松弛晶格，进而提高TEC。然而，EuNb<sub>2/6</sub>Ta<sub>4/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的TEC ( $11.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 明显低于EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的TEC，这可能是由杨氏模量的剧变引起的。EuNbO<sub>4</sub>陶瓷和EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷之间的杨氏模量差 (26 GPa) 远低于EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>和EuNb<sub>2/6</sub>Ta<sub>4/6</sub>O<sub>4</sub>之间的杨氏模量差 (67 GPa)。当 $X \leq 3/6$ 时，EuNb<sub>1-X</sub>Ta<sub>X</sub>O<sub>4</sub>的TEC的增加主要受到晶体结构松弛的影响，而杨氏模量受到的影响较小。EuNb<sub>2/6</sub>Ta<sub>4/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的TEC比EuNbO<sub>4</sub>陶瓷的低而比EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的高。当 $X \geq 4/6$ 时，化学键结合强度的增大将会在一定程

度上导致TEC的减小。无机陶瓷材料的热膨胀主要是由原子在平衡位置处的非简谐性振动引起的，这可以利用格林艾森常数进行表征。如表1所示，B位Ta置换能够有效提高EuNbO<sub>4</sub>陶瓷的格林艾森常数，这与TEC随化学成分变化的情况一致。因此，我们认为，在Ta含量不同的情况下，EuNb<sub>1-X</sub>Ta<sub>X</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的TEC受不同因素的控制。

如表2所示，EuNb<sub>1-X</sub>Ta<sub>X</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的比热容 ( $0.35 \sim 0.58 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ , 25~900 °C) 随着温度的升高而增大，而随着Ta含量的增大而减小。根据Neumann-Kopp定理，比热容随着分子质量的增大而减小。如图5 (a) 所示，EuNb<sub>1-X</sub>Ta<sub>X</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的热扩散系数 ( $0.42 \sim 1.13 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 25~900 °C) 随着温度的升高而降低，并且EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷具有最小的热扩散系数 ( $0.42 \sim 0.90 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 25~900 °C)。当温度高于700 °C时，热辐射效应导致

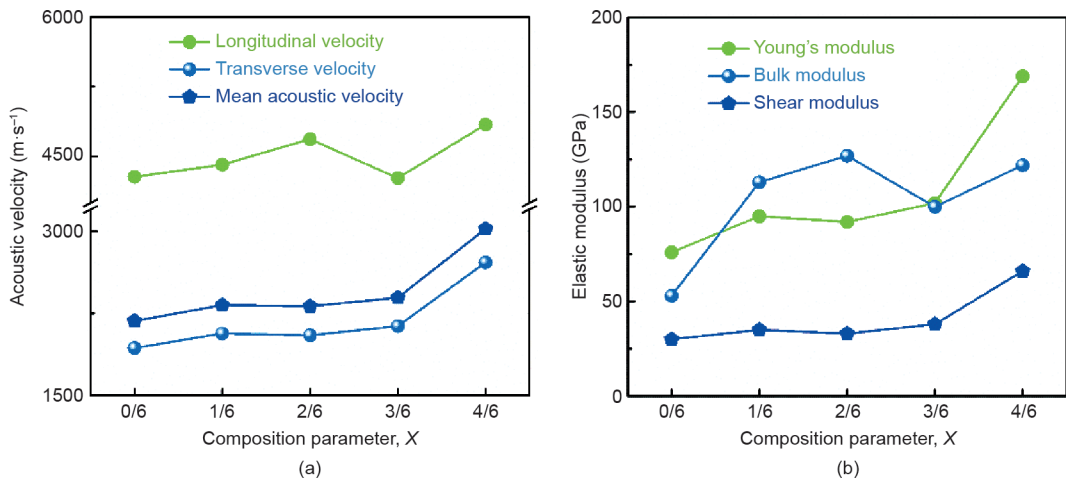


图3. EuNb<sub>1-X</sub>Ta<sub>X</sub>O<sub>4</sub> ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的声速及弹性模量随化学成分的变化趋势。(a) 声速;(b) 弹性模量。

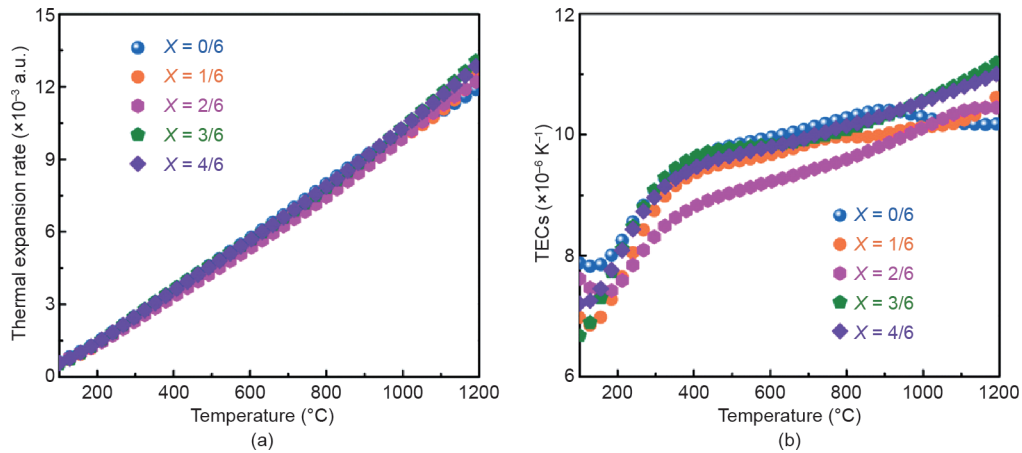


图4. EuNb<sub>1-X</sub>Ta<sub>X</sub>O<sub>4</sub> ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的热膨胀性能。(a) 热膨胀速率;(b) TEC。

$\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6$ ) 陶瓷的热扩散系数明显增大。在  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷中, 我们没有观察到热扩散系数的增大, 这说明  $B$  位 Ta 置换能够有效提高  $\text{EuNbO}_4$  陶瓷的抗热辐射能力。如图 5 (b) 所示,  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  陶瓷的热导率 ( $1.52\sim 3.28 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $25\sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 随着温度的升高而减小, 并且  $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$  陶瓷具有最小的热导率 ( $1.52 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ )。热辐射效应导致  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6$ ) 的热导率在高温 (大于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下增大。由于  $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$  陶瓷具有优异的抗热辐射能力, 所以其热导率在高温下并没有增大。

绝缘体主要通过声子, 即晶格振动, 进行热传播 [28,29]。声子在传播过程中受到各种不同类型的声子散射过程的影响, 主要包括 Umklapp 声子间散射、不同类型的晶格点缺陷散射、晶界散射和其他声子散射过程 [29–32]。因此, 声子平均自由程主要受到以上几个声子散射过程的限制, 其计算公式如下所示 [29–32]。

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_p} + \frac{1}{l_d} + \frac{1}{l_b} + \sum_x \frac{1}{l_x} \quad (11)$$

式中,  $l_p$ 、 $l_d$ 、 $l_b$  和  $l_x$  分别表示来源于 Umklapp 声子间散射、不同类型的晶格点缺陷散射、晶界散射和其他声子

表2 根据 Neumann-Kopp 定律计算得到的  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的比热容随温度变化的情况

$X$	Specific heat ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ )									
	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$200 \text{ }^\circ\text{C}$	$300 \text{ }^\circ\text{C}$	$400 \text{ }^\circ\text{C}$	$500 \text{ }^\circ\text{C}$	$600 \text{ }^\circ\text{C}$	$700 \text{ }^\circ\text{C}$	$800 \text{ }^\circ\text{C}$	$900 \text{ }^\circ\text{C}$
0/6	0.43	0.46	0.48	0.50	0.52	0.53	0.54	0.55	0.56	0.58
1/6	0.39	0.42	0.44	0.45	0.47	0.48	0.49	0.49	0.51	0.52
2/6	0.37	0.40	0.42	0.44	0.45	0.46	0.47	0.48	0.49	0.50
3/6	0.36	0.38	0.40	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46	0.47	0.48
4/6	0.35	0.37	0.39	0.40	0.41	0.42	0.43	0.44	0.45	0.46

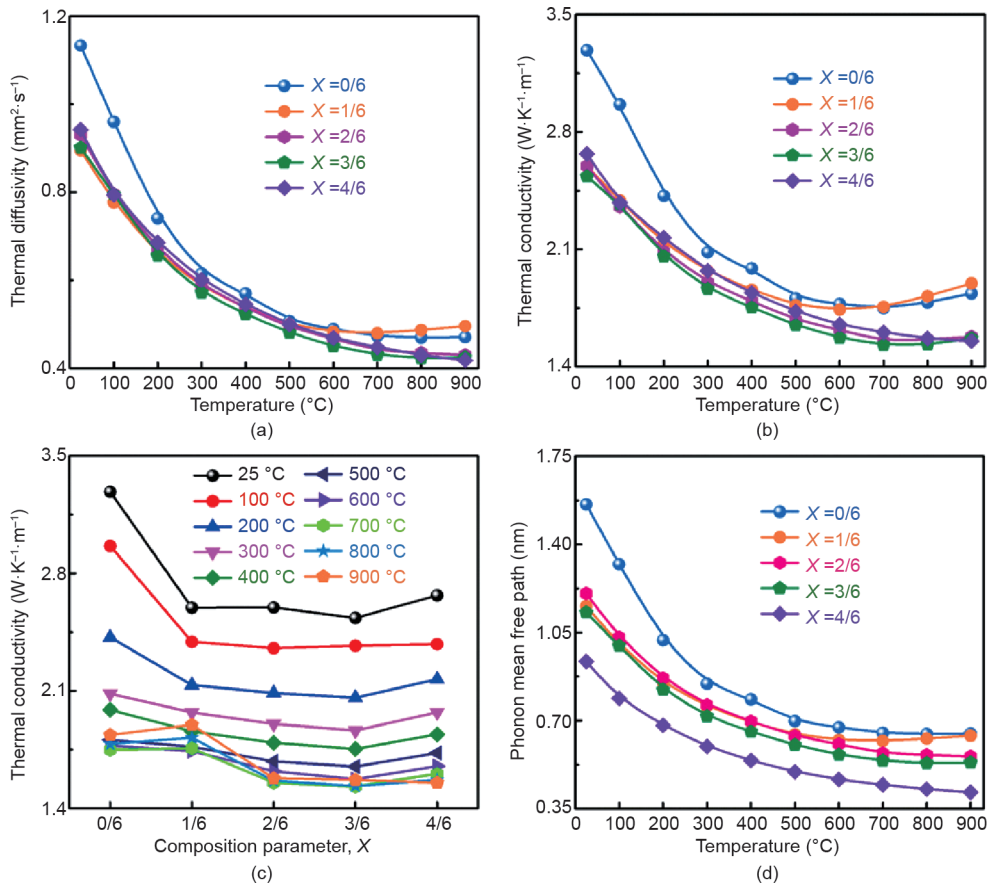


图5.  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的热学性质。(a) 热扩散系数; (b) 热导率; (c) 热导率随化学成分的变化; (d) 声子平均自由程。

散射过程的声子自由程[29–32]。由图1和图2可知，试样没有发生晶体结构转变，并且晶粒尺寸（微尺度）是声子自由程尺寸（纳米尺度）的数十倍以上。此外，晶界产生的声子散射强度随着温度的升高而减小。因此，晶界散射对声子平均自由程的影响可以忽略不计。根据 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的化学式可知， $B$ 位Ta置换并不会引起 $\text{EuNbO}_4$ 空位，因为Nb和Ta都是五价的（+5）。晶格非简谐性振动可反映Umklapp声子间散射强度。 $B$ 位Ta置换可明显增强 $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的晶格非简谐性振动， $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷具有最小的格林艾森参数值（表1）。由于格林艾森参数随着温度的升高而增大，因此，热导率随着温度的升高而减小。此外，Nb ( $92.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 和 Ta ( $180.9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 之间的原子质量差使晶格产生了点缺陷。带有四配体的 $\text{Ta}^{+5}$ 和 $\text{Nb}^{+5}$ 具有相等的有效离子半径（ $0.064 \text{ nm}$ ），因此，由离子半径差引起的声子散射可忽略不计。通常，在置换过程中，当 $X = 3/6$ 时，原子质量差和离子半径差最大[25,30,32–34]。因此， $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$ 具有最小的热导率（ $1.52 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ， $700^\circ\text{C}$ ）。图6为 $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$ 陶瓷的声子散射过程示意图。首先，由于Ta原子明显重于Nb原子，因此 $B$ 位Ta置换引起原子质量差。其次，Ta的引入进一步增加了晶胞总质量和晶体结构的复杂程度。Clarke [35]的研究表明，热导率随晶胞质量和晶体结构的复杂程度的增大而降低。此外，Ta原子和Nb原子在晶胞中与四个氧原子配位形成 $\text{TaO}_4$ 和 $\text{NbO}_4$ 四面体。在不同陶瓷材料中，声子通过笼状结构进行散射以降低热导率[32,36,37]。由此可知，复杂的晶体结构和笼状结构是 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷具有低热导率的主要原因。

$\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的热导率随化学成分的变化趋势如图5（c）所示。在同一温度下，随着Ta含量的增大， $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的热导率不断减小，只有在 $X = 4/6$ 时， $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的热导率略微增大。如图5（d）所示， $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的声子平均自由程（ $0.41\sim 1.56 \text{ nm}$ ， $25\sim 900^\circ\text{C}$ ）与热导率具有类似的变化趋势，其随着温度的升高而不断减小。我们在 $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 中检测到了最小的声子平均自由程（ $0.41 \text{ nm}$ ， $900^\circ\text{C}$ ）。由公式（10）可知，声子平均自由程主要与平均声速和热扩散系数相关。由于平均声速不随温度变化，因此声子平均自由程随温度的变化趋势取决于热扩散系数。此外，由于 $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 陶瓷的平均声速（ $3302 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ）远高于其他试样的平均声速（ $2246\sim 2393 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ），所以， $\text{EuNb}_{2/6}\text{Ta}_{4/6}\text{O}_4$ 陶瓷具有最小的声子平均自由程。

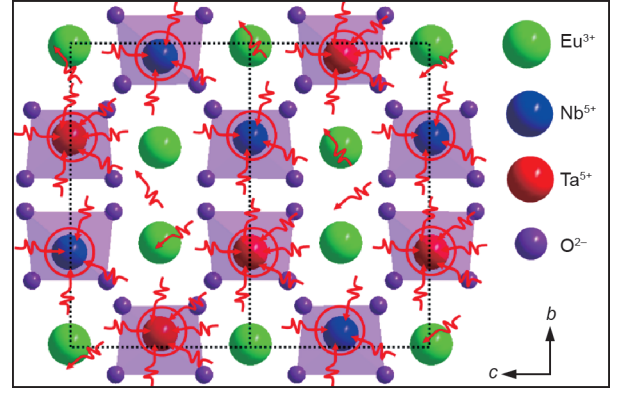


图6. 从 $a$ 轴观察的声子在 $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$ 陶瓷中的散射过程示意图， $b$ 和 $c$ 代表其余两个轴。

随着温度的升高，热辐射效应对材料热导率的影响会导致 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的热导率升高。因此， $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6$ ) 陶瓷的热扩散系数、热导率和声子平均自由程在高温下都略微增大。为了获得 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的本征声子热导率，我们必须消除热辐射效应对材料热导率的影响。Klemens [30]和Ambegaokar [31]的研究表明，晶界和晶格点缺陷产生的声子散射强度不随温度的变化而变化，而绝缘体的声子平均自由程主要取决于Umklapp声子间散射、不同类型的晶格点缺陷散射和晶界散射[33–37]。因此，绝缘材料的热扩散系数随温度的变化关系主要取决于Umklapp声子间散射。陶瓷材料的声子间散射 $l_p$ 与温度 $T$ 的关系如下所示 [36,37]:

$$l_p = l_0 \left[ \exp\left(\frac{\bar{T}_D}{bT}\right) - 1 \right] \quad (12)$$

$$T_D = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3m}{4\pi V} \right)^{1/3} V_M \quad (13)$$

$$\bar{T}_D = \frac{T_D}{m^{1/3}} \quad (14)$$

式中， $T_D$ 是德拜温度； $h$ 是普朗克常量常数； $k_B$ 是玻尔兹曼常量； $m$ 是晶胞质量； $V$ 是晶胞体积； $l_0$ 是位于指数之前的一个系数； $\bar{T}_D$ 是修正后的德拜温度； $b$ 等于2。当温度高于 $\bar{T}_D$ 时，声子平均自由程与温度的关系如下所示 [36,37]:

$$l^{-1} \sim \frac{C}{\exp\left(\frac{T_D}{bTm^{1/3}}\right) - 1} + D = \frac{bCm^{1/3}}{T_D} T + \left( D - \frac{1}{2}C \right) \quad (15)$$

式中， $C$ 和 $D$ 是参数。由图5（d）可知，在高温下，热辐射效应造成声子平均自由程与温度的关系偏离

$l \propto T^{-1}$ 。为了获得 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的本征声子热导率, 我们需要先确定本征声子热扩散系数。基于热扩散系数与声子平均自由程之间的关系, 我们可以按照以下公式计算得到热扩散系数[36,37]。

$$\lambda^{-1} \sim l^{-1} \sim \frac{bCm^{1/3}}{T_D} T + \left(D - \frac{1}{2}C\right) \quad (16)$$

公式(16)表明, 当没有热辐射效应时, 热扩散系数的倒数会随着温度的升高而增大。由图7(a)可知, 低温下热扩散系数的倒数随温度的变化关系与公式(16)所表示的一致。然而, 当温度高于 $600^\circ\text{C}$ 时, 热扩散系数的倒数偏离 $\lambda^{-1} \propto T$ 的关系。由此, 我们可以对 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的本征声子热扩散系数进行校正。

由图7(b)可知,  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的本征声子热扩散系数随着温度的升高而减小。由图7(c)和(d)可知, 本征声子热导率随温度的变化趋势与声子平均自由程的类似。 $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ 陶瓷的本征声子热导率的最小值可达到 $1.27 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  ( $\text{EuNb}_{3/6}\text{Ta}_{3/6}\text{O}_4$ )。热导率的变化趋

势表明, 随着温度的升高, 热导率会进一步降低, 并达到理论极限值( $k_{\min}$ )。根据Cahill等[34–36]的计算模型可以得到该理论极限值, 具体如下:

$$k_{\min} = \frac{k_B}{2.48} n^{2/3} (2V_T + V_L) \quad (17)$$

式中,  $n$ 为晶胞原子数。由式(17)可知, 理论极限热导率会随着声速的减小而减小。如表3所示,  $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的理论极限热导率为 $0.78 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ , 由此可知,  $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷的实际热导率可以进一步降低。前期研究表明,  $\text{ZrO}_2$ 合金化效应能够有效降低稀土钽酸盐的热导率, 这些方法同样适用于 $\text{EuNbO}_4$ 陶瓷[38]。此外, 由于其他稀土元素(如Gd、Dy、Ho、Yb、Er和Lu)比Eu具有更大的原子质量, 因此可以通过A位置换的方法来降低热导率。而在热辐射效应方面,  $\text{LaPO}_4/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 陶瓷的双层涂层能够有效降低热辐射效应对热导率产生的影响[39]。由于稀土磷酸盐( $\text{REPO}_4$ )优异的抗热辐射性, 因此, 我们尝试采用 $\text{EuPO}_4/\text{EuNbO}_4$ 双层涂层去

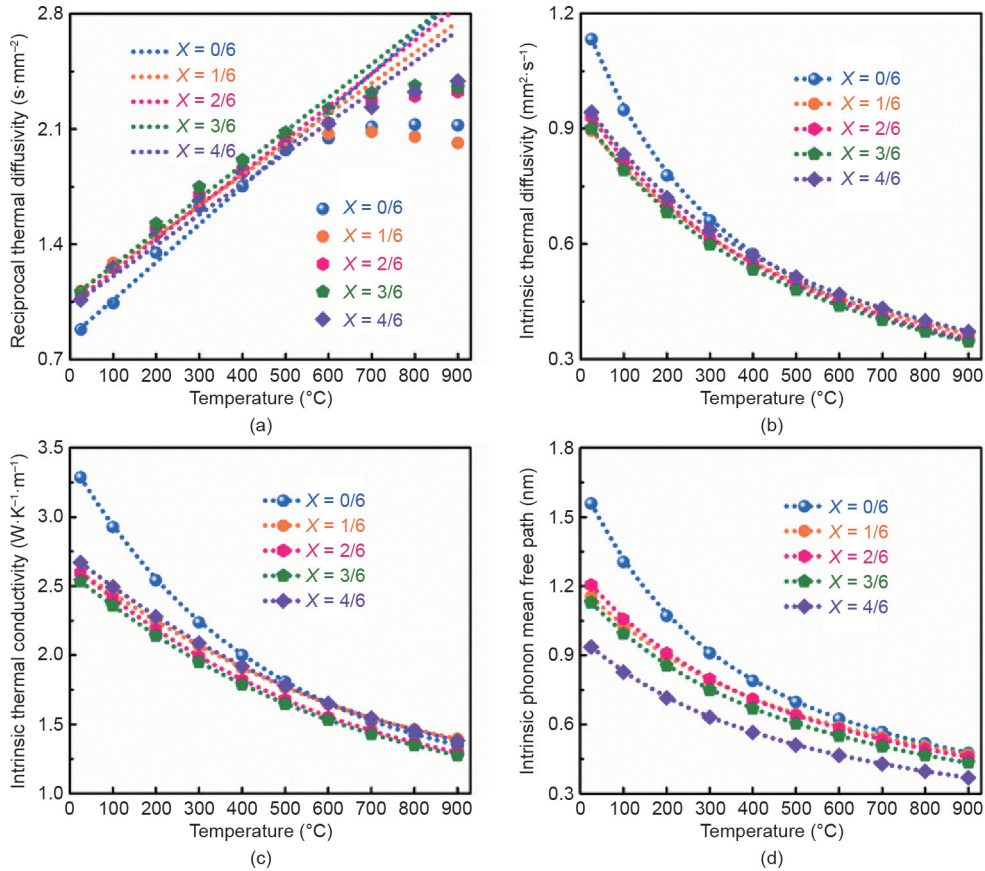


图7.  $\text{EuNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$  ( $X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6$ ) 陶瓷的本征热学性质。(a) 热扩散系数的倒数;(b) 本征声子热扩散系数;(c) 本征声子热导率;(d) 本征声子平均自由程。



**表3** EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (X = 0/6, 1/6, 2/6, 3/6, 4/6) 陶瓷拟合后的热扩散系数倒数及其理论极限热导率

X	Intrinsic $\lambda^{-1}$ (s·m <sup>-2</sup> )	C	D	$k_{\min}$ (W·K <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )
0/6	2 290T + 198 923	30 590	214 218	0.78
1/6	1 858T + 563 551	25 248	576 176	0.87
2/6	2 006T + 477 306	26 762	490 687	0.89
3/6	2 040T + 501 880	27 736	515 748	0.87
4/6	1 859T + 506 708	31 505	522 461	1.05

降低EuNbO<sub>4</sub>中热辐射效应对热导率产生的影响[40]。

## 4. 结论

在本研究中，我们成功地通过B位Ta置换的方法由SSR制备的EuNbO<sub>4</sub>陶瓷材料的热学和力学性质进行了优化。结果表明，晶体结构的松弛和非简谐性振动强度的增加会提高EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的TEC，其最高值可达 $1.12 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (1200 °C)。由于EuNb<sub>2/6</sub>Ta<sub>4/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷中的Ta–O键的结合强度远高于Nb–O键的结合强度，因此，其具有最高的杨氏模量 (169 GPa)。在EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷中，Ta和Nb之间的原子质量差最大，这使得EuNb<sub>3/6</sub>Ta<sub>3/6</sub>O<sub>4</sub>陶瓷具有最小的热导率 ( $1.52 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 700 °C)。通过B位Ta置换能有效提高EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub>陶瓷的抗热辐射能力。EuNbO<sub>4</sub>陶瓷的理论极限热导率为 $0.78 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ，这一结果表明其实际热导率可以进一步降低。总之，EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub>陶瓷具有比7YSZ和La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>陶瓷更低的热导率和杨氏模量以及更高的TEC。EuNb<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>4</sub>陶瓷优异的材料性质表明EuNbO<sub>4</sub>陶瓷是一种潜在的高温TBC。

## 致谢

本研究在国家自然科学基金 (51762028和91960103) 及云南省稀贵金属材料基因组工程 (2018ZE019) 支持下完成。

## Compliance with ethics guidelines

Lin Chen and Jing Feng declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

[1] Wang J, Chong XY, Zhou R, Feng J. Microstructure and thermal properties of

- RETaO<sub>4</sub> (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials. *Scr Mater* 2017;126:24–8.
- [2] Sarin P, Hughes RW, Lowry DR, Apostolov ZD, Kriven WM. High-temperature properties and ferroelastic phase transition in rare earth niobates (LnNbO<sub>4</sub>). *J Am Ceram Soc* 2014;97(10):3307–19.
- [3] Brixner LH, Whitney JF, Zumsteg FC, Jones GA. Ferroelasticity in the LnNbO<sub>4</sub>-type rare earth niobates. *Mater Res Bull* 1977;12(1):17–24.
- [4] Machida M, Murakami S, Kijima T. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates, LnTaO<sub>4</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm). *J Phys Chem B* 2001;105(16):3289–94.
- [5] Haugsrud R, Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nat Mater* 2006;5(3):193–6.
- [6] Kim DW, Kwon DK, Yoon SH, Hong KS. Microwave dielectric properties of rareearth ortho-niobates with ferroelasticity. *J Am Ceram Soc* 2006;89(12):3861–4.
- [7] Jian L, Wayman CM. Compressive behavior and domain-related shape memory effect in LaNbO<sub>4</sub> ceramics. *Mater Lett* 1996;26(1–2):1–7.
- [8] Feng J, Shian S, Xiao B, Clarke DR. First-principles calculations of the high-temperature phase transformation in yttrium tantalate. *Phys Rev B* 2014;90(9):094102.
- [9] Mercer C, Williams JR, Clarke DR, Evans AG. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (r') yttria-stabilized zirconia. *Proc R Soc A* 2007;463(2081):1393–408.
- [10] Li GR, Wang LS. Durable TBCs with self-enhanced thermal insulation based on co-design on macro- and microstructure. *Appl Surf Sci* 2019;483:472–80.
- [11] Ren XR, Pan W. Mechanical properties of high-temperature-degraded yttria-stabilized zirconia. *Acta Mater* 2014;69:397–406.
- [12] Li QL, Song P, Lü KY, Dong Q, Li Q, Tan J, et al. Fracture behaviour of ceramic-metallic glass gradient transition coating. *Ceram Int* 2019;45(5):5566–76.
- [13] Liu MJ, Zhang M, Zhang XF, Li GR, Zhang Q, Li CX, et al. Transport and deposition behaviors of vapor coating materials in plasma spray-physical vapor deposition. *Appl Surf Sci* 2019;486:80–92.
- [14] Liu YC, Liu B, Xiang HM, Zhou YC, Nian HQ, Chen HF, et al. Theoretical investigation of anisotropic mechanical and thermal properties of ABO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba; B = Ti, Zr, Hf) perovskites. *J Am Ceram Soc* 2018;101(8):3527–40.
- [15] Liu B, Wang JY, Li FZ, Zhou YC. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of La<sub>2</sub>T<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (T = Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore. *Acta Mater* 2010;58(13):4369–77.
- [16] Chen L, Jiang YH, Chong XY, Feng J. Synthesis and thermophysical properties of RETa<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er) as promising thermal barrier coatings. *J Am Ceram Soc* 2018;101(13):1266–78.
- [17] Liu MJ, Zhang KJ, Zhang Q, Zhang M, Yang GJ, Li CX, et al. Thermodynamic conditions for cluster formation in supersaturated boundary layer during plasma spray-physical vapor deposition. *Appl Surf Sci* 2019;471:950–9.
- [18] Song XM, Meng FL, Kong MG, Liu ZW, Huang LP, Zheng XB, et al. Relationship between cracks and microstructures in APS YSZ coatings at elevated temperatures. *Mater Character* 2017;131:277–84.
- [19] Li GR, Li G, Wang L, Yang G. A novel composite-layered coating enabling selfenhancing thermal barrier performance. *Scr Mater* 2019;163:142–7.
- [20] Sanditov DS, Belomestnykh VN. Relation between the parameters of the elasticity theory and averaged bulk modulus of solids. *Tech Phys* 2011;56(11):1619–23.
- [21] Schlichting KW, Padture NP, Klemens PG. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *J Mater Sci* 2001;36(12):3003–10.
- [22] Leitner J, Chuchvalec P, Sedmidubsky D, Strejc A, Abrman P. Estimation of heat capacities of solid mixed oxides. *Thermochim Acta* 2003;395(1–2):27–46.
- [23] Kittel C. Introduction to solid state physics. 6th ed. New York: John Wiley & Sons; 1986.
- [24] Feng J, Xiao B, Zhou R, Pan W. Anisotropy in elasticity and thermal conductivity of monazite-type REPO<sub>4</sub> (RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu and Gd) from first-principles calculations. *Acta Mater* 2013;61(19):7364–83.
- [25] Zhao M, Pan W, Wan CL, Qu ZX, Li Z, Yang J. Defect engineering in development of low thermal conductivity materials: a review. *J Eur Ceram Soc* 2016;37(1):1–13.
- [26] Zhao M, Ren XR, Pan W. Mechanical and thermal properties of simultaneously substituted pyrochlore compounds (Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1-x</sub>(Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>x</sub>. *J Eur Ceram Soc* 2015;35(3):1055–61.
- [27] Li QL, Song P, He X, Yu X, Li C, Huang TH, et al. Plastic metallic-barrier layer

- for crack propagation within plasma-sprayed Cu/ceramic coatings. *Surf Coat Tech* 2019;360(25):259–68.
- [28] Slack GA. The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid State Phys* 1979;34:1–71.
- [29] Ge ZH, Ji YH, Qiu Y, Chong XY, Feng J, He JQ. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process. *Scr Mater* 2018;143:90–3.
- [30] Klemens PG. Thermal resistance due to point defects at high temperatures. *Phys Rev* 1960;119(2):507–9.
- [31] Ambegaokar V. Thermal resistance due to isotopes at high temperatures. *Phys Rev* 1959;114(2):488–9.
- [32] Wan CL, Pan W, Xu Q, Qin YX, Wang JD, Qu ZX, et al. Effect of point defects on the thermal transport properties of  $(\text{La}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : experiment and theoretical model. *Phys Rev B* 2006;74:144109.
- [33] Raychaudhuri AK. Origin of the plateau in the low-temperature thermal conductivity of silica. *Phys Rev B Condens Matter* 1989;39(3):1927–31.
- [34] Cahill DG, Watson SK, Pohl RO. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Phys Rev B Condens Matter* 1992;46(10):6131–40.
- [35] Clarke DR. Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings. *Surf Coat Tech* 2003;163–4:67–74.
- [36] Tian ZL, Sun LC, Wang JM, Wang JY. Theoretical prediction and experimental determination of the low lattice thermal conductivity of  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ . *J Eur Ceram Soc* 2015;35(6):1923–32.
- [37] Bruls RJ, Hintzen HT, Metselaar R. A new estimation method for the intrinsic thermal conductivity of nonmetallic compounds: a case study for  $\text{MgSiN}_2$ ,  $\text{AlN}$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2005;25(6):767–79.
- [38] Chen L, Song P, Feng J. Influence of  $\text{ZrO}_2$  alloying effect on the thermophysical properties of fluorite-type  $\text{Eu}_3\text{TaO}_7$  ceramics. *Scr Mater* 2018;152:117–21.
- [39] Yang J, Wan CL, Zhao M, Shahid M, Pan W. Effective blocking of radiative thermal conductivity in  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaPO}_4$  composites for high temperature thermal insulation applications. *J Eur Ceram Soc* 2016;36(15):3809–14.
- [40] Du AB, Wan CL, Qu ZX, Pan W. Thermal conductivity of monazite-type  $\text{REPO}_4$  (RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd). *J Am Ceram Soc* 2009;92(11):2687–92.