



## Views &amp; Comments

## 高温材料量热法的新进展

Alexandra Navrotsky

Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory &amp; NEAT ORU, University of California, Davis, CA 95616, USA

## 1. 引言

热力学是反应、变形和稳定性的根本基础，控制合成、腐蚀与降解、环境迁移、催化和生物反应等过程。在材料领域，现有的热力学测试的数据不能满足通过各种非平衡合成和处理方法获得的新化合物、多晶体、混合有机-无机杂化材料和金属有机结构、高熵合金，以及多相纳米材料的丰富程度的需要，阻碍了目前我们对合成方法、材料兼容性，以及使用寿命、降解、腐蚀和分解的理解，并且限制了我们对新材料的环境污染和运输的思考。在地质学与环境科学领域，复杂矿物的热力学测试也有类似的情况。在我们太阳系以及其他行星系中，新化学物质的兴奋需要一种广泛的热力学测试方法。材料科学、地球与行星学，以及环境科学的需求互相重叠、相互补充，因此地球与行星学和材料科学的边界逐渐变得模糊。

与此同时，工业的快速发展导致了对先进材料的需求增加，同时也有更好的方法来对先进材料进行表征和定性，以便能在大尺度上解释不同现象与过程失效。在这种情况下，热力学的基础理论与应用变得更加紧密，使得狭义的“纯科学”成为过去，跨领域的研究、新型混合材料以及学术和工业研发中的广泛合作成为未来的主要趋势。

热力学测量方法的功能与热度在多年的衰退后逐步回升。适用于氧化物熔体量热计和相关测试的一种高温

Calvet量热计[1,2]的商业应用是一个重大进步，其在测量范围、精确度和便捷性以及对毫克大小的样品进行精确的低温热容测量的能力有很大的改进[3]。这些新功能，加上对新材料数据的需求，已经促使由一些年轻研究学者组成的新小组成立，他们活跃在实验性热力学领域，尤其是量热学。

实验热化学的发展与基于密度泛函理论（DFT）的最先进计算、表征能量的新模拟方法和自由能景观的计算方法的迅速发展相关联。在复杂多组分系统的相图和热化学的自由能模型框架内，存在结合DFT结果和实验数据的方法（如相图算法）。用于自动高通量计算、数据挖掘和机器学习的新算法带来前所未有的新数据集，并集成了现代数据分析工具。虽然这些计算开发进展迅速，但在许多情况下，由于缺乏稳健的实验热力学数据，它们的验证，以及以这些方法建立的准确性和预测能力，受到了阻碍。与此同时，用于在分子尺度、纳米尺度和中等尺度中解释固体结构的实验技术得到极大的改进，由涉及衍射、散射和同步加速器中的光谱学以及中子源的实验所引导，但不局限于此。参考文献[4-7]中提供了组合量热、结构和计算研究的一些实例。

以实验热力学、结构研究以及理论/计算三者为主的组合开始提供对复杂固体中稳定性和反应性的全新理解。热力学正在复兴！近期成立的热力学联盟组织（Thermodynamics Consortium）<sup>†</sup>研究人员，致力于推动这一广阔和复兴的领域的发展。

<sup>†</sup> [www.thermocon.org](http://www.thermocon.org).

无论是地质上的、行星的，抑或是技术来源上的耐火陶瓷材料都对热力学测量提出更独特的挑战。它们在实际应用中必要的反应惰性是平衡和溶解度测量的阻碍。它们的结构复杂、组成多元，常常存在非化学计量、可变氧化态和有序-无序现象。文中笔者着重强调两个方面：①新的量热仪器和技术的发展；②在烧绿石中有序-无序行为复杂性中的技术应用的一个例子。

## 2. 热量测定基础

热量测定指热效应的测量，通常被分为两类，尽管其中有一部分内容重叠。第一类测试方法是不改变样品本身的组成，改变样品本身的温度，通过连续扫描、逐步扫描或快速扫描来研究其热量吸收或释放。这类测试方法可以检测所提供样品的热容 $C$ 及其积分、热焓( $H_T$ )以及焓变( $H_T - H_{T_{ref}}$ )，其中， $T$ 指温度， $T_{ref}$ 指参考温度[一般取室温或绝对零度(0 K)]。如果材料在检测过程中出现相变，相变焓(熔化、结晶或固态结构转变)也可以被测量。如果在测量期间样品正在自发进行化学变化(如失水反应、分解反应或氧化还原反应)，在解释测量结果时，这些因素必须被考虑。第二类测量方法为反应量热法，该方法是通过引导样品中的成分和(或)样品发生化学变化来测量其反应热，测量结果可用于计算反应的生成热。这类测试方式可进一步被分为两类，一类是直接反应量热法，其中产物由量热计中的反应物快速生成产物(如氧气[8]或氟气[9]中的燃烧量热，金属元素在高温下形成金属化合物[10])。另一类是溶解量热法，将反应物与在量热计外合成的生成物分别溶解于合适的溶剂中以达到相同的终态；根据反应物和生成物溶解过程中的溶解焓的不同可以得到反应焓变[2,11,12]。溶剂可以是室温下的溶液(如盐酸或氢氟酸水溶液)，或者是高温下熔融金属或熔融盐。在过去的几十年里，对于耐火陶瓷和矿物，使用700~800 °C的熔融氧化物溶剂的溶解量热法已经发展成为一项较为成熟和有效的技术[2]。

## 3. 低温热容测量与标准焓

为了获得室温条件下晶体材料的标准焓 $S_T$ ，有必要整合从极限接近绝对零度到我们所需的温度范围的热容。因此低温热容测量温度降低至液氦温度(4 K)，或者更低温度，是十分必要的。传统采用绝热量热法，这

种方法使用大型特定设备以及10~100 g的样品。在20世纪80~90年代，大量的更加先进的设备出现，样品尺寸要求逐渐减小[13~16]，但是测量所需的操作还是十分苛刻的。

在过去的30年里，热弛豫技术在各种实验室中发展，可将样本量显著减少到毫克甚至微克级别[17]。Hellman等[18,19]更进一步将热弛豫技术发展至精确测量少量薄片和粉末。这种方法成功地被应用于测量铁橄榄石( $Fe_2SiO_4$ )的高压尖晶石结构的粉末样品[20]。

Quantum Design公司发展并销售了一段时间的物理性能测试系统(PPMS)，其中的热容功能为一特点，该测试方法就是利用了热弛豫法。PPMS的热容功能拥有高度自动化以及能够在2~300 K的温度范围内，以低于10 mg样品量的条件下，得到符合第三定律的优质热容数据。但是，这种标准的PPMS方法起初只对具有高热容的金属样品有较好效果。经过过去的10年，Woodfield和他的团队(Shi等[3])发展了一种样品安装技术，消除了热导性差的样品的误差。Dachs和Benisek[21]也获得了类似的成果。PPMS下一个前沿领域是开发一般科学家都能够使用的样品平台，能够将样品量降低到100  $\mu$ g，同时能够保证其令人满意的精确度和分辨率。这种效果对于测量淬火高压相和其他亚稳态材料的热容是很有必要的。

## 4. 热分析

差热分析(DTA)和差示扫描量热法(DSC)[22]是基于样品本身温度的升高或降低的测量。热流痕迹对应于样品和参考坩埚之间的温度差。这种方法原理得到很大程度的发展，并且广泛应用于生物材料、聚合物，以及1600 °C以上的陶瓷工艺。一些制造商的DTA仪器设置温度可达到2400 °C。通过进行严谨的操作和采用合适的标准，热容和相变焓(包括在固态和熔融态)可以进行定量检测。

最近，我们进一步开发了DTA方法，以增强其提供1600 °C以上熔融态和相变焓数据的潜力。DTA设备(Setaram Setsys 2400, Caluire, France)配备了一个石墨炉和W-WRe传感器，使其能够运行在温度达到2500 °C的情况，同时通过激光测温来检测样品温度(图1 [23])。HfO<sub>2</sub>[7]和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[24]的相变焓及La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>[25]、LaAlO<sub>3</sub>[26]、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[27]和Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[27]的熔融焓可以被成功检测，样品被密封在钨坩埚以防止其与反应炉中的碳反

应。近期对 $Y_2O_3$  [6]的熔融焓的独立检测使得高温灵敏度校准成为可能，从而扩展了DTA的功能，得到超过2000 °C的热力学数据。

## 5. 超高温滴定量热法

在2000 °C以上DSC有两个限制：第一个限制是在高温条件下坩埚材料和样品本身的内在反应，这几乎是无法避免的；第二个限制是在高于氧化铝( $Al_2O_3$ )的熔点温度时，缺少可靠的DSC标准（即具有已知熔点和熔化热的材料）。考虑到如何改善这些问题，Ushakov和Navrotsky发展了一种新式量热计，能够在3000 °C或者更高温度下工作。他们的“drop-n-catch” (DnC) 量热计[23,26–28]是一种小型化的滴定量热计，将一个加热样品放置于室温量热计，并测量其热含量。早期滴定量

热计使用大样品（几十到几百克），样品被放于贵金属或钨容器中。因此，样品和坩埚的反应仍是一个潜在问题（尽管原则上大样品拥有相对较小的比表面积）。但是，大样品意味着在量热计中冷却速率较慢，在最终产物中可能存在杂质。DnC克服了这些困难，通过将样品制成小球状，并用激光加热以及通过空气动力学使其悬浮，然后将其以一小段距离放入具有铜板的敏感室温度量热计中以捕获样品，并快速且可重复地冷却。这个过程如图2 [23]所示，其中还显示了氧化铝的热量测量数据，清楚地显示了其熔化热。DnC已经被应用于少量稀土氧化物以及氧化锆和二氧化钍[6,7,24]。目前最新技术是能够以5%~10%的检测精度测量熔化热。正在开发根据热含量与温度曲线的斜率精确测定热容的技术；主要需要解决的问题是精准的温度测量和悬浮样品的温度梯度模型的建立。

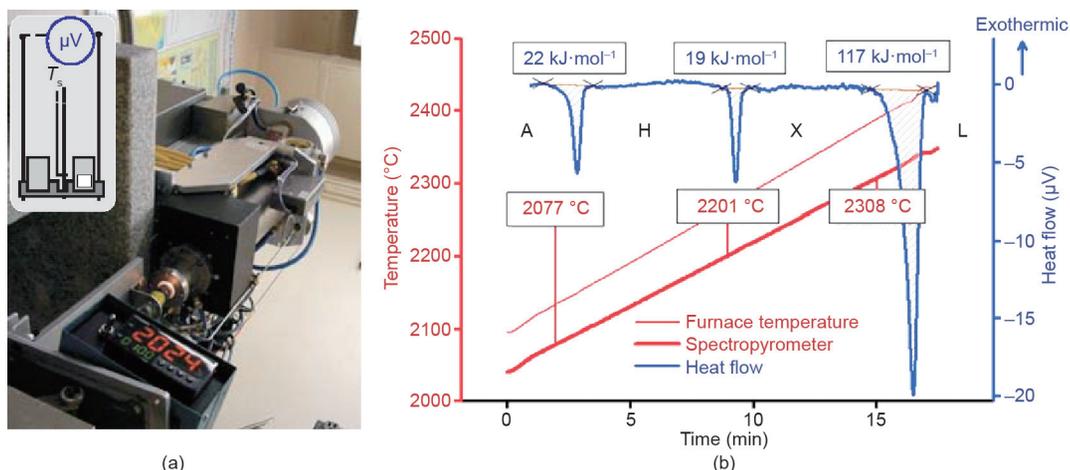


图1. (a) 高温DTA仪器；(b)  $Nd_2O_3$ 中的相变。 $T_s$ 为样品温度。A（三方晶系）、H（六方晶系）以及X（立方晶系）表示固相结构，L表示液态。参考文献[23]，经美国陶瓷学会许可，© 2017。

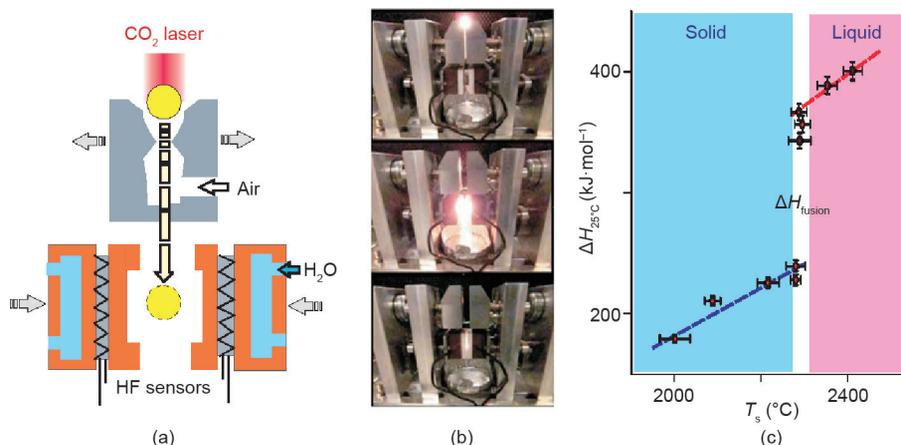


图2. DnC量热计。(a) 原理图；(b) 操作方法；(c)  $Al_2O_3$ 的焓与温度曲线。球状样品直径为2.5~3 mm。HF：热流。参考文献[23]，经美国陶瓷学会许可，© 2017。

## 6. 溶解量热法

在溶解量热法中，反应物与产物被各自溶解在溶液中以获得相同浓度的最终溶液；这可以确定反应热为它们溶解热的差异。但是，由于大多数结晶氧化物、氮化物以及氮氧化物为耐火物质（一种理想特性），它们不易溶解在水中。作为替代，一种高温熔盐溶剂被应用于专业的Calvet型热流量热计[2]（图3）。

溶解反应通常是在室温下将小颗粒(1~5 mg)在700 °C或800 °C放入10~20 g溶剂中（俗称滴液实验），代表性的有硼酸铅（ $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ）或钼酸钠（ $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$ ）。已经总结了各种氧化物滴液的测定焓[2]。这些数值是可靠的（误差在 $\pm 0.5\%\sim 2\%$ ，这取决于化学过程），同时表现出在几年时间内使用不同的量热计，数值仍保持不变。硼酸铅溶剂经过优化可用于研究硅酸盐，而钼酸钠溶剂通常适用于氧化锆、二氧化钛、稀土和环酰亚胺氧化物等。

热测量技术的最新进展包括通过在量热溶剂中制造气泡来控制氧气逸度与搅拌溶液来提高溶解速率和防止局部过饱和。由于钼酸钠中的 $\text{Mo}^{6+}$ 很容易降价为 $\text{Mo}^{5+}$ ，所以该溶液可以作为很好的催化剂用于氮化物、碳化物、硫化物和熔融金属的氧化，以提供可靠的热力学循环来测定其生成热[2]。一个最新的进展是金属的氧化滴液量热法，其可以测得多种合金的生成热（在研究中）。

当氧化物熔融溶液量热法首次发表时，其要求每次测量的样品量需100 mg。现在每次测试所需样品量为1~3 mg。尽管发展至每次测量样品量低于0.1 mg不太可能，但是更微量化是有必要的。

Setaram AlexSYS的Navrotsky量热计的商业化已经

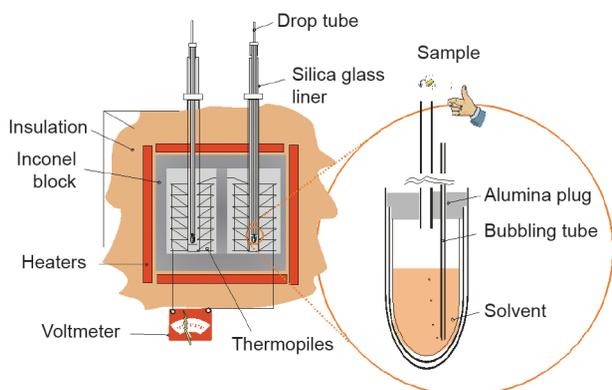


图3. 用于氧化物熔融溶液量热法和样品组装的高温Calvet型热流量热计的示意图。

使高温氧化物熔融溶液量热法和相关技术能够被大范围推广使用。在世界各地的新实验室购买和建立了大约15个这样的热量计，新团队致力于研究与金属、电池、核废物和其他主题有关的问题。这一进展已经将一种看似晦涩难懂的专业技术转化为独立用户可以使用的技术。这些新团队开始发表成果和作品，这项活动是引言中提出的热力学复兴中的一部分。

## 7. 几种长度尺度的障碍——以烧绿石为例

复合氧化物可以定义为含有分布在几种不同类型的位点（亚晶格）上的各种阳离子（有时是阴离子）的氧化物。术语陶瓷通常是指具有高熔点的耐火材料。复合陶瓷被广泛应用于从热障涂层到多铁材料到核废料固定等领域。火成岩矿物属于高温陶瓷材料。

离子、空位和氧化态的平衡分布取决于组成、温度和压力。另外，利用各种技术可以获得大量不平衡态：高温或高压淬火、低温水溶液或溶剂热法合成无序纳米材料、气相沉淀、研磨和辐照。这些亚稳态有时在环境中可以长期存在，出人意料的是，它们在更高温度下也能够存在。物理性质（如离子电导率和电子电导率）、热力学性质（如相稳定性和水溶解度），以及反应性（如相变率、腐蚀率和溶解率）都随结构状态变化。这些变化可能损害性能，但也能够提供一些理想的性能，如更高的离子电导率。接下来讨论的烧绿石的例子，指出结构状态和亚稳态作为制备条件的函数的丰富性和可变性，并且提出了用于确定有序-无序现象的能量学的研究。它还显示了量热、结构和计算方法的相互作用。因为不同的结构状态经常（并不总是）靠近能量，他们定义了一种“能级相图”，在此之上反应可以进行，有时在各种反应途径中的自由能中找到局部最小值，最终得到全局最小值。

烧绿石有理想化的一般化学式 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ，其中，A为四价，B为三价。它们表现为立方晶胞，可以被认为是一个萤石晶胞的 $2 \times 2 \times 2$ 的上部结构，A位和B位阳离子与氧分别为八配位和六配位。与简单萤石结构（一般化学式为 $\text{AO}_2$ ）的差异包括两种不同的阳离子有序排列在阳离子亚晶格上并替换1/8氧离子空位来保证电荷平衡。

很多烧绿石在高温或辐射条件下经过一种有序-无序变化，其中烧绿石上部结构损失，使萤石型长程有序[29-34]。但是，中子全散射实验显示阳离子和氧原子在材料中不会随机分布在能级上，只有在长尺寸上取样时

会出现这种情况[29]。在纳米级范围出现的短程有序被认为与镁冰晶石的结构中的短程有序相似。辐照也能够产生X射线无定形样品，不过含有类似镁冰晶石的纳米区域[29]。

由于烧绿石作为可能的核废料陶瓷的重要性，最近我们有关烧绿石的很多工作得到美国能源部能源前沿研究中心——铜系元素材料科学的支持。但是，烧绿石材料的庞大家族有许多其他应用，从氧化物弥散强化钢到电子元件、多铁材料，以及介质材料。作为烧绿石被高速重离子辐射轰击和研磨损伤研究中的一部分，我们在短程、中程和长程有序的全中子散射，计算工作和量热学的研究中建立合作[30–33]。我们使用量热学来确定在辐射损伤、退火和被损坏的 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中的能量偏差，以及损伤退火中的热释放[33]。损伤恢复被证明是一个多级过程，比之前设想的更加复杂。它涉及在不同温度和时间范围内发生的长程重结晶与短程缺陷恢复过程的分离（图4）[33]。特别的是，根据实验室的X射线衍射（XRD），辐射损伤的烧绿石类似缺陷萤石或非晶型，它的中子衍射可以发现其短程有序类似于在镁冰晶石中的短程有序，比烧绿石中的阴离子无序更多，比拥有随机缺陷的萤石结构少[29]。

在狭窄的温度范围内（800~900 °C）长程非晶体到晶体的转变快速发生，但仅占氧化物熔融溶液量热法所发现的总热释放量的约三分之一，即完全有序的烧绿石和非晶化样品溶液的焓差。从类镁冰晶石有序到类烧绿石有序的局部重排更为缓慢，主要发生在900 °C和1200 °C，释放额外1/3的总储能量。更为有趣的是，无论是结构上还是能量上，样品都未在1200 °C恢复，甚

至加热远远超过初始再结晶温度，样品也并未恢复。从XRD检测到的长程结构来看，非晶化总能量的很大一部分仍然存储在样品中。这种剩余的储存能量主要与短程类镁冰晶石的有序性有关，就像中子研究中看到的那样，即使在高温退火后也能保持这种有序性。这种关系如图4所示。由于在高温下不完全的损伤恢复而保留的局部缺陷和存储能量将影响物理和运输性质、浸出行为及放射性核素固定。

烧绿石也会在高温发生无序化。事实上，它们的形成受其形成焓控制[35–37]，受限于较轻（较大）的稀土，缺陷萤石结构对较重的稀土是稳定的。通过使用高温热分析，确定了几种烧绿石的可逆烧绿石到缺陷萤石的相变焓[34]。计算得到的相变熵变化与由无序态的构型熵变化计算得到的结果一致。

其他烧绿石随温度升高逐渐无序。利用原位同步辐射衍射，我们追踪了正负离子无序的温度依赖性[34]。我们应用了一种简单的热力学模型，其类似于尖晶石的热力学模型[38]，从中观察到的平衡分布用来计算交换焓。阳离子交换焓所形成的反占位缺陷取决于稀土元素的性质，但是形成弗伦克尔对的氧空位无序焓表现出对组分很小的依赖性。所获得的焓值遵循从头计算所预测的趋势[39]。

## 8. 结论与展望

材料学、地球化学以及行星学中很多突出问题将得益于热力学测量、结构研究和计算方法的进步和统一，包括行星内部结构和极端条件下的材料、环境科学和污

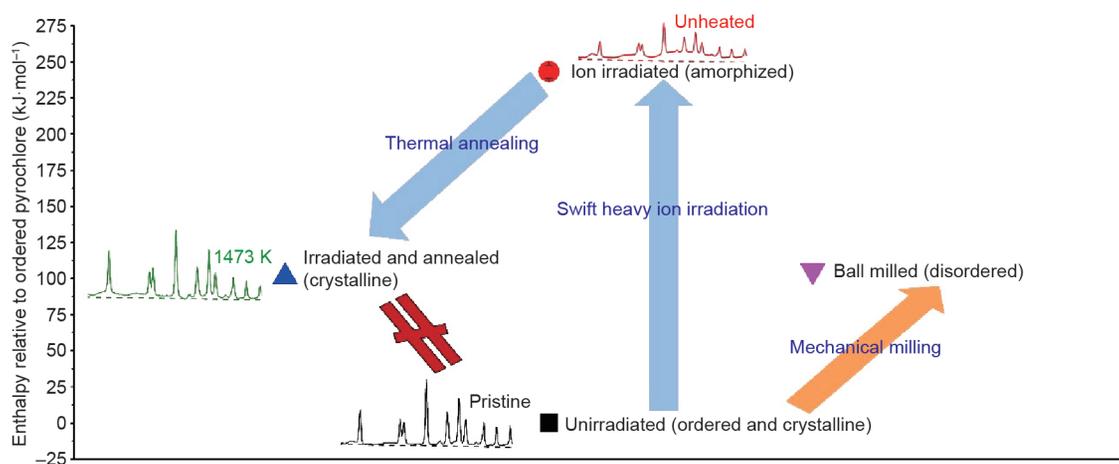


图4. 示意图显示有序、无序以及非晶化钛酸锆的焓变。红色标符号表示样品在退火几小时至1200 °C时无法返回完全有序状态。

染的控制与减少，催化和能源应用的新材料，超高温陶瓷和涂料等应用。在每种情况下，热力学都涉及理解合成、持久性和相变，以及在分子、纳米、介观和宏观尺度上约束基本性质。随着能力的增长和新的研究者（尤其是年轻的科学家）加入热力学领域，这一领域将扩大、繁荣并继续证明它的实用性。

## Acknowledgements

The work reviewed here received support over many years from the US Department of Energy and the National Science Foundation, United States. Specifically, the work on pyrochlores was funded by the Materials Science of Actinides, an Energy Frontier Research Center funded by the US Department of Energy, Office of Science, Basic Energy Sciences (DE-SC0001089), while that on ultra-high-temperature calorimetry was supported by the National Science Foundation DMR (1506229 and 1835848).

## References

- [1] Levchenko A, Marchin L, Parlouer PL, Navrotsky A. The new high-temperature Setaram AlexSYS calorimeter and thermochemistry of a-CuMnO<sub>4</sub>. *ITAS Bull* 2009;2:91–7.
- [2] Navrotsky A. Progress and new directions in calorimetry: a 2014 perspective. *J Am Ceram* 2014;97(11):3349–59.
- [3] Shi Q, Boerio-Goates J, Woodfield BF. An improved technique for accurate heat capacity measurements on powdered samples using a commercial relaxation calorimeter. *J Chem Thermodyn* 2011;43(8):1263–9.
- [4] Hong QJ, Ushakov SV, Navrotsky A, van de Walle A. Combined computational and experimental investigation of the refractory properties of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Acta Mater* 2015;84:275–82.
- [5] Zhang L, Solomon JM, Asta MD, Navrotsky A. A combined calorimetric and computational study of the energetics of rare earth substituted UO<sub>2</sub> systems. *Acta Mater* 2015;97:191–8.
- [6] Kapush D, Ushakov SV, Navrotsky A, Hong Q, Liu H, van de Walle A. A combined experimental and theoretical study of enthalpy of phase transition and fusion of yttria above 2000 C using drop-n-catch calorimetry and first principles calculations. *Acta Mater* 2017;124:204–9.
- [7] Luo X, Zhou W, Ushakov SV, Navrotsky A, Demkov AA. Monoclinic to tetragonal transformations in hafnia and zirconia: a combined calorimetric and density functional study. *Phys Rev B Condens Matter Phys* 2009;80(13):134119.
- [8] O'Hare PAG. Combustion calorimetry. In: Kaufmann EN, editor. *Characterization of materials*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2003. p. 373–83.
- [9] Leonidov VY, O'Hare PAG. Fluorine combustion calorimetry: progress in recent years and possibilities of further development. *Pure Appl Chem* 1992;64(1):103–10.
- [10] Kleppa OJ, Guo Q, Meschel SV. Recent work in high-temperature reaction calorimetry of intermetallic compounds and related phases. In: Nash P, Sundman B, editors. *Applications of thermodynamics in the synthesis and processing of materials*. Pittsburgh: Minerals, Metals & Materials Society; 1995. p. 285–302.
- [11] Colinet C, Pasturel A. High-temperature solution calorimetry. In: Marsh KN, O'Hare PAG, editors. *Experimental thermodynamics*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 1994. p. 89–129.
- [12] Cordfunke EHP, Ouweltjes W. Solution calorimetry for the determination of enthalpies of reaction of inorganic substances at 298.15 K. In: Marsh KN, O'Hare PAG, editors. *Experimental thermodynamics*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 1994. p. 25–42.
- [13] Westrum EF Jr. Adiabatic calorimetric determination of phase behavior. *Fluid Phase Equilib* 1986;27:221–31.
- [14] Blandamer MJ, Cullis PM, Gleeson PT. Three important calorimetric applications of a classic thermodynamic equation. *Chem Soc Rev* 2003;32(5):264–7.
- [15] Matsuo T. Some new aspects of adiabatic calorimetry at low temperatures. *Thermochim Acta* 1990;163:57–70.
- [16] Bartolome J, Bartolome F. Specific heat below 1 K. Some examples in magnetism. *Phase Transit* 1997;64(1–2):57–86.
- [17] Matsumoto Y, Nakatsuji S. Relaxation calorimetry at very low temperatures for systems with internal relaxation. *Rev Sci Instrum* 2018;89(3):033908.
- [18] Cooke DW, Michel KJ, Hellman F. Thermodynamic measurements of submilligram bulk samples using a membrane-based “calorimeter on a chip”. *Rev Sci Instrum* 2008;79(5):053902.
- [19] Queen DR, Hellman F. Thin film nanocalorimeter for heat capacity measurements of 30 nm films. *Rev Sci Instrum* 2009;80(6):063901.
- [20] Navrotsky A, Dorogova M, Hellman F, Cooke DW, Zink BL, Leshner CE, et al. Application of calorimetry on a chip to high-pressure materials. *Proc Natl Acad Sci USA* 2007;104(22):9187–91.
- [21] Dachs E, Benisek A. A sample-saving method for heat capacity measurements on powders using relaxation calorimetry. *Cryogenics* 2011;51(8):460–4.
- [22] Hohne G, Hemminger W, Flammersheim HJ. *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. Berlin: Springer-Verlag; 1996.
- [23] Navrotsky A, Ushakov SV. Hot matters—experimental methods for hightemperature property measurement. *Am Ceram Soc Bull* 2017;96:22–8.
- [24] Ushakov SV, Navrotsky A. Direct measurements of fusion and phase transition enthalpies in lanthanum oxide. *J Mater Res* 2011;26(7):845–7.
- [25] Radha AV, Ushakov SV, Navrotsky A. Thermochemistry of lanthanum zirconate pyrochlore. *J Mater Res* 2009;24(11):3350–7.
- [26] Ushakov SV, Navrotsky A. Direct measurement of fusion enthalpy of LaAlO<sub>3</sub> and comparison of energetics of melt, glass and amorphous thin films. *J Am Ceram Soc* 2014;97(5):1589–94.
- [27] Ushakov SV, Navrotsky A. Experimental approaches to the thermodynamics of ceramics above 1500 C. *J Am Ceram Soc* 2012;95(5):1463–82.
- [28] Ushakov SV, Shvarev A, Alexeev T, Kapush D, Navrotsky A. Drop-and-catch (DnC) calorimetry using aerodynamic levitation and laser heating. *J Am Ceram Soc* 2017;100(2):754–60.
- [29] Shamblin J, Feygenso M, Neufeind J, Tracy CL, Zhang F, Finkeldei S, et al. Probing disorder in isometric pyrochlore and related complex oxides. *Nat Mater* 2016;15(5):507–11.
- [30] Solomon JM, Shamblin J, Lang M, Navrotsky A, Asta M. Chemical ordering in substituted fluorite oxides: a computational investigation of Ho<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and RE<sub>2</sub>Th<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Ho, Y, Gd, Nd, La). *Sci Rep* 2016;6(1):38772.
- [31] Zietlow P, Beirau T, Mihailova B, Groat LA, Chudy T, Shelyug A, et al. Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Z Kristallogr* 2016;232:1–3.
- [32] Finkeldei S, Kegler P, Kowalski P, Schreinemachers C, Brandt F, Bukaemskiy A, et al. Composition dependent order-disorder transition in NdxZr<sub>1-x</sub>O<sub>2-0.5x</sub> pyrochlores: a combined structural, calorimetric and ab initio modeling study. *Acta Mater* 2017;125:166–76.
- [33] Chung CK, Shamblin J, O'Quinn E, Shelyug A, Gussev I, Lang MK, et al. Thermodynamic and structural evolution of Dy<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore after swift heavy ion irradiation. *Acta Mater* 2018;145:227–34.
- [34] Maram PS, Ushakov SV, Weber RJK, Benmore CJ, Navrotsky A. Probing disorder in pyrochlore oxides using in situ synchrotron diffraction from levitated solids—a thermodynamic perspective. *Sci Rep* 2018;8(1):10658.
- [35] Helean KB, Ushakov SV, Brown CE, Navrotsky A, Lian J, Ewing RC, et al. Formation enthalpies of rare earth titanate pyrochlores. *J Solid State Chem* 2004;177(6):1858–66.
- [36] Lian J, Helean KB, Kennedy BJ, Wang LM, Navrotsky A, Ewing RC. Effect of structure and thermodynamic stability on the response of lanthanide stannate pyrochlores to ion beam irradiation. *J Phys Chem B* 2006;110(5):2343–50.
- [37] Ushakov SV, Navrotsky A, Tangeman JA, Helean KB. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates. *J Am Ceram Soc* 2007;90(4):1171–6.
- [38] Navrotsky A, Kleppa OJ. The thermodynamics of cation distributions in simple spinels. *J Inorg Nucl Chem* 1967;29(11):2701–14.
- [39] Li Y, Kowalski PM, Beridze G, Birnie AR, Finkeldei S, Bosbach D. Defect formation energies in A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlores. *Scr Mater* 2015;107:18–21.