

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

**Особливості формування високоентропійних фаз
у системі (CoCuNiMgZnCa)O**

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота магістра
студента 2 року навчання
Кривенди Олександра Андрійовича

Науковий керівник:
Професор, доктор фізико-
математичних наук
Семенко Михайло Петрович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту
на ЕК, протокол № _____ від « ____ » _____ 2020р.

Завідувач кафедри

Макара В.А.

Київ – 2020

АНОТАЦІЯ

Кривенда О.А. Особливості формування високоентропійних фаз у системі (CoCuNiMgZnCa)O.

Кваліфікаційна робота магістра спеціальності 104 фізика та астрономія освітньої програми Фізика наноструктур в металах та кераміках – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів, – Київ – 2020.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики металів Семенко М.П.

Досліджено вплив Ca на структуру та фазовий склад твердого розчину високоентропійного оксиду $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ як при додатковому введенні катіону Ca до складу, так і при заміщенні іоном Ca кожного із компонент. Кальцій не може утворювати структуру твердого розчину при будь-якому введенні його в ВЕО $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ через сильну відмінність розміру катіону Ca^{2+} з розмірами інших складових та, вочевидь, додатковим ентальпійним внеском у вільну енергію.

Досліджено температурну залежність магнітної сприйнятливості систем ВЕО+Ca(OH)₂ та визначено параметри, що визначають цю залежність. Показано, що такі залежності можуть бути описані залежністю Кюрі-Вейса з від'ємною температурою Кюрі, що свідчить про збереження антиферомагнітного характеру взаємодії, який властивий ВЕО $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$. Кальцій не може утворювати структуру твердого розчину при будь-якому введенні його в ВЕО $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ через сильну відмінність розміру катіону Ca^{2+} з розмірами інших складових та, вочевидь, додатковим ентальпійним внеском у вільну енергію.

Ключові слова: високоентропійні оксиди, ентропія, високоентропійні фази, ентальпія.

SUMMARY

Kryvenda O.A. Specialty of high high efficiency phases in system (CoCuNiMgZnCa) O.
Masters qualification work in the specialty 104 Physics and astronomy, educational program Physics of nanostructures in metals and ceramics – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metal – Kyiv – 2020.

Research supervisor: Dr. of Physics and Mathematics, Prof. Semenko M.P.

The effect of Ca on the structure and phase composition of a solid solution of high-entropy oxide $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ was investigated both with the additional introduction of Ca cation into the composition and with replacement of the Ca ion by each of the components. Calcium cannot form a solid structure of the solution at any time when it is introduced into the $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ HEO due to the strong difference in the size of the Ca^{2+} cation from the size of the other constituents, and apparently the additional contribution of the enthalpy to the free energy. The temperature dependence of the magnetic susceptibility of HEO + Ca (OH) 2 systems was investigated and the parameters determining this dependence were determined. It is shown that such dependencies can be described by the Curie-Weiss dependence on the negative Curie temperature, which indicates the preservation of the antiferromagnetic nature of the interaction inherent in WEO $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ HEO. Calcium cannot form a solid solution structure any time it is introduced into the $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ WEO because of the strong difference in the size of the Ca^{2+} cation with the size of the other constituents and, apparently, the additional enthalpy contribution to the free energy.

Key words: high-entropy oxides, high-entropy phases, entropy, enthalpy.

ЗМІСТ

Вступ	
I. Літературний огляд.....	3
1.1 Принцип високої ентропії та типи високоентропійних систем.....	3
1.2 Загальна концепція ентропійної стабілізації.....	6
1.3 Особливості будови та структура $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$	11
II. Методика експерименту.....	13
2.1 Приготування зразків та їх позначення.....	13
2.2 Рентгенівські дослідження та первинна обробка дифрактограм.....	14
2.3 Фазовий аналіз.....	15
2.4 Дослідження магнітних властивостей АМС методом Фарадея.....	16
III. Експериментальні результати досліджень впливу Са на фазовий склад та магнітні властивості $(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}$ ВЕО.....	18
3.1 Особливості синтезу ВЕО $(\text{CoCuMgNiZn})\text{O}$	18
3.2 Особливості формування фаз в системі $(\text{CoCuMgNiZnCa})\text{O}$	20
3.3 Особливості перетворень в синтезованих зразках при старінні.....	23
3.4 Дослідження магнітної сприйнятливості синтезованих систем.....	28
IV. Висновки.....	33
V. Список літератури.....	34

ВСТУП

Сучасний розвиток людського суспільства все більше потребує матеріалів з новими властивостями та параметрами. Тому розробці таких матеріалів постійно приділяється досить значна увага. Для цього використовують різноманітні підходи, такі як створення нових сплавів шляхом варіювання їх складу, або структури за рахунок різних обробок, створення різного роду композиційних матеріалів, пошуки нових за природою сполук, створення різного роду плівкових систем тощо. В останні десятиріччя з'явився принципово нова концепція в проектуванні матеріалів, що використовує для регулювання їх структури та фазового складу ентропію. Оскільки ентропія, як міра хаосу суттєво збільшується при збільшенні кількості компонент, то, цілком зрозуміло, що такі системи повинні складатися з багатьох компонент. Хоча такий термодинамічний аспект відомий давно, але використати його вдалося лише після відкриття можливості впливу на фазову стабільність конфігураційної ентропії у так званих високо-ентропійних сплавах (ВЕСах). Така нова концепція досить сильно відрізняється від класичного напрямку створення сплавів, згідно якому нові властивості досягаються шляхом введення легуючих компонент з їх вмістом, що не перевищують декілька (один-два) десятки процентів. Але основою їх все ж таки є певний базовий компонент. На відміну від цього, у ВЕСах використовуються різні компоненти (від п'яти і більше), але з вмістом, що близький до еквіатомного для кожного з компонент. Значний ентропійний внесок в цьому випадку стабілізує незвичну однофазну структуру таких сплавів, яка не може реалізуватися у чистих компонентах.

Порівняно недавно, було показано, що такий принцип можна застосовувати і в інших за природою системах. Серед них високо-ентропійні оксиди (ВЕО), що показали принципову можливість використання ентропійного принципу для такого класу сполук. На сьогодні відомо лише декілька типів ВЕО, кількість яких виділяються не значна. Переважно це обумовлено досить складними механізмами взаємодії в такого роду системах, розуміння яких може бути отримано як теоретичними, так і емпіричними дослідженнями. В останньому випадку важливим є розширення номенклатури таких матеріалів.

Тому метою даної роботи було дослідити точний вплив оксиду Са на структуру та фазовий склад ВЕО (MgCoNiCuZn)O та дослідити взаємозв'язок таких структурно-фазових особливостей з магнітними властивостями. Оскільки Са є повністю ізоелектронним з Mg, то ті ефекти, що можуть бути встановлені при його введенні у систему, можуть бути досить важливими при пошуку нових матеріалів такої природи.

I. Літературний огляд

1.1 Принцип високої ентропії та типи високоентропійних систем

ВЕСИ тяготіють до появи одно-фазного твердого розчину з простою кристалічною структурою, в більшості таких як ГЦК або ОЦК кристалічні структури. Разом з відкриттям високо-ентропійних сплавів (ВЕС) [1,2], була встановлена нова концепція розробки матеріалів, яка впливає на фазову стабільність через контроль конфігурації ентропії. Номенклатура високоентропійних матеріалів (ВЕМ) розширилась, після того як були одержані різні за хімічною природою неметалічні матеріали - оксиди [3], карбіди [4] бориди [5], нітриди [6] і сульфідні [7]. Завдяки цьому це розширило можливості розробки матеріалів з використання високо-ентропійного принципу. Серед вище перерахованих матеріалів [3-7] є високо-ентропійні оксиди (ВЕО), які можна поділити на підгрупи. Завдяки дослідженням цих нових класів матеріалів вже отримали результати в різних областях, і за допомогою цих результатів відкриваються можливості використання для різних технологічних цілей.

Загальна концепція ентропійної стабілізації ґрунтується на можливості стабілізувати однофазну кристалічну структуру збільшенням конфігураційної ентропії, або так званої ентропії змішування, (S_{mix}), системи. Це можна зробити, збільшивши кількість елементів, розподілених випадковим чином на одних і тих же решітних місцях. Вперше можливість конфігураційної ентропії визначати формування різного роду матеріалів було отримано після відкриття ВЕСів [1,2]. Синтезовані багатоконпонентні оксиди з Mg, Co, Cu, Ni і Zn, виявляють кристалічну структуру кам'яної солі з рівномірним розподілом іонів у кристалі. Ймовірно, що подібна стабілізація може реалізуватися в інших класах сполук. Нещодавно було проведено синтез ВЕО в перовскітних та флуорітних структурах. Крім оксидів, ентропійна стабілізація була застосована до інших керамік, таких як бориди та карбіди. Оборотна фазова трансформація повинна спостерігатися, якщо матеріал дійсно стабілізований ентропією.

Конфігураційна частина ентропія для системи, що містить N компонентів, буде мати вигляд (для 1-го моля) [8,9]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln c_i, \quad (1.1)$$

де c_i – концентрація i -го компоненту.

ΔS_{mix} для неупорядкованої структури при великій кількості компонент N буде досягати значної величини, а $T\Delta S_{mix}$ входить у енергетику стабільності тієї, чи іншої фази (наприклад, у вільну енергію F або потенціал Гіббса G), то вона буде сильно впливати на структуру, сприяючи її неупорядкуванню.

Максимальну величину ΔS_{mix} досягне у випадку рівних концентрацій (еквіатомних або еквімолярних) і для N – компонентної матиме вигляд:

$$\Delta S_{mix} = -RN \ln N. \quad (1.2)$$

Загальна концепція стабілізації ентропії базується на можливості стабілізації однофазної кристалічної структури шляхом збільшення конфігураційна ентропія (ΔS_{mix}) системи. Це можна зробити, збільшивши кількість елементів, розподілених випадковим чином на одних і тих же решітних місцях. Молярну конфігураційну ентропію оксидних систем можна обчислити за рівнянням:

$$\Delta S_{mix} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N c_i \ln c_i \right)_K + \left(\sum_{i=1}^M c_i \ln c_i \right)_A \right], \quad (1.3)$$

де окремо розглянуті катіонні (К) та аніонні (А) складові, c_i і c_j являють собою мольну частку присутніх елементів у катіонних та аніонних складових відповідно, а R є універсальним константа газу.

Ентропія змішування буде визначатися переважно катіонною складовою. Для ВЕО внесок аніону очікується, що матиме незначний вплив на S_{mix} , враховуючи що цей аніон присутній. S_{mix} в твердому розчині N -компонентів (де $N = 2, 3, 4$ або 5) як функція мольної частки і збільшується з додаванням більшої кількості елементів до даної системи. Крім того, S_{mix} досягає максимуму, коли всі елементи присутні в екваторічних фракціях. В екваторічній 5-катіонній системі максимальне значення S_{mix} , яке може має бути досягнуто $1,61 R$.

Відповідно емпіричній класифікації, що була введена в [10] для високоентропійних сплавів, матеріали з $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$ можна класифікувати як матеріали з високою ентропією, матеріали з $1.5R > \Delta S_{\text{mix}} \geq 1.0R$ – до середньо ентропійних, а при $\Delta S_{\text{mix}} < 1.0R$ – ці матеріали є низько ентропійними. Така класифікація є умовною і була отримана на основі систематизації переважно емпіричних даних по синтезу високоентропійних сплавів.

Необхідною умовою для всіх матеріалів є умова високої ентропії. В цілому ж формування високоентропійних сплавів, а, очевидно і інших високоентропійних матеріалів, обумовлена цілою низкою факторів. Відповідно низці робіт (див. наприклад [8, 9, 10]) формування високоентропійних сплавів пояснюється на основі термодинамічного критерію, а існування однієї з фаз в системі буде визначатися її термодинамічними потенціалами. Потенціал Гіббса визначається двома основними складовими:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.4)$$

де ΔH – ентальпія, а ΔS – ентропія, T - температура.

Залежність вільної енергії змішування (ΔG) представлена в рівнянні:

$$\Delta G = (\Delta H)_{\text{mix}} - T(\Delta S)_{\text{mix}} \quad (1.5)$$

Ентальпія ΔH залежить від типу складових і є температурно-незалежною. Вона може приймати як від'ємні так і додатні значення. Якщо величина додатна, то $(\Delta H)_{\text{mix}}$ означатиме термодинамічну невігідність одного зі станів (в нашому випадку стану твердого розчину) і система повинна перейти до більш вигідного стану (або станів) з від'ємною величиною ΔH .

У багатьох випадках одна фаза досягається, якщо $S_{\text{mix}} \geq 1,5 R$, оскільки тоді $T\Delta S_{\text{mix}}$ може бути досить великим, щоб домінувати над вільним енергетичний ландшафт та подолання $(\Delta H)_{\text{mix}}$. Це підкреслює факт, що високі температури сприятливі для утворення високих або середніх систем ентропії. При кімнатній температурі, багато цих систем слід вважати метастабільними. Однак, кілька досліджень уже показали, що цей критерій ($S_{\text{mix}} \geq 1,5 R$) не гарантує утворення однофазного матеріалу.

$T\Delta S_{\text{mix}}$ у виразі (1.5) є від'ємним і залежним від температури. Тому, при збільшенні T понижує внесок $(\Delta H)_{\text{mix}}$ і навіть при додатній цій величині при досить високій T , може виникнути ситуація, що $|(\Delta H)_{\text{mix}}| < T(\Delta S)_{\text{mix}}$, а це значить, що ΔG набуде від'ємного значення і система твердого розчину стане термодинамічно вигідною.

У багатьох випадках посилення конфігураційної ентропії не є достатньо для компенсації $(\Delta H)_{\text{mix}}$ і, як результат, проміжного виробляються вироби з більш сприятливими ентальпіями пласта. Тим не менш, у більшості досліджень багатоконпонентних майже еквіатомних систем зазвичай використовується термін "висока ентропія", оскільки існує впевнений приріст S_{mix} з додаванням більшої кількості елементів.

Застосування термодинамічної стабільності ВЕСів, для пояснення утворення ВЕО на сьогодні ще не підтверджено, оскільки синтезована ще мала кількість ВЕО та інших ВЕМ, а по-друге, складністю проведення оцінок величини $(\Delta H)_{\text{mix}}$ для оксидів. У даному випадку $(\Delta H)_{\text{mix}}$ оцінюється за ентальпіями подвійних металічних систем. В цей же час як наявність не металічної складової (аніону) у ВЕО та незначна кількість даних про подвійні оксидні системи не дає можливість на сьогодні провести такі оцінки.

На сьогодні відомо, що ВЕО, як і ВЕСи утворюються і є термодинамічно стабільними лише при підвищених T , тобто, скоріш за все, цей критерій працює і для них.

1.2 Високоентропійні оксиди та їх типи

Rost et al. [3] відкрили можливість об'єднати 5 різних катіонів, в еквівалентному співвідношенні, в однофазну оксидну систему і визначили це як "ентропійно стабілізований оксид" через явно очевидний ентропійно-рушійний структурно-стабілізуючий ефект. Ентропійно стабілізовані оксиди альтернативні шляхи для відкриття та синтезу нових матеріалів. Наявна, однак, проблема продемонструвати, що складові елементи в ентропійно стабілізованих кристалах є гомогенною і випадково розміщені серед конкретних надкомірок. Локальна довжина зв'язків між металом і киснем змінюється навколо кожного абсорбованого катіона, з

помітним спотворенням навколо Cu–O поліедра та біля найближчих сусідів (тобто катіон-катіон пар), міжатомні відстані є однорідні в протяжності. Потрібно відмітити, якщо довжини зв'язків Cu–O змінюються більше ніж на 0.2 Å, не може бути компенсації з інших катіонних поліедрів для того, щоб утримати кубічну систему в дальньому порядку. Суттєві спотворення комірки не присутні у випадку багатоконпонентного оксиду, коли CuO не включався, тобто, (MgCoNiZn)_{0.8}(LiGa)_{0.2}. CuO вмісні тверді розчини особливо цікаві, коли Cu^{2+} іони в октаедральному оточенні очікуються, що виражений Ян-Тейлорівський тип спотворення O^{2-} підкомірки навколо його результуючого розділення на два довгі і чотири короткі Cu–O. У випадку оксидних сумішей, що не містять CuO середнє стандартне відхилення для однакових оксидних сумішей є найменшим. Розділення стають довгими і більш регулярними, коли присутнє Cu^{2+} . Присутність Cu^{2+} з коротшим розділенням явно викликане більшими порушеннями в оточуючій комірці, що призводять до більшої змінності в інших розділеннях. Коли CuO видалається, всі розділення стають більш регулярними з меншими локальними варіаціями.

Коли ми переходимо до чотирьох компонентної системи, напруження навколо кожного типу катіону змінюються. Можна бачити, що видалення CoO, MgO, ZnO або NiO викликає зміни в напруженнях, але картина не ясна. Деякі катіони зменшують їх локальні напруження, в той же час інші – збільшують. Видалення CuO, однак, призводить до зменшення в абсолютних напруженнях всіх інших катіонів системи. Це знову ж підтримує концепцію, що Cu^{2+} несприятливий з коміркою. Для 4 і 5 компонентних керамічних систем припускають, що як тільки число катіонних компонент в системі збільшується, ми рухаємо систему по відношенню до становлення кращого твердого розчину, де всі атоми сидять в подібних оточеннях. Ентальпія змішування збільшується, коли до системи добавляється більше катіонів.. В той же час асоційована конфігураційна ентропія збільшується і відбувається перекриття цих двох складових між 4 і 5 катіонами.

Тому форма ентальпійного внеску пов'язана зі змішуванням (тобто, її поступове зростання) додаткових катіонів є критичною особливістю утворення цих високоентропійних керамік. Наявна велика розбіжність відстаней, коли число різних

катионних типів збільшується. Коли додається новий тип катіону в твердий розчин, цей окремий катіон всовується в локальне оточення твердого розчину. Змішування викликає усереднення оточення, що є значно кращим для цього нового катіону, тому порушення добавлянням нового катіону є набагато менші і ентальпійний додаток є меншим. Зв'язано з цим, не схожість катионних положень збільшується тоді, коли більше катионних типів додається, що може бути очевидним збільшенням стандартної розбіжності відстаней, коли число катіонів збільшується. Очевидно, коли ми збільшується число компонент наша система стає більш розупорядкованою і тому вигравш від подальшого додавання зменшується. Подібні ефекти повинні відбуватися в інших багато-компонентних твердих розчинах, що спостерігаються в керамічних системах.

Первісні дослідження щодо ВЕО були сконцентровані на системах із структурою кам'яно-сольових. Перша досліджена система цього класу матеріалів була $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ і, для простоти, його тут називають кам'яно-сольовим типом R-ВЕО. Рентгенівські дифракційні вимірювання на R-ВЕО та відповідний структурний аналіз підтвердили кристалізацію однофазної структури кам'яно-сольової солі. [3,11,12]. Діапазон ВЕО з тих пір розширився і включає однофазну флюоритову структуру, отриману в результаті включення п'яти (або більше) екватомічних катіонів, в основному рідкоземельних елементів, тут називають флюоритним типом ВЕО.

Рентгенівські та інші типи структурних досліджень показують, що катіонні позиції в цій структурі однорідно займаються лише металічними іонами, а аніонні – іонами кисню. Ні якогось впорядкованого розміщення катіонів, ні заміщення катіонами аніонних позицій не виявлена. В подальшому ВЕО $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ буде позначатися R-ВЕО (R – англ. rock salt (кам'яна сіль)).

З моменту відкриття R-ВЕО, кількість структур, в яких через багатокомпонентність елементів явно виражені високо-ентропійні ефекти, значно розширилась. Серед них можна виділити ВЕО зі структурою флюориту, яка утворена 5-тьма і більше катіонами та киснем [13-16]. Серед ВЕО цього типу слід відмітити,

наприклад, наступні $(\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$. Якщо флюорит походить від мінералу із загальною формулою CaF_2 , то в цьому випадку катіонні місця (іонів Ca^{+2}) зайняті рівномірно (в ідеальному випадку) розподіленими п'ятьма катіонами, чотири з яких є представниками елементів, що входять до рідких земель. Подібно до попереднього позначення, цей клас елементів будемо позначати F-BEO.

В обох типах кристалічних структур, як в R-BEO так і в F-BEO, катіони та аніони займають одні і ті ж само положення. Проте, на сьогодні відомі типи BEO в яких заповнення різних за положенням, а відповідно і за координацією, катіонних положень може призвести до реалізації високоентропійного ефекту. Такими BEO є багато компонентні оксиди, що утворюють структури типу перовскіту (PE-BEO) та шпінелі (SP-BEO), в яких існують різні катіонні положення. Формування однофазних матеріалів на основі перовскіту та на основі шпінелі було важливим для надання доказів того, що ця концепція дизайну може бути поширена на структури з декількома ділянками катіонів. Одним з важливих факторів, що впливають на конфігураційну ентропію, є локальна структура BEO, оскільки будь-який тип кластеризації або сегрегації елементів зменшить кількість можливих мікростатів, тим самим знизивши загальну ентропію. Чітко визначені межі ґрат вказують на відсутність локальної кластеризації (вторинних фаз), що підтверджує фазову чистоту матеріалу. Відповідні карти розподілу елементів, отримані за допомогою сканування ТЕМ (STEM) - енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (STEM – EDX), демонструють однорідність R-BEO навіть за шкалою довжини нанометра. Дослідження розширеної тонкої структури рентгенівського поглинання (EXAFS) на R-BEO дозволяють припустити випадковий розподіл елементів у кристалічній решітці внаслідок того, що місцеве хімічне середовище для всіх катіонів виявляється майже однаковим. Поєднання цих результатів підтверджує однофазність та статистичний розподіл катіонів у конкретній підрешетці.

У випадку PE-BEO [17-19], тобто сполук типу ABO_3 , відомі наступні $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ та $\text{Sr}(\text{Zr}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{O}_3$ (положення типу B зайнято 5-ма катіонами) [17,19], $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{FeO}_3$ та $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{MnO}_3$ (положення типу A зайнято 5-ма катіонами) [18]. Крім

цих PE-BEO були синтезовані і 10-ти компонентні BEO $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ [18], в яких багатоконцентне заміщення здійснено як по положенням А, так і В. Склад SP-BEO є $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ [20], як і для PE-BEO, для такого типу структури також властиві різні катіонні положення.

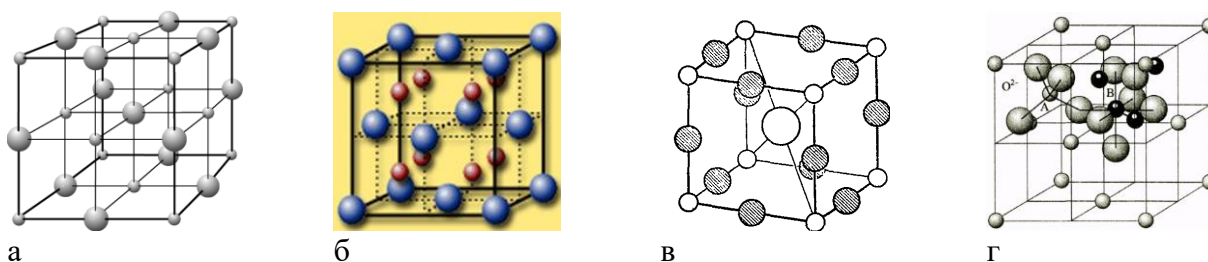


Рис.1. Кристалічні структури кам'яної солі (а), флюориту (б), перовскіту (в) та шпінелі (г)

Конкретні типи кристалічних структур, що на сьогодні властиві структурам BEO, зображено на рис.1 [21].

В структурі кам'яної солі (Рис.1,а) кожен катіон оточений шістьма аніонами, що розміщені по вершинам октаедра. Таке ж оточення характерне і для катіону. Координаційний багатогранник – октаедр, а координаційне число рівне 6. Утворюють таку структуру іони з однаковою за абсолютною величиною валентності, як , наприклад, NaCl (тобто -1 та +1), або низка оксидів, наприклад, MgO, CoO, NiO. Структурний тип $Fm\bar{3}m$.

Структура флюориту (рис.1,б) утворена іонами із валентністю катіона, що в двічі більша за модулем від валентності аніона, наприклад, CaF_2 (+2 та -1). В цій структурі катіони утворюють ГЦК комірку, а аніони – центрують протилежні октанти такої комірки. Структурний тип, як і для попередньої структури, $Fm\bar{3}m$.

Структура перовскіту (рис.1,в), загальна формула ABO_3 , утворена катіоном А (зазвичай великим, із зарядом 2+), що центрує комірку, та меншим катіоном В (меншим за розміром та зарядом 4+), що розміщується у вершинах комірки. Аніони (O^{2-}) розміщені по середині ребер граней. Кожен з іонів характеризується різною координацією. Кубічна форма цієї структури має структуру $Rm3m$, а тетрагональна $Pbmn$.

Структура шпінелі, загальне рівняння $X^{2+}Y^{3+}_2O^{2-}_4$ має порівняно складну кубічну комірку з просторовою групою $Fd3m$. Сама комірка – це ГЦК комірка, утворена аніонами. Катіони заповнюють частково утворені аніонами міжвузля. Елементарна комірка – куб з подвоєним ребром: вона складається з 8-ми катіонів X та 32 аніонів Y , що займають різні за оточенням (тетраедричні та октаедричні) пустоти.

Отже, як ми бачимо, при валентності всіх катіонів $2+$ ВЕО утворюють структуру кам'яної солі. При валентності катіонів $4+$ - ці системи характеризуються утворенням структури флюориту. При різній валентності катіонів $2+$ та $4+$ та великій відмінності іонних радіусів утворюється структура перовскіту. При валентності катіонів $2+$ та $3+$ та невеликій різниці іонних радіусів утворюється структура шпінелі.

1.3 Особливості будови та структура $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$

Рентгенівські дослідження ВЕО $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ (R-ВЕО) та відповідний аналіз є на користь однофазної структури кам'яної солі цих матеріалів [3,11,12]. Для R-ВЕО деміксування структури кам'яно-сольових спостерігається, коли система піддається обробці при температурі $750^{\circ}C$ [3]. Однофазний стан відновлюється після подальшого нагрівання при температурі $1000^{\circ}C$. Ця оборотна трансформація підтримує концепцію стабілізації фази, що домінує на ентропії, оскільки при більш низьких температурах загальний термін $T\Delta S_{mix}$ може бути недостатньо великим, щоб компенсувати поділ фаз, що керується ентальпією. Отже, системи, що демонструють подібну поведінку, наприклад $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$, можна класифікувати як ентропійно стабілізований, який є важливою підмножиною ВЕО. Це оборотна фаза трансформації додатково підтримується даними калориметрії для R-ВЕО, які знову вказують на структуру, керовану ентропією стабілізаційний ефект, як перетворення з багатофазного (сприятлива для ентальпії) суміш з однофазним ентропістабілізованим матеріалом має ендотермічний характер [3,22]. Теоретичне моделювання, виконане в [22] методом модекулярної динаміки, показує, що основний фактор стабілізації

невпорядкованої структури в R-ВЕО є ентропійний, зокрема, утворення чотирьох компонентних похідних із складових R-ВЕО якщо і можливо, то при досить високій Т (понад 3000 К). Експериментально встановлений параметр комірки R-ВЕО складає 0,4236 нм [23].

Ефект фазостабілізації на основі ентропії у ВЕО демонструється набором контрольованих експериментальних результатів, отриманих при термічній обробці ВПО при різних температурах. У багатьох випадках, як для $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, $(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2$, або $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{MnO}_3$, система зазнає зворотного фазового перетворення з однофазного твердий розчин багатофазної суміші при проколюванні відносно зниження температури.

Ще одна ознака фазостабілізації на основі ентропії ефект можна спостерігати, навмисно змінюючи S_{mix} системи. Зниження S_{mix} можна досягти за рахунок зменшення кількості складових катіонів.

В останні роки ВЕО перетворилися на нову наукову сферу. Можливість включення декількох катіонів (п'ять і більше) до конкретної решітчастої структури відкриває нові способи проектування / пошиття оксидних матеріалів. Рівномірний розподіл катіонів у ВЕО, серед інших, посилює гіпотезу про фазостабілізацію ефектів фази, що переважає ентропія, у цих хімічно складних системах. Крім того, унікальна хімія ВЕО призводить до матеріалів із захоплюючими та несподіваними властивостями. Багатофункціональна поведінка ВЕО чітко видно з того, що для одного складу $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ існує декілька різних властивостей (діелектричні, магнітні, теплові, каталітичні тощо).

II. Методика експерименту.

2.1. Приготування зразків та їх позначення.

Зразки для досліджень були виготовлені у вигляді порошків звичайним методом твердофазного синтезу. Для їх виготовлення використовувалися оксиди відповідних матеріалів, а у випадку введення в систему Ca – його карбонат CaCO_3 . Чистота відповідних компонент була не гіршою за 99.99%.

Для виготовлення потрібного складу проводилися попередні розрахунки з урахуванням необхідного відношення катіонів у відповідному складі. Маса шихти для синтезу в такому випадку складала 2 г. Зважування проводилися на електронних вагах ВЛР-200, що дозволяло отримувати наважки з точністю 0,001 мг. Тому похибки за рахунок зважування були не значними. Проте варіації складу могли бути обумовлені варіацією складу самих порошків не тільки за рахунок домішок, але і за рахунок вологи, що могла адсорбуватися в порошках. Спеціальних обробок для виділення цієї вологи не проводилося.

Після зважування порошок перетирився в агатовій ступці для досягнення рівномірного розподілу компонент та подрібнення матеріалу (щонайменше протягом 15 хв). Після цього порошок засипався в стакан із оксиду алюмінію і шихта відпалювалась. Відпал проводили в печі типу СНОЛ з можливістю автоматичної підтримки температури. Відпал проводився на повітрі. Для декарбонізації CaCO_3 проводився первинний відпал при $T=850^\circ\text{C}$ протягом 2-х годин. В подальшому відпал проводився при вибраній температурі синтезу протягом 4-8 годин. Після такого відпалу зразок гартувався до кімнатної температури, перетирився в агатовій ступці.

Після такого відпалу з одержаного матеріалу відбирався тестовий зразок для рентгенівських досліджень. І відпал при необхідності повторювався. В цьому випадку завантаження зразків проводилось в піч, розігріту до режимної температури. Час синтезу рахувався як сума часів протяжності кожного інтервалу. Завершувався синтез якщо дифрактограми від тестових зразків не змінювалися.

Позначення зразків проводили наступним чином:

R – (CoCuMgNiZn)O

R+Ca - (CoCuMgNiZnCa)O

R-Co+Ca - (CaCuMgNiZn)O

R-Cu+Ca - (CoCaMgNiZn)O

R-Mg+Ca - (CoCuCaNiZn)O

R-Ni+Ca - (CoCuMgCaZn)O

R-Zn+Ca - (CoCuMgNiCa)O.

В другій колонці цих позначень вказано склад, що слід було б очікувати у випадку утворення структурою ВЕО. Цілком зрозуміло, що цей склад не має ніякого відношення до складу фаз, що утворюються при синтезі.

2.2. Рентгенівські дослідження та первинна обробка дифрактограм.

Рентгенівські дослідження проводили з використанням мідного фільтрованого випромінювання на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА. Дифрактограми записували в дискретному режимі. крок сканування 0,050. Час експозиції у кожній точці складав 3-6 с.

Попередню обробку дифрактограм проводили шляхом визначення положення всіх дифракційних максимумів для всього кутового інтервалу досліджень (зазвичай кутовий інтервал 30-80° по куту 2θ). Для цього дифракційні максимуми апроксимували подвійною функцією Лоренца у вигляді:

$$y(x) = y_0 + \frac{Aw}{\pi} \cdot \left(\frac{2}{4[x-x_c]^2 + w^2} + \frac{1}{4[x-x_c - 2(\lambda_{\alpha_2} - \lambda_{\alpha_1})/\lambda_{\alpha_1} \operatorname{tg}(x_c/2)]^2 + w^2} \right), \quad (2.1)$$

що враховує наявність у випромінюванні складових α_1 та α_2 .

За положенням дифракційних максимумів проводили попередній фазовий аналіз для виявленні в системі дифракційних максимумів, що відповідали структурі NaCl. Для цього розраховували відношення $(\sin\theta_i/\sin\theta_1)^2$ (θ_i – відповідає положенню i -го максимуму, θ_1 – першому максимуму) і серед відношень вибирали ті, що найбільш відповідали ряду, яким характеризується ГЦК структура. Якщо такого

відношення не знаходили, то за першу лінію (θ_1) приймалася наступна за нею лінія. Якісно порівнювали і відносні інтенсивності одержаних дифракційних максимумів. При отриманні ряду, відповідним максимумам приписували індекси, що утворюють такі ряди.

Первинну оцінку параметру комірки кубічної структури проводили шляхом використання відповідних квадратичних формул та індексів дифракційних максимумів.

Уточнення параметрів комірки проводили з використанням методу МНК. Для цього розраховували кутову поправку у вигляді:

$$\Delta\theta = \frac{AB - N \sum_i A_i B_i}{-B^2 + N \sum_i B_i^2}. \quad (2.2)$$

де:

$$A_i = K_i \sin \theta_i, \quad B_i = K_i \cos \theta_i \quad A = \sum_i K_i \sin \theta_i = \sum_i A_i \quad \text{та} \quad B = \sum_i K_i \cos \theta_i = \sum_i B_i, \quad (2.3)$$

$$\text{а } K_i = 2/\lambda \sqrt{\Phi_i} \quad \text{з } \Phi_i = H_i^2 + K_i^2 + L_i^2.$$

2.3. Фазовий аналіз.

У випадку коли дифракційна картина одержана в результаті дифракції від декількох фаз, що містяться в системі, коректний аналіз фазового складу, вмісту фаз, а при накладанні дифракційних максимумів відрізних фаз, провести в "ручному" режимі досить складно. В цьому випадку використовуються різного роду програми, що дозволяють проводити обробку дифракційних максимумів з використанням різного роду програмного забезпечення.

Найбільш широке застосування в цьому випадку одержав метод Рітвельда, що дозволяє за рівняннями, що описують дифракційні профілі всього дифракційного інтервалу з урахуванням параметрів, що визначають дифракцію на системах з різним фазовим складом та з урахуванням особливостей розсіювання. Детально це питання розглядати не будемо, а певні аспекти цього методу описані, наприклад, в [29].

Для такого аналізу було використане програмне забезпечення, що розроблене співробітниками кафедри фізики металів у співавторстві з різними авторами [28].

Дане програмне забезпечення за створеною базою даних на кафедрі фізики металів дає можливість проводити достовірний фазовий якісний аналіз та визначати кількісний фазовий склад з можливістю уточнення елементів структури таких фаз, як то склад кожної з фаз, розмір блоків, мікронапруження, тощо.

2.4. Дослідження магнітних властивостей АМС методом Фарадея

Температурні залежності магнітної сприйнятливості досліджувалися методом Фарадея. В цьому методі високочутливих ваг вимірюється сила, що діє на зразок, поміщений в неоднорідне магнітне поле. Блок-схему установки наведено на рисунку 2.1.

Магнітну сприйнятливість розраховували за формулою:

$$\chi(T) = \chi_{\text{пит.еталона}} \frac{I(T) \frac{m_{\text{еталона}}}{m_{\text{зразка}}}}{I_{\text{еталона}}}, \quad (2.4)$$

де

$$I(T) = (I_{\text{експ.}}(T) - I_{\text{підвісу}}(T)), \quad (2.5)$$

A – середня атомна маса, $I_{\text{еталона}}$ та $I_{\text{підвісу}}$ – сигнал від еталона та півісу, $m_{\text{еталона}}$ та $m_{\text{зразка}}$ – маса еталона та маса зразка.

Описаний метод реалізований у експериментальній установці для вимірювання магнітної сприйнятливості за методом Фарадея в температурному інтервалі 300 – 900 К, основними складовими частинами якої є:

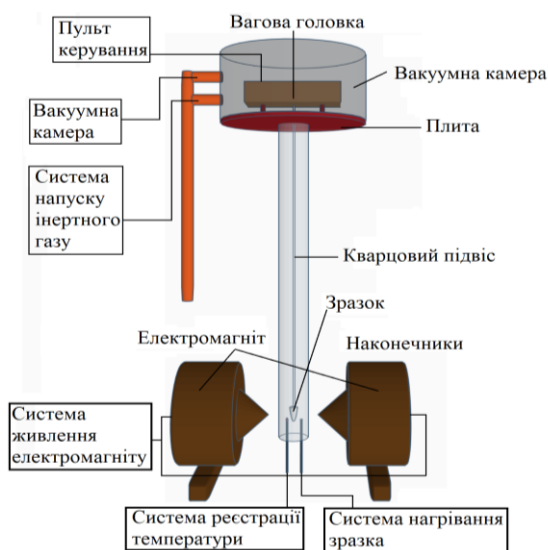


Рис. 2.1 Блок-схема автоматизованого магнітометра

- 1) електромагніт ФЛ-1 зі спеціальними профільними наконечниками;
- 2) вагова голівка АВГІ-5 г;
- 3) вакуумна система з системою напуску інертного газу;
- 4) система нагріву зразка;
- 5) система реєстрації температури.

В даній установці використовується стандартний електромагніт ФЛ-1 для створення неоднорідного магнітного поля зі змінною, що досягалося наконечниками спеціальної форми з регульованою відстанню. В процесі вимірювань ця відстань залишається незмінною.

Для вимірювання сили, що діє на зразок у магнітному полі, використовується автоматична вагова голівка АВГІ-5 г. Система нагріву зразка та реєстрації температури дозволяє здійснювати вимірювання у температурному інтервалі 300 – 900 К. Для реєстрації температури використовується термопара (платина-платинородій (10% Rh)), робочий спай якої знаходиться всередині нагрівача поряд із зразком. Термо-ЕРС вимірювали за допомогою напівавтоматичного дворядного потенціометра Р-363-2. Щоб запобігти окисленню зразка при підвищених температурах, вимірювання проводяться в атмосфері інертного газу (аргон). Максимальна похибка вимірювання температури на установці складає 0,5 К, а точність вимірювання магнітної сприйнятливості $\Delta\chi/\chi$ не гірше 1,5 %.

III. Експериментальні результати досліджень впливу Са на фазовий склад та магнітні властивості (CoCuMgNiZn)O ВЕО.

3.1. Особливості синтезу ВЕО (CoCuMgNiZn)O.

Перш ніж досліджувати вплив варіацій складу на властивості, стояла задача визначити умови при яких проходить формування однофазного ВЕО складу (CoCuMgNiZn)O. Для цього проводився синтез шихти при різних часах та при різних температурах. Фазовий склад проміжних продуктів визначався методами рентгенівської дифракції. На рис.3.1 показано серію дифрактограм, що отримані після синтезу при різних часах та температурах. З цих дифрактограм слідує, що при температурі синтезу $T=920^{\circ}\text{C}$ процес утворення фази R-ВЕО хоча і відбувається, але з дуже повільною швидкістю після сумарного відпалу протягом 20 годин при цій температурі на дифрактограмах крім максимумів, що властиві фазі R-ВЕО, спостерігаються додаткові піки домішкових фаз. Збільшення T до 985°C прискорює утворення основної фази, але після відпалу протягом 9.5 годин при цій температурі на дифрактограмах ще зберігаються слабкі піки, що говорить про не повне завершення процесу (на рис.3.1 їх не видно через слабку інтенсивність). При

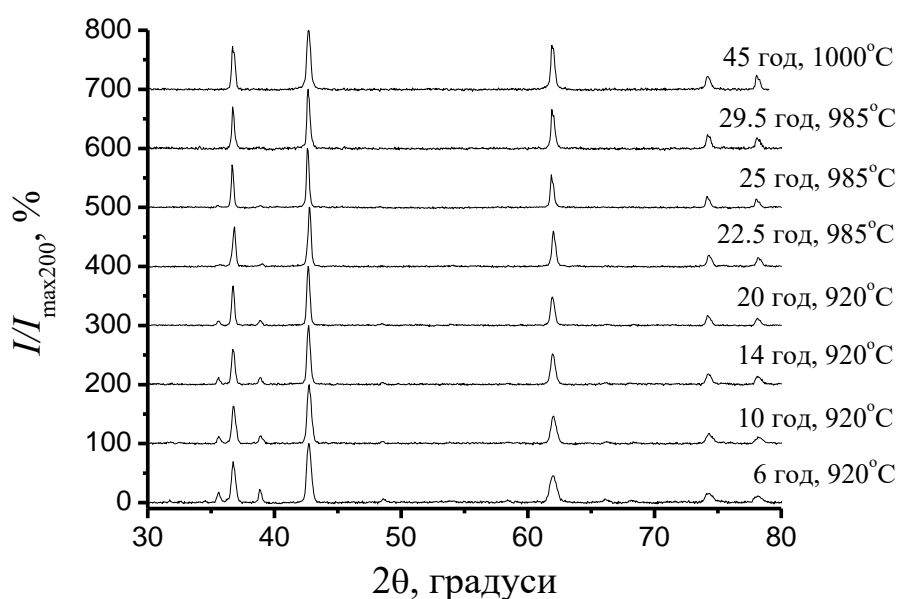


Рис.3.1. Серія дифрактограм, одержані при синтезі R-ВЕО, при різних температурах та часах (вказані біля відповідної дифрактограми).

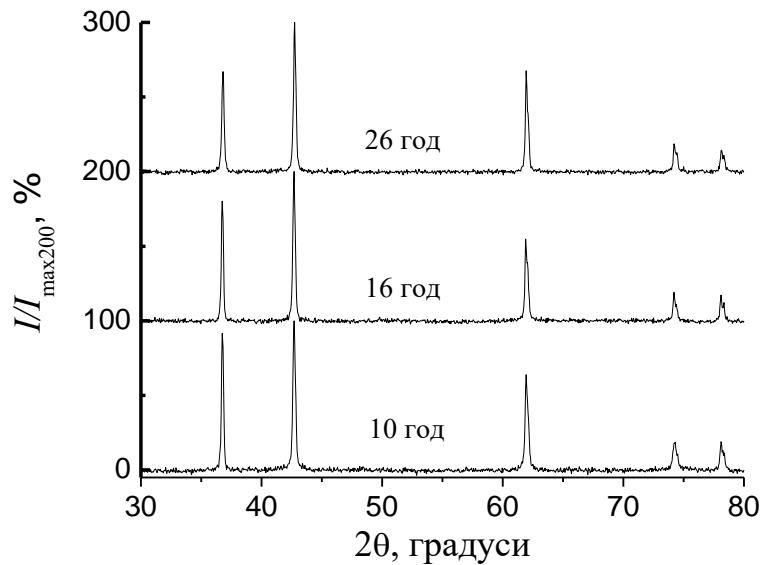


Рис.3.2. Дифрактограми, одержані при синтезі R-ВЕО при температурі $T=1000^{\circ}\text{C}$ та часах, що вказані біля відповідної дифрактограми.

збільшенні температури до 1000°C утворюється однофазна структура R-ВЕО.

Для перевірки, що $T=1000^{\circ}\text{C}$ є температурою близькою до оптимальною для синтезу фази R-ВЕО було проведено синтез лише при цій температурі нового ВЕО з складом $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$. На рис.3.2 показано проміжні дифрактограми для різних часів синтезу при цій температурі.

З наведених дифрактограм видно, що вже після 10-ти годинного відпалу при $T=1000^{\circ}\text{C}$ утворюється однофазна структура, що відповідає структурі кам'яної солі (ГЦК ґратки, просторова група симетрії $Fm\bar{3}m$). Подальше збільшення часу відпалу призводить до формування більш досконалої структури, що відображається у зменшенні ширини дифракційних максимумів. Після 26-ти годинного відпалу параметр ґратки $a=4.2375(5) \text{ \AA}$.

Таким чином, для синтезу однофазного ВЕО R-ВЕО при температурі 1000°C достатньо проводити відпали біля 10-ти годин. Такий час та температура досить добре узгоджується з режимами синтезу, що використовувалися в роботах [3,11,12]. Тому така температура і була вибрана як температура, при якій проводився синтез R-ВЕО з іншими металооксидними включеннями.

3.2 Особливості формування фаз в системі (CoCuMgNiZnCa)O.

На рис.3.3 зображено серія дифрактограм, одержаних при відпалі системи R+Ca при $T=1000^{\circ}\text{C}$ але при різних часах. Оскільки, як було оговорено в методиці експерименту, Ca у систему вводився у вигляді CaCO_3 , то попередньо перетерту шихту декарбонізували шляхом відпалу при $T=850^{\circ}\text{C}$ протягом 2 годин. На рис.3.3 час відпалу наведено без врахування часу декарбонізації. Як видно, вже після відпалу при $T=1000^{\circ}\text{C}$ протягом 2.3 години утворюється система з фазовим складом, близьким до фазового складу кінцевого продукту синтезу при максимальних часах відпалу при цій температурі. Попереднє індексування фазового складу дало можливість встановити, що складовими фазами у цьому випадку є дві ГЦК фази зі структурою, що досить близька до структури NaCl. Одна з цих фаз є близькою до фази R (за параметром ґратки та відносною інтенсивністю піків). Інша фаза (A) також ГЦК фаза з більшим параметром комірки.

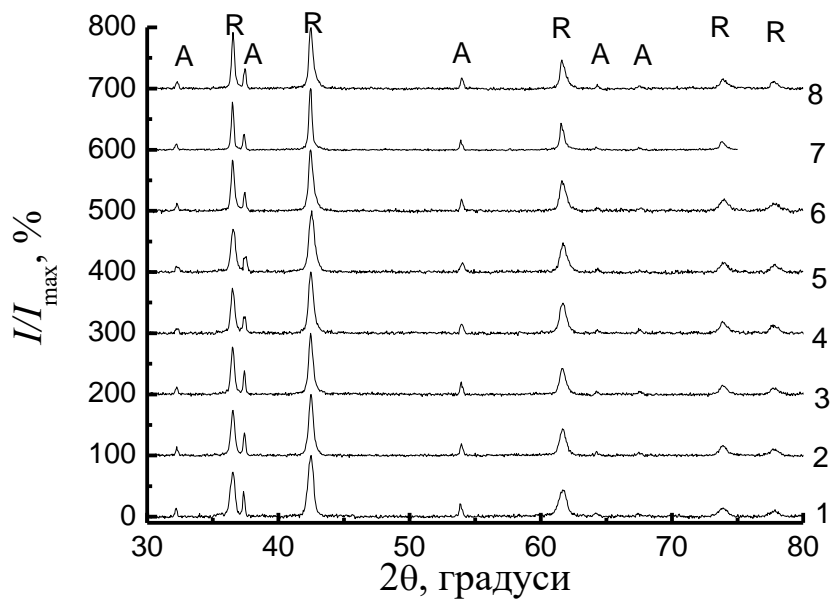


Рис.3.3. Дифрактограми, одержані при синтезі R+Ca-ВЕО при температурі $T=1000^{\circ}\text{C}$ та часах відпалу (в годинах) 2.3 (дифрактограма 1); 6 (2); 8 (3); 11.5 (4); 15 (5); 19 (6); 36 (7); 40 (8)

Подібний результат було отримано і для інших систем. Так на рис.3.4 зображено серії дифракційних картин, одержаних при синтезі зразків складу R-Co+Ca. Як можна бачити з порівняння рис.3.3 та 3.4 фазовий склад є однаковим,

лише більш детальний кількісний аналіз дозволяє відмітити різницю в параметрах комірок обох фаз та співвідношення інтенсивностей дифракційних максимумів, обумовлених різним вмістом цих фаз.

Подібний результат було отримано і для інших синтезованих систем за винятком системи R–Ni+Ca. У цій системі кількість дифракційних максимумів, їх форма однозначно вказувало на утворення іншої фази або фаз.

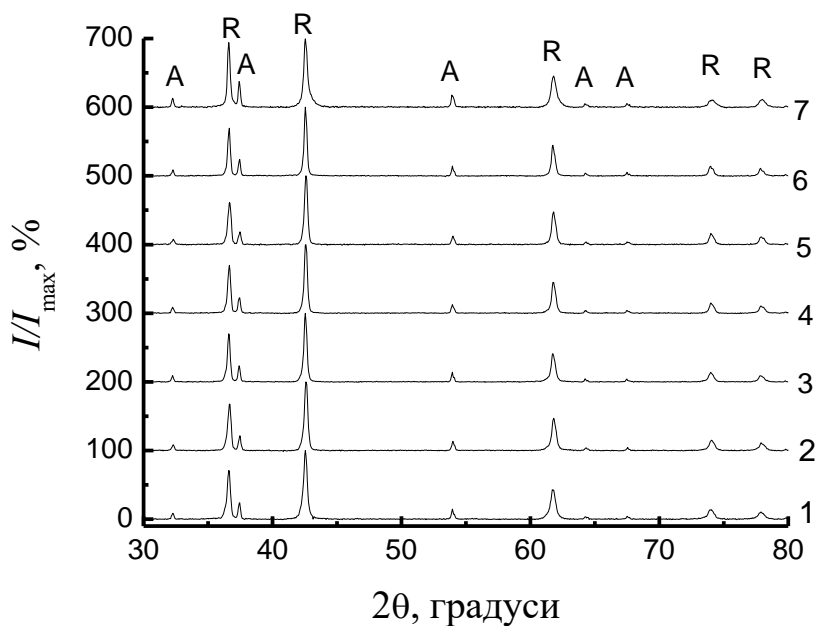


Рис.3.4. Дифрактограми, одержані при синтезі R-Co+Ca-BEO при температурі $T=1000^{\circ}\text{C}$ та часах відпалу (в годинах) 2.3 (дифрактограма 1); 6 (2); 8 (3); 11.5 (4); 15 (5); 19 (6); 36 (7).

На рис. 3.5 наведено дифрактограми для всіх синтезованих зразків $(\text{CoCuMgNiZnCa})\text{O}$ після повного завершення процедури відпалу при 1000°C (біля 40 годин).

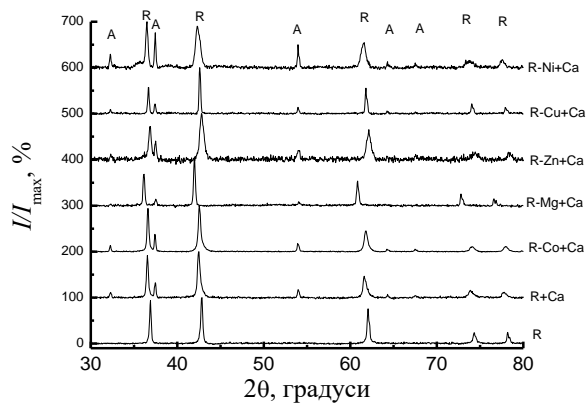
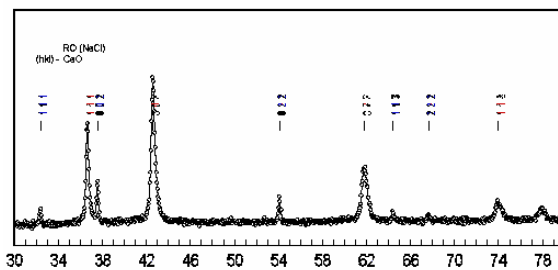


Рис.3.5. Дифрактограми для синтезованих зразків (CoCuMgNiZnCa)O після повного завершення процедури відпалу при 1000°C (склад вказано біля відповідної дифрактограми).

Для визначення фазового складу, уточнення параметрів комірки було використано програмне забезпечення для реалізації методу Рітвельда. Результат обробки з використанням цього пакету для зразка R+Ca наведено на рис.3.6, а для всіх зразків ці результати узагальнені в таблиці 3.1.



Результати фазового аналізу зразка: O2N11

Випромінювання: Cu.
Кутлова поправка: -.019 + .002 =-.017

I		2Theta		d		Фазовий склад															
експ.	?	експ.	?	експ.	?	RO (NaCl)				CaO				?							
?	?	?	?	?	?	I	фрозр.	h	k	l	I	фрозр.	h	k	l	I	фрозр.	h	k	l	
5.0	32.293	2.7712	?	?	13.3	2.7717	1	1	1	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
46.9	36.533	2.4585	?	62.4	2.4538	1	1	1	?	?	16.4	2.4004	0	0	2	?	?	?	?	?	?
16.4	37.448	2.4005	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
100.0	42.522	2.1250	100.0	2.1251	0	0	2	?	?	?	9.3	1.6973	0	2	2	?	?	?	?	?	?
7.9	54.009	1.6969	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
51.8	61.690	1.5027	?	74.3	1.5027	0	2	2	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
2.4	64.311	1.4476	?	?	?	2.9	1.4475	1	1	3	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
1.8	67.541	1.3860	?	?	?	2.9	1.3859	2	2	2	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
19.5	73.908	1.2815	?	24.8	1.2815	1	1	3	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
12.0	77.795	1.2269	?	24.8	1.2269	2	2	2	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

Фазовий склад: (86%) RO (NaCl) + (14%) CaO + ()

% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (Å)	RO (NaCl)	(Fm3m)	a =	4.2502(3)	b =	4.2502(3)	c =	4.2502(3)
Періоди решітки (Å)	CaO	(Fm3m)	a =	4.8008(3)	b =	4.8008(3)	c =	4.8008(3)

10 квітня 2020

Рис.3.6. Приклад розрахунків при обробці дифракційного спектру зразка R+Ca після завершення відпалів.

З результатів, наведених в таблиці 3.1 видно, що у всіх синтезованих системах основною, з найбільшим вмістом, фазою є R-ВЕО. Іншою фазою, що міститься в цій

Фазовий склад, параметри комірки, a , вміст f систем після завершення відпалів.

Система	R-BEO		CaO		Супутні фази	
	a , Å	f %	a , Å	f %	ПГС	f %
R	4.2386(5)	100	-	0		
R+Ca	4.2502(3)	86	4.8008(3)	14		
R-Co+Ca	4.2389(10)	82	4.7975(5)	18		
R-Mg+Ca	4.3055(3)	88	4.4941(9)	24		
R-Zn+Ca	4.2289(19)	82	4.8047(3)	18		
R-Cu+Ca	4.2417(2)	84	4.8012(6)	16		
R-Ni+Ca	4.2594(8)	74	4.7973(10)	21	I4 ₁ /amd	5

системі є оксид кальцію. Його вміст є дещо нижчий, ніж той, що слід було б очікувати за його вмістом у вихідній суміші прекурсорів (20% для систем R-Me+Ca, Me – катіон, та близько 17% для системи R+Ca). Має місце деяка і різниця в параметру комірки a R-фази, порівняно з a системи без Ca.

Крім цього, у системі R-Ni+Ca було встановлено і наявність ще третьої тетрагональної фази з ПГС I4₁/amd, аналогом якої є фаза ZnMn₂O₄. Точний склад такої фази за дифрактограмами визначити складно.

3.3. Особливості перетворень в синтезованих зразках при старінні.

Оскільки як вважається [24], фактором, що стабілізує невпорядковану структуру у високоентропійних системах, в тому числі і оксидах, є ентропійна складова $T\Delta S$, то цілком зрозуміло, що при пониженні T ця складова зменшується, що може призвести і до розпаду даної структури. В цілому, такий факт знаходить підтвердження в необхідності високих температур синтезу таких систем, що встановлено для BEO різних типів [24], так і продемонстровано на прикладі синтезу сплаву (CoCuMgNiZn)O (рис.3.1). Крім цього, відомо, що при температурах, вищих за кімнатну, але менших за температури синтезу, має місце розпад BEO на комплексні оксиди [24]. Цілком зрозуміло, нестабільність такої структури повинна мати і при кімнатній температурі, але за рахунок досить повільних дифузійних

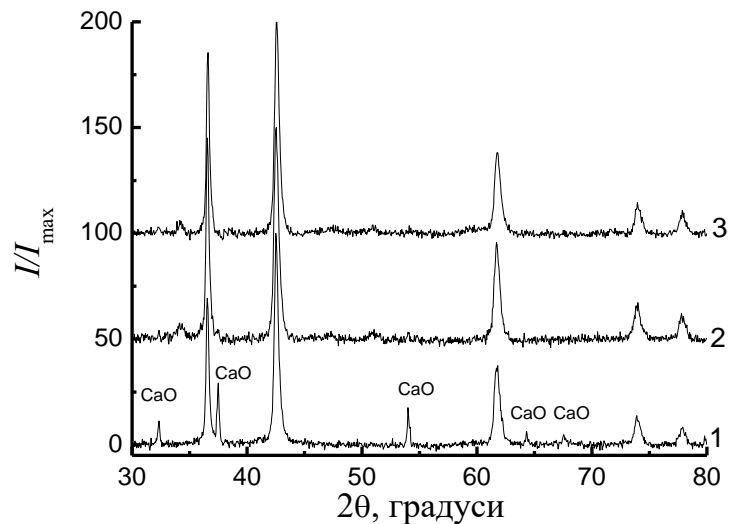


Рис.3.7. Дифрактограми для системи R+Ca у вихідному, після відпалу, стані (дифрактограма 1) після старіння при кімнатній температурі протягом 2-х місяців (дифрактограма 2) та 6-ти місяців (дифрактограма 3).

процесів такий розпад проходить досить довго, що і дозволяє отримувати структуру твердого розчину і при кімнатній температурі.

В досліджених системах (CoCuMgNiZnCa)O було встановлено інший тип нестабільності, пов'язаний не з розпадом структури R-ВЕО, а з процесами перетворення, що відбуваються в CaO при старінні зразків в атмосферному оточенні. Як приклад, на рис. 3.7 показано дифрактограми для зразка R+Ca у вихідному стані (дифрактограма 1), після старіння при кімнатній температурі протягом 2-х місяців (дифрактограма 2) та 6-ти місяців (дифрактограма 3). Як видно, дифракційні максимуми, ідентифіковані для відпалених зразків як максимуми оксиду CaO, зникають після старіння при кімнатній температурі на повітрі і замість них виникають нові дифракційні максимуми. Положення дифракційних максимумів та їх відносні інтенсивності R-ВЕО практично не змінюються. В результаті фазового аналізу було встановлено, що новоутворена фаза є фазою Ca(OH)₂ (ПГС Р $\bar{3}$ m) що утворюється внаслідок реакції CaO з атмосферною водою. Такі ж перетворення мають місце і у випадку інших синтезованих зразків, що після синтезу містять оксид цинку. Результат фазового аналізу всіх зістарених зразків системи (CoCuMgNiZnCa)O міститься в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Фазовий склад, параметри комірки, a , вміст f фаз після піврічного старіння.

Система	R-ВЕО		Ca(OH) ₂			Супутні фази	
	$a, \text{Å}$	$f \%$	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$f \%$	ПГС	$f \%$
R	4.2387(2)	100	-	-	0		
R+Ca	4.2490(24)	90	3.5832(13)	4.9077(9)	10		
R-Co+Ca	4.2459(7)	76	3.5898(21)	4.9029(19)	24		
R-Mg+Ca	4.3089(8)	97	3.5930	4.9090	3		
R-Zn+Ca	4.2249(4)	78	3.5901(24)	4.8844(81)	22		
R-Cu+Ca	4.2452(4)	72	3.5907(20)	4.9026(14)	28		
R-Ni+Ca	4.2623(9)	80	3.5821(38)	4.9204(35)	19	I4 ₁ /amd	5

З даних, наведених в таблиці, видно, що вихідна фаза R при старінні протягом такого часу практично не змінюється (параметр комірки є незмінним). Щодо інших систем, то має місце як незначна зміна параметру комірки, так і вмісту такої фази.

Для порівняння, в таблиці 3.3 наведено параметри комірки a та вміст f R-ВЕО після відпалів та після старіння протягом півроку. Різницеві значення Δa лише дещо перевищують величину похибок.

Таблиця 3.3

Параметри комірки a та вміст f фази R-ВЕО після відпалу (індекс h) та після піврічного старіння (індекс a). $\Delta a = a_h - a_a$, $\Delta f = f_h - f_a$.

	$a_h, \text{Å}$	$a_a, \text{Å}$	$\Delta a, \text{Å}$	$f_h, \%$	$f_a, \%$	$\Delta f, \%$	$\Delta a_h, \text{Å}$	$\Delta a_a, \text{Å}$
R	4.2386(5)	4.2387(2)	0,0001	100	100	0	0	0
R+Ca	4.2502(3)	4.2490(24)	0,0012	86	90	-4	0,0116	0,0103
R-Co+Ca	4.2389(10)	4.2459(7)	-0,0070	82	76	14	0,0003	0,0072
R-Mg+Ca	4.3055(3)	4.3089(8)	-0,0034	88	97	-9	0,0669	0,0702
R-Zn+Ca	4.2289(19)	4.2249(4)	0,0040	82	78	4	-0,0097	-0,0138
R-Cu+Ca	4.2417(2)	4.2452(4)	-0,0035	84	72	12	0,0031	0,0065
R-Ni+Ca	4.2594(8)	4.2623(9)	-0,0071	74	80	-6	0,0208	0,0236

Щодо значень f та Δf , то вони визначені досить наближено, перш за все, через наближеність рентгенівського кількісного аналізу, для проведення якого потрібно знати точний склад фаз, так і через те, що значення вмісту фази R-ВЕО одержано по відношенню до двох різних фаз: CaO у зразках після відпалу та Ca(OH)₂ – після старіння.

Перш ніж розглядати чи викликані зміни параметрів комірок при старінні, проаналізуємо такі зміни цього параметру при зміні складу системи.

Як відомо, моделювання кристалічних структур у вигляді твердих сфер дозволяє за параметрами комірки визначити радіуси сфер атомів або іонів, або навпаки, за відомими радіусами провести оцінки параметрів комірки. Для структури NaCl для цього рис.1.1, а достатньо розглянути бічну грань, що утворена площиною (100). В цьому випадку параметр комірки знаходиться за простим співвідношенням:

$$a=2R_K+2R_A, \quad (3.1)$$

де R_K – радіус катіону, R_A – радіус аніону (кисню).

Оскільки в нашому випадку R-ВЕО утворений декількома катіонами, то замість R_K можна взяти деяке середнє значення, що можна визначити у відповідності з виразом:

$$R_K = \frac{R_{K1} + R_{K2} + \dots + R_{KN}}{N}, \quad (3.2)$$

де R_{Ki} – радіуси і-го катіону.

Іон	O ²⁻	Mg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺
R, Å	1,36	0,74	0,78	0,74	0,8	0,83	1,04

Таблиця 3.4

Іонні радіуси з роботи [26].

В таблиці 3.4 наведено радіуси катіонів з валентністю +2, та катіону (кисню) з валентністю –2, взяті з системи іонних радіусів по Г.В. Бокію та Н.В. Белову, що наведені в [26]. Проведемо розрахунок параметрів комірки R-ВЕО з використанням (3.1) та для середнього радіусу, що визначається за рівнянням (3.2) при умові, що з

R-BEO видаляється певний катіон, але Ca в комірці не входить. Результат такого розрахунку наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Параметри комірки a_h фази R-BEO після відпалу та розраховані параметри комірки a_p з іонних радіусів при умові, що Ca не заміщує елементів у цій фазі. $\Delta a_p = a_{p(R-K)} - a_{pR}$, Δa_h та Δa_a взято із таблиці 3.3.

	$a_h, \text{Å}$	$a_p, \text{Å}$	$\Delta a_p, \text{Å}$	$\Delta a_h, \text{Å}$	$\Delta a_a, \text{Å}$
R	4.2386(5)	4.276	0	0	0
R+Ca	4.2502(3)	4.276	0	0,0116	0,0103
R-Co+Ca	4.2389(10)	4.275	-0,001	0,0003	0,0072
R-Mg+Ca	4.3055(3)	4.295	0,019	0,0669	0,0702
R-Zn+Ca	4.2289(19)	4.250	-0,026	-0,0097	-0,0138
R-Cu+Ca	4.2417(2)	4.265	-0,011	0,0031	0,0065
R-Ni+Ca	4.2594(8)	4.295	0,019	0,0208	0,0236
MgO	4.2070	4.200	-0.007*		
NiO	4.1770	4.200	0.023*		
CoO	4.2580	4.280	0.022*		

З результатів, наведених в таблиці видно, що розраховані параметри як фази R, так і параметри комірки структури NaCl без Ca значно відрізняються від параметрів, що одержані з експерименту. Більше того, розрахована різниця Δa_p між параметрами фаз загального складу R-K+Ca та "чистою" фазою R відрізняються як за величиною, так і знаком. На перший погляд це може бути підтвердженням того, що Ca частково все ж входить в комірку R-фази, проте, розрахунок параметрів комірки з використанням іонних радіусів з таблиці 3.4 для оксидів MgO, NiO та CoO, що утворюють структури NaCl сильно відрізняється від табличних значень цих параметрів (наведено в колонці a_h). Різниця ж між розрахованою величиною a_p та a_h для MgO досить мала, але для NiO та CoO вона є більшою, хоча і однаковою. В цілому ж, за порядком ці різниці такі ж як і Δa_p . Слід відмітити, що подібний результат отримується і у випадку використання системи іонних радіусів, що наведені в роботі [3]. Якби оцінка була б коректною, принаймні з точністю до деякої

постійної, то відповідні величини Δa_p і їх зміни для різних схем добавок Са можна було б віднести на рахунок різної кількості Са, що розчиняється у структурі NaCl. Одна із причин цього може бути пов'язана з наближеною оцінкою радіусів катіонів за рівнянням (3.2). Інша причина – різна поляризація катіонів у полях, що створюються неупорядкованим розподілом інших катіонів.

Тому проаналізуємо результат, одержаний по вмісту фаз (див. табл.3.1), хоча і цей вміст було оцінено досить наближено. Оскільки розрахунок складу проводився таким чином, щоб вміст кожного з катіонів був рівним, то для 5-ти катіонної системи (всі системи за винятком R+Са) вміст кожного з оксидів складатиме 20%, а для 6-ти катіонної (система R+Са) - близько 17%. За даними з таблиці 3.1, кількість утвореного СаО дещо нижча за наведені дані. Тому можна припускати, що Са все ж таки розчиняється в комірці NaCl, утвореною системою неупорядкованих іонів.

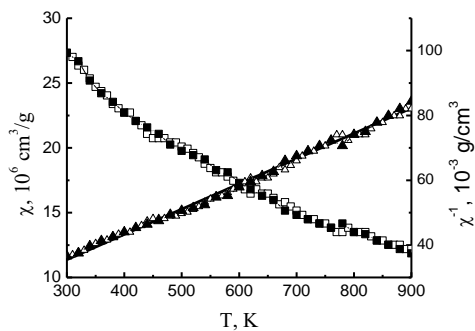
В загальному, одержаний результат по синтезу досить добре узгоджується з даними синтезу подібних систем [3] та результатами моделювання методом молекулярної динаміки [23]. Відповідно [23] синтез ВЕО з Са через значний ентальпійний внесок можливий лише при Т, що перевищують 3000К у випадку коли він заміщує магній. Крім цього, зваживши на досить значну відмінність іонного радіусу Са²⁺, порівняно з іншими іонами, слід очікувати значного деформаційного внеску. По цим причнам, іон кальцію якщо і міститься у структурі ВЕО, то його вміст є не значним, такий щоб ентропійний внесок у рівнянні, що визначає енергію Гіббса (див. Огляд) ще перевищував роль ентропії та додаткового деформаційного внеску.

3.4 Дослідження магнітної сприйнятливості синтезованих систем.

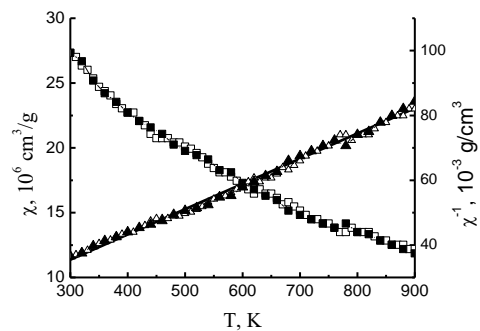
Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ синтезованих зразків після старіння зображено на рис.3.8.

Як видно, всі криві мають спадну залежність χ від Т, що за формою досить нагадує залежність Кюрі-Вейса:

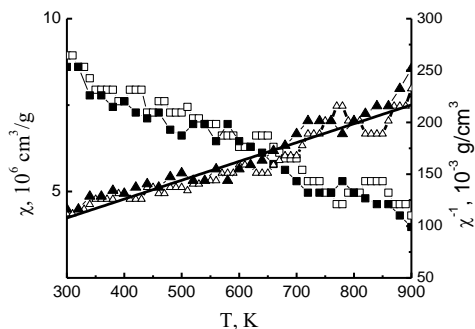
$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (3.3)$$



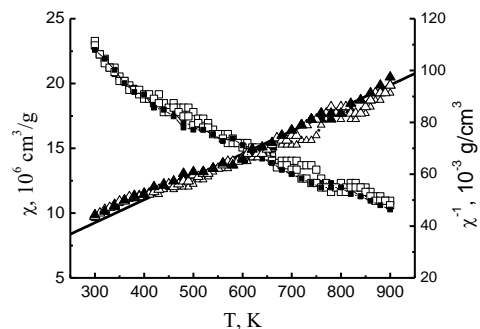
а



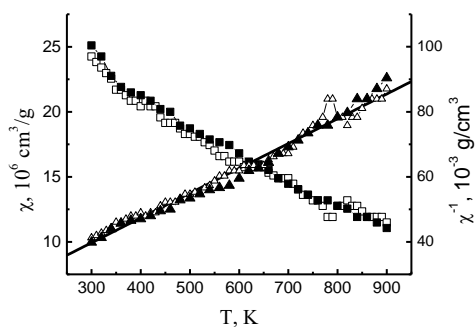
б



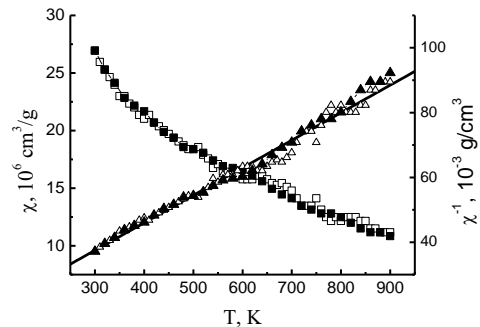
в



г



д



е

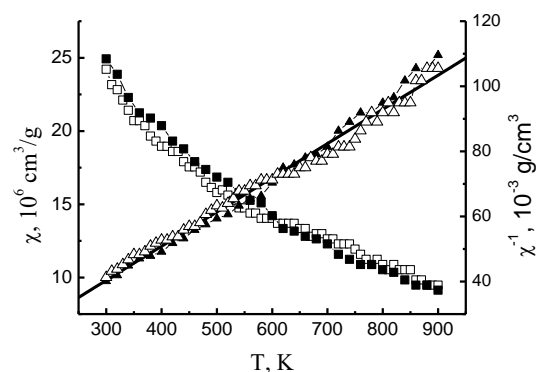


Рис.3.8. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ (ліва вісь, квадрати) та її оберненої величини $\chi^{-1}(T)$ (права вісь, трикутники) для зістарених зразків систем R (а), R+Ca (б), R-Co+Ca (в), R-Mg+Ca (г), R-Zn+Ca (д), R-Cu+Ca (е) та R-Ni+Ca (є). Світлі значки – нагрів, темні – охолодження.

де θ - температура Кюрі, C – коефіцієнт, що залежить від магнітного стану атомів та від їх концентрацій. Якщо $\theta > 0$, то має місце перехід з феромагнітного впорядкування до парамагнітного, а при $\theta < 0$ – з антиферомагнітного до парамагнітного.

З рівняння (3.3) слідує, що:

$$\chi^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{\theta}{C}. \quad (3.4)$$

Отже, значення χ^{-1} повинно лінійно залежати від температури. Як видно з рис. 3.8 всі такі залежності досить близькі до лінійних. Їх апроксимація прямою лінією $\chi^{-1}=aT-b$ дає можливість визначити константу C та θ як: $C=1/a$ та $\theta=b/a$.

Виявилось, що всі залежності мають $\theta < 0$, що відповідає випадку антиферомагнетизму для всіх досліджених систем.

Оскільки значення C пов'язано з наявністю локалізованих магнітних моментів, то вона пов'язана з середнім локалізованим моментом, що можуть нести атоми речовини, рівнянням:

$$C = N_A \mu^2 / (3k). \quad (3.5)$$

μ - ефективний момент на атом сплаву, k та N_A - стала Больцмана та число Авогадро, відповідно.

Визначення магнітного моменту відповідно рівнянню (3.5) можливо лише в тому випадку, якщо відома молярна маса. Тому, у досліджених системах це можна зробити лише для випадку R-системи, що містить одну фазу складу $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$. Для інших систем, точний склад не відомий, оскільки вмісти фаз визначено досить наближено, а їх склад, зокрема склад фази кам'яної солі, може варіюватися через наявність в цій фазі Ca та наявність в системах домішкової(их) фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Не зважаючи на це, нами було розраховано магнітні моменти цих фаз у припущенні, що молярна маса відповідає початковому складу шихти, в якій проводився розрахунок на еквікатіонні вмісти кожного з елементів. Результат цього розрахунку міститься в таблиці 3.6. В цій же таблиці наведені і апроксимуючі параметри та температура Кюрі.

Відповідно робіт [27,30], ВЕО складу $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ характеризується дійсно антиферомагнітним впорядкуванням з температурою Нееля $T_N=113\text{K}$ [30] та $T_N=120\text{K}$ [27]. Відповідно [27], температура Кюрі складає $\theta=-245\text{K}$, що за абсолютною величиною вище ніж температура Кюрі, визначена для нашого ВЕО, а магнітний момент $\mu=2,83\mu_B$, що хоч і дещо більше за визначене в даній

Параметри лінійної апроксимації a та b залежності $\chi^{-1}(T)$, молярна маса M у припущенні формування однофазного еквікатіонного зразка зі структурою фази R і відповідного складу при синтезі, температура Кюрі θ та середній магнітний момент μ на атом для синтезованих систем.

Система	$a, 10^{-5},$ $K^{-1} \cdot g \cdot cm^{-3}$	$b,$ $g \cdot cm^{-3}$	$M,$ g/mol	$-\theta, K$	μ, μ_B	μ_K, μ_B
R	7.8(2)	0,0121(7)	35,0869	155(11)	1,91	2,69
R+Ca	8,9(1)	0,0208(8)	33,97285	236(13)	1,76	2,49
R-Co+Ca	18.2(6)	0,0533(38)	33,2016	294(30)	1,21	1,72
R-Mg+Ca	7,9(1)	0,0197(5)	36,6644	250(9)	1,93	2,73
R-Zn+Ca	7,6(1)	0,0168(7)	32,5559	220(13)	1,85	2,62
R-Cu+Ca	8,5(1)	0,0120(7)	32,7403	141(10)	1,76	2,49
R-Ni+Ca	10.5(1)	0,0088(9)	33,2249	84(9)	1,60	2,26

роботі, проте така різниця є незначною. Більше того, відповідно як роботи [30], так і роботи [27] носіями магнітних моментів у цих сплавах є іони Cu^{2+} ($\mu_{Cu}=1.73\mu_B/Cu$), Ni^{2+} ($\mu_{Ni}=2.83\mu_B/Ni$) та Co^{2+} ($\mu_{Co}=4.94\mu_B/Co$). За розрахунками ефективний магнітний момент буде складати:

$$\mu_{calc} = (0.2 \cdot 1.73^2 + 0.2 \cdot 2.83^3 + 0.2 \cdot 4.94^2)^{1/2} \mu_B = 2.66\mu_B,$$

що практично співпадає з визначеним у цій роботі та є меншим, порівняно з одержаним у роботі [27]. Щодо інших одержаних значень μ .

$$\text{Для сплаву R+Ca: } \mu_{calc} = (0.167 \cdot [1.73^2 + 2.83^3 + 4.94^2])^{1/2} \mu_B = 2.43\mu_B.$$

$$\text{Для сплаву R+Ca: } \mu_{calc} = (0.167 \cdot [1.73^2 + 2.83^3 + 4.94^2])^{1/2} \mu_B = 2.43\mu_B.$$

$$\text{Для сплаву R-Co+Ca: } \mu_{calc} = (0.2 \cdot [1.73^2 + 2.83^3])^{1/2} \mu_B = 1.48\mu_B.$$

$$\text{Для сплаву R-Mg+Ca та R-Zn+Ca: } \mu_{calc} = (0.2 \cdot [1.73^2 + 2.83^3 + 4.94^2])^{1/2} \mu_B = 2.66\mu_B.$$

$$\text{Для сплаву R-Cu+Ca: } \mu_{calc} = (0.2 \cdot [2.83^3 + 4.94^2])^{1/2} \mu_B = 2.55\mu_B.$$

$$\text{Для сплаву R-Ni+Ca: } \mu_{calc} = (0.2 \cdot [1.73^3 + 4.94^2])^{1/2} \mu_B = 2.34\mu_B.$$

Тобто, навіть не зважаючи на наближену величину молярної маси, одержано цілком адекватні узгодження розрахованих та експериментально-визначених значень

магнітного моменту. Щодо температури Кюрі, то її величина визначається як локальним оточенням, так і відстанями між найближчими сусідами, що вимагає додаткових досліджень.

IV. Висновки

Досліджено вплив Са на структуру та фазовий склад твердого розчину високоентропійного оксиду $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ як при додатковому введенні катіону Са до складу, так і при заміщенні іоном Са кожного із компонент. Показано, що будь-який спосіб введення Са призводить до утворення структури кам'яної солі та оксиду кальцію. Визначено параметри структури кам'яної солі та оксиду кальцію на основі яких слідує, що кальцій може входити як додатковий компонент, або заміщати деякі компоненти базового ВЕО в невеликій кількості.

Кальцій не може утворювати структуру твердого розчину при будь-якому введенні його в ВЕО $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ через сильну відмінність розміру катіону Ca^{2+} з розмірами інших складових та, вочевидь, додатковим ентальпійним внеском у вільну енергію.

Не стабільність системи ВЕО з Са при старінні при кімнатній температурі обумовлена не розпадом ВЕО, а взаємодією оксиду Са з атмосферною вологою, що обумовлює утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Структура ВЕО при цьому зберігається.

Досліджено температурну залежність магнітної сприйнятливості систем ВЕО+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та визначено параметри, що визначають цю залежність. Показано, що такі залежності можуть бути описані залежністю Кюрі-Вейса з від'ємною температурою Кюрі, що свідчить про збереження антиферомагнітного характеру взаємодії, який властивий ВЕО $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$. Показано, що ефективні магнітні моменти можуть бути описані при врахуванні локалізованих магнітних моментів на іонах Cu^{2+} ($\mu_{\text{Cu}}=1.73\mu_{\text{B}}/\text{Cu}$), Ni^{2+} ($\mu_{\text{Ni}}=2.83\mu_{\text{B}}/\text{Ni}$) та Co^{2+} ($\mu_{\text{Co}}=4.94\mu_{\text{B}}/\text{Co}$), проте температура Кюрі, вочевидь, буде визначатися параметрами структури ВЕО.

V. Список літератури

1. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2004, 375–377, 213.
2. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Microstructure characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299.
3. C. M. Rost, E. Sacht, T. Borman, A. Moballegh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8485.
4. E. Castle, T. Csanadi, S. Grasso, J. Dusza, M. Reece, Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides, *Sci. Rep.* 2018, 8, 8609.
5. J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang, T. Hu, M. C. Quinn, W. M. Mellor, N. Zhou, K. Vecchio, J. Luo, High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics, *Sci. Rep.* 2016, 6, 37946.
6. T. Jin, X. Sang, R. R. Unocic, R. T. Kinch, X. Liu, J. Hu, H. Liu, S. Dai, Mechanochemical-Assisted Synthesis of High-Entropy Metal Nitride via a Soft Urea Strategy *Adv. Mater.* 2018, 30, 1707512.
7. R.-Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M. J. Reece, Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides, *Inorg. Chem.* 2018, 57, 13027.
8. Yeh J.W. 2006 Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci Mater* 31(6) 633–648.
9. B. Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys *Prog. Mat. Sci.* 61, 1 (2014).
10. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, London 2014.
11. D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoë, A. K. Meena, N. Dragoë, Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides, *Phys. Status Solidi RRL* 2016, 10, 328.

12. A. Sarkar, R. Djenadic, N. J. Usharani, K. P. Sanghvi, V. S. K. Chakravadhanula, A. S. Gandhi, H. Hahn, S. S. Bhattacharya, J. Eur. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides, *Ceram. Soc.* 2017, 37, 747.
13. R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho, M. Botros, V. S. K. Chakravadhanula, C. Kübel, S. S. Bhattacharya, A. S. Gandhi, H. Hahn, Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency, *Mater. Res. Lett.* 2017, 5, 102.
14. J. Gild, M. Samiee, J. L. Braun, T. Harrington, H. Vega, P. E. Hopkins, K. Vecchio, J. Luo, J. Eur. High-entropy fluorite oxides, *Ceram. Soc.* 2018, 38, 3578.
15. K. Chen, X. Pei, L. Tang, H. Cheng, Z. Li, C. Li, X. Zhang, L. An, J. Eur. A five-component entropy-stabilized fluorite oxide, *Ceram. Soc.* 2018, 38, 4161.
16. A. Sarkar, C. Loho, L. Velasco, T. Thomas, S. S. Bhattacharya, H. Hahn, R. Djenadic, Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency, *Dalton Trans.* 2017, 46, 12167.
17. S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou, J. Nie, M. Qin, T. Harrington, K. Vecchio, J. Luo, A new class of high-entropy perovskite oxides, *Scr. Mater.* 2018, 142, 116.
18. A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein, R. Kautenburger, O. Clemens, H. Hahn, Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018, 38, 2318.
19. Y. Sharma, B. L. Musico, X. Gao, C. Hua, A. F. May, A. Herklotz, A. Rastogi, D. Mandrus, J. Yan, H. N. Lee, M. F. Chisholm, V. Keppens, T. Z. Ward, Single-crystal high entropy perovskite oxide epitaxial films, *Phys. Rev. Mater.* 2018, 2, 060404.
20. J. Da,browa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski, M. Martin, Synthesis and microstructure of the $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure, *Mater. Lett.* 2018, 216, 32.
22. M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, M. Bortolotti, V. M. Sglavo, Synthesis and sintering of $(\text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn})\text{O}$ entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods, *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 8074.

23. G. Anand, A.P. Wynn, C.M. Handley, C.L. Freeman. Phase stability and distortion in high-entropy oxides.// *Acta Materialia* (2018), doi: 10.1016/j.actamat.2017.12.037.
24. Alexander D. Dupuy , Xin Wang and Julie M. Schoenung. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides// *MATER. RES. LETT.*2019, VOL. 7, NO. 2, 60–67
25. R. D. SHANNON. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides// *Acta Cryst.* (1976). A32, 751
26. Шаскольская М.П. Кристаллография. - М.: Высшая школа, 1984.
27. M. P. Jimenez-Segura , T. Takayama, D. Bérardan , A. Hoser, M. Reehuis , H. Takagi, N. Dragoë. Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides.// *Appl. Phys. Lett.* 114, 122401 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5091787>.
28. V. Ya. Markiv and N. M. Belyavina, *Abstr. 2nd Int. Conf. 'Engineering and Functional Materials'* (October 14–16, 1997, Lviv) (Lviv: 1997), p. 260.
29. M. Ladd, R. Palmer. *Structure Determination by X-ray Crystallography Analysis by X-rays and Neutrons*// Springer New York Heidelberg Dordrecht London
30. Junjie Zhang, Jiaqiang Yan, Stuart Calder, Qiang Zheng, Michael A. McGuire, Douglas L. Abernathy, Yang Ren, Saul H. Lapidus, Katharine Page, Hong Zheng, John W. Freeland, John D. Budai, and Raphael P. Hermann. Long range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide.// *Just Accepted Manuscript*; DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00624; Publication Date (Web): 26 Apr 2019