

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

На правах рукопису

**Синтез та магнітні властивості високоентропійного оксиду
(CoCuNiMgZn)O**

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 курсу
Прокопченко Олексія Руслановича

Науковий керівник:
доктор фіз.-мат. наук,
професор, професор кафедри
фізики металів
Семенко Михайло Петрович

Робота заслухана на засіданні кафедри _____
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № _____ від _____ 2020 р.

Завідувач кафедри

проф. Макара В.А.

Київ – 2020

ВИТЯГ

З протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент _____ виконав та захистив
кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

«_____» _____ 2020 р.

АНОТАЦІЯ

Прокопченко О.Р. Синтез та магнітні властивості високоентропійного оксиду (CoCuNiMgZn)O.

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 104 – фізика, спеціалізація «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 Семенко М.П., професор кафедри фізики металів.

Методами рентгенівської дифракції досліджено вплив прекурсорів на особливості структури високо-ентропійного оксиду $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. Відношення інтенсивностей структурних та надструктурних дифракційних максимумів при малих відхиленнях концентрацій катіонів від номінального досить чутливим є не тільки до величин такого відхилення, але і до режимів термообробки. Дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ показує, що вона може бути описана залежністю Кюрі-Вейса з температурою Кюрі, що відповідає антиферомагнітному впорядкуванню (є від'ємною). Аналіз залежностей $\chi(T)$ дозволив встановити, що магнітний момент в першому наближенні може розглядатися з точки зору наявності локалізованих магнітних моментів на іонах Co^{2+} , Cu^{2+} та Ni^{2+} .

Ключові слова: високоентропійні оксиди, ентропія, високоентропійні матеріали.

SUMMARY

Prokopchenko O.R. Synthesis and magnetic properties of high-entropy oxide (CoCuNiMgZn)O.

Bachelor qualification work in the direction 104 Physics, specialization «Physics of nanostructures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metals – Kyiv – 2020.

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

The influence of precursors on the peculiarities of the structure of high-entropy oxide $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ was investigated by X-ray diffraction methods. The ratio of the intensities of structural and superstructural diffraction maxima at small deviations of cation concentrations from the nominal one is quite sensitive not only to the extent of such deviation, but also to the heat treatment modes. A study of the temperature dependence of the magnetic susceptibility of HEO $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ shows that it can be described by the Curie-Weiss dependence with the Curie temperature, which corresponds to the antiferromagnetic ordering (is negative). Analysis of the dependences of $\chi(T)$ revealed that the magnetic moment in the first approximation can be considered in terms of the presence of localized magnetic moments on Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} ions.

Key words: high-entropy oxides, entropy, high-entropy materials.

ЗМІСТ

Вступ	6
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд	8
1.1. Ентропійний принцип, як новий підхід до формування матеріалів	8
1.2. Високоентропійні оксиди	12
1.3. Деякі особливості ВЕО ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) та їх магнітні властивості	15
РОЗДІЛ 2. Методика експерименту	19
2.1. Методика синтезу зразків	19
2.2. Рентгенівські дослідження та обробка дифрактограм	19
2.3. Методика вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості	21
2.4. Виконання апроксимаційних наближень експериментальних результатів	22
РОЗДІЛ 3. Результати та їх обговорення	24
3.1. Особливості синтезу зразків	24
3.2. Особливості структури синтезованих зразків	25
3.3. Дослідження магнітної сприйнятливості зразків	28
Висновки	33
Посилання	34

ВСТУП

В сучасній фізиці важлива роль відводиться пошуку нових матеріалів та дослідженню їх властивостей з метою встановлення механізмів, що визначають ці властивості, та перспективою практичного використання таких матеріалів. Роботи проводяться в різних напрямках пошуку: розробці нових сплавів, композиційних матеріалів, керамік, нових сполук тощо. Зовсім недавно появився новий напрям в такого роду дослідженнях – використання ентропії в якості регулюючого параметру при формуванні різного роду матеріалів. Виявилось, що не зважаючи на те, що ентропія в цілому є мірою хаосу, при певних умовах може призводити до певних впорядкованих структур, що є не очікуваними з точки зору сучасних уявлень. Такі матеріали дістали назву високоентропійними.

Серед перших представників таких матеріалів виявились високоентропійні сплави (ВЕСи), що складаються, як правило, з п'яти і більше компонентів, але на відміну від традиційних сплавів, вміст таких компонентів є близьким до еквіатомного. Саме це і обумовлює зростання ентропії, і, як наслідок, призводить до утворення досить простої однофазної структури твердого розчину. Багатокомпонентність та проста структура і призводять до того, що ВЕСи мають ряд властивостей, що сильно відрізняються від властивостей їх складових та властивостей, що проявляють традиційні сплави.

Зовсім нещодавно цей принцип спробували застосувати не тільки до сплавів, але і інших за природою хімічних сполук. Серед них слід виділити високо-ентропійні оксиди (ВЕО) – багатокомпонентні комплексні оксиди, що також, як вважається, за рахунок ентропійного внеску утворюють однофазний багатокомпонентний оксид з досить простою кристалічною структурою. Серед цих оксидів першим представником є оксид складу $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$, що утворює просту структуру кам'яної солі. Не зважаючи на те, що деякі властивості цих оксидів, зваживши на їх першість одержання, вже досліджені, і деякі властивості, притаманні цим оксидам, можуть вже знайти практичне застосування, проте ясність в конкретику

фізичних механізмів та повнота таких досліджень ще далека до остаточного вирішення.

Метою проведених досліджень було провести синтез ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ при невеликих варіаціях складу від номінального при різних умовах синтезу для встановлення їх впливу на структурні параметри та магнітні властивості, визначені методом рентгенівської дифракції та методом вимірювання магнітної сприйнятливості методом Фарадея.

I. Літературний огляд

1.1 Ентропійний принцип, як новий підхід до формування матеріалів

Першими дослідженими високоентропійними сполуками, що були знайдені стали високоентропійні сплави (ВЕСи), робота над якими розпочалася наприкінці ХХ століття. На даний момент ці сплави привертають до себе все більше і більше уваги, адже вони можуть мати здавна бажані властивості, що будуть задовільняти запитам швидко зростаючих технологічних потреб. Зокрема, дослідження вказують на те, що деякі ВЕСи можуть мати значно краще співвідношення міцності та ваги, вищий ступінь опору до руйнування, а також стійкість до корозії та окиснення, ніж звичайні сплави.

В 2015, Rost et al. показали, що конфігураційне розупорядкування може бути використано до формування нових оксидних фаз, розширюючи концепцію ВЕСів, попередньо розвинутих спеціалістами з металічних сплавів [1]. Ці нові оксидні фази були названі "ентропійно стабілізовані оксиди" або "високоентропійні оксиди" (ВЕО) за аналогією до ВЕСів. Слід зазначити, що термін високоентропійні оксиди раніше помилково використовувався для позначення окислених ВЕСів, що були або сумішшю бінарних оксидних фаз або окисдовані сплави не визначеного складу, але не задовільняли концепцію "високої ентропії".

Дуже ймовірно, що подібна стабілізація може реалізуватися і в інших класах сполук. Нещодавно було проведено синтез ВЕО з перовскітними та флуорітними структурами. Крім оксидів, ентропійна стабілізація була застосована до інших керамік, таких як бориди та карбідиди. На додаток, піонерські зусилля для розвитку інших методів синтезу цих сполук уже повідомлялося. [2]

Принцип ентропійної стабілізації ґрунтується на змозі стабілізувати однофазну кристалічну структуру шляхом збільшення конфігураційної ентропії (S_{mix}) системи. Це досягається шляхом збільшенням числа елементів,

розкиданих випадковим чином на одних і тих самих вузлах решітки. Для системи сплавів ентропія складається з вібраційної ентропії, конфігураційної ентропії, яку іноді називають ентропією змішування, збудження електронів та коливання магнітних спінів. Хоч вся ентропія змішування і складається з чотирьох вище зазначених складових, конфігураційна ентропія домінує над трьома іншими. Через це ентропія змішування найчастіше представляється її конфігураційною складовою для того щоб уникнути складні розрахунки інших складових.

З статистичної термодинаміки, рівняння Больцмана обчислює конфігураційну складову ентропії системи як

$$S_{mix} = k_B \ln w,$$

де k_B – стала Больцмана та w – кількість способів змішування доступної енергії або поділитися між частинками в системі

Для взагалі неупорядкованого сплаву конфігураційна складова ентропії для системи, що включає в себе N компонентів виглядає як

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i,$$

де x_i – концентрація i -го компоненту, R – універсальна газова стала.

Збільшення числа компонентів призводить до підвищення ΔS_{mix} . Для заданої кількості компонентів, ΔS_{mix} здобуде найбільше значення, якщо всі компоненти будуть мати однакову концентрацію (будуть еквімолярними), тобто $x_i = 1/N$ для кожного i . В такому разі ΔS_{mix} для системи, що має N компонентів виглядає як

$$\Delta S_{mix} = -R \ln N$$

Якщо ж ми говоримо про ВЕО, впорядкування по однаковим положенням виконується тільки для катіонів. Аніони в свою чергу займають лише свої, аніонні місця в ґратці. Згідно [3], молярну конфігураційну ентропію оксидних систем можна обчислити за рівнянням

$$S_{mix} = -R \left[\left(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \right)_{cation} + \left(\sum_{j=1}^M x_j \ln x_j \right)_{anion} \right]$$

де x_i і x_j - молярна частка елементів, що знаходяться у катіонному та аніонному ділянках, а R є універсальною газовою сталою.

Для високоентропійних оксидів очікується, що аніон не буде значно діяти на S_{mix} , враховуючи наявність лише одного аніону. S_{mix} твердого розчину з N -компонентів (де $N = 2, 3, 4$ або 5) як функція від мольної частки N -го компонента зображена на рис. 1.1 [1]. Можна помітити, що значення S_{mix} підвищується з додаванням елементів до системи. Крім того, S_{mix} набуває максимуму, коли всі елементи присутні в еквіатомічних частинах. У еквіатомічній 5-катіональній системі максимальне значення S_{mix} , яке можна досягти, становить $1,61R$. Згідно класифікації, що запропонували у [4], матеріали з $S_{mix} \geq 1,5R$ можна класифікувати як високоентропійні, матеріали з $1,5R > S_{mix} \geq 1R$ як системи середньої ентропії та матеріали з $S_{mix} < 1R$ як системи низької ентропії.

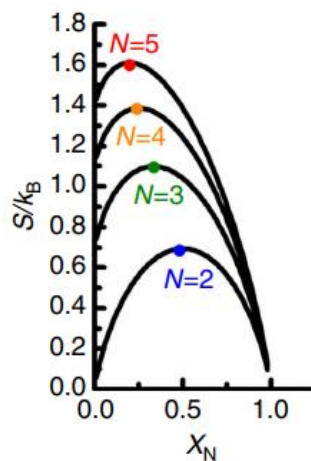


Рис. 1.1. Залежність S_{mix} в N -компонентних твердих розчинах від мольної частки N -го компонента

Важливість ентропії для однофазної стабілізації була продемонстрована у ентропійно стабілізованому оксиді $(Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2})O$ [1], про що

свідчить температурна залежність її стабілізації, з оборотним перетворенням між багатофазним і однофазним (за високої температури) станом.

Втім, висока ентропія являється тільки однією з необхідних критеріїв для створення високоентропійних матеріалів. Процес утворення ВЕСів зумовлюється купою інших чинників. Згідно деяким дослідженням [4-6] формування ВЕСів залежить від термодинамічного критерію.

Якщо кінетичні фактори не задіяні, фазоутворення термодинамічно кероване вільною енергією Гіббса. Вільну енергію Гіббса можна обчислити за допомогою теорії функціонала густини або за допомогою інших емпіричних методів, таких як метод обчислення фазових діаграм. Сучасна тенденція - поєднувати емпіричний метод з теорією функціонала густини. На сьогоднішній день існує декілька робіт по розрахунку потенціала Гіббса для прогнозування стабільності високоентропійних сполук.

При постійній температурі і тиску вільна енергія Гіббса твердого тіла має мінімальне значення в стані теплової рівноваги. Потенціал Гіббса визначається 2 головними складовими:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

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

Так як ми беремо до уваги тільки конфігураційні складові формула буде виглядати наступним чином:

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

Звичайно, конкуренція між ΔH_{mix} та $T(\Delta S)_{mix}$ визначає особливості утворення фаз у високоентропійних сполуках. Це і складає термодинамічний розгляд правил фазоутворення.

Хоч формула вільної енергії Гіббса і має змогу пояснити термодинамічну стабільність високоентропійних сплавів, вона не використовується для пояснення формування високоентропійних оксидів, адже її вплив на ВЕО ще не підтверджено. На це є низка деяких причин. Насамперед, число синтезованих високоентропійних оксидів досі являється малим. Більш того,

зважити величину $(\Delta H)_{mix}$ для оксидів є дуже складною задачею. Для високоентропійних сплавів це значення вираховується за ентальпіями подвійних металічних систем. У високоентропійних оксидів же, присутність аніону та невелика кількість даних про подвійні оксидні системи не дозволяє нам робити такі оцінки.

Однак, на сьогодні є достовірне підтвердження, що високоентропійні оксиди, подібно до сплавів, формуються та являються термодинамічно стабільними тільки при підвищених температурах.

Іншим важливим фактором, коли ми розглядаємо утворення фаз являється геометричний ефект, а точніше атомний розмір, що визначається як

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i (1 - d_i / \sum_{j=1}^N x_j d_j)^2}$$

де N – число елементів, x_i або x_j – композиція i -го або j -го елемента, d_i та d_j – атомний діаметр i -тої та j -тої компоненти. Ентальпію змішування ΔH_{mix} для багатоконпонентної сполуки можна оцінити як

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mix} x_i x_j$$

де ΔH_{AB}^{mix} – ентальпія змішування для бінарних еквіатомних АВ сполук.

Якщо різниця атомних розмірів відносно невелика, то атоми легко підмінюють одне одного і мають подібну ймовірність зайняти вузла ґратки для того щоб сформувати твердий розчин.

1.2. Високоентропійні оксиди

Піонерські дослідження ВЕО зосереджувалися на системах зі структурою кам'яної солі, що мають лише одну позицію Вайкоффа для катіонів. Першою дослідженою системою сполук цього класу став високоентропійний оксид $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ (в подальшому, для зручності, будемо звертатися до нього як R-ВЕО). Рентгенівські дифракційні вимірювання R-ВЕО та

відповідний структурний аналіз показали, що дифрактограма відповідає структурі кам'яної солі, попри чималу кількість компонентів, та підтвердили кристалізацію однофазної структури кам'яної солі, як продемонстровано на рис 1.2 [3].

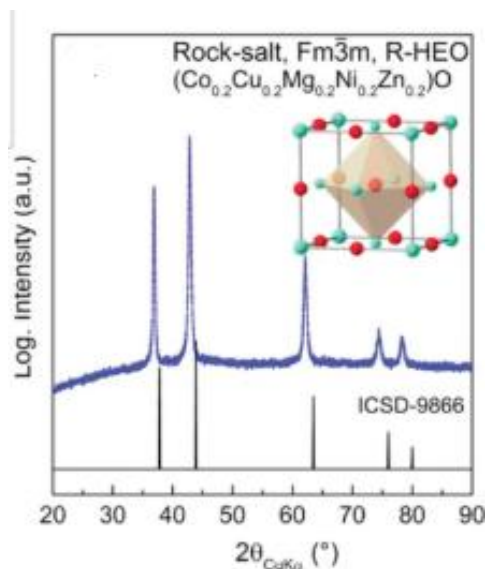


Рис. 1.2 Рентгенівська дифрактограма R-ВЕО

Дослідження [1] відстежували еволюцію фаз у п'ятьох сполуках, кожне з яких пов'язане з початковим R-ВЕО шляхом вилучення з нього одного з компонентів. Набори врівноважуються при 875 $^\circ\text{C}$ (поріг температури для повної розчинності) протягом 12 год. Дифрактограми на рис. 1.3 [1] показують, що видалення будь-якого компонента призводить до багатофазного стану. Чотирикомпонентний набір врівноважений за цих умов ніколи не дає однофазного матеріалу. Дві закономірності стають очевидними: ентропія збільшується в міру додавання нових видів і досягає максимуму, коли всі компоненти складають однакову частку. Обидві закономірності передбачають ідеальне випадкове змішування.

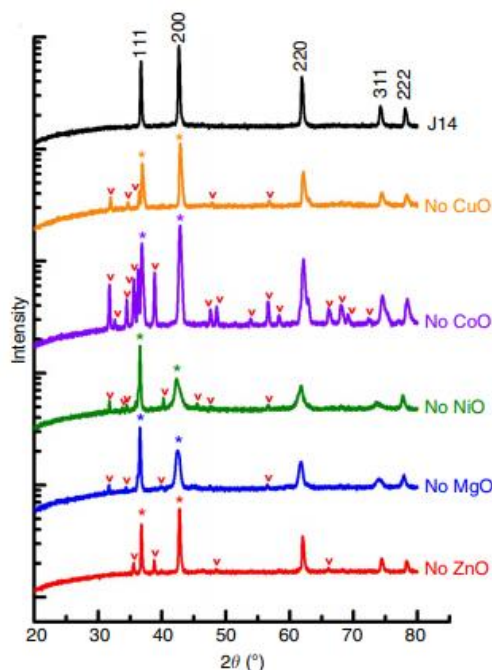


Рис. 1.3. Рентгенівський дифракційний аналіз серії сполук, в яких вилучаються окремі компоненти з оригінального R-BEO

З часу знаходження R-BEO, число структур, що виявляють високоентропійні ефекти через велику кількість компонентів дуже поширилося. До таких можна віднести однофазну структуру флюориту, що була отримана внаслідок включення п'яти (або більше) еквіатомічних катіонів (далі позначається як F-BEO) (рис. 1.4) [3].

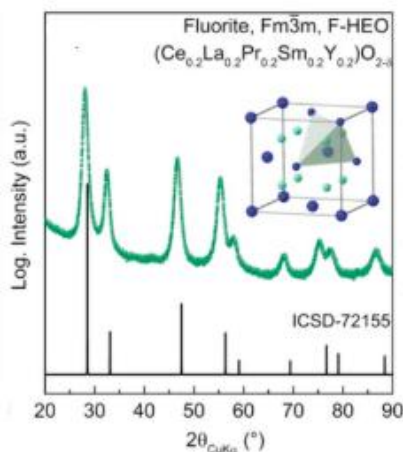


Рис. 1.4 Рентгенівська дифрактограма F-BEO

В F-BEO, подібно до R-BEO, аніони та катіони займають одні й ті самі місця. Однак, на зараз відомі структури, у котрих заповнення різних за

положенням та координацією катіонних положень також може привести до утворення високоентропійного ефекту. Серед таких високоентропійних оксидів можна виділити оксиди, які формують структури типу перовскіту (PE-BEO) та шпінелі (SP-BEO), де присутні різні катіонні положення. На рис. 1.5 [3] зображено два однофазні орторомбічні PE-BEO з 6 і 10 катіонами. 6-катіонний PE-BEO $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{MnO}_3$ вказує на можливість стабілізації декількох А положень катіонів в орторомбічній структурі при термічній обробці вище 900°C . 10-компонентний PE-BEO $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, з іншої сторони, вказує на можливість формування хімічно складного високоентропійного оксиду, де і А, і В положення заповнюються деякими катіонами, і всі складові компоненти розкидані рівномірно на відповідних ділянках.

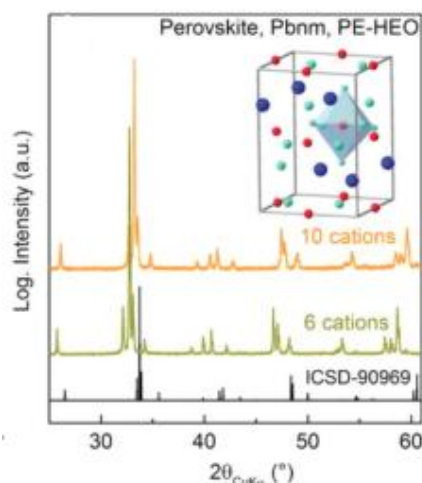


Рис. 1.5 Рентгенівська дифрактограма PE-BEO

1.3. Деякі особливості BEO $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ та їх магнітні властивості

Ефект фазової стабілізації у високоентропійних оксидах можна описати низкою емпіричних результатів, одержаних при термічній обробці високоентропійних оксидів при різних T . Дуже часто, 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 проходить обернену фазову

трансформацію з однофазної твердої речовини на розчин багатофазної суміші при термічній обробці за нижчих T . Для R-BEO (рис 1.7) деміксування структури кам'яно-сольових спостережується, коли система піддається відпалу при 750°C . Для повернення однофазного стану потрібно піддавати систему подальшому нагріванню при 1000°C . Таке оборотне перетворення підтримує концепцію фазової стабілізації, що домінує на ентропії, адже при менших температурах $T\Delta S_{mix}$ може бути не доволі великим для того щоб мати змогу компенсувати поділ фаз. Таким чином, системи, в яких спостерігається така поведінка (такі як R-BEO), можна відносити до ентропійно стабілізованих. Така оборотна трансформація підтверджується і калориметричними даними, що демонструють ендометричне оборотне перетворення [1,7,8]. Ця оборотна фазова трансформація при повторній термічній обробці не виявляється, наприклад, у багатьох інших класах високоентропійних оксидів $(\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{2-\delta}$, $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{FeO}_3$ та ін. Збереження однофазної ґратки в такому разі можна зарахувати до формування термодинамічно підходящої структури, тобто ΔH суміш вже негативна. Отже, ΔG_{mix} буде низькою (нульовою чи негативною), а вплив $T\Delta S_{mix}$ буде мінімальним.

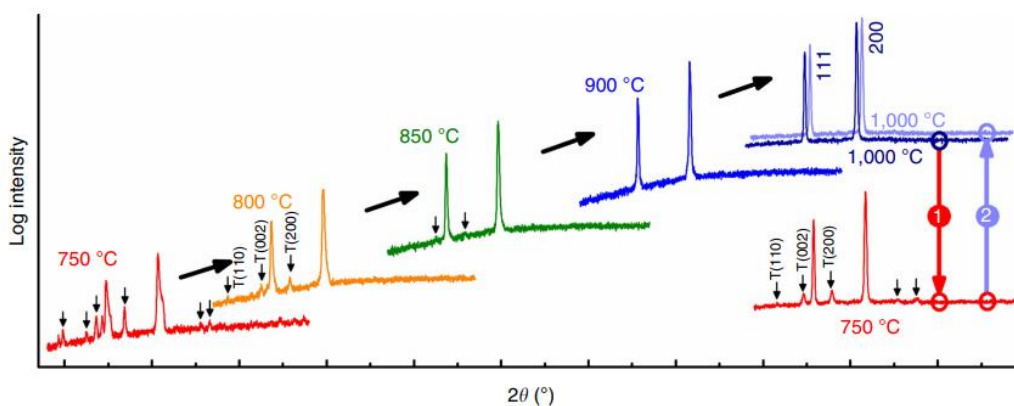


Рис. 1.7 Оборотна фазова трансформація як ознака ефекту стабілізації ентропії

Якщо рушійною силою є ентропія, зміна співвідношення катіонів впливатиме на температура переходу. Будь-яке відхилення від еквімолярності буде зменшувати кількість можливих конфігурацій w ($S_{mix} = k_B \ln w$) тим

самим збільшуючи температуру переходу тому що $S_{mix}(x_i)$ логарифмічно пов'язана з мольною часткою через $\sim x_i \log(x_i)$. Роль ентропії можна перевірити, вимірюючи залежність температури переходу як функцію від загальної кількості присутніх компонентів та складу єдиного компоненту про еквімолярну форму. Розраховані тенденції ентропії ідеальної суміші проілюстровано на рис 1.1, який зображує конфігураційну ентропію для набору сумішей, що мають N-компонентів, де частка окремих елементів змінюються, а інші (N-1) зберігаються еквімолярними.

До нещодавнього часу, магнітні властивості ВЕО були досліджені незначно [9] не зважаючи на присутність магнітних іонів таких як Co^{2+} і Ni^{2+} . Магнітна взаємодія у ВЕО досить складна через невпорядкований розподіл магнітних іонів з різними електронними конфігураціями, і, з першого погляду, можна подумати, що вони відображають стан подібний до спінового скла внаслідок сильного структурного розупорядкування. Однак протилежно до такої наївної точки зору, насправді, ВЕО зі структурою кам'яної солі $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$, виявляє магнітне впорядкування на дальньому порядку не зважаючи на сильне розупорядкування катіонів [10].

Додатково, основний магнітний стан NaCl ВЕО з різними складами досліджувався. У дослідженні [11] показали, що катіон A^{2+} в $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ може бути замінений комбінацією еквімолярних M^+ та N^{3+} катіонів. Як було знайдено, результуючі сполуки були або магнітні з дальнім порядком або спіновим склом залежно від вмісту магнітних іонів. Магнітні властивості ВЕО можуть таким чином регулюватися шляхом зміни складу.

Магнітна сприйнятливність $\chi(T)$ $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$, виміряна при 1kOe , показана на рис. 1.7 [11], відображає поведінку Кюри-Вейса при охолодженні від кімнатної T , і заострення видно при $T_{mag} \sim 120\text{ K}$. Наближення Кюри-Вейса при високих T показано на вставці у рис. 1.6 і дає ефективний момент $\mu_{eff} = 2.95\mu_B/\text{f.u.}$ і температуру Кюри-Вейса $\theta_{CW} = -245\text{ K}$. Величина ефективного моменту може розглядатися для присутності 20% Ni^{2+} , Cu^{2+} , і Co^{2+} іонів. Для Cu^{2+} іонів, локальні не кубічні спотворення в CuO_6 октаедрах

ймовірно підсилюють виродження e_g орбіталі і породжують тільки спин момент $S=1/2$ ($\mu_{eff} = 1.73\mu_B/Cu$). У випадку іонів Co^{2+} , такі спотворення не ідентифіковані і повинно зберігатися кубічне оточення. Це викликає до негасимого орбітального кутового моменту і результуючого спин-орбітального моменту у високо-спінового стану Co^{2+} ($3d^7$). Величина магнітного моменту у цьому випадку залежить від деталей локального оточення ймовірної величини кристалічного поля.

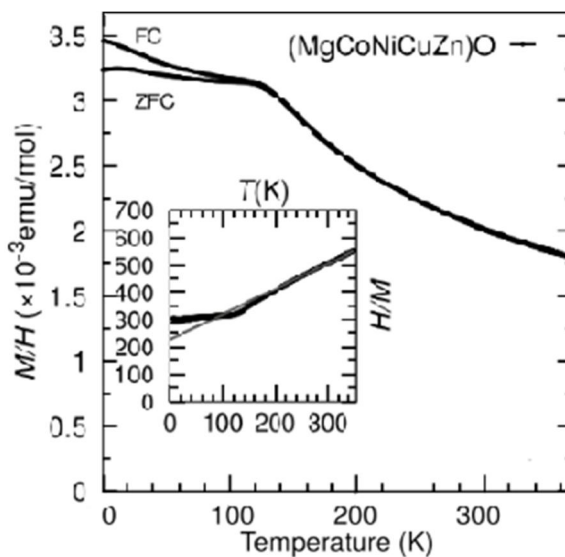


Рис. 1.7 Магнітна сприйнятливість R-ВЕО

Не зважаючи на подібність магнітних властивостей до властивостей бінарних оксидів зі структурою NaCl, магнітна температура переходу суттєво понижена у ВЕО. Це може бути зрозумілим як наслідок розбавлення магнітних іонів, порівняно з бінарними системами. На додаток, ВЕО мають випадково розподілені катіони у FCC комірці, і відмінні або подібні магнітні іони розміщені наступними до кожного іншого, де величина, і навіть знак, магнітного обміну може змінюватися залежно від сусідів. Це повинно призводити до випадково розподіленомим силам магнітного обміну. Більше того, магнетизм ВЕО може забезпечити функціональні особливості, як і у розвитку електричних чи хімічних властивостей. Для прикладу, комбінація з колосальними діелектричним властивостями, магнітний контроль діелектричних властивостей може бути реалізований через магніто-діелектричний зв'язок.

II. Методика експерименту.

2.1. Методика синтезу зразків.

Зразки для роботи були синтезовані у порошковому вигляді шляхом проведення реакції в твердому стані. Для цього були застосовані оксиди відповідних матеріалів, а саме: CoO , CuO , MgO , NiO , ZnO . Чистота компонент для цього дослідження була не нижчою аніж 99.99%.

Для одержання необхідного складу були здійснені первинні обчислення з оглядом на потрібне для нас відношення катіонів у відповідному матеріалі. Використана в цьому дослідженні попередні наважки мали масу 2 г. Для зважування були застосовані електронні ваги ВЛР-200, які давали можливість одержувати наважки з точністю 0,001 мг. Через це похибки пов'язані зі зважуванням були не значними. Однак склад порошоків міг варіюватися не тільки за рахунок домішок, але і через вологу, що могла адсорбуватися в порошках. Тому деякі з оксидів були піддані попередньому відпалу.

Вслід за зваженнями порошок перемелювався в агатовій ступці з метою рівномірного розподілу складових та подрібнення компонент (не менш ніж 15 хв). Результат витрушувався в стакан з оксиду алюмінію і піддавався термічній обробці. Відпал здійснювали на повітрі в печі типу СНОЛ з можливістю автоматичної підтримки температури. Потрібний час відпалу досягали шляхом відпалів з інтервалами 4-8 годин. Після кожного інтервалу відпалу зразок знову перемелювався ступці.

Час синтезу приймався як сума годин проведення кожного інтервалу і складав 16 годин і більше.

2.2. Рентгенівські дослідження та обробка дифрактограм.

Рентгенівські дослідження здійснювалися за допомогою мідного фільтрованого випромінювання. Експеримент проводила на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (30 кВ, 20 мА).

Дифрактограми записували в дискретному режимі. Час експозиції у кожній точці складав 3-6 с. Крок сканування становив $0,05^\circ$ по куту 2θ .

Попередню обробку дифракційних картин здійснювалася методом знаходження положення всіх дифракційних максимумів для всього кутового інтервалу досліджень ($30-80^\circ$ по куту 2θ). Для цього ми апроксимували дифракційні максимуми наступною функцією:

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

що є подвійною функцією Лоренца, яка зважає на присутність у випромінюванні складових α_1 та α_2 . В цьому рівнянні λ – довжина рентгенівського випромінювання, $x = 2\theta$, x_c – положення дифракційного максимуму, w – його ширина, A – площа.

За положенням дифракційних максимумів виконували попередній фазовий аналіз для вияву в системі максимумів, які збігаються зі структурою NaCl. Щоб зробити це ми обчислювали відношення $(\sin\theta_i/\sin\theta_1)^2$ (θ_i – положення i -го максимуму, θ_1 – першого) і серед результатів шукали ті, які більш за все збігалися з рядом, яким характеризується ГЦК структура.

Для того щоб дати оцінити параметр комірки кубічної структури застосовувалися відповідні квадратичні формули та індекси дифракційних максимумів.

Уточнення параметрів комірки виконували з застосуванням методу апроксимацій $\xi = f(\theta)$. Для цього ми використали функцією Нейльсона і Райлі:

$$\xi = (1/2)[(\cos^2 \theta/\theta) + (\cos^2 \theta/\sin \theta)] \quad (2.2)$$

яка при $\xi \rightarrow 0$ ($\theta \rightarrow \pi/2$) дає майже лінійне наближення для a при великих θ (малих ξ).

В другому способі застосовано введення кутової поправки $\Delta\theta$, що знаходилась за методом найменших квадратів таким чином, щоб дисперсія

параметрів комірок a_i , знайдений за кожним з максимумів, була мінімальною. Цю поправку розраховували за рівнянням:

$$\Delta\theta = \frac{AB - N \sum_i A_i B_i}{-B^2 + N \sum_i B_i^2} \quad (2.3)$$

де

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

а

$$K_i = 2/\lambda \sqrt{\Phi_i} \quad \text{з} \quad \Phi_i = H_i^2 + K_i^2 + L_i^2. \quad (2.4)$$

2.3. Методика вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості.

Для того щоб дослідити магнітну сприйнятливість, у цій роботі, був застосований метод Фарадея [12]. Зміст цього методу полягає у знаходженні сили, що діє на зразок у неоднорідному магнітному полі:

$$\vec{F} = \chi m \vec{H} \frac{dH}{dx}, \quad (2.5)$$

де F – сила, χ та m – магнітна сприйнятливість та маса, H та $\frac{dH}{dx}$ – напруженість магнітного поля та її градієнт у місці розташування зразка.

Щоб викинути з рівняння вище величину $H(dH/dx)$, у методі Фарадея здійснюють калібрування установки за еталоном, який є близький за розміром і перебуває в тій самій точці поля, що й досліджувані зразки. В такому разі ми можемо розрахувати магнітну сприйнятливість розглянутого зразка за формулою:

$$\chi = \frac{m_{et}}{m} \chi_{et} \frac{F}{F_{et}},$$

(2.6)

де m_{et} – маса, χ_{et} – магнітна сприйнятливості еталона та F_{et} – сила, що діє зі сторони неоднорідного магнітного поля (HdH/dx) на еталон. Головними компонентами приладу для вимірювання магнітної сприйнятливості у проміжку T 300-900 К є: 1) електромагніт ФЛ-1 із спеціальними профільними наконечниками; 2) система живлення електромагніта; 3) вагова головка АВГП-5г; 4) система нагрівання зразка та реєстрації температури; 5) вакуумна система з системою напуску інертного газу. Блок-схема установки наведена на рис. 2.1.

Говорячи про точності одержаних на автоматичному магнітометрі Фарадея результатів, то по T вона складала 1 К ($T > 300$ К), а чутливість по відносній магнітній сприйнятливості складала 5×10^{-11} см³/г, відносна похибка вимірювань магнітної сприйнятливості не перевищувала 1 %.

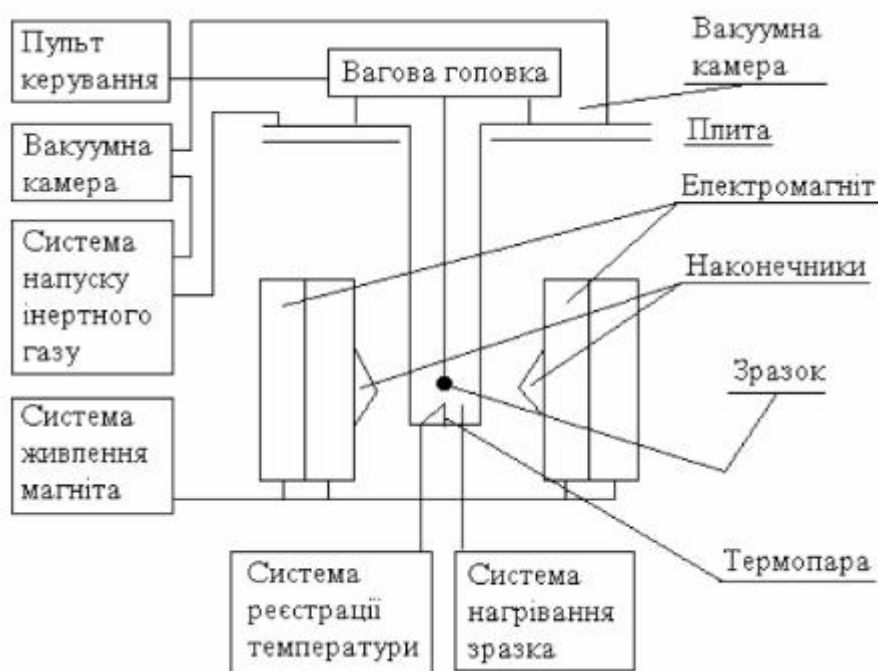


Рис. 2.1. Блок-схема автоматизованого магнітометра

2.4 Виконання апроксимаційних наближень експериментальних результатів.

Апроксимаційні наближення експериментальних результатів відповідними функціями типу (2.1), лінійна апроксимація, наближення Кюрі-

Вейса при обробці магнітних досліджень було виконано з використанням пакету Origin. Для цього використовувалися, як вбудовані функції, так і функції, що визначені для конкретних цілей. За точність апроксимаційних параметрів була використана точність відповідної апроксимації.

III. Результати та їх обговорення.

3.1. Особливості синтезу зразків.

Зразки для досліджень були синтезовані протягом різних часів та оксидів, частина з яких попередньо піддана термічній обробці. Температура синтезу для всіх зразків, за винятком О1, складала 1000 °С. Зразок О1 при цій температурі синтезовано лише останні 16 годин. Всі особливості синтезу та позначення зразків зведені в табл. 3.1.

Таблиця 3.1.

Позначення та режими синтезу зразків ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$.

Зразок	Час відпалу (год)	К-ть інтервалів	Стан порошків	Примітка
О1	45	8	Не відпалені порошки	20 годин – 920°C 9 годин – 985°C 6 годин – 1000°C
О24	47	4	Не відпалені порошки	1000°C
О32	32	3	CuO відпалений	1000°C
О35	16	2	CuO та MgO відпалені	1000°C
О36	16	2	CuO відпалений	1000°C

На основі досліджень рентгенівських спектрів було встановлено, що кількість води у порошках у вільному стані була не значною, проте, оксид магнію, крім власне MgO, містив і його гідроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$, що був результатом поступової взаємодії MgO з атмосферною вологою. Крім цього, порошок оксиду міді, крім CuO, містив оксид Cu_2O , що може бути результатом або розпаду CuO, або не повного окислення металічної міді, з якої отримано оксид. При відпалах при 850°C утворювалися чисті оксиди CuO та MgO.

3.2. Особливості структури синтезованих зразків.

Рентгенівські дифракційні картини синтезованих зразків ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ зображені на рис.3.1. Як видно, всі вони однотипні і в інтервалі кутів $(2\theta) = 30 \div 80^\circ$ утворені п'ятьма дифракційними максимумами. Такі максимуми були апроксимовані з використанням подвійної функції Лоренца, що враховує наявність в рентгенівському Сп випромінюванні складових α_1 та α_2 . За результатами такої апроксимації було одержано положення дифракційних максимумів, їх інтегральні інтенсивності та ширини на половині висоті.

За положенням дифракційних максимумів було проведено індексування спектрів у припущенні, що вони утворені при дифракції рентгенівських променів від кубічної структури. Для цього було утворено ряди відношень $(\sin\theta_i/\sin\theta_1)^2$ (θ_i – положення і-го дифракційного максимуму).

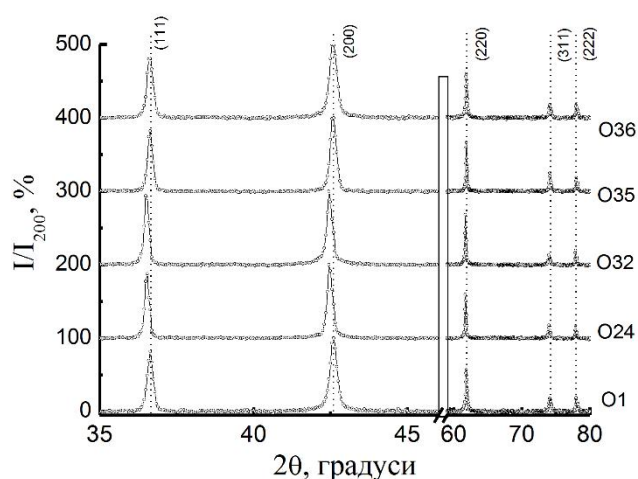


Рис. 3.1. Рентгенівські дифракційні картини синтезованих зразків ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ (прямокутник – область розриву по осі (2θ) , а права та ліва частина відносно розриву мають різні масштаби по куту (2θ) , кожен із графіків зсунуто на 100% по осі відносних інтенсивностей)

Виявилось, що ці відношення утворюють ряд: 1,00, 1,33, 2,67, 3,67, 4,00, що є частиною ряду, утвореного положенням дифракційних максимумів ГЦК структури. Індеси таких максимумів є рівними (111), (200), (220), (311), (222). Оскільки інтенсивність максимуму (111) є меншою, порівняно з інтенсивністю максимуму (200), то це є прикметою, що така структура є структурою типу

NaCl, тобто структура якою характеризується ВЕО складу $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ [1]. Така структура має просторову групу симетрії $Fm\bar{3}m$.

З наведених на рис.3.1 видно, що положення піків та їх форма відрізняються від зразка до зразка. Особливо це видно з лівої частини рис.3.1, в яку попадають максимуми (111) та (200). Перший з цих максимумів відноситься до індексів типу $(H+K+L)=2n+1$, і є надструктурним для структури типу NaCl, а другий – $(H+K+L)=2n$, тобто є структурним максимумом.

Параметри комірки, визначені за положенням дифракційних максимумів та індексами після уточнення методами Нейльсона-Райлі та МНК наведені в Таблиці 3.2. В цій же таблиці містяться ширини на половині висоті дифракційних максимумів (111) та (200), та відношення інтенсивностей цих максимумів I_{111}/I_{200} , одержані з апроксимації функцією Лоренца типу (2.1). Ці максимуми вибрані для аналізу, по-перше, через їх велику інтенсивність, порівняно з трьома іншими, а, по-друге, через невелику різницю в кутовому положенні, що призводить до незначної відмінності різних кутових множників, таких як, наприклад, температурний фактор тощо.

Таблиця 3.1

Структурні та магнітні параметри зразків ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$: параметри комірки, уточнені методом Нейльсона-Райлі та МНК a_p та $a_{\text{МНК}}$, відповідно, ширина дифракційних максимумів (111) та (200), відповідно w_{111} та w_{200} відношення інтенсивностей таких дифракційних максимумів, I_{111}/I_{200} , параметри апроксимації залежностей $\chi(T)$ рівнянням (3.1) та розраховані ефективні магнітні моменти μ_{eff} ($\mu_B/\text{іон}$) та μ_K ($\mu_B/\text{катіон}$).

Зразок	$a_p, \text{Å}$	$a_{\text{МНК}}, \text{Å}$ МНК	$w_{111},$ градуси	$w_{200},$ градуси	I_{111}/I_{200} %	$M,$ $\text{K} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{r}^{-1}$	T_c, K	μ_{eff}	μ_K
O1	4.2365(5)	4.2349(4)	0,174(9)	0,195(5)	74(1)	13463(100)	-188(5)	1,95	2,76
O24	4.2385(2)	4.2356(2)	0,116(11)	0,136(5)	77(6)	14243(124)	-249(6)	2,01	2,84
O32	4.2379(3)	4.2347(2)	0,124(7)	0,145(5)	85(4)	13401(101)	-182(5)	1,95	2,75
O35	4.2358(4)	4.2341(2)	0,136(7)	0,160(8)	69(4)	13094(207)	-192(10)	1,92	2,72
O36	4.2356(4)	4.2337(3)	0,175(8)	0,207(6)	72(3)	13466(132)	-176(6)	1,95	2,76

З наведених даних видно, що різниця параметрів комірки, уточнених двома методами, для всіх зразків лежить в межах $a = 4.237 \pm 2 \text{ \AA}$ при уточненні методом Нейльсона-Райлі та $a = 4.235 \pm 1 \text{ \AA}$. В літературі наведено параметри $a = 4.233 \text{ \AA}$ [13], $a = 4.2277 \text{ \AA}$ [14]. В той же час в [15] для параметру комірки нанокристалічних ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$, синтезованих різними методами піролізу, наведено значення $a = 4.2366 \text{ \AA}$, $a = 4.2346(1) \text{ \AA}$, $a = 4.2366(7) \text{ \AA}$, $a = 4.2349(0) \text{ \AA}$. Відпал при 1000°C зразка з початковою $a = 4.2366(7) \text{ \AA}$, призвів до зростання параметру комірки до $a = 4.23836 \text{ \AA}$. В той же час в цій же роботі [15] для параметру комірки чотирьох-катионного оксиду $(\text{Co},\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})\text{O}$ параметр комірки складає $a = 4.2332(1) \text{ \AA}$, $a = 4.2449(1) \text{ \AA}$, а після відпалу - $a = 4.23534(3) \text{ \AA}$, що лише дещо відрізняється від значення $a = 4.23836(5) \text{ \AA}$ для п'яти компонентного сплаву. Теоретична оцінка параметрів комірки, виконана в [15] дає значення $a_t = 4.235 \text{ \AA}$ для $(\text{Co},\text{Cu},\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})\text{O}$ і $a_t = 4.233 \text{ \AA}$ для $(\text{Co},\text{Mg},\text{Ni},\text{Zn})\text{O}$. Таким чином, параметр комірки не може бути тією фізичною величиною, що відображає структурні зміни за рахунок змін складу та умов одержання. Його використання, якщо і можливо, потребує досить прицезійного визначення, що при умові багатокомпонентності ВЕО практично не можливо, оскільки різні за розміром катіони вносять дисперсності у міжплощинні відстані, а, відповідно, і у дисперсність параметру комірки.

Іншим фактором, визначеним з дифракційних даних, є відношення інтенсивностей дифракційних максимумів (111) та (200). Перший з них є надструктурним для структури кам'яної солі, а другий – структурний. Як було показано в [16], це відношення досить сильно відрізняється (зазвичай є більшим) від “ідеального”; значення для структури кам'яної солі ($I_{111}/I_{200} = 67\%$ [16]), як при надлишку, так і при недостатці компонентів. Воно наближається до ідеального, коли вміст Mg, Co, Ni або Zn збільшується, а Cu

– зменшується. Проте, відмічається, що це відношення сильно визначається і термічною історією зразків з різними відхиленнями складу від ідеального.

Розглянемо серію досліджених зразків O1, O24, O32, O35 та O36. Серед цих зразків тільки зразок O35 може мати склад, близький до номінального (в ньому використано прекурсор з практично 100% вмістом MgO та CuO). Як видно з табл.3.2, відношення $I_{111}/I_{200} = 69(4)\%$, що досить близьке до ідеального. Для інших зразків одержано дещо більше значення, проте воно не перевищує 100%, як це має у випадку [16], коли для серій зразків загального складу $A_{0.20\pm 0.04}(BCDE)_{0.80\pm 0.04}O$ було одержано в деяких випадках (особливо при $A=Cu$) величину, що для деяких складів більша за 100%. Тому у зразках, у яких наявні попередньо не відпалені порошки MgO та CuO (O1 та O24), або не відпалений MgO (O32 та O36) слід очікувати зменшений вміст катіонів Mg^{+2} та збільшений вміст катіонів Cu^{2+} . Але ці відхилення від номінального місту будуть не значними (принаймні не перевищуватимуть 20%, як це було досліджено в [16]). Слід відмітити, що O1 та O24, а також O32 та O36, синтезовані з одних прекурсорів, але дещо за відмінними режимами (перш за все час та кількість інтервалів відпалу), тому слід очікувати, що одержані відношення інтенсивностей та інші параметри структури, одержані з дифракційних досліджень при умові незначного відхилення концентрацій компонентів від номінальної будуть визначатися, перш за все, режимами термообробки.

3.3. Дослідження магнітної сприйнятливості зразків.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$, досліджені методом Фарадея, зображені на рис.3.2. Як видно, значення χ для цих сплавів при кімнатній температурі для всіх зразків лежить становить $\chi_{300} = (25 - 27) \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$, а залежність $\chi(T)$ – це спадна, нелінійна залежність. Значення χ_{300} та вигляд залежності $\chi(T)$ вказують, що магнітна сприйнятливість може бути розглянута з точки зору залежності Кюрі-Вейса, тобто:

$$\chi = \frac{M}{T - T_c} \quad (3.1)$$

де M – параметр, що залежить від магнітного стану іонів та їх концентрації, T_c – температура Кюрі.

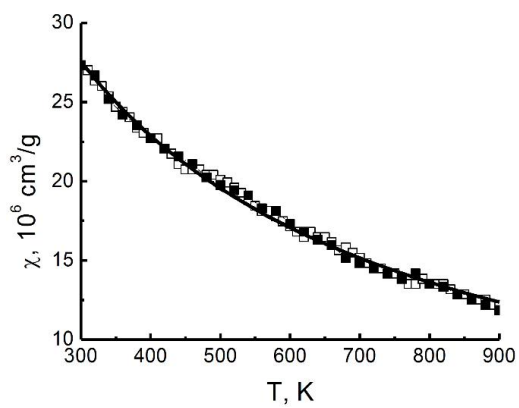
Крім цієї особливості, слід звернути увагу, що крива $\chi(T)$, одержана при нагріванні (світлі значки), співпадає з кривою $\chi(T)$ при охолодженні (чорні значки). Це вказує на те, що ніяких фазових перетворень під час вимірювань до 900 К у зразках не відбуваються.

Результат апроксимації залежностей рівнянням (3.1) зображено на рис.3.1, а-д суцільними лініями, а параметри апроксимації M та T_c – наведені в таблиці 3.2. З цих даних видно, що T_c є від'ємною, тобто така температура відповідає температурі Кюрі переходу антиферомагнетика в парамагнітний стан. Такий результат добре узгоджується з результатами робіт [10,17], відповідно яким ВЕО складу $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ є антиферомагнетиком з температурою Нееля, що за даними роботи [17] складає $T_c = 113\text{К}$, а за даними роботи [10] – $T_c = 120\text{К}$. Відповідно результатам аналізу парамагнітної частини залежностей $\chi(T)$, проведеному в [10], температура Кюрі складає $T_c = -245\text{К}$, що добре узгоджується з T_c лише зразка О24, проте більша за абсолютною величиною температур Кюрі інших зразків.

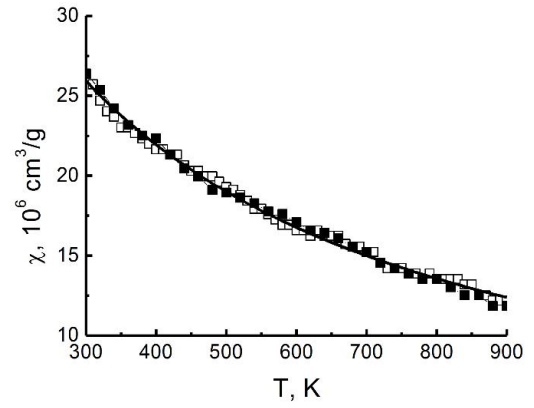
У рівнянні (3.1) вираз для параметра M пов'язаний з ефективним магнітним моментом, що приходить на атом (або іон, як в нашому випадку) за рівнянням:

$$M = N_A \mu_{eff}^2 / (3k) \quad (3.2)$$

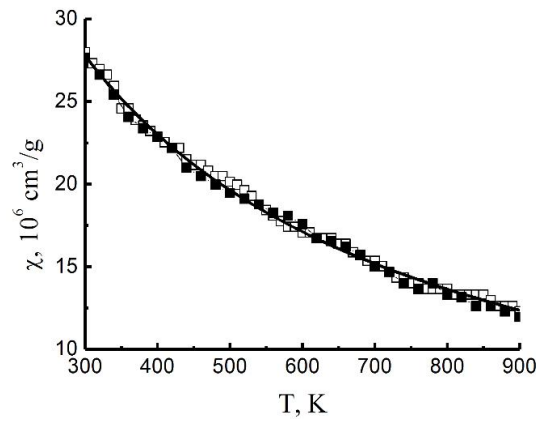
де μ_{eff} - ефективний момент на атом сплаву, k та N_A - стала Больцмана та число Авогадро, відповідно.



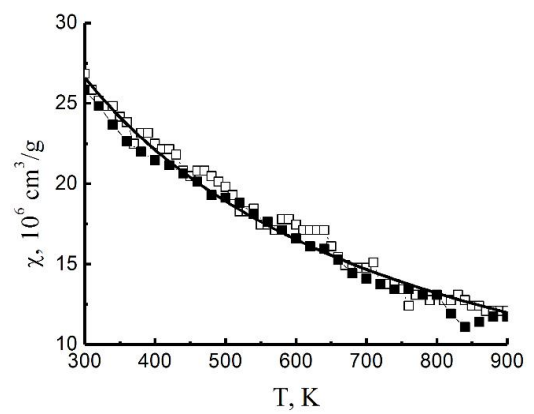
а



б



в



г

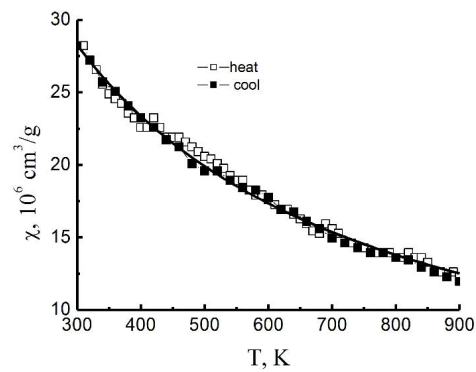


Рис. 3.2. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ зразків О1 (а), О24(б), О32 (в), О35 (г) та О36 (д). Світлі значки – вітка нагрівання, темні – охолодження, суцільна лінія – апроксимація залежностей рівнянням (3.1).

Використання виразу (3.2) та припущення, що склад для всіх зразків є рівний $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$, тобто однаковий для всіх зразків, дозволяє оцінити величину μ_{eff} . Відповідні величини μ_{eff} для кожного із зразків наведені в таблиці 3.2.

Досить добре відомо, що у складних системах, що містять декілька типів носіїв магнітних моментів, в парамагнітному стані ефективний магнітний момент буде визначатися за виразом:

$$\mu^2 = \sum_i c_i \mu_i^2 \quad (3.3)$$

де μ_i – магнітний момент i -го іону, а c_i – його атомна концентрація.

Якщо розглядати ВЕО, як такий, що складається з катіонної системи та аніонної системи ($i=K$ або A) з концентраціями $c_i = 0.5$, та вважати, що аніон, кисень, не несе магнітного моменту, то тоді з рівняння (3.3) можна досить легко знайти середній магнітний момент, що припадає на катіон ($\mu_K = \mu_{eff} \cdot 0.5^{-1/2}$). Відповідні значення μ_K наведені в таблиці 3.2. В той же час, в [10] цій величині відповідає значення $\mu = 2,95\mu_B$, що більше за всі значення μ_K , які містяться в таблиці 3.2, але, як і для T_C , $\mu_K = 2,84\mu_B$ зразка O24 є найбільш близьким до значення $\mu = 2,95\mu_B$. З іншої сторони, оцінка μ_K при умові, що локалізовані магнітні моменти обумовлені іонами Co^{2+} з електронною конфігурацією $3d^7$ ($S=3/2$), Ni^{2+} - $3d^8$ ($S=1$) та Cu^{2+} ($S=1/2$) та магнітними моментами $\mu_{Co}=4.94\mu_B/\text{Co}$, $\mu_{Ni}=2.83\mu_B/\text{Ni}$ та $\mu_{Cu}=1.73\mu_B/\text{Cu}$, відповідно, з рівними концентраціями $c=0,2$ дасть нам величину магнітного моменту, що визначиться з рівняння $\mu_{calc} = (0.2 \cdot 1.73^2 + 0.2 \cdot 2.83^3 + 0.2 \cdot 4.94^2)^{1/2} \mu_B = 2.66\mu_B / \text{катіон}$ [10]. Ця оцінка більше відрізняється від значення $\mu = 2,95\mu_B$, проте є ближчою, ніж одержані значення μ_K .

Значення T_C та μ , можуть визначатися не тільки складовими, але і структурними параметрами. Наприклад, T_C визначається силами обмінних взаємодій. Останні досить сильно залежать від відстані, тому можна було б очікувати і кореляцію між параметрами комірки та флуктуаціями

міжплощинних віддалей (ширина максимуму) і T_c . Нажаль, ніяких кореляційних особливостей між структурними параметрами, що містяться в таблиці 3.2 та магнітними параметрами не було встановлено.

Найбільш ймовірно, що відмінність між μ_{calc} та експериментальними результатами, а також експериментальних результатів між собою, може бути обумовлена різним зарядовим станом іонів. Для прикладу, іон Cu^{1+} вже має нульовий магнітний момент, а іон Co^{3+} буде характеризуватися більшим магнітним моментом $\mu_{Co} = (5.0 - 5.5)\mu_B/Co$. Що, цілком зрозуміло, повинно враховуватися при оцінках за рівнянням (3.3). Виникнути такі зарядові стани іонів можуть виникати, наприклад, при наявності включень інших фаз, що не виявляються рентгнівською дифракцією, виникненням кисневих дефектів, що не приймаються до уваги. Цілком зрозуміло, що це все буде визначатися не тільки вмістом того, чи іншого компонента, але і визначатися режимами обробки того чи іншого об'єкту. Нажаль, проведені дослідження не дають змогу встановити конкретну причину цього.

ВИСНОВКИ.

1. Методами рентгенівської дифракції досліджено вплив прекурсорів на особливості структури високо-ентропійного оксиду $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. Показано, що параметр комірки досить слабо відображає зміни складу, обумовлені не значним відхиленням вмістів катіонів міді та магнію.
2. Відношення інтенсивностей структурних та надструктурних дифракційних максимумів при малих відхиленнях концентрацій катіонів від номінального досить чутливим є не тільки до величин та кого відхилення, але і до режимів термообробки.
3. Дослідження температурної залежності магнітної сприйнятливості ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ показує, що вона може бути описана залежністю Кюрі-Вейса з температурою Кюрі, що відповідає антиферомагнітному впорядкуванню (є від'ємною).
4. Аналіз залежностей $\chi(T)$ дозволив встановити, що магнітний момент в першому наближенні може розглядатися з точки зору наявності локалізованих магнітних моментів на іонах Co^{2+} , Cu^{2+} та Ni^{2+} . Проте, більш їх точне значення та температура Кюрі будуть залежати від структурного(их) стану(ів), що утворюються при умові різних режимів синтезу та відхилень концентрацій компонентів від рівноважних.

Список використаних джерел

1. C. M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeggh, E. C. Dickey, D. Hou, J. L. Jones, S. Curtarolo, J.-P. Maria, Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* 2015, 6, 8485.
2. G. N. Kotsonis, C. M. Rost, D. T. Harris, and J. P. Maria, *MRS Commun.* **8**, 1371 (2018). <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.184>
3. Sarkar A, Wang O., Schiele A., Reda Chellali M., Bhattacharya S.S., Wang D., Brezesinski T., Hahn H., Velasco L., Breitung B. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties// *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806236 – 9P
4. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*, Butterworth-Heinemann, London 2014.
5. Yeh J.W. 2006 Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci Mater* 31(6) 633–648.
6. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
7. Biesuz, M., Spiridigliozzi, L., Dell'Agli, G. et al. Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn)O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods. *J Mater Sci* 53, 8074–8085 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2168-9>
8. 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.
9. Meisenheimer, P.B., Kratochil, T.J. & Heron, J.T. Giant Enhancement of Exchange Coupling in Entropy-Stabilized Oxide Heterostructures. *Sci Rep* **7**, 13344 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13810-5>
11. Marco Polo Jimenez-Segura, Tomohiro Takayama, David Bérardan, Andreas Hoser, Manfred Reehuis, Hidenori Takagi, and Nita Dragoie, Long-range magnetic ordering in rocksalt-type high-entropy oxides *Appl. Phys. Lett.* 114, 122401 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5091787>

11. D. Bérardan , S. Franger , D. Dragoë , A. K. Meena and N. Dragoë , Phys. Status Solidi RRL, 2016, 10 , 328 —333
12. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский – Москва: Наука, 1971. 1032 с.
13. Qingsong Wang, Abhishek Sarkar, Di Wang, Leonardo Velasco, Raheleh Azmi, Subramshu S. Bhattacharya, Thomas Bergfeldt, Andre Du`vel, Paul Heitjans, Torsten Brezesinski, Horst Hahn, Ben Breitung, Energy Environ. Sci., 2019, 12, 2433
14. David Bérardan, Sylvain Franger, Diana Dragoë, Arun Kumar Meena, and Nita Dragoë ICMMO (UMR 8182 CNRS), Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay, France
15. A. Sarkar, et al., Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides, J Eur Ceram Soc (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.018>
16. D. Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoë, ICMMO (UMR 8182 CNRS), Université Paris-Sud, Université Paris-Saclay, 91405, Orsay, France
17. 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., Chemistry of Materials **2019** 31 (10), 3705-3711; 10.1021/acs.chemmater.9b00624