

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 (CoCuNiMgZnTi)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
Волинець Микита Андрійович

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

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК _____

АНОТАЦІЯ

Волинець М.А. Дослідження особливостей формування високоентропійних фаз у системі (CoCuNiMgZnTi)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: д.ф.-м.н., проф. Семенько М.П., професор кафедри фізика металів.

Методом додавання оксиду TiO_2 до системи $CoCuMgNiZnO$, як додаткового компонента системи, так і компонент заміщення було виявлено, що однофазна структура ВЕО не утворюється. Показано, що при додаванні оксиду титану TiO_2 до системи $CoCuMgNiZnO$ різними способами однофазна структура ВЕО не утворюється. Основними фазами після синтезу є фаза ВЕО зі структурою кам'яної солі та фаза типу шпінелі з параметром, що наближено вдвічі більший за параметр попередньої структури. Було показано, що Ti в досліджених системах не може мати стан катіону Ti^{2+} , що є необхідним для формування структури однофазного ВЕО зі структурою кам'яної солі. Досліджено температурну залежність магнітної сприйнятливості систем $ВЕО+TiO_2$. З параметрів такої залежності встановлено, що системи можуть мати антферромагнітне впорядкування, типове для структури $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$.

Ключові слова: ентропія, ентальпія, Високоентропійні оксиди, Високоентропійні сплави, Високоентропійні матеріали.

SUMMARY

Volynets M. A. Research of features of formation of high-entropy phases in the system (CoCuNiMgZnTi) O. master's Degree work in the specialty 104 physics and astronomy of the educational program Physics of nanostructures in metals and ceramics-Taras Shevchenko national University of Kyiv, faculty of physics, Department of metal physics, - Kiev-2020.

Scientific supervisor: doctor of science, Professor, Semenko M.P., Professor of the Department of metal Physics.

By adding TiO_2 oxide to the CoCuMgNiZnO system, both as an additional component of the system and as a replacement component, it was found that a single-phase PEO structure is not formed. It is shown that when adding TiO_2 titanium oxide to the CoCuMgNiZnO system in different ways, the single-phase structure of HEO is not formed. The main phases after synthesis are the HEO phase with the rock salt structure and the spinel-type phase with a parameter approximately twice as large as the parameter of the previous structure. It was shown that Ti the studied systems cannot have the state of the Ti^{2+} cation, which is necessary for the formation of the structure of a single-phase HEO with the structure of rock salt. The temperature dependence of the magnetic susceptibility of $\text{HEO}+\text{TiO}_2$ systems is studied. From the parameters of this dependence, it is established that the systems can have an anti-magnetic improvement typical of the structure $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$.

Keywords: entropy, enthalpy, high-Entropy oxides, high-Entropy alloys, high-Entropy materials.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	1
РОЗДІЛ 1. Теоретичний аспект роботи.....	3
1.1. Принцип високої ентропії та типи високоентропійних сполук.	3
1.2. Високоентропійні оксиди.	6
1.3. Структурні особливості ВЕО ($\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}$)О та ефекти фазової стабілізації	9
РОЗДІЛ 2. Методика експерименту.	13
2.1. Схема заміщення елементів та позначення зразків.	13
2.2. Приготування зразків.	13
2.3. Рентгенівські дослідження та первинна обробка дифрактограм.	14
2.4. Фазовий аналіз.	15
2.5. Методика вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості.	16
РОЗДІЛ 3. Результати експерименту та їх аналіз	18
3.1. Синтез ВЕО (CoCuMgNiZn)О.....	18
3.2. Синтез зразків системи (CoCuMgNiZnTi)О... Ошибка! Закладка не определена.	
3.2. Синтез зразків системи (CoCuMgNiZnTi)О.....	20
3.3. Дослідження магнітної сприйнятливості синтезованих систем.....	22
Висновки	27
Література	28

ВСТУП

Високоентропійні оксиди (ВЕО) – це представник принципово нового класу матеріалів, в якого задана структура утворюється внаслідок впливу ентропійного внеску. Суть такого впливу полягає в зростанні ролі ентропії при збільшенні кількості компонент у системі. Якщо такий вплив буде перевищувати параметри інших взаємодій, то це призводить до формування нової структури, що практично повністю нехтує симетрією параметрів взаємодій, які визначають структуру кожного з компонент.

Відомо, що найбільше значення ентропії визначається не тільки кількістю складових, але й їх вмістом, і найбільша її величина досягається у випадку рівних складів. Тому, як і перші високоентропійні матеріали, матеріали, що використовують цей принцип, у ВЕО кожна з компонент, що утворює такий комплексний оксид, має вміст, що близький до еквікомпонентного.

Нажаль, кількість представників ВЕО на сьогодні не велике, а принцип ентропійності не завжди призводить до бажаного результату, що слідує як із такої незначної кількості цих матеріалів, так і тих досліджень, що проведені для їх пошуку.

Крім цього, як показують дослідження властивостей таких матеріалів, вони можуть бути досить унікальними і перспективними для використання. Серед них виявилися і магнітні властивості, які досить мало досліджені для представників цього класу. Зокрема, ВЕО $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ виявляє антиферромагнітне впорядкування, що досить є не звичним для такого складу.

Один з методів пошуку нових матеріалів є метод введення додаткового до основного складу компоненту. Результат такого впливу дає можливість встановити фізичні механізми, що визначають особливості структурно-фазового стану, та роль таких механізмів у формуванні властивостей.

Мета даної роботи було дослідити вплив оксиду Ti на фазовий склад ВЕО у системі $(\text{MgCoNiCuZnTi})\text{O}$ та дослідити магнітні властивості утворених систем.

Титан був вибраний в якості додаткового компоненту через незначну розмірну відмінність з іншими компонентами, і, хоч і має основний валентний стан 4+, але може реалізувати велику кількість валентних станів.

РОЗДІЛ 1. Теоретичний аспект роботи.

1.1. Принцип високої ентропії та типи високоентропійних сполук.

Щодня йде неперервна боротьба за отримання нових матеріалів з новими характеристиками та не менш значеними властивостями. Кардинально нові розробки матеріалів, які дають змогу використовувати можливість контролю конфігураційної ентропії на фазову стабільність, яка була встановлена за відкриттям Високоентропійних сплавів (ВЕС) [1,2]. Всього лиш п'ять років тому, номенклатура Високоентропійних матеріалів (ВЕМ) збільшилась, після отримання різних за хімічною природою неметалічних матеріалів, так як : оксиди, нітриди, сульфіді, бориди, карбіді, що розширило можливості розробки матеріалів з використанням Високоентропійного принципу[3-7]. Високоентропійні оксиди (ВЕО) є найбільш вивченими серед матеріалів с неметалічною природою, серед яких, на сьогоднішній день, виділяють декілька підгруп. Дослідження нових класів матеріалів, такі як (ВЕО), призвело до неочікуваних результатів в багатьох областях, що відкривають нові можливості практичного використання для різних не лише наукових, а й технологічних цілей. ВЕМ, особливо ВЕС і оксиди, з роками набули значної зацікавленості завдяки своїми унікальними адаптаційними властивостями так і унікальними структурними характеристиками.

Основна ідея концепція ентропійної стабілізації базується на стабілізуванні однофазної кристалічної структури збільшенням конфігураційної ентропії, або так званої ентропії змішування, (S_{mix}), системи. Саме завдяки відкриттю ВЕСів стало можливим визначати формування різного роду матеріалів конфігураційної ентропії [1,2].

Згідно з основною ідеєю термодинамічного уявлення про ентропію, її конфігураційна частина для системи, що містить N компонентів, буде матиме вигляд (для 1-го моля) [9,10]:

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

де c_i – концентрація i -го компоненту.

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

Максимальну величину (1.1) добудеться лише у випадку рівних концентрації (еквіатомних або еквімолярних) і для N – компонентної буде надавати вигляд:

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

Саме в такому випадку використовується для пояснення особливостей формування ВЕСів.

У випадку ж високоентропійних оксидів, неупорядковане впорядкування по однакових положеннях спостерігається лише для катіонної системи, в той час як аніони (іони кисню O^{2-}) займають лише свої, аніонні положення в ґратці. Згідно [11], схоже для рівняння (1.1) (або те ж само, що і (1.2)) конфігураційна складова ентропії для ВЕО набувати вигляд:

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

де окремо розглянуті катіонні (К) та аніонні (А) складові, де C_i та C_j являють собою молярну частку елементів, присутніх в катіонному і аніонному ділянках відповідно, а R – універсальну газову постійну. Для ВЕО внесок аніонної ділянки, як очікується, матиме лише незначний вплив на S_{config} , враховуючи, що тільки один аніон присутній (тобто вплив можливих кисневих вакансій не враховується). S_{config} в твердому розчині N -компонентів (з $N = 2, 3, 4$ або 5) в залежності від мольної частки N -го компонента [1] можна спостерігати, що S_{config} збільшується з додаванням більшої кількості елементів в задану систему. Крім того, S_{config} досягає максимуму, коли всі елементи присутні в еквіатомних фракціях.

В тому випадку, якщо аніонні складові зайняті лише однією складовою (O^{2-} , як це має місце у ВЕО $(MgCoNiCuZn)O$), то внесок аніонної складової буде рівний нулеві ($M=1$), тому ентропія змішування буде визначатися переважно катіонною складовою.

Відповідно до емпіричної класифікації, що була введена в [12] для високоентропійних сплавів розглядають три типи матеріалів за ступенем ентропійності, введеної Мурті [13]. Матеріали з $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$ можна віднести до високо ентропійних, 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. Кількість останніх є досить значною, але щодо справедливості такої класифікації до ВЕО та інших високоентропійних матеріалів, то через їх незначну кількість її перевірити важко. Однак ряд досліджень вже показав, що цей критерій ($S_{\text{config}} \geq 1,5 R$) не гарантує утворення однофазного матеріалу.[6,7] У багатьох випадках, проте в більшості досліджень багатокомпонентних навколоекваатомних систем зазвичай використовується термін "висока ентропія", оскільки існує гарантоване збільшення S_{config} (відповідно до рівняння ентропії Больцмана (1.3)) з додаванням більшої кількості елементів [2,5,6,8,14-17].

Однак, незалежно від її величини, для всіх матеріалів умова високої ентропії, є лише необхідною умовою. В основному формування високоентропійних сплавів, та загалом і всіх інших високоентропійних матеріалів, обумовлена цілою низкою факторів. Насамперед, відповідно цілому ряду робіт (див. наприклад [9, 10, 12]) формування високентропійних сплавів обґрунтовується на основі термодинамічного критерію. Згідно з яким існування тої чи іншої фази в системі визначається її термодинамічними потенціалами. Скажімо, потенціал Гіббса визначається двома основними складовими:

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

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

Незважаючи на те, що у складовій ентропії та ентальпії і слідувало б врахувати інші внески (деформаційний, магнітний та інші), однак лише при врахуванні конфігураційних складових цей вираз набуде вигляду (залежність вільної енергії перемішування ΔG від ентальпії перемішування (ΔH_{mix}) і ентропії перемішування (ΔS_{mix}):

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

В першому наближенні ентальпійний доданок залежить тільки від типу складових і практично не залежить від температури. Залежно від складу він може набувати як додатні так і від'ємні значення. Цілком зрозуміло додатна величина $(\Delta H)_{mix}$ однозначно означатиме термодинамічну не вигідність того чи іншого стану (в нашому випадку стану твердого розчину) і система повинна перейти до більш вигідного стану (або станів) з від'ємною величиною ΔH (не обов'язково стану або станів твердих розчинів).

Другий доданок у виразі (1.5) є від'ємним і залежить від температури. Тому, цей доданок при збільшенні T понижує внесок $(\Delta H)_{mix}$ і навіть при додатній цій величині при досить високій T , може виникнути ситуація, що $|(\Delta H)_{mix}| < T(\Delta S)_{mix}$, тобто ΔG набуде від'ємного значення і система (в даному випадку розглядається твердий розчин) стає термодинамічно вигідною.

Якщо (1.5) дає можливість більш менш адекватно пояснити термодинамічну стабільність ВЕСів, то її застосування для пояснення утворення ВЕО на сьогодні ще не підтверджено. Обумовлено це, перш за все, малою кількістю синтезованих ВЕО (та інших ВЕМ), а, по-друге, складністю проведення оцінок величини $(\Delta H)_{mix}$ для оксидів. У випадку ВЕСів ця величина оцінюється за ентальпіями подвійних металічних систем, в той 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.

Але, на сьогодні достеменно 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.

Високоентропійні оксиди-це новий клас матеріалів, відкритий у 2015 році, одними із перших, Rost et al. [3] відкрили принципово нові можливості 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. Склад такого ВЕО є $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$. Завдяки дослідженню рентгенівською дифракцією структури такого складу показало, що дифракційна картина, не зважаючи на таку велику кількість компонентів, відповідає структурі кам'яної солі NaCl (або структурі B1) [3,8,13]. Детальніше це питання було розглянуто в окремому розділі, зокрема тут було лише відмічено, що рентгенівські та інші типи структурних досліджень показують, що аніонні позиції в цій структурі однорідно займаються лише іонами кисню, а катіонні – металічними іонами. Ні заміщенням катіонами аніонних позицій, ні якогось впорядкованого розміщення катіонів 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 явно виражені високо-ентропійні ефекти через багатоконцентність елементів, значно розширилась. Таким чином серед них можна виділити ВЕО зі структурою флюориту, яка утворена з 5-ти і більше катіонів та кисню [17-21]. 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-ВЕО.

В цих двох типах кристалічних структур, відповідно R-ВЕО так F-ВЕО, катіони та аніони займають однакові положення. Проте, на сьогоднішній день відомі типи ВЕО в яких заповнення різних за положенням, а відповідно і за координацією, катіонних положень може призвести до реалізації високоентропійного ефекту. Такими ВЕО є багато компонентні оксиди, що утворюють структури типу перовскію (PE-ВЕО) та шпінелі (SP-ВЕО), в яких існують різні катіонні положення. У випадку PE-ВЕО [22-24], 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) [22,24], $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{FeO}_3$ 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 А зайнято 5-ма катіонами) [23]. Крім цих PE-BEO були синтезовані і 10-ти компонентні BEO $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ [23], в яких багатоконцентне заміщення здійснено як по положенням А, так і В. Склад SP-BEO є $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})_3\text{O}_4$ [25], як і для PE-BEO, для такого типу структури також властиві різні катіонні положення.

Типи конкретних кристалічних структур, що на сьогодні властиві структурам

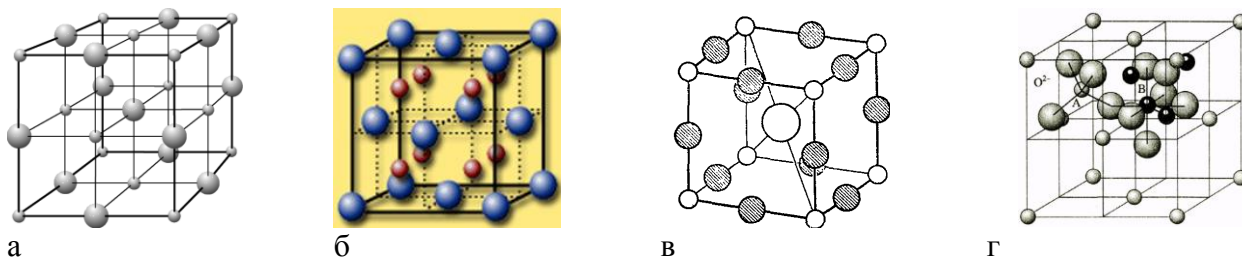


Рис.1.1 Кристалічні структури кам'яної солі (а), флюориту (б), перовскіту (в) та шпінелі (г)

BEO, зображено на рис.1.1 [26].

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 $\text{Fm}\bar{3}m$.

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, $\text{Fm}\bar{3}m$.

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 $\text{Pm}\bar{3}m$, 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. Структурні особливості ВЕО ($Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}$)О та ефекти фазової стабілізації .

Рентгенівські дослідження ВЕО ($Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}$)О (R-ВЕО) та відповідний аналіз є на користь однофазної структури кам'яної солі цих матеріалів [3,8,27]. Основним фактором, що стабілізує таку, є експериментальне дослідження, що встановлює розклад структури кам'яної солі ВЕО при відпалі при 750°C [1] та її оборотне відновлення при відпалі при 1000°C . Таке оборотне відновлення підтверджується і калориметричними даними, що виявляють ендотермічне оборотне перетворення в такому випадку [3,28]. Теоретичне моделювання, виконане в [28] методом модекулярної динаміки, показує, що основний фактор стабілізації неупорядкованої структури в R-ВЕО є ентропійний, зокрема, утворення чотирьох компонентних похідних із складових R-ВЕО якщо і можливо, то при досить високій T (понад 3000 K). Експериментально встановлений параметр комірки R-ВЕО складав $0,4236\text{ нм}$ [29].

Первинні дослідження по ВЕО зосередилися на системах зі структурою кам'яної солі, що складається тільки з однієї ділянки Вікоффа для катіонів.[3]

Перша досліджена нами система цього класу матеріалів була $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ [3] і для простоти тут її називають кам'яно-сольовий тип ВЕО (R-ВЕО). Рентгенівські дифракційні (XRD) вимірювання на R-ВЕО і відповідний структурний аналіз підтвердили кристалізацію однофазної структури кам'яної солі, як показано на рис. 2b. [3,14,30].

Діапазон ВЕО з тих пір розширився і включає в себе однофазну структуру флюориту, отриманий в результаті включення п'яти (або більше) еквіатомних катіонів, в основному рідкоземельних елементів, тут називається флюоритовим типом ВЕО (F-ВЕО), однак і R-ВЕО, і F-ВЕО містять тільки один сайт Wyckoff для катіонів. Таким чином, формування однофазних перовскітових матеріалів на основі ВЕО (PE-ВЕО) і шпінелевих матеріалів на основі ВЕО (SP-ВЕО) було важливим доказом того, що ця концепція проектування може бути поширений на структури з декількома катіонними ділянками.[13,14] на рис.2с показані два однофазних орторомбічних PE-ВЕО з 6 і 10 катіонами,[14] 6-катіон PE-ВЕО, $(\text{Gd}_{0.2}, \text{La}_{0.2}, \text{Nd}_{0.2}, \text{Sm}_{0.2}, \text{Y}_{0.2}) \text{MnO}_3$, показує можливість стабілізації декількох катіонів а-ділянок в орторомбічній структурі при термообробці вище 900 °С. 10-катіон PE-ВЕО, $(\text{Gd}_{0.2}, \text{La}_{0.2}, \text{Nd}_{0.2}, \text{Sm}_{0.2}, \text{Y}_{0.2}) (\text{Co}_{0.2}, \text{Cu}_{0.2}, \text{Ni}_{0.2}, \text{Mg}_{0.2}, \text{Zn}_{0.2}) \text{O}_3$, з іншого боку, ілюструє можливість утворення хімічно складного ВЕО, в якому як А-, так і В-ділянки заповнені декількома катіонами, і всі складові елементи рівномірно розподілені на відповідних ділянках.

Один важливий фактор впливає на конфігураційну ентропію це локальна структура ВЕО, так як будь-який тип кластеризації або сегрегації елементів призведе до зменшення числа можливих мікростатій, тим самим знижуючи загальну ентропію.[2] На рис. 2e показано зображення просвічує електронної мікроскопії високого дозволу (HR-ТЕМ) поряд з дифракцією електронів в обраній області [27]. Добре виражені межі решітки та результати SAED вказують на відсутність локальної кластеризації (вторинних фаз), що узгоджується з результатами XRD, що підтверджують фазову чистоту матеріалу. Відповідні карти розподілу елементів отримані при скануванні Енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії(рис 2f) демонструють однорідність R-ВЕО навіть на нанометровому

масштабі.[3,29] Послідовні результати були отримані для інших ВЕО, таких як F-ВЕО і PE-ВЕО.[6,19,27] Розширені дослідження тонкої структури поглинання рентгенівського випромінювання (EXAFS) на R-ВЕО (рис. 2g) припускають випадковий розподіл елементів в кристалічній решітці, внаслідок того, що локальна хімічне середовище для всіх катіонів виявляється майже однаковою.[3,27] Сукупність цих результатів підтверджує однофазну природу і статистичний розподіл катіонів в конкретній підрешітці.

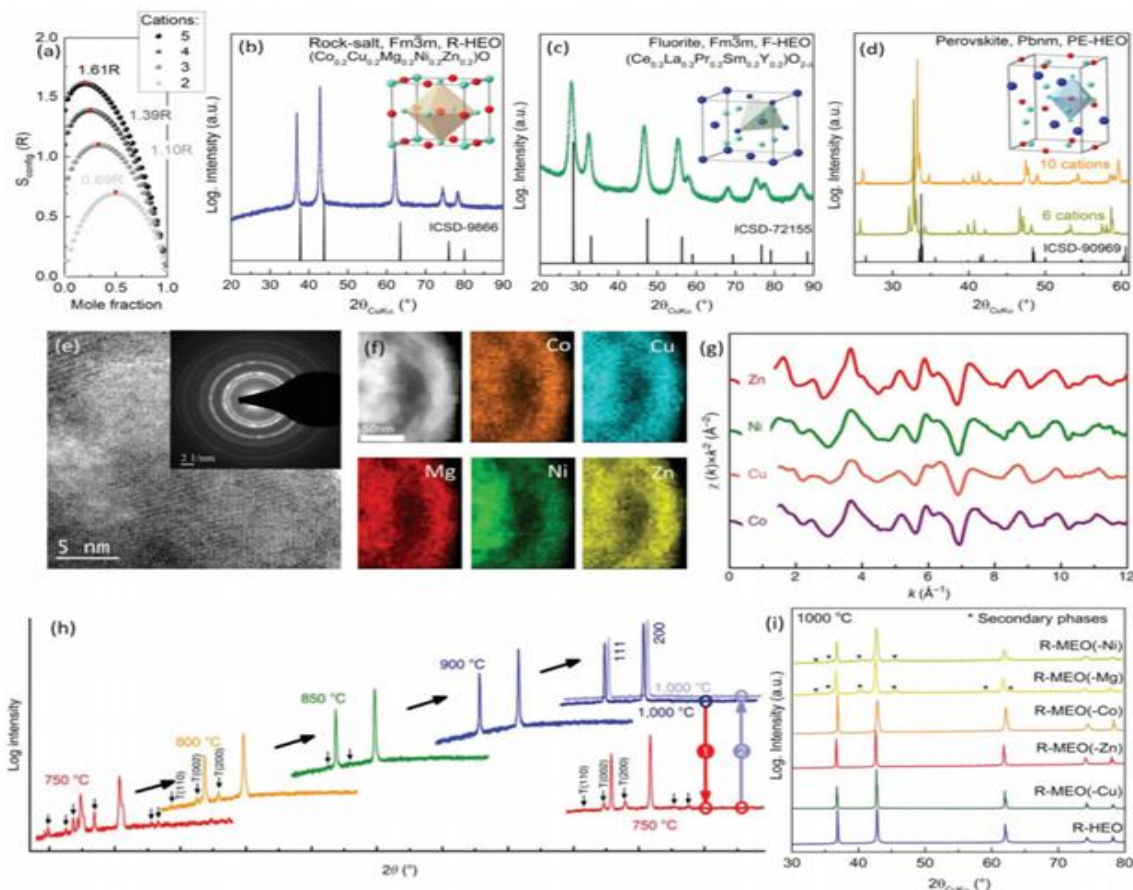


Рис. 1.2. а) залежність конфігураційної ентропії від числа елементів; б) R-ВЕО; с) F-ВЕО; D) PE- ВЕО; е) HR-ТЕМ зображення і SAED шаблон ВЕО ф) зображення стовбура і карти розподілу елементів, що вказують на хімічну однорідність R-ВЕО; г) випадковий розподіл катіонів з EXAFS. h) оборотне фазове перетворення як показник ефекту стабілізації ентропії. і) рентгенівські патерни різних типів.

Ефект фазової стабілізації з переважанням ентропії в ВЕО продемонстрований набором контрольованими експериментальними результатами, отриманих при термообробці ВЕО на різному інтервалі температури[1,11,13]. В

багатьох випадках, наприклад, $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})$ або $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, система підлягає оборотному фазовому перетворенні із однофазного твердого розчину у багатофазну суміш при відносно низьких температурах[1,13,19,31]. R-ВЕО (рис 1h), змішувані структури кам'яної солі спостерігається при нагріванні системи до температури 750 °С[3]. Однофазний стан встановлюється при послідовному нагріванні при T 1000°С. Оборотно перетворення такого типу підтримується концепція фазової стабілізації з перевагою ентропії, оскільки при більш низьких температурах $T\Delta S_{\text{mix}}$ може бути недостатньо великим, для компенсації ентальпійно роздільних фаз. Ось чому, системи, котрі демонструють таку поведінку, наприклад, $(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$, можна класифікувати, як ентропійно-стабілізовані, що є важливим фундаментом для ВЕО. Дане оборотне фазове перетворення додатково підтверджується даними по колOMETрії для R-ВЕО, які в котре вказують на ентропійний ефект структурної стабілізації, оскільки перетворення із більш сприятливої по ентальпії багатофазної суміші до однофазного ентропійно-стабілізованого матеріалу носить ендотермічний характер[1, 25, 32]. Таке оборотне фазове перетворення при циклічній термообробці не спостерігається для багатьох ВЕО, наприклад, $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})$ або $(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$ та інші[17, 18]. Збереження однофазної решітки в таких випадках можна віднести до утворення термодинамічно сприятливої структури, так як ΔH_{mix} є негативним. Тому ΔG_{mix} буде нульовим або від'ємним и вплив $T\Delta S_{\text{mix}}$ буде мінімальним.

РОЗДІЛ 2. Методика експерименту.

2.1. Схема заміщення елементів та позначення зразків.

За основу для досліджень було взято ВЕО складу $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$. Для зручності склад такої системи будемо позначати R. Оскільки така система призводить до формування однофазного ВЕО, то ця ж літера позначає і фазу типу кам'яної солі не тільки для такого складу, а і для інших складів, що досліджені в роботі.

Дослідження впливу Ti на шляхом введення його до системи з вмістом, що відповідав еквіатомному вмісту кожного з компонент. В цьому випадку було досліджено систему $(\text{CoCuMgNiZnTi})\text{O}$, що позначається як (R+Ti). В цій системі Ti вводився до складових R таким чином, щоб його вміст був рівний з атомним вмістом інших катіонів. В інших 5-ти досліджених системах Ti вводився шляхом повного заміщення певного катіона R-ВЕО. Відповідні системи та їх позначення виглядає наступним чином

- $(\text{TiCuMgNiZn})\text{O} - (\text{R-Co+Ti})$
- $(\text{CoTiMgNiZn})\text{O} - (\text{R-Cu+Ti})$
- $(\text{CoCuTiNiZn})\text{O} - (\text{R-Mg+Ti})$
- $(\text{CoCuMgTiZn})\text{O} - (\text{R-Ni+Ti})$
- $(\text{CoCuMgNiTi})\text{O} - (\text{R-Zn+Ti})$.

2.2. Приготування зразків.

Зразки для досліджень були виготовлені у вигляді порошків звичайним методом твердофазного синтезу.

Для виготовлення потрібного складу проводилися попередні розрахунки з урахуванням необхідного відношення катіонів у відповідному складі. Для цього використані оксиди з чистотою не гірше 99.99%: CoO, CuO, MgO, NiO, ZnO та TiO₂.

Маса наважки в сумі 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.

Після зважування порошок перетирався в агатовій ступці для досягнення рівномірного розподілу компонент та подрібнення матеріалу (щонайменше протягом 15 хв). Після цього порошок засипався в посудину оксиду алюмінію і відпалювався. Відпал проводили на повітрі в печі типу СНОЛ з можливістю автоматичної підтримки температури. Досягнення необхідного часу відпалу здійснювалося шляхом накопичення відпалів з інтервалами 4-8 годин. Завантаження зразків проводилось в піч, розігріту до режимної температури. Після кожного відпалу зразок гартувався до кімнатної температури та перетирався в ручну в агатовій ступці.

Після кожного інтервалу з одержаного матеріалу відбирався тестовий зразок для рентгенівських досліджень. Час синтезу рахувався як сума часів протяжності кожного інтервалу і складав 30 годин і більше.

2.3. Рентгенівські дослідження та первинна обробка дифрактограм.

Рентгенівські дослідження проводили з використанням $\text{CuK}\alpha$ випромінювання на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07 (30 кВ, 20 мА. Дифрактограми записували в дискретному режимі. крок сканування 0,050. Час експозиції у кожній точці складав 3-6 с.

Попередню обробку дифракційних картин проводили шляхом визначення положення всіх дифракційних максимумів для всього кутового інтервалу досліджень (15-80° по куту 2θ). Виділення однієї із α складових дифракційні максимуми описували функцією:

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

що є подвійним профілем Лоренца, який 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 апроксимацій, шляхом побудови залежності $\xi=f(\theta)$. В якості апроксимуючої функції використана функція Нейльсона і Райлі:

$$\xi = (1/2)[(\cos^2 \theta / \theta) + (\cos^2 \theta / \sin \theta)], \quad (2.4)$$

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

2.4. 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 [33].

Для такого аналізу було використане програмне забезпечення, що розроблене співробітниками кафедри фізики металів у співавторстві з різними авторами [34]

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.

2.5. Методика вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості.

В даній роботі для дослідження магнітної сприйнятливості було проведено з використанням методу Фарадея [35]. Суть його полягає у визначенні сили, що діє на зразок у неоднорідному магнітному полі:

$$\bar{F} = \chi m \bar{H} \frac{dH}{dx}, \quad (2.4)$$

де F – сила, що діє на зразок, χ та m – магнітна сприйнятливість та маса зразка, H та dH/dx – напруженість магнітного поля та її градієнт у місці розташування зразка.

У методі Фарадея, щоб виключити з рівняння (2.4) величину $H(dH/dx)$, виконують калібрування установки за стандартом (еталоном), який має приблизно той же розмір і знаходиться в тій же точці поля, що й досліджувані зразки. Тоді магнітна сприйнятливість досліджуваного зразка може бути визначена за формулою:

$$\chi = \frac{m_{et}}{m} \chi_{et} \frac{F}{F_{et}}, \quad (2.5)$$

де m_{et} , χ_{et} та F_{et} – відповідні значення маси, магнітної сприйнятливості еталона та сили, що діє з боку неоднорідного магнітного поля (HdH/dx) на еталон. Основними складовими частинами установки для вимірювання магнітної сприйнятливості у інтервалі температур 300-900 К є: 1) електромагніт ФЛ-1 із

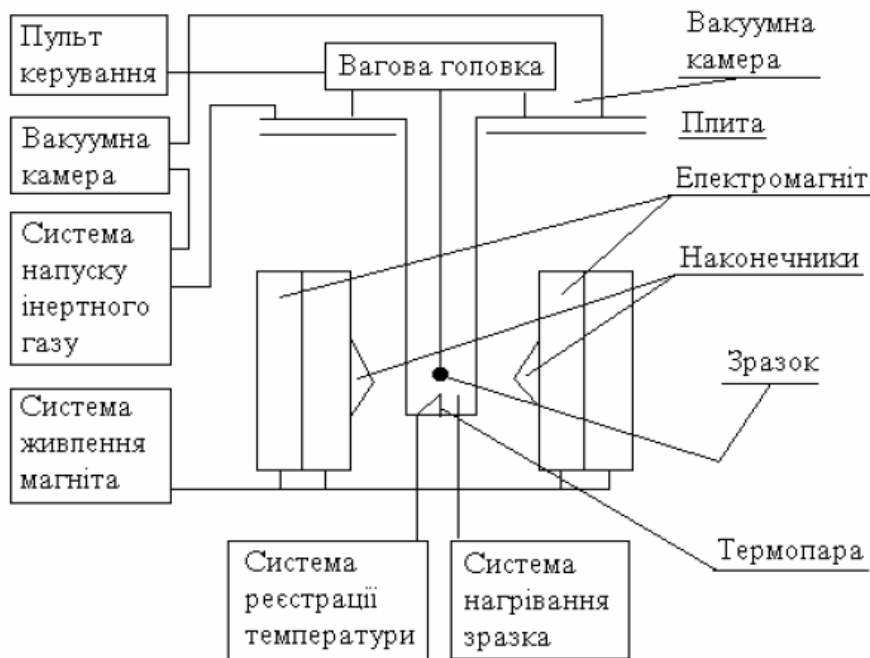


Рис.2.1. Блок-схема автоматизованого магнітометра.

спеціальними профільними наконечниками; 2) система живлення електромагніта; 3) вагова головка АВГІ-5г; 4) система нагрівання зразка та реєстрації температури; 5) вакуумна система з системою напуску інертного газу. Блок-схема установки наведена на рис. 2.1

Щодо точності отриманих на автоматичному магнітометрі Фарадея результатів, то по температурі 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 %.

РОЗДІЛ 3. Результати експерименту та їх аналіз

3.1. Синтез ВЕО (CoCuMgNiZn)O.

Спочатку були проведені дослідження умов 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 основі таких досліджень було встановлено, що оптимальною температурою синтезу є температура, рівна 1000°C.

На рис.3.1 показано дифрактограми, що отримані після синтезу при різних часах при цій температурі. В таблиці 3.1 міститься результат обробки дифракційних максимумів функцією Лоренца.

З наведених дифрактограм видно та результатів обробки видно з таблиці 3.1 видно, що вже після 10-ти годинного відпалу при $T=1000^{\circ}\text{C}$ утворюється однофазна структура, що практично відповідає структурі кам'яної солі (ГЦК гратки, просторова група симетрії $Fm\bar{3}m$). Подальше збільшення часу відпалу призводить

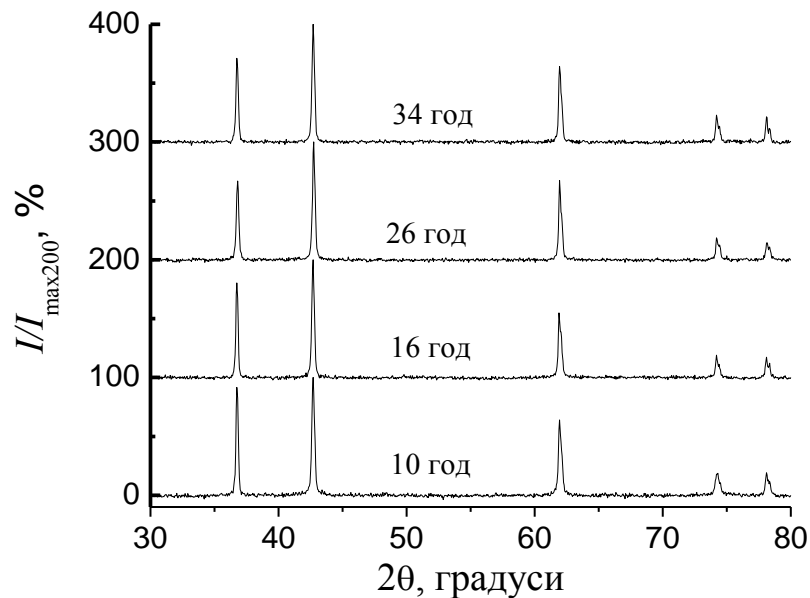


Рис.3.1. Дифрактограми, одержані при синтезі R-ВЕО при температурі $T=1000^{\circ}\text{C}$ та часах, що вказані біля відповідної дифрактограми.

до зменшення відносної інтенсивності дифракційних максимумів (200) та (111), I_{111}/I_{200} . Це значення після 34 годин відпалу рівне 67%, що відповідає ідеальному відношенню для неупорядкованого твердого розчину такого складу [36]. Після завершення відпалів ґратки $a=4.2358(4)$ Å.

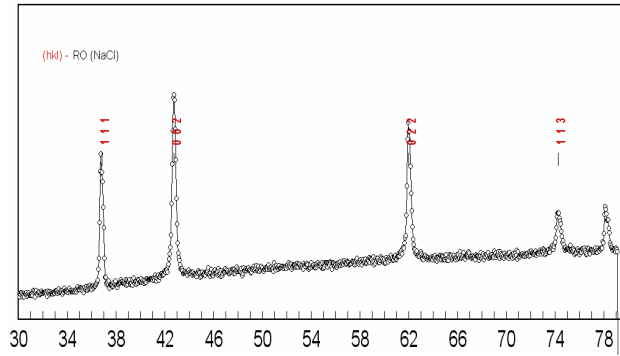
Подальше уточнення структури проводилося методом Рітвельда. Результат такого уточнення (протокол) наведено на рис.3.2.

Таблиця 3.1

Результат апроксимації дифракційних максимумів з рис.3.2 функцією Лоренца (2.1)

(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	I_{111}/I_{200}	a , Å
10 годин							
$2\theta^\circ$	36,73	42,67	61,93	74,22	78,11	81(4)	4.2349(4)
w°	0,143	0,163	0,184	0,262	0,207		
I, д.о.	18,3	22,6	16,8	6,7	6,0		
16 годин							
$2\theta^\circ$	36,72	42,67	61,91	74,20	78,10	74(3)	4.2356(3)
w°	0,131	0,147	0,162	0,172	0,169		
I, д.о.	15,4	20,8	13,5	4,8	4,7		
26 годин							
$2\theta^\circ$	36,77	42,72	61,95	74,22	78,13	69(4)	4.2365(5)
w°	0,164	0,150	0,154	0,184	0,194		
I, д.о.	14,5	20,9	15,2	5,4	4,6		
34 годин							
$2\theta^\circ$	36,74	42,68	61,94	74,21	78,11	67(3)	4.2358(4)
w°	0,151	0,155	0,166	0,163	0,153		

З порівняння досить добре видно, що дані в таблиці (3.1) цілком задовільно узгоджуються з результатами аналізу Рітвельда. Незначна відмінність обумовлена у визначенні алгоритму уточнення, типу апроксимуючих функцій та методу уточнення параметрів.



Результати фазового аналізу зразка: 01H9

```

Випромінювання: Cu.
Кутова поправка: -.043 + .000 =-.043

????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????
? ? ? Фазовий склад
I ? 2Teta ? d ?????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????
експ.? експ. ? експ. ? RO (NaCl) ?
? ? ? ?????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????
? ? ? I дпроп. h k l? I дпроп. h k l? I дпроп. h k l? I дпроп. h k l?
????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????
61.6 36.726 2.4477 ? 62.4 2.4472 1 1 1 ?
100.0 42.668 2.1193 ?100.0 2.1193 0 0 2 ?
74.0 61.912 1.4984 ? 74.3 1.4986 0 2 2 ?
24.5 74.168 1.2780 ? 24.8 1.2780 1 1 3 ?
24.3 78.069 1.2236 ? 24.8 1.2236 2 2 2 ?
????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????????
Фазовий склад: (100%) RO (NaCl) + (
% - за відношенням інтенсивностей відбиттів

Періоди решітки (А) RO (NaCl) (Fm3m ): a = 4.2386( 5) b = 4.2386( 5) c = 4.2386( 5)
10 квітня 2020

```

Рис.3.2. Приклад розрахунків при обробці дифракційного спектру зразка R після завершення відпалів.

З порівняння досить добре видно, що дані в таблиці (3.1) цілком задовільно узгоджуються з результатами аналізу Рітвельда. Незначна відмінність обумовлена у визначенні алгоритму уточнення, типу апроксимуючих функцій та методу уточнення параметрів.

3.2. Синтез зразків системи (CoCuMgNiZnTi)O.

На рис.3.3 зображено серія дифрактограм, одержаних при відпалі системи R+Ti при T=1000°C протягом 30 годин. Якщо при синтезі R-ВЕО досить добре можна виділити однофазну структуру типу NaCl, то добавки оксиду титану TiO₂ в різних варіаціях призводять до формування багатofазної структури. Лише шляхом порівняння дифрактограм для R-ВЕО вдається виділити серед дифракційних максимумів структуру, що лише наближено відповідає структурі NaCl. Додатковий аналіз дозволив встановити, що крім цієї структури, частина дифракційних

максимумів може бути проіндексована фазою, що відповідає кубічній структурі з параметром, приблизно вдвічі більшим, ніж параметр комірки структури NaCl.

Внаслідок такого первинного аналізу було припущено, що основними фазами цих систем є фаза NaCl та інша кубічна фаза. Порівняння індексів, що були отримані з індексами та характером розподілу інтенсивностей дифракційних максимумів ВЕО зі структурою шпінелі [25], дає підставу припускати, що друга фаза є фазою зі структурою типу шпінелі.

Для перевірки цього припущення дифрактограми, що зображені на рис.3.3 були оброблені з використанням методу Рітвелда. Результат такої обробки узагальнено в таблиці 3.2.

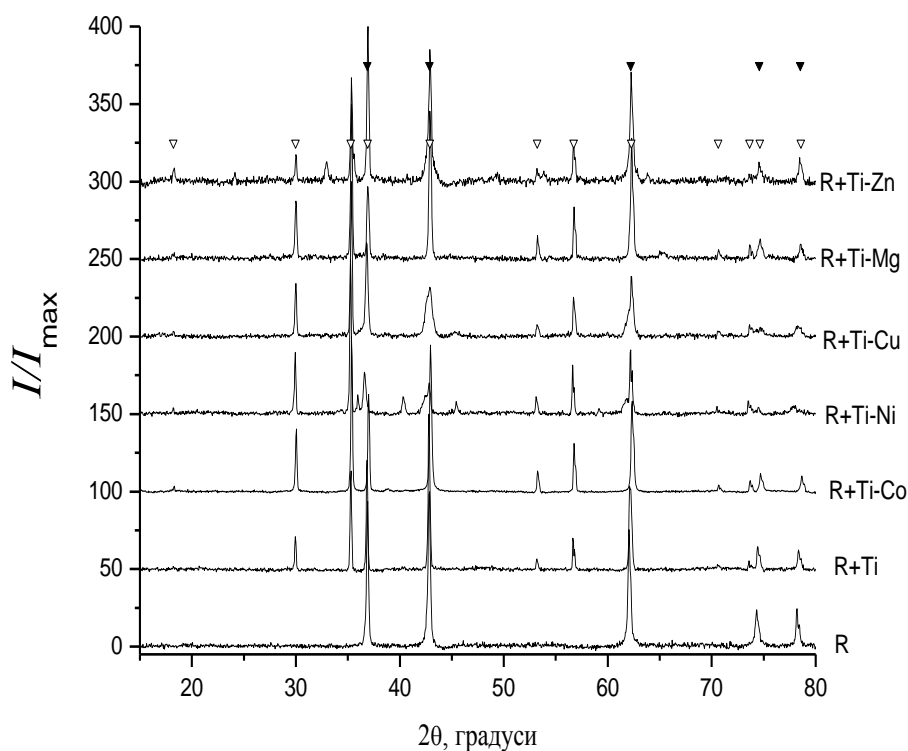


Рис.3.3. Дифрактограми, одержані при синтезі R+Ti-BEO при температурі $T=1000^{\circ}\text{C}$ протягом 30 годин. Склад системи наведено біля кожної дифрактограми. Темні трикутники – відповідають положенню дифракційних максимумів структури кам'яної солі, світлі трикутники – дифракційні максимуми фази зі структурою шпінелі.

Таблиця 3.2

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

Система	R-BeO		Шпінель1		Супутні фази		
	$a, \text{Å}$	$f \%$	$a, \text{Å}$	$f \%$			$f \%$
R	4.2387(2)	100	-	0			
R+Ti	4.2169(15)	59	8.4253(62)	25	Шпінель2	8.3675(60)	16
R-Co+Ti	4.2103(11)	68	8.4267(12)	32			
R-Ni+Ti	4.2498(12)	68	8.4399(60)	32			
R-Cu+Ti	4.2204(1)	62	8.4376(11)	38			
R-Mg+Ti	4.2239(51)	53	8.4376(21)	47			
R-Zn+Ti	4.2218(12)	70	8.4421(20)	18	$R\bar{3}$ ZnTiO ₃	5.0542(35)	12

З даних, що містяться в таблиці 3.2 видно, що основними фазами, які утворюються в системі (CoCuMgNiZnTi)O не залежно від схеми введення титану є фаза зі структурою типу NaCl, вміст якої складає 50-70% та фаза типу шпінелі з вмістом від 20 до 50%, залежно від схеми введення Ti. Крім цього, в системі R+Ti встановлено наявність ще однієї шпінельної фази з параметром комірки, що відрізняються від параметру комірки основної фази. В зразку R-Zn+Ti крім фаз зі структурою кам'яної солі та структурою шпінелі встановлено наявність третьої фази з просторовою групою симетрії $R\bar{3}$, яка з високою ймовірністю є фазою ZnTiO₃.

3.3. Дослідження магнітної сприйнятливості синтезованих систем.

Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ синтезованих зразків зображено на рис.3.4. Для всіх зразків ці залежності характеризуються не

лінійним зменшенням магнітної сприйнятливості з температурою, причому, крива нагрівання практично співпадає з кривою охолодження, що свідчить про відсутність будь-яких перетворень під час вимірювань.

Оскільки, за даними роботи [24] для R-ВЕО характерним є антиферомагнітне впорядкування, то слід вважати, що ці залежності слід розглядати як температурні залежності $\chi(T)$ вище температури Кюрі, тобто:

$$\chi = \frac{N\mu_{eff}^2}{3k(T-T_C)}, \quad (3.1)$$

де μ_{eff} - ефективний парамагнітний момент на атом, k та N - стала Больцмана та число Авогадро, відповідно, а T_C – температура Кюрі, що для антиферомагнітного стану є меншою нуля.

Таблиця 3.3

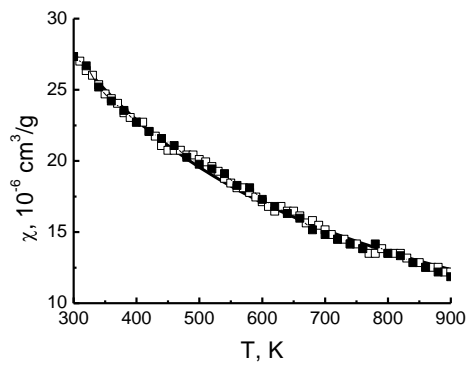
Параметри апроксимації залежності $\chi(T)$ а та температура Кюрі T_C , молярна маса M

у припущенні формування однофазного еквікатіонного зразка з рівними вмістами катіонів та кисню та середній ефективний магнітний момент на

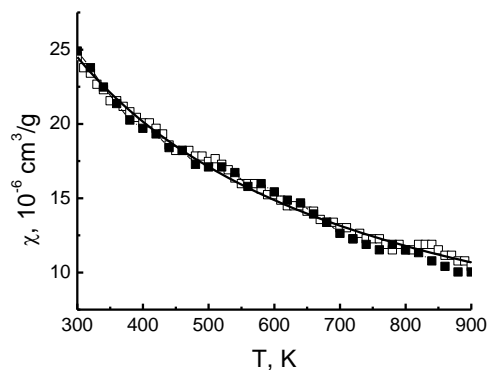
атом μ_{eff} та катіон μ_K для синтезованих систем.

Система	a , $K \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$	T_C , К	M , г/моль	μ_{eff} , μ_B	μ_K , μ_B	μ_{Kp} , μ_B
R	13463(100)	-188(5)	35,0869	1,95	2,76	2,66
R+Ti	11360(120)	-164(7)	34,56453	1,78	2,52	2,49
R-Co+Ti	5288(81)	-152(9)	33,9836	1,20	1,70	1,72
R-Ni+Ti	10908(172)	-152(10)	34,0069	1,73	2,45	2,26
R-Cu+Ti	11576(96)	-185(5)	33,5223	1,77	2,50	2,49
R-Mg+Ti	12355(118)	-152(6)	37,4464	1,93	2,73	2,73
R-Zn+Ti	15028(187)	-249(9)	33,3379	2,01	2,84	2,62

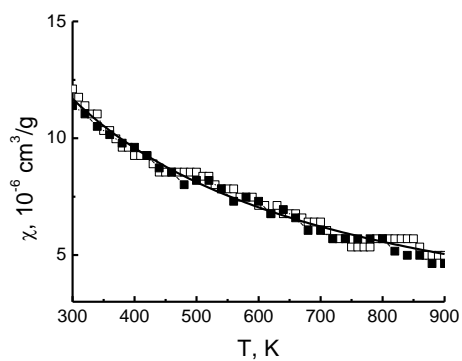
Зваживши на ці дані, нами всі одержані залежності були апроксимовані залежністю (3.1) (суцільна лінія на графіках з рис.3.4). Коефіцієнти такої апроксимації містяться в таблиці 3.3. В цій же таблиці наведено μ_{eff} в розрахунку, що кількість катіонів та кількість кисню є рівною (в атомних процентах), а вмісти кожного з катіонів рівні між собою.



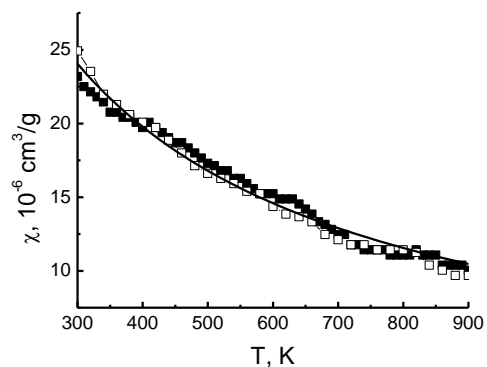
а



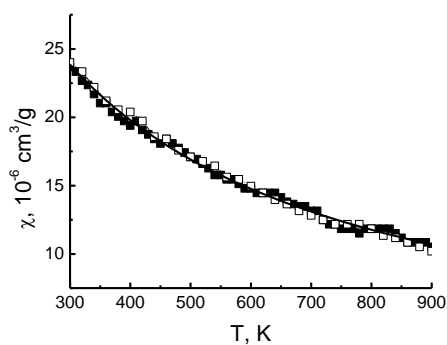
б



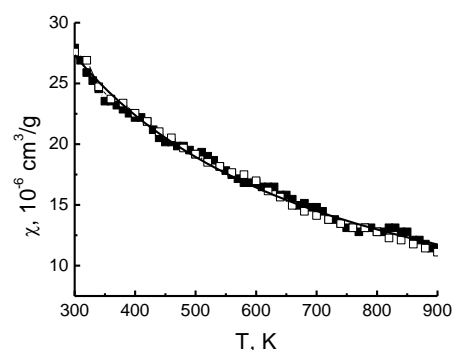
в



г



д



е

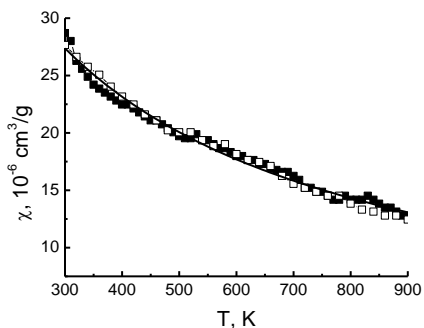


Рис.3.8. Температурні залежності магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ для систем R (а), R+Ti (б), R-Co+Ti (в), R-Ni+Ti (г), R-Cu+Ti (д), R-Mg+Ti (е) та R-Zn+Ti (е). Світлі значки – нагрів, темні – охолодження. Суцільна лінія – результат апроксимації залежністю (3.1)

Оскільки розглядувані системи складаються з декількох типів іонів, то для такої складної системи магнітний момент може бути розрахований за рівнянням:

$$\mu^2 = \sum_i c_i \mu_i^2 \quad (3.2)$$

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

З урахуванням того, що концентрація іону кисню за припущенням складає $c_O=0.5$, а його магнітний момент рівний нулеві, то μ_K знайдеться з виразу:

$$\mu_K^2 = \mu_{eff}^2 / c_K \quad (3.3)$$

де $c_K=0.5$ в наших припущеннях для всіх синтезованих систем.

За даними робіт [29, 38] у ВЕО складу $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ локалізовані магнітні моменти обумовлені іонами Co^{2+} з електронною конфігурацією $3d^7$ ($S=3/2$), Ni^{2+} - $3d^8$ ($S=1$) та Cu^{2+} ($S=1/2$). Це означає, що магнітні моменти можуть нести лише ці іони. Тоді магнітний момент на катіон можна розрахувати з рівняння (3.2), якщо магнітний момент Co^{2+} складатиме $\mu_{Co}=4.94\mu_B/Co$, Ni^{2+} - $\mu_{Ni}=2.83\mu_B/Ni$ та Cu^{2+} - $\mu_{Cu}=1.73\mu_B/Cu$. Відповідні концентрації будуть рівні $c_i=0,167$ для системи R+Ti та $c_i=0,2$ для інших систем. Результат такого розрахунку наведено в таблиці 3.3 в колонці $\mu_{кр}$.

В роботі [29] подібне експериментальне значення μ_K для складу $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ складало величину $\mu_K=2,83\mu_B$ при $T_C=-245K$. В цілому одержана в роботі μ_K досить добре узгоджується зі значенням μ_K , одержаним для однофазної системи R (ВЕО того ж складу), щодо T_C , то менше за абсолютною величиною T_C , одержане в роботі, може бути наслідком незначної відмінності у значеннях ближнього впорядкування та у відмінностях параметрів комірки, оскільки обмінна взаємодія, що визначає T_C , сильно залежить від характеру ближнього впорядкування та міжатомної відстані. Зокрема, параметр комірки, визначений в даній роботі є дещо більшим за параметр комірки такого ж ВЕО за даними роботи [APL19114_122401] ($a=4,236 \text{ \AA}$, порівняно з $a=4,2387 \text{ \AA}$ (табл.3.1)). Така незначна відмінність і може сильно впливати на обмінну взаємодію, оскільки остання сильно зменшується зі збільшенням віддалі [37].

Аналіз інших систем досить ускладнений, оскільки це багатофазні системи і їх аналіз можна зробити лише у випадку, коли відомий точний склад систем. Проте досить добре помітно, що магнітний момент сильно зменшується, коли зі складу вилучається елемент, що має магнітний момент, особливо у випадку Co. Крім цього, слід зважити на те, що зарядовий стан катіонів у шпінельній фазі відрізняється від зарядового стану в структурі NaCl. Це в свою чергу змінює електронні конфігурації та локалізовані магнітні моменти. В цьому випадку змінюються і параметри обмінної взаємодії, а відповідно і температура Кюрі. Щоб встановити конкретні механізми, потрібно додаткові дослідження.

Висновки

1. Показано, що при додаванні оксиду титану TiO_2 до системи CoCuMgNiZnO різними способами (як додатковий компонент системи, так і компонент заміщення) однофазна структура ВЕО не утворюється. Основними фазами після синтезу є фаза ВЕО зі структурою кам'яної солі та фаза типу шпінелі з параметром, що наближено вдвічі більший за параметр попередньої структури. У випадку системи $\text{R}+\text{Ti}$ крім цих двох фаз утворюється додаткова шпінель на фаза, а у системі $\text{R}-\text{Zn}+\text{Ti}$ – фаза, що може розглядатися фазою типу ZnTiO_3 .
2. Ti в досліджених системах не може мати стан катіону Ti^{2+} , що є необхідним для формування структури однофазного ВЕО зі структурою кам'яної солі, проте слід передбачити, що він може мати структурний стан Ti^{3+} , оскільки структура шпінелі має загальну формулу $\text{X}^{2+}\text{Y}^{3+}_2\text{O}^{2-}_4$.
3. Досліджено та температурну залежність магнітної сприйнятливості систем $\text{ВЕО}+\text{TiO}_2$. З параметрів такої залежності встановлено, що системи можуть мати антферромагнітне впорядкування, типове для структури $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$, а ефективні ефективні магнітні моменти в першому наближенні 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+} ($\mu_{\text{Co}}=4.94\mu_{\text{B}}/\text{Co}$). Параметри взаємодії, що визначають температуру Кюрі, вочевидь, буде визначатися параметрами структури ВЕО та утвореної шпінельної структури.

Література

- 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 $Al_xCoCrCuFeNi$ 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 D. Bérardan, S. Franger, D. Dragoë, A. K. Meena, N. Dragoë, *Phys. Status Solidi RRL* 2016, 10, 328.
- 9 Yeh J.W. 2006 Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci Mater* 31(6) 633–648.
- 10 B 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).
- 11 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.

12. B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, London 2014.
- 13.. 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.
- 14.. 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.
15. D. Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoe. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high-entropy oxides .// *Journal of Alloys and Compounds* 704 (2017) 693-700; <http://www.elsevier.com/locate/jalcom> .
16. A. D. Dupuy, X. Wang, J. M. Schoenung, *Mater. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides Res. Lett.* 2019, 7, 60.
17. E. J. Williams, The effect of thermal agitation on atomic arrangements in alloys *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1935, 152, 231.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.

24. 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, *Phys. Rev. Mater.* 2018, 2, 060404.
25. . Da,browa, M. Stygar, A. Mikula, A. Knapik, K. Mroczka, W. Tejchman, M. Danielewski, M. Martin, Synthesis and microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ high entropy oxide characterized by spinel structure, *Mater. Lett.* 2018, 216, 32.
26. Шакольська. Кристалографія.
27. 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.
28. 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.
29. 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>.
30. M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, M. Bortolotti, V. M. Sglavo, Synthesis and sintering of (Mg, Co, Ni, Cu, Zn) O entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods, *J. Mater. Sci.* 2018, 53, 8074.
31. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский – Москва: Наука, 1971. 1032 с.
32. Z. Junjie, Y. Jiaqiang, C. Stuart, Long range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide// <http://pubs.acs.org> on April 28, 2019
33. М.Г. Кржижановская, В.А. Фирсова, Р.С. Бубнова. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РИТВЕЛЬДА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПОРОШКОВОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ// Санкт-Петербургский университет. 2016/
34. V. Ya. Markiv and N. M. Belyavina, *Abstr. 2nd Int. Conf. 'Engineering and Functional Materials'* (October 14–16, 1997, Lviv) (Lviv: 1997), p. 260.
35. Магнетизм аморфных и нанокристаллических систем/ А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, М. И. Захаренко, А. С. Волощенко– К.: Академперіодика, 2003. –

208 с.

36. D. Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoë. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high-entropy oxides // Journal of Alloys and Compounds 704 (2017) 693-700; <http://www.elsevier.com/locate/jalcom> .

37. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский – Москва: Наука, 1971–1032 с.

38. Z. Junjie, Y. Jiaqiang, C. Stuart, Long range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide// Appl. Phys. Lett. 114, 122401. April 28, 2019.<http://pubs.acs.org>