

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

На правах рукопису

Кінетика формування високоентропійного оксиду CoNiCuMgZnO

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

**Кваліфікаційна робота
бакалавра**

студента 4 курсу

Вербила Євгена Дмитровича

Науковий керівник:

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

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «12» червня 2025 р.

Завідувач кафедри фізики металів



Василь КУРИЛЮК

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Вербило Євген. Кінетика формування високоентропійного оксиду CoNiCuMgZnO

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 104 – фізика та астрономія, освітня програма «фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів – Київ – 2025.

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

Апробовано метод фазового аналізу послідовного формування ВЕО складу $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ з використанням методу Рітвельда. Показано, що параметр комірки ГЦК фази ВЕО лінійно зростає з вмістом розчиненого катіону міді Cu^{2+} . На основі кінетичного аналізу уточнених даних по кінетиці розпаду оксиду CuO та кількості розчиненого катіону Cu^{2+} у ГЦК структурі ВЕО отримано кінетичні параметри, що характеризують процес формування оксиду $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ на останньому етапі твердофазного синтезу.

Ключові слова: високоентропійні оксиди, ентропія, високоентропійні матеріали.

SUMMARY

Verbylo Yevhen. Kinetics of the formation of the high-entropy CoNiCuMgZnO oxide Bachelor qualification work in the direction 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Physics of Metals – Kyiv – 2025.

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

The method of phase analysis of the sequential formation of BEO of the composition $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ using the Rietveld method was tested. It was shown that the cell parameter of the fcc phase of HEO increases linearly with the content of the dissolved copper cation Cu^{2+} . Based on the kinetic analysis of the refined data on the kinetics of the decomposition of CuO oxide and the amount of dissolved Cu^{2+} cation

in the fcc structure of BEO, kinetic parameters were obtained that characterize the process of formation of $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ oxide at the last stage of solid-phase synthesis.

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

ЗМІСТ

Вступ	6
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд	7
1.1. Високоентропійний ефект та типи високоентропійних матеріалів.	7
1.2. Високоентропійні оксиди та їх типи	8
1.3. Термодинамічні ефекти при формуванні високоентропійних оксидів	13
1.4 Кінетичні закономірності фізичних процесів	17
РОЗДІЛ 2 Методика виготовлення зразків та методика досліджень.	19
2.1. Зразки для досліджень.	19
2.2. Методика рентгенівських досліджень.	19
2.3. Аналіз дифракційних спектрів з використанням методу Рітвельда.	20
РОЗДІЛ 3. Результати та їх обговорення	23
3.1. Експериментальні результати досліджень процесу утворення ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ методом твердофазного синтезу.	23
3.2. Особливості кількісного фазового аналізу методом Рітвельда при твердофазному синтезі ВЕО.	24
3.3. Уточнені результати кількісного фазового аналізу та кінетичні закономірності розчинення міді у ВЕО.	28
3.4 Залежність концентрації катіону міді від часу синтезу.	31
3.5 Кінетичні особливості розчинення іону міді у ВЕО.	33
3.6 Апробація методу уточнення фазового складу для дослідження кінетики розчинення катіонів міді на початковій стадії.	35
Висновки	38
Посилання	39

ВСТУП

На сьогодні актуальною задачею у фізиці та матеріалознавстві є пошук нових матеріалів, які характеризуються новими властивостями та параметрами. На початку ХХІ сторіччя було відкрито принципово новий напрямок такого пошуку, який дав можливість розробити нові матеріали, які дістали назву високоентропійних. В цьому підході регулювання структурою та фазовим складом здійснюється ентропією, високе значення якої досягається за рахунок збільшення кількості компонент. Хоча термодинамічний аспект ентропії відомий давно, але ціленаправлено використати його вдалося лише після відкриття можливості впливу на фазову стабільність конфігураційної ентропії у так званих високо-ентропійних сплавах (ВЕСах). На відміну від класичного напрямку створення сплавів на основі одного-двох компонент, у ВЕСах використовують п'ять і більше компонент з вмістом, що близький до еквіатомного. Ентропія в такому випадку стабілізує незвичну однофазну структуру таких сплавів, яка досить часто не може реалізуватися у чистих компонентах.

Застосування такого принципу дозволило синтезувати і інші високоентропійні матеріали. Серед них і високо-ентропійні оксиди (ВЕО). На сьогодні відомо значна кількість ВЕО, властивості яких показують перспективність їх застосування для різноманітних цілей. Кількість таких сполук постійно розширюється, досліджуються і їх властивості. Проте, повний термодинамічний аспект отримання такого роду матеріалів, окрім ентропійного, досліджено досить слабо. Розуміння такого процесу може призвести як до розширення номенклатури таких матеріалів, так і до створення оптимальних умов формування структури таких матеріалів, оскільки структура, поряд із складом, може суттєво впливати на властивості матеріалів.

Метою даної роботи було розширити уявлення про кінетику утворення ВЕО складу $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ при його одержанні методом твердофазного синтезу. Через багатокомпонентність цієї сполуки існують певні складнощі при використанні традиційних методів кінетичного аналізу. Тому вирішення таких проблем є досить нагальною задачею.

I. Літературний огляд

1.1 Високоентропійний ефект та типи високоентропійних матеріалів.

Термін «Висока ентропія» став загальновживаним у дослідженнях матеріалів з тих пір, як у 2004 році було запропоновано новий метод проектування сплавів, що спирається на комбінацію кількох елементів в еквімолярних співвідношеннях [1,2]. Це стало початком нового напрямку досліджень, під назвою «Високоентропійні сплави» (ВЕС), який досі є активним та розвивається. ВЕС викликали інтерес через можливість стабілізації твердого розчину з п'яти або більше елементів завдяки високій ентропії змішування. Виняткові механічні властивості, досягнуті завдяки багатоконпонентному підходу, домінували в дослідженнях високоентропійних матеріалів у галузі конструкційних матеріалів [3]. Дослідження високоентропійних матеріалів розширилися, включивши дослідження електронних, іонних, магнітних, теплових та надпровідних властивостей [4-6]. Звіти про унікальні властивості, досягнуті за допомогою ВЕС, мотивували дослідження композиційної складності як підходу до проектування матеріалів [7]. Галузь багатоконпонентних матеріалів була розширена у 2015 році, включивши високоентропійні оксиди (ВЕО) [8], а за нею йшли високоентропійні дибориди металів [9], високоентропійні карбіди [10], високоентропійні сульфідні [11], високоентропійні фториди [12], та високоентропійні алюмосиліциди [13]. Оксиди металів є привабливими для застосування [14], а багатоконпонентний дизайн може розширити доступний композиційний простір, забезпечуючи більшу гнучкість для задоволення потреб сучасних передових матеріалів. ВЕО також демонструють великий потенціал для застосування в накопиченні енергії та каталізі. Електрохімічне застосування високоефективних органічних сполук, включаючи високу літій-іонну провідність та можливість зберігання літію в ВЕО на основі кам'яної солі для використання в акумуляторних батареях, виявилось перспективним і було висвітлено Саркар та ін. у дослідницькій статті [15].

Чи можлива певна реакція, залежить від того, чи зменшується чи збільшується вільна енергія. За постійного тиску відповідна вільна енергія – це вільна енергія Гіббса, G , а зміна вільної енергії, ΔG , пов'язана з реакцією, визначається за формулою: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, де ΔH та ΔS – відповідні зміни ентальпії та ентропії, а T – температура реакції. Коли чисті елементи змішуються разом, зміна ентальпії, яку слід враховувати, у наведеному вище виразі, залежить від обраного конкретного шляху реакції: наприклад, це буде ентальпія змішування (ΔH_{mix}), якщо утворюється твердий розчин, або ентальпія утворення (ΔH_f), якщо в результаті реакції утворюється сполука. Відповідна зміна ентропії зумовлена збільшенням кількості способів розташування елементів на решітці сплаву (зміна конфігураційної ентропії, ΔS_{config}) або іншими факторами (наприклад, коливальною та магнітною ентропією). ΔH_{mix} може бути негативним (у твердих розчинах, які демонструють тенденцію до впорядкування), нульовим (в ідеальних твердих розчинах) або позитивним (у твердих розчинах з тенденцією до кластерування). Навпаки, ΔH_f завжди негативне, а ΔS_{config} завжди позитивне. Серед кількох можливих реакцій, та, що має найбільш негативну зміну вільної енергії, буде термодинамічно найбільш сприятливою. Таким чином, щоб оцінити, чи утворюється твердий розчин або інтерметалічна сполука при змішуванні чистих елементів при даній температурі, необхідно знати відносні величини ΔH_{mix} , ΔH_f та ΔS_{config} . Для заданих значень цих величин ентропійний член ставатиме дедалі важливішим зі збільшенням температури, прагнучи стабілізувати тверді розчини при високих температурах.

1.2 Високоентропійні оксиди та їх типи

ВЕО можна визначити як однофазні оксидні системи, які можна класифікувати на основі кристалографічних структур: кам'яна сіль, флюорит, біксбіт, перовскіт (кубічний, орторомбічний, ромбоєдричний), шпінель, пірохлор, шаруваті (Раддлсден-Поппер та делафосит) та магнетоплюмбіт, що містять 5 або більше катіонів, такі що конфігураційна ентропія (S_{config}) перевищує

1,5R (де R - універсальна газова стала). S_{config} для оксиду типу $A_xB_yO_z$ можна розрахувати як

$$S_{\text{config}} = -R[x(\sum_{a=1}^M x_a \ln x_a)_{A\text{-site}} + y(\sum_{b=1}^N y_b \ln y_b)_{B\text{-site}} + y(\sum_{o=1}^P z_o \ln z_o)_{O\text{-site}}] \quad (1.1)$$

де x_a , y_b та z_o – мольні частки елементів, присутніх в А-частині, В-частині та O^{2-} -частині (або аніонній частині) відповідно. У той час як M, N та P – кількість катіонів, присутніх в А-частині, В-частині та O^{2-} -частині відповідно. Для оксидної системи S_{config} з O^{2-} ідеально дорівнює нулю. Однак, присутність дефектів кисню або інших аніонів (таких як F^- в оксифторидах [16]) може призвести до додаткового внеску S_{config} аніонної підґратки. Більше того, оскільки деякі оксиди мають лише одну катіонну підґратку (наприклад, кам'яна сіль, флюорит тощо), рівняння (1.1) можна модифікувати наступним чином.

$$S_{\text{config}} = -R \left[x \left(\sum_{a=1}^M x_a \ln x_a \right)_{\text{cation-site}} \right] \quad (1.2)$$

Можна помітити, що рівняння (1.2) подібне до рівняння ентропії, відомого для металевих систем ВЕС, і максимальна S_{config} (для заданого складу) може бути досягнута, коли всі елементи присутні в еквімолярній пропорції. Згідно з рівнянням (1.2), для досягнення $S_{\text{config}} \geq 1,5R$ необхідно п'ять або більше елементів у майже еквіатомних пропорціях.

Однак експерименти показали, що конфігураційна ентропія, як правило, не здатна переважати конкуруючі рушійні сили, такі як ентальпія, які також сприяють фазовій стабільності [17]. Наприклад, відомо, що еквіатомний сплав CoCrFeMnNi твердне як однофазний твердий розчин [2]. Оскільки зміна ідеальної конфігураційної ентропії (ентропії змішування) еквіатомного сплаву задається як $R \ln n$, де R - газова стала, а n - кількість елементів у сплаві, її значення для сплаву CoCrFeMnNi становить 1,61 R. Це значення не зміниться, коли окремі елементи замінюються по одному для отримання нових сплавів, доки n не зміниться. Таким чином, у CoCrFeMnCu (де Cu замінює Ni у вихідному сплаві) значення R також становить 1,61. Отто та ін. [17] показали, що кожен новий створений таким чином

сплав (CoCrFeMnCu, CoMoFeMnNi, TiCrFeMnNi тощо) замість того, щоб бути однофазним твердим розчином, фазово розділяється на кілька металевих та інтерметалевих фаз після 3-денного відпалу при високих температурах. Тому, хоча у сплаві CoCrFeMnNi ентропійні ефекти були сильнішими за ентальпійні (при достатньо високих температурах), в інших похідних сплавах ентальпійні ефекти перемагали (при порівнянних температурах). Навіть у сплаві CoCrFeMnNi при нижчих температурах ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) однофазний твердий розчин розкладається на кілька металевих та інтерметалевих фаз [18], що узгоджується зі зменшенням впливу ентропії зі зниженням температури.

Робота Роста та ін. [8] над п'ятьма бінарними оксидами MgO, CoO, CuO, NiO та ZnO [у яких, на відміну від металевих систем, таких як $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$, де мольна частка кожного з елементів становить 0,2 (що призводить до $S_{\text{config}} = 1,61R$), загальна катіонна мольна частка становить 0,5, а мольна частка окремого катіона – 0,1. Однак для визначення «на основі S_{config} » загальна катіонна частка вважається рівною 1 як у рівнянні (1.2)] продемонструвала аналогічну поведінку в оксидних сумішах. Коли їх змішали в еквімолярних пропорціях та нагріли суміш у діапазоні температур $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$, спостерігалось утворення однофазної п'ятикомпонентної ВЕО $(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}$ зі структурою кам'яної солі, яка розділилася на двофазну суміш (кам'яна сіль та тенорит) при нижчих температурах. Фазове перетворення з однофазного на двофазне та назад було оборотним з температурою, подібно до того, що спостерігалось у сплаві CrMnFeCoNi, [19] що свідчить про збільшення/зменшення внеску конфігураційної ентропії при високих/низьких температурах. Автори пов'язали збільшення конфігураційної ентропії ВЕО з випадковим розподілом катіонів по вузлах катіонної підґратки, що було підтверджено розширеною тонкою структурою рентгенівського поглинання. Тим не менш, утворення однофазного п'ятикомпонентного ВЕО є захопливим, оскільки його окремі компоненти (бінарні оксиди) не демонструють повної розчинності один з одним у твердому стані. Вони також мають різні кристалічні

структури: MgO, NiO та CoO мають структуру кам'яної солі, CuO має структуру тенориту, а ZnO має структуру вюрциту.

Це нагадує BEO CrMnFeCoNi, в якому Ni, Fe та Co (останні два лише за підвищених температур) мають гранецентровану кубічну структуру, Cr має об'ємноцентровану кубічну структуру, а Mn має складну кристалічну структуру A12; проте при змішуванні разом утворюється однофазний твердий розчин з гранецентрованою кубічною кристалічною структурою. В обох випадках ентальпія утворення конкуруючих фаз видається достатньо низькою, що її можна подолати конфігураційною ентропією за підвищених температур. Додаткові дослідження з цією кам'яною сіллю були проведені для дослідження впливу розміру зерен на контроль поведінкою фазового спектру [20]. Як і в системі кам'яної солі, у пізнішій роботі з перовскітом BEO спостерігався оборотний перехід від кількох фаз до однієї на $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{MnO}_3$, що вказує на стабілізовану за ентропією поведінку, а також інформація, яка підтверджує, що 10-катіонна система $(\text{Gd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})(\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2})\text{O}_3$, також, найімовірніше, стабілізована за ентропією, розширюючи концепцію стабілізації ентропії на багатокомпонентні перовскіти [21]. Робота над п'ятикомпонентним флюоритом $(\text{Ce}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_2$ також показала оборотний перехід з багатофазної на однофазну, що вказує на стабілізацію ентропії сполуки [22]. Цікавим аспектом формування цих перовскітів є стабілізація орторомбічної фази з нижчою симетрією, тоді як кам'яна сіль [8] та флюоритовий тип [23] мали перевагу підтримувати структуру з високою симетрією, що свідчить про внесок ентальпії в октаедричне спотворення нахилу типу Яна-Теллера, що робить адаптацію до кубічної фази енергетично дорогою [21]. Хоча номінальна робота в цій галузі показала, що склад кам'яної солі $(\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2})\text{O}$ дійсно стабілізований за ентропією, це не було підтверджено для багатьох інших складів у літературі. Огляд електрохімічного застосування BEO вказує на те, що стабілізація ентропії може сприяти не лише фазовій стабільності, але й функціональним властивостям, як показано в поведінці оборотної

делітіації/розпаду ВЕО на основі кам'яної солі [15]. Розмежування складних за складом матеріалів, які дійсно стабілізовані за ентропією, та багатокомпонентних твердих розчинів є вкрай важливим, оскільки дослідження в цій галузі продовжують розвиватися.

Вибір відповідного експериментального кандидата. Система-кандидат являє собою еквімолярну суміш ВЕО ($\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$) зі структурою кам'яної солі, яка розділилася на двофазну суміш (кам'яна сіль та тенорит) при нижчих температурах [8], обрану таким чином, щоб забезпечити відповідну різноманітність структур, координації та катіонних радіусів для безпосереднього тестування ентропійного анзацу. Обґрунтування вибору полягає в наступному: ансамбль бінарних оксидів не повинен демонструвати однорідну кристалічну структуру, електронегативність або координацію катіонів, і повинні існувати пари, наприклад, MgO-ZnO та CuO-NiO , які не демонструють значної розчинності. Крім того, вся колекція повинна бути ізовалентною, щоб відносні співвідношення катіонів могли безперервно змінюватися зі збереженням електронейтральності на рівні чистого співвідношення катіонів до аніона, рівного одиниці.

Тестування оборотності. У першому експерименті керамічні гранули врівноважуються в повітряній печі та гартуються до кімнатної температури. Температура коливалася в діапазоні від 700 до 1100°C з кроком 50°C. Рентгенівські дифрактограми, що показують фазову еволюцію. Після 700°C спостерігаються дві помітні фази: кам'яна сіль та тенорит. Частка фази тенориту зменшується зі збільшенням температури рівноваги. Повне перетворення на однофазну кам'яну сіль відбувається між 850 та 900°C, після чого додаткові піки відсутні, фон низький та плоский, а ширина піків вузька у просторі два-тета (2 θ). Оборотність є вимогою переходів, зумовлених ентропією. Отже, низькотемпературну рівновагу слід перетворити однорідний, зрівноважений при 1000°C, назад у його багатофазний стан (і навпаки при нагріванні). На рис. 1.1. також показано послідовність рентгенівських дифрактограм для такої теплової

екскурсії; початкове рівноваження при 1000°C, другий відпал при 750°C і, нарешті, повернення до 1000°C. Перехід від однофазного до багатофазного до однофазного видно на рентгенограмах і демонструє енантіотропний (тобто

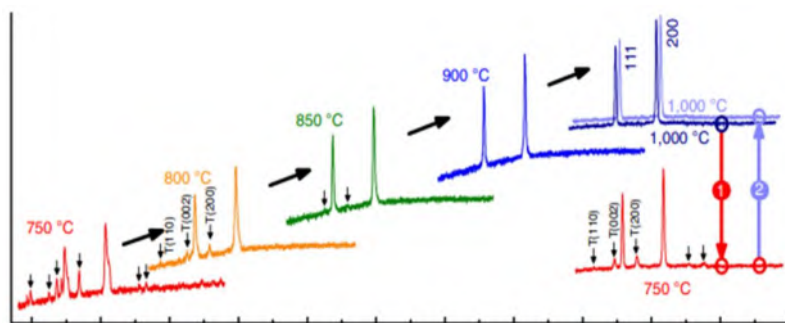


рис. 1.1. Рентгенівські дифрактограми для стабілізованої ентропією оксидної форми еквімолярної суміші MgONiOZnOCuOCoO . [8]

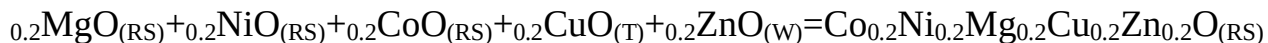
оборотний з температурою) фазовий перехід. Тестування ентропії шляхом зміни складу. Експеримент зі складом проводиться для подальшої характеристики цього фазового переходу до випадкового стану твердого

розчину. Якщо рушійною силою є ентропія, зміна відносних співвідношень катіонів впливатиме на температуру переходу. Будь-яке відхилення від еквімолярності зменшить кількість можливих конфігурацій O ($S_c = k_B \log(O)$), таким чином збільшуючи температуру переходу. Оскільки $S_c(x_i)$ логарифмічно пов'язаний з мольною часткою через $Vx \log(x_i)$, залежність від складу є суттєвою. Ця залежність лежить в основі глибокого експерименту, де роль ентропії можна перевірити, вимірявши залежність температури переходу як функції загальної кількості присутніх компонентів та складу окремого компонента відносно еквімолярної формули.

1.3 Термодинамічні ефекти при формуванні високоентропійних оксидів

В результатах роботи [8], в якій було задекларовано про перший синтез високоентропійного оксиду $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ (R-HEO), розглядаються термодинамічні аспекти формування цього оксиду та роль ентропії змішування. Як було відмічено в [8], термодинаміка цієї системи суттєво визначається ентальпійними внесками, які і визначають температуру переходу з багатофазного стану в однофазний, і навпаки. В зв'язку з цим, автори пропонують розглянути

початковий та кінцевий стан фазового переходу з багатофазного до однофазного стану у вигляді:



де нижній індекс означає тип структури (RS – ГЦК структура кам'яної солі, Т – тенорит, W – в'юрцит), причому це рівняння, на відміну від рівняння, наведеного в [8], записано з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів для утворення складу $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$.

Як вважають в [8], оскільки структура перших трьох оксидів така ж як і структура R-НЕО, то ентальпія змішування для цих оксидів буде рівна нулеві. Оксиди CuO та ZnO мають структуру відмінну від ГЦК, тому для розчинення тенориту та в'юрциту в структурі R-НЕО спочатку має відбутися перехід цих структур до ГЦК структури кам'яної солі. За даними [24,25], цитованими в цій роботі, хімічний потенціал при переході $\text{W} \rightarrow \text{RS}$ та $\text{T} \rightarrow \text{RS}$ оксидів ZnO та CuO складає 25 та 22 кДж/моль, відповідно. З урахуванням мольних вмістів, зміна ентальпії ΔH при розчиненні цих оксидів в R-НЕО повинна становити $0.2 \cdot 25 + 0.2 \cdot 22 = 9.4$ кДж/моль.

Оскільки перехід від однокомпонентних складових до п'яти компонентного оксиду призводить до зміни ентропії, що складає:

$$\Delta S = -R \sum_{k=1}^N x_k \ln x_k, \quad (1.3)$$

де x_k – концентрація k-го компоненту. У випадку еквімолярних концентрацій для N-компонентного складу це рівняння матиме вигляд:

$$\Delta S = -R \ln N. \quad (1.4)$$

Таким чином зміна ентропії при формуванні неупорядкованих твердих розчинів з вихідних монооксидів буде складати: $\Delta S = -13.4$ Дж/(моль·К). Таким чином максимальний енергетичний виграш за рахунок формування неупорядкованого твердого розчину при $T = 875^\circ\text{C}$ (1148K – температура при якій формується однофазний ВЕО) буде складати: $\Delta G_s(1148\text{K}) = T\Delta S = -15.4$ кДж/моль, що за

абсолютною величиною на 6 кДж/моль більше, ніж ΔH . Як вважають автори [8], такий надлишок може бути пов'язаний з енергією змішування, оскільки референтні значення енергії для структурних переходів до кам'яної солі не враховують цього аспекту.

Однак в [26] привели результати, що ставлять під сумнів, що конфігураційна ентропія є головною стабілізуючою складовою в R-BEO $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. Для цього було синтезовано оксиди з меншою кількістю складових, а саме: $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$, $\text{Ni}_{0.6}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$, $\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. Не зважаючи на меншу кількість компонент, відповідно і меншу ентропію змішування, виявилось, що синтез всіх складів при 1000°C призводить до утворення однофазних твердих розчинів зі структурою кам'яної солі. Результат оцінки конфігураційної ентропії навіть для двох компонентного сплаву при $T=1000^\circ\text{C}$ дає нам значення $G_S(1273\text{K})=T\Delta S=-5.3\text{кДж/моль}$, що перевищує за абсолютною величиною $\Delta H=0.2\cdot 25=5.0\text{кДж/моль}$ зміну ентальпії при перетворенні структури теноріту в ГЦК структуру. Отже, всі синтезовані склади і повинні утворювати неупорядковані розчини. Додаткові дослідження термостабільності синтезованих R-оксидів, проведені шляхом відпалів при нижчих температурах, показують, що всі три оксиди при температурах, нижчих за 850°C виявляють сегрегацію CuO , проте при $T=850^\circ\text{C}$ і вище двох, трьох і чотирьох компонентні склади залишаються однофазними. Цей факт не узгоджується з даними роботи [8], в якій вважається, що лише п'яти компонентний сплав буде однофазний при температурі близькій до $T=875^\circ\text{C}$. Оцінки $G_S(T)$ для синтезованих сплавів вказують на те, що $G_S(T)$ може бути і нижчою ніж ΔH , хоча і однофазність зберігається. Таким чином в [26] прийшли до висновку, що стабільність твердих розчинів визначається не тільки конфігураційною ентропією, а потрібно враховувати і інші складові.

В [4], як можливий фактор впливу на термостабільність та процеси формування однофазного BEO $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ розглядають суттєву зміну границі розчинності у більш простіших оксидних системах при пониженні

температури. Як приклад, в цій роботі приведено результати досліджень системи CuO-NiO [27], в якій спостерігалось різке зменшення розчинності CuO в NiO при зменшенні температури. В [28], відмічено існування оксиду з R структурою при $T=1000^{\circ}\text{C}$. Таким чином, формування однофазної структури R-BEO суттєво визначається змінами границь розчинності оксидів, а не тільки конфігураційною ентропією.

Детальне дослідження процесу формування оксиду $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ з вихідних оксидних прекурсорів, проведене в [29], дозволило встановити температурні межі та послідовність розчинення оксидів. За даними цієї роботи, синтез починається з взаємодії оксидів MgO та CoO при температурі вище за 650°C , і при $T=750^{\circ}\text{C}$ зникає і NiO. В шихті в цьому випадку залишаються лише CuO та ZnO. Таким чином синтез починається зі взаємного розчинення оксидів з ГЦК структурою. При подальшому збільшенні температури до 775°C , спостерігається утворення ГЦК фази BEO, але ще залишаються не великі кількості CuO. Формування однофазного BEO відбувається за рахунок відпалу при температурах між 800°C до 825°C . Таким чином, оксид міді розчиняється в структурі BEO найповільніше з усіх оксидів. Хоча і характеристичні температури синтезу (температура утворення однофазного твердого розчину) і дещо відрізняється від температур, приведених в [8,25], що скоріш обумовлено специфікою методу твердофазного синтезу, застосованого в [29], загальний висновок, що CuO найменш термодинамічно зв'язаний у ГЦК структурі R-BEO, цілком узгоджується з висновками попередніх робіт.

В [29] відмічено, що послідовність розчинення компонент в ГЦК структурі BEO досить добре узгоджується з енергією утворення металічних вакансій E_v в простих оксидах. В якості таких значень наводяться розрахунки, проведені для простих бінарних оксидів методом теорії функціоналу густини у [30-33]. В роботі наведено наступні значення:

MgO – $E_v=1.8-2.0\text{ eV}=173-193\text{ кДж/моль}$, [30];

$\text{CoO} - E_v = 1.83 \text{ eV} = 176 \text{ кДж/моль}$, [31];

$\text{NiO} - E_v = 4.35 \text{ eV} = 419 \text{ кДж/моль}$, [32];

$\text{ZnO} - E_v = 6.31 \text{ eV} = 608 \text{ кДж/моль}$, [33].

Хоча для CuO таких значень в роботі не наведено, але чітко видно, що послідовність формування ГЦК структур з відповідних оксидів узгоджується з енергіями утворення вакансій. На основі цього аналізу в [29] робиться висновок про важливу роль енергії формування вакансій для передбачення швидкості з якою складові утворюють структуру твердого розчину, притаманного ВЕО.

Однак, це не єдина можлива причина, яка визначає отриману послідовність розчинення оксидів у ВЕО. У [29] відмічено і різницю в координаціях ГЦК структури та структур в'юрциту та теноріту, що обумовлює відмічену вище зміну енергії Гібса. Якщо в простих оксидах в'юрциту та теноріту переважає тетрагональна координація Cu^{2+} та Zn^{2+} , то вона повинна змінитися до октаедральної координації, характерної для ГЦК структури. Хоча і ΔH для трансформації ZnO і дещо більша за ΔH перетворення CuO , але, як вважають в [29], більш складна структура зв'язків Cu^{2+} в ГЦК структурі, зокрема спотворення Яна-Теллора, потребують додаткової енергії для спотворення ґратки, а як наслідок, для розчинення CuO потрібно перейти додатковий енергетичний бар'єр, тому і CuO розчиняється останнім в структурі R-ВЕО.

Крім того, що у [29] виявлена сегрегація Cu навколо дефектів. Це узгоджується з результатами моделювання у [12], які передбачають, що пари Cu^{2+} - Cu^{2+} будуть переважно відокремлюватися при випадковому змішуванні на основі того, що довжина зв'язків Cu^{2+} - Cu^{2+} і Cu^{2+} - O^{2-} є коротшою, ніж середня довжина інших катіон-катіон і катіон- O^{2-} пар.

1.4 Кінетичні закономірності фізичних процесів

Будь-який кінетичний аналіз термоаналітичних даних починається із загального виразу швидкості реакції досліджуваного процесу [43]:

$$(d\alpha/dt) = A e^{-x} f(\alpha) \quad (1.5)$$

де α – ступінь реакції [безрозмірний], A – передекспоненціальний коефіцієнт [1/s], а $x = E/RT$ – приведена енергія активації (E – енергія активації [кДж/моль], а $R = 8,314 \times 10^{-3}$ Дж/моль. К – газова стала). Функція $f(\alpha)$ – це так звана кінетична модель процесу. Найчастіше цитовані кінетичні моделі наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Кінетичні моделі

Модель	Символ	$f(\alpha)$
Двопараметрична модель	SB(m, n)	$\alpha^m (1 - \alpha)^n$
Нуклеація-ріст	JMA(n)	$n (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/n}$
Однопараметрична модель	RO(n)	$(1 - \alpha)^n$
2D-дифузійна модель	D2	$1/[-\ln(1 - \alpha)]$
Модель Яндера	D3	$3(1 - \alpha)^{2/3} / 2[1 - (1 - \alpha)^{2/3}]$
Гінслінга-Браунштейна	D4	$3/2[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$

Метою кінетичного аналізу даних ТА є пошук кінетичної моделі, яка найкраще описує досліджуваний процес і дозволяє розрахувати значущі параметри E та A .

II. Методика виготовлення зразків та методика досліджень.

2.1. Зразки для досліджень.

Дослідження кінетики утворення ВЕО були використані зразки, синтезовані методом твердофазних реакції. Для цього було використано порошки оксидів CuO, MgO, ZnO, NiO, CoO з чистотою компонент не гірша ніж 99.99%.

В першій групі зразків склад компонент розраховувався таким чином, щоб склад шихти відповідав ВЕО $\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. Синтез зразків цієї групи проводили в порошковому вигляді, шляхом відпалу суміші при певній температурі, протягом часу t_i . Після такого відпалу, зразок гартувався на повітря, перетирався і для нього записувалась рентгенівська дифрактограма за якою і аналізувався фазовий склад. Сумарний час відпалу був рівний сумі всіх часів відпалу на кожному з таких інтервалів.

В другій групі зразків склад компонент розраховувався таким чином, щоб склад шихти відповідав ВЕО $\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$. Така шихта відпалювалась при $T=990^\circ\text{C}$ до тих пір, поки не утворювалась однофазна ГЦК сполука (сумарний час t синтезу близько 20 годин). Потім до цієї сполуки було добавлено оксид міді CuO в кількості, щоб сумарний склад відповідав складу $\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. Суміш порошків старанно перетирали в агатовій ступці і пресували при тиску 10 тонн у таблетки діаметром 10 мм. В подальшому відпал проводили при певній температурі, протягом часу t_i . Після такого відпалу, зразок гартувався на повітря, з нього відкушувався кусочок для рентгенівських досліджень. Сумарний час відпалу, як і в попередньому випадку, був рівний сумі всіх часів відпалу на кожному з таких інтервалів. В роботі було досліджено лише зразок, відпалений при $T=940^\circ\text{C}$.

2.2. Методика рентгенівських досліджень.

Дифракційні дослідження поводити на зразках в порошковому вигляді на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4-07. В цьому випадку використовували фільтроване випромінювання Cu K_α при анодній напрузі 30 кВ

та силі струму 20 мА. Дифрактограми записували з кроком сканування 0.05 в кутовому інтервалі $(2\theta)=30-80^\circ$. Час експозиції у кожній точці 3 с.

2.3. Аналіз дифракційних спектрів з використанням методу Рітвельда.

Аналіз дифракційних даних проводили з використанням методу Рітвельда. Цей метод дозволяє проводити аналіз та уточнення структури результатів рентгенівської дифракції. Цьому методу присвячено багато робіт, наприклад, [36, 37]. Цей метод розробив та вперше застосував Хюго Рітвельд (Hugo Rietveld) для обробки порошкових нейтронограм від кристалічних структур. Він працював в Петені, Нідерланди.

Дослідження структурно-фазового складу досить часто проводять методами порошкової дифракції. В цьому випадку порошкова дифракційна картина записується в чисельній формі для дискретного набору кутів розсіювання $(2\theta)_i = x_i$. Таким чином, отримується множина двох чисел $\{x_i, y_i\}$, де $y_i = I_{oi}$ – інтенсивність розсіяної хвилі при куту T_i . Побудована функція $I_o = I(x) = y(x)$ і дає нам дифракційний профіль для даної структури.

Одержаний профіль може бути апроксимований для кожного значення кута x_i із застосуванням функції теоретичної інтенсивності x_{ci} , яка є сумою внесків від сусідніх Бреґівських рефлексів та фону в даній точці x_i :

$$y_{ci} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\mathbf{h}} I_{\phi, \mathbf{h}} \Omega(x_i - x_{\phi, \mathbf{h}}) + b_i. \quad (2.1)$$

В цьому рівнянні:

$\mathbf{h}$ відповідає індексу відбиття (h, k, l) , а ϕ - визначається кількістю фаз;

S_{ϕ} - масштабний фактор ϕ -ої фази;

$\Omega(x_i - x_{\phi, \mathbf{h}})$ - функція профілю максимуму, що включає як інструментальні, так і чисто фізичні ефекти (ця функція нормована на одиницю);

b_i – інтенсивність фону;

$I_{\phi, \mathbf{h}}$ – інтегральна інтенсивність відбиття з індексами (h, k, l) фази ϕ , яка визначається за рівнянням:

$$I_{\phi, \mathbf{H}} = \{L\text{MAPCF}^2\}_{\phi, \mathbf{H}}. \quad (2.2)$$

Величини в рівнянні (2.2):

L_H – містить поляризаційний множник та фактор Лоренца (LP-фактор)

M_H – фактор повторюваності (або інше позначення p_h);

F_H – структурний та температурний фактор;

A_H – коефіцієнт поправки на поглинання (адсорбційний множник);

P_H – функція текстури;

C_H – включає спеціальні поправки (не лінійність, особливі поправки на поглинання, екстинцію і т.д.).

Для спрощення, в рівняння (2.2) опущено індекс ϕ та $\mathbf{H}$ біля кожної із величин.

У методі Рітвельда розв'язують рівняння відносно коефіцієнтів, що входять в рівняння (2.1), таким чином, щоб відхилення між експериментальними значеннями y_i та обчисленими y_{ci} були мінімальними. Зазвичай така задача розв'язується МНК при мінімізації розбіжності, що і дає можливість визначити параметри, що входять в (2.1) та (2.2).

Для проведення такого аналізу було використано відомий програмний пакет FullProf. Цей пакет доступний для вільного доступу за посиланням [38]. В ньому реалізовано ціла низка можливостей, пов'язаних з повно профільним аналізом дифракційних спектрів з використанням різних методів, в тому числі і методу Рітвельда.

Особливість, а певним чином і недоліком, цього пакету полягає в тому, що він не містить даних про кристалічні структури. Тому перед початком роботи потрібно мати дані про тип кристалічних структур, які формують дану дифракційну картину. Для цього було використано кристалографічну базу даних з вільним доступом, посилання на яку можна знайти в [39]. За типом атомів, в цій базі даних шукались необхідні типи кристалічних структур, що можуть утворюватися комбінацією цих атомів. З усіх кристалічних структур вибирались необхідні, за типом описового файлу (так званий cif-файл) розраховувались теоретичні дифракційні спектри (така процедура міститься в [38]), які і порівнювались із експериментальними дифрактограмами.

В даній роботі було використано cif-файли для оксидів зі структурою кам'яної солі, з модифікованим складом катіонної групи та оксиду CuO .

При уточненні структури методом Рітвельда враховувались рекомендації по порядку уточнення параметрів, які розглянуті, наприклад, в [37] та в описі пакету програм.

В якості профільної лінії було використано функцію псевдо-Войгта в представленні Томсона-Коха-Хастінга (Thompson-Cox-Hastings-function) [40], яка досить подібна до функції псевдо-Войгта, з кутовою залежністю ширини дифракційних максимумів, яка враховує інструментальне та дисперсійне уширення за допомогою функції Гаусса, а дисперсійне уширення та уширення за рахунок мікродеформацій – за допомогою функції Лоренца. Фактично це обумовлює різну параметризацію параметрів, що описують лінійну комбінацію функцій Лоренца та Гаусса (як і у функції псевдо-Войгта), але ці параметри мають реальну фізичну інтерпретацію.

III. Результати та їх обговорення.

3.1. Експериментальні результати досліджень процесу утворення ВЕО $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ методом твердофазного синтезу.

В основу даної роботи лягли результати досліджень процесу синтезу ВЕО зі ГЦК структурою типу NaCl. Проведений послідовний відпал різної протяжності та при різних температурах дозволив встановити загальні закономірності процесу формування таких ВЕО, а рентгенівські дослідження дозволили дослідити кінетичні особливості останнього етапу формування однофазного розчину, результати яких висвітлені в [40].

На рис.3.1 наведено серія дифрактограм отриманих для різних часових інтервалів та температур. Цю ж серію дифрактограм було використано в [40] для аналізу кінетики утворення.

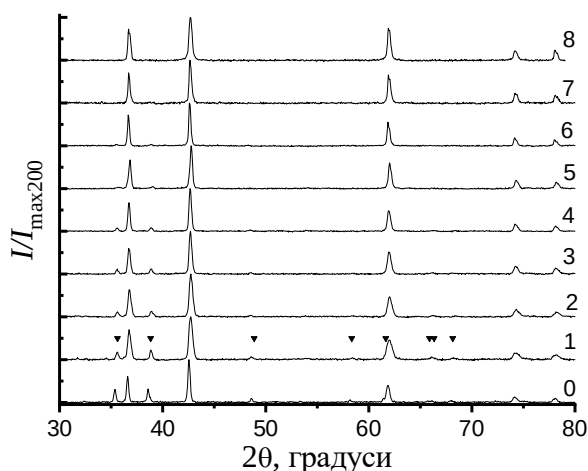


Рис.3.1. Рентгенівські дифракційні картини порошку ВЕО (CoCuNiZnMg)О після відпалів протягом 6 (1), 10 (2), 14 (3), 20 (4), 22.5 (5), 25 (6), 29.5 (7) і 45 (8) годин. Відпали (1)-(4) були виконані при $T=920^\circ\text{C}$, (5)-(7) - при $T=985^\circ\text{C}$, (8) - при $T=1000^\circ\text{C}$. (0) – дифракційна картина від механічної суміші CuO і ВЕО складу $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$. Трикутники – положення дифракційних максимумів теноріту CuO .

На дифракційних картинах, зображених на рис.3.1, видно, що вона є накладанням результатів дифракції від двох фаз – ГЦК фази зі структурою

кам'яної солі та оксиду міді зі структурою теноріту. Згідно результатам робіт [8,29], останніми у ГЦК фазі розчиняються оксиди ZnO та CuO (розчинення CuO завершує процес формування), то зваживши на відсутність максимумів оксиду ZnO, можна говорити, що представлені результати є результатом останнього етапу формування оксиду ВЕО CoCuNiZnMgO, пов'язаного із розчиненням в ньому катіонів міді. Якщо номінальний склад ВЕО рівний $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$, то проміжні етапи будуть відповідати складу: $\text{Co}_{0.2+x/4}\text{Ni}_{0.2+x/4}\text{Mg}_{0.2+x/4}\text{Zn}_{0.2+x/4}\text{Cu}_{0.2-x}\text{O}$, або $\text{Co}_{0.25-y/4}\text{Ni}_{0.25-y/4}\text{Mg}_{0.25-y/4}\text{Zn}_{0.25-y/4}\text{Cu}_y\text{O}$, де у зі збільшенням часу відпалу зростає до $y=0.2$. Цьому стану відповідає дифрактограма (8) на рис.3.1, отримана після відпалу при 1000°C . Можна вважати, що для всіх інших дифрактограм $y < 0.2$, а дифрактограма (0) для механічної суміші відповідає $y=0$.

3.2. Особливості кількісного фазового аналізу методом Рітвельда при твердофазному синтезі ВЕО.

Як відомо, при кількісному фазовому аналізі визначають об'ємні вмісти складових фаз [35]. В такому випадку досягають найкращого узгодження розрахункових кривих та експериментальних. Зазвичай таке узгодження досягається шляхом варіювання об'ємних вмістів, а інші параметри розраховуються для кожної із фаз з відомими структурами.

Особливість фазового аналізу у даному випадку зумовлений зміною концентрації міді у ВЕО при синтезі.

Структурний фактор визначається наступним чином:

$$F_H = \sum_{j=1}^t [n_j f_{j,H} \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))], \quad (3.1)$$

де h, k, l - індекси Міллера, x_j, y_j, z_j - параметри положення j -го атому в одиничній комірці (t - кількість атомів), $f_{j,H}$ - атомна функція розсіювання j -го атому в

положенні, що визначається індексами h,k,l , n_j - множник зайнятості для j -го атомного положення.

У випадку синтезу загальний склад може бути записаний у вигляді: $\text{Co}_{0.25-y/4}\text{Ni}_{0.25-y/4}\text{Mg}_{0.25-y/4}\text{Zn}_{0.25-y/4}\text{Cu}_y\text{O}$. Оскільки катіони займають одне і те ж само положення в ГЦК комірці кам'яної солі $(x_K, y_K, z_K) = (1/2, 1/2, 1/2)$ (або $(0,0,0)$ залежно від вибраного початку координат), то атомна функція розсіювання катіонів $f_{j,H}$ буде змінною величиною по мірі зростання y з 0 до 0.2:

$$f_{K,H} = (0.25 - y/4)[f_{\text{Co},H} + f_{\text{Ni},H} + f_{\text{Mg},H} + f_{\text{Zn},H}] + y f_{\text{Cu},H} \quad (3.2)$$

В принципі, в методі Рітвельда можна задатися параметром y та провести його уточнення, але мала різниця в атомних функціях розсіювання та наявність значної кількості параметрів зазвичай призводять до значень, які не мають фізичного змісту. Крім того, всі стандартні програми по уточненню Рітвельда не можуть задовольнити умову, при якій вмісти катіонів взаємопов'язані (зміна вмісту міді, призводить до зміни відносного вмісту інших катіонів).

У зв'язку з цим було запропоновану процедуру, що дозволяє визначити більш точно фазовий склад та визначити вміст катіону міді у ВЕО. В основу цієї процедури покладено наступне.

Нехай шихта відповідатиме складу: $\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$. Проведемо синтез за такою схемою:



Нехай ми маємо всього $5N$ катіонів. Реакція пройшла повністю, тоді кількість катіонів кожного типу складатиме N і концентрація кожного із компонент знайдеться досить просто:

$$x_i = N_i / (5N) = N / 5N = 0.2. \quad (3.3)$$

Якщо в нас початок реакції, то $4N$ катіонів містяться у ВЕО складу $\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$, і N катіонів утворюють оксид CuO . В цьому випадку

концентрації катіонів у ВЕО буде рівна:

$$y_i = N_i / (4 N) = N / 4 N = 0.25$$

Знайдемо початковий об'ємний вміст фаз. Оскільки в одну комірку оксиду міді, об'ємом v_{CuO} , утворює 4 катіони міді, то N катіонів утворять $N/4$ комірки, отже об'єм, зайнятий CuO буде складати:

$$V_{\text{CuO}} = (N/4)v_{\text{CuO}}. \quad (3.4)$$

На одну комірку в ГЦК структурі припадає 4 катіони, тому $4N$ катіони утворять N комірок ВЕО. Отже, об'єм зайнятий ВЕО буде рівний:

$$V_R = N v_R. \quad (3.5)$$

де v_R – об'єм комірки ВЕО.

Тоді сумарний об'єм буде рівний: $V = V_R + V_{\text{CuO}} = N v_R + (N/4)v_{\text{CuO}}$, а об'ємний вміст CuO складатиме:

$$f_{\text{CuO}}^{(0)} = \frac{(N/4)v_{\text{CuO}}}{N v_R + (N/4)v_{\text{CuO}}} = \frac{1}{1 + 4\varphi}. \quad (3.6)$$

де $\varphi = v_R/v_{\text{CuO}}$.

Нехай деяка частина катіонів Cu розчинилась в ВЕО. Будемо вважати, що вона складає n катіонів. Тоді кількість катіонів Cu^{2+} , що залишається в CuO буде рівною $(N-n)$, а об'єм зайнятий CuO буде рівним:

$$V_{\text{CuO}} = ([N-n]/4)v_{\text{CuO}}. \quad (3.7)$$

Тоді ВЕО будуть утворювати $(4N+n)$, а атомні концентрації катіонів будуть складати:

$$y_{i \neq \text{Cu}^{2+}} = N_i / (4N+n) = N / (4N+n) \neq 0.25. \quad (3.8)$$

$$y_{\text{Cu}^{2+}} = n / (4N+n). \quad (3.9)$$

Об'єм зайняти ВЕО в такому випадку складатиме:

$$V_R = (N + n / 4) v_R. \quad (3.10)$$

Тоді об'ємний вміст CuO знайдемо з умови:

$$f_{CuO}^{(1)} = \frac{([N-n]/4)v_{CuO}}{(N+n/4)v_R + ([N-n]/4)v_{CuO}} = \frac{N-n}{(4N+n)\varphi + (N-n)}$$

де, як і раніше, $\varphi = v_R/v_{CuO}$. Перепишемо цей вираз у вигляді:

$$f_{CuO}^{(1)} = \frac{N/(4N+n) - n/(4N+n)}{\varphi + N/(4N+n) - n/(4N+n)} = \frac{y_{i \neq Cu^{2+}} - y_{Cu^{2+}}}{\varphi + y_{i \neq Cu^{2+}} - y_{Cu^{2+}}}. \quad (3.11)$$

Оскільки $4y_{i \neq Cu^{2+}} + y_{Cu^{2+}} = 1$, то

$$y_{i \neq Cu^{2+}} = 1/4 - y_{Cu^{2+}}/4. \quad (3.12)$$

Тоді

$$f_{CuO}^{(1)} = \frac{1/4 - (5/4)y_{Cu^{2+}}}{\varphi + 1/4 - (5/4)y_{Cu^{2+}}} = \frac{1 - 5y_{Cu^{2+}}}{4\varphi + 1 - 5y_{Cu^{2+}}}. \quad (3.13)$$

Розв'яжемо цей вираз відносно $y_{Cu^{2+}}$.

$$y_{Cu^{2+}} = \frac{1 - 4\varphi f_{CuO}^{(1)} - f_{CuO}^{(1)}}{5(1 - f_{CuO}^{(1)})} = 0.2 - \frac{4\varphi f_{CuO}^{(1)}}{5(1 - f_{CuO}^{(1)})}. \quad (3.14)$$

Отже, провівши фазовий аналіз та визначивши об'ємний вміст f_{CuO} для «однакових» катіонних вмістів (всі $y_i = 0.2$) за рівнянням (3.14) можна обрахувати $y_{Cu^{2+}}$, що відповідатиме цьому вмісту, а за рівнянням (3.12) – вмісти інших компонентів. Таким чином можна «уточнити» значення атомної функції розсіювання (вираз (3.2)) та визначити нове значення $f_{K,H}$ при якому провести фазовий аналіз. Отримана нова величина f_{CuO} дає можливість визначити уточнену величину $y_{Cu^{2+}}$. Як показують обчислення, такі послідовні наближення досить швидко (за 2-3 цикли) сходяться до однієї величини f_{CuO} та $y_{Cu^{2+}}$, які можна вважати істинними величинами.

3.3. Уточнені результати кількісного фазового аналізу та кінетичні закономірності розчинення міді у ВЕО.

На рис.3.2. зображено уточнена залежність об'ємного вмісту оксиду міді f_{CuO} з часом відпалу (чорні трикутники). На цьому ж рисунку нанесено і f_{CuO} , отриманий в [40] при фіксованій концентрації катіонів у ВЕО ($y=0.2$). Як видно, уточнений вміст оксиду міді є меншим, ніж отриманий в [40], що можна вважати наслідком зменшення розсіювальної здатності катіонних положень за рахунок

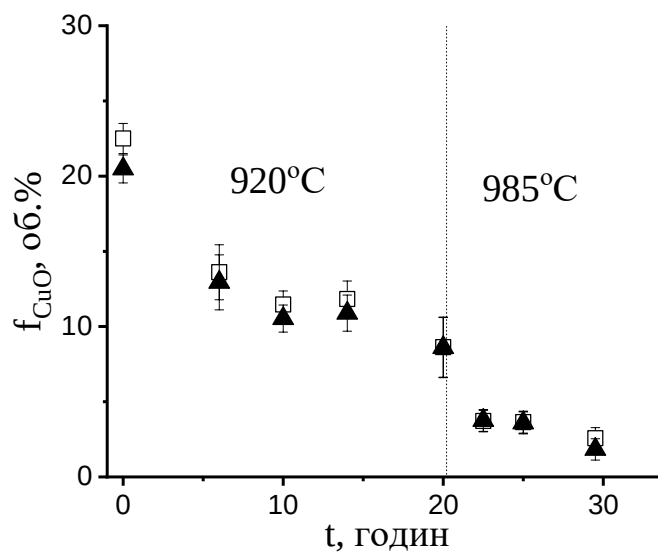


Рис.3.2. Залежність об'ємного вмісту залишкового теноріту в суміші від часу відпалу: світлі квадрати – фазовий склад визначався при фіксованому вмісті Cu^{2+} у ВЕО ($y=0.2$), чорні трикутники – з використанням уточнених значень вмістів катіонів.

зменшення вмісту міді. Проте, різниця в об'ємних вмістах не значна – не перевищує 3%.

Розглянемо, настільки така незначна зміна концентрації відобразиться на кінетичних параметрах формування ВЕО і порівняємо ці параметри з результатами, що наведені в [40].

Для цього, як і в [40] використаємо функцію $g(\alpha)$ в моделі Джонсона-Мелла-Аврамі (JMA) [26], яка дозволяє подати залежність степені перетворення α від часу у вигляді [27]:

$$\alpha(t)=1-\exp[-(kt)^n] \quad (3.15)$$

де, $k=k(T)=k_0\exp[-E/(RT)]$, а n – показник Аврамі, значення якого визначається механізмами зародження та росту. Це рівняння дозволяє за відомою залежністю α від t , одержану в ізотермічних умовах, оцінити n та енергію активації процесу, якщо такі залежності одержані для кількох значень T . В такому випадку аналізується вираз:

$$\ln(-\ln(1-\alpha))=n\ln k_0 - nE/RT + n\ln t \quad (3.16)$$

з якого і можна знайти n та E .

В нашому випадку степінь перетворення можна визначити, як долю об'ємного вмісту CuO , що перетворилася в суміші при відпалі протягом часу t . Якщо прийняти, що f_{CuO} при $t=0$ рівне 20.48% (значення, отримане за оцінками в [40] та уточнене за дифракційними даними для суміші), то α визначиться досить просто: $\alpha=1-f_{\text{CuO}}/20.48$.

Побудована за результатами, поданими на рис.3.2, залежність $\ln(-\ln(1-\alpha))$ від $\ln t$ зображена на рис.3.3. Параметри лінійної апроксимації $y=a+bx$ (де $y=\ln(-\ln(1-\alpha))$, а $x=\ln t$ для двох ізотермічних областей ($T_1=920^\circ\text{C}$ та $T_2=985^\circ\text{C}$) наведені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Температура відпалу, значення параметрів a та b лінійної апроксимації $y=a+bx$, рівняння, що визначають змінні y та x , параметр реакції n та обчислене значення енергії активації E для залежностей, наведених на рис.3.3 - (№1), за даними роботи [35] (№2) та для залежностей, наведених на рис.3.6 (№3).

№	T , К	y	x	a	b	n	E , кДж/моль	E , еВ
1	1193	$\ln(-\ln(1-\alpha))$	$\ln t$	-1.60(32)	0.47(13)	0.47(13)	130	1.4
	1258	-	-	-3.36(1.79)	1.24(56)	1.24(56)		
2	1193	$\ln(-\ln(1-\alpha))$	$\ln t$	-1.13(57)	0.29(24)	0.29(24)	340	3.4
	1258	-	-	-1.34(1.03)	0.61(32)	0.61(32)		
3	1193	$-\ln(1-\beta)$	t	0.360(66)	0.0375(55)	1	125	1.3
	1258			0.401(299)	0.0718(12)	1		

Значення параметра b відповідає параметру Аврамі n . За параметром a з урахуванням рівняння (3.16) та при двох значеннях a та $b=n$, одержаних при двох температурах, можна обчислити енергію активації процесу розчинення. Обчислене значення енергії активації наведено в таблиці 3.1. В цій же таблиці наведені параметри, що одержані в [40]. Як слід було б і очікувати, зміна в атомній функції розсіювання при уточненні призводить і до зміни кінетичних параметрів, але така зміна не кардинальна і суттєво не змінює основні висновки роботи [44] про те що утворення формування оксиду на останньому етапі розчинення CuO відбувається за дифузійним механізмом без утворення зародків нової фази. Було встановлено, що має місце зміна характеру дифузії з одномірної до двох, або і трьох мірної по мірі наближення вмісту катіонів до номінального складу. Отримане значення енергії активації процесу значно перевищує значення енергії трансформації CuO з моноклінної до ГЦК ґратки, що може розглядатися як наслідок дифузійного «вирівнювання» концентрацій.

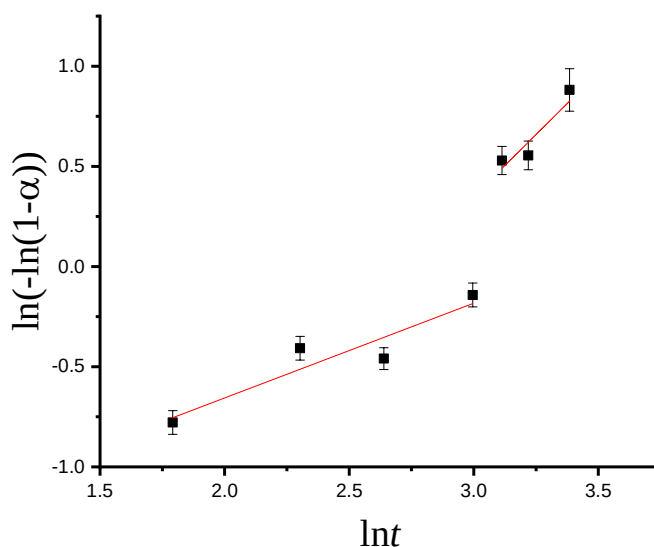


Рис.3.3. Залежність $\ln(-\ln(1-\alpha))$ від $\ln t$ після уточнення вмісту міді. Прямі лінії – лінійне наближення методом МНК ізотермічних регіонів на цих залежностях.

3.4. Залежність концентрації катіону міді від часу синтезу.

Розглянута процедура уточнення дозволяє прослідкувати не тільки кількісну зміну фазового складу в процесі синтезу, а і отримати залежність вмісту катіону міді від часу синтезу. Така залежність зображена на рис.3.4. Як видно, по мірі збільшення часу синтезу, концентрація катіону міді $y_{\text{Cu}^{2+}}$ поступово

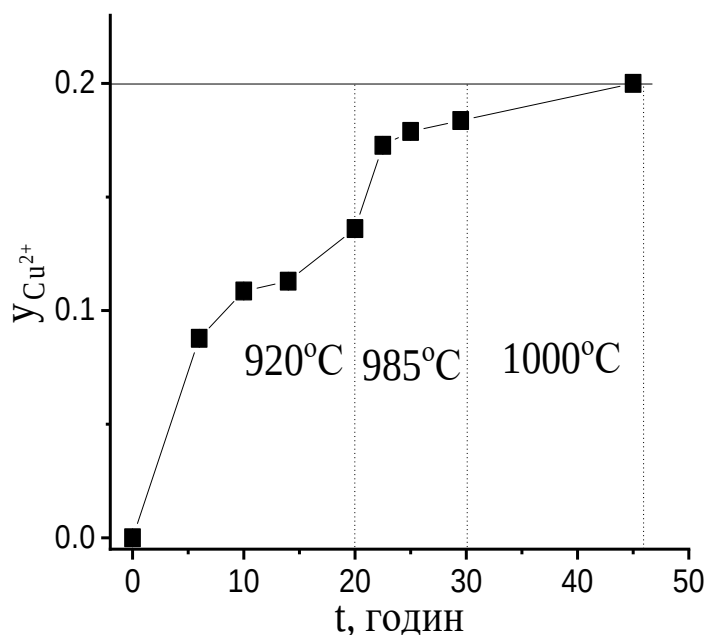


Рис.3.4. Залежність вмісту катіону міді $y_{\text{Cu}^{2+}}$ у ВЕО з часом відпалу t .
наближається до номінальної ($y_{\text{Cu}^{2+}}=0.2$). Чітко виявляється і зміна швидкості розчинення цього катіону при зміні температури відпалу.

На рис.3.5 зображена залежність параметру a ГЦК комірки, отриманого при уточненні методом Рітвельда, від вмісту катіону міді $y_{\text{Cu}^{2+}}$. Як видно, має місце зростання параметру a по мірі наближення $y_{\text{Cu}^{2+}}$ до його заданої концентрації ($y_{\text{Cu}^{2+}}=0.2$). Таке збільшення a по мірі збільшення $y_{\text{Cu}^{2+}}$ слід розглядати простим наслідком збільшення середнього катіонного радіусу. Флуктуації a навколо деякої середньої лінії (проведеної на «око») більші ніж похибка визначення a в кожному конкретному випадку. Такі флуктуації виникають не тільки за рахунок не врахованих при визначенні a експериментальних похибок, але і є наслідком певних відмінностей швидкостей гартування «на повітря» [41]. При такому

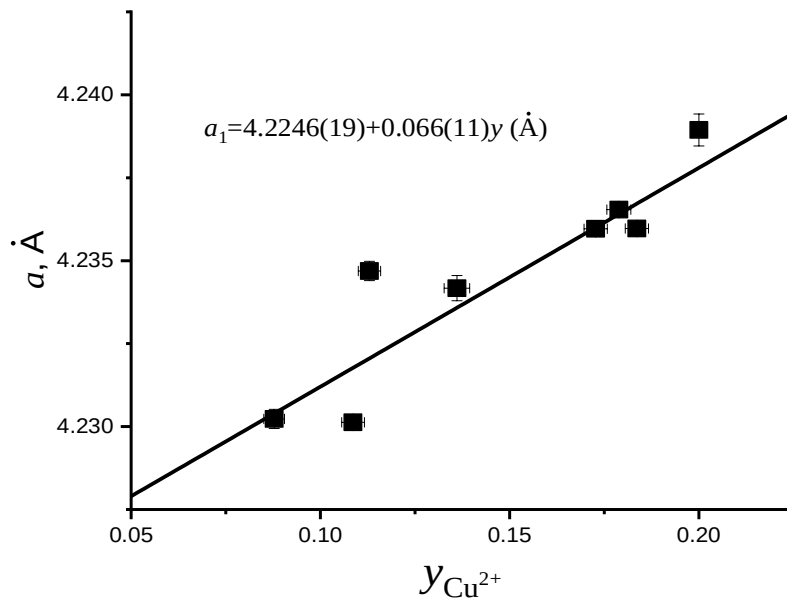


Рис.3.5. Залежність параметру комірки ГЦК ґратки ВЕО від вмісту розчиненого катіону міді

гартуванні досить складно забезпечити однакові умови гартування, а зваживши на певну «термодинамічну нестабільність» високо-ентропійних матеріалів при низьких температурах, слід очікувати і певні відмінності у структурі. Це і обумовлює додаткові флуктуації в значенні a .

Можна було б припустити, що залежність a від $y_{Cu^{2+}}$ – це наслідок закону Вегарта, коли параметр комірки твердих розчинів визначається середніми радіусами розчинених компонент. В даному випадку мова йде про розчинення в ґратці R-ВЕО катіонів міді. У випадку чотирьох компонентного складу без іону Cu^{2+} середній катіонний радіус $\langle R_K \rangle = 0.694 \text{Å}$, а для п'ятикомпонентного - $\langle R_K \rangle = 0.712 \text{Å}$ (оцінка зроблена з урахуванням іонних радіусів Me^{2+} з координаційним числом КЧ=6 для іонів Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} та іонів Zn^{2+} та Cu^{2+} з КЧ=4, наведених в [41]). З урахуванням радіусу аніону кисню $R_{O^{2-}} = 1.40 \text{Å}$, та прийнявши, що для ГЦК структури типу NaCl параметр комірки $a = 2(R_K + R_A)$ при цих параметрах $\langle R_K \rangle$ та $R_{O^{2-}}$ можна отримати, що параметр комірки повинен змінюватися з $a = 4.188 \text{Å}$ для чотирьох компонентного сплаву ($y_{Cu^{2+}} = 0$) до $a = 4.224 \text{Å}$ для п'ятикомпонентного сплаву ($y_{Cu^{2+}} = 0.2$).

На рис.3.5 наведено параметри лінійної апроксимації залежності a від $y_{Cu^{2+}}$, одержаної експериментально. В цілому спостерігається досить добре виконання

закону Вегарта, але значення параметрів комірки, отриманих експериментально, є більшими порівняно з розрахунковими. Слід відмітити, що подібні відмінності мають місце і в інших роботах ([40,41]). Причини цього розглядати не будемо, але сам факт залежності a від $y_{\text{Cu}^{2+}}$ близької до лінійної свідчить про те, що досліджуваний ефект збільшення a зумовлений розчиненням іону Cu^{2+} в комірці R-BEO, а відповідний вміст $y_{\text{Cu}^{2+}}$, одержаний за описаною процедурою, оцінений коректно.

3.5. Кінетичні особливості розчинення іону міді у ВЕО.

Отримана залежність $y_{\text{Cu}^{2+}}$ від часу відпалу t може розглядатися як кінетична залежність, що характеризує розчинення міді у ВЕО. В даному випадку можна ввести параметр:

$$\beta = \frac{y_{\text{Cu}^{2+}}}{0.2}, \quad (3.17)$$

який і буде характеризувати ступінь перетворення (0.2 максимальний вміст катіону міді у ВЕО).

Кінетичні параметри з використанням рівнянням JMA (рівн.3.15) використані для параметру $\alpha=1-f_{\text{CuO}}/20.48$, який характеризує розпад оксиду міді та утворення додаткового об'єму ВЕО за рахунок розпаду CuO . В той час як параметр β характеризує розчинення катіону Cu^{2+} до його максимального значення ($y_{\text{Cu}^{2+}}=0.2$), яке задано умовами синтезу (концентрацією шихти). Цілком зрозуміло, що модель JMA, яка розглядає процеси зародження та росту, вже не може використовуватися для опису кінетики. В цьому випадку можна охарактеризувати процес розчинення одно параметричною моделлю (див. Розділ **Високоентропійні оксиди та їх типи**). Відповідно цій моделі $f(\beta)$ має вигляд:

$$f(\beta) = (1-\beta)^n, \quad (3.18)$$

де n – показник реакції. При $n=1$ ця функція досить проста і можемо записати:

$$\frac{d\beta}{dt} = A e^{-x} (1-\beta), \quad (3.19)$$

а рівняння (3.19) має досить просте трактування: швидкість прямування деякого стану до термодинамічної рівноваги ($d\beta/dt$) пропорційна відхиленню цього стану від рівноваги ($1-\beta$) і має активаційний характер (множник e^{-x}).

Про інтегруємо вираз (3.19).

$$\int_0^\beta \frac{d\beta}{(1-\beta)} = Ae^{-x} \int_\tau^t dt \rightarrow -\ln(1-\beta) = Ae^{-x}(t-\tau) \quad (3.20)$$

З (3) слідує, що залежність $-\ln(1-\beta)$ від t повинна бути лінійною типу:

$$-\ln(1-\beta) = a + bt. \quad (3.21)$$

Залежності, отримані для різних температур, дають можливість визначити енергію активації процесу. Дійсно:

$$\ln b_i = \ln A - E/RT_i. \quad (3.22)$$

Якщо відомий параметр b принаймні для двох температур, то досить просто знайти значення енергії активації.

На рис.3.6 зображена залежність $-\ln(1-\beta)$ від t побудована за даними, поданими на рис.3.4. На цьому рисунку: прямі лінії – результат апроксимації, параметри, яких наведені в таблиці 3.1. За цими результатами було визначено енергію активації, значення якої міститься в цій же таблиці. Воно складає $E=125$ кДж/моль

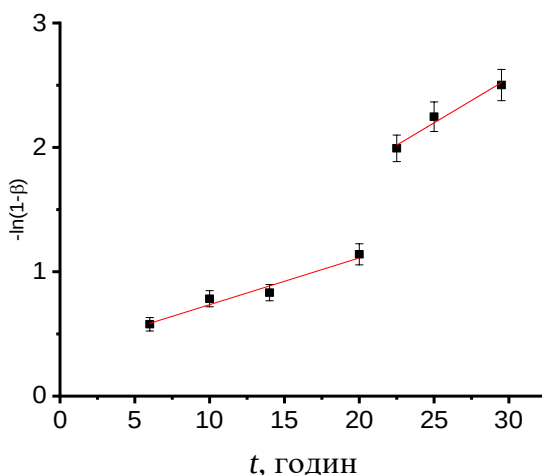


Рис.3.6. Залежність $-\ln(1-\beta)$ від t . Прямі лінії – результат лінійної апроксимації для різних температурних інтервалів з параметрами наведеними в таблиці 3.1.

або 1.3 еВ. Це значення енергії активації досить близька до E , отриману при аналізі вмісту оксиду CuO (Табл.3.1).

Отже, не зважаючи на різні параметри при аналізі кінетики формування ВЕО та використання різних кінетичних моделей енергія активації процесу розпаду оксиду CuO та енергія розчинення катіонів Cu^{2+} є однаковою. Це цілком логічний результат, оскільки розпад CuO призводить не до утворення нової фази, а до забезпечення мідь-дефіцитної кераміки катіонами Cu^{2+} . Тобто, процеси пов'язані між собою. Значення $E=1.3$ еВ лише дещо нижче величини енергії активації утворення вакансій в бінарних оксидах MgO – $E_v=1.8-2.0$ еВ=173-193 кДж/моль та CoO – $E_v=1.83$ еВ=176 кДж/моль, [29]. Проте це значення в декілька раз нижче, ніж енергія активації утворення вакансій в оксидах NiO – $E_v=4.35$ еВ=419 кДж/моль, [29] та ZnO – $E_v=6.31$ еВ=608 кДж/моль, [29]. (див. Розділ **Термодинамічні ефекти при формуванні високоетропійних оксидів**). Крім цього, це значення енергії активації є також дещо нижче, ніж енергія утворення катіонних вакансій у ВЕО, за результатами розрахунку в роботі [42]. Але це значення більше ніж енергії трансформації оксидів ZnO та CuO в ГЦК структури (25 та 22 кДж/моль, або 0.26 та 0.23 еВ, відповідно. Отже можна припустити, що розчинення Cu^{2+} відбувається шляхом дифузії по дефектам, які утворюються на ранніх етапах формування структури ВЕО.

3.6. Апробація методу уточнення фазового складу для дослідження кінетики розчинення катіонів міді на початковій стадії.

Дослідження кінетики утворення R-ВЕО в попередньому випадку проводили з використанням початкових сумішей бінарних оксидів. Тому на першому етапі відбувалось поетапне утворення проміжних складів з ГЦК структурою, а і лише на останньому етапі мало місце розчинення Cu^{2+} , що і дозволяло отримати деякі кількісні параметри, які давали можливість дослідити кінетику утворення ВЕО стехіометричного складу. Внаслідок цього, втрачалась інформація про початковий етап синтезу, при якому вміст $y_{\text{Cu}^{2+}}$ був близький до нуля. Тому з метою дослідження кінетики утворення R-ВЕО в більш широкому

інтервалі вмісту $y_{\text{Cu}^{2+}}$ спочатку було синтезовано чотирьох компонентний R-BEO складу $\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{O}$ до якого було добавлено оксид CuO в кількості, яка відповідала стехіометрії п'ятикомпонентного оксиду. Дифрактограма такої суміші зображена на рис.3.1.

Ізотермічний відпал призводив до зменшення вмісту оксиду міді, а, відповідно, і до збільшення вмісту $y_{\text{Cu}^{2+}}$ у BEO. Застосування методу Рітвельда дозволило отримати залежність вмісту міді f_{CuO} та $y_{\text{Cu}^{2+}}$ з часом та проводити кінетичний аналіз.

На рис.3.7 зображена залежність вмісту оксиду міді f_{CuO} в суміші (а) та катіону міді $y_{\text{Cu}^{2+}}$ у R-BEO (б) з часом відпалу t при температурі $T=940^\circ\text{C}$. Обидві залежності є монотонними.

На рис.3.8 зображено відповідні кінетичні криві, розраховані за цими залежностями: на рис. 3.8,а зображено залежність $\ln(-\ln(1-\alpha))$ від $\ln t$, побудовану із залежності з рис.3.7,а. Залежність $-\ln(1-\beta)$ від t , побудована з рис.3.7,б, зображена на рис.3.8,б. Як видно, обидві залежності є лінійними, що вказує на коректність даного підходу до аналізу кінетики.

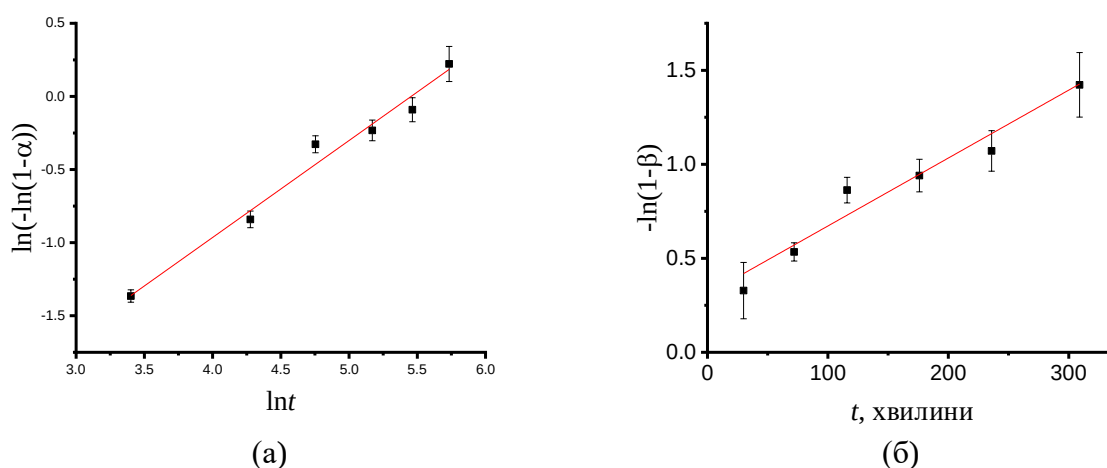


Рис.3.7. Залежність вмісту оксиду міді f_{CuO} в суміші (а) та катіону міді $y_{\text{Cu}^{2+}}$ у R-BEO (б) з часом відпалу t при температурі $T=940^\circ\text{C}$.

Нажаль, дослідження були проведені лише для однієї температури, тому визначити енергію активації за цими даними не можливо (для цього потрібно щонайменше дві залежності, отримані при різних T). Єдиний параметр, який можна отримати – це параметр $n=b$ із залежності $\ln(-\ln(1-\alpha))$ від $\ln t$. Він складає $n=0.66\pm0.05$. Цей параметр досить добре узгоджується із значенням n , що міститься в Таблиці 3.1. Він складає: $n=0.47\pm0.13$ для температури $T=920^\circ\text{C}$ та $n=1.24\pm0.56$ для температури $T=985^\circ\text{C}$. Отже значення $n=0.66\pm0.05$ при температурі $T=940^\circ\text{C}$ виглядає цілком логічним.

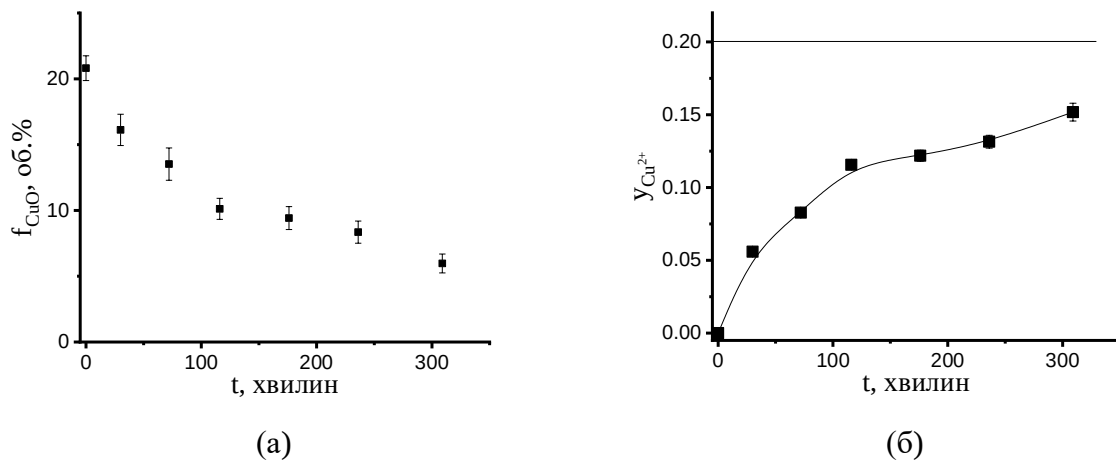


Рис.3.8. Залежність вмісту оксиду міді f_{CuO} в суміші (а) та катіону міді $y_{\text{Cu}^{2+}}$ у R-BEO (б) з часом відпалу t при температурі $T=940^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ.

1. Апробовано метод фазового аналізу послідовного формування ВЕО складу $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ з використанням методу Рітвельда, що не потребує уточнення зайнятості катіонних положень. Застосування цього методу дозволяє визначати кількість катіону Cu^{2+} , що розчиняється на останньому етапі формування стехіометричного складу та уточнити фазовий вміст в процесі синтезу. Такий підхід можливо застосовувати і при дослідженні розчинення інших компонент.
2. Показано, що параметр комірки ГЦК фази ВЕО лінійно зростає з вмістом розчиненого катіону міді Cu^{2+} , визначеного за розглянутою процедурою. Така залежність відома як закон Вегарта і вона обумовлена збільшенням середнього катіонного радіусу при розчиненні міді у комірці ВЕО. Цей факт підтверджує коректність процедури уточнення.
3. На основі кінетичного аналізу уточнених даних по кінетиці розпаду оксиду CuO та кількості розчиненого катіону Cu^{2+} у ГЦК структурі ВЕО отримано кінетичні параметри, що характеризують процес формування оксиду $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{O}$ на останньому етапі твердофазного синтезу. На основі отриманих значень слідує, що процес формування ВЕО визначається не тільки термодинамічними ентропійними ефектами, але й дифузійними процесами, необхідними для формування ідеально-невпорядкованої структури при якій ентропійний ефект максимальний.

Посилання

- [1] J. W. Yeh et al., “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299- 303+274, 2004.
- [2] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004.
- [3] E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, “High-entropy alloys,” *Nat. Rev. Mater.*, 2019.
- [4] M. C. Gao, D. B. Miracle, D. Maurice, X. Yan, Y. Zhang, and J. A. Hawk, “High-entropy functional materials,” *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 19, pp. 3138–3155, Oct. 2018.
- [5] L. Sun and R. J. Cava, “High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 3, no. 9, p. 090301, Sep. 2019.
- [6] N. Dragoie and D. Bérardan, “Order emerging from disorder,” *Science (80-.)*, vol. 366, no. 6465, pp. 573–574, Nov. 2019.
- [7] D. B. Miracle and O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts,” *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017.
- [8] C. M. Rost et al., “Entropy-stabilized oxides,” *Nat. Commun.*, vol. 6, no. 1, p. 8485, Dec. 2015.
- [9] J. Gild et al., “High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. October, pp. 2–11, 2016.
- [10] J. Zhou, J. Zhang, F. Zhang, B. Niu, L. Lei, and W. Wang, “High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics,” *Ceram. Int.*, no. August, pp. 0–1, 2018.

- [11] R. Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, and M. J. Reece, “Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides,” *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 13027–13033, 2018.
- [12] X. Chen and Y. Wu, “High-entropy transparent fluoride laser ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 2, pp. 750–756, Feb. 2020.
- [13] T. Wen, H. Liu, B. Ye, D. Liu, and Y. Chu, “High-entropy alumino-silicides: a novel class of high-entropy ceramics,” *Sci. China Mater.*, vol. 63, no. 2, pp. 300–306, Feb. 2020.
- [14] M. Lorenz et al., “The 2016 oxide electronic materials and oxide interfaces roadmap,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 43, p. 433001, Nov. 2016.
- [15] A. Sarkar et al., “High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties,” *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 26, p. 1806236, Jun. 2019.
- [16] Qingsong Wang, Abhishek Sarkar, Di Wang, Leonardo Velasco, Raheleh Azmi, Subramshu S. Bhattacharya, Thomas Bergfeldt, Andre Düvel, Paul Heitjans, Torsten Brezesinski, Horst Hahn and Ben Breitung, *Energy and Environmental Science*, 12 (2019) 2433-2442.
- [17] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E. P. George, “Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 7, pp. 2628–2638, 2013.
- [18] F. Otto et al., “Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures,” *Acta Mater.*, vol. 112, pp. 40–52, Jun. 2016.
- [19] B. Schuh et al., “Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation,” *Acta Mater.*, vol. 96, pp. 258–268, Sep. 2015.

- [20] A. D. Dupuy, X. Wang, and J. M. Schoenung, “Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 7, no. 2, pp. 60–67, Feb. 103 2019.
- [21] A. Sarkar et al., “Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 5, pp. 2318–2327, May 2018.
- [22] K. Chen et al., “A five-component entropy-stabilized fluorite oxide,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 4161–4164, Sep. 2018.
- [23] R. Djenadic et al., “Multicomponent equiatomic rare earth oxides,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 5, no. 2, pp. 102–109, Mar. 2017.
- [24] Davies, P. & Navrotsky, A. Thermodynamics of solid solution formation in NiO-MgO and NiO-ZnO. *J. Solid State Chem.* 38, 264–276 (1981).
- [25] Bularzik, J., Davies, P. Navrotsky, A. Thermodynamics of solid-solution formation in NiO-CuO. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 453–457 (1986).
- [26] M. Fracchia, M. Coduri, M. Manzoli, P. Ghigna, U.A. Tamburini. Is configurational entropy the main stabilizing term in rock-salt $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ high entropy oxide? *NATURE COMMUNICATIONS*, (2022) 13. 2977.
- [27] Eric H., Timucin M. Equilibrium Relations in the System Nickel Oxide-Copper Oxide. *Metall. Trans. B* 10, 561–563 (1979).
- [28] Davies, P. K. An X-Ray Powder Diffraction Study of Phases in the System CuO-NiO-MgO at 1000 °C. *J. Electrochem. Soc.* 129, 31C (1982).
- [29] W. Hong, F. Chen, Q. Shen, Y.-H. Han, W. G. Fahrenholtz, L. Zhang. Microstructural Evolution and Mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O High Entropy Ceramics // *J Am Ceram Soc.* V.102, 2019, 2228-2237
- [30] Ma ZF, Liang GC, Liang JS. Crystal defect behaviors in CeO_2 -based electrolyte doped with alkaline earth oxides. *Wuli Huaxue Xuebao*. 2005;21:663-667.
- [31] Yin MY, Wang XC, Mi WB, Chen GF, Yang BH. A first-principles prediction on the magnetism in CoO with Co and O Vacancies. *J Alloys Compd.* 2014;610:422-427.

- [32] Zhang WB, Yu N, Yu WY, Tang BY. Stability and magnetism of vacancy in NiO: A GGA+U study. *Eur Phys J, B*. 2008;64:153-158.
- [33] Janotti A, Van de Walle CG. Native point defects in ZnO. *Phys Rev B*. 2007;76:165202.
- [34] Anand G, Wynn AP, Handley CM, Freeman CL. Phase stability and distortion in high-entropy oxides. *Acta Mater*. 2018;146:119-125.
- [35] J. Malek, J. Sestak, F. Rouquerol, J. Rouquerol, J.M. Criado, A. Ortega. Possibilities of two non-isothermal procedures (temperature- or rate-controlled) for kinetical studies. *J. Thermal. Anal.*, 38 (1992), 71-87.
- [36] R. A. Young (ed.). *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p.
- [37] <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>
- [38] <http://www.crystallography.net/>
- [39] *J. Appl. Cryst.* (1994). 27, 892-900. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence// L. W. FINGER D. E. Cox, A. P. JEPHCOAT
- [40] Semenko M.P.. Some Kinetic Peculiarities of Formation of High-Entropy Oxide $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ // *J. Nano- and Electronic Phys.*, 2024, 16(4), pp. 1–6, 04034.
- [41] Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoe. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides. *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 693-700.
- [42] Chae, S., Williams, L., Lee, J. *et al.* Effects of local compositional and structural disorder on vacancy formation in entropy-stabilized oxides from first-principles. *npj Comput Mater* **8**, 95 (2022).
- [43] J.Sestak, *Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Analysis*, Elsevier, Amsterdam 1984.