

*На правах рукописи*



Зайцева Ольга Владимировна

**СОСТАВЫ, СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск – 2023

Работа выполнена на кафедре материаловедения и физико-химии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:**

Трофимов Евгений Алексеевич, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

**Официальные оппоненты:**

Черепанов Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»;

Скачков Владимир Михайлович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетерогенных процессов, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН).

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН).

Защита состоится «28» июня 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)» по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/zayceva-olga-vladimirovna>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета.

Тел.: +7(351) 2679123. email: sozykinsa@susu.ru.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Развитие науки и технологий стимулирует проведение работ по созданию новых материалов. Одним из перспективных направлений такого рода работ в настоящее время является разработка и исследование высокоэнтропийных материалов (ВЭМ). Первыми представителями ВЭМ стали многокомпонентные сплавы, состоящие из пяти и более элементов с эквиатомным или близким к эквиатомному соотношением элементов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Идея создания материалов с несколькими основными компонентами, стабилизированных высокой энтропией смешения, открывает возможность варьирования химического состава и характеристик материалов в очень широком диапазоне, тем самым открывая возможности для преодоления ограничений традиционных подходов.

Хотя данное направление появилось менее 20 лет назад, к настоящему времени уже разработано заметное количество ВЭС, а также ВЭМ других типов, таких как оксиды, карбиды, сульфиды, фториды, фосфиды и интерметаллические соединения. Накоплено значительное число экспериментальных данных, которые позволяют прийти к заключению о перспективности данного направления исследований. Вместе с тем остаётся актуальной проблема разработки подходящих составов ВЭМ с требуемым набором свойств, поскольку большинство известных на сегодняшний день материалов такого рода было получено опытным путем, методом проб и ошибок. Одна из важных задач для создания новых материалов, это разработка методик, позволяющих прогнозировать концентрационные области получения ВЭМ и фазовые превращения в системах с их участием.

При этом не теряют актуальности работы, посвященные получению и исследованию свойств замещенных гексаферритов. Растущий интерес вызывают исследования, направленные на получение структур, замещенных более, чем одним элементом. Благодаря такому замещению появляется возможность регулирования важных в прикладном значении свойств магнитных материалов. Однако успехи в этом направлении ограничены пределами растворимости отдельных элементов в твёрдом растворе со структурой гексаферрита. Попытки получить структуры с высокой степенью замещения железа другими элементами наталкиваются на это ограничение, в результате чего вместо

однофазных образцов замещённых гексаферритов образуется многофазная керамика.

Преодолеть это ограничение может помочь идея получения высокоэнтропийных оксидов (ВЭО) со структурой гексаферритов М-типа. Анализ текущего состояния исследований позволяет говорить об актуальности проведения работ, сочетающих эксперименты по синтезу ВЭО со структурой гексаферритов М-типа с последующим изучением структуры и свойств полученных образцов и теоретические исследования, направленные на изучение факторов, влияющих на стабильность фаз такого рода, включающие их термодинамическое описание и термодинамическое моделирование процесса их синтеза.

**Цель** настоящей работы – разработка физико-химических основ синтеза и эксплуатации ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, и в частности исследование влияния различных характеристик многокомпонентных оксидных систем на возможность образования и стабилизации этих ВЭО, определение условий их синтеза, экспериментальное исследование структуры и свойств образцов таких веществ, их термодинамическое описание.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**.

1. Подбор вариантов составов систем, в которых возможно образование и стабилизация ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Выбор методов синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа и оптимизация параметров синтеза с целью получения однофазных образцов различного состава.

2. Исследование (методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа) структуры и состава полученных образцов.

3. Анализ полученных экспериментальных данных с целью формулирования общих закономерностей образования ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

4. Разработка термодинамического описания ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, включающая подбор термодинамической модели, определение значений модельных параметров для твёрдых растворов со структурой гексаферритов М-типа.

5. Моделирование фазовых равновесий в исследуемых системах.

6. Изучение магнитных и электродинамических характеристик образцов ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

**Научная новизна работы.**

1. Разработаны различные варианты методик синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

2. Синтезированы образцы новых ВЭО различных составов со структурой гексаферритов М-типа.

3. Получены новые результаты исследования структуры и характеристик ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

4. Предложена термодинамическая модель и определены значения модельных параметров для ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

5. Впервые получены результаты моделирования фазовых равновесий в исследуемых оксидных системах.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработанные теоретические основы синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа предоставляют возможность как моделирования и предсказания свойств такого рода материалов, так и возможность настройки и варьирования их характеристик. Гексаферриты М-типа широко применяются в качестве магнитных материалов в радиоэлектронике, радиотехнике, вычислительной технике. ВЭО со структурой гексаферритов М-типа предоставляют дополнительные возможности как для расширения диапазона достигаемых функциональных свойств, так и для тонкой настройки на конкретную область применения.

Проведенное термодинамическое описание позволило сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, что имеет практическую ценность для специалистов, работающих в этой области.

В результате изучения электромагнитных характеристик синтезированных образцов ВЭО со структурой гексаферритов М-типа установлена возможность использования ряда полученных ВЭО со структурой гексаферрита М-типа в качестве магнитомягких материалов, а также в качестве компонента

композиционных радиопоглощающих материалов и покрытий на их основе. Установлено, что благодаря электродинамическим параметрам такого рода материалы также могут быть использованы в конструкции ленточных накопителей, СВЧ-устройств.

Кроме того, полученные результаты открывают путь для дальнейших исследований фундаментального и прикладного характера, поскольку подходы, используемые в работе, предусматривают возможность расширения круга возможных компонентов ВЭО за счёт других элементов.

**Методология и методы исследования.** Для решения поставленных в работе задач использованы следующие методы:

– синтез образцов ВЭО со структурой гексаферритов М-типа осуществляли методом синтеза из расплава и твердофазным спеканием;

– исследование морфологии и химического состава осуществляли с помощью сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА);

– исследование кристаллической структуры и фазового состава проводили методом рентгеновской порошковой дифрактометрии;

– магнитные характеристики оценивали с помощью вибрационного магнитометра;

– исследования электродинамических характеристик проводили с помощью векторной рефлектометрии;

– термодинамическое описание ВЭО со структурой гексаферритов М-типа осуществляли с помощью алгоритмов CALPHAD. В программном комплексе FactSage (версия 8.0), с помощью модулей Compound и Solution создана пользовательская база данных, подобранных в процессе исследования;

– термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидных системах осуществляли с помощью программного комплекса FactSage (версия 8.0), модуль Equilib.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Способы получения новых ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

2. Составы систем, в которых можно получить однофазные образцы ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

3. Влияние состава получаемых материалов на их магнитные и электрофизические свойства.

4. Влияние конфигурационной энтропии смешения, средневзвешенных ионного радиуса и электроотрицательности компонентов на стабилизацию ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

5. Термодинамическая модель для описания ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Совокупность модельных параметров.

6. Совокупность результатов моделирования зависимости фазового состава оксидных систем, в рамках которых образуются ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, от температуры.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов работы обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств экспериментальных образцов, а также использованием современного специализированного программного комплекса FactSage 8.0. Результаты, полученные в данной работе, соответствуют современным теоретическим представлениям и согласуются с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

**Личный вклад автора.** Основу диссертационной работы составили результаты исследований, полученных автором в период с 2018 по 2022 гг. Вклад автора заключается в определении цели работы и постановке задач исследования, в обзоре литературных источников, в выполнении части экспериментальных работ, в анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, в выполнении работ по подбору термодинамической модели, определению значений модельных параметров и термодинамическому моделированию, формулировке выводов, выступлении с докладами на конференциях. Подготовка публикаций проводилась совместно с научным руководителем и другими соавторами.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены на следующих конференциях: IV Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», Черноголовка, 26-30 сентября 2022 г.; XXIII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2022), Казань, 22-27 августа 2022 г.; III международная школа-конференция «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных

материалов», Екатеринбург, 12-14 октября 2021 г.; Международная конференция «MELTS», Екатеринбург, 12-18 сентября 2021 г.; Международная конференция и школа молодых ученых «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», Белгород, 14-16 октября 2020 г.; XXII международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2019), Санкт-Петербург, 19-23 июня 2019 г.; Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии» (RusMetalCon-2019), 1-3 октября 2019 г., Челябинск; Международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг", Челябинск, 25-29 марта 2019 г.; XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 16-19 октября 2018 г.; XIV Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 9-12 октября 2018 г.; Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии» (RusMetalCon-2018), Челябинск, 1-4 октября 2018 г.

**Публикации.** Соискатель имеет 26 опубликованных работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, опубликовано 15 работ.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Общий объём работы составляет 217 страниц, 116 рисунков и 26 таблиц. Список литературы содержит 210 наименований.

**Работа выполнена при поддержке** Российского фонда фундаментальных исследований (в рамках проектов №№ 18-38-00736 и 20-33-90113); Фонда содействия инновациям (в рамках проекта № 0059092).

**Благодарности.** Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Е.А. Трофимову за поддержку, консультирование и помощь в работе. За сотрудничество и помощь в работе над диссертацией, проведении экспериментов и анализе их результатов автор выражает благодарность д.х.н. Д.А. Виннику, к.ф.-м.н. В.Е. Живулину, д.х.н. Д.А. Жеребцову, д.ф.-м.н. А.В. Труханову, д.ф.-м.н. С.В. Таскаеву, к.ф.-м.н. С.В. Труханову,

к.т.н. Д.С. Клыгачу, всему коллективу Лаборатории роста кристаллов ЮУрГУ(НИУ).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулированы цель и задачи работы, обоснована актуальность проводимого исследования, отмечена практическая и теоретическая значимость работы. Обоснована научная новизна, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен аналитический обзор научной литературы, отражающий современное состояние работ по теме диссертационного исследования.

Раздел 1.1 содержит анализ теоретических данных и практических разработок в области создания и исследования высокоэнтропийных оксидных фаз. Рассмотрены особенности структуры, составов и свойств ВЭО, методы их получения, критерии их образования и устойчивости, возможные области применения. Рассмотрены современные тенденции развития данного направления исследований, обоснована его перспективность.

В разделе 1.2 представлен краткий анализ современного состояния исследований твердых растворов на основе гексаферритов М-типа.

Во **второй главе** описаны использованные в работе методы.

Раздел 2.1 посвящен подбору составов исследуемых систем. Обсуждается набор компонентов, наиболее перспективных с точки зрения создания кристаллических ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Общую формулу замещенных гексаферритов М-типа можно выразить как  $AFe_{12-x}B_xO_{19}$ . В данной работе в качестве элементов «А», помимо Ba, Sr и Pb (элементов, наиболее часто выступающих в роли катионов при образовании гексаферритной структуры), изучались возможности использования Ca (электронного аналога Ba и Sr с несколько меньшим ионным радиусом); трёхвалентных La и Bi (близких по ионным радиусам Ba и Sr и, согласно литературным данным, способных заменять Ba и Sr в гексаферритных структурах) в сочетании с одновалентным К, который для этих элементов может компенсировать как избыток положительного заряда, так и, отчасти, разницу ионных радиусов. В качестве элементов «В», помимо  $Fe^{+3}$ , а также Al, Ti, Co, Ni, In, Ga, Cr и Mn (для которых большим количеством исследователей ранее была экспериментально доказана

возможность замещения их атомами атомов Fe) рассматривались возможности использования Cu, V, W, Sn, Zn, Zr.

При формировании конкретных составов для экспериментальных исследований учитывалось, что в полученных образцах число компонентов как минимум одной из подрешёток (А и/или В) должно быть не меньше пяти.

Каждую из отобранных для исследования систем предполагалось исследовать прежде всего в области, в которой конфигурационная энтропия смешения многокомпонентной подрешётки, рассчитываемая по формуле вида:

$$\Delta S_{conf\_B} = -R \sum_j x_j^B \ln x_j^B,$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ );

$x_j^B$  – атомная доля металла  $j$  среди элементов, находящихся на позициях катионов типа «В» (в данном случае, если расчёт проводится для этой подрешётки), достигает максимума, т.е. прежде всего в одной точке, где молярные доли компонентов подрешётки равны, а также, в случае обоснованной необходимости (определенной по результатам серии экспериментов по получению и исследованию структуры систем), в ограниченном числе точек, не очень далеко отстоящих от точки с максимальной энтропией смешения.

В разделах 2.2 и 2.3 описаны использованные методы синтеза образцов ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. В ходе проведения экспериментов по получению образцов методом твердофазного синтеза навески исходных компонентов (оксиды и карбонаты) отбирали в соответствии со стехиометрическими соотношениями, соответствующим выбранным составам. Далее осуществляли измельчение и гомогенизацию смеси. Термообработку образцов в виде спрессованных таблеток шихты осуществляли в печах сопротивления при различных температурах ( $900\text{--}1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) в атмосфере воздуха в течение 3–5 часов. Синтез из расплава осуществляли в виде выплавки в платиновом тигле и выплавки в тигле из нержавеющей стали. Для получения образцов выплавкой в платиновом тигле навеску тщательно перемешанной и измельчённой шихты нагревали и выдерживали 10 минут при температурах  $1460\text{--}1620 \text{ }^\circ\text{C}$  в платиновом тигле, помещённом в корундовый тигель, в лабораторной индукционной печи. Для получения образцов выплавкой в тигле из нержавеющей стали навеску шихты плавил в тигле из нержавеющей стали, который был погружён в порошкообразный глинозём в корундовом тигле

большого диаметра. Температура рабочего пространства индукционной печи в этом случае достигала величины порядка 1550 °С, время выдержки 10 мин.

В последующих разделах второй главы (разделы 2.4–2.6) приводится описание методов и оборудования для изучения состава и структуры образцов; краткое описание программного обеспечения для термодинамического описания и термодинамического моделирования; методы и оборудование для изучения магнитных и электродинамических характеристик полученных образцов.

**Третья глава** посвящена описанию результатов синтеза экспериментальных образцов и исследования их состава и структуры.

В разделе 3.1 описаны результаты синтеза образцов из расплава. На основании полученных данных можно считать, что ВЭО со структурой гексаферрита М-типа могут быть получены методом синтеза из расплава. При этом использование этого метода связано с существенными трудностями, о чём свидетельствует тот факт, что ни один из полученных данным методом образцов не являлся однофазным. В результате исследований, проведенных на данном этапе работы, было установлено, что наиболее перспективными с точки зрения дальнейших работ по получению из расплава являются системы, образованные следующими элементами – Ва, Sr, Са в качестве элементов вида «А» и Fe, Mn, Ni, Ti, Al в качестве элементов вида «В». Установлено также, что увеличение температуры синтеза (в частности, с 1460 °С до 1620 °С) приводит к тому, что значительная доля атомов железа и марганца восстанавливается до  $Fe^{+2}$  и  $Mn^{+2}$  соответственно, что способствует образованию больших количеств фазы со структурой шпинели и негативно сказывается на возможности формирования кристаллов со структурой гексаферрита М-типа.

В разделе 3.2 описаны результаты получения образцов методом твердофазного синтеза. Ввиду большого количества исследованных систем полученные данные были объединены в подразделы с результатами синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой  $AB_{12}O_{19}$ , где: 1)  $n_A > 1$ ,  $n_B = 1$ ; 2) где  $n_A = 1$ ,  $n_B > 1$ ; 3) где  $n_A > 1$ ,  $n_B > 1$ ; и 4) результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита, с участием элементов, сильно отличающихся по химическим свойствам (прежде всего, по типичной для данных элементов валентности).

В ходе проведенных работ твердофазным синтезом удалось получить ряд однофазных образцов. Наибольшее количество однофазных образцов получено в случае, когда число компонентов  $n_A = 1$ ,  $n_B > 1$  в формуле  $AB_{12}O_{19}$ . Так, твердофазным синтезом при температурах 1350–1400 °С получены однофазные образцы со структурой гексаферрита М-типа с Ва в роли компонента «А» в системах:  $BaO-CoO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-In_2O_3-TiO_2$  (рисунок 1.а);  $Al_2O_3-BaO-CuO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-In_2O_3-TiO_2$  (рисунок 1.б);  $Al_2O_3-BaO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-In_2O_3$  (рисунок 1.в);  $Al_2O_3-BaO-CoO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-SnO_2$  (рисунок 1.г);  $Al_2O_3-BaO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-TiO_2$  (рисунок 1.д);  $Al_2O_3-BaO-CoO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-TiO_2$  (рисунок 1.е).

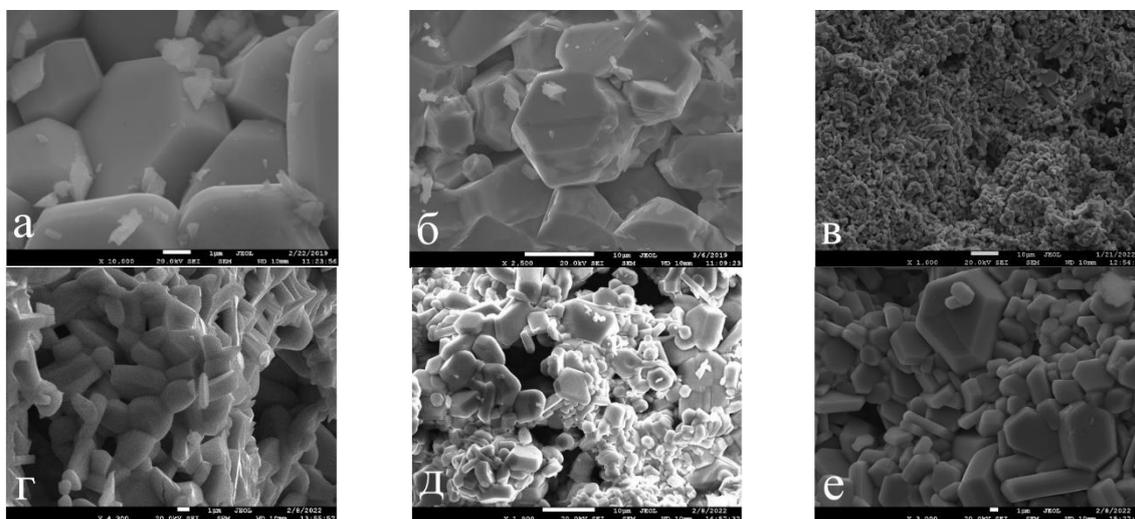


Рисунок 1 – Микрофотографии однофазных образцов целевых составов:

- а)  $BaFe_6Ti_{1,2}Co_{1,2}Ga_{1,2}In_{1,2}Cr_{1,2}O_{19}$ ; б)  $BaFe_6AlTiCrGaInCuO_{19}$ ;
- в)  $BaFe_6Al_{1,5}Cr_{1,5}Ga_{1,5}In_{1,5}O_{19}$ ; г)  $BaFe_6Al_{1,2}Cr_{1,2}Sn_{1,2}Ga_{1,2}Co_{1,2}O_{19}$ ;
- д)  $BaFe_2Al_2Cr_2Ti_2Ga_2Co_2O_{19}$ ; е)  $BaFe_6Al_{1,2}Cr_{1,2}Ti_{1,2}Ga_{1,2}Co_{1,2}O_{19}$

Однофазные образцы со структурой гексаферрита М-типа со Sr в роли компонента «А» получены твердофазным синтезом при температуре 1400 °С в системах  $Al_2O_3-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-In_2O_3-SrO$  (рисунок 2.а) и  $Al_2O_3-CoO-Cr_2O_3-Fe_2O_3-Ga_2O_3-In_2O_3-SrO$  (рисунок 2.б).

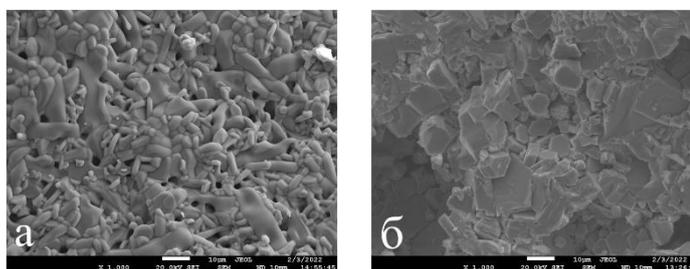


Рисунок 2 – Микрофотографии однофазных образцов целевых составов:

- а)  $SrFe_6Al_{1,5}Cr_{1,5}In_{1,5}Ga_{1,5}O_{19}$ ;
- б)  $SrFe_6Al_{1,2}Cr_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Co_{1,2}O_{19}$

Практически однофазные образцы со структурой гексаферрита М-типа с Pb в роли компонента «А» получены в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--PbO}$  (рисунок 3.а) и  $\text{CoO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--PbO--TiO}_2$  (рисунок 3.б), после помола шихты в течение 5 ч и 10 ч в высокоэнергетической планетарной мельнице, спеканием в течение 3 ч при температурах 900–1150 °С.

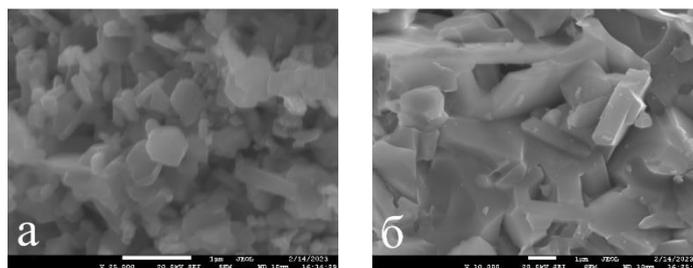


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов целевых составов:  
а)  $\text{PbFe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{O}_{19}$ ;  
б)  $\text{PbFe}_{2,4}\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{O}_{19}$

Во многих синтезированных однофазных образцах количество атомов железа было равно суммарному количеству других элементов в позиции В. Такое содержание железа приводит к некоторому уменьшению конфигурационной энтропии в подрешетке «В» ( $\Delta S_{conf\_B}$ ), однако составы с завышенным содержанием железа представляют интерес с точки зрения прикладного применения полученных материалов.

Кроме того, удалось получить твердофазным синтезом при 1350 °С и 1400 °С однофазные образцы с целевой формулой  $(\text{BaSrCaLa})\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$  (где  $4,5 \leq x \leq 9$ ), образовавшихся в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--SrO--TiO}_2$  (рисунок 4).

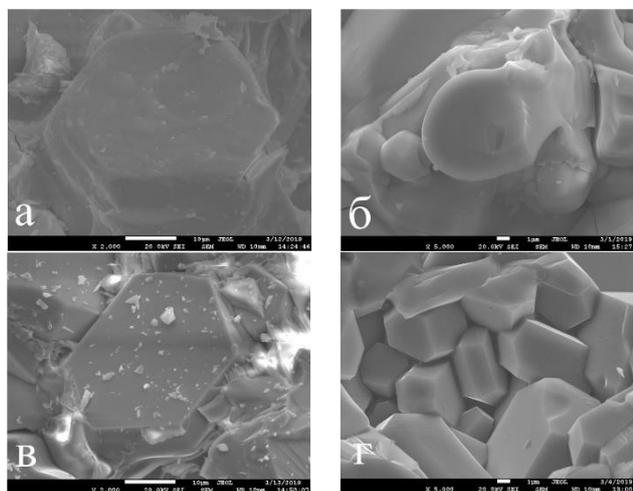


Рисунок 4 – Микрофотографии образцов целевого состава  $(\text{BaSrCaLa})\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ , где x: а) 4,5; б) 6; в) 7,5; г) 9. Образцы (а) и (в) получены при 1400 °С; (б) и (г) – при 1350 °С

В данном случае в качестве элементов «А», помимо Ba и Sr, изучались возможности использования Ca и трёхвалентного La.

Для всех полученных образцов проводили исследования кристаллической структуры и фазового состава. В качестве иллюстрации одного из результатов таких исследований на рисунке 5 приведен пример результатов рентгеновской порошковой дифрактометрии однофазных образцов, полученных при 1400 °С.

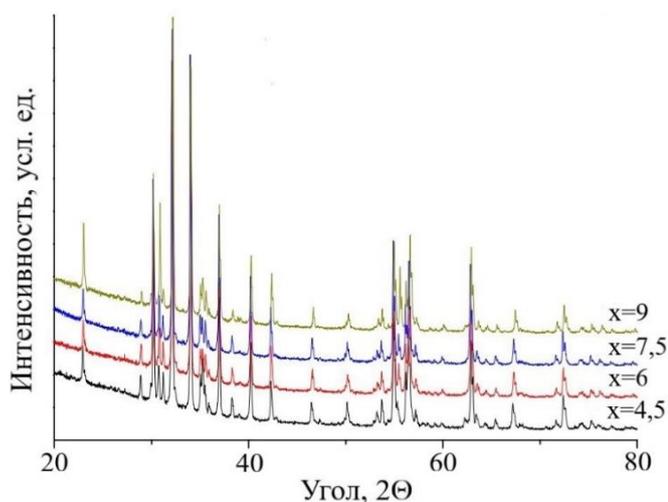


Рисунок 5 – Порошковые дифрактограммы однофазных образцов  $(\text{BaSrCaLa})\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$  (где  $4,5 \leq x \leq 9$ ), полученных при 1400 °С

В случае синтеза образцов с участием элементов, сильно отличающихся по типичной для них валентности (прежде всего, V и W), кристаллы со структурой гексаферрита М-типа в заметных количествах не образуются. По данным РСМА полученных образцов установлено, что составы обнаруженных кристаллов соответствуют формуле  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , характерной для шпинелей.

В целом, по итогам работы установлено, что повышение температуры свыше 1400 °С вызывает образование большего количества расплавленных кристаллов и кристаллов, идеальную форму которых определить затруднительно, что не позволяет правильно охарактеризовать кристаллическую структуру полученного вещества. Таким образом, если в составе компонентов отсутствуют легко испаряющиеся элементы, оптимальной температурой синтеза можно считать 1350–1400 °С. Однако показано (на примере систем, в которых в качестве элемента А выступал Pb), что удовлетворительного результата можно достигать и при существенно более низких температурах (900–1150 °С). Этому способствуют высокоэнергетическое перемалывание компонентов и наличие в составе шихты легкоплавких компонентов, облегчающих протекание необходимых химических реакций. В результате исследования также установлено, что повышение температуры твердофазного спекания приводит к увеличению среднего размера зерна. Также в результате

экспериментов определено достаточное время твердофазного синтеза, которое не превышает 5 часов.

Во всех случаях с помощью РСМА определяли усредненный состав полученных образцов. Установлено, что элементный состав полученных однофазных образцов хорошо соответствует изначально заданному составу. По нашим предположениям, расхождение между первоначально заданным составом и рассчитанным по данным РСМА связано с погрешностью метода.

Индексирование пиков рентгеновской дифракции для полученных однофазных образцов позволило определить параметры их элементарной ячейки, представленные в разделе 3.3. Показано, что параметры элементарной ячейки полученных образцов разнонаправленно отличаются от параметров  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Результаты экспериментов дают основание полагать, что включение в достаточном количестве в состав изученных структур ионов индия с существенно большим радиусом ( $r(\text{In}^{3+}) = 79 \text{ pm}$ ), чем радиус  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 64,5 \text{ pm}$ ) ожидаемо приводит к заметному увеличению объема элементарной ячейки по сравнению с чистыми  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , а также по сравнению с многокомпонентными структурами, которые не содержат ионов индия.

В разделе 3.4 представлены результаты изучения влияния ряда характеристик на результативность синтеза стабильных фаз со структурой гексаферрита М-типа. В таблице 1 представлены результаты сопоставления данных о синтезированных образцах различных составов со структурой гексаферрита стронция со значениями конфигурационной энтропии смешения (в левой части) и радиусами ионов (в правой части). Серым полем отмечены составы, с которыми не удалось получить однофазные образцы со структурой гексаферрита. Данные расположены в порядке возрастания значения параметров, с которыми происходит сравнение.

В результате анализа результатов совокупности проведенных исследований установлено, что стабильную структуру гексаферрита М-типа с многокомпонентной эквимоллярной подрешеткой можно получить не только для случаев с высокими (выше  $1,5R \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) значениями конфигурационной энтропии смешения, но и в случае, когда величина этого параметра существенно меньше.

Таблица 1 – Результаты сопоставления данных о результатах синтеза образцов со значениями конфигурационной энтропии смешения и средневзвешенными радиусами ионов для одной из серий образцов

Влияние конфигурационной энтропии смешения			Влияние радиуса ионов (По литературным данным* для Fe <sup>3+</sup> радиус 64,5 pm)		
№	Состав	$S_{conf_B} / R$	№	Состав	Средневзвешенный радиус ионов (3+), pm
1	SrFe <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	0,693147	1	SrFe <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	58,75
2	SrFe <sub>6</sub> Cr <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	0,693147	2	SrFe <sub>6</sub> Cr <sub>6</sub> O <sub>19</sub>	58,5
3	<b>SrFe<sub>6</sub>Ga<sub>6</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>0,693147</b>	8	<b>SrFe<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>59,667</b>
4	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>1,039721</b>	9	SrFe <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>19</sub>	60,25
8	<b>SrFe<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>1,098612</b>	4	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>3</sub>Cr<sub>3</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>60,875</b>
5	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>1,242453</b>	5	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>61,667</b>
6	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>In<sub>1,5</sub>Ga<sub>1,5</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>1,386294</b>	3	<b>SrFe<sub>6</sub>Ga<sub>6</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>63,25</b>
9	SrFe <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Cr <sub>3</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>19</sub>	1,386294	11	SrFe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	63,5
7	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>1,2</sub>Cr<sub>1,2</sub>In<sub>1,2</sub>Ga<sub>1,2</sub>Co<sub>1,2</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>1,497866</b>	7	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>1,2</sub>Cr<sub>1,2</sub>In<sub>1,2</sub>Ga<sub>1,2</sub>Co<sub>1,2</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>63,9</b>
10	SrFe <sub>2,4</sub> Al <sub>2,4</sub> Cr <sub>2,4</sub> In <sub>2,4</sub> Ga <sub>2,4</sub> O <sub>19</sub>	1,609438	10	SrFe <sub>2,4</sub> Al <sub>2,4</sub> Cr <sub>2,4</sub> In <sub>2,4</sub> Ga <sub>2,4</sub> O <sub>19</sub>	64
11	SrFe <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> In <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>19</sub>	1,791759	6	<b>SrFe<sub>6</sub>Al<sub>1,5</sub>Cr<sub>1,5</sub>In<sub>1,5</sub>Ga<sub>1,5</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>64,1875</b>

\* – Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Crystallographica. – 1969. – V. 25. – P. 925–946

В таблице 2 представлены результаты расчётов средневзвешенных электроотрицательностей элементов, слагающих многокомпонентную подрешётку.

Таблица 2 – Результаты сопоставления данных о результатах синтеза образцов со значениями средневзвешенных электроотрицательностей для одной из серий образцов

№	Шкала Полинга (eV <sup>-1/2</sup> )	№	Шкала Маллика (eV)	№	Шкала Оганова	№	Практическая шкала	№	Шкала Мартынова и Бацанова (eV <sup>-1/2</sup> )	№	Шкала Аллена (eV)
1	1,72	1	3,62	2	2,22	2	1,72	2	1,85	2	1,725
2	1,745	2	3,875	Fe	2,32	Fe	1,72	8	1,7333	8	1,6877
8	1,7	10	3,452	8	2,32	4	1,89	10	1,74	10	1,695
9	1,7275	9	3,5425	4	2,32	7	1,893	9	1,725	9	1,7048
4	1,7325	11	3,5883	6	2,33	6	1,9225	1	1,7	1	1,7065
10	1,738	3	3,62	7	2,33	5	1,9433	4	1,775	4	1,7158
5	1,7617	8	3,6533	10	2,336	8	1,9467	11	1,75	11	1,7192
11	1,7617	6	3,6688	5	2,3363	11	2,0083	6	1,8	6	1,7344
6	1,7725	5	3,705	11	2,3367	10	2,044	5	1,7833	5	1,7365
7	1,789	4	3,7475	9	2,3475	3	2,05	7	1,81	7	1,7515
3	1,82	7	3,765	3	2,375	9	2,055	3	1,8	3	1,778
Fe	1,83	Fe	4,04	1	2,42	1	2,06	Fe	1,9	Fe	1,8

Использованы значения для 5 различных шкал электроотрицательностей. Наиболее наглядно разница этого параметра между системами, в которых получились однофазные образцы, и системами, в

которых они не получились, наблюдается при использовании в расчёте электроотрицательности по Малликену. Однако для всех использованных шкал электроотрицательностей прослеживается тенденция, согласно которой, как правило, чем ближе рассчитанное средневзвешенное значение электроотрицательности железа, тем больше вероятность получения стабильной структуры. Тем не менее ни высокие значения конфигурационной энтропии смешения, ни близость средневзвешенных значений ионного радиуса или электроотрицательности к аналогичным значениям в базовой структуре сами по себе не могут служить надёжными критериями возможности образования высокоэнтропийных оксидных структур.

В качестве такого критерия можно использовать комплекс признаков, включающий:

- достаточно высокую конфигурационную энтропию смешения;
- близость средневзвешенного значения ионного радиуса к аналогичному значению для базовой структуры;
- наличие комбинации элементов, способной благодаря их валентностям обеспечить электронейтральность базовой кристаллической структуры;
- близость электроотрицательностей элементов, образующих многокомпонентную подрешётку.

**Четвертая глава** посвящена термодинамическому описанию высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа. В качестве основы модели для термодинамического описания была использована двухподрешеточная модель. Первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов  $V_{12}O_{19}$ . В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера.

Для определения параметров модели в качестве исходных данных использованы результаты, опубликованные в литературе, а также полученные в рамках наших работ собственные экспериментальные данные о температурных и концентрационных границах стабильности исследуемых твёрдых растворов. В результате работы предложены значения термодинамических функций для 52 индивидуальных существующих и гипотетических веществ

(двойных оксидов) – компонентов твердого раствора.

Данные о термодинамических функциях гипотетических веществ необходимы для создания модели раствора, даже если эти вещества в реальности не существуют в индивидуальном виде, а являются только компонентами фазы переменного состава. Некоторые данные по стандартным теплотам образования, стандартным энтропиям и теплоемкостям индивидуальных веществ взяты из литературы, а также из базы данных, разработанной Thermfact and GTT-Technologies. Однако, для преобладающего числа интересующих нас веществ в источниках отсутствуют полные наборы данных, или чаще всего отсутствуют какие-то ни было данные, даже для тех веществ, существование которых доказано экспериментально. Поэтому для оценки значений необходимых параметров в работе использованы полуэмпирические методы. Часть полученных таким образом данных была скорректирована, опираясь на результаты экспериментов.

Разработанная модель и предложенные значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, вместе с заимствованными из различных источников данными о термодинамических характеристиках индивидуальных простых оксидов и карбонатов, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, которая открывает широкие возможности для дальнейших работ по совершенствованию предложенной модели, оптимизации параметров модели и термодинамическому моделированию твердофазного синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

Однако уже на данном этапе разработанное термодинамическое описание позволяет успешно прогнозировать возможность образования ВЭО со структурой гексаферритов М-типа в ходе твердофазного синтеза. В качестве примера на рисунке 6 представлены результаты термодинамического моделирования фазовых равновесий в системах  $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SrO}$  в зависимости от температуры.

Можно видеть, как изменение температуры сказывается на фазовом составе исследуемых систем и растворимости потенциальных компонентов в структуре ВЭО.

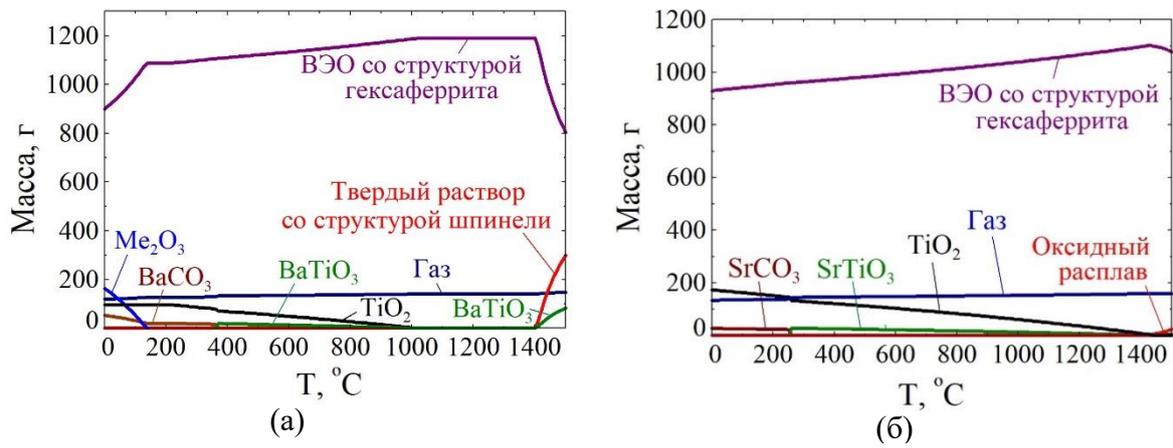


Рисунок 6 – Зависимость от температуры масс фаз, образующихся в системах: (а) BaO–CoO–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>; (б) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–SrO. Расчет на 1 моль BaFe<sub>6</sub>Ti<sub>1,2</sub>Co<sub>1,2</sub>In<sub>1,2</sub>Ga<sub>1,2</sub>Cr<sub>1,2</sub>O<sub>19</sub> (а) и SrFe<sub>2,4</sub>Cr<sub>2,4</sub>Al<sub>2,4</sub>In<sub>2,4</sub>Ti<sub>2,4</sub>O<sub>19</sub> (б) и 3 моля O<sub>2</sub>

Таким образом, создан инструмент, позволяющий рационально подбирать температуру и состав исходных компонентов для синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

В пятой главе представлены некоторые результаты изучения магнитных и электродинамических характеристик полученных однофазных образцов. Магнитные характеристики образцов определялись по зависимостям удельной намагниченности от величины внешнего магнитного поля и температуры. Анализ данных о магнитных свойствах ряда изученных серий образцов демонстрирует постепенное ослабление основных магнитных характеристик высокоэнтропийных фаз с уменьшением содержания в них железа в результате магнитного разбавления. Также установлены существенные различия магнитных параметров для образцов различного качественного состава (см. пример на рисунке 7).

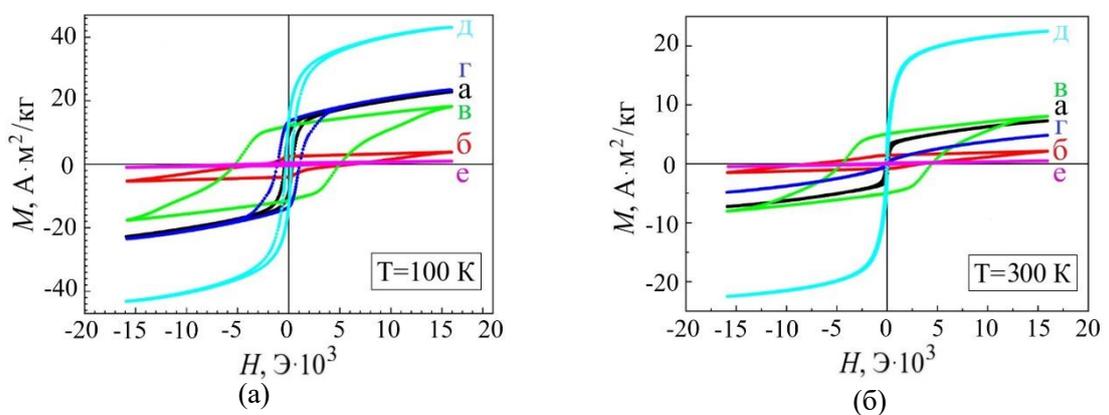


Рисунок 7 – Полевые зависимости намагниченности при 100 К и 300 К для образцов: (а) SrFe<sub>6,05</sub>Ga<sub>5,95</sub>O<sub>19</sub>; (б) SrFe<sub>6,37</sub>Al<sub>2,21</sub>Cr<sub>3,42</sub>O<sub>19</sub>; (в) SrFe<sub>6,23</sub>Al<sub>1,40</sub>Cr<sub>2,22</sub>Ga<sub>2,15</sub>O<sub>19</sub>; (г) SrFe<sub>6,30</sub>Al<sub>1,18</sub>Cr<sub>1,53</sub>Ga<sub>2,15</sub>In<sub>1,17</sub>O<sub>19</sub>; (д) SrFe<sub>6,29</sub>Al<sub>1,12</sub>Cr<sub>1,16</sub>Ga<sub>1,34</sub>In<sub>0,92</sub>Co<sub>1,16</sub>O<sub>19</sub>; (е) SrFe<sub>4,25</sub>Al<sub>3,15</sub>Cr<sub>4,60</sub>O<sub>19</sub>

Таким образом, на образцах с практически равным содержанием железа, но отличающихся составом элементов, занимающих позиции Fe, продемонстрированы возможности управления магнитными свойствами получаемых материалов посредством введения в их состав различных элементов.

В результате изучения электродинамических характеристик полученных образцов установлено, что замена части атомов Fe атомами других элементов приводит к значительному снижению проводимости по постоянному току и диэлектрических потерь образца.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Впервые получены представители нового класса высокоэнтропийных материалов – ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Предложены параметры твердофазного получения образцов таких соединений, учитывающие свойства исходных компонентов и позволяющие получать однофазные образцы, пригодные для изучения их магнитных и электрофизических характеристик.

2. Определены составы ряда систем, которые позволяют получить однофазные образцы ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Установлено, что такие элементы как Fe, Al, Ba, Sr, Co, Cr, Ga, In склонны к включению в состав ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, в то время как Ca, Cu, Ni, Sn, Zn, Zr, La, V, Pb, Mn, Ti ограниченно растворимы в структуре ВЭО, а Bi, K, W слаборастворимы по различным причинам.

3. Установлено влияние на стабилизацию ВЭО со структурой гексаферритов М-типа таких факторов, как конфигурационная энтропия смешения в рамках подрешётки, радиус ионов, валентность и электроотрицательность элементов. Показано, что ни один из этих параметров сам по себе не позволяет уверенно прогнозировать получение ВЭО со стабильной структурой, в связи с чем целесообразно использовать предложенный комплекс критериев, соответствие каждому из которых позволяет повысить вероятность получения стабильной целевой структуры.

4. Разработано термодинамическое описание ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, включающее в себя модель (двухподрешёточную с использованием полиномов Редлиха–Кистера), значения термодинамических функций для 52 индивидуальных двойных оксидов – компонентов твердого

раствора, а также набор 390 модельных параметров.

5. В ходе проведенного моделирования продемонстрирована корректность модели и её адекватность экспериментальным данным. Показано, что использование разработанной модели позволяет рационально подходить к подбору составов и параметров синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

6. Изучение магнитных характеристик позволило обнаружить ослабление основных магнитных параметров ВЭО со структурой гексаферритов М-типа по мере замещения железа немагнитными ионами (такими как  $Al^{3+}$ ;  $In^{3+}$ ;  $Ga^{3+}$ ;  $Ti^{4+}$ ). Этот эффект может быть использован для регулирования магнитных характеристик материалов со структурой гексаферрита М-типа. Изучение электродинамических характеристик показало, что замена части атомов Fe атомами других элементов приводит к значительному снижению проводимости исследованных образцов по постоянному току и их диэлектрических потерь. Наблюдаемый комплекс характеристик делает ВЭО со структурой гексаферритов М-типа перспективными материалами для изготовления компонентов СВЧ-устройств.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*В журналах из перечня ВАК и изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus:*

1. Zaitseva, O.V. The poly-substituted M-type hexaferrite crystals growth / O.V. Zaitseva, D.A. Vinnik, E.A. Trofimov // Materials Science Forum. – 2019. – V. 946. – P. 186–191.

2. Vinnik, D.A. High-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, O.V. Zaitseva, S.A. Gudkova, A.Yu. Starikov, D.A. Zherebtsov, A.A. Kirsanova, M. Häßner, R. Niewa // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – № 10. – P. 12942–12948.

3. Vinnik, D.A. Extremely polysubstituted magnetic material based on magnetoplumbite with a hexagonal structure: synthesis, structure, properties, prospects / D.A. Vinnik, V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, A.Yu. Starikov, D.A. Zherebtsov, O.V. Zaitseva, S.A. Gudkova, D.S. Klygach, M.G. Vakhitov, E.E. Sander, D.P. Sherstyuk, A.V. Trukhanov // Nanomaterials. – 2019. – V. 9. – № 4. – Article № 559.

4. Винник, Д.А. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита в системе  $BaO-Fe_2O_3-TiO_2-Al_2O_3-In_2O_3-Ga_2O_3-Cr_2O_3$  / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, В.Е. Живулин, О.В. Зайцева, А.Ю. Стариков, Т.А. Жильцова, Ю.Д. Савина, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов, Д.А. Попова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 32–39.

5. Винник, Д.А. Образование высокоэнтропийных октаэдрических кристаллов в многокомпонентных оксидных системах / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, В.Е. Живулин, О.В. Зайцева, Т.А. Жильцова, Д.В. Репин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 24–31.

6. Zaitseva, O.V. Preparation of poly-substituted crystals with M-type hexa-ferrite structure using melts of the BaO–PbO–SrO–CaO–ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, A.S. Chernukha // *Solid State Phenomena*. – 2020. – V. 299. – P. 275–280.

7. Zaitseva, O.V. The creation of multicomponent octahedral crystals with spinel structure using solid-phase synthesis in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SrO–TiO<sub>2</sub>–ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–SrO–TiO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub>–ZnO systems / O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, D.E. Zhivulin // *Materials Science Forum*. – 2020. – V. 989. – P. 341–346.

8. Vinnik, D.A. The new extremely substituted high entropy (Ba,Sr,Ca,La)Fe<sub>6-x</sub>(Al,Ti,Cr,Ga,In,Cu,W)<sub>x</sub>O<sub>19</sub> microcrystals with magnetoplumbite structure / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, O.V. Zaitseva, D.A. Zherebtsov, A.Yu. Starikov, D.P. Sherstyuk, S.A. Gudkova, S.V. Taskaev // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 7. – P. 9656–9660.

9. Vinnik, D.A. Correlation between entropy state, crystal structure, magnetic and electrical properties in M-type Ba-hexaferrites / D.A. Vinnik, A.V. Trukhanov, F.V. Podgornov, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, A.Y. Starikov, O.V. Zaitseva, S.A. Gudkova, A.A. Kirsanova, S.V. Taskaev, D.A. Uchaev, S.V. Trukhanov, M.A. Almessiere, Y. Slimani, A. Baykal // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40. – № 12. – P. 4022–4028.

10. Zhivulin, V.E. New high-entropy oxide phases with the magnetoplumbite structure / V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, A.Y. Starikov, S.A. Gudkova, A.Y. Punda, D.A. Zherebtsov, O.V. Zaitseva, D.A. Vinnik // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2021. – V. 1014. – № 1. – Article № 012062.

11. Trukhanov, A.V. Correlation of the Fe content and entropy state in multiple substituted hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure / A.V. Trukhanov, D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, O.V. Zaitseva, S.V. Taskaev, Di Zhou, K.A. Astapovich, S.V. Trukhanov, Yujie Yang // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – № 12. – P. 17684–17692.

12. Зайцева, О.В. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в системах Ba(Fe,Mn,Zr,Ga,Al)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Ba(Fe,Sn,Zn,Ga,Al)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и (Ba,Sr)(Fe,Ga,In,Al)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, А.Ю. Пунда, Е.А. Трофимов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия»*. – 2021. – Т. 13, № 3. – С. 70–78.

13. Zhivulin, V.E. Creation and magnetic study of ferrites with magnetoplumbite structure multisubstituted by Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, and In<sup>3+</sup> cations / V.E. Zhivulin, D.P. Sherstyuk, O.V. Zaitseva, N.A. Cherkasova, D.A. Vinnik, S.V. Taskaev, E.A. Trofimov, S.V. Trukhanov, S.I. Latushka, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – № 8. – Article № 1306.

14. Зайцева, О.В. Термодинамическая модель для описания высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа // О.В. Зайцева, Е.А. Трофимов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Химия»*. – 2022. – Т. 14, № 3. – С. 109–118.

15. Zhivulin, V.E. Effect of configurational entropy on phase formation, structure, and magnetic properties of deeply substituted strontium hexaferrites / V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, O.V. Zaitseva, D.P. Sherstyuk, N.A. Cherkasova, S.V. Taskaev, D.A. Vinnik, Yu.A. Alekhina, N.S. Perov, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov // *Ceramics International*. – 2022. – V. 49. – № 1. – P. 1069–1084.

*Другие публикации:*

16. Зайцева, О.В. Экспериментальное изучение возможности получения полизамещённых кристаллов со структурой гексаферрита М-типа / О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, Д.Е. Живулин, Д.П. Галкина // *Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов : труды XIV Российского семинара, Курган, 9–12 октября 2018 г. / под общей ред. Б.С. Воронцова*. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2018. – С. 39–40.

17. Галкина, Д.П. Термодинамическая модель для описания полизамещённых кристаллов, имеющих структуру гексаферритов М-типа / Д.П. Галкина, О.В. Зайцева,

А.С. Чернуха // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды XIV Российского семинара, Курган, 9–12 октября 2018 г. / под общей ред. Б.С. Воронцова. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2018. – С. 28–29.

18. Зайцева, О.В. Исследование фазовых равновесий, реализующихся в многокомпонентных системах, имеющих структуру гексаферритов М-типа / О.В. Зайцева // XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 16–19 октября 2018 г. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2018. – С. 393–395.

19. Живулин, Д.Е. Анализ возможности экспериментального получения полизамещённых кристаллов со структурой гексаферрита М-типа / Д.Е. Живулин, Д.А. Винник, О.В. Зайцева // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2019. – Т. 7. – № 1. – С. 19–25.

20. Зайцева, О.В. Экспериментальное изучение возможности получения полизамещённых кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в системе  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  / О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, Д.Е. Живулин, Д.П. Галкина, А.С. Чернуха, Ю.Д. Савина, А.Ю. Стариков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 36–43.

21. Zaitseva, O.V. Modeling of thermodynamic characteristics for polysubstituted crystals with a M-type hexaferrites structure / O.V. Zaitseva, D.E. Zhivulin, A.S. Chernukha, D.P. Galkina, E.R. Vakhitova // XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT–2019 June 19–23, 2019, St.Petersburg, Russia: Abstracts. – St.Petersburg: Petropolis PH. Ltd, 2019. – P. 152.

22. Зайцева, О.В. Экспериментальное получение поликомпонентных кристаллов со структурой гексаферрита М-типа / О.В. Зайцева, Д.Е. Живулин, Д.П. Галкина // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2020. – Т. 8. – № 1. – С. 44–49.

23. Живулин, В.Е. Создание высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой магнетоплюмбита / В.Е. Живулин, Е.А. Трофимов, А.Ю. Стариков, С.А. Гудкова, Д.А. Жеребцов, О.В. Зайцева, Д.А. Винник // Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов: Тезисы международной конференции и школы молодых ученых, Белгород, 14–16 октября 2020 г. / под ред. Г.А. Салищева, М.С. Тихоновой, Е.А. Поволяевой. – Белгород: ООО «Эпицентр», 2020. – С. 49.

24. Zaitseva, O.V. The using Zr, Sn, Zn as new components of the high-entropy phase with the M-type hexaferrite structure / O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, A.Y. Punda, E.A. Trofimov // Synthesis, structure, and properties of high-entropy materials: Abstracts of the III International Conference and School of Young Scientists Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia, October 11–15, 2021) / ed. G.A. Salishchev, M.S. Tikhonova, E.A. Povolyaeva. – Belgorod: LLC "Epicenter". – 2021. – P. 98–99.

25. Zaitseva, O.V. Thermodynamic description of high-entropy oxide phases with the M-type hexaferrite structure / O.V. Zaitseva, E.A. Trofimov // XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, RCCT-2022 August 22–26, 2022, Kazan, Russia: Abstracts. – Kazan, 2022. – P. 221.

26. Trofimov, E.A. New high-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure / E.A. Trofimov, O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, N.A. Cherkasova, D.P. Sherstyuk, S.A. Gudkova, D.A. Zherebtsov, A.A. Myasnikova, A.Yu. Starikov, D.A. Vinnik // Advanced high entropy materials: Abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists "Advanced High Entropy Materials" Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Science (Chernogolovka, Russia, September 26–30, 2022) / ed. G.A. Salishchev, M.S. Tikhonova, E.A. Povolyaeva. – Belgorod: LLC "Epicenter". – 2022. – P. 144.

Зайцева Ольга Владимировна

СОСТАВЫ, СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 21.04.2023. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ 89/172.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.  
454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76.