

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи



Зайцева Ольга Владимировна

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

Специальность 1.4.4 «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Трофимов Евгений Алексеевич

Челябинск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Высокоэнтропийные оксиды	12
1.1.1 Классификация высокоэнтропийных оксидов. Типы структур....	14
1.1.2 Методы синтеза высокоэнтропийных оксидов.....	17
1.1.3 Свойства высокоэнтропийных оксидов.....	25
1.1.4 Сферы возможного применения высокоэнтропийных оксидов...	30
1.1.5 Использование современных методов теоретического исследования для предсказания стабильности и свойств высокоэнтропийных оксидов.....	31
1.1.6 Критерии образования и устойчивости высокоэнтропийных оксидов.....	34
1.2 Твердые растворы на основе гексаферритов М-типа	38
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ МЕТОДОВ.....	48
2.1 Подбор составов для исследования.....	48
2.2 Твердофазный синтез.....	50
2.3 Синтез из расплава.....	52
2.4 Изучение состава и структуры образцов.....	54
2.4.1 Исследование морфологии и химического состава.....	54
2.4.2 Исследование кристаллической структуры и фазового состава....	55
2.5 Программное обеспечение для термодинамического описания и термодинамического моделирования.....	55
2.6 Методы и оборудование для изучения магнитных и электродинамических характеристик полученных образцов.....	57
2.6.1 Исследование магнитных характеристик.....	57
2.6.2 Исследование электродинамических характеристик.....	57
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ.....	60
3.1 Результаты синтеза из расплава.....	60

3.1.1 Первая серия экспериментов.....	60
3.1.2 Вторая серия экспериментов.....	64
3.2 Результаты твердофазного синтеза.....	69
3.2.1 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $AB_{12}O_{19}$, где $n_A > 1$, $n_B = 1$	69
3.2.2 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $AB_{12}O_{19}$, где $n_A = 1$, $n_B > 1$	71
3.2.3 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $AB_{12}O_{19}$, где $n_A > 1$, $n_B > 1$	91
3.2.4 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с участием элементов, сильно отличающихся по валентности...	105
3.2.5 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $AB_{12}O_{19}$ с Pb в роли компонента «А».....	114
3.3 Параметры элементарной ячейки полученных высокоэнтропийных фаз.....	119
3.4 Изучение влияния различных характеристик оксидных систем на результативность синтеза стабильных фаз со структурой гексаферрита М-типа.....	120
ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ	
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ	
ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА.....	
4.1 Описание термодинамической модели.....	130
4.2 Термодинамические функции компонентов.....	132
4.3 Некоторые результаты моделирования фазовых равновесий в оксидных системах, включающих многокомпонентную оксидную фазу со структурой гексаферритов М-типа.....	137
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ	
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ.....	
5.1 Результаты изучения магнитных характеристик.....	150

5.2 Результаты изучения электродинамических характеристик.....	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	168
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	170
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	171
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	194
Приложение А. Сводные результаты экспериментального изучения возможности получения многокомпонентных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа.....	194
Приложение Б. База термодинамических характеристик высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа.....	206

ВВЕДЕНИЕ

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 большое 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, посвящённые 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, включающее 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 экспериментальными и теоретическими данными, полученными и опубликованными другими авторами.

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: 1) IV Международная школа-конференция «Перспективные высокоэнтропийные материалы», Черноголовка, 26-30 сентября 2022 г.; 2) XXIII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2022), Казань, 22-27 августа 2022 г.; 3) III международная школа-конференция «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», Екатеринбург, 12-14 октября 2021 г.; 4) Международная конференция «MELTS», Екатеринбург, 12-18 сентября 2021 г.; 5) Международная конференция и школа молодых ученых «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», Белгород, 14-16 октября 2020 г.; 6) XXII международная конференция по химической термодинамике в России (RCST-2019), Санкт-Петербург, 19-23 июня 2019 г.; 7) Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии» (RusMetalCon-2019), 1-3 октября 2019 г., Челябинск; 8) Международная научно-техническая конференция "Пром-Инжиниринг", Челябинск, 25-29 марта 2019 г.; 9) XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), Москва, 16-19 октября 2018 г.; 10) XIV Российский семинар «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов», Курган, 9-12 октября 2018 г.; 11) Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии» (RusMetalCon-2018), Челябинск, 1-4 октября 2018 г.

Публикация результатов работы. Основные материалы диссертации изложены в 26 печатных работах, из них 4 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ, представленных на соискание учёной степени кандидата наук, 11 публикаций в изданиях, индексируемых в системах Web of Science и Scopus.

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).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Высокоэнтропийные оксиды

Высокоэнтропийные сплавы. Сложные комплексные сплавы с высокой энтропией смешения (высокоэнтропийные сплавы (ВЭС)) стали объектом систематического интереса исследователей только в XXI веке. В 2004 году Jien-Wei Yeh и Brian Cantor независимо друг от друга опубликовали результаты своих работ, посвященных экспериментальному исследованию многокомпонентных сплавов на основе твёрдого раствора с эквимольным (или близком к нему) соотношением элементов. Их идея положила начало новому направлению в создании и изучении сплавов [1], которое в настоящее время переживает период бурного развития. Библиография по этой теме насчитывает тысячи наименований, имеется ряд обзоров, обобщающих различные аспекты проведённых исследований [2–11], в 2016 г. вышла монография [1], в которой представлена заметная часть полученных к тому времени результатов, а монография [12] в 2019 г. вышла вторым изданием.

ВЭС получили широкую известность благодаря своему уникальному составу, микроструктуре и свойствам. По определению ВЭС представляют собой сплавы, состоящие из пяти и более компонентов, содержание которых 5-35 ат.%. Ключевыми особенностями ВЭС являются: формирование кристаллических твердых растворов, стабильность которых обеспечивается высоким значением конфигурационной энтропии смешения; значительные искажения кристаллической решетки; замедленная диффузия компонентов ВЭС и «коктейль-эффект» (свойства многокомпонентных сплавов определяются не только свойствами атомов отдельных элементов, входящих в состав сплава, но и эффектами от их многообразных взаимодействий) [5].

Стабилизация твердых растворов и предотвращение образования интерметаллических фаз в ВЭС при кристаллизации обеспечиваются за счёт высоких значений конфигурационной энтропии смешения их компонентов ($\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5 R$, где $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная) [5],

т.е. энтропии смешения идеального раствора, определяемой только числом компонентов системы. Максимальное значение конфигурационной энтропии смешения высокоэнтропийных сплавов достигается при эквимольном соотношении образующих их элементов.

Как было сказано ранее, несмотря на то что идеи, лежащие в основе создания высокоэнтропийных сплавов получили развитие менее 20 лет назад, уже опубликованы тысячи работ по этой теме. Основное внимание уделяется металлическим сплавам, однако в последние годы сильно возрос интерес ученых к созданию и изучению неметаллических высокоэнтропийных систем. Уже синтезированы и изучены различные группы неметаллических соединений, таких как оксиды [13], бориды [14], карбиды [15, 16], нитриды [17] и сульфиды [18].

Высокоэнтропийные оксиды (ВЭО)

В 2015 году С.М. Rost с соавторами впервые успешно синтезировали и исследовали однофазный оксидный материал с регулируемыми электрохимическими свойствами, структуру которого образуют пять различных катионов в эквиатомных соотношениях $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$. Предполагалось, что стабильность многокомпонентной кристаллической структуры в полученном материале обуславливается высоким значением конфигурационной энтропии смешения компонентов катионной подрешётки. Авторами было введено новое понятие «энтропийно-стабилизированный оксид» [13]. Впоследствии Berardan D. и др. для классификации поликатионных эквиатомных оксидных систем предложили более общий термин «высокоэнтропийные оксиды (ВЭО)» по аналогии с термином «ВЭС» [19–21]. От таких материалов можно ожидать проявления необычных свойств, поскольку ВЭО расположены в центральной части многокомпонентной фазовой диаграммы, являющейся как правило наименее изученной областью составов многокомпонентных систем [11, 12, 19, 20].

С момента первого успешного синтеза ВЭО количество работ, посвященных этой теме, постоянно ускоренно растёт. Статистические данные,

подтверждающие растущий интерес к данному направлению науки о материалах (количество публикаций по годам согласно базе данных Scopus) представлены на рисунке 1.1.

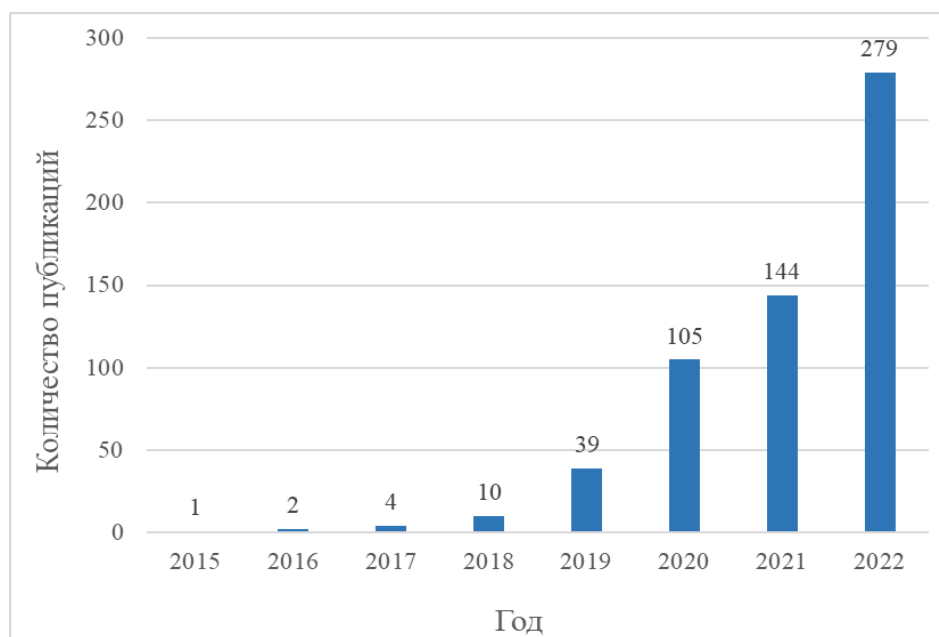


Рисунок 1.1 – Динамика публикаций по теме «high-entropy oxide» согласно базе данных Scopus

1.1.1 Классификация высокоэнтропийных оксидов. Типы структур

Развитие идеи материалов, стабилизированных высокой энтропией смешения, породило интерес к созданию и исследованию множества высокоэнтропийных материалов (ВЭМ), таких как высокоэнтропийная керамика, высокоэнтропийные металлические стекла, высокоэнтропийные термоэлектрические материалы и т. д. (см. рисунок 1.2) [22]. Высокоэнтропийная керамика (ВЭК) согласно авторам обзора [22] в свою очередь включает в себя высокоэнтропийные оксиды [13,19–39], дибориды [14, 40–47], карбиды [15, 16, 41, 48–51], нитриды [52–59].

ВЭО представляют собой класс ВЭК, основанный на общей идее ВЭМ, т. е. на использовании в данном случае нескольких оксидов (от пяти и более) для повышения конфигурационной энтропии системы (аналогично ВЭС), с образованием однофазных кристаллических структур [13]. На рисунке 1.3 представлена модель образования кристаллической структуры ВЭО состава

(MgCoNiCuZn)O [22], где совместное присутствие нескольких катионов, индивидуально образующих различные кристаллические структуры (MgO, CoO, NiO со структурой каменной соли, CuO со структурой тенорита, ZnO со структурой вюрцита), стабилизирует однофазную кристаллическую структуру ВЭО (MgCuCoNiZn)O со структурой каменной соли.



Рисунок 1.2 – Классификация высокоэнтропийных материалов (согласно [22])

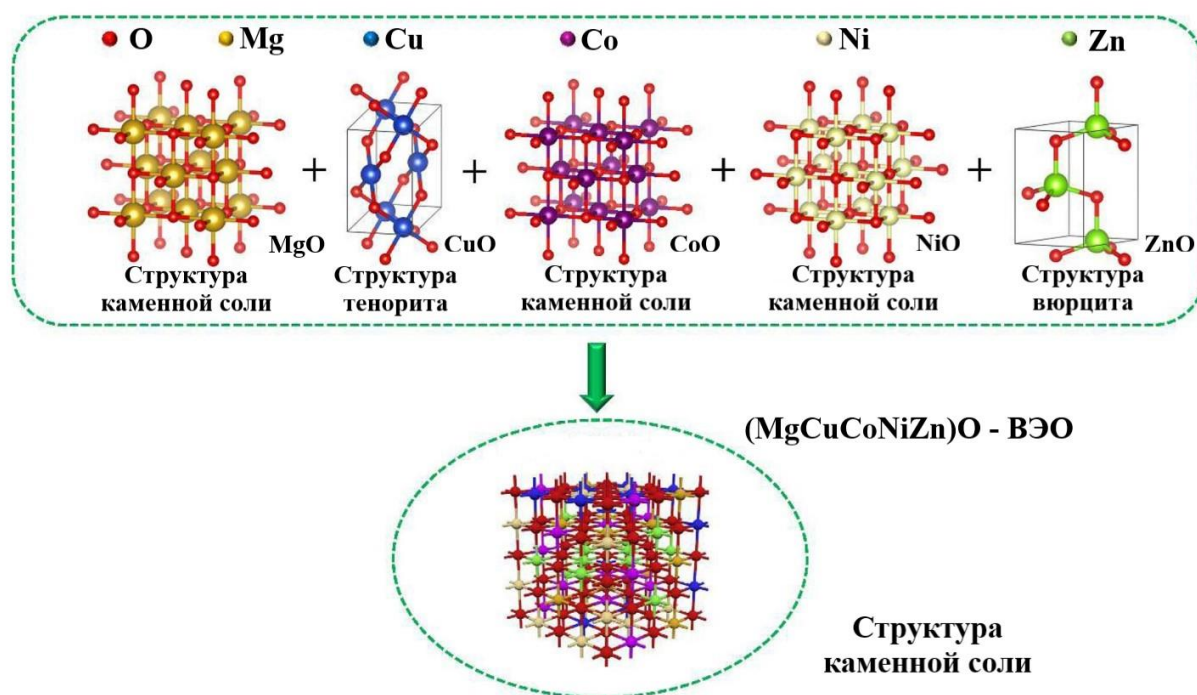


Рисунок 1.3 – Модель образования кристаллической структуры ВЭО состава (MgCoNiCuZn)O [22]

ВЭО можно классифицировать по используемым для формирования катионной подрешётки группам элементов, например, ВЭО на основе редкоземельных элементов (таких как $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})\text{O}_{2-\delta}$ [389]), ВЭО на основе переходных металлов (например $(\text{MgCuNiCoZn})\text{O}$, $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$, [13, 19, 20, 23, 25–26, 28–29, 32–36]). Кроме того, ВЭО можно классифицировать по типу структур. К настоящему времени имеются работы, посвящённые синтезу и изучению однофазных ВЭО со структурой флюорита, перовскита, шпинели и др. [23–24, 27, 29, 60–62].

Типы структур ВЭО

На рисунке 1.4 показано развитие исследований, посвящённых созданию ВЭО с различными структурами, согласно авторам обзора [22]. Как было сказано ранее, в первой работе, посвящённой синтезу и исследованию ВЭО, опубликованной в 2015 году, говорилось о создании ВЭО состава $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$ с однофазной структурой каменной соли. Затем, авторами работы [62] сообщалось об успешном синтезе ВЭО $(\text{Hf}_{0,2}\text{Zr}_{0,25}\text{Ce}_{0,25}\text{Y}_{0,25})\text{O}_{2-d}$, $(\text{Ce}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Y})\text{O}$ со структурой флюорита. Рядом авторов опубликованы работы, посвящённые синтезу ВЭО со структурой перовскита, например $\text{Sr}(\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_3$, $\text{Sr}((\text{Zr}_{0,94}\text{Y}_{0,006})_{0,2}\text{Sn}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})\text{O}_{3-x}$ [24, 27, 39, 63–70]. Dabrowa J. с соавторами впервые синтезировали ВЭО $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ со структурой шпинели [23]. Chen J. с соавторами в работе [71] сообщается об успешном синтезе ВЭО с моноклинной структурой. Авторы обзора [22] (см. рисунок 1.4) приводят данные о начале исследований ВЭО со структурой магнетоплюмбита (ВЭО со структурой гексаферритов М-типа), ссылаясь на работы нашей исследовательской группы [72–73]. Kirnbauer A. с соавторами [74] синтезировали новый ВЭО в виде тонкой пленки, имеющий структуру рутила. В последнее время в исследованиях ВЭО получена структура пирохлора, а также структура, представляющая собой смесь структур дефектного флюорита и упорядоченного пирохлора [75].



Рисунок 1.4 – Развитие исследований, посвященных созданию ВЭО с различными типами структур согласно [22]

1.1.2 Методы синтеза высокоэнтропийных оксидов

Для синтеза ВЭО с различным размером частиц (от 1 мкм до нескольких десятков мкм) широко используется твердофазный синтез [12, 13, 24, 62, 72]. Для получения нанопорошков ВЭО применяют различные варианты методов пиролиза аэрозолей [25–27, 76], соосаждения [26, 28, 77], золь-гель синтеза [27, 29, 78]. С целью выращивания на различных подложках сверхтонких нанокристаллических пленок ВЭО используют ВЧ-магнетронное распыление [79–81] и импульсное лазерное осаждение [63, 82–84].

Метод пиролиза аэрозолей (спрей-пиролиз) (spray pyrolysis) используется для формирования широкого спектра материалов в виде порошка и тонких пленок металлов, оксидов металлов, керамики. При использовании данного метода раствор прекурсора, содержащий растворенные в растворителе соли металлов соответствующего катиона, распыляется в зону пламени с помощью газ-носителя, где образовавшиеся микрокапли превращаются в наноразмерный порошок металла/оксида металла. В случае синтеза ВЭМ данным методом, раствор, содержащий нитраты/сульфаты/хлориды металлов, растворенные в воде (содержащий эквивалентные комбинации катионов), непрерывно подается в

пъезораспылитель, образуя туман, содержащий мелкие капли раствора прекурсоров. Мелкие капли раствора прекурсоров транспортируются потоком кислорода в реактор с горячими стенками (с температурой 1150 °С, и давлением 900 мбар). Полученные нанопорошки концентрируют и дополнительно прокачивают при температуре 1000 °С [25, 27, 32, 38–39, 76]. На рисунке 1.5 изображена упрощенная схема синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита на основе редкоземельных и переходных металлов методом пиролиза аэрозолей согласно авторам работы [27].



Рисунок 1.5 – Схематичное изображение синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита на основе редкоземельных и переходных металлов методом пиролиза аэрозолей [27]

К недостаткам метода пиролиза аэрозолей можно отнести необходимость использования большого количества растворителей, необходимость применения в большинстве случаев последующей термообработки, а также ряд сложностей в масштабировании процедуры получения нужных материалов.

Метод соосаждения является ещё одним из возможных методов синтеза ВЭО. При его использовании происходит захват сопутствующих веществ присутствующих в растворе (примесей) осадком основного вещества (макрокомпонентом). Процесс соосаждения включает постепенное добавление раствора прекурсоров, содержащий нитраты/сульфаты/хлориды металлов, в раствор щелочи (осадитель) при постоянном перемешивании и поддержании необходимого уровня pH. Получившийся осадок отфильтровывают и промывают,

а затем прокаливают (при температурах свыше 1000 °С) и измельчают для получения частиц кристаллического оксида нужного размера (например, как показано в работах [26, 28]). Схематично синтез ВЭО $(\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ методом соосаждения представлен на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Схематичное изображение процесса синтеза ВЭО $(\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_4\text{Al}_2\text{O}_9$ методом соосаждения [85]

К недостаткам данного метода можно отнести необходимость подбора прекурсоров с нужными химическими свойствами, вероятность отклонения состава конечного продукта от заданной стехиометрии, трудность контроля размеров получаемых частиц.

Импульсное лазерное осаждение является одним из методов для создания многослойных и тонкопленочных материалов [86, 87]. В работах [33, 34, 63] тонкие пленки ВЭО на различных подложках создавались с использованием метода импульсного лазерного осаждения. Свойства покрытий варьировались за счёт изменения состава ВЭО. Материал, подлежащий осаждению, изготавливали путем смешивания и измельчения составляющих элементов (отдельных оксидов, таких как MgO , CoO , NiO , CuO), с дальнейшим прессованием полученного

композиционного порошка и спеканием при необходимой температуре (более 1000 °С). Пленки наносили методом лазерной абляции. Продемонстрировано, что нанесение слоев лазерной абляцией может приводить к образованию однофазных пленок. Недостатками данного метода являются сложность контроля фазового состава и структуры покрытий, а также низкая адгезия получающегося покрытия.

ВЧ-магнетронное напыление – эффективный метод напыления, используемый для получения тонких пленок, в том числе пленок ВЭО. Авторами работы [79] сообщается об успешно синтезированных ультратонких нанокристаллических пленках ВЭО с использованием данной технологии. Высокочастотное магнетронное напыление включает в себя выброс материала в плазме магнетронного разряда из «мишени», которая является источником, на подложку (например, на кремниевую пластину). К настоящему времени методом ВЧ-магнетронного напыления получены различные типы тонких пленок ВЭО [74]. Данный метод позволяет достаточно точно регулировать толщину напыляемого слоя. К недостаткам метода ВЧ-магнетронного напыления можно отнести относительную сложность технической реализации метода при получении керамических покрытий, а также относительно высокую стоимость оборудования.

Золь-гель метод представляет собой метод синтеза материалов из растворов реагентов, включающий их превращение в золь (коллоидный раствор), а затем в гель, последующую сушку и термообработку полученного вещества. Золь-гель синтез также нашел применение в качестве одного из методов синтеза ВЭО. Например, в работе [29] авторами данным методом получен нанокристаллический порошок ВЭО $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$. Для этого нитраты металлов в эквимолярном соотношении (10 ммоль каждого катиона) при постоянном перемешивании растворяли в минимальном количестве деионизированной воды. Затем к полученному водному раствору добавляли 0,133 моль $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и перемешивали в течение 30 мин с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре до получения гомогенного раствора. Затем смесь нагревали в течение примерно 2 ч при 343 К до образования коричневого вязкого геля. Наконец, полученный гель,

загруженный в кварцевую посуду, помещали в центр предварительно нагретой кварцевой трубки. Кварцевую трубку нагревали до заданной температуры синтеза в диапазоне от 523 до 1123 К с шагом 100 К в печи с электрическим нагревом в атмосфере воздуха. После выдержки при максимальной заданной температуре в течение 30 мин полученный черный пенистый порошок извлекали из печи и охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Затем синтезированный образец измельчали, изучали структуру и состав полученного материала. На рисунке 1.7 представлена схема процесса синтеза ВЭО $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$, описанного в данной работе [29].

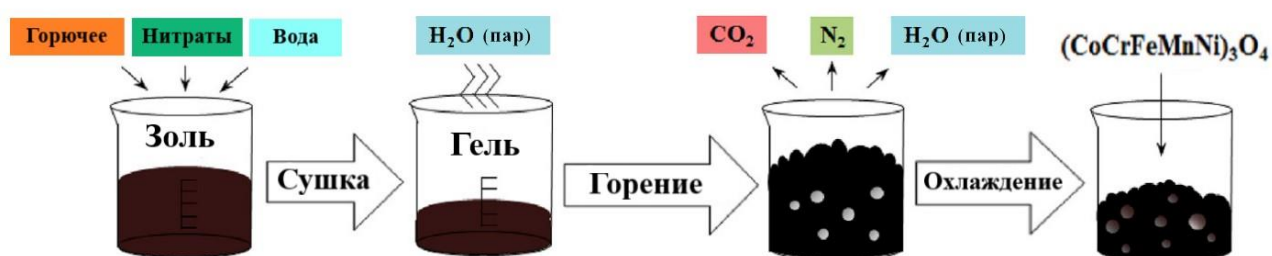


Рисунок 1.7 – Схематичное изображение процесса синтеза нанокристаллического порошка $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ золь-гель методом [29]

В работе [88] Wang G. с соавторами сообщают о получении золь-гель методом сферических мезопористых однофазных ВЭО со структурой шпинели с большой удельной площадью поверхности (42–143 м²/г) и большим размером пор (5,5–8,3 нм). Авторы работы [89] сообщают об успешном синтезе однофазного ВЭО со структурой каменной соли $(\text{Mg,Co,Cu,Ni,Zn})\text{O}$ цитратным вариантом золь-гель метода. В ходе его реализации 10 ммоль каждого прекурсора (в качестве которых выступали нитраты металлов: тригидрат нитрата меди $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, гексагидрат нитрата кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, гексагидрат нитрата магния $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, гексагидрат нитрата никеля $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, гексагидрат нитрата цинка $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$) растворяли по отдельности в 10 мл бидистиллированной воды. Все растворы прекурсоров смешивали вместе для получения эквимолярного раствора. Также готовили отдельный раствор 45 ммоль

лимонной кислоты в дистиллированной воде. Приготовленный раствор лимонной кислоты смешивали с раствором прекурсоров. Уровень pH раствора доводили до 8, используя 28 мас.% раствор гидроксида аммония. Приготовленный раствор непрерывно перемешивали при 80 °С в течение 24 ч на электроплите до образования вязкого ксерогеля. После гелеобразования прекращали перемешивание, а раствор оставляли для сушки на плите при 80 °С. Затем температуру плиты медленно повышали до тех пор, пока не наблюдалось горение (при температуре около 230 °С) с образованием порошка. Полученный таким образом порошок измельчали в ступке пестиком и прокаливали, ступенчато повышая температуру от 600 до 1000 °С. В работе [88] показана зависимость характеристик полученных фаз от температуры синтеза. Порошки, синтезированные путем сжигания при температуре 230 °С, представляли собой высокоэнтропийную фазу со структурой каменной соли (в количестве ~85%) загрязнённую фазами со структурами тенорита (CuO) и вюрцита (ZnO). При отжиге при температурах от 600 до 700 °С увеличивается доля однокомпонентных оксидных фаз ZnO, CuO и Co₃O₄ (шпинели). В то же время, при температурах отжига выше 850 °С авторы получали однофазный высокоэнтропийный твердый раствор со структурой каменной соли. К недостаткам данного метода можно отнести низкий выход твердой фазы после спекания, сложную подготовку к процессу синтеза (приготовление растворов, определение их концентраций), а также то, что образование геля является медленным процессом, что делает золь-гель метод более трудоемким в сравнении с другими методами. Кроме того, подобный вариант золь-гель метода непригоден, если в качестве исходных реагентов используются труднорастворимые соли или металлы, изменяющие степень окисления в растворе.

Синтез из расплава включает плавление шихты, формирование гомогенного расплава и охлаждение. Этот метод широко используется при получении, прежде всего, металлических материалов. К настоящему времени в литературе отсутствуют данные о применении метода синтеза из расплава с целью получения ВЭО, кроме работ нашего коллектива, посвященных изучению возможности

использования этого метода синтеза для получения ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Данный метод был выбран нами в качестве одного из возможных, так как он обладает простотой, экономичностью и при этом не требует больших затрат времени.

Твердофазный синтез (керамический синтез) является одним из часто используемых методов получения ВЭМ, который подходит не только для оксидов, но и для силикатов, боридов, карбидов, силицидкарбидов и сульфидов. Данный метод включает физическое смешение и одновременное измельчение исходных компонентов (оксидов и/или карбонатов металлов) с их последующей термообработкой. Чтобы повысить качество конечного продукта также применяется прессование тщательно измельченной и перетертой шихты в таблетки перед дальнейшим прокаливанием. На рисунке 1.8 представлена схема твердофазного синтеза ВЭО (на примере ВЭО $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$) согласно авторам работы [90].



Рисунок 1.8 – Схематичное изображение получения ВЭО $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ методом твердофазного синтеза [90]

В процессе синтеза ВЭО $(Y_{0,2}Yb_{0,2}Lu_{0,2}Eu_{0,2}Er_{0,2})_3Al_5O_{12}$ данным методом смесь исходных материалов подвергали механическому измельчению (в шаровой мельнице), прессовали полученную массу в таблетки необходимого диаметра на одноосном гидравлическом прессе (100–300 МПа) и спекали при достаточно высокой температуре (более 1000 °С), после чего закаливали на воздухе [90].

Повышение температуры спекания приводило к увеличению среднего размера зерна, теплопроводности и электрического сопротивления полученных материалов. В работах [19–21] для механического измельчения стехиометрических количеств индивидуальных оксидов металлов использовали агатовую ступку. Далее процесс синтеза производили по стандартной керамической технологии. Авторами работы [91] с помощью твердофазного синтеза, проводимого при температурах 900–1100 °С, были синтезированы семь различных эквимольных составов, принадлежащих системе Co–Cr–Fe–Mg–Mn–Ni–O, изучено влияние температуры отжига на структуру образующихся фаз, а также на электрические свойства однофазных образцов. ВЭО со структурой шпинели $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$, $(\text{Co,Cr,Fe,Mg,Mn})_3\text{O}_4$ и $(\text{Cr,Fe,Mg,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ были получены впервые [91]. Авторами работы [21] методом твердофазного синтеза был получен ВЭО $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$. Также изучено влияние на диэлектрические свойства синтезированного ВЭО обработки образцов после отжига. Авторами работы [65] установлено, что использование искрового плазменного спекания для обработки после отжига существенно сократило время реакции, необходимое для преобразования в высокоэнтропийную структуру, и резко улучшило процесс уплотнения по сравнению с обычным спеканием.

Анализ литературы показывает, что твердофазный синтез является одним из наиболее часто используемых методом получения ВЭМ, в случае, когда не требуется получение наноразмерных частиц. К недостаткам твердофазного синтеза можно отнести трудоемкость процесса диспергирования с целью обеспечения высокой гомогенности смеси исходных реагентов на начальных стадиях синтеза, а также более высокие температуры спекания по сравнению с растворными методами.

1.1.3 Свойства высокоэнтропийных оксидов

Возможность плавного изменения свойств (их настройки) ВЭМ, и ВЭО, в частности, является весомой причиной растущего интереса к получению и исследованию таких материалов, поскольку открывает путь к их широкому

применению. Активно ведутся работы, направленные на изучение того, как множество параметров, например, таких как характеристики методов синтеза и состав, сказываются на свойствах получаемых ВЭО [19, 35, 38, 92, 93]. Ниже рассмотрены некоторые свойства представителей данного класса материалов.

Электрохимические свойства

Поиск ионных проводников, эффективных при комнатной температуре, для аккумуляторов большой мощности в настоящее время является чрезвычайно актуальным. ВЭО рассматриваются как перспективные материалы для преодоления существующих ограничений ионной проводимости и емкости в такого рода аккумуляторах.

В работе [20] Verardan D. с соавторами сообщают о том, что в однофазную решетку ВЭО с общей формулой $(\text{MgCoNiCuZn})_{1-x-y}\text{Ga}_y\text{A}_x\text{O}$ (где $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) может быть интегрирована существенная доля щелочных ионов ($\text{Na}, \text{Li}, \text{K}$). Установлено, что при комнатной температуре ВЭО, легированный ионами щелочных металлов, имеет высокую ионную проводимость в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$, которая увеличивается с увеличением степени легирования. Образующиеся дефекты в ВЭО обеспечивают путь для диффузии ионов Li/Na через кристаллическую решетку, что приводит к высокой ионной проводимости (более 10^{-3} $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) при комнатной температуре. Суперионная проводимость, обеспечиваемая ВЭО, на два порядка выше, чем у многих существующих твердых электролитов. Таким образом, ВЭО показали себя в качестве перспективного материала для создания аккумуляторных элементов на основе твердых электролитов.

Zhao C. с соавторами [94] разработали натрий-ионный катод на основе ВЭО $(\text{NaNi}_{0,12}\text{Cu}_{0,12}\text{Mg}_{0,12}\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{0,1}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_2)$ для натрий-ионных аккумуляторов. Данный катод продемонстрировал длительную циклическую стабильность. После 500 циклов заряда/разряда устройство на его основе сохраняло более 83% емкости.

Chen H. с соавторами [95] исследовали электрохимические характеристики ультратонкого нанопленочного (3–5 нм) анода из ВЭО ($\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$). Анод обеспечивал высокую удельную зарядную и разрядную емкости, а также долговременную циклическую стабильность.

Wang Q. с соавторами [96] разработали новое высокоэнтропийное оксифторидное соединение ($\text{Li}_x(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{OF}_x = \text{Li}(\text{HEO})\text{F}$) со структурой каменной соли, которые могут быть использованы как активный катодный материал для применения в литий-ионных аккумуляторах следующего поколения. В данном случае можно варьировать не только количества катионов, но и анионов, не нарушая однофазной структуры каменной соли. $\text{Li}(\text{ВЭО})\text{F}$ показал рабочий потенциал 3,4 В. Также замечено, что $\text{Li}(\text{ВЭО})\text{F}$ обеспечивает более высокую удельную емкость, чем обычный LiNiOF , что связывают с замещением большей части никеля другими элементами. Отмечается, что даже после 150 циклов, кулоновская эффективность $\text{Li}(\text{ВЭО})\text{F}$ остается достаточно стабильной, в то время как у LiNiOF значительно снижается. Таким образом, показано, что применение ВЭО может улучшать характеристики разрабатываемых аккумуляторов [96].

Гибкость настройки композиционного пространства (как анионного, так и катионного положений), неупорядоченность структуры, энтропийная стабилизация кристаллической структуры, эффект замедленной диффузии, обеспечиваемый ВЭО, могут приводить к улучшенным электрохимическим свойствам по сравнению с обычными применяемыми для этих целей материалами.

Электрические и диэлектрические свойства

Как упоминалось выше, такие эффекты как компенсация заряда и образование дефектов кристаллической решетки, наблюдаемые в ВЭО, приводят к неожиданным электрическим свойствам. Исходя из сложности структуры и состава ВЭО могут обладать хорошими полупроводниковыми, проводящими и

изолирующими свойствами, в некоторых случаях превосходящими свойства обычных оксидов металлов.

Bérardan D. с соавторами [19] исследовали электрические свойства ВЭО (Mg,Ni,Co,Cu,Zn)O. Авторы обнаружили, что при комнатной температуре ВЭО (Mg,Ni,Co,Cu,Zn)O проявляет большое электрическое сопротивление. В дополнение к этому, изученный ВЭО также показал очень высокую емкость (1250 пФ) с сильной температурной и частотной зависимостью. Также в работе показана большая разница в электрическом сопротивлении при комнатной температуре в ВЭО с легированием Li^+ и без него за счет создания электроактивных дефектов, связанных с легированием Li^+ .

В работе [91] показано, что некоторые ВЭО на основе шпинели, такие как $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$; $(\text{Co,Cr,Fe,Mg,Mn})_3\text{O}_4$ и $(\text{Cr,Fe,Mg,Mn,Ni})_3\text{O}_4$, ведут себя как полупроводники. Было обнаружено, что это свойство зависит от температуры отжига при получении материала.

Gild J. с соавторами [62] разработали однофазный высокоэнтропийный оксид со структурой флюорита $(\text{Hf}_x\text{Zr}_x\text{Ce}_x\text{Y}_x\text{Yb}_x\text{Ca}_x\text{Gd}_x)\text{O}_{2-d}$. Было изготовлено восемь образцов оксидов с различными концентрациями компонентов и исследованы их электрические свойства. В качестве эталонного материала использовали 8YSZ (ZrO_2 , стабилизированный 8 мол. % Y_2O_3). Электропроводность ВЭО измеряли с помощью электрохимической импедансной спектроскопии с использованием анализатора импеданса в диапазоне частот от 1 МГц до 1 Гц при температурах от 650 до 850 °С с Pt-электродами на обеих сторонах гранул ВЭО. Изученные ВЭО показали чрезвычайно низкую электропроводность из-за высокого сопротивления на границах зерен.

В работе [19] также было описано проявление колоссальной диэлектрической проницаемости ВЭО $(\text{MgCoNiCuZn})_{0,95}\text{Li}_{0,05}\text{O}$. Согласно предположениям авторов, большие значения диэлектрической проницаемости являются характерны для ВЭО в целом, так как для всех образцов ВЭО были получены очень высокие значения. Чтобы подтвердить это предположение, были проведены измерения диэлектрической проницаемости образцов ВЭО с помощью

анализатора импеданса. В течение 10 ч образцы нагревали до температуры 700 °С и медленно охлаждали. Было показано, что большая диэлектрическая проницаемость не является общим признаком оксидов (MgO, CoO, NiO, CuO, ZnO), образованных двухвалентными катионами, а является характеристикой именно высокоэнтропийной оксидной фазы. В дополнение к этому авторы работы [19] обнаружили, что образцы с высоким содержанием лития обладают низким объемным сопротивлением. Следовательно, изменяя количество Li, добавляемого во время синтеза, свойства ВЭО можно адаптировать под требования, диктуемые сферой применения этого материала.

Таким образом, возможность плавного изменения состава, варьирование параметров синтеза, наличие дефектов решетки, эффект энтропийной стабилизации, присущие ВЭО, позволяют говорить о значительных перспективах для применения ВЭО в качестве высокоэффективных диэлектриков, полупроводниковых материалов и материалов с протонной проводимостью.

Магнитные свойства

Особенности структуры ВЭО оказывают существенное влияние и на их магнитные характеристики, делая их перспективными кандидатами в качестве материалов для областей использования, где эти свойства важны [97]. Meisenheimer P.V. с соавторами [33] исследовали магнитные свойства ВЭО $(\text{Mg}_{0,25(1-x)}\text{Co}_x\text{Ni}_{0,25(1-x)}\text{Cu}_{0,25(1-x)}\text{Zn}_{0,25(1-x)})\text{O}$, а также определили роль состава и неупорядоченности структуры в величине обменной анизотропии. Авторы сообщают, что полученный ВЭО демонстрирует напряженность магнитного поля при низких температурах, в 10 раз превышающую аналогичную характеристику гетероструктуры пермаллой/CeO. Авторы сообщают, что эти ВЭМ можно использовать для создания тонких магнитных пленок [33]. Мао А. с соавторами в работе [29] методом СВС при температуре выше 623 К синтезировали нанокристаллический порошок ВЭО со структурой шпинели $(\text{Co, Ce, Fe, Mn, Ni})_3\text{O}_4$ и исследовали его магнитные свойства в зависимости от температуры. Изученные ВЭО демонстрировали характерное ферромагнитное поведение при комнатной

температуре со значениями коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в пределах 176,55–21,39 Э и 4,85–15,98 А·м²/кг соответственно. Магнитные свойства синтезированных авторами [29] ВЭО делают их перспективными материалами для использования в устройствах магнитной записи, устройствах памяти и других подобных приложениях. Наряду с ВЭО со структурой шпинели авторы работы [98] исследовали магнитные свойства ВЭО со структурой каменной соли (Mg,Co,Cu,Zn,Ni)O. Эти ВЭО демонстрировали парамагнитные свойства при комнатной температуре. С увеличением магнитного поля намагниченность увеличивалась линейно, что подтверждало парамагнитное поведение образцов. Высказано предположение, что эти ВЭО могут быть использованы в качестве перспективных материалов в спинтронике и для создания устройств оперативной памяти [98]. Witte R. с соавторами [39] провели подробное исследование магнитных свойств ВЭО со структурой перовскита (ABO₃) на основе редкоземельных и тяжелых металлов. Эти материалы демонстрировали антиферромагнитное состояние (с небольшой долей вклада ферромагнитного поведения). Авторы работы [39] также обнаружили, что температура магнитного упорядочения синтезированного ВЭО определяется размером ионов редкоземельных элементов. Zhang J. с соавторами [99] с помощью метода порошковой нейтронной дифракции углубленно исследовали магнитную структуру ВЭО (Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2})O.

В целом, ряд ВЭО демонстрирует потенциально полезные магнитные свойства [70, 77, 99–101], но для лучшего понимания вклада высокой энтропии в магнитные свойства таких материалов необходимы как дальнейшие экспериментальные исследования ВЭО различных составов, так и новые работы, направленные на теоретическое обобщение обнаруженных эффектов.

Каталитические свойства

В ходе изучения свойств ВЭО было замечено, что их структура способствует проявлению каталитической активности по отношению к важным химическим процессам. Установлено, что ряд ВЭО проявляет высокую

каталитическую активность в сочетании с высокой стабильностью [102–106]. Chen H. с соавторами [93, 107] спроектировали и разработали два катализатора на основе высокоэнтропийных оксидов: ((NiMgCuZnCo) O_x)-ВЭО с Pt); ((NiMgCuZnCo) O_x)-ВЭО с Pt/Ru). В работе [93] показано, что использование катионов различных металлов позволило сильно рассредоточить активные центры с высокой каталитической активностью по отношению к реакции окисления CO, а также продемонстрировать высокую термическую стабильность (900 °C), объясняемую высоким значением конфигурационной энтропии. Утверждается, что катализатор на основе этих ВЭО может применяться в качестве эффективного катализатора окисления CO [93]. В работе [107] показана возможность применения катализатора на основе этих ВЭО в качестве низкотемпературного стабильного катализатора. Fracchia M. с соавторами [108] в своем исследовании продемонстрировали, что высокая конфигурационная энтропия ВЭО $Mg_{0,2}Co_{0,2}Ni_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ стабилизирует структуру каменной соли и способствует обратимости процессов окисления/восстановления Cu, что благоприятно сказывается на каталитических характеристиках.

Главным преимуществом катализаторов на основе ВЭО по сравнению с обычными катализаторами на основе оксида одного металла считается повышенная стабильность их структуры при высоких температурах.

1.1.4 Сферы возможного применения высокоэнтропийных оксидов

Как было показано выше, исследователями обнаружен ряд многообещающих свойств ВЭО, определяющих большой потенциал для их использования в самых разных областях применения. Высокая ионная проводимость ряда ВЭО, а также их долговременная циклическая стабильность и кулоновская эффективность делает возможным их применение при создании *аккумуляторов* на основе твердых электролитов [94]. Ряд ВЭО демонстрирует низкую электропроводность, что в дальнейшем может быть актуально при их использовании в роли *полупроводника* или *изолятора*. Ряд ВЭО обладают колоссальной диэлектрической проницаемостью, что делает их одним из

интересных кандидатов в качестве материалов для *микроэлектроники* [19]. Демонстрируемые магнитные свойства ряда ВЭО делает их перспективными материалами для *спинтроники, устройств памяти, в конструкции СВЧ-устройств* [29, 98]. В последние годы получены интересные результаты, способствующие созданию *катализаторов* ряда важных электрохимических процессов на основе ВЭО [102–106, 109], которые обладали бы большей каталитической активностью и при этом меньшей стоимостью, чем традиционные катализаторы (включая катализаторы на основе металлов подгруппы платины).

1.1.5 Использование современных методов теоретического исследования для предсказания стабильности и свойств высокоэнтропийных оксидов

Поиск новых стабильных высокоэнтропийных фаз с перспективными свойствами является одной из основных задач в области создания и изучения ВЭМ, и этот процесс можно ускорить, используя различные методы теоретического предсказания стабильности потенциально возможных высокоэнтропийных фаз. Хотя теоретические исследования, касающиеся ВЭО, находятся в начальной стадии, к настоящему времени уже есть результаты применения теоретического подхода, связывающего эффекты искажения кристаллической решетки и особенности фазовой структуры с конфигурационной энтропией и условиями синтеза [21, 22, 110]. Для поиска стабильных высокоэнтропийных фаз используются различные методы моделирования. Один из наиболее распространённых подходов опирается на *теорию функционала плотности* (англ. density functional theory, DFT), позволяющую разработать дескрипторы, с помощью которых можно прогнозировать образование однофазных структур в высокоэнтропийных материалах. Для изучения возможности прогнозирования фазовой стабильности с помощью достаточно простых соотношений, Rak Z. с соавторами [82] выполнили расчеты DFT для ВЭО $(\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,1})\text{O}_{0,5}$, $(\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,1})\text{O}_{0,5}+\text{Li}$, $(\text{Mg}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,1})\text{O}_{0,5}+\text{Sc}$. Расчеты проводились с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW). По результатам выполненных расчетов авторы сделали вывод о

возможности разработки выражения для ионной связи в случайных структурах. Однако, в соответствии с выводами авторов эмпирические параметры стабильности для ВЭО должны носить более сложный характер, чем для ВЭС [82].

Anand G. с соавторами [110] теоретически обосновали роль конфигурационной энтропии в стабилизации однофазных многокомпонентных твердых растворов оксидов со структурой каменной соли (CoCuMgNiZn)O. Авторы выполнили расчет энтальпии и энтропии твердого раствора. Также был проведен тщательный структурный анализ, целью которого было выявить какие-либо устойчивые группировки или упорядоченность другого рода, которые проявляются в твердом растворе, или обнаружить специфические искажения вокруг определенных катионов. При моделировании авторы [110] рассмотрели элементарную ячейку кристаллической решётки, которая была полностью геометрически оптимизирована. Для генерации конфигураций были использованы различные процедуры, такие как случайный, систематический, упорядоченный и генетический алгоритмы. По мнению авторов работы [110] проведённые ими расчёты продемонстрировали, что керамические фазы были стабилизированы за счёт высокой конфигурационной энтропии смешения. В этой работе также сообщается, что с увеличением числа катионов не только конфигурационная энтропия увеличивается, но и энтальпия уменьшается, что приводит к дополнительной стабильности структуры высокоэнтропийной оксидной фазы [110].

Pitike K.C. с соавторами в работе [111] предложили общий метод для оценки возможности образования 56 однофазных многокомпонентных материалов. Из энтальпий смешения двухкомпонентных оксидов авторы определили дескрипторы, связанные с энтальпией, которые вместе с дескрипторами, связанными с конфигурационной энтропией, были использованы для оценки стабильности потенциальных ВЭО.

Помимо теории функционала плотности для изучения стабильности ВЭО можно использовать метод молекулярной динамики (МД), моделирование методом Монте-Карло (ММК) и расчет фазовых диаграмм (CALPHAD метод).

Преимущество *молекулярно-динамических (МД)* расчетов заключается в возможности рассматривать систему, состоящую из тысяч атомов, однако точность этого метода зависит от используемых межатомных потенциалов. Anand G. с соавторами в работе [110] исследовали стабильность $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ и его производных и вклады энтальпии и энтропии в стабильность этих материалов. Авторами установлено, что устойчивость однофазных многокомпонентных оксидных твердых растворов по мере увеличения числа катионов все больше определяется конфигурационной энтропией [110]. В целом, тем не менее, использование МД расчетов для определения стабильности различных ВЭО по-прежнему ограничено из-за отсутствия достаточно точных значений межатомных потенциалов.

Метод *CALPHAD* базируется на описании свободной энергии Гиббса системы с использованием большого количества термодинамических данных, полученных в результате экспериментов или вычислений DFT [112]. Так в системе со структурой перовскита $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ [113] метод CALPHAD использовался для исследования влияния парциального давления кислорода на термодинамические свойства. Используя этот подход, можно спроектировать ВЭО со смешанной ионно-электронной проводимостью в содопированных системах [84].

Другим аспектом теоретических исследований ВЭО является разработка моделей, прогнозирующих их свойства. Для этих целей наиболее часто применяют теорию функционала плотности (DFT) и метод молекулярной динамики (МД). Семейство ВЭО Mg-Co-Ni-Cu-Zn-O является наиболее теоретически изученным. Так, Braun J.L. с соавторами в работе [92] исследовали теплопроводность оксидов семейства $\text{Mg-Co-Ni-Cu-Zn-X-O}$ (где $X = \text{Sc, Sb, Sn, Cr, Ge}$) с помощью МД-моделирования, которое позволило выявить влияние искажений химических связей в ВЭО на снижение теплопроводности. Их выводы были дополнительно подтверждены Lim M. с соавторами [114], которые также проверили влияние неупорядоченности на теплопроводность оксидов $\text{Mg-Co-Ni-Cu-Zn-X-O}$ (где $X = \text{Sc, Sb, Sn, Cr, Ge}$) с помощью МД-моделирования. Авторами работы [101] были исследованы магнитные свойства ВЭО $\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$ со структурой

каменной соли с использованием теоретических методов, включающих расчеты из первых принципов в сочетании с *моделированием методом Монте-Карло* (ММК). В результате, было обнаружено, что материал характеризуется антиферромагнитным основным состоянием, что согласуется с литературными данными [98, 99, 115].

1.1.6 Критерии образования и устойчивости высокоэнтропийных оксидов

Для данных условий чем ниже энергия Гиббса фазы, тем более вероятно её образование. Важной составляющей общей величины энергии Гиббса является энергия Гиббса смешения (ΔG_{mix}). Её зависимость от энтропии смешения (ΔS_{mix}) и энтальпии смешения (ΔH_{mix}) выглядит следующим образом:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}. \quad (1.1)$$

Из уравнения (1.1) следует, что более высокое значение энтропии смешения ΔS_{mix} при заданном значении энтальпии смешения ΔH_{mix} ведет к более низкому значению свободной энергии Гиббса смешения ΔG_{mix} , что в конечном итоге ведет к большей стабильности фазы. Другими словами, увеличивая конфигурационную энтропию (ΔS_{config}) системы в ВЭО, можно повысить устойчивость однофазной кристаллической структуры. Этого можно добиться за счет увеличения числа элементов в системе, которые случайным образом распределяются в одной подрешётке [116]. Добавление большего количества элементов (> 3) в систему увеличивает ΔS_{config} , при этом ΔS_{config} достигает пикового значения, когда все элементы присутствуют в эквивалентной доле. Конфигурационную энтропию смешения соединения с катионной и анионной подрешётками можно оценить с помощью уравнения (1.2):

$$\Delta S_{config} = -R[(\sum_{i=1}^N x_i \ln x_i)_{cation-site} + (\sum_{j=1}^M x_j \ln x_j)_{anion-site}], \quad (1.2)$$

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

x_i и x_j – мольные доли элементов, находящихся в катионных и анионных позициях соответственно.

Поскольку в оксидах в составе анионной подрешётки только один вид анионов (кислород), анионную составляющую формулы (1.2) можно не учитывать [22].

Основываясь на значениях конфигурационной энтропии, Murty В. с соавторами [12] классифицировали материалы (речь шла о металлических сплавах) с $\Delta S_{config} > 1,5 R \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ как «высокоэнтропийные», $1,5 R \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1} > \Delta S_{config} \geq 1 R \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ как «среднеэнтропийные», а $\Delta S_{config} < 1 R \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$ как «низкоэнтропийные» (см. рисунок 1.9). Согласно авторам [12] однофазности будут способствовать высокие значения энтропии, когда $\Delta S_{config} > 1,5 R \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$. Из уравнения (1.1) следует, что когда $\Delta S_{config} > 1,5 R \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, величина $T\cdot\Delta S_{mix}$ становится достаточно высокой, так что она может доминировать в свободной энергии смешения ΔG_{mix} , может компенсировать положительное значение ΔH_{mix} (если оно положительное), а итоговое значение энергии Гиббса фазы может быть отрицательным настолько, что не позволит появиться другим, низкоэнтропийным фазам.

Из представленных выражений также следует, что образованию однофазных высокоэнтропийных систем способствуют высокие температуры. В то время как при комнатной температуре энтропийный критерий образования стабильной фазы может не срабатывать. При комнатной температуре прирост конфигурационной энтропии может оказаться недостаточен для уравновешивания ΔH_{mix} (в случае получения промежуточного продукта с более высокой энтальпией смешения) [11, 22, 60]. Таким образом, уравнение (1.2) не будет обладать предсказательной ценностью для анализа стабильности систем, находящихся при низких температурах [5, 118–123]. В связи с этим, величина ΔS_{mix} не может быть единственным критерием для разработки высокоэнтропийных систем.

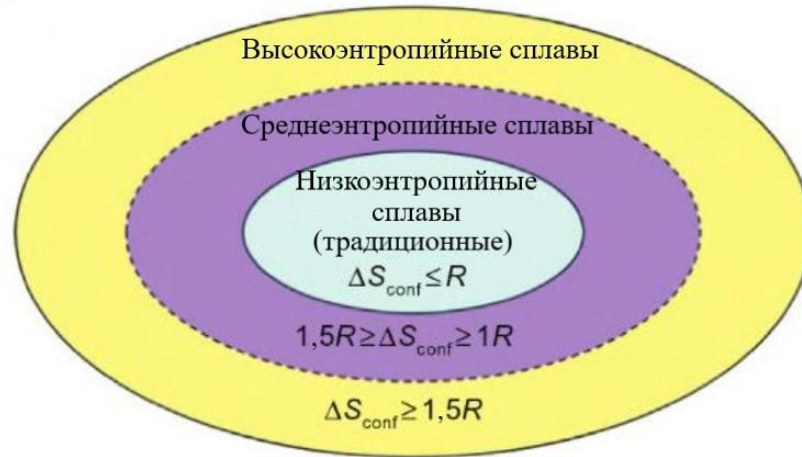


Рисунок 1.9 – Классификация сплавов по величине конфигурационной энтропии согласно [117]

Как было сказано выше, ранние работы по ВЭС начинались с эквимольных композиций [1]. При этом, в нескольких недавно опубликованных исследованиях ВЭС говорится о преимуществах среднеэнтропийных и неэквимольных композиций, которые демонстрируют улучшенные механические свойства [124, 125]. Развитие ВЭО идет по тому же пути. Большинство исследований, проведенных к настоящему времени, были сосредоточены на пятикомпонентных (иногда четырехкомпонентных) эквимольных композициях. В 2020 году Wright A.J. с соавторами впервые предложили расширить ВЭО до составной сложной керамики, включив в нее среднеэнтропийные и/или неэквимольные составы [126, 127].

В настоящее время преобладающим мнением является то, что на возможность формирования высокоэнтропийного твердого раствора влияют такие параметры, как энтальпия смешения компонентов (ΔH_{mix}), различие атомных радиусов компонентов (δ), температура плавления компонентов, разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) и концентрация валентных электронов (VEC) потенциальных компонентов твердого раствора. Благоприятным значением ΔH_{mix} для получения ВЭС в виде неупорядоченного твердого раствора (характеризуемого случайным расположением атомов в узлах кристаллической решётки) является нулевое значение или же близкие к нему показатели [128, 129].

В соответствии с правилами Юм-Розери, чем меньше разница между величинами атомных радиусов элементов, образующих сплав, тем выше вероятность образования твёрдого раствора [6]. По мнению авторов работы [130] δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} являются тремя основными критериями, демонстрирующими возможность образования фазы твёрдого раствора в ВЭС.

Вполне правдоподобно предположение, что параметры, влияющие на образование и устойчивость стабильной высокоэнтропийной оксидной фазы из-за подобия между ВЭО и ВЭС в целом аналогичны параметрам, применяемым к ВЭС [131]. Прежде всего, такими параметрами являются энтальпия смешения и конфигурационная энтропия. Также отбор элементов для выбора возможной стабильной высокоэнтропийной оксидной системы требует внимания к размерам катионов, образующих высокоэнтропийную катионную подрешётку. Также имеет значение валентность катионов, поскольку следует поддерживать баланс зарядов в образующейся фазе [132]. Calvo-Dahlborg M. с соавторами сообщили об использовании наряду с общим числом валентных электронов (VEC), приведенного числа валентных электронов (e/a) в качестве критерия для предсказания образования и стабильности фаз в ВЭС [133]. Однако как соотношение e/a , так и VEC , используемые для ВЭС, не учитывают размерные эффекты, которые могут влиять на структуру оксида в большей степени, чем в металлах. В результате авторы работы [131] в качестве параметра возможности образования стабильной фазы рассматривают возможность использования атомного номера элемента (Z) в составе разработанного ими параметра (Z/a). Также в работе [131] рассмотрена роль d-орбиталей в образовании химических связей в ВЭО. Авторы [131] рассматривают число валентных d-электронов как один из возможных критериев для предсказания стабильности ВЭО. Эта гипотеза проверялась с использованием литературных данных о 165 ВЭО. Показано, что за счет использования параметра Z/a было достигнуто улучшение прогностической способности с 78% точности до 100% (по сравнению с подходами, использующими параметры, отражающие число d-электронов или VEC). В результате исследования авторы пришли к выводу, что для прогнозирования

устойчивости ВЭО оптимально совместно использовать два параметра: параметр, отражающий электроотрицательность элементов участвующих в системе и параметр, учитывающий атомный номер элемента Z/a [131].

В различных литературных источниках рекомендуются следующие правила для отбора компонентов при выборе состава потенциальных ВЭО:

а) отобранная группа бинарных оксидов должна иметь схожую кристаллическую структуру, координацию катионов и/или электроотрицательность элементов, которые должны образовать многокомпонентную подрешётку [22];

б) на фазовых диаграммах двойных оксидных систем должны существовать обширные области гомогенных твёрдых растворов [22];

в) катионы должны иметь близкие ионные радиусы; при этом валентность атомов, образующих катионную подрешётку должна быть такой, чтобы соблюдался баланс заряда в целом по фазе [12].

Также рекомендуется, чтобы компоненты выбранной системы находились в эквимольном или в близком к эквимольному соотношении [13, 61].

1.2 Твёрдые растворы на основе гексаферритов М-типа

Гексаферриты широко применяются в различных отраслях науки и техники в качестве магнитных материалов. В частности, они находят применение при производстве радиотехники, радиоэлектроники и вычислительной техники. В последние десятилетия возрос интерес к допированным гексаферритам, в которых часть атомов металлов, образующих структуру ферритов, заменена на атомы других металлов. Благодаря такому замещению появляется возможность регулирования важных в прикладном значении свойств магнитных материалов. Рост интереса исследователей к созданию и изучению допированных гексаферритов демонстрирует рисунок 1.10, на котором приведены статистические данные о количестве публикаций по годам согласно базе данных Scopus.

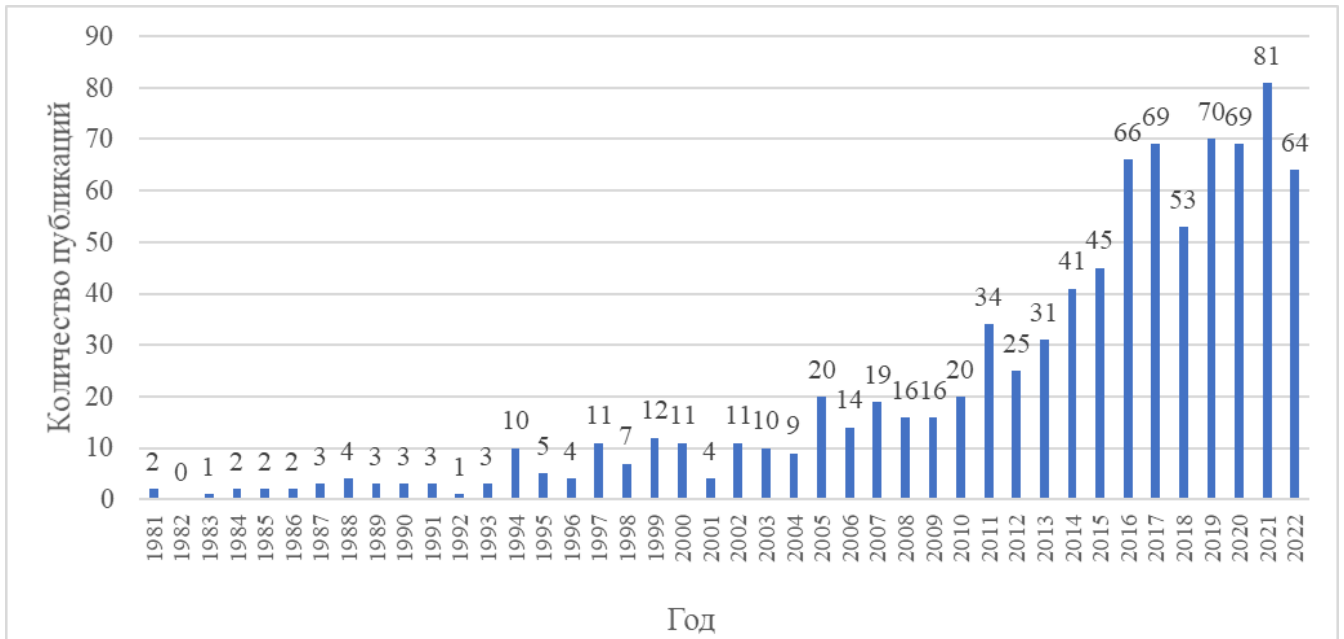


Рисунок 1.10 – Динамика публикаций по теме «substituted hexaferrite» согласно базе данных Scopus

Различают гексаферриты нескольких типов (наиболее изученными из которых являются ферриты М-, W-, Z- и Y-типов). *Гексаферриты М-типа* (т.е. со структурой магнетоплюмбита) – ферриты с гексагональной кристаллической решеткой, представляющие собой оксидные соединения с общей формулой $MFe_{12}O_{19}$ (где в качестве «М» выступают такие элементы как Ba, Sr, и др.).

Кристаллическая структура гексаферрита бария М-типа приведена на рисунке 1.11 [134].

Общую формулу допированных гексаферритов М-типа можно выразить как $AFe_{12-x}B_xO_{19}$. По литературным данным [135] в результате анализа 54 публикаций за 2020–2021 гг. в качестве элемента «А» в допированных гексаферритах наиболее часто выступает Sr (опубликовано 34 работы). Несколько реже в качестве элемента «А» присутствует Ba (24 работы). Образцы гексаферрита с Pb в качестве элемента «А» (с общей формулой $PbCu_xFe_{12-x}O_{19}$ (где $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$, и $1,0$)) исследованы в одной работе [136]. В одной работе [137] также сообщается об одновременном использовании Sr и Pb в качестве элемента «А» в общей формуле допированного гексаферрита М-типа. Авторами данной работы [137] были синтезированы и изучены образцы состава $Sr_{1-x}Pb_xZr_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x = 0,1;$

0,2; 0,3). Согласно литературным данным [135] в качестве элементов в позиции «А» также упоминаются La, Ca, Sm, Nd, и Y, но всегда совместно с другим элементом.

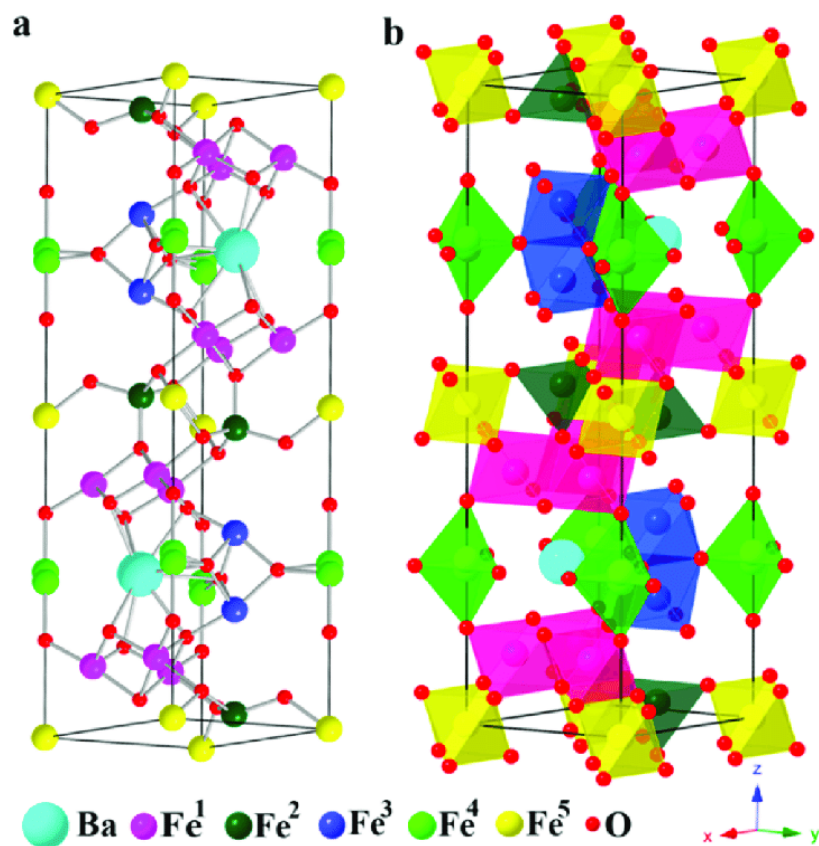


Рисунок 1.11 – Кристаллическая структура гексаферрита бария М-типа согласно [134]: (а) шариковая модель; (б) полиэдрическая модель, показывающая сеть анионов O^{2-} с катионами Fe^{3+} , занимающими пять междуузельных позиций: три из которых являются октаэдрическими позициями (показаны желтым, светло-фиолетовым и синим цветами), одна является тетраэдрической (показана темно-зеленым цветом), и одна является гексагональной (показана светло-зеленым цветом)

В качестве компонентов «В» (элементов, замещающих часть железа) в допированных гексаферритах по литературным данным [135] наиболее часто выступают Co (17 работ), Al (12 работ), Ti (8 работ). К другим элементам, замещающим часть железа в структуре гексаферрита М-типа, относятся: Cr, Mn, Ce, Zr, In, Sc, Dy, Cu, Zn, Ni, Tm, Tb, Gd, Mg, Bi, Ga, Pr, Nb, Er, Eu [135].

При этом по данным ряда авторов некоторые элементы могут занимать как позицию «А», так и «В» [135]. Так, авторы работ [138–141] сообщают, что La

может выступать в роли элемента вида «А». В работе [142] авторами получены образцы состава $BaLa_xFe_{12-x}O_{19}$ (где $0,1 \leq x \leq 0,6$), где La занимает позицию «В». Авторы работы [139] сообщают о получении образцов, состав которых соответствует формулам $Sr_{1,0}La_{0,067}Fe_{12}O_{19}$ и $Sr_{0,9}La_{0,133}Fe_{12}O_{19}$. Также одним из элементов, который по литературным данным [143–145] может занимать обе позиции, является Ca. Так в работах [143] и [144] сообщается, что Ca выступает в роли компонента «А» (наряду с Ba и Sr), а авторы работы [145] получили и исследовали образцы состава $Ba_{0,25}Sr_{0,75}Co_xCa_xFe_{12-2x}O_{19}$ (где $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0$), в которых Ca замещал Fe. Еще один элемент – Sm, в работе [146] выступает в роли компонента «А», а в работе [147] играет роль компонента «В», то есть одного из заместителей Fe. Такого рода информация вызывает некоторые сомнения, поскольку ионы, которые обычно занимают положения «А» и «В», существенно отличаются по размерам.

Методы синтеза замещенных гексаферритов М-типа включают, прежде всего, различные варианты золь-гель синтеза [137, 147, 148] с последующим прокаливанием полученной массы, и твердофазный синтез [142, 143, 149].

Jayakumar T. с соавторами в своей работе [137] использовали метод *золь-гель синтеза* для получения образцов допированных гексаферритов состава $Sr_{1-x}Pb_xZr_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$). Для этого нитраты металлов (нитрат стронция, нитрат железа, нитрат свинца, нитрат циркония) и лимонную кислоту (в качестве хелатирующего агента) растворяли в 50 мл деионизированной воды в стехиометрическом соотношении металл-кислота 1:1,5, контролируя pH раствора. Далее раствор помещали на горячую плиту и нагревали при 80–90 °C в течение 4–5 ч с непрерывным перемешиванием с помощью магнитной мешалки до образования однородного коричневого геля. Затем проводили термообработку раствора при 500 °C в течение 3 ч. В ходе этой процедуры гель полностью выгорал. Далее зольный порошок был собран и дополнительно измельчен. Полученный мелкодисперсный порошок прокаливали при 950 °C в течение 5 ч и таким образом получили гексаферрит требуемого состава. Gupta A. с соавторами

в работе [148] сообщают об успешном получении методом золь-гель синтеза образцов допированных гексаферритов состава $\text{SrFe}_{12-(x+y)}\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{O}_{19}$ (x и y принимают значения соответственно 0 и 0; 0 и 1; 0,25 и 0,75; 0,50 и 0,50; 0,75 и 0,25; 1 и 0). Процесс получения образцов данным методом, схематично изображенный на рисунке 1.12, осуществляли следующим образом. Прекурсоры металлов в стехиометрическом соотношении (нитрат стронция $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, нитрат железа $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, нитрат кобальта $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, нитрат хрома $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$) растворяли в минимальном количестве деионизированной воды, а лимонную кислоту, используемую в качестве хелатирующего и топливного агента, растворяли в воде в соотношении 1:1 при непрерывном перемешивании при комнатной температуре. Для поддержания pH раствора на уровне 7 добавляли раствор аммиака (NH_4OH). Затем раствор выдерживали при температуре 80 °C до образования высоковязкого геля. Затем температуру повышали до 250 °C, в результате чего получали большой объем порошка. Измельченный порошок прокаливали при 1100 °C в течение 2 ч на воздухе для получения однофазного замещенного гексаферрита и удаления нежелательных примесей. После этого к порошку добавляли поливиниловый спирт в количестве 3 мас. % и спрессовывали в таблетки под давлением 250 МПа. Далее таблетки спекали при 1250 °C в течение 2 ч в атмосфере воздуха.

К недостаткам данного метода можно отнести сложную подготовку к процессу синтеза (приготовление растворов, поэтапная термообработка), а также то, что образование геля является медленным процессом. Всё это делает золь-гель процесс более трудоемким методом по сравнению с методом твердофазного синтеза. Кроме того, золь-гель метод в таком виде непригоден, если в качестве компонентов нужно использовать элементы, которые не образуют хорошо растворимых солей или элементы, изменяющие степень окисления в растворе.



Рисунок 1.12 – Схематичное изображение процесса получения образцов допированных гексаферритов методом золь-гель синтеза согласно [148]

Метод твердофазного синтеза, суть которого в спекании (как правило при больших температурах) тщательно перемолотой и смешанной шихты, состоящей из оксидов элементов, которые должны образовать нужную структуру, также широко применяется для получения образцов допированных гексаферритов. В работе [149] сообщается об успешном получении методом твердофазного синтеза образцов состава $\text{SrFe}_{12-(x+y)}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{O}_{19}$ (как для $x = y$, так и для $x \neq y$). Для этого компоненты шихты (порошки SrCO_3 , Fe_2O_3 , MnCO_3 и TiO_2) тщательно смешивали и прессовали в таблетки, а затем спекали в печи при температуре 1050 °C на

воздухе (при давлении равном одной атмосфере) в течение 15 часов. Полученные образцы оставляли остывать в печи, а затем исследовали. Huang К. с соавторами [143] методом твердофазного синтеза получили образцы $Ba_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{12-2x}Mg_xTi_xO_{19}$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$). Для этого порошки $BaCO_3$, $CaCO_3$, Fe_2O_3 , MgO и TiO_2 квалификации «ч.д.а.» смешивали и перемалывали с помощью шаровой мельницы. Помол осуществляли в течение 4 ч с угловой скоростью 300 об/мин. После помола смесь порошков подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 140 °С, а затем прокачивали в муфельной печи при температуре 1250 °С в течение 3 ч на воздухе. Наконец, образец измельчали с помощью вибромельницы, чтобы получить мелкий порошок для дальнейшего изучения.

В работе [142] методом твердофазного синтеза авторами получены образцы состава $BaLa_xFe_{12-x}O_{19}$ (где $0,1 \leq x \leq 0,6$). Для этого компоненты шихты ($BaCO_3$, La_2O_3 , Fe_2O_3) смешивали в стехиометрическом соотношении в соответствии с формулами ожидаемых продуктов реакций и обрабатывали в шаровой мельнице в течение 2 ч. при 300 об/мин. Далее шихту спекали при температуре 1100 °С в течение 2 ч в камерной печи со скоростью нагрева 5°С/мин. Образцы, полученные после спекания, были твёрдыми и хрупкими. Их измельчали до образования мелкого порошка и исследовали. Порядок осуществления способа получения образцов методом твердофазного синтеза схематично показан на рисунке 1.13.

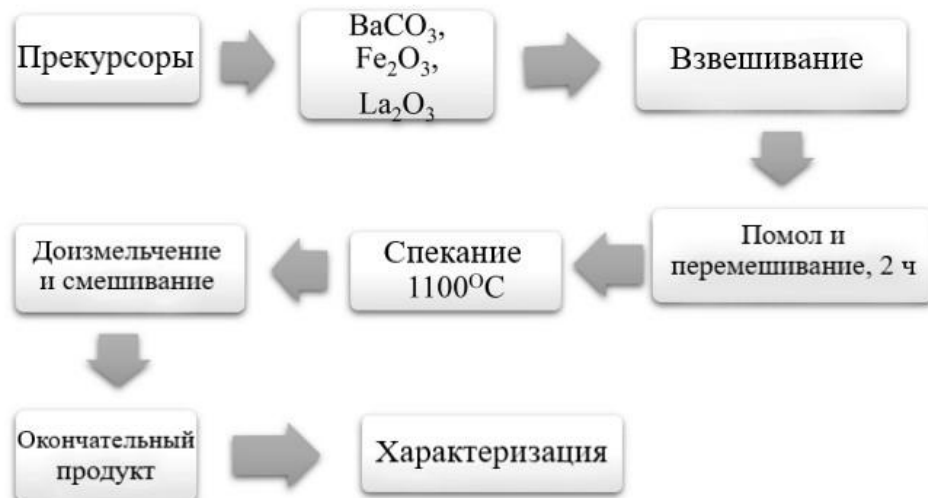


Рисунок 1.13 – Порядок получения образцов замещенных гексаферритов методом твердофазного синтеза по данным работы [142]

К недостаткам метода твердофазного синтеза можно отнести трудоемкость процесса диспергирования шихты на начальных стадиях синтеза с целью обеспечения высокой гомогенности смеси компонентов и невозможность получения данным методом наноразмерных частиц. Достоинствами данного метода для получения допированных гексаферритов М-типа является сравнительная простота технологии, небольшое время синтеза, а также то, что вероятность образования каких-либо побочных фаз минимальна, поскольку в шихте присутствуют только те элементы, которые ожидаются в получаемом соединении.

Говоря о *возможном применении* замещенных гексаферритов М-типа авторы исследований, посвящённых этой теме, прежде всего, указывают на традиционные сферы использования таких материалов: в качестве компонентов устройств для поглощения электромагнитных волн (прежде всего микроволнового диапазона) [138, 144, 149–151]; в качестве магнитных материалов для изготовления постоянных магнитов [141, 152, 153]; в качестве материалов для производства магнитных носителей информации [148, 152, 154].

Кроме того, определенное внимание уделяется каталитическим свойствам замещенных гексаферритов М-типа и соответственно возможному их применению в качестве эффективных катализаторов [135]. Так авторами работы [155] синтезированы нанокристаллические $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cu}_x\text{O}_{19}$ (где $x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8$), которые использовали в качестве катализаторов для восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола в водной среде. Авторами работы [155] установлено, что все Cu-замещенные образцы проявляли хорошую каталитическую активность, хотя частицы базового соединения $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ были каталитически неактивными. Khandani M. с соавторами [156] исследовали фотокаталитические свойства синтезированных наночастиц допированного гексаферрита $\text{Sr}(\text{CeNd})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ в отдельности, а также в составе композитов с политиофеном. Результаты исследования продемонстрировали, что каталитическая активность композитного материала выше активности отдельных наночастиц $\text{Sr}(\text{CeNd})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$. Авторами работы [157] исследованы

допированные гексаферриты М-типа, полученные золь-гель методом, в качестве гетерогенных фотокатализаторов. В ходе исследования установлено, что полученные фотокатализаторы сохранили свои характеристики после четырех последовательных циклов, что указывает на возможность многократного использования и превосходную стабильность [157].

Выводы по главе 1

Проведённый анализ публикаций позволяет сделать следующие выводы.

1. Работы в области создания допированных гексаферритов актуальны, а их результаты представляют интерес в том числе с прикладной точки зрения. Особую актуальность имеют работы, направленные на разработку и совершенствование способов допирования гексаферритов с целью целенаправленной модификации их свойств, а также получения и изучения новых типов ферритных структур, стабилизированных за счёт частичного замещения атомов железа атомами других элементов. Растущий интерес вызывают исследования, целью которых является возможность получения структур, допированных более, чем одним элементом. Следующим шагом в этом направлении является создание высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита.

2. Большим количеством исследователей экспериментально доказана возможность получения сложных высокоэнтропийных оксидных фаз (со структурой шпинели, перовскита, флюорита и др.).

3. Несмотря на то, что направление исследований, связанное с получением высокоэнтропийных оксидных фаз, является новым даже в рамках нового подхода, связанного с исследованием высокоэнтропийных систем, уже доказана возможность получения кристаллических высокоэнтропийных оксидных фаз, которые проявляют интересные с прикладной точки зрения электрофизические и магнитные свойства.

4. ВЭО представляют интерес и для фундаментальной науки (в частности для термодинамики фазовых равновесий), поскольку их основу составляют

составы, в которых концентрации компонентов равны или близки к этому, т.е. находящиеся в центральной, наименее изученной, области фазовых диаграмм.

5. Каждый из использованных к настоящему времени методов получения ВЭО имеет как свои недостатки, так и преимущества. Поэтому окончательный выбор метода в конечном итоге должен определяться всем спектром требований, предъявляемых к материалу, который планируется получить. Для первичных экспериментов по получению ВЭО со структурой гексаферритов М-типа целесообразно выбрать синтез из расплава и твердофазный синтез, преимуществами которых является сравнительная простота реализации, относительная универсальность, а также низкая вероятность загрязнения продуктов синтеза вспомогательными реагентами.

6. Представляется актуальным развитие теоретических методов предсказания стабильности и свойств ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Результаты работ такого рода будут способствовать оптимизации и ускорению экспериментальных работ, направленных на создание новых функциональных материалов. В частности, целесообразно использовать с этой целью алгоритмы CALPHAD, что требует создания термодинамической модели ВЭО рассматриваемого типа и разработки их термодинамического описания.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ В РАБОТЕ МЕТОДОВ

2.1 Подбор составов образцов для исследования

Для проведения дальнейших исследований как экспериментального, так и теоретического характера необходимо определить набор компонентов, наиболее перспективных с точки зрения создания кристаллических ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. Как упоминалось ранее в разделе 1.2 общую формулу допированных гексаферритов М-типа можно выразить как $AFe_{12-x}B_xO_{19}$. В данной работе в качестве элементов «А» помимо Ва, Sr и Pb (элементов, которые наиболее часто выступают в роли катионов при образовании структуры гексаферрита) изучались возможности использования Са (электронного аналога Ва и Sr с несколько меньшим ионным радиусом); трёхвалентных La и Bi (близких по ионным радиусам Ва и Sr и, согласно литературным данным [158–162], способных частично заменять барий и стронций в гексаферритных структурах) в сочетании с одновалентным К, который для этих элементов может компенсировать как избыток положительного заряда, так и, отчасти, разницу ионных радиусов [72]. В качестве элементов «В», помимо Al, Ti, Co, Ni, In, Ga, Cr и Mn (для которых большим количеством исследователей (например [163–171]) ранее была экспериментально доказана возможность замещения их ионами ионов Fe^{+3}) 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») в идеальном случае (чтобы соответствовать устоявшемуся представлению о высокоэнтропийных материалах) должно быть не меньше пяти.

Каждую из отобранных для исследования систем предполагалось исследовать прежде всего в области, в которой энтропия смешения многокомпонентной подрешётки достигает максимума (т.е. прежде всего в одной точке, где мольные доли компонентов подрешётки равны), а также, в случае обоснованной необходимости (определенной по результатам серии

экспериментов по получению и исследованию структуры изучаемых систем), в ограниченном числе точек, не очень далеко отстоящих от точки с максимальной энтропией смешения.

Таким образом важным количественным критерием для формирования составов образцов являлась конфигурационная энтропия смешения между компонентами одной подрешетки, которая может быть рассчитана по следующим формулам (2.1) и (2.2):

$$\Delta S_{conf_A} = -R \sum_i x_i^A \ln x_i^A, \quad (2.1)$$

$$\Delta S_{conf_B} = -R \sum_j x_j^B \ln x_j^B, \quad (2.2)$$

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

x_i^A – атомная доля металла i среди элементов, находящихся на позициях катионов типа А;

x_j^B – атомная доля металла j среди элементов, находящихся на позициях катионов типа В.

Расчет x_i^A и x_j^B проводится по формулам (2.3) и (2.4):

$$x_i^A = \frac{[X_i^A]}{[A]}, \quad (2.3)$$

$$x_j^B = \frac{[X_j^B]}{[B]}, \quad (2.4)$$

где $[X_i^A]$ – атомная доля элемента i на позиции катионов типа А;

$[X_j^B]$ – атомная доля металла j на позиции катионов типа В;

$[A]$ и $[B]$ представляют собой суммы атомных концентраций элементов на позициях катионов типа А и В соответственно.

Суммарная конфигурационная энтропия смешения двух подрешёток, занятых металлами, отнесённая на один моль атомов металлов ΔS_{conf} может быть рассчитана по формуле (2.5):

$$\Delta S_{conf} = -R \frac{[A] \sum_i (x_i^A \ln x_i^A) + [B] \sum_j (x_j^B \ln x_j^B)}{[A] + [B]} \quad (2.5)$$

Однако полученное таким образом формальное значение представляет для понимания структуры и свойств многокомпонентных фаз меньшую ценность, чем значения, полученные по формулам (2.1)–(2.2).

В качестве исходных реактивов для экспериментов использовали оксиды (Al_2O_3 , Bi_2O_3 , CaO , CoO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , NiO , CuO , PbO , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , V_2O_5) и карбонаты (BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , K_2CO_3) с квалификацией не ниже, чем «ч.д.а.». Прекурсоры типа «А» содержали металлы в той же степени окисления, что и в целевой фазе. Для элементов типа «В» использовали некоторые оксиды-прекурсоры со степенью окисления металлов, отличной от формально требуемой +3: TiO_2 , CoO , NiO , CuO , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 и V_2O_5 . Наши предыдущие эксперименты и литературные данные подтверждают, что условия синтеза (продолжительность, температура и состав атмосферы) могут способствовать частичному изменению степеней окисления этих элементов в целевых фазах в нужном направлении. Ni, Zn и Cu, по видимому, не перейдут в состояние окисления +3, но присутствие других элементов с большей степенью окисления, таких, например, как Ti^{+4} может компенсировать дисбаланс заряда [72].

2.2 Твердофазный синтез

В ходе проведения экспериментов по получению образцов методом твердофазного синтеза (твердофазной технологии, керамической технологии) навески исходных компонентов (оксиды и карбонаты) отбирали в соответствии со стехиометрическими соотношениями, соответствующим выбранным составам. Далее осуществляли измельчение и гомогенизацию смеси. В некоторых случаях компоненты шихты были длительно перемешаны вручную с помощью агатовой ступки с многократным перетиранием шихты до визуальной однородной массы. В других случаях измельчение и гомогенизацию смеси осуществляли в шаровой мельнице в течение 0,5–3 ч. Хорошее длительное измельчение и перемешивание

необходимы для оптимальной гомогенизации и увеличения вероятности синтеза однофазных образцов. Далее полученную смесь прессовали в таблетки диаметром 8 мм и высотой порядка 5 мм с помощью гидравлического лабораторного прессы в стальной форме (усилие прессования составляло 5 тонн). Следующим шагом была термообработка таблеток из полученных смесей, помещенных на платиновую подложку, в печах сопротивления при температурах 1200, 1300, 1350 и 1400 °С в атмосфере воздуха в течение 5 часов. По итогам первой серии экспериментов было установлено, что приемлемыми температурами синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа можно считать 1350–1400 °С. Для корректировки состава получаемых образцов в некоторых случаях проводили анализ данных, полученных в ходе первых экспериментов, что позволяло уточнить составы высокоэнтропийных оксидных фаз, которые могут быть получены в исследуемых системах. Для повышения гомогенности образцов получаемой керамики в некоторых случаях после первичной термообработки таблетки разбивали, перетирали в агатовой ступе, прессовали и повторно спекали (в тех же условиях).

При проведении экспериментов с системами, в которых в качестве элемента «А» использовался РЬ, потребовалось существенно снизить температуру спекания и уменьшить время термообработки. В связи с этим было решено интенсифицировать стадию измельчения и гомогенизации.

Исходные компоненты взвешивали в заданном стехиометрическом соотношении и обрабатывали в планетарной шаровой мельнице, в емкостях из оксида циркония с шарами из оксида циркония при 900 оборотах в минуту в течение 5 часов и 10 часов.

Полученные после измельчения смеси оксидов прессовали в таблетки диаметром 8 мм и высотой 2 мм на гидравлическом лабораторном прессы в металлической форме с усилием 5 т/см². Масса таблеток в среднем составляла величину порядка 1 грамма. Полученные образцы помещали на платиновую подложку и спекали в лабораторной муфельной печи с нагревателями из феррохрома.

Нагрев проводили по следующей схеме:

- нагрев до 150 °С и выдержка в течение 30 минут при этой температуре,
- нагрев до 500 °С и выдержка в течение 30 минут при этой температуре,
- нагрев до 800 °С и выдержка в течение 30 минут при этой температуре,
- нагрев до 900 °С и выдержка в течение 60 минут при этой температуре,
- нагрев до 1000 °С и выдержка в течение 120 минут при этой температуре,
- нагрев до 1150 °С, выдержка 15 минут при этой температуре и охлаждение образцов на воздухе.

Такой ступенчатый режим обеспечивает постепенный выход на интервал температур, при которых происходит плавление PbO, растворение в образующихся микрокаплях других оксидов и формирование двойных оксидов. Предполагается, что часовая выдержка при 900 °С позволит всей или большей части расплавленного PbO прореагировать с образованием стабильных двойных оксидов и это послужит препятствием для испарения PbO при более высоких температурах.

Несмотря на предпринятые меры ключевой проблемой синтеза может стать испарение компонентов реакционной смеси, поэтому образцы взвешивали с точностью до 1 мг до термообработки и после с целью контроля результатов синтеза.

2.3 Синтез из расплава

В рамках данной работы в целях определения оптимального метода получения ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, помимо твердофазного синтеза, были изучены возможности синтеза из расплава в виде выплавки в платиновом тигле и выплавки в тигле из нержавеющей стали.

Синтез образцов путем непосредственной кристаллизации расплава включал следующие стадии.

а) Подготовка шихты заданного состава. Состав шихты (включающей оксиды и карбонаты), как уже было сказано ранее, определялся, прежде всего, требованием максимизации энтропии смешения, однако с учётом и других

факторов, которые могут повлиять на стабильность образующегося твёрдого раствора.

б) Тщательное перетираание и перемешивание компонентов шихты.

в) Плавление шихты в условиях, позволяющих получить однородный расплав, и при этом по возможности не загрязнить получившуюся жидкую фазу сторонними примесями.

г) Охлаждение расплава до комнатной температуры.

По результатам исследования состава образующихся твёрдых растворов количественный состав получаемых образцов меняли в направлении, позволяющем по возможности снизить количество образующихся низкоэнтропийных фаз и, таким образом, получить гомогенный твёрдый раствор.

Для получения экспериментальных образцов выплавкой в платиновом тигле навеску тщательно измельчённой и перемешанной шихты нагревали и выдерживали 10 минут при температурах 1460–1620 °С в платиновом тигле, помещённом в корундовый тигель, в лабораторной индукционной печи УПИ 60-2 [172, 173].

Для получения экспериментальных образцов выплавкой в тигле из нержавеющей стали навеску тщательно перемешанной и измельчённой шихты плавил в маленьком (внутренний объём порядка 100 мм²) толстостенном тигле из нержавеющей стали, который был погружён в порошкообразный глинозём в корундовом тигле большего диаметра. Температура рабочего пространства индукционной печи в этом случае достигала величины порядка 1550 °С (температуру, как и в предыдущих случаях, контролировали лазерным пирометром). Вероятно, температура самого тигля была несколько ниже максимальной температуры в печи, поскольку тигель не расплавился. Время выдержки в печи при достижении этой температуры составляло 10 минут. По окончании плавки тигель охлаждали. Затем тигель разрезали вдоль оси, и исследовали полученный срез [173, 174].

2.4 Изучение состава и структуры образцов

2.4.1 Исследование морфологии и химического состава

В рамках данной работы морфологическое строение экспериментальных образцов исследовали на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (СЭМ) Jeol JSM7001F. Предварительно образцы для исследований помещали на подложку из алюминия, покрытую проводящей углеродной лентой. По сравнению с оптическими микроскопами СЭМ имеет следующие важные преимущества:

- позволяет исследовать не только гладкие шлифы, но и различные объекты с рельефной поверхностью (такие как изломы, порошки и т.п.);
- позволяет получать существенно большие увеличения (до $\times 1\,000\,000$ крат);
- позволяет получать значительно более четкие и наглядные контрастные изображения многофазных образцов. Это связано с тем, что оттенок конкретного участка изображения в СЭМ определяется средневзвешенным порядковым номером элементов, из которых образован данный участок [175].

С целью подтверждения состава твёрдых растворов (для элементного анализа образцов) осуществляли рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford INCA X-tax 80, которым оснащен сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM7001F.

2.4.2 Исследования кристаллической структуры и фазового состава

Исследования фазового состава полученных образцов (с целью определения того является ли образец однофазным или состоит из различных фаз и типа кристаллических структур фаз, из которых состоит образец) проводили методом рентгеновской порошковой дифрактометрии с помощью порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием Cu-K α излучения (длина волны $\lambda = 0,154$ нм). Измерения проводили в диапазоне углов 5° – 90° со скоростью сканирования 2° /мин. Предварительно образцы для исследований тщательно измельчали и помещали тонкий слой полученного порошка на кремниевую подложку.

По результатам проведённых исследований получены данные об особенностях кристаллической структуры изученных образцов (после аппроксимации данных порошковой рентгеновской дифракции с помощью программного обеспечения FullProf). По результатам некоторых экспериментов были рассчитаны параметры элементарной ячейки при комнатной температуре. Расчет проводили посредством использования метода полнопрофильного анализа Ритвельда [176] с помощью пакета программ Match 3.12¹.

2.5 Программное обеспечение для термодинамического описания и термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование процесса твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа осуществлено с использованием алгоритмов CALPHAD (аббревиатура от английского *CAL*culation of *PH*ase *D*iagrams), соответствующих современному уровню развития термодинамического моделирования, с помощью программного комплекса FactSage (версия 8.0), возможности которого позволили создать и использовать пользовательскую базу данных, подобранных в процессе исследования. Программный пакет FactSage (окно главного меню программы показано на рисунке 2.1) включает в себя базы данных, модули для термодинамических расчетов различного типа, а также вспомогательные модули. С помощью программного пакета можно выполнять широкий спектр термодинамических расчетов, а также представлять полученные результаты в виде таблиц, графиков и диаграмм [177]. Из всех представляемых пакетом возможностей, особо востребованными в ходе работы стали возможности модулей для расчета равновесий в сложных многокомпонентных системах (“Equilib”), а также модули, позволяющие формировать и оптимизировать собственные базы термодинамических данных (“Compound”, “Solution”, “OptiSage”).

¹ Ведущая роль в проведении этой части исследований принадлежит к.ф.-м.н. В.Е. Живулину



Рисунок 2.1 – Окно главного меню FactSage (версия 8.0)

В процессе пополнения базы параметрического обеспечения для моделирования оксидных фаз, относящихся к исследуемым в данной работе многокомпонентным системам, в качестве вспомогательного средства использовали также специально разработанные с этой целью проекты для программного пакета MathCad.

2.6 Методы и оборудование для изучения магнитных и электродинамических характеристик полученных образцов

2.6.1 Исследование магнитных характеристик²

Магнитные характеристики ряда однофазных образцов были исследованы с помощью лабораторной системы измерения физических свойств PPMS (англ. *Physical Property Measurement System*) Quantum Design VersaLab в диапазоне температур 50–350 К и величиной магнитной индукции магнитного поля до 3 Тл. Магнитные характеристики образцов определяли по зависимостям удельной

² Ведущая роль в проведении исследований магнитных характеристик принадлежит д.ф.-м.н. А.В. Труханову и д.ф.-м.н. С.В. Таскаеву

намагниченности от величины внешнего магнитного поля и температуры [72-73, 171, 178-180]. В ряде случаев чтобы минимизировать эффект размагничивания, образцы были измельчены и уплотнены в виде цилиндра, ориентированного во внешнем магнитном поле вдоль оси [72, 171, 180]. Для выявления спонтанной намагниченности использовался закон приближения к насыщению (LAS) [181]. Температурные исследования намагниченности проводили в диапазоне от 50 до 300 К в полях 0,01 Тл и 0,05 Тл. За температуру магнитного упорядочения принимали точку минимума производной намагниченности [182].

2.6.2 Исследование электродинамических характеристик³

Исследования электродинамических характеристик ряда образцов проводили с помощью однопортового векторного рефлектометра СВАН R180-02. Исследуемый материал в коаксиальной линии (рисунок 2.2) зажимался с обеих сторон полистирольными кольцами [167]. Использование порошкового материала позволяет не изготавливать образцы определенной формы, а заполнять необходимый для измерения объем мелкозернистой структурой. При заполнении отрезка коаксиальной линии образцами материала контролировали массу заполняющего вещества. Масса исследуемых образцов составляла $7,3 \pm 0,1$ г. Для исследования использовали частицы порошка материала размером менее 0,1 мм [183]. Благодаря этому сокращалось пространство между внешним и внутренним проводниками заполненного отрезка коаксиальной линии и снижалась вероятность появления пустот, которые могли повлиять на измеряемые параметры.

При измерении параметров коаксиальной линии с исследуемым материалом в качестве диэлектрика применяли двухпортовую TRL (Thru-Reflect-Line) калибровку.

³ Ведущая роль в проведении исследований электродинамических свойств принадлежит к.т.н. Д.С. Клыгачу и к.ф.-м.н. В.Е. Живулину

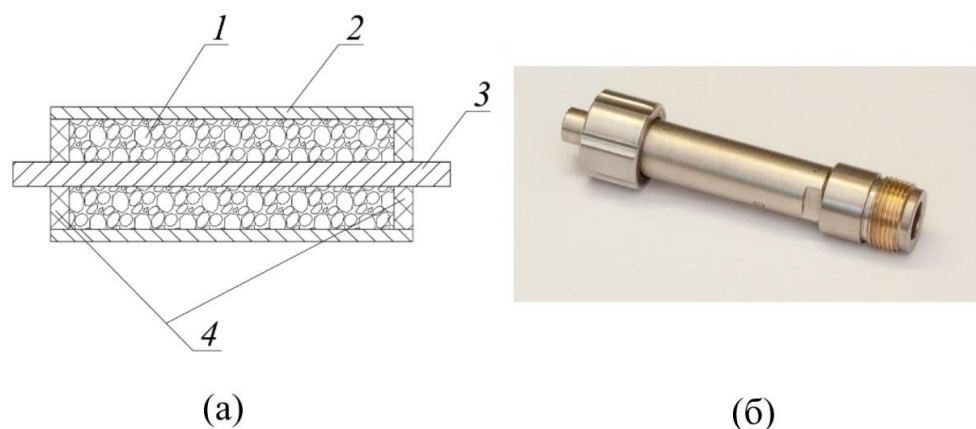


Рисунок 2.2 – Коаксиальная линия передачи:

- (а) схема участка коаксиальной линии: 1 – исследуемый образец материала; 2 – внешний проводник; 3 – внутренний проводник; 4 – полистирольные кольца;
 (б) внешний вид участка воздушной коаксиальной линии передачи [167]

Для расчета диэлектрической и магнитной проницаемости были выполнены следующие измерения. В первом измерении к рефлектометру подключали отрезок коаксиальной линии с материалом, на другом конце отрезка устанавливали нагрузку. При этом измеряли действительную и мнимую части входного сопротивления. Затем вместо нагрузки обеспечивали короткое замыкание и измеряли действительную и мнимую части входного сопротивления.

Выводы по главе 2

Определен набор компонентов, наиболее перспективных с точки зрения создания кристаллических высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа.

Определены методы и оборудование для изучения состава, структуры, магнитных и электродинамических характеристик образцов:

- для синтеза образцов ВЭО со структурой гексаферритов М-типа выбраны методы синтеза из расплава и твердофазный синтез;
- для исследования морфологии и химического состава образцов выбраны методы СЭМ и РСМА;

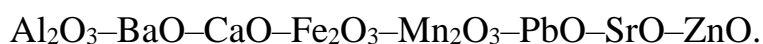
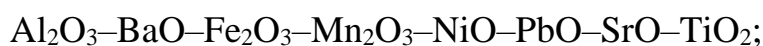
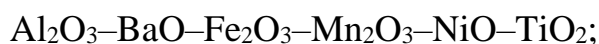
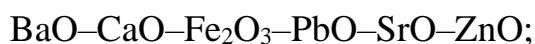
- для исследования кристаллической структуры и фазового состава выбран метод рентгеновской порошковой дифрактометрии;
- для оценки магнитных характеристик выбран метод вибрационной магнитометрии;
- для исследования электродинамических характеристик предложено использовать однопортовый векторный рефлектометр;
- для термодинамического описания ВЭО со структурой гексаферритов М-типа предложено использовать алгоритмы CALPHAD;
- для термодинамического моделирования процесса твердофазного синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа предложено использовать возможности программного комплекса FactSage (версия 8.0).

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ

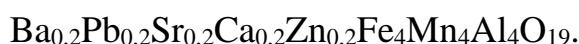
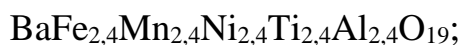
3.1 Результаты синтеза из расплава

3.1.1 Первая серия экспериментов

Первая серия экспериментов была проведена с системами:



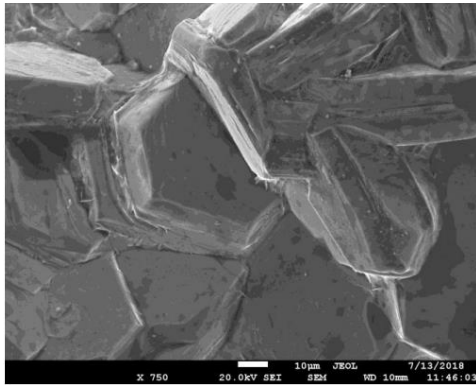
Составы для исследований были выбраны в соответствии со следующими целевыми формулами фаз со структурой гексаферрита М-типа:



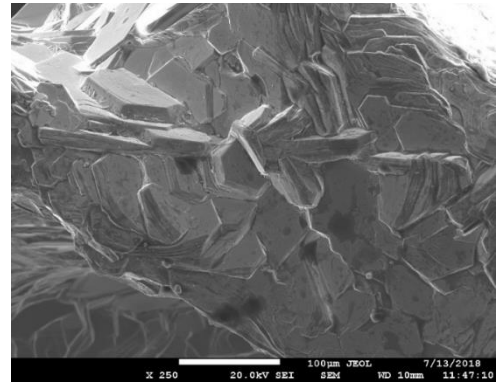
Целевой состав образцов выбирали исходя из стремления максимизировать значение конфигурационной энтропии смешения, так что мольные доли элементов равны между собой в пределах одной подрешётки.

В рамках данного этапа работ получение образцов методом синтеза из расплава осуществляли выплавкой в платиновом тигле и выплавкой в тигле из нержавеющей стали. В ходе исследования морфологических особенностей полученных образцов с помощью СЭМ установлено наличие двух основных типов кристаллов – кристаллов гексагональной формы (примеры на рисунках 3.1–3.4) и кристаллов октаэдрической формы (примеры на рисунках 3.5–3.7). В частности, в образце, состав которого изначально задавался как $\text{Ba}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$ октаэдрические кристаллы преобладают.

В ходе исследования установлено, что температура термообработки в данном случае (1400 °С) была ниже необходимой для полного расплавления шихты. В первую очередь это относится к образцам с целевыми формулами $\text{BaFe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$ [184].

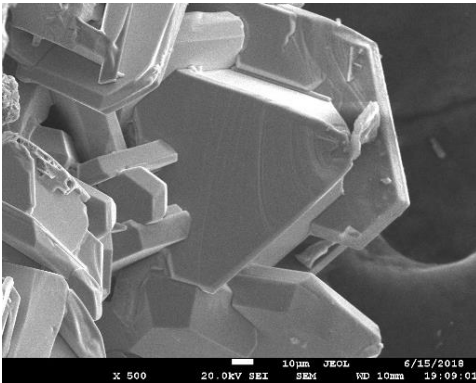


(a)

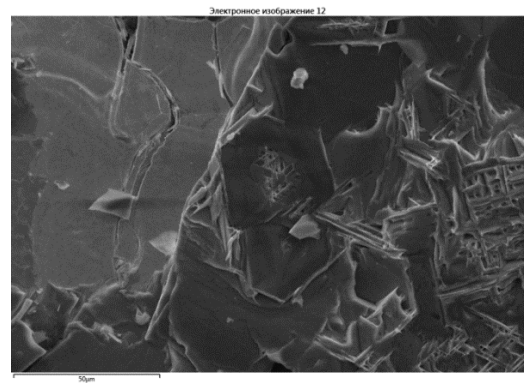


(б)

Рисунок 3.1 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $Ba_{0,2}Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,2}Zn_{0,2}Fe_{12}O_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле [173]

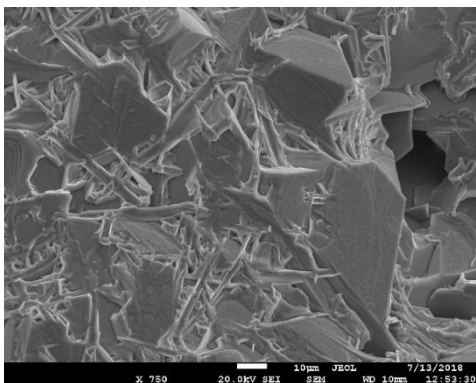


(a)

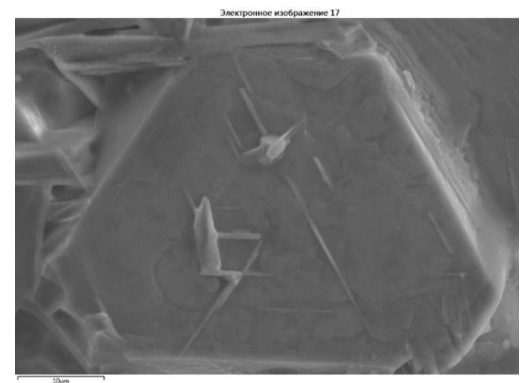


(б)

Рисунок 3.2 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $BaFe_{2,4}Mn_{2,4}Ni_{2,4}Ti_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$, полученного: (а) выплавкой в платиновом тигле [184]; (б) выплавкой в тигле из нержавеющей стали [172]

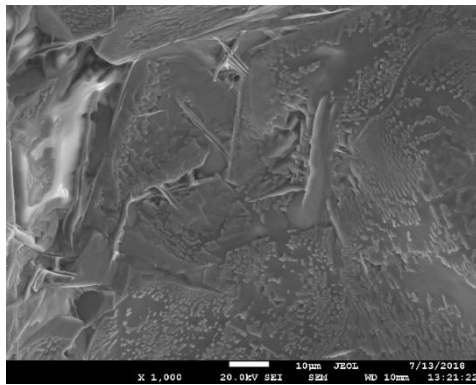


(a)

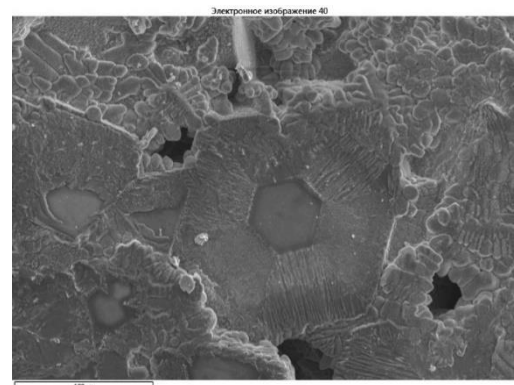


(б)

Рисунок 3.3 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $Ba_{1/3}Pb_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{2,4}Mn_{2,4}Ti_{2,4}Ni_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле [185]



(a)



(б)

Рисунок 3.4 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4\text{O}_{19}$, полученного: (а) выплавкой в платиновом тигле; (б) выплавкой в тигле из нержавеющей стали [186]

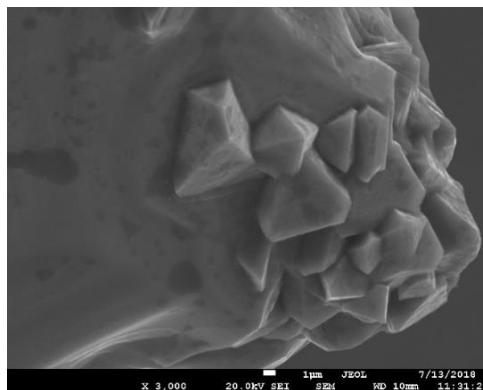


Рисунок 3.5 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле

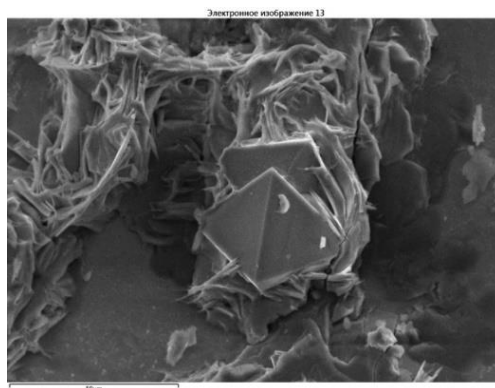


Рисунок 3.6 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного выплавкой в тигле из нержавеющей стали [172]

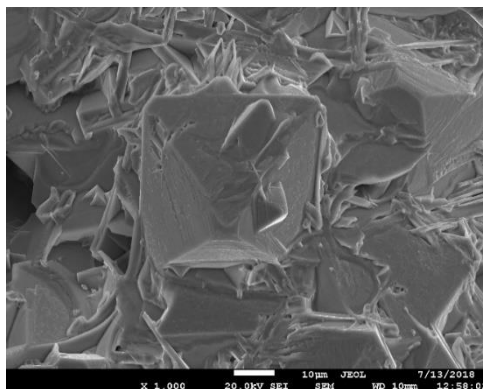


Рисунок 3.7 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $Ba_{1/3}Pb_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{2,4}Mn_{2,4}Ti_{2,4}Ni_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле

Составы обнаруженных многокомпонентных гексагональных кристаллов, определенные с помощью метода РСМА, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Усредненные результаты исследования методом РСМА некоторых обнаруженных гексагональных кристаллов, ат. %

$Ba_{0,2}Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,2}Zn_{0,2}Fe_{12}O_{19}$										
O	Ba	Pb	Sr	Ca	Zn	Fe	Mn	Ti	Ni	Al
54,92	0,05	0,01	0,06	0,18	0,06	44,72	–	–	–	–
$BaFe_{2,4}Mn_{2,4}Ni_{2,4}Ti_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$										
O	Ba	Pb	Sr	Ca	Zn	Fe	Mn	Ti	Ni	Al
57,47	3,48	–	–	–	–	8,06	8,41	10,50	5,83	6,25
$Ba_{1/3}Pb_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{2,4}Mn_{2,4}Ti_{2,4}Ni_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$										
O	Ba	Pb	Sr	Ca	Zn	Fe	Mn	Ti	Ni	Al
55,69	0,79	0,00	0,28	–	–	9,97	10,13	5,65	8,81	8,68
$Ba_{0,2}Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,2}Zn_{0,2}Fe_4Mn_4Al_4O_{19}$										
O	Ba	Pb	Sr	Ca	Zn	Fe	Mn	Ti	Ni	Al
60,53	2,14	0,00	0,98	0,14	0,30	4,36	3,64	–	–	27,91

Анализируя данные, представленные в таблице 3.1, следует учитывать, что образование структуры гексаферрита М-типа должно характеризоваться следующими количественными соотношениями: содержание кислорода должно быть $19/32 \approx 0,594 \equiv 59,4$ ат.%, суммарное содержание Ba, Pb, Sr, Ca и Zn должно

быть равно $1/32 \approx 0,031 \equiv 3,1$ ат.%, а сумма концентраций Fe, Mn, Ti, Ni и Al должна быть равна $12/32 = 0,375 \equiv 37,5$ ат.%.

При анализе результатов следует учитывать как неточности в определении содержания элементов ввиду размера исследуемых кристаллов и особенностей методики исследования, так и возможность присутствия некоторых элементов в составе фазы $AB_{12}O_{19}$ как в положении «А», так и в положении «В» (к числу таких элементов могут принадлежать железо, никель и марганец).

В результате первой серии экспериментов было установлено следующее.

– В октаэдрических кристаллах почти нет Ba, Pb, Sr, Ca, Zn. Состав таких кристаллов (соотношение атомов Al, Fe и Mn) колеблется в широких пределах.

– Фаза со структурой гексаферрита практически не содержит свинца. Содержание цинка нестабильно. Очевидно, оксид свинца в условиях эксперимента переходит в состав газовой фазы. Вопрос о возможности использования цинка в составе фазы со структурой гексаферрита заслуживает дальнейшего тщательного изучения.

– Согласно результатам исследований наиболее перспективными с точки зрения дальнейших работ являются системы, образованные следующими элементами – Ba, Sr, Ca в качестве элементов вида «А» и Fe, Mn, Ni, Ti, Al в качестве элементов вида «В».

– На основании полученных данных можно считать, что высокоэнтропийные оксиды 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 образцов данной серии экспериментов не являлся однофазным.

3.1.2 Вторая серия экспериментов

Вторая серия экспериментов была проведена с системами:



$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$;
 $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--PbO--SrO}$;
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$;
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--PbO--SrO--TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$.

Составы для исследований были выбраны в соответствии со следующими целевыми формулами фаз со структурой гексаферрита М-типа:

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{O}_{19}$;
 $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$;
 $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$;
 $\text{BaFe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$;
 $\text{BaFe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$;
 $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$;
 $\text{Ba}_{0,214}\text{Sr}_{0,214}\text{La}_{0,143}\text{Bi}_{0,143}\text{K}_{0,286}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{O}_{19}$;
 $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$;
 $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$.

Целевые составы образцов выбирали из стремления максимизировать значение конфигурационной энтропии смешения (см. таблицу 3.2). Составы 2–5 включают элементы, которые предположительно должны занимать позицию «В», состав 6 – позицию «А», а составы 1, 7–8 – позиции «А» и «В». В образцах 2–4 и 8 атомы железа предположительно занимают половину позиций «В», а вторая половина состоит из других элементов в почти эквимольных концентрациях. Эти составы имеют заметно более низкую конфигурационную энтропию смешения по сравнению с составами 5, 7 и 9, где содержание железа выбрано значительно меньшим. Образец 6 имеет многокомпонентный состав только в позиции «А».

Получение образцов осуществляли двумя методами – синтезом из расплава (в индукционной печи в платиновых тиглях при температуре 1590–1620 °С) и твердофазным синтезом. Полученные образцы были изучены с помощью СЭМ с

рентгеновским спектрометром для определения химического состава. Сравнение образцов, полученных разными методами (см. таблицу 3.2), продемонстрировало, что оптимальным из двух использованных методов для получения структуры гексаферрита М-типа является твердофазный синтез. Только данным методом удалось синтезировать однофазный образец ($\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$) с требуемой структурой. Информация о результатах твердофазного синтеза представлена далее в главе 3.2 настоящей работы.

Синтезом из расплава удалось получить фазу со структурой гексаферрита только в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{SrO}$. Пример микрофотографии образца 6 с общей формулой $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного синтезом из расплава, приведен на рисунке 3.8.

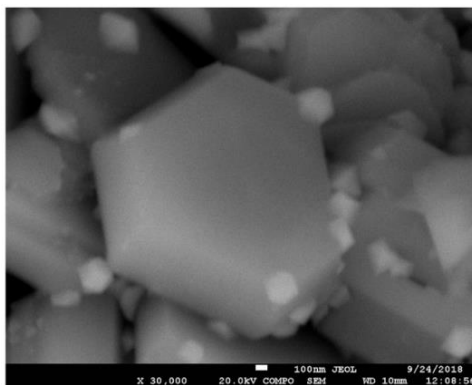


Рисунок 3.8 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле [72]

Основными фазами, обнаруживаемыми в образцах данной серии экспериментов, являются фазы со структурой шпинели (имеют вид октаэдрических кристаллов на микрофотографиях, представленных на рисунках 3.9–3.11), однако в зависимости от исходных целевых составов идентифицируются и дополнительные фазы. Сопоставление составов шпинели с составом шихты позволяет сделать вывод о том, что Ni, Mn и V преимущественно переходят в состав шпинелей.

Таблица 3.2 – Целевые формулы образцов, расчётная энтропия смешения ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) и преимущественная форма полученных микрокристаллов в образцах в зависимости от метода синтеза [72]

№	Целевая формула	$\Delta S_{\text{conf[A]}}$	$\Delta S_{\text{conf[B]}}$	Форма кристаллов	
				Синтез из расплава	Твердофазный синтез
1	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{O}_{19}$	0,693R	1,609R	октаэдрическая	гексагональная
2	$\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$	0	1,498R	октаэдрическая	гексагональная
3	$\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$	0	1,498R	октаэдрическая	гексагональная
4	$\text{BaFe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$	0	1,618R	октаэдрическая	гексагональная
5	$\text{BaFe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$	0	2,301R	кристаллы неправильной формы	гексагональная + октаэдрическая
6	$\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	1,907R	0	гексагональная	гексагональная
7	$\text{Ba}_{0,214}\text{Sr}_{0,214}\text{La}_{0,143}\text{Bi}_{0,143}\text{K}_{0,286}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{O}_{19}$	1,574R	1,609R	октаэдрическая	слипшиеся гексагональные кристаллы
8	$\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$	1,907R	1,618R	октаэдрическая	октаэдрическая + кристаллы неправильной формы
9	$\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$	1,907R	2,301R	октаэдрическая	октаэдрическая

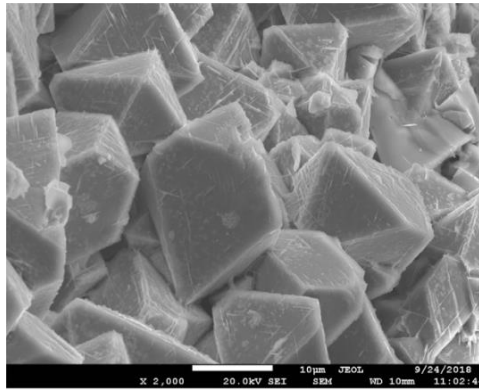


Рисунок 3.9 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,214}\text{Sr}_{0,214}\text{La}_{0,143}\text{Vi}_{0,143}\text{K}_{0,286}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле [72]

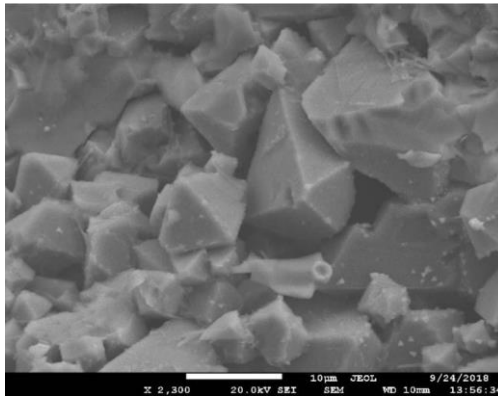


Рисунок 3.10 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Vi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле [174]

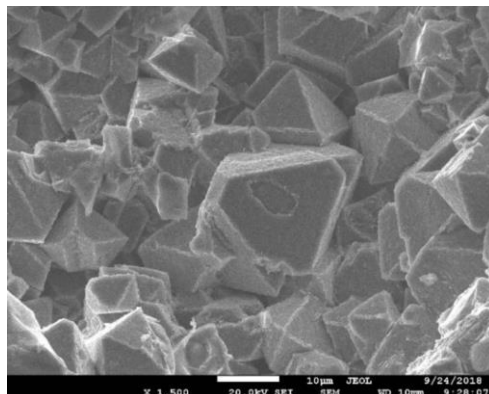


Рисунок 3.11 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Vi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$, полученного выплавкой в платиновом тигле [174]

В результате второй серии экспериментов установлено следующее.

– Предположение о возможности образования высокоэнтропийных фаз со структурой гексаферрита М-типа с парами элементов La–К и Bi–К в качестве аналога двухвалентного Ва на данном этапе не подтверждается. Вероятно, требуется синтез при более низких температурах, чтобы избежать испарения этих элементов (или их соединений).

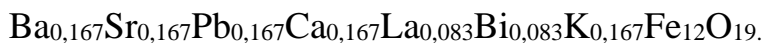
– Увеличение температуры синтеза (в частности, с 1400 °С до 1620 °С) приводит к тому, что значительная доля атомов железа и марганца восстанавливается до Fe^{+2} и Mn^{+2} соответственно, что способствует образованию больших количеств октаэдрической фазы со структурой шпинели и негативно сказывается на возможности формирования кристаллов со структурой гексаферрита М-типа.

Учитывая сказанное выше, для дальнейших экспериментов по получению ВЭО со структурой гексаферрита М-типа был выбран метод твердофазного синтеза.

3.2 Результаты твердофазного синтеза

3.2.1 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $AB_{12}O_{19}$, где $n_A > 1$, $n_B = 1$

Составы для исследований в данном случае были выбраны в соответствии со следующими целевыми формулами фаз со структурой гексаферритов М-типа:



а) Система ВаО–СаО– Fe_2O_3 –PbO–SrO–ZnO

Шихта для синтеза образца в данном случае соответствовала формуле $Ba_{0,2}Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,2}Zn_{0,2}Fe_{12}O_{19}$. Результаты изучения морфологии полученного образца приведены на рисунке 3.12.

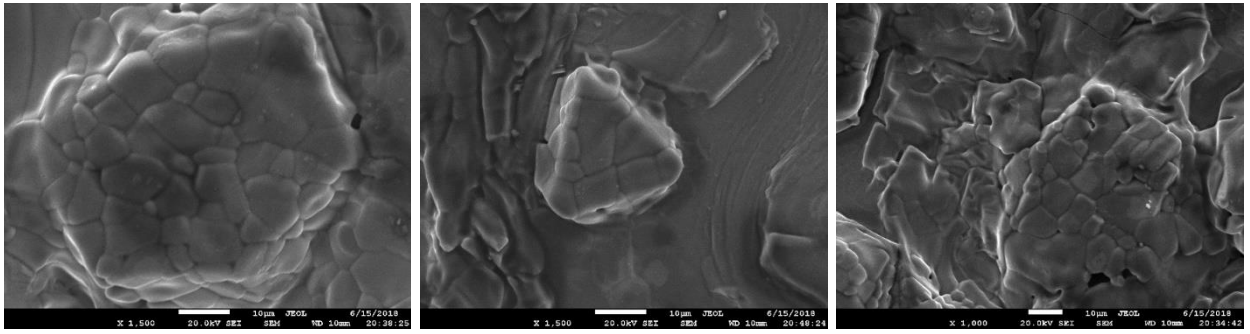


Рисунок 3.12 – Пример микрофотографий образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [184]

С помощью РСМА был определен усредненный состав обнаруженных многокомпонентных кристаллов. При анализе полученных данных учитывалось, что образование структуры гексаферрита М-типа согласно формуле должно характеризоваться следующим количественным отношением: отношение суммы атомных долей Ba, Pb, Sr, Ca и Zn к атомной доле Fe должно быть равно $1/12=0,083$. В данном случае это отношение равно 0,071. Учитывая погрешность измерений в виду малого размера кристаллов и возможность для некоторых элементов присутствовать в составе фазы $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ как в положении «А», так и в положении «В», можно сделать вывод о возможности получения многокомпонентных кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в исследуемой системе.

б) Система $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{SrO}$

В рамках исследований твердофазным синтезом получен образец, целевой состав которого задавался как $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (рисунок 3.13).

Был выполнен анализ не менее 5 отдельных гексагональных кристаллов полученного образца. Полученные данные позволили определить формулу гексагональных кристаллов: $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,2}\text{La}_{0,2}\text{Ca}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Отсутствие K, Pb и Bi в полученном образце можно объяснить высоким давлением паров их оксидов при 1400 °С, вследствие чего за время спекания их количество значительно уменьшается.

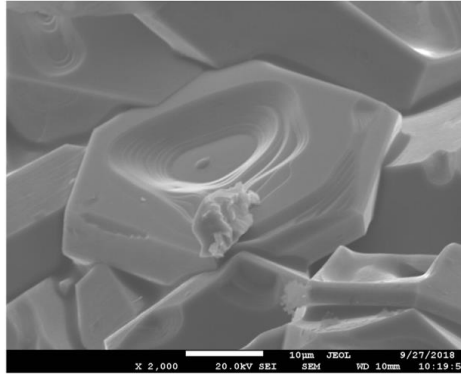


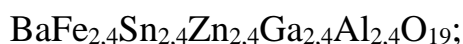
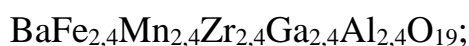
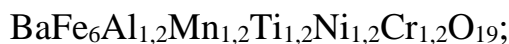
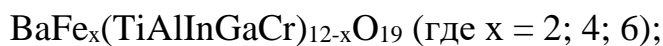
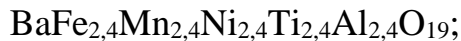
Рисунок 3.13 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

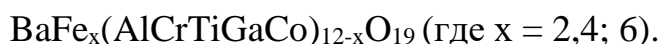
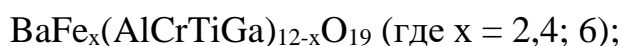
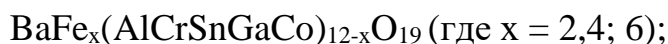
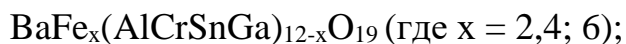
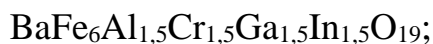
Анализ полученной дифрактограммы показал, что исследуемый образец состоит из нескольких фаз. Он содержит порядка 33 % фазы со структурой гексаферрита М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 64 % фазы со структурой Fe_2O_3 и 3 % фазы со структурой Fe_3O_4 .

Таким образом, на данном этапе исследований установлено, что предположение о возможности образования высокоэнтропийных фаз со структурой гексаферрита М-типа с парами La–K и Bi–K в качестве аналога двухвалентного Ba не подтверждается и, по-видимому, требует синтеза при более низких температурах, чтобы избежать испарения этих элементов.

3.2.2 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $\text{A}\text{B}_{12}\text{O}_{19}$, где $n_{\text{A}} = 1$, $n_{\text{B}} > 1$

Шихта для синтеза образцов в данном случае соответствовала формулам следующих фаз со структурой гексаферрита М-типа:





а) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--TiO}_2$

В рамках исследований получен образец, целевой состав которого задавался в соответствии с формулой $\text{BaFe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$. Итогом изучения полученного образца стало обнаружение гексагональных кристаллов (рисунок 3.14). Октаэдрических кристаллов в данном образце обнаружено не было.

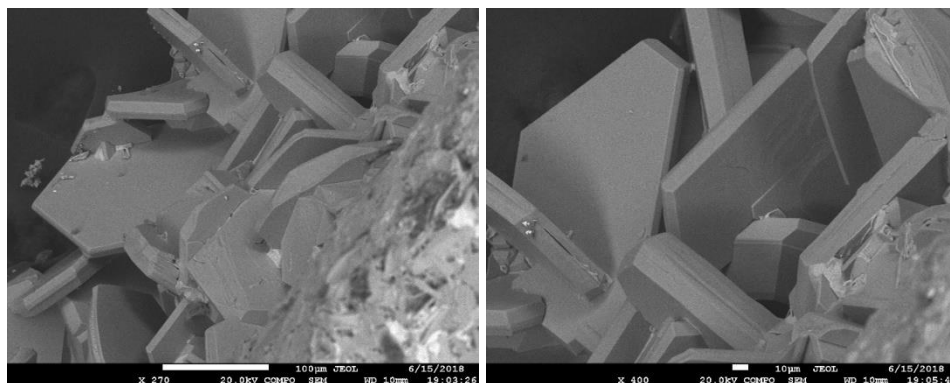


Рисунок 3.14 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [172]

По данным РСМА посчитана средняя формула, отражающая реальный состав полученных гексагональных кристаллов: $\text{BaFe}_{2,32}\text{Mn}_{2,42}\text{Ni}_{1,68}\text{Ti}_{3,02}\text{Al}_{1,80}\text{O}_{19}$.

б) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

Шихта для синтеза образцов в данном случае соответствовала формуле: $\text{BaFe}_x(\text{TiAlInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ (где $x = 2; 4; 6$). Как было сказано ранее, максимум конфигурационной энтропии в подрешетке, образованной элементами Fe, Ti, Al, In, Ga и Cr, достигается в случае равенства концентраций этих элементов. Однако

мы исследовали и составы (представленные в таблице 3.3), в которых железа несколько больше, чем других элементов вида «В» (в формуле $AB_{12}O_{19}$). Увеличение содержания железа приведет к некоторому уменьшению конфигурационной энтропии в подрешетке «В» ($\Delta S_{\text{conf}[B]}$), однако составы с завышенным содержанием железа представляют интерес с точки зрения прикладного применения полученных материалов.

Таблица 3.3 – Исходные составы образцов и рассчитанная энтропия смешения $\Delta S_{\text{conf}[B]}$, Дж·моль⁻¹·К⁻¹

Номер образца	Формула	Отношение количеств [B]/([Fe]+[Ti]+[Al]+[In]+[Ga]+[Cr])						$\Delta S_{\text{conf}[B]}$
		Fe	Ti	Al	In	Ga	Cr	
1	$BaFe_2Ti_2Al_2In_2Ga_2Cr_2O_{19}$	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1,792R
2	$BaFe_4Ti_{1,6}Al_{1,6}In_{1,6}Ga_{1,6}Cr_{1,6}O_{19}$	1/3	2/15	2/15	2/15	2/15	2/15	1,709R
3	$BaFe_6Ti_{1,2}Al_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Cr_{1,2}O_{19}$	1/2	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1,498R

На рисунке 3.15 представлены примеры микрокристаллов, из которых состоит преобладающая часть исследованных образцов. Результаты РСМА некоторых участков обнаруживаемых микрокристаллов и результаты обработки измерений представлены в таблицах 3.4–3.5.

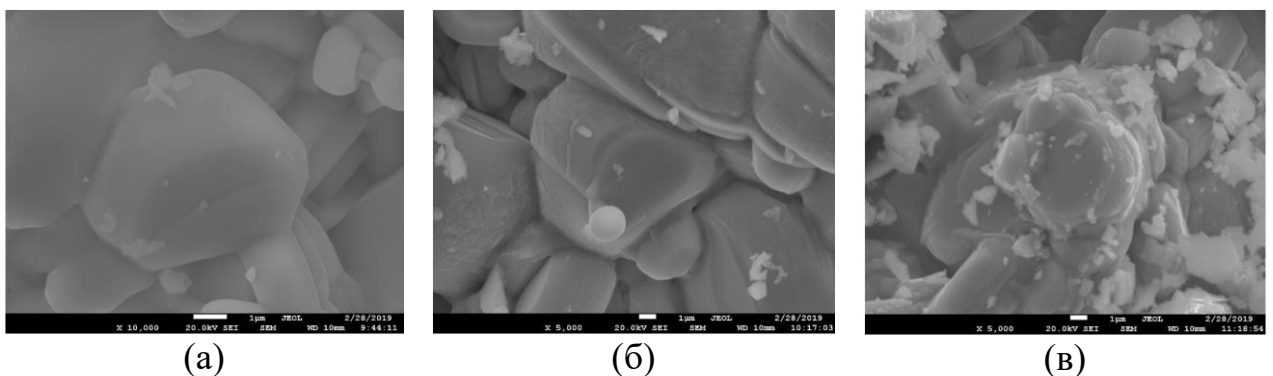


Рисунок 3.15 – Пример микрофотографий образцов, полученных твердофазным синтезом составов: (а) $BaFe_2Ti_2Al_2In_2Ga_2Cr_2O_{19}$; (б) $BaFe_4Ti_{1,6}Al_{1,6}In_{1,6}Ga_{1,6}Cr_{1,6}O_{19}$; (в) $BaFe_6Ti_{1,2}Al_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Cr_{1,2}O_{19}$ [187]

Средний состав многокомпонентных фаз в полученных образцах может быть описан формулами: $BaFe_{2,70}Ti_{0,67}Al_{1,69}In_{1,61}Ga_{2,66}Cr_{2,67}O_{19}$,



Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента заметная доля титана не переходит в состав высокоэнтропийной фазы.

Таблица 3.4 – Средние результаты исследования методом РСМА обнаруженных гексагональных кристаллов, ат. %

BaFe ₂ Ti ₂ Al ₂ In ₂ Ga ₂ Cr ₂ O ₁₉							
O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba
56,18	5,44	2,25	9,01	9,14	9,01	5,42	3,55
BaFe ₄ Ti _{1,6} Al _{1,6} In _{1,6} Ga _{1,6} Cr _{1,6} O ₁₉							
O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba
59,52	5,07	2,67	5,36	14,23	6,06	3,92	3,16
BaFe ₆ Ti _{1,2} Al _{1,2} In _{1,2} Ga _{1,2} Cr _{1,2} O ₁₉							
O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba
62,24	3,22	3,18	3,66	17,72	3,70	3,31	2,98

В таблице 3.5 представлен средний состав (мольные доли) подрешетки, образованной атомами «В», в изученных образцах, а также опирающиеся на эти данные результаты расчета конфигурационной энтропии в подрешетках «В». Полученные данные показывают, что стабильная многокомпонентная кристаллическая структура гексаферрита М-типа может быть получена в системе Al₂O₃–BaO–Cr₂O₃–Fe₂O₃–Ga₂O₃–In₂O₃–TiO₂ даже в случае, если величина конфигурационной энтропии смешения в рамках подрешетки «В» несколько меньше 1,5R.

Таблица 3.5 – Средний состав (мольные доли) подрешетки, образованной атомами «В» в изученных образцах

Номер образца	[B]/([Fe]+[Ti]+[Al]+[In]+[Ga]+[Cr])						ΔS _{conf[B]} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	Fe	Ti	Al	In	Ga	Cr	
1	0,2251	0,0556	0,1407	0,1343	0,2220	0,2222	1,7103R
2	0,3797	0,0721	0,1388	0,1055	0,1614	0,1426	1,6407R
3	0,5053	0,0901	0,1002	0,0962	0,1043	0,1040	1,4886R

Представленные выше данные, а также данные рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунок 3.16), свидетельствуют в пользу того, что в процессе твердофазного синтеза удалось получить высокоэнтропийные кристаллы со структурой гексаферрита М-типа.

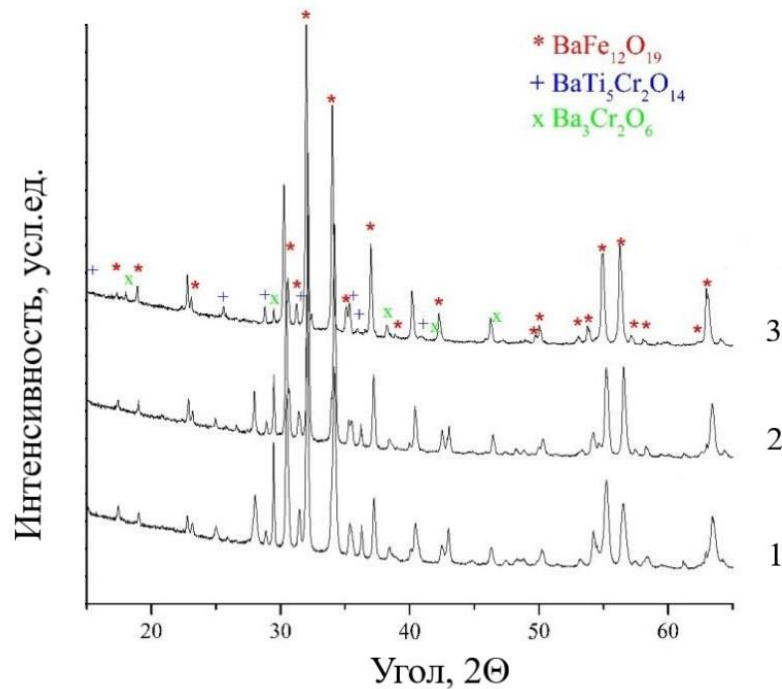


Рисунок 3.16 – Порошковые дифрактограммы полученных образцов целевых составов:

- 1 – $\text{BaFe}_2\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_{19}$; 2 – $\text{BaFe}_4\text{Ti}_{1,6}\text{Al}_{1,6}\text{In}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_{19}$;
3 – $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$ [187]

в) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--TiO}_2$

Морфологическое строение вещества синтезированного образца с целевой формулой $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$, полученного в рамках исследования данной системы, представлено на рисунке 3.17. Как видно из микрофотографии большинство полученных кристаллов имеют гексагональную форму.

По данным РСМА посчитана усредненная формула гексагональных кристаллов: $\text{BaFe}_{5,3}\text{Al}_{1,4}\text{Ti}_{1,5}\text{Cr}_{1,9}\text{Mn}_{1,2}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_{19}$.

Согласно данным рентгеновской порошковой дифрактометрии образец содержит 90 % фазы со структурой гексаферрита М-типа и 10 % фазы со структурой Fe_3O_4 . Различие между целевым и экспериментальным составом

гексагональных кристаллов полученного образца и результаты исследования его фазового состава можно объяснить образованием в качестве примеси фазы со структурой шпинели, обогащенной никелем.

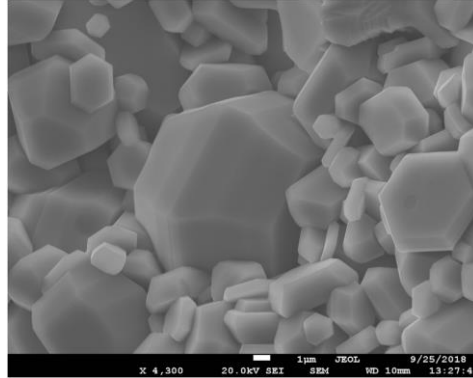


Рисунок 3.17 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

г) Система $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Шихта для синтеза образца в данном случае соответствовала целевой формуле $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$. Примеры микрофотографий вещества полученного образца, на которых видна характерная гексагональная форма кристаллов, приведены на рисунке 3.18.

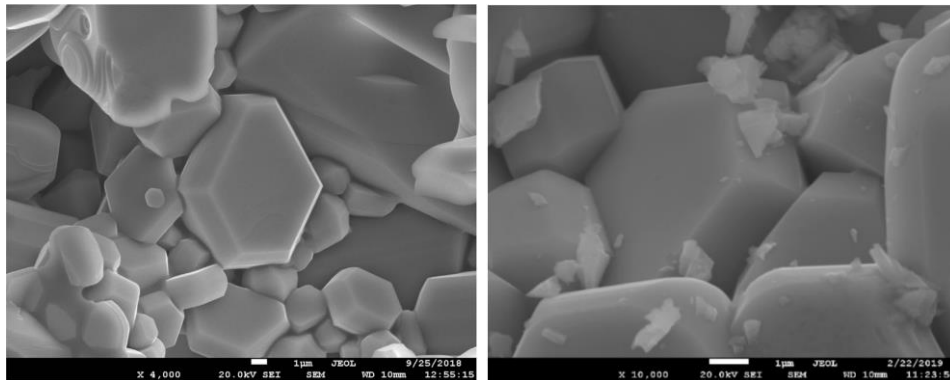


Рисунок 3.18 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72, 183]

По данным рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунок 3.19) полученный образец однофазный и имеет структуру гексаферрита М-типа. По данным РСМА посчитана усредненная формула полученных гексагональных

кристаллов: $\text{BaFe}_{5,9}\text{Ti}_{1,3}\text{Co}_{1,3}\text{Ga}_{1,4}\text{In}_{0,9}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$. Рассчитано значение
 конфигурационной энтропии: $1,498 R$, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

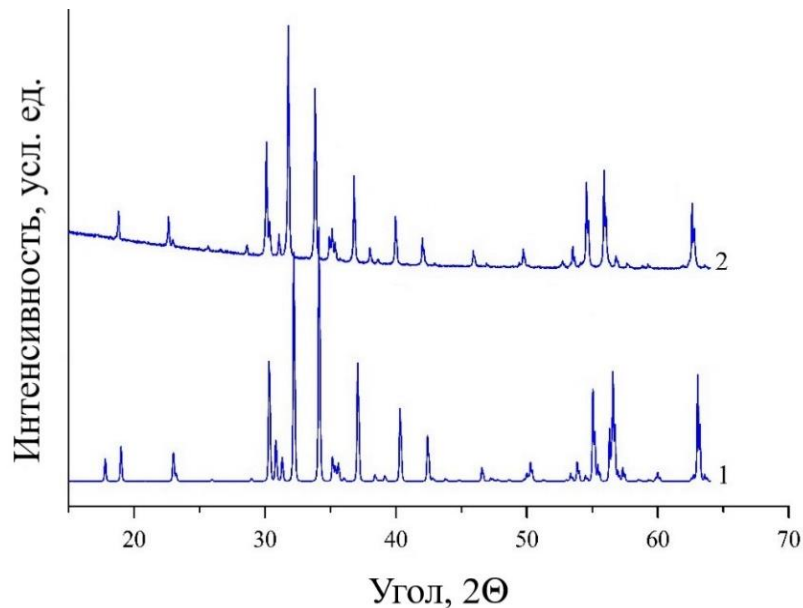
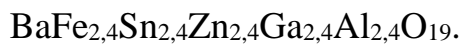
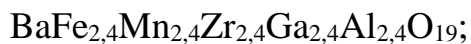


Рисунок 3.19 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$
 1 – литературные данные для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [188]; 2 – экспериментальные
 данные для синтезированного образца [183]

д) Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZnO}$

Работы по получению новых высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа путем твердофазного синтеза на данном этапе исследования проводили с образцами, целевой состав которых отражают формулы:



В первом случае планировалось установить, может ли в качестве компонента высокоэнтропийной фазы со структурой гексаферрита М-типа выступать цирконий. Второй состав позволил установить можно ли в качестве таких компонентов совместно использовать олово и цинк (при этом предполагалось, что сочетание четырехвалентного олова и двухвалентного цинка

позволит добиться взаимной компенсации зарядов ионов этих металлов, получив среднее значение 3+).

С целью определения оптимальной температуры твердофазного синтеза образцы заданного состава спекали в окислительной атмосфере (на воздухе) при температурах 1200 °С, 1300 °С и 1400 °С в течение 5 часов.

Типичные микрокристаллы, обнаруженные в полученных образцах, показаны на рисунках 3.20–3.21. Усредненные результаты РСМА некоторых обнаруживаемых гексагональных микрокристаллов представлены в таблице 3.6.

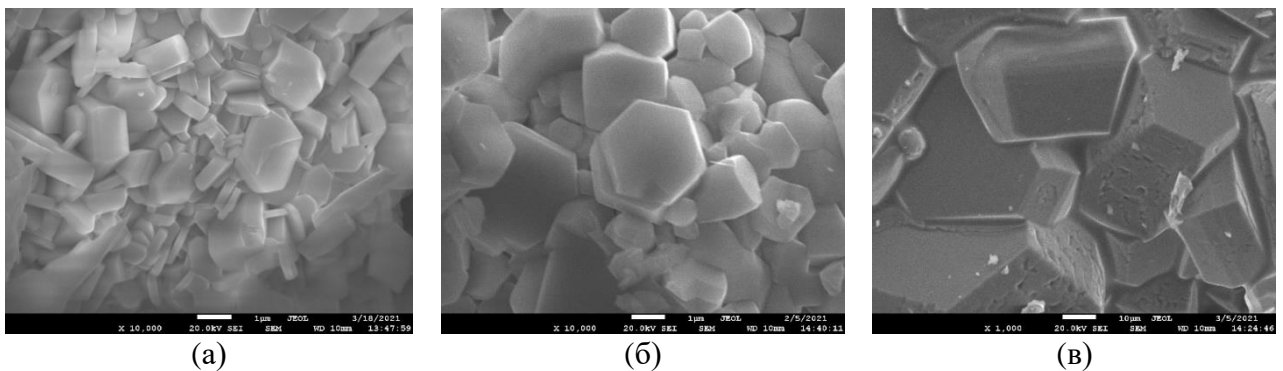


Рисунок 3.20 – Примеры кристаллов, обнаруживаемых в образцах целевого состава $\text{BaFe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Zr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученных при температурах: (а) 1200 °С; (б) 1300 °С; (в) 1400 °С [189]

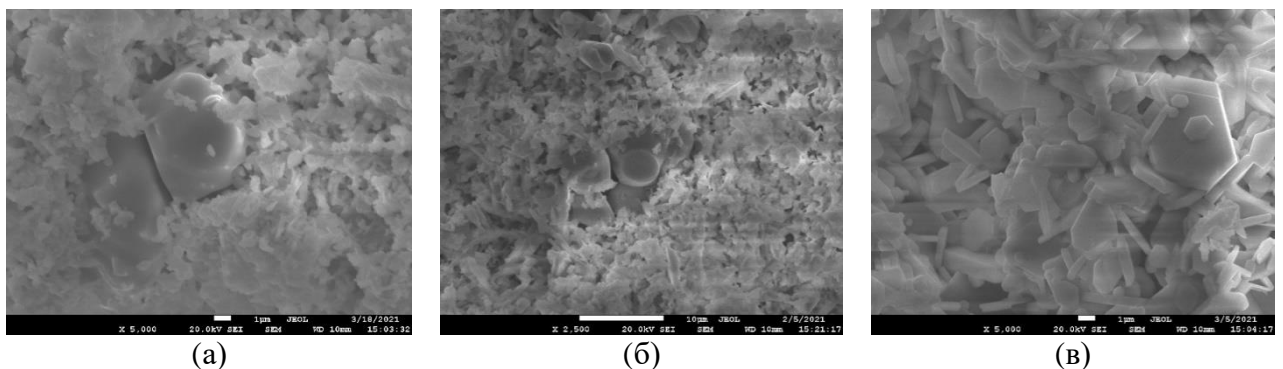


Рисунок 3.21 – Примеры кристаллов, обнаруживаемых в образцах целевого состава $\text{BaFe}_{2,4}\text{Sn}_{2,4}\text{Zn}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученных при температурах: (а) 1200 °С; (б) 1300 °С; (в) 1400 °С [189]

Согласно результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунки 3.22–3.23) полученные образцы не однофазные.

Таблица 3.6 – Средние результаты исследования методом РСМА некоторых обнаруженных гексагональных кристаллов, ат. %

BaFe _{2,4} Mn _{2,4} Zr _{2,4} Ga _{2,4} Al _{2,4} O ₁₉							
T, °C	[B]*					[A]*	[B]/[A]
	Al	Mn	Fe	Ga	Zr	Ba	
1200	11,99	17,08	19,37	37,78	5,16	8,62	10,63
1300	24,14	17,27	19,72	21,9	9,42	7,54	12,26
1400	18,06	11,58	33,23	25,02	5,49	6,62	12,26
BaFe _{2,4} Sn _{2,4} Zn _{2,4} Ga _{2,4} Al _{2,4} O ₁₉							
T, °C	[B]*					[A]*	[B]/[A]
	Al	Fe	Zn	Ga	Sn	Ba	
1200	19,55	13,66	13,41	11,16	34,94	7,29	12,72
1300	21,34	18,66	18,02	16,69	16,78	8,51	10,76
1400	26,5	17,58	14,68	16,13	17,21	7,9	11,75

* – для формулы AB₁₂O₁₉

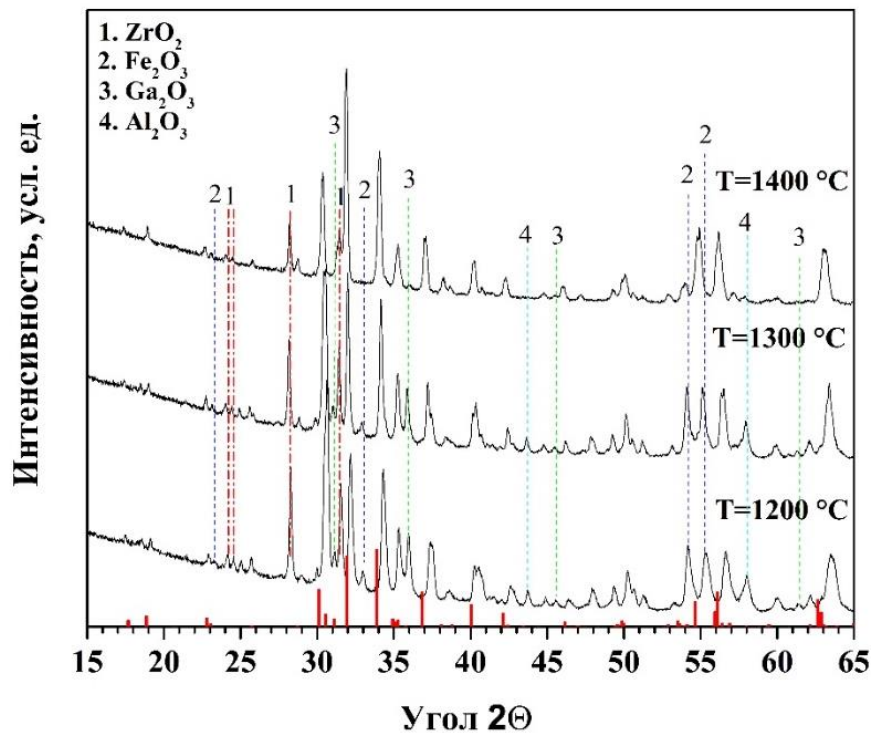


Рисунок 3.22 – Порошковые дифрактограммы образцов целевого состава BaFe_{2,4}Mn_{2,4}Zr_{2,4}Ga_{2,4}Al_{2,4}O₁₉, синтезированных при температурах 1200, 1300 и 1400 °C. Сплошные прямые линии соответствуют литературным данным для BaFe₁₂O₁₉ [190]

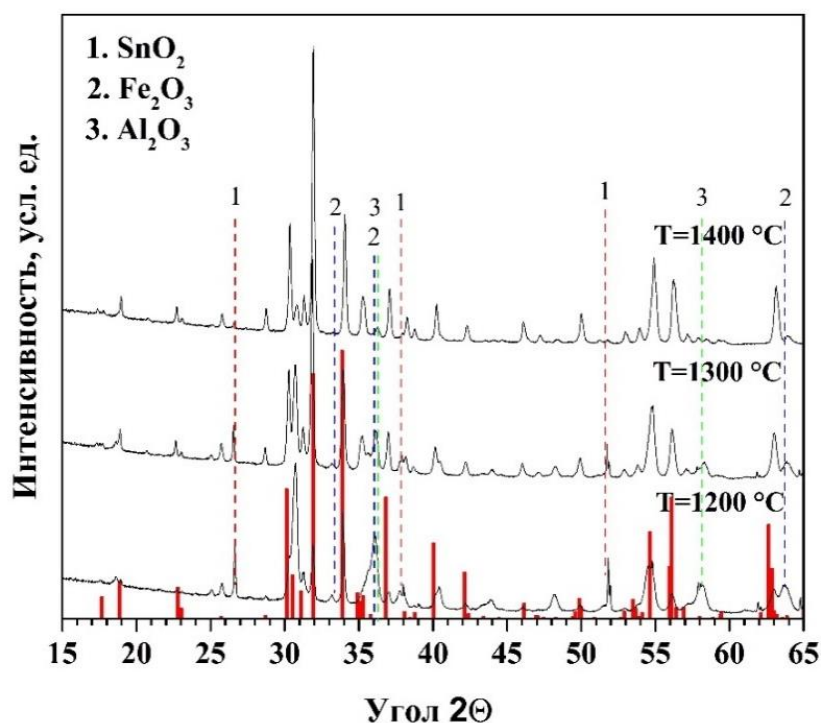


Рисунок 3.23 – Порошковые дифрактограммы образцов целевого состава $\text{BaFe}_{2,4}\text{Sn}_{2,4}\text{Zn}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$, синтезированных при температурах 1200, 1300 и 1400 °С. Сплошные прямые линии соответствуют литературным данным для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [190]

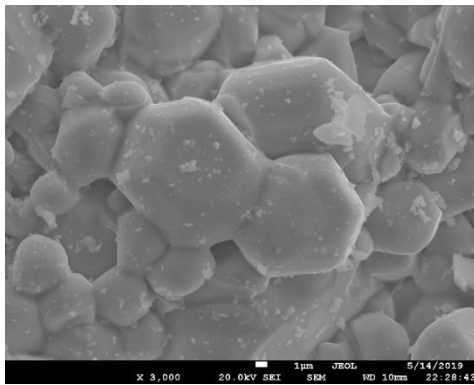
Сопоставление результатов порошковой дифрактометрии (см. рисунки 3.22–3.23) для разных температур показывает, что увеличение температуры синтеза приводит к тому, что количество фазы со структурой гексаферрита растёт (интенсивность соответствующих рефлексов увеличивается), а количества других веществ в исследуемых образцах падают. При этом заметно, что положения пиков для многокомпонентной фазы со структурой гексаферрита несколько смещается относительно положения пиков для чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Очевидно, это связано с изменениями усреднённых параметров кристаллической решётки высокоэнтропийной фазы из-за разницы ионных радиусов железа и других элементов, образующих высокоэнтропийную подрешётку.

е) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

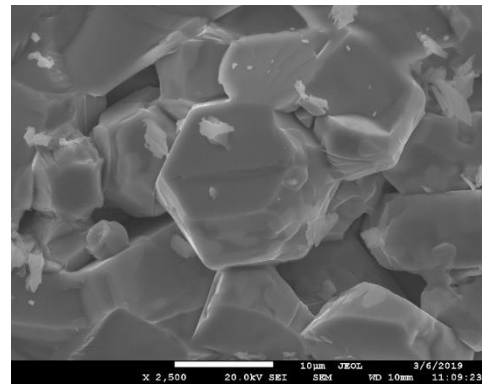
Целевая формула синтезируемой фазы в данном случае имела вид $\text{BaFe}_6\text{AlTiCrGaInCuO}_{19}$. Для компенсации заряда, связанного с введением Cu^{2+} в

подрешетку, образованную трехвалентными элементами, в состав образца был введен Ti^{4+} .

Типичный облик вещества образцов, синтезированных при 1300 и 1350 °С, представлен на рисунке 3.24. Элементный состав фазы со структурой гексаферрита, определенный с помощью РСМА, позволил рассчитать формулы полученных образцов: $BaFe_{5,90}Al_{1,31}Ti_{1,00}Cr_{0,99}Cu_{0,78}Ga_{1,00}In_{0,99}O_{19}$ и $BaFe_{5,83}Al_{1,19}Ti_{1,08}Cr_{1,12}Cu_{0,78}Ga_{1,03}In_{0,97}O_{19}$.



(a)



(б)

Рисунок 3.24 – Примеры микрофотографий образцов с целевой формулой $BaFe_6AlTiCrGaInCuO_{19}$, полученных твердофазным спеканием при температурах: (а) 1300 °С; (б) 1350 °С [73]

В таблице 3.7 представлена рассчитанная конфигурационная энтропия смешения для многокомпонентных подрешёток в фазах со структурой гексаферрита, обнаруживаемых в полученных образцах. Расчет выполнен исходя из того, что катионы типа «А» и «В» образуют отдельные подрешетки и не могут заменять друг друга. В данной таблице все концентрации металлов приведены в атомных долях компонентов подрешёток «А» и «В» в структуре $AB_{12}O_{19}$.

Исследование образца, полученного при 1300 °С, позволило установить, что образец является многофазным. В свою очередь, результаты рентгеновской порошковой дифрактометрии образца, синтезированного при температуре 1350 °С (рисунок 3.25), демонстрируют, что получен однофазный образец со структурой гексаферрита М-типа.

Таблица 3.7 – Атомные доли атомов металлов в подрешетках «А» и «В», а также результаты расчетов конфигурационной энтропии смешения многокомпонентной подрешетки, Дж·моль⁻¹·К⁻¹

Температура синтеза, °С	[A]	[B]							$\Delta S_{\text{conf[B]}}$
	Ba	Fe	Al	Ti	Cr	Ga	In	Cu	
1300	1,0	0,4922	0,1095	0,0833	0,083	0,0835	0,083	0,0654	1,597 R
1350	1,0	0,486	0,0988	0,0902	0,0934	0,0862	0,0804	0,065	1,609 R

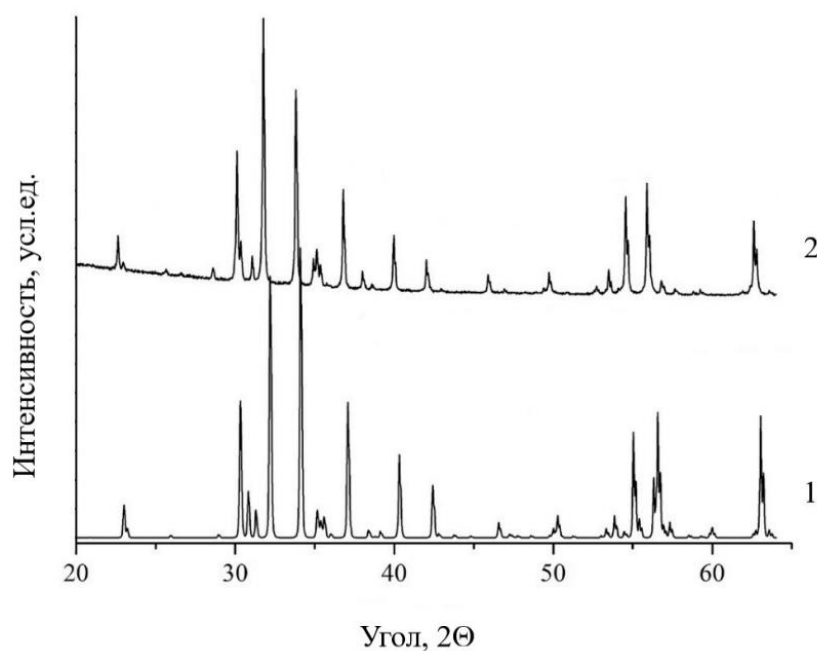


Рисунок 3.25 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{AlTiCrGaInCuO}_{19}$, синтезированного при температуре 1350 °С [73].

1 – литературные данные для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [188]; 2 – экспериментальные данные для синтезированного образца

Таким образом, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ твердофазным синтезом при температуре 1350 °С получен однофазный образец ВЭО со структурой гексаферрита М-типа.

ж) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$

В данной системе исследовали образец, состав которого отражает целевая формула $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{Ga}_{1,5}\text{In}_{1,5}\text{O}_{19}$.

На рисунке 3.26 представлен пример микрофотографии полученного образца.

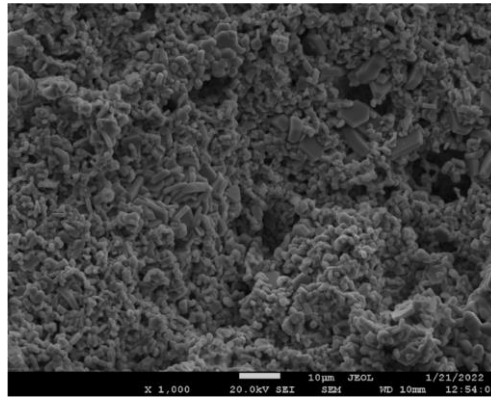


Рисунок 3.26 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{In}_{1.5}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным синтезом при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ [171]

Результаты порошковой дифрактометрии приведены на рисунке 3.27. По данным РСМА рассчитана формула синтезированного образца: $\text{BaFe}_{6.19}\text{Al}_{1.25}\text{Cr}_{1.57}\text{Ga}_{1.74}\text{In}_{1.26}\text{O}_{19}$. Видно, что элементный состав полученного образца хорошо соответствует изначально заданному составу. По нашим предположениям, расхождение между первоначально заданным составом и рассчитанным по данным РСМА связано с погрешностью метода.

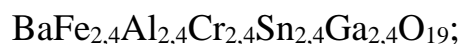
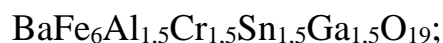


Рисунок 3.27 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{Ga}_{1.5}\text{In}_{1.5}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Полученный образец является однофазным. Также видно, что положение рефлексов на рентгенограмме исследуемого образца преимущественно смещено в сторону большего угла, что свидетельствует об уменьшении межплоскостных расстояний. Этот факт свидетельствует об изменении параметров кристаллической решетки в результате появления в структуре исследуемой фазы наряду с катионами железа других катионов, имеющих другие ионные радиусы.

з) Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$

Работы проводили с образцами, целевой состав которых отражают формулы следующих фаз со структурой гексаферрита М-типа:



Для компенсации избытка положительного заряда, связанного с введением Sn^{4+} в подрешетку, образованную трехвалентными элементами, в состав двух последних образцов были введены ионы Co^{2+} .

По данным рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунки 3.29–3.32) из всех синтезированных образцов только образец $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Sn}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$ является практически однофазным.

Микрофотография вещества образца $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Sn}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$ представлена на рисунке 3.28.

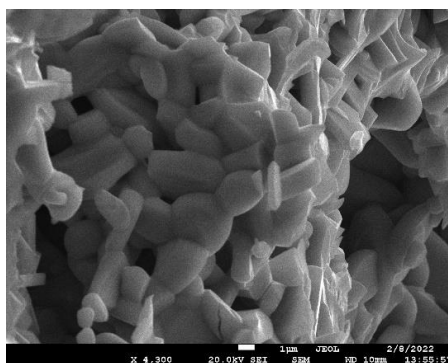


Рисунок 3.28 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Sn}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием при $1400\text{ }^\circ\text{C}$

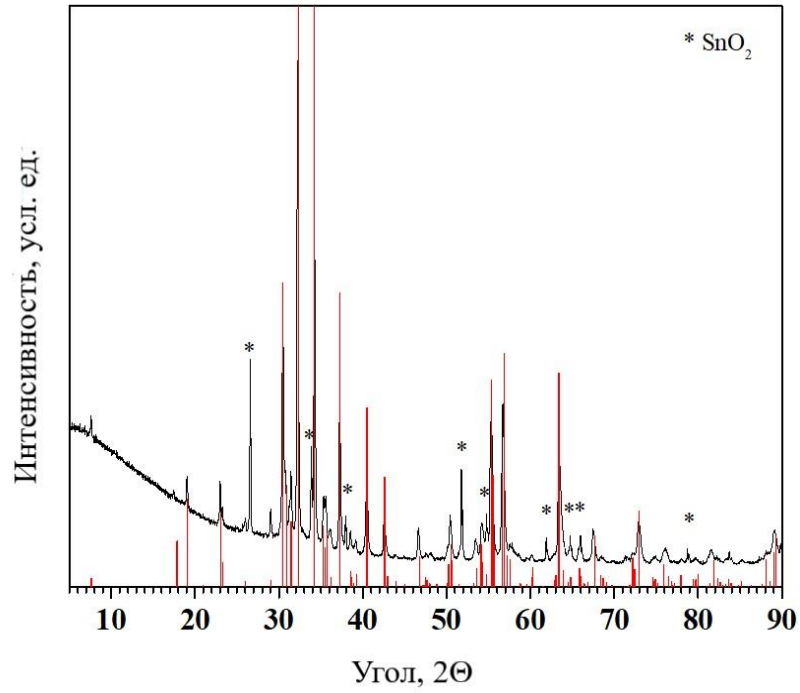


Рисунок 3.29 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{Sn}_{1,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

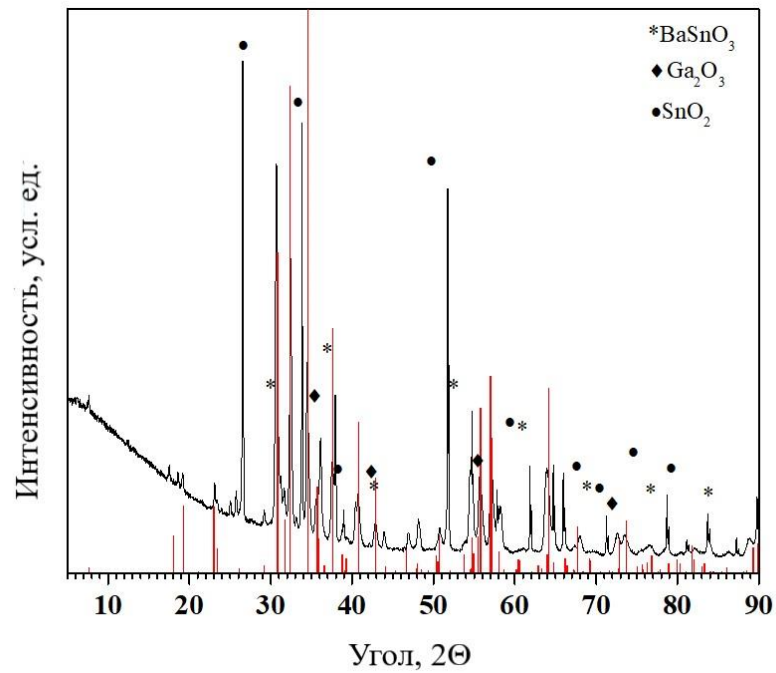


Рисунок 3.30 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Sn}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

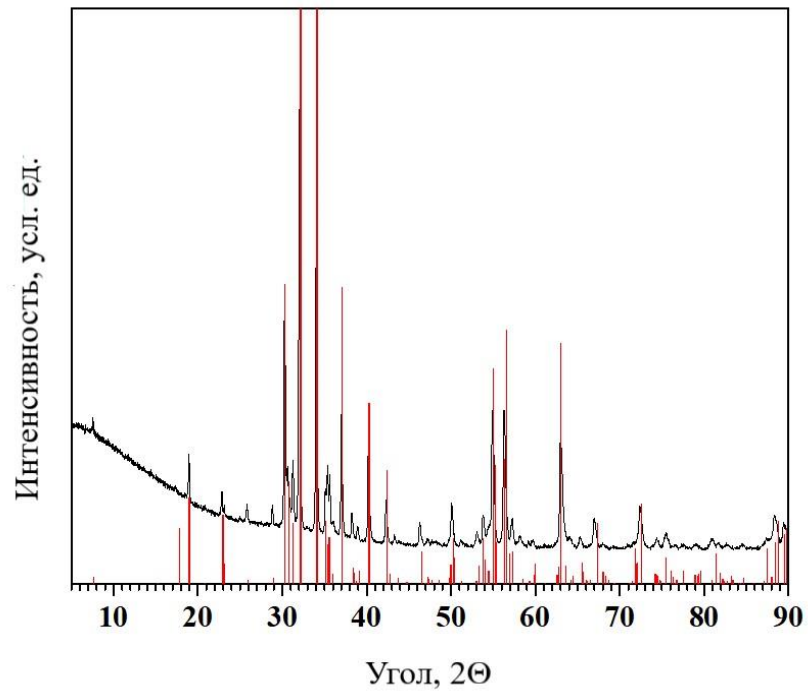


Рисунок 3.31 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Sn}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

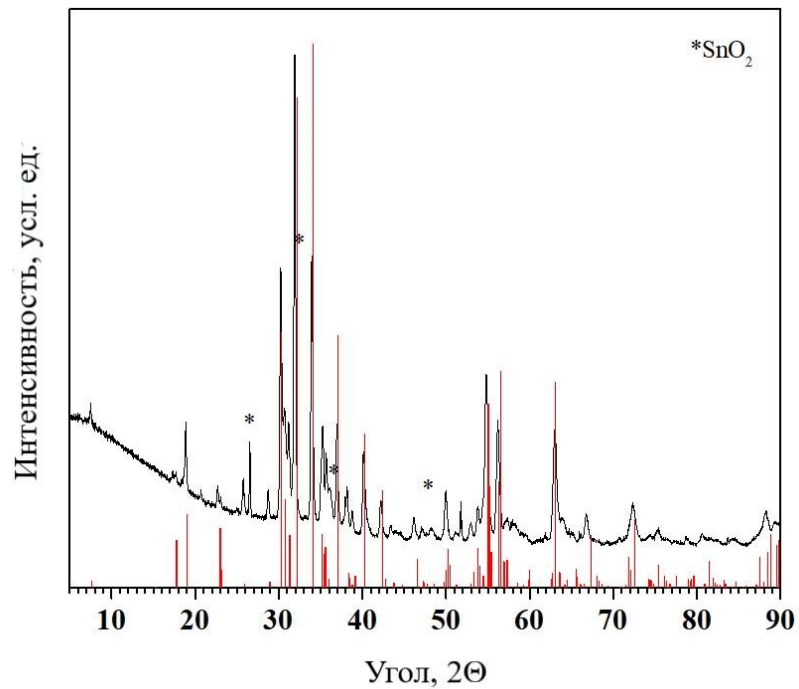


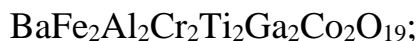
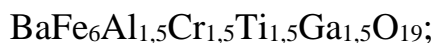
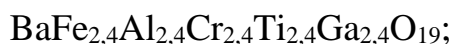
Рисунок 3.32 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_2\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Sn}_2\text{Ga}_2\text{Co}_2\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

По данным РСМА рассчитаны формулы, характеризующие состав кристаллов со структурой гексаферритов М-типа, обнаруживаемых в полученных образцах: $\text{BaFe}_{6,52}\text{Al}_{1,38}\text{Cr}_{1,66}\text{Sn}_{0,86}\text{Ga}_{1,58}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{2,85}\text{Al}_{2,48}\text{Cr}_{2,64}\text{Sn}_{1,14}\text{Ga}_{2,89}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{6,29}\text{Al}_{1,01}\text{Cr}_{1,26}\text{Sn}_{1,25}\text{Ga}_{1,14}\text{Co}_{1,05}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{2,31}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{2,22}\text{Sn}_{1,68}\text{Ga}_{2,38}\text{Co}_{2,16}\text{O}_{19}$.

Судя по полученным данным, с помощью Co^{2+} удалось скомпенсировать избыток положительного заряда (обусловленный введением Sn^{4+}) и, таким образом, получить практически однофазный образец высокоэнтропийного оксида со структурой гексаферрита М-типа в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$.

и) Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

Целевые формулы синтезируемых образцов на данном этапе работы имели вид:



Для компенсации избытка положительного заряда, связанного с введением Ti^{4+} в подрешетку, образованную трехвалентными элементами, и обеспечения тем самым большей стабильности полученной структуры, в состав двух последних образцов был введен Co^{2+} .

По данным рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунки 3.33–3.36) из полученных образцов практически однофазными являются образцы $\text{BaFe}_2\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{Ga}_2\text{Co}_2\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$.

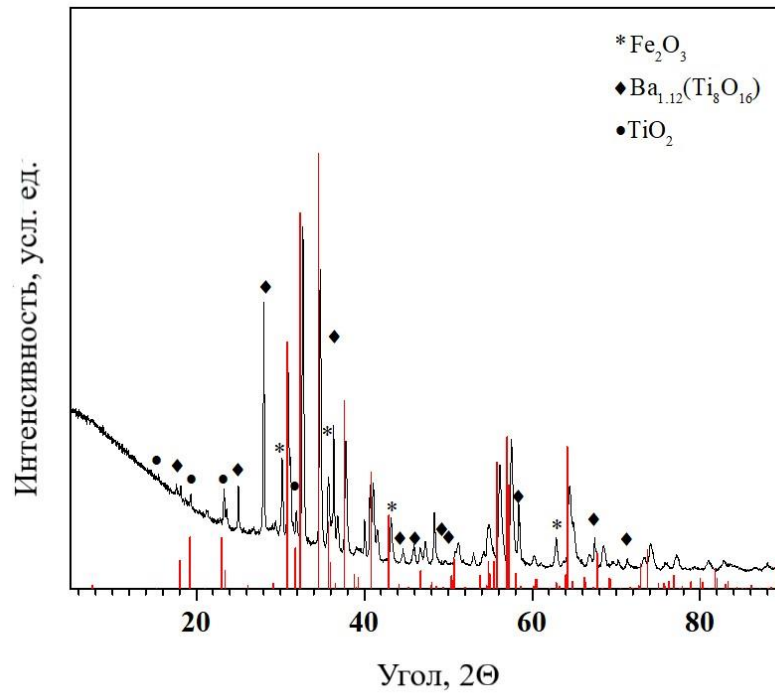


Рисунок 3.33 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

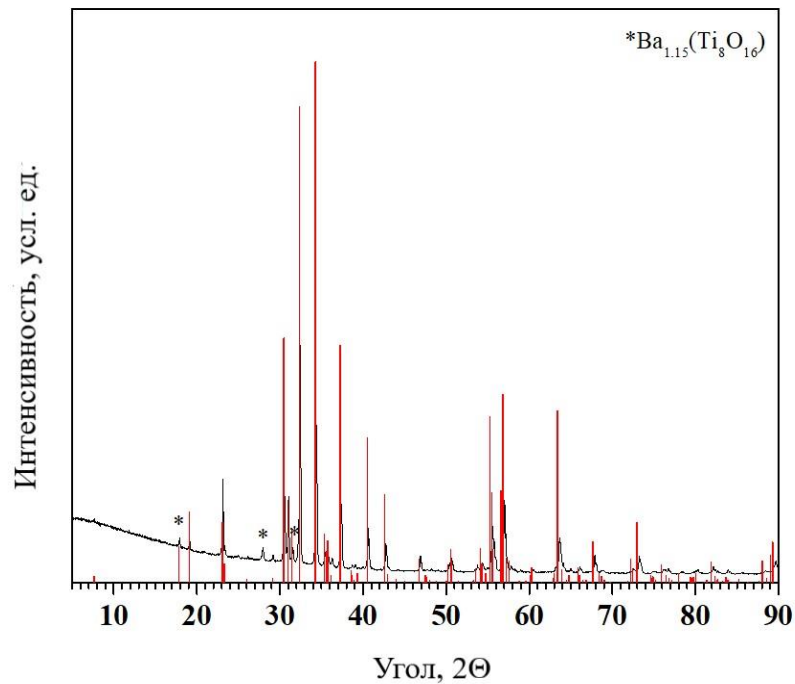


Рисунок 3.34 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Ga}_{1,5}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

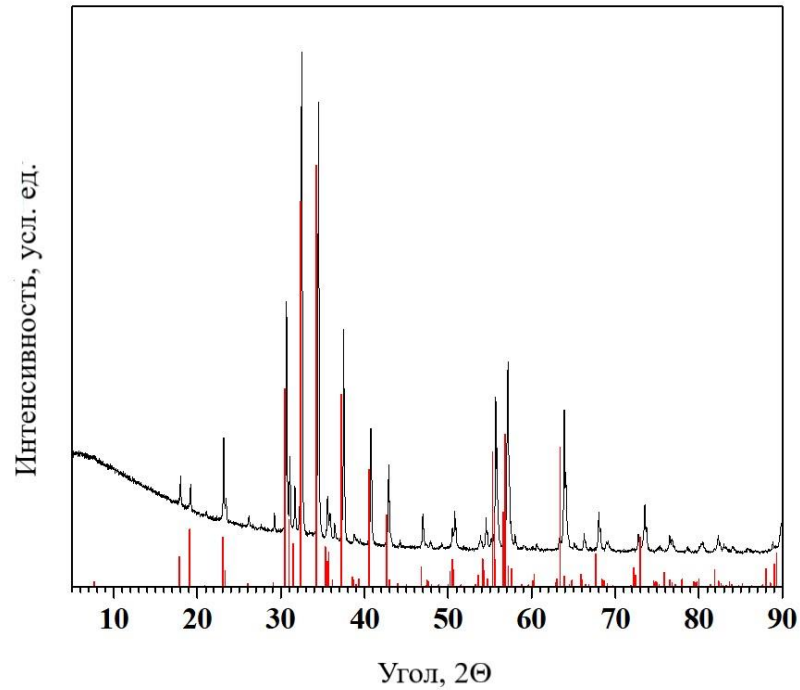


Рисунок 3.35 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_2\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{Ga}_2\text{Co}_2\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

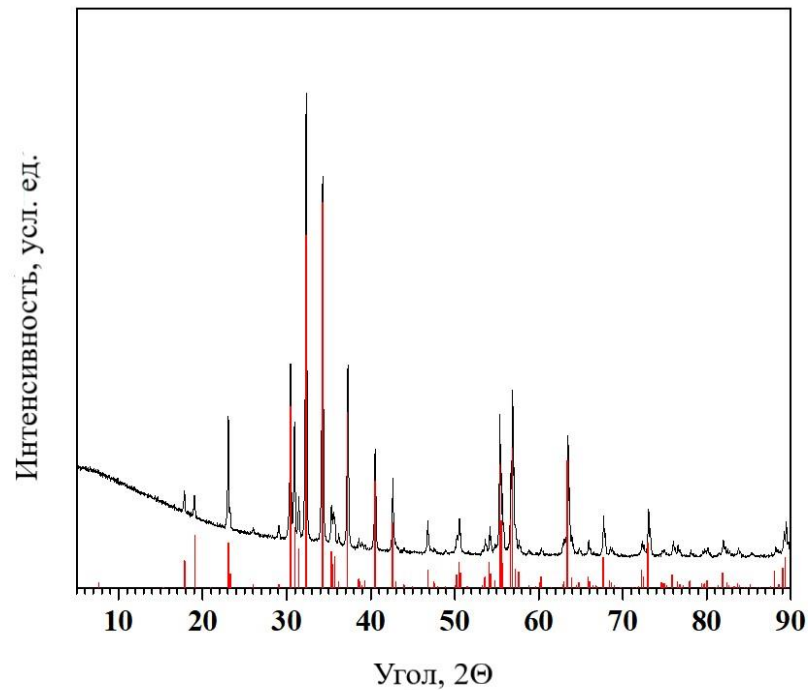


Рисунок 3.36 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$. Сплошные прямые линии – литературные данные [190] для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Микрофотографии полученных практически однофазных образцов представлены на рисунках 3.37–3.38.

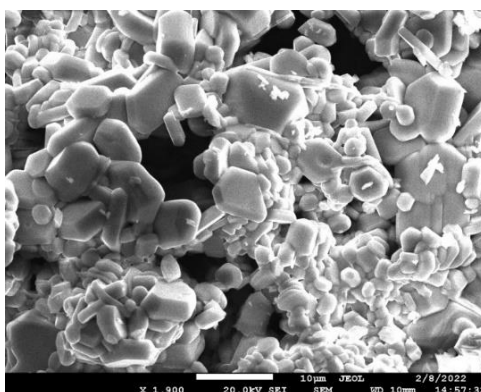


Рисунок 3.37 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_2\text{Al}_2\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{Ga}_2\text{Co}_2\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием при $1400\text{ }^\circ\text{C}$

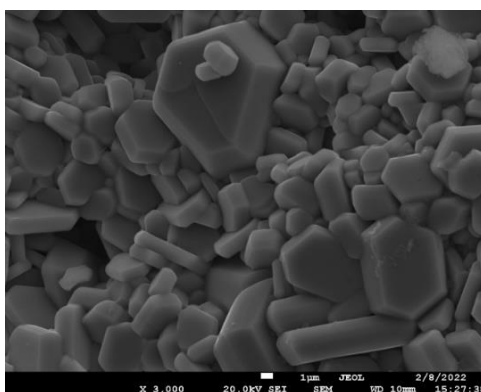


Рисунок 3.38 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{BaFe}_6\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием при $1400\text{ }^\circ\text{C}$

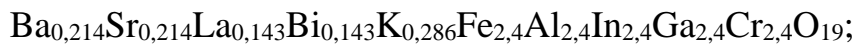
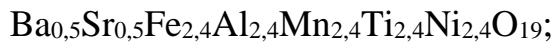
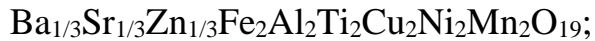
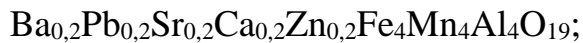
По данным РСМА рассчитаны формулы, характеризующие состав кристаллов со структурой гексаферритов М-типа, обнаруживаемых в полученных образцах: $\text{BaFe}_{2,10}\text{Al}_{2,05}\text{Cr}_{2,18}\text{Ti}_{3,78}\text{Ga}_{1,88}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{6,33}\text{Al}_{1,48}\text{Cr}_{0,98}\text{Ti}_{1,62}\text{Ga}_{1,59}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{1,98}\text{Al}_{1,78}\text{Cr}_{2,00}\text{Ti}_{2,19}\text{Ga}_{2,08}\text{Co}_{1,97}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{5,89}\text{Al}_{1,29}\text{Cr}_{1,16}\text{Ti}_{1,35}\text{Ga}_{1,16}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$.

Судя по полученным данным, с помощью Co^{2+} удалось скомпенсировать избыток положительного заряда (обусловленный наличием Ti^{4+}) и, таким образом, получить практически однофазные образцы высокоэнтропийных оксидов со

структурой гексаферрита М-типа, количественно отличающихся по составу, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$.

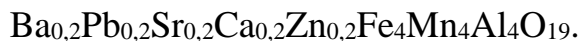
3.2.3 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$, где $n_A > 1$, $n_B > 1$

Составы для исследований в данном случае были выбраны в соответствии со следующими целевыми формулами ВЭО со структурой гексаферритов М-типа:



а) Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--PbO--SrO--TiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--PbO--SrO--ZnO}$

Работы по получению новых высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа путем твердофазного синтеза на данном этапе исследования проводили с образцами, целевой состав которых отражают формулы:



В ходе исследования облика кристаллов в полученных образцах обнаружено два основных типа кристаллов – кристаллы гексагональной формы (примеры на рисунке 3.39 и рисунке 3.40) и октаэдрические кристаллы (примеры на рисунке 3.41 и рисунке 3.42). В таблице 3.8 приведены усредненные результаты исследования методом РСМА некоторых обнаруженных гексагональных кристаллов.

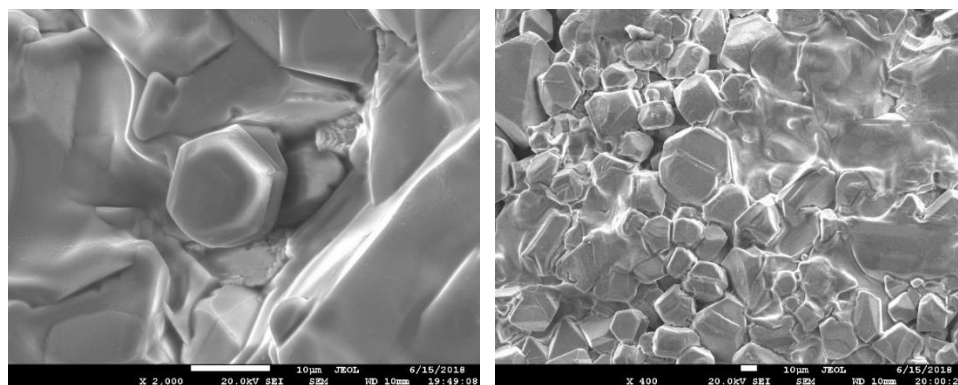


Рисунок 3.39 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $Ba_{1/3}Pb_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{2,4}Mn_{2,4}Ti_{2,4}Ni_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$, полученного твердофазным спеканием при 1400 °С

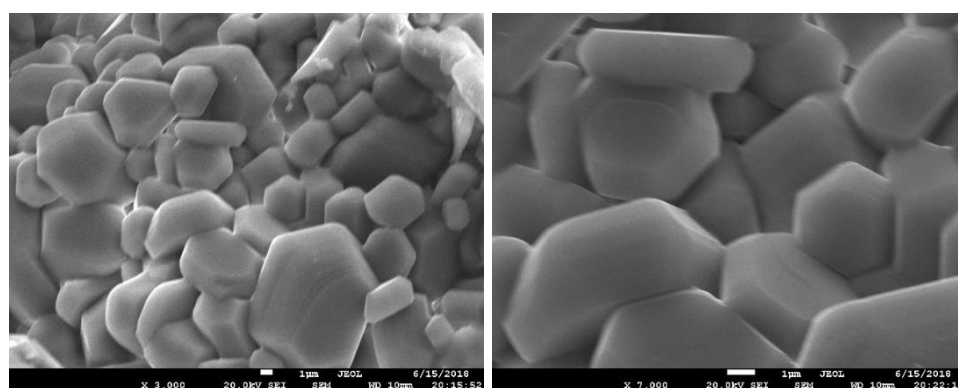


Рисунок 3.40 – Примеры микрофотографий образца с целевой формулой $Ba_{0,2}Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,2}Zn_{0,2}Fe_4Mn_4Al_4O_{19}$, полученного твердофазным спеканием при 1400 °С

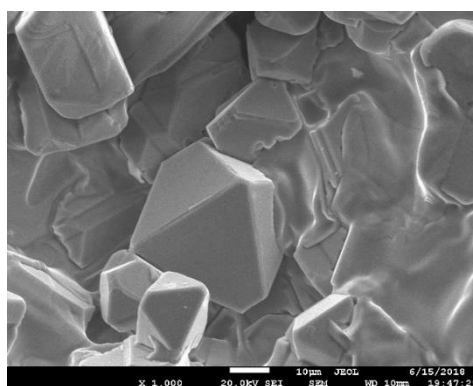


Рисунок 3.41 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $Ba_{1/3}Pb_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{2,4}Mn_{2,4}Ti_{2,4}Ni_{2,4}Al_{2,4}O_{19}$, полученного твердофазным спеканием при 1400 °С

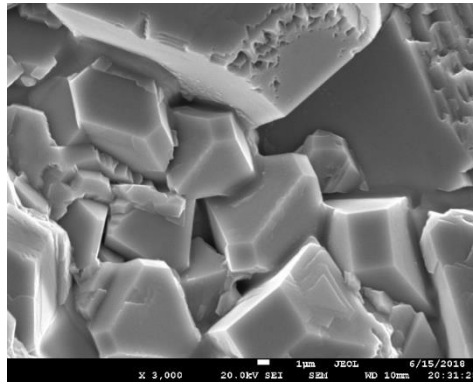


Рисунок 3.42 – Пример микрофотографии образца с целевой формулой $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием при $1400\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 3.8 – Усреднённые результаты исследования методом РСМА некоторых обнаруженных гексагональных кристаллов, ат. %

$\text{Ba}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$								
O	Ba	Pb	Sr	Fe	Mn	Ti	Ni	Al
54,07	0,44	0,00	0,14	10,08	10,50	4,66	9,91	10,20
$\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4\text{O}_{19}$								
O	Ba	Pb	Sr	Ca	Zn	Fe	Mn	Al
54,65	1,10	0,00	0,50	0,36	0,44	11,45	12,96	18,54

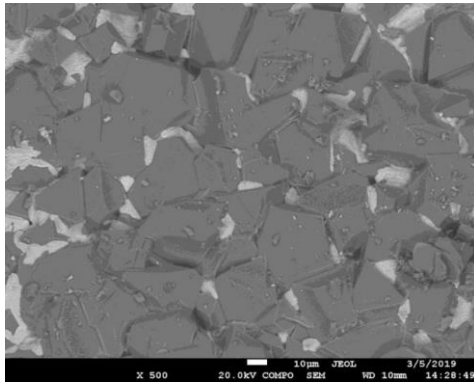
По данным таблицы 3.8 посчитаны формулы полученных образцов: $\text{Ba}_{0,76}\text{Sr}_{0,24}\text{Fe}_{2,67}\text{Mn}_{2,78}\text{Ti}_{1,23}\text{Ni}_{2,63}\text{Al}_{2,70}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_{0,56}\text{Sr}_{0,26}\text{Ca}_{0,18}\text{Zn}_{0,12}\text{Fe}_{3,17}\text{Mn}_{3,59}\text{Al}_{5,14}\text{O}_{19}$.

Электронно-микроскопическое исследование облика кристаллов, образующих образцы, показало, что в образце $\text{Ba}_{1/3}\text{Pb}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Fe}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученным твердофазным синтезом, преобладают кристаллы октаэдрической формы. Данные РСМА также свидетельствуют в пользу того, что получить однофазный образец со структурой гексаферрита М-типа не удалось. В образце состава $\text{Ba}_{0,2}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4\text{O}_{19}$ фазы со структурой гексаферрита М-типа больше, но он также не однофазный.

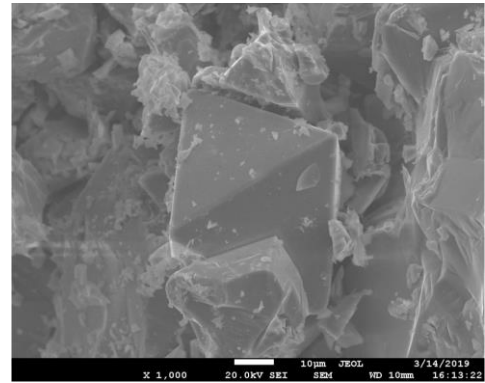
б) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--SrO--TiO}_2\text{--ZnO}$

Состав шихты для исследований в данном случае подбирали исходя из следующей целевой формулы фазы, которую планировалось получить:

$Ba_{1/3}Sr_{1/3}Zn_{1/3}Fe_2Al_2Ti_2Cu_2Ni_2Mn_2O_{19}$. Получение образцов осуществляли твердофазным синтезом при температурах 1350 °С и 1400 °С. Примеры микрофотографий вещества синтезированных образцов приведены на рисунке 3.43.



(а)



(б)

Рисунок 3.43 – Примеры микрофотографий образцов с целевой формулой $Ba_{1/3}Sr_{1/3}Zn_{1/3}Fe_2Al_2Ti_2Cu_2Ni_2Mn_2O_{19}$, полученных твердофазным спеканием при температурах: (а) 1350 °С [173], (б) 1400 °С [191]

В таблице 3.9 представлены результаты исследования методом РСМА обнаруживаемых октаэдрических кристаллов. Составы микрокристаллов, наиболее часто встречающихся в изученных образцах, соответствуют формуле AB_2O_4 , характерной для шпинелей (при этом к числу элементов А, вероятно, относятся Ni, Cu и Zn, а к числу элементов В – Fe, Mn, Al, Ti). Последняя колонка таблицы 3.9 показывает, что соотношение элементов [В]/[А] близко к 2. Типичная для микрокристаллов форма, которая, несмотря на дефекты, вполне различима на полученных фотографиях, также характерна для шпинели (октаэдр), а не для структуры гексаферрита М-типа.

Таблица 3.9 – Усредненные результаты исследования методом РСМА образцов некоторых обнаруживаемых октаэдрических кристаллов, ат. %

Температура синтеза	[O]	[B]				[A]			[Sr]	[Ba]	[B]/[A]
		[Al]	[Ti]	[Mn]	[Fe]	[Ni]	[Cu]	[Zn]			
1350 °С	56,86	7,94	4,28	7,95	8,95	8,18	4,39	1,31	0,05	0,09	2,13
1400 °С	53,03	4,24	3,94	8,00	16,10	5,58	7,44	1,08	0,35	0,23	2,31

Таким образом, изучение синтезированных образцов показывает, что в процессе твердофазного спекания при температурах 1350–1400 °С в условиях проведённых экспериментов в изученной системе кристаллы со структурой гексаферрита М-типа в заметных количествах не образуются. Вместе с тем в исследованных образцах в значительных количествах обнаружены кристаллы октаэдрической формы, которые, вероятно (судя по соотношению элементов, входящих в их состав), обладают структурой типа шпинели AB_2O_4 . Состав таких кристаллов может колебаться в широких пределах, однако барий и стронций не входят в состав этой фазы в заметных количествах.

в) Система Al_2O_3 – BaO – CaO – CoO – Cr_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 – In_2O_3 – La_2O_3 – Mn_2O_3 – SrO – TiO_2

На данном этапе исследований работы проводили с образцами, состав которых соответствовал следующим целевым формулам ВЭО со структурой гексаферритов М-типа:

$(Ba, Sr, Ca, La)Fe_x(Ti, Al, Mn, Co, In, Ga, Cr)_{12-x}O_{19}$, где $x = 1,5; 3; 4,5; 6; 7,5; 9$ [179, 192].

Получение образцов осуществляли методом твердофазного синтеза при температурах 1300, 1350 и 1400 °С.

Исследование полученных образцов методами РСМА и рентгеновской порошковой дифрактометрии продемонстрировало возможность образования микрокристаллов требуемого состава и структуры. На рисунке 3.44 представлены примеры микрокристаллов, в большом числе обнаруживаемых в исследуемых образцах после их термообработки. Преобладающая часть образцов состоит из кристаллов такого типа.

Результаты обработки усредненных данных РСМА некоторых участков обнаруживаемых гексагональных микрокристаллов представлены в таблице 3.10 (приведено среднее число атомов каждого металла, приходящееся на 13 атомов металлов в гексагональных кристаллах).

Таблица 3.10 – Средний химический состав образцов с различным содержанием Fe ($1,5 \leq x \leq 9$), полученных при разных температурах (1300–1400 °С) в сравнении с теоретической стехиометрией

№	Темпе- ратура, °С	[A]				[B]							
		[Ba]	[Sr]	[Ca]	[La]	[Al]	[Ti]	[Cr]	[Mn]	[Co]	[Ga]	[In]	[Fe]
1	Шихта	0,25	0,25	0,25	0,25	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	1300	0,077	0,306	0,260	0,358	2,363	1,706	1,313	1,481	1,498	1,074	1,436	1,128
	1350	0,476	0,300	0,051	0,152	1,545	1,784	1,713	1,445	1,110	1,518	1,287	1,619
	1400	0,434	0,477	0,046	0,153	1,940	1,789	1,396	1,270	0,947	1,304	0,760	2,484
2	Шихта	0,25	0,25	0,25	0,25	1,286	1,286	1,286	1,286	1,286	1,286	1,286	3
	1300	0,406	0,325	0,052	0,224	1,938	1,427	1,322	1,149	0,904	1,241	1,070	2,942
	1350	0,389	0,367	0,050	0,176	1,688	1,597	1,375	1,093	0,922	1,267	1,199	2,879
	1400	0,577	0,439	0,018	0,093	1,564	1,798	0,964	1,222	0,852	0,905	0,949	3,621
3	Шихта	0,25	0,25	0,25	0,25	1,071	1,071	1,071	1,071	1,071	1,071	1,071	4,5
	1300	0,490	0,265	0,078	0,280	1,346	1,148	1,202	0,903	0,559	1,124	1,165	4,442
	1350	0,429	0,290	0,049	0,241	1,070	1,304	1,142	1,013	0,772	1,167	0,920	4,603
	1400	0,373	0,373	0,033	0,243	1,186	1,639	1,153	0,963	0,737	1,218	0,642	4,440
4	Шихта	0,25	0,25	0,25	0,25	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857	0,857	6
	1300	0,318	0,329	0,059	0,209	1,196	1,050	0,915	0,746	0,555	0,895	0,971	5,758
	1350	0,371	0,291	0,053	0,278	0,969	1,146	0,965	0,736	0,561	0,936	0,847	5,848
	1400	0,452	0,305	0,032	0,220	0,628	0,707	0,658	0,349	0,229	0,448	0,424	8,549
5	Шихта	0,25	0,25	0,25	0,25	0,643	0,643	0,643	0,643	0,643	0,643	0,643	7,5
	1300	0,316	0,334	0,073	0,257	0,983	0,751	0,643	0,641	0,387	0,757	0,629	7,230
	1350	0,359	0,327	0,051	0,269	0,581	1,098	0,693	0,644	0,418	0,762	0,668	7,131
	1400	0,375	0,369	0,041	0,224	0,832	1,165	0,788	0,534	0,397	0,749	0,495	7,031
6	Шихта	0,25	0,25	0,25	0,25	0,429	0,429	0,429	0,429	0,429	0,429	0,429	9
	1300	0,294	0,205	0,053	0,323	0,565	0,559	0,445	0,413	0,374	0,534	0,432	8,804
	1350	0,345	0,252	0,094	0,281	0,487	0,517	0,456	0,413	0,295	0,486	0,430	8,943
	1400	0,404	0,410	0,041	0,226	0,726	0,675	0,504	0,400	0,269	0,425	0,429	8,491

По данным, приведенным в таблице 3.10, видно, что повышение температуры термообработки приводит к значительному отклонению от исходной стехиометрии и увеличению среднего размера зерна.

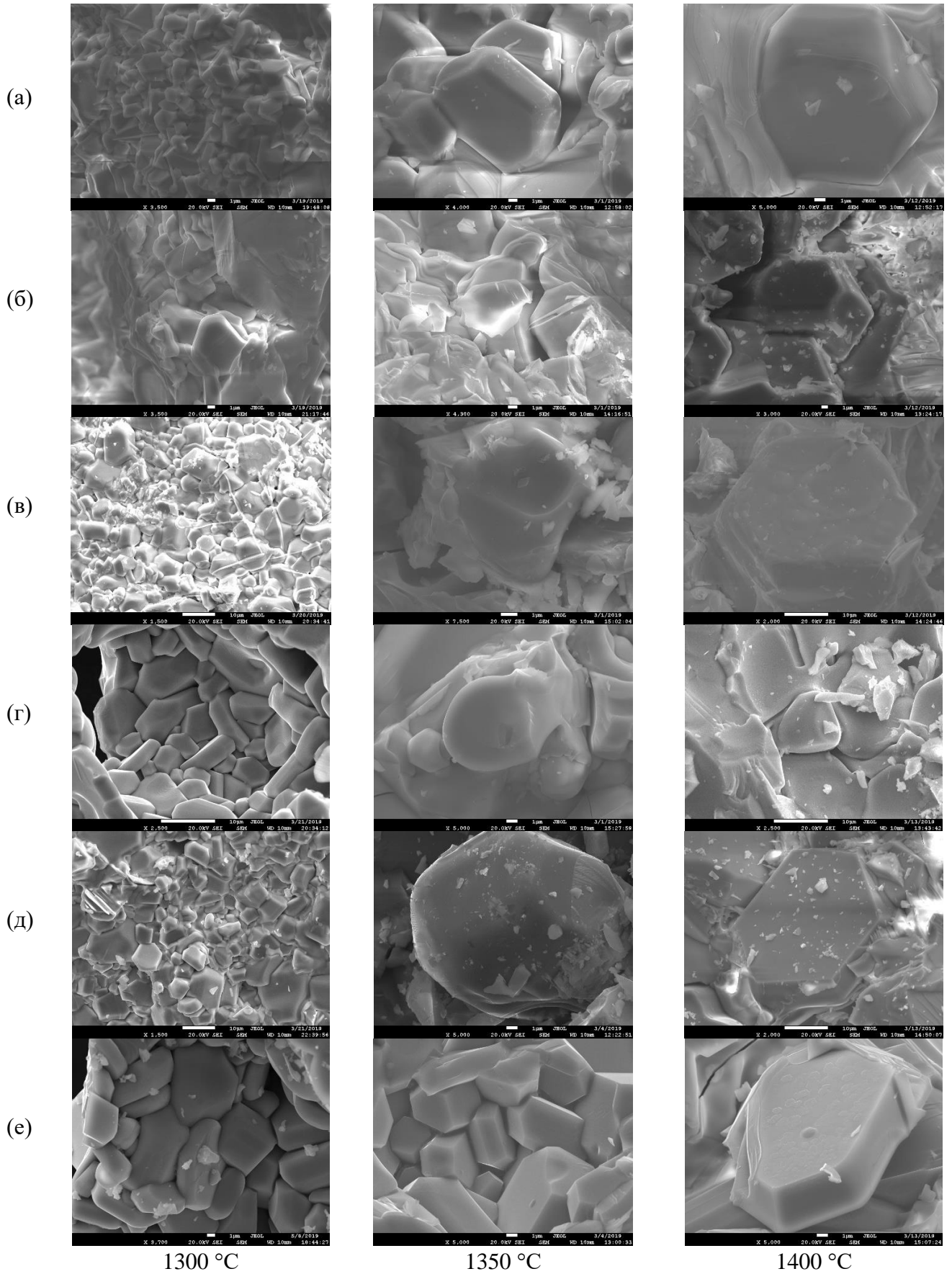


Рисунок 3.44 – Примеры микрофотографий кристаллов, полученных при температурах 1300 °С, 1350 °С и 1400 °С, обнаруживаемых в образцах состава: (а) – 1; (б) – 2; (в) – 3; (г) – 4; (д) – 5; (е) – 6

В таблице 3.11 представлены результаты обработки РСМА гексагональных кристаллов, обнаруживаемых в экспериментальных образцах (концентрации компонентов представлены в форме среднего числа атомов металла, приходящегося на 13 атомов всех металлов, входящих в состав образца) и результаты расчета конфигурационной энтропии смешения. Полужирным шрифтом показаны результаты наиболее близкие к идеальным (из трёх, полученных при разных температурах), а курсивом – наименее близкие. Полученные значения конфигурационной энтропии лежат в пределах от $\sim 1R$ до $\sim 2R$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$, что в сопоставлении с результатами рентгеновской порошковой дифрактометрии и РСМА указывает на то, что стабильную структуру гексаферрита М-типа с многокомпонентной эквимолярной подрешёткой можно получить не только для случаев с высокими (выше $1,5R$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$) значениями конфигурационной энтропии смешения, но и в случае, когда величина этого параметра существенно меньше.

Таблица 3.11 – Результаты обработки РСМА гексагональных кристаллов, обнаруживаемых в экспериментальных образцах, и результаты расчета конфигурационной энтропии смешения, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$

№	Температура, °С	[A]	[B]	[Fe]+[B]	ΔS_{conf_A}	ΔS_{conf_B}	ΔS_{conf}
1	Шихта	1	10,5	12	1,386 R	2,079 R	2,026 R
	1300	1,001	10,871	11,999	1,277 R	2,050 R	1,990 R
	1350	0,980	10,401	12,02	1,156 R	2,070 R	2,001 R
	1400	<i>1,110</i>	<i>9,406</i>	<i>11,89</i>	<i>1,135 R</i>	<i>2,018 R</i>	<i>1,943 R</i>
2	Шихта	1	9	12	1,386 R	2,022 R	1,973 R
	1300	1,007	9,051	11,993	1,219 R	2,006 R	1,945 R
	1350	0,981	9,140	12,019	1,195 R	2,016 R	1,954 R
	1400	<i>1,126</i>	<i>8,254</i>	<i>11,875</i>	<i>0,982 R</i>	<i>1,940 R</i>	<i>1,857 R</i>
3	Шихта	1	7,5	12	1,386 R	1,877 R	1,840 R
	1300	<i>1,113</i>	7,445	<i>11,887</i>	1,236 R	1,862 R	1,809 R
	1350	1,009	7,388	11,991	1,211 R	<i>1,857 R</i>	1,807 R
	1400	1,022	7,538	11,978	<i>1,188 R</i>	1,858 R	<i>1,805 R</i>

№	Температура, °C	[A]	[B]	[Fe]+[B]	$\Delta S_{\text{conf_A}}$	$\Delta S_{\text{conf_B}}$	ΔS_{conf}
4	Шихта	1	6	12	1,386 R	1,666 R	1,644 R
	1300	0,915	6,327	12,085	1,249 R	1,699 R	1,667 R
	1350	0,993	6,159	12,007	1,240 R	1,681 R	1,647 R
	1400	1,010	3,442	11,991	1,163 R	1,141 R	1,143 R
5	Шихта	1	4,5	12	1,386 R	1,391 R	1,391 R
	1300	0,979	4,791	12,021	1,277 R	1,436 R	1,424 R
	1350	1,006	4,864	11,995	1,237 R	1,449 R	1,433 R
	1400	1,009	4,960	11,991	1,200 R	1,460 R	1,440 R
6	Шихта	1	3	12	1,386 R	1,049 R	1,075 R
	1300	0,874	3,322	12,126	1,244 R	1,117 R	1,126 R
	1350	0,973	3,085	12,028	1,302 R	1,065 R	1,083 R
	1400	1,080	3,429	11,92	1,187 R	1,146 R	1,150 R

Результаты порошковой дифрактометрии позволили установить, что все образцы, синтезированные при 1300 °C, а также образцы с индексами железа в диапазоне $1,5 \leq x \leq 3$, полученные при 1350 °C и 1400 °C, не являются однофазными (см. рисунок 3.45). Образцы с индексами железа в диапазоне $4,5 \leq x \leq 9$, синтезированные при 1350 °C и 1400 °C, однофазные (см. рисунок 3.46) и имеют структуру гексаферрита М-типа.

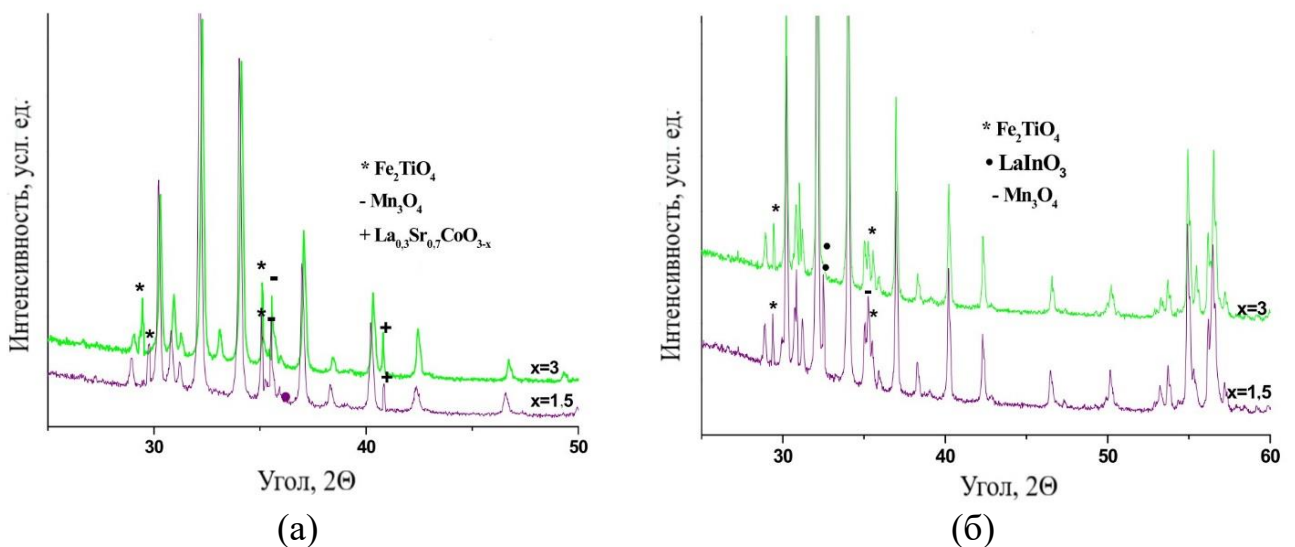


Рисунок 3.45 – Порошковые дифрактограммы многофазных образцов $(\text{Ba,Sr,Ca,La})\text{Fe}_x(\text{Ti,Al,Mn,Co,In,Ga,Cr})_{12-x}\text{O}_{19}$ (где $1,5 \leq x \leq 3$), полученных при 1350 °C (а) и 1400 °C (б) [179]

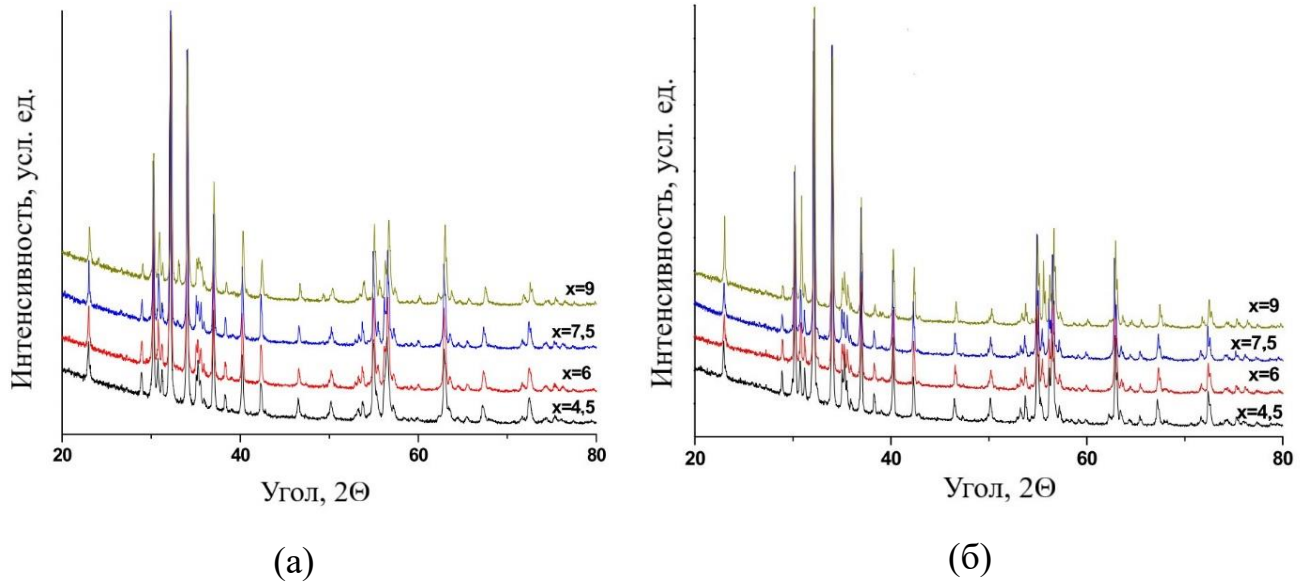
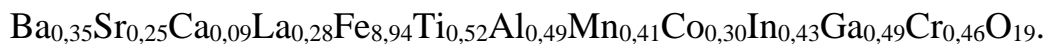
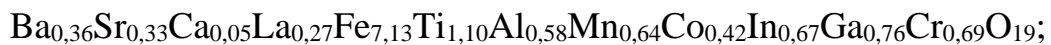
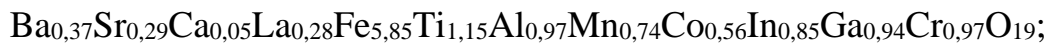
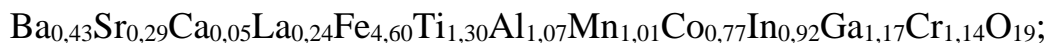
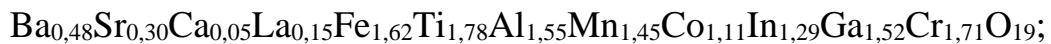


Рисунок 3.46 – Порошковые дифрактограммы однофазных образцов $(\text{Ba,Sr,Ca,La})\text{Fe}_x(\text{Ti,Al,Mn,Co,In,Ga,Cr})_{12-x}\text{O}_{19}$ (где $4,5 \leq x \leq 9$), полученных при 1350 °С (а) и 1400 °С (б) [179]

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что оптимальной температурой для получения высокоэнтропийных кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в данной системе можно считать 1350 °С.

Средний состав высокоэнтропийных фаз в образцах, полученных при температуре 1350 °С, может быть описан формулами:



Таким образом, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--SrO--TiO}_2$ удалось получить однофазные образцы со структурой гексаферрита М-типа с количеством атомов железа на одну формульную единицу от 4,5 до 9, синтезированные при 1350 °С и 1400 °С.

г) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$

Шихту для исследований в данном случае подбирали исходя из формулы: $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{4,8}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}/(0,3\text{BaO}+0,3\text{SrO}+2,4\text{H}_3\text{BO}_3)$.

При исследовании такого состава планировалось изучить возможности использования добавок легкоплавких компонентов (оксида бора и солей, образованных оксидом бора и щелочноземельными элементами) в процессе образования кристаллов высокоэнтропийной фазы. Состав был подобран исходя из предположения, что после разложения борной кислоты (с испарением воды) и реакции оксида бора с оксидами щелочноземельных металлов получится 0,6 моль тетраборатов этих металлов на 1 моль фазы со структурой гексаферрита.

Спекание образцов выполняли при температурах 1200 °С, 1300 °С и 1400 °С. Результаты исследования облика кристаллов в полученных образцах приведены на рисунке 3.47.

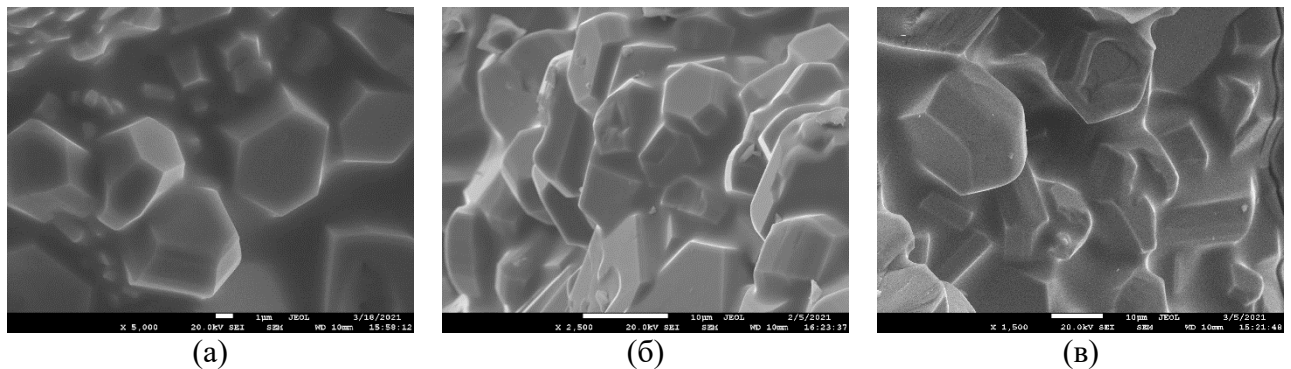


Рисунок 3.47 – Пример микрофотографий образцов, полученных твердофазным спеканием при температурах: (а) 1200 °С; (б) 1300 °С; (в) 1400 °С [189]

Результаты исследования химического состава полученных образцов методом РСМА представлены в таблице 3.12. При анализе результатов, несомненно, следует учитывать как неточности в определении содержания элементов ввиду размера исследуемых кристаллов и особенностей методики исследования, так и возможность присутствия некоторых элементов в составе фазы $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ как в положении «А», так и в положении «В». С учетом этого из представленных в таблице 3.12 данных видно, что соотношение $[\text{B}]/[\text{A}]$ в

гексагональных кристаллах полученных образцов довольно близко к 12. Это соотношение, а также результаты дифрактометрии (рисунок 3.48) свидетельствуют о том, что в данной системе твердофазным синтезом могут получены многокомпонентные кристаллы со структурой гексаферрита М-типа.

Таблица 3.12 – Усредненные результаты исследования методом РСМА некоторых обнаруженных гексагональных кристаллов, ат. %

Ba _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{4,8} Ga _{2,4} In _{2,4} Al _{2,4} O ₁₉ /0,6Ba _{0,5} Sr _{0,5} B ₄ O ₇							
T, °C	[B]				[A]		[B]/[A]
	Al	Fe	Ga	In	Sr	Ba	
1200	19,29	40,13	20,31	12,41	3,19	4,66	12,00
1300	24,91	36,41	17,35	13,04	3,79	4,49	11,07
1400	20,22	38,28	20,09	13,56	3,24	4,61	11,71

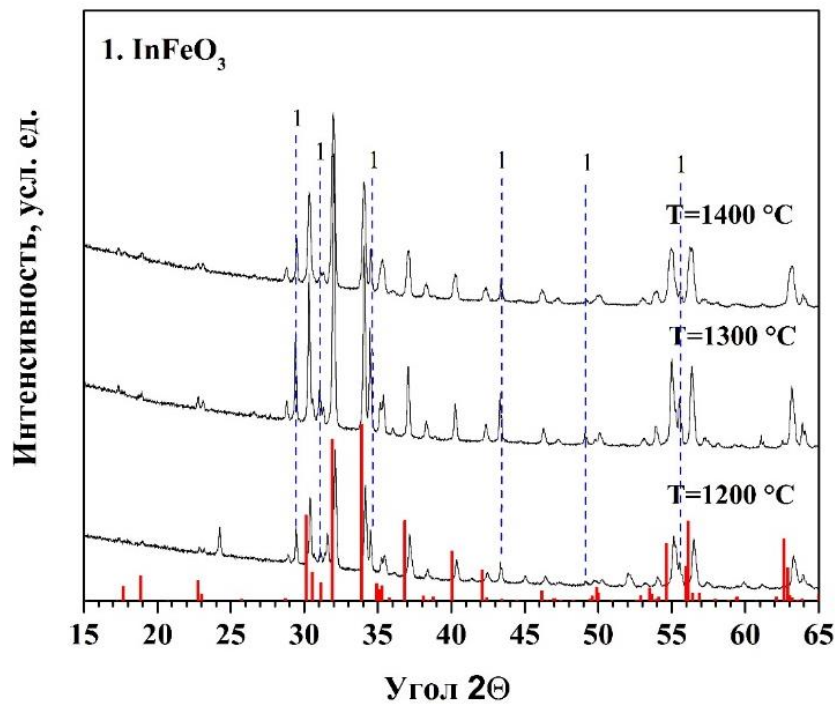


Рисунок 3.48 – Порошковые дифрактограммы образцов целевого состава Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{4,8}Ga_{2,4}In_{2,4}Al_{2,4}O₁₉/0,6Ba_{0,5}Sr_{0,5}B₄O₇, синтезированных при температурах 1200, 1300 и 1400 °C. Сплошными прямыми линиями обозначены литературные данные для BaFe₁₂O₁₉ [190]

В результате исследования данной системы установлено, что использование легкоплавкой добавки в составе шихты на основе оксида бора не привело к

заметному улучшению результатов синтеза кристаллов (а кроме того, образец закономерно оказался загрязненным соединениями бора).

д) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--SrO--NiO--TiO}_2$

Результаты исследования образца целевого состава $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Mn}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ni}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным синтезом при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, позволили установить, что он содержит порядка 80% фазы со структурой гексаферрита М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. По данным PCMA определена формула полученного образца $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{2,9}\text{Al}_{2,5}\text{Mn}_{3,0}\text{Ti}_{1,0}\text{Ni}_{2,9}\text{O}_{19}$ [72].

е) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$

Работы выполняли с образцом, состав которого отражает целевая формула $\text{Ba}_{0,214}\text{Sr}_{0,214}\text{La}_{0,143}\text{Bi}_{0,143}\text{K}_{0,286}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{O}_{19}$.

Изучение морфологического строения полученного образца позволило установить присутствие большого количества слившихся гексагональных кристаллов (рисунок 3.49). По данным изучения химического состава полученного образца посчитана формула, отражающая фактический состав: $\text{Ba}_{0,44}\text{Sr}_{0,33}\text{La}_{0,23}\text{Fe}_{2,7}\text{Al}_{2,7}\text{Cr}_{2,7}\text{Ga}_{2,3}\text{In}_{1,3}\text{O}_{19}$. Отсутствие К и Вi в полученном образце можно объяснить высоким давлением паров их оксидов при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, в результате чего за время спекания их количество значительно уменьшается.

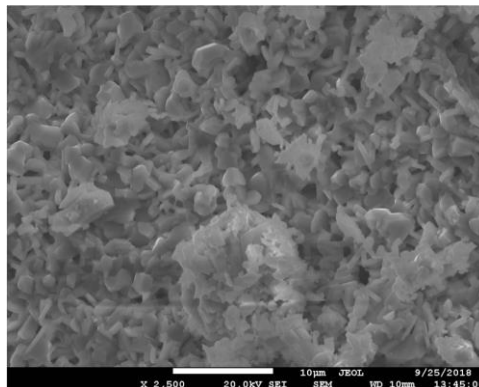


Рисунок 3.49 – Пример микрофотографии образца целевого состава $\text{Ba}_{0,214}\text{Sr}_{0,214}\text{La}_{0,143}\text{Bi}_{0,143}\text{K}_{0,286}\text{Fe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

По данным дифрактометрии полученный образец содержит 64% фазы со структурой гексаферрита М-типа близкой $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 23 % фазы со структурой Fe_3O_4 и 13% фазы со структурой In_2O_3 .

ж) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CuO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--TiO}_2$

Шихта для синтеза образцов в данном случае соответствовала целевой формуле: $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,25}\text{Fe}_6\text{AlTiCrGaInCuO}_{19}$. Получение образцов осуществляли при температурах 1300 °С и 1350 °С. Пример микрофотографий полученных образцов приведен на рисунке 3.50.

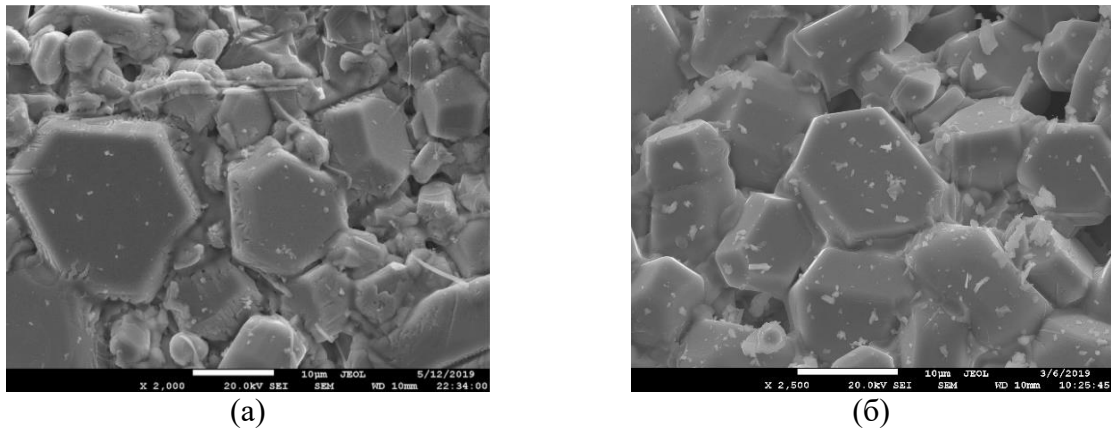


Рисунок 3.50 – Примеры микрофотографий образцов целевого состава $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,25}\text{Fe}_6\text{AlTiCrGaInCuO}_{19}$, полученных твердофазным синтезом при температурах: (а) 1300 °С [73]; (б) 1350 °С

В таблицах 3.13 и 3.14 представлены результаты исследования методом РСМА обнаруживаемых гексагональных кристаллов и результаты обработки полученных данных, а также результаты расчётов конфигурационной энтропии смешения.

Таблица 3.13 – Качественный и средний количественный состав (ат.% от общего количества металла) исследуемых образцов

Т, °С	[Ba]	[Sr]	[Ca]	[La]	[Fe]	[Al]	[Ti]	[Cr]	[Ga]	[In]	[Cu]
1300	2,88	2,83	0,33	2,11	42,55	12,07	8,38	8,17	7,85	6,35	6,49
1350	2,71	2,34	0,49	1,72	44,19	10,17	8,31	8,35	8,49	6,25	6,99

Таблица 3.14 – Качественный и средний количественный состав исследуемых образцов. Среднее число атомов каждого металла, приходящееся на 13 атомов металлов в гексагональных кристаллах. Конфигурационная энтропия смешения, Дж·моль⁻¹·К⁻¹

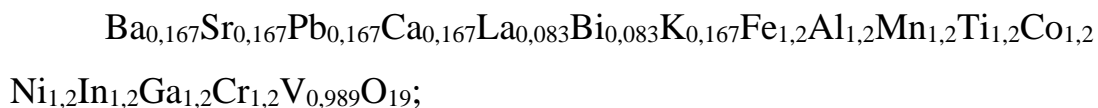
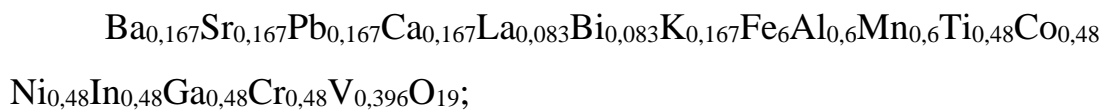
Т, °С	[А]				[В]							$\Delta S_{\text{conf[A]}}$	$\Delta S_{\text{conf[B]}}$	ΔS_{conf}
	[Ba]	[Sr]	[Ca]	[La]	[Fe]	[Al]	[Ti]	[Cr]	[Cu]	[Ga]	[In]			
1300	0,37	0,37	0,04	0,27	5,53	1,57	1,09	1,06	0,84	1,02	0,83	1,215 R	1,639 R	1,604 R
1350	0,35	0,30	0,06	0,22	5,74	1,32	1,08	1,08	0,91	1,10	0,81	1,256 R	1,624 R	1,597 R

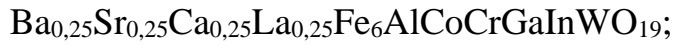
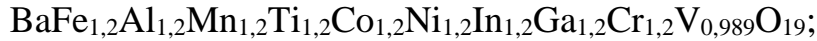
По результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии синтезированные образцы не являются однофазными.

Таким образом, показано, что в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CuO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--TiO}_2$ может быть получена высокоэнтропийная фаза со структурой гексаферрита М-типа, однако в данных условиях синтеза получить однофазный образец для дальнейшего исследования его свойств не удалось. Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента заметная доля кальция не переходит в состав высокоэнтропийной фазы. Также стоит отметить, что содержание меди в составе образовавшихся кристаллов многократно превышает уровни, которые, согласно литературным данным [193–196], достигаются в ходе замещения железа медью в фазе на основе чистого гексаферрита бария.

3.2.4 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с участием элементов, сильно отличающихся по валентности

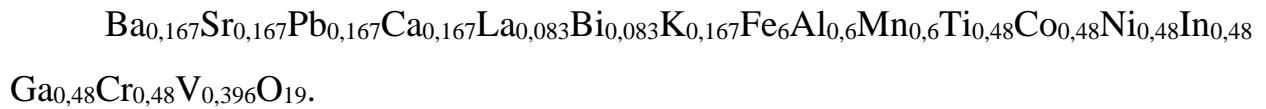
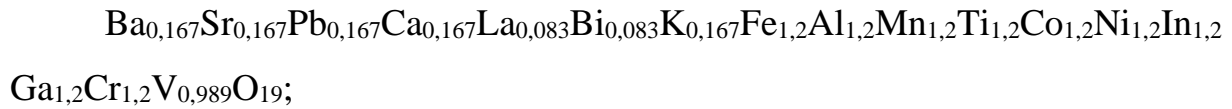
Составы для исследований в данном случае были выбраны в соответствии со следующими целевыми формулами образцов:





а) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--PbO--SrO--TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$

Шихту для синтеза образцов в данной системе подбирали в соответствии с целевыми формулами:



Прекурсоры подрешетки «А» содержат металлы в той же степени окисления, что и в целевой фазе. Для элементов типа «В» использовали некоторые оксиды-прекурсоры со степенью окисления, отличной от формально требуемой +3: TiO_2 , CoO , NiO и V_2O_5 . Наши предыдущие эксперименты и литературные данные [196] подтверждают, что условия синтеза (продолжительность, температура и состав атмосферы) могут вызвать частичное изменение степеней окисления Ti^{+4} , Co^{+2} или V^{+5} в целевых фазах. Ni, скорее всего, останется в степени окисления +2, но присутствие таких атомов, как Ti^{+4} , может компенсировать баланс заряда.

В результате исследования морфологического строения образцов, полученных твердофазным синтезом при 1400 °С, установлено, что они преимущественно содержат кристаллы октаэдрической формы, а также кристаллы, идеальную форму которых определить затруднительно (рисунки 3.51–3.52). В результате исследования фазового состава установлено, что образец с целевой формулой $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}$

$\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$ не является однофазным и содержит 34% фазы со структурой гексаферрита М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 31% фазы со структурой Fe_3O_4 , 20% фазы со структурой $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ и 15% фазы со структурой Fe_2O_3 . Образец с целевой формулой

$\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}$

$\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$ также не является однофазным и содержит только 14% фазы со структурой гексаферрита М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 68% фазы со структурой Fe_3O_4 и 18% фазы со структурой InTiO_3 .

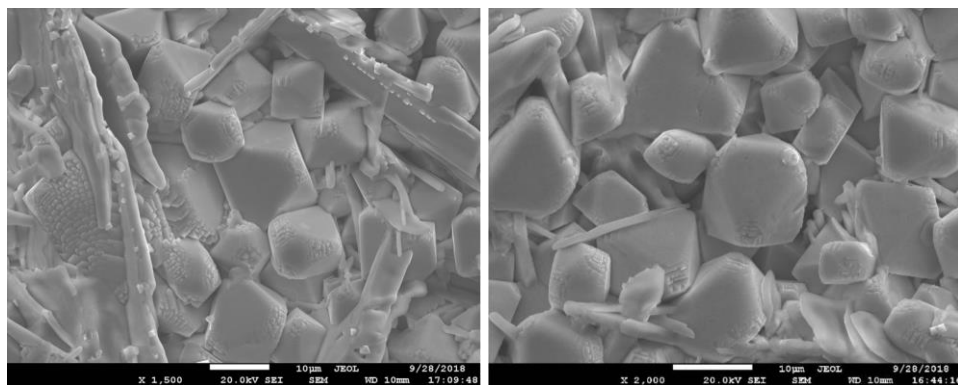


Рисунок 3.51 – Примеры микрофотографий образца целевого состава $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

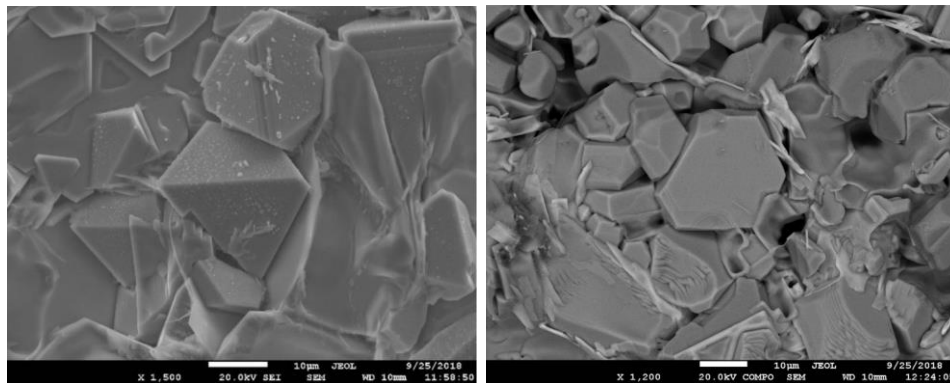


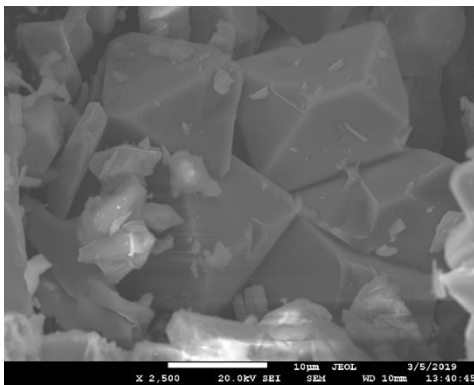
Рисунок 3.52 – Примеры микрофотографий образца целевого состава $\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

Данные проведённых экспериментов показывают, что содержание фазы со структурой гексаферрита уменьшается с увеличением количества и концентрации в составе шихты компонентов, не образующих $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

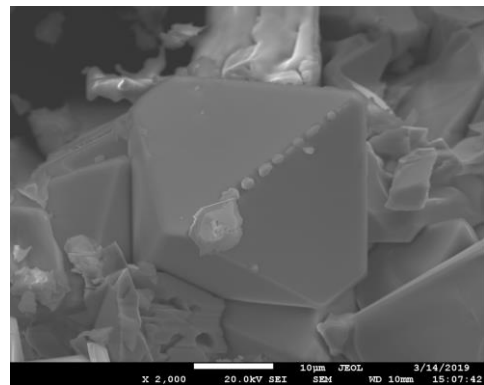
Предположение о возможности образования высокоэнтропийных фаз со структурой гексаферрита М-типа с парами La–К и Bi–К в качестве аналога двухвалентного Ва не подтвердилось и в данном случае. Установлено, что комбинации La и Sr в подрешетке «А» и Al, Ga, In, Ti, Cr, Mn и Co в подрешетке «В» могут замещать Ва и Fe соответственно на уровнях 5–10 ат.%. Ni, Ca и V при выбранных условиях синтеза способны входить в состав высокоэнтропийной фазы в меньшей степени.

б) Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--SrO--TiO}_2\text{--WO}_3\text{--ZnO}$

В результате настоящего исследования установлено, что при твердофазном спекании при температурах 1350–1400 °С в системе, состав которой задавался в соответствии с целевой формулой $\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{W}_2\text{O}_{19}$, кристаллы со структурой гексаферрита М-типа в заметных количествах не образовались. В то же время обнаружено значительное количество октаэдрических кристаллов (примеры на рисунке 3.53) многокомпонентной фазы со структурой шпинели, характеризующейся (судя по концентрациям компонентов) высокими значениями конфигурационной энтропии смешения.



(а)



(б)

Рисунок 3.53 – Примеры микрофотографий октаэдрических кристаллов в образцах с целевой формулой $\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Zn}_{1/3}\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{Ni}_2\text{W}_2\text{O}_{19}$, полученных при температурах: (а) 1350 °С; (б) 1400 °С [191]

По данным РСМА установлено, что состав обнаруженных кристаллов соответствует формуле AB_2O_4 , характерной для шпинелей (при этом к числу элементов А, вероятно, относятся Ni, Cu и Zn, а к числу элементов В – Fe, Mn, Al,

Ti). Последняя колонка таблицы 3.15 показывает, что соотношение элементов [B]/[A] довольно близко к 2.

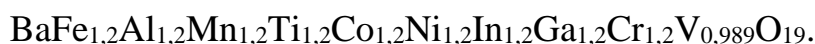
Таблица 3.15 – Средние составы некоторых обнаруженных октаэдрических кристаллов, ат. %

T, °C	[O]	[B]			[A]			[Sr]	[Ba]	[W]	[B]/[A]
		[Al]	[Ti]	[Fe]	[Ni]	[Cu]	[Zn]				
1350	58,770	13,114	2,228	10,190	10,924	2,604	1,772	0,064	0,066	0,268	1,704
1400	54,584	13,480	1,920	12,932	11,690	3,198	1,864	0,018	0,050	0,256	1,772

Установлено, что барий, стронций и вольфрам не входят в полученную фазу со структурой шпинели в заметных количествах.

в) Система Al_2O_3 – BaO – CoO – Cr_2O_3 – Fe_2O_3 – Ga_2O_3 – In_2O_3 – Mn_2O_3 – NiO – TiO_2 – V_2O_5

Шихту для синтеза образцов в данной системе подбирали в соответствии с целевыми формулами:



Как и в предыдущем пункте в качестве источника элементов, образующих подрешётку «B», в данном случае использовали некоторые оксиды-прекурсоры со степенью окисления элементов, отличной от формально требуемой +3: TiO_2 , CoO , NiO и V_2O_5 . Получение образцов осуществляли твердофазным синтезом при температуре 1400 °C.

Исследование морфологического строения полученных образцов позволило установить, что первый образец (рисунок 3.54) преимущественно состоит из кристаллов гексагональной формы, а второй образец (рисунок 3.55) из смеси кристаллов гексагональной и октаэдрической формы.

По результатам дифрактометрии полученных образцов установлено, что образец с целевой формулой $BaFe_6Al_{0,6}Mn_{0,6}Ti_{0,48}Co_{0,48}Ni_{0,48}In_{0,48}Ga_{0,48}Cr_{0,48}V_{0,396}O_{19}$ содержит 77% фазы со структурой гексаферрита М-типа $BaFe_{12}O_{19}$ и 23% фазы со структурой Fe_3O_4 , а образец с формулой

$\text{BaFe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$ содержит 51% фазы со структурой гексаферрита М-типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 46% фазы со структурой Fe_3O_4 и 3% фазы со структурой BaVO_3 .

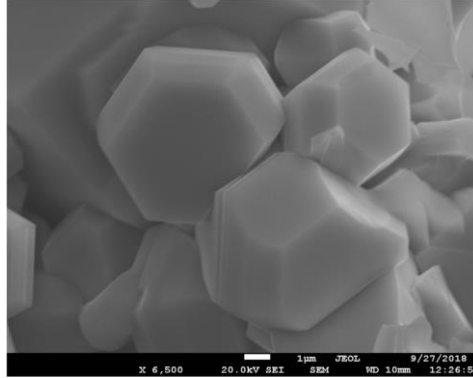


Рисунок 3.54 – Пример микрофотографии образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

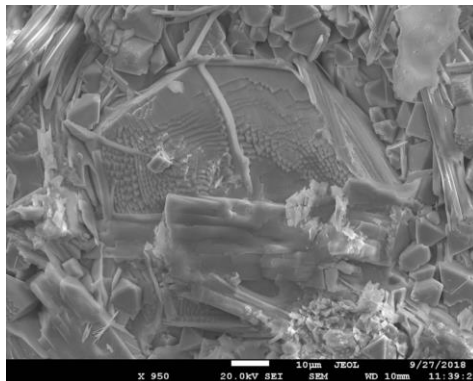


Рисунок 3.55 – Пример микрофотографии образца целевого состава $\text{BaFe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным спеканием [72]

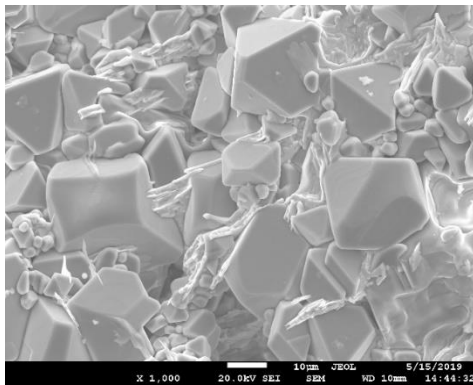
г) Системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--WO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$

Составы для исследований в данном случае были подобраны в соответствии со следующими целевыми формулами ВЭО со структурой гексаферрита М-типа:

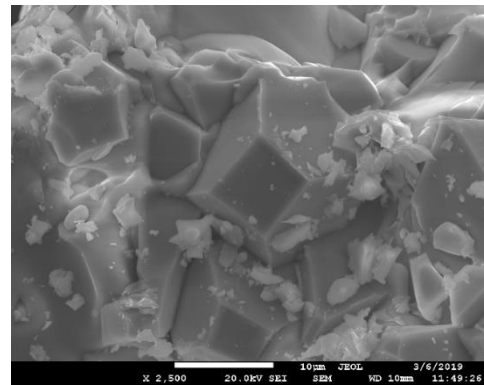


Данные, представленные в таблице 3.16, а также результаты электронно-микроскопического исследования полученных образцов (рисунки 3.56–3.57) и

рентгеновской порошковой дифрактометрии (рисунки 3.58–3.59) свидетельствуют о том, что в исследуемых системах кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в значительных количествах не образуется. В образцах этих систем преобладают октаэдрические кристаллы, в составе которых Ba, Sr, Ca, La, W встречаются в следовых количествах (см. таблицу 3.16). Судя по данным дифрактометрии и химическому составу, октаэдрические кристаллы обладают структурой шпинели и имеют общую формулу $A^{2+}B^{3+}_2O_4$ (см. две последние колонки таблицы 3.17). Ba, Sr, Ca, La и W образуют другие фазы, состоящие, прежде всего (согласно анализу данных дифрактометрии), из вольфраматов щелочноземельных металлов и лантана.

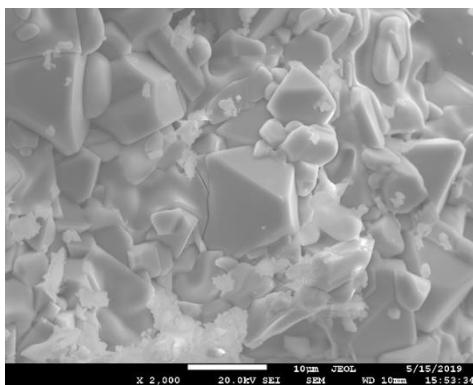


(a)

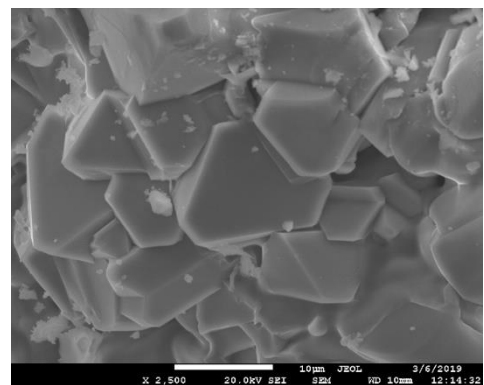


(б)

Рисунок 3.56 – Примеры микрофотографий образцов целевого состава $Ba_{0,25}Sr_{0,25}Ca_{0,25}La_{0,25}Fe_6AlCoCrGaInWO_{19}$, синтезированных при температурах: (а) 1300 °С [73]; (б) 1350 °С



(a)



(б)

Рисунок 3.57 – Примеры микрофотографий образцов целевого состава $BaFe_6AlCoCrGaInWO_{19}$, синтезированных при температурах: (а) 1300 °С; (б) 1350 °С [73]

Таблица 3.16 – Качественный и средний количественный состав исследуемых образцов в ат.% от общего количества металла

№	T, °C	[Ba]	[Sr]	[Ca]	[La]	[Fe]	[Al]	[Cr]	[Co]	[Ga]	[In]	[W]
1	1300	0,09	0,26	0,02	0,05	44,48	11,33	9,60	22,10	9,40	2,15	0,52
	1350	0,19	0,28	0,07	0,07	48,38	9,66	6,02	21,27	10,01	3,28	0,78
2	1300	0,44	–	–	–	35,56	13,08	7,23	19,47	10,63	13,08	0,52
	1350	0,33	–	–	–	47,12	11,17	6,05	20,90	10,68	3,13	0,63

Таблица 3.17 – Качественный и средний количественный состав исследуемых образцов. Среднее число атомов каждого металла, приходящееся на 13 атомов металлов, а также результат расчёта среднего числа атомов металлов и кислорода, приходящегося на 7 атомов в структуре образующихся октаэдрических кристаллов

№	T, °C	[A]				[B]							[A]	[B]	Me _n O _m	
		[Ba]	[Sr]	[Ca]	[La]	[Fe]	[Al]	[Cr]	[Co]	[Ga]	[In]	[W]			n	m
1	1300	0,01	0,03	0,00	0,01	5,78	1,47	1,25	2,87	1,22	0,28	0,07	0,05	12,95	2,89	4,11
	1350	0,02	0,04	0,01	0,01	6,29	1,26	0,78	2,76	1,30	0,43	0,10	0,08	12,92	2,92	4,08
2	1300	0,13	–	–	–	3,80	3,32	0,80	2,47	1,19	1,25	0,04	0,13	12,87	3,19	3,81
	1350	0,04	–	–	–	6,13	1,45	0,79	2,72	1,39	0,41	0,08	0,04	12,96	3,11	3,89

Расчёт значений конфигурационной энтропии смешения, представленных в таблице 3.18 для многокомпонентных шпинелей, выполнен по формулам (2.1) и (2.2), опираясь на результаты расчётов составов подрешёток, образованных A²⁺ и B³⁺, приведённые в той же таблице. Составы подрешёток рассчитаны по данным РСМА исходя из следующих предположений:

- наличие Ba, Sr, Ca, La, W в составе фазы со структурой шпинели не учитывается;
- Al, Cr, Ga, In в образующейся шпинели проявляют степень окисления +3;
- Co в образующейся шпинели проявляет степень окисления +2;
- Соотношение Fe³⁺/ Fe²⁺ таково, чтобы соотношение B³⁺/ A²⁺ было равно 2.

Таблица 3.18 – Качественный и средний количественный состав исследуемых образцов. Атомные доли атомов металлов в подрешётках, образованных трёхзарядными и двухзарядными ионами металлов, а также результаты расчётов конфигурационной энтропии смешения

Номер состава		1		2	
Т, °С		1300	1350	1300	1350
[B ³⁺]	[Al]	0,1716	0,1469	0,1981	0,1692
	[Cr]	0,1454	0,0916	0,1095	0,0916
	[Ga]	0,1423	0,1523	0,161	0,1617
	[In]	0,0326	0,0499	0,1981	0,0474
	[Fe ³⁺]	0,5082	0,5594	0,3334	0,5301
[A ²⁺]	[Co]	0,6693	0,647	0,5897	0,633
	[Fe ²⁺]	0,3307	0,353	0,4103	0,367
$\Delta S_{\text{conf_III}}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		1,316 R	1,262 R	1,544 R	1,295 R
$\Delta S_{\text{conf_II}}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		0,635 R	0,649 R	0,677 R	0,657 R
ΔS_{conf} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		1,089 R	1,058 R	1,255 R	1,083 R

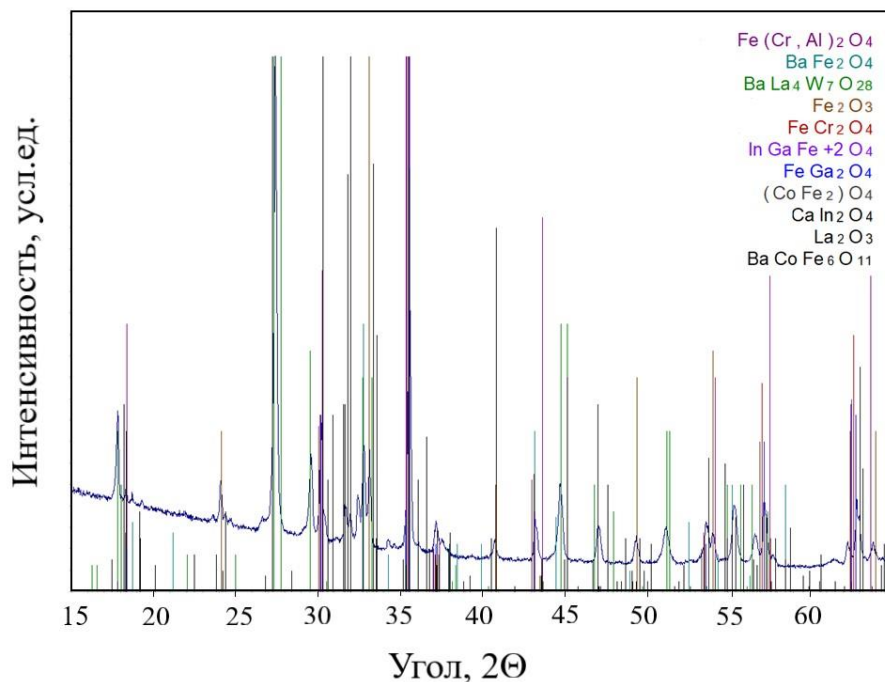


Рисунок 3.58 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,25}\text{Fe}_6\text{AlCoCrGaInWO}_{19}$, синтезированного при температуре 1350 °С

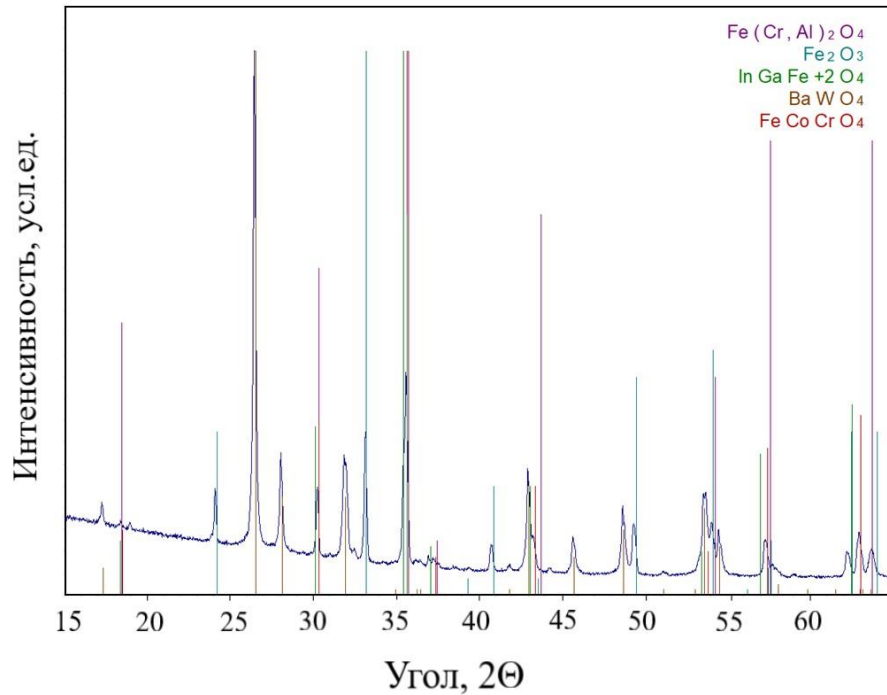
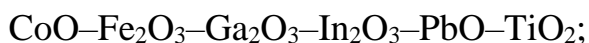
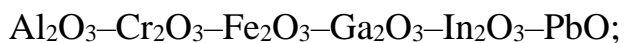


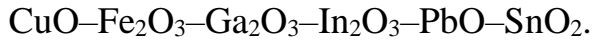
Рисунок 3.59 – Порошковая дифрактограмма образца целевого состава $\text{BaFe}_6\text{AlCoCrGaInWO}_{19}$, синтезированного при температуре $1350\text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, в ходе исследования данных систем обнаружено, что в процессе твердофазного спекания при температурах $1300\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$ кристаллы со структурой гексаферрита М-типа в заметных количествах не образуются. Вместе с тем результатом происходящих процессов становится образование значительного количества октаэдрических кристаллов многокомпонентной фазы со структурой шпинели. При этом Ba, Sr, Ca, La и W не входят в состав этой фазы в заметных количествах. Полученные результаты указывают на возможность синтеза высокоэнтропийных шпинелей на основе системы $\text{Fe}_n\text{O}_m\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--CoO--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$.

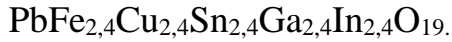
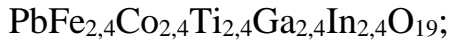
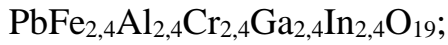
3.2.5 Результаты синтеза многокомпонентных оксидов со структурой гексаферрита с общей формулой $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ с Pb в роли компонента «А»

В данном случае эксперименты были проведены с системами:





Составы для исследований были выбраны в соответствии со следующими целевыми формулами образцов:



Для каждого состава готовили по два образца, отличавшихся временем обработки смеси исходных компонентов в планетарной мельнице. Режим термообработки этих образцов отличается от описанных ранее в этой главе и подробно описан в главе 2.

Результаты изучения фазового состава полученных образцов представлены в таблице 3.19. В этой же таблице представлены величины, характеризующие процесс получения образцов: время обработки смеси исходных веществ в планетарной мельнице и потери масс образцов в процессе обжига. Сопоставление представленных в таблице данных, а также более подробных данных в виде порошковых дифрактограмм (примеры на рисунках 3.60–3.61) для каждого из образцов и электронных изображений (примеры на рисунках 3.62–3.63) материала полученных образцов, позволяет прийти к следующим заключениям.

Таблица 3.19 – Фазовые составы полученных образцов с общей формулой $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ с Pb в роли компонента «А»

Целевой состав фаз со структурой магнетоплюмбита	Время обработки в мельнице, ч	Потеря массы в процессе синтеза, %	Состав согласно дифрактометрии (наиболее близкие структуры)
$\text{PbFe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$	10	11	$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$
	5	1	
$\text{PbFe}_{2,4}\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$	10	3	$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{Pb}_2\text{O}_3(?)$
	5	4,5	
$\text{PbFe}_{2,4}\text{Cu}_{2,4}\text{Sn}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$	10	3	$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19} + \text{GaInO}_3 +$ $+ \text{SnO}_2 + \text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$
	5	7,5	

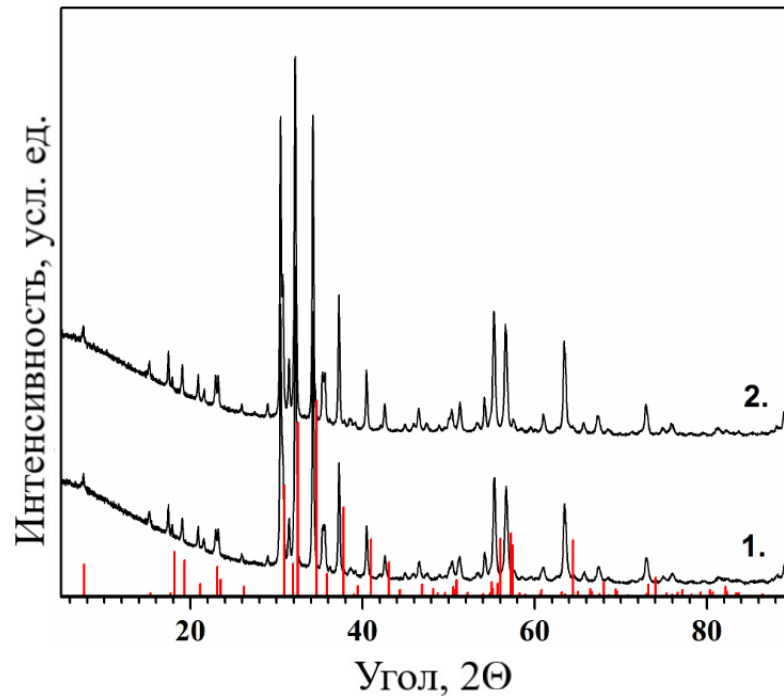


Рисунок 3.60 – Порошковые дифрактограммы образца целевого состава $\text{PbFe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$. 1 – образец после 5 часов обработки в мельнице, 2 – после 10 часов обработки. Сплошными прямыми линиями обозначены литературные данные для $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ [197]

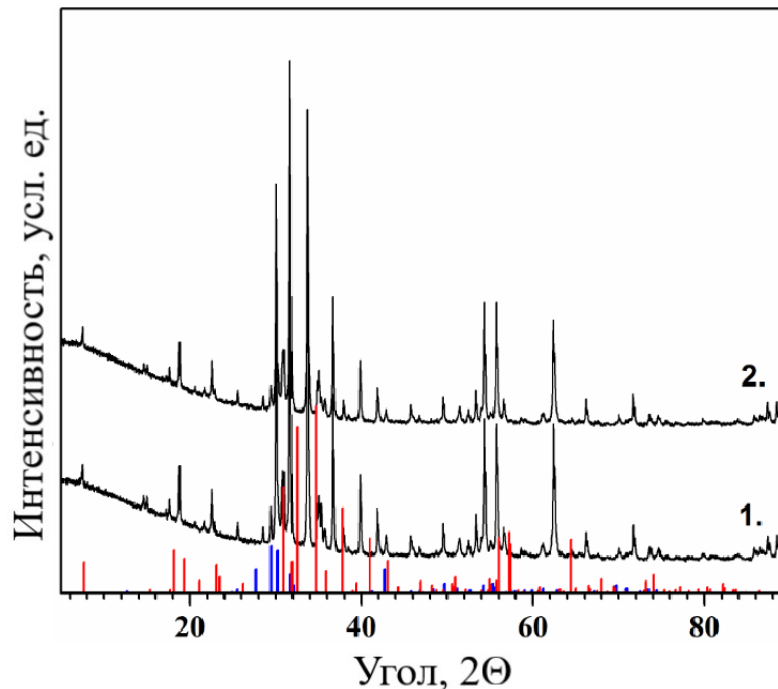


Рисунок 3.61 – Порошковые дифрактограммы образца целевого состава $\text{PbFe}_{2,4}\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$. 1 – образец после 5 часов обработки в мельнице, 2 – после 10 часов обработки. Красными сплошными линиями обозначены литературные данные для $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ [197]; синими – для Pb_2O_3 [198]

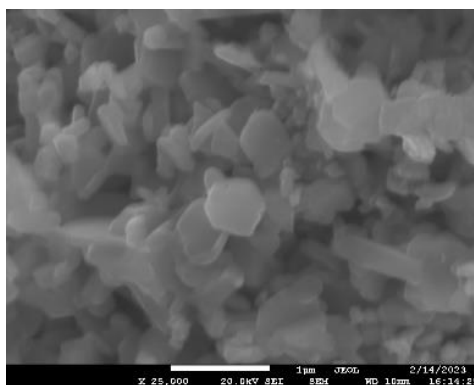


Рисунок 3.62 – Микрофотография образца целевого состава $\text{PbFe}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного после 5 часов обработки в мельнице

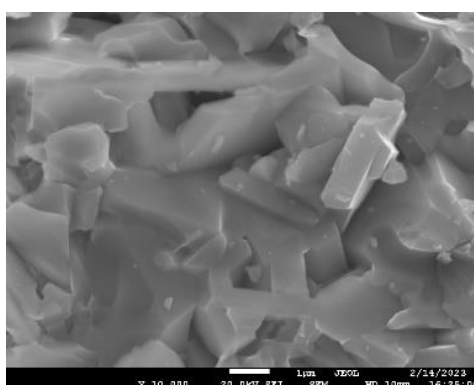


Рисунок 3.63 – Микрофотография образца целевого состава $\text{PbFe}_{2,4}\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$, полученного после 10 часов обработки в мельнице

Во всех случаях в составе полученных образцов наблюдается наличие больших количеств оксидных фаз со структурой магнетоплюмбита. Размеры кристаллов этих фаз существенно меньше, чем обычные размеры таких кристаллов, полученных при более высоких температурах.

Для системы, состав которой отражает формула $\text{PbFe}_{2,4}\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$, получены образцы с преобладанием высокоэнтропийной фазы со структурой магнетоплюмбита, однако присутствует и небольшое количество примеси. Сопоставление данных рисунка 3.61 с имеющимися данными о рентгенограммах соединений, которые могут образовываться из элементов, входящих в состав формулы $\text{PbFe}_{2,4}\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$, позволяет предположить, что примесью является Pb_2O_3 . Это, однако, противоречит согласующимся с обнаруживаемой потерей массы, представлениям о том, что в процессе термообработки образцы теряют PbO , а также данным электронно-микроскопического исследования,

которое не позволило обнаружить частиц Pb_2O_3 .

Наблюдается корреляция между величиной потерь массы образца при его прокаливании и фазовой чистотой полученных образцов. Для образцов состава $\text{PbFe}_{2,4}\text{Cu}_{2,4}\text{Sn}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{O}_{19}$, получение которых сопровождалось максимальными потерями, для превращения всего вещества в оксидную фазу со структурой магнетоплюмбита, очевидно, не хватило PbO . Такая ситуация могла сложиться по трём причинам.

1. Оксид с заданной структурой магнетоплюмбита не мог образоваться.
2. Оксиды с заданной структурой магнетоплюмбита не успели образоваться за время термообработки, что облегчило процесс испарения несвязанного PbO .
3. Полученная фаза оказалась недостаточно стойкой к использованным температурам и частично диссоциировала с испарением PbO . В этом случае процесс синтеза, вероятно, был бы более успешен при сокращении времени термообработки.

Влияние различий в продолжительности высокоэнергетической механической обработки изученных образцов в изученном интервале на ход синтеза и его результаты не очевидно. Судя по результатам рентгеновской порошковой дифрактометрии (на рисунках 3.60–3.61 представлены результаты для двух составов, однако для третьего наблюдается подобная в этом смысле картина) увеличение времени обработки с 5 до 10 часов практически не сказывается на результатах синтеза. То же самое можно сказать, сравнивая потери массы образцов. Отсутствует однозначная зависимость между временем помола и потерей массы.

Имеющиеся данные (как полученные в ходе исследования, так и литературные данные о свойствах участвующих в реализующихся процессах веществ) позволяют предположить, что механизм синтеза включает в себя подплавление микрочастиц PbO в исходной смеси и растворение других оксидов в жидкой фазе с образованием частиц оксида (в том числе многокомпонентного) со структурой магнетоплюмбита.

3.3 Параметры элементарной ячейки⁴ некоторых полученных высокоэнтропийных фаз

Индексирование пиков рентгеновской дифракции для полученных однофазных образцов позволило определить параметры их элементарной ячейки. В таблице 3.20 представлены результаты расчета параметров элементарной ячейки ряда полученных однофазных образцов. Также определена пространственная группа синтезированных образцов: $R\bar{3}m$, соответствующая структуре гексаферрита М-типа.

Таблица 3.20 – Параметры элементарной ячейки $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$, $PbFe_{12}O_{19}$ и некоторых из полученных образцов

Формула	a, Å	c, Å	V, Å ³	In	V>V(AFe ₁₂ O ₁₉)
BaFe₁₂O₁₉ [199]*	5,8930	23,1940	697,500		
BaFe _{5,9} Ti _{1,21} Co _{1,15} Ga _{1,25} In _{1,17} Cr _{1,22} O ₁₉ [183]	5,9253	23,5257	715,320	+	+
BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73]	5,8952	23,2970	701,160	+	+
BaFe _{5,84} Ga _{6,19} O ₁₉ [171]	5,8515	23,1460	686,330		
BaFe _{6,26} Al _{2,27} Cr _{3,47} O ₁₉ [171]	5,8077	22,8396	667,150		
BaFe _{6,11} Al _{1,56} Gr _{2,17} Ga _{2,16} O ₁₉ [171]	5,8148	22,9660	672,470		
BaFe _{6,19} Al _{1,25} Cr _{1,57} Ga _{1,74} In _{1,26} O ₁₉ [171]	5,8884	23,3191	700,230	+	+
SrFe₁₂O₁₉ [197]*	5,7800	22,9800	664,800		
SrFe _{6,05} Ga _{5,95} O ₁₉ [180]	5,8433	22,9735	679,319		+
SrFe _{6,37} Al _{2,21} Cr _{3,42} O ₁₉ [180]	5,7934	22,6617	658,708		
SrFe _{6,23} Al _{1,40} Cr _{2,22} Ga _{2,15} O ₁₉ [180]	5,8080	22,8047	666,199		+
SrFe _{6,30} Al _{1,18} Cr _{1,53} Ga _{2,15} In _{1,17} O ₁₉ [180]	5,8856	23,1381	694,128	+	+
SrFe _{6,29} Al _{1,12} Cr _{1,16} Ga _{1,34} In _{0,92} Co _{1,16} O ₁₉ [180]	5,8818	23,0453	690,462	+	+
SrFe _{4,25} Al _{3,15} Cr _{4,60} O ₁₉ [180]	5,7630	22,5365	648,211		
PbFe₁₂O₁₉ [197]*	5,7800	23,0900	668,052		
PbFe _{2,4} Al _{2,6} Cr _{2,5} Ga _{2,3} In _{2,2} O ₁₉ , 5 ч помола	5,8580	23,2270	690,400	+	+
PbFe _{2,4} Al _{2,6} Cr _{2,5} Ga _{2,3} In _{2,2} O ₁₉ , 10 ч помола	5,8630	23,2720	692,800	+	+

* – данные других авторов

Из таблицы 3.20 видно, что параметры элементарной ячейки полученных образцов разнонаправленно отличаются от параметров $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ и $PbFe_{12}O_{19}$.

⁴ Ведущая роль в определении параметров элементарной ячейки синтезированных фаз со структурой гексаферрита М-типа принадлежит к.ф.-м.н. Живулину В.Е.

Анализируя представленные результаты можно заметить, что включение в достаточном количестве в состав изученных структур ионов индия с существенно большим радиусом ($r(\text{In}^{3+}) = 79 \text{ pm}$ [200]), чем радиус 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 (достаточно наглядно это демонстрируют две последние колонки таблицы 3.20). Этот эффект не может быть полностью скомпенсирован за счёт присутствия ионов меньшего, чем у железа размера ($r(\text{Al}^{3+}) = 53,5 \text{ pm}$; $r(\text{Ti}^{4+}) = 60,5 \text{ pm}$; $r(\text{Cr}^{3+}) = 61,5 \text{ pm}$; $r(\text{Ga}^{3+}) = 62 \text{ pm}$ и пр.).

3.4 Изучение влияния различных характеристик оксидных систем на результативность синтеза стабильных фаз со структурой гексаферрита М-типа

Как уже говорилось ранее, интерес к ВЭО со структурой гексаферрита М-типа связан с тем, что существуют сферы применения, для которых желательно получение керамики с такой структурой и высокой (до 50 и более ат. %) степенью замещения атомов железа атомами других элементов. Получение таких структур с одним легирующим элементом осуществимо не для всех возможных допантов. Однако увеличение их числа (сопровождающееся формальным увеличением конфигурационной энтропии смешения подрешётки, образованной ионами железа) должно способствовать стабилизации полученных структур. Исследование эффектов, связанных с увеличением энтропии смешения в таких структурах, а также изучение влияния других факторов, которые могут влиять на стабилизацию полизамещённых гексаферритов, представляет интерес как с точки зрения теории, так и с точки зрения прикладных разработок в области создания новых магнитных материалов.

Для экспериментального исследования был получен (методом твердофазного синтеза) ряд образцов систем, в которых можно ожидать

образование оксидной фазы со структурой гексаферрита бария, с постоянным содержанием железа (50%) и постепенным увеличением количества замещающих катионов, таких как Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} , доля которых в твердых растворах не превышала 50%. В таблице 3.21 представлены составы исходной смеси образцов и результаты расчета конфигурационной энтропии смешения в подрешетке «В».

Таблица 3.21 – Составы (мас.%) исходной смеси и рассчитанная конфигурационная энтропия смешения, Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [171]

№	Химическая формула	Массовый процент исходных компонентов, %						$\Delta S_{conf}/R$	Однофазный образец
		BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	In ₂ O ₃		
1	BaFe ₆ Al ₆ O ₁₉	20,09	48,77	31,14	–	–	–	0,693147	–
2	BaFe ₆ Cr ₆ O ₁₉	17,43	42,31	–	40,27	–	–	0,693147	–
3	BaFe ₆ Ga ₆ O ₁₉	15,93	38,67	–	–	45,39	–	0,693147	+
4	BaFe ₆ Al ₃ Cr ₃ O ₁₉	18,66	45,31	14,46	21,56	–	–	1,039721	+
5	BaFe ₆ Al ₂ Cr ₂ Ga ₂ O ₁₉	17,66	42,86	9,12	13,60	1,04	–	1,242453	+
6	BaFe ₆ Al _{1,5} Cr _{1,5} Ga _{1,5} In _{1,5} O ₁₉	16,40	39,80	6,35	9,47	16,30	11,68	1,386294	+

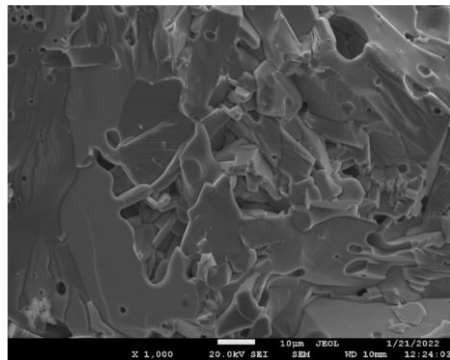
Также был синтезирован ряд образцов систем, в которых можно ожидать образование оксидной фазы со структурой гексаферрита стронция. В трёх первых образцах половина атомов железа в гексаферрите стронция должна быть замещена атомами одного элемента (Al^{3+} или Cr^{3+} или Ga^{3+}). В образцах с 4 по 7 должна сохраняться половина атомов железа, а другая половина позиций занимает атомами двух, трех, четырех и пяти других элементов соответственно в равных между собою количествах. В образцах с 8 по 11 число элементов, занимающих позиции железа в гексаферрите стронция, возрастает от 3 до 6 и при этом в каждом образце эти элементы (включая железо) присутствуют в равных долях (см. таблицу 3.22).

В таблице 3.21 в последней колонке знаком «+» отмечены полученные однофазные образцы со структурой гексаферрита М-типа. Другие образцы по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии состоят более чем из одной фазы. Наряду с многокомпонентной фазой со структурой гексаферрита М-типа (94–96 масс. %) в их составе присутствуют другие оксидные фазы. Аналогичная информация об образцах со стронцием представлена в таблице 3.23.

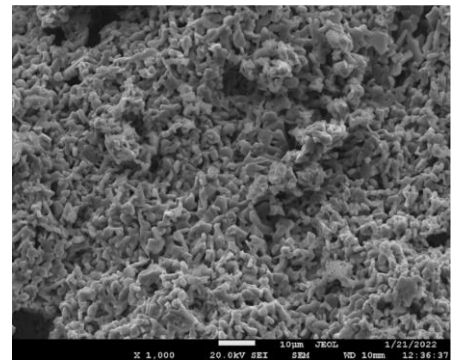
Таблица 3.22 – Составы (мас.%) исходной смеси и рассчитанная конфигурационная энтропия смешения, Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [180]

№	Химическая формула	Массовый процент исходных компонентов, %							$\Delta S_{\text{conf_B/R}}$
		SrCO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	In ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	CoO	
1	SrFe ₆ Al ₆ O ₁₉	15,83	51,37	32,80	–	–	–	–	0,693147
2	SrFe ₆ Cr ₆ O ₁₉	13,64	44,25	–	42,12	–	–	–	0,693147
3	SrFe ₆ Ga ₆ O ₁₉	12,42	40,29	–	–	–	47,29	–	0,693147
4	SrFe ₆ Al ₃ Cr ₃ O ₁₉	14,65	47,54	15,18	22,63	–	–	–	1,039721
5	SrFe ₆ Al ₂ Cr ₂ Ga ₂ O ₁₉	13,82	44,85	9,55	14,23	–	17,55	–	1,242453
6	SrFe ₆ Al _{1,5} Cr _{1,5} In _{1,5} Ga _{1,5} O ₁₉	12,79	41,52	6,63	9,88	17,00	12,18	–	1,386294
7	SrFe ₆ Al _{1,2} Cr _{1,2} In _{1,2} Ga _{1,2} Co _{1,2} O ₁₉	12,97	42,08	5,37	8,01	13,79	9,88	7,90	1,497866
8	SrFe ₄ Al ₄ Cr ₄ O ₁₉	15,14	32,76	20,92	31,18	–	–	–	1,098612
9	SrFe ₃ Al ₃ Cr ₃ Ga ₃ O ₁₉	14,07	22,83	14,58	21,73	–	26,80	–	1,386294
10	SrFe _{2,4} Al _{2,4} Cr _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} O ₁₉	12,48	16,20	10,34	15,42	26,54	19,02	–	1,609438
11	SrFe ₂ Al ₂ Cr ₂ In ₂ Ga ₂ Co ₂ O ₁₉	12,72	13,76	8,79	13,10	22,55	16,16	12,92	1,791759

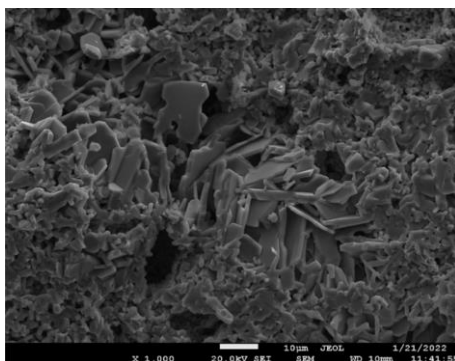
Морфология поверхности синтезированных образцов, полученная с помощью СЭМ, представлена на рисунках 3.64–3.65. На представленных изображениях отчетливо видны кристаллы, имеющие естественную огранку, характерную для гексаферрита.



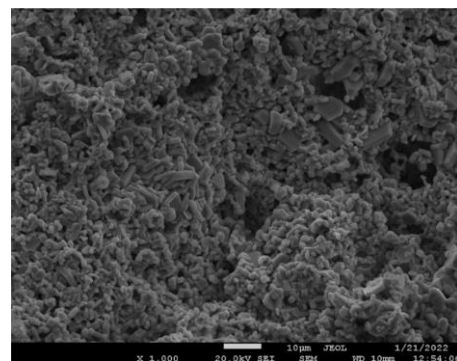
(a)



(б)



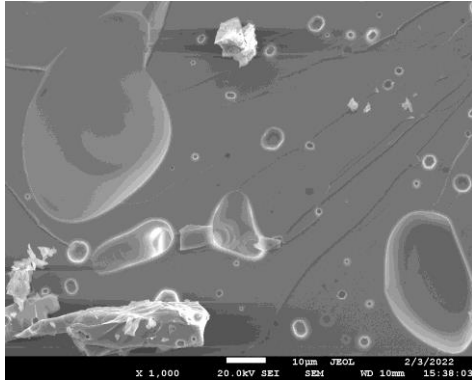
(в)



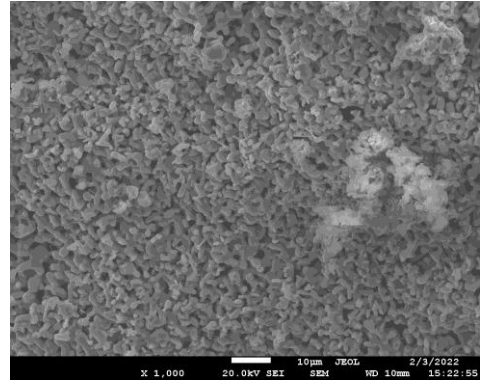
(г)

Рисунок 3.64 – Примеры микрофотографий полученных образцов состава: (а) BaFe_{5,84}Ga_{6,19}O₁₉, (б) BaFe_{6,26}Al_{2,27}Cr_{3,47}O₁₉, (в) BaFe_{6,11}Al_{1,56}Cr_{2,17}Ga_{2,16}O₁₉, (г) BaFe_{6,19}Al_{1,25}Cr_{1,57}Ga_{1,74}In_{1,26}O₁₉ [171]

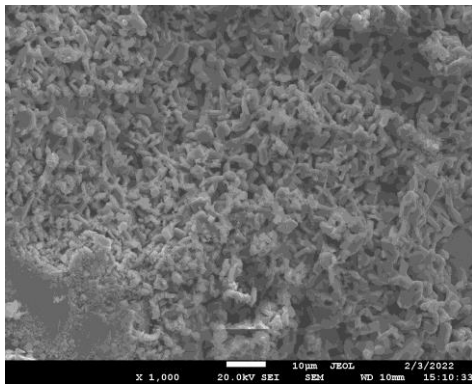
Морфология поверхности образцов составов $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$ (рисунок 3.64а) и $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$ (рисунок 3.65а) отличается от остальных образцов. Объем образцов представляет из себя плотную массу, не имеющую выраженных микрокристаллов.



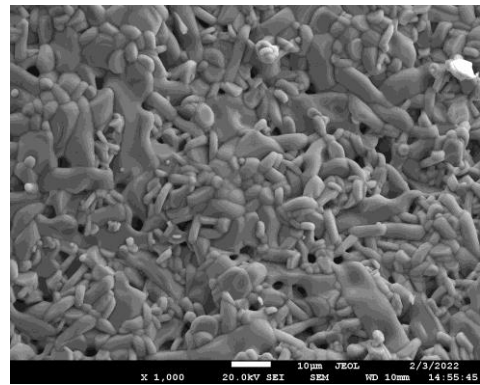
(а)



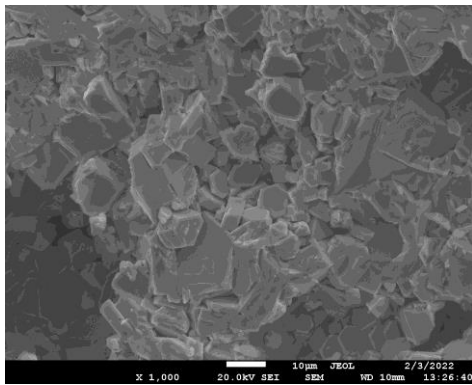
(б)



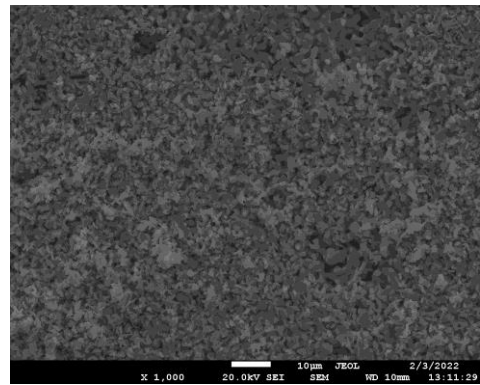
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 3.65 – Примеры микрофотографий полученных образцов состава: (а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; (б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; (в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; (г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; (д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; (е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$ [180]

Элементный состав полученных образцов, определенный с помощью РСМА, позволил рассчитать формулы синтезированных однофазных образцов. В первой серии экспериментов: $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{6,11}\text{Al}_{1,56}\text{Cr}_{2,17}\text{Ga}_{2,16}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{6,19}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{1,57}\text{Ga}_{1,74}\text{In}_{1,26}\text{O}_{19}$. Во второй серии экспериментов: $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$. Видно, что элементный состав полученных образцов хорошо соответствует изначально заданному составу.

На рисунках 3.66–3.67 представлены дифрактограммы однофазных образцов.

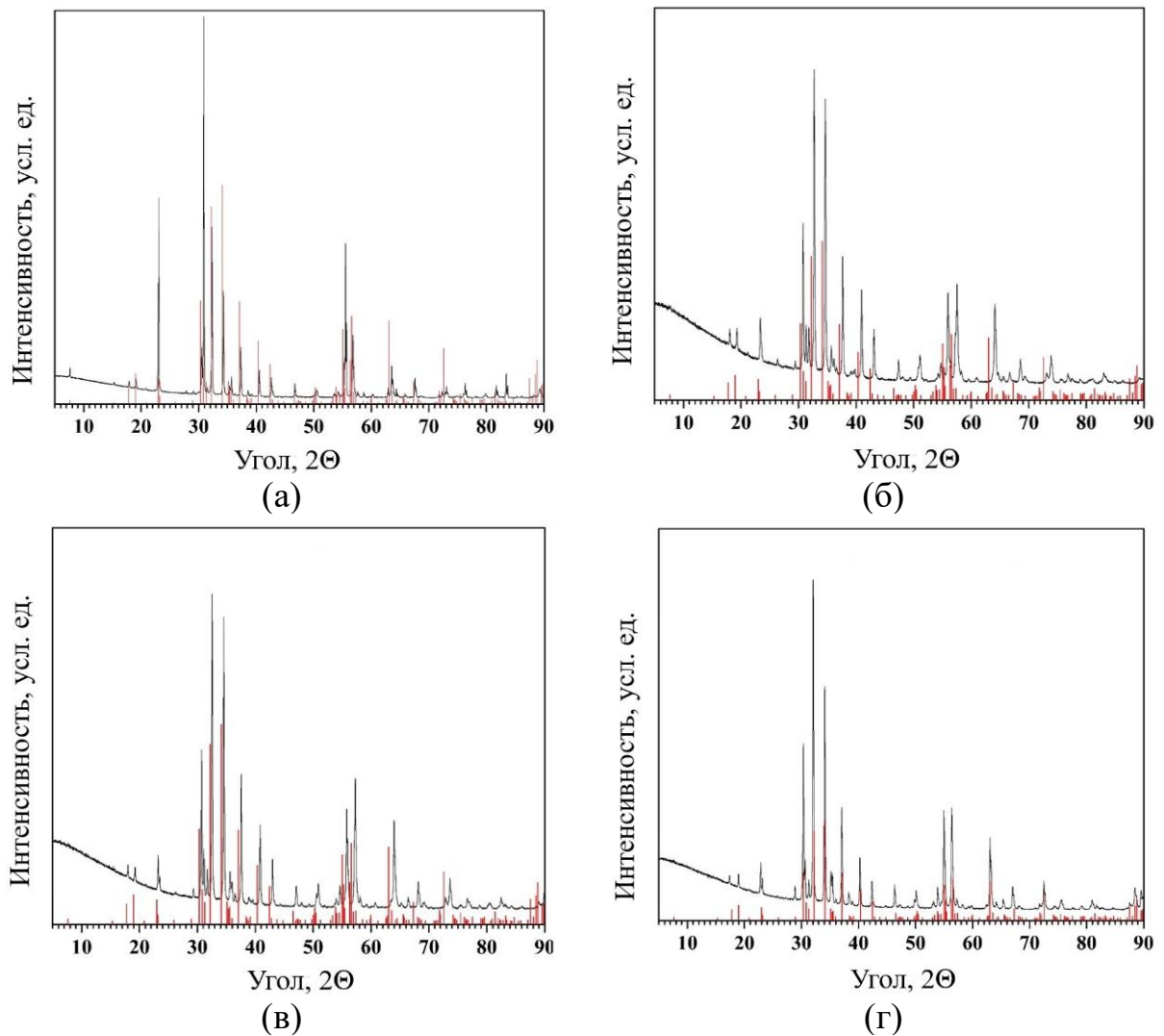


Рисунок 3.66 – Порошковые дифрактограммы образцов: (а) $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$; (б) $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$; (в) $\text{BaFe}_{6,11}\text{Al}_{1,56}\text{Cr}_{2,17}\text{Ga}_{2,16}\text{O}_{19}$; (г) $\text{BaFe}_{6,19}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{1,57}\text{Ga}_{1,74}\text{In}_{1,26}\text{O}_{19}$. Сплошными прямыми линиями обозначены литературные данные для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [190]

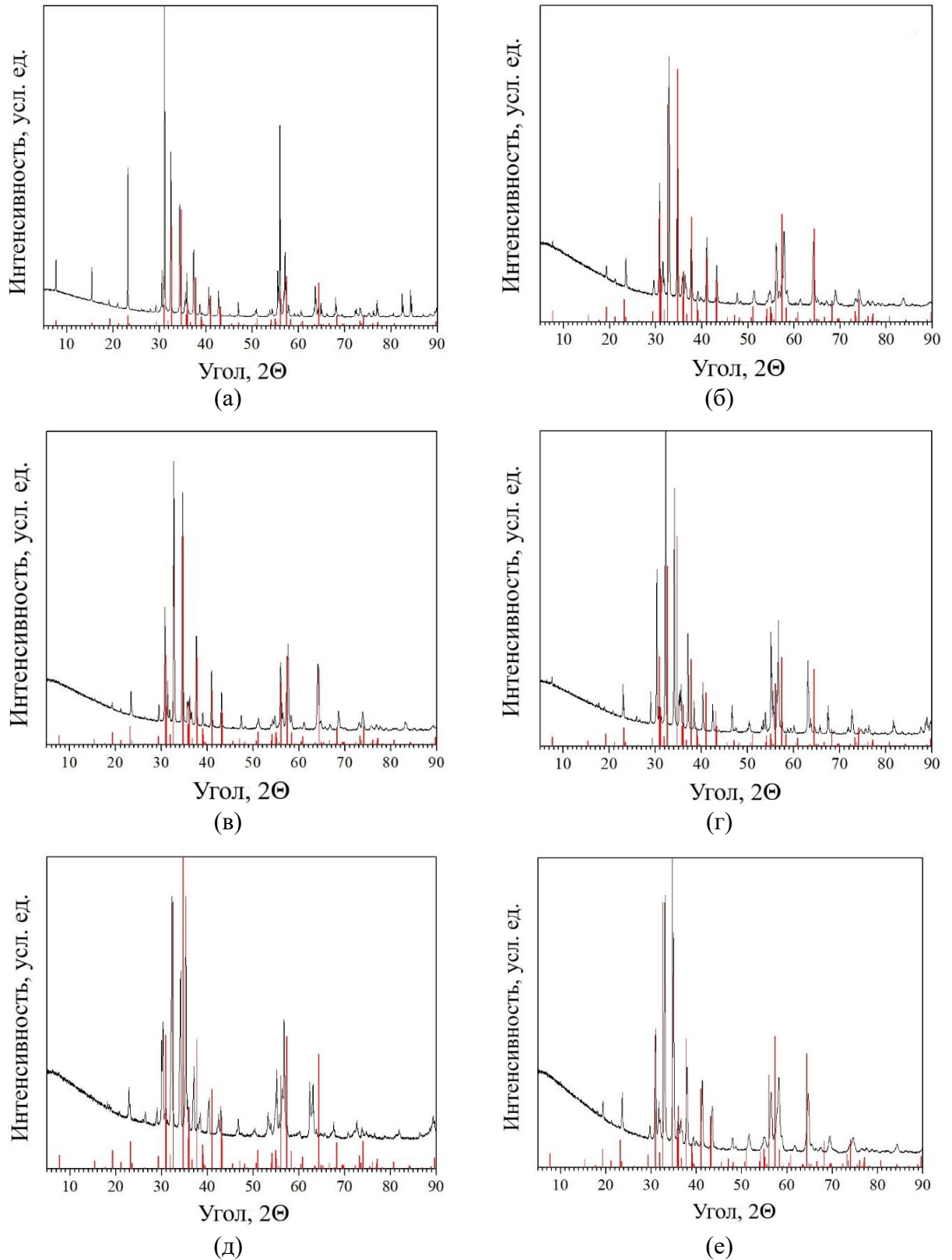


Рисунок 3.67 – Порошковые диффрактограммы образцов: (а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; (б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; (в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; (г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; (д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; (е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$. Сплошными прямыми линиями обозначены литературные данные для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [201]

В таблице 3.23 представлены результаты сопоставления данных о результатах синтеза образцов 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.

Таблица 3.23 – Результаты сопоставления данных о результатах синтеза образцов со значениями конфигурационной энтропии смешения и средневзвешенными радиусами ионов [180]

Влияние конфигурационной энтропии смешения			Влияние радиуса ионов (По литературным данным* для Fe ³⁺ радиус 64,5 pm)		
№	Состав	S_{conf_B} / R	№	Состав	Средневзвешенный радиус ионов (3+), pm
1	SrFe ₆ Al ₆ O ₁₉	0,693147	1	SrFe ₆ Al ₆ O ₁₉	58,75
2	SrFe ₆ Cr ₆ O ₁₉	0,693147	2	SrFe ₆ Cr ₆ O ₁₉	58,5
3	SrFe₆Ga₆O₁₉	0,693147	8	SrFe₄Al₄Cr₄O₁₉	59,667
4	SrFe₆Al₃Cr₃O₁₉	1,039721	9	SrFe ₃ Al ₃ Cr ₃ Ga ₃ O ₁₉	60,25
8	SrFe₄Al₄Cr₄O₁₉	1,098612	4	SrFe₆Al₃Cr₃O₁₉	60,875
5	SrFe₆Al₂Cr₂Ga₂O₁₉	1,242453	5	SrFe₆Al₂Cr₂Ga₂O₁₉	61,667
6	SrFe₆Al_{1,5}Cr_{1,5}In_{1,5}Ga_{1,5}O₁₉	1,386294	3	SrFe₆Ga₆O₁₉	63,25
9	SrFe ₃ Al ₃ Cr ₃ Ga ₃ O ₁₉	1,386294	11	SrFe ₂ Al ₂ Cr ₂ In ₂ Ga ₂ Co ₂ O ₁₉	63,5
7	SrFe₆Al_{1,2}Cr_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Co_{1,2}O₁₉	1,497866	7	SrFe₆Al_{1,2}Cr_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Co_{1,2}O₁₉	63,9
10	SrFe _{2,4} Al _{2,4} Cr _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} O ₁₉	1,609438	10	SrFe _{2,4} Al _{2,4} Cr _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} O ₁₉	64
11	SrFe ₂ Al ₂ Cr ₂ In ₂ Ga ₂ Co ₂ O ₁₉	1,791759	6	SrFe₆Al_{1,5}Cr_{1,5}In_{1,5}Ga_{1,5}O₁₉	64,1875

В результате анализа результатов совокупности проведенных исследований установлено, что стабильную структуру гексаферрита М-типа с многокомпонентной эквимольной подрешёткой можно получить не только для случаев с высокими (выше 1,5R Дж·моль⁻¹·К⁻¹) значениями конфигурационной энтропии смешения, но и в случае, когда величина этого параметра существенно меньше.

В таблице 3.24 представлены результаты расчётов средневзвешенных электроотрицательностей элементов, слагающих многокомпонентную подрешётку.

Использованы значения для 5 различных шкал электроотрицательностей (заимствованные из работ [202, 203]). Наиболее наглядно разница этого параметра между системами, в которых получились однофазные образцы, и системами, в которых они не получились, наблюдается при использовании для расчёта электроотрицательности по шкале Малликена.

Таблица 3.24 – Результаты сопоставления данных о результатах синтеза образцов со значениями средневзвешенных электроотрицательностей для одной из серий образцов

Химическая формула		№	Шкала Полинга (eV ^{-1/2})	№	Шкала Маллика (eV)	№	Шкала Оганова	№	Практическая шкала	№	Шкала Маргьнова и Бацанова (eV ^{-1/2})	№	Шкала Аллена (eV)
1	SrFe ₆ Al ₆ O ₁₉	1	1,72	1	3,62	2	2,22	2	1,72	2	1,85	2	1,725
2	SrFe ₆ Cr ₆ O ₁₉	2	1,745	2	3,875	Fe	2,32	Fe	1,72	8	1,7333	8	1,6877
3	SrFe₆Ga₆O₁₉	8	1,7	10	3,452	8	2,32	4	1,89	10	1,74	10	1,695
4	SrFe₆Al₃Cr₃O₁₉	9	1,7275	9	3,5425	4	2,32	7	1,893	9	1,725	9	1,7048
5	SrFe₆Al₂Cr₂Ga₂O₁₉	4	1,7325	11	3,5883	6	2,33	6	1,9225	1	1,7	1	1,7065
6	SrFe₆Al_{1,5}Cr_{1,5}In_{1,5}Ga_{1,5}O₁₉	10	1,738	3	3,62	7	2,33	5	1,9433	4	1,775	4	1,7158
7	SrFe₆Al_{1,2}Cr_{1,2}In_{1,2}Ga_{1,2}Co_{1,2}O₁₉	5	1,7617	8	3,6533	10	2,336	8	1,9467	11	1,75	11	1,7192
8	SrFe₄Al₄Cr₄O₁₉	11	1,7617	6	3,6688	5	2,3363	11	2,0083	6	1,8	6	1,7344
9	SrFe ₃ Al ₃ Cr ₃ Ga ₃ O ₁₉	6	1,7725	5	3,705	11	2,3367	10	2,044	5	1,7833	5	1,7365
10	SrFe _{2,4} Al _{2,4} Cr _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} O ₁₉	7	1,789	4	3,7475	9	2,3475	3	2,05	7	1,81	7	1,7515
11	SrFe ₂ Al ₂ Cr ₂ In ₂ Ga ₂ Co ₂ O ₁₉	3	1,82	7	3,765	3	2,375	9	2,055	3	1,8	3	1,778
Fe	SrFe₁₂O₁₉	Fe	1,83	Fe	4,04	1	2,42	1	2,06	Fe	1,9	Fe	1,8

Однако для всех использованных шкал электроотрицательностей прослеживается тенденция, согласно которой, как правило, чем ближе рассчитанное средневзвешенное значение к электроотрицательности железа (данные об электроотрицательностях железа также представлены в таблице), 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.

Выводы по главе 3

1. Впервые получены представители нового класса высокоэнтропийных материалов – ВЭО со структурой гексаферритов М-типа.

2. Проведены работы, направленные на создание методик синтеза 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.

3. Получен и проанализирован большой объём экспериментальных данных о результатах взаимодействия в многокомпонентных оксидных системах с

образованием оксидных фаз 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 слабо растворимы по различным причинам. Сводные таблицы результатов экспериментального изучения возможности получения многокомпонентных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа приведены в Приложении А.

4. 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.

ГЛАВА 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

4.1 Описание термодинамической модели

Высокоэнтропийные оксидные фазы со структурой гексаферритов М-типа представляют собой однофазные неупорядоченные твердые растворы с общей химической формулой $AB_{12}O_{19}$. При этом, в рамках подрешеток, образованных элементами групп А или В, концентрации этих элементов должны быть эквимольны или близки к эквимольным, а общее число элементов хотя бы в одной из подрешёток должно быть равно пяти или больше пяти.

Термодинамическое описание фазы переменного состава (к которым относятся и интересующие нас фазы) должно включать в себя набор следующих параметров: стандартную энтальпию образования, стандартную энтропию, температурную зависимость изобарной теплоемкости для каждого из веществ, участвующих в образовании твердого раствора. Также необходимы параметры модели, описывающей отклонения твердого раствора от законов идеальных растворов. Однако перед тем, как по экспериментальным данным определять значения параметров модели, необходимо подобрать саму эту модель. В связи со всем вышесказанным, на первом этапе работы стояла задача определить какую модель целесообразно в данном случае использовать и какие вещества следует считать компонентами образующегося раствора.

Анализ всей совокупности имеющихся в настоящий момент экспериментальных данных о ВЭО со структурой гексаферритов М-типа позволяет сделать вывод о том, что компонентами твердого раствора целесообразно считать реально или гипотетически существующие вещества с формулой вида $AB_{12}O_{19}$, где А – Ва, Sr, Pb, Са; а В – Fe, Al, In, Ga, Ti, Co, Mn, Ni, Zr, Zn, Cu, Cr, Sn. В ходе проведенных нами ранее работ было показано, что все перечисленные элементы могут входить в состав интересующих нас фаз в

значительных количествах (см. таблицу А.2) и таким образом являться одним из основных компонентов высокоэнтропийной фазы.

Для термодинамического описания оксидных фаз традиционным является использование подрешёточной модели. К термодинамическим моделям растворов, применимость которых для описания интересующих нас твёрдых фаз изучена в ходе работы, относились различные варианты подрешёточной модели, совмещённые с различными подходами для описания отклонения от идеальности в рамках одной подрешётки (полиномиальная модель, модель Редлиха–Кистера, полиномы Лежандра).

Результаты кристаллографического изучения гексаферритов М-типа показывают, что их структура характеризуется наличием пяти кристаллографических узлов разного типа, доступных для атомов железа: одним узлом тетраэдрического типа, одним – тригонально-бипирамидного и тремя – октаэдрически скоординированного положения. Последние три октаэдрически окруженных позиции различаются характером их взаимосвязи с дополнительными многогранниками, окружающими атомы железа. Следовательно, корректное описание этой части исследуемых фаз могло потребовать использования большого числа подрешёток. Это существенно усложнило бы модель, затруднило бы определение значения модельных параметров (из-за ограниченного объема имеющихся экспериментальных данных) и при этом вряд ли существенно повлияло бы на точность результатов моделирования. Поэтому в нашей работе в качестве модели для термодинамического описания была использована двухподрешеточная модель. Первая подрешетка образована атомами вида А, а вторая подрешетка комплексами атомов В₁₂О₁₉. В рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера

$$\Delta G_{AB}^{ex} = x_A x_B \sum L^{(v)}_{AB} (x_A - x_B)^v,$$

где ΔG_{AB}^{ex} – избыточная энергия Гиббса;

x_A, x_B – мольные доли компонентов А и В соответственно;

$L^{(v)}_{AB}$ – энергетический параметр, отражающий энергию взаимодействия (на данном этапе в работе определены и использованы только параметры $L^{(0)}$).

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.

4.2 Термодинамические функции компонентов

В таблицах 4.1–4.2 и таблицах приложения Б.1–Б.2 представлены предложенные значения термодинамических функций для индивидуальных существующих и гипотетических веществ (двойных оксидов) – компонентов твёрдого раствора. Представление о термодинамических функциях гипотетических веществ необходимо 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 бы то ни было данные, даже для тех веществ, существование которых доказано экспериментально. Поэтому для оценки значений необходимых параметров в работе использованы полуэмпирические методы, описанные в справочнике [204].

В частности, значения энтальпии образования для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbGa}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbGa}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaGa}_{12}\text{O}_{19}$ рассчитывали по методу, изложенному в работе [205], применимого для веществ, которые можно представить в виде сложного оксида. Согласно данному методу, стехиометрический состав соединения можно представить в виде формулы $bB \cdot dD$, где B – основной оксид, а D – кислотный оксид. В стандартных условиях тепловой эффект реакции $bB + dD = bB \cdot dD$ равен:

$$\Delta H_R^0 = -b\Delta H_{f,298}^0(B) - d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_{f,298}^0(bB \cdot dD), \quad (4.1)$$

тогда стандартная теплота образования исследуемого соединения будет равна:

$$\Delta H_{f,298}^0(bB \cdot dD) = b\Delta H_{f,298}^0(B) + d\Delta H_{f,298}^0(D) + \Delta H_R^0. \quad (4.2)$$

Таким образом, тепловой эффект рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_R^0 = -4,19d(K - A)^n, \quad (4.3)$$

где d – число молекул кислотного оксида;

K – параметр катиона в основном оксиде;

A – параметр аниона соединения;

n – показатель степени, определяемый типом аниона соединения.

Значения параметров K и A заимствованы из справочника [204, таблица 11].

Согласно авторам [204] данный метод дает точность $\pm 3\%$.

Далее рассчитывали значения стандартной энтальпии образования для двойных оксидов: $\text{BaIn}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrIn}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{PbIn}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{CaIn}_{12}\text{O}_{19}$ по методу Беркенгейма [204], в основе которого лежит правило Менделеева (правило полусумм). В соответствии с этим правилом численное значение физико-химического свойства соединения равно среднему арифметическому от величин, относящихся к соединениям, соседним с данным в подгруппе или ряду Периодической системы. Сопоставляемые соединения могут иметь либо общий катион, либо анион. Точность метода по данным авторов [204] составляет $\pm 7,5\%$.

Значения стандартной энтальпии образования остальных двойных оксидов рассчитывали в соответствии с правилом термохимической логарифмики [204]. Согласно А.Ф. Капустинскому существует линейная зависимость между $\Delta H_{f,298}^0 / W$, где W – валентность элемента, и логарифмом порядкового номера элемента в Периодической системе Z :

$$\Delta H_{f,298}^0 / W = a \ln Z + b, \quad (4.4)$$

где a и b – эмпирические постоянные.

Для того, чтобы найти значение теплоты образования исследуемого соединения строили график $\Delta H_{f,298}^0 / W - \ln Z$ для нескольких однотипных соединений. Далее методом наименьших квадратов рассчитывали значения постоянных a и b .

Данные об энтальпиях образования веществ, которые невозможно синтезировать в индивидуальной форме (прежде всего из-за того, что типичная валентность элементов «В» в таких веществах отличается от III) были скорректированы таким образом, чтобы моделирование с помощью этих данных не приводило к результатам, согласно которым, образование таких веществ в двойных оксидных системах возможно.

Таблица 4.1 – Стандартные энтальпии образования компонентов высокоэнтропийной фазы (ΔH_{298}^0), Дж/моль

	Ba	Pb	Sr	Ca
Fe₁₂O₁₉	-5698000,0*	-5402698	-5876015	-5866517
Al₁₂O₁₉	-10821152	-10421027,516952**	-10755475**	-10704185,7712**
In₁₂O₁₉	-3560098	-6102061	-3627625	-6701517
Ga₁₂O₁₉	-7190625	-6761544	-7191550***	-7402851
Ti₁₂O₁₉	-9700000	-9440000	-9736000	-9760000
Co₁₂O₁₉	-4530000	-4010000	-4490000	-4580000
Mn₁₂O₁₉	-6280000	-5950000	-6330000	-6590000
Ni₁₂O₁₉	-4250000	-3180000	-4840000	-5040000
Zr₁₂O₁₉	-10420000	-10300000	-10420000	-10460000
Zn₁₂O₁₉	-4870000	-4510000	-4875000	-4890000
Cu₁₂O₁₉	-2530000	-2180000	-2540000	-2560000
Cr₁₂O₁₉	-9018750	-8593313	-8986339	-9167376
Sn₁₂O₁₉	-6370000	-6055000	-6410000	-6460000

* Данные из работы [206]

** Данные из базы FToxid - FACT oxide compounds (2020)

*** Данные из работы [207]

Для нахождения значений стандартной энтропии двойных оксидов применяли аддитивные методы, основанные на суммировании приращения энтропии отдельных ионов, образующих соединение [204]. В данном случае нами был использован метод Келли. В данном методе каждому конкретному иону в зависимости от его заряда приписывается определенное значение энтропии (в соотв. с табл. 12 справочника [204]). Точность метода составляет $\pm 5,5\%$ [204].

Таблица 4.2 – Стандартные энтропии образования компонентов высокоэнтропийной фазы (S°_{298}), Дж/(моль·К)

	Ba	Pb	Sr	Ca
Fe₁₂O₁₉	528,6*	532,82	518,55	505,99
Al₁₂O₁₉	392,60	303,37607419696**	388,0**	388,910109448**
In₁₂O₁₉	604,23	601,31	588,21	574,49
Ga₁₂O₁₉	504,29	501,37	488,27	474,55
Ti₁₂O₁₉	464,13	461,21	448,11	434,39
Co₁₂O₁₉	381,15	378,23	365,12	351,41
Mn₁₂O₁₉	664,44	661,52	648,42	634,70
Ni₁₂O₁₉	452,42	449,50	436,39	422,68
Zr₁₂O₁₉	503,32	500,40	487,30	473,58
Zn₁₂O₁₉	452,42	449,50	436,39	422,68
Cu₁₂O₁₉	452,42	449,50	436,39	422,68
Cr₁₂O₁₉	503,22	500,30	487,20	473,48
Sn₁₂O₁₉	705,03	701,66	686,54	670,71

* Данные из работы [206]

** Данные из базы FToxid - FACT oxide compounds (2020)

Значения энтропии для двойных оксидов определяли с учетом найденного нами в ходе анализа расхождений между результатами, полученными по данной методике и справочными значениями для веществ с подобной структурой, поправочного коэффициента ($k=0,87$), на который умножалось найденное аддитивным методом значение.

Данные о теплоемкости для $BaFe_{12}O_{19}$ были заимствованы из работы [208]; данные для $SrAl_{12}O_{19}$, $PbAl_{12}O_{19}$, $CaAl_{12}O_{19}$ из базы FToxid - FACT oxide compounds (2020). Зависимости для большинства других веществ были получены

методом Неймана–Коппа (аддитивным методом) с использованием данных о теплоемкостях простых оксидов, заимствованных из базы FToxid - FACT oxide compounds (2020). В тех случаях, когда данные для необходимого простого оксида отсутствовали, значения теплоёмкостей для таких оксидов оценивали по методикам, приведенным в справочнике [204]. Зависимости теплоемкостей приведены в таблице Б.1 приложения Б. Термодинамические характеристики простых оксидов приведены в таблице Б.2 приложения Б.

Анализ полученных нами и экспериментальных данных о результатах получения ВЭО со структурой гексаферрита М-типа (таблица А.2) и, в частности, о концентрационных границах растворимости различных элементов в твёрдых растворах со структурой гексаферритов М-типа, а также литературных данных о возможности получения допированных гексаферритов М-типа позволил оценить значения параметров первых членов полиномов Редлиха–Кистера для предложенной в работе модели. Полученные параметры модели, использованные для описания твёрдого раствора, приведены в таблице Б.3 приложения Б.

Разработанная модель и предложенные значения термодинамических функций, характеризующих индивидуальные компоненты ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, позволили сформировать в рамках программного комплекса «FactSage (версия 8.0)» пользовательскую базу данных, позволяющую адекватно описывать фазовые равновесия в изученных системах. База включает в себя данные о 248 твёрдых веществах стехиометрического состава (бинарные и сложные оксиды), а также созданную в процессе работы модель твёрдого раствора со структурой гексаферрита М-типа (объединяющую данные о 52 реальных и гипотетических веществах со структурой гексаферрита М-типа).

Необходимо отметить, что разработанные элементы термодинамического описания в дальнейшем могут совершенствоваться. При необходимости может быть увеличено число элементов, которые могут становиться компонентами ВЭО со структурой гексаферрита М-типа. При получении новых экспериментальных данных могут быть уточнены значения термодинамических функций компонентов твёрдого раствора и значения модельных параметров,

характеризующих отклонение моделируемого твёрдого раствора от модели идеальных растворов. Для повышения корректности моделирования в дальнейшем могут быть использованы вторые и третьи члены полиномов Редлиха–Кистера. Однако уже в том состоянии, которое есть сейчас, результаты работ по термодинамическому описанию ВЭО со структурой гексаферрита М-типа позволяют (как это будет показано далее) получать важную информацию, необходимую для рационального подбора составов и параметров синтеза исследуемых ВЭО.

4.3 Некоторые результаты моделирования фазовых равновесий в оксидных системах, включающих многокомпонентную оксидную фазу со структурой гексаферритов М-типа

На рисунке 4.1 представлены результаты моделирования стабильности гексаферрита бария в системе $\text{BaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, полученные с использованием следующих баз данных:

- HEOM (High Entropy Oxides with the Magnetoplumbite Structure), базы данных, разработанной в ходе настоящей работы;
- FToxid (упоминавшаяся ранее база для описания оксидов);
- FactPS (база, включающая данные о веществах стехиометрического состава, включая компоненты газовой фазы).

Последние две базы входят в комплект поставки версии программного комплекса FactSage, которым располагает ЮУрГУ.

Здесь и далее результаты моделирования представлены в виде зависимости масс фаз, образующихся в оксидной системе, от температуры. Все расчёты выполнены исходя из условия, что давление в системе составляет 1 бар.

Исходный состав для моделирования системы $\text{BaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--O}_2$: 6 молей Fe_2O_3 , 1 моль BaCO_3 , 3 моля O_2 (для данной системы присутствие кислорода не является необходимым, но поскольку в дальнейшем пойдёт речь о более сложных системах, включающих элементы, способные окисляться в ходе реализующихся

процессов, и для таких систем присутствие кислорода целесообразно, было принято решение моделировать все системы с добавлением в каждом случае 3 молей O_2 – т.е. заведомо избыточного его количества).

Результаты моделирования демонстрируют термодинамическую возможность образования $BaFe_{12}O_{19}$ уже при температурах выше $360\text{ }^\circ\text{C}$. Начиная с этой температуры $BaFe_{12}O_{19}$ должен преобладать среди конденсированных веществ, присутствующих в системе (другие вещества, массы которых отличаются от нуля, могут присутствовать в следовых количествах). Область стабильности $BaFe_{12}O_{19}$ выходит за $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (для определения границы появления расплава в этой системе необходима корректная база, включающая данные о компонентах оксидного расплава).

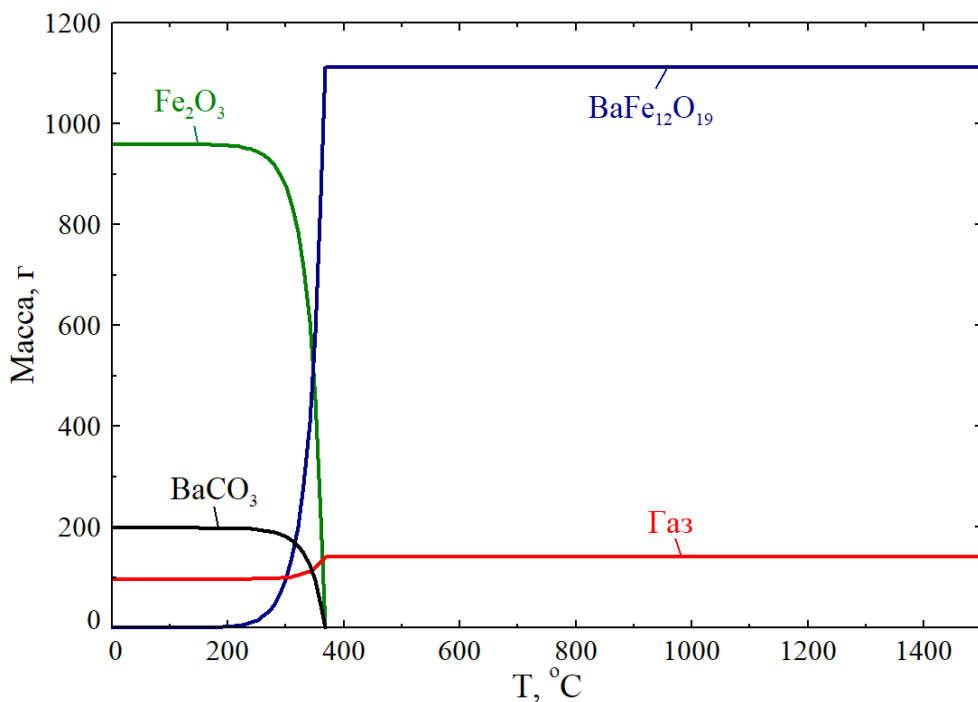


Рисунок 4.1 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $BaCO_3$ – Fe_2O_3 – O_2 , от температуры. Исходный состав для моделирования: 6 молей Fe_2O_3 , 1 моль $BaCO_3$, 3 моля O_2

Эти результаты моделирования можно сопоставить с результатами аналогичного моделирования с использованием сочетания базы FactPS и базы NUSU (South Ural Nuclear Solution Database) – сокращённой версии базы для термодинамического моделирования процессов, характерных для атомной

промышленности FTnuc1, которую разработали создатели FactSage. Результаты такого моделирования можно видеть на рисунке 4.2.

Представленные результаты демонстрируют термодинамическую возможность образования $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ уже при температурах порядка $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выше температуры $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит распад $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с образованием фазы со структурой шпинели и оксидного расплава. Несмотря на наблюдаемые отличия от результатов, представленных на рисунке 4.1, можно отметить, что в большей части рассмотренного интервала температур (который включает и наиболее интересные для нас с точки зрения настоящего исследования температуры в интервале $900\text{--}1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) результаты моделирования совпадают.

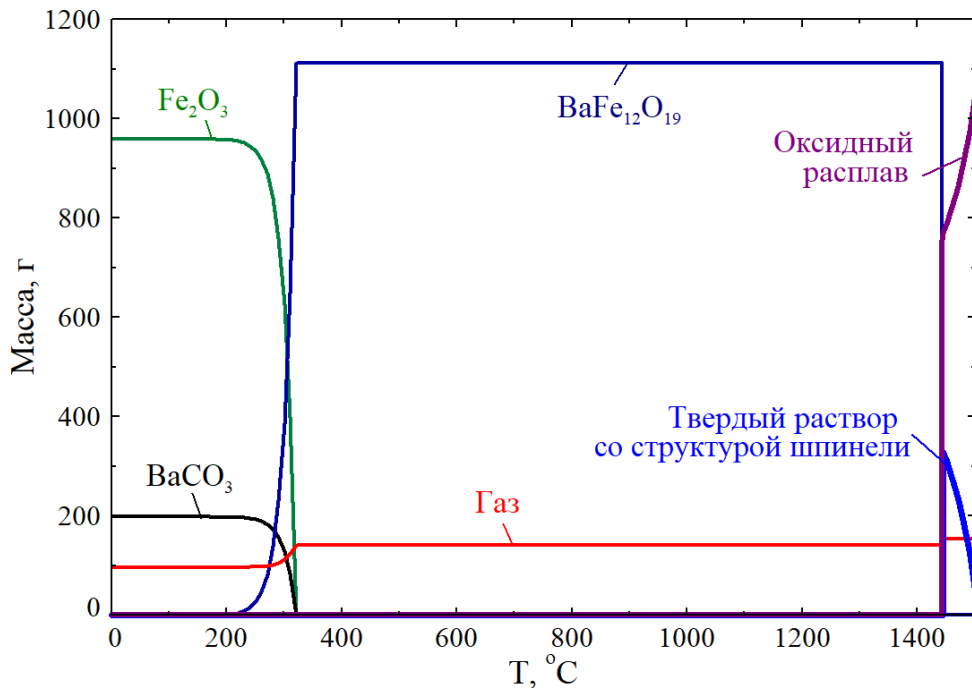


Рисунок 4.2 – Результаты моделирования с помощью данных базы NUSU.

Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{BaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, от температуры. Исходный состав для моделирования: 6 молей Fe_2O_3 , 1 моль BaCO_3 , 3 моля O_2

Разработанная база позволяет моделировать фазовые равновесия не только в системах, в которых образуются высокоэнтропийные оксиды, но и в более простых системах. Так, на рисунке 4.3 представлены результаты моделирования (в этом случае и далее использовалось сочетание данных из баз NEOM, FToxid и

FactPS) фазовых равновесий в системе $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$. Хотя в базе NEOM содержатся данные для $\text{BaTi}_{12}\text{O}_{19}$, они подобраны таким образом, чтобы в результате моделирования системы $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$ образование других веществ являлось более вероятным. В более сложных системах с участием железа (в частности, для системы $\text{BaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$, результаты моделирования которой для случая, когда число атомов железа и титана равно, представлены на рисунке 4.4) титан может входить в состав допированного титаном гексаферрита бария. При этом растворимость титана в образующейся структуре ограничена, поэтому наряду с этой фазой в системе сосуществуют соединения титана (TiO_2 и BaTiO_3).

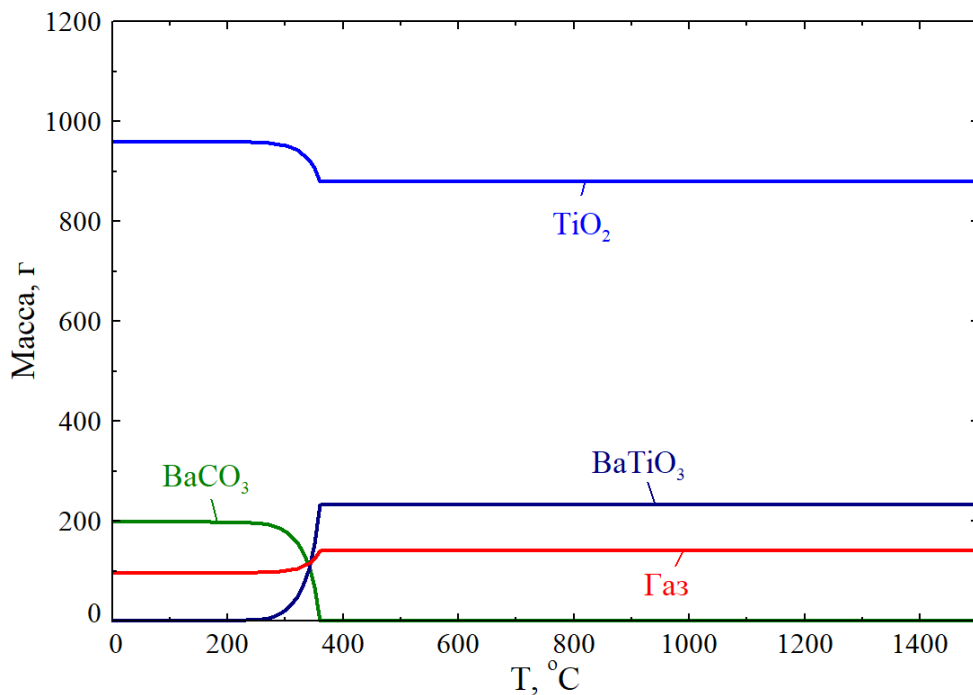


Рисунок 4.3 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{BaCO}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$, от температуры. Исходный состав для моделирования: 12 молей TiO_2 , 1 моль BaCO_3 , 3 моля O_2

Подобное происходит и с рядом других элементов, которые ограничено растворимы в твёрдом растворе на основе гексаферритов М-типа. Ещё одним примером такого рода может служить система $\text{BaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, результаты моделирования которой (для случая, когда число атомов металлов соответствует 1 моль $\text{BaFe}_6\text{Mn}_6\text{O}_{19}$) представлены на рисунке 4.5.

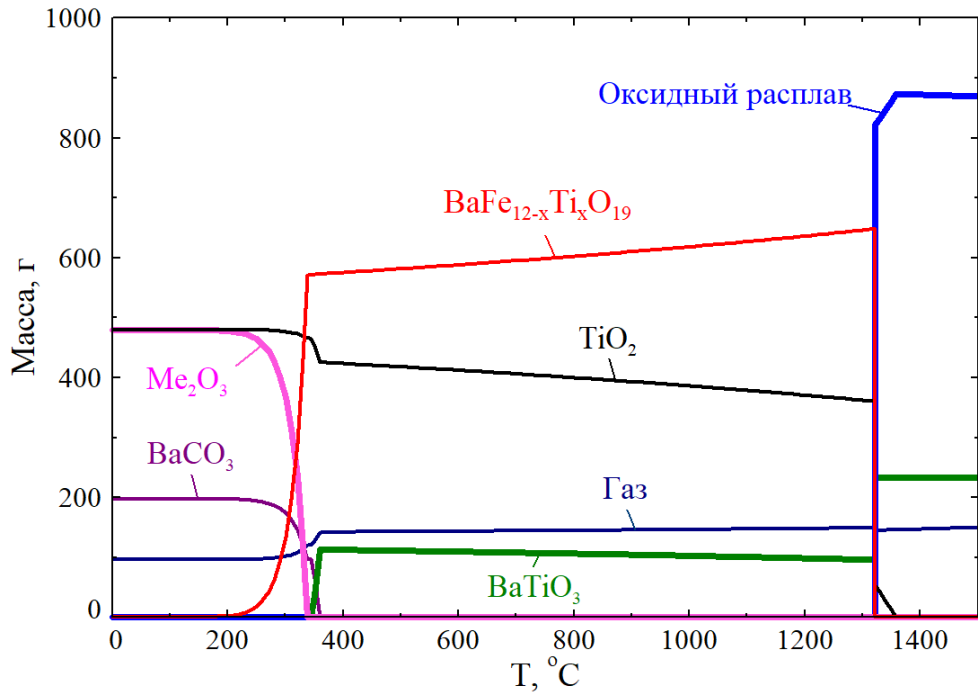


Рисунок 4.4 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-O}_2$, от температуры. Исходный состав для моделирования: 3 моля Fe_2O_3 , 6 молей TiO_2 , 1 моль BaCO_3 , 3 моля O_2

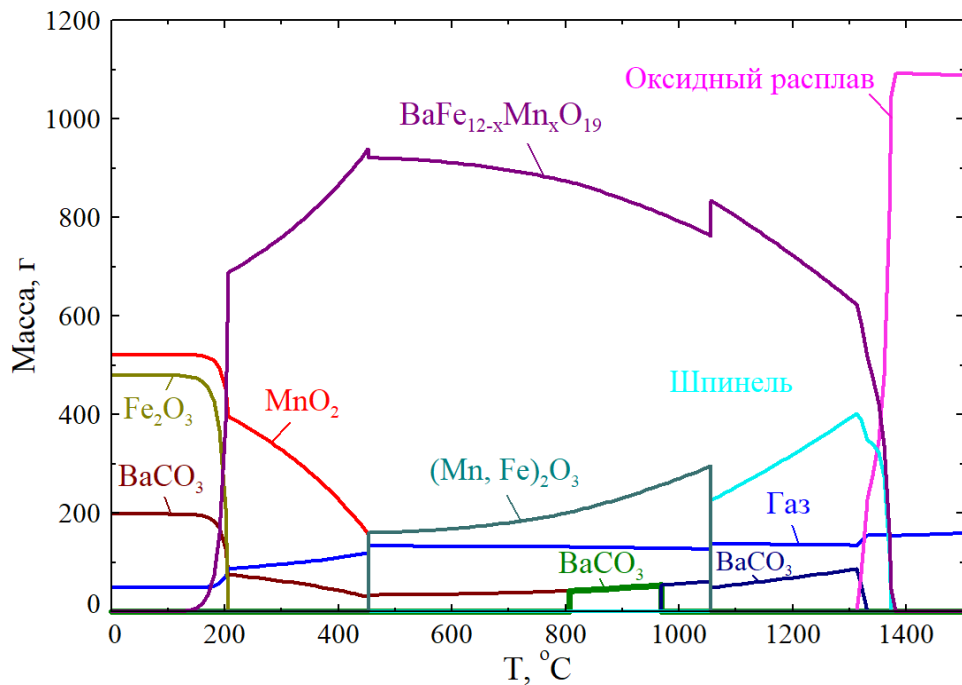


Рисунок 4.5 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-O}_2$, от температуры. Исходный состав для моделирования: 3 моля Fe_2O_3 , 3 моля Mn_2O_3 , 1 моль BaCO_3 , 3 моля O_2

Другие элементы, которые по своим характеристикам более склонны встраиваться в кристаллическую решётку со структурой гексаферрита М-типа в широком интервале температур, в качестве равновесного продукта взаимодействия образуют однофазную структуру. Примером такого рода может служить результат моделирования системы $\text{SrCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, который можно видеть на рисунке 4.6. Согласно представленным результатам выше температуры порядка $625\text{ }^\circ\text{C}$ единственной равновесной твёрдой фазой в этой системе является $\text{SrFe}_6\text{Ga}_6\text{O}_{19}$, что соответствует результатам экспериментов, представленным в 3 главе.

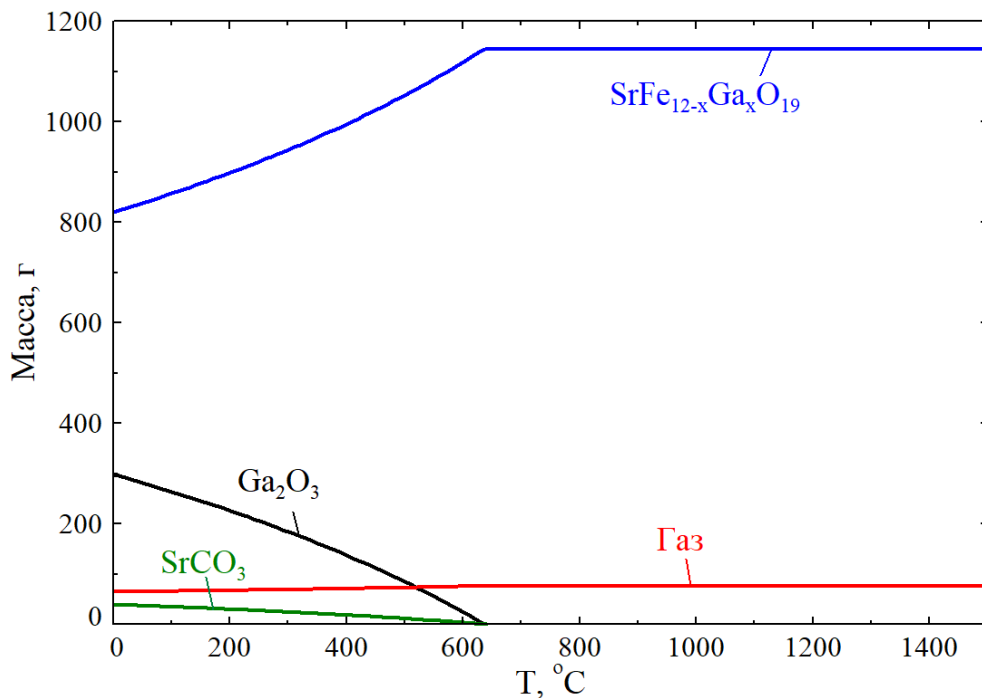


Рисунок 4.6 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{SrCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, от температуры. Исходный состав для моделирования: 3 моля Fe_2O_3 , 3 моля Ga_2O_3 , 1 моль SrCO_3 , 3 моля O_2

Несмотря на то, что разработанная база позволяет с успехом моделировать процессы получения гексаферритов, допированных одним или двумя элементами, в наибольшей степени её возможности проявляются при моделировании более сложных систем (прежде всего тех, которые можно отнести к высокоэнтропийным).

На рисунках 4.7–4.8 представлены результаты моделирования системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--O}_2\text{--O}_2$. В первом случае (рисунок 4.7) концентрации компонентов подобраны таким образом, чтобы половину атомов в подрешётке В составляли атомы железа, а другую половину атомы других трёхвалентных элементов в равных количествах, так чтобы при образовании фазы со структурой гексаферрита формула получающегося конденсированного продукта была бы $\text{BaFe}_6\text{Cr}_{1,5}\text{Ga}_{1,5}\text{In}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{19}$.

Во втором случае (рисунок 4.8) конденсированным продуктом взаимодействия в системе должен стать $\text{BaFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$.

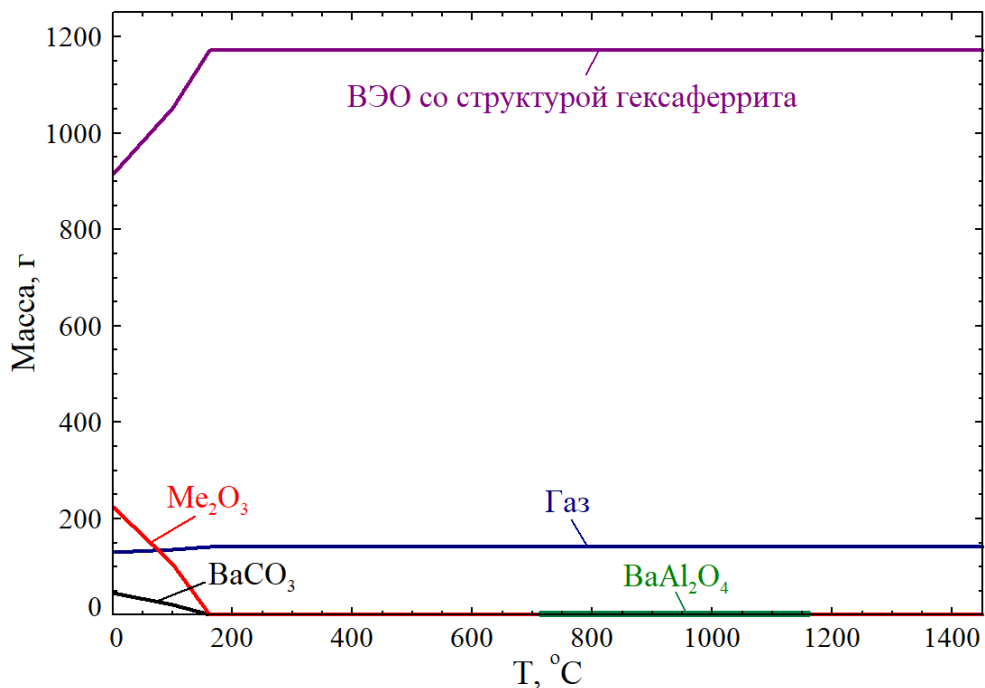


Рисунок 4.7 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{BaFe}_6\text{Cr}_{1,5}\text{Ga}_{1,5}\text{In}_{1,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{19}$)

В обоих случаях основным продуктом взаимодействия в широком диапазоне температур являются целевые многокомпонентные (высокоэнтропийные) структуры. BaCO_3 и BaAl_2O_4 , наличие которых показано на рисунках, согласно расчётам сосуществуют с ВЭО, однако присутствуют в следовых количествах (как правило менее 10^{-10} г).

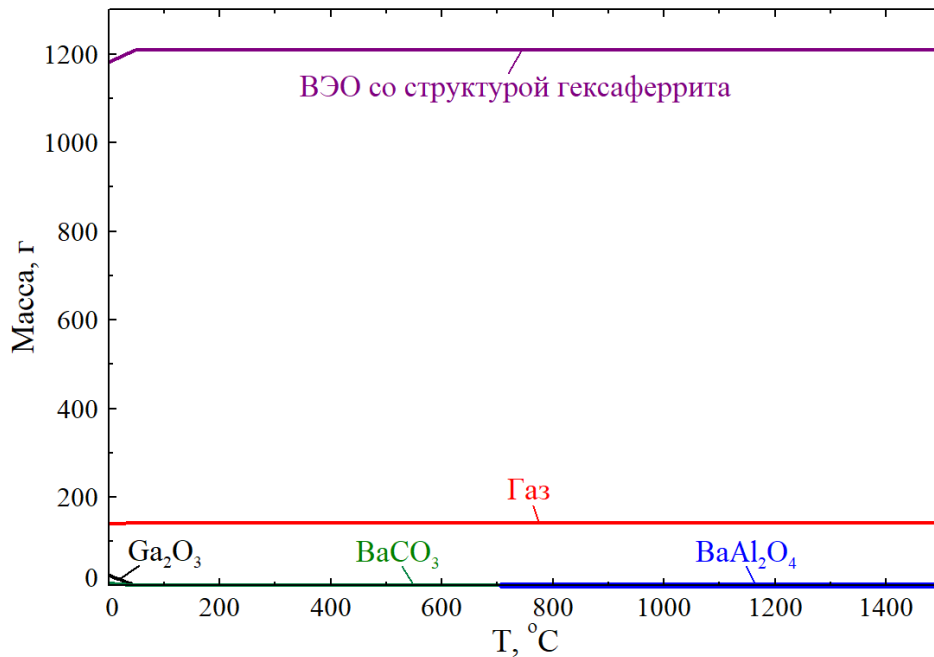


Рисунок 4.8 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{BaFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$)

Существенно иной вид имеют результаты моделирования систем с участием элементов с ограниченной растворимостью в структуре гексаферрита, примером которых может служить титан. На рисунке 4.9 представлены результаты моделирования системы $\text{BaCO}_3\text{--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$, состав которой позволяет получить 1 моль $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$. Из представленных данных следует, что в данной системе мы можем рассчитывать на получение однофазных образцов (при соблюдении всех остальных условий и прежде всего достаточного времени термообработки и тщательного перемалывания/перемешивания шихты) только в интервале температур 1000–1400 °С.

Следует сказать, что для систем с участием титана это довольно широкий интервал стабильности (и это подтверждается и экспериментальными исследованиями). В данном случае, возможно, это объясняется стабилизирующим действием ионов кобальта (Co^{2+}), позволяющих скомпенсировать избыток положительного заряда ионов титана (Ti^{4+}). В отсутствие такого стабилизирующего действия область однофазного равновесия может существенно

сократиться или совсем исчезнуть. Примером этого являются результаты моделирования системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$ для условий образования 1 моль $\text{BaFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$ (рисунок 4.10).

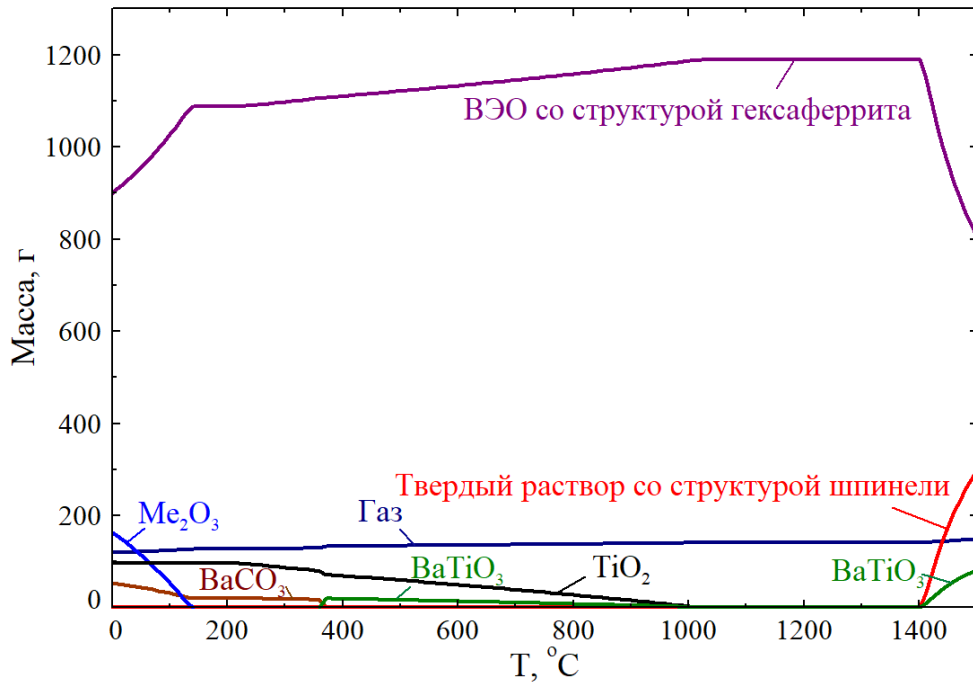


Рисунок 4.9 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{BaCO}_3\text{--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$)

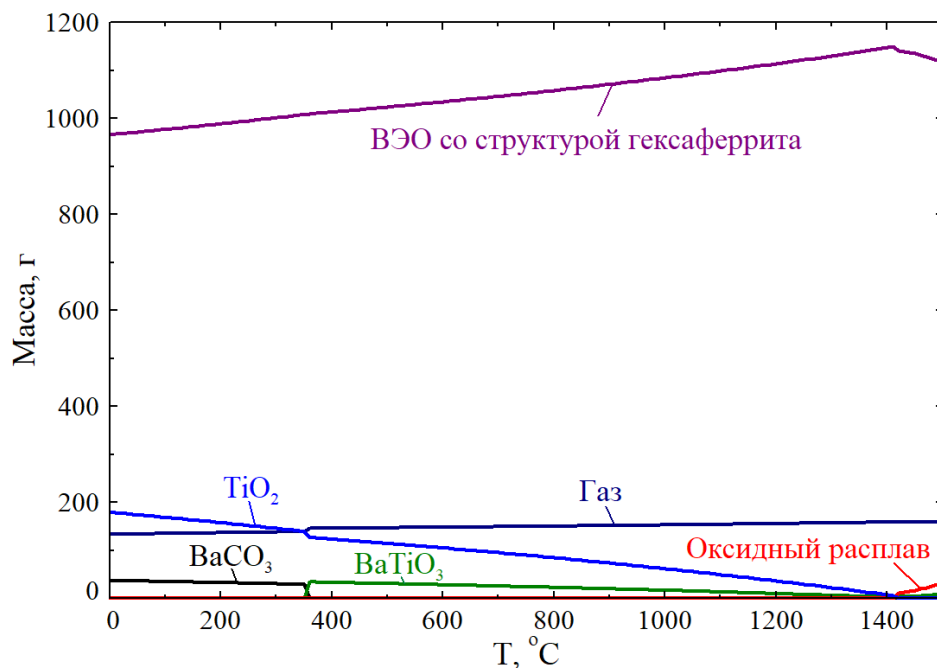


Рисунок 4.10 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{BaFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$)

Аналогичную картину можно наблюдать для результатов моделирования системы, в которой барий заменён на стронций. На рисунке 4.11 представлены результаты моделирования системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SrCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--O}_2$ для условий образования 1 моль $\text{SrFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$. Максимум количество ВЭО со структурой гексаферрита М-типа достигается на небольшом участке температур, соответствующих величинам порядка 1420 °С. Это делает получение однофазных образцов этой системы при заданном количественном соотношении если не невозможным, то весьма трудным (что подтверждается результатами экспериментов, представленными в главе 3).

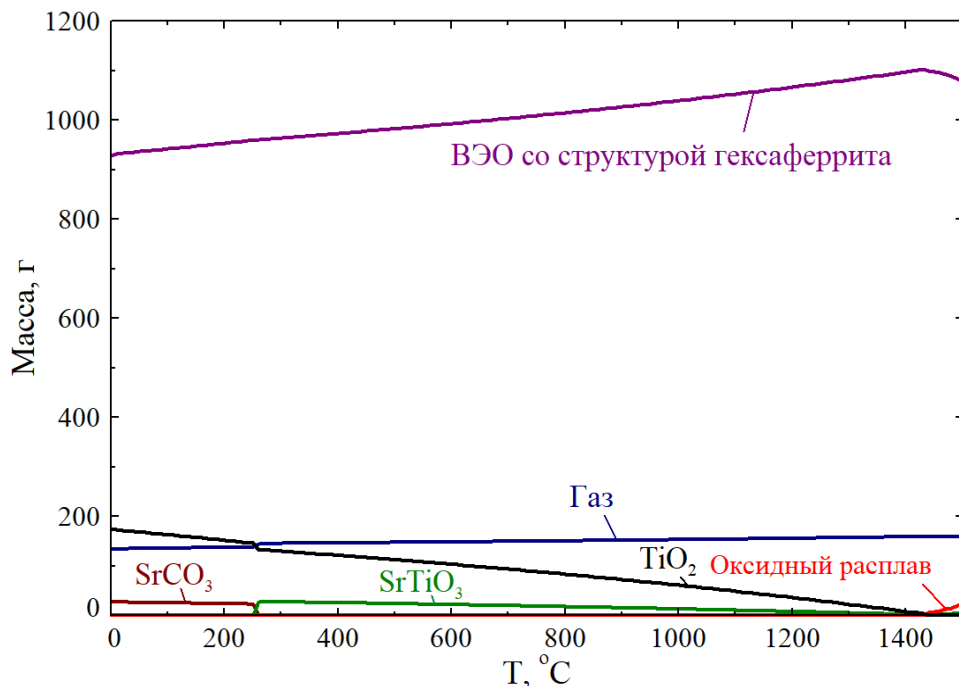


Рисунок 4.11 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SrCO}_3\text{--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{SrFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{O}_{19}$)

Ситуация существенно меняется, если подрешётку «В» образуют только трёхвалентные ионы, радиусы которых не сильно отличаются от радиуса иона железа (Fe^{3+}). Примером такой системы может служить система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrCO}_3\text{--O}_2$, результаты моделирования которой представлены на рисунке 4.12.

Можно видеть, что присутствие оксида титана в составе исходной смеси значительно осложняет процесс образования фазы со структурой гексаферрита.

Разработанная в работе модель вместе с набором модельных параметров позволяет проанализировать влияние на стабильность образующихся ВЭО не только состава подрешётки «В», но и элементов, занимающих позиции «А».

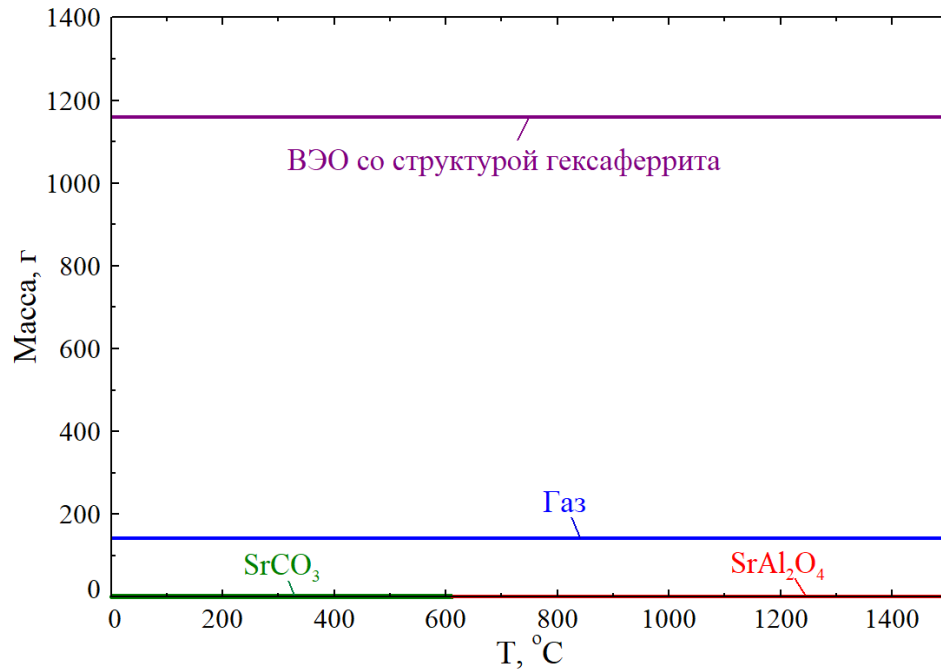


Рисунок 4.12 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrCO}_3\text{--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{SrFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$)

Выше были рассмотрены примеры, в которых в качестве такого элемента выступают Ba и Sr. На рисунке 4.13 представлены результаты моделирования системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaCO}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--SrCO}_3\text{--O}_2$. Таким образом была изучена система, в которой позицию «А» занимают атомы двух разных элементов (в эквимольных отношениях в данном случае — расчёт выполнялся для 1 моль $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{O}_{19}$). Согласно результатам проведённого моделирования конденсированная часть этой системы достигает однофазного состояния только при температурах выше 1240 °С.

Наконец, на рисунках 4.14 и 4.15 представлены результаты моделирования двух систем, в которых в качестве элемента, занимающего позицию «А», выступает Pb.

Составы систем, которые моделировались в этих случаях, соответствовали системам, результаты экспериментального изучения которых представлены в главе 3. Можно видеть, что и система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--PbO--O}_2$ (результаты для которой представлены на рисунке 4.14) и система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CoO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--}$

$\text{TiO}_2\text{-PbO-O}_2$ (рисунок 4.15) в интервале температур 800–1150 °С могут позволить получить однофазные или практически однофазные образцы, что и наблюдалось в ходе проведённых экспериментов.

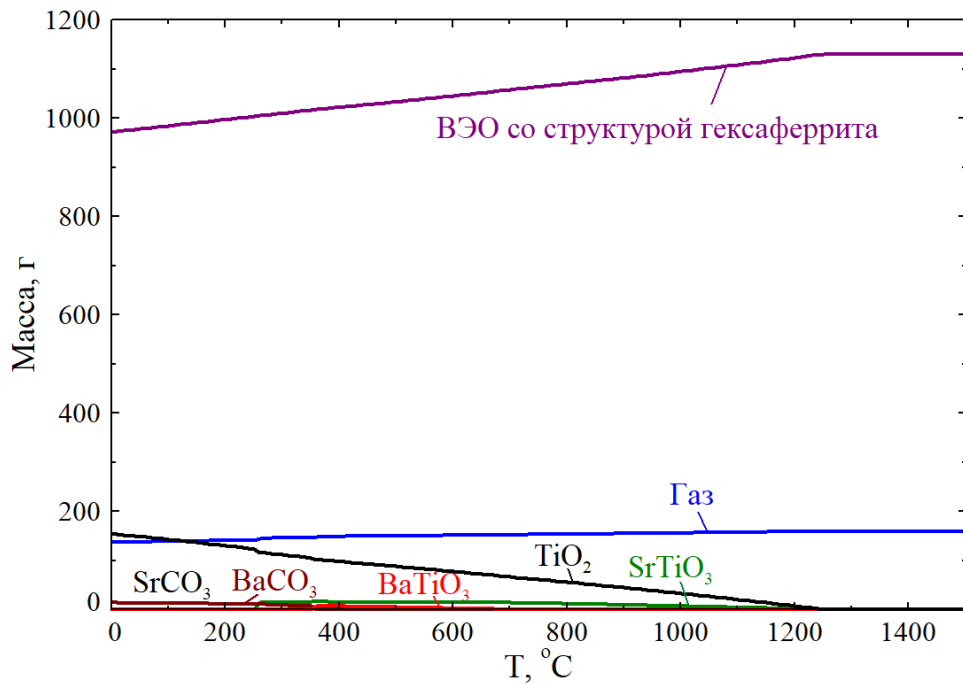


Рисунок 4.13 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SrCO}_3\text{-O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Ti}_{2,4}\text{O}_{19}$)

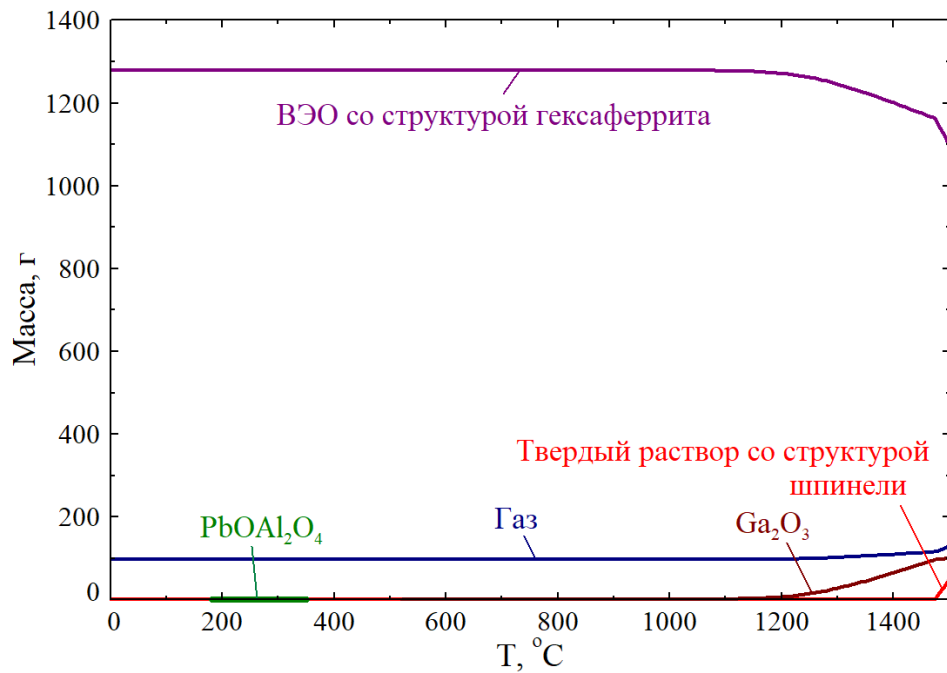


Рисунок 4.14 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-PbO-O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{PbFe}_{2,4}\text{Cr}_{2,4}\text{Ga}_{2,4}\text{In}_{2,4}\text{Al}_{2,4}\text{O}_{19}$)

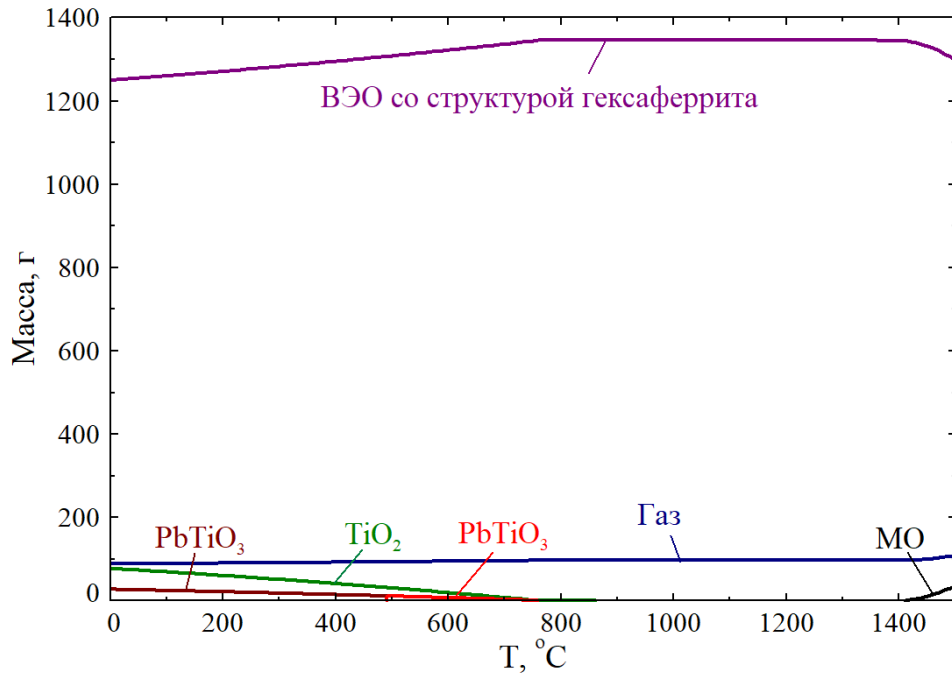


Рисунок 4.15 – Зависимость масс фаз, образующихся в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CoO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--PbO--O}_2$, от температуры (расчет на 1 моль $\text{PbFe}_2\text{Ti}_2\text{Co}_2\text{Ga}_2\text{In}_2\text{Al}_2\text{O}_{19}$)

Выводы по главе 4

Разработано термодинамическое описание ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, включающее в себя термодинамическую модель твёрдого раствора (двухподрешёточную с использованием полиномов Редлиха–Кистера), значения термодинамических функций для 52 индивидуальных двойных оксидов – компонентов твёрдого раствора, а также набор 390 модельных параметров.

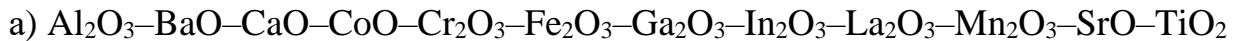
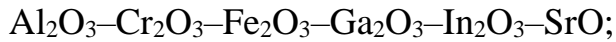
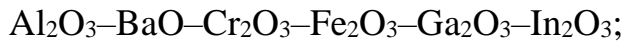
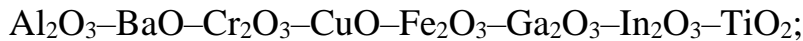
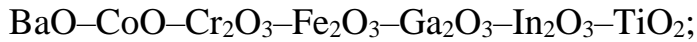
Продемонстрирована корректность модели и её адекватность экспериментальным данным.

Показано, что использование разработанной модели позволяет рационально подходить к подбору составов и параметров синтеза ВЭО со структурой гексаферритов М-типа. В частности, моделирование позволяет определить температурный интервал, в котором равновесным продуктом реакций в оксидной системе будет являться ВЭО со структурой гексаферрита М-типа, а также оценить, как изменение состава системы сказывается на положении и величине этого интервала.

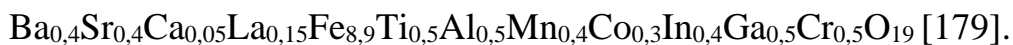
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

5.1 Результаты изучения магнитных характеристик⁵

Изучены магнитные характеристики однофазных образцов, полученных в следующих системах:



Изучены магнитные характеристики однофазных образцов, полученных твердофазным синтезом при температуре 1350 °С, с общей целевой формулой $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,25}\text{La}_{0,25}\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ (где $x = 4,5; 6; 7,5; 9$). Фактический состав синтезированных образцов отражают следующие формулы:



Магнитные характеристики этих образцов определялись по зависимостям удельной намагниченности от величины внешнего магнитного поля и температуры. Полевые зависимости удельной намагниченности образцов приведены на рисунке 5.1. Образцы с $x = 4,5$ и $x = 6$ демонстрируют практически парамагнитное поведение. Увеличение магнитного поля до 3 Тл приводит к линейному увеличению удельной намагниченности до 2,7 и 3,9 А·м²/кг для $x = 4,5$ и 6 соответственно.

⁵ Считаю необходимым отметить ведущую роль д.ф.-м.н. С.В. Таскаева и д.ф.-м.н. С.В. Труханова в проведении исследований магнитных свойств образцов

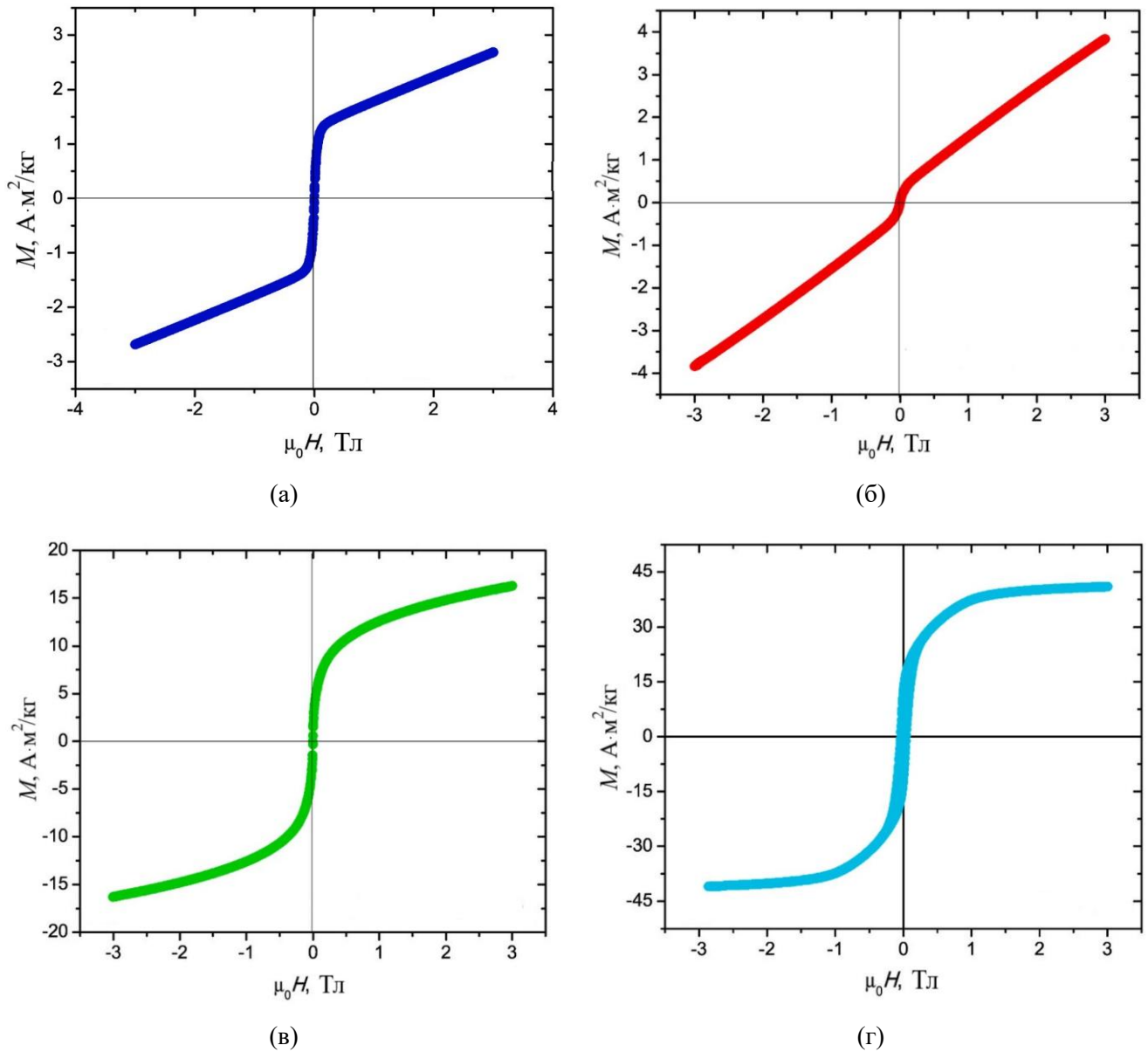


Рисунок 5.1 – Полевые зависимости удельной намагниченности образцов состава $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,05}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ при: $x = 4,5$ (а); $x = 6$ (б); $x = 7,5$ (в); $x = 9$ (г), синтезированных при 1350°C [179]

Температурные зависимости удельной намагниченности образцов с $4,5 \leq x \leq 7,5$ показаны на рисунке 5.2. Температуру Кюри (T_c) для образца с $x = 9$ невозможно определить из-за температурного предела вибрационного магнитометра (< 400 К). T_c для образца с $x = 4,5$ составляет 372 К (рисунок 5.2а). При переходе к образцу с $x = 6$ (рисунок 5.2б) T_c снижается до 191 К, а у образца с $x = 7,5$ T_c равна 299 К.

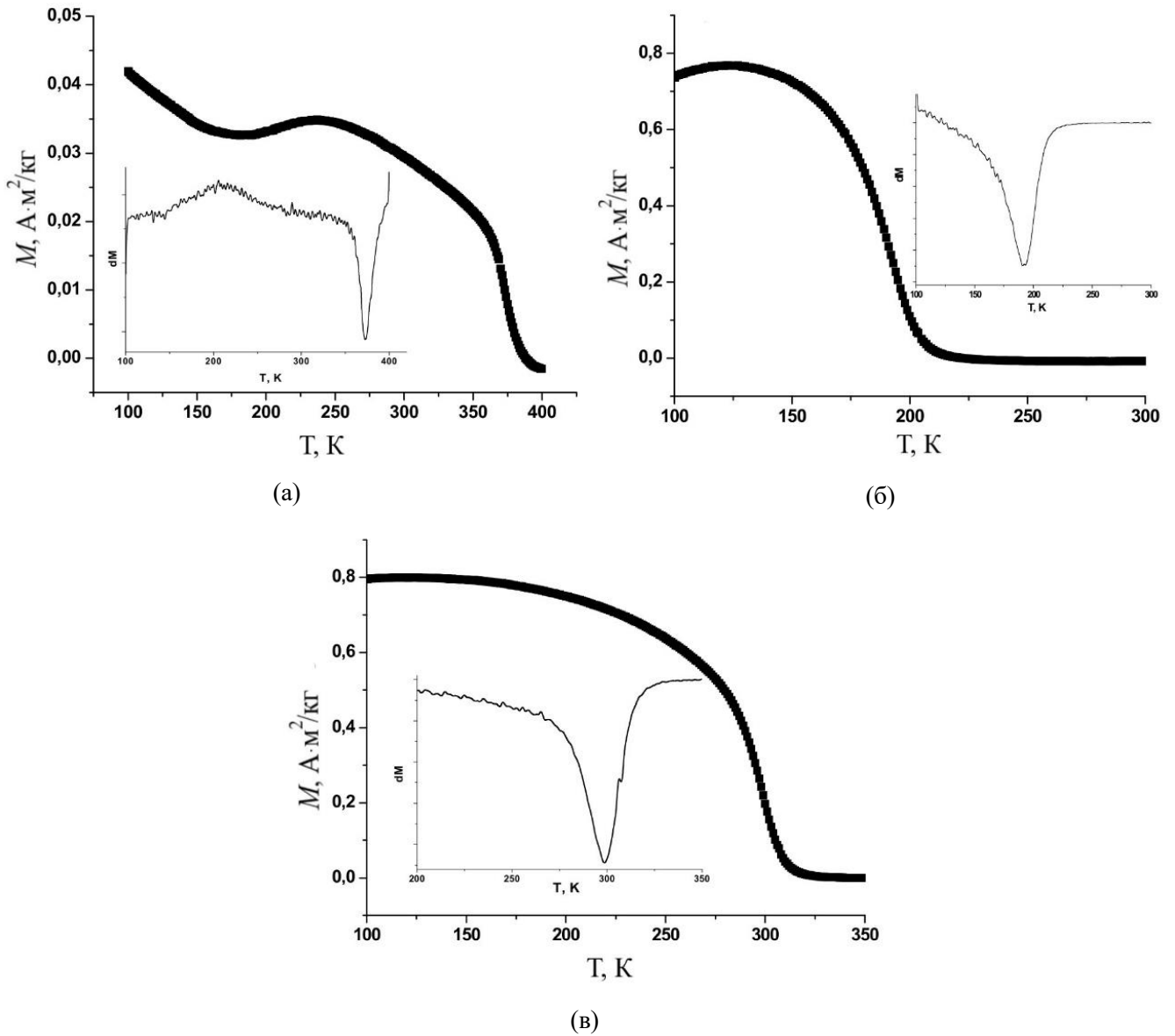


Рисунок 5.2 – Температурные зависимости удельной намагниченности образцов состава $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,05}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ при: $x = 4,5$ (а); $x = 6$ (б); $x = 7,5$ (в), синтезированных при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ [179]

Таким образом температура Кюри нелинейно зависит от содержания железа в образцах (рисунок 5.3). На этом рисунке показаны концентрационные зависимости T_c (левая шкала) и коэрцитивной силы (правая шкала) для образцов с $4,5 \leq x \leq 7,5$. Однозначного объяснения отсутствия корреляции между содержанием железа и температурой Кюри для исследованных образцов нет. Возможно, это связано с особенностями преимущественного распределения элементов с различным ионным радиусом в структуре гексаферрита М-типа.

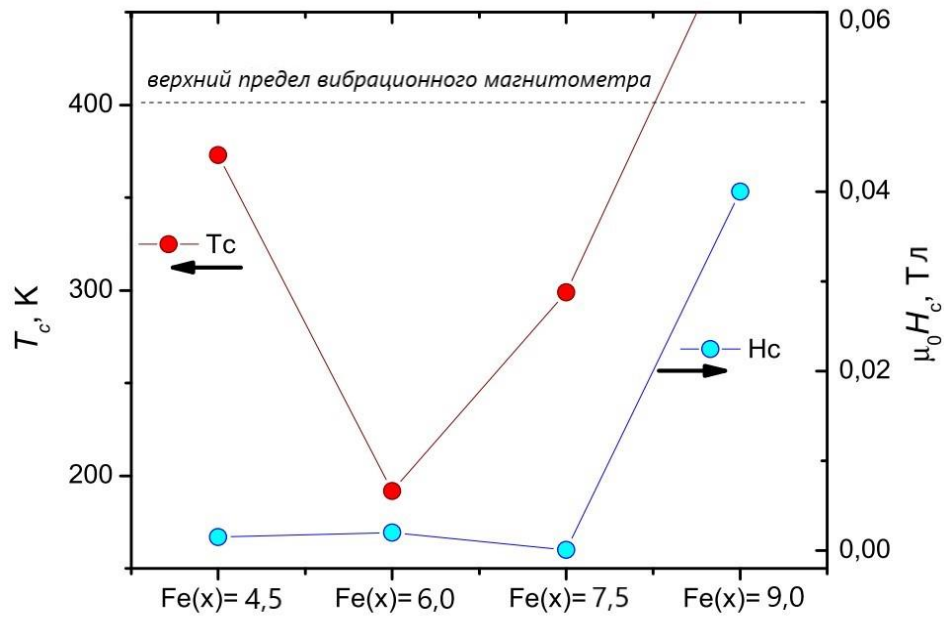


Рисунок 5.3 – Концентрационные зависимости температуры Кюри (левая шкала) и коэрцитивной силы (правая шкала) для образцов состава $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,05}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ ($4,5 \leq x \leq 9$) [179]

В целом, наблюдается тенденция к уменьшению основных магнитных параметров (коэрцитивной силы и спонтанной намагниченности) с уменьшением содержания Fe. Снижение магнитных характеристик можно объяснить нарушением магнитной структуры из-за разрыва химических связей Fe–O и ослабления обменных взаимодействий между магнитными ионами Fe.

б) $\text{BaO}-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Исследованы и проанализированы магнитные характеристики образца $\text{BaFe}_{6,00}\text{Ga}_{1,26}\text{In}_{1,17}\text{Ti}_{1,20}\text{Cr}_{1,22}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным синтезом при температуре 1400 °С. Для сравнения был изготовлен и исследован образец чистого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

На рисунке 5.4 представлены полевые зависимости намагниченности при 350 К и при 50 К. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов при $\mu_0 H = 0,01$ Тл приведены на рисунке 5.5.

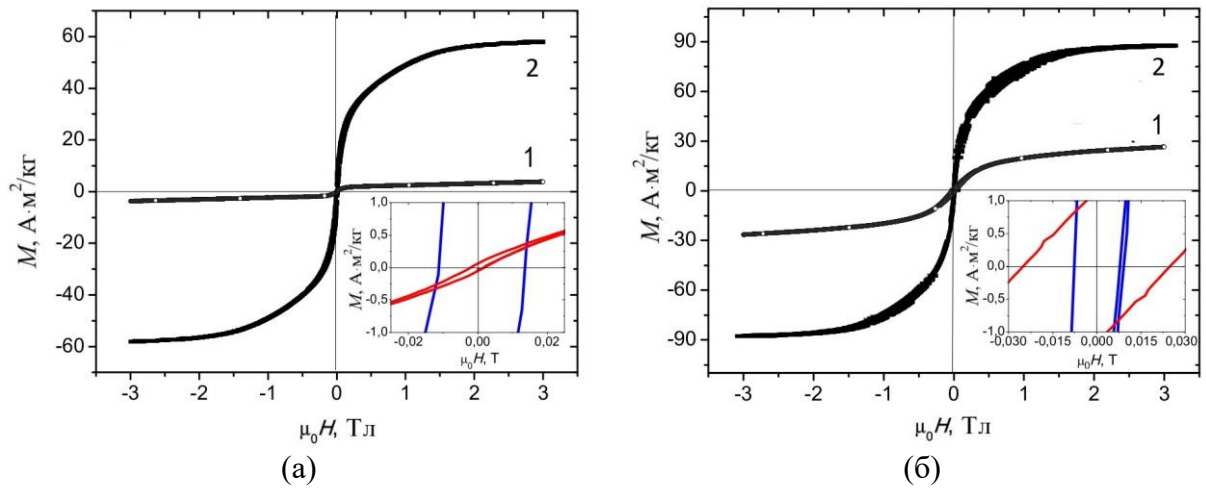


Рисунок 5.4 – Полевые зависимости удельной намагниченности при 350 K (а) и 50 K (б). На рисунке: 1 – $\text{BaFe}_{6,00}\text{Ga}_{1,26}\text{In}_{1,17}\text{Ti}_{1,20}\text{Cr}_{1,22}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$; 2 – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [178]

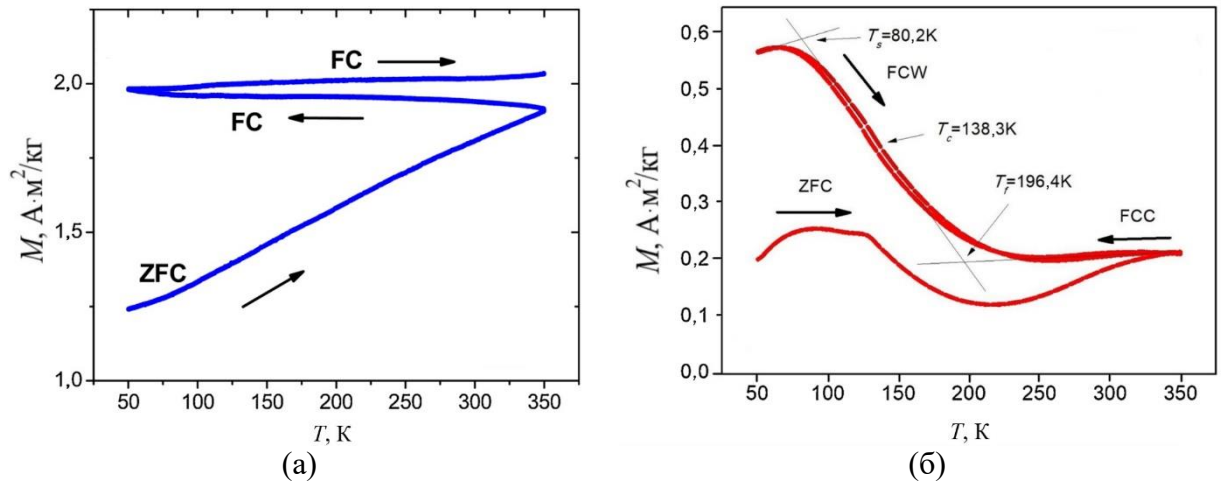


Рисунок 5.5 – Температурные зависимости удельной намагниченности при $\mu_0 H = 0,01\text{ T}$ для образцов: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (а); $\text{BaFe}_{6,00}\text{Ga}_{1,26}\text{In}_{1,17}\text{Ti}_{1,20}\text{Cr}_{1,22}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$ (б) [178]

Установлены существенные различия магнитных параметров при 350 K для данных образцов. Нарушение магнитной структуры из-за замещения немагнитными ионами (такими, например, как In^{3+} или Ti^{4+}) приводит к ослаблению интенсивности обменных взаимодействий в сложных оксидах. Этим можно объяснить разницу значений остаточной намагниченности для чистого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и высокоэнтропийного образца. Результаты исследования позволяют сделать вывод, что в высокоэнтропийных образцах уровень параметров, характеризующих магнитные свойства существенно ниже, чем у чистых гексаферритов.

в) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$

Исследованы магнитные характеристики однофазного образца, фактический состав которого отражает формула $\text{BaFe}_{5,83}\text{Al}_{1,19}\text{Ti}_{1,08}\text{Cr}_{1,12}\text{Cu}_{0,78}\text{Ga}_{1,03}\text{In}_{0,97}\text{O}_{19}$. Образец получен твердофазным синтезом при $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Петли магнитного гистерезиса и температурная зависимость намагниченности приведены на рисунках 5.6–5.7.

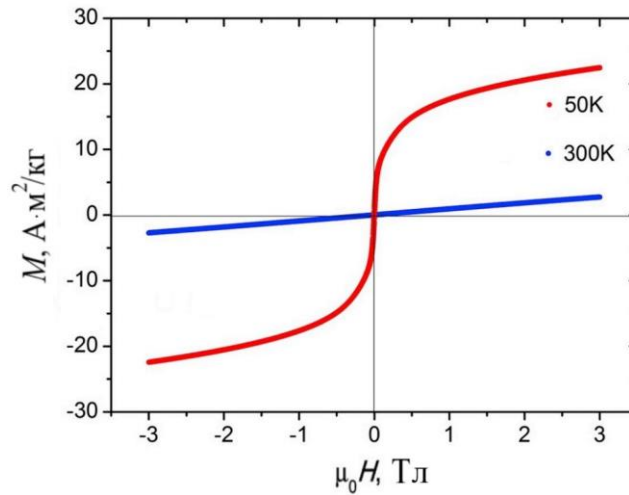


Рисунок 5.6 – Петля магнитного гистерезиса при 50 К (красный) и 300 К (синий) для $\text{BaFe}_{5,83}\text{Al}_{1,19}\text{Ti}_{1,08}\text{Cr}_{1,12}\text{Cu}_{0,78}\text{Ga}_{1,03}\text{In}_{0,97}\text{O}_{19}$ [73]

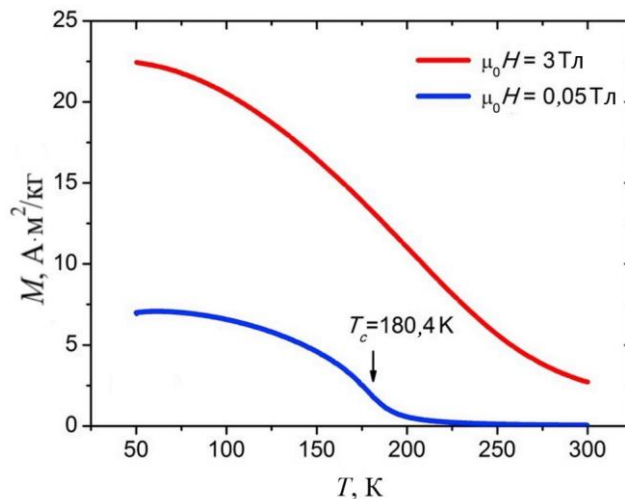
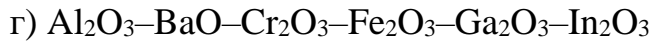


Рисунок 5.7 – Температурная зависимость намагниченности во внешнем магнитном поле 0,05 Тл (синий) и 3 Тл (красный) для $\text{BaFe}_{5,83}\text{Al}_{1,19}\text{Ti}_{1,08}\text{Cr}_{1,12}\text{Cu}_{0,78}\text{Ga}_{1,03}\text{In}_{0,97}\text{O}_{19}$ [73]

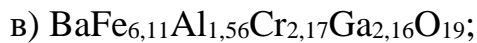
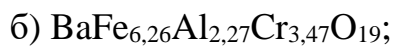
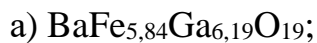
Как следует из представленных данных, образец является парамагнитным при комнатной температуре, но проявляет ферромагнитное поведение при низких

температурах. Температура Кюри составляет 180,4 К. Коэрцитивная сила, определенная по петле гистерезиса, составляет 50 Э при 50 К.

Температурное поведение намагниченности исследуемого образца является классическим для ферромагнетиков как в слабом магнитном поле 0,05 Тл, так и в умеренном магнитном поле 3 Тл (рисунок 5.7). Как и ожидалось, с увеличением магнитного поля намагниченность исследуемого образца увеличивается.



Исследованы магнитные характеристики однофазных образцов, синтезированных в рамках изучения влияния энтропии смешения на результативность синтеза стабильных фаз со структурой гексаферрита М-типа (см. главу 3.4), следующих составов:



Измерены температурные и полевые зависимости намагниченности полученных образцов. Экспериментальные данные позволили определить значения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности, прямоугольности петли гистерезиса и коэрцитивной силы при 50 К и 300 К.

Полевые зависимости намагниченности полученных образцов представлены на рисунке 5.8. Видно, что эти зависимости представляют собой замкнутые петли магнитного гистерезиса.

При температуре 50 К наибольшую намагниченность при максимальном значении напряжённости магнитного поля имеет образец $\text{BaFe}_{6,19}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{1,57}\text{Ga}_{1,74}\text{In}_{1,26}\text{O}_{19}$ (г). Минимальная намагниченность при этой температуре зафиксирована для образца $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$ (б). Образец $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$ (б) среди изученных образцов продемонстрировал наибольшее значение коэрцитивной силы.

При температуре 300 К наибольшую намагниченность при максимальном значении напряжённости магнитного поля демонстрирует образец $\text{BaFe}_{6,11}\text{Al}_{1,56}\text{Cr}_{2,17}\text{Ga}_{2,16}\text{O}_{19}$ (в). Минимальную намагниченность при этой температуре демонстрирует образец $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$ (б). Наибольшее значение коэрцитивной силы при высокой температуре также зафиксировано для образца $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$ (б).

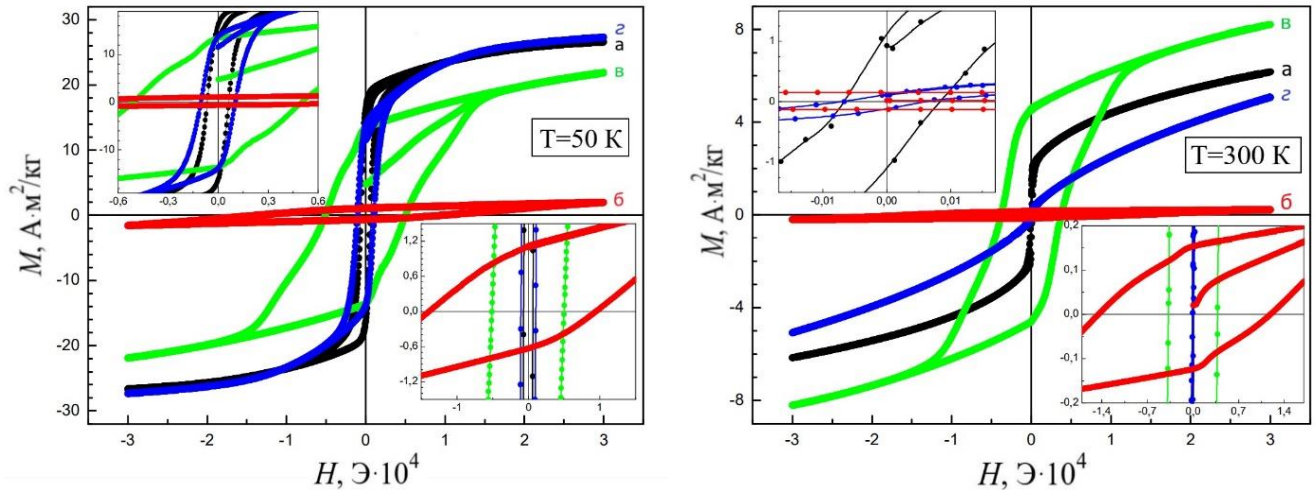


Рисунок 5.8 – Полевые зависимости намагниченности при 50 К и 300 К для образцов: (а) $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$; (б) $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$; (в) $\text{BaFe}_{6,11}\text{Al}_{1,56}\text{Cr}_{2,17}\text{Ga}_{2,16}\text{O}_{19}$; (г) $\text{BaFe}_{6,19}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{1,57}\text{Ga}_{1,74}\text{In}_{1,26}\text{O}_{19}$ [171]

Анализ данных полевых зависимостей намагниченности при двух температурах с использованием закона приближения к насыщению представлен на рисунке 5.9.

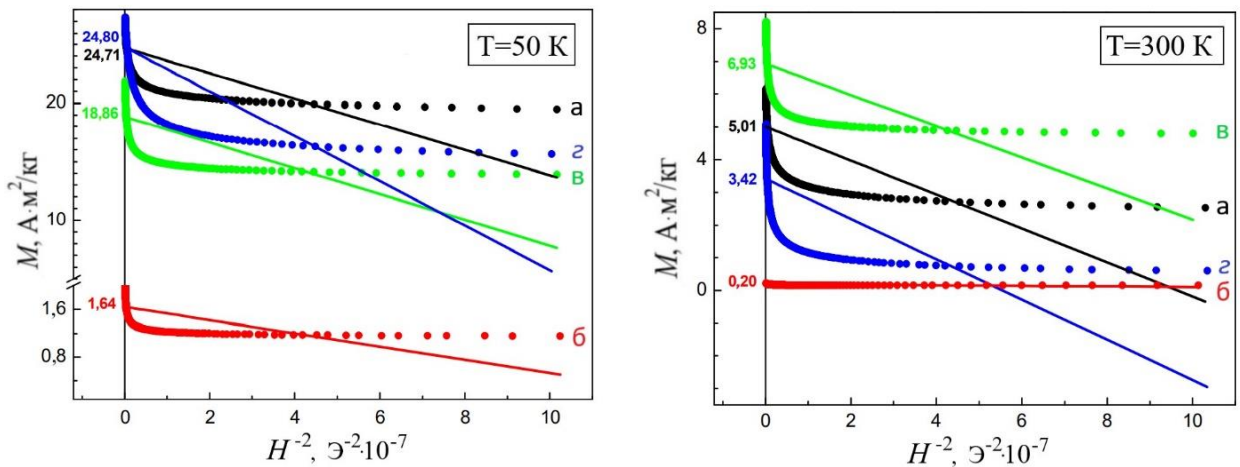


Рисунок 5.9 – Зависимости намагниченности от обратного квадрата напряжённости поля и их линейные экстраполяции при 50 К и 300 К для образцов: (а) $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$; (б) $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$; (в) $\text{BaFe}_{6,11}\text{Al}_{1,56}\text{Cr}_{2,17}\text{Ga}_{2,16}\text{O}_{19}$; (г) $\text{BaFe}_{6,19}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{1,57}\text{Ga}_{1,74}\text{In}_{1,26}\text{O}_{19}$ [171]

Анализ данных, представленных на рисунке 5.9, позволяет прийти к следующим выводам. Все четыре исследованных состава содержат порядка 50 % катионов железа Fe^{3+} , однако намагниченность насыщения (M_s) для них различна. В основном это объясняется различной средней длиной связи ($\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+})-\text{O}^{2-}$) между анионами кислорода и катионами, участвующими в формировании магнитных характеристик. Также установлено, что для всех исследованных составов значение M_s по сравнению со значением для чистого $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ очень мало. Низкие значения намагниченности насыщения исследованных составов объясняются в основном диамагнитным разбавлением подрешетки железа.

Температурная зависимость намагниченности, измеренной в поле 500 Э, представлена на рисунке 5.10.

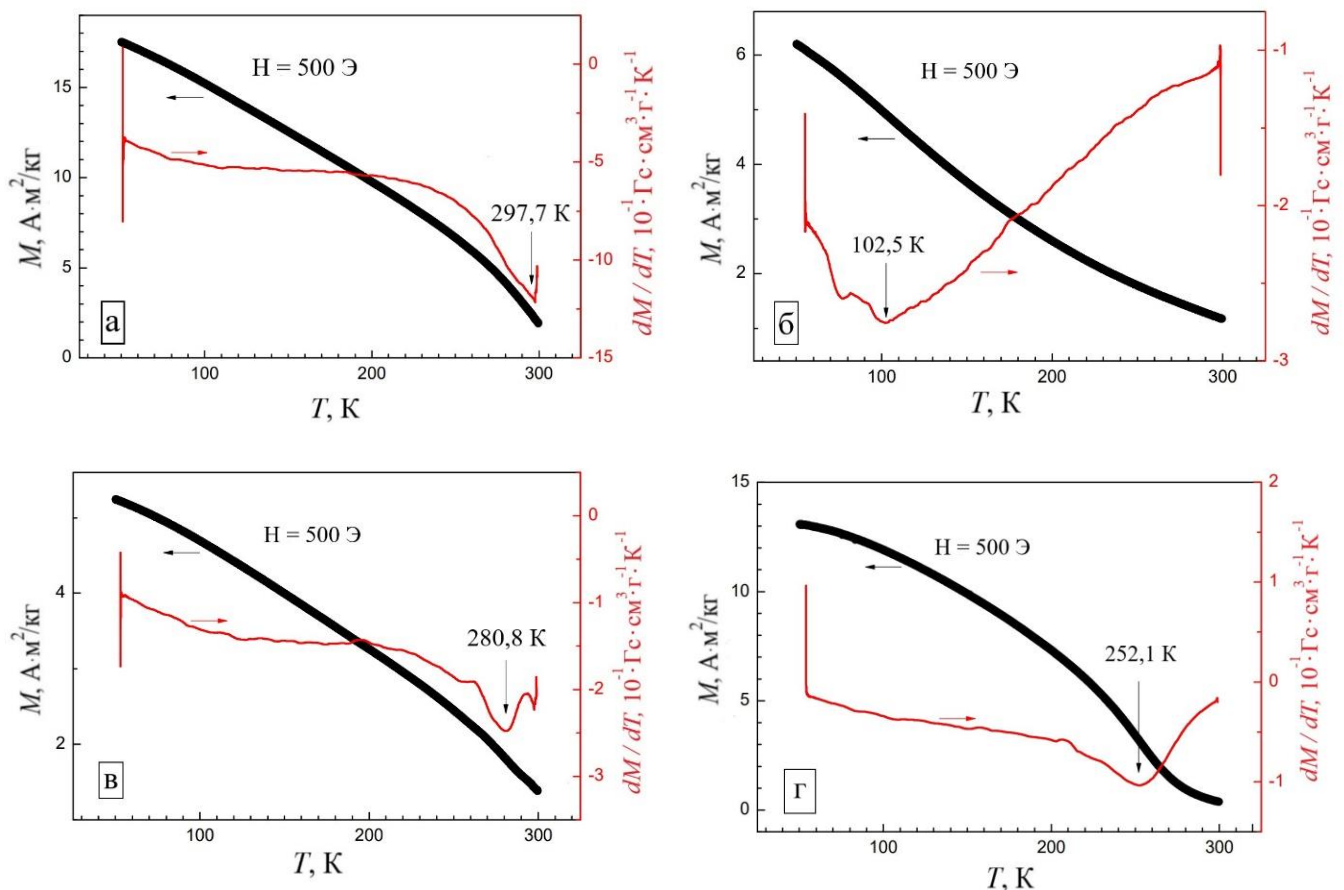


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости намагниченности (черные символы и левая ось) в поле 500 Э и ее производной (красные символы и правая ось) для образцов: (а) $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$; (б) $\text{BaFe}_{6,26}\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{3,47}\text{O}_{19}$; (в) $\text{BaFe}_{6,11}\text{Al}_{1,56}\text{Cr}_{2,17}\text{Ga}_{2,16}\text{O}_{19}$; (г) $\text{BaFe}_{6,19}\text{Al}_{1,25}\text{Cr}_{1,57}\text{Ga}_{1,74}\text{In}_{1,26}\text{O}_{19}$ [171]

Температура перехода в парамагнитное состояние определялась по точке минимума первой производной намагниченности по температуре. Все образцы демонстрируют значения температуры Кюри ниже 300 К. Следует отметить, что диапазон температур перехода в парамагнитное состояние довольно широк, что характерно для не вполне однородных или фрустрированных систем. Самая высокая температура магнитного упорядочения $\sim 297,7$ К, полученная для образца $\text{BaFe}_{5,84}\text{Ga}_{6,19}\text{O}_{19}$ (а), более чем в два раза ниже температуры Кюри ~ 730 К [209] чистого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Установлено, что мультизамещение железа приводит к значительному снижению таких магнитных параметров, как температура магнитного упорядочения и спонтанная намагниченность при обеих температурах. Изменение магнитных параметров замещенных гексаферритов можно объяснить неоднородным распределением катионов, занимающих позицию железа, диамагнитной природой этих катионов, а также сильным искажением элементарной ячейки полученных фаз.

д) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$

Исследованы магнитные характеристики однофазных образцов со структурой гексаферрита стронция, синтезированных в рамках изучения влияния энтропии смешения на результативность синтеза стабильных фаз со структурой гексаферрита М-типа (см. главу 3.4), следующих составов:

- а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$;
- б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$;
- в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$;
- г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$;
- д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$;
- е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$.

Исследованы полевые и температурные зависимости намагниченности полученных образцов. Намагниченность насыщения определяли по закону

приближения к насыщению. Полевые зависимости намагниченности всех исследованных образцов приведены на рисунке 5.11. Четко фиксируется линейный участок, близкий к насыщению. Однако следует отметить, что не все кривые достигают насыщения даже при высоких значениях напряжённости магнитного поля (до 16 кЭ). Параметры, характеризующие магнитный гистерезис, для разных образцов существенно отличаются.

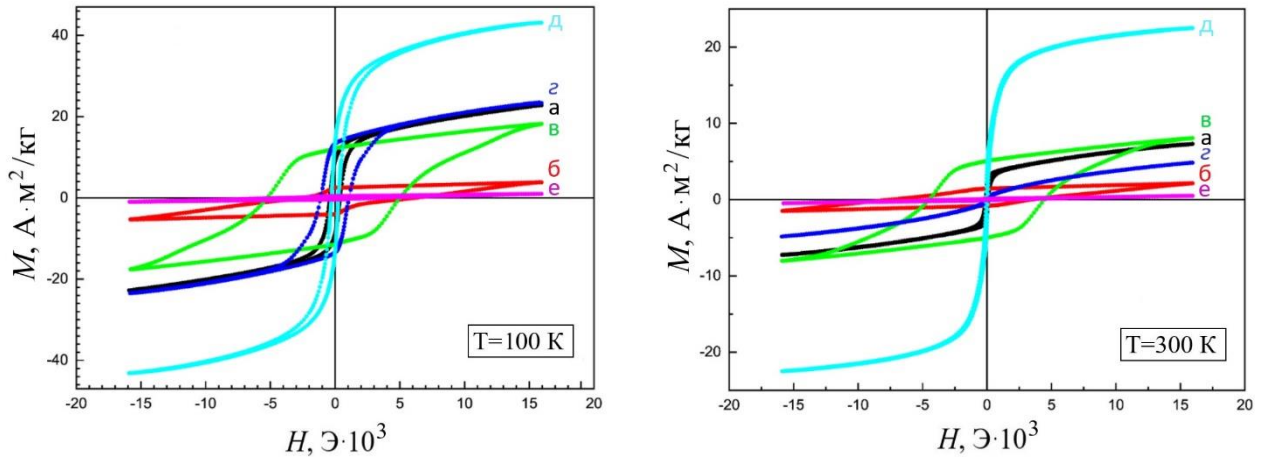


Рисунок 5.11 – Полевые зависимости намагниченности при 100 К и 300 К для образцов: (а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; (б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; (в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; (г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; (д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; (е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$ [180]

Полученные полевые зависимости при двух температурах (100 К и 300 К) позволили установить, что образец $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$ (д) имеет максимальное значение намагниченности ($\sim 43,11 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ и $\sim 22,48 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ при низкой и высокой температуре соответственно). Минимальное значение намагниченности показал образец $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$ (е) ($\sim 0,97 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ и $\sim 0,49 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$). Наиболее широкая петля гистерезиса с максимальным значением магнитной энергии в обоих случаях наблюдается для образца $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$ (в).

Результаты анализа данных полевых зависимостей намагниченности при двух температурах с использованием закона приближения к насыщению представлены на рисунке 5.12.

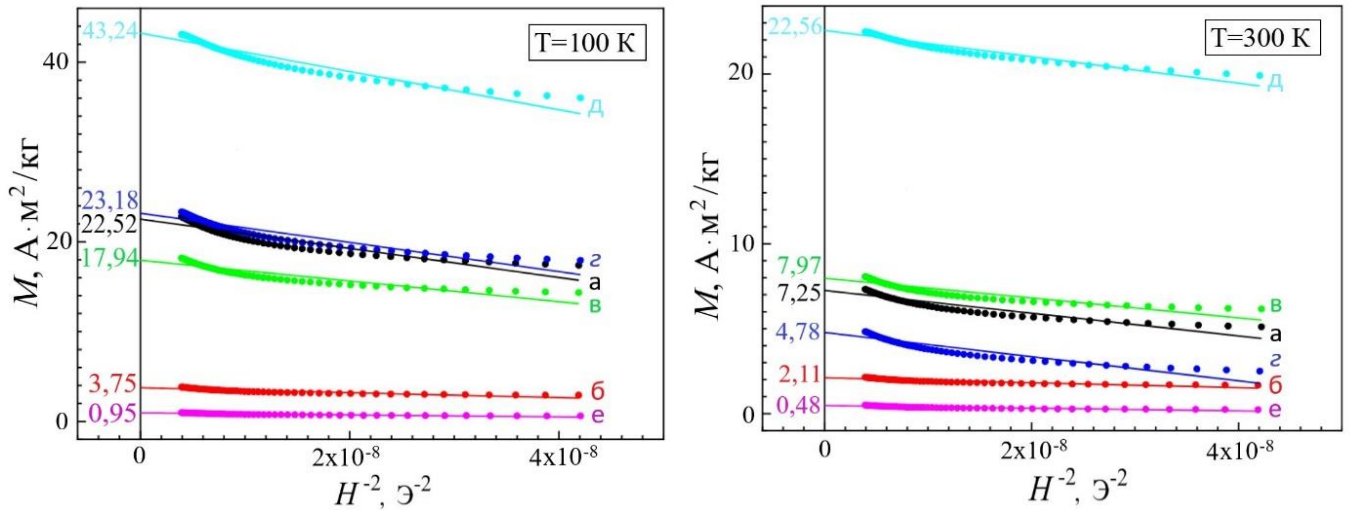


Рисунок 5.12 – Зависимости намагниченности от обратного квадрата напряжённости магнитного поля и их линейные экстраполяции при 100 К и 300 К для образцов: (а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; (б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; (в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; (г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; (д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; (е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$ [180]

Температурные зависимости намагниченности, изученные в магнитных полях с напряжённостью 1,6 кЭ и 300 Э, представлены на рисунке 5.13 и рисунке 5.14 соответственно. Эти измерения позволили определить температуру магнитного упорядочения и выявить особенности магнитного состояния исследованных образцов.

Температура магнитного упорядочения определялась по точке минимума первой производной намагниченности $dM/dT(M)$. Практически все образцы в поле с напряжённостью 1,6 кЭ переходят в парамагнитное состояние ниже 400 К. Самая высокая температура магнитного упорядочения ($\sim 381,8$ К), зарегистрированная для образца $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$ (в), более чем в два раза ниже температуры Кюри ~ 730 К [210] для чистого гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Столь низкие значения температуры магнитного упорядочения можно объяснить ослаблением сверхобменного взаимодействия $\text{Fe}^{3+}(\text{T}^{3+}) - \text{O}^{2-}\text{Fe}^{3+}(\text{T}^{3+})$ в результате магнитного разбавления подрешетки железа.

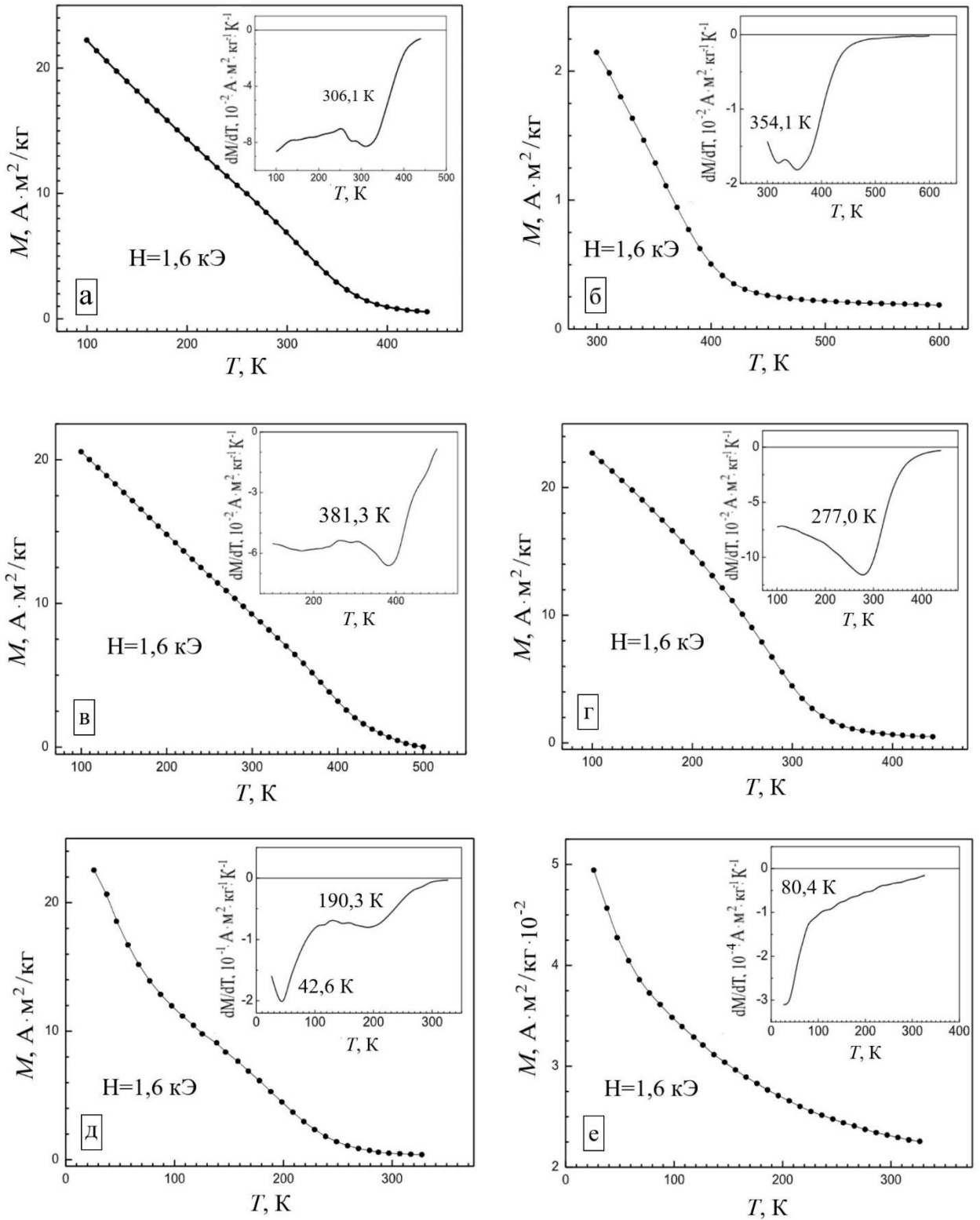


Рисунок 5.13 – Температурная зависимость намагниченности в поле с напряжённостью 1,6 кЭ для образцов: (а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; (б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; (в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; (г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; (д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; (е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$ [180]

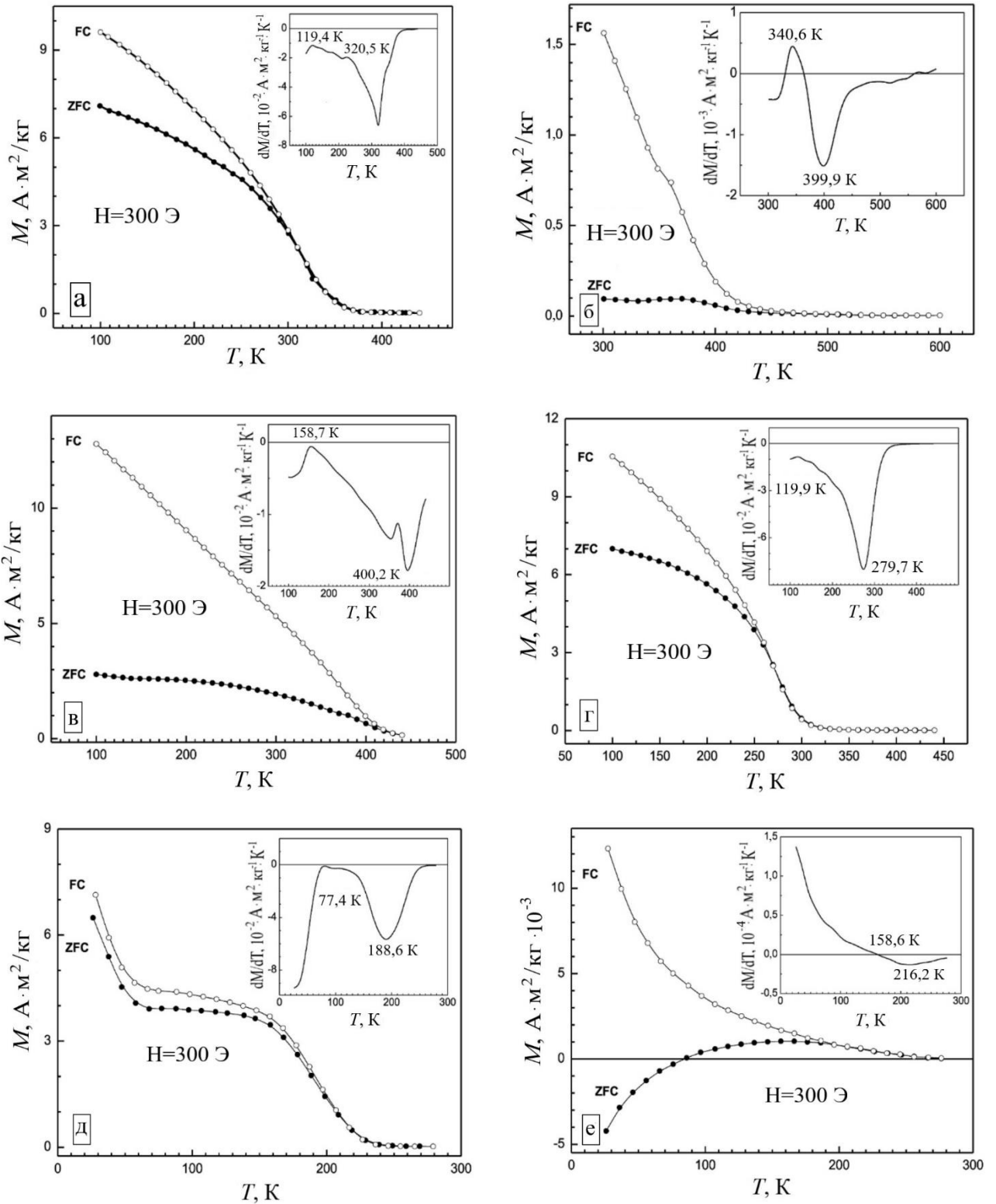


Рисунок 5.14 – Температурная зависимость намагниченности в поле с напряжённостью 300 Э для образцов: (а) $\text{SrFe}_{6,05}\text{Ga}_{5,95}\text{O}_{19}$; (б) $\text{SrFe}_{6,37}\text{Al}_{2,21}\text{Cr}_{3,42}\text{O}_{19}$; (в) $\text{SrFe}_{6,23}\text{Al}_{1,40}\text{Cr}_{2,22}\text{Ga}_{2,15}\text{O}_{19}$; (г) $\text{SrFe}_{6,30}\text{Al}_{1,18}\text{Cr}_{1,53}\text{Ga}_{2,15}\text{In}_{1,17}\text{O}_{19}$; (д) $\text{SrFe}_{6,29}\text{Al}_{1,12}\text{Cr}_{1,16}\text{Ga}_{1,34}\text{In}_{0,92}\text{Co}_{1,16}\text{O}_{19}$; (е) $\text{SrFe}_{4,25}\text{Al}_{3,15}\text{Cr}_{4,60}\text{O}_{19}$ [180]

На данный момент основным выводом, полученным при анализе магнитных свойств полученных образцов, является ослабление основных магнитных параметров высокоэнтропийных фаз по мере снижения доли железа в их составе. В основном это связано с влиянием магнитного разбавления, когда нарушается периодичность обменно-сопряженных цепочек Fe–O–Fe, что приводит к ослаблению интенсивности соответствующих $\text{Fe}^{3+}(\text{T}^{3+})\text{--O}^{2-}\text{--Fe}^{3+}(\text{T}^{3+})$ косвенных сверхобменных взаимодействий и, следовательно, к ослаблению основных магнитных параметров, таких как температура магнитного упорядочения, полный магнитный момент и коэффициент магнитной анизотропии.

Также 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 частности, Co или Cr).

5.2 Результаты изучения электродинамических характеристик⁶

а) BaO–CoO–Cr₂O₃–Fe₂O₃–Ga₂O₃–In₂O₃–TiO₂

Изучены электродинамические характеристики образца чистого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и образца состава $\text{BaFe}_{6,00}\text{Ga}_{1,26}\text{In}_{1,17}\text{Ti}_{1,20}\text{Cr}_{1,22}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$, полученного твердофазным синтезом при температуре 1400 °С.

Результаты измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости образцов материалов в зависимости от частоты колебаний напряженности электрического поля представлены на рисунке 5.15. На этом и следующих рисунках красная линия (образец 1) представляет собой результаты, полученные для чистого гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; черная линия (образец 2) – результаты для образца состава $\text{BaFe}_{6,00}\text{Ga}_{1,26}\text{In}_{1,17}\text{Ti}_{1,20}\text{Cr}_{1,22}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$.

⁶ Считаю необходимым отметить ведущую роль к.т.н. Д.С. Клыгача в проведении экспериментальных исследований электродинамических характеристик.

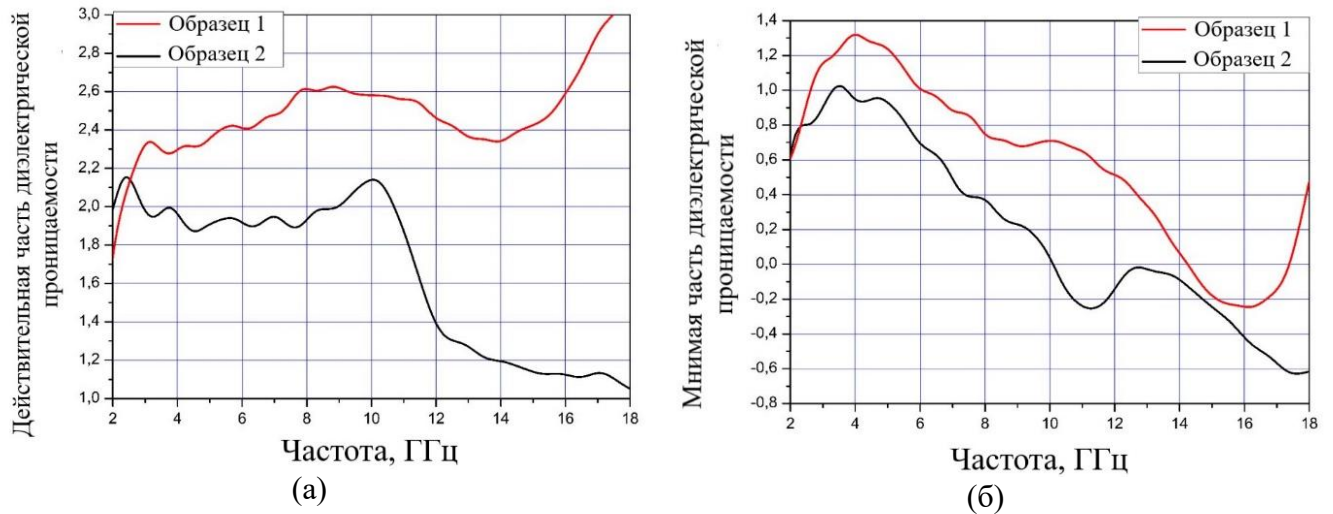


Рисунок 5.15 – Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) части диэлектрической проницаемости образцов [183]

Расчетные зависимости действительной и мнимой частей магнитной проницаемости от частоты колебаний напряженности поля представлены на рисунке 5.16.

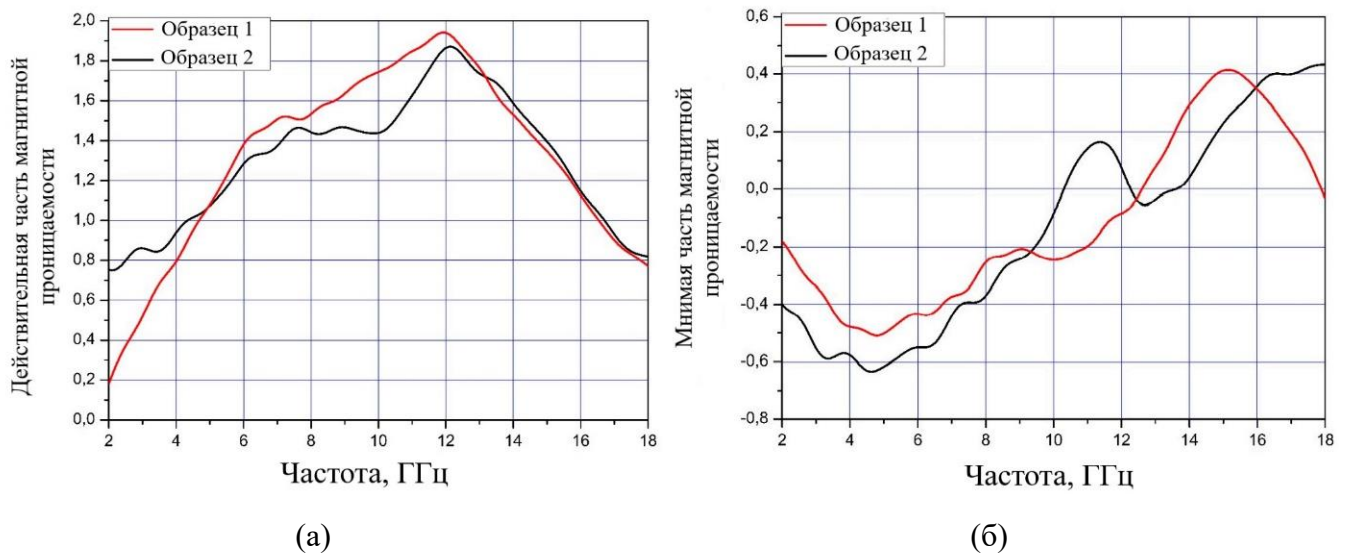


Рисунок 5.16 – Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) части магнитной проницаемости образцов [183]

Расчетные зависимости тангенса угла электрических потерь и тангенса угла магнитных потерь от частоты представлены на рисунках 5.17 и 5.18. Результаты проведенных исследований показывают, что изменение электродинамических параметров в изученном многокомпонентном материале по сравнению с чистым гексаферритом в целом не значительно.

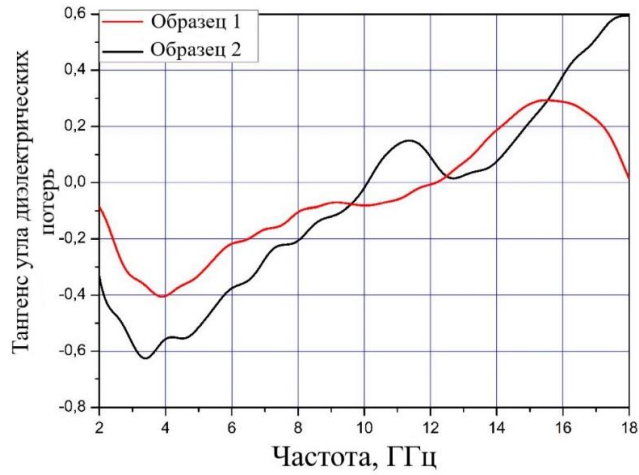


Рисунок 5.17 – Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь образцов [183]

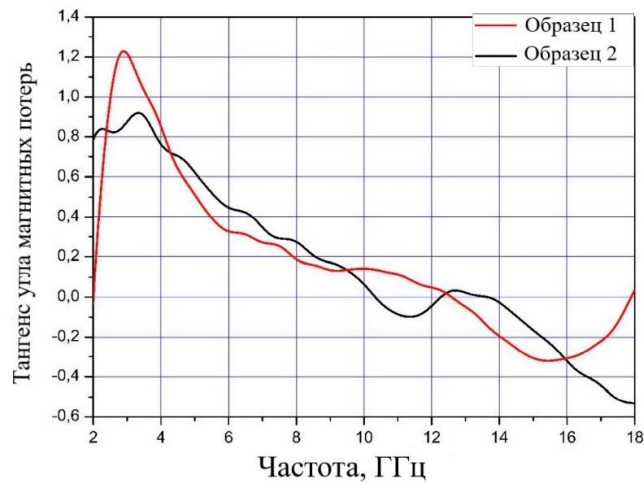


Рисунок 5.18 – Частотная зависимость тангенса угла магнитных потерь образцов [183]

Расчетные зависимости скин-слоя от частоты образцов материала представлены на рисунке 5.19.

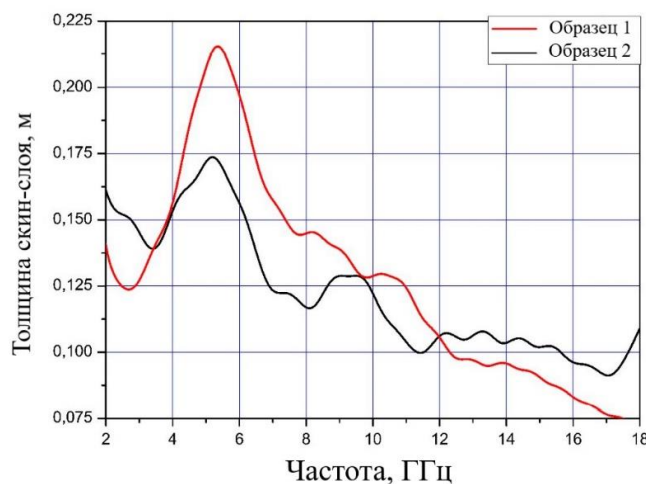


Рисунок 5.19 – Частотная зависимость толщины скин-слоя образцов [183]

Некоторые отличия сводятся к тому, что в диапазоне частот от 10 до 18 ГГц реальная часть диэлектрической проницаемости уменьшилась для образца $\text{BaFe}_{6,00}\text{Ga}_{1,26}\text{In}_{1,17}\text{Ti}_{1,20}\text{Cr}_{1,22}\text{Co}_{1,15}\text{O}_{19}$ и увеличилась для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Действительная и мнимая части магнитной проницаемости близки для обоих образцов. Тангенсы угла диэлектрических потерь у этих образцов практически совпадают, но для высокоэнтропийного образца следует отметить рост диэлектрических потерь на высоких частотах. Некоторое уменьшение толщины скин-слоя в большей части диапазона частот для высокоэнтропийного образца можно объяснить увеличением диэлектрических и магнитных потерь (см. рисунки 5.17–5.19).

Выводы по главе 5

Изучение магнитных характеристик позволило обнаружить контролируемое ослабление основных магнитных параметров ВЭО со структурой гексаферритов М-типа по мере замещения железа ионами, имеющими иные магнитные свойства (такими как Al^{3+} ; In^{3+} ; Ga^{3+} ; Ti^{4+} ; Cr^{3+}).

Продемонстрированы возможности управления магнитными свойствами получаемых материалов посредством изменения доли железа в составе ВЭО со структурой гексаферритов М-типа, а также за счёт введения в их состав элементов, отличающихся магнитными характеристиками (в частности Co или Cr).

Изучение электродинамических характеристик одного образца ВЭО показало, что замена части атомов Fe атомами других элементов не привело к существенному ухудшению диэлектрической и магнитной проницаемости материала по сравнению с чистым гексаферритом.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности получения на основе ВЭО со структурой гексаферритов М-типа магнитных материалов с заданными уровнями свойств, что может быть востребовано при создании компонентов современной электронной техники (включая СВЧ-устройства, датчики температуры и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 ограничено растворимы в структуре ВЭО, а Bi, K, W слабо растворимы 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 проведённого 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 СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ВЭС – высокоэнтропийный сплав;
ВЭО – высокоэнтропийный оксид;
ВЭМ – высокоэнтропийный материал;
ВЭК – высокоэнтропийная керамика;
ВЧ – высокочастотное [магнетронное напыление];
МД – молекулярная динамика;
DFT (англ. density functional theory, DFT) – теория функционала плотности;
 ΔG_{mix} – энергия Гиббса;
 ΔH_{mix} – энтальпия смешения;
 ΔS_{mix} – энтропия смешения;
 ΔS_{config} – конфигурационная энтропия;
 R – универсальная газовая постоянная;
 $\Delta\chi$ – разность электроотрицательностей;
 δ – разница атомных радиусов компонентов;
 VEC – концентрация валентных электронов;
 e/a – приведенное число валентных электронов;
СЭМ – сканирующая (растровая) электронная микроскопия;
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ;
 M_s – намагниченность насыщения;
 ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости;
 ε'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Gao, M.C. High-entropy alloys. Fundamentals and applications. 1st ed. / M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang. // Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 529 p.
- 2 Guo, Sh. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / Sh. Guo, C. T. Liu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – V. 21. – № 6. – P. 433-446.
- 3 Zhang, Y. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys / Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw // JOM. – 2012. – V. 64. – № 7. – P. 830-838.
- 4 Yeh, J.-W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // JOM. – 2013. – V. 65. № 12. – P. 1759-1771.
- 5 Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao et al. // Progress in Materials Science. – 2014. – V. 61. – P. 1-93.
- 6 Pogrebnyak, A.D. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev // Uspekhi Khimii – 2014. – V. 83. – № 11. – P. 1027-1061.
- 7 Senkov, O.N. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases / O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward // Nature Communications. – 2015. – V. 6. – 6529.
- 8 Pickering, E.J. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects / E.J. Pickering, N.G. Jones // International Materials Reviews. – 2016. – V. 61. – № 3. – P. 183-202.
- 9 Jiang, L. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys / L. Jiang, Y.P. Lu, H. Jiang, T.M. Wang et al. // Materials Science and Technology. – 2016. – V. 32. – № 6. – P. 588-592.
- 10 Miracle, D.B. High-entropy alloys: A current evaluation of founding ideas and core effects and exploring “Nonlinear alloys” / D. B. Miracle // The Journal of The Minerals. – 2017. – V. 69. – № 11. – P. 2130-2136.
- 11 Miracle, D.B. A critical review of high entropy alloys and related concepts /

D.B. Miracle, O.N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 448-511.

12 Murty, B. *High Entropy Alloys*, 2nd Edition / B. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, P. Bhattacharjee // Elsevier, 2019. – 388 p.

13 Rost, C.M. *Entropy-stabilized oxides* / C.M. Rost, E. Sachet, T. Borman, A. Moballeghe et al. // *Nature Communications*. – 2015. – V. 6. – 8485.

14 Gild, J. *High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics* / J. Gild, Y. Zhang, T. Harrington, S. Jiang et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – 37946.

15 Castle, E. *Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides* / E. Castle, T. Csanadi, S. Grasso, J. Dusza et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – 8609.

16 Sure, J. *Facile electrochemical synthesis of nanoscale (TiNbTaZrHf)C high-entropy carbide powder* / J. Sure, D. Sri Maha Vishnu, H. Kim, C. Schwandt // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – V. 59. – P. 11830-11835.

17 Jin, T. *Mechanochemical-assisted synthesis of high-entropy metal nitride via a soft urea strategy* / T. Jin, X. Sang, R.R. Unocic, R.T. Kinch et al. // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – 1707512.

18 Zhang, R.-Z. *Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides* / R.-Z. Zhang, F. Gucci, H. Zhu, K. Chen, M.J. Reece // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 57. – P. 13027-13033.

19 Berardan, D. *Colossal dielectric constant in high entropy oxides* / D. Berardan, S. Franger, D. Dragoë, A.K. Meena, N. Dragoë // *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*. – 2016. – V. 10. – P. 328-333.

20 Berardan, D. *Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides* / D. Berardan, S. Franger, A.K. Meena, N. Dragoë // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – P. 9536-9541.

21 Berardan, D. *Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides* / D. Berardan, A.K. Meena, S. Franger, C. Herrero, N. Dragoë // *Journal of Alloys and Compounds*. – V. 704. – P. 693-700.

22 Salian, A. *Entropy stabilized multicomponent oxides with diverse*

functionality – a review / A. Salián, S. Mandal // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2021. – P. 142-193.

23 Dabrowa, J. Synthesis and microstructure of the $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure / J. Dabrowa, M. Stygar, A. Mikuła, A. Knapik et al. // *Materials Letters*. – 2018. – V. 216. – P. 32-36.

24 Jiang, S. A new class of high-entropy perovskite oxides / S. Jiang, T. Hu, J. Gild, N. Zhou et al. // *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 142. – P. 116-120.

25 Wang, Q. High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: A practical approach / Q. Wang, A. Sarkar, Z. Li, Y. Lu et al. // *Electrochemistry Communications*. – 2019. – V. 100. – P. 121-125.

26 Sarkar, A. Nanocrystalline multicomponent entropy stabilised transition metal oxides / A. Sarkar, R. Djenadic, N.J. Usharani, K.P. Sanghvi et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V. 37. – P. 747-754.

27 Sarkar, A. Rare earth and transition metal based entropy stabilised perovskite type oxides / A. Sarkar, R. Djenadic, D. Wang, C. Hein et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – P. 2318-2327.

28 Biesuz, M. Synthesis and sintering of $(\text{Mg,Co,Ni,Cu,Zn})\text{O}$ entropy-stabilized oxides obtained by wet chemical methods / M. Biesuz, L. Spiridigliozzi, G. Dell'Agli, M. Bortolotti, V.M. Sglavo // *Journal of Materials Science*. – 2018. – V. 53. – P. 8074-8085.

29 Mao, A. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel $(\text{CoCrFeMnNi})_3\text{O}_4$ high-entropy oxide nanocrystalline powder / A. Mao, F. Quan, H.-Z. Xiang, Z.-G. Zhang et al. // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – V. 1194. – P. 11-18.

30 Qiu, N. A high entropy oxide $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{O})$ with superior lithium storage performance / N. Qiu, H. Chen, Z. Yang, S. Sun et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 777. – P. 767-774.

31 Zheng, Y. A high-entropy metal oxide as chemical anchor of polysulfide for lithium-sulfur batteries / Y. Zheng, Y. Yi, M. Fan, H. Liu et al. // *Energy Storage Materials*. – 2019. – V. 23. – P. 678-683.

32 Sarkar, A. High entropy oxides for reversible energy storage / A. Sarkar, L. Velasco, D. Wang, Q. Wang et al. // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9. – 3400.

33 Meisenheimer, P.B. Giant enhancement of exchange coupling in entropy-stabilized oxide heterostructures / P.B. Meisenheimer, T.J. Kratofil, J.T. Heron // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – 13344.

34 Kotsonis, G.N. Epitaxial entropy-stabilized oxides: growth of chemically diverse phases via kinetic bombardment / G.N. Kotsonis, C.M. Rost, D.T. Harris, J.-P. Maria // *MRS Communications*. – 2018. – V. 8. – P. 1371-1377.

35 Hong, W. Microstructural evolution and mechanical properties of (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O high-entropy ceramics / W. Hong, F. Chen, Q. Shen, Y. Han et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2018. – V. 102. – 16075.

36 Dupuy, A.D. Entropic phase transformation in nanocrystalline high entropy oxides / A.D. Dupuy, X. Wang, J.M. Schoenung // *Materials Research Letters*. – 2019. – V. 7. – P. 60-67.

37 Chen, K. A five-component entropy stabilized fluorite oxide / K. Chen, X. Pei, L. Tang, H. Cheng et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – P. 4161-4164.

38 Sarkar, A. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / A. Sarkar, C. Loho, L. Velasco, T. Thomas et al. // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46. – P. 12167-12176.

39 Witte, R. High-entropy oxides: An emerging prospect for magnetic rare-earth transition metal perovskites / R. Witte, A. Sarkar, R. Kruk, B. Eggert et al. // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3. – 034406.

40 Mayrhofer, P.H. High-entropy ceramic thin films; a case study on transition metal diborides / P.H. Mayrhofer, A. Kirnbauer, P. Ertelthaler, C.M. Koller // *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 149. – P. 93-97.

41 Sciti, D. Ultra-high temperature ceramics: Materials for extreme environment applications / D. Sciti, L. Silvestroni, V. Medri, F. Monteverde // John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, NJ, 2014. – P. 112-143.

42 Akopov, G. Perspective: superhard metal borides: A look forward / G. Akopov, L.E. Pangilinan, R. Mohammadi, R.B. Kaner // *APL Materials*. – 2018. – V. 6. – 070901.

43 Wang, Y.-P. Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M}_{1/4}$ Nb, Mo, Cr) / Y.-P. Wang, G.-Y. Gan, W. Wang, Y. Yang, B.-Y. Tang // *Physica Status Solidi B*. – 2018. – V. 255. – 1800011.

44 Moraes, V. Ab initio inspired design of ternary boride thin films Christian doppler laboratory for application oriented coating development at the OPEN / V. Moraes, H. Riedl, C. Fuger, P. Polcik et al. // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – 9288.

45 Tallarita, G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides / G. Tallarita, R. Licheri, S. Garroni, R. Orru et al. // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 158. – P. 100-104.

46 Zhang, Y. Dense high-entropy boride ceramics with ultra-high hardness / Y. Zhang, W.-M. Guo, Z.-B. Jiang, Q.-Q. Zhu et al. // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 164. – P. 135-139.

47 Liu, D. Synthesis of superfine high-entropy metal diboride powders / D. Liu, T. Wen, B. Ye, Y. Chu // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 167. – P. 110-114.

48 Ye, B. First-principles study, fabrication and characterization of $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ high-entropy ceramics / B. Ye, T. Wen, M.C. Nguyen, L. Hao et al. // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 170. – P. 15-23.

49 Vladescu, A. In vitro biocompatibility of Si alloyed multi-principal element carbide coatings / A. Vladescu, I. Titorencu, Y. Dekhtyar, V. Jinga et al. // *PLoS One*. – 2016. – V. 11. – e0161151.

50 Gorban', V.F. Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy / V.F. Gorban', A.A. Andreyev, G.N. Kartmazov, A.M. Chikryzhov et al. // *Journal of Superhard Materials*. – 2017. – V. 39. – P. 166-171.

51 Harrington, T.J. Phase stability and mechanical properties of novel high entropy transition metal carbides / T. J. Harrington, J. Gild, P. Sarker, C. Toher et al. // *Acta Materialia*. – 2019. – V. 166. – P. 271-280.

52 Chauhan, K.V. A review paper on tribological and mechanical properties of ternary nitride based coatings / K.V. Chauhan, S.K. Rawal // *Procedia Technology*. – 2014. – V. 14. – P. 430-437.

53 Chang, H.-W. Nitride films deposited from an equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering / H.-W. Chang, P.-K. Huang, A. Davison, J.-W. Yeh et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – P. 6402-6408.

54 Chang, H.W. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings / H.W. Chang, P.K. Huang; J.W. Yeh, A. Davison et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – V. 202. – P. 3360-3366.

55 Tsai, M.-H. Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)₅₀N₅₀ nitride film as diffusion barrier in copper metallization / M.-H. Tsai, C.-W. Wang, C.-H. Lai, J.-W. Yeh, J.-Y. Gan // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – 052109.

56 Pogrebnjak, A.D. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-VNb)N coatings under different deposition conditions / A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – V. 147. – P. 1079-1091.

57 Pogrebnjak, A.D. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / A.D. Pogrebnjak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, V.M. Beresnev et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 679. – P. 155-163.

58 Huang, P.K. Inhibition of grain coarsening up to 1000 C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings / P. K. Huang, J. W. Yeh // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 62. – P. 105-108.

59 Cheng, K.-H. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering / K.-H. Cheng, C.-H. Lai, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Thin Solid Films*. – 2011. – V. 519. – P. 3185-3190.

60 Sarkar, A. High-entropy oxides: fundamental aspects and electrochemical properties / A. Sarkar, Q. Wang, A. Schiele, M. R. Chellali et al. // *Advanced Materials*. – 2019. – V. 31. – 1806236.

61 Spiridigliozzi, L. A simple and effective predictor to design novel fluorite-structured high entropy oxides (HEOs) / L. Spiridigliozzi, C. Ferone, R. Cioffi, G. Dell'Agli // *Acta Materialia*. – 2021. – V. 202. – P. 181-189.

62 Gild, J. High entropy fluorite oxides / J. Gild, M. Samiee, J.L. Braun, T. Harrington et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – V. 38. – P. 3578-3584.

63 Sharma, Y. Single-crystal high entropy perovskite oxide epitaxial films / Y. Sharma, B.L. Musico, X. Gao, C. Hua et al. // *Physical Review Materials*. – 2018. – V. 2. – 060404.

64 Du, Q. Phase evolution and dielectric properties of $Ba(Ti_{1/6}Sn_{1/6}Zr_{1/6}Hf_{1/6}Nb_{1/6}Ga_{1/6})O_3$ high-entropy perovskite ceramics / Q. Du, J. Yan, X. Zhang, J. Li et al. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – V. 31. – P. 7760-7765.

65 Biesuz, M. High entropy $Sr((Zr_{0.94}Y_{0.06})_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2}Hf_{0.2}Mn_{0.2})O_{3-x}$ perovskite synthesis by reactive spark plasma sintering / M. Biesuz, S. Fu, J. Dong, A. Jiang et al. // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2019. – V. 7. – P. 127-132.

66 Banerjee, R. High-entropy perovskites: An emergent class of oxide thermoelectrics with ultralow thermal conductivity / R. Banerjee, S. Chatterjee, M. Ranjan, T. Bhattacharya et al. // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2020. – V. 8. – P. 17022-17032.

67 Zhou, S. Microstructure and dielectric properties of high entropy $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.2}Sn_{0.2}Hf_{0.2}Me_{0.2})O_3$ perovskite oxides / S. Zhou, Y. Pu, Q. Zhang, R. Shi et al. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 7430-7437.

68 Yang, Y. Novel facile strategy to suppress Sr segregation for high-entropy stabilized $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-d}$ cathode / Y. Yang, H. Bao, H. Ni, X. Ou et al. // *Journal of Power Sources*. – 2021. – V. 482. – 228959.

69 Liu, Y. $\text{Zn}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.4}\text{ZrO}_3$: A non-equimolar multicomponent perovskite ceramic with low thermal conductivity / Y. Liu, D. Jia, Y. Zhou, Y. Zhou et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40. – P. 6272-6277.

70 Witte, R. Magnetic properties of rare-earth and transition metal based perovskite type high entropy oxides / R. Witte, A. Sarkar, L. Velasco, R. Kruk et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 127. – 185109.

71 Chen, J. Stability and compressibility of cation-doped high-entropy oxide MgCoNiCuZnO_5 / J. Chen, W. Liu, J. Liu, X. Zhang et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – P. 17735-17744.

72 Vinnik, D.A. High-entropy oxide phases with magnetoplumbite structure / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, O.V. Zaitseva et al. // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 12942-12948.

73 Vinnik, D.A. The new extremely substituted high entropy $(\text{Ba,Sr,Ca,La})\text{Fe}_{6-x}(\text{Al,Ti,Cr,Ga,In,Cu,W})_x\text{O}_{19}$ microcrystals with magnetoplumbite structure / D.A. Vinnik, E.A. Trofimov, V.E. Zhivulin, O.V. Zaitseva et al. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 9656-9660.

74 Kirnbauer, A. High-entropy oxide thin films based on Al–Cr–Nb–Ta–Ti / A. Kirnbauer, C. Spadt, C.M. Koller, S. Kolozsvari, P.H. Mayrhofer // *Vacuum*. – 2019. – V. 168. – 108850.

75 Zhang, K. Preparation of $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ high-entropy transparent ceramic using combustion synthesized nanopowder / K. Zhang, W. Li, J. Zeng, T. Deng et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 817. – 153328.

76 Djenadic, R. Multicomponent equiatomic rare earth oxides / R. Djenadic, A. Sarkar, O. Clemens, C. Loho et al. // *Materials Research Letters*. – 2017. – V. 5. – P. 102-109.

77 Krawczyk, P.A. High-entropy perovskites as multifunctional metal oxide semiconductors: synthesis and characterization of $(\text{Gd}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Y}_{0.2})\text{CoO}_3$ /

P.A. Krawczyk, M. Jurczyszyn, J. Pawlak, W. Salamon et al. // *Меню ACS Applied Electronic Materials*. – 2020. – V. 2. – P. 3211-3220.

78 Saghir, A.V. One-step synthesis of single-phase (Co,Mg,Ni,Cu,Zn)O high entropy oxide nanoparticles through SCS procedure: thermodynamics and experimental evaluation / A.V. Saghir, S.M. Beidokhti, J.V. Khaki, A. Salimi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – P. 563-579.

79 Yang, Z.-M. Effects of helium implantation on mechanical properties of (Al_{0.31}Cr_{0.20}Fe_{0.14}Ni_{0.35})O high entropy oxide films / Z.-M. Yang, K. Zhang, N. Qiu, H.-B. Zhang et al. // *Chinese Physics B*. – 2019. – V. 28. – 046201.

80 Nguyen, T.X. Exploring the first high-entropy thin film libraries: composition spread-controlled crystalline structure / T.X. Nguyen, Y.-H. Su, J. Hattrick-Simpers, H. Joress et al. // *ACS Combinatorial Science*. – 2020. – V. 22. – P. 858-866.

81 Bi, L. Performance and local structure evolution of NbMoTaWV entropy stabilized oxide thin films with variable oxygen content / L. Bi, X. Li, Z. Li, Y. Hu et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2020. – V. 402. – 126326.

82 Rak, Z. Charge compensation and electrostatic transferability in three entropy-stabilized oxides: results from density functional theory calculations / Z. Rak, C.M. Rost, M. Lim, P. Sarker et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – V. 120. – 095105

83 Kotsonis, G.N. Property and cation valence engineering in entropy-stabilized oxide thin films / G.N. Kotsonis, P.B. Meisenheimer, L. Miao, J. Roth et al. // *Physical Review Materials*. – 2020. – V. 4. – 100401.

84 Xiang, H. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward / H. Xiang, Y. Xing, Fz. Dai et al. // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2021. – V. 10. – P. 385-441.

85 Zhao, Z.F. High-entropy (Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2})₄Al₂O₉ with good high temperature stability, low thermal conductivity, and anisotropic thermal expansivity / Z.F. Zhao, H.M. Xiang, H. Chen et al. // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2020. – V. 9. – P. 595-605.

86 Lowndes, D.H. Synthesis of novel thin-film materials by pulsed laser deposition / D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, C.M. Rouleau // *Science*. – 1996. – V. 273. – P. 898-903.

87 Eason, R.W. Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials / R.W. Eason // Hoboken, USA & Chichester, UK. Wiley-Interscience, 2006. – 682 p.

88 Wang, G. Sol-gel synthesis of spherical mesoporous high-entropy oxides / G. Wang, J. Qin, Y. Feng, B. Feng et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – V. 12. – P. 45155-45164.

89 Sushil, J. High entropy phase evolution and fine structure of five component oxide (Mg,Co,Ni,Cu,Zn)O by citrate gel method / J. Sushil, A. Kumar, A. Gautam, M.I. Ahmad // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – V. 259. – 124014.

90 Chen, H. High entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$: A novel high temperature stable thermal barrier material / H. Chen, Z.F. Zhao, H.M. Xiang et al. // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2020. – V. 48. – P. 57-62.

91 Stygar, M. Formation and properties of high entropy oxides in Co-Cr-Fe-Mg-Mn-Ni-O system: Novel $(Cr,Fe,Mg,Mn,Ni)_3O_4$ and $(Co,Cr,Fe,Mg,Mn)_3O_4$ high entropy spinels / M. Stygar, J. Dałbrowa, M. Mozdziejz, M. Zajusz et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40. – P. 1644-1650.

92 Braun, J.L. Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy stabilized oxides / J.L. Braun, C.M. Rost, M. Lim, A. Giri et al. // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30. – 1805004.

93 Chen, H. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability / H. Chen, J. Fu, P. Zhang, H. Peng et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6. – P. 11129-11133.

94 Zhao, C. High entropy layered oxide cathodes for sodium-ion batteries / C. Zhao, F. Ding, Y. Lu, L. Chen, Y. Hu // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – V. 59. – P. 264-269.

95 Chen, H. Tunable pseudocapacitive contribution by dimension control in nanocrystalline-constructed $(Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2})O$ solid solutions to achieve

superior lithium-storage properties / H. Chen, N. Qiu, B. Wu, Z. Yang et al. // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – P. 28908-28915.

96 Wang, Q. Multi -anionic and -cationic compounds: New high entropy materials for advanced Li-ion batteries / Q. Wang, A. Sarkar, D. Wang, L. Velasco et al. // Energy & Environmental Science. – 2019. – V. 12. – P. 2433-2442.

97 Musico, B.L. The emergent field of high entropy oxides: design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties / B.L. Musico, D. Gilbert, T.Z. Ward, K. Page et al. // APL Materials. – 2020. – V. 8. – 040912.

98 Mao, A. Solution combustion synthesis and magnetic property of rock-salt $(\text{Co}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,2})\text{O}$ high-entropy oxide nanocrystalline powder / A. Mao, H.-Z. Xiang, Z.-G. Zhang, K. Kuramoto et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 484. – P. 245-252.

99 Zhang, J. Long-range antiferromagnetic order in a rocksalt high entropy oxide / J. Zhang, J. Yan, S. Calder, Q. Zheng et al. // Chemistry of Materials. – 2019. – V. 31. – P. 3705-3711.

100 Pitike, K.C. On the elastic anisotropy of the entropy-stabilized oxide $(\text{Mg},\text{Co},\text{Ni},\text{Cu},\text{Zn})\text{O}$ compound / K.C. Pitike, A.E. Marquez-Rossy, A.F. Betancourt, D.X. Chen et al. // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 128. – 015101.

101 Rak, Z. Exchange interactions and long-range magnetic order in the $(\text{Mg},\text{Co},\text{Cu},\text{Ni},\text{Zn})\text{O}$ entropy-stabilized oxide: A theoretical investigation / Z. Rak, D.W. Brenner // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 127. – 185108.

102 Okejiri, F. Room-temperature synthesis of high-entropy perovskite oxide nanoparticle catalysts through ultrasonication-based method / F. Okejiri, Z. Zhang, J. Liu, M. Liu et al. // ChemSusChem. – 2020. – V. 13. – P. 111-115.

103 Feng, D. Holey lamellar high-entropy oxide as an ultra-high-activity heterogeneous catalyst for solvent-free aerobic oxidation of benzyl alcohol / D. Feng, Y. Dong, L. Zhang, X. Ge et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – V. 59. – P. 19503-19509.

104 Chen, H. An ultrastable heterostructured oxide catalyst based on high-entropy materials: A new strategy toward catalyst stabilization via synergistic interfacial

interaction / H. Chen, K. Jie, C.J. Jafta, Z. Yang et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V. 276. – 119155.

105 Hirakawa, T. Multicomponent spinel oxide solid solutions: A possible alternative to platinum group metal three-way catalysts / T. Hirakawa, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, T. Sato et al. // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9. – 11763-11773.

106 Shu, Y. Entropy-stabilized metal-CeO_x solid solutions for catalytic combustion of volatile organic compounds / Y. Shu, J. Bao, S. Yang, X. Duan, P. Zhang // *AIChE Journal*. – 2020. – V. 67. – e17046.

107 Chen, H. Mechanochemical synthesis of high entropy oxide materials under ambient conditions: dispersion of catalysts via entropy maximization / H. Chen, W. Lin, Z. Zhang, K. Jie et al. // *ACS Macro Letters*. – 2019. – V. 1. – P. 83-88.

108 Fracchia, M. Stabilization by configurational entropy of the Cu(II) active site during CO oxidation on Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O / M. Fracchia, P. Ghigna, T. Pozzi, U. Anselmi Tamburini et al. // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2020. – V. 11. – P. 3589-3593.

109 Xu, H. Entropy-stabilized single-atom Pd catalysts via high-entropy fluorite oxide supports / H. Xu, Z. Zhang, J. Liu, C.L. Do-Thanh et al. // *Nature Communications*. – 2020. – V. 11. – 3908.

110 Anand, G. Phase stability and distortion in high-entropy oxides / G. Anand, A.P. Wynn, C.M. Handley, C.L. Freeman // *Acta Materialia*. – 2018. – V. 146. – P. 119-125.

111 Pitike, K.C. Predicting the phase stability of multicomponent high-entropy compounds / K.C. Pitike, K.C. Santosh, M. Eisenbach et al. // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32. – P. 7507-7515.

112 Saunders, N. CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams – A comprehensive guide / N. Saunders, A.P. Miodownik // Amsterdam: Elsevier, 1998. – 479 p.

113 Zhong, Y. Exploration of high entropy ceramics (HECs) with computational thermodynamics – A case study with LaMnO_{3±δ} / Y. Zhong, H. Sabarou, X.T. Yan et al. // *Materials and Design*. – 2019. – V. 182. – 108060.

114 Lim, M. Influence of mass and charge disorder on the phonon thermal conductivity of entropy stabilized oxides determined by molecular dynamics simulations / M. Lim, Z. Rak, J.L. Braun et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – V. 125. – 055105.

115 Jimenez-Segura, M.P. Long-range magnetic ordering in rocksalt-type highentropy oxides / M.P. Jimenez-Segura, T. Takayama, D. Bérardan et al. // *Applied Physics Letters*. – 2019. – V. 114. – 122401.

116 Lei, Z. Development of advanced materials via entropy engineering / Z. Lei, X. Liu, H. Wang, Y. Wu et al. // *Scripta Materialia*. – 2019. – V. 165. – P. 164-169.

117 Yeh, J.-W. Recent progress in high-entropy alloys / J.-W. Yeh // *Annales De Chimie: Science des Materiaux*. – 2006. – V. 31. – P. 633-648.

118 Ye, Y.F. High-entropy alloy: Challenges and prospects / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, Y. Yang // *Materials Today*. – 2016. – 19. – P. 349-362.

119 Ye, Y.F. The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang // *Intermetallics*. – 2015. – V. 59. – P. 75-80.

120 Sarkar, A. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy / A. Sarkar, B. Breitung, H. Hahn // *Scripta Materialia*. – 2020. – V. 187. – P. 43-48.

121 Liu, J. Design and synthesis of chemically complex ceramics from the perspective of entropy / J. Liu, G. Shao, D. Liu, K. Chen et al. // *Materials Today Advances*. – 2020. – V. 8. – 100114.

122 Takeuchi, A. Entropies in alloy design for high-entropy and bulk glassy alloys / A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta et al. // *Entropy*. – 2013. – V. 15. – P. 3810-3821.

123 McCormack, S.J. Thermodynamics of high entropy oxides / S.J. McCormack, A. Navrotsky // *Acta Materialia*. – 2021. – 202. – P. 1-21.

124 Wright, A.J. Sand corrosion, thermal expansion, and ablation of medium- and high-entropy compositionally complex fluorite oxides / A.J. Wright, C. Huang, M.J. Walock, A. Ghoshal et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – V. 104. – P. 448-462.

125 Zhang, R. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy / R. Zhang, S. Zhao, J. Ding et al. // *Nature*. – 2020. – V. 581. – P. 283-287.

126 Wright, A.J. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides / A.J. Wright, Q.Y. Wang, C.Y. Huang et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40. – P. 2120-2129.

127 Wright, A.J. A step forward from high-entropy ceramics to compositionally complex ceramics: A new perspective / A.J. Wright, J. Luo // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – P. 9812-9827.

128 Zhang, Y. Solid solution formation criteria for high entropy alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou // *Materials Science Forum*. – 2007. – V. 561-565. – P. 1337-1339.

129 Tropevsky, M.C. Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys / M.C. Tropevsky, J.R. Morris, P.C. Kent, A.R. Lupini, G.M. Stocks // *Physical Review X*. – 2015. – V. 5. – № 1. – 011041.

130 Zhang, Y. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – V. 10. – № 6. – P. 534-538.

131 Leong, Z. Can empirical biplots predict high entropy oxide phases? / Z. Leong, P. Desai, N. Morley // *Journal of Composites Science*. – 2021. – V. 5. – 311.

132 Albedwawi, S.H. High entropy oxides-exploring a paradigm of promising catalysts: A Review / S.H. Albedwawi, A. AlJaberi, G.N. Haidemenopoulos, K. Polychronopoulou // *Materials and Design*. – 2021. – V. 202. – 109534.

133 Calvo-Dahlborg, M. Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction / M. Calvo-Dahlborg, S.G.R. Brown // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 724. – P. 353-364.

134 Zhu, S. Direct Observation of Magnetocrystalline Anisotropy Tuning Magnetization Configurations in Uniaxial Magnetic Nanomaterials / S. Zhu, J. Fu, H. Li, L. Zhu et al. // *ACS Nano*. – 2018. – V. 12. – 4.

135 Винник, Д.А. Твердые растворы на основе ферритов: типы структур, получение, свойства, перспективы применения / Д.А. Винник, С.А. Гудкова, В.Е. Живулин, Е.А. Трофимов // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57. – № 11. – С. 1174-1184.

136 Parmar, D.D. Effect of copper substitution on the structural, magnetic, and dielectric properties of M-type lead hexaferrite / D.D. Parmar, P.N. Dhruv, S.S. Meena, S. Kavita et al. // *Journal of Electronic Materials*. – 2020. – V. 49. – № 10. – P. 6024-6039.

137 Jayakumar, T. Analysis of structural, spectral and magnetic properties of pure and Pb-/Zr-substituted strontium hexaferrite / T. Jayakumar, R. Aarthi, C.R. Raja, S. Arumugam // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2020. – V. 33. – № 12. – P. 3937-3940.

138 Lim, E.-S. Control of electromagnetic wave absorption properties in La-Co-Ti substituted M-type hexaferrite–epoxy composites / E.-S. Lim, H.K.D. Kim, Y.-M. Kang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – V. 517. – 167397.

139 Hessien, M.M. Implementation of La³⁺ ion substituted M-type strontium hexaferrite powders for enhancement of magnetic properties / M.M. Hessien, N. El-Bagoury, M.H.H. Mahmoud, M. Alsawat et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2020. – V. 498. – № 9. – 166187.

140 Verma, S. Improved magnetic and microwave properties of La-substituted barium hexaferrite screen-printed thick films / S. Verma, S. Mahadevan, C. Pahwa, A.P. Singh et al. // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2020. – V. 33. – № 8. – P. 2507-2512.

141 Al-Garalleh, G.A. Structural and magnetic properties of RE-Al substituted nanocrystalline hexaferrites (Sr_{1-x}RE_xAl₂Fe₁₀O₁₉) / G.A. Al-Garalleh, S.H. Mahmood, I. Bsoul, R. Loloee // *Materials Research Express*. – 2020. – V. 7. – № 2.

142 Anjum, S. Structural, optical and multiferroic properties of La⁺³-substituted M-type barium hexaferrite properties BaLa_xFe_{12-x}O₁₉ / S. Anjum, M. Sattar, Z. Mustafa // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2021. – V. 35. – № 5. – P. 1-14.

143 Huang, K. Synthesis and characterizations of magnesium and titanium doped M-type barium calcium hexaferrites by a solid state reaction method / K. Huang, J. Yu, L. Zhang, J. Xu et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 825. – 154072.

144 Shirsath, S.E. Co-Al-substituted strontium hexaferrite for rare earth free permanent magnet and microwave absorber application / S.E. Shirsath, R.H. Kadam, K.M. Bato, D. Wang, S. Li // *Journal of Physics D.* – 2021. – V. 54. – № 2. – 024001.

145 Patel, C.D. Influence of Co^{4+} - Ca^{2+} substitution on structural, microstructure, magnetic, electrical and impedance characteristics of M-type barium–strontium hexagonal ferrites / C.D. Patel, P.N. Dhruv, S.S. Meena, C. Singh et al. // *Ceramics International.* – 2020. – V. 46. – № 16. – P. 24816-24830.

146 Yang, Y. Synthesis, magnetic and electrical characteristics of Ba-Sr hexaferrites substituted with samarium, chromium and aluminum / Y. Yang, S. Feng, X. Kan, Q. Lv et al. // *ChemistrySelect.* – 2021. – V. 6. – № 3. – P. 470-479.

147 Slimani, Y. Impacts of sol-gel auto-combustion and ultrasonication approaches on structural, magnetic, and optical properties of Sm-Tm co-substituted $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nano-hexaferrites: Comparative study / Y. Slimani, M.A. Almessiere, S. Güner, U. Kurtan, A. Baykal // *Nanomaterials.* – 2020. – V. 10. – № 2. – 272.

148 Gupta, A. Synthesis and tuning the electro-magnetic properties of Co-Cr substituted Sr-hexaferrite towards diverse usages / A. Gupta, P.K. Roy // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology.* – 2021. – V. 263. – 114815.

149 Adi, W.A. Effect of Mn and Ti addition on the crystallographic structure and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / W.A. Adi, Y. Yunasfi Sarwanto, M.A. Majidi // *Jurnal Teknologi.* – 2020. – V. 82. – № 4. – P. 39-45.

150 Li, H. Multiple natural resonances broaden microwave absorption bandwidth of substituted M-type hexaferrites / H. Li, L. Zheng, D. Deng, X. Yi et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2021. – V. 862. – 158638.

151 Kaur, H. Tailoring of electromagnetic absorption in substituted hexaferrites from 8.2 GHz to 12.4 GHz / H. Kaur, A. Marwaha, C. Singh, S.B. Narang et al. // *Journal of Electronic Materials.* – 2020. – V. 49. – № 3. – P. 1646-1653.

152 Güner, S. Microstructure, magnetic and optical properties of Nb^{3+} and Y^{3+} ions co-substituted Sr hexaferrites / S. Güner, M.A. Almessiere, Y. Slimani, A. Baykal, I. Ercan // *Ceramics International.* – 2020. – V. 46. – № 4. – P. 4610-4618.

153 Carvalheiras, J. Synthesis of red mud derived M-type barium hexaferrites with tuneable coercivity / J. Carvalheiras, R.M. Novais, F. Mohseni, J.S. Amaral et al. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – № 5. – P. 5757-5764.

154 Guo, K. Nd-Zn co-substituted M-Type strontium hexaferrites with enhanced magnetic properties / K. Guo, X. Niu // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2021. – V. 34. – P. 1009-1018.

155 Anantharamaiah, P.N. Magnetic and catalytic properties of Cu-substituted $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized by tartrate-gel method / P.N. Anantharamaiah, N.S. Chandra, H.M. Shashanka, R. Kumar, B. Sahoo // *Advanced Powder Technology*. – 2020. – V. 31. – № 6. – P. 2385-2393.

156 Khandani, M. $\text{Sr}(\text{CeNd})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ /polythiophene nano-particles: Structural investigation, magnetic properties and photocatalytic activity / M. Khandani, M. Yousefi, S.S. Afghahi, M.M. Amini et al. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2020. – V. 121. – P. 108214.

157 Ashraf, G.A. Enhanced photo fenton-like activity by effective and stable Al–Sm M-hexaferrite heterogenous catalyst magnetically detachable for methylene blue degradation / G.A. Ashraf, R.T. Rasool, M. Hassan, L. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 821. – P. 153470.

158 Xie, Y. Preparation and electromagnetic properties of La-doped barium-ferrite/polythiophene composites / Y. Xie, X. Hong, X. Wang, J. Zhao et al. // *Synthetic Metals*. – 2012. – V. 162. – P. 1643-1647.

159 Li, W. La and Co substituted M-type barium ferrites processed by sol–gel combustion synthesis / W. Li, X. Qiao, M. Li, T. Liu, H.X. Peng // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48. – P. 4449-4453.

160 Kakizakia, K. Magnetic properties of La–Co substituted barium ferrite thin films with large magnetic anisotropy / K. Kakizakia, H. Taguchi, N. Hiratsuka // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 272. – P. 2241-2243.

161 Huang, X. Er^{3+} -substituted W-type barium ferrite: preparation and electromagnetic properties / X. Huang, J. Zhang, H. Wang, S. Yan et al. // *Journal of Rare Earths*. – 2010. – V. 28. – № 6. – P. 940-943.

162 Li, J. Influence of La-Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type barium ferrites / J. Li, H. Zhang, Q. Li, Y. Li, G. Yu // *Journal of Rare Earths*. – 2013. – V. 31. – P. 983-987.

163 Vinnik, D.A. Millimeter-wave characterization of aluminum substituted barium lead hexaferrite single crystals grown from PbO–B₂O₃ flux / D.A. Vinnik, I.A. Ustinova, A.B. Ustinov, S.A. Gudkova et al. // *Ceramics International*. – 2017. – V. 17. – P. 15800-15804.

164 Vinnik, D.A. Structural and millimeter-wave characterization of flux grown Al substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, A.B. Ustinov, D.A. Zhrebtssov, V.V. Vitko et al. // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 12728-12733.

165 Nemrava, S. Three oxidation states of manganese in the barium hexaferrite BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉ / S. Nemrava, D.A. Vinnik, Z. Hu, M. Valldor et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – P. 3861-3866.

166 Shlyk, L. Single crystal growth, structural characteristics and magnetic properties of chromium substituted M-type ferrites / L. Shlyk, D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtssov, Z. Hu et al. // *Solid State Sciences*. – 2015. – V. 50. – P. 23-31.

167 Klygach, D.S. Measurement of permittivity and permeability of barium hexaferrite / D.S. Klygach, M.G. Vakhitov, D.A. Vinnik, A.V. Bezborodov et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V. 465. – P. 290-294.

168 Turchenko, V.A. Features of crystal structure and dual ferroic properties of BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (Me = In³⁺ and Ga³⁺; x = 0.1-1.2) / V.A. Turchenko, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov, V.G. Kostishyn et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – V. 464. – P. 139-147.

169 Marino-Castellanos, P.A. Magnetic and microstructural properties of the Ti⁴⁺-doped Barium hexaferrite / P.A. Marino-Castellanos, J. Anglada-Rivera, A. Cruz-Fuentes, R. Lora-Serrano // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – V. 280. – P. 214-220.

170 Geok, B.T. Preparation and studies of Co(II) and Co(III)-substituted barium ferrite prepared by sol–gel method / B.T. Geok, S. Nagalingam, D.A. Jefferson // *Materials Chemistry and Physics*. – 2007. – V. 101. – P. 158-162.

171 Zhivulin, V.E. Creation and magnetic study of ferrites with magnetoplumbite structure multisubstituted by Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+} cations / V.E. Zhivulin, D.P. Sherstyuk, O.V. Zaitseva, N.A. Cherkasova, D.A. Vinnik et al. // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – 1306.

172 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.

173 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.

174 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.

175 Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ: учебное пособие / И.Ю. Пашкеев, О.В. Самойлова, В.И. Гераскин, Т.М. Лонзингер; под общ. ред. Г.Г. Михайлова. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015. – 47 с.

176 Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // *Journal of Applied Crystallography*. – 1969. – V. 2. – P. 65-71.

177 Казаков, А.А. Основы металлургической экспертизы. Численное моделирование превращений в жидкой и затвердевающей стали [Текст]: учеб. пособие / А.А. Казаков, С.В. Рябошук – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 110 с.

178 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 et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – P. 4022-4028.

179 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.

180 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 et al. // *Ceramics International*. – 2022. – V. 49. – № 1. – P. 1069-1084.

181 Grossinger, R. Correlation between the inhomogeneity and the magnetic anisotropy in polycrystalline ferromagnetic materials / R. Grossinger // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1982. – V. 28. – P. 137-142.

182 Trukhanov, S.V. Magnetic and electrotransport properties of the anion-deficient manganites with perovskite structure / S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, A.V. Trukhanov, H. Szymczak et al. // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2005. – V. 139. – № 3. – P. 461-478.

183 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. Zhrebtsov, 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. – 559.

184 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.

185 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, 09–12 октября 2018 года / Курганский государственный университет. – Курган: Курганский государственный университет, 2018. – С. 39-40.

186 Zaitseva, O.V. Preparation of poly-substituted crystals with M-type hexaferrite structure using melts of the BaO-PbO-SrO-CaO-ZnO-Fe₂O₃-Mn₂O₃-Al₂O₃ system / O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, A.S. Chernukha // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 299. – P. 275-280.

187 Винник, Д.А. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита в системе BaO-Fe₂O₃-TiO₂-Al₂O₃-In₂O₃-Ga₂O₃-Cr₂O₃ / 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.

188 Townes, W.D. The crystal structure and refinement of ferromagnetic barium ferrite, BaFe₁₂O₁₉ / W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrotta // Zeitschrift für Kristallographie. – 1967. – V. 125. – P. 437-449.

189 Зайцева, О.В. Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в системах Ba(Fe,Mn,Zr,Ga,Al)₁₂O₁₉, Ba(Fe,Sn,Zn,Ga,Al)₁₂O₁₉ и (Ba,Sr)(Fe,Ga,In,Al)₁₂O₁₉/B₂O₃ / 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.

190 Collomb, A. Neutron diffraction studies of some hexagonal ferrites: BaFe₁₂O₁₉, BaMg₂-W and BaCo₂-W / A. Collomb, P. Wolfers, X. Obradors // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1986. – V. 62. – 57 p.

191 Zaitseva, O.V. The creation of multicomponent octahedral crystals with spinel structure using solid-phase synthesis in the Al₂O₃-BaO-CuO-Fe₂O₃-Mn₂O₃-NiO-SrO-TiO₂-ZnO and Al₂O₃-BaO-CuO-Fe₂O₃-NiO-SrO-TiO₂-WO₃-ZnO systems /

O.V. Zaitseva, V.E. Zhivulin, D.E. Zhivulin // *Materials Science Forum.* – 2020. – V. 989. – P. 341-346.

192 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. – 012062.

193 Qiao, L. The magnetic properties of strontium hexaferrites with La–Cu substitution prepared by SHS method / L. Qiao, L. You, J. Zheng, L. Jiangand, J.J. Sheng // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007. – V. 318. – P. 74-78.

194 Iqbal, M.J. Effect of annealing temperature and substitution of Zr–Cu on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles / M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, P. Hernandez-Gomez // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2009. – V. 153. – 12053.

195 Sözeri, H. Magnetic, dielectric and microwave properties of M–Ti substituted barium hexaferrites ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) / H. Sözeri, H. Deligöz, H. Kavas, A. Baykal // *Ceramics International.* – 2014. – V. 40. – P. 8645-8657.

196 Vinnik, D.A. Cu-substituted barium hexaferrite crystal growth and characterization / D.A. Vinnik, A. Tarasova, D.A. Zherebtsov, L.S.Mashkovtseva et al. // *Ceramics International.* – 2015. – V. 41. – № 7. – P. 9172-9176.

197 Aleshko-Ozhevsky, O.P. A neutron diffraction study of the structure of magnetoplumbite / O.P. Aleshko-Ozhevsky, M.K. Faek, I.I. Yamzin // *Kristallografiya.* – 1969. – V. 14. – P. 447-449.

198 Bouvaist, Weigel., C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C. – 1969. – V. 269. – 486.

199 Huang, K. Structural and magnetic properties of Gd–Zn substituted M-type Ba–Sr hexaferrites by sol-gel auto-combustion method / K. Huang, J. Yu, L. Zhang et al. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2019. – V. 803. – P. 971-980.

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

201 Wang, C. Magnetic field-induced polarization reversal in Y-type hexaferrites $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{CoZnFe}_{11}\text{AlO}_{22}$ single crystals / C. Wang, X. Ma, C. Xu, H. Chen et al. // *Ceramics International*. – 2021. – V. 47. – P. 19356-19361.

202 Tantardini, C. Thermochemical electronegativities of the elements / C. Tantardini, A.R. Oganov // *Nature Communications*. – 2021. – V. 12. – № 1. – 2087.

203 Филиппов, Г.Г. Новый подход к выбору практической шкалы электроотрицательностей атомов / Г.Г. Филиппов, А.И. Горбунов // *Российский химический журнал*. – 1995. – Т. 39. – № 2. – С. 39-42.

204 Морачевский, А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии: справочник / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков // М.: Металлургия, 1985. – 136 с.

205 Schwitzgebel, K. Estimation of heats of formation of binary oxides / K. Schwitzgebel, P.S. Lowell, T.B. Parson, K.J. Sladek // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 1971. – V. 16. – № 4. – P. 419-423.

206 Rakshit, S.K. Heat capacities of some ternary oxides in the system Ba–Fe–O using differential scanning calorimetry / S.K. Rakshit, S.C. Parida, S. Dash, Z. Singh et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 438. – № 1–2. – P. 279-284.

207 Zinkevich, M. Calorimetric study and thermodynamic assessment of the SrO–Ga₂O₃ system / M. Zinkevich // *International Journal of Materials Research*. – 2017. – V. 98. – № 7. – P. 574-579.

208 Шабанова, Г.Н. Термодинамическая оценка образования ферритов бария / Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, И.В. Гуренко, З.И. Ткачева // *Сборник научных трудов ХГПУ «Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье»*, Харьков: ХГПУ. – 1998. – Т. 6, № 3. – С. 35-40.

209 Vinnik, D.A. Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zherebtsov, L.S. Mashkovtseva, S. Nemrava et al. // *Alloys and compounds*. – 2015. – V. 615. – P. 1043-1046.

210 Turchenko, V.A. Impact of In³⁺ cations on structure and electromagnetic state of M-type hexaferrites / V.A. Turchenko, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishin, F. Damay et al. // *Journal of Energy Chemistry*. – 2022. – V. 69. – P. 667-676.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Сводные результаты экспериментального изучения возможности получения многокомпонентных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа

Таблица А.1 – Сводная таблица результатов экспериментального изучения возможности получения многокомпонентных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа

Система	Метод синтеза	Температура, время синтеза	Целевая формула	Обнаружены многокомпонентные оксидные фазы со структурой гексаферрита М-типа	Получен однофазный образец	Публикации
BaO–CaO–Fe ₂ O ₃ –PbO–SrO–ZnO	синтез из расплава	1460-1500 °С, 10 мин; 1550 °С, 10 мин	(BaPbSrCaZn)Fe ₁₂ O ₁₉	Да	Нет	[173] [184] [185]
	твёрдофазный синтез	1400 °С, 5 ч		Да	Нет	
Al ₂ O ₃ –BaO–Fe ₂ O ₃ –Mn ₂ O ₃ –NiO–TiO ₂	синтез из расплава	1460-1500 °С, 10 мин; 1550 °С, 10 мин	Ba(FeMnNiTiAl) ₁₂ O ₁₉	Да	Нет	[172] [173] [184] [185]
	твёрдофазный синтез	1400 °С, 5 ч		Да	Нет	
Al ₂ O ₃ –BaO–Fe ₂ O ₃ –Mn ₂ O ₃ –NiO–PbO–SrO–TiO ₂	синтез из расплава	1460-1500 °С, 10 мин; 1550 °С, 10 мин	(BaPbSr)(FeMnTiNiAl) ₁₂ O ₁₉	Да	Нет	[184] [185]
	твёрдофазный синтез	1400 °С, 5 ч		Да	Нет	[173]
Al ₂ O ₃ –BaO–CaO–Fe ₂ O ₃ –Mn ₂ O ₃ –PbO–SrO–ZnO	синтез из расплава	1460-1500 °С, 10 мин; 1550 °С, 10 мин	(BaPbSrCaZn)(FeMnAl) ₁₂ O ₁₉	Да	Нет	[184] [186]
	твёрдофазный синтез	1400 °С, 5 ч		Да	Нет	–

Продолжение таблицы А.1

Система	Метод синтеза	Температура, время синтеза	Целевая формула	Обнаружены многокомпонентные оксидные фазы со структурой гексаферрита М-типа	Получен однофазный образец	Публикации
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$	твердофазный синтез	1350 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_x(\text{TiAlInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ (где $x = 2; 4; 6$)	Да	Нет	[187]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--PbO--SrO--TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$	синтез из расплава	1590 °С, 10 мин 1520–1620 °С, 10 мин	$(\text{BaSrPbCaLaBiK})(\text{FeAlMnTiCoNiInGaCrV})_{12}\text{O}_{19}$ $(\text{BaSrPbCaLaBiK})\text{Fe}_6(\text{AlMnTiCoNiInGaCrV})_6\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[174] [72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч		Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--NiO--SrO--TiO}_2\text{--WO}_3\text{--ZnO}$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$(\text{BaSrZn})(\text{FeAlTiCuNiW})_{12}\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[173] [191]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--SrO--TiO}_2\text{--ZnO}$	твердофазный синтез	1350 °С, 5 ч; 1400 °С, 5 ч	$(\text{BaSrZn})(\text{FeAlTiCuNiMn})_{12}\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[173] [191]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$	твердофазный синтез	1400 °С, 6 ч	$\text{BaFe}_6(\text{AlTiCrGaInCu})_6\text{O}_{19}$	Да	Нет	–
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--SrO--TiO}_2$	твердофазный синтез	1300 °С, 5 ч; 1350 °С, 5 ч; 1400 °С, 5 ч	$(\text{BaSrCaLa})\text{Fe}_x(\text{TiAlMnCoInGaCr})_{12-x}\text{O}_{19}$ (где $1,5 \leq x \leq 9$)	Да	Да	[179] [192]
$\text{BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$	синтез из расплава	1520–1620 °С, 10 мин	$\text{BaFe}_6(\text{TiCoGaInCr})_6\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч; 1400 °С, 6 ч		Да	Да	[178] [183] [72]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$	твердофазный синтез	1200 °С, 5 ч; 1300 °С, 5 ч; 1400 °С, 5 ч	$\text{Ba}(\text{FeMnZrGaAl})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	[189]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2\text{--ZnO}$	твердофазный синтез	1200 °С, 5 ч; 1300 °С, 5 ч; 1400 °С, 5 ч	$\text{Ba}(\text{FeSnZnGaAl})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	[189]

Продолжение таблицы А.1

Система	Метод синтеза	Температура, время синтеза	Целевая формула	Обнаружены многокомпонентные оксидные фазы со структурой гексаферрита М-типа	Получен однофазный образец	Публикации
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$	твердофазный синтез	1200 °С, 5 ч; 1300 °С, 5 ч; 1400 °С, 5 ч	$(\text{Ba,Sr})(\text{FeGaInAl})_{12}\text{O}_{19}/\text{B}_2\text{O}$	Да	Нет	[189]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--SrO--NiO--TiO}_2$	синтез из расплава	1520–1620 °С, 10 мин	$(\text{BaSr})(\text{FeAlMnTiNi})_{12}\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 6 ч		Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--TiO}_2$	синтез из расплава	1520–1620 °С, 10 мин	$\text{BaFe}_6(\text{AlMnTiNiCr})_{12}\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 6 ч		Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3\text{--NiO--TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$	синтез из расплава	1520–1620 °С, 10 мин	$\text{BaFe}_6\text{Al}_{0,6}\text{Mn}_{0,6}\text{Ti}_{0,48}\text{Co}_{0,48}\text{Ni}_{0,48}\text{In}_{0,48}\text{Ga}_{0,48}\text{Cr}_{0,48}\text{V}_{0,396}\text{O}_{19}$; $\text{BaFe}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Ni}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{V}_{0,989}\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 6 ч		Да	Нет	
$\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Fe}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--PbO--SrO}$	синтез из расплава	1520–1620 °С, 10 мин	$\text{Ba}_{0,167}\text{Sr}_{0,167}\text{Pb}_{0,167}\text{Ca}_{0,167}\text{La}_{0,083}\text{Bi}_{0,083}\text{K}_{0,167}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	[72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 6 ч		Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--La}_2\text{O}_3\text{--SrO}$	синтез из расплава	1520–1620 °С, 10 мин	$\text{Ba}_{0,214}\text{Sr}_{0,214}\text{La}_{0,143}\text{Bi}_{0,143}\text{K}_{0,286}(\text{FeAlInGaCr})_{12}\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[72]
	твердофазный синтез	1400 °С, 6 ч		Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CuO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--TiO}_2$	твердофазный синтез	1300 °С, 5 ч; 1350 °С, 5 ч	$(\text{BaSrCaLa})\text{Fe}_6(\text{AlTiCrGaInCu})_6\text{O}_{19}$	Да	Нет	[73]

Продолжение таблицы А.1

Система	Метод синтеза	Температура, время синтеза	Целевая формула	Обнаружены многокомпонентные оксидные фазы со структурой гексаферрита М-типа	Получен однофазный образец	Публикации
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--CuO--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$	твердофазный синтез	1300 °С, 5 ч; 1350 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_6(\text{AlTiCrGaInCu})_6\text{O}_{19}$	Да	Да	[73]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--SrO--WO}_3$	твердофазный синтез	1300 °С, 5 ч; 1350 °С, 5 ч	$(\text{BaSrCaLa})\text{Fe}_6(\text{AlCoCrGaInW})_6\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[73]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$	твердофазный синтез	1300 °С, 5 ч; 1350 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_6(\text{AlCoCrGaInW})_6\text{O}_{19}$	Нет	Нет	[73]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_6(\text{AlCrGaIn})_6\text{O}_{19}$	Да	Да	[171]
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_6(\text{AlCrSnGa})_6\text{O}_{19}$	Да	Нет	–
			$\text{Ba}(\text{FeAlCrSnGa})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_6(\text{AlCrSnGaCo})_6\text{O}_{19}$	Да	Да	–
			$\text{Ba}(\text{FeAlCrSnGaCo})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{BaFe}_{2,4}(\text{AlCrTiGa})_{9,6}\text{O}_{19}$	Да	Нет	–
			$\text{BaFe}_6(\text{AlCrTiGa})_6\text{O}_{19}$	Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--BaO--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{Ba}(\text{FeAlCrTiGaCo})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Да	–
			$\text{BaFe}_6(\text{AlCrTiGaCo})_6\text{O}_{19}$	Да	Да	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{SrFe}_6(\text{AlCrInGa})_6\text{O}_{19}$	Да	Да	[180]
			$\text{Sr}(\text{FeAlCrInGa})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CoO--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--SrO}$	твердофазный синтез	1400 °С, 5 ч	$\text{SrFe}_6(\text{AlCrInGaCo})_6\text{O}_{19}$	Да	Да	[180]
			$\text{Sr}(\text{FeAlCrInGaCo})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Нет	
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--In}_2\text{O}_3\text{--PbO}$	высокоэнергетический помол + твердофазный синтез	помол 5 ч, 10 ч; 900–1150 °С, 3 ч	$\text{Pb}(\text{FeAlCrInGa})_{12}\text{O}_{19}$	Да	Да	–

Окончание таблицы А.1

Система	Метод синтеза	Температура, время синтеза	Целевая формула	Обнаружены многокомпонентные оксидные фазы со структурой гексаферрита М-типа	Получен однофазный образец	Публикации
CoO–Fe ₂ O ₃ –Ga ₂ O ₃ –In ₂ O ₃ –PbO–TiO ₂	высокоэнергетический помол + твердофазный синтез	помол 5 ч, 10 ч; 900–1150 °С, 3 ч	Pb(FeCoTiInGa) ₁₂ O ₁₉	Да	Да	–
CuO–Fe ₂ O ₃ –Ga ₂ O ₃ –In ₂ O ₃ –PbO–SnO ₂	высокоэнергетический помол + твердофазный синтез	помол 5 ч, 10 ч; 900–1150 °С, 3 ч	Pb(FeCuSnInGa) ₁₂ O ₁₉	Да	Нет	–

Таблица А.2 – Растворимость элементов в многокомпонентной фазе со структурой гексаферрита М-типа

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость
Al	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ; Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ; Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179] BaFe _{5,90} Al _{1,31} Ti _{1,00} Cr _{0,99} Cu _{0,78} Ga _{1,00} In _{0,99} O ₁₉ ; BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73] BaFe _{6,19} Al _{1,25} Cr _{1,57} Ga _{1,74} In _{1,26} O ₁₉ [171] SrFe _{6,30} Al _{1,18} Cr _{1,53} Ga _{2,15} In _{1,17} O ₁₉ [180] SrFe _{6,29} Al _{1,12} Cr _{1,16} Ga _{1,34} In _{0,92} Co _{1,16} O ₁₉ [180]	BaFe _{2,61} Mn _{2,29} Zr _{1,25} Ga _{2,90} Al _{3,20} O ₁₉ [189]	–
	BaFe _{6,29} Al _{1,01} Cr _{1,26} Sn _{1,25} Ga _{1,14} Co _{1,05} O ₁₉ BaFe _{1,98} Al _{1,78} Cr _{2,00} Ti _{2,19} Ga _{2,08} Co _{1,97} O ₁₉ BaFe _{5,89} Al _{1,29} Cr _{1,16} Ti _{1,35} Ga _{1,16} Co _{1,15} O ₁₉ {Pb(FeAlCrInGa) ₁₂ O ₁₉ }*	BaFe _{2,19} Sn _{1,97} Zn _{1,97} Ga _{1,96} Al _{2,51} O ₁₉ ; BaFe _{2,22} Sn _{2,18} Zn _{1,86} Ga _{2,04} Al _{3,35} O ₁₉ [189]	

Продолжение таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость		
Ba	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ;	—	—		
	Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ;				
	Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ;				
	Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179]				
	BaFe _{5,9} Ti _{1,3} Co _{1,3} Ga _{1,4} In _{0,9} Cr _{1,2} O ₁₉ [72]				
	BaFe _{5,90} Al _{1,31} Ti _{1,00} Cr _{0,99} Cu _{0,78} Ga _{1,00} In _{0,99} O ₁₉ ;				
	BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73]				
	BaFe _{6,19} Al _{1,25} Cr _{1,57} Ga _{1,74} In _{1,26} O ₁₉ [171]				
	SrFe _{6,30} Al _{1,18} Cr _{1,53} Ga _{2,15} In _{1,17} O ₁₉ [180]				
	SrFe _{6,29} Al _{1,12} Cr _{1,16} Ga _{1,34} In _{0,92} Co _{1,16} O ₁₉ [180]				
BaFe _{6,29} Al _{1,01} Cr _{1,26} Sn _{1,25} Ga _{1,14} Co _{1,05} O ₁₉	—	—			
BaFe _{1,98} Al _{1,78} Cr _{2,00} Ti _{2,19} Ga _{2,08} Co _{1,97} O ₁₉					
BaFe _{5,89} Al _{1,29} Cr _{1,16} Ti _{1,35} Ga _{1,16} Co _{1,15} O ₁₉					
—			—	Ba _{0,5} Sr _{0,2} La _{0,2} Ca _{0,1} Fe ₁₂ O ₁₉ { Ba _{0,167} Sr _{0,167} Pb _{0,167} Ca _{0,167} La _{0,083} Bi _{0,083} K _{0,167} Fe ₁₂ O ₁₉ };	
—			—	Ba _{0,44} Sr _{0,33} La _{0,23} Fe _{2,7} Al _{2,7} Cr _{2,7} Ga _{2,3} In _{1,3} O ₁₉ { Ba _{0,214} Sr _{0,214} La _{0,143} Bi _{0,143} K _{0,286} Fe _{2,4} Al _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} Cr _{2,4} O ₁₉ } [72]	
Ca			Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ;	Ba _{0,5} Sr _{0,2} La _{0,2} Ca _{0,1} Fe ₁₂ O ₁₉ { Ba _{0,167} Sr _{0,167} Pb _{0,167} Ca _{0,167} La _{0,083} Bi _{0,083} K _{0,167} Fe ₁₂ O ₁₉ } [72]	—
			Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ;	Ba _{0,35} Sr _{0,35} Ca _{0,04} La _{0,26} Fe _{5,56} Al _{1,57} Ti _{1,09} Cr _{0,99} Ga _{1,02} In _{0,83} Cu _{0,85} O ₁₉ ;	
			Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ;	Ba _{0,37} Sr _{0,32} Ca _{0,07} La _{0,24} Fe _{5,70} Al _{1,31} Ti _{1,07} Cr _{1,08} Ga _{1,10} In _{0,81} Cu _{0,90} O ₁₉ [73]	
			Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179]		

Продолжение таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость
Co	$Ba_{0,43}Sr_{0,29}Ca_{0,05}La_{0,24}Fe_{4,60}Ti_{1,30}Al_{1,07}Mn_{1,01}Co_{0,77}In_{0,92}Ga_{1,17}Cr_{1,14}O_{19}$; $Ba_{0,37}Sr_{0,29}Ca_{0,05}La_{0,28}Fe_{5,85}Ti_{1,15}Al_{0,97}Mn_{0,74}Co_{0,56}In_{0,85}Ga_{0,94}Cr_{0,97}O_{19}$; $Ba_{0,36}Sr_{0,33}Ca_{0,05}La_{0,27}Fe_{7,13}Ti_{1,10}Al_{0,58}Mn_{0,64}Co_{0,42}In_{0,67}Ga_{0,76}Cr_{0,69}O_{19}$; $Ba_{0,35}Sr_{0,25}Ca_{0,09}La_{0,28}Fe_{8,94}Ti_{0,52}Al_{0,49}Mn_{0,41}Co_{0,30}In_{0,43}Ga_{0,49}Cr_{0,46}O_{19}$ [179] $BaFe_{5,9}Ti_{1,3}Co_{1,3}Ga_{1,4}In_{0,9}Cr_{1,2}O_{19}$ [72] $SrFe_{6,29}Al_{1,12}Cr_{1,16}Ga_{1,34}In_{0,92}Co_{1,16}O_{19}$ [180] $BaFe_{6,29}Al_{1,01}Cr_{1,26}Sn_{1,25}Ga_{1,14}Co_{1,05}O_{19}$ $BaFe_{1,98}Al_{1,78}Cr_{2,00}Ti_{2,19}Ga_{2,08}Co_{1,97}O_{19}$ $BaFe_{5,89}Al_{1,29}Cr_{1,16}Ti_{1,35}Ga_{1,16}Co_{1,15}O_{19}$ $\{Pb(FeCoTiInGa)_{12}O_{19}\}$	$Ba_{0,48}Sr_{0,30}Ca_{0,05}La_{0,15}Fe_{1,62}Ti_{1,78}Al_{1,55}Mn_{1,45}Co_{1,11}In_{1,29}Ga_{1,52}Cr_{1,71}O_{19}$; $Ba_{0,39}Sr_{0,37}Ca_{0,05}La_{0,18}Fe_{2,88}Ti_{1,60}Al_{1,69}Mn_{1,09}Co_{0,92}In_{1,20}Ga_{1,27}Cr_{1,38}O_{19}$ [179]	—
Cr	$Ba_{0,43}Sr_{0,29}Ca_{0,05}La_{0,24}Fe_{4,60}Ti_{1,30}Al_{1,07}Mn_{1,01}Co_{0,77}In_{0,92}Ga_{1,17}Cr_{1,14}O_{19}$; $Ba_{0,37}Sr_{0,29}Ca_{0,05}La_{0,28}Fe_{5,85}Ti_{1,15}Al_{0,97}Mn_{0,74}Co_{0,56}In_{0,85}Ga_{0,94}Cr_{0,97}O_{19}$; $Ba_{0,36}Sr_{0,33}Ca_{0,05}La_{0,27}Fe_{7,13}Ti_{1,10}Al_{0,58}Mn_{0,64}Co_{0,42}In_{0,67}Ga_{0,76}Cr_{0,69}O_{19}$; $Ba_{0,35}Sr_{0,25}Ca_{0,09}La_{0,28}Fe_{8,94}Ti_{0,52}Al_{0,49}Mn_{0,41}Co_{0,30}In_{0,43}Ga_{0,49}Cr_{0,46}O_{19}$ [179] $BaFe_{5,9}Ti_{1,3}Co_{1,3}Ga_{1,4}In_{0,9}Cr_{1,2}O_{19}$ [72] $BaFe_{5,90}Al_{1,31}Ti_{1,00}Cr_{0,99}Cu_{0,78}Ga_{1,00}In_{0,99}O_{19}$; $BaFe_{5,83}Al_{1,19}Ti_{1,08}Cr_{1,12}Cu_{0,78}Ga_{1,03}In_{0,97}O_{19}$ [73] $BaFe_{6,19}Al_{1,25}Cr_{1,57}Ga_{1,74}In_{1,26}O_{19}$ [171] $SrFe_{6,30}Al_{1,18}Cr_{1,53}Ga_{2,15}In_{1,17}O_{19}$ [180] $SrFe_{6,29}Al_{1,12}Cr_{1,16}Ga_{1,34}In_{0,92}Co_{1,16}O_{19}$ [180] $BaFe_{6,29}Al_{1,01}Cr_{1,26}Sn_{1,25}Ga_{1,14}Co_{1,05}O_{19}$ $BaFe_{1,98}Al_{1,78}Cr_{2,00}Ti_{2,19}Ga_{2,08}Co_{1,97}O_{19}$ $BaFe_{5,89}Al_{1,29}Cr_{1,16}Ti_{1,35}Ga_{1,16}Co_{1,15}O_{19}$ $\{Pb(FeAlCrInGa)_{12}O_{19}\}$	$BaFe_{2,70}Ti_{0,67}Al_{1,69}In_{1,61}Ga_{2,66}Cr_{2,67}O_{19}$; $BaFe_{4,56}Ti_{0,86}Al_{1,66}In_{1,27}Ga_{1,94}Cr_{1,71}O_{19}$; $BaFe_{6,06}Ti_{1,08}Al_{1,20}In_{1,16}Ga_{1,25}Cr_{1,25}O_{19}$ [187].	—

Продолжение таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость
Cu	BaFe _{5,90} Al _{1,31} Ti _{1,00} Cr _{0,99} Cu _{0,78} Ga _{1,00} In _{0,99} O ₁₉ ; BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73]	Ba _{0,35} Sr _{0,35} Ca _{0,04} La _{0,26} Fe _{5,56} Al _{1,57} Ti _{1,09} Cr _{0,99} Ga _{1,02} In _{0,83} Cu _{0,85} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,32} Ca _{0,07} La _{0,24} Fe _{5,70} Al _{1,31} Ti _{1,07} Cr _{1,08} Ga _{1,10} In _{0,81} Cu _{0,90} O ₁₉ [73] {Pb(FeCuSnInGa) ₁₂ O ₁₉ }	—
Ga	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ; Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ; Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179] BaFe _{5,9} Ti _{1,3} Co _{1,3} Ga _{1,4} In _{0,9} Cr _{1,2} O ₁₉ [72] BaFe _{5,90} Al _{1,31} Ti _{1,00} Cr _{0,99} Cu _{0,78} Ga _{1,00} In _{0,99} O ₁₉ ; BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73] BaFe _{6,19} Al _{1,25} Cr _{1,57} Ga _{1,74} In _{1,26} O ₁₉ [171] SrFe _{6,30} Al _{1,18} Cr _{1,53} Ga _{2,15} In _{1,17} O ₁₉ [180] SrFe _{6,29} Al _{1,12} Cr _{1,16} Ga _{1,34} In _{0,92} Co _{1,16} O ₁₉ [180] BaFe _{6,29} Al _{1,01} Cr _{1,26} Sn _{1,25} Ga _{1,14} Co _{1,05} O ₁₉ BaFe _{1,98} Al _{1,78} Cr _{2,00} Ti _{2,19} Ga _{2,08} Co _{1,97} O ₁₉ BaFe _{5,89} Al _{1,29} Cr _{1,16} Ti _{1,35} Ga _{1,16} Co _{1,15} O ₁₉ {Pb(FeAlCrInGa) ₁₂ O ₁₉ }	BaFe _{2,61} Mn _{2,29} Zr _{1,25} Ga _{2,90} Al _{3,20} O ₁₉ [189] BaFe _{2,4} Al _{2,4} Cr _{2,4} Sn _{2,4} Ga _{2,4} O ₁₉ {Pb(FeCuSnInGa) ₁₂ O ₁₉ }	—
In	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ; Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ; Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179] BaFe _{5,9} Ti _{1,3} Co _{1,3} Ga _{1,4} In _{0,9} Cr _{1,2} O ₁₉ [72]	Ba _{0,60} Sr _{0,40} Fe _{5,21} Ga _{2,64} In _{1,61} Al _{2,51} O ₁₉ ; Ba _{0,54} Sr _{0,46} Fe _{4,76} Ga _{2,27} In _{1,70} Al _{3,26} O ₁₉ {Ba _{0,5} Sr _{0,5} Fe _{4,8} Ga _{2,4} In _{2,4} Al _{2,4} O ₁₉ /B ₂ O ₃ } [7] Ba _{0,39} Sr _{0,43} Ca _{0,04} La _{0,14} Fe _{2,48} Ti _{1,79} Al _{1,94} Mn _{1,27} Co _{0,95} In _{0,76} Ga _{1,36} Cr _{1,45} O ₁₉ ; Ba _{0,51} Sr _{0,39} Ca _{0,02} La _{0,08} Fe _{3,62} Ti _{1,79} Al _{1,59} Mn _{1,25} Co _{0,85} In _{0,95} Ga _{0,98} Cr _{0,96} O ₁₉ [179]	—

Продолжение таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость
In	BaFe _{5,90} Al _{1,31} Ti _{1,00} Cr _{0,99} Cu _{0,78} Ga _{1,00} In _{0,99} O ₁₉ ; BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73]	Ba _{0,44} Sr _{0,33} La _{0,23} Fe _{2,7} Al _{2,7} Cr _{2,7} Ga _{2,3} In _{1,3} O ₁₉ {Ba _{0,214} Sr _{0,214} La _{0,143} Bi _{0,143} K _{0,286} Fe _{2,4} Al _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} Cr _{2,4} O ₁₉ } [72]	—
	BaFe _{6,19} Al _{1,25} Cr _{1,57} Ga _{1,74} In _{1,26} O ₁₉ [171]	{Pb(FeCuSnInGa) ₁₂ O ₁₉ }	—
	SrFe _{6,30} Al _{1,18} Cr _{1,53} Ga _{2,15} In _{1,17} O ₁₉ [180]		
	SrFe _{6,29} Al _{1,12} Cr _{1,16} Ga _{1,34} In _{0,92} Co _{1,16} O ₁₉ [180]		
	{Pb(FeAlCrInGa) ₁₂ O ₁₉ }		
{Pb(FeCoTiInGa) ₁₂ O ₁₉ }			
K	—	—	Ba _{0,5} Sr _{0,2} La _{0,2} Ca _{0,1} Fe ₁₂ O ₁₉ {Ba _{0,167} Sr _{0,167} Pb _{0,167} Ca _{0,167} La _{0,083} Bi _{0,083} K _{0,167} Fe ₁₂ O ₁₉ }; Ba _{0,44} Sr _{0,33} La _{0,23} Fe _{2,7} Al _{2,7} Cr _{2,7} Ga _{2,3} In _{1,3} O ₁₉ {Ba _{0,214} Sr _{0,214} La _{0,143} Bi _{0,143} K _{0,286} Fe _{2,4} Al _{2,4} In _{2,4} Ga _{2,4} Cr _{2,4} O ₁₉ } [72].
La	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ; Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ; Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179]	Ba _{0,5} Sr _{0,2} La _{0,2} Ca _{0,1} Fe ₁₂ O ₁₉ {Ba _{0,167} Sr _{0,167} Pb _{0,167} Ca _{0,167} La _{0,083} Bi _{0,083} K _{0,167} Fe ₁₂ O ₁₉ } [72]	—
		Ba _{0,48} Sr _{0,30} Ca _{0,05} La _{0,15} Fe _{1,62} Ti _{1,78} Al _{1,55} Mn _{1,45} Co _{1,11} In _{1,29} Ga _{1,52} Cr _{1,71} O ₁₉ ; Ba _{0,39} Sr _{0,37} Ca _{0,05} La _{0,18} Fe _{2,88} Ti _{1,60} Al _{1,69} Mn _{1,09} Co _{0,92} In _{1,20} Ga _{1,27} Cr _{1,38} O ₁₉ ; Ba _{0,39} Sr _{0,43} Ca _{0,04} La _{0,14} Fe _{2,48} Ti _{1,79} Al _{1,94} Mn _{1,27} Co _{0,95} In _{0,76} Ga _{1,36} Cr _{1,45} O ₁₉ ; Ba _{0,51} Sr _{0,39} Ca _{0,02} La _{0,08} Fe _{3,62} Ti _{1,79} Al _{1,59} Mn _{1,25} Co _{0,85} In _{0,95} Ga _{0,98} Cr _{0,96} O ₁₉ [179]	
		Ba _{0,35} Sr _{0,35} Ca _{0,04} La _{0,26} Fe _{5,56} Al _{1,57} Ti _{1,09} Cr _{0,99} Ga _{1,02} In _{0,83} Cu _{0,85} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,32} Ca _{0,07} La _{0,24} Fe _{5,70} Al _{1,31} Ti _{1,07} Cr _{1,08} Ga _{1,10} In _{0,81} Cu _{0,90} O ₁₉ [73]	

Продолжение таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость
Mn	$Ba_{0,43}Sr_{0,29}Ca_{0,05}La_{0,24}Fe_{4,60}Ti_{1,30}Al_{1,07}Mn_{1,01}Co_{0,77}In_{0,92}Ga_{1,17}Cr_{1,14}O_{19}$; $Ba_{0,37}Sr_{0,29}Ca_{0,05}La_{0,28}Fe_{5,85}Ti_{1,15}Al_{0,97}Mn_{0,74}Co_{0,56}In_{0,85}Ga_{0,94}Cr_{0,97}O_{19}$; $Ba_{0,36}Sr_{0,33}Ca_{0,05}La_{0,27}Fe_{7,13}Ti_{1,10}Al_{0,58}Mn_{0,64}Co_{0,42}In_{0,67}Ga_{0,76}Cr_{0,69}O_{19}$; $Ba_{0,35}Sr_{0,25}Ca_{0,09}La_{0,28}Fe_{8,94}Ti_{0,52}Al_{0,49}Mn_{0,41}Co_{0,30}In_{0,43}Ga_{0,49}Cr_{0,46}O_{19}$ [179]	$BaFe_{2,25}Mn_{1,98}Zr_{0,60}Ga_{4,38}Al_{1,39}O_{19}$ [189] $Ba_{0,48}Sr_{0,30}Ca_{0,05}La_{0,15}Fe_{1,62}Ti_{1,78}Al_{1,55}Mn_{1,45}Co_{1,11}In_{1,29}Ga_{1,52}Cr_{1,71}O_{19}$; $Ba_{0,39}Sr_{0,37}Ca_{0,05}La_{0,18}Fe_{2,88}Ti_{1,60}Al_{1,69}Mn_{1,09}Co_{0,92}In_{1,20}Ga_{1,27}Cr_{1,38}O_{19}$; $Ba_{0,39}Sr_{0,43}Ca_{0,04}La_{0,14}Fe_{2,48}Ti_{1,79}Al_{1,94}Mn_{1,27}Co_{0,95}In_{0,76}Ga_{1,36}Cr_{1,45}O_{19}$; $Ba_{0,51}Sr_{0,39}Ca_{0,02}La_{0,08}Fe_{3,62}Ti_{1,79}Al_{1,59}Mn_{1,25}Co_{0,85}In_{0,95}Ga_{0,98}Cr_{0,96}O_{19}$ [179]	—
Ni	—	$BaFe_{2,32}Mn_{2,42}Ni_{1,68}Ti_{3,02}Al_{1,80}O_{19}$ $BaFe_{5,3}Al_{1,4}Ti_{1,5}Cr_{1,9}Mn_{1,2}Ni_{0,7}O_{19}$	—
Pb	$\{Pb(FeCoTiInGa)_{12}O_{19}\}$ $\{Pb(FeAlCrInGa)_{12}O_{19}\}$	$\{Pb(FeCuSnInGa)_{12}O_{19}\}$	$Ba_{0,5}Sr_{0,2}La_{0,2}Ca_{0,1}Fe_{12}O_{19}$ $\{Ba_{0,167}Sr_{0,167}Pb_{0,167}Ca_{0,167}La_{0,083}Bi_{0,083}K_{0,167}Fe_{12}O_{19}\}$ [72] $Ba_{0,76}Sr_{0,24}Fe_{2,67}Mn_{2,78}Ti_{1,23}Ni_{2,63}Al_{2,70}O_{19}$ $\{Ba_{1/3}Pb_{1/3}Sr_{1/3}Fe_{2,4}Mn_{2,4}Ti_{2,4}Ni_{2,4}Al_{2,4}O_{19}\}$ [184] $Ba_{0,56}Sr_{0,26}Ca_{0,18}Zn_{0,12}Fe_{3,17}Mn_{3,59}Al_{5,14}O_{19}$ $\{Ba_{0,2}Pb_{0,2}Sr_{0,2}Ca_{0,2}Zn_{0,2}Fe_4Mn_4Al_4O_{19}\}$ [184, 186]
Sn	$BaFe_{6,29}Al_{1,01}Cr_{1,26}Sn_{1,25}Ga_{1,14}Co_{1,05}O_{19}$	$BaFe_{2,19}Sn_{1,97}Zn_{1,97}Ga_{1,96}Al_{2,51}O_{19}$; $BaFe_{2,22}Sn_{2,18}Zn_{1,86}Ga_{2,04}Al_{3,35}O_{19}$ [189] $BaFe_{6,52}Al_{1,38}Cr_{1,66}Sn_{0,86}Ga_{1,58}O_{19}$ $BaFe_{2,85}Al_{2,48}Cr_{2,64}Sn_{1,14}Ga_{2,89}O_{19}$ $BaFe_{2,31}Al_{1,25}Cr_{2,22}Sn_{1,68}Ga_{2,38}Co_{2,16}O_{19}$ $\{Pb(FeCuSnInGa)_{12}O_{19}\}$	—

Продолжение таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость	
Sr	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ; Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ; Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179]	Ba _{0,5} Sr _{0,2} La _{0,2} Ca _{0,1} Fe ₁₂ O ₁₉ {Ba _{0,167} Sr _{0,167} Pb _{0,167} Ca _{0,167} La _{0,083} Bi _{0,083} Ko _{0,167} Fe ₁₂ O ₁₉ } [72]	Ba _{0,76} Sr _{0,24} Fe _{2,67} Mn _{2,78} Ti _{1,23} Ni _{2,63} Al _{2,70} O ₁₉ {Ba _{1/3} Pb _{1/3} Sr _{1/3} Fe _{2,4} Mn _{2,4} Ti _{2,4} Ni _{2,4} Al _{2,4} O ₁₉ } [184]	
		Ba _{0,48} Sr _{0,30} Ca _{0,05} La _{0,15} Fe _{1,62} Ti _{1,78} Al _{1,55} Mn _{1,45} Co _{1,11} In _{1,29} Ga _{1,52} Cr _{1,71} O ₁₉ ; Ba _{0,39} Sr _{0,37} Ca _{0,05} La _{0,18} Fe _{2,88} Ti _{1,60} Al _{1,69} Mn _{1,09} Co _{0,92} In _{1,20} Ga _{1,27} Cr _{1,38} O ₁₉ [179]		
Ti	Ba _{0,43} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,24} Fe _{4,60} Ti _{1,30} Al _{1,07} Mn _{1,01} Co _{0,77} In _{0,92} Ga _{1,17} Cr _{1,14} O ₁₉ ; Ba _{0,37} Sr _{0,29} Ca _{0,05} La _{0,28} Fe _{5,85} Ti _{1,15} Al _{0,97} Mn _{0,74} Co _{0,56} In _{0,85} Ga _{0,94} Cr _{0,97} O ₁₉ ; Ba _{0,36} Sr _{0,33} Ca _{0,05} La _{0,27} Fe _{7,13} Ti _{1,10} Al _{0,58} Mn _{0,64} Co _{0,42} In _{0,67} Ga _{0,76} Cr _{0,69} O ₁₉ ; Ba _{0,35} Sr _{0,25} Ca _{0,09} La _{0,28} Fe _{8,94} Ti _{0,52} Al _{0,49} Mn _{0,41} Co _{0,30} In _{0,43} Ga _{0,49} Cr _{0,46} O ₁₉ [179]	BaFe _{2,70} Ti _{0,67} Al _{1,69} In _{1,61} Ga _{2,66} Cr _{2,67} O ₁₉ ; BaFe _{4,56} Ti _{0,86} Al _{1,66} In _{1,27} Ga _{1,94} Cr _{1,71} O ₁₉ ; BaFe _{6,06} Ti _{1,08} Al _{1,20} In _{1,16} Ga _{1,25} Cr _{1,25} O ₁₉ [187]	—	
		Ba _{0,48} Sr _{0,30} Ca _{0,05} La _{0,15} Fe _{1,62} Ti _{1,78} Al _{1,55} Mn _{1,45} Co _{1,11} In _{1,29} Ga _{1,52} Cr _{1,71} O ₁₉ ; Ba _{0,39} Sr _{0,37} Ca _{0,05} La _{0,18} Fe _{2,88} Ti _{1,60} Al _{1,69} Mn _{1,09} Co _{0,92} In _{1,20} Ga _{1,27} Cr _{1,38} O ₁₉ ; Ba _{0,39} Sr _{0,43} Ca _{0,04} La _{0,14} Fe _{2,48} Ti _{1,79} Al _{1,94} Mn _{1,27} Co _{0,95} In _{0,76} Ga _{1,36} Cr _{1,45} O ₁₉ ; Ba _{0,51} Sr _{0,39} Ca _{0,02} La _{0,08} Fe _{3,62} Ti _{1,79} Al _{1,59} Mn _{1,25} Co _{0,85} In _{0,95} Ga _{0,98} Cr _{0,96} O ₁₉ [179]		
		BaFe _{5,9} Ti _{1,3} Co _{1,3} Ga _{1,4} In _{0,9} Cr _{1,2} O ₁₉ [72]		BaFe _{2,10} Al _{2,05} Cr _{2,18} Ti _{3,78} Ga _{1,88} O ₁₉
		BaFe _{5,90} Al _{1,31} Ti _{1,00} Cr _{0,99} Cu _{0,78} Ga _{1,00} In _{0,99} O ₁₉ ; BaFe _{5,83} Al _{1,19} Ti _{1,08} Cr _{1,12} Cu _{0,78} Ga _{1,03} In _{0,97} O ₁₉ [73]		BaFe _{6,33} Al _{1,48} Cr _{0,98} Ti _{1,62} Ga _{1,59} O ₁₉
		BaFe _{1,98} Al _{1,78} Cr _{2,00} Ti _{2,19} Ga _{2,08} Co _{1,97} O ₁₉		
		BaFe _{5,89} Al _{1,29} Cr _{1,16} Ti _{1,35} Ga _{1,16} Co _{1,15} O ₁₉ {Pb(FeCoTiInGa) ₁₂ O ₁₉ }		
V	—	BaFe _{7,2} Ti _{0,6} Al _{0,9} Cr _{0,7} V _{0,1} Mn _{0,3} Co _{0,3} Ni _{0,3} Ga _{0,6} O ₁₉ ; BaFe _{1,4} Ti _{1,1} Al _{1,2} Cr _{1,2} V _{1,2} Mn _{1,5} Co _{1,5} Ni _{1,3} Ga _{1,1} O ₁₉ [72]	—	

Окончание таблицы А.2

Элемент	Полная растворимость	Ограниченная растворимость	Низкая растворимость
W	–	–	{ Ba _{1/3} Sr _{1/3} Zn _{1/3} Fe ₂ Al ₂ Ti ₂ Cu ₂ Ni ₂ W ₂ O ₁₉ } [191]
			{ Ba _{0,25} Sr _{0,25} Ca _{0,25} La _{0,25} Fe ₆ AlCoCrGaInWO ₁₉ } [73]
			{ BaFe ₆ AlCoCrGaInWO ₁₉ } [73]
Zn	–	Ba _{0,56} Sr _{0,26} Ca _{0,18} Zn _{0,12} Fe _{3,17} Mn _{3,59} Al _{5,14} O ₁₉ { Ba _{0,2} Pb _{0,2} Sr _{0,2} Ca _{0,2} Zn _{0,2} Fe ₄ Mn ₄ Al ₄ O ₁₉ } [184]	–
Zr	–	BaFe _{2,25} Mn _{1,98} Zr _{0,60} Ga _{4,38} Al _{1,39} O ₁₉ ; BaFe _{2,61} Mn _{2,29} Zr _{1,25} Ga _{2,90} Al _{3,20} O ₁₉ [189]	–

* – в фигурных скобках приведены целевые формулы образцов

Приложение Б. База термодинамических характеристик высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита М-типа

Таблица Б.1 – Температурные зависимости изобарных теплоемкостей для ряда компонентов высокоэнтропийной фазы (C_p)

BaFe₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 725,000 К	$C_p = 348,6 + 1,16882 \cdot T$
725,000 – 2000,000 К	$C_p = 695,79 + 0,1546 \cdot T$
PbFe₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1159,000 К	$C_p = 869,692604 + 0,012254936 \cdot T - 17445840/T^2 - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 887,05202 - 17445840/T^2$
SrFe₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 2500,000 К	$C_p = 869,61358 + 0,00614 \cdot T - 17825840/T^2$
CaFe₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 2500,000 К	$C_p = 880,844750568 - 18592985,98248/T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
BaAl₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 3000,000 К	$C_p = 989,53168784275 + 0,00817584858209174 \cdot T - 23011826,8931991/T^2 - 4970,322132/T^{0,5} + 2454501676,32/T^3 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrAl₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 2327,000 К	$C_p = 932,09440984 + 0,026 \cdot T - 22920265,0772/T^2 - 4141,9349008/T^{0,5} + 2045418230,96/T^3$
PbAl₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 2300,000 К	$C_p = 981,844315924 + 0,012254936 \cdot T - 23168178,09264/T^2 - 5036,075143848/T^{0,5} + 2408955861,496/T^3$
CaAl₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 2106,000 К	$C_p = 992,73500224 - 28147800,1688/T^2 - 5350,0301736/T^{0,5} + 3747010990,08/T^3$
BaIn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 921,01844624275 + 0,00817584858209174 \cdot T - 9629649,05159908/T^2 - 2554,8/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
1000,000 – 1800,000 К	$C_p = 769,81844624275 + 0,0698558485820917 \cdot T + 156350,948400918/T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrIn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 909,16 + 0,00614 \cdot T - 10166000/T^2 - 2554,8/T^{0,5}$
1000,000 – 1800,000 К	$C_p = 757,96 + 0,06782 \cdot T - 380000/T^2$
PbIn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 909,239024 + 0,012254936 \cdot T - 9786000/T^2 - 45546015,656/T^3 - 2620,553262888/T^{0,5}$
1000,000 – 1159,000 К	$C_p = 758,039024 + 0,073934936 \cdot T - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5}$
1159,000 – 1800,000 К	$C_p = 775,39844 + 0,06168 \cdot T$

CaIn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 920,391170568 - 10933145,98248/T^2 - 2688,703999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
1000,000 – 1800,000 К	$C_p = 769,191170568 + 0,06168*T - 1147145,98248/T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
BaGa₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 1027,81844624275 + 0,00817584858209174*T - 3312249,05159908/T^2 - 6516/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
1000,000 – 2073,000 К	$C_p = 769,21844624275 + 0,0589598485820917*T + 156350,948400918/T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
SrGa₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 1015,96 + 0,00614*T - 3848600/T^2 - 6516/T^{0,5}$
1000,000 – 2073,000 К	$C_p = 757,36 + 0,056924*T - 380000/T^2$
PbGa₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 1016,039024 + 0,012254936*T - 3468600/T^2 - 45546015,656/T^3 - 6581,753262888/T^{0,5}$
1000,000 – 1159,000 К	$C_p = 757,439024 + 0,063038936*T - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 774,79844 + 0,050784*T$
CaGa₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 1027,191170568 - 4615745,98248/T^2 - 6649,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
1000,000 – 2073,000 К	$C_p = 768,591170568 + 0,050784*T - 1147145,98248/T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
BaTi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 470,000 К	$C_p = 4440,82132352275 + 0,00817584858209174*T + 113006663,396401/T^2 - 87629,1947568/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
470,000 – 2115,000 К	$C_p = 1079,18510096275 + 0,00817584858209174*T + 9814244,59272092/T^2 - 4501,31213328/T^{0,5} - 9393126024/T^3 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
SrTi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 470,000 К	$C_p = 4428,96287728 + 0,00614*T + 112470312,448/T^2 - 87629,1947568/T^{0,5}$
470,000 – 2115,000 К	$C_p = 1067,32665472 + 0,00614*T + 9277893,64432/T^2 - 4501,31213328/T^{0,5} - 9393126024/T^3$
PbTi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 470,000 К	$C_p = 4429,04190128 + 0,012254936*T + 112850312,448/T^2 - 45546015,656/T^3 - 87694,948019688/T^{0,5}$
470,000 – 1159,000 К	$C_p = 1067,40567872 + 0,012254936*T + 9657893,64432/T^2 - 9438672039,656/T^3 - 4567,065396168/T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 1084,76509472 + 9657893,64432/T^2 - 4501,31213328/T^{0,5} - 9393126024/T^3$

CaTi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 470,000 К	$C_p = 4440,194047848 + 111703166,46552/T^2 - 87763,098756416/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
470,000 – 2115,000 К	$C_p = 1078,557825288 + 8510747,66184/T^2 - 4635,216132896/T^{0,5} - 9290147236,136/T^3$
VaCo₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1500,000 К	$C_p = 1401,64054758003 + 0,75807414896599*T - 122784332,006322/T^2 - 4,233612E-5*T^2 + 1353175,02959981/T - 74581,5090866238/T^{0,5} - 0,215995133541769*T^{0,5}$
1500,000 – 1600,000 К	$C_p = 1393,09339902224 + 0,0467030485820917*T - 64449,051599082/T^2 - 4,233612E-5*T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
1600,000 – 2103,000 К	$C_p = 1375,09339902224 + 0,0711428485820917*T + 1513430,94840092/T^2 - 5,082042E-5*T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
SrCo₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1500,000 К	$C_p = 1389,78210133728 + 0,756038300383898*T - 123320682,954723/T^2 - 4,233612E-5*T^2 + 1356936,9828778/T - 74581,5090866238/T^{0,5}$
1500,000 – 1600,000 К	$C_p = 1381,23495277949 + 0,0446672*T - 600800/T^2 - 4,233612E-5*T^2$
1600,000 – 2103,000 К	$C_p = 1363,23495277949 + 0,069107*T + 977080/T^2 - 5,082042E-5*T^2$
PbCo₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1159,000 К	$C_p = 1389,86112533728 + 0,762153236383898*T - 122940682,954723/T^2 - 4,233612E-5*T^2 - 45546015,656/T^3 - 74647,2623495118/T^{0,5} + 1356936,98287781/T$
1159,000 – 1500,000 К	$C_p = 1407,22054133728 + 0,749898300383898*T - 122940682,954723/T^2 - 4,233612E-5*T^2 + 1356936,98287781/T - 74581,5090866238/T^{0,5}$
1500,000 – 1600,000 К	$C_p = 1398,67339277949 + 0,0385272*T - 220800/T^2 - 4,233612E-5*T^2$
1600,000 – 2000,000 К	$C_p = 1380,67339277949 + 0,062967*T + 1357080/T^2 - 5,082042E-5*T^2$
CaCo₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1500,000 К	$C_p = 1401,01327190528 + 0,749898300383898*T - 124087828,937203/T^2 - 4,233612E-5*T^2 - 74715,4130862398/T^{0,5} + 102978787,864/T^3 + 1356936,98287781/T$
1500,000 – 1600,000 К	$C_p = 1392,46612334749 + 0,0385272*T - 1367945,98248/T^2 - 4,233612E-5*T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
1600,000 – 2103,000 К	$C_p = 1374,46612334749 + 0,062967*T + 209934,01752/T^2 - 5,082042E-5*T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
VaMn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 637,498163633773 + 1,12068867192625*T + 156350,948400918/T^2 - 4542,9179039993/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
308,000 – 3000,000 К	$C_p = 721,295341649488 + 0,00817584858209174*T + 156350,948400918/T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769*T^{0,5}$
SrMn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 625,639717391023 + 1,11865282334416*T - 380000/T^2 - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000 – 6000,000 К	$C_p = 709,436895406738 + 0,00614*T - 380000/T^2$
PbMn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 625,718741391023 + 1,12476775934416*T - 45546015,656/T^3 - 4608,6711668873/T^{0,5}$
308,000 – 1159,000 К	$C_p = 709,515919406738 + 0,012254936*T - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5}$

1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 726,875335406738$
CaMn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 636,870887959023 + 1,11251282334416 \cdot T - 1147145,98248/T^2 - 4676,8219036153/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
308,000 – 2845,160 К	$C_p = 720,668065974738 - 1147145,98248/T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
BaCr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 298,150 К	$C_p = 1087,48606424275 + 0,502353290582092 \cdot T + 156350,948400918/T^2 - 9801,59865/T^{0,5} - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
298,150 – 3000,000 К	$C_p = 788,05844624275 + 0,0549758485820917 \cdot T - 11843649,0515991/T^2 + 1,8E-6 \cdot T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$
SrCr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 298,150 К	$C_p = 1075,627618 + 0,500317442 \cdot T - 380000/T^2 - 9801,59865/T^{0,5}$
298,150 – 3000,000 К	$C_p = 776,2 + 0,05294 \cdot T - 12380000/T^2 + 1,8E-6 \cdot T^2$
PbCr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 298,150 К	$C_p = 1075,706642 + 0,506432378 \cdot T - 45546015,656/T^3 - 9867,351912888/T^{0,5}$
298,150 – 1159,000 К	$C_p = 776,279024 + 0,059054936 \cdot T - 12000000/T^2 + 1,8E-6 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 793,63844 + 0,0468 \cdot T - 12000000/T^2 + 1,8E-6 \cdot T^2$
CaCr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 298,150 К	$C_p = 1086,858788568 + 0,494177442 \cdot T - 1147145,98248/T^2 - 9935,502649616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
298,150 – 2845,160 К	$C_p = 787,431170568 + 0,0468 \cdot T - 13147145,98248/T^2 + 1,8E-6 \cdot T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$
BaNi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 6250,92728363377 + 5,79436515192625 \cdot T + 65000654,9484009/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 826061,953277999/T - 288,227995133542 \cdot T^{0,5} - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000 – 2115,150 К	$C_p = 6334,72446164949 + 4,68185232858209 \cdot T + 65000654,9484009/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 826061,953277999/T - 288,227995133542 \cdot T^{0,5}$
SrNi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 6239,06883739102 + 5,79232930334416 \cdot T + 64464304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5} - 4542,9179039993/T^{0,5}$
308,000 – 2115,150 К	$C_p = 6322,86601540674 + 4,67981648 \cdot T + 64464304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
PbNi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 6239,14786139102 + 5,79844423934416 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 4608,6711668873/T^{0,5} - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
308,000 – 1159,000 К	$C_p = 6322,94503940674 + 4,685931416 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5} - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 6340,30445540674 + 4,67367648 \cdot T + 64844304/T^2 - 0,000419784 \cdot T^2 - 822300/T - 288,012 \cdot T^{0,5}$

CaNi₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 6250,30000795902 + 5,78618930334416 * T + 63697158,01752 / T^2 - 0,000419784 * T^2 - 822300 / T - 288,012 * T^{0,5} - 4676,8219036153 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
308,000 – 2115,150 К	$C_p = 6334,09718597474 + 4,67367648 * T + 63697158,01752 / T^2 - 0,000419784 * T^2 - 822300 / T - 288,012 * T^{0,5} - 133,903999616 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
BaZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1200,000 К	$C_p = -3081,58047262446 + 1,42157770630142 * T + 54513661,0639395 / T^2 - 0,000255775559298926 * T^2 - 1429043,64113581 / T + 128346,385446046 / T^{0,5} - 0,215995133541769 * T^{0,5}$
1200,000 – 2951,000 К	$C_p = -14132,571490714 + 1,32486080604308 * T + 3916884518,05687 / T^2 - 7,2055643824218E-5 * T^2 - 23127634,3504822 / T + 1039490,03477583 / T^{0,5} - 0,215995133541769 * T^{0,5}$
SrZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1200,000 К	$C_p = -3093,43891886721 + 1,41954185771932 * T + 53977310,1155386 / T^2 - 0,000255775559298926 * T^2 - 1425281,68785781 / T + 128346,385446046 / T^{0,5}$
1200,000 – 2951,000 К	$C_p = -14144,4299369568 + 1,32282495746099 * T + 3916348167,10847 / T^2 - 7,2055643824218E-5 * T^2 - 23123872,3972042 / T + 1039490,03477583 / T^{0,5}$
PbZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1159,000 К	$C_p = -3093,35989486721 + 1,42565679371932 * T + 54357310,1155386 / T^2 - 0,000255775559298926 * T^2 - 45546015,656 / T^3 + 128280,632183158 / T^{0,5} - 1425281,68785781 / T$
1159,000 – 1200,000 К	$C_p = -3076,00047886721 + 1,41340185771932 * T + 54357310,1155386 / T^2 - 0,000255775559298926 * T^2 - 1425281,68785781 / T + 128346,385446046 / T^{0,5}$
1200,000 – 2000,000 К	$C_p = -14126,9914969568 + 1,31668495746099 * T + 3916728167,10847 / T^2 - 7,2055643824218E-5 * T^2 - 23123872,3972042 / T + 1039490,03477583 / T^{0,5}$
CaZr₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1200,000 К	$C_p = -3082,20774829921 + 1,41340185771932 * T + 53210164,1330586 / T^2 - 0,000255775559298926 * T^2 + 128212,48144643 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3 - 1425281,68785781 / T$
1200,000 – 2845,160 К	$C_p = -14133,1987663888 + 1,31668495746099 * T + 3915581021,12599 / T^2 - 7,2055643824218E-5 * T^2 + 1039356,13077621 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3 - 23123872,3972042 / T$
BaZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 658,585523633773 + 1,10482294392625 * T + 4574654,94840092 / T^2 - 1245220256,256 / T^3 - 5641,4868180473 / T^{0,5} - 3761,9532779993 / T - 0,215995133541769 * T^{0,5}$
308,000 – 2115,150 К	$C_p = 742,382701649488 - 0,00768987941790829 * T + 4574654,94840092 / T^2 - 1245220256,256 / T^3 - 1098,568914048 / T^{0,5} - 3761,9532779993 / T - 0,215995133541769 * T^{0,5}$
SrZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 646,727077391023 + 1,10278709534416 * T + 4038304 / T^2 - 1245220256,256 / T^3 - 5641,4868180473 / T^{0,5}$
308,000 – 2115,150 К	$C_p = 730,524255406738 - 0,00972572800000002 * T + 4038304 / T^2 - 1245220256,256 / T^3 - 1098,568914048 / T^{0,5}$

PbZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 646,806101391023 + 1,10890203134416 * T + 4418304 / T^2 - 1290766271,912 / T^3 - 5707,2400809353 / T^{0,5}$
308,000 – 1159,000 К	$C_p = 730,603279406738 - 0,00361079200000002 * T + 4418304 / T^2 - 1290766271,912 / T^3 - 1164,322176936 / T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 747,962695406738 - 0,015865728 * T + 4418304 / T^2 - 1245220256,256 / T^3 - 1098,568914048 / T^{0,5}$
CaZn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 657,958247959023 + 1,09664709534416 * T + 3271158,01752 / T^2 - 5775,3908176633 / T^{0,5} - 1142241468,392 / T^3$
308,000 – 2115,150 К	$C_p = 741,755425974738 - 0,015865728 * T + 3271158,01752 / T^2 - 1232,472913664 / T^{0,5} - 1142241468,392 / T^3$
BaCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 662,825826558618 + 1,11240449630351 * T - 4561000,10798516 / T^2 - 4542,9179039993 / T^{0,5} - 3761,9532779993 / T - 0,215995133541769 * T^{0,5}$
308,000 – 2000,000 К	$C_p = 746,623004574333 - 0,000108327040652639 * T - 4561000,10798516 / T^2 - 3761,9532779993 / T - 0,215995133541769 * T^{0,5}$
SrCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 650,967380315868 + 1,11036864772141 * T - 5097351,05638608 / T^2 - 4542,9179039993 / T^{0,5}$
308,000 – 2000,000 К	$C_p = 734,764558331583 - 0,00214417562274438 * T - 5097351,05638608 / T^2$
PbCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 651,046404315868 + 1,11648358372141 * T - 4717351,05638608 / T^2 - 45546015,656 / T^3 - 4608,6711668873 / T^{0,5}$
308,000 – 1159,000 К	$C_p = 734,843582331583 + 0,00397076037725563 * T - 4717351,05638608 / T^2 - 45546015,656 / T^3 - 65,753262888 / T^{0,5}$
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 752,202998331583 - 0,00828417562274437 * T - 4717351,05638608 / T^2$
CaCu₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 308,000 К	$C_p = 662,198550883868 + 1,10422864772141 * T - 5864497,03886608 / T^2 - 4676,8219036153 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
308,000 – 2000,000 К	$C_p = 745,995728899583 - 0,00828417562274437 * T - 5864497,03886608 / T^2 - 133,903999616 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
BaSn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1273,000 К	$C_p = 755,40764624275 + 0,140212868582092 * T - 13186851,0515991 / T^2 + 4,614E-9 * T^2 - 3761,9532779993 / T - 0,215995133541769 / T^{0,5}$
1273,000 – 1903,000 К	$C_p = 867,25851824275 + 0,0523488685820917 * T - 13186851,0515991 / T^2 + 4,614E-9 * T^2 - 3761,9532779993 / T - 0,215995133541769 / T^{0,5}$
SrSn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1273,000 К	$C_p = 743,5492 + 0,13817702 * T - 13723202 / T^2 + 4,614E-9 * T^2$
1273,000 – 1903,000 К	$C_p = 855,400072 + 0,05031302 * T - 13723202 / T^2 + 4,614E-9 * T^2$
PbSn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1159,000 К	$C_p = 743,628224 + 0,144291956 * T - 13343202 / T^2 + 4,614E-9 * T^2 - 45546015,656 / T^3 - 65,753262888 / T^{0,5}$
1159,000 – 1273,000 К	$C_p = 760,98764 + 0,13203702 * T - 13343202 / T^2 + 4,614E-9 * T^2$
1273,000 – 1903,000 К	$C_p = 872,838512 + 0,04417302 * T - 13343202 / T^2 + 4,614E-9 * T^2$
CaSn₁₂O₁₉ (твёрдый)	
298,150 – 1273,000 К	$C_p = 754,780370568 + 0,13203702 * T - 14490347,98248 / T^2 + 4,614E-9 * T^2 - 133,903999616 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$
1273,000 – 1903,000 К	$C_p = 866,631242568 + 0,04417302 * T - 14490347,98248 / T^2 + 4,614E-9 * T^2 - 133,903999616 / T^{0,5} + 102978787,864 / T^3$

Таблица Б.2 – Термодинамические характеристики оксидов

Fe₂O₃ (твёрдый) (hematite)	$\Delta H_{298} = -825786,988945313$ Дж/моль	$S_{298} = 87,7285497181395$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2500,000 К	$C_p = 137,00893 - 2907640/T^2$	
Mn₂O₃ (твёрдый) (Bixbyite- LT(orthorhombic))	$\Delta H_{298} = -952235$ Дж/моль	$S_{298} = 115,7782356598$ Дж/(моль·К)
100,000 – 100,000 К	$C_p = 0,15 \cdot T + 0,00245/T^2$	
100,000 – 308,000 К	$C_p = 96,3466195651705 + 0,185418803890693 \cdot T - 757,152983999884/T^{0,5}$	
PbO (твёрдый) (Massicot (yellow))	$\Delta H_{298} = -218062,000696$ Дж/моль	$S_{298} = 68,69899972$ Дж/(моль·К)
298,150 – 1159,000 К	$C_p = 47,639024 + 0,012254936 \cdot T - 45546015,656/T^3 - 65,753262888/T^{0,5}$	
1159,000 – 2000,000 К	$C_p = 64,99844$	
SrO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -592150,000000001$ Дж/моль	$S_{298} = 53,57999999999999$ Дж/(моль·К)
298,150 – 6000,000 К	$C_p = 47,56 + 0,00614 \cdot T - 380000/T^2$	
Ti₂O₃ (твёрдый) (Solid-A)	$\Delta H_{298} = -1520884$ Дж/моль	$S_{298} = 77,252974336$ Дж/(моль·К)
298,150 – 470,000 К	$C_p = 730,23381288 + 18808385,408/T^2 - 14604,8657928/T^{0,5}$	
470,000 – 2115,000 К	$C_p = 169,96110912 + 1609648,94072/T^2 - 750,21868888/T^{0,5} - 1565521004/T^3$	
ZrO (газ)	$\Delta H_{298} = 58576$ Дж/моль	$S_{298} = 227,517556216897$ Дж/(моль·К)
298,150 – 1200,000 К	$C_p = -591,915819811201 + 0,225766976286554 \cdot T + 10404751,6859231/T^2 - 4,15410598831543E-5 \cdot T^2 - 237546,947976301/T + 21391,0642410077/T^{0,5}$	
1200,000 – 3300,000 К	$C_p = -2433,74765615946 + 0,209647492910165 \cdot T + 654133227,851411/T^2 - 1,0921073970703E-5 \cdot T^2 - 3853978,73286736/T + 173248,339129305/T^{0,5}$	
ZrO (твёрдый) (Monoclinic)	$\Delta H_{298} = -1100799,94$ Дж/моль	$S_{298} = 49,79000000000002$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2951,000 К	$C_p = 68,416 + 0,0098 \cdot T - 1345200/T^2 - 1,0882E-6 \cdot T^2$	
BaO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -548104$ Дж/моль	$S_{298} = 72,06899999999998$ Дж/(моль·К)
298,150 – 3000,000 К	$C_p = 59,4184462427498 + 0,00817584858209174 \cdot T + 156350,948400918/T^2 - 3761,9532779993/T - 0,215995133541769 \cdot T^{0,5}$	
CaO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -635089,995968$ Дж/моль	$S_{298} = 37,7499960704$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2845,160 К	$C_p = 58,791170568 - 1147145,98248/T^2 - 133,903999616/T^{0,5} + 102978787,864/T^3$	
In₂O₃ (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -925789$ Дж/моль	$S_{298} = 104,198$ Дж/(моль·К)
298,150 – 1000,000 К	$C_p = 143,6 - 1631000/T^2 - 425,8/T^{0,5}$	
1000,000 – 1800,000 К	$C_p = 118,4 + 0,01028 \cdot T$	
Ga₂O₃ (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -1089095,2$ Дж/моль	$S_{298} = 84,97704$ Дж/(моль·К)

298,000 – 1000,000 К	$C_p = 161,4 - 578100/T^2 - 1086/T^{0,5}$	
1000,000 – 2073,000 К	$C_p = 118,3 + 0,008464*T$	
СоО (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -237735$ Дж/моль	$S_{298} = 52,993$ Дж/(моль·К)
298,150 – 1600,000 К	$C_p = 55,383 - 0,0064212*T + 36800/T^2 + 7,05602E-6*T^2$	
1600,000 – 2103,000 К	$C_p = 58,383 - 0,0104945*T - 226180/T^2 + 8,47007E-6*T^2$	
Со3О4 (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -910020$ Дж/моль	$S_{298} = 114,286$ Дж/(моль·К)
298,150 – 1500,000 К	$C_p = 279,086683556213 + 0,118561850063983*T - 20453313,8257871/T^2 + 226156,163812969/T - 12430,2515144373/T^{0,5}$	
NiO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -239700,01$ Дж/моль	$S_{298} = 37,89$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2230,000 К	$C_p = 514,27 + 0,39759*T + 5035500/T^2 - 3,4982E-5*T^2 - 68525/T - 24,001*T^{0,5}$	
ZnO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -350459,9988$ Дж/моль	$S_{298} = 43,638998664$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2248,000 К	$C_p = 48,24152 + 0,006794816*T - 103768354,688/T^3 - 91,547409504/T^{0,5}$	
СuO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -156063$ Дж/моль	$S_{298} = 42,594$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2000,000 К	$C_p = 48,5948785770704 + 0,00742661203143797*T - 761304,588032173/T^2$	
Cr2O3 (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -1127120$ Дж/моль	$S_{298} = 84,771029$ Дж/(моль·К)
140,000 – 140,000 К	$C_p = -0,151402811*T + 0,004228209*T^2 - 7,89302E-6*T^3 + 0,405868*T^{0,5}$	
140,000 – 298,150 К	$C_p = 171,344603 + 0,082362907*T - 1633,599775/T^{0,5}$	
298,150 – 3000,000 К	$C_p = 121,44 + 0,0078*T - 2000000/T^2 + 3E-7*T^2$	
Al2O3 (твёрдый) (gamma)	$\Delta H_{298} = -1645277,49105499$ Дж/моль	$S_{298} = 63,4959801055562$ Дж/(моль·К)
298,150 – 4000,000 К	$C_p = 155,0188736 - 3861362,9736/T^2 - 828,387022/T^{0,5} + 409083612,72/T^3$	
MnO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -384928$ Дж/моль	$S_{298} = 59,8312$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2115,150 К	$C_p = 46,48424 + 0,00811696*T - 368192/T^2$	
TiO (твёрдый) (Solid Alpha)	$\Delta H_{298} = -542665$ Дж/моль	$S_{298} = 34,769$ Дж/(моль·К)
298,150 – 2500,000 К	$C_p = 41,9944926651777 + 0,017797328447892*T - 654021,178731325/T^2 - 6,63581010392536E-8*T^2$	
SnO (твёрдый)	$\Delta H_{298} = -285767,2$ Дж/моль	$S_{298} = 56,484$ Дж/(моль·К)
298,000 – 1273,000К	$C_p = 39,9572 + 0,014644*T$	

Таблица Б.3 – Подобранные в ходе работы значения параметров (L^0) модели Редлиха–Кистера, использованные для описания твердых растворов со структурой гексаферрита М-типа

Взаимодействующие компоненты	L^0 , Дж/моль	Взаимодействующие компоненты	L^0 , Дж/моль
Va; Sr//Fe ₁₂ O ₁₉	-250000	Va//In ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Va; Sr//Al ₁₂ O ₁₉	-250000	Va//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Va; Sr//In ₁₂ O ₁₉	-250000	Va//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Va//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Al ₁₂ O ₁₉	-80000	Va//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Va//Al ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Va//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000

Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль	Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Ba//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Al ₁₂ O ₁₉	-80000	Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr// Al ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Pb//Fe ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr; Pb//Fe ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr; Pb//Al ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Pb//Al ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Pb//In ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr; Pb//In ₁₂ O ₁₉	-90000	Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Al ₁₂ O ₁₉	-80000	Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Ca//Fe ₁₂ O ₁₉	-75000	Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr; Ca//Fe ₁₂ O ₁₉	-75000	Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb; Ca//Fe ₁₂ O ₁₉	-90000	Pb//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Ca//Al ₁₂ O ₁₉	-75000	Pb//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr; Ca//Al ₁₂ O ₁₉	-75000	Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb; Ca//Al ₁₂ O ₁₉	-90000	Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Ca//In ₁₂ O ₁₉	-75000	Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr; Ca//In ₁₂ O ₁₉	-75000	Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb; Ca//In ₁₂ O ₁₉	-90000	Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Al ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; In ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Sr//Ga ₁₂ O ₁₉	-250000	Ba; Sr//Zn ₁₂ O ₁₉	-250000
Ba; Pb//Ga ₁₂ O ₁₉	-85000	Ba; Pb//Zn ₁₂ O ₁₉	-90000
Ba; Ca//Ga ₁₂ O ₁₉	-75000	Ba; Ca//Zn ₁₂ O ₁₉	-75000
Sr; Pb//Ga ₁₂ O ₁₉	-85000	Sr; Pb//Zn ₁₂ O ₁₉	-90000
Sr; Ca//Ga ₁₂ O ₁₉	-75000	Sr; Ca//Zn ₁₂ O ₁₉	-75000
Pb; Ca//Ga ₁₂ O ₁₉	-85000	Pb; Ca//Zn ₁₂ O ₁₉	-90000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-150000	Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-150000	Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-150000	Ba//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Ba//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Ba//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-500000
Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Ba//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Ga ₁₂ O ₁₉	-130000	Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba; Sr//Ti ₁₂ O ₁₉	-250000	Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba; Pb//Ti ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-1250000
Ba; Ca//Ti ₁₂ O ₁₉	-75000	Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr; Pb//Ti ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr; Ca//Ti ₁₂ O ₁₉	-75000	Sr//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-500000
Pb; Ca//Ti ₁₂ O ₁₉	-90000	Sr//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1100000	Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000

Продолжение таблицы Б.3

Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль	Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1100000	Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-500000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1500000	Pb//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1500000	Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1500000	Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1500000	Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1100000	Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-1250000
Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ca//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba; Sr//Co ₁₂ O ₁₉	-250000	Ca//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-500000
Ba; Pb//Co ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Zn ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Ca//Co ₁₂ O ₁₉	-75000	Ba; Sr//Cu ₁₂ O ₁₉	-250000
Sr; Pb//Co ₁₂ O ₁₉	-80000	Ba; Pb//Cu ₁₂ O ₁₉	-80000
Sr; Ca//Co ₁₂ O ₁₉	-75000	Ba; Ca//Cu ₁₂ O ₁₉	-75000
Pb; Ca//Co ₁₂ O ₁₉	-80000	Sr; Pb//Cu ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-700000	Sr; Ca//Cu ₁₂ O ₁₉	-75000
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-700000	Pb; Ca//Cu ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-700000	Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1100000
Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-1000000	Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1100000
Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1100000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1100000
Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Ba//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1000000	Ba//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ba//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-500000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Ba//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Ba//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1100000	Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-1500000	Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1250000
Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-700000	Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ti ₁₂ O ₁₉	-1000000	Sr//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Co ₁₂ O ₁₉	-1250000	Sr//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-500000
Ba; Sr//Mn ₁₂ O ₁₉	-250000	Sr//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba; Pb//Mn ₁₂ O ₁₉	-94000	Sr//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ba; Ca//Mn ₁₂ O ₁₉	-75000	Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr; Pb//Mn ₁₂ O ₁₉	-94000	Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr; Ca//Mn ₁₂ O ₁₉	-75000	Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb; Ca//Mn ₁₂ O ₁₉	-94000	Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1250000
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000

Продолжение таблицы Б.3

Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль	Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль
Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-500000
Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba//Co ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-500000
Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-2200000
Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cu ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ba; Sr//Cr ₁₂ O ₁₉	-250000
Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ba; Pb//Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ba; Ca//Cr ₁₂ O ₁₉	-75000
Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Sr; Pb//Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Sr; Ca//Cr ₁₂ O ₁₉	-75000
Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb; Ca//Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Mn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba; Sr//Ni ₁₂ O ₁₉	-250000	Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba; Pb//Ni ₁₂ O ₁₉	-90000	Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-130000
Ba; Ca//Ni ₁₂ O ₁₉	-75000	Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr; Pb//Ni ₁₂ O ₁₉	-90000	Ba//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-700000
Sr; Ca//Ni ₁₂ O ₁₉	-75000	Ba//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Pb; Ca//Ni ₁₂ O ₁₉	-90000	Ba//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-500000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-300000	Ba//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Ba//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Ba//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-1100000
Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-1250000	Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba//Co ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-150000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-300000	Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-700000
Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-500000
Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-1250000	Sr//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Sr//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-400000
Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-130000
Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-1250000
Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-700000
Pb//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-500000
Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-2200000

Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль	Взаимодействующие компоненты	$L^{(0)}$, Дж/моль
Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-400000
Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ca//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Ni ₁₂ O ₁₉	-500000	Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-80000
Ba; Sr//Zr ₁₂ O ₁₉	-250000	Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-130000
Ba; Pb//Zr ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-1250000
Ba; Ca//Zr ₁₂ O ₁₉	-75000	Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-700000
Sr; Pb//Zr ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr; Ca//Zr ₁₂ O ₁₉	-75000	Ca//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-500000
Pb; Ca//Zr ₁₂ O ₁₉	-80000	Ca//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000	Ca//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Zr ₁₂ O ₁₉	-2200000	Ca//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Cr ₁₂ O ₁₉	-400000
Ba; Sr//Sn ₁₂ O ₁₉	-250000	Sr//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba; Pb//Sn ₁₂ O ₁₉	-80000	Sr//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-400000
Ba; Ca//Sn ₁₂ O ₁₉	-75000	Sr//Cr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr; Pb//Sn ₁₂ O ₁₉	-80000	Pb//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr; Ca//Sn ₁₂ O ₁₉	-75000	Pb//Al ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Pb; Ca//Sn ₁₂ O ₁₉	-80000	Pb//In ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Al ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-1250000
Ba//In ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Co ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000
Ba//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-1250000	Pb//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000
Ba//Co ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Pb//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-2200000
Ba//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000	Pb//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-400000
Ba//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-2200000	Pb//Cr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-400000	Ca//Al ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Ba//Cr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//In ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Fe ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Al ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-1250000
Sr//In ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Co ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Ga ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000
Sr//Ti ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-1250000	Ca//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000
Sr//Co ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000	Ca//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-2200000
Sr//Mn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000	Ca//Zn ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000
Sr//Ni ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-500000	Ca//Cu ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-400000
Sr//Zr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-2200000	Ca//Cr ₁₂ O ₁₉ ; Sn ₁₂ O ₁₉	-300000