

ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Д.А. Винник¹, Е.А. Трофимов¹, В.Е. Живулин¹,
О.В. Зайцева², Т.А. Жильцова², Д.В. Репин¹

¹ Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

² Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте,
г. Златоуст, Россия

В рамках выполнения проекта по созданию высокоэнтروпийных кристаллических фаз со структурой магнетоплюмбита проанализированы химические составы, кристаллическая структура и условия образования получающихся в качестве побочных продуктов или результатов неудачных экспериментов многокомпонентных кристаллов со структурой шпинели, включая кристаллы, состав которых ранее не был описан в литературе. Определён перечень химических элементов, которые могут быть основными компонентами фаз с такого рода структурой. В частности, установлено, что состав полученных кристаллов шпинели может быть выражен брутто-формулами $(\text{Ni,Co,Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Fe,Ti,Ga,Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ и $(\text{Co,Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Ti,V,Ga,Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$. При этом Ba, Sr, Ca, K, Pb, La и Bi в таких фазах могут присутствовать в качестве минорных примесей. Их добавление, вероятно, не сказывается заметным образом на стабилизации получаемой фазы со шпинельной структуры. Растворимость индия In, судя по полученным данным, в твёрдых растворах такого рода может быть ограниченной.

Сделаны представляющие практический интерес важные выводы об условиях, которые необходимо выполнять в процессе выращивания из высокоэнтропийных расплавов. В частности, показано, что при выращивании монокристаллов из расплава следует учитывать необходимость дополнительного его окисления по сравнению с уровнем, который могут обеспечить сам состав расплава и атмосфера воздуха, в которой проводились эксперименты. Это связано с тем, что увеличение температуры синтеза (в частности, с 1400 до 1600 °С) приводит к ситуации, когда большая доля атомов железа и марганца восстанавливается до степени окисления +2, что способствует образованию больших количеств октаэдрической фазы и негативно сказывается на возможности формирования кристаллов со структурой магнетоплюмбита.

Ключевые слова: высокоэнтропийные кристаллы со структурой шпинели, экспериментальное получение, состав, влияние температуры.

Введение

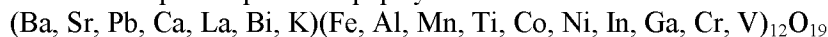
Проводимые нашим коллективом работы по созданию высокоэнтропийных кристаллических фаз со структурой магнетоплюмбита [1–2], с одной стороны, лежат в русле актуальных в настоящее время [3] работ по получению замещённых кристаллов на основе гексаферритов бария, стронция и свинца (наш коллектив успешно занимается этим на протяжении ряда лет [4–8]), а с другой стороны – опираются на опыт синтеза высокоэнтропийных фаз разного рода [9–23] – направление науки о материалах, активно развивающееся в последние годы. Исследования позволили не только определить условия возможного синтеза такого рода фаз, но и обнаружить, что в определенных условиях высокотемпературный синтез (как твердофазный, так и в условиях образования расплава) приводит к образованию не только фаз со структурой магнетоплюмбита (гексаферрита М-типа), но и заметного количества кристаллов октаэдрической формы, состав которых позволяет предположить, что они имеют структуру, подобную структуре шпинели, обобщённую химическую формулу которой можно выразить следующим образом: AB_2O_4 .

Целью настоящего исследования стал анализ состава полученных в процессе работы кристаллов и условий образования таких кристаллов. Полученная информация, с одной стороны,

должна быть полезна с точки зрения возможности предотвращения образования такого рода фаз при синтезе высокоэнтропийных гексаферритов. С другой стороны, сами эти фазы как минимум являются многокомпонентными. Вероятно, их можно отнести к высокоэнтропийным. Поэтому их исследование будет полезно с точки зрения получения новых данных о шпинельных фазах такого рода [22–23].

Методика исследования и его результаты

Для получения высокоэнтропийных фаз использовали смеси, качественный и количественный состав которых отражают формулы:



Следует учитывать, что набор элементов, входящих в состав исследуемых систем, и количества компонентов шихты, был подобран исходя из соображений необходимости получения структуры вида $AB_{12}O_{19}$ (структура магнетоплюмбита), где в качестве элементов «А», помимо Ba, Sr и Pb (элементов, которые наиболее часто выступают в роли катионов при образовании гексаферритной структуры), изучали возможности использования Ca, а также трехвалентных La и Bi в сочетании с K, который для этих двух элементов может компенсировать как избыток положительного заряда, так и отчасти разницу в ионных радиусах. В качестве элементов «В», помимо Fe(III), а также Al, Mn и Ti (элементов, для которых экспериментально доказана возможность довольно глубокой степени замещения их атомами атомов Fe в структуре гексаферрита), рассматривали возможности использования электронных аналогов алюминия – In, Ga, а также элементов, которые близки по размеру атомов и некоторым химическим характеристикам железу, марганцу и титану – Co, Ni, Cr, V.

В представленных составах высокоэнтропийными должны быть как подрешетки, образованные элементами «А», так и подрешетки, образованные элементами «В».

Количественный состав шихты для синтеза образцов (представленный в табл. 1) рассчитан исходя из необходимости максимизации величины конфигурационной энтропии смешения, т. е. таким образом, чтобы мольные доли элементов, взятых в скобки в приведенных выше формулах, в рамках одной пары скобок были близки. При этом во втором составе половину атомов вида «В» составляли атомы железа, а вторая половина состоит из других элементов в концентрациях, достаточно близких к эквимолярным.

Таблица 1
Исследованные системы и составы, использованные для синтеза образцов (мас. %)

Состав	[BaCO ₃]	[PbO]	[SrCO ₃]	[CaO]	[K ₂ CO ₃]
1	3,386	3,830	2,533	0,962	1,186
2	3,834	4,336	2,868	1,089	1,342
[La ₂ O ₃]	[Bi ₂ O ₃]	[Fe ₂ O ₃]	[Al ₂ O ₃]	[Mn ₂ O ₃]	[NiO]
1,398	1,999	8,221	5,249	8,127	7,690
1,582	2,263	46,534	2,971	4,600	3,483
[TiO ₂]	[In ₂ O ₃]	[Ga ₂ O ₃]	[Cr ₂ O ₃]	[CoO]	[V ₂ O ₅]
8,223	14,292	9,649	7,824	7,715	7,716
3,724	6,472	4,370	3,543	3,494	3,494

В попытках синтеза высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой магнетоплюмбита использовали два подхода. Первый подход включал в себя твердофазный синтез в атмосфере воздуха при температуре 1400 °С в течение 5 часов. Во втором случае образцы расплавлялись в индукционной печи в алундовых тиглях при температуре 1590 °С, а затем охлаждались на воздухе.

Образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа, оснащенного приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Также осуществлялся рентгенофазовый анализ образцов.

Физическая химия

Во всех полученных и исследованных таким образом образцах, помимо иных фаз (включая гексаферритную многокомпонентную фазу для твердофазного образца состава 2), обнаружены кристаллы октаэдрической формы (рис. 1–2), представление о химическом составе которых дают данные, приведенные в табл. 2. Экспериментальные дифрактограммы, а также литературные сведения представлены на рис. 3.

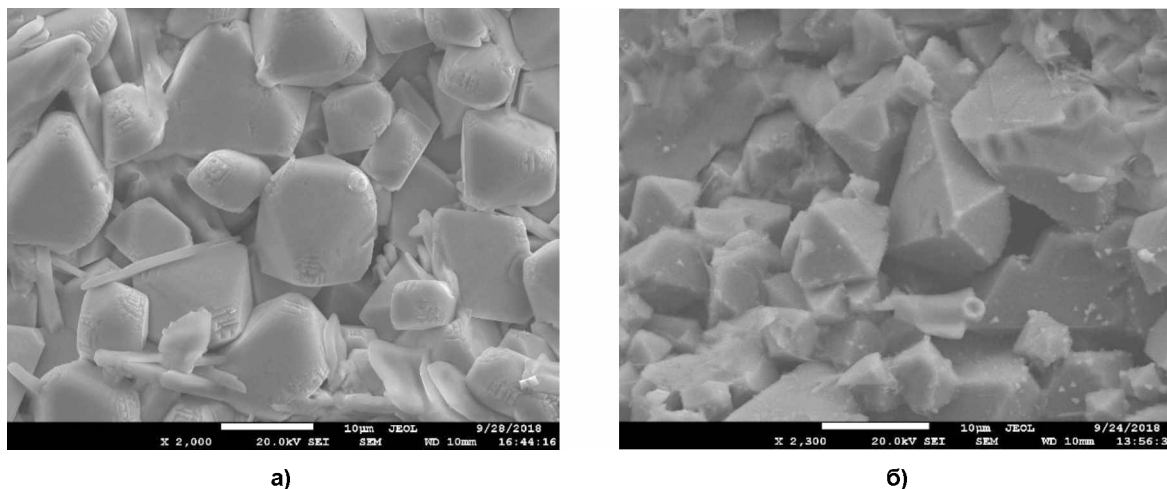


Рис. 1. Микрофотография октаэдрических кристаллов в образце состава 1: а – полученного твердофазным спеканием; б – полученного из расплава

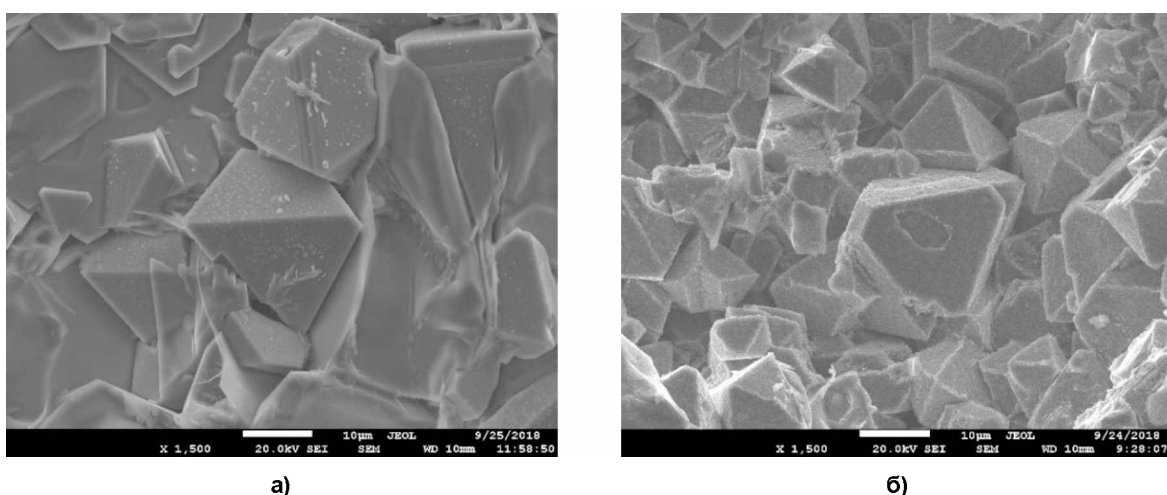


Рис. 2. Микрофотография октаэдрических кристаллов в образце состава 2: а – полученного твердофазным спеканием; б – полученного из расплава

Таблица 2

Состав (ат. %) октаэдрических кристаллов в полученных образцах

Элемент	Значение	Кристалл 1		Кристалл 2	
		твердофазный	из расплава	твердофазный	из расплава
[K]	среднее	0,131429	0,081667	0,215	0,062
	max	0,67	0,3	0,73	0,2
	min	0	0	0	0
[Ca]	среднее	0,165714	0,060833	0,18	0,159
	max	0,44	0,11	0,36	0,46
	min	0	0,02	0,01	0
[Sr]	среднее	0,111429	0,041667	0,22	0,101
	max	0,22	0,17	0,37	0,35
	min	0	0	0	0,44

Окончание табл. 2

Элемент	Значение	Кристалл 1		Кристалл 2	
		твердофазный	из расплава	твердофазный	из расплава
[Ba]	среднее	0,232857	0,265833	0,096667	0,14
	max	0,63	0,69	0,31	0,36
	min	0	0,05	0	0,07
[Pb]	среднее	0,084286	0,0225	0,021667	0,02
	max	0,18	0,06	0,06	0,08
	min	0	0	0	0
[Ni]	среднее	5,644286	1,0725	4,846667	0,348
	max	7,48	2,32	7,49	0,63
	min	3,63	0,69	2,88	7,6
[Co]	среднее	6,04143	4,52167	4,665	0,753
	max	7,22	5,38	6,29	1,16
	min	5,03	3,64	2,95	0,44
[Mn]	среднее	5,14	5,795833	4,983333	1,129
	max	6,35	6,59	7,67	1,39
	min	4,11	4,79	3,29	0,85
[Fe]	среднее	5,85429	5,34833	24,695	9,544
	max	7,64	6,18	36,92	10,83
	min	3,91	4,43	17,73	7,6
[Al]	среднее	5,74571	7,57583	1,66167	24,389
	max	7,02	8,4	2,94	26,66
	min	4,65	6,53	0,77	21,7
[Cr]	среднее	4,55	7,21333	0,71667	0,091
	max	5,69	8,91	0,87	0,27
	min	3,16	5,96	0,48	0
[Ga]	среднее	4,31571	5,135	1,80167	0,601
	max	5,33	6,01	2,76	1,13
	min	3,13	3,96	0,89	0
[In]	среднее	0,69	0,41917	0,835	0,116
	max	0,89	0,91	1,2	0,29
	min	0,51	0,16	0,34	0
[La]	среднее	0,19571	0,07583	0,035	0,116
	max	0,64	0,15	0,09	0,31
	min	0	0	0	0
[Bi]	среднее	0,00714	0,03417	0,065	0,023
	max	0,05	0,15	0,24	0,11
	min	0	0	0	0
[Ti]	среднее	1,59714	2,31083	0,27333	0,416
	max	2,19	3,48	0,58	0,97
	min	0,53	1,51	0	0,09
[V]	среднее	0,35714	3,82417	0,095	0,717
	max	0,73	4,47	0,33	1,03
	min	0	3,1	0	0,52
[O]	среднее	59,14	56,1992	54,5883	61,272
	max	66,9	61,2	67,08	65,46
	min	52,92	50,81	35,77	57,82
$\frac{\sum[A] + \sum[B]}{\sum[A]} =$		3,292471	7,219638	4,432081	24,46304

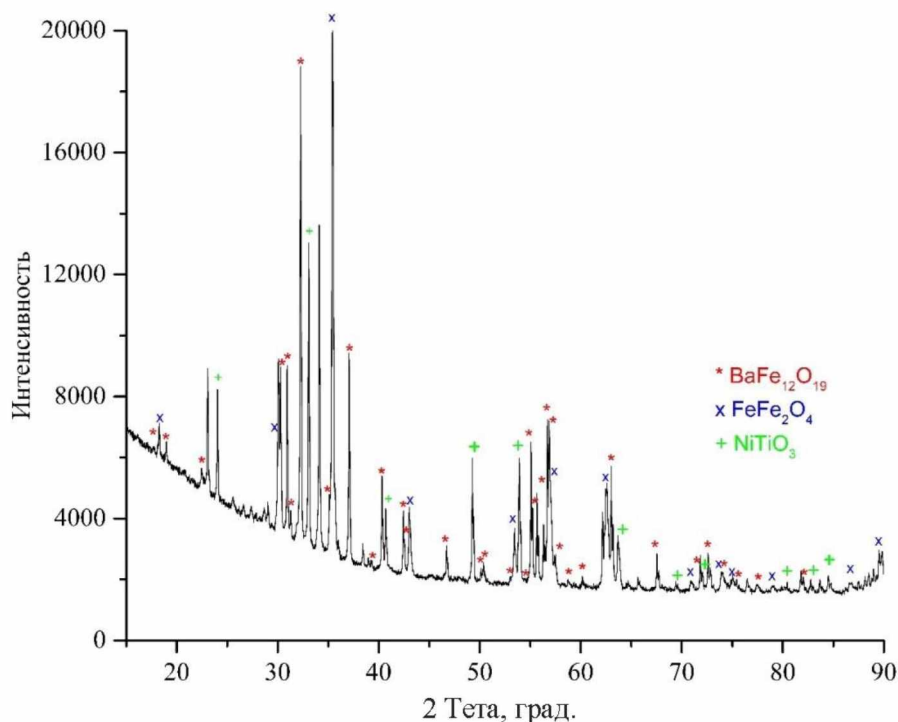


Рис. 3. Экспериментальная дифрактограмма образца, спеченного методом твердофазного синтеза состава 1

Обсуждение результатов работы

При обработке полученных результатов в группу А были отнесены металлы, которые в исходных веществах шихты проявляют степени окисления +1 и +2. В группу В объединены элементы, которые проявляют степени окисления +3 и выше. Вне групп находится кислород. В шпинельной фазе можно было ожидать, что отношение общего количества атомов металла к количеству металлов группы А будет равно 3 (согласно формуле AB_2O_4). В исследованных составах близкое к этому отношению наблюдается только у первого образца (нижняя строка табл. 2). Очевидно, это связано с тем, что заметная доля элементов со степенью окисления +3 и больше в условиях эксперимента восстанавливается до степени окисления +2. Вероятно, это происходит прежде всего с атомами железа и марганца.

Анализ полученных результатов позволяет говорить о возможности получения высокоэнтропийных кристаллов со структурой шпинели, состав которых (наряду с другими, ранее описанными в литературе) может быть выражен формулами $(Ni, Co, Mn^{2+})(Al, Cr, Fe, Ti, Ga, Mn^{3+})_2O_4$ (первый образец, полученный твердофазным спеканием шихты состава 1) и $(Co, Fe^{2+}, Mn^{2+})(Al, Cr, Ti, V, Ga, Fe^{3+}, Mn^{3+})_2O_4$ (второй образец, полученный кристаллизацией расплава шихты состава 1).

Ba, Sr, Ca, K, Pb, La и Bi в таких фазах могут присутствовать в качестве минорных примесей, которые, по-видимому, не оказывают влияния на стабилизацию полученной шпинельной структуры. Растворимость In, судя по полученным данным, в твердых растворах такого рода может быть ограниченной.

Микрокристаллы шпинели, обнаруженные в образцах, полученных из шихты состава 2, хотя и являются многокомпонентными, характеризуются преобладанием одного или двух элементов в каждой из подрешеток (А и В), и поэтому не могут быть названы высокоэнтропийными.

Представленные результаты демонстрируют следующие важные с точки зрения разработки технологии выращивания крупных кристаллов высокоэнтропийных гексаферритов обстоятельства.

1. Увеличение температуры синтеза (в частности, с 1400 до 1600 °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 и негативно сказывается на возможности формирования кристаллов со структурой магнетоплюмбита. Рассматривая возможность выращивания монокристаллов из расплава следует учитывать необходимость допол-

нительного его окисления по сравнению с уровнем, который может обеспечить сам состав расплава и атмосфера воздуха, в которой проводились эксперименты.

2. При планировании экспериментов по выращиванию высокоэнтропийных монокристаллов со структурой магнетоплюмбита следует учитывать, что использование корунда в качестве материала тигля может приводить к повышению содержания алюминия в полученных кристаллах.

Заключение

В ходе работы показана возможность получения в условиях экспериментов высокоэнтропийных кристаллов со структурой шпинели, включая кристаллы, состав которых ранее не был представлен в литературе. Определен перечень элементов, которые могут быть основными компонентами такого рода фаз. Сделаны практически важные выводы об условиях, которые необходимо выполнять в процессе выращивания высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита из расплавов.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-10049).

Литература/References

1. Vinnik D., Zhivulin V., Trofimov E., Starikov A., Zherebtsov D., Zaitseva O., Gudkova S., Klygach D., Vakhitov M., Taskaev S., Sander E., Sherstyuk D., Trukhanov A. Extremely Polysubstituted Magnetic Material Based on Magnetoplumbite with a Hexagonal Structure: Synthesis, Structure, Properties, Prospects. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 4, 559 p.
2. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Starikov A.Yu., Zherebtsov D.A., Kirsanova A.A., Häbner M., Niewa R. High-entropy Oxide Phases with Magnetoplumbite Structure. *Ceramics International*, 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.221 (принято в печать).
3. Pullar R.C. Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics. *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, pp. 1191–1334.
4. Vinnik D.A., Ustinova I.A., Ustinov A.B., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Trofimov E.A., Zabeivorota N.S., Mikhailov G.G., Niewa R. Millimeter-wave Characterization of Aluminum Substituted Barium Lead Hexaferrite Single Crystals Grown from PbO–B₂O₃ Flux. *Ceramics International*, 2017, vol. 17, pp. 15800–15804.
5. Vinnik D.A., Ustinov A.B., Zherebtsov D.A., Vitko V.V., Gudkova S.A., Zakharchuk I., Lähderanta E., Niewa R. Structural and Millimeter-wave Characterization of Flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 12728–12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105.
6. Nemrava S., Vinnik D.A., Hu Z., Valldor M., Kuo C.Y., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Chen C.-T., Tjeng L.H., Niewa R. Three Oxidation States of Manganese in the Barium Hexaferrite BaFe_{12-x}Mn_xO₁₉. *Inorganic Materials*, 2017, vol. 56, pp. 3861–3866. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02688.
7. Vinnik D.A., Klygach D.S., Zhivulin V.E., Malkin A.I., Vakhitov M.G., Gudkova S.A., Galimov D.M., Zherebtsov D.A., Trofimov E.A., Knyazev N.S., Atuchin V.V., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V. Electromagnetic properties of BaFe₁₂O₁₉:Ti at centimeter wavelengths. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 755, pp. 177–183. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.315.
8. Vinnik D.A., Tarasova A.Yu., Zherebtsov D.A., Gudkova S.A., Galimov D.M., Zhivulin V.E., Trofimov E.A., Nemrava S., Perov N.S., Isaenko L.I., Niewa R. Magnetic and Structural Properties of Barium Hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ from Various Growth Techniques. *Materials*, 2017, vol. 10, p. 578. DOI: 10.3390/ma10060578.
9. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The Structure and Properties of High-entropy Alloys and Nitride Coatings Based on Them. *Russian Chemical Reviews*, 2014, vol. 83, pp. 1027–1061. DOI: 10.1070/RCR4407.
10. Lin M.-I., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of Structure and Properties of Multi-Component (AlCrTaTiZr)O_x Films. *Thin Solid Films*, 2010, vol. 518, pp. 2732–2737. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.142.
11. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeggh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-Stabilized Oxides. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, 8485 p. DOI: 10.1038/ncomms9485.

12. Berardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoë N. Room Temperature Lithium Superionic Conductivity in High Entropy Oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 9536–9541. DOI: 10.1039/C6TA03249D.
13. Rak Zs., Rost C.M., Lim M., Sarker P., Toher C., Curtarolo S., Maria J.-P., Brenner D.W. Charge Compensation and Electrostatic Transferability in Three Entropy-Stabilized Oxides: Results from Density Functional Theory Calculations. *Journal of Applied Physics*, 2016, vol. 120, p. 095105. DOI: 10.1063/1.4962135.
14. Rost C.M., Rak Z., Brenner D.W., Maria J.-P. [Local Structure of the $Mg_xNi_xCo_xCu_xZn_xO(x=0.2)$ Entropy-Stabilized Oxide: An EXAFS Study]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, pp. 2732–2738. DOI: 10.1111/jace.14756.
15. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoë N. Controlled Jahn-Teller Distortion in (MgCoNiCuZn)O-Based High Entropy Oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 704, pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.
16. Sarkar A., Loho C., Velasco L., Thomas T., Bhattacharya S.S., Hahn H., Djenadic R.R. Multi-component Equiatomic Rare Earth Oxides with Narrow Band Gap and Associated Praseodymium Multivalency. *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, pp. 12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E.
17. Djenadic R., Sarkar A., Clemens O., Loho Ch., Botros M., Chakravadhanula V.S.K., Kübel Ch., Bhattacharya S.S., Gandhi A.S., Hahn H. Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides. *Materials Research Letters*, 2017, vol. 5, pp. 102–109. DOI: 10.1080/21663831.2016.1220433.
18. Jiang S., Hu T., Gild J., Zhou N., Nie J., Qin M., Harrington T., Vecchio K., Luo J. A New Class of High-Entropy Perovskite Oxides. *Scripta Materialia*, 2018, vol. 142, pp. 116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
19. Sarkar A., Djenadic R., Wang D., Hein Ch., Kautenburger R., Clemens O., Hahn H. Rare Earth and Transition Metal Based Entropy Stabilized Perovskite Type Oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, pp. 2318–2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058.
20. Meisenheimer P.B., Kratořil T.J., Heron J.T. Giant Enhancement of Exchange Coupling in Entropy-Stabilized Oxide Heterostructures. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, 13344 p. DOI: 10.1038/s41598-017-13810-5.
21. Anand G., Wynn A.P., Handley Ch.M., Freeman C.L. Phase Stability and Distortion in High-Entropy Oxides. *Acta Materialia*, 2018, vol. 146, pp. 119–125. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.12.037.
22. Tsau Ch.-H., Hwang Zh.-Y., Chen S.-K. The Microstructures and Electrical Resistivity of (Al, Cr, Ti)FeCoNiO_x High-Entropy Alloy Oxide Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, vol. 2015, pp. 1–6. DOI: 10.1155/2015/353140.
23. Dąbrowa J., Stygar M., Mikula A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)₃O₄ High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Materials Letters*, 2018, vol. 216, pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.

Винник Денис Александрович – доктор химических наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: vinnikda@susu.ru.

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: trofimovea@susu.ru.

Живулин Владимир Евгеньевич – старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zhivulinve@mail.ru.

Зайцева Ольга Владимировна – аспирант, ассистент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: nikonovaolga90@gmail.com.

Жильцова Татьяна Анатольевна – старший преподаватель кафедры техники и технологии производства материалов, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, 456217, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: zhiltcovata@susu.ru.

Репин Дмитрий Викторович – студент, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: dmutruu.nagubator@gmail.com.

Поступила в редакцию 22 апреля 2019 г.

FORMATION OF HIGH-ENTROPY OCTAHEDRAL CRYSTALS IN MULTICOMPONENT OXIDE SYSTEMS

D.A. Vinnik¹, vinnikda@susu.ru

E.A. Trofimov¹, trofimorea@susu.ru

V.E. Zhivulin¹, zhivulinve@mail.ru,

O.V. Zaitseva², nikonovaolga90@gmail.com

T.A. Zhiltcova², zhiltcovata@susu.ru

D.V. Repin¹, dmutruu.nagubator@gmail.com

¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

² South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation

In the context of the project covering formation of high-entropy crystal phases with the magnetoplumbite structure the chemical composition, crystal structure, and formation conditions have been analyzed for multicomponent crystals with the spinel structure, obtained as by-products or experiment failures, including crystals with the composition not described in the literature previously. The list of chemical elements, which can be major components of phases with such structures, has been determined. Specifically, it has been found that the composition of the obtained spinel crystals can be expressed by the empirical formulas $(\text{Ni,Co,Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Fe,Ti,Ga,Mn}^{3+})_2\text{O}_4$ and $(\text{Co,Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})(\text{Al,Cr,Ti,V,Ga,Fe}^{3+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$. At that Ba, Sr, Ca, K, Pb, La, and Bi in such phases can exist in the form of minor admixtures; their addition in all probability does not affect stabilization of the spinel-structured phase. Solubility of indium, In, judging from the obtained data, in solid solutions of the described kind can be limited.

Important conclusions of great practical significance have been made, concerning the conditions to be created in the process of crystal growing from high-entropy melts. In particular, it has been shown that allowance must be made for additional oxidation during growing a monocrystal from a melt, compared to the level that can be ensured from the composition of the melt and the air atmosphere, in which the experiments were carried out. It is related to the fact that increasing synthesis temperature (specifically, from 1400 to 1600 °C) leads to reduction of the greater part of iron and manganese atoms to oxidation number +2, which favors formation of octahedral phase in great quantities and has a negative impact on formation of crystals with the magnetoplumbite structure.

Keywords: high-entropy crystals with spinel structure, experimental preparation, composition, temperature effect.

Received 22 April 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Образование высокоэнтропийных октаэдрических кристаллов в многокомпонентных оксидных системах / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 24–31. DOI: 10.14529/chem190303

FOR CITATION

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Zhiltcova T.A., Repin D.V. Formation of High-Entropy Octahedral Crystals in Multicomponent Oxide Systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 24–31. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190303