

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ МАГНЕТОПЛОМБИТА В СИСТЕМЕ $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Д.А. Винник<sup>1</sup>, Е.А. Трофимов<sup>1</sup>, В.Е. Живулин<sup>1</sup>, О.В. Зайцева<sup>2</sup>,  
А.Ю. Стариков<sup>1</sup>, Т.А. Жильцова<sup>2</sup>, Ю.Д. Савина<sup>1</sup>, С.А. Гудкова<sup>1</sup>,  
Д.А. Жеребцов<sup>1</sup>, Д.А. Попова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоуст,  
г. Златоуст, Россия

Проводимая в рамках работ по изучению возможности получения поликомпонентных оксидных фаз, характеризующихся высоким значением конфигурационной энтропии смешения, настоящая работа направлена на исследование возможности получения методом твердофазного синтеза поликомпонентной фазы со структурой магнетопломбита в системе  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

Шихта для синтеза образцов соответствовала формулам:  $\text{BaFe}_2\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_4\text{Ti}_{1,6}\text{Al}_{1,6}\text{In}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$ .

Для экспериментов использовали следующие реактивы:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – с квалификацией не ниже, чем «ч.д.а.».

Исследование образцов, полученных спеканием предварительно измельченной и тщательно перемешанной многокомпонентной шихты при 1350 °С в течение 5 часов в атмосфере воздуха, методами рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа продемонстрировало возможность образования микрокристаллов требуемого состава и структуры. Полученные данные показывают, что стабильная многокомпонентная кристаллическая структура типа магнетопломбита может быть получена в системе  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  даже в случае, если величина конфигурационной энтропии смешения в рамках подрешетки, образованной Fe, Ti, Al, In, Ga и Cr, несколько меньше 1,5R.

Средний состав высокоэнтропийных фаз в полученных образцах может быть описан формулами:  $\text{BaFe}_{2,70}\text{Ti}_{0,67}\text{Al}_{1,69}\text{In}_{1,61}\text{Ga}_{2,66}\text{Cr}_{2,67}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{4,56}\text{Ti}_{0,86}\text{Al}_{1,66}\text{In}_{1,27}\text{Ga}_{1,94}\text{Cr}_{1,71}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{6,06}\text{Ti}_{1,08}\text{Al}_{1,20}\text{In}_{1,16}\text{Ga}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_{19}$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента заметная доля титана не переходит в состав высокоэнтропийной фазы. Это необходимо учесть в ходе последующих экспериментальных работ по созданию гомогенных образцов синтезированных фаз, необходимых для исследования их электрических и магнитных характеристик.

*Ключевые слова:* высокоэнтропийные оксиды, состав, структура магнетопломбита, твердофазный синтез.

### Введение

С начала XXI века в науке о материалах одним из актуальных является направление, связанное с разработкой и применением высокоэнтропийных систем [1, 2]. Чаще всего речь идет о высокоэнтропийных металлических сплавах, однако и в направлении изучения неметаллических высокоэнтропийных систем в последние годы достигнуты значительные успехи.

Примером могут служить работы, описывающие результаты исследований, направленных на получение и изучение свойств оксидных высокоэнтропийных систем [3–12]. В ходе проведенных ранее работ внимание исследователей в первую очередь привлекалось к простым оксидным системам, образованным двухвалентными металлами (Mg, Co, Ni, Cu, Zn, например, в работах [5, 8, 9]) или трехвалентными металлами [10, 11]. Наряду с этим ведутся исследования, посвященные созданию и изучению высокоэнтропийных оксидных систем с более сложной кристаллической структурой.

Авторами работы [13] получены тонкие пленки, состав которых соответствует формуле  $(\text{Al,Cr,Ti})\text{FeCoNiO}_x$ . Такие пленки имеют более сложную кристаллическую структуру, чем системы, образованные только оксидами трехвалентных или двухвалентных металлов. В работе [14]

получена высокоэнтропийная оксидная фаза со структурой шпинели. Авторами работ [15–16] получены высокоэнтропийные фазы с перовскитной структурой.

Цель проводимых нами работ [17–19] – изучение возможности получения оксидных поликомпонентных фаз, характеризующихся высоким значением конфигурационной энтропии смешения.

Гексаферриты со структурой магнетоплюмбита получили широкое применение в различных отраслях науки и техники, прежде всего в устройствах хранения и записи информации, а также при изготовлении постоянных магнитов. В последние десятилетия благодаря таким их свойствам, как химическая инертность, твердость, высокие значения температуры Кюри, коэрцитивной силы и поля анизотропии, интерес к гексаферритам возрос. Они находят применение в электронике: в магнитооптике, акустоэлектронике, в устройствах СВЧ-диапазона, в устройствах хранения и перезаписи информации высокой плотности.

Если ранее в качестве материалов для упомянутых выше применений рассматривали в первую очередь стехиометрические гексаферриты одного элемента (чаще всего бария –  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , а также стронция и свинца), исследования, проводимые в последние десятилетия, позволили обнаружить, что управление свойствами гексаферритов возможно путем замещения части атомов железа атомами других элементов [20–21]. Показано, в частности, что часть заместителей повышает анизотропию кристаллов гексаферритов и повышает частоту ферромагнитного резонанса. Другие могут понижать эти характеристики. Таким образом, получение материала, включающего более одного элемента-заместителя, приводит к возможности плавного регулирования его частоты ферромагнитного резонанса и пропускной способности за счет изменения количественного состава материала.

Настоящая работа направлена на исследование возможности получения методом твердофазного синтеза поликомпонентной фазы со структурой магнетоплюмбита в системе  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , характеризующейся высоким значением конфигурационной энтропии смешения. Предполагается, что высокая энтропия смешения может позволить стабилизировать многокомпонентные твердые растворы со структурой магнетоплюмбита.

### Методика проведения экспериментов

На данном этапе исследования работы проводились с системой, качественный и количественный состав которой отражает следующая формула:  $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Cr})_{12}\text{O}_{19}$ . Очевидно, что максимум конфигурационной энтропии в подрешетке, образованной элементами Fe, Ti, Al, In, Ga и Cr, достигается в случае равенства концентраций этих элементов. Однако в нашей работе мы исследовали и составы (представленные в табл. 1), в которых железа несколько больше, чем других элементов вида В (в формуле  $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$ ). Увеличение содержания железа приведет к некоторому уменьшению конфигурационной энтропии в подрешетке В ( $\Delta S_{\text{conf}, \text{B}}$ ), однако составы с повышенным содержанием железа представляют интерес с точки зрения прикладного применения полученных материалов.

Таблица 1

Исходные составы образцов

Номер состава	Формула	Отношение количеств $[\text{B}]/([\text{Fe}]+[\text{Ti}]+[\text{Al}]+[\text{In}]+[\text{Ga}]+[\text{Cr}])$						$\Delta S_{\text{conf}, \text{B}}$
		Fe	Ti	Al	In	Ga	Cr	
1	$\text{BaFe}_2\text{Ti}_2\text{Al}_2\text{In}_2\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_{19}$	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1,792R
2	$\text{BaFe}_4\text{Ti}_{1,6}\text{Al}_{1,6}\text{In}_{1,6}\text{Ga}_{1,6}\text{Cr}_{1,6}\text{O}_{19}$	1/3	2/15	2/15	2/15	2/15	2/15	1,709R
3	$\text{BaFe}_6\text{Ti}_{1,2}\text{Al}_{1,2}\text{In}_{1,2}\text{Ga}_{1,2}\text{Cr}_{1,2}\text{O}_{19}$	1/2	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1,498R

В соответствии с данными табл. 1 рассчитаны компоненты шихты для синтеза образцов, представленные в табл. 2.

Для экспериментов были использованы следующие реактивы:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – с квалификацией не ниже, чем «ч.д.а.». В ходе эксперимента навески тщательно перемешанной и измельченной шихты нагревали и выдерживали в лабораторной печи при температуре 1350 °С в атмосфере воздуха в течение 5 часов. По окончании термообработки спеченные материалы разламывали, полученные таким способом образцы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 7001F, снабженного рентгеновским спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа образцов.

Рассчитанные составы шихты

Номер состава	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	TiO <sub>2</sub> , масс. %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , масс. %	BaCO <sub>3</sub> , масс. %
1	12,92209	12,92549	8,25059	22,46634	15,16786	12,29892	15,96872
2	26,18451	10,47656	6,68739	18,20975	12,29408	9,96871	16,17901
3	39,80089	7,96227	5,08247	13,83956	9,3436	7,5763	16,39491

Также с целью подтверждения структуры полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV.

**Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 представлены примеры микрокристаллов, в большом числе обнаруживаемых в исследуемых образцах. Преобладающая часть образцов состоит из кристаллов такого типа. Результаты микрорентгеноспектрального анализа некоторых участков обнаруживаемых микрокристаллов и результаты обработки измерений представлены в табл. 3–9.

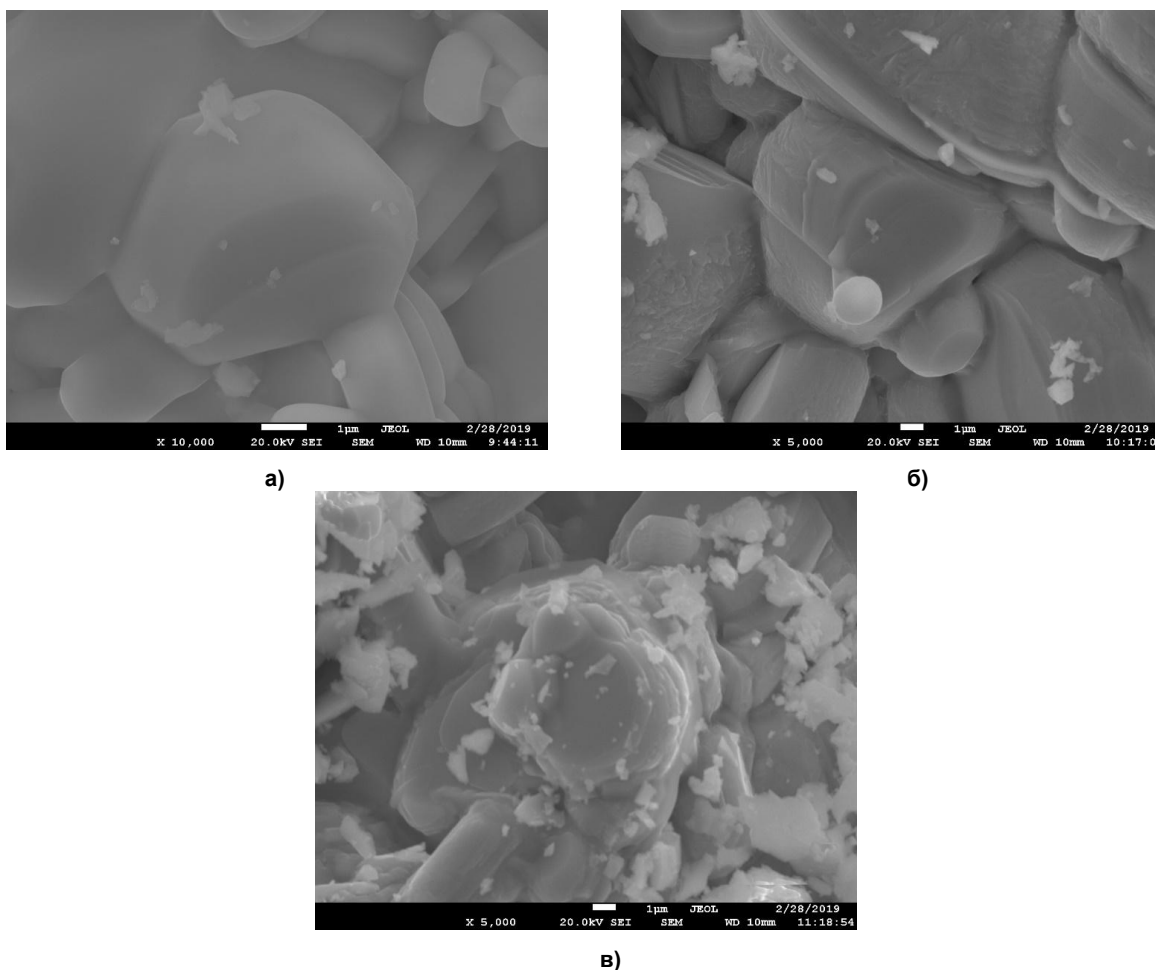


Рис. 1. Микрофотография гексагональных кристаллов, обнаруживаемых: а – в образце 1; б – в образце 2; в – в образце 3

В табл. 3, 5, 7 приведены сами составы. В табл. 4, 6, 8 составы представлены в виде среднего числа атомов элементов, приходящегося на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов. Из представленных данных видно, что отношение между числом атомов вида В и числом атомов бария во всех образцах близко к 12. Это соотношение, а также данные рентгенофазового анализа, представленные на рис. 2, свидетельствуют в пользу того, что в процессе твердофазного синтеза удалось получить высокоэнтропийные кристаллы со структурой магнетоплюмбита.

Таблица 3

Составы гексагональных кристаллов в избранных точках объема образца 1 (ат. %)

Название спектра	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba	Сумма
Спектр 1	58,5	4,75	1,98	8,53	8,82	9,05	4,97	3,39	100
Спектр 2	55,05	5,05	2,43	9,46	9,58	9,36	5,44	3,64	100
Спектр 3	59,3	5,44	2,16	8,43	8,4	8,1	4,95	3,22	100
Спектр 4	63,84	7,35	1,72	6,6	6,61	6,48	4,6	2,8	100
Спектр 5	44,23	4,62	2,97	12,04	12,27	12,05	7,12	4,7	100

Таблица 4

Результат обработки составов кристаллов в избранных точках объема образца 1 (среднее число атомов элементов, приходящееся на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов)

Fe	B					Ba	ΣB	Fe+ΣB
	Ti	Al	In	Ga	Cr			
2,76	0,62	1,49	1,56	2,84	2,67	1,06	9,17	11,94
2,77	0,70	1,46	1,57	2,71	2,74	1,05	9,18	11,95
2,68	0,69	1,74	1,58	2,59	2,69	1,03	9,29	11,97
2,38	0,62	2,64	1,65	2,33	<b>2,37</b>	1,01	9,62	11,99
2,86	0,69	1,08	1,66	2,81	2,81	1,10	9,04	11,90

Таблица 5

Составы гексагональных кристаллов в избранных точках объема образца 2 (ат. %)

Название спектра	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba	Сумма
Спектр 6	51,35	4,85	3,13	6,62	18,15	7,75	4,19	3,95	100
Спектр 7	67,87	5,03	2,24	3,74	10,74	4,8	3,34	2,23	100
Спектр 8	61,15	5,24	2,85	5,31	13,26	5,27	3,77	3,15	100
Спектр 9	63,38	4,89	2,39	4,89	12,99	5,27	3,36	2,84	100
Спектр 10	53,87	5,32	2,76	6,22	16,03	7,2	4,96	3,64	100

Таблица 6

Результат обработки составов кристаллов в избранных точках объема образца 2 (среднее число атомов элементов, приходящееся на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов)

Fe	B					Ba	ΣB	Fe+ΣB
	Ti	Al	In	Ga	Cr			
4,85	0,84	1,30	1,12	2,07	1,77	1,06	7,09	11,94
4,35	0,91	2,04	1,35	1,94	1,51	0,90	7,75	12,10
4,44	0,95	1,75	1,26	1,76	1,78	1,05	7,51	11,95
4,61	0,85	1,74	1,19	1,87	1,74	1,01	7,38	11,99
4,52	0,78	1,50	1,40	2,03	1,75	1,03	7,46	11,97

Таблица 7

Составы гексагональных кристаллов в избранных точках объема образца 3 (ат. %)

Название спектра	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ga	In	Ba	Сумма
Спектр 11	66,5	3,36	2,96	3,06	15,48	3,14	2,95	2,54	100
Спектр 12	46,98	2,59	4,72	5,36	25,57	6,08	4,46	4,24	100
Спектр 13	66,61	3,54	2,39	2,95	15,71	3,07	3,16	2,57	100
Спектр 14	71,36	3,47	2,17	2,64	12,85	2,59	2,69	2,22	100
Спектр 15	51,58	2,84	4,38	5,01	23,6	4,69	3,92	3,99	100
Спектр 16	70,42	3,52	2,46	2,91	13,1	2,63	2,67	2,29	100

В табл. 9 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 типа магнетоплюмбита может быть получена в системе BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> даже в случае, если величина конфигурационной энтропии смешения в рамках подрешетки В несколько меньше 1,5R.

Таблица 8

Результат обработки составов кристаллов в избранных точках объема образца 3 (среднее число атомов элементов, приходящееся на 13 атомов металла в структуре изученных кристаллов)

Fe	B					Ba	ΣB	Fe+ΣB
	Ti	Al	In	Ga	Cr			
6,01	1,15	1,30	1,15	1,22	1,19	0,99	6,01	12,01
6,27	1,16	0,64	1,09	1,49	1,31	1,04	5,69	11,96
6,12	0,93	1,38	1,23	1,20	1,15	1,00	5,88	12,00
5,83	0,99	1,58	1,22	1,18	1,20	1,01	6,16	11,99
6,33	1,18	0,76	1,05	1,26	1,34	1,07	5,59	11,93
5,76	1,08	1,55	1,17	1,16	1,28	1,01	6,24	11,99

Таблица 9

Средний состав (мольные доли) подрешетки, образованной атомами B в изученных образцах

Номер состава	[B]/([Fe]+[Ti]+[Al]+[In]+[Ga]+[Cr])						ΔS <sub>conf,B</sub>
	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

Средний состав высокоэнтропийных фаз в полученных образцах может быть описан формулами: BaFe<sub>2,70</sub>Ti<sub>0,67</sub>Al<sub>1,69</sub>In<sub>1,61</sub>Ga<sub>2,66</sub>Cr<sub>2,67</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>4,56</sub>Ti<sub>0,86</sub>Al<sub>1,66</sub>In<sub>1,27</sub>Ga<sub>1,94</sub>Cr<sub>1,71</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>6,06</sub>Ti<sub>1,08</sub>Al<sub>1,20</sub>In<sub>1,16</sub>Ga<sub>1,25</sub>Cr<sub>1,25</sub>O<sub>19</sub>.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента заметная доля титана не переходит в состав высокоэнтропийной фазы. Этот факт необходимо учесть в ходе последующих экспериментальных работ по созданию гомогенных образцов синтезированных фаз, необходимых для исследования их электрических и магнитных характеристик. Вероятно, оптимальным составом шихты для синтеза образцов следует считать составы, соответствующие количественному составу образовавшихся фаз.

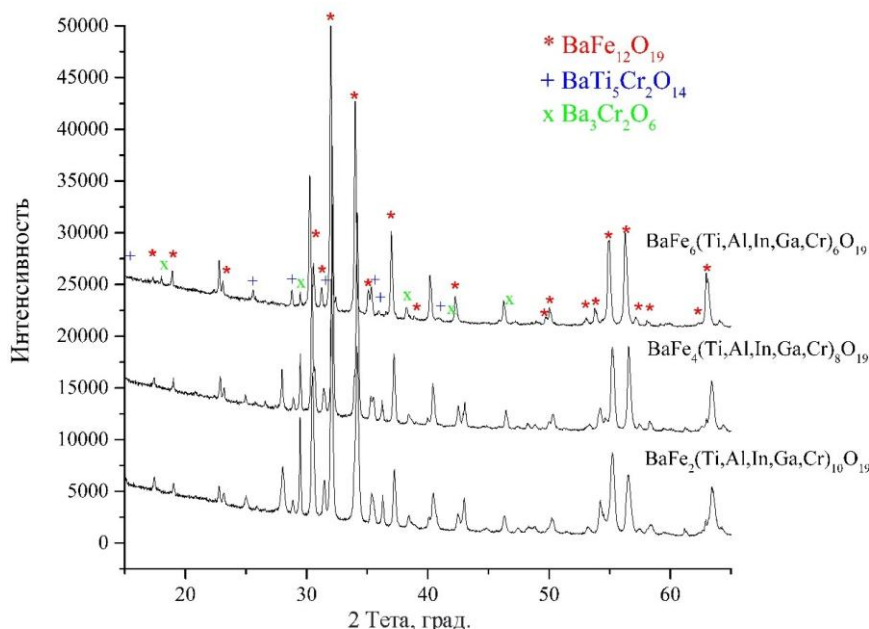


Рис. 2. Результаты рентгенофазового исследования полученных образцов

### Заключение

В процессе исследования в системе BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом твердофазного спекания получены кристаллические образцы высокоэнтропийных фаз со структурой магнетоплюмбита. Средний состав высокоэнтропийных фаз в полученных образцах может

быть описан формулами:  $\text{BaFe}_{2,70}\text{Ti}_{0,67}\text{Al}_{1,69}\text{In}_{1,61}\text{Ga}_{2,66}\text{Cr}_{2,67}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{4,56}\text{Ti}_{0,86}\text{Al}_{1,66}\text{In}_{1,27}\text{Ga}_{1,94}\text{Cr}_{1,71}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{6,06}\text{Ti}_{1,08}\text{Al}_{1,20}\text{In}_{1,16}\text{Ga}_{1,25}\text{Cr}_{1,25}\text{O}_{19}$ .

Сделаны выводы о возможных направлениях корректировки составов шихты для получения гомогенных образцов.

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

### Литература/References

1. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications. *Springer International Publishing*, Switzerland, 2016, 524 p.
2. 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, is. 11, pp. 1027–1061(in Russ).
3. Rost Christina M., Sachet Edward, Borman Trent, Moballeggh Ali, Dickey Elizabeth C., Hou Dong, Jones Jacob L., Curtarolo Stefano, Maria Jon-Paul [Entropy-Stabilized Oxides]. *Nature Communications*, 2015, vol. 6, no. 8485. DOI: 10.1038/ncomms9485.
4. Bérardan D., Franger S., Dragoë D., Meena A.K., Dragoë N. Colossal Dielectric Constant in High Entropy Oxides. *Rapid Research Letters*, 2016, vol. 10, no. 4, pp. 328–333. DOI: 10.1002/pssr.201600043.
5. Sarkar A., Djenadic R., Usharani N. J., Sanghvi K. P., Chakravadhanula V.S.K., Gandhi A.S., Hahn H., Bhattacharya S.S. Nanocrystalline Multicomponent Entropy Stabilised Transition Metal Oxide]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37 no. 2, pp. 747–754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.018.
6. Berardan D., Franger S., Meena A.K., Dragoë N. [Room Temperature Lithium Superionic Conductivity in High Entropy Oxide]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 9536–9541. DOI: 10.1039/C6TA03249D.
7. 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, no. 9. DOI: 10.1063/1.4962135.
8. Rost Ch.M., Rak Z., Brenner D.W., Maria J.-P. [Local Structure of the  $\text{Mg}_x\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Cu}_x\text{Zn}_x\text{O}(x=0.2)$  Entropy-Stabilized Oxide: An EXAFS Study]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2017, vol. 100, no. 6, pp. 2732–2738. DOI: 10.1111/jace.14756.
9. Berardan D., Meena A.K., Franger S., Herrero C., Dragoë N. [Controlled Jahn-Teller Distortion in  $(\text{MgCoNiCuZn})\text{O}$ -Based High Entropy Oxides]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, pp. 693–700. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.070.
10. Sarkar A., Loho C., Velasco L., Thomas T., Bhattacharya S.S., Hahn H., Djenadic R.R. [Multicomponent Equiatomic Rare Earth Oxides with Narrow Band Gap and Associated Praseodymium Multivalency]. *Dalton Trans*, 2017, pp. 12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E.
11. 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.
12. Lin M.-I., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of Structure and Properties of Multi-Component  $(\text{AlCrTaTiZr})\text{O}_x$  Films. *Thin Solid Films*, 2010, pp. 2732–2737. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.142.
13. Tsau Ch.-H., Hwang Zh.-Y., Chen S.-K. The Microstructures and Electrical Resistivity of  $(\text{Al,Cr,Ti})\text{FeCoNiO}_x$  High-Entropy Alloy Oxide Thin Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 6 p. DOI: 10.1155/2015/353140.
14. Dąbrowa J., Stygar M., Mikuła A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the  $(\text{Co,Cr,Fe,Mn,Ni})_3\text{O}_4$  High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Materials Letters*, 2018, pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148.

15. 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, pp. 116–120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040.
16. 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, no. 5, pp. 2318–2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058.
17. Zaitseva O.V., Vinnik D.A., Trofimov E.A. [The Poly-Substituted M-Type Hexaferrite Crystals Growth]. *Materials Science Forum*, 2019, vol. 946, pp. 186–191. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.186.
18. Vinnik D., Zhivulin V., Trofimov E., Starikov E, 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. DOI: 10.3390/nano9040559
19. Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Gudkova S.A., Yu Starikov A., Zherebtsov D.A., Kirsanova A.A., Häßner M., Niewa R. High-Entropy Oxide Phases with Magnetoplumbite Structure. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 10, pp. 12942–12948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.221.
20. Pullar R.C. [Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics]. *Progress in Materials Science*, 2012, pp. 1191–1334. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
21. 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–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Flux]. *Ceramics International*, 2017, vol. 17, pp. 15800–15804. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.145

**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.

**Стариков Андрей Юрьевич** – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: Starikov-andrey@mail.ru

**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.

**Савина Юлия Дмитриевна** – магистрант, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: savinayd@susu.ru

**Гудкова Светлана Александровна**, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: svetlanagudkova@yandex.ru

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, кафедры материаловедения и физико-химии материалов, инженер НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

**Попова Дарья Александровна** – студент, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, проспект Ленина, 76. E-mail: 5101darya@gmail.com

*Поступила в редакцию 22 апреля 2019 г.*

## SOLID-PHASE SYNTHESIS OF HIGH-ENTROPY CRYSTALS WITH THE MAGNETOPLUMBITE STRUCTURE IN THE BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

D.A. Vinnik<sup>1</sup>, vinnikda@susu.ru,  
E.A. Trofimov<sup>1</sup>, trofimovea@susu.ru,  
V.E. Zhivulin<sup>1</sup>, zhivulinve@mail.ru,  
O.V. Zaitseva<sup>2</sup>, nikonovaolga90@gmail.com  
A.Yu. Starikov<sup>1</sup>, Starikov-andrey@mail.ru  
T.A. Zhiltcova<sup>2</sup>, zhiltcovata@susu.ru  
Yu.D. Savina<sup>1</sup>, savinayd@susu.ru  
S.A. Gudkova<sup>1</sup>, svetlanagudkova@yandex.ru  
D.A. Zherebtsov<sup>1</sup>, zherebtsov\_da@yahoo.com  
D.A. Popova<sup>1</sup>, 5101darya@gmail.com

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation

The present study, in the context of general research of multicomponent oxide phases with high configuration entropy of mixing, aims at investigation of possibilities of multicomponent phase production with the magnetoplumbite structure by the solid-phase synthesis in the BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

The batch for the sample synthesis conformed to formulas: BaFe<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>In<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>4</sub>Ti<sub>1,6</sub>Al<sub>1,6</sub>In<sub>1,6</sub>Ga<sub>1,6</sub>Cr<sub>1,6</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>6</sub>Ti<sub>1,2</sub>Al<sub>1,2</sub>In<sub>1,2</sub>Ga<sub>1,2</sub>Cr<sub>1,2</sub>O<sub>19</sub>.

The experiments were carried out with the use of the following reagents: BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with analytical grade of purity or better.

The study of the samples obtained by sintering of the preground and thoroughly mixed multicomponent batch at 1350 °C for 5 hours in the air atmosphere, by the X-ray phase analysis has demonstrated the possibility of formation of microcrystals with the necessary composition and structure. The presented data show that a stable multicomponent crystal structure of magnetoplumbite type can be obtained in the BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system even in the case when the value of configuration entropy of mixing within a sublattice formed by Fe, Ti, Al, In, Ga, and Cr, is somewhat lower than 1.5R.

The average composition of high-entropy phases in the obtained samples can be described by formulas: BaFe<sub>2,70</sub>Ti<sub>0,67</sub>Al<sub>1,69</sub>In<sub>1,61</sub>Ga<sub>2,66</sub>Cr<sub>2,67</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>4,56</sub>Ti<sub>0,86</sub>Al<sub>1,66</sub>In<sub>1,27</sub>Ga<sub>1,94</sub>Cr<sub>1,71</sub>O<sub>19</sub>, BaFe<sub>6,06</sub>Ti<sub>1,08</sub>Al<sub>1,20</sub>In<sub>1,16</sub>Ga<sub>1,25</sub>Cr<sub>1,25</sub>O<sub>19</sub>.

The data testify that at the experimental conditions a noticeable fraction of titanium is not transferred into the high-entropy phase. It is necessary to take into account during the following experimental research in production of homogeneous samples of the synthesized phases for investigation of their electric and magnetic characteristics.

*Keywords:* high-entropy oxides, composition, magnetoplumbite structure, solid-phase synthesis.

Received 22 April 2019

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Твердофазный синтез высокоэнтропийных кристаллов со структурой магнетоплюмбита в системе BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Д.А. Винник, Е.А. Трофимов, В.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 32–39. DOI: 10.14529/chem190304

### FOR CITATION

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Zhivulin V.E., Zaitseva O.V., Starikov A.Yu., Zhiltcova T.A., Savina Yu.D., Gudkova S.A., Zherebtsov D.A., Popova D.A. Solid-Phase Synthesis of High-Entropy Crystals with the Magnetoplumbite Structure in the BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019, vol. 11, no. 3, pp. 32–39. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem190304