

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЗАМЕЩЁННЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ГЕКСАФЕРРИТА М-ТИПА В СИСТЕМЕ $BaO-Fe_2O_3-Mn_2O_3-NiO-TiO_2-Al_2O_3$

О.В. Зайцева<sup>1</sup>, В.Е. Живулин<sup>2</sup>, Д.Е. Живулин<sup>3</sup>, Д.П. Галкина<sup>1</sup>,  
А.С. Чернуха<sup>2</sup>, Ю.Д. Савина<sup>2</sup>, А.Ю. Стариков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст, Россия,

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия,

<sup>3</sup> Челябинское отделение филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «РосРАО», г. Челябинск, Россия

В рамках исследования возможности образования и стабилизации в многокомпонентной системе высокоэнтропийных кристаллических твёрдых растворов со структурой гексаферритов М-типа проведены эксперименты, объектом которых стала многокомпонентная оксидная система  $BaO-Fe_2O_3-Mn_2O_3-NiO-TiO_2-Al_2O_3$ . Выбор качественного состава системы обусловлен тем, что, по литературным данным, часть элементов, входящих в ее состав, повышает анизотропию кристаллов гексаферритов и повышает частоту ферромагнитного резонанса, а другие – понижают. Следовательно, получив материал, включающий эти элементы, получим возможность, корректируя количественный состав материала, плавно менять частоту ферромагнитного резонанса и пропускную способность, добиваясь значений, которые требуются для данного конкретного приложения. Состав шихты для приготовления экспериментальных образцов подбирался таким образом, чтобы обеспечить максимум конфигурационной энтропии смешения. Для этого атомные доли Fe, Mn, Ni, Ti и Al в ожидаемой высокоэнтропийной фазе с формулой  $Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)_{12}O_{19}$  должны быть равны.

С целью получения кристаллов  $Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)_{12}O_{19}$  изучены возможности трёх разных методик синтеза экспериментальных образцов – твердофазного спекания, выплавки в платиновом тигле и выплавки в тигле из нержавеющей стали. В результате электронно-микроскопического и РСМА исследования образцов, полученных посредством первой и третьей методик проведения экспериментов, были обнаружены два основных типа кристаллов: гексагональные кристаллы, по-видимому, имеющие структуру гексаферрита М-типа, и октаэдрические кристаллы, вероятно, имеющие структуру шпинели  $AB_2O_4$ . Исходя из полученных результатов, следует считать возможным получение в данной системе гексагональных полизамещённых кристаллов (по-видимому, со структурой гексаферрита М-типа), включая кристаллы, стабилизации структуры которых способствуют высокие значения конфигурационной энтропии смешения компонентов кристаллической матрицы.

*Ключевые слова:* гексаферриты М-типа, высокоэнтропийные фазы, замещение атомов в кристаллической структуре, экспериментальное исследование.

В науке о материалах с начала XXI века активно развивается новый подход к созданию материалов, связанный с разработкой и применением высокоэнтропийных систем [1].

Как правило, речь идёт о высокоэнтропийных металлических сплавах, т. е. сплавах, содержащих не менее пяти элементов, причём атомная концентрация каждого из них должна быть в пределах 5–35 ат. %. Для таких сплавов характерны высокие значения конфигурационной энтропии смешения, заметно превышающей аналогичный показатель традици-

онных многокомпонентных сплавов (включая и традиционные суперсплавы), в результате чего образование низкоэнтропийных фаз в этих сплавах при кристаллизации из расплава становится маловероятно.

Изучению неметаллических высокоэнтропийных систем уделяется гораздо меньше внимания, чем металлическим. Среди неметаллических систем некоторое внимание исследователей привлекли вопросы получения и изучения свойств высокоэнтропийных нитридных фаз для изготовления покрытий с вы-

соким уровнем эксплуатационных характеристик [2–7]. Ранее опубликованы данные о формировании боридных высокоэнтروпийных систем [8].

В литературе представлены результаты исследований, направленных на получение и изучение свойств оксидных высокоэнтропийных систем [9–18], преобладающее большинство которых опубликовано начиная с 2015 г. Внимание исследователей в первую очередь обращалось к простым оксидным системам, образованным двухвалентными металлами (Mg, Co, Ni, Cu, Zn, например, в работах [11, 14, 15]) или трехвалентными металлами [16, 17].

Однако есть и работы, посвященные изучению высокоэнтропийных систем с более сложной кристаллической структурой [19–22].

Цель проводимых нами работ – изучение возможности получения поликомпонентной фазы со структурой гексаферрита М-типа, характеризующейся высоким значением конфигурационной энтропии смешения.

Гексаферриты М-типа (т. е. со структурой магнетоплюмбита) известны более полувека. Благодаря своим свойствам они получили широкое распространение в различных отраслях науки и техники, прежде всего в устройствах хранения и записи информации, а также при изготовлении постоянных магнитов. В последние десятилетия исследователи обнаружили возможность управления свойствами гексаферритов посредством замещения части атомов железа атомами других элементов. Как правило, речь идёт об одном заместителе.

В работах [23–30] показано, что гексаферриты М-типа предоставляют для такого замещения широкие возможности благодаря наличию пяти различных кристаллографических позиций железа в их кристаллической решетке. Как следствие, контролируемое замещение части атомов железа различными ионами металлов позволяет варьировать свойства получаемых таким образом структур в широком диапазоне.

Исследование, которому посвящена настоящая статья, проводилось для системы следующего качественного состава:  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Такой состав обусловлен следующими соображениями.

Ba – элемент, который наиболее часто выступает в роли катиона при образовании гексаферритной структуры. В качестве эле-

ментов, замещающих в гексаферритной структуре Fe (III), судя по экспериментальным данным, представленным в литературе, в первую очередь следует рассматривать Al, Mn, Ti и Ni. По литературным данным, часть перечисленных элементов повышает анизотропию кристаллов гексаферритов и повышает частоту ферромагнитного резонанса, а другие – понижают. Следовательно, получив материал, включающий эти элементы, получим возможность, корректируя количественный состав материала, плавно менять частоту ферромагнитного резонанса и пропускную способность, добиваясь значений, которые требуются для данного конкретного приложения.

Состав шихты для приготовления экспериментальных образцов подбирался таким образом, чтобы обеспечить максимум конфигурационной энтропии смешения. Для этого атомные доли Fe, Mn, Ni, Ti и Al в ожидаемой высокоэнтропийной фазе с формулой  $\text{Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)}_{12}\text{O}_{19}$  должны быть равны.

Для подготовки шихты для проведения экспериментов были использованы следующие реактивы:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с квалификацией не ниже, чем «ч.д.а.». Навески этих реактивов тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке.

Были использованы три разные методики получения экспериментальных образцов – твердофазное спекание, выплавка в платиновом тигле и выплавка в стальном тигле.

Твердофазное спекание осуществляли в окислительной атмосфере (на воздухе) в печи сопротивления при температуре 1400 °С в течение 5 ч. По окончании термообработки тигель охлаждали, вещество образца высвобождали и исследовали (как и образцы, полученные в ходе последующих экспериментов), прежде всего с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM7001F, снабжённого рентгеновским спектрометром Oxford INCA X-tax 80 для элементного анализа образцов.

Итогом изучения полученного образца стало обнаружение гексагональных кристаллов, по-видимому, имеющих структуру гексаферрита М-типа (рис. 1).

В ходе изучения возможностей второго метода навеска тщательно перемешанной и измельчённой шихты нагревалась и выдерживалась 10 мин при температуре порядка 1500 °С в платиновом тигле, помещённом в алундовый, в лабораторной индукционной

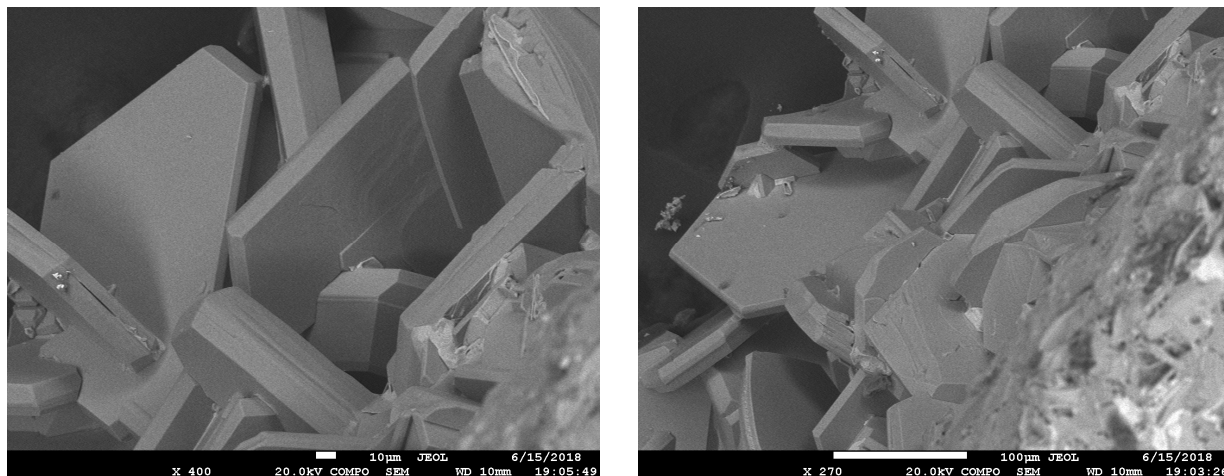


Рис. 1. Многокомпонентная кристаллическая фаза, полученная твердофазным спеканием образца системы  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

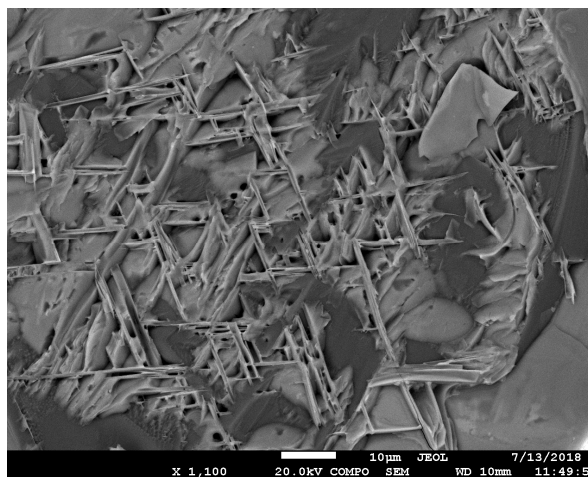


Рис. 2. Микрофотография, полученная при исследовании образца системы  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного выплавкой в платиновом тигле

печи УПИ-2. По окончании термообработки тигель охлаждали, вещество образца высвобождали и исследовали методами электронной микроскопии и РСМА. Следует отметить, что в процессе проведения выплавки платиновый тигель перфорировался, и большая часть исследуемого образца вытекла. Таким образом, дальнейшему исследованию подвергали остатки вещества опытного образца.

По итогам эксперимента образец, полученный из расплава в платиновом тигле, продемонстрировал отсутствие в его составе гексагональных кристаллов (рис. 2).

При проведении эксперимента третьим методом навеска тщательно перемешанной и измельченной шихты плавилась в тигле из нержавеющей стали, который до верха был погружен в порошкообразный глинозём в

алундовом тигле большего диаметра. Температура рабочего пространства индукционной печи в этом случае достигала величины порядка  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  (температура, как и в предыдущих случаях, контролировалась лазерным пирометром). Вероятно, температура самого тигля была несколько ниже максимальной температуры в печи, поскольку тигель не расплавился. Время выдержки в печи составляло 10 мин. По окончании плавки тигель охлаждали. Затем тигель разрезали вдоль оси и исследовали полученный срез.

В исследуемом образце были обнаружены два основных типа кристаллов – гексагональные кристаллы (отчетливо видны на рис. 3), по-видимому, имеющие структуру гексаферрита М-типа, и октаэдрические кристаллы (например, рис. 4), вероятно, имеющие структуру шпинели  $\text{AB}_2\text{O}_4$ .

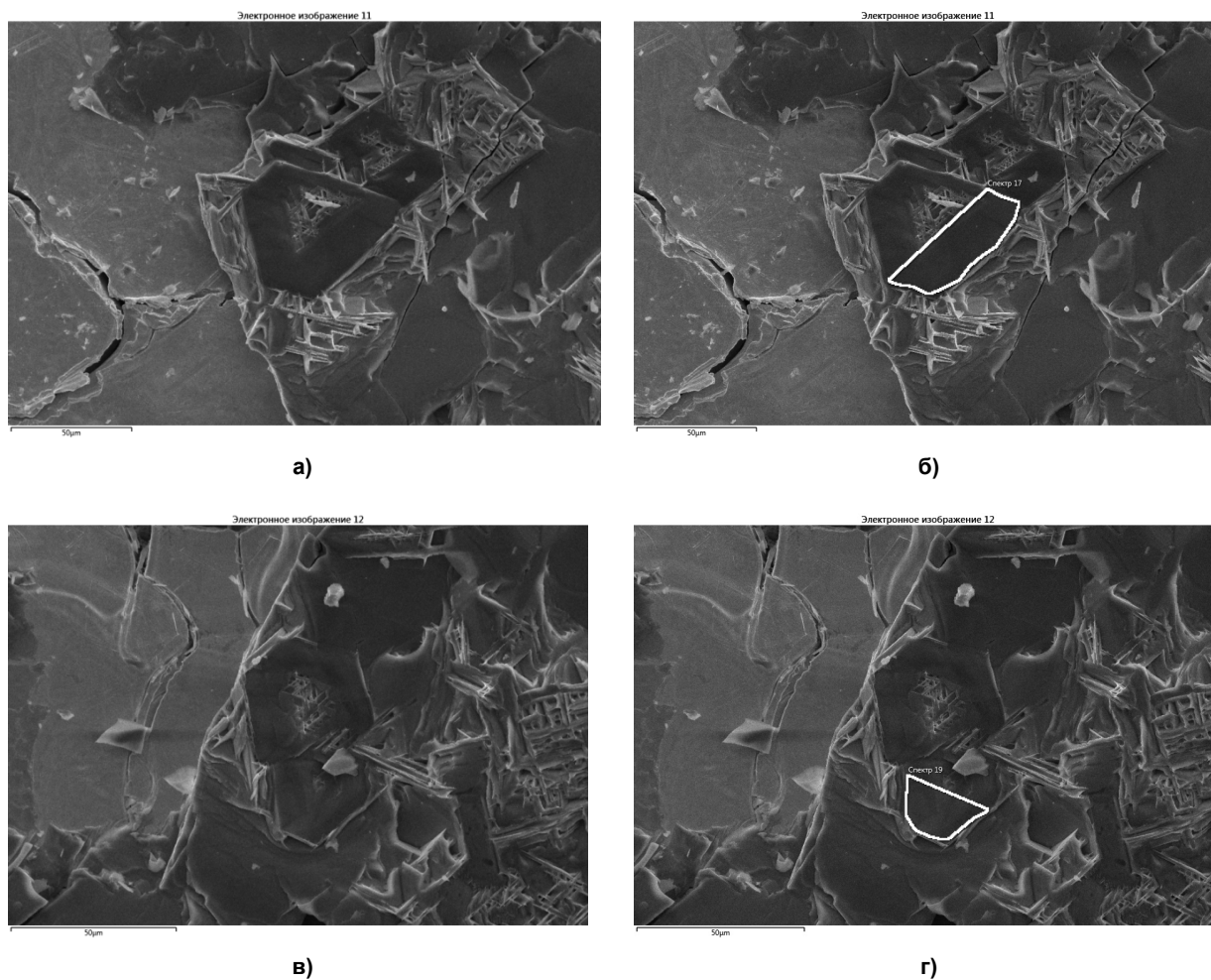


Рис. 3. Участок с исследуемого образца системы  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного выплавкой в стальном тигле, включающий многокомпонентные гексагональные кристаллы: а, в – микрофотография кристаллической фазы; б, г – отмечен участок на микрофотографии, состав которого исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа

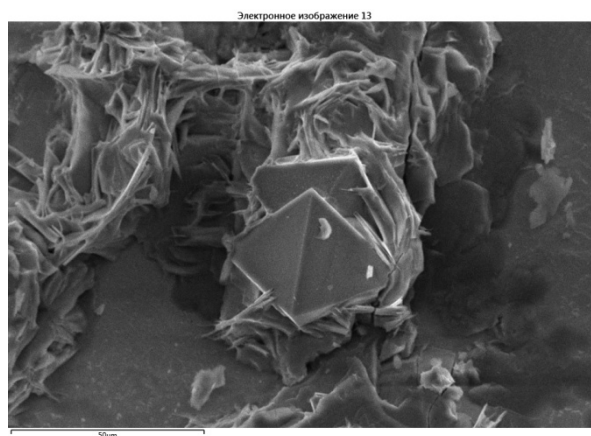


Рис. 4. Участок с исследуемого образца системы  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-NiO-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного выплавкой в стальном тигле, включающий октаэдрические кристаллы

Составы обнаруженных многокомпонентных гексагональных кристаллов по данным РСМА приведены в таблице.

Анализируя представленные результаты, следует учитывать как ошибку определения содержания элементов (учитывая размер ис-

Составы (ат. %, по данным РСМА) некоторых обнаруженных гексагональных кристаллов

Образец	Va	Fe	Mn	Ni	Ti	Al
Рис. 1	8,18	18,95	19,77	13,71	24,69	14,70
Рис. 3б	0,64	7,12	20,32	12,29	2,12	57,51
Рис. 3г	0,73	6,24	18,66	12,81	1,88	59,69

следуемых кристаллов и особенности методики исследования, она довольно велика), так и возможность присутствия некоторых элементов в составе фазы  $AB_{12}O_{19}$  как в положении В, так и в положении А (к числу таких элементов могут принадлежать железо, марганец и никель).

Опираясь на полученные данные и учитывая всё перечисленное выше, следует считать возможным получение гексагональных полизамещённых кристаллов (по-видимому, со структурой гексаферрита М-типа), включая кристаллы, стабилизации структуры которых способствуют высокие значения конфигурационной энтропии смешения компонентов кристаллической матрицы.

## Заключение

В ходе исследования доказано, что в системе  $BaO-Fe_2O_3-Mn_2O_3-NiO-TiO_2-Al_2O_3$  мо-

гут быть получены высокоэнтропийные кристаллы  $Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)_{12}O_{19}$ . Прежде всего, такой результат может быть достигнут методом твердофазного спекания. Работы по получению таких фаз из расплава должны быть продолжены (как более перспективные с точки зрения возможности получения кристаллов большого размера), и более перспективным вариантом в этом случае будет использование для расплавления шихты толсто-стенного (относительно внутреннего диаметра) металлического тигля, на что указывает получение нами многокомпонентных кристаллов гексагональной формы при выплавке в таком тигле.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00736.

## Литература/References

1. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. Switzerland, Springer International Publ., 2016. 524 p. DOI: 10.1007/978-3-319-27013-5\_5
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, no. 11, pp. 1027–1061. DOI: 10.1070/RCR4407
3. Jiang L., Lu Y.P., Jiang H., Wang T.M., Wei B.N., Cao Z.Q., Li T.J. Formation Rules of Single Phase Solid Solution in High Entropy Alloys. *Materials Science and Technology*, 2016, vol. 32, no. 6, pp. 588–592. DOI: 10.1179/1743284715Y.0000000130
4. Shen W.J., Tsai M.H., Tsai K.Y., Juan C.C., Tsai C.W., Yeh J.W., Chang Y.S. Superior Oxidation Resistance of  $(Al_{0.34}Cr_{0.22}Nb_{0.11}Si_{0.11}Ti_{0.22})_{50}N_{50}$  High-Entropy Nitride. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, vol. 160, no. 11, pp. 531–535. DOI: 10.1149/2.028311jes
5. Ren B., Shen Z., Liu Z. Structure and Mechanical Properties of Multi-Element  $(AlCrMnMoNiZr)N_x$  Coatings by Reactive Magnetron Sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 560, pp. 171–176. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.148
6. Sheng W., Yang X., Wang C., Zhang Y. Nano-Crystallization of High-Entropy Amorphous  $NbTiAlSiW_xN_y$  Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Entropy*, 2016, vol. 18, no. 6, pp. 226–231. DOI: 10.3390/e18060226
7. Yalamanchili K., Wang F., Schramm I.C., Andersson J.M., Jöesaar M.P.J., Tasnádi F., Mücklich F., Ghafoor N., Odén M. Exploring the High Entropy Alloy Concept in  $(AlTiVNbCr)_N$ . *Thin Solid Films*, 2017, vol. 636, pp. 346–352. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.06.029
8. Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, 37946. DOI: 10.1038/srep37946
9. 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, no. 10, pp. 2732–2737. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.10.142

10. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-Stabilized Oxides. *Nature Communications*, 2015, no. 6, 8485. DOI: 10.1038/ncomms9485

11. 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

12. 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 Oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, vol. 37, no. 2, pp. 747–754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.018

13. 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, no. 24, pp. 9536–9541. DOI: 10.1039/C6TA03249D

14. 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

15. 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, no. 6, pp. 2732–2738. DOI: 10.1111/jace.14756

16. 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

17. 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 Transactions*, 2017, vol. 46, no. 36, pp. 12167–12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E

18. 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, no. 2, pp. 102–109. DOI: 10.1080/21663831.2016.1220433

19. 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

20. Dąbrowa J., Stygar M., Mięka A., Knapik A., Mroczka K., Tejchman W., Danielewski M., Martin M. Synthesis and Microstructure of the  $(Co,Cr,Fe,Mn,Ni)_3O_4$  High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure. *Materials Letters*, 2018, vol. 216, pp. 32–36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148

21. 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

22. 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

23. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Perov N.S., Semisalova A.S., Krivtsov I.V., Isaenko L.I., Mikhailov G.G., Niewa R. Ti-Substituted  $BaFe_{12}O_{19}$  Single Crystal Growth and Characterization. *Crystal Growth and Design*, 2014, vol. 14, no. 11, pp. 5834–5839. DOI: 10.1021/cg501075c

24. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Bischoff M., Perov N.S., Semisalova A.S., Krivtsov I.V., Isayenko L.I., Mikhailov G.G., Niewa R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Al-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Alloys and Compounds*, 2015, vol. 615, pp. 1043–1046. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.126

25. Vinnik D.A., Zherebtsov D.A., Mashkovtseva L.S., Nemrava S., Semisalova A.S., Galimov D.M., Isaenko L.I., Niewa R. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-Substi-

tuted Barium Hexaferrite Single Crystals. *Alloys and Compounds*, 2015, vol. 628, pp. 480–484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124

26. 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, no. 10, pp. 12728–12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105

27. 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  $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ . *Inorganic Materials*, 2017, vol. 56, pp. 3861–3866. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02688

28. 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  $PbO-B_2O_3$  Flux. *Ceramics International*, 2017, vol. 17, pp. 15800–15804. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.145

29. 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  $BaFe_{12}O_{19}:Ti$  at Centimeter Wavelengths. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, vol. 755, pp. 177–183. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.315

30. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A., Trukhanov A.V., Tishkevich D.I., Trukhanova E.L., Zubar T.I., Karpinsky D.V., Kostishyn V.G., Panina L.V., Vinnik D.A., Gudkova S.A., Trofimov E.A., Thakur P., Thakur A., Yang Y. Magnetic and Dipole Moments in Indium Doped Barium Hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2018, vol. 457, pp. 83–96. DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.02.078

**Зайцева Ольга Владимировна**, аспирант, ассистент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст; nikonovaolga90@gmail.com.

**Живулин Владимир Евгеньевич**, старший научный сотрудник лаборатории роста кристаллов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; zhivulinve@mail.ru.

**Живулин Дмитрий Евгеньевич**, ведущий специалист, Челябинское отделение филиала «Уральский территориальный округ» ФГУП «РосРАО»; zhivulin-74@mail.ru.

**Галкина Дарья Павловна**, студент кафедры промышленного и гражданского строительства, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте, г. Златоуст; dashagalkina98@mail.ru.

**Чернуха Александр Сергеевич**, старший преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; chernukhaas@susu.ru.

**Савина Юлия Дмитриевна**, магистрант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; savinayd@susu.ru.

**Стариков Андрей Юрьевич**, магистрант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; starikov-andrey@mail.ru.

*Поступила в редакцию 1 апреля 2019 г.*



## THE EXPERIMENTAL STUDY OF THE POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF POLYSUBSTITUTED CRYSTALS WITH THE M-TYPE HEXAFERRITES STRUCTURE IN THE BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

O.V. Zaitseva<sup>1</sup>, nikonovaolga90@gmail.com,

V.E. Zhivulin<sup>2</sup>, zhivulinve@mail.ru,

D.E. Zhivulin<sup>3</sup>, zhivulin-74@mail.ru,

D.P. Galkina<sup>1</sup>, dashagalkina98@mail.ru,

A.S. Chernukha<sup>2</sup>, chernukhaas@susu.ru,

Yu.D. Savina<sup>2</sup>, savinayd@susu.ru,

A.Yu. Starikov<sup>2</sup>, starikov-andrey@mail.ru

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

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

<sup>3</sup> Chelyabinsk department of the branch "Ural Territorial District" FSUE "RosRAO",  
Chelyabinsk, Russian Federation

As part of the study of the possibility of structure formation and stabilization in a multicomponent system of high-entropy crystalline solid solutions with the structure of M-type hexaferrites the experimental series with the BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system were carried out. The system qualitative composition is due to the fact that according to literary data a part of the elements included in its composition increases the hexaferrite crystals anisotropy and increases the ferromagnetic resonance frequency, while others lower it. Consequently, it will be possible to change smoothly the ferromagnetic resonance frequency by adjusting the quantitative material composition and throughput, achieve the values required for this particular application. The charge composition for experimental samples was selected in such a way as to ensure the maximum configurational entropy of mixing. For this aim, the atomic content of Fe, Mn, Ni, Ti, and Al in the expected high-entropy phase with the formula Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> should be equal.

In order to obtain Ba(Fe, Mn, Ni, Ti, Al)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> crystals, the possibilities were exploited using three different methods for synthesizing experimental samples – solid-phase sintering, melting in a platinum crucible and melting in a stainless steel crucible. According to SEM and EDX results the two main crystals types are hexagonal crystals, which apparently have an M-type hexaferrite structure, and octahedral crystals, which probably have an AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel structure. Based on this, it can be assumed that the formation in this system provides hexagonal polysubstituted crystals (apparently, with the structure of M-type hexaferrites) and the structures stabilization of that provides high values of the configurational mixing entropy of the crystal components.

*Keywords: M-type hexaferrites, high-entropy phases, substitution of atoms in the crystal structure, experimental study.*

*Received 1 April 2019*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Экспериментальное изучение возможности получения полизамещённых кристаллов со структурой гексаферрита М-типа в системе BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.В. Зайцева, В.Е. Живулин, Д.Е. Живулин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 36–43. DOI: 10.14529/met190204

### FOR CITATION

Zaitseva O.V., Zhivulin V.E., Zhivulin D.E., Galkina D.P., Chernukha A.S., Savina Yu.D., Starikov A.Yu. The Experimental Study of the Possibility of Synthesis of Polysubstituted Crystals with the M-Type Hexaferrites Structure in the BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–TiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 36–43. (in Russ.) DOI: 10.14529/met190204