

# Анализ возможности экспериментального получения полизамещённых кристаллов со структурой гексаферрита М-типа\*

Живулин Д.Е., Винник Д.А., Зайцева О.В.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)  
г. Челябинск, Российская Федерация  
[zhivulin-74@mail.ru](mailto:zhivulin-74@mail.ru)

**Аннотация.** Проведён анализ экспериментальных работ по получению замещённых монокристаллов со структурой гексаферрита М-типа, результаты которого демонстрируют возможность достижения достаточно высоких степеней замещения даже для случаев использования одного заместителя атомов железа. Результаты анализа позволяют рассчитывать на то, что увеличение числа заместителей, которое будет сопровождаться увеличением энтропии смешения и, как следствие, уменьшением энергии Гиббса твёрдорастворной фазы, будет способствовать стабилизации структур с ещё большей степенью замещения. В ходе экспериментальных работ по получению образцов многокомпонентных (высокоэнтропийных) кристаллов со структурой гексаферрита М-типа могут быть использованы описанные в тексте статьи приёмы, методики и оборудование, которые ранее были использованы для получения монокристаллов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  с одним заместителем атомов железа.

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

## ВВЕДЕНИЕ

Активно развивающимся направлением в науке о материалах в настоящее время является направление, связанное с разработкой и применением высокоэнтропийных систем [1]. Как правило, речь идёт о высокоэнтропийных металлических сплавах, которые, согласно устоявшемуся определению, должны содержать не менее пяти элементов, причём содержание каждого из них должно лежать в пределах 5–35 ат. %. Зачастую речь идёт о многокомпонентных сплавах, в которых элементы находятся в эквивалентных концентрациях. При большом количестве элементов в таких сплавах, они чаще всего кристаллизуются в виде простых ОЦК, ГЦК и ГПУ твёрдых растворов. При этом выделение дисперсных интерметаллидов в таких сплавах не происходит или происходит в небольшой степени. Такой характер фазообразования связывают с высоким значением энтропии смешения, в результате чего образование низкоэнтропийных фаз в этих сплавах при кристаллизации из расплава становится маловероятно.

В меньшей степени, чем металлическим, уделяется внимание изучению неметаллических высокоэнтропийных систем. Среди них внимание исследователей привлекли вопросы получения и изучения свойств высокоэнтропийных нитридных фаз для изготовления покрытий с

высоким уровнем эксплуатационных характеристик [2], а в последние годы появились результаты исследований, направленных на получение и исследование свойств оксидных высокоэнтропийных систем (одной из первых такого рода работ стала работа [3]). В рамках проведённых работ исследовались прежде всего простые оксидные системы, образованные оксидами двухвалентных металлов или оксидами трёхвалентных металлов. Однако уже существуют работы, посвящённые исследованию высокоэнтропийных систем с более сложной кристаллической структурой. Например, авторы работы [4] получили высокоэнтропийную оксидную фазу со структурой шпинели. Авторы работ [5] и [6] в своих публикациях сообщают о создании высокоэнтропийных фаз со структурой перовскита.

Проводимые нами работы посвящены изучению возможности получения оксидных высокоэнтропийных кристаллических твёрдых растворов со структурой гексаферритов М-типа. Гексаферриты М-типа со структурой магнетоплюмбита известны более полувека и благодаря своим свойствам – химической инертности, механической твердости, высоким значениям температуры Кюри, коэрцитивной силы и поля анизотропии – получили широкое распространение в различных отраслях науки и техники, в первую очередь в устройствах хранения и записи информации, а также при изготовлении постоянных магнитов. Развитие методов и устройств для исследования материалов в последние два десятилетия расширило возможности всестороннего изучения их свойств, что привело к появлению новых приложений для ранее известных материалов. Так, в последние десятилетия интерес к гексаферритам возрос благодаря возможности их использования в электронике в виде объёмных материалов – в магнитооптике, акустоэлектронике, в качестве сфер для устройств СВЧ диапазона, в виде тонких плёнок – в устройствах хранения и перезаписи информации высокой плотности. Перспективным на настоящее время направлением исследований является создание покрытий и объёмных элементов на основе ферритов для летательной техники, бронемашин, кораблей и других объектов, представляющих стратегический интерес, а также материалов для устройств телекоммуникации. При этом современная электроника идет по пути миниатюризации и, как следствие, ужесточаются требования к возможности оптимизации чистых материалов (кристаллических матриц) под конкретные задачи.

\* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00736. Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-практической конференции "Материаловедение и металлургические технологии" (RusMetalCon-2018). <https://rusmetalcon.susu.ru>

Традиционно в качестве используемых материалов для перечисленных выше применений рассматривались прежде всего стехиометрические гексаферриты одного элемента (прежде всего бария –  $BaFe_{12}O_{19}$ , а также свинца и стронция –  $PbFe_{12}O_{19}$  и  $SrFe_{12}O_{19}$ ).

Наша работа направлена на исследование возможности получения кристаллических многокомпонентных твёрдых растворов со структурой гексаферрита с возможно широкой областью гомогенности. Предполагается, что высокая энтропия смешения может позволить стабилизировать многокомпонентные твёрдые растворы со структурой гексаферритов М-типа. Разработка методов получения такого рода структур позволит плавно изменять свойства материалов в зависимости от требований разработчиков технических устройств.

Исследования последних десятилетий позволили обнаружить возможность управления свойствами гексаферритов посредством замещения части атомов железа другими атомами. Показано, что гексаферриты М-типа предоставляют для такого замещения широкие возможности, что обусловлено наличием пяти различных кристаллографических позиций железа в их кристаллической решетке, контролируемое замещение которых различными ионами металлов позволяет варьировать свойства получаемых таким образом структур в широком диапазоне.

Целью данной работы стал анализ проведённых работ по получению замещённых кристаллических структур с целью изучения возможности экспериментального получения образцов многокомпонентных (высокоэнтропийных) кристаллов со структурой гексаферрита М-типа.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Обзор проведенных к настоящему времени экспериментальных работ по получению монокристаллов замещённых гексаферритов показывает, что наибольших успехов в этом направлении удалось добиться [7-21], используя методику их выращивания из высокотемпературных растворов с использованием растворителей  $Bi_2O_3$ ,  $BaV_2O_4$ ,  $Na_2O$  и  $NaFeO_2$  методом спонтанной кристаллизации.

Физико-химические параметры этого процесса (соотношение концентраций кристалл/флюс, температурный интервал процесса кристаллизации, скорость охлаждения), а также результат роста монокристаллов (массовый выход, размеры кристаллов) в работах, проведенных на базе Южно-Уральского государственного университета, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические параметры для ряда флюсов

Флюс	$BaV_2O_4$	$Na_2O$	$NaFeO_2$	$Bi_2O_3$
Массовое соотношение концентраций кристалл/флюс	1/1	4/1	1/2	4/6
Температурный интервал процесса кристаллизации, °С	1300/1000	1320/900	1300/1000	1350/850
Скорость охлаждения, °С/ч	1,2	3,5	1,2	3,5
Массовый выход, масс. %	38	20	25	40
Размеры кристаллов, мм	8x7x5	8x7x2	6x5x3	4x4x3

Рост монокристаллов в ходе выполненных работ проводили из платиновых тиглей объемом 60–300 мл. Выдержку при максимальной температуре 1300–1350 °С производили в течение 24 часов, после чего медленно охлаждали до нижней границы температурного интервала, указанного в табл. 1. В табл. 2 для примера приведены значения коэффициента распределения замещающих железо катионов между кристаллом и раствором.

Таблица 2

Значения коэффициента распределения титана и марганца для ряда флюсов

	$BaV_2O_4$	$Bi_2O_3$	$Na_2O$	$NaFeO_2$
Ti	0,38	0,46	0,92	0,25
Mn	1,40	1,24	2,50	0,10

Сравнение эффективности использования ряда растворителей позволило сделать заключение, что с точки зрения получения максимального массового выхода в данных условиях более эффективными являются флюсы  $BaV_2O_4$  и  $Bi_2O_3$ . Для получения наибольшей степени замещения целесообразно использовать в качестве растворителя  $Na_2O$ .

Для выращивания монокристаллов использовали печи с фехрелевыми нагревателями, обеспечивающие максимальную температуру внутри печи до 1300 °С (рис. 1).

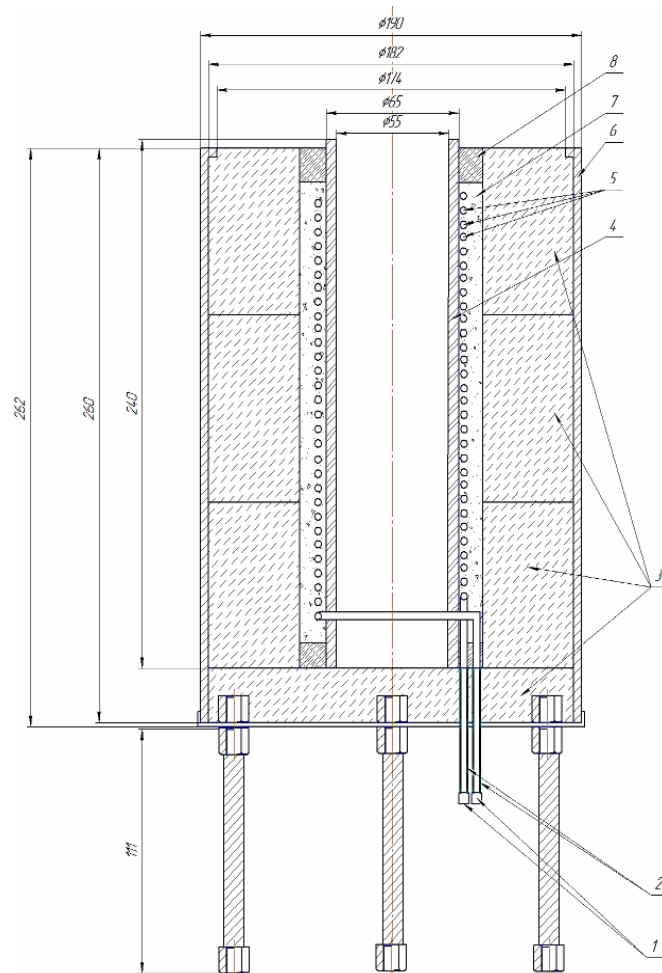


Рис. 1. Печь:

1 – токоподводы; 2 – корундовая изоляция; 3 – пеношамот; 4 – корундовая труба; 5 – фехрелевый нагреватель; 6 – корпус печи; 7 – корундовая засыпка; 8 – каолиновая вата)

Для изготовления нагревателя проволоку диаметром 3,5 мм и длиной 6,5 м навивали на токарном станке на оправку диаметром 70 мм. Расстояние между витками составляло 3 мм (30 витков). Для предотвращения замыкания между витками, в зазор между ними помещали корундовые вставки, а оставшийся объём между корундовой трубой и нагревателем заполняли каолиновой ватой.

Для измерения температуры резистивной печи использовали платинородиевую термопару ПР30/6, подключённую к термостату, с температурой холодных концов 50 °С. Управление температурой осуществляли регулятором РИФ-101, который состоит из силового и регулирующего блоков. К термостату присоединен регулирующий блок; силовой блок через трансформатор подает напряжение на печь.

В центре корпуса печи 6 (см. рис. 1) вставлена корундовая труба 4 с фехралевым нагревателем 5. Основным изолирующим материалом является пеношамот 3. В корпусе печи 6 высверлены отверстия для вывода токоподводов 1. Токоподводы изолированы от корпуса печи мелкодисперсным корундовым порошком 2. Между пеношамотом 3 и корундовой трубой 4 расположена корундовая засыпка 7. В верхней и нижней частях печи засыпку ограничивают, как показано на рис. 1, плотные слои каолиновой ваты 8. Для контроля температурного поля печи был разработан и изготовлен универсальный тепловой узел. В корундовой трубе расположены шайбы пеношамота 1-3 (рис. 2), что обеспечивает регулировку положения тигля по высоте. На подставке из пеношамота 3 размещены корундовая подставка и корундовая цилиндрическая вставка 5. В центре расположен тигель с шихтой 4. На корундовую вставку помещают пеношамот 6-8 так, чтобы между ним и тиглем оставалось расстояние не меньше 3 мм (во избежание касания). Конструкция закрывается пеношамотной крышкой 9.

Конструкция теплового узла может быть оптимизирована как под задачи выращивания спонтанной кристаллизацией (рис. 2, а), так и на затравку (рис. 2, б). В случае выращивания на затравку возможно наблюдение за процессом через отверстия в пеношамоте 6-9, изменение диаметров отверстий в которых позволяет регулировать осевой температурный градиент. Блок вращения и перемещения (БВП) монокристалла смонтирован на раме из конструкционного алюминиевого профиля 40×40 мм, на которой жестко закреплен модуль линейного перемещения. Технические характеристики БВП:

- рабочий ход каретки – 250 мм;
- максимальная частота вращения – 600 об/мин;
- максимальная скорость вытягивания – 300 мм/сут.

Конструкция и система управления приводами БВП обеспечивала перемещение каретки вверх/вниз, вращение кристалла по/против часовой стрелки; предусмотрены основные режимы работы: ручной, автоматический, ошибка.

Ручной режим предназначен для задания скорости каждого из приводов, включения и выключения приводов с помощью кнопок, размещенных на панели оператора, перевода системы в автоматический режим работы.

Автоматический режим предназначен для обеспечения работы приводов с заданными скоростью и направлением перемещения; частотой и направлением вращения; отображения пройденного кареткой расстояния.

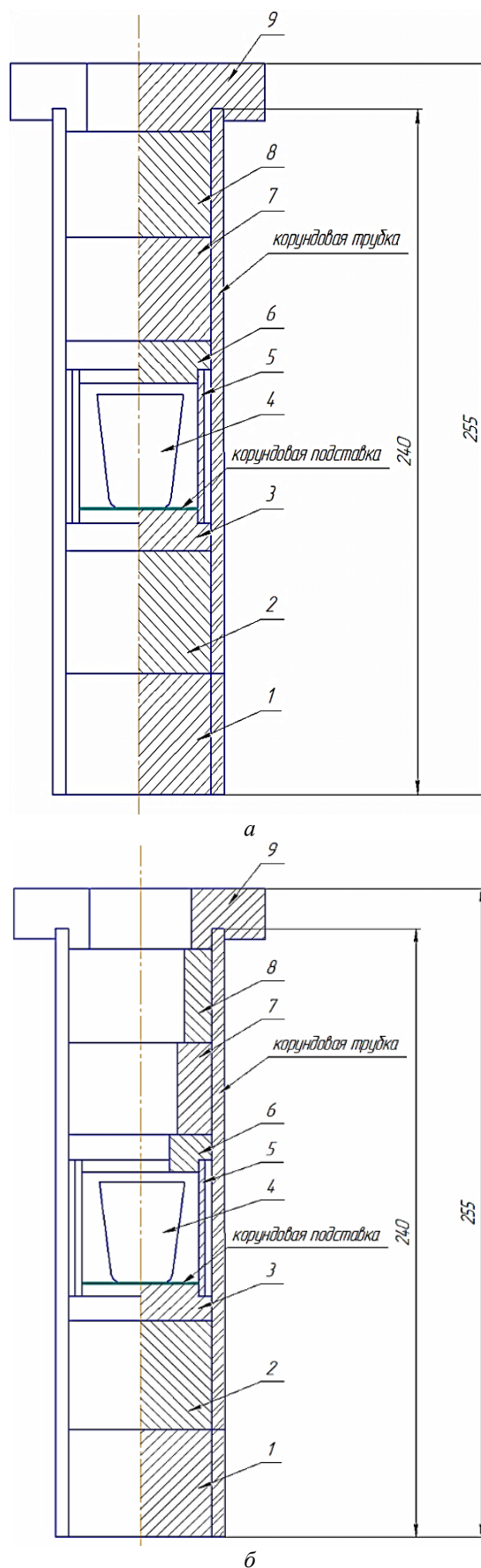


Рис. 2. Тепловой узел:  
а – для спонтанной кристаллизации;  
б – для выращивания на затравку



Режим “Ошибка” аналогичен автоматическому режиму. Возникает в случае, если при работе системы в автоматическом режиме возникало отключение питания. После возобновления подачи питания приводы системы возобновляют работу со скоростями, заданными для автоматического режима. Отсчет перемещения каретки в этом случае будет начат относительно ее положения в момент повторного включения системы.

#### АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В ходе комплекса проведенных теоретических и экспериментальных работ установлено, что использование оксида натрия и бората бария обеспечивают стабильность условий кристаллизации; менее вязкий раствор на основе  $\text{Na}_2\text{O}$  обеспечивает получение объемных монокристаллов (более развитую огранку). Подтверждено, что оксид свинца эффективно понижает температуру гомогенизации раствора; использование  $\text{PbO}$  в качестве растворителя приводит к образованию твердых растворов  $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  при  $y$  до 0,8; существенного влияния частичного замещения бария свинцом на магнитные свойства не установлено.

Проведённые посредством описанных выше методик экспериментальные работы позволили вырастить из высокотемпературного раствора на основе оксида натрия объемные кристаллы  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ . Перечень легирующих элементов и достигнутые уровни замещения приведены в табл. 3.

Таблица 3

Перечень допантов (Me) и предельно достигнутые степени замещения (x) для монокристаллов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ , выращенных из раствора на основе  $\text{Na}_2\text{O}$

№	Me	x	Брутто формула
1	Al	1,1	$\text{BaFe}_{10,9}\text{Al}_{1,1}\text{O}_{19}$
2	Ti	1,3	$\text{BaFe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$
3	Mn	1,7	$\text{BaFe}_{10,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{19}$
4	Cr	0,07	$\text{BaFe}_{11,93}\text{Cr}_{0,07}\text{O}_{19}$
5	Co	0,31	$\text{BaFe}_{11,69}\text{Co}_{0,31}\text{O}_{19}$
6	Ni	0,29	$\text{BaFe}_{11,71}\text{Ni}_{0,29}\text{O}_{19}$
7	W	0,06	$\text{BaFe}_{11,94}\text{W}_{0,06}\text{O}_{19}$
8	Zn	0,065	$\text{BaFe}_{11,935}\text{Zn}_{0,065}\text{O}_{19}$
9	Cu	0,032	$\text{BaFe}_{11,968}\text{Cu}_{0,032}\text{O}_{19}$

Также были выращены и исследованы кристаллы твердых растворов на основе гексаферритов из растворов на основе оксида натрия и свинца.

Установлено влияние замещения железа ионами Al/Ti/Mn/Co/Ni/Cu/W/Zn/Cr на кристаллическую структуру. Изменения параметров кристаллической решетки могут быть объяснены отличиями ионных радиусов замещающего элемента и железа.

Установлено влияние степени замещения на магнитные характеристики материалов (температура Кюри, намагниченность насыщения).

Установлено преимущественное влияние магнитного момента замещающего иона на суммарный магнитный момент материала.

Для случая замещения железа алюминием и титаном установлено распределение катионов по кристаллографическим позициям матрицы.

Проведено исследование тонкой структуры методом спектроскопии фотопоглощения в мягкой рентгеновской области с целью определения состояния замещающего катиона в кристаллической решетке гексаферрита бария.

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ : титан находится в состоянии  $\text{Ti}^{4+}$ . Механизм замещения гетеровалентный. Присутствует  $\text{Fe}^{2+}$ .

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ : в решетке присутствует марганец в трех состояниях  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ . Для  $x=1,7$  соотношение марганца  $\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$  равно 0,19:0,57:0,24. Механизм замещения смешанный.

$\text{BaFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ : состояние хрома –  $\text{Cr}^{3+}$ . Механизм замещения изовалентный.

Установлен комплекс физико-химических параметров, в том числе состав раствора, обеспечивающий стабильное образование гексаферрита бария  $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}(\text{Al,Ti})_x\text{O}_{19}$  при  $y$  до 0,3,  $x$  для алюминия и титана – до 4,82 и 1 соответственно. Установлено распределение Al по кристаллографическим позициям. Установлено влияние замещения на магнитные характеристики: для образцов  $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{8,4}\text{Al}_{3,6}\text{O}_{19}$  значение намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания составляют 10,1 Гс·см<sup>3</sup>/Г; для образцов  $\text{Ba}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{Fe}_{10,7}\text{Ti}_{1,3}\text{O}_{19}$  значения намагниченности насыщения вдоль оси легкого намагничивания и температуры Кюри составляют 52,2 Гс·см<sup>3</sup>/Г и 358 °С соответственно.

Выявлено распределение титана и алюминия по кристаллографическим позициям гексагональных ферритов. Установлена взаимосвязь между кристаллическим строением  $\text{Ba}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Fe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  (Me – Al/Ti), магнитной структурой и свойствами полученных материалов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённый анализ экспериментальных работ по получению замещённых монокристаллов со структурой гексаферрита М-типа демонстрирует возможность достижения достаточно высоких степеней замещения даже для случаев использования одного заместителя атомов железа. Увеличение числа заместителей, которое будет сопровождаться увеличением энтропии смешения и, как следствие, уменьшением энергии Гиббса твёрдорастворной фазы, будет способствовать стабилизации структур с ещё большей степенью замещения. В ходе работ по получению образцов многокомпонентных (высокоэнтропийных) кристаллов со структурой гексаферрита М-типа могут быть использованы приёмы, методики и оборудование, которое ранее было использовано для получения монокристаллов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  с одним заместителем (Me).

ЛИТЕРАТУРА

1. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications / M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 524 p.
2. 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 // Russian Chemical Reviews. – 2014. – vol. 83, is. 11. – P. 1027-1061. DOI: 10.1070/rcr4407
3. Entropy-stabilized Oxides / C.M. Rost, E. Sacht, T. Borman et al. // Nature Communications. – 2015. – vol. 6. – P. 84-85.
4. Synthesis and Microstructure of the (Co,Cr,Fe,Mn,Ni)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> High Entropy Oxide Characterized by Spinel Structure / J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła et al. // Materials Letters. – 2018. – vol. 216. – P. 32-36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148
5. A New Class of High-entropy Perovskite Oxides / S. Jiang, T. Hu, J. Gild et al. // Scripta Materialia. – 2018. – vol. 142. – P. 116-120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040
6. Rare Earth and Transition Metal Based Entropy Stabilized Perovskite Type Oxides / A. Sarkar, R. Djenadic, D.Wang et al. // Journal of the European Ceramic Societ. – 2018. – vol. 38, is. 5. – P. 2318-2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058
7. Vinnik D.A. Growing Doped Barium Ferrite Single Crystals Using the Flux Method / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva // Doklady Physical Chemistry. – 2013. – vol. 449. – P. 39-40. DOI: 10.1134/s0012501613030044
8. Ti-Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Single Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // Crystal Growth and Design. – 2014. – vol. 14, is. 11. – P. 5834-5839. DOI: 10.1021/cg501075c
9. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Al-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // Alloys and Compounds. – 2015. – vol. 615. – P. 1043-1046. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.07.126
10. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Zn-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A. Vinnik, A.S. Semisalova, A.K. Yakushechkina et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – vol. 163. – P. 416-420. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.059
11. Cu-substituted Barium Hexaferrite Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, A. Tarasova, D.A. Zhrebtsov et al. // Ceramics International. – 2015. – vol. 41, is. 7. – P. 9172-9176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.051
12. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // Alloys and Compounds. – 2015. – vol. 628. – P. 480-484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124
13. Tungsten Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Single Crystal Growth and Characterization / D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov, L.S. Mashkovtseva et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – vol. 155. – P. 99-103. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.005
14. Single Crystal Growth, Structural Characteristics and Magnetic Properties of Chromium Substituted M-type Ferrites / L. Shlyk, D.A. Vinnik, D.A. Zhrebtsov et al. // Solid State Sciences. – 2015. – vol. 50. – P. 23-31. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.005
15. Structural and Millimeter-wave Characterization of Flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals / D.A. Vinnik, A.B. Ustinov, D.A. Zhrebtsov et al. // Ceramics International. – 2015. – vol. 41, is. 10. – P. 12728-12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105
16. Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrite / V.V. Atuchin, D.A. Vinnik, T.A. Gavrilova et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – vol. 120. – P. 5114-5123. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12243
17. Three Oxidation States of Manganese in the Barium Hexaferrite BaFe<sub>12-x</sub>MnxO<sub>19</sub> / S. Nemrava, D.A. Vinnik, Z. Hu et al. // Inorganic Materials. – 2017. – vol. 56. – P. 3861-3866. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02688
18. Millimeter-wave Characterization of Aluminum Substituted Barium Lead Hexaferrite Single Crystals Grown from PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Flux / D.A. Vinnik, I.A. Ustinova, A.B. Ustinov et al. // Ceramics International. – 2017. – vol. 17. – P. 15800-15804. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.145
19. Polarization Origin and Iron Positions in Indium Doped Barium Hexaferrites / S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.A. Turchenko et al. // Ceramics International. – 2018. – vol. 44. – P. 290-300. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.172
20. Effect of Gallium Doping on Electromagnetic Properties of Barium Hexaferrite / S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – vol. 111. – P. 142-152. DOI: 10.1016/j.jpccs.2017.07.014
21. Magnetic, Dielectric and Microwave Properties of the BaFe<sub>12-x</sub>GaxO<sub>19</sub> (x ≤ 1.2) Solid Solutions at Room Temperature / S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – vol. 442. – P. 300-310. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.022

# Analysis of the Experimental Production Possibility of Polysubstituted Crystals with M-type Hexaferrite Structure

Zhivulin D.E., Vinnik D.A., Zaitseva O.V.

South Ural State University (national research university)  
Chelyabinsk, Russian Federation

[zhivulin-74@mail.ru](mailto:zhivulin-74@mail.ru)

**Abstract.** The analysis of experimental studies on the substituted single crystals with the structure of M-type hexaferrite production is carried out. The results demonstrate the possibility of attaining sufficiently high substitution degrees even for the cases of using single substituent of iron atoms. The results of the analysis make it possible to expect that substituents number increasing and, as a consequence, a the solid phase Gibbs energy decreasing, will contribute to the structures stabilization with an even greater substitution level. In the course of experimental work on obtaining samples of multicomponent (highly entropic) crystals with the structure of M-type hexaferrite, the methods, methods and equipment described in the text of this article that were previously used to obtain single crystals of  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  with one substitute atoms of iron.

**Keywords:** M-type hexaferrites, high-entropy phases, experimental study, replacement of iron atoms in the crystal structure, equipment and techniques.

## REFERENCES

1. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications, Switzerland, Springer International Publishing, 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. DOI: 10.1070/rcr4407
3. Rost. C.M., Sachet E., Borman T. et al. Entropy-stabilized Oxides, *Nature Communications*, 2015, vol. 6, pp. 84-85.
4. Dąbrowa J., Stygar M., Mikoła A. et al. 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, vol. 216, pp. 32-36. DOI: 10.1016/j.matlet.2017.12.148
5. Jiang S., Hu T., Gild J. et al. A New Class of High-entropy Perovskite Oxides, *Scripta Materialia*, 2018, vol. 142, pp. 116-120. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.08.040
6. Sarkar A., Djenadic R., Wang D. et al. Rare Earth and Transition Metal Based Entropy Stabilized Perovskite Type Oxides, *Journal of the European Ceramic Societ*, 2018, vol. 38, is. 5, pp. 2318-2327. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.058
7. Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. Growing Doped Barium Ferrite Single Crystals Using the Flux Method, *Doklady Physical Chemistry*, 2013, vol. 449, pp. 39-40. DOI: 10.1134/s0012501613030044
8. Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al. Ti-Substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Single Crystal Growth and Characterization, *Crystal Growth and Design*, 2014, vol. 14, is. 11, pp. 5834-5839. DOI: 10.1021/cg501075c
9. Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al. 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
10. Vinnik D.A., Semisalova A.S., Yakushechkina A.K. et al. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Zn-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 163, pp. 416-420. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.059
11. Vinnik D.A., Tarasova A., Zhrebtsov D.A. et al. Cu-substituted Barium Hexaferrite Crystal Growth and Characterization, *Ceramics International*, 2015, vol. 41, is. 7, pp. 9172-9176. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.051
12. Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al. Growth, Structural and Magnetic Characterization of Co- and Ni-substituted Barium Hexaferrite Single Crystals, *Alloys and Compounds*, 2015, vol. 628, pp. 480-484. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.124
13. Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A., Mashkovtseva L.S. et al. Tungsten Substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Single Crystal Growth and Characterization, *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 155, pp. 99-103. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.02.005
14. Shlyk L., Vinnik D.A., Zhrebtsov D.A. et al. Single Crystal Growth, Structural Characteristics and Magnetic Properties of Chromium Substituted M-type Ferrites, *Solid State Sciences*, 2015, vol. 50, pp. 23-31. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2015.10.005
15. Vinnik D.A., Ustinov A.B., Zhrebtsov D.A. et al. Structural and Millimeter-wave Characterization of Flux Grown Al Substituted Barium Hexaferrite Single Crystals, *Ceramics International*, 2015, vol. 41, is. 10, pp. 12728-12733. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.06.105
16. Atuchin V.V., Vinnik D.A., Gavrilova T.A. et al. Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  Hexaferrite, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, vol. 120, pp. 5114-5123. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12243

17. Nemrava S., Vinnik D.A., Hu Z. et al. Three Oxidation States of Manganese in the Barium Hexaferrite BaFe<sub>12-x</sub>MnxO<sub>19</sub>, *Inorganic Materials*, 2017, vol. 56, pp. 3861-3866. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02688

18. Vinnik D.A., Ustinova I.A., Ustinov A.B. et al. 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

19. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Turchenko V.A. et al. Polarization Origin and Iron Positions in Indium Doped Barium Hexaferrites, *Ceramics International*, 2018, vol. 44, pp. 290-300. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.172

20. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishyn V.G. et al. Effect of Gallium Doping on Electromagnetic Properties of Barium Hexaferrite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, vol. 111, pp. 142-152. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.07.014

21. Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Kostishyn V.G. et al. Magnetic, Dielectric and Microwave Properties of the BaFe<sub>12-x</sub>GaxO<sub>19</sub> (x ≤ 1.2) Solid Solutions at Room Temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, vol. 442, pp. 300-310. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.06.022

---

#### **Библиографическое описание статьи**

Живулин Д.Е. Анализ возможности экспериментального получения полизамещённых кристаллов со структурой гексаферрита М-типа / Д.Е. Живулин, Д.А. Винник, О.В. Зайцева // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2019. – Т.7, №1. – С. 19-25. DOI: 10.24892/RIJE/20190104

#### **Reference to article**

Zhivulin D.E., Vinnik D.A., Zaitseva O.V. Analysis of the experimental production possibility of polysubstituted crystals with M-type hexaferrite structure, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2019, vol.7, no.1, pp. 19-25. DOI: 10.24892/RIJE/20190104

---