

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ЭНТРОПИЙНО-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИДОВ (MgNiCoCuZn)O ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

О. А. Алексеева¹, С. Б. Вахрушев¹, А. А. Набережнов¹, С. В. Сумников²,
М. А. Яговкина¹, V. Nallathambi³, L. K. Bhaskar^{3,4}, R. Kumar^{3,4}

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, 194021, С.-Петербург, Россия
alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru

²⁾ ОИЯИ, ЛНФ им. И.М. Франка, ул. Жолио-Кюри 6, 141980, Дубна, Россия
sumnikovsv@gmail.com

³⁾ Laboratory for High Performance Ceramics, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras (IIT Madras), Chennai, 600036, India
Lalith.2k6@gmail.com

⁴⁾ Ceramic Technologies Group, Centre of Excellence in Materials and Manufacturing for Futuristic Mo-bility, Indian Institute of Technology, Madras (IIT Madras), Chennai 600036, India
nvrk@iitm.ac.in

С использованием метода дифракции нейтронов и рентгеновского излучения изучено влияние режима управляемого охлаждения на кристаллическую структуру энтропийно-стабилизированных оксидов (ESO) на основе соединения (MgCoNiCuZn)O. Показано, что помимо фазового расслоения ESO происходит его наноструктурирование, сопровождаемое появлением микродифormаций и текстурирования образцов. Определены характерные размеры наночастиц ESO и выделяющегося при охлаждении оксида меди (тенорита). Установлена форма наночастиц ESO и распределение плотности амплитуд рассеяния в них.

Ключевые слова: энтропийно-стабилизированные оксиды; дифракция; кристаллическая структура; наноструктурирование; текстура.

PECULIARITIES OF NANOSTRUCTURING IN ENTROPY-STABILIZED OXIDES ON COOLING

O. A. Alekseeva¹, S. B. Vakhrushev¹, A. A. Naberezhnov¹, S. V. Sumnikov²,
M. A. Yagovkina¹, V. Nallathambi³, L. K. Bhaskar^{3,4}, R. Kumar^{3,4}

¹⁾ Ioffe Institute, 26 Polytechnicheskaya, 194021, St.-Petersburg, Russia

²⁾ JINR, LNP, 6 Joliot-Curie, 141980, Dubna, Russia

³⁾ Laboratory for High Performance Ceramics, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Indian Institute of Technology Madras (IIT Madras), Chennai, 600036, India.

⁴⁾ Ceramic Technologies Group, Centre of Excellence in Materials and Manufacturing for Futuristic Mo-bility, Indian Institute of Technology, Madras (IIT Madras), Chennai 600036, India
Corresponding author: A. A. Naberezhnov (*alex.naberezhnov@mail.ioffe.ru*)

Using neutron and X-ray diffraction, the effect of controlled cooling on the crystal structure of entropy-stabilized oxides (ESO) based on the compound (MgCoNiCuZn)O has been studied. It is shown that in addition to phase separation of ESO, its nanostructuring occurs, accompanied by the appearance of microdeformations and texturing of the samples.

The characteristic sizes of ESO nanoparticles and copper oxide (tenorite) released during cooling have been determined. The shape of ESO nanoparticles and the density distribution of scattering amplitudes in them have been determined.

Key words: entropy-stabilized oxides; diffraction; crystal structure; nanostructuring; texture.

ВВЕДЕНИЕ

Создание энтропийно-стабилизированных оксидов (entropy-stabilized oxides – ESO) является развитием концепции разработки принципиально новых функциональных материалов, впоследствии названных высоко-энтропийными сплавами (high-entropy alloys – HEA), предпринятой в начале 21 века в работах [1, 2] и изначально примененной к многокомпонентным металлическим сплавам, содержащим 5 и более основных металлов, содержание которых в сплаве было в пределах от 5 до 35 %. Материалы типа ESO на основе смеси оксидов MgO, CoO, NiO, CuO и ZnO [3] стали дальнейшим развитием концепции HEA. Было установлено, что только при эквимолярном (или близком к нему) составе данной смеси (MgCoNiCuZn)O формируется однофазный твердый раствор со структурой каменной соли и со случайным распределением катионов. В то же время необходимо отметить, что никаких твердых растворов между любыми двумя исходными оксидами в данной смеси не существует. Авторы предположили, что именно конфигурационный беспорядок приводит к стабилизации фазового состояния этого твердого раствора. Эти материалы уже находят широкое практическое применение: так, например, установлено [4], что в них диэлектрическая проницаемость ϵ имеет значение порядка 1000 (и более) в интервале частот от 100 Гц до 2.3 МГц, при этом ϵ остается практически частотно-независимой, а диэлектрические потери не превышают 0.01. Была показана большая эффективность использования этих материалов при высоких температурах в качестве катализатора для окисления CO [5]. Керамики из ESO могут иметь (например, при допировании литием) высокую суперионную проводимость [6], обладают способностью к термохимическому разложению воды [7] и перспективны для использования в качестве термоэлектрических материалов [8]. В работе [9] было показано, что использование различных режимов термической обработки после синтеза приводит к существенной модификации механических и тепловых характеристик данного твердого раствора. Проведенные предварительные исследования эволюции структуры методом дифракции нейтронов [10] показали, что при медленном охлаждении ESO происходит процесс наноструктурирования как в самом ESO, так и сегрегированного тенорита. Целью данной работы было проведение более детального анализа эволюции структуры и пространственной организации этих образцов при разных режимах охлаждения с привлечением дополнительных методов исследования таких, как рентгеновская дифракция и малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (SAXS).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы были изготовлены в Indian Institute of Technology (Мадрас, Индия) [9], их характеристики представлены в таблице.

Измерения проводились при комнатной температуре (RT) на порошковых образцах на времяпролетном нейтронном фурье-дифрактометре высокого разрешения HRFD (ОИЯИ, ЛНФ), на рентгеновских дифрактометрах высокого разрешения PANalytical Empyrean (ОИЯИ, ЛНФ) и D2 Phaser (ФТИ) и на установке SAXS Xeuss

3.0 (ОИЯИ ЛНФ) на длине волны Cu K α . Был проведен полнопрофильный анализ всех дифрактограмм. Инструментальная форма линии для нейтронного дифрактометра HRFD определялась из анализа дифрактограмм рассеяния на порошковом стандарте Al₂O₃, а для рентгеновских дифрактометров – на порошковом стандарте LaB₆.

Характеристики образцов

Номер	Обозначение	Описание образца	Примечание
S1	ESO 5C	Однофазный стабилизированный (MgNiCoCuZn)O, естественное охлаждение («закалка») на воздухе	
S2	ESO SC-5	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 5 °C/min	Содержит 5.4 мас. % CuO
S3	ESO SC-2	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 2 °C/min	Содержит 8.2 мас. % CuO
S4	ESO SC-1	Получен при охлаждении до комнатной температуры в печи со скоростью 1 °C/min	Содержит 12.3 мас. % CuO
S5	ESO 4C	Однофазный (MgNiCoZn)O	Без CuO

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На нейтрон-дифракционных спектрах всех образцов наблюдаются только упругие пики, соответствующие структуре каменной соли (пр. группа *Fm-3m*). Для ESO 4C их ширина практически соответствует инструментальному разрешению прибора, во всех остальных образцах эти пики значительно более широкие. В спектрах от образцов ESO SC-5, ESO SC-2 и ESO SC-1 упругие пики от структуры тенорита (CuO) практически не наблюдаемы из-за размерного эффекта [10] и малого структурного фактора. Уменьшение содержания оксида меди из-за его сегрегации при охлаждении в структуре ESO приводит не только к увеличению ширин, но и к уменьшению размеров элементарной ячейки. Анализ рентгеновских дифрактограмм подтверждает и наличие уширения упругих пиков и наноструктурирование фазы тенорита, которая при дифракции рентгеновских лучей становится наблюдаемой. Характерный размер наночастиц CuO составляет около 16–18 нм.

К увеличению ширины упругих пиков могут приводить несколько причин: 1 – наличие тетрагональных, соответствующих пр. группе *I4/mmm*, или ромбоэдрических искажений (пр. группа *R-3m*) структуры из-за эффекта Яна-Теллера на ядрах Cu²⁺ [11, 12], что будет приводить к расщеплению упругих отражений разных семейств: например, кубические отражения типа (200) и (220) должны расщепиться при переходе в тетрагональную фазу, а кубические типа (111) и (220) при переходе в ромбоэдрическую фазу; т.е. должно наблюдаться искажение формы линии этих пиков по сравнению с инструментальной; 2 – размерный эффект, иначе говоря наноструктурирование образцов при охлаждении; 3 – появление значительного вклада упругих искажений, так как при охлаждении из-за сегрегации тенорита структура образцов ESO SC-5, ESO SC-2 и ESO SC-1 становится сильно дефектной. Первая причина оказывается несостоятельной, так как анализ обоих типов дифрактограмм не показал присутствия какого-либо типа искажений, в первую очередь появления

асимметрии, формы линии брэгговских пиков в пределах инструментального разрешения.

Что касается вклада остальных причин, то в общем случае для зависимости ширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния имеем следующее соотношение:

$$(\Delta d^2) = C_1 + C_2 d^2 + \langle \varepsilon^2 \rangle d^2 + d^4 / \langle D \rangle^2 \quad (1)$$

здесь d – межплоскостное расстояние, Δd – экспериментально наблюдаемая ширина дифракционного пика, C_1 и C_2 – константы, описывающие функцию инструментального разрешения дифрактометра (их определяют из измерений на стандартных образцах, как уже было указано ранее это были порошок Al_2O_3 (для нейтронов) и LaB_6 (рентген)), $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} = (\Delta a/a)$ – дисперсия параметра a элементарной ячейки (микродоформация), $\langle D \rangle$ – средний размер когерентно-рассеивающих областей (КРО) – размер наночастиц.

На рис. 1, *a* и *б* приведены построенные зависимости $(\Delta d)^2$ vs. $(d)^2$ для нейтронов (*a*) и рентгена (*б*).

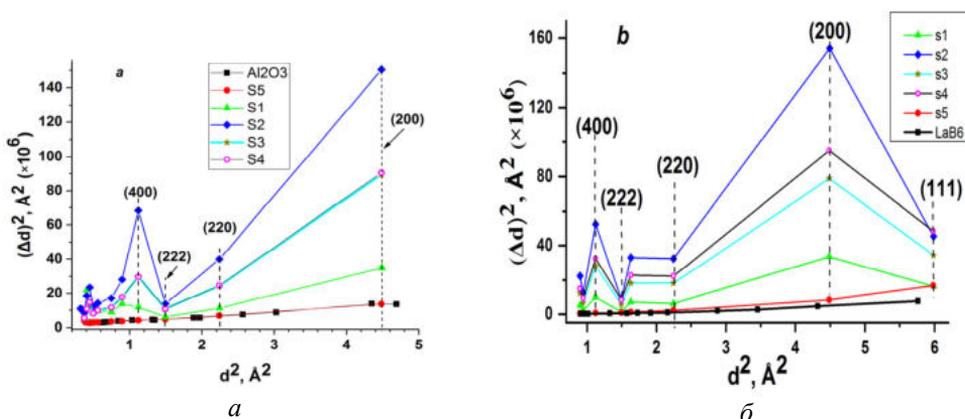


Рис. 1. Зависимости экспериментально наблюдаемых ширин $(\Delta d)^2$ vs. $(d)^2$: *a* – для упругих отражений при дифракции нейтронов; *б* – рентгеновских лучей

Из рис. 1 видно, что для однофазного образца S5 (ESO 4C) нет никакого значимого уширения пиков ни за счет размерного эффекта, ни за счет упругих напряжений – зависимости $(\Delta d)^2$ vs. $(d)^2$ практически совпадают с инструментальным разрешением. Для всех остальных присутствуют оба вклада в общую ширину, но для ESO SC-5 (S2), ESO SC-2 (S3) и ESO SC-1 (S4) при больших d преобладающим является именно размерный эффект. Отметим, что экспериментальные ширины пиков для S3 и S4 совпадают и для нейтронов, и для рентгена. Из совместного анализа данных по рассеянию нейтронов и рентгена были получены следующие величины КРО: S2–36(3) нм, S3 – 48(3) нм, S4 – 46(4) нм. Кроме того, необходимо отметить, что при охлаждении в образцах S2–S4 появляется преимущественная ориентация кристаллитов вдоль направления [111], что приводит к значительному уменьшению ширины отражений этого типа: это следует не только из результатов обработки рентгенодифракционных спектров, но и хорошо видно из рис. 1. К сожалению наличие тек-

Структура усложняет задачу определения концентрации дислокаций в образцах S2-S4, но в настоящее время такая работа ведется. Из обработки рентгеновских дифрактограмм с учетом текстурирования получено распределение плотности в наночастицах образцов S2-S4, пример (3 проекции) приведен на рис. 2 для образца S2 (ESO SC-5). Увеличению плотности соответствует переход от синего цвета (минимум) к светло-желтому (максимум). Из рис. 2 видно, что наночастицы имеют достаточно сложную внутреннюю пространственную организацию. Таким образом анализ дифракционных спектров и уширения упругих пиков, а также наличие существенной связи эволюции структуры и пространственной организации с режимом охлаждения, позволяет утверждать, что в модификации [9] механических, упругих и термических свойств 5-компонентных ESO, одну из ведущих ролей играют 2 процесса: первый – это образование и выделение в виде отдельной фазы наночастиц оксида меди, сопровождаемое появлением дефектов в структуре самой матрицы ESO; второй – это происходящее при этом наноструктурирование матрицы ESO как таковой. Учитывая все эти факторы, можно предположить, что выделяющаяся при охлаждении наноструктурированная фаза оксида меди играет своего рода роль «смазки» (или «клея»), реализуясь на границах между более крупными наноагломератами матрицы ESO. В таком случае следует ожидать значительного изменения пространственной организации этой двухфазной системы (ESO+CuO) на масштабе порядка размеров наночастиц. Подобные эффекты можно обнаружить при проведении исследований с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) или рентгеновского излучения (SAXS).

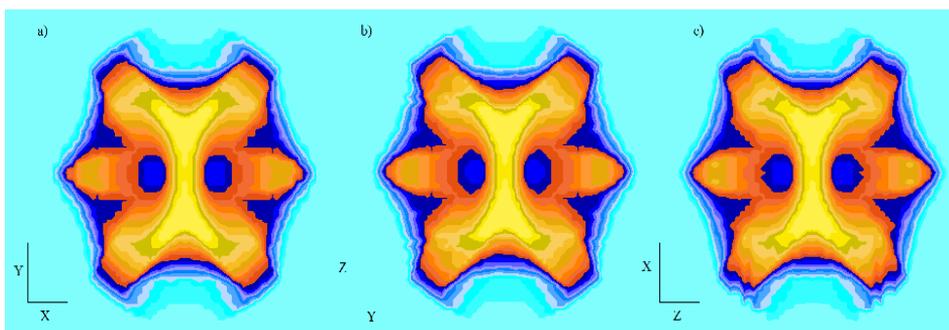


Рис. 2. Форма наночастицы в образце ESO SC-5 и распределение плотности амплитуды рассеяния в ней

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием рентгеновских и нейтронных дифрактометров высокого разрешения проведены комплексные исследования влияния режимов охлаждения на эволюцию структуры энтропийно-стабилизированных оксидов типа (MgCoNiCuZn)O.

Основные результаты могут быть представлены следующим образом.

1. Показано, что при охлаждении (MgCoNiCuZn)O происходит не только выделение разного количества оксида меди (в зависимости от темпа изменения температуры), но и наноструктурирование самого материала.

2. Наблюдаемое уширение упругих пиков связано и с размерным эффектом, и с появлением упругих микродеформаций.

3. В пределах инструментального разрешения использованных дифрактометров изменения формы линий брэгговских пиков из-за возможных тетрагональных или ромбоэдрических искажений решетки вследствие присутствия ян-теллеровских ионов Cu^{2+} не обнаружено.

4. Определены размеры наночастиц ESO и тенорита. Установлено появление преимущественной ориентации наночастиц ESO вдоль направления [111]. Из анализа рентгеновских дифрактограмм восстановлена форма образующихся наночастиц и распределение плотности амплитуд рассеяния в них.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 22-12-00328.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concept and Outcomes / J. W. Yeh [et al.] // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. - Vol. 6. – P. 299–303.
2. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation / Jien-Wei Yeh [et al.] // *Materials Science Forum.* – 2007. - Vol. 560. – P. 1–9.
3. Entropy-stabilized oxides / C. M. Rost [et al.] // *Nature communications.* – 2015. - V. 6. -art. #8485.
4. Colossal dielectric constant in high entropy oxides / D. Bérardan [et al.] // *Phys. Status Solidi RRL* – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 328–333
5. Entropy-stabilized metal oxide solid solutions as CO oxidation catalysts with high-temperature stability / H. Chen [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2018 – Vol. 6. – P. 11129–11133.
6. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides / D. Bérardan [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4 – P. 9536–9541.
7. The use of poly-cation oxides to lower the temperature of two-step thermochemical water Splitting / S. Zhai [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 11. – P. 2172–2178.
8. Entropy as a Gene-Like Performance Indicator Promoting Thermoelectric Materials / R. Liu [et al.] // *Adv. Mater.* – 2017. - Vol. 29. – P. 1702712 (7 pp.)
9. Tuning the mechanical and thermal properties of (MgNiCoCuZn)O by intelligent control of cooling rates / V. Nallathambi [et al.] // *J. Eur. Cer. Society.* – 2023. – Vol. 43, № 10. – P. 4517–4529.
10. Влияние режима охлаждения на структуру энтропийно-стабилизированных оксидов (MgNiCoCuZn)O / С.Б. Вахрушев [и др.] // *ФТТ.* – 2023. – Т. 65, № 8. – С. 1342–1347.
11. Controlled Jahn-Teller distortion in (MgCoNiCuZn)O-based high entropy oxides / D. Bérardan [et al.] // *Jour. Alloys and Compounds.* – 2017. – Vol. 704. – P. 693–700
12. Evidence for Jahn-Teller compression in the (Mg₃Co₃Ni₃Cu₃Zn₃)O entropy-stabilized oxide: a DFT study / Zs. Rák [et al.] // *Materials Letters.* – 2018 – Vol. 217. – P. 300–303.