

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.064>

УДК 539.26; 544.2; 666.3

М.П. Семенко, <https://orcid.org/0000-0001-5664-4647>

Н.М. Білявина, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

О.І. Наконечна, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

А.М. Курилюк, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

E-mail: les@univ.kiev.ua

Синтез і кристалічна структура багатокомпонентних керамік $\text{YBa}_2\text{CuR}_2\text{O}_6$ та $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ ($R = \text{Cu, Mg, Zn, Ni, Co}$)

Представлено членом-кореспондентом НАН України С.О. Івахненком

Високоентропійні оксиди $\text{YBa}_2\text{CuR}_2\text{O}_6$ та $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ синтезовані методом твердофазного синтезу з шихти, яка крім традиційних складових BaCO_3 , Y_2O_3 , CuO містить еквімолярну суміш оксидів CuO , MgO , ZnO , NiO та CoO . З використанням методу порошкової рентгенівської дифракції вивчені кристалічні структури синтезованих сполук, які віднесено до відомих структурних типів: $t\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ та $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$. Аналіз розташування атомів за правильними системами точок структур багатокомпонентних фаз $\text{YBa}_2\text{CuR}_2\text{O}_6$ та $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ вказує на те, що умовна “високоентропійна” катіонна складова $R = \text{CuMgZnNiCo}$ займає в цих структурах лише положення з октаедричним оточенням з атомів кисню. Тому за умов наявності в проєктованих багатокомпонентних оксидних сполуках положень з октаедричним RO_6 оточенням використання “високоентропійної” складової шихти $R = \text{Cu, Mg, Zn, Ni, Co}$ для створення нових однофазних високоентропійних оксидних матеріалів за участю кисню є вельми ефективним.

Ключові слова: високоентропійний оксид, ітрієві кераміки, твердофазний синтез, рентгенівська порошкова дифрактометрія, кристалічна структура.

Нещодавно було відкрито принципово нову концепцію проєктування сплавів, що містять п'ять або більше еквіатомних складових [1]. Відповідно до цієї концепції в таких сплавах з певним складом та за деяких умов всупереч правилу Гіббса може утворюватися не багатофазний матеріал, а однофазний ГЦК чи ОЦК твердий розчин. Для таких багатокомпонентних систем, як відомо, конфігураційна ентропія (або ентропія змішування) зростає досить сильно, досягаючи у разі еквіатомного складу свого максимального значення. Тому вважається, що саме конфігураційна ентропія і може бути основним фактором стабілізації багато-

Ц и т у в а н н я : Семенко М.П., Білявина Н.М., Наконечна О.І., Курилюк А.М. Синтез і кристалічна структура багатокомпонентних керамік $\text{YBa}_2\text{CuR}_2\text{O}_6$ та $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ ($R = \text{Cu, Mg, Zn, Ni, Co}$). *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2022. № 1. С. 64–71. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2022.01.064>

компонентних сплавів [2, 3]. Підтвердження цього положення було отримано в результаті експериментального дослідження низки багатокомпонентних еквіатомних сплавів, так званих високоентропійних сплавів (ВЕС). Більше того, показано, що ВЕС притаманні унікальні механічні та деякі інші фізичні властивості [2, 3].

Однак ентропійний принцип стабілізації структури може реалізуватися не тільки у металічних ВЕС, а і в інших сполуках. Першим представником таких багатокомпонентних сполук був синтезований у 2015 р. високоентропійний оксид (ВЕО) складу $Mg_{0,2}Ni_{0,2}Co_{0,2}Cu_{0,2}Zn_{0,2}O$ зі структурою типу NaCl [4]. Як було показано, цьому оксиду, легваному катіонами Fe та Li, притаманні висока іонна провідність і хороші діелектричні властивості, завдяки чому такий матеріал має широкі перспективи для практичного застосування [5, 6]. Серед інших з досліджених представників ВЕО слід відмітити багатокомпонентний оксид ABO_3 зі структурою перовскіту (P -ВЕО), для якого було показано, що “високоентропійні” катіонні складові в його структурі можуть займати як положення катіонів A або B , так і одночасно обидва ці положення [7]. Показано також, що важлива роль у реалізації характеру розміщення в положеннях A та B різних за складом “високоентропійних” складових відводиться як запропонованому Гольшмідтом фактору толерантності [8], так і явищу синергитизму [9]. Таким чином, використання під час синтезу високоентропійного ефекту закладає передумови для створення нових сполук з покращеними фізичними властивостями. Певний інтерес у цьому напрямі становить і дослідження ролі високоентропійного ефекту під час синтезу високотемпературної оксидної кераміки $YBa_2Cu_3O_x$.

Метою дослідження була апробація твердофазного синтезу багатокомпонентної кераміки ітрію $YBa_2Cu_3O_x$ з використанням мультисуміші оксидів як компонентів шихти.

Зразки отримували методом твердофазного синтезу. Як компонент шихти використовували карбонат барію $BaCO_3$, оксиди Y_2O_3 , CuO за основні складові та еквімолярну суміш оксидів CuO , MgO , ZnO , NiO та CoO для формування синтезованого ВЕО. Чистота компонентів була не гірша ніж 99,99 %. Одержану шихту необхідного складу ретельно перемішували в агатовій ступці для досягнення однорідної та дрібнодисперсної суміші. Подальший синтез здійснювали для зразків у вигляді порошку. Перший відпал проводили протягом 4 год при $850\text{ }^\circ\text{C}$ для забезпечення декарбонізації суміші. Під час подальших відпалів температуру підвищували, починаючи з $930\text{ }^\circ\text{C}$. При кожній температурі відпал проводили в три накопичувальні стадії протягом 4–6 год таким чином, щоб сумарний час відпалу становив 16 год.

Фазовий склад та кристалічну структуру окремих фаз у продуктах твердофазного синтезу ітрієвих керамік визначали за дифрактограмами, отриманими в дискретному режимі на апараті ДРОН-4 (випромінювання CuK_α , кутовий інтервал зйомки $10\text{--}100^\circ$, крок сканування $0,05^\circ$, експозиція в кожній точці 3 с). Зйомку проводили з обертанням зразка у площині закріплення кювети з досліджуваною речовиною. Для первинної обробки рентгенівських даних застосовували метод повнопрофільного аналізу. Для якісного та кількісного фазового аналізу, уточнення параметрів кристалічної ґратки, уточнення кристалічної структури окремих фаз використовували оригінальний програмний пакет [10], який включає в себе повний комплекс процедури Рітвельда.

Шихта зі співвідношенням CuO до RO як 3 : 0. Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що продукти синтезу (зразки HS1H2г та HS1H2), отримані із

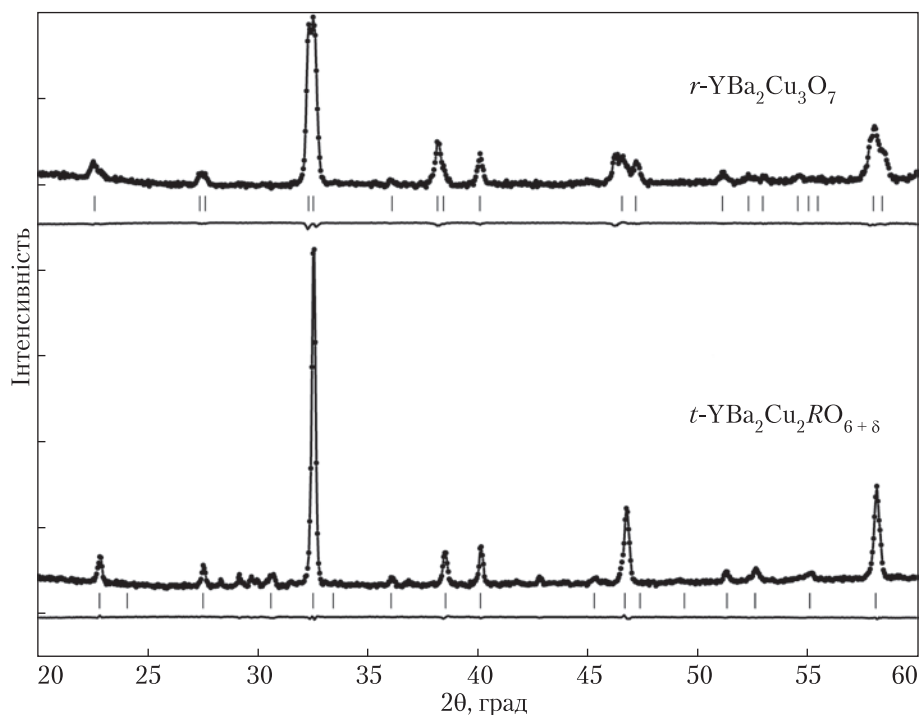


Рис. 1. Дифрактограми продуктів твердофазного синтезу сполук $r\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ та $t\text{-YBa}_2\text{Cu}_2\text{RO}_{6+\delta}$

використанням як компонента шихти лише оксиду CuO , в основному містять орторомбічну високотемпературну надпровідну (ВТНП) кераміку $r\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (рис. 1, табл. 1) з параметрами ґратки: $a = 0,3834(2)$ нм, $b = 0,3888(2)$ нм, $c = 1,1722(6)$ нм, наближеними до параметрів ґратки відомих ітрієвих керамік цього складу: $a \approx 0,382$ нм, $b \approx 0,389$ нм, $c \approx 1,168$ нм. Уточнення кристалічної структури підтверджує утворення в продуктах синтезу саме сполуки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (табл. 2), про що свідчать результати розрахунку (див. табл. 2) та наближений до нуля вигляд різницевої кривої між експериментальними та розрахованими інтенсивностями відбиттів (див. рис. 1).

Таблиця 1. Фазовий склад продуктів твердофазного синтезу

Зразок	Формалізований склад шихти	Фазовий склад продукту синтезу	Параметри ґратки основної фази, a, b, c , нм
HS1H2r	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	$r\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (92) ¹ + $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (8)	0,3833(2), 0,3889(2), 1,1710(6)
HS1H2	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	$r\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (100)	0,3834(2), 0,3888(2), 1,1722(6)
HS2H4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{RO}_x$	$t\text{-YBa}_2\text{Cu}_2\text{RO}_{6+\delta}$ (100)	0,3877(2), 0,3877(2), 1,1632(7)
HS3	$\text{YBa}_2\text{Cu}_1\text{R}_2\text{O}_x$	$\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ (64) + $t\text{-YBa}_2\text{Cu}_2\text{RO}_{6+\delta}$ (24) + $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (12)	0,8196(1), 0,8196(1), 0,8196(1)
HS4	$\text{YBa}_2\text{R}_3\text{O}_x$	$\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ (92) + YCu_5 (4) + Y_xCuO_y (4)	0,8228(1), 0,8228(1), 0,8228(1)

Примітка. R – еквіатомна суміш CuMgZnNiCo .

¹ У дужках вказано масовий вміст фазової складової.

Шихта зі співвідношенням CuO до RO як 2 : 1. Заміна однієї частки оксиду CuO в складі шихти на мультикомпонентну суміш RO спричиняє утворення в продукті синтезу тетрагональної ВТНП-кераміки (див. рис. 1) із параметрами кристалічної ґратки: $a = 0,3877(2)$ нм, $c = 1,1632(7)$ нм (зразок HS2H4, див. табл. 1), дещо меншими за параметри ґратки відомої сполуки $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$: $a \approx 0,386$ нм, $c \approx 1,183$ нм. За результатами прорахунку декількох варіантів розміщення атомів міді та гіпотетичного атома із усередненою розсіювальною здатністю для усіх атомів, формуючих оксид RO ($R = CuMgZnNiCo$), встановлено розрахунковий склад сполуки $t-YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$. При цьому в рамках просторової групи $P4/mmm$ атоми міді займають положення $2g$, тоді як атоми R компонентів статистично розміщуються в положенні $1a$. Коректність проведених розрахунків (див. табл. 2) ілюструє наблизений до нуля вигляд різницевої кривої між експериментальними та розрахованими інтенсивностями відбиттів (див. рис. 1).

Шихта зі співвідношенням CuO до RO як 1 : 2. Продукт синтезу цієї шихти як додаткової фази містить розглянуту вище фазу $t-YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$ із близькими значеннями параме-

Таблиця 2. Кристаліграфічні дані для синтезованих ітрієвих керамік $r-YBa_2Cu_3O_7$ та $t-YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$

Атом	Позиція	Заповнення	x	y	z
Сполука $r-YBa_2Cu_3O_7$					
Y	$1h$	1,00(1)	0,5	0,5	0,5
Ba	$2t$	1,00(1)	0,5	0,5	0,189(1)
Cu(1)	$1a$	1,00(1)	0	0	0
Cu(2)	$2q$	1,00(1)	0	0	0,357(2)
O(1)	$2q$	1,00(1)	0	0	0,158(1)
O(2)	$2s$	1,00(1)	0,5	0	0,380(4)
O(3)	$2r$	1,00(1)	0	0,5	0,380(3)
O(4)	$1e$	1,00(1)	0	0,5	0
Просторова група Параметри ґратки, a, b, c , нм Температурна поправка, нм ² Фактор недостовірності			$Pmmm$ (No. 47) 0,3834(2), 0,3888(2), 1,1722(6) $B = 0,14(1) \cdot 10^{-2}$ $R_I = 0,051$		
Сполука $t-YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$					
Y	$1d$	1,00(1)	0,5	0,5	0,5
Ba	$2h$	1,00(1)	0,5	0,5	0,191(1)
R	$1a$	1,00(2)	0	0	0
Cu	$2g$	1,00(1)	0	0	0,359(2)
O(1)	$2g$	1,00(1)	0	0	0,153(2)
O(2)	$4i$	1,00(1)	0,5	0	0,371(3)
O(3)	$2f$	0,50(1)	0,5	0	0
Просторова група Параметри ґратки, a, c , нм Температурна поправка, нм ² Фактор недостовірності			$P4/mmm$ (No. 123) 0,3877(2), 1,1632(7) $B = 0,61(2) \cdot 10^{-2}$ $R_I = 0,037$		

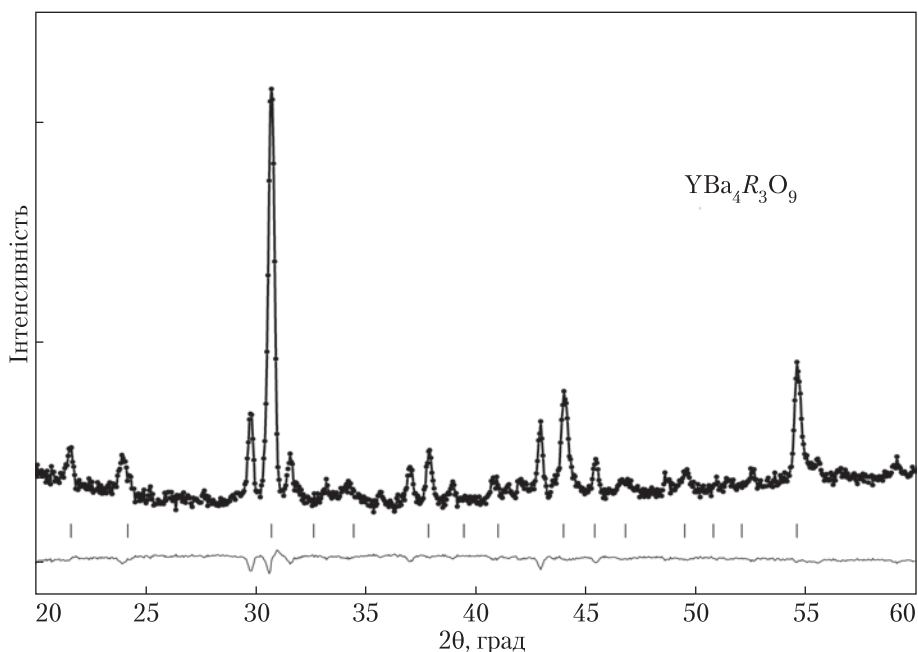


Рис. 2. Дифрактограма продукту твердофазного синтезу сполуки $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$

трів ґратки $a = 0,3875(1)$ нм, $c = 1,1630(6)$ нм (зразок HS3, див. табл. 1). Проте основною фазовою складовою в цьому зразку є кубічна фаза $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$, кристалічну структуру якої описано нижче.

Шихта зі співвідношенням CuO до RO як $0 : 3$. Дифрактограма цього продукту синтезу в основному містить фазу, дифрактограма якої добре індексується в кубічній ґратці із $a = 0,8228(1)$ нм (зразок HS4, див. табл. 1, рис. 2), а співвідношення інтенсивностей наявних відбиттів указує на її можливу ізоструктурність до фази $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_9$. Уточнення кристалічної структури в рамках цієї моделі підтвердило правильність зробленого припущення, а результати розрахунку ілюструють табл. 3 та рис. 2. Показано, що атоми умовного R

Таблиця 3. Кристалографічні дані для кераміки $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$

Атом	Позиція	Заповнення	x	y	z
Y(1)	$1a$	1,00(1)	0	0	0
Y(1)	$1b$	1,00(1)	0,5	0,5	0,5
Ba	$8i$	1,00(1)	0,257(3)	0,257(3)	0,257(3)
R(1)	$3d$	1,00(1)	0,5	0	0
R(2)	$3c$	0,82(1)	0	0,5	0,5
O(1)	$6e$	1,00(1)	0,273(3)	0	0
O(2)	$6h$	1,00(1)	0,224(3)	0,5	0,5
O(3)	$6f$	1,00(1)	0,258(3)	0	0,5
Просторова група			$Pm\bar{3}$ (No. 200)		
Параметр ґратки, a , нм			0,8228(2)		
Температурна поправка, нм^2			$B = 3,34(1) \cdot 10^{-2}$		
Фактор недостовірності			$R_I = 0,058$		

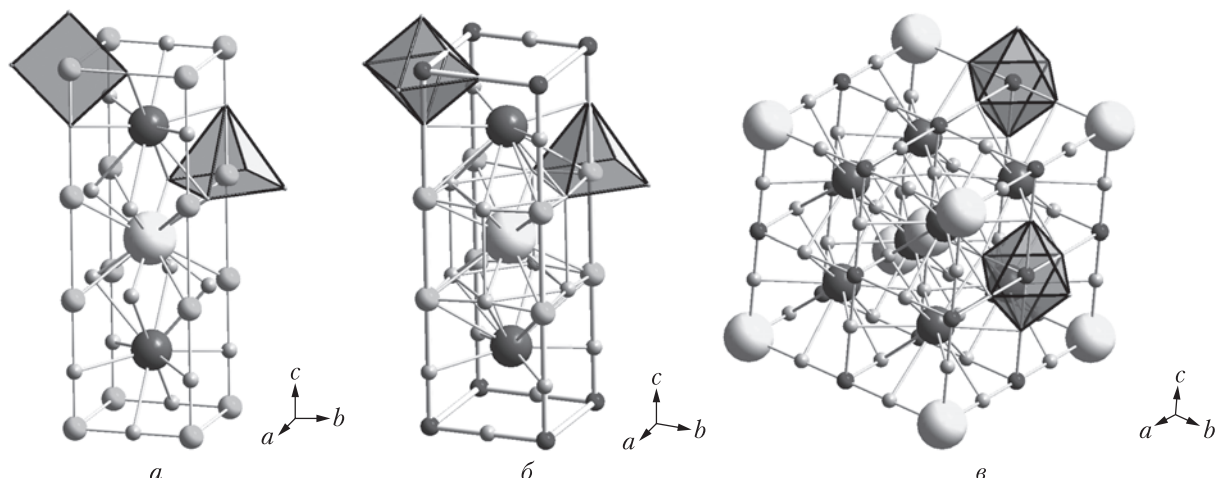


Рис. 3. Кристалічні структури сполук r - $YBa_2Cu_3O_7$ (а), t - $YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$ (б), $YBa_4R_3O_9$ (в) та координаційні багатогранники атомів Cu і R (великі світлі кульки – атоми ітрію, великі темні кульки – атоми барію, темно-сірі кульки – атоми міді, чорні кульки – атоми R, маленькі сірі кульки – атоми кисню)

компонента статистично займають в кубічній структурі складу $YBa_4R_3O_9$ позиції просторової групи $Pm\bar{3}$, притаманні у вихідній структурі атомам міді.

Таким чином, у результаті рентгенофазового дослідження продуктів твердофазного синтезу шихти із різним вмістом оксиду CuO та високоентропійного оксиду RO встановлено існування трьох сполук ітрію: r - $YBa_2Cu_3O_7$, t - $YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$ та $YBa_4R_3O_9$. Уточнено кристалічні структури цих сполук (табл. 2, 3) і встановлено локалізацію в них атомів міді та умовного атома R компонента, що акумулює в собі усереднений атом $R = CuMgZnNiCo$. Розташування атомів у кристалічних структурах сполук r - $YBa_2Cu_3O_7$, t - $YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$ та $YBa_4R_3O_9$ ілюструє рис. 3, на якому також зображений вигляд координаційних багатогранників атомів Cu та R, які розміщуються в різних позиціях. За даними про уточнені параме-

Таблиця 4. Багатогранники d-металів у структурах синтезованих сполук та вихідних оксидів

Фаза	Багатогранник	Міжатомні відстані, нм		Рисунок
CuO	Квадрат ¹ CuO ₄	Cu–4O	≈0,1955	—
RO	Октатдр RO ₆	R–6O	≈0,19	—
r - $YBa_2Cu_3O_7$	Квадрат CuO ₄ Тетраedr CuO ₄	Cu(1)–4O(1,4) Cu(2)–4O(2,3)	≈0,1903 0,1936	3, а
t - $YBa_2Cu_2RO_{6+\delta}$	Октаedr RO ₆	R–2O(1) R–4O(3)	0,1780 0,1939	3, б
$YBa_4R_3O_9$	Тетраedr CuO ₄ Октаedr RO ₆ Октаedr RO ₆	Cu–4O(2) R(1)–2O(1) R(1)–2O(4) R(1)–2O(3) R(2)–2O(2) R(2)–2O(3) R(2)–2O(4)	0,1944 0,1868 0,1975 0,2123 0,1843 0,1991 0,2139	3, в

¹ Координаційні багатогранники у вигляді квадратів у структурах дещо деформовані.

три ґраток та уточнені координатні параметри структур для цих сполук розраховані між-атомні відстані між центральним атомом багатогранника та атомами лігандів, якими є лише атоми кисню (табл. 4).

Слід зазначити, що дві синтезовані мультikomпонентні сполуки ітрію $t\text{-YBa}_2\text{Cu}_2\text{RO}_{6+\delta}$ та $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ є новими представниками ітрієвих керамік. Високоентропійний ефект при їх утворенні виявляється в тому, що умовна “високоентропійна” катіонна складова $R = \text{CuMgZnNiCo}$ займає в цих структурах лише положення з октаедричним оточенням з атомів кисню. А оскільки атоми d -металу (міді) у відомих модифікаціях високотемпературної ітрієвої кераміки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ характеризуються положеннями як з октаедричним, так і з тетраедричним оточенням з атомів кисню, то утворення повністю мультikomпонентної сполуки $\text{YBa}_2\text{R}_3\text{O}_{6+\delta}$ виявляється неможливим. Саме тому з використанням у складі шихти лише “високоентропійної” складової $R = \text{CuMgZnNiCo}$ було отримано кубічну мультikomпонентну сполуку $\text{YBa}_4\text{R}_3\text{O}_9$ із суто октаедричною координацією RO_6 усередненого атома d -металу.

У цілому, результати дослідження свідчать про ефективність використання “високоентропійної” складової шихти для створення нових однофазних матеріалів ВЕО за участю кисню.

Дослідження підтримано ґрантом Міністерства освіти і науки України для перспективного розвитку наукового напрямку “Математичні науки та природничі науки” у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. **6**, № 5. P. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
3. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 2014. **61**. P. 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
4. Rost C.M., Sacht E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* 2015. **6**. 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
5. Bérardan D., Franger S., Meena A., Dragoë N. Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *J. Mater. Chem. A* 2016. **4**. P. 9536–9541. <https://doi.org/10.1039/C6TA03249D>
6. Bérardan D., Franger S., Dragoë D., Meena A.K., Dragoë N. Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *Phys. Status Solidi (RRL)*. 2016. **10**. P. 328–333. <https://doi.org/10.1002/pssr.201600043>
7. Musicó B.L., Gilbert D., Ward T.Z., Page K., George E., Yan J., Mandrus D., Keppens V. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties. *APL Mater.* 2020. **8**. 040912. <https://doi.org/10.1063/5.0003149>
8. 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 Mater.* 2018. **142**. P. 116–120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
9. Sarkar A., Breitung B., Hahn H. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy. *Scripta Mater.* 2020. **187**. P. 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.019>
10. Dashevskiy M., Boshko O., Nakonechna O., Belyavina N. Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2017. **39**, № 4. P. 541–552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

Надійшло до редакції 19.10.2021

REFERENCES

1. Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H. & Chang, S.-Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.*, 6, No. 5, pp. 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Miracle, D. B. & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.*, 122, pp. 448-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
3. Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K. & Lu, Z. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.*, 61, pp. 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
4. Rost, C. M., Sacht, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., Hou, D., Jones, J. L., Curtarolo, S. & Maria, J.-P. (2015). Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.*, 6, 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
5. Bérardan, D., Franger, S., Meena, A. & Dragoe, N. (2016). Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *J. Mater. Chem. A*, 4, pp. 9536-9541. <https://doi.org/10.1039/C6TA03249D>
6. Bérardan, D., Franger, S., Dragoe, D., Meena, A. K. & Dragoe, N. (2016). Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *Phys. Status Solidi (RRL)*, 10, pp. 328-333. <https://doi.org/10.1002/pssr.201600043>
7. Musicó, B. L., Gilbert, D., Ward, T. Z., Page, K., George, E., Yan, J., Mandrus, D. & Keppens V. (2020). The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties. *APL Mater.* 8, 040912; <https://doi.org/10.1063/5.0003149>
8. Jiang, S., Hu, T., Gild, J., Zhou, N., Nie, J., Qin, M., Harrington, T., Vecchio, K. & Luo, J. (2018). A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Mater.*, 142, pp. 116-120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.08.040>
9. Sarkar, A., Breitung, B. & Hahn, H. (2020). High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy. *Scripta Mater.*, 187, pp. 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.019>
10. Dashevskiy, M., Boshko, O., Nakonechna, O. & Belyavina, N. (2017). Phase transformations in equiatomic Y–Cu powder mixture at mechanical milling. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 4, pp. 541-552. <https://doi.org/10.15407/mfint.39.04.0541>

Received 19.10.2021

M.P. Semen'ko, <https://orcid.org/0000-0001-5664-4647>

N.N. Belyavina, <https://orcid.org/0000-0001-7371-3608>

O.I. Nakonechna, <https://orcid.org/0000-0003-4205-5133>

A.M. Kuryliuk, <https://orcid.org/0000-0003-3886-8174>

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: les@univ.kiev.ua

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF MULTICOMPONENT CERAMICS $YBa_2CuR_2O_6$ AND $YBa_4R_3O_9$ ($R = Cu, Mg, Zn, Ni, Co$)

High entropy oxides $YBa_2CuR_2O_6$ and $YBa_4R_3O_9$ have been synthesized by the method of solid-phase synthesis from a charge, which contains such common counterparts as $BaCO_3$, Y_2O_3 and CuO along with the equimolar mixture of oxides CuO , MgO , ZnO , NiO and CoO (conditionally labelled as RO). Phase composition and crystal structure refinement of the products synthesized has been provided by X-ray powder diffraction. It has been shown that a well known rhombic compound r - $YBa_2Cu_3O_7$ with $a = 0.3834(2)$ nm, $b = 0.3888(2)$ nm, $c = 0.3888(2)$ nm is formed under the conditions of solid-phase synthesis carried out without the use of a multi-component mixture of oxides. While the use of RO oxide in the charge leads to the formation of phases related to the known structural types of t - $YBa_2Cu_3O_6$ and $YBa_4Cu_3O_9$, namely, the tetragonal phase $YBa_2CuR_2O_6$ with $a = 0.3877(2)$ nm, $c = 1.1632(7)$ nm and the cubic phase of $YBa_4R_3O_9$ with $a = 0.8228(2)$ nm. Analysis of the atom's location in the regular systems of points of structures of multicomponent phases $YBa_2CuR_2O_6$ and $YBa_4R_3O_9$ indicates that the conditional “high-entropy” cationic component $R = CuMgZnNiCo$ occupies only the position with an octahedral environment of oxygen atoms in these structures. Therefore, if there are positions with an octahedral RO_6 environment in the designed multicomponent oxide compounds, the use of “high-entropy” component of the charge $R = Cu, Mg, Zn, Ni, Co$ to create new single-phase high entropy oxide materials with oxygen is very effective.

Key words: high entropy oxide, yttrium ceramics, solid state synthesis, x-ray powder diffraction, crystal structure.