

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

Захаров Никита Сергеевич

**ФАЗОВЫЕ СОСТАВЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ
Fe-Pt И ИХ ТРАНСФОРМАЦИИ ПРИ НАГРЕВАНИИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

1.4.4 – физическая химия

Томск – 2023

Работа выполнена в Институте углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук»

**Научный
руководитель:**

Захаров Юрий Александрович

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией неорганических наноматериалов, Институт углехимии и химического материаловедения, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

**Официальные
оппоненты:**

Лернер Марат Израильевич

доктор технических наук, заведующий лабораторией физикохимии высокодисперсных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Саркисов Юрий Сергеевич

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры физики, химии и теоретической механики, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск

Защита диссертации состоится «25» декабря 2023 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: г. Томск, пр. Ленина 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.30
кандидат технических наук


Киргина Мария Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Биметаллические наносплавы и наполненные ими наноструктурированные нанокомпозиты находят всё более широкое применение в микро(нано)электронике, магнитотехнике, медицине, катализе, сельском хозяйстве и вместе с этим являются перспективными для создания на их основе новых функциональных материалов с заданными свойствами. Особый интерес представляют наноразмерные (НР) и наноструктурированные (НС) биметаллические системы (НБС) на основе переходных металлов (Fe, Co, Ni) в комбинации с металлами платиновой группы (Pt, Pd). Наибольшее внимание в обширном классе НР и НС систем привлекает НБС Fe-Pt в виде нанокристаллического (НК) тетрагонального интерметаллида (ИМ) FePt со структурой $L1_0$. Практико-ориентированный аспект связан с перспективами возможного применения её в электронных системах, основанных на теоретических оценках коэрцитивной силы, которая по разным данным достигает 7–9 Тл [1], что в сочетании с высокими значениями константы магнитной-оптической анизотропии (до 10^7 эрг/см³) и относительно высокой температурой перехода в суперпарамагнитное состояние, даст возможность создания на её основе среды хранения и записи магнитной информации со сверхвысокой плотностью (до единиц Тб/дюйм²) [2]; это будет революционным прорывом. Однако, достичь теоретических значений магнитных характеристик в настоящее время не удаётся. Причиной этого может быть недостаточная изученность фазовых составов и составов фаз исходной (синтезированной) НБС Fe-Pt, а также структурно-фазовых процессов, происходящих при её нагревании, необходимых для формирования целевого ИМ со структурой $L1_0$. Наряду с этим, НБС Fe-Pt является одной из наиболее удобных и информативных для рассмотрения важнейшего вопроса физико-химии НБС – изучения и обобщения специфики фазовых составов и составов фаз в т.ч. особенностей формирования фаз ИМ – так как её фазовая диаграмма (ФД) содержит практически все состояния, свойственные двойным металлическим системам: ограниченные твёрдые растворы (ТР), ИМ различных составов и области двухфазности [3].

В литературе отмечается, что при синтезе НС системы Fe-Pt разными методами обнаруживаются несовпадения наблюдаемых фазовых составов с задаваемыми ФД [4], однако, причины этих особенностей и схемы фазовых трансформаций при нагревании, приводящие к сближению диаграмм фазовых состояний НС системы Fe-Pt и ФД в равновесном состоянии в опубликованных работах не обсуждаются и рассматриваются в настоящей работе впервые.

Степень разработанности темы исследования. По причине высокого интереса к НБС Fe-Pt, в настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных исследованию, в первую очередь, её магнитных характеристик. Морфология же (структурная блочность, габитус частиц), фазовые состояния и составы фаз как в исходной (синтезированной) системе, так и в процессе её нагревания практически не изучены. Не обнаруженными, в частности, являлись дифракционно невидимые фазы (ДНФ) и их роль в фазовых трансформациях при нагревании НБС различного состава. Настоящая работа направлена на ликвидацию этих вопросов.

Целью работы является изучение морфологии наночастиц, фазовых составов, составов фаз и их трансформаций при нагревании наноструктурированной системы Fe-Pt; установление и анализ особенностей фазовых состояний по сравнению с фазовой диаграммой системы.

Задачи исследования

1. Установить оптимальные условия получения рентгенографически чистой (свободной от оксидно-гидроксидных примесей) НБС Fe-Pt, синтезированной методом

совместного восстановления гидразин-гидратом смесей водных растворов прекурсоров.

2. Изучить фазовые составы и составы фаз в синтезированной НБС Fe-Pt с различным соотношением Fe:Pt и исследовать морфологию частиц.

3. Выяснить схему образования ТР Fe-Pt при получении НБС Fe-Pt.

4. Установить схемы фазовых трансформаций, происходящих при нагревании НБС Fe-Pt различного состава (соотношения компонентов), присутствие и природу в синтезированной НБС рентгendifракционно невидимой фазы (фаз) и роль её (их) в фазовых трансформациях, а также показать отсутствие при этом поверхностных Red-Ox процессов.

Научная новизна:

1. Установлены условия синтеза рентгенографически чистой НБС Fe-Pt методом совместного восстановления смесей водных растворов прекурсоров (FeSO_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) гидразин-гидратом, впервые установлено существование при этом верхнего предела растворимости при синтезе (ВПРС) Fe в Pt (11.4 ± 0.7 ат. % Fe), с формированием в области $C_{\text{Fe}} < \text{ВПРС}$ ГЦК ТР, и наногетерогенный характер НК ТР (образование «Pt-ядра»).

2. Впервые методами РФА, МУРР, ПЭМ (в т. ч. SAED) показано, что при общем содержании Fe в НБС, превышающем верхний предел растворимости его в Pt, помимо единственной рентгendifракционно регистрируемой фазы твёрдого раствора формируется ДНФ (первого типа) с размером частиц в области ≈ 2 нм и содержанием Fe выше ВПРС.

3. Впервые предложена основанная на полученных экспериментальных результатах, схема формирования НК ГЦК ТР при совместном восстановлении металлических прекурсоров с высокой разницей ОВП, с образованием твёрдых растворов переменного состава и «Pt-ядра».

4. Впервые разработана обоснованная экспериментальными результатами, схема фазовых трансформаций, протекающих при нагревании НБС Fe-Pt с $C_{\text{Fe}} < \text{ВПРС}$ в области 130–600 °С, с расслоением рентгendifракционно регистрируемого ГЦК ТР на богатый платиной ТР и ДНФ (второго типа), обогащённую железом.

5. Впервые предложены основанные на полученных результатах схемы фазовых трансформаций, протекающих при нагревании НБС Fe-Pt с C_{Fe} 20–75 ат. %, включающие твёрдофазные реакции с участием дифракционно регистрируемых наноразмерных фаз, относительно богатых Pt ($A1$, $L1_2$) и ДНФ, относительно богатых Fe ($L1_2$, $L1_0$) и собственно фазовые превращения, с образованием фаз ИМ.

Теоретическая значимость работы. Результаты диссертационного исследования обобщают и расширяют знания в области материаловедения биметаллических наноструктурированных систем в части морфологии частиц, особенностей структурно-фазовых свойств и специфики фазовых трансформаций, протекающих при их нагревании. Проведённые исследования раскрывают особенности фазовых составов, составов фаз и фазовых трансформаций при нагревании НБС Fe-Pt, в том числе с формированием упорядоченных ИМ.

Практическая значимость работы. Установлены условия получения рентгенографически чистой НБС Fe-Pt методом совместно восстановления водных растворов прекурсоров щелочным раствором гидразин-гидрата. Определена природа процессов, предложена экспериментально обоснованная схема формирования при нагревании системы высокомагнитной фазы ИМ $L1_0$. Разработана методика определения фазового состава и состава фаз образцов как исходных, так и

формирующихся при нагревании в режиме *in situ*.

Методология и методы исследования. В работе использован комплексный подход к исследованию НБС Fe-Pt, включающий разработку методики синтеза рентгенографически чистых образцов при варьировании условий и комплекс взаимодействующих физико-химических методов исследования – рентгенодифракционный (в т. ч. при нагревании в режиме *in situ*) и рентгенофлуоресцентный анализы (РФЛА), сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ОЭС ИСП), электронный парамагнитный резонанс, малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), дифференциальный термический анализ с масс-спектрометрией выделяющихся веществ и анализ удельной поверхности методом БЭТ, а также теоретические расчёты стабильности нанокластеров методом молекулярной динамики и инверсионная вольтамперометрия, осаждённых тонких плёнок Fe-Pt (последние два метода совместно с к.х.н. Ивановой Н.В. и Лобановым А.А., к.х.н. Якубиком Д.Г. и Садыковой Л.Р.).

Положения, выносимые на защиту.

1. Условия получения рентгенографически чистой наноструктурированной системы Fe-Pt методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров (FeSO_4 и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) щелочным раствором гидразин-гидрата – температура реакционной среды 90 °С, скорость введения восстановителя 10 мл/с при объёме реакционной смеси 100 мл, 60-ти кратный избыток восстановителя относительно стехиометрического количества, предельное содержание Fe не более 70 ат. %.

2. Образование при синтезе в качестве единственной рентгендифракционно регистрируемой фазы ГЦК-твёрдого раствора с верхним (при синтезе) пределом растворимости Fe в Pt (11.4 ± 0.7 ат. %); формирование при превышении содержания железа в системе установленного предела, наряду с ГЦК-твёрдым раствором дифракционно невидимой фазы, (первого типа), обогащённой железом, и экспериментальное подтверждение этого (ПЭМ ВР, МУРР, сорбометрия).

3. Схема формирования нанокристаллов твёрдого раствора Fe-Pt, протекающего за счёт совместного восстановления ионов Fe^{2+} и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ на поверхности образовавшихся опережающе Pt-кластеров в результате сближения их ОВП.

4. Фазовая трансформация при нагревании в области 130–600 °С рентгендифракционно регистрируемого ГЦК-твёрдого раствора с содержанием Fe ниже установленного предела растворимости – распад на также регистрируемый твёрдый раствор, обогащённый Pt, и дифракционно невидимую фазу (второго типа), обогащённую Fe, – как следствие диффузии Fe к поверхности нанокристаллов ГЦК-твёрдого раствора.

5. Схемы фазовых трансформаций, протекающих в наноструктурированной системе Fe-Pt с содержанием Fe 20–75 ат. %, включающие твердофазные реакции с участием обнаруженных наноразмерных фаз, относительно богатых Pt ($A1$, $L1_2$), и дифракционно невидимые фазы, относительно богатые Fe ($L1_2$, $L1_0$), состав которых оценен из РФА–результатов, и собственно фазовые превращения, с образованием регистрируемых фаз ИМ, природа которых ($L1_2$, $L1_0$) зависит от соотношений Fe:Pt при синтезе.

Степень достоверности исследования. Достоверность полученных результатов основывается на сопоставлении данных, полученных разными методами на современном высокоточном оборудовании, их интерпретации с использованием компьютерного моделирования и теоретических расчётов с последующим сравнением с известной в литературе информацией по теме диссертации.

Апробация работы. Результаты работы представлены на XVII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва 2020 г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Природа. Общество. Человек» (Дубна 2020 г.); на Всероссийской междисциплинарной научной конференции «Познание и деятельность: от прошлого к настоящему» (Омск 2020 г.); на Международной конференции «Проблемы и перспективы современной научной мысли в России и за рубежом» (Кемерово 2019 г.); на Международной конференции «Фундаментальные и прикладные науки в развитии общества и технологий в странах СНГ» (Кемерово 2019 г.); на Международном российско-казахстанском симпозиуме «Углеродная химия и экология Кузбасса» (Кемерово 2020, 2021 г.); на Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности» (Москва 2021 г.); на Всероссийской научно-практической конференции «Технологическое предпринимательство, коммерциализация результатов интеллектуальной деятельности и трансфер технологий» (Пермь 2021 г.); на XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Образование, наука, инновации: вклад молодых исследователей» (Кемерово 2022 г.); на Инновационном конвенте «Образование, наука, инновации» (Кемерово 2022, 2023 г.); на Ежегодной конференции молодых учёных ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие – 2022» (Кемерово 2022 г.); на международной конференции «Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials» (Новосибирск 2022 г.); открытой школы – конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2022» (Уфа 2022); на «The 8th Asian Symposium on Advanced Materials» (Новосибирск 2023).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН в рамках реализации гранта РНФ №23-13-00356 «Биметаллические наноструктурированные системы Fe(Co,Ni)-Pt(Pd) и наполненные ими углеродматричные композиты для создания новых полифункциональных материалов» и государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН №121031500211-9.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 22 работы, из них 8, в журналах, индексируемых в WoS/Scopus и 14 материалов и тезисов докладов, на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора включает в себя участие в постановке цели и задач исследования, анализ публикаций по теме исследования, синтез НБС Fe-Pt различного состава, написания всех разделов диссертации, а также проведение экспериментов (в некоторых случаях принятие участия) по исследованию физико-химических характеристик образцов, обсуждение и представление результатов в виде публикаций (тезисы, статьи), выступления на конференциях по теме диссертационного исследования.

Объём и структура работы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, четырёх глав, заключения и списка литературы, состоящего из 146 наименований. Работа включает в себя 48 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** работы обоснована актуальность исследования, продемонстрирована степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования. Сформулированы положения, выносимые на защиту и степень достоверности результатов. Приведены количество публикаций по теме исследования,

объём и структура диссертации, а также изложен личный вклад автора.

В **первой главе** работы представлен литературный обзор, включающий описание основных методов синтеза НБС Fe-Pt, известных на сегодняшний день данных о фазовых трансформациях в ней под действием нагревания. Обоснован выбор прекурсоров металлов и используемый способ синтеза НБС Fe-Pt.

Во **второй главе** диссертации подробно изложена методика синтеза НБС Fe-Pt при варьировании различных условий (тип восстановителя и вносимое количество, температура, pH реакционной среды, время проведения реакции, воздействие ультразвукового излучения). Описаны использованные методы исследования физико-химических характеристик полученной НБС Fe-Pt. Химический (элементный) состав объектов исследовали методом ОЭС ИСП на спектрометре iCAP-6500 DUO (США), с последующими сопоставлениями результатов, полученных методом РФЛА на СЭМ JEOL JSM – 6390 LV (Япония) при помощи энергодисперсионного анализатора JED 2300 (Япония), а также на рентгеновском дифрактометре Дифрей 401к (Россия) оснащённым энергодисперсионным детектором AMPTEK (США).

РФА образцов проводили на порошковых рентгеновских дифрактометрах Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия), ДРОН-8 (Россия), Дифрей 401к (Россия). Использовали излучение как от железного, так и медного анодов, с применением Ni-фильтров (Bruker D8 ADVANCE A25, Дифрей 401к) на вторичном пучке и систем параболических зеркал (ДРОН-8) на первичном пучке. Измерения проводили в интервале углов 2θ 15–140°, с шагом сканирования от 0.02–0.05 ° 2 θ . Сбор данных и обработку рентгенограмм выполняли с использованием пакета программ Diffra.Suite Eva (V3.1), LIPRAS. Положение рефлексов определяли при моделировании дифракционных профилей с учётом разложения α -дублета, с аппроксимацией их функцией Пирсон VII. Определение состава металлических фаз проводили с применением базы данных ICDD PDF-2, по имеющимся в ней сведениям о составах фаз и ПКР их. Оценку состава фаз НБС Fe-Pt выполняли по установленной эмпирической зависимости описанной полиномом 2-ой степени между составом (содержанием платины (X_{Pt})) и средним объёмом, приходящимся на 1 атом металла (V_{at} , Å³).

$$X_{Pt} = 0.03399V_{at}^2 - 0.6068V_{at} + 2.411 \quad (1)$$

Исследование фазовых трансформаций в циклах «нагревание-охлаждение» в области 30–800°C проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 в режиме *in situ* в высоком вакууме (до 10⁻⁸ мбар) в высокотемпературной камере «Anton Paar» НТК 1200N (Австрия). Коэффициенты термического расширения (КТР), необходимые для приведения ПКР к комнатной температуре при последующем расчёте составов НБС согласно (1), определялся при охлаждении образцов.

ПЭМ-микрофотографии (в т.ч. SAED-изображения от участка 1x1 мкм) получали на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 (Япония). Термогравиметрия НБС Fe-Pt, совмещённая с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов, была выполнена на термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 (Германия), включающим синхронный термический анализатор Netzsch STA 409 PG Luxx (Германия) и квадрупольную масс-спектрометрическую приставку QMS 403C Aeolos (Германия) для качественной оценки выделяющихся продуктов при нагревании (ДМС-анализ). Кривые МУРП получали на малоугловом дифрактометре КРМ-1 (Россия). Оценку удельной поверхности по адсорбционным данным (низкотемпературная сорбция азота) проводили на приборе ASAP 2020 Micromeritics (США). Электрохимический анализ электроосажденных тонких плёнок Fe-Pt проводили с применением потенциостата/гальваностата Versastat 3 (США). Расчёт стабильности кластеров Fe-Pt был выполнен методом молекулярной динамики в программе

LAMMPS.

В **третьей** главе диссертации представлены результаты исследования НБС Fe-Pt в области составов, богатых платиной. Для этого были синтезированы две серии образцов с применением в качестве восстановителя щелочного раствора гидразин-гидрата (ГГ) (первая серия) и водного раствора тетрагидридобората натрия (ТГБН) (вторая серия). Закладываемые отношения Fe:Pt и основные параметры синтеза приведены в *таблице 1*.

Таблица 1 – Основные параметры синтеза и маркировка образцов НБС Fe-Pt

Маркировка образца	Восстановитель	Закладываемое отношение Fe:Pt, ат. %	Температура реакционной среды, °C	Скорость введения восстановителя, мл/с	Примечание
I.1	$N_2H_4 \cdot H_2O$ (pH≈13)	25:75	80	0.5	30-и кратный избыток восстановителя и щелочи, при медленной скорости введения и времени восстановления 3 мин
I.2	$N_2H_4 \cdot H_2O$ (pH≈13)	5:95	95	10	двукратное увеличение (относительно I.1) количества щелочи и восстановителя, при быстрой скорости введения и времени восстановления 3 мин
I.3		10:90	95	10	
I.4		16:84	95	10	
I.5		19:81	95	10	
I.6		24:76	95	10	
II.1	$NaBH_4$	25:75	10	0.5	образец в виде порошка, ПАВ-тарtrat K-Na
II.2		25:75	10	0.5	образец в виде золя, при синтезе применяли ультразвуковое излучение (500 Вт, 48 кГц), ПАВ-тарtrat K-Na

Методом ОЭС ИСП был установлен элементный состав полученных образцов

Таблица 2– Результаты элементного анализа

Маркировка образца	Закладываемое соотношение Fe:Pt, ат. %	Установленное соотношение Fe:Pt, ат. %
I.1	25:75	7:93
I.2	5:95	5:95
I.3	10:90	13:87
I.4	16:84	15:85
I.5	19:81	22:78
*I.6	24:76	28:72
II.1	25:75	12:84
II.2	25:75	12:88

* – образец синтезирован для уточнения верхней границы растворимости (ВГР) Fe в Pt при синтезе

быстрой скорости его введения в реакционную среду (10 мл/с) и температуре не менее 95 °C (в случае применения ГГ).

Фаза ГЦК–твёрдого раствора

На рентгенограммах всех полученных образцов (пример, *рис. 1*) в качестве единственной фиксируется фаза ГЦК ТР Fe-Pt со структурой A1. ПКР всех образцов сгруппированы в узком интервале

(табл. 2). Далее по тексту автореферата при характеристике образцов будет использована запись вида: *маркировка образца – Fe-Pt – установленное анализом соотношение (Fe:Pt), выраженное в ат. %*.

При анализе полученных результатов было определено, что для синтеза НБС Fe-Pt необходимо использовать не менее 60-ти кратный избыток восстановителя, при

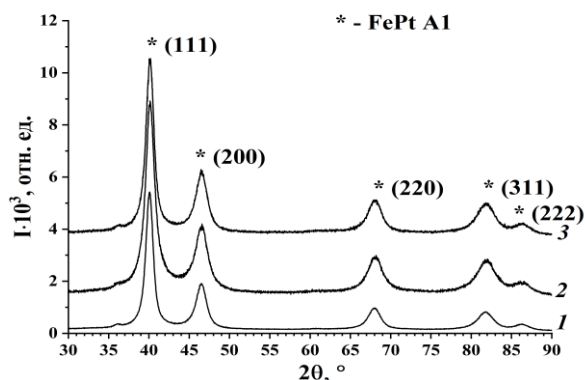


Рис. 1. Рентгенограмма образцов I.2– Fe-Pt (5:95) (1), I.1–FePt (7:93) (2), I.6–FePt (28:72), зарегистрированы на излучении медного анода

значений 3.890–3.909 Å (табл. 3). Расчёт C_{Fe} по выражению (1) показывает, что при синтезе образцов выбранным методом происходит образование ТР, богатого Pt, с верхней границей растворимости (ВГР) Fe в Pt $11.4 \pm 0.7 \%$ (рис. 2).

Сопоставление результатов РСА и ОЭС ИСП указывает на то, что в области составов с C_{Fe} выше установленной ВГР (табл. 2 и рис. 2) помимо дифракционно регистрируемой фазы (ДРФ) ТР происходит формирование ДНФ первого типа (далее по тексту ДНФ I) обогащённого Fe.

Таблица 3 – ПКР, содержание Fe в ГЦК-фазе ТР, общее содержание железа в образцах и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР)

Маркировка образца	Отношение Fe:Pt, определяемое методом ОЭС ИСП, ат. %	ПКР, Å	Содержание Fe в ТР, ат. % (РФА)	Размер ОКР, нм
I.1	7:93	3.906 ± 0.002	8.2 ± 0.6	9
I.2	5:95	3.907 ± 0.001	8.2 ± 0.2	8
I.3	13:87	3.909 ± 0.001	7.0 ± 0.6	9
I.4	15:85	3.903 ± 0.002	9.7 ± 0.7	8
I.5	22:78	3.897 ± 0.001	12.1 ± 0.3	7
I.6	28:72	3.897 ± 0.001	12.6 ± 0.2	9
II.1	12:88	3.890 ± 0.003	10.5 ± 0.3	9

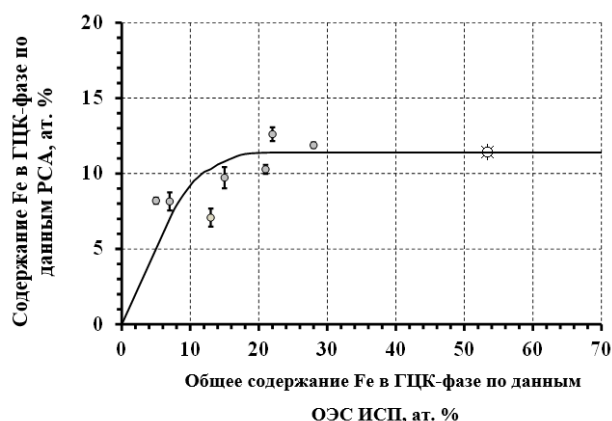


Рис. 2. зависимость содержания Fe в ГЦК-фазе (данные РСА) от общего содержания Fe в образцах (данные ОЭС ИСП); * – состав подробно изучен в главе 4 и приведен на рисунке для уточнения положения ВГР

образца указывает на то, что НК в нём сложены из структурных блоков и их форма существенно отличается от образцов первой серии. Таким образом, природа используемого восстановителя оказывает влияние не только на размер получаемых НК, но и на их габитус.

Оцененные методом ПЭМ размеры НК (3–6 нм) (рис. 3 д) практически соответствуют фракциям неоднородностей, фиксируемым методом МУРР (6–10 нм) (рис. 3 г) и оценкам ОКР (7–9 нм) (таблица 3). Сопоставление данных, полученных методами ПЭМ и МУРР указывает на то, что НК Fe-Pt формируют агрегаты размерами от 30 до 150 нм, которые сложены в агломераты субмикронных размеров.

Помимо описанных выше кристаллитов, агрегатов и агломератов на ПЭМ ВР снимках (рис. 3 б, в) фиксируется фракция НК с размерами 1–3 нм, для части из них заметна полосчатая структура, которая свидетельствует о их кристалличности. Размеры таких

SAED-изображения образцов также указывают на образование ГЦК-решётки в образцах и отсутствие оксидно-гидроксидных фаз (например, рис. 3 а). Анализ ПЭМ-микрофотографий образцов, полученных с использованием ГТ (например, рис. 3 б, в) указывает на то, что текстура НК представлена в

виде параллельных полос, которые естественно отнести к проекции атомных рядов на грани НК. Измерения расстояний между атомными рядами (РМАР) позволили выявить в качестве доминирующих 2.4 ± 0.1 Å, что при сопоставлении с данными РСА показывает соответствие РМАР [110] в плоскости (111). Таким образом, развитой гранью НК является (111).

В образце же II.1–Fe-Pt (12:88) наиболее часто встречающимся РМАР является 2.69 ± 0.03 Å (например, рис. 3 е), что соответствует расстоянию между атомными рядами [110], в плоскости (100) ГЦК-решётки. Анализ всего массива ПЭМ-микрофотографий

частиц соответствуют группе неоднородностей от 2 до 5 нм, фиксируемых методом МУРР, а значения РМАР (2.40–2.42 Å) практически аналогичны значениям, фиксируемым в НК основной фракции. Это говорит о том, что они являются низкоразмерной фракцией кристаллитов ГЦК ТР с наиболее развитой гранью (111). Часть же наблюдаемых на ПЭМ ВР – микрофотографиях наночастиц не имеет полосчатой структуры и, по-видимому, являются частицами ДНФ I.

Комплексом физико-химических методов было установлено сложное строение

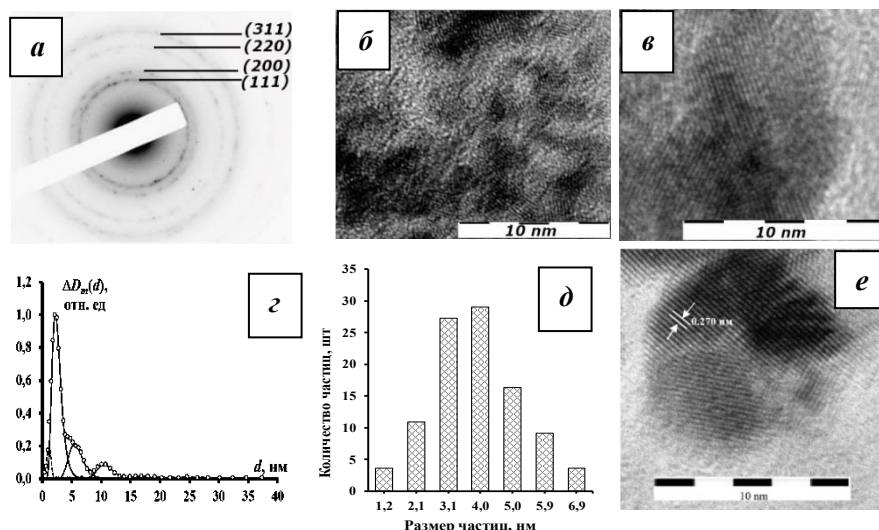


Рис. 3. SAED-изображения образца I.4-Fe-Pt (15:85) (а); ПЭМ-микрофотографии образца I.3-Fe-Pt (13:87) (б, в); массовая функция распределения частиц (неоднородностей) по размерам для образца I.1-Fe-Pt (7:93) (г) кривая распределения частиц по размерам (О) и её разложение на логорифмически-нормальные моды для образца I.1-Fe-Pt (7:93) (д);

также наблюдаемый характер температурно-временных изменений ПКР в области ниже 390 °C (рис. 5) – незначительное, наблюдаемое после скачкообразного увеличения возрастание в ДРФ содержания Pt, которое мы связываем с «растворением» в НК внутренних (глубинных) субнанообластей, обогащённых Pt («Pt-ядро») и гомогенизацией при нагревании составов НК.

Об этом также свидетельствуют и фиксируемые завышения в синтезированных образцах относительно экстраполируемых к началу координат значений C_{Fe} ,

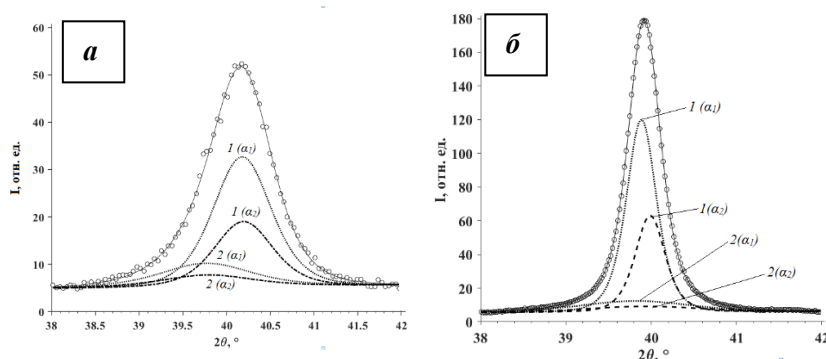


Рис. 4. Разложение рефлекса (111) на две функции Пирсон VII (1), (2) с учётом дублетности α_1 , α_2 рентгеновского излучения (образец I.2-Fe-Pt (5:95)); зарегистрировано при 30 (а) и 390 (б) °C (рефлексы зарегистрированы на излучении медного анода)

НК Fe-Pt – их наногетерогенность ввиду наличия внутренних субнанообластей, богатых Pt, названных нами «Pt-ядром». Данный вывод следует в первую очередь из итогов разложения рефлекса основного (111) (рис. 4). Было установлено, что рефлексы не описываются моделью, монофазности НК.

Удовлетворительная аппроксимация рефлексов достигается лишь при введении представления о двухфазности.

Подтверждением наличия «Pt-ядра» является температурах гомогенизации составов НК. Более вероятной причиной этих нетривиальных эффектов (непостоянство составов НК, наличие Pt-ядра) является специфика

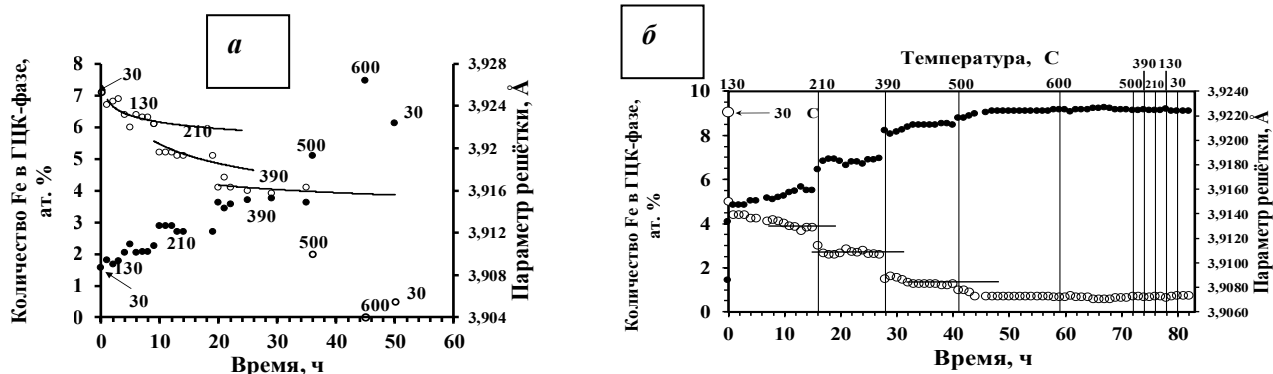


Рис. 5. Температурно-временная зависимость ПКР (с учётом коэффициента термического расширения КТР) и содержания Fe в ГЦК-фазе на примере образца I.3 – Fe-Pt (13:87) (а); I.4–Fe-Pt (15:85) (б) (○– количество Fe в ГЦК-фазе, ●–параметр решётки)

формирования НК биметаллов в Red-Ox процессах при существенных различиях ОВП прекурсоров. Она заключается в существенном уменьшении ОВП при формировании из атомов зародышей (кластеров) металлов до размеров, зависящих от ряда факторов, с дальнейшим сохранением этих значений ОВП в некоторой размерной области наночастиц. Этот эффект известен и использован в научной фотографии при обсуждении формирования центров скрытого изображения (Ag-кластеры) и вуалирования изображения [5].

В нашем случае существенно более активное (опережающее) восстановление Pt приводит к сокращению различия ОВП укрупняющихся на ранних этапах синтеза Pt-кластеров и менее благородных Fe-атомов, последующему совместному вследствие этого восстановлению компонентов и формированию в итоге НК ТР, богатых платиной. Переменность состава НК ТР может быть связана с образованием НК в результате совместного восстановления $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и Fe^{2+} также и на поверхности Pt-ядер, близких по размеру к ядрам с предельным значением ОВП, т.е. в состоянии формирования ТР с меньшим содержанием Fe (рис. 6).

В серии экспериментов было показано, что электрохимическое восстановление из смеси растворов прекурсоров, аналогичных по составу используемым при синтезе НС Fe-Pt, в присутствии заранее сформированных на электроде НЧ Pt приводит к формированию ТР и даже интерметаллида при содержании Fe^{2+} в растворе $\approx 30\%$. В то же время при электровосстановлении тех же прекурсоров на катоде, не содержащем предварительно сформированных Pt-кластеров, практически чисто Pt-фаза формируется

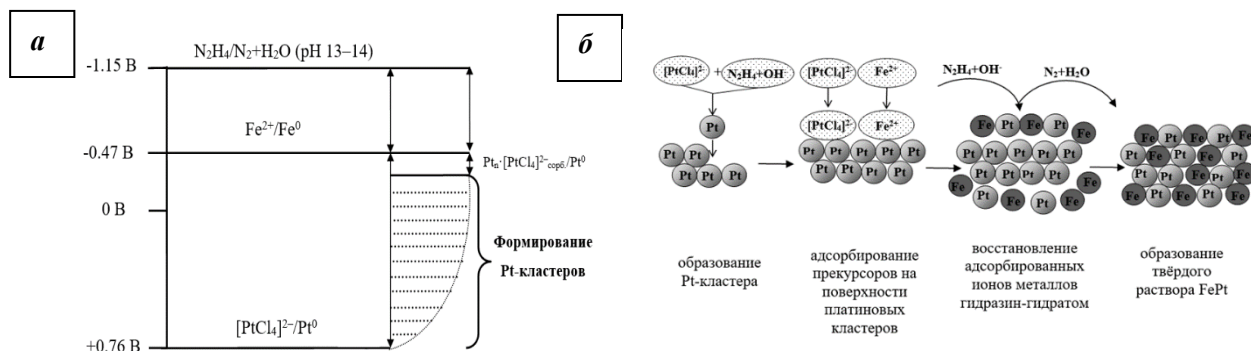
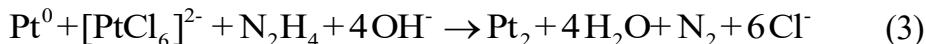
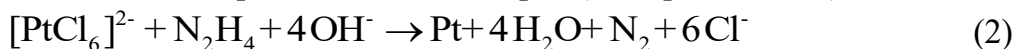


Рис. 6. (а) модельная схема уменьшения разницы ОВП между прекурсорами металлов (Pt_n – кластеры Pt, $\text{Pt}_n \cdot [\text{PtCl}_4]^{2-}$ – сорбированные ионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ на поверхности Pt-кластеров); (б) схема процесса восстановления прекурсоров металлов на поверхности платиновых кластеров

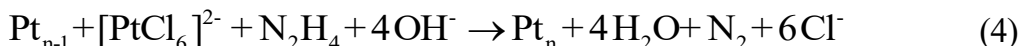
даже при мольных отношениях в электролите $\text{Fe}^{2+}/[\text{PtCl}_4]^{2-}$ до 300–350.

Согласно изложенному выше, схему процессов образования ТР, богатого Pt, можно представить следующим образом:

I. Образование Pt-кластеров (быстрая стадия):



.....

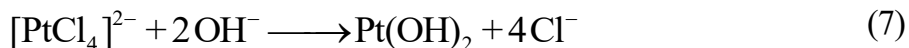


По реакции типа (4) на завершающих этапах формирования Pt-кластеров возможно также восстановление Fe^{2+} и захват их в незначительных количествах.

II. Вероятное протекание в качестве промежуточных реакций:

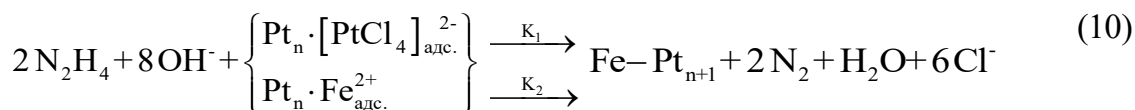
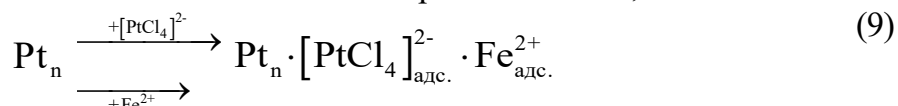


При проведении процесса в щелочной среде:



Осуществление реакций (5–8) зависит от значений произведений растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{OH})_2$ и констант нестойкости $[\text{PtCl}_x]^{2-}$, а также от соотношения скоростей их и стадий восстановления компонентов (9, 10).

III. Адсорбция ионов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, Fe^{2+} на поверхности Pt-кластеров и их последовательное восстановление с образованием ТР, богатого Pt:



где K_1 и K_2 – эффективные константы скоростей реакций восстановления.

Данные о высокой устойчивости $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, низких скоростях процесса «перелигандирования» (7), свидетельствующие об электрохимическом восстановлению Pt именно из комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, позволяют считать процессы (5) реализующиеся, а (7–8) маловероятными.

Относящиеся к числу основных полученных в работе экспериментальные результаты о практическом соответствии в области C_{Fe} ниже ВГР составов ТР соотношениям компонентов в растворах прекурсоров (табл. 2, рис. 2) подтверждают это, а также позволяют считать нереализуемыми в наших условиях процессы (7, 8) – в связи с высоким различием растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Pt}(\text{OH})_2$ и в целом их низкими значениями (произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – $8 \cdot 10^{-16}$ и $\text{Pt}(\text{OH})_2$ – $1 \cdot 10^{-35}$). Полученные результаты позволяют также считать схемы электрохимического и химического восстановления Fe^{2+} неэквивалентными и ввести стадию сорбции их на сформированных Pt-кластерах, без существенного изменения при этом ОВП кластера, что сближает ОВП $\text{Fe}_{\text{адс.}}^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]_{\text{адс.}}^{2-}$ и

поэтому – скорости их восстановления.

Из изложенного следует, что при последовательном протекании процесса (9), параллельном характере процесса восстановления (10) и его лимитирующей роли соотношение $K_1/K_2 \approx 1$

Фазовые трансформации при нагревании

Выявленные особенности НБС Fe-Pt в области составов, богатых Pt (существование ВГР, ДНФ I, и «платинового ядра») стимулировали детальное рассмотрение фазовых трансформаций, происходящих при их нагревании. Для этого была проведена серия высокотемпературных исследований методом РСА в режиме *in situ* в высоком вакууме. Нагревание проводили «ступенчато», при тщательной регистрации рефлекса (111) и наиболее чувствительных к изменению состава образцов рефлексов (311) и (222) (например, рис. 7).

Итоги расчётов ПКР, на основании этого – составов ГЦК ТР при длительном термостатировании (от 20 до 90 часов) приведены на рис. 5. Видно, что в области $T \approx 390^\circ\text{C}$ при быстром ступенчатом повышении температуры до 130°C и далее до 210°C , 390°C и выше наблюдается уже отмеченный выше процесс скачкообразного увеличения ПКР, который в процессе термостатирования в течение первых 1–2 часов остаётся практически постоянным далее слабо возрастает, с выходом на стационарные значения.

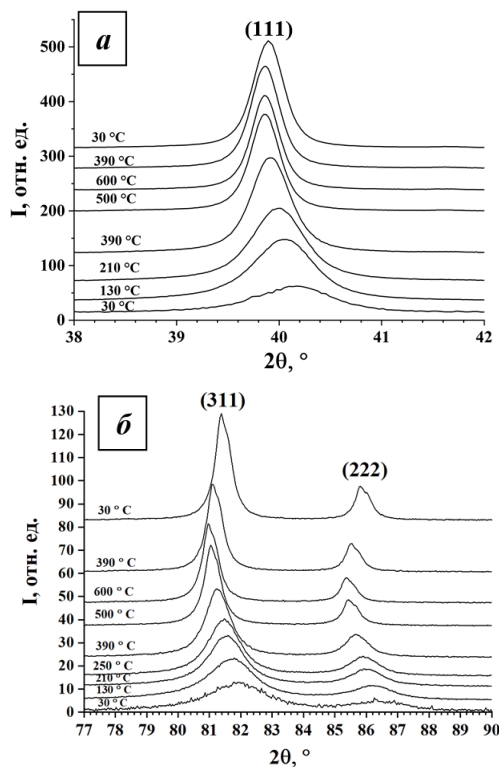


Рис. 7. Трансформация рефлекса (111) (а) и рефлексов (311), (222) (б) при нагревании образца I.2–Fe-Pt (5:95)

Наблюдаемые в экспериментах температурные зависимости составов образцов с $C_{Fe} < C_{ВГР}$ приведены на рис. 9 и совмещены с известной ФД Fe-Pt, а также с результатами теоретических расчётов. Таким образом, полученная кривая (3) на рис. 8 представляет собой температурную зависимость реализуемой при синтезе и прогреве области существования ДРФ ТР Fe-Pt.

Было отмечено, что при 390°C (стрелка на рис. 8) в отличие от более низких температур наблюдается реализуемое в течение ≈ 10 ч прогрева возрастание содержания Pt в фазе ГЦК ТР) т.е. по сути, инерционность перехода системы в равновесное (близкое к равновесному) состояние. Наиболее вероятное объяснение полученных нетривиальных результатов (высокие скорости процессов при относительно низких температурах, нетипичная форма кривой (3) на рис. 8) – трансформация системы из монофазного состояния А1 (без учёта «платинового ядра» и некоторой доли ТР, обогащённого Pt) в двухфазное. При этом формирующаяся при нагревании (вторая) фаза является рентгенодифракционно не наблюдаемой (ДНФ II), температурная зависимость её состава

неизвестна, а изображённая на рис. 8 линия (4) приведена условно. Реализация этого процесса возможна лишь в условиях наноразмерности объектов (область размеров 3–10 нм согласно оценкам ОКР, данным ПЭМ ВР и МУРР) и по-видимому осуществляется посредством диффузии компонентов из НК ТР с образованием ДНФ II с большим содержанием в ней Fe и природой отличающейся от ДНФ I. Описанный процесс возможно

выразить схемой (11).

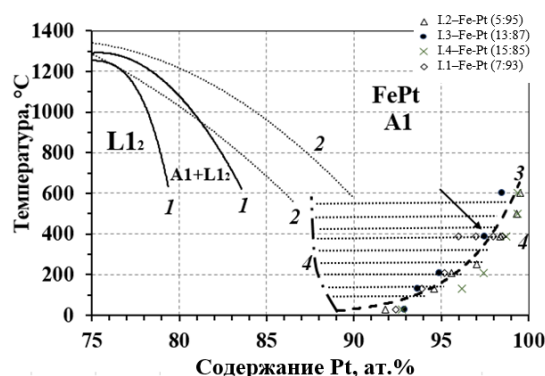
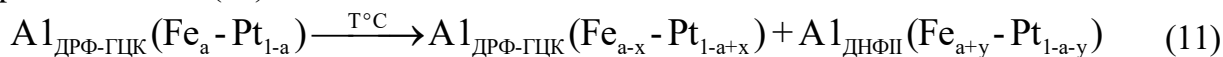


Рис. 8. Фрагмент фазовой диаграммы Fe-Pt в богатой платиной области: (1), (2) – теоретический расчёт [6], (3) – установленная в диссертации граница ГКЦ ТР Fe-Pt, (4) – условная граница двухфазной области

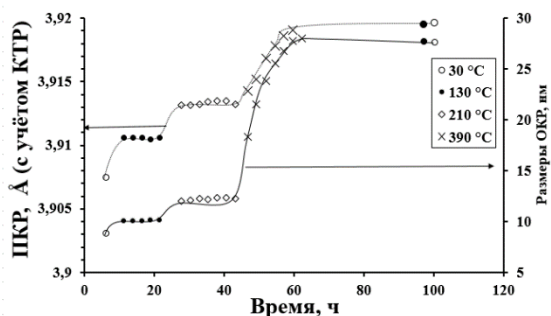


Рис. 9. Температурно-временная зависимость размеров ОКР и ПКР в образце I.1-Fe-Pt (7:93)

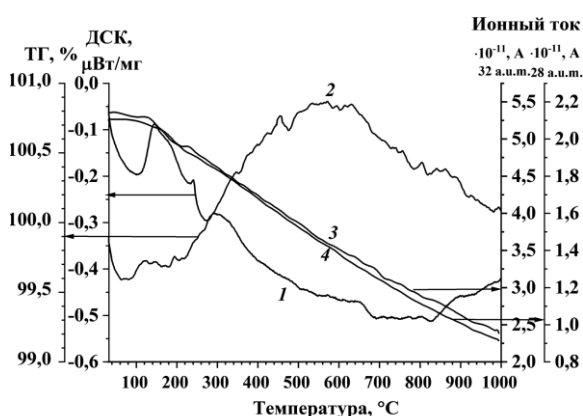


Рис. 10. ДМС-кривые: ДСК-кривая (1) и ионные токи, полученные при записи масс-спектров выделяющихся продуктов при нагревании – O₂ (3), N₂ (4) для образца I.3-Fe-Pt (13:87)

Оценка времени диффузии атомов Fe, Pt длине, соответствующей максимальному расстоянию от центра частицы до поверхности (единицы нанометров согласно ПЭМ ВР), составляет не более 1–2 часов, которое отвечает временам выхода ПКР на практически постоянные на первом этапе значения при прогреве в области $T \approx 390^{\circ}C$ (рис. 8). В этой области температур согласно результатам, представленным на рис. 9 размеры кристаллов ГКЦ ТР практически не меняются. Возрастание, их, судя по наблюдаемому уширению дифракционных рефлексов, при $390^{\circ}C$, наблюдается симбатно с проявлением инерционности процесса увеличения ПКР (уменьшения C_{Fe} в ГКЦ ТР), что соответствует предложенной модели фазовой трансформации (11).

Ввиду нетривиальности описанных результатов и предложенной модели низкотемпературной фазовой трансформации, была выполнена серия ДМС-экспериментов для обнаружения возможных процессов окисления Fe при нагревании (высокий вакуум) (например, рис. 10) в условиях низкого содержания в продувочном газе (Ar ос. Ч.) O₂ (не более 0.0002 об. %), так и в более жёстких условиях (10 об. % O₂), как возможной альтернативе предложенной модели. Анализ ДМС-кривых указывает на отсутствие возможных процессов окисления Fe – возрастание массы образцов. Необходимо отметить общий эндотермический характер ДСК-кривой, который не соответствует известной экзотермике окисления Fe, отсутствие поглощения O₂ на окисление. Эти аргументы являются весомыми в пользу невозможности протекания в условиях наших экспериментов процессов окисления Fe; наблюдаемые на рис. 10 зависимости связаны с трансформациями, описываемыми схемой (11).

Рентгенодифракционно нерегистрируемые фазы

Существование ВГР Fe в Pt при синтезе говорит об образовании в образцах с $C_{Fe} > \text{ВГР}$ помимо ДРФ (ГЦК ТР) фазы (фаз), обогащённой Fe (ДНФ I), а изложенные

эффекты при нагревании образцов с $C_{Fe} < \text{ВГР}$ – о формировании ДНФ II за счёт протекания фазовых трансформаций. Из-за относительной доступности экспериментального подтверждения ДНФ I исследована более подробно. На ПЭМ–снимках образцов помимо охарактеризованных выше НК (рис. 3 б, в) наблюдаются частицы с размерами 2–4 нм, которые, как правило примыкают к более крупным НК. В образцах, при синтезе которых применялся ультразвук, удаётся зафиксировать частицы с размерами 0.6–1 нм (рис. 11), которые естественно отнести к ДНФ I. Распределение по размерам таких частиц, полученное при анализе ПЭМ-микрофотографий (рис. 3 б, в) соответствует наиболее низкоразмерным неоднородностям, фиксируемых методом МУРР (например, рис. 3 г). Для части из них фиксируется РМАР 2.3–2.4 Å, что соответствует расстояниям между рядами атомов в направлении [110] в плоскости (111) ГЦК-решётки. Наблюдения РМАР в частицах этой группы свидетельствует о кристалличности ДНФ I.

Однако, кроме описанной выше фракции НК на ПЭМ-микрофотографиях фиксируются сфероподобные частицы с близкими размерами, а также фракция бесформенных образований, размеры которых находятся на пределе разрешающей

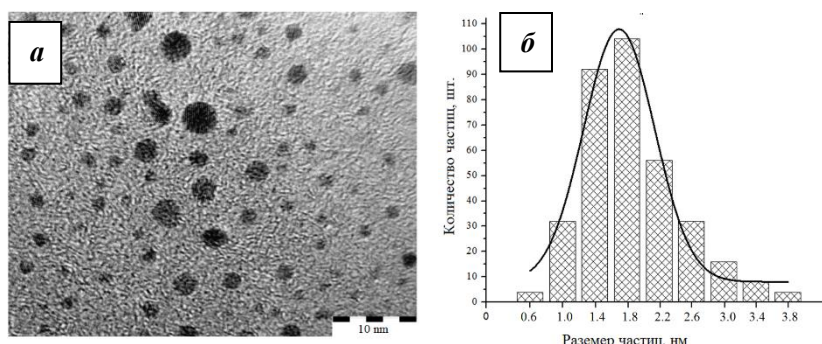


Рис. 11. ПЭМ-микрофотографии образца П.2–Fe–Pt (25:75) (синтез с ТГБН при применении ультразвука) (а), распределение НК по размерам (б)

способности используемого микроскопа. Присутствие частиц сверхмалого размера фиксируется также при разложении функций распределения, полученных методом МУРР на логорифмически-нормальные моды (например, рис. 3 г). Анализ размеров частиц методом Гинье позволил установить наличие фракции размерами 20 Å.

На качественном уровне наличие частиц сверхмалого размера подтверждается экспериментами по измерению удельной поверхности образцов методом БЭТ. Так, для образца I.1–Fe–Pt (7:93) $S_{уд}$ составляет 2 м²/г, тогда как в образце с 75 % содержанием Fe 34 м²/г.

Невозможность зафиксировать описанную фракцию рентгенодифракционными методами анализа связана с её сверхмалым размером и как следствием – высоким уширением дифракционных рефлексов, что существенно затрудняет их наблюдение на фоне рефлексов близкой по составу ДРФ, либо с образованием аморфных структур, а также с меньшей эффективной рассеивающей способностью частиц ДНФ ввиду большего содержания в ней Fe.

Выполненные совместно с к.х.н. Якубиком Д.Г. и Садыковой Л.Р. расчёты стабильности нанокластеров Fe–Pt размерами 1.8 нм (309 атомов) и 2.8 нм (923 атома) различного габитуса методом молекулярной динамики и их сопоставление с данными, полученными методом ПЭМ, указывают, что наиболее стабильной является кубооктаэдрическая форма кластеров. Однако, расчёт стабильности меньших по размерам кластеров (менее 2 нм) показывает, что более стабильными (в выбранном размерном интервале) также являются упорядоченные кластеры L1₂. Было отмечено также, что неупорядоченные кластеры в интересующем размерном диапазоне обладают наименьшей стабильностью.

Исследование образовавшихся по схеме (11) частиц ДНФ II ещё более

затруднительно, так как согласно полученным данным ПЭМ они формируются на поверхности НК ДРФ, либо сложенных из них агрегатов в виде наноразмерных плотно примыкающих к ним частиц, либо в приповерхностных слоях агрегатов, образованных при нагревании системы (рис. 12). В обоих случаях согласно схеме (11) содержание железа в частицах ДНФ II выше, чем в ГЦК ТР и рентген дифракционная невидимость их обусловлена причинами, изложенными выше.

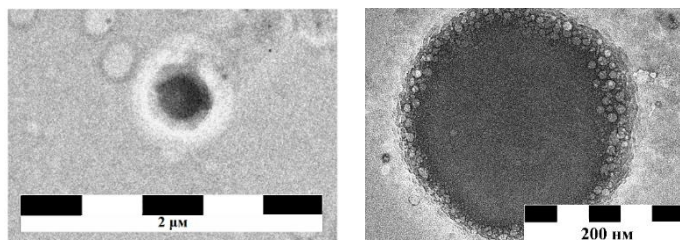


Рис. 12. ПЭМ–микрофотографии образца I.1–Fe-Pt (7:93), прогретого до 600°C

В **четвёртой** главе диссертации рассмотрены особенности фазовых составов и составов фаз НБС Fe-Pt в области $C_{Fe}=20-75$ % (см. таблицу 3), а также фазовые трансформации в них при нагревании.

Выполненный РФА указывает, что в качестве единственной металлической дифракционно наблюдаемой фазой в образцах НБС Fe-Pt с относительно высоким содержанием Fe, как и в области составов, богатых Pt является ГЦК-фаза ТР типа A1. ПКР, C_{Fe} в ГЦК ТР, а также размеры ОКР приведены в *таблице 4*.

Таблица 4 – Параметр решётки, содержание Fe в ГЦК-фазе ТР и общее содержание железа в образцах

Маркировка образца	Соотношение Fe:Pt, установленное методом ОЭСИСП, ат. %	Параметр решётки, Å	C_{Fe} в ГЦК-фазе, ат. %	Размер ОКР, нм
III.1	21:79	3.902 ± 0.001	10.4 ± 0.4	7
III.2	50:50	3.875 ± 0.001	21.0 ± 0.2	6
III.3	75:25	3.901 ± 0.001	11.4 ± 0.3	6
IV.1	54:46	3.900 ± 0.001	11.2 ± 0.5	7
IV.2	73:27	3.901 ± 0.002	11.3 ± 0.3	6

Видно, что в целом C_{Fe} соответствует найденной ВГР (11.4 ± 0.7 % Fe). Превышение C_{Fe} ВГР в образце III.2–Fe-Pt (50:50) носит характер единичного выброса, не связано с особенностями синтеза, а фазовый состав не отличается от всех остальных образцов. Сопоставление данных РСА и ОЭС ИСП говорит о том, что полученные при синтезе образцы помимо ДРФ ГЦК ТР с предельным содержанием Fe

содержат ДНФ I с большим количеством железа в ней. Это расширяет сделанное в главе 3 заключение о формировании ДНФ I на область составов Fe-Pt до $C_{Fe} \approx 70$ %.

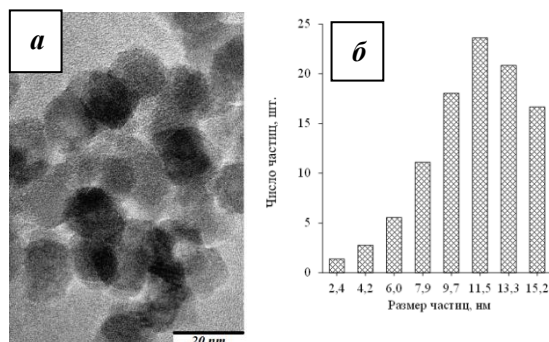


Рис. 13. Характерные ПЭМ-изображения образца III.1–Fe-Pt (21:79) (а) и распределение в нём частиц по размерам (б)

При анализе обширного массива микрофотографий (например, рис. 13 а) было установлено, что размеры, морфология НК, агломератов и агрегатов в целом не отличаются от образцов, представленных в главе 3 (рис. 3 б, в). В образцах данной серии наиболее часто встречающимися РАМАР являются, 2.36–2.40 Å и 2.65–2.71 Å, соответствуют РАМАР [110] в плотноупакованных атомных плоскостях (111) и (100) соответственно. Пересчёт среднего параметра решётки – 3.901 Å (данные РФА) даёт значения РАМАР по формуле $a \cdot (1/2)^{0.5}$ для случая

$[110]/(100) - 2.76$ нм и по формуле $a \cdot (3/8)^{0.5}$ для $[110]/(111) - 2.39$ нм, что согласуется с результатами ПЭМ.

Рентгендифракционно невидимая фаза

На ПЭМ ВР – снимках образцов с C_{Fe} 20–75 % зачастую отчётливо фиксируются бесформенные образования с размерами от 0.5–2 нм, которые примыкают к поверхности относительно крупных НК (рис. 14 а). на SAED образца IV.2–Fe-Pt (73:27) (рис. 14 б) фиксируется дифракционное кольцо (211), которое относится к кубической структуре ИМ L_{12} . Оценка состава по формуле (2.11) даёт значение – $Fe_{88}Pt_{12}$. Это согласуется с результатами теоретических расчётов о том, что одним из наиболее стабильных кластеров в диапазоне размеров 1–4 нм является нанокластер ИМ со структурой L_{12} . Присутствие в

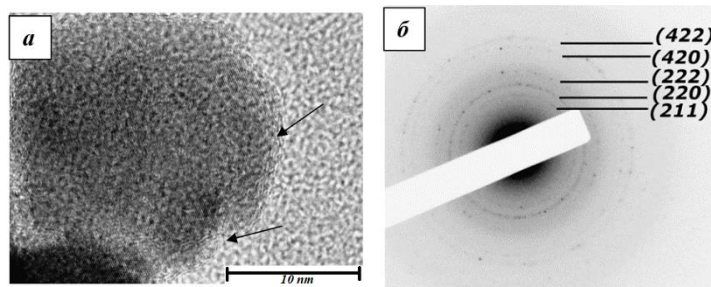


Рис. 14. Фрагмент ПЭМ ВР-снимка (стрелками отмечены бесформенные образования (ДНФ I), окружающие НК) (а), электроннограмма образца IV.2–Fe-Pt (73:27) (б)

образцах субнаноразмерной фазы подтверждается также оценкой наименьших размеров частиц в приближении Гинье, которая даёт значения от 18 до 20 Å.

Проведение количественной оценки фазового состава ДНФ I возможно, исходя из материального баланса системы и на основе данных, полученных методом элементного анализа:

$$C_1 \cdot a + (1 - C_1) \cdot x = b \quad (12)$$

где, C_1 – доля ДРФ в образце; a – количество железа в ДРФ; x – количество железа в ДНФ; b – суммарное количество железа в образце (по данным ОЭСИСП). Содержание железа в различных фазовых состояниях оценивали по выражению (1). Таким образом, расчёты по выражению (12) показывают, что C_{Fe} в ДНФ I синтезированного образца III.1–Fe-Pt (21:79) составляет 32%, тогда как в образце III.2–Fe-Pt (50:50) уже 58%. Полученные составы, согласно известной ФД (рисунок 1.2), соответствуют фазам L_{12} (ИМ $FePt_3$) и L_{10} (ИМ $FePt$) соответственно.

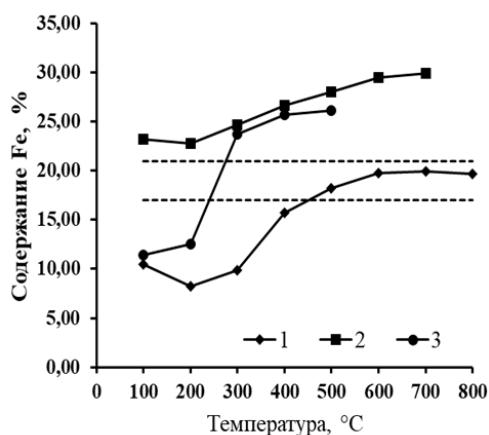


Рис. 15. Изменение состава кубических фаз при нагревании для образцов III.1–Fe-Pt (21:79) (1), III.2–Fe-Pt (50:50) (2) и III.3–FePt (75:25) (3); штриховыми линиями указана граница, согласно ФД, области двухфазности ($A1 + L_{12}$)

Фазовые трансформации в процессе нагревания

Выполненный цикл РФА и РСА в режиме *in situ* показывает, что наблюдаемая картина фазовых трансформаций (рис. 15) является результатом действия нескольких факторов: изменение состава и количества ДРФ посредством перераспределения компонентов между ДРФ и ДНФ, и собственно фазовые трансформации ДРФ (например, ДРФ $A1 \rightarrow$ ДРФ L_{12}). Из анализа полученных данных (рис. 15) видно, что в целом при нагревании происходит увеличение C_{Fe} в ДРФ за счёт присоединения к ней частиц ДНФ I, что приводит к уменьшению ПКР (с учётом КТР). При этом на начальных этапах нагревания (30–200°C) заметен рост ПКР сверх чистого термического расширения, что подтверждает сделанное ранее заключение об обогащении ДРФ НК платиной

(растворение «Pt-ядра»). Это свидетельствует о том, что наличие процесса растворения «Pt-ядра» не зависит от общего количества Fe в образцах и характерно для НБС Fe-Pt в целом. Анализ фазово-структурных преобразований при нагреве образцов с брутто составами (ОЭС ИСП), отвечающими трём основным зонам на ФД Fe-Pt (рис. 16) показывает следующие (процессы в зоне I, рассмотрены в Главе 3).

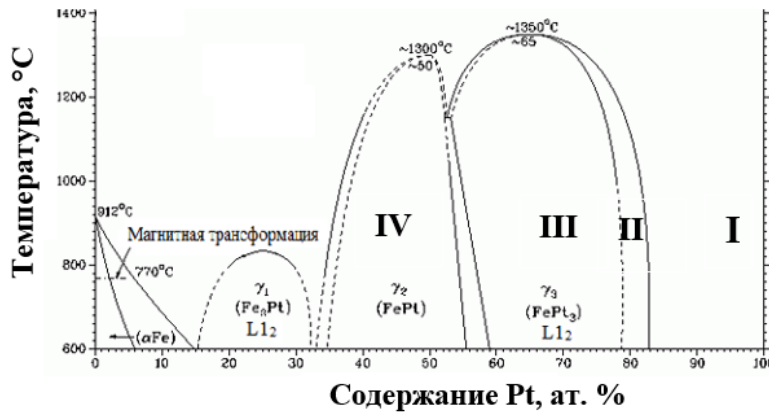


Рис. 16. Фазовая диаграмма в системе Fe-Pt [3]

При нагревании образца III.1–Fe-Pt (21:79) (зона III на ФД) от 200 °C до 600 °C наблюдается увеличение C_{Fe} в кубической фазе. Образование фазы L_{12} происходит при достижении ≈ 500 °C и фиксируется на рентгенограммах появлением сверхструктурных (СС) рефлексов (100) и (110), а также рефлекса (111) фазы L_{12} , который заметен в виде правого плеча рефлекса (111) фазы A1 (рис.

17). При выдержке в течение 2 ч при 800 °C образец достигает состояния равновесия, которое характеризуется наличием фаз со структурами A1 и ИМ со структурой L_{12} , что соответствует закладываемому составу и ФД. Итоговый (равновесный) состав ГЦК-фазы со структурой A1 был определён как – Fe-Pt (16:84) (ПКР 3.890 Å), а состав фазы ИМ со структурой L_{12} – Fe₂₁Pt₇₉ (ПКР 3.878 Å). Соответствие (согласно правилу рычага) фазового

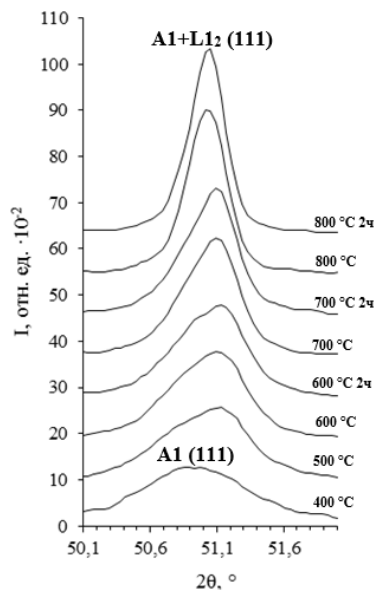


Рис. 17. Трансформации рефлекса (111) при нагревании (температуры указаны) и при термостатировании в течение 2 ч при 600, 700 и 800 °C образца III.1–Fe-Pt (21:79) (излучение Fe-анода)

состава и состава фаз известной ФД при достижении 800 °C, а также их постоянство при дальнейшем охлаждении до 30 °C показывает, что система достигла состояния равновесия. Образование этих фаз говорит о переходе Fe из ДНФ в результате формирования ИМ и ТР, что доказывает «металлическую» природу ДНФ.

Образец III.2–Fe-Pt (50:50) (зона IV на ФД) в исходном состоянии согласно РФА – ГЦК-твёрдый раствор со структурой A1, с $C_{Fe} = 21$ %, что согласно ФД соответствует фазе ИМ FePt₃ со структурой L_{12} . Однако, на рентгенограмме отсутствуют соответствующие сверхструктурные СС-рефлексы, возможно, ввиду низкой степени упорядоченности фазы при низких температурах. Появление их ((100) и (110)), как и самой фазы L_{12} удаётся зафиксировать при достижении температуры 400 °C, т.е. на ≈ 100 °C ниже, чем в образце III.1–Fe-Pt (21:79). Это связано с тем, что исходная ДРФ ГЦК ТР со структурой A1 в этом образце уже при комнатной температуре обладает достаточным количеством Fe для формирования фазы ИМ со структурой L_{12} , без протекания процессов, связанных с перераспределением компонентов.

Формирования фазы L_{10} в образце III.2–Fe-Pt (50:50) начинается при температуре 500 °C (рис. 18). В результате дальнейшего нагревания наблюдается трансформация фазы L_{12} в L_{10} , что характеризуется появлением рефлекса (111) и СС-рефлексов (001), (110)

фазы L_{12} в L_{10} , что характеризуется появлением рефлекса (111) и СС-рефлексов (001), (110)

фазы $L1_0$. Оценка состава фаз при температуре 500 °C даёт значения C_{Fe} порядка 30–40%.

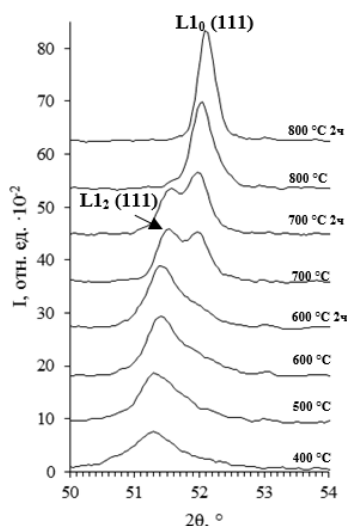


Рис. 18. Трансформации рефлекса (111) при нагревании (температуры указаны) и при термостатировании образца III.2–Fe–Pt (50:50) при 600, 700 и 800 °C в течение 2-х часов (излучение Fe-анода)

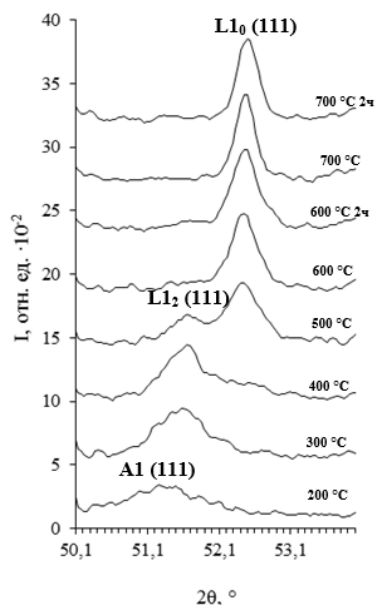


Рис. 19. Трансформации рефлекса 111 при нагревании (температуры указаны) и при термостатировании образца III.3–Fe–Pt (75:25) при 600, 700 и 800 °C в течение 2-х часов (излучение Fe-анода)

Прогрев образца при 800 °C с выдержкой в течение 2-х часов приводит к исчезновению рефлексов фазы $L1_2$. Таким образом, в образце с исходным составом ДРФ ГЦК ТР Fe–Pt (11:89) со структурой A1 и ДНФ, в результате термостатирования при 800 °C происходит последовательность фазовых трансформаций, с переносом Fe из ДНФ, что приводит систему в равновесное состояние – ДРФ ИМ FePt со структурой $L1_0$ – соответствующий её брутто составу.

В образце III.3–Fe–Pt (75:25) ожидаемые СС-рефлексы фазы ИМ Fe_3Pt со структурой $L1_2$ даже при прогреве до 700 °C и выдержке в течение двух часов не проявляются. Но при этом на рентгенограммах уже при 400 °C появляются рефлексы фазы $L1_0$ (рис. 19); при дальнейшем прогреве наблюдаются только они и происходит лишь уменьшение ширины рефлексов в связи с укрупнением НК. Формирования ИМ Fe_3Pt не происходит в связи с вероятным частичным окислением богатой железом ДНФ и, как следствие, невозможностью полного перераспределения компонентов между ДРФ и ДНФ.

Появившаяся при 400 °C фаза $L1_0$ является доминирующей, а переход образца в условно монофазное состояние завершается при более низкой температуре (700 °C), чем в образце III.2–Fe–Pt (50:50).

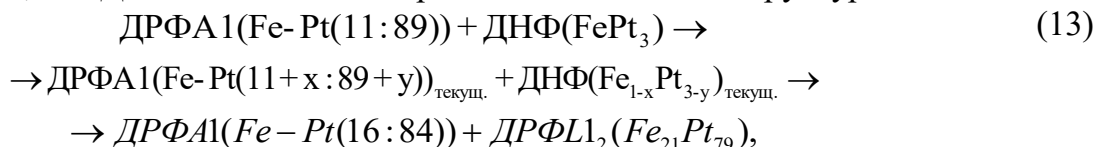
Следует отметить, что на исходных рентгенограммах (при 30 °C) образца III.3–Fe–Pt (75:25) рефлексы оксидных соединений (итог окисления ИМ Fe_3Pt) отсутствуют. Вероятно, что они образуют рентгеноаморфную плёнку или систему «островкового» типа, которые при высоких температурах окристаллизуются и проявляются на рентгенограммах в виде низкоинтенсивных дифракционных рефлексах гематита (Fe_2O_3). Образующаяся оксидная плёнка на поверхности НК препятствует перераспределению компонент из НК ДНФ в НК ДРФ A1. Подтверждением этого является факт того, что размеры ОКР при нагревании до 200 °C (в области постоянства фазового состава и C_{Fe}) составляют 6–7 нм и не отличаются от исходных значений, тогда как при нагревании до 300 °C доля железа возрастает, а ОКР увеличивается до 13 нм.

Схемы фазовых трансформаций и оценка структурной упорядоченности в образцах после прогрева

Анализ имеющегося массива результатов демонстрирует, что образование фаз ИМ ($FePt_3$ ($L1_2$), $FePt$ ($L1_0$), Fe_3Pt ($L1_2$)) происходит последовательно из исходного фазового состояния, которое является комбинацией твёрдого раствора ГЦК-типа со структурой A1, богатого Pt,

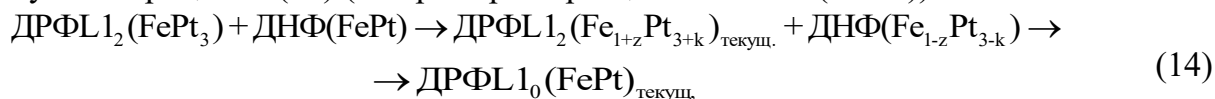
и ДНФ I. Последовательные фазовые трансформации при нагревании образцов, по сути, являются твёрдофазными реакциями, протекающими между дифракционно видимыми НК фазы A1 или ИМ – на различных этапах температурной обработки – с ДНФ, которые в конечном итоге приводят к формированию фаз, отвечающих равновесным состояниям – интерметаллидам FePt и FePt₃. Особенность формирования последних заключается в том, что процессы протекают не в виде насыщения железом непосредственно их, с последующей фазовой трансформацией в ДРФ – вид, а через последовательное насыщение железом НК ДРФ.

В соответствии с полученными данными, предложены схемы фазовых трансформаций (при $t^\circ \gtrsim 400^\circ\text{C}$) на примере образца III.1–Fe-Pt (21:79) (13), в представлении, что ДНФ состоит из интерметаллида Fe-Pt₃ со структурой L1₂:



где, x и y доли Fe и Pt соответственно.

В образцах с составом близким к 50:50 при достижении температуры $\approx 500^\circ\text{C}$ реализуются процессы (14) (на примере образца III.2–Fe-Pt (50:50)):



где, z и k доли Fe и Pt, участвующих в процессе.

Сопоставляя данные, полученные различными методами исследования, с использованием предложенной ранее последовательности расчёта доли ДНФ I и содержания в ней Fe, можно сделать вывод, что при нагревании происходит последовательное присоединение к НК ДРФ наночастиц ДНФ I. Расчёты указывают на то, что возрастание доли Fe в ДРФ также происходит ступенчато, за счёт того, что на каждом этапе прогрева увеличивается доля Fe в присоединяемой ДНФ I. Таким образом, реализуется последовательный процесс трансформации: A1 $\rightarrow$ Fe-Pt₃ $\rightarrow$ FePt.

В таблице 5 приведены результаты измерений параметров a и c в тетрагональной структуре FePt L1₀ в циклах нагревание-охлаждение для образцов III.2–Fe-Pt (50:50) и III.3–Fe-Pt (75:30).

Таблица 5 – Параметры элементарной решётки a и c , $V_{\text{ат}}$ и мольная доля железа в образцах III.2–Fe-Pt (50:50) и III.3–Fe-Pt (75:25)

T, °C	a , Å эксперимент		c , Å эксперимент		$V_{\text{ат}}$, Å ³ приведено к 25 °C		X_{Fe}	
	III.2– Fe-Pt (50:50)	III.3– Fe-Pt (75:25)	III.2–Fe- Pt (50:50)	III.3– Fe-Pt (75:25)	III.2– Fe-Pt (50:50)	III.3– Fe-Pt (75:25)	III.2–Fe- Pt (50:50)	III.3– Fe-Pt (75:25)
500	–	3.887	–	3.687	–	13.740	–	0.509
600	–	3.889	–	3.682	–	13.702	–	0.521
700	3.908	3.893	3.692	3.677	13.826	13.672	0.481	0.531
800	3.908	3.897	3.687	3.676	13.769	13.662	0.499	0.534
700	3.901	3.891	3.689	3.678	13.766	13.662	0.501	0.534
600	3.896	3.882	3.691	3.680	13.777	13.640	0.497	0.542
500	3.888	3.875	3.692	3.684	13.763	13.651	0.501	0.538
400	3.883	3.866	3.694	3.692	13.775	13.651	0.498	0.538
300	3.875	3.859	3.696	3.695	13.765	13.655	0.501	0.537
200	3.869	3.854	3.698	3.696	13.769	13.656	0.499	0.536
100	3.8628	3.8476	3.6996	3.7002	13.771	13.665	0.499	0.533
30	3.8576	3.8411	3.7019	3.7012	13.769	13.650	0.499	0.538

Расчёт отношения a/c и степени структурной упорядоченности (СУ) [7] для эквиатомного образца I.2–Fe–Pt (50:50) из данных, представленных в таблице 4, показывает, что при прогреве до 800 °С $a/c=1.058\pm0.001$ и $SU=0.80\pm0.01$. Тогда как при выдержке при этой температуре в течение 2-х часов $a/c=1.059\pm0.001$ и $SU=0.86\pm0.01$. При охлаждении до 30 °С $a/c=1.040\pm0.001$ и $SU=0.90\pm0.01$. Таким образом, при достижении в экспериментах высоких степеней СУ, полностью упорядоченную структуру $L1_0$ реализовать не удаётся; это является задачей дальнейших исследований.

Заключение

1. Установлены условия получения рентгенографически чистой (свободной от оксидно–гидроксидных примесей) НБС Fe–Pt в области составов с $C_{Fe}\lesssim 70\%$ методом восстановления смесей водных растворов прекурсоров ($FeSO_4$ и $H_2[PtCl_6]$) – температура реакционной среды (95 °С), не менее 30-и кратный избыток щелочного раствора гидразин-гидрата ($pH>12$) при скорости его введения в реакционную среду (объём 30 мл) не менее 10 мл/с и времени восстановления не менее 3-х мин. Методом РФА определён впервые обнаруженный верхний предел растворимости Fe в Pt (11.4 ат. %) при синтезе НБС в этих условиях, не зависящий от закладываемого при получении соотношения компонент (элементного брутто состава образцов) и установлено образование в качестве единственной рентгендифракционно регистрируемой фазы ГЦК–твёрдого раствора.

2. Совместно методами РФА, МУРР, сорбометрии, ПЭМ (в т. ч. микродифракция электронов) показано, что при содержании Fe в растворах прекурсоров выше установленного ВПРС помимо ДРФ – ГЦК ТР с $C_{Fe} = \text{ВПРС}$ – в системе формируются рентгендифракционно невидимые, обогащённые железом фазы, регистрация которых затруднена ввиду нано- (субнано)- размерности частиц, аморфности части их и обогащения слабее рассеивающим излучение железом, количество этих фаз и доля железа в них возрастают при увеличении доли Fe, закладываемой при синтезе.

3. На основе данных, полученных методом РФА при нагревании в режиме *in situ*, и результатов моделирования дифракционных рефлексов установлено, что в НК ТР присутствуют области, богатые платиной, которые при достижении ≈ 200 °С растворяются, что приводит к вкладу в общее увеличение ПКР на начальных этапах нагревания. Предложена основанная на этих результатах, установленной для области $C_{Fe}<\text{ВПРС}$ близости отношения Fe/Pt в растворах прекурсоров составам НК ГЦК ТР и полученных данных по электрохимическому восстановлению плёнок Fe–Pt из электролитов с широким диапазоном отношений $[PtCl_6]^{2-}/Fe^{2+}$ схема формирования НК твёрдого раствора Fe–Pt, включающая опережающее образование Pt-кластеров и совместное восстановление ионов Fe^{2+} и $[PtCl_4]^{2-}$, сорбированных на их поверхности.

4. Методами РФА, РСА в режиме *in situ*, с привлечением результатов ПЭМ ВР и выполненных методом молекулярной динамики расчётов устойчивости наночастиц различных габитусов и фазовых составов, впервые установлено осуществление распада при нагревании ГЦК ТР с $C_{Fe} < \text{ВПРС}$ в области 130–600 °С на дифракционно регистрируемый ТР, обогащённый Pt, и ДНФ (второго типа), обогащённую Fe, протекающего вследствие диффузии компонент (преимущественно Fe) к поверхности исходных НК ГЦК ТР и формирование нано- (субнано)- частиц ДНФ. Экспериментально определена температурная зависимость ВГР Fe в Pt. Методом ДМС показано, что наблюдаемые эффекты не связаны с протеканием процессов окисления НБС ввиду практического отсутствия их в условиях экспериментов.

5. Методами РФА, РСА *in situ* впервые установлена природа и предложены схемы фазовых трансформаций при нагревании НБС Fe–Pt с C_{Fe} 20–75 ат. % в области 200–800 °С,

включающие протекающие последовательно твёрдофазные реакции с участием регистрируемых наноразмерных фаз, относительно всё более богатых Pt ($A1$, $L1_2$), и ДНФ, относительно богатых Fe ($L1_2$, $L1_0$), состав которых оценен из РФА–результатов, и собственно фазовые превращения, с образованием новых регистрируемых фаз ИМ, природа которых ($L1_2$, $L1_0$) зависит от соотношений Fe:Pt при синтезе.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Zakharov, N.S.** Platinum-Rich Solid Solution in Nanostructured FePt System / N. S. Zakharov, V. M. Pugachev, Yu. A. Zakharov, A. N. Popova // Chemistry for Sustainable Development. – 2021. – V. 29. – № 5 – P. 536–54.
2. **Zakharov, N. S.** Transmission Electron Microscopy: Study of the Bimetallic Nanoparticle Features / N. S. Zakharov, V. M. Pugachev, Yu. A. Zakharov, A. N. Popova // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – V. 16. – № 4. – P. 780–786.
3. Yakubik, D. G. Stability of FePt, FePt₃ Nanoclusters of Different Habits / D. G. Yakubik, L. R. Sadykova, Yu. A. **Zakharov, N. S.** Zakharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev // Eurasian Chemico-Technological Journal – 2022. – V. 3 – № 3 – P. 215–220.
4. **Zakharov, N. S.** Study of the Pt-rich nanostructured FePt and CoPt alloys: oddities of phase composition / N. S. Zakharov, I. N. Tikchonova, Y. A. Zakharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev, D. M. Russakov // Letters on Materials – 2022. – V. 12(s). – №. 4. – P. 480–485.
5. **Zakharov, N. S.**, Synthesis of nanostructured Fe-Pt systems / N. S. Zakharov, A. N. Popova, Y. A. Zakharov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1749. – №. 1. – P. 012012.
6. **Zakharov, N. S.**, Transmission electron microscopy for evaluating the structural parameters of nanoparticles / N. S. Zakharov, A. N. Popova, Y. A. Zakharov, V. M. Pugachev, D. M. Russakov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1749. – №. 1. – P. 012011.
7. Pugachev, V. M., Phase transformations of the nanostructured iron-platinum system upon heating / V. M. Pugachev, Y. A. Zakharov, A. N. Popova, D. M. Russakov, **N. S. Zakharov** // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1749. – №. 1. – P. 012036.
8. Popova, A. N. Study of the phase composition of the FePt nanosystem / A. N. Popova, **N. S. Zakharov**, Y. A. Zakharov, V. M. Pugachev // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2533. – №. 1. – P. 020034.

Список используемой литературы

1. Chrobak A. High and ultra-high coercive materials in spring-exchange systems—Review, simulations and perspective / A. Chrobak // Materials. – 2022. – V. 15. – №. 19. – P. 6506.
2. Wang, J.P. FePt magnetic nanoparticles and their assembly for future magnetic media / J. P. Wang // Proceedings of the IEEE. – 2008. – V. 96. – № 11. – P. 1847–1863.
3. Банных, О.А. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
4. Pei, W. Direct Synthesis of $L1_0$ -FePt Nanoparticles with High Coercivity via Pb Addition for Applications in Permanent Magnets and Catalysts / W. Pei, D. Zhao, C. Wu, Z. Sun, C. Liu, X. Wang, J. Wang, J. Zheng, M. Yan, J. Wang, Q. Wang // ACS Applied Nano Materials. – 2020. – V. 3. – № 2. – P. 1098–1103.
5. Шапиро, Б. И. Теоретические начала фотографического процесса / Б.И. Шапиро. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 263 с.
6. Wen, Z. Redetermination of the Fe–Pt phase diagram by using diffusion couple technique combined with key alloys / Z. Wen, Y. Wang, C. Wang, M. Jiang, H. Li, Y. Ren, G. Qin // International Journal of Materials Research. – 2022. – V. 113. – № 5. – P. 428–439.
7. Klemmer, T.J. Structural studies of $L1_0$ Fe-Pt nanoparticles / T.J. Klemmer, N. Shukla, C. Liu, X.W. Wu, E.B. Svedberg, O. Mryasov, R. W. Chantrell, D. Weller, M. Tanase, D. E. Laughlin // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – №. 12. – P. 2220–2222.