

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФИЦ УУХ СО РАН
Кочетков В.Н.
«*14*» *сентября* 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук»

Диссертация «*Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании*» по специальности *1.4.4 – Физическая химия* выполнена в лаборатории Неорганических наноматериалов Института углехимии и химического материаловедения в составе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ УУХ СО РАН).

В период подготовки диссертации соискатель *Захаров Никита Сергеевич* 04.02.1995 года рождения работал в Институте углехимии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН в должности ведущего инженера.

В 2019 г. окончил очную магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет» по специальности *04.04.01 «Химия»* (диплом №104231 0105375 выдан 10 июля 2019 г.)

В 2023 г. окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет» по направлению *04.06.01 «Химические науки»* (диплом № 104234 0149363 выдан 17 июля 2023 г.).

Тема диссертационной работы утверждена решением учёного совета Института углехимии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН от 04 сентября 2023 г., протокол № 6.

Научный руководитель – Захаров Юрий Александрович член-корреспондент РАН, д. х. н, профессор, основное место работы: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», назначен научным руководителем решением Учёного совета Института углехимии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН, от «04» сентября 2023 г., протокол №6.

По итогам обсуждения доклада на заседании учёного совета Института углехимии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН от 22 сентября 2023 года было принято следующее заключение:

Актуальность исследования. 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, основанными на теоретических оценках коэрцитивной силы, которая по разным данным достигает 7–9 Тл, 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 среду хранения и записи магнитной

информации со сверхвысокой плотностью (до единиц Тб/дюйм²); 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, необходимые для формирования целевого ИМ со структурой L1₀, 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.

В литературе отмечается, что при синтезе НС системы Fe-Pt разными методами обнаруживаются несовпадения наблюдаемых фазовых составов с задаваемыми ФД, 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 представленной работе впервые.

Связь работы с научными программами и грантами. Диссертационная 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.

Личный вклад соискателя включает в себя участие в постановке цели и задач исследования, анализ публикаций по теме исследования, синтез НБС FePt 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.

Степень достоверности результатов исследования 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.

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 твёрдого раствора, 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 дифракционно невидимая фаза (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.

Практическая значимость работы. Установлены условия получения рентгенографически чистой НБС FePt методом совместно восстановления водных растворов прекурсоров щелочным раствором гидразин-гидрата. Впервые определена природа процессов, предложена экспериментально обоснованная схема формирования при нагревании системы практически актуальной, вызывающей 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*.

Ценность научных работ соискателя заключается в установлении схем фазовых трансформаций в НБС FePt, приводящих к формированию упорядоченных фаз, а также в развитии представлений о её морфологии (структурная блочность, габитус частиц).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. Соискатель имеет 8 работ в журналах, индексируемых в WoS/Scopus. Материалы диссертации полностью опубликованы в открытой печати. В тексте диссертации имеются ссылки на все цитируемые результаты других авторов, в том числе соавторов.

Основные работы 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 – № – 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 FePt 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.

Соответствие содержания диссертации избранной специальности

Диссертация является завершённой научно-квалификационной работой и соответствует специальности 1.4.4 Физическая химия, пунктам из паспорта специальности:

6. химические превращения, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах;

7. макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физикохимическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

12. физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Диссертация *«Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании» Захарова Никиты Сергеевича* рекомендуется к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Заключение принято на заседании учёного совета Института углехимии и химического материаловедения в составе Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук.

Присутствовало на заседании 11 чел. из них 11 члены Учёного совета Института углехимии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН.

Результаты голосования: «за» – 11 человек, «против» – 0 человек, «воздержалось» – 0 человек, протокол № 7 от «22» сентября 2023 г.

Председатель заседания
Нурмухаметов Д. Р., д.ф.-м.н.,
в.н.с., Институт углехимии и
химического материаловедения
ФИЦ УУХ СО РАН



Секретарь заседания
Вотолин К.С., к.х.н, н.с., Институт
углехимии и химического
материаловедения
ФИЦ УУХ СО РАН

