

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения
Российской академии наук»

На правах рукописи

ЗАХАРОВ НИКИТА СЕРГЕЕВИЧ

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

Специальность 1.4.4 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор
Захаров Юрий Александрович

Кемерово 2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Синтез наночастиц металлов	13
1.2 Физические методы получения наночастиц металлов	14
1.3. Химические методы получения наночастиц металлов	15
1.3.1 Термолиз металлосодержащих соединений	15
1.3.2 Разложение прекурсоров металлов под действием ультразвука.....	16
1.3.3 Восстановление металлов из растворов прекурсоров	16
1.3.4 Восстановление ионов Fe^{2+} и PtCl_6^{2-} водным раствором тетрагидридобората натрия.....	18
1.3.5 Восстановление ионов Fe^{2+} , PtCl_6^{2-} раствором гидразин-гидрата.....	22
1.3.6 Совместное восстановление растворов прекурсоров металлов и метод обратных мицелл	24
1.4 Наноструктурированная система Fe-Pt.....	29
1.4.1 Фазовая диаграмма системы Fe-Pt	31
1.4.2 Фазовые трансформации при нагревании наночастиц Fe-Pt.....	32
1.5 Возможные причины недостижимости теоретических значений магнитных характеристик в наночастицах Fe-Pt	34
Глава 2 Методика синтеза НБС Fe-Pt и методы исследования её физико-химических характеристик.....	37
2.1 Реактивы, используемые в работе	37
2.2 Методика получения наносистемы Fe-Pt	38
2.3 Изучение фазового состава частиц и состава фаз методом рентгеновской дифрактометрии	40
2.3.1 Изучение наночастиц Fe-Pt методами РФА и РСА	43
2.3.2 РФА и РСА наночастиц Fe-Pt при их нагревании	44
2.4 Исследование объектов методом ПЭМ.....	46
2.5 Определение элементного состава частиц методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии	49

2.6 Термогравиметрия нанопорошков Fe-Pt, совмещённая с ДСК и масс-спектрометрией выделяющихся газообразных продуктов	49
2.7 Оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой	50
2.8 Малоугловое рентгеновское рассеяние	51
2.9 Исследование объектов методом ЭПР	52
2.10 Сканирующая электронная микроскопия.....	52
2.11 Определение удельной поверхности по адсорбционным данным.....	53
2.12 Электрохимический анализ электроосаждённой НБС Fe-Pt	54
2.13 Расчёт полной энергии кластеров Fe-Pt методом молекулярной динамики.....	54
Глава 3 Свойства НБС Fe-Pt в области составов, богатых платиной	55
3.1 Актуальность исследования НБС Fe-Pt в области составов, богатых платиной	55
3.2 Получение богатой платиной НБС Fe-Pt.....	56
3.3 Анализ состава синтезированных объектов	57
3.4 Фаза ГЦК-твёрдого раствора	60
3.5 Фазовые трансформации, протекающие при нагревании.....	77
3.6 Рентгендифракционно нерегистрируемые фазы.....	90
3.7 Сравнение свойств НБС Fe-Pt и Co-Pt, богатых Pt.....	96
3.8 Выводы к главе 3	100
Глава 4 Свойства НБС Fe-Pt в области составов, богатых железом.....	101
4.1 Получение богатой железом НБС Fe-Pt.....	101
4.2 Анализ состава синтезируемых объектов.....	102
4.3 Фаза ГЦК твёрдого раствора.....	103
4.4 Рентгендифракционно невидимая фаза	107
4.5 Фазовые трансформации в процессе нагревания.....	113
4.6 Схемы фазовых трансформаций и оценка структурной упорядоченности в образцах после прогрева.....	123
4.7 Выводы к главе 4	126
Заключение	127
Список условных обозначений и сокращений	129
Список литературы	130

Введение

Актуальность исследования. Биметаллические наносплавы и наполненные ими наноструктурированные нанокомпозиты находят всё более широкое применение в микро(нано)электронике [1], магнитотехнике [2], медицине [3–6], катализе [7–9], сельском хозяйстве [11–12] и вместе с этим являются перспективными для создания на их основе новых функциональных материалов с заданными свойствами. Особый интерес в обширном классе наноразмерных и наноструктурированных биметаллических систем представляют частицы Fe-Pt. Их некоторые магнитные (коэрцитивность) и магнитооптические (параметр анизотропии), уже достигнутые характеристики весьма высоки, а теоретически оцененные являются рекордными для нанобиметаллических систем. Это является определяющим при установлении приоритетных направлений создания носителей информации со сверхвысокой плотностью записи и ряда материалов нано(микро)магнитотехники [13–16]. НК Fe-Pt обладают константой магнитной анизотропии до $\approx 10^7$ эрг/см³ (т.н. «гигантской»), что формально достаточно для уменьшения по этой причине размера бита информации до ≈ 3 нм без перехода НК в суперпарамагнитное состояние до температур 300–320 К (блокировка суперпарамагнитного состояния); это даст возможность записывать магнитную информацию с плотностью до единиц Тб/дюйм² [17–19], что было бы революционным прорывом. По этим причинам в большинстве работ, посвящённых исследованиям НБС Fe-Pt, основное внимание уделяется её магнитным характеристикам при различных способах и режимах синтеза, морфология же НК и структурно-фазовые характеристики (фазовые составы, составы фаз и их трансформации при нагревании) с требуемой тщательностью не изучены. В частности, при обсуждении составов фаз исследователи оперируют их брутто-составами (соотношениями компонент), данные о которых получены методами элементного анализа [13, 14, 16, 20]. Это относится к числу основных недостатков выполненных работ. В целом недостаточная изученность

морфологии частиц и структурно-фазовых свойств НБС Fe-Pt является основной причиной практической не реализуемости теоретических (расчётных) значений «гигантской» коэрцитивной силы (7–9 Т) и параметров магнитооптической анизотропии в исследуемой системе [21, 22]

Вместе с этим, НБС Fe-Pt является одной из наиболее удобных и информативных для рассмотрения одного из важнейших фундаментальных вопросов физикохимии НБС – изучение и обобщение специфики фазовых составов и составов фаз, диаграмм фазовых состояний (ДФС) в том числе особенностей формирования интерметаллидов (ИМ) в НС системах – т.к. её фазовая диаграмма содержит практически все состояния, свойственные двойным металлическим системам: ограниченные твёрдые растворы, ИМ различных составов и области двухфазности (рисунок 1.2). Изучение особенностей ДФС Fe-Pt в НС-состоянии и фазовых трансформаций в ней по этим причинам является задачей повышенной сложности, однако решение её позволит внести существенный вклад в понимание особенностей свойств нанобиметаллов.

Особо актуальной фазой в НБС Fe-Pt является ИМ с составом вблизи эквиатомного и с тетрагональной высокоупорядоченной структурой типа $L1_0$, для которой характерны рекордно высокие значения коэрцитивной силы, в сочетании со значительной намагниченностью насыщения и химической стойкостью. Высокая температура Кюри (720–750 К) расширяет область её практического применения [23, 24].

Оба отмеченных аспекта – фундаментального и прикладного характера – активно изучаются в лаборатории неорганических наноматериалов ФИЦ УУХ СО РАН сопоставительно на двух родственных системах – Fe-Pt и Co-Pt.

В литературе отмечается, что при синтезе НС системы Fe-Pt разными методами обнаруживаются несовпадения наблюдаемых фазовых составов с задаваемыми фазовыми диаграммами [8, 25–27] однако, причины этих особенностей и схемы фазовых трансформаций при нагревании, приводящие к сближению ДФС НС системы Fe-Pt к ФД в равновесном состоянии в работах не обсуждаются и рассматриваются нами впервые.

Понимание фундаментальных основ формирования при синтезе фазовых составов и фазовых трансформаций в НБС Fe-Pt является важнейшим для решения отмеченной выше, известной в материаловедении практико-ориентированной задачи и закладывает базу для установления схем (механизмов) процессов, протекающих при термообработке с формирования целевой фазы $L1_0$ в максимальной степени упорядоченности и с минимальным изменением распределения частиц по размерам, что в свою очередь позволит реализовать высокоупорядоченную структуру $L1_0$ и достичь теоретических значений коэрцитивности в НБС; это определяет актуальность диссертационного исследования

Степень разработанности темы исследования.

По причине высокого интереса к НБС Fe-Pt существует большое количество работ, посвященных исследованию её магнитных характеристик (наиболее значимые [28, 29]), морфология же (структурная блочность, габитус) практически не изучена. Работы в области специфики фазовых состояний и составов фаз как исходной (синтезируемой) системы, так и в процессе нагревания также практически отсутствуют. Существует лишь несколько работ, посвящённых исследованию исходных фазовых состояний НС Fe-Pt и схем фазовых трансформаций, протекающих при её нагревании. В работах [30, 31] предложена схема образования целевой фазы FePt $L1_0$, но её получение рассматривают через промежуточные «мезофазы» неизвестной природы. При этом составы как целевой фазы так, и промежуточных оцениваются по известному правилу Вегарда, применение которого в случае НБС Fe-Pt может дать существенную погрешность. Необходимо отметить, что определение фазового состава и состава фаз НБС Fe-Pt является достаточно сложной задачей РФА (особенно в процессе нагревания) ввиду большой разницы рассеивающей способности компонентов, низких размеров получаемых частиц, наложение рефлексов разных по составу и структуре фаз, что существенно затрудняет определение с необходимой точностью положения рефлексов на рентгенограммах для расчёта ПКР, что в свою очередь необходимо для установления химического состава исходных,

промежуточных (в процессе фазовых трансформаций), и целевых фаз. Не изученной является также рентгендифракционно невидимая фаза (фазы) и её (их) роль в фазовых трансформациях в условиях нагревания при различном соотношении компонентов в синтезируемой НБС. Настоящая работа направлена на ликвидацию перечисленных пробелов.

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 рентгендифракционно невидимой фазы (фаз) и роль её (их) в фазовых трансформациях, а также показать отсутствие при этом поверхностных Red-Ox процессов.

Научная новизна работы:

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 $C_{Fe} < \text{ВПРС}$ 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, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (в т.ч. высокого разрешения), оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, электронный парамагнитный резонанс, малоугловое рентгеновское рассеяние, дифференциальный термический анализ с масс-спектрометрией выделяющихся веществ и анализ удельной поверхности методом БЭТ, инверсионная вольтамперометрия, а также теоретические расчёты стабильности нанокластеров методом молекулярной динамики (последние два метода совместно с к.х.н. Ивановой Н.В., Лобановым А.А., к.х.н. Якубиком Д.Г и Садыковой Л.Р.).

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 IX Международном российско-казахстанском симпозиуме «Углеродная химия и экология Кузбасса» (Кемерово 2020 г.); на Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности» (Москва 2021 г.); на X Международном российско-казахстанском симпозиуме «Углеродная химия и экология Кузбасса» (Кемерово 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 X, XI Инновационных конвентах «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); открытой школы конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2022» (Уфа 2022), на «The 8th Asian Symposium on Advanced Materials» (Новосибирск 2023).

Работа выполнена в Институте углеродной химии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН в рамках реализации государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН № 121031500211-9 «Магнитные наносплавы, наноразмерные оксиды, гидроксиды и наполненные ими углеродматричные наноструктурированные композиты для использования в низковольтной электронике, магнитотехнике и в качестве электродных материалов суперконденсаторов» и гранта РФФИ №23-13-00356 «Биметаллические наноструктурированные системы Fe(Co,Ni)-Pt(Pd) и наполненные ими

углеродматричные композиты для создания новых полифункциональных материалов».

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

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.

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.

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 рентгенодифракционно 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 ($A1$, L_{12}), и дифракционно невидимые фазы, относительно богатые Fe (L_{12} , L_{10}), состав которых оценен из РФА–результатов, и собственно фазовые превращения, с образованием регистрируемых фаз ИМ, природа которых (L_{12} , L_{10}) зависит от соотношений Fe:Pt при синтезе.

Автор выражает **благодарность** научному руководителю члену-корреспонденту РАН, д.х.н., профессору Ю.А. Захарову за постановку темы и помощь в обсуждении результатов экспериментов, их планирование и корректировку.

К.х.н. Пугачеву В.М. и к.х.н. Поповой А.Н. за регистрацию рентгенограмм образцов в т.ч. при нагревании в режиме *in situ* и неоценимую помощь в обсуждении полученных данных, к.ф.-м.н. Додонову В.Г. за регистрацию кривых МУРР образцов и помочь в их интерпретации, к.х.н. Колмыкову Р.П. за проведение элементного анализа; к.х.н. Хицовой Л.М. за регистрацию термограмм; к.ф.-м.н. Созинову С.А. за предоставление СЭМ–микрофотографий поверхности образцов, Руссакову Д.М. за предоставление ПЭМ–микрофотографий частиц и SAED–изображений.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Синтез наночастиц металлов

Физико-химические свойства наноразмерных систем во многом определяются методом получения и условиями синтеза [32–34]. Существует большое количество способов получения наночастиц металлов, при этом их можно разделить на два типа: «сверху-вниз» и «снизу-вверх» [35, 36].

Подход «сверху-вниз» в свою очередь делится на физический и физико-химический методы. К физическим относятся методы: катодного и аэрозольного распыления, ультразвукового и механического измельчения, физической абляции крупнокристаллических объектов. К физико-химическому подходу относят методы, основывающиеся на химических превращениях под внешними высокоэнергетическими воздействиями таких как ультразвуковые, ударные звуковые волны, детонационный синтез НРЧ и т.д. При использовании этих методов основной проблемой синтеза является практическая невозможность регулировать формо-размерные характеристики получаемых частиц. Частицы, полученные такими методами, зачастую обладают крупными размерами (100–1000 нм) и неправильной (осколочной) формой [35].

Подход «снизу-вверх» получил наибольшую популярность в связи с возможностью контролировать размерные характеристики, фазовый состав, а также состав поверхности получаемых НРЧ. К таким методам относят различные вариации химических методов получения НРЧ таких как: гидролиз, термолиз, медленное восстановление нерастворимых соединений металлов и т.д. Наибольшее распространение получили методы восстановления растворов прекурсоров металлов различными восстановителями (тетрагидроборат натрия, гидразин-гидрат, олеиламин, 1,2-гександиол и др.). При таком подходе контроль состава и формо-размерных характеристик частиц осуществляется путём варьирования концентрации прекурсоров металлов и восстановителя, скорости перемешивания реагентов, температуры синтеза, pH реакционной смеси, скорости введения реагентов и т.д. [37, 38].

1.2 Физические методы получения наночастиц металлов

Физические методы получения в отличие от химических и физико-химических не предполагают химических превращений с образованием новых веществ [39]. К ним можно отнести: различные способы испарения с контролем роста частиц в атмосфере инертного газа (чаще всего аргона или азота) и последующей стабилизацией (например, диспергирование в органическую матрицу), ионно-лучевую эпитаксию [40], различные виды литографии на подложку (как металлическую, так и неметаллическую) [41]. Меньшее распространение получили методы измельчения: механический помол, ультразвуковое диспергирование макрочастиц в растворах, плазменное распыление [42, 43].

Из возможных физических способов для получения биметаллических наночастиц переходных металлов используются плазменное и плазменно-дуговое осаждение. При плазменном осаждении в зону плазмы вместе с инертным газом – носителем вводятся крупнокристаллические металлы (реже их химические соединения). Образованные в зоне плазмы наночастицы на выходе диспергируются в органический полимер. Другой способ – плазменно-дуговой, в нем частицы стабилизируются в углеродной матрице. При плазменно-дуговом методе требуемое количество прекурсора металла (или металлов) вносят в отверстие графитового стержня. При прохождении электрического тока через стержень (в данном случае – стержень выступает в роли анода) происходит испарение атрофированных продуктов в камеру, которая заполнена инертным газом. При таком методе синтеза, получаемые частицы имеют узкое распределение размеров от 5 до 20 нм. Основным недостатком данного метода синтеза является высокая цена оборудования [44–46].

В последние 10 лет физические методы синтеза НРЧ используются относительно редко, не только из-за высокой стоимости оборудования, но и из-за возникшей сложности при синтезе сплавов НРЧ металлов. При таком подходе практически невозможно регулировать химический состав получаемых частиц [34–38].

1.3. Химические методы получения наночастиц металлов

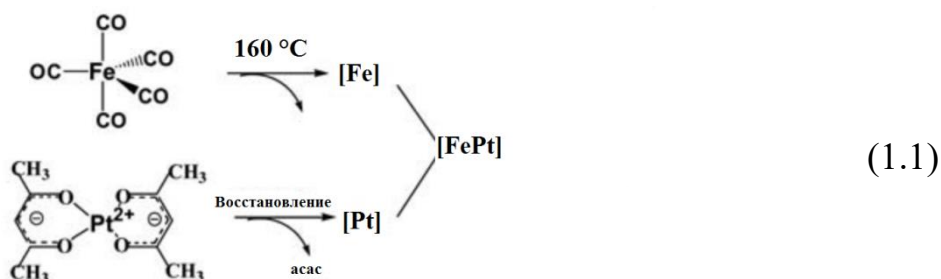
1.3.1 Термолиз металлосодержащих соединений

Одним из самых простых и распространенных среди исследованных способов получения наночастиц металлов является термическое разложение. Разложение может быть инициировано теплом (термолиз) [47], светом (фотолиз), под воздействием ионизирующего излучения (радиолиз) [48, 49] или звуком (сонолиз) [50]. Особый интерес представляет разложение металлоорганических соединений при низких (комнатных) температурах, так как при таком подходе не требуются сложное химико-технологическое оборудование.

При термическом разложении наночастиц управление размером происходит за счёт варьирования режима нагревания (при быстром нагреве образуются крупные агломераты). Также возможно использование термостабильных ПАВ, которое снижает или вовсе убирает процессы агломерации [47].

В качестве прекурсоров металлов чаще всего используют нерастворимые органические комплексы или карбонилы. При разложении карбонилы металлов выделяется СО, который удаляется из реакционного объёма без взаимодействия с готовым продуктом или используется как восстановитель второго прекурсора металла (в случае синтеза многокомпонентной системы) [49].

При формировании биметаллических частиц на основе железа в комбинации с платиновыми металлами, в качестве прекурсоров используют ацетилацетонат платины (II) и пентакарбонил железа [51–53]. Образование НЧ биметаллов представлено схемой (1.1) на примере Fe-Pt [54]:



Данный метод синтеза биметаллических частиц обладает рядом преимуществ: узкое распределение по размерам НРЧ, отсутствие оксидно-гидроксидных примесей на их поверхности. Главным недостатком является

высокая токсичность, используемых реактивов и растворителей при синтезе (метиловый спирт, карбонилы металлов и пр.)

1.3.2 Разложение прекурсоров металлов под действием ультразвука

Ультразвуковое разложение чаще всего применяют для получения НРЧ из карбониллов или металлоорганических соединений. Для предотвращения агломерации используют растворы стабилизаторов (дефениламин, трифенилфосфин и т. д.). При этом весь процесс длится от нескольких часов до нескольких суток при комнатной температуре. Далее, для удаления растворителя и стабилизатора, полученный продукт продувается инертным газом при температуре ~ 600 °С. Используя такой метод синтеза НРЧ, возможно получить частицы размером 10–20 нм [55, 56].

1.3.3 Восстановление металлов из растворов прекурсоров

Одним из самых легкодоступных и простых в исполнении методов синтеза наночастиц металлов является восстановление из растворов соответствующих солей или кислот.

При синтезе металлических наночастиц существует ряд ограничений [57], связанные со способностью металлов восстанавливаться из растворов солей (кислот). С возрастанием ОВП металла растёт его способность к восстановлению. Соответственно, металлы с отрицательным ОВП восстанавливаются крайне затруднительно или вовсе не восстанавливаются. Так, при синтезе наночастиц Fe-Pt, методом РФА, ЭПР возможно обнаружить соединения Fe^{3+} или Fe^{2+} , находящиеся в оксидных, гидроксидных или шпинельных фазах. Ниже приведена таблица 1.1 основных ОВП металлов, особенно часто используемых при синтезе биметаллических наночастиц.

Таблица 1.1 – Значения стандартного ОВП металлов [58]

Электродная полуреакция восстановления	Стандартный электродный потенциал, E^0 (В)
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.762
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.447
$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.280
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.257
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
$Cu^+ + e^- = Cu$	+0.521
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.342
$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0.987
$PtCl_4^{2-} + 2e^- = Pt + 2Cl^-$	+0.730
$Au^+ + e^- = Au$	+1.692

Из представленной таблицы видно, что разница ОВП между Fe и Pt составляет более чем 1.1 В. Таким образом, при совместном восстановлении этих металлов благородный компонент (Pt) будет восстанавливаться активнее, чем неблагородный (Fe). При совместном присутствии в растворе двух прекурсоров возможно протекание окислительно-восстановительной реакции между ними (данные процессы будут рассмотрены ниже).

К наиболее популярным восстановителям относят: ТГБН, ГГ, гипофосфит натрия, олеиновую кислоту и т. д. При выборе восстановителя существует ограничение, связанное с восстановительной способностью, которая зависит от рН раствора, природы лигандов, входящих в состав прекурсора металла. Сопоставление ОВП восстановителя и иона металла, возможно принципиально оценить вероятность протекания того или иного процесса. В таблица 1.2 приведены значения ОВП различных восстановителей и их связь с рН раствора.

Таблица 1.2 – Окислительно-восстановительные потенциалы (E, В)
восстановителей в водных растворах [37]

Восстановитель	Электродная полуреакция окисления	E, В
Борогидрид-ион	$\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{BO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e}$	$-0.45-0.06\text{pH}$
	$\text{BH}_4^- + 8\text{OH}^- = \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e}$	$-0.40-0.06 \text{ pH}$
Гидразин-гидрат	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	$-0.31-0.06\text{pH}$
Гипофосфит-ион	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^- = \text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$-0.31-0.09\text{pH}$
	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$-0.50-0.06\text{pH}$
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$-0.50-0.06\text{pH}$
	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$-0.45-0.09\text{pH}$
	$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$-0.32-0.09\text{pH}$

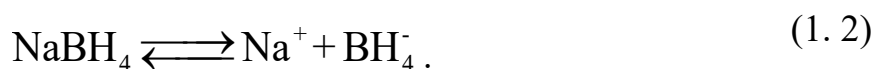
Основными решающим факторами протекания процесса являются кинетические и термодинамические. К кинетическим относят индукционный период его длительность, скорость протекания процесса [37]. К термодинамическим – окислительно-восстановительный потенциал. Таким образом, термодинамически «сильным» восстановителем является гипофосфит, а кинетически наиболее выгодными являются борогидрид и гидразин [35–38]. Зачастую, решающим фактором при выборе восстановителя является количество побочных продуктов восстановления и их связывание с частицами металлов. Исходя из этих принципов, многие исследователи в качестве восстановителей металлов выбирают гидразин-гидрат или тетрагидридоборат натрия [37].

1.3.4 Восстановление ионов Fe^{2+} и PtCl_6^{2-} водным раствором тетрагидридобората натрия

Исходя из литературных данных, несмотря на высокий окислительно-восстановительный потенциал ТГБН (относительно водородного электрода $E^0 = -1.76 \text{ В}$ [59]), его применение для синтеза наночастиц металлов в водных

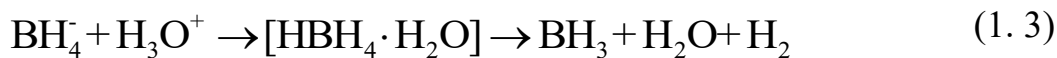
растворах весьма ограничено. Это обусловлено сильной способностью ТГБН к гидролизу. В нашем исследовании в качестве среды раствора была выбрана вода, поэтому необходимо подробнее остановиться на процессах, протекающих при гидролизе NaBH_4 .

Гидролиз ТГБН является сложным физико-химическим процессом [59], который протекает с образованием большого количества промежуточных продуктов, при этом образуются промежуточные продукты с ещё большим значением ОВП. Диссоциация ТГБН протекает, согласно схеме (1. 2):

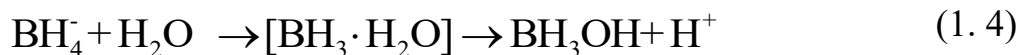


На механизм гидролиза BH_4^- (тетрагидридоборат ион) оказывает сильное влияние рН среды раствора, температура, концентрация исходного иона BH_4^- . Известно [59], что на первой стадии гидролиза образуется боран (BH_3), который в нейтральной и щелочной средах вступает в реакцию с водой или гидроксид ионом, с образованием гидроксоборгидридов, которые в свою очередь далее гидролизуются. Известно также [59], что в кислой среде боран димеризуется с образованием газообразного диборана B_2H_6 . Эти процессы приведены ниже [59].

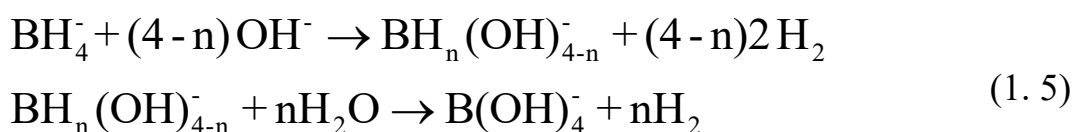
Гидролиз BH_4^- в кислой среде:



Гидролиз BH_4^- в нейтральной среде:



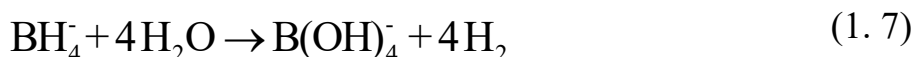
Гидролиз BH_4^- щелочной среде:



Димеризация борана:



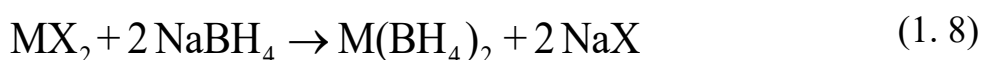
В общем виде в нейтральной среде:



Присутствие восстановленных металлов каталитически ускоряет процесс (1.7). При высокой концентрации металлических частиц в растворе образование водорода происходит только за счёт реакции взаимодействия BH_4^- с водой на поверхности металлов. Восстановительная способность BH_4^- при этом многократно уменьшается.

При повышении pH водных растворов NaBH_4 до 10–12 образуются моно-, ди- и тригидроксоборгидрид – анионы [59]. ОВП иона BH_4^- сильно зависит от pH среды. В работе [60] были рассчитаны ОВП с участием BH_4^- , где отмечается, что во всех средах в качестве промежуточного продукта происходит образование бора, который может загрязнять восстанавливаемые металлы. Максимальная восстановительная способность наблюдается в щелочной среде. На первый взгляд, кажется, что для достижения более отрицательного значения ОВП, необходимо увеличивать pH раствора, но было доказано, что в нейтральной и кислой средах в ходе гидролиза исходного иона BH_4^- образуются полупродукты со значением ОВП ниже, чем у исходного иона BH_4^- .

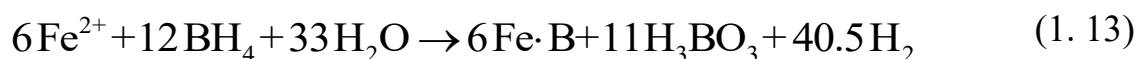
Известна схема [59] взаимодействия катионов металлов (M^{2+} – катион металла, X^- – анион) с BH_4^- :



Группа катионов (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) реагирует с водными растворами NaBH_4 с образованием смеси металлов и бора, которые носят название «бориды». При

этом содержание бора в восстановленных металлах сильно зависит от pH раствора, температуры реактора и природы исходного соединения.

При восстановлении соли Мора полученный борид имеет усредненный состав $6\text{Fe}\cdot\text{B}$ [59]. При значении pH 1–7 количество бора в осадке возрастает с 0.3 до 3.5 масс. %, а в присутствии ЭДТА (применяется в качестве стабилизатора) до 5 масс. %. Повышение температуры уменьшает содержание бора в восстановленном металле. Так, при температуре 0 °C – 4.5 масс. %, а при 60 °C – 0.8 масс. %. Но при этом стоит учитывать, что скорость гидролиза иона BH_4^- увеличивается с ростом температуры, следовательно, восстановительная способность снижается. Схема восстановления Fe^{2+} имеет следующий вид [61]:



При температуре ниже 20 °C и высоких значениях pH удаётся минимизировать количество побочных продуктов, адсорбированных на поверхности или внедрённых в кристаллическую решётку железа.

При восстановлении платиновых металлов [59] раствором NaBH_4 со значениями pH 0–12 образуется осадок металла, который содержит бор (до 3 масс. %) в виде примеси и большое количество «растворённого» водорода. При этом доказано, что связь водорода с восстанавливаемым металлом слабая и носит адсорбционную природу [62]. Так же, как и при восстановлении железа, повышение температуры уменьшает содержание бора в осадке. Реакция восстановления протекает при пониженном pH по следующей схеме:



При низких концентрация иона BH_4^- восстановление металла происходит медленно, но образуются суспензии, устойчивые на воздухе в течение 1–2 суток.

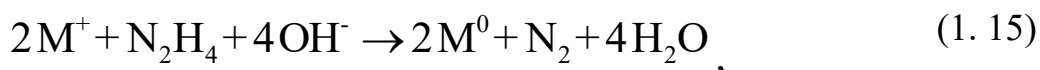
При сильном избытке иона BH_4^- восстановление заканчивается через 1–2 мин, осадок быстро коагулирует с образованием крупных агломератов [62].

При значении pH 12–14 реакционной смеси, ион PtCl_6^{2-} на первых этапах восстанавливается до PtCl_4^{2-} [59], который в свою очередь реагирует с ионом BH_4^- и восстанавливается до металлической платины.

Таким образом, водные растворы NaBH_4 в качестве восстановителя имеют ряд преимуществ: высокое значение ОВП (восстанавливаются как благородные металлы, так и металлы с низкими значениями ОВП), большая скорость восстановления, синтезируемые частицы обладают малой дисперсностью. При этом существует ряд сложностей: загрязнение готового продукта водородом и бором, протекание гидролиза водного раствора NaBH_4 [59–62].

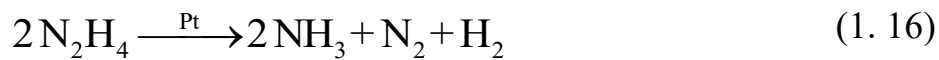
1.3.5 Восстановление ионов Fe^{2+} , PtCl_6^{2-} раствором гидразин-гидрата

Одним из наиболее часто используемых восстановителей металлов из растворов солей является гидразин-гидрат (ГГ). Такое распространение ГГ получил за счёт высокого значения ОВП, а также за то, что продукты его окисления (N_2 и H_2O) не загрязняют целевой продукт. Общую схему восстановления однозарядного металла из раствора возможно выразить как:



где M^+ – однозарядный ион металла, M^0 – атом металла.

Как видно из приведённой схемы, в реакции участвуют гидроксид ионы, которые увеличивают восстановительную способность водных растворов гидразина. Данная схема является «идеальной», так как гидразин очень реакционноспособное вещество [63]. Так как одной из целей настоящей работы является получение наночастиц Fe-Pt, нужно учитывать, что полученные наночастицы платиновой группы каталитически способствуют разложению гидразина:



Известно, что небольшое количество ионов металла оказывает сильное каталитическое действие на реакцию окисления гидразина кислородом воздуха [64, 65]. Однако, в работе [66] было доказано, что при кипячении водного раствора, содержащего платиновую чернь, каталитическая активность исчезает полностью. Таким образом, авторы работы сделали вывод о том, что каталитическое разложение гидразина активируется следовыми количествами кислорода на поверхности платиновой черни. Помимо продуктов каталитического разложения, в щелочных растворах гидразина обнаруживаются следовые количества аммиака, который может образовывать комплексные соединения с ионами металлов [67].

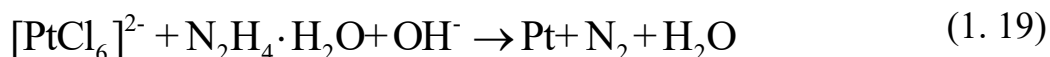
При восстановлении неблагородных металлов из растворов их солей часто образуются гидроксиды металлов за счёт высокого значения pH реакционной среды [68]. При увеличении температуры синтеза происходит уменьшение среднего размера частиц и образование монодисперсного порошка, но при этом происходит образование оксидно-гидроксидной фазы [68, 69]:



При недостаточной щелочности среды или низкой температуре синтеза (менее 70°C), гидразин образует гидразиновые комплексы с металлами платиновой группы, которые являются труднорастворимыми и не подвергаются дальнейшему восстановлению [63]:

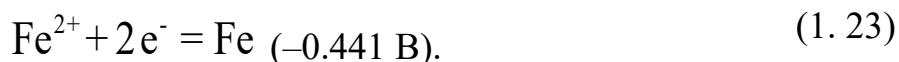


При pH > 10 и при температуре более 70°C процесс восстановления $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ протекает согласно схеме:



Процесс формирования металлических частиц обычно проводят при концентрации восстановителя, многократно превосходящую стехиометрию [37], которая обеспечивает высокую скорость восстановления ионов металлов с образованием НЧ зародышей, а происходящее агломерирование образующихся частиц в этом случае выражено слабее [1].

При использовании гидразин-гидрата рН реакционной смеси должен быть выше 12 (см. таблицу 1.2), следовательно, может происходить образование гидроксидов железа II и гидроксида железа III (последний образуется, при присутствии в реакционной среде растворённого кислорода). В результате возможно протекание сразу нескольких реакций:



Как видно, восстановление гидроксида железа (II) является самым «энергозатратным» процессом, при этом реакция протекает ступенчато. На первом этапе гидроксид железа (II) диссоциирует (произведение растворимости – $7.9 \cdot 10^{-16}$), а в дальнейшем ионы Fe^{2+} восстанавливаются по реакции (1.23) [70].

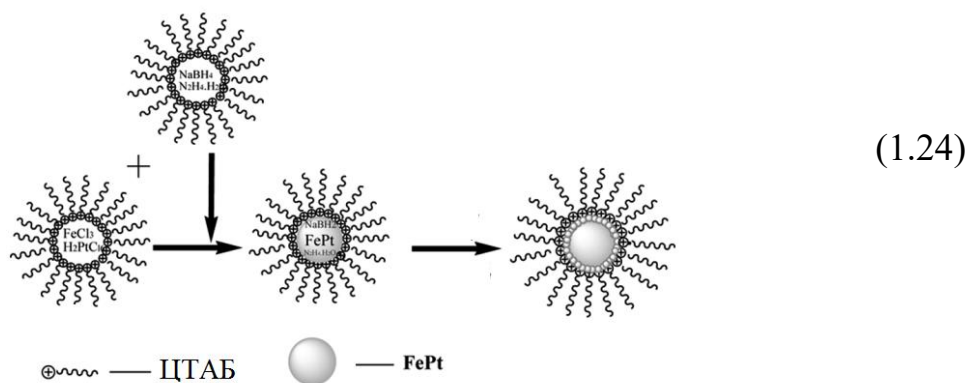
1.3.6 Совместное восстановление растворов прекурсоров металлов и метод обратных мицелл

В последнее время для синтеза наночастиц Fe-Pt большую популярность приобрёл метод обратных мицелл, который также называют «синтезом в

нанореакторах» [71, 72]. Используя данный метод возможно получать частицы с высокой степенью чистоты, а также со значительно высокой дисперсностью. При этом возможно регулировать как состав частиц, так и их размеры.

Обратные мицеллы обычно самопроизвольно формируются в трёхкомпонентных системах, которые содержат: неполярный растворитель (октан, гексан, толуол и т.п.), ПАВ и воду. Таким образом мицелла состоит из гидрофильного поверхностного слоя, который образуется за счёт выстраивания полярных групп молекул ПАВ, и водного ядра, в котором растворены прекурсоры металлов.

Во многих работах подробно изложен синтез наночастиц Fe-Pt методом обратных мицелл. Так в работе [73] на первом этапе синтеза приготавливали обратные мицеллярные системы, которые состояли из масляной фазы (н-гептана), ПАВ (цетилтриметил аммония бромида (ЦТАБ)) и водной фазы, в которой были растворены необходимые количества прекурсоров металлов ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2PtCl_6). К полученной мицеллярной фазе приливали вторую, которая содержала водное ядро со смесью восстановителей NaBH_4 и $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1. 24).



Наиболее часто используемые реактивы и условия синтеза для описанных выше подходов приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Основные параметры синтеза наночастиц Fe-Pt

Система Fe-Pt					
Исходные реагенты	T _(синтеза)	Растворитель	Восстановитель	ПАВ	Литература
1	2	3	4	5	6
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	110°C	бензиловый эфир	олеиламин	олеиновая кислота	[51]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	170°C	безводный дихлорбензол	олеиламин	олеиновая кислота	[52]
тетрахлорплатинат(VI) калия, сульфат железа	25°C	деионизованная вода	ТГБН	поливинилпирролидон	[74]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	100°C (в условиях нагрева СВЧ- излучением)	бензиловый эфир	—	олеиновая кислота	[75]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	—	диоктиловый эфир	олеиламин	олеиновая кислота	[27]
гексахлороплатиновая кислота, хлорид железа (III)	—	вода	гидразин гидрат	—	[25]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	120°C	бензиловый эфир	олеиламин	олеиновая кислота	[71]

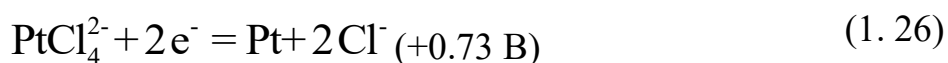
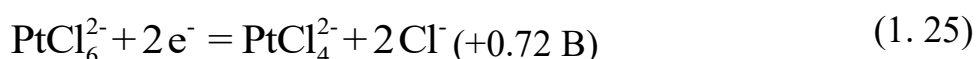
Продолжение таблицы 1.3

1	2	3	4	5	6
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	110°C	дифениловый эфир	1,2-гександиол	олеиновая кислота	[76]
ацетилацетонат платины, пентакарбонил железа	—	диоктиловый эфир	1,2-гександиол	олеиновая кислота	[77]
хлорид железа (III), хлорид платины (II)	100°C	дифениловый эфир	олеиламин, ЦТАБ	олеиновая кислота, ЦТАБ	[21]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	175°C	бензиловый эфир	1,2-гександиол, олеиламин	олеиновая кислота	[78]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	—	диоктиловый эфир	—	олеиламин олеиновая кислота	[79]
ацетилацетонат платины (II), пентакарбонил железа	350°C	бензиловый эфир	—	олеиламин олеиновая кислота	[80]
ацетилацетонат платины, ацетилацетонат железа	—	дифениловый эфир, вода	ЦТАБ	ЦТАБ	[81]

Многие авторы используют ПАВ для предотвращения агломерации поучаемых частиц. При этом, в работах [82, 83] отмечаются защитные свойства ПАВ по отношению к растворённому кислороду в реакционной среде и при дальнейшем хранении частиц на воздухе. Наиболее действенное ПАВ – ЦТАБ. В [81] отмечается его высокое сродство к металлу, а также восстановительные свойства. Существует ряд ПАВ, которые применяются при покрытии готовых наночастиц для предотвращения их окисления кислородом воздуха. Одним из таких ПАВ является поливинилпирролидон (ПВП) [74]. При этом наиболее доступными ПАВ является цитрат натрия и тартрат калия-натрия. Данные ПАВ обладают высоким сродством к металлам [84, 85].

В настоящей работе был сделан выбор в пользу таких прекурсоров как: сульфат железа (II), гексахлороплатинат (IV) водорода.

В качестве основного «источника» платины большинство авторов работ, которые используют водную среду для получения наночастиц, останавливают свой выбор на гексахлороплатинате (IV) водорода. При внесении восстановителя в водный раствор, содержащий выбранные металлы, возможно протекание следующих реакций [37]:



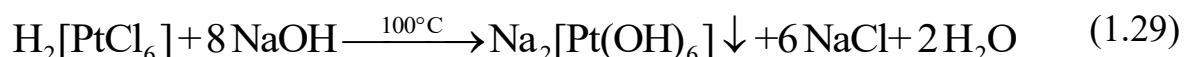
Как видно из приведенных полуреакций, все значения потенциалов находятся в «положительной» области. Следовательно, восстановление Pt^{4+} и должно происходить более интенсивно, чем восстановление Fe^{2+} , что сказывается на конечном составе продукта [86–88].

Считается, что окислительно-восстановительные свойства комплексов объединены характером диссоциации их ионов и свойствами продуктов

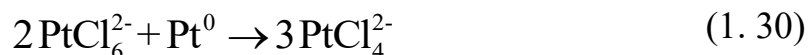
диссоциации, а окисленная и восстановленная формы комплексных ионов диссоциируют:



В щелочной среде возможно также протекание реакции:



При этом известно, что при температурах близких к температурам кипения растворов протекает реакция комплексных ионов с собственным восстановленным металлом [86–88]:



Таким образом, восстановление благородных компонентов изучаемых систем протекает быстрее, чем восстановление ионов Fe^{2+} за счёт двух основных факторов:

- ОВП благородных металлов лежит в положительной области;
- восстановленный металл реагирует с комплексным ионом, понижая его степень окисления, что приводит к увеличению потенциала реакции восстановления.

1.4 Наноструктурированная система Fe-Pt

При совместном восстановлении растворов прекурсоров металлов, восстановленные атомы металла кристаллизуются в виде наносплава. Кристаллизироваться исследуемая система может в виде трёх типов

структур: упорядоченные ИМ $L1_2$ и $L1_0$, а также в виде неупорядоченного ТР $A1$ [89]. Схематичные изображения структур приведены на рисунке 1.1.

Фаза $A1$ (рис. 1 а) – ГЦК-твёрдый раствор с неупорядоченной структурой, в которой атомы Fe и Pt занимают узлы решётки случайным образом. В кубической упорядоченной структуре $L1_2$ (рис. 1.1 б) атомы одного из металлов занимают угловые позиции куба, а атомы другого металла размещаются на гранях. Структура $L1_0$ (рис. 1.1 в) является тетрагональной, в данной структуре кубическая симметрия нарушена из-за расположения чередующихся плоскостей Fe и Pt вдоль направления $[001]$ [89–91]. Перевод структуры $A1$ в упорядоченные $L1_2$ и $L1_0$ возможен в процессе фазовых трансформаций, происходящих при нагреве [89–91].

Дальнейшие рассуждения о фазовых составах и составах фаз будут рассматриваться, полагая, что фазовый состав наносплавов после перевода в равновесное состояние с укрупнением частиц соответствует известной фазовой диаграмме для крупнокристаллической системы Fe-Pt.

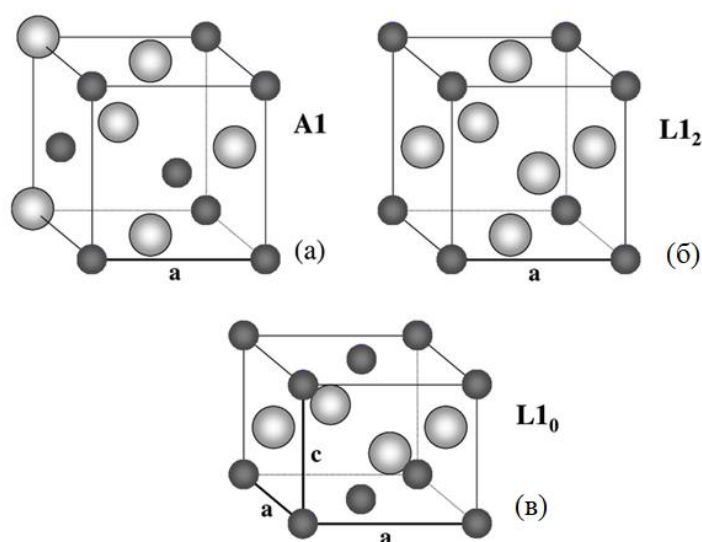


Рисунок 1.1 – схематичное изображение фаз $A1$, $L1_2$, и $L1_0$; серые шары – атомы железа, чёрные шары – атомы платины
(схема заимствована из работы [89])

1.4.1 Фазовая диаграмма системы Fe-Pt

Диаграмма состояния крупнокристаллической системы Fe-Pt (см. рисунок 1.2) была исследована различными физико-химическими способами в работах [92, 93]. Открытая A1-фазовая область характерна для ФД в области высоких температур. При снижении температуры в области $C_{Pt} \geq 15 - \leq 85$ ат.%, образуются три упорядоченные фазы: Fe₃Pt (L1₂), FePt (L1₀), Fe-Pt₃ (L1₂). Границы фазы Fe₃Pt чётко установлены [92] по данным магнитных, дилатометрических и высокотемпературных рентгеновских методов исследования. Максимальная температура упорядоченности системы Fe-Pt составляет 1300 °C [93]. Кристаллическая структура соединений представлена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Кристаллическая структура

фаз системы Fe-Pt и параметры решётки (данные из ICDD PDF-2)

Фаза (тип кристаллической структуры)	Пространственная группа	Параметры решётки (при 298 K), Å	ICDD PDF-2
Pt	$Fm\bar{3}m$	$a=3.9231$	00-004-0802
FePt (14:86)(A1)	$Fm\bar{3}m$	$a = 3.8960$	01-071-8368
FePt ₃ (L1 ₂)	$Pm\bar{3}m$	$a = 3.8640$	01-071-5031
FePt (L1 ₀)	$P4 / mmm$	$a = 2.7140;$ $c = 3.7150$	01-073-2622
Fe ₃ Pt (L1 ₂)	$Pm\bar{3}m$	$a = 3.7230$	01-071-8366

Согласно фазовой диаграмме Fe-Pt (см. рис. 1.2), при высоких температурах (выше 1300 °C) существует твёрдый раствор с ГЦК структурой типа A1. Упорядоченные фазы интерметаллидов состава FePt₃ и Fe₃Pt при температурах ниже 1350 и 800 °C соответственно существуют в виде ГЦК-структур типа L1₂.

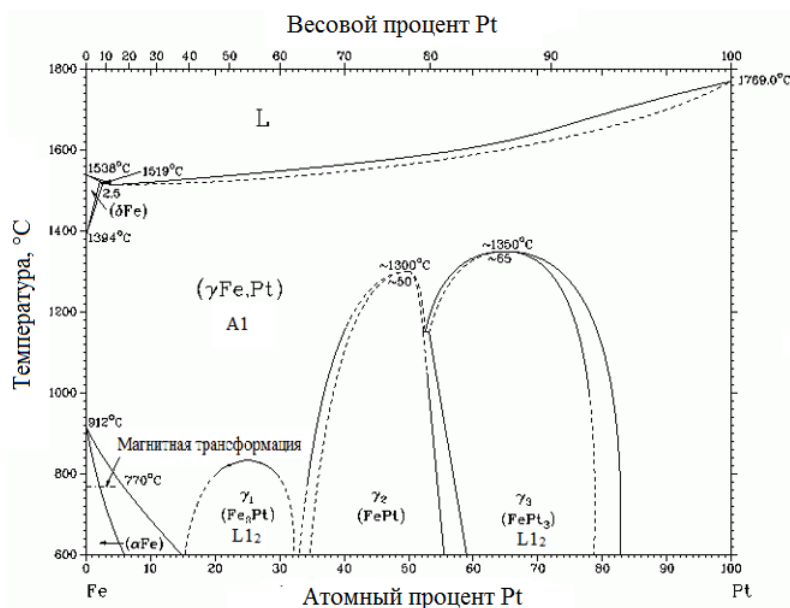


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма системы Fe-Pt, заимствовано из [94]

Высокое значение константы магнитной анизотропии тетрагонального ИМ FePt со структурой $L1_0$ связано со спин-орбитальным взаимодействием между атомами Pt и Fe. Данный эффект возникает за счёт гибридизации между 3d электронами Fe и 5d электронами Pt [90, 91]. Интерметаллид Fe₃Pt, упорядоченный по типу $L1_2$, является ферромагнетиком с высоким значением намагниченности насыщения при комнатной температуре и температуре Кюри около 410 К. Данный интерметаллид также характеризуется сравнительно высокой константой магнитной анизотропии. Интерметаллид FePt₃ парамагнитен при комнатной температуре.

1.4.2 Фазовые трансформации при нагревании наночастиц Fe-Pt

В получаемых непосредственно при синтезе наночастицах Fe-Pt магнитная анизотропия незначительна [94] в связи с отсутствием в синтезируемой НБС фазы $L1_0$ (получаемая НБС представлена ГЦК ТР со структурой A1). Для перевода кубической фазы – A1 в упорядоченную тетрагональную фазу – $L1_0$ или кубическую – $L1_2$ необходимо проводить термическую обработку. Согласно [95] фазовые трансформации в

исследуемых системах начинают протекать при достижении температуры ≈ 600 °С. При этом происходит также нежелательная агломерация и спекание частиц. Для решения данной проблемы существует ряд подходов: дополнительная стабилизация ПАВ, нанесение частиц на подложку (кремний, золото и т. д.), легирование наночастиц металлами (Ag, Au, Cu) в ходе синтеза. При легировании возможно снизить температуру формирования $L1_0$ до ≈ 400 °С [96–100], тем самым снизить агломерационную активность частиц. При этом, все вышеописанные методы требуют дальнейшей очистки готового продукта от внесённых легирующих компонентов. Существуют также методы трансформации ГЦК–фазы с использованием быстрого термического отжига [101], импульсного лазерного отжига [102], прогрева частиц, помещенных в щелочно-галогидные кристаллы [103].

К основным проблемам, связанным с отжигом НБС Fe-Pt, относят [94, 95, 104]:

- 1) усиление полидисперсности образцов и общее укрупнение частиц;
- 2) полифазность образцов;
- 3) неравновесность протекающих процессов.

Стоит отметить, что существует прямой метод синтеза тетраганальной структуры $L1_0$ путём разложения прекурсоров металлов в органических растворителях, кипящих при высоких температурах [105]. При всех вышеописанных методах получения упорядоченных фаз не удаётся получить монофазные и монодисперсные частицы. Многие вещества, препятствующие агломерации частиц, невозможно удалить после прогрева, что сказывается на ухудшении магнитных характеристик.

Образование фаз ($L1_0$, $L1_2$) при прогреве образцов в исследуемых системах регистрируют по наличию сверхструктурных рефлексов ((001), (110), (002), (201), (112), (202), (221), (130), (113)), которые не проявляли себя до прогрева. Для предотвращения возможного окисления железа прогрев частиц необходимо производить в высоком вакууме или в атмосфере

инертного газа. Так, в работе [95] исследовали процессы, происходящие при нагревании в наночастицах Fe-Pt в постоянном токе газов Ar и H₂ (95 и 5 объёмных % соответственно). Введение в продувочный газ небольшого количества водорода необходимо для восстановления окисленных форм железа, полученных при синтезе или при хранении.

1.5 Возможные причины недостижимости теоретических значений магнитных характеристик в наночастицах Fe-Pt

Новаторские работы [27, 106] по синтезу НЧ Fe-Pt и последующие, связанные с открытием их жесткого магнетизма для применения в качестве потенциальных устройств для записи информации сверхвысокой плотности, привели к множеству исследований систем Fe-Pt, Fe-Pd, Co-Pd, Co-Pt. В работах [27, 106] и других показано, что максимум коэрцитивной силы для экваторного ИМ FePt, прогретого при 1000°C, составляет от 30 до 50 кЭ, при этом температура блокировки суперпарамагнитного состояния 530 К [107]. Данные показатели далеки до теоретических значений коэрцитивной силы 70–90 кЭ для НБС Fe-Pt.

Во всех работах, связанных с изучением магнитных характеристик наночастиц Fe-Pt, авторы при описании свойств оперируют только брутто составом системы (без детального рассмотрения составов отдельных фаз), полученным методами элементного анализа, такими как атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой или рентгенофлуоресцентная спектроскопия. При этом для определения состава фаз используется правило Вегарда, применимое только для однотипных кристаллических структур, т.к. только в этом случае зависимость параметра решётки от состава системы линейна. В случае же применения этого правила к исследуемым системам Fe-Pt, данная зависимость может отклоняться от линейной, особенно в области существования интерметаллидов. Также стоит уточнить, что по данным работы [103] каждая отдельная наночастица может значительно отличаться по составу от другой.

Исходя из этого, требуется постановка методики точного определения фазового состава и особенно состава фаз для систем с разными типами кристаллических структур рентгенодифракционными методами исследования (в том числе и в процессе фазовых трансформаций при нагревании). Также необходимо учитывать вклад микропримесей в составе поверхности, которые могут оказывать влияние на фазовые трансформации при формировании упорядоченных структур $L1_2$ и $L1_0$.

При анализе публикаций по теме исследования не были обнаружены работы, направленные на изучение механизмов (схем) формирования в НБС Fe-Pt, упорядоченных фаз при нагревании, при этом отсутствуют детальные изучения фазовых составов исходных (не прогретых) образцов. Исследование процессов, протекающих при нагревании, рентгенодифракционными методами *in situ* с построением схем (моделей) фазовых трансформаций, должно приблизить к пониманию проблемы недостижимости рекордных магнитных характеристик этой НБС.

Также при исследовании магнитных характеристик авторами работ не учитывается и не анализируется состав поверхности частиц. При этом, во многих работах на рентгенограммах заметны слабые рефлексy оксидно-гидроксидных фаз (FeO , Fe_2O_3 , FeOOH , Fe_3O_4), которые исследователи не принимают во внимание, или используют прогрев в водородной атмосфере для их восстановления до металлического железа, что должно сказываться на магнитных и физико-химических характеристиках получаемого продукта (растворение водорода в платине, образование «железной» нано фазы на поверхности частиц).

Описанные в параграфе 1.3.6 реакции восстановления ионов Fe и Pt указывают на сложность и много стадийность процесса, особенно при их совместном восстановлении. В тоже время большая разница ОВП прекурсоров и опережающее восстановление благородного компонента должны приводить к образованию отдельных фаз железа и платины, чего не

происходит, а происходит напротив образование ГЦК ТР Fe-Pt, что также является нетривиальным и требующим глубокого изучения.

Стоит отметить, что помимо рентгендифракционно видимого ГЦК-ТР, формирующегося при совместном восстановлении прекурсоров образуется ДНФ, богатая (богатые) железом (подробно изучена в главе 3 настоящей работы), её состав и природа зависит как от исходного (закладываемого) соотношения металлов, так и от температуры, при которых происходят фазовые трансформации с её участием. Публикации, посвященные природе формирующейся ДНФ, её (их) роли в фазовых трансформациях в НБС Fe-Pt вовсе отсутствуют.

Глава 2 Методика синтеза НБС Fe-Pt и методы исследования её физико-химических характеристик

2.1 Реактивы, используемые в работе

Для получения наночастиц Fe-Pt использовались реактивы, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Реактивы, используемые при синтезе

Наименование реактива	Квалификаци я реактива	ГОСТ/ТУ
Платина(IV)хлористоводородная кислота	ч.д.а.	ТУ 2612–034–00205067–2 003
Сульфат железа (II)	х.ч.	ГОСТ 4148–78
Гидроксид натрия	х.ч.	ГОСТ 4328–77
Гидразин гидрат	ч.	ГОСТ 19503–88
Соляная кислота	х.ч.	ГОСТ 3118–77
Серная кислота	х.ч.	ГОСТ 4204–77
Изопропиловый спирт	х.ч.	ГОСТ 9805–84
Тетраборгидрид натрия	ч.д.а.	ТУ 1–92–162–90
Поливинилпирролидон ($M = 55\,000$ г/моль)	х.ч.	Sigma–Aldrich (856568)

Как видно, наименьшей квалификацией обладает гидразин-гидрат. Основным компонентом, входящим в примесный состав, является аммиак (до 0.08 мас. %), так как при хранении гидразин разлагается с выделением NH_3 и H_2O [60], которые не оказывают влияние на состав целевого продукта и не связываются с его поверхностью, что было в дальнейшем подтверждено методами ДМС–экспериментами (см., например, раздел 3.5).

2.2 Методика получения наносистемы Fe-Pt

Условия и ход эксперимента варьировали для достижения конкретных целей. Основные этапы синтеза описаны ниже.

Синтез проводили методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров щелочным раствором гидразин гидрата или водным раствором тетрагидробората натрия. Для этого в термостатированный реактор (общий объём реакционной смеси 100 мл) приливали требуемые (зависящие от состава и количества необходимого продукта) объёмы растворов прекурсоров металлов: смесь $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и FeSO_4 ; все растворы прекурсоров имели концентрацию 0.1 моль/л. Для предотвращения гидролиза и последующего выпадения осадка при хранении прекурсоров, растворение $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и FeSO_4 производили в 0.1 М соляной кислоте. Все растворы прекурсоров предварительно деаэрировали барботированием аргоном (ос.ч.). Синтез наноструктурированной системы Fe-Pt проводили в открытом термостатированном реакторе при постоянном токе Ar (рисунок. 2.1).

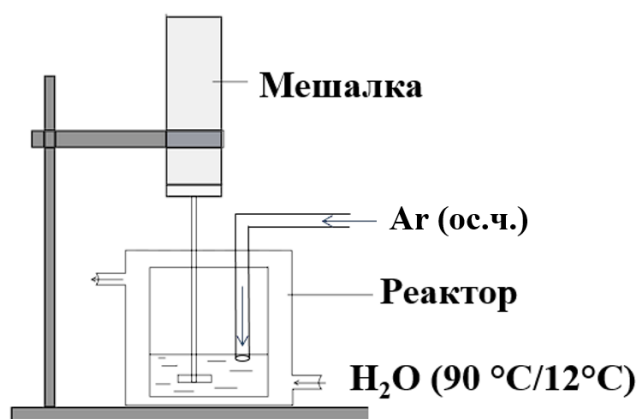


Рисунок 2.1 – Схема установки; стрелками обозначено направление термостатирующей жидкости и деаэрирующего газа Ar (ос.ч.)

В реакторе задавали необходимую температуру (90°C – синтез с использованием ГГ или $10\pm 2^{\circ}\text{C}$ – синтез с использованием тетрагидробората натрия) при помощи циркуляционного термостата LOIP LT-124a (Россия). Далее приготавливали восстановительную смесь (щелочной раствор

гидразин-гидрата или водный раствор тетрагидробората натрия). Восстановитель приливали при высокой интенсивности перемешивания (механическая мешалка) к смеси растворов прекурсоров металлов. Цвет раствора менялся на серый или чёрный. Полученную взвесь перемешивали 3–5 мин до прекращения выделения газообразных продуктов реакции восстановления. Осадок центрифугировали (центрифуга лабораторно-медицинская MPW-310 (Польша)), промывали водой, затем изопропиловым спиртом. Полученный порошок сушили на воздухе или в вакуумном сушильном шкафу SPT-200 (Польша) при комнатной температуре до постоянной массы. Блок-схема синтеза приведена на рисунке 2.2.

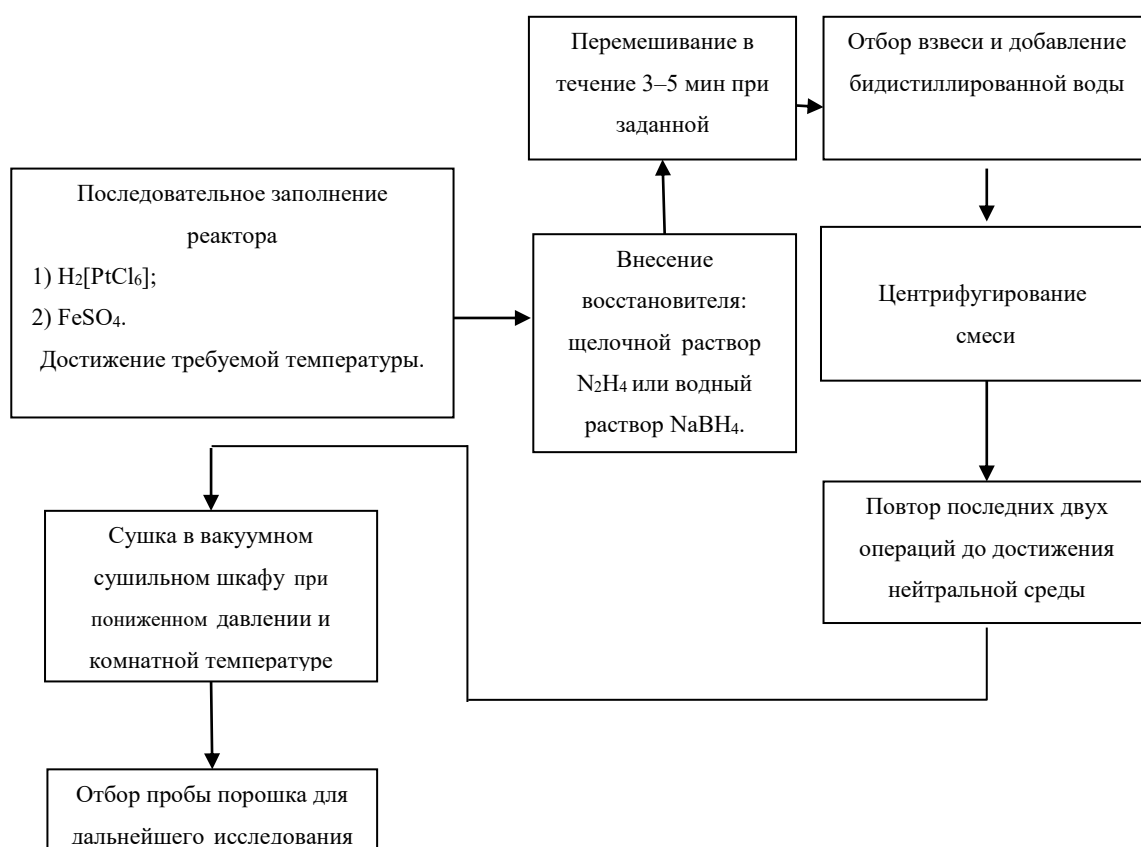


Рисунок 2.2 – Блок-схема синтеза НБС Fe-Pt

2.3 Изучение фазового состава частиц и состава фаз методом рентгеновской дифрактометрии

Метод рентгеновской дифрактометрии широко применим к кристаллическим средам [108]. Используя данный метод, возможно определить не только фазовый состав и состав фаз исследуемого образца, но и размеры зёрен (областей когерентного рассеивания).

При изучении наноструктурированных порошков металлов исследователи сталкиваются с рядом проблем, одна из которых – полифазность системы. Определение фазового состава и кристаллической структуры вещества основано на том, что каждая фаза обладает индивидуальной кристаллической структурой, которая характеризуется определённым набором межплоскостных расстояний, присущих только данной фазе и не зависит от наличия других фаз в исследуемом веществе. При этом, интенсивность линий на рентгенограмме возможно соотнести с количеством данной фазы.

В основе рентгенофазового анализа лежит уравнение Вульфа-Брэгга (2.1):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

где, θ – угол отражения, d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны рентгеновского излучения, n – порядок отражения.

Таким образом, задача по нахождению межплоскостных расстояний сводится к нахождению углов θ для всех линий рентгенограммы. Число и положение линий на рентгенограмме являются индивидуальными для каждой фазы.

Связь между межплоскостным расстоянием d и параметром решётки носит название квадратичной формы. Для кубической решётки (к которой относятся системы Fe-Pt в виде фазы твёрдого раствора со структурой A1) и

ИМ Fe-Pt₃, Fe₃Pt со структурой L1₂ данная связь выглядит следующим образом:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2. 2)$$

или

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad (2. 3)$$

где, h, k, l – индексы Миллера, a – параметр элементарной ячейки.

В случае тетрагональной решётки систем Fe-Pt (фаза L1₀):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}) \quad (2. 4)$$

или

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2. 5)$$

где c – параметр тетрагональной решётки.

Исследование системы Fe-Pt методом дифракции рентгеновского излучения осложнено тем, что вклад в интенсивность линии вносит атомный фактор рассеяния, существенно различающийся для компонентов. Монохроматическую волну с волновым вектором k_0 возможно представить как пучок частиц с импульсом p . Тогда амплитуда волны F , рассеянной совокупностью n атомов, описывается уравнением:

$$F(\vec{s}) = \sum_{j=1}^n f_j(s) \exp[2\pi i(sr_j)] \quad (2. 6)$$

$$s = \frac{(k - k_0)}{2\pi} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad (2. 7)$$

где, $f_i(s)$ – фактор атомного рассеяния, r – радиус вектор. Если учесть, что исследуемый объект объёмом V обладает непрерывной рассеивающей плотностью $\rho(r)$, амплитуда F выражается зависимостью от атомного фактора рассеяния как:

$$F(s) = \int_V \rho(r) \exp[2\pi i(sr_j)] dV \quad (2.8)$$

Известно, что рентгеновское излучение рассеивается на электронных оболочках атомов. Фактор атомного рассеяния f_r зависит от числа электронов в атоме. Связь атомного фактора рассеяния электроном f_e с f_r :

$$f_e(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{Z - f_r(s)}{s^2}, \quad (2.9)$$

где Z – заряд ядра элемента, e – заряд электрона, m – масса электрона, h – постоянная Планка.

Таким образом, с ростом атомного номера элемента увеличивается атомный фактор рассеяния рентгеновских лучей.

В первом приближении, факторы рассеяния можно считать равными числу электронов в атомах железа, платины т. е. 26, 78 соответственно. Так, для угла $2\theta=51^\circ$ (излучение железного анода) атомные факторы рассеяния составляют 19.0 и 63.1 электронных единиц. Стоит отметить, что более строго интенсивность рассеяния атомами железа по отношению к атомам платины (без угловой зависимости) составляет 11%, с учётом угловой зависимости 9 %.

Оценка анализа областей когерентного рассеяния (ОКР) была выполнена с использованием уравнения Шеррера (2.10).

$$D = \frac{K}{\beta \cos \theta}, \quad (2.10)$$

где D – средний размер кристаллитов; k – коэффициент формы частиц; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад [108–113].

Рентгендифракционные исследования выполнены на базе ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН и КемГУ.

2.3.1 Изучение наночастиц Fe-Pt методами РФА и РСА

Фазовый состав и структурные параметры объектов исследовали на порошковых дифрактометрах Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия), ДРОН-8 (Россия), Дифрей 401к (Россия). Использовали излучение как от железного (K_α , $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$), так и медного (K_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) анодов с использованием Ni-фильтров (Bruker D8 ADVANCE A25) 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 ° 2θ . Сбор данных и обработку рентгенограмм проводили с использованием пакета программ «Diffrac.Suite.Eva (V3.1)», LIPRAS.

Положение рефлексов их ширину и интегральную интенсивность определяли методом моделирования дифракционного профиля с учётом разложения α -дублета с аппроксимацией их функцией Пирсон VII [114].

РФА и определение состава металлических фаз производили с применением базы данных ICDD PDF-2, по имеющимся в ней сведениям о составах фаз и ПКР (см., например, таблицу 1.4). Оценку состава фаз НБС Fe-Pt выполняли по полиному 2-ой степени (2.11, рисунок 2.3) по эмпирической зависимости между составом (содержанием платины (X_{Pt})) и средним объёмом, приходящимся на 1 атом металла (V_{at} , \AA^3).

$$X_{Pt} = 0.03399V_{at}^2 - 0.6068V_{at} + 2.411 \quad (2.11)$$

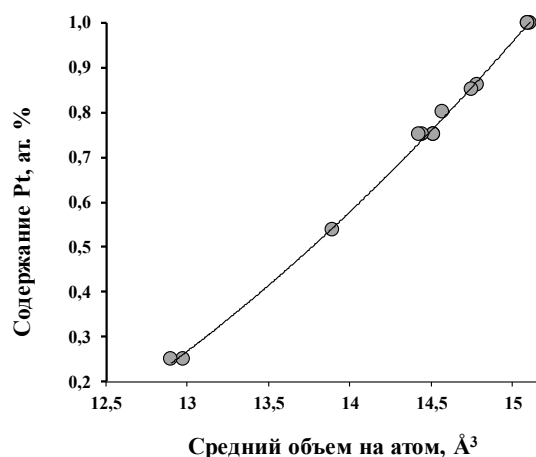


Рисунок 2.3 - Зависимость мольной доли Pt в кубических фазах A1, L1₂ от среднего объёма, приходящегося на 1 атом металла, по данным базы ICDD PDF-2

2.3.2 РФА и РСА наночастиц Fe-Pt при их нагревании

Фазовые трансформации образцов в циклах «нагревание-охлаждение» исследовали в области 30–800°C в высоком вакууме (до 10⁻⁸ мбар) в режиме *in situ* с использованием высокотемпературной камеры «Anton Paar» НТК 1200N (Австрия). Измерения проводили в двух режимах: непрерывного и ступенчатого нагревания. Для уточнения режимов нагрева и времени термостатирования измерения велись в режиме непрерывного нагревания. Прецизионные измерения выполняли в режиме ступенчатого нагревания с заданным временем выдержки при определённой температуре от 1 до 20 ч (в зависимости от цели эксперимента); времена предварительного термостатирования в каждом случае 10 мин. Для фиксации изменений в изотермическом режиме дифрактограммы снимали повторно, после выдержки при заданной температуре в течение определенного времени (в зависимости от цели эксперимента).

Определение ПКР исследуемых фаз при нагревании в режиме *in situ* является нетривиальной задачей и связано с тремя проблемами. Первая – наличие широких (ввиду низких размеров получаемых частиц) и зачастую ассиметричных профилей наблюдаемых дифракционных рефлексов, что не

позволяет проводить визуальное определение положения максимумов. Для уменьшения ошибки определения проводили операцию аппроксимации деконволюцией двумя функциями Пирсон VII с учётом дублетности рентгеновского излучения (рисунок 2.4). Определение параметра решётки по всем найденным таким образом положениям дифракционных максимумов производили с учётом большего статистического веса рефлексов с большим значением чисел Q ($h^2 + k^2 + l^2$).

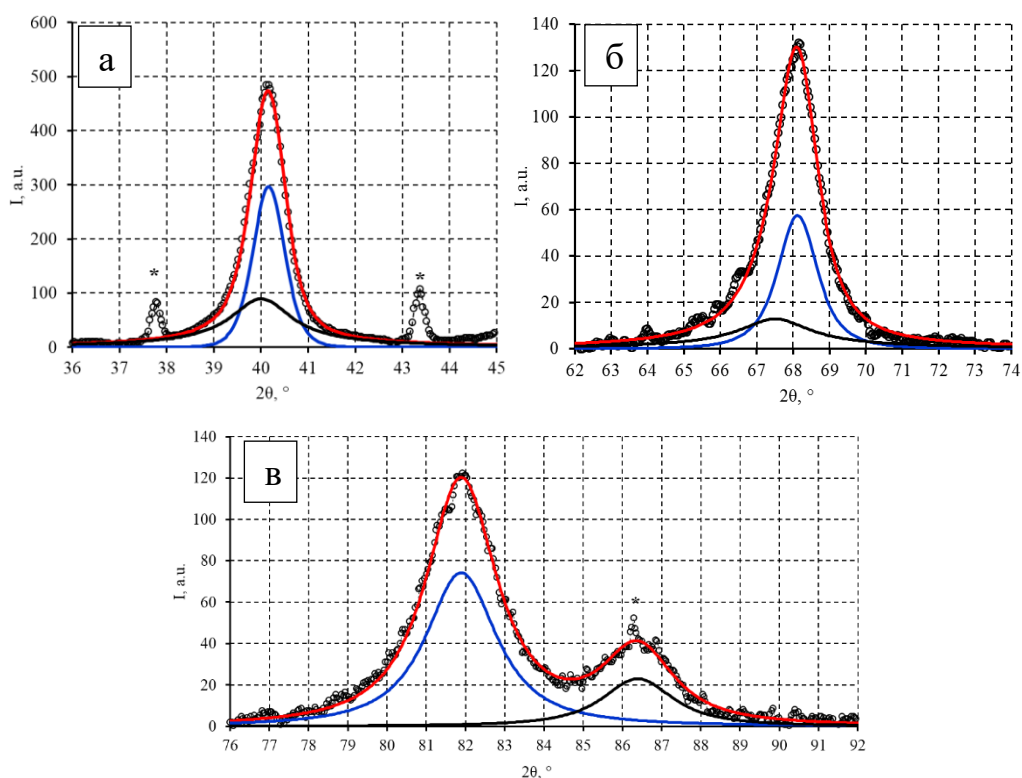


Рисунок 2.4 – Аппроксимация профилей рефлексов (111) (а), (220) (б), (311) и (222) (в) НБС Fe-Rt; знаком «*» отмечены рефлексы корундовой кюветы.

Второй проблемой является зависимость эффективной отражающей поверхности образцов от их положения относительно оси вращения гониометра. Это приводит к существенным отклонениям установленных значений ПКР по рефлексам в области меньших значений углов и их увеличению на больших углах. Проблема возникает за счёт недостаточно точной юстировки высокотемпературной камеры по оси z (задаётся

встроенным программным обеспечением) в условиях регистрации малых количеств образцов.

Учёт этого производили путём введение угловой поправки на смещение образца относительно оси гониометра, которая определяется отношением величины смещения к радиусу гониометра и уменьшается с углом пропорционально $\cos\theta$. Поправка задаётся на нулевом угле так, чтобы сумма квадратов отклонений была наименьшей.

Третья проблем связана с непосредственным определением параметра решётки и необходимостью приведения его к 30 °С; поскольку выражение (2.11) соответствует комнатной температуре, требуемые для оценки состава значения ПР и соответствующие V_{at} необходимо приводить к этой (комнатной) температуре. Проблема заключается в том, что при нагревании образцов происходят как процессы массообмена так и «чистое» температурное расширение кристаллической решётки, приводящее к изменению ПР, по которым определяются составы исследуемых фаз (2.11). Для определения состава фаз при заданной температуре (T_1) необходимо привести полученный ПКР к комнатной температуре ($T_{30^\circ\text{C}}$). Для этого определялись коэффициенты наклона, которые представляют собой производные (da/dT). Дальнейшее деление их на параметр решётки a даёт значение коэффициента термического расширения (КТР).

Приведение ПКР к 30 °С с учётом КТР проводили по выражению (2.12).

$$a_{30^\circ\text{C}} = \frac{a_T}{(1 + \alpha \cdot (T_1 - T_{30}))}, \quad (2.12)$$

где, $a_{30^\circ\text{C}}$ – приведённый к 30°С параметр решётки, a_T – ПКР при измеряемой температуре, α – КТР, T_1 и T_{30} °С – температура, при которой проводится измерение, и комнатная (30°С) соответственно.

2.4 Исследование объектов методом ПЭМ

В работе электронного просвечивающего микроскопа (ПЭМ) используется электронная пушка с вольфрамовым катодом и ускоряющим

напряжением от 50 кВ до 5МВ являющаяся источником электронов, управление которым возможно при помощи системы электромагнитных линз [115, 116].

Часть электронов, «вылетевших» из электронной пушки, проходят сквозь объект и фокусируются при помощи системы электромагнитных линз на флуоресцирующий экран. Конечное изображение формирует проекционная линза, которое передаётся на компьютер для дальнейшего исследования и корректировки работы микроскопа.

В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 (Япония), работающий в светлопольном режиме записи изображений, с ускоряющим напряжением 200 кВ; диаметр электронного пучка варьировался от 20 до 200 нм, величина тока – 105 мкА. Исследование проводили на базе ИФН КемГУ.

Для предотвращения распыления магнитных частиц Fe-Pt в колонне микроскопа (что недопустимо и ведёт к сбою в работе JEM 2100) и получения качественных микрофотографий взвесь наночастиц в растворе полиметилакрилата в изопропанол помещали в ванну ультразвукового диспергатора для дезинтеграции агломератов. При этом над поверхностью раствора образовывался аэрозоль из микрокапель, содержащих нанокристаллы образцов. В полученный аэрозоль вносили препаративные сетки (TEM-grids), с нанесённым на их поверхности тонким слоем углерода, что приводило к осаждению микрокапель на поверхность углерода и закреплению нанокристаллов при дальнейшей полимеризации полиметилакрилата.

Для каждого объекта исследования были получены не менее 30–50 микрофотографий, по которым был выполнен анализ формы и размера частиц и агломератов. В силу известных сложностей, получить картину с отчётливым атомным разрешением затруднительно. Поэтому на микрофотографиях отдельных частиц наблюдаются не отдельные атомы, а их ряды, расстояние между которыми является определённым

кристаллографическим параметром, по которому возможно оценить параметр решётки нанокристалла. Расчёт расстояний между атомными рядами (РМАР) и оценку размеров наночастиц проводили в программном комплексе ImageJ. Пример расчёта РМАР в приведён в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Расчёт РМАР на примере индивидуальной наночастицы Fe-Pt

Число расстояний между рядами, n_i	РМАР d , нм	$*R_i$ (эксп.), нм	n_i^2	$n_i R_i$	$**R_i$ (выч.), нм	$***\Delta R$	$(\Delta R)^2 \cdot 10^3$
9	0.240	2.160	81	19.440	2.158	0.002	0.002
11	0.240	2.640	12	29.040	2.638	0.002	0.004
19	0.240	4.560	361	86.640	4.557	0.003	0.010
Необходимые суммы			784	188.648			

$*R_i$ (эксп.) – измеренные расстояния между крайними рядами атомов в исследуемой системе полос.

$**R_i$ (выч.) – вычисленные расстояния между крайними рядами в исследуемой системе полос ($R_i(\text{выч.}) = \langle d \rangle \cdot n$).

$***\Delta R$ – разница между расчетными и экспериментальными расстояниями.

Далее, полученные значения РМАР «переводится» в параметр решётки и рассчитывается элементный состав частицы по выражениям 2.11. На рисунке 2.5 представлено одно из возможных взаиморасположений видимых на ПЭМ РМАР и непосредственно кристаллографических плоскостей.

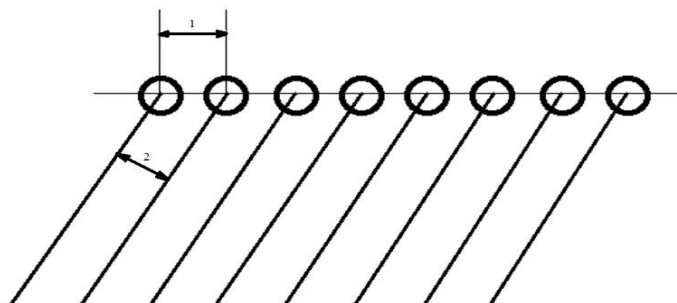


Рисунок 2.5 – Схематичное взаиморасположение видимых на ПЭМВР РМАР [110] (1) и расстояний между кристаллографическими плоскостями (111) (2)

2.5 Определение элементного состава частиц методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии

Метод основан на том, что при поглощении высокоэнергетического рентгеновского излучения веществом происходит переход электронов с нижних энергетических уровней на более высокие. Обратный переход электронов на основное состояние сопровождается испусканием энергии в виде излучаемого фотона с определённой для каждого атома энергией. По значению и количеству излучаемой энергии изучается качественный и количественный состав образцов [117].

Для исследования образцы переносили в кварцевую кювету и помещали на предметный столик дифрактометра, работающего в РФЛА режиме или помещали в колонну сканирующего микроскопа. По полученным спектрам в дальнейшем анализировался состав образцов и наличие примесей.

Исследование проводили на рентгеновском дифрактометре Дифрей-401 (Россия), оснащённым энергодисперсионным детектором AMPTEK (США) (ИФН КемГУ), а также на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6390 LV с энергодисперсионным анализатором JED 2300 (Япония) (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН).

2.6 Термогравиметрия нанопорошков Fe-Pt, совмещённая с ДСК и масс-спектрометрией выделяющихся газообразных продуктов

Термические методы анализа часто используются для получения информации об определении состава поверхности (адсорбированные газы, гидроксидные и оксидные примеси и т. д.), кинетических особенностях агрегирования, фазовых трансформациях и плавлении. [118, 119].

При исследовании термостимулируемых процессов в настоящей работе использовали термический анализатор Netzsch STA 449 F3 (Германия) и синхронный термический анализатор Netzsch STA 409 PG Luxx с

квадрупольной масс-спектрометрической приставкой QMS 403C Aëolos (Германия) для качественной оценки выделяющихся продуктов при нагревании (ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН).

В данном приборе метод термического анализа реализуется на принципе автоматического сохранения постоянной разницы температур между стенками печи и непосредственно исследуемым веществом. Технически это достигается при помощи дифференциального термоэлемента (один спаев которого погружена в образец, вторая фиксирована у внутренней стенки печи) и системы автоматического регулирования тока в нагревательном элементе, использующей контактный гальванометр.

Для исследования термостимулируемых процессов отбирали навеску порошка (предварительно высушенного в вакууме при комнатной температуре) порядка 10–15 мг, помещали в корундовый тигель и переносили в термокамеру. Регистрацию термограмм проводили в атмосфере азота (ос.ч.), масс-спектры фиксировали в атмосфере аргона (ос.ч.).

2.7 Оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

К наиболее информативным методам контроля элементного состава вещества относят оптико-эмиссионную спектроскопию (ОЭС ИСП) с индуктивно-связанной плазмой. Данный вид анализа является разрушающим, но при этом одним из самых воспроизводимых и точных. Метод ОЭС ИСП даёт возможность качественно и количественно определять элементы, входящие в состав НБС Fe-Pt, устанавливать брутто состав готового продукта и наличие (количество) примесных элементов [120].

Изучение элементного состава объектов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Duo LA (США) на базе ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Для определения элементного состава образцов отбирались навески (порядка 15–20 мг) по три параллельных пробы для каждого образца, каждая

из которых растворялись в 30 мл царской водки и разделялась по трем пробиркам. К двум из них добавлялись определенные объемы: 10 мкл и 20 мкл соответствующих ГСО железа и платины с концентрациями 1 мг/мл и предварительно приготовленного раствора с концентрацией бора 50 мг/л (для образцов, полученных с использованием ТГБН). Полученные растворы вносились в зону плазмы мощностью 1150 Вт, наблюдение за которой проводили в радиальном режиме. Содержание основных компонентов и примесей определяли на характерных для них длинах волн в диапазонах, свободных от спектральных наложений и иных помех. Далее усредняли полученные значения концентраций элементов, определяемых на разных аналитических длинах волн.

2.8 Малоугловое рентгеновское рассеяние

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) – метод дифракционного анализа, который даёт уникальную информацию о надмолекулярной структуре и размерах наночастиц. Основной задачей метода является определение структуры или субструктурных параметров наноразмерного объекта по картине зависимости интенсивности рассеянного излучения от расстояния в дифракционном пространстве (т.е. длины вектора рассеяния) рентгеновского излучения [140].

При исследовании порошков наночастиц в дифракционном эксперименте измеряется некоторая усреднённая по объёму образца интенсивность рассеяния, которая является функцией его надмолекулярной структуры. В результате сложения множества вторичных когерентнорассеянных волн от объекта формируется интерференционная картина пространственного распределения электронной плотности. По виду функции рассеяния можно предположить структуру нанопорошка.

Измерения проводили на малоугловом дифрактометре КРМ-1 (на базе КемГУ, ИФН) «на просвет» в железном излучении (Fe K_α , $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.9373 \text{ \AA}$) с подсчётом импульсов «в точках» в интервале углов $0.03 - 6^\circ$. Полученные

кривые МУРР исследовались для определения ряда интегральных параметров и расчёта распределения частиц по размерам. Компьютерная обработка данных проводилась согласно [122–124].

2.9 Исследование объектов методом ЭПР

Метод ЭПР-спектроскопии в работе применяли для обнаружения парамагнитных ионов Fe^{3+} с различной координацией, наличие которых невозможно зафиксировать другими методами анализа (РФА, РСА) в силу их низкого содержания в образцах [125, 126].

Для исследования образцов методом ЭПР навеску порошка (~5 мг) смешивали с оксидом алюминия в соотношении 1:10. Полученную смесь помещали в ампулу из сверхчистого кварца с внешним диаметром 5 мм. Исследование проводили в прямоугольном резонаторе при комнатной температуре и атмосфере воздуха. При регистрации спектров варьировали мощность СВЧ-генератора и амплитуду модуляции. Спектр регистрировали не менее 5 раз для увеличения отношения сигнал/шум.

Исследования проводили на спектрометре Bruker EMX micro 6/1 (Германия) на базе ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, полученные спектры ЭПР обрабатывали в пакете программ WinEPR.

2.10 Сканирующая электронная микроскопия

Основной принцип электронной сканирующей микроскопии основан на использовании эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов, который отклоняется (сканирует по поверхности образцов) при помощи систем магнитов. Данный способ позволяет детектировать низкоэнергетические вторичные электроны (с энергией меньше 100 эВ). Известно [127, 128], что вторичные электроны способны выходить из поверхности образца с максимальной глубины в 10 нм.

В работе использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 6390 LV с энергодисперсионным анализатором JED 2300 (Япония) для качественного и полуколичественного определения элементов на поверхности образцов. В микроскопе используется вольфрамовый катод с ускоряющим напряжением 0.5 – 30 кВ, с возможностью достижения разрешения в 3 нм (при 30 кВ в режиме отражённых электронов). Исследование проводили на базе ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Для исследования объектов методом СЭМ образцы наносили на двухсторонний электропроводящий углеродный скотч и помещали в колонну микроскопа.

2.11 Определение удельной поверхности по адсорбционным данным

Для исследования площади поверхности и объёма пор агрегататов в НБС Fe-Pt использовали метод БЭТ. Согласно теории БЭТ, сорбированная фаза представляет собой совокупность адсорбционных комплексов, которые состоят из одной или нескольких молекул адсорбата и связаны с адсорбционными центрами на поверхности адсорбента [129, 130].

При исследовании удельной поверхности НБС Fe-Pt в качестве адсорбата использовали азот при температуре 77 К. Исследование проводили на приборе ASAP 2020 Micromeritics (США) на базе ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы сначала высушивали в сушильном шкафу при температуре $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до постоянной массы, а затем вакуумировали в специальном порту прибора при заданной температуре – 105°C в течение 12 часов до остаточного давления не более $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров от 10^{-3} до $0.995 P/P_0$.

2.12 Электрохимический анализ электроосаждённой НБС Fe-Pt

Электрохимические исследования НБС Fe-Pt проводили с применением потенциостата/гальваностата Versastat 3 (США), в трёхэлектродной ячейке с применением стеклоуглеродных электродов индикаторного, вспомогательного и хлорсеребряного электрода сравнения (0.1 М KCl), которой находился в отдельной ячейке. В экспериментах использовали фоновые электролиты: 0.1 М KCl + HCl и 0.5 М NaCl + HCl (с pH 1.65 для двух типов электролитов).

Электрохимические эксперименты выполнены совместно с к.х.н. Ивановой Н.В. и А.А. Лобановым (ИФН КемГУ) на образцах, синтезированных соискателем и при участии соискателя в форме постановки задач исследования, сопоставлении и обсуждении результатов.

2.13 Расчёт полной энергии кластеров Fe-Pt методом молекулярной динамики

Теоретический расчёт полной энергии кластеров методом молекулярной динамики был выполнен в программе LAMMPS и модели внутреннего атома. Учёт вторых соседей выполнялся с применением потенциала взаимодействия MEAM-2NN. Моделирование производили в ансамбле NVT с применением термостата Нозе-Хувера.

Расчёты выполнены совместно с к.х.н. Якубиком Д.Г. и Садыковой Л.Р. (ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН) при участии соискателя на этапах постановки задач исследования и обсуждения полученных результатов.

Глава 3 Свойства НБС Fe-Pt в области составов, богатых платиной

3.1 Актуальность исследования НБС Fe-Pt в области составов, богатых платиной

Анализ публикаций по теме исследования, приведённый в первой главе, показал, что наиболее изученной является область составов (отношения Fe:Pt ≈ 1), отвечающая существованию ИМ Fe-Pt со структурой $L1_0$ (рисунок 1.2). Область же составов, богатых платиной, практически не рассмотрена и это получением и выполнением анализа соответствующих результатов необходимо устранить по ряду причин:

1) установление как в целом для биметаллических наносплавов, получаемых методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров [28, 131, 24], так и для относящегося к этому классу НС системы Fe-Pt (последнее в настоящей работе и в [133]) ряда нетривиальных особенностей фазовых составов и составов фаз, что требует выяснения их природы – как для понимания специфики НБС Fe-Pt, так и в целом для формирования основ материаловедения НР и НС биметаллических сплавов;

2) наблюдаемая последовательность фазовых трансформаций, протекающих при нагревании НС Fe-Pt в т.ч. при формировании актуального практически эквиатомного ИМ FePt со структурой $L1_0$ [134, 104, 26], обладающего гигантской коэрцитивной силой, высокой температурой блокировки суперпарамагнитного состояния начинается, как показано в главе 4 и в [134], с их (фаз, богатых Pt) участием, так что для понимания природы этих трансформаций в целом требуется установление структурно-фазовых свойств и особенностей фазовых трансформаций в этой области составов Fe-Pt;

3) установленные в лаборатории неорганических наноматериалов ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН высокие электроёмкостные свойства углеродных нанотрубок, наполненных НК Fe-Pt, богатыми Pt [204], свидетельствуют о перспективности использования их в направлении создания электродных

материалах суперконденсаторов, что дополнительно акцентирует на изучении морфологии и структурных характеристик НБС Fe-Pt.

3.2 Получение богатой платиной НБС Fe-Pt

При синтезе НБС Fe-Pt (методика представлена в разделе 2.2) с применением ГГ и ТГБН в качестве восстановителей варьировали вносимое количество восстановителя и скорость его введения в реакционную среду, температуру синтеза, применение (отсутствие) ультразвукового излучения, а также время проведения реакции восстановления. Закладываемые отношения Fe/Pt и основные параметры синтеза приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – 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	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (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		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
II.2		25:75	10	0.5	образец в виде золя, при синтезе применяли ультразвуковое излучение (500 Вт, 48 кГц)

3.3 Анализ состава синтезированных объектов

Методом ОЭС ИСП был установлен элементный состав образцов, результаты которого представлены в таблице 3.2. В качестве основных примесей были обнаружены Co, Ni, Cu, Zn, Si, В (наличие значимого количества бора фиксируется только для образцов II-й серии), суммарное содержание которых не превышает 0.1 масс. %.

Таблица 3.2 – 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	12:88
II.2	25:75	25:75

* – образец синтезирован для уточнения верхней границы растворимости Fe при синтезе (см. раздел 3.4)

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

Таким образом, близкие к закладываемым определяемые соотношения компонентов наблюдаются в образцах I.2–Fe-Pt (5:95), I.3–Fe-Pt (13–87), I.4–Fe-Pt (15:85), I.5–Fe-Pt (22:78), I.6–Fe-Pt (28:72), из чего можно сделать вывод, что при синтезе исследуемой системы необходимо использовать не менее 60-и кратный избыток восстановителя, при быстрой скорости его введения в реакционную среду (10 мл/с) и температуре не менее 95 °С (в случае ГГ). Медленная скорость введения восстановителя наряду с уменьшением его количества (образец I.1) приводят к отклонению соотношения металлов в готовом продукте от закладываемого. Это может быть связано с тем, что в последнем случае сначала протекает восстановление Pt, на поверхности

которой происходит каталитическое разложение восстановителя (например, по схеме (1.17)), что приводит к его локальному недостатку в реакционной среде и, как следствие, железо восстанавливается в неполной мере.

Образцы исследовались также на наличие примесных элементов методом РФЛА. Типичный РФЛ-спектр представлен на рисунке 3.1, на котором выделяются две основные (наиболее интенсивные) линии – железа (6.40 и 7.06 кэВ) и платины (9.44 и 11.07 кэВ). Так как прибор оснащён рентгеновской трубкой с железным анодом, судить о содержании железа в образцах по РФЛ-спектрам затруднительно. Тем не менее заметно, что с увеличением доли платины в образцах линии железа ослабевают, при этом изменение их интенсивностей имеет монотонный характер.

На РФЛ-спектрах (например, рисунок 3.1) фиксируются относительно слабые линии фосфора (2.02 и 2.14 кэВ) или циркония (2.04, 2.12 кэВ), аргона (2.96 и 3.19 кэВ). Линия при 8.3 кэВ занимает промежуточное положение между вольфрамом (8.40 кэВ) и танталом (8.15 кэВ), первый из которых зачастую присутствует в платиновых прекурсорах, но может иметь и другое происхождение. Возможно выделить также следовые количества кальция (3.69 кэВ), лантана (4.65 кэВ), хрома (5.41 кэВ) и ртути (9.99 кэВ).

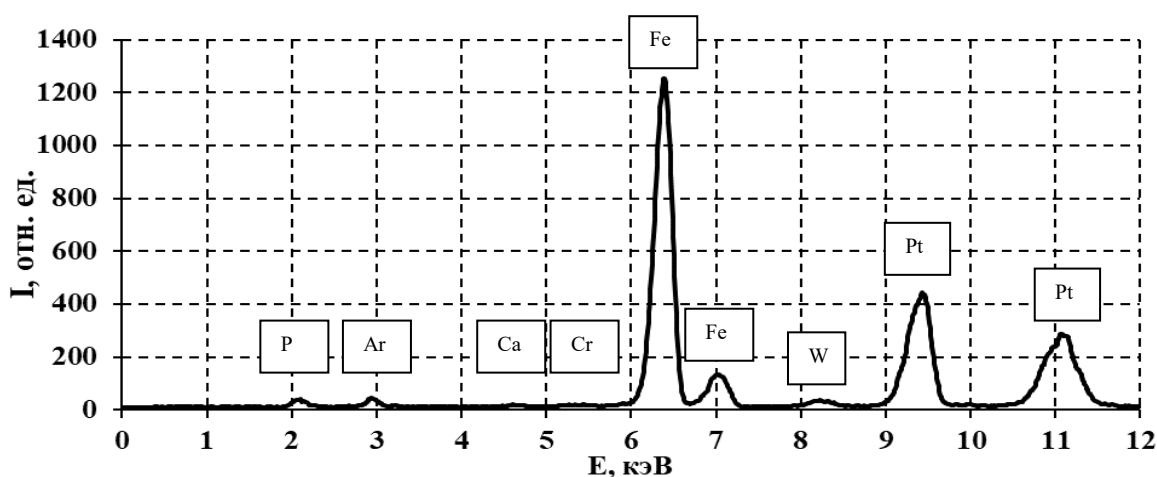


Рисунок 3.1 –РФЛ-спектр образца I.3–Fe-Pt (13:87)

Элементный анализ, выполненный на СЭМ при помощи EDX–приставки, демонстрирует совпадение с данными, полученными методом ОЭС ИСП. При построении «элементных карт» поверхности образцов (например, рисунок 3.2) было установлено, что наблюдается равномерное распределение основных компонентов (Fe, Pt) по поверхности.

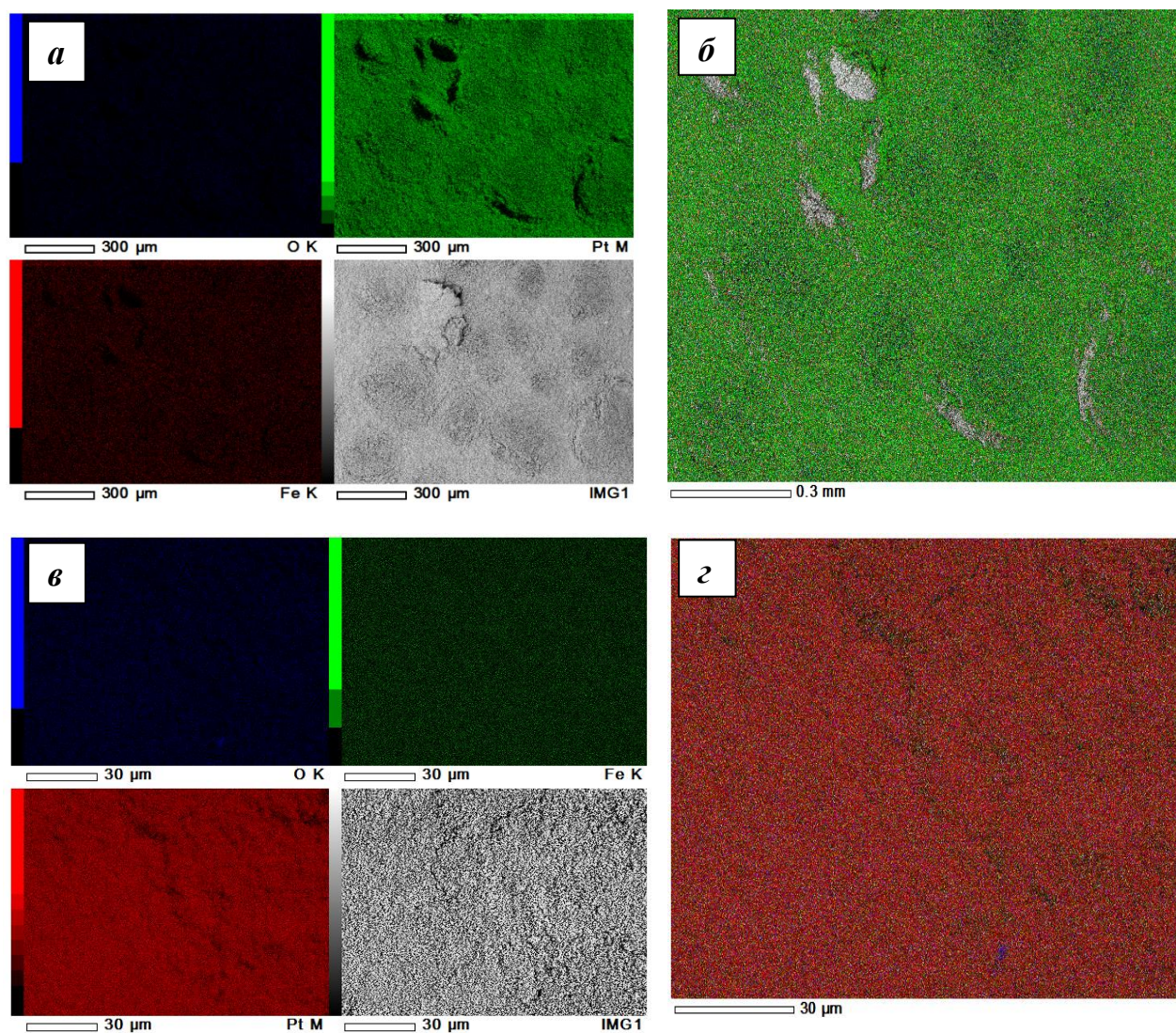


Рисунок 3.2 – Типичные «элементные карты», полученные на СЭМ при помощи EDX анализа (а, в) и их суммы (б, г) для образцов I.1–Fe–Pt (7:93) (а, б) и I.3–Fe–Pt (13:87) (в, г)

На ЭПР-спектрах (например, рисунок 3.3) образцов с содержанием железа в исследуемой концентрационной области фиксируется сигнал с g-фактором 4.3, что говорит о присутствии в образцах ионов Fe^{3+} . Наблюдается

также широкий сигнал с g -фактором 2.15, свидетельствующий о наличии кластеров Fe^{3+} , связанных друг с другом за счёт диполь-дипольного взаимодействия [148].

Фиксация на ЭПР-спектрах сигналов, ответственных за присутствие ионов Fe^{3+} в количествах существенно меньших предела их обнаружения методом РФА в виде оксидов железа (см. раздел 3.4), свидетельствует о том, что при синтезе НБС Fe-Pt методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров контроль оксидно-гидроксидных примесей является необходимым даже в образцах с малым количеством железа.

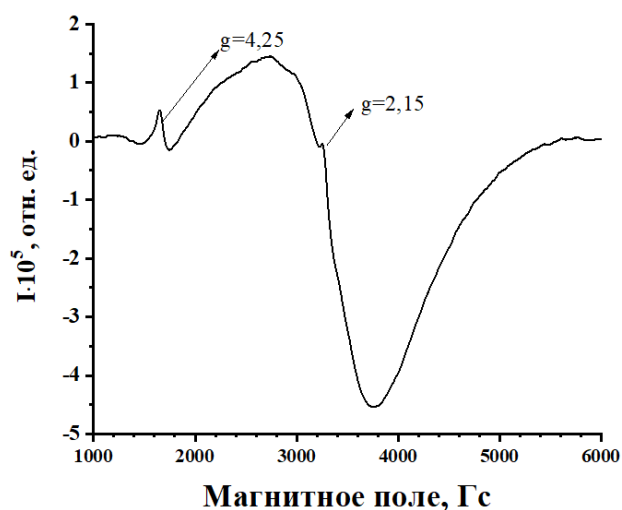


Рисунок 3.3 – ЭПР-спектр образца I.3–Fe-Pt (13:87)

В целом, выполненный с использованием разных методов элементный анализ образцов даёт достаточно подробную информацию как о их составах по основным компонентам, так и о составах регистрируемых примесей.

3.4 Фаза ГЦК-твёрдого раствора

Все образцы НБС Fe-Pt, полученные в ходы выполнения работы, исследовались методами РФА и РСА для установления фазовых составов и составов фаз, а также для определения величин ОКР. Оценку составов фаз

производили по формуле (2.11), приемлемость которой базируется на достаточно высоком коэффициенте корреляции ($R^2=0.998$).

На рентгенограммах всех полученных образцов (например, рисунок 3.4 *а, б*) в качестве доминирующей (уточнения в разделе 3.6) фиксируется фаза ГЦК ТР железа в платине, которая представлена всеми пятью основными рефлексами ((111), (200), (220), (311), (222)), соответствующими ГЦК-решётке типа A1. Присущие ИМ (рисунок 1.2), образование которых исключать нет оснований, сверхструктурные рефлексы в синтезируемых образцах не фиксируются во всём концентрационном ряду от 5 до 28%-го содержания железа (согласно данным ОЭС ИСП).

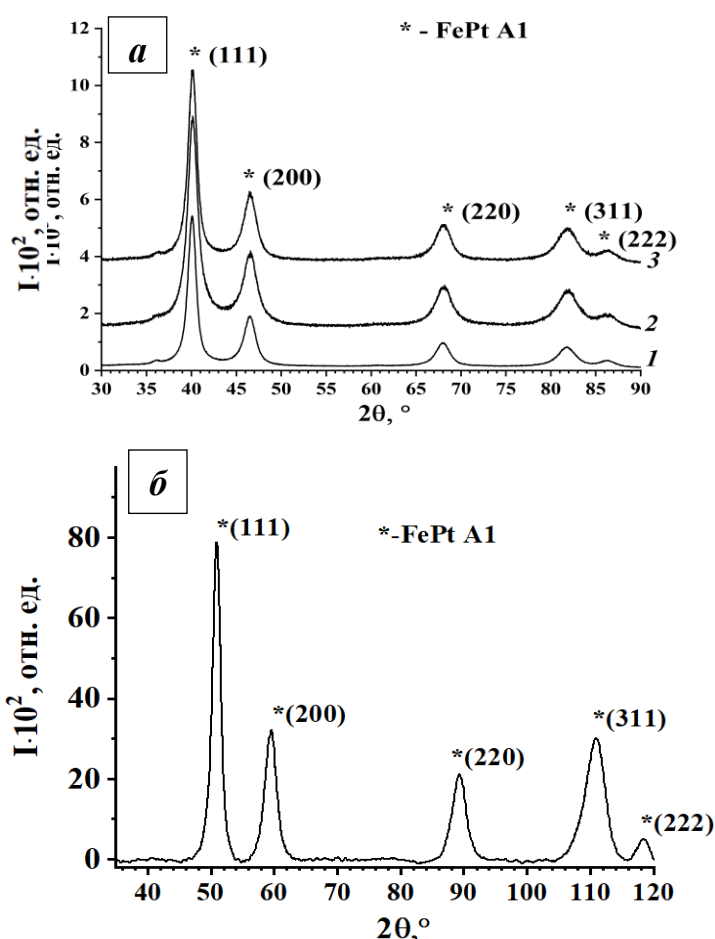


Рисунок 3.4 – (*а*) рентгенограммы образцов I.2– Fe–Pt (5:95) (1), I.1–FePt (7:93) (2), I.6–FePt (28:72), зарегистрированы на излучении медного анода ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$); (*б*) рентгенограмма образца II.1–Fe–Pt (12:88), зарегистрирована на излучении железного анода ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$)

ПКР всех образцов сгруппированы в узком интервале значений 3.890–3.907 Å (таблица 3.3). Расчёт C_{Fe} по выражению (2.11) показывает, что при синтезе образцов выбранным методом происходит образование богатого платиной ТР с верхней границей растворимости (ВГР) Fe в Pt 11.4 ± 0.7 % (рисунок 3.5).

Таблица 3.3 – ПКР, содержание Fe в ГЦК-фазе ТР и общее содержание железа в образцах

Номер 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

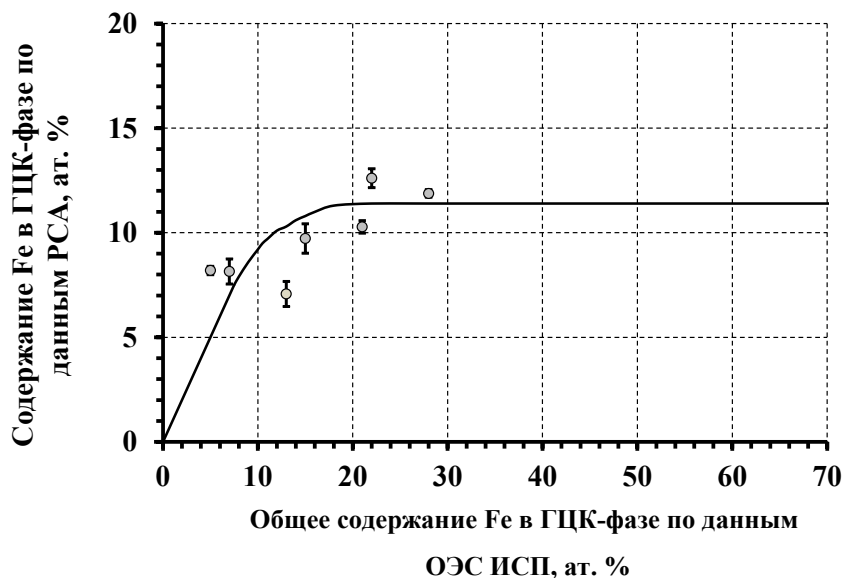


Рисунок 3.5 – зависимость содержания Fe в ГЦК-фазе (данные РФА) от общего содержания Fe в образцах (данные ОЭС ИСП); ☼ – состав подробно изучен в главе 4 и приведен на рисунке для уточнения положения ВГР

Сопоставление результатов РСА и ОЭС ИСП указывает на то, что в области составов с C_{Fe} выше установленной ВГР помимо дифракционно регистрируемой фазы (ДРФ) ТР происходит формирование дифракционно нерегистрируемой фазы (ДНФ) первого типа (далее по тексту ДНФ I), природа которой описана в разделе 3.6.

Характерные снимки дифракции электронов с участков 1×1 мкм (SAED) и ПЭМ-микрофотографии (в т.ч. ПЭМ ВР) НБС Fe-Pt (полученной с использованием ГГ) в исследуемой концентрационной области приведены на рисунке 3.6 а–е. Текстура поверхности НК во всех образцах представлена в виде параллельных полос, которые естественно отнести к проекции атомных рядов на грани НК. Измерения РМАР позволили выявить в качестве доминирующих 2.4 ± 0.1 Å. Расчет значений РМАР для рядов [110] в плоскостях (111) и (100) ГЦК-решётки по установленным значениям ПКР для ТР C_{Fe} , соответствующими ВГР (среднее значение 3.901 Å), даёт величины: по формуле $ПКР \cdot (1/2)^{0.5}$ для случая [110]/(100) – 2.75 Å, по формуле $ПКР \cdot (3/8)^{0.5}$ для [110]/(111) – 2.39 Å, по формуле $ПКР \cdot 0.5$ – 1.96 Å для [100]/(001).

Фиксируемые РМАР практически соответствуют значениям ПКР в направлении [110] для плоскости (111), найденным из РСА-данных. Таким образом, наиболее развитыми гранями в НК ТР являются грани (111).

Данные, полученные методом SAED, подтверждают фазовый состав НК – ГЦК-фаза типа A1 – и отсутствие оксисидно-гидроксидных фаз. Практически совпадают с установленными РСА–анализом составы ГЦК-фазы, например, анализ полученных дифракционных колец на SAED (рисунок 3.6 в) даёт значение C_{Fe} 9.0 ± 0.9 %, что согласуется с данными РСА для этого образца.

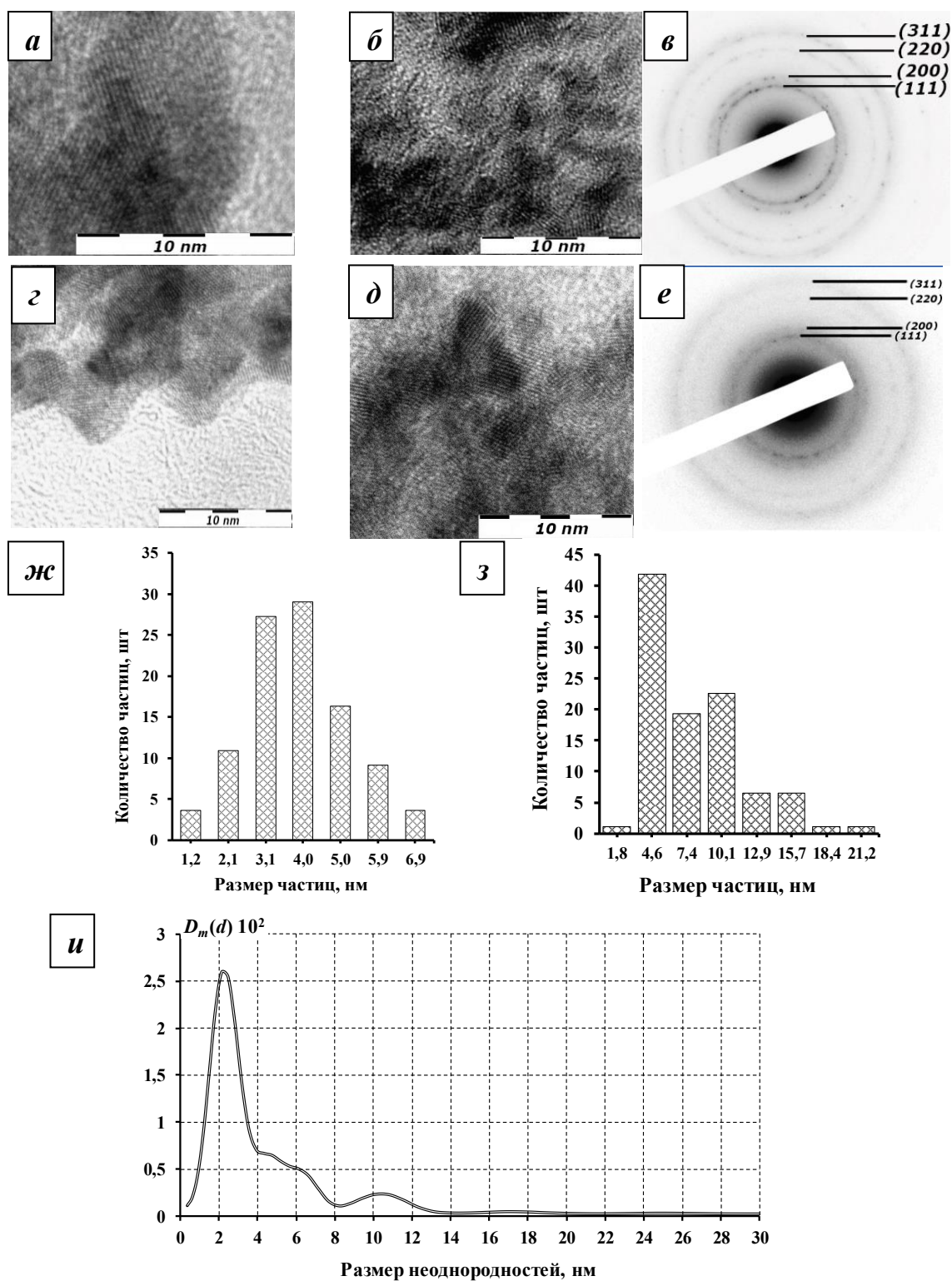


Рисунок 3.6 – ПЭМ-микрофотографии образцов I.3-Fe-Pt (13:87) (*а, б, г*) и I.4-Fe-Pt (15:86) (*д*); SAED-изображения образцов I.4-Fe-Pt (15:85) (*в*) и I.1-Fe-Pt (7:93) (*е*); распределения по размерам частиц в образцах I.3-Fe-Pt (13:87) (*ж*) и I.4-FePt (15:85) (*з*) согласно ПЭМ; массовая функция распределения частиц (неоднородностей) по размерам для образца I.1-Fe-Pt (7:93) (*и*) по данным МУРР

В образце же П.1–Fe–Pt (12:88) (синтез с применением ТГБН) наиболее часто встречающимся РМАР является $2.69 \pm 0.03 \text{ \AA}$ (например, рисунок 3.7 *а, в, г*), что соответствует расстоянию между атомными рядами [110], в плоскости (100) ГЦК-решётки ТР Fe–Pt со структурой A1.

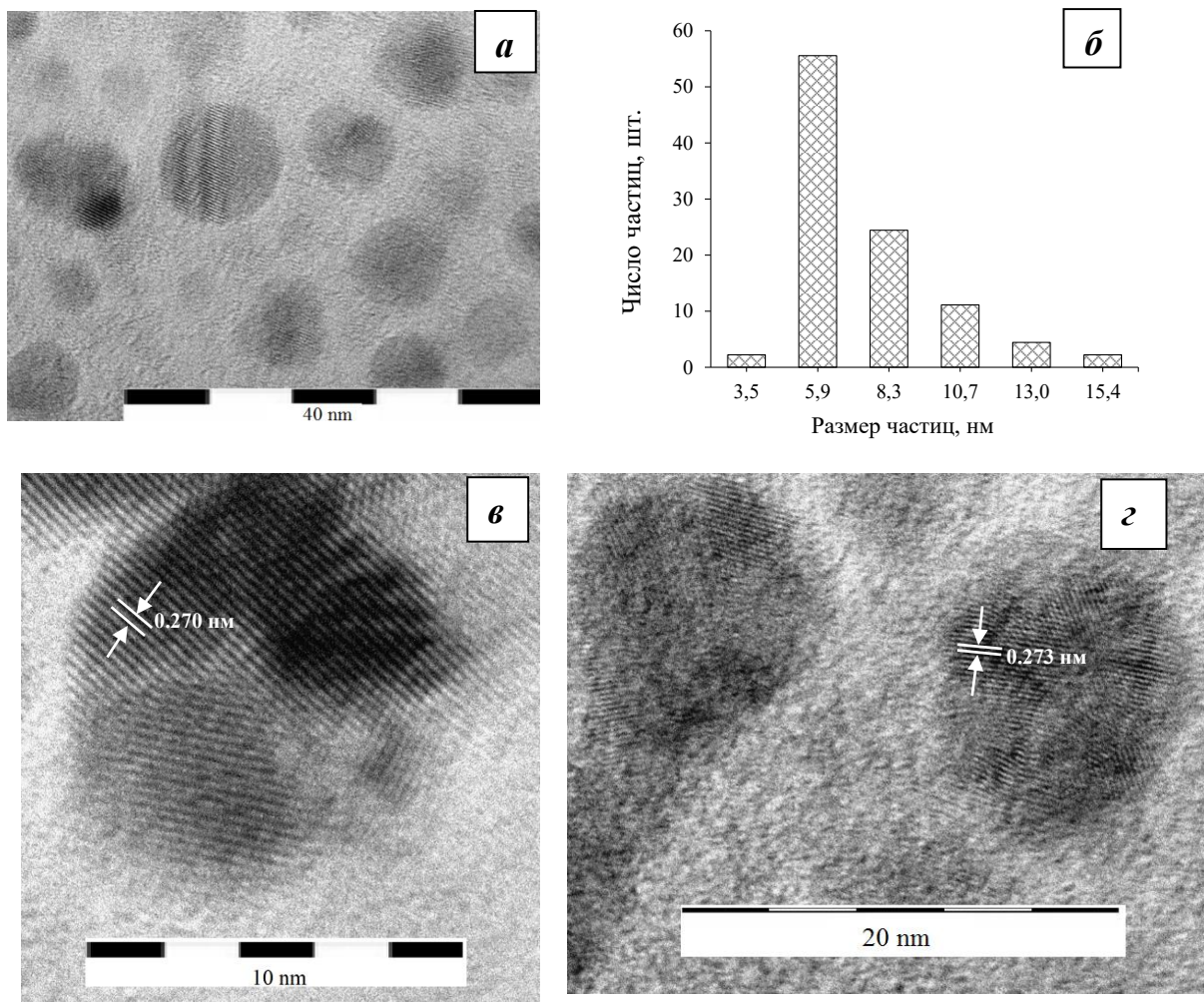


Рисунок 3.7 – ПЭМ-микрофотографии образца П.1–Fe–Pt (12:88) (*а, в, г*) и распределение в нём частиц по размерам (*б*)

Стоит отметить, что НК образца П.1–Fe–Pt (12:88) сложены из структурных блоков и их форма существенно отличается от образцов первой серии. Наиболее развитыми гранями являются (100), рост которых по-видимому связан с использованием ТГБН в качестве восстановителя и (или) применением тартрата К–Na в качестве ПАВ.

Таким образом, природа используемого восстановителя оказывает влияние не только на размер получаемых НК, но на их габитус.

Оцененные методом ПЭМ по полувысоте кривых распределения НК по размерам (3–4 нм) (рисунок 3.6 *ж*, *з* и рисунок 3.7 *б*) практически соответствуют фракции неоднородностей, фиксируемых методом МУРР (6–10 нм) (например, рисунок 3.6 *и*) и оценкам по Шерреру ОКР (7–9 нм) (таблица 3.3). Сопоставление данных, полученных методами ПЭМ и МУРР (рисунок 3.6) указывает на то, что НК Fe-Pt формируют агломераты размерами от 30 до 150 нм, которые вложены в агрегаты субмикронных размеров.

Помимо описанных выше кристаллитов, агломератов и агрегатов на ПЭМ ВР снимках (например, рисунок 3.6 *б*, *д*) фиксируется фракция НК с размерами 1–3 нм, для части из них заметна полосчатая структура, которая свидетельствует о их кристалличности. Размеры таких частиц соответствуют группе неоднородностей от 2 до 5 нм, фиксируемых методом МУРР (рисунок 3.6 *и*), а значения РМАР (2.40–2.42 Å) практически аналогичны значениям, фиксируемым в НК основной фракции, что говорит о том, что они являются кристаллитами ГЦК ТР с наиболее развитой гранью (111). Часть наблюдаемых на ПЭМ ВР кристаллитов не имеет полосчатой структуры, и по-видимому являются частицами ДНФ I и будут подробно рассмотрены в разделе 3.6.

Анализ полученных данных приводит к выводу о том, что НС Fe-Pt обладает трёхуровневой морфологией: НК двух фракций (ДРФ и ДНФ I), агломераты и агрегаты.

Анализ результатов, представленных ниже, говорит о сложном строении НК Fe-Pt – их наногетерогенности ввиду наличия внутренних субнанообластей, богатых Pt, названных нами «платиновым ядром», а также о непостоянстве состава отдельных НК.

Это следует, во-первых, из итогов операций разложения (деконволюции) основного рефлекса (111), выполненного с возможно более

высокой точностью, в т. ч. с учётом и выделением для каждой составляющей рефлекса дублетного расщепления, связанного с $\alpha_1 - \alpha_2$ дублетностью рентгеновского излучения (примеры на рисунок 3.8 *а, б*). Было установлено, что рефлексы не описываются моделью, учитывающей монофазность НК, при учёте $\alpha_1 - \alpha_2$ дублетности излучения. Полное описание рефлекса достигается лишь введением представления о двухфазности. Было также показано, что наличие в НК чрезвычайно низкоразмерных ($< 1 - 2$ нм) Pt-ядер не влияет на форму рефлекса.

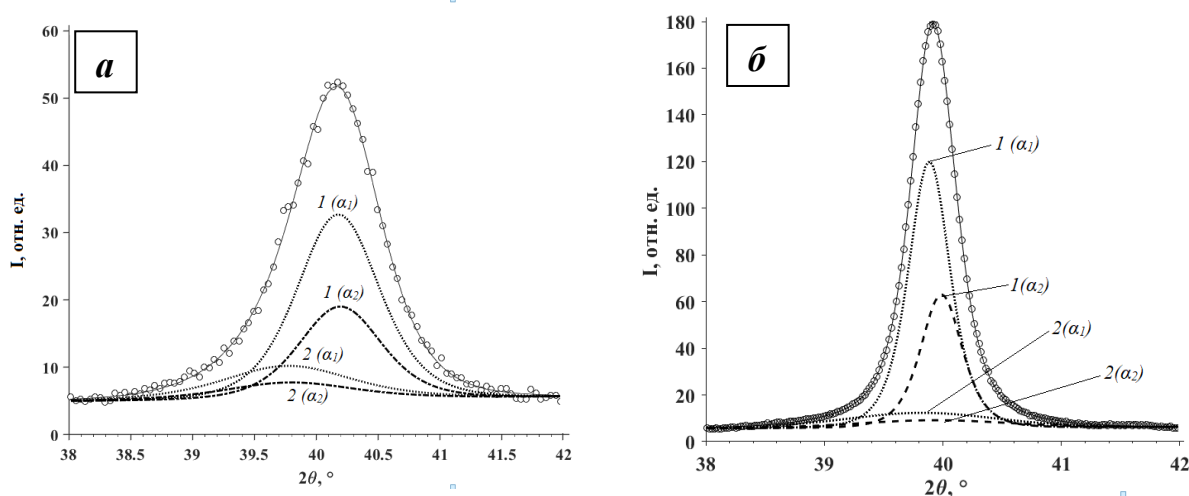


Рисунок 3.8 – Разложение рефлекса (111) на две функции Пирсон VII (1), (2) с учётом дублетности α_1 , α_2 рентгеновского излучения (образец I.2–Fe-Pt (5:95)); зарегистрировано при 30 (*а*) и 390 (*б*) °С (рефлексы зарегистрированы на излучении медного анода)

Информативным при обсуждении вопроса является также наблюдаемый характер температурно-временных изменений ПКР в области $T \approx 390$ °С. При быстром ступенчатом повышении температуры и последующем длительном на каждой ступени термостатировании наблюдается качественно подобная картина: заметное, протекающее в течение 0.5–1 ч, возрастание ПКР и последующее, медленное и выраженное менее заметно (в ряде случаев соразмеряемое с экспериментальным

разбросом) дальнейшее возрастание параметра, с выходом на практически стационарные участки (рисунок 3.9 *а, б* и 3.16).

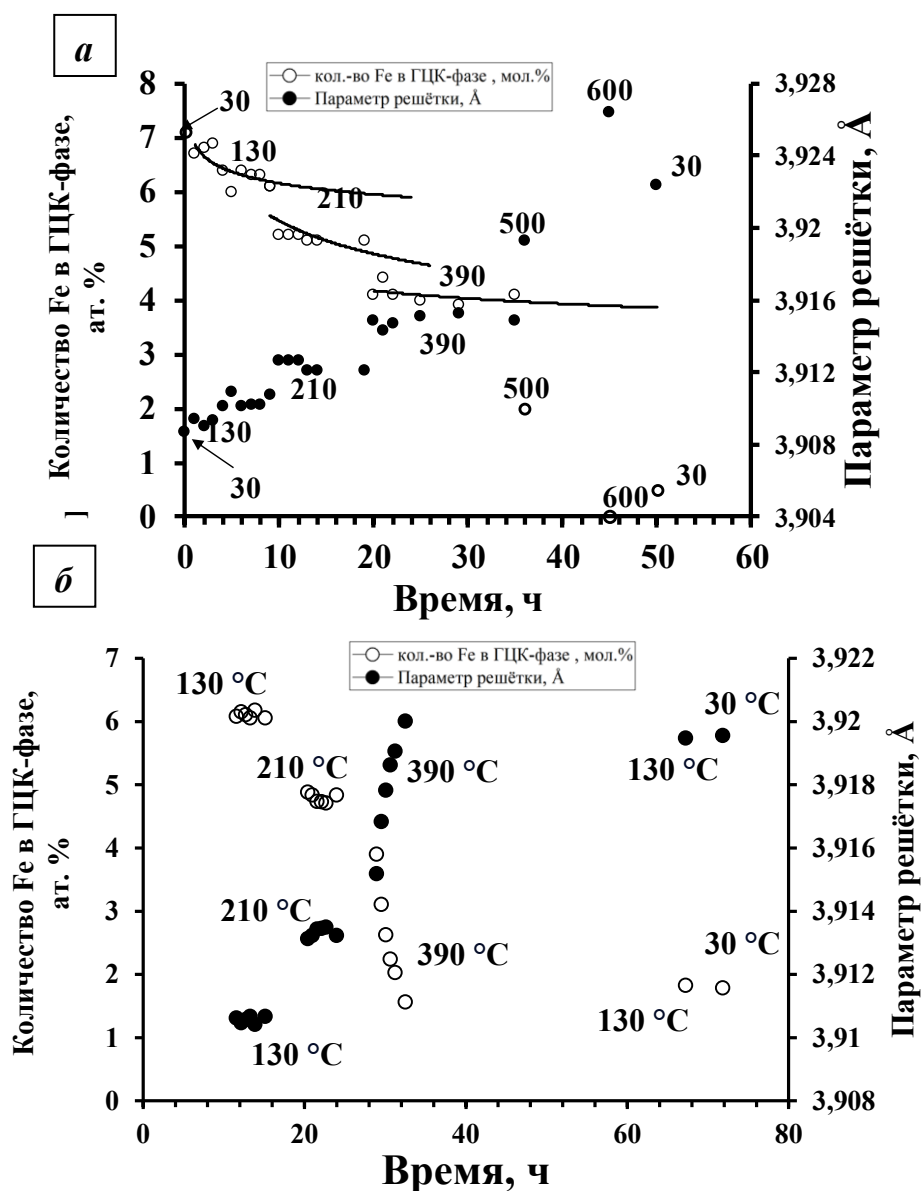


Рисунок 3.9 – Температурно-временная зависимость ПКР и содержания Fe в ГЦК-фазе на примере образца I.3–Fe-Pt (13:87) (*а*) и I.1–Fe-Pt (7:93)

Величины ПКР и соответственно, содержание Fe в НК ТР приведены, с учетом установленных в специальных экспериментах значений коэффициентов термического расширения ПКР, к 30 °C и поэтому отражают только эффекты, связанные с изменениями (при прогреве) составов НК – увеличением содержания Pt. Природа эффекта на первом этапе прогрева рассмотрена ниже; возрастание в ДРФ содержания Pt на втором этапе мы

связываем с существованием в НК внутренних (глубинных) субнанообластей, обогащённых Pt (платиновое ядро) и гомогенизацией при нагревании составов НК. При ожидаемой незначительности последнее выражено на фоне экспериментального разброса – содержание Fe в НК ТР в результате последовательного прогрева при 130, 210 и 390 °С уменьшается (в общем) на 1.0–1.4 %, 1.1–1.4 % для образцов I.3–Fe-Pt (13:87), I.1–Fe-Pt (7:93) (рисунок 3.9 *а, б* и рисунок 3.16).

Об этом свидетельствуют и наблюдаемые при тщательных измерениях ПКР завышения в синтезированных образцах относительно экстраполируемых к началу координат значений C_{Fe} , проявляющиеся более заметно в области высокого содержания Pt (рисунок 3.5). Реализуемая при повышенных температурах гомогенизация составов НК приводит к их сближению. Оцененное из этих данных превышение содержания Fe в негомогенизованных по составам НК ТР составляет 1–2 %, что близко к оценкам, сделанным выше.

Наиболее вероятной причиной этих нетривиальных эффектов, свидетельствующих о непостоянстве составов НК ТР – как внутреннем (радиальном) вследствие присутствия в них субнаномерных областей, обогащённых платиной, так и составов самих НК, является специфика формирования НК биметаллов в Red-Ox процессах при существенных различиях ОВП прекурсоров (согласно [58, 136] стандартные ОВП $E_{(PtCl_4^{2-}/Pt^0)} = +0.76$ В, $E_{(Fe^{2+}/Fe^0)} = -0.44$ В). Она заключается в существенном уменьшении ОВП при формировании из атомов зародышей (кластеров) металлов до размеров, зависящих от ряда факторов, с дальнейшим сохранением практически этих значений ОВП в некоторой размерной области наночастиц [137, 138]. Этот эффект известен и использован в научной фотографии при обсуждении формирования центров скрытого изображения (Ag-кластеры) и вуалирования изображения [139].

Реализация его в нашем случае существенно более активного (опережающего) восстановления 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 ТР, богатых платиной. Независимое же (отдельное) восстановление компонентов привело бы к последовательному образованию практически индивидуальных фаз Pt и Fe в связи с высокими различиями ОВП. Наблюдаемая асимметрия дифракционных рефлексов, говорящая о формировании НК различного состава, требует введения усложняющих модель предположений. 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 (приближающихся в процессе укрупнения) по размеру к ядрам с предельным значением ОВП, т.е. в состоянии формирования ТР с меньшим содержанием Fe. И напротив – процесс может идти с отслаиванием с поверхности сформированного до практически постоянного ОВП Pt – ядра наноразмерных частиц НК ТР, укрупнением в итоге восстановления на их поверхности $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и Fe^{2+} , с понижением при этом ОВП до значений ниже ОВП Pt – ядра и формированием вследствие этого на поверхности НК ТР с большим содержанием Fe (рисунок 3.10).

Описанный процесс возможно также представить схемой, изображенной на рисунке 3.11. Изложенные предположения планируется проверить в экспериментах по трансформации РФЭС-спектров в процессе Ar-травления образцов.

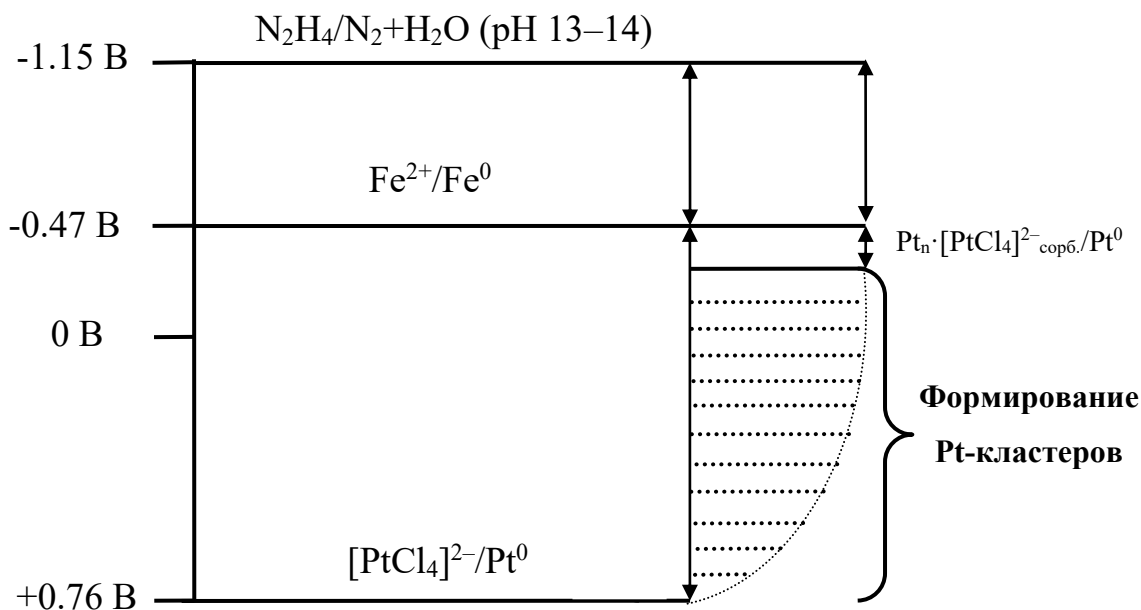


Рисунок 3.10 – Модельная схема совместного восстановления прекурсоров ввиду уменьшения разницы ОВП между ними (Pt_n – кластеры Pt, $Pt_n \cdot [PtCl_4]^{2-}$ – сорбированные ионы $[PtCl_4]^{2-}$ на поверхности Pt-кластеров)

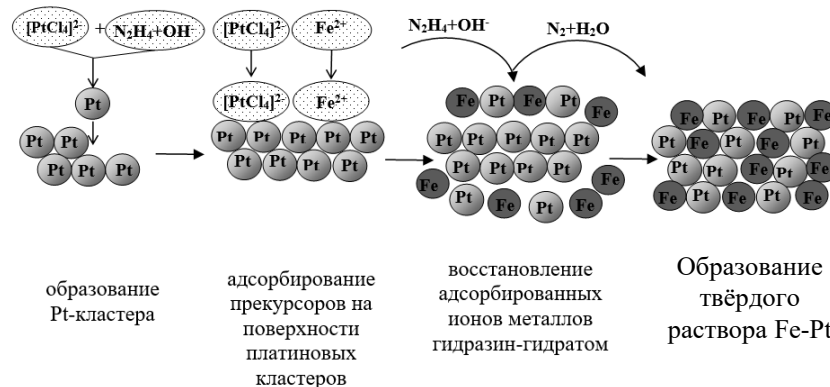


Рисунок 3.11 – Схема процесса восстановления прекурсоров металлов на поверхности платиновых кластеров

Для подтверждения описанных представлений была проведена серия экспериментов по электрохимическому формированию наноплёнок Fe-Pt; представленные ниже данные получены совместно с к.х.н. Ивановой Н.В. и Лобановым А.А (ИФН КемГУ) и подробнее изложены в работе [140].

Было показано, что при анодном окислении в условиях, близких к условиям синтеза НБС Fe-Pt (состав электролита, состав и соотношения

прекурсоров металлов) предварительно сформированных катодным восстановлением тонких плёнок Fe-Pt с различным соотношением компонентов на вольтамперных кривых наблюдаются сигналы в области $-0.5 \div -0.3$ В, $-0.2 \div +0.2$ В, а также при $+0.55$ В (рисунок 3.12 а). Наблюдается также сложный сигнал в области $-0.2 \div 0$ В, который естественно отнести к электрокаталитическому окислению водорода. Катализаторами этого процесса выступают сформированные на поверхности электрода наночастицы НБС Fe-Pt. Процесс существенно менее выражен, чем в случае катализа НЧ чистой Pt (рисунок 3.12 б); каталитическая активность уменьшается с ростом содержания в них Fe (кривые 1–5 на рисунке 3.12 а)

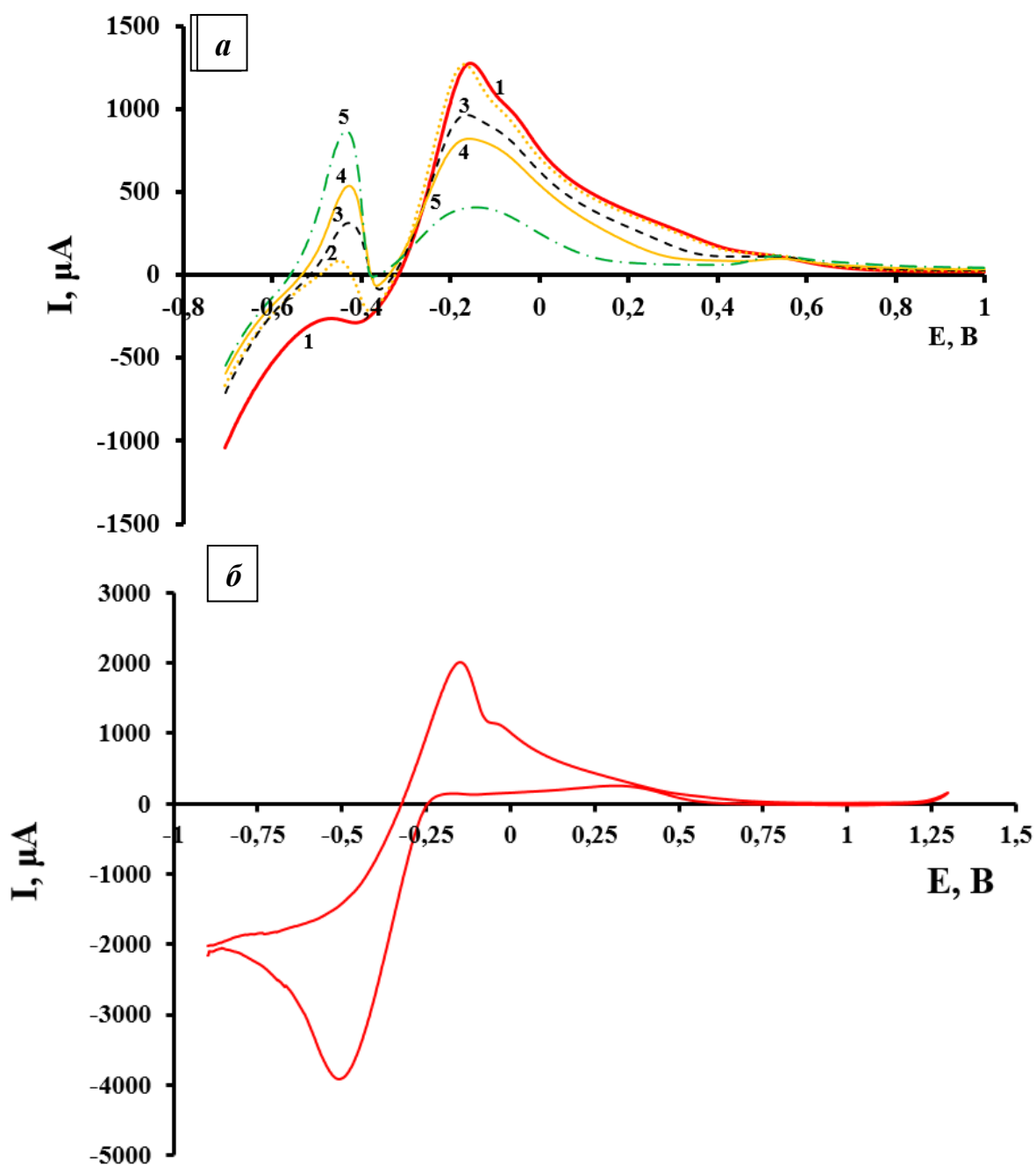


Рисунок 3.12 – (а) кривые анодного окисления электролитически (в анодном полувольтовом цикле) осаждённых металлов из электролита, содержащего постоянную концентрацию $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л и переменную концентрацию Fe^{2+} : $0.2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1), $0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2), $0.8 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4), $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л (5), после предварительного формирования на катоде Pt-ядер из электролита, содержащего $[\text{PtCl}_6]^{2-} = 6 \cdot 10^{-6}$ моль/л; (б) циклическая вольтамперная кривая катодного восстановления – анодного окисления, нанотолщинных плёнок Pt

Сигнал при +0.55 В (рисунок 3.12 а) скорее всего относится к окислению НК ТР, богатых Pt. Обращает на себя внимание практическая независимость его положения по шкале потенциалов, формы и площади от соотношения компонентов, что коррелирует с небольшой предельной растворимостью Fe в Pt при формировании ТР (рисунок 3.5) и практической независимости интенсивности РФА-рефлексов от содержания Fe в ТР.

Сигнал в области $-0.5 \div -0.35$ В связан с окислением НК, содержащих большее количество Fe (возможно ИМ переменного состава FePt или FePt₃). Возрастание в них содержания Fe (ДНФ II, см. раздел 3.5) с увеличением закладываемого количества Fe-прекурсора подтверждается направлением сдвига максимума.

Таким образом, совместное электрохимическое восстановление из смеси растворов прекурсоров ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и FeSO_4) в присутствии заранее сформированных на электроде НК Pt (рисунок 3.12 а) приводит к формированию ТР (в т.ч. ИМ) уже при содержании Fe^{2+} в растворе в количестве ≈ 30 % (относительно Pt прекурсора) что, в связи с неидентичностью условий восстановления (см. ниже), превышает содержание железа в ТР, в том числе насыщенном Fe. В отсутствии же заранее сформированных Pt-кластеров на катоде практически чисто Pt-фаза формируется даже при соотношении $\text{Fe}^{2+}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$ до 300–350 (рисунок 3.13).

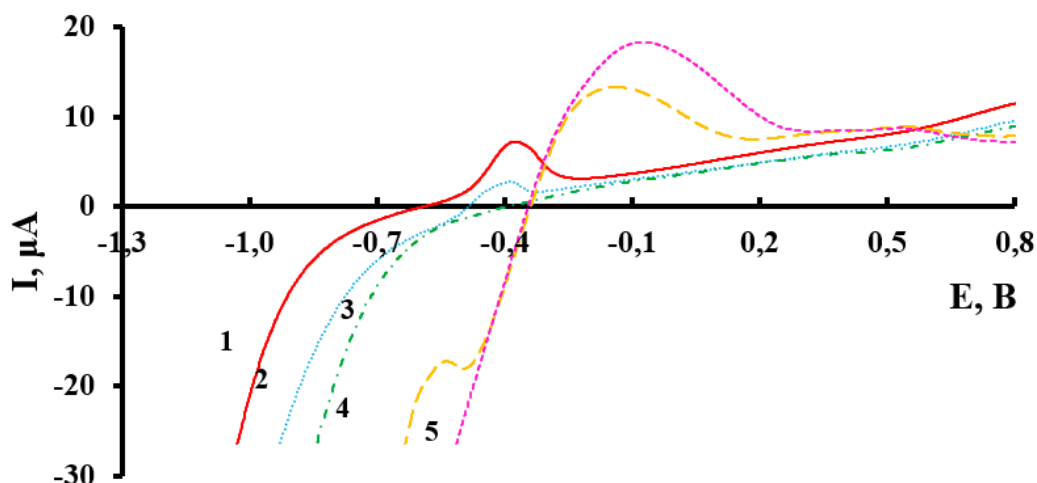


Рисунок 3.13 – Вольтамперные кривые анодного осаждения железа из смеси растворов с $C(\text{Fe}^{2+}) = 6.6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1) и $C([\text{PtCl}_6]^{2-})$ (2) – $4.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; (3) – $8.1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; (4) – $28 \cdot 10^{-7}$ моль/л; (5) – $68 \cdot 10^{-7}$ моль/л

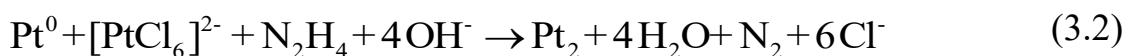
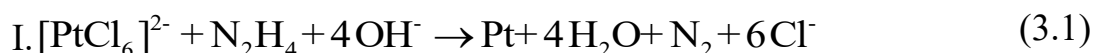
В рамках обсуждаемого вопроса важным является вытекающий из приводимых результатов вывод о том, что электрохимическое восстановление из смеси растворов прекурсоров, аналогичных используемым нами при синтезе НС Fe-Pt, в присутствии заранее сформированных на электроде НЧ Pt приводит, судя по анодным вольтамперограммам, к формированию ТР и даже интерметаллида при содержании Fe^{2+} в растворе $\gtrsim 30\%$, что выше ВГР Fe в Pt. В то же время при электровосстановлении в режиме минимально возможных времени и тока процесса тех же прекурсоров на катоде, не содержащем предварительно сформированных Pt-кластеров, практически чисто Pt-фаза формируется даже при мольных отношениях $\text{Fe}^{2+}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$ до 300–350.

Однако, результаты, приведенные в таблице 3.3 и на рисунке 3.5, показывают, что в областях ниже ВГР составы НК ТР близки, либо практически соответствуют мольным соотношениям металлов в растворах прекурсоров, так что содержания Fe в НК ТР практически равны (либо близки) их брутто-содержаниям в образцах даже при $C_{\text{Fe}} = 1 - 5\%$.

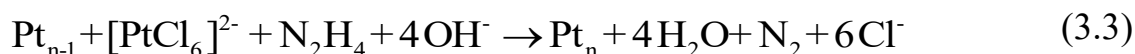
Условия электроосаждения смешанных фаз Fe-Pt и получения ТР при восстановлении (химическом) не идентичны (температура, pH реакционной среды, времена процесса), но это, мы считаем, не может быть причиной отмеченных существенных отличий ввиду их значительности. Различными являются схемы электрохимического и химического восстановления.

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

I. Образование Pt-кластеров (*быстрая стадия*):

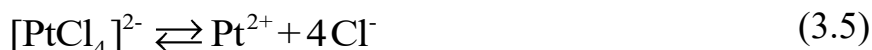


.....

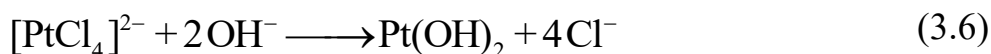


По реакции типа (3.3) на завершающих этапах формирования Pt-кластеров возможно также восстановление Fe^{2+} и захват их в незначительных количествах.

II. Вероятное протекание в качестве промежуточных реакций:

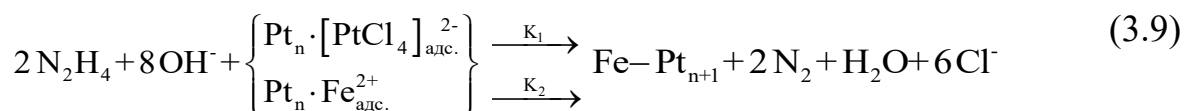
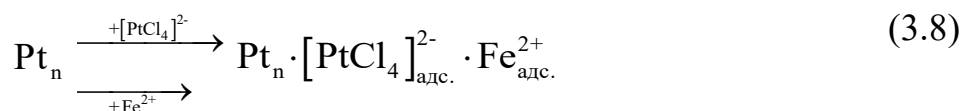


При проведении процесса в щелочной среде:



Осуществление реакций (3.5–3.7) 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 их скоростей и стадий восстановления компонент (3.8, 3.9).

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» (3.6) [141] свидетельствующее об электрохимическом восстановлению Pt именно из комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, позволяют считать процессы (3.6) 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 (таблица 3.3, рисунок 3.5) подтверждают это, а также позволяют считать нереализуемыми в наших условиях процессы (3.6, 3.7) – в связи с высоким различием растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Pt}(\text{OH})_2$ и в целом низкими значениями их (произведения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2 - 8 \cdot 10^{-16}$ и $\text{Pt}(\text{OH})_2 - 1 \cdot 10^{-35}$). Эти результаты (рисунок 3.5) 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 (3.8), параллельном характере процесса восстановления (3.9) и его лимитирующей роли соотношение $K_1/K_2 \approx 1$

3.5 Фазовые трансформации, протекающие при нагревании

Особенности фазовых составов НБС Fe-Pt, богатой Pt (существование ВГР, ДНФ I и «платинового» ядра), изложенные в разделе 3.4, стимулирует

детальное рассмотрение фазовых трансформаций, происходящих при нагревании. Для этого была проведена серия высокотемпературных исследований методом РСА в режиме *in situ* в высоком вакууме. Нагревание проводили «ступенчато», при тщательной регистрации (с накоплением сигнала и количеством точек на рефлекс не менее 100) рефлекса (111) и более чувствительных к изменению состава образцов рефлексов (311) и (222). Определение ПКР (с учётом КТР) и, как следствие, состава ГЦК ТР производили по методике, изложенной в параграфе 2.3.2 Температурные трансформации оновного рефлекса (111) и рефлексов (311) и (222), как наиболее чувствительных к изменением при врыировании температуры и состава приведены на рисунках 3.14 и 3.15 соответственно.

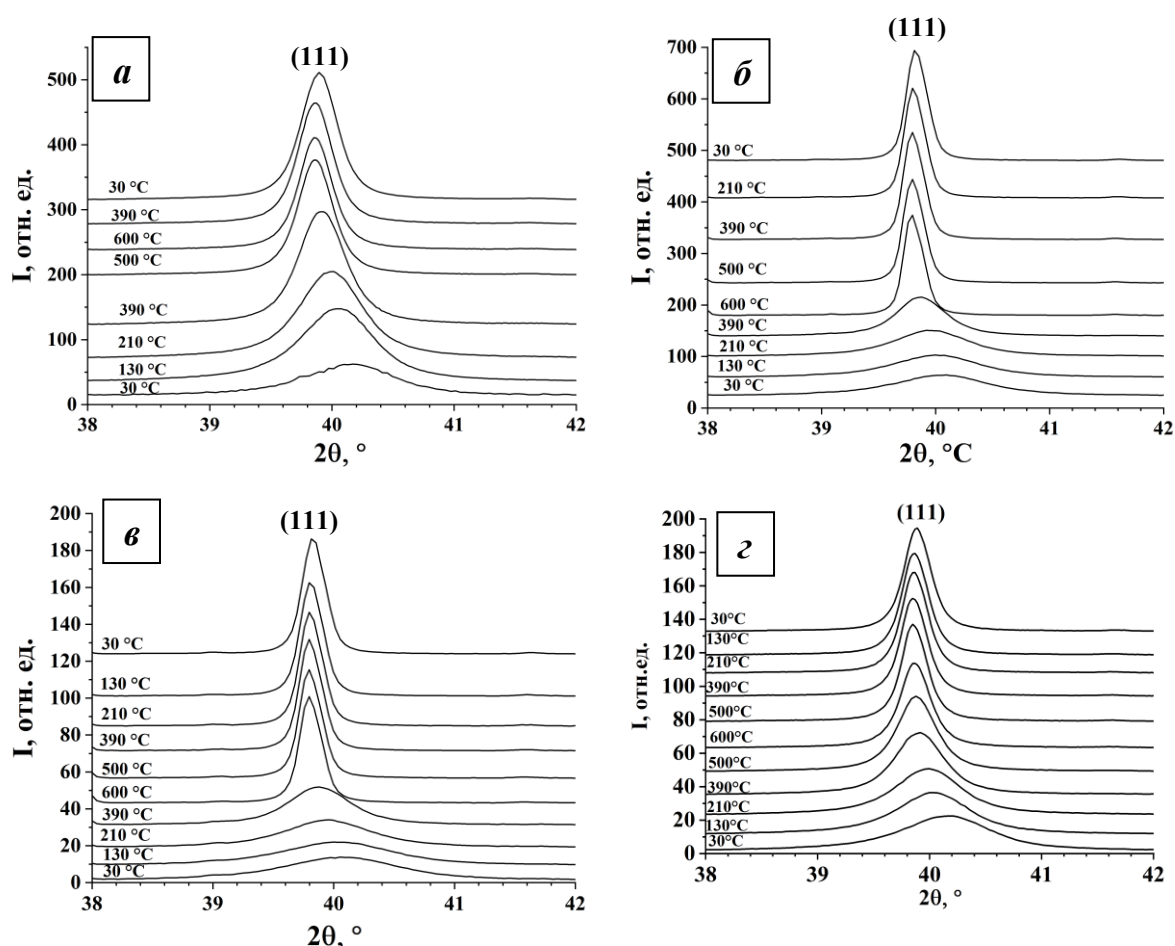


Рисунок 3.14 – Трансформация рефлекса (111) при нагревании образцов I.2–Fe–Pt (5:95) (а), I.1–Fe–Pt (7:93) (б), I.3–Fe–Pt (13:87) (в) и I.4–Fe–Pt (15:85) (г) и термостатировании в течение 1-го часа; рефлексы зарегистрированы на излучении медного анода

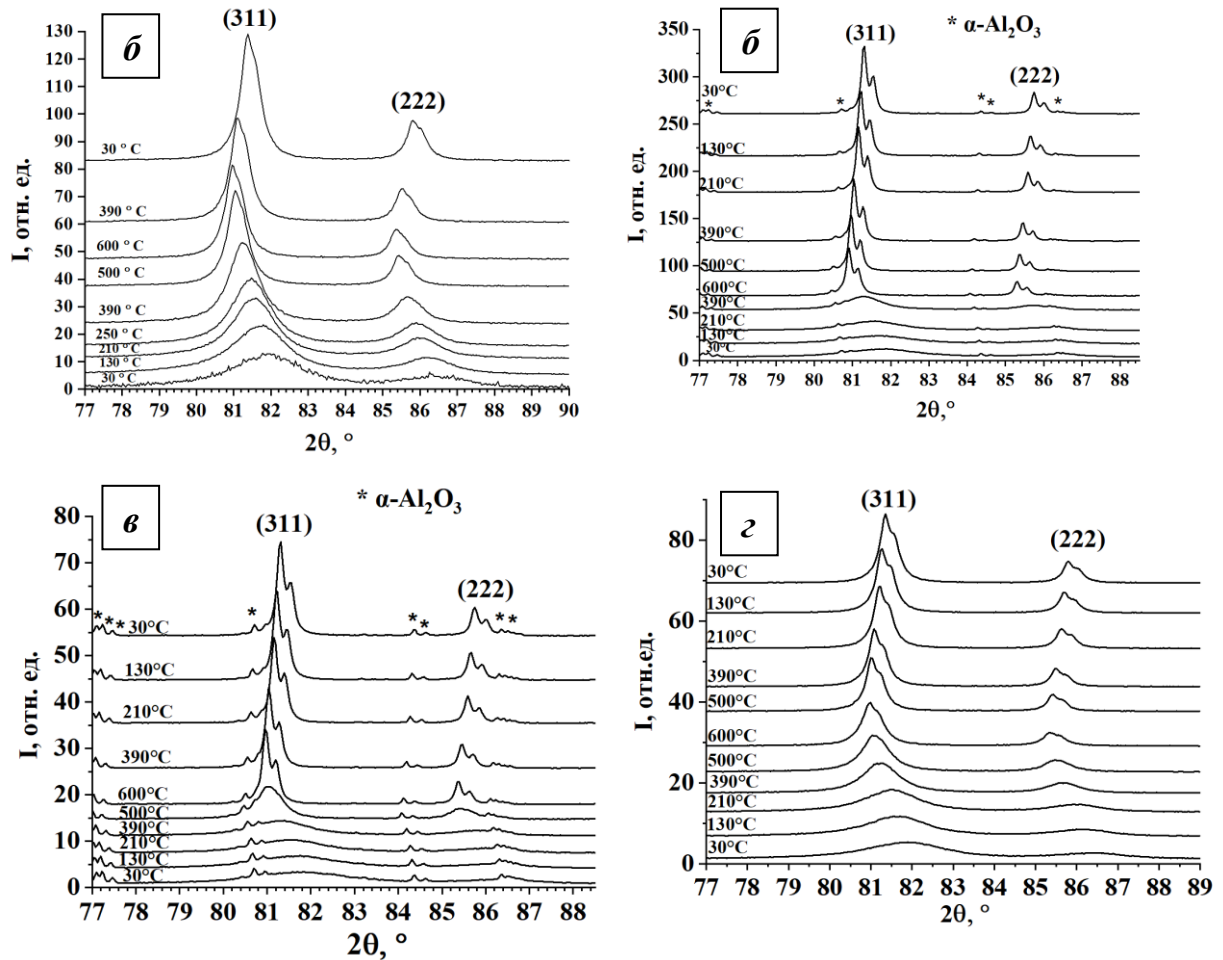


Рисунок 3.15 – Трансформация рефлексов (311) и (222) при нагревании образцов I.2–Fe–Pt (5:95) (а), I.1–Fe–Pt (7:93) (б), I.3–Fe–Pt (13:87) (в) и I.4–Fe–Pt (15:85) (г) и термостатирования в течение 1-го часа (*–рефлексы материала корундовой ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) кюветы); рефлексы зарегистрированы на излучении медного анода

Итоги расчётов ПКР, на основании этого – составов ГЦК ТР (с учётом КТР), т.е. эффектов, связанных с изменением составов образцов при длительном термостатировании (от 20 до 90 часов) приведены на рисунках 3.9 и 3.16. Видно, что в области $T \approx 390^\circ\text{C}$ при быстром ступенчатом повышении температуры (время прогрева образцов не более 10 минут) до 130°C и далее до 210, 390°C и выше наблюдается уже отмеченный в разделе 3.4 трёхэтапный процесс скачкообразного увеличения ПКР, который в процессе термостатирования в течение первых 1–2 часов остаётся

практически постоянным и далее слабо возрастает, с выходом на стационарные значения.

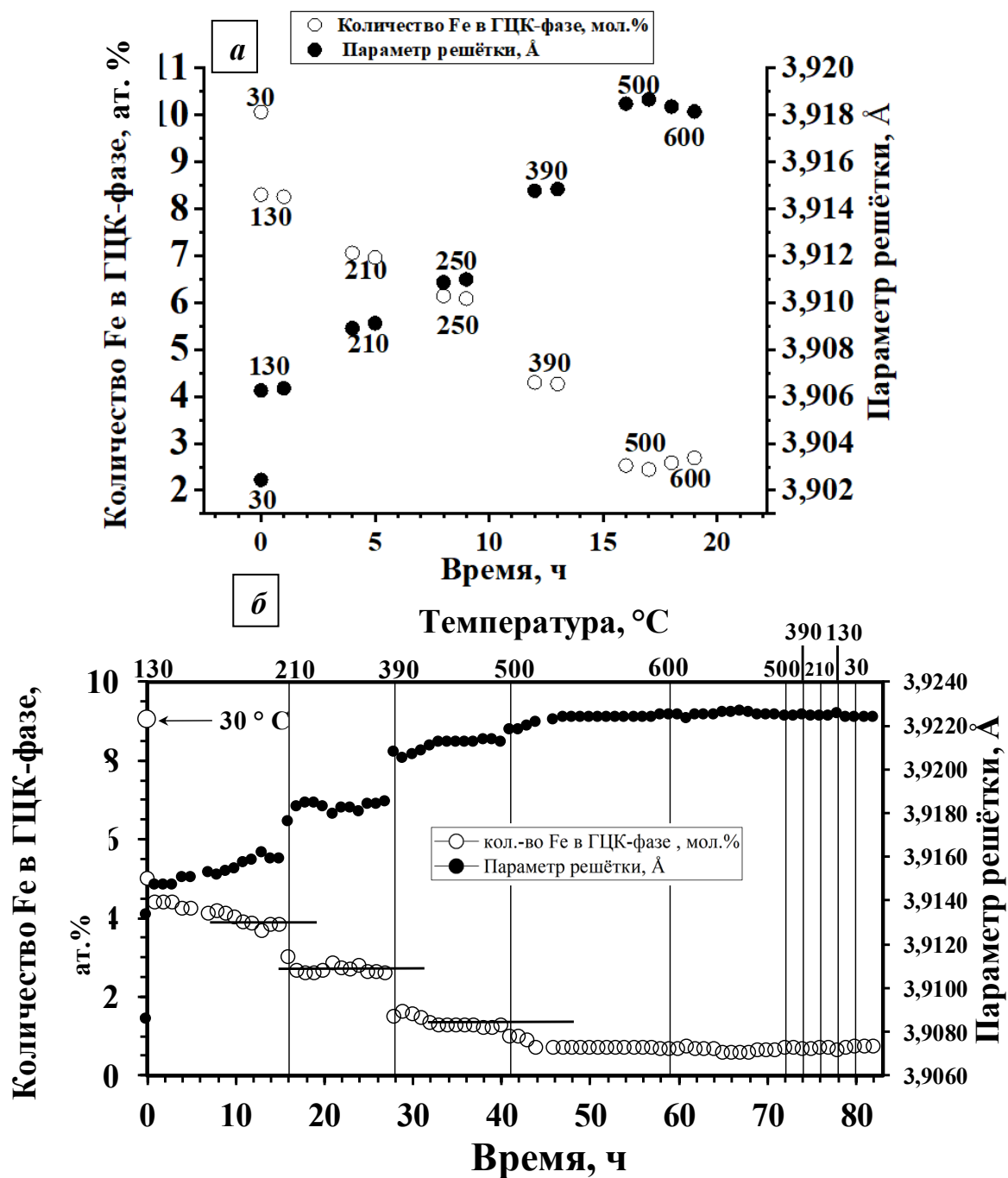


Рисунок 3.16 – Температурно-временная зависимость параметра решётки и содержания Fe в ГЦК-фазе на примере образца I.2–Fe-Pt (5:95) (а) и I.4–Fe-Pt (15:85) (б) (температура в °C указана над маркерами)

Температурные зависимости составов (в условиях выхода на постоянное для каждой температуры значения) для всех рассмотренных образцов в области $C_{Fe} < C_{ВГР}$ приведены на рисунке 3.17 и совмещены с низкотемпературной областью известной ФД Fe-Pt [92, 93], а также с результатами теоретических расчётов [26]. Согласно полученным данным, кривая (3) на рисунке 3.17 представляет собой температурную зависимость реализуемой при синтезе и прогреве области существования ДРФ ТР Fe-Pt. При 390 °С (отмечено стрелкой на рисунке 3.17) в отличие от более низких температур наблюдается реализуемое в течение ≈ 10 ч прогрева возрастание ПКР (уменьшение содержания Pt в фазе ГЦК ТР) т.е. по сути, инерционность перехода системы в равновесное (близкое к равновесному) состояние.

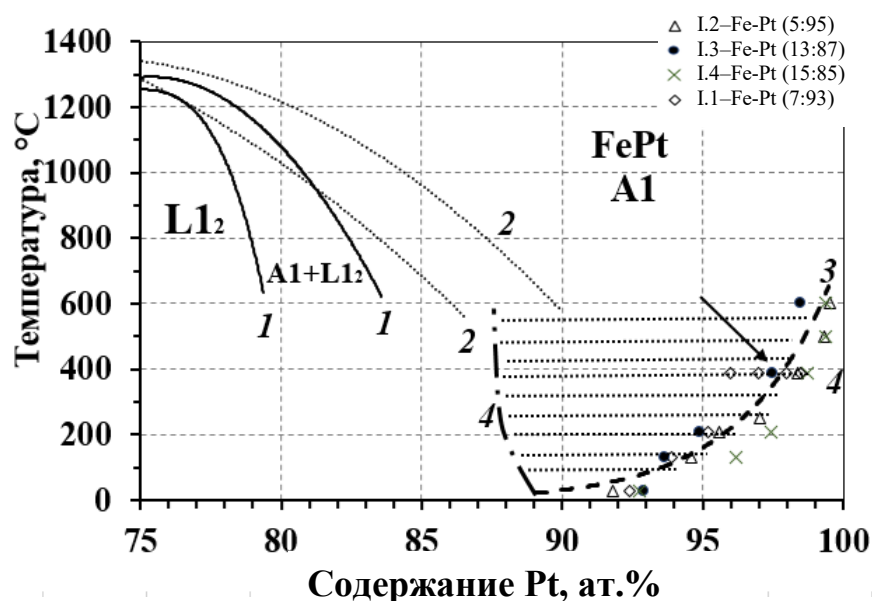
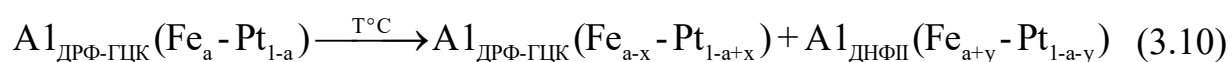


Рисунок 3.17 – Фрагмент фазовой диаграммы Fe-Pt в богатой платиной области: (1) (из [92, 93]), (2) теоретический расчёт [26], (3) – установленная в диссертации граница ГЦК ТР Fe-Pt, (4) – предполагаемая граница двухфазной области

Это следует из наблюдаемой практической независимости границы существования ДРФ ТР при повышении температуры от исходного состава ТР (кривая (3) на рисунке 3.17). В образцах с C_{Fe} меньше ВГР, которые, как

показано в разделе 3.4 можно рассматривать в первом приближении монофазными (без учёта платинового ядра и некоторой доли ТР, обогащённого Pt), при нагревании в области ниже ≈ 130 °С не происходит существенного изменения состава ТР (без учёта «растворения» платинового ядра) (рисунок 3.9 а, б). Изменение состава ТР (уменьшение C_{Fe}) наблюдается только при попадании фигуративной точки в область температур выше показанной на рисунке 3.17 температурной границы монофазности.

С учётом изложенного наиболее вероятное объяснение полученных нетривиальных результатов (высокие скорости процессов при относительно низких температурах, нетипичная форма кривой 3 на рисунке 3.17) построено на представлении о протекании при нагревании трансформации системы из монофазного состояния А1 в двухфазное. При этом образующаяся при нагревании (вторая) фаза является рентгендифракционно не наблюдаемой (ДНФ II), температурная зависимость её состава неизвестна, а изображённая на рисунке линия (4) приведена условно. Реализация этого процесса в нашем случае (времена осуществления, температура) возможна лишь в наноразмерных частицах ТР (область размеров 3–10 нм согласно оценкам ОКР, данным ПЭМ ВР и МУРР – рисунок 3.6), и осуществляется путём диффузии компонентов из НК ТР с образованием ДНФ II с бóльшим содержанием в ней Fe. Процесс можно выразить схемой (3.10):



Основным параметром при описании диффузионных процессов является коэффициент диффузии (D), который существенно зависит преимущественно от среды и температуры, но при любых вариантах оценок $D_{Fe} \gg D_{Pt}$ [142]. Оценка времени диффузии при 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 $T \approx 390^\circ\text{C}$ (рисунок 3.16). В этой области температур согласно результатам, представленным на рисунке 3.18 размеры кристаллов ГЦК ТР практически не меняются. Возрастание, судя по наблюдаемому уширению дифракционных рефлексов, размеров кристаллов при 390°C наблюдается симбатно с проявлением при этой температуре инерционности процесса увеличения ПКР (уменьшения C_{Fe} в ГЦК ТР), что естественно, соответствует предложенной модели фазовой трансформации, протекающей, за счёт преимущественной диффузии Fe из нанокристаллов ГЦК ТР с формированием в итоге весьма высокодисперсной ДНФ II. Температурные области неизменности состава ГЦК ТР и размеров НК при этом совпадают, что говорит об отсутствии как массопереноса между кристаллами, так и укрупнения их по другим возможным механизмам (слияние при контактном плавлении, переориентации структурных доменов).

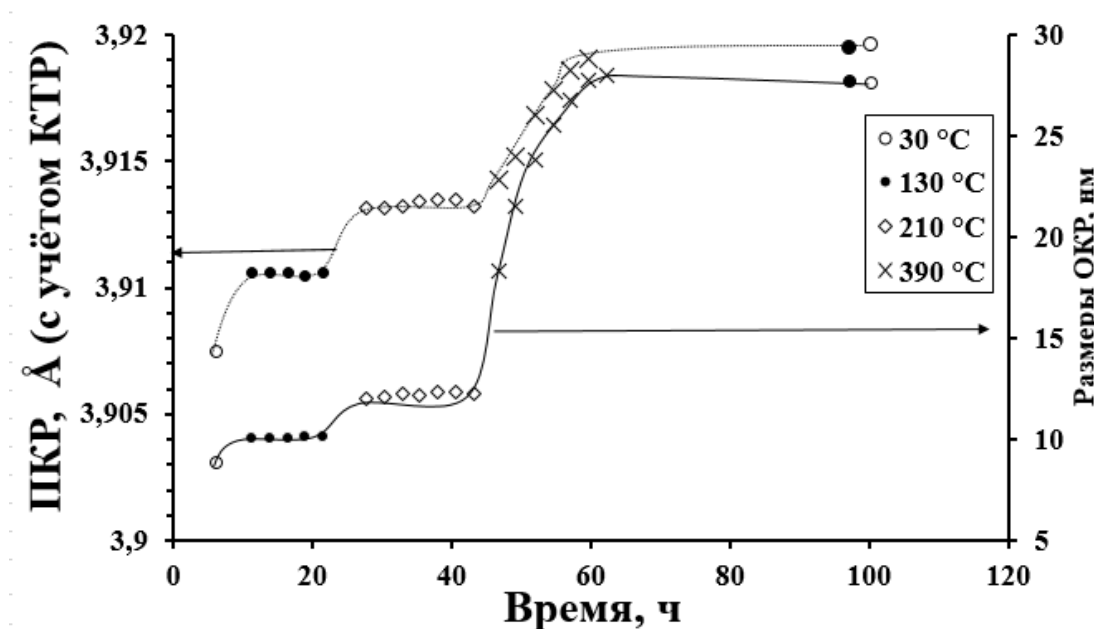


Рисунок 3.18 – Температурно-временная зависимость размеров ОКР в образце I.1–Fe–Pt (7:93)

Характер зависимости интегральной интенсивности основного дифракционного рефлекса (111) от температуры в абсолютных ($I_{абс.}$) и относительных единицах ($I_i/I_{600^\circ\text{C}}$) представлен на рисунке 3.19 а и б

соответственно, из которого видно, что с ростом температуры наблюдается уменьшение их значений, что качественно соответствует предполагаемой ДФС Fe-Pt. Действительно, наблюдаются изменения, соответствующие правилу рычага (кривая (4) на рисунке 3.17). Однако, при охлаждении образцов от 600 до 30 °С возрастание $I_{абс.}$ и $I_{абс.}/I_{600^{\circ}C}$ происходит лишь частично; это свидетельствует о том, что процессы в рассматриваемой температурной области являются обратимыми, но всё же система в условиях эксперимента не является равновесной.

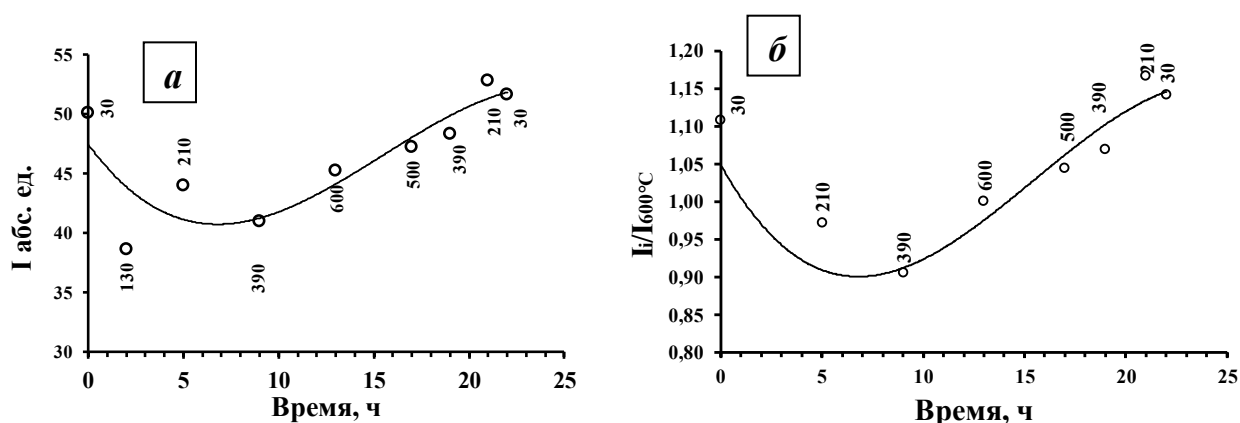


Рисунок 3.19 – Температурно-временная зависимость интегральной интенсивности рефлекса (111) в абсолютных (а) и относительных (б) единицах для образца I.1–Fe-Pt (7:93) (температура указана над маркерами)

Ввиду нетривиальности описанных результатов и предложенной модели низкотемпературной фазовой трансформации, была выполнена серия ДМС-экспериментов, в том числе по обнаружению возможных процессов окисления Fe при нагревании в исследуемых (высокий вакуум) и более жёстких по возможности условиях, как возможной альтернативе предложенной модели. Типичная ДМС-кривая, зарегистрированная в атмосфере Ar (ос.ч), в котором всё же присутствует остаточное количество O_2 (не более 0.0002 об. % согласно предоставленному производителем паспорту), представлена на рисунке 3.20 а. Анализ кривых показывает, что при наличии в Ar незначительного количества кислорода увеличения массы образца, соответствующего образованию оксидов железа в температурной

области 500–600 °С в количестве, соответствующему содержанию Fe в ТР около 10 масс. %, не наблюдается, а согласно масс-спектрометрическому анализу (МСА) O₂ и инертного N₂ практически совпадают и их температурный ход скорее всего связан с уменьшением количества десорбированных из образцов газов, т.е. связывания O₂ на окисление Fe не наблюдается.

Обращает на себя внимание эндотермический тип кривой ДСК в области возможного окисления Fe (200–600 °С), который не отвечает известному экзотермическому характеру окисления Fe и скорее всего связан с происходящими фазовыми трансформациями в данной температурной области.

Были также выполнены ДМС-эксперименты в окислительной атмосфере (90 об. % Ar 10 об.% O₂) (рисунок 3.20 б). Наблюдаемый экзо-эффект в области 200–400 °С невозможно связать только (преимущественно) с окислением Fe так как он не соответствует ходу ТГ-кривой и результатам МСА в указанной температурной области и скорее всего связан с фазовыми трансформациями в образце, что соответствует РСА-экспериментам в режиме *in situ* («растворение» платинового ядра). При дальнейшем повышении температуры наблюдается эндо-эффект до 1200 °С, который скорее всего связанный со сплавлением частиц. Обращает на себя также лишь незначительное увеличение массы даже в условиях заметного количества кислорода.

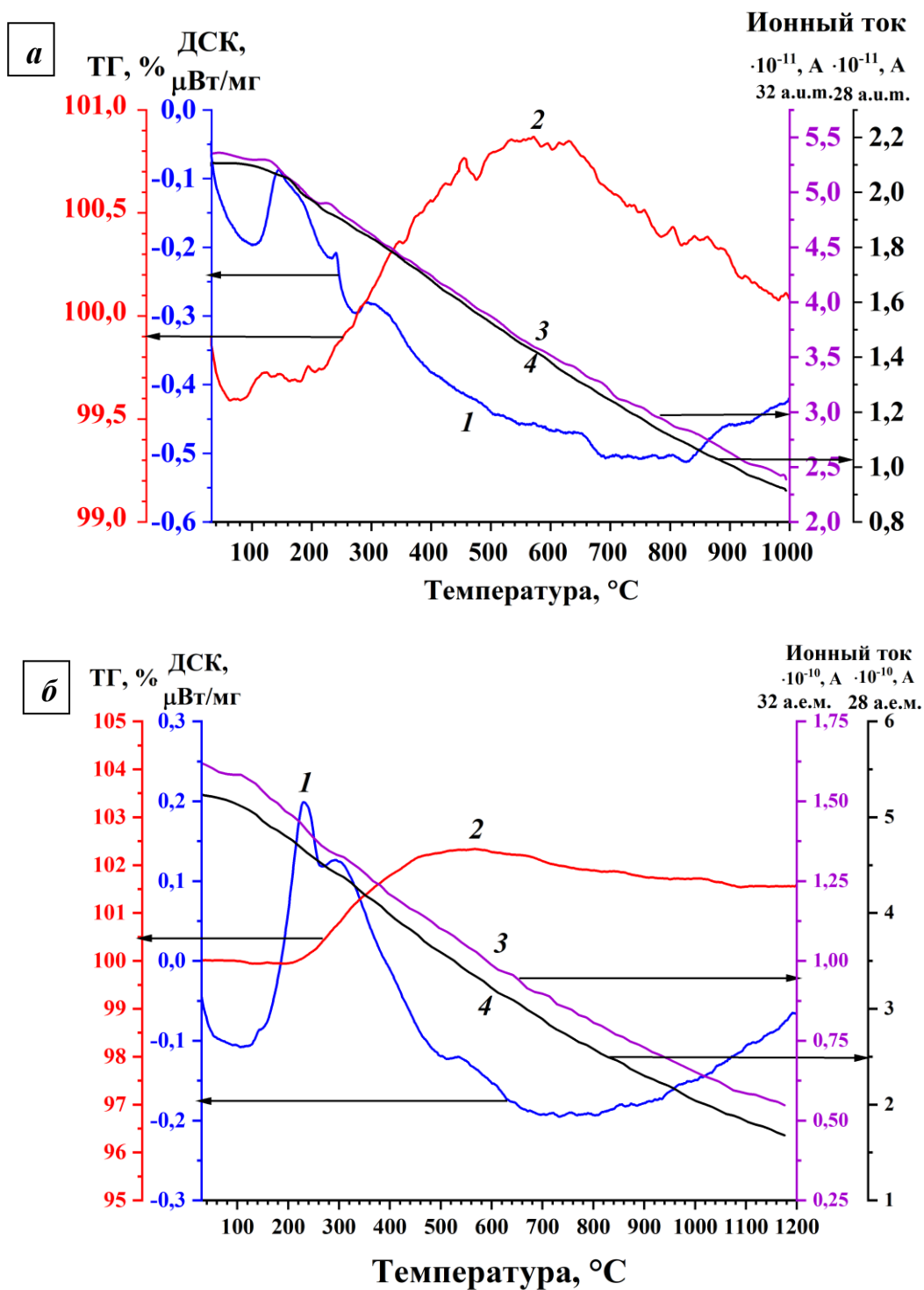


Рисунок 3.20 – ДМС-кривые в инертной (а) и окислительной атмосфере (б):

ДСК (1), ТГ (2)-кривые и ионные токи, полученные при записи масс-спектров выделяющихся продуктов при нагревании – O_2 (3), N_2 (4) для образцов I.3–Fe–Pt (13:87) (а) и I.1–Fe–Pt (7:93) (б)

Стоит отметить, что процессу окисления Fe соответствует известная «параболическая кинетика» в изотермическом режиме, которая не наблюдается в цикле наших исследований (рисунки 3.9, 3.16). Отсутствуют также РФА–рефлексы, отвечающие оксидным фазам (рисунки 3.14, 3.15) как на исходных (при 30°C) рентгенограммах, так и после достижения 600°C. Согласно электрохимическим экспериментам по окислению сформированных НК Fe-Pt известно [140], что потенциал окисления ТР, богатого одним из компонентов, находится в линейной зависимости от потенциала окисления Pt, т.е. ТР, богатые Pt, трудноокисляемы.

Приведённые выше аргументы являются весомыми в пользу невозможности протекания в условиях наших экспериментов процессов окисления Fe; наблюдаемые на рисунке 3.20 зависимости связаны с трансформациями, описываемыми схемой (3.10).

Выполненные методом МУРР исследования размерных характеристик показали, что интенсивность «наноразмерного» пика после прогрева образцов уменьшается в 2–4 раза (например, рисунок 3.21), при этом в субмикронной области вопреки ожиданиям не происходит значимых изменений (смещения максимума в сторону больших размеров) в сравнении с образцами, не прошедшими термообработку. Напротив, наблюдаются небольшие сдвиги максимумов в сторону меньших размеров.

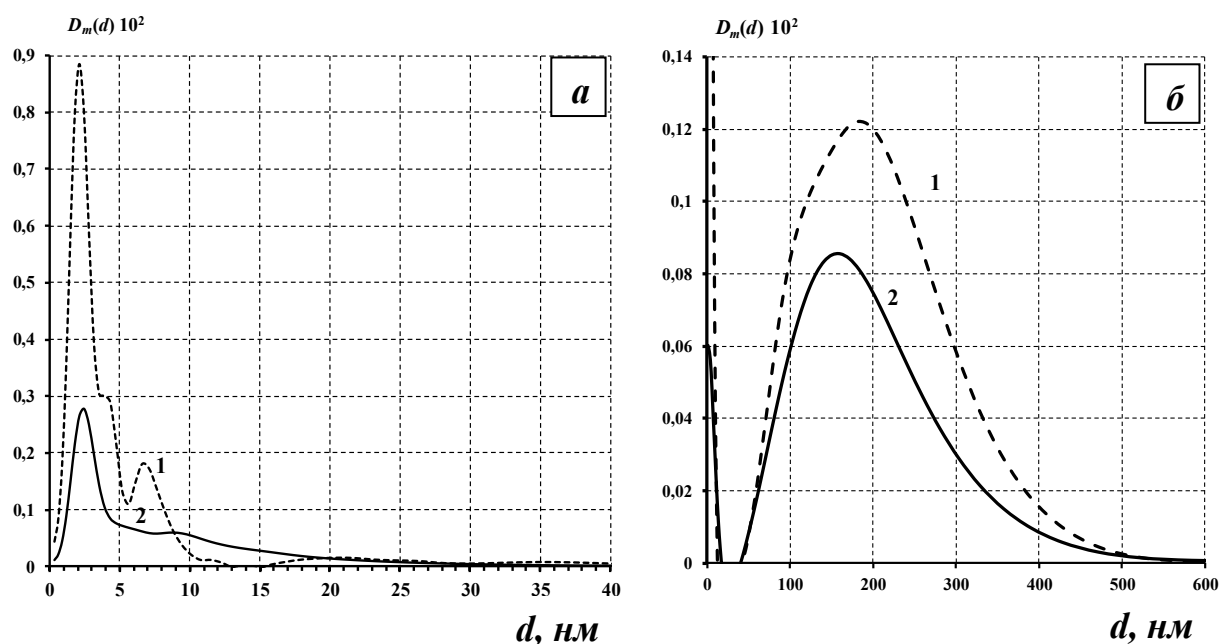


Рисунок 3.21 – Полученные методом МУРР массовые функции распределения частиц (неоднородностей) по размерам, в наноразмерной (*а*) и субмикронной (*б*) областях, (1) для образцов I.4–Fe–Pt (15:85) (исходный) (1) и I.4–Fe–Pt (15:85) (прогретый до 600 °С) (2)

Разложение массовых функций распределения частиц (неоднородностей) по размерам на логорифмически-нормальные моды (например, рисунок 3.22) для прогретых и выдержанных в течение 1 ч при температуре 600°С образцов показывает, что в результате термообработки в образцах НБС Fe–Pt в области составов богатых Pt происходят процессы спекания. Содержание низкоразмерной фракции в прогретых образцах относительно невелико, а значит, рассеяние от них не только слабее само по себе, но и накладывается на интенсивное МУРР более крупными частицами. В целом возможно сказать, что средневзвешенный размер частиц в наноразмерной области закономерно увеличивается с возрастанием прогрева.

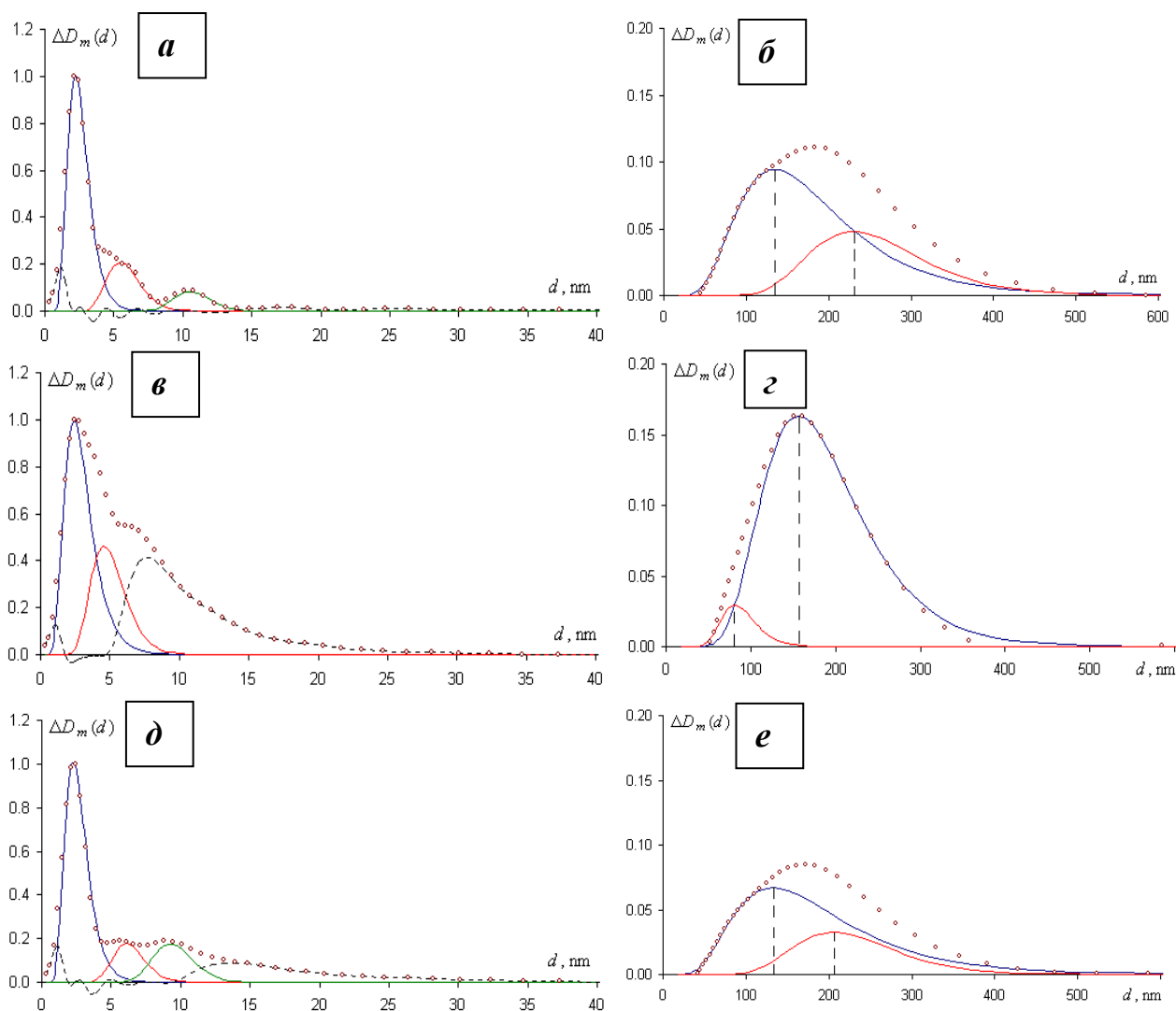


Рисунок 3.22 – разложение на логорифмически-нормальные моды массовых функций распределения частиц (неоднородностей) по размерам для образца I.1–Fe-Pt (7:93) после прогрева и выдержке в течение 1 часа при заданных температурах: 30 °C (*a*, *б*), 210 °C (*в*, *з*) и 600 °C (*д*, *е*) для наноразмерной (0–40 нм) и субмикронной (0–600 нм) области соответственно

Наблюдаемые изменения (рисунок 3.21 и 3.22) есть результат трансформации внутренней агломерационной структуры вследствие спекания наименьших частиц, которые входит в состав агломератов субмикронного размера. Несмотря на изменение субчастичной дисперсной структуры из-за исчезновения (уменьшения) наиболее мелкой фракции НК, морфология агломератов, сложенных из них, при нагревании изменятся не существенно (например, рисунок 3.23).

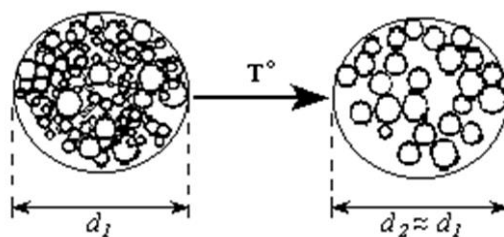


Рисунок 3.23 – Предполагаемый вариант спекания в процессе термообработки для частиц НБС Fe-Pt

Наблюдаемая структурная блочность на ПЭМ-микрофотографиях (см. рисунок 3.6, 3.7) и рассматриваемый методом МУРР характер спекания частиц НБС Fe-Pt в области высокого содержания Pt даёт возможность предположить, что нетривиальный процесс образования при нагревании ДНФ II, богатой Fe, может происходить в межчастичных порах внутри сложной структуры агломерата. Образование таких «скрытых» от рентгеновского излучения НК приводит к невозможности их регистрации методом РФА, а наноразмерность и общее относительно высокое содержание Fe в них приводят к значительному уширению дифракционных рефлексов и меньшему рассеянию излучения и усиливают в итоге проблему их обнаружения.

3.6 Рентгендифракционно нерегистрируемые фазы

Выявление 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 при нагревании образцов с $C_{Fe} < \text{ВГР}$ – о формировании ДНФ II за счёт протекания фазовых трансформаций. Из-за относительной доступности экспериментального наблюдения и подтверждения ДНФ I исследована более подробно.

Введённый выше термин – ДНФ по смыслу не эквивалентен термину рентгеноаморфная фаза. Рентгеноаморфная фаза проявляет себя в виде более или менее выраженного неоднородного по интенсивности

дифракционного рассеяния, которое фиксируется на рентгенограмме в виде фона, средняя интенсивность которого сравнима с интенсивностями рефлексов кристаллической фазы (при её наличии). В нашем же случае этого не наблюдается на рентгенограммах образцов (например, рисунок 3.4).

Зачастую на ПЭМ ВР – снимках образцов помимо охарактеризованных в разделе 3.4 НК ТР (рисунок 3.6 *а, б, г, д*) наблюдаются частицы с размерами 2–4 нм, которые, как правило, примыкают к более крупным НК. На ПЭМ ВР – микрофотографиях образцов, при синтезе которых применялся ультразвук, удаётся зафиксировать частицы с размерами 0.6–1 нм (рисунок 3.24), которые естественно отнести к той же фракции. Распределение по размерам таких частиц, полученное при анализе ПЭМ-микрофотографий, представлено на рисунок 3.22 *б* и соответствует распределению неоднородностей в области единиц нм, фиксируемых методом МУРР (рисунок 3.6 *и, 3.24 а*). Стоит отметить, что для части частиц описанной фракции характерна полосчатая структура с РМАР 2.3–2.4 Å (рисунок 3.24 *в, г*), которые являются расстоянием между рядами атомов в направлении [110] в плоскости (111) ГЦК-решётки. Наблюдаемая близость таких НК к шестигранникам (рисунок 3.24 *в*) и наличие в них характерных для ГЦК ТР РМАР даёт основание отнести эту часть фракции к ДРФ ГЦК ТР.

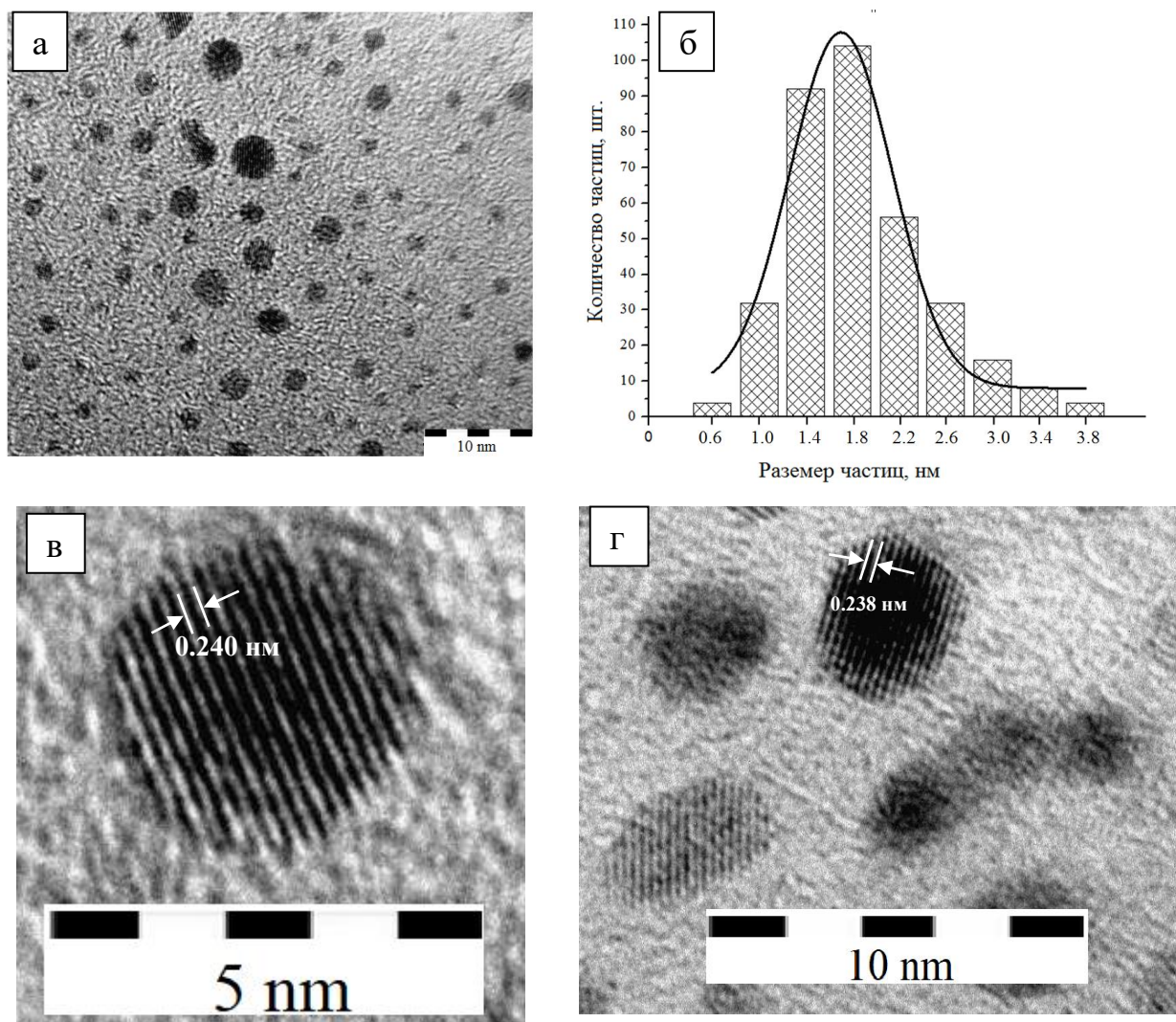


Рисунок 3.24 – ПЭМ-микрофотографии образца П.2–Fe-Pt (25:75) (синтез с ТГБН при применении ультразвука) (а), распределение НК по размерам (б) и НК, обладающие формой близкой к шестиугольной (в, г)

Однако, кроме описанной выше фракции НК на ПЭМ-микрофотографиях фиксируются сфероподобные частицы с близкими размерами, а также бесформенные образования, размеры которых находятся на пределе разрешающей способности используемого микроскопа, не обладающие полосчатой структурой (рисунок 3.24 а). Присутствие в образцах частиц сверхмалого размера фиксируется также при разложении массовых функций распределения неоднородностей на логорифмически-нормальные моды (рисунок 3.25 а, фракции 1–2 и 2–4 нм).

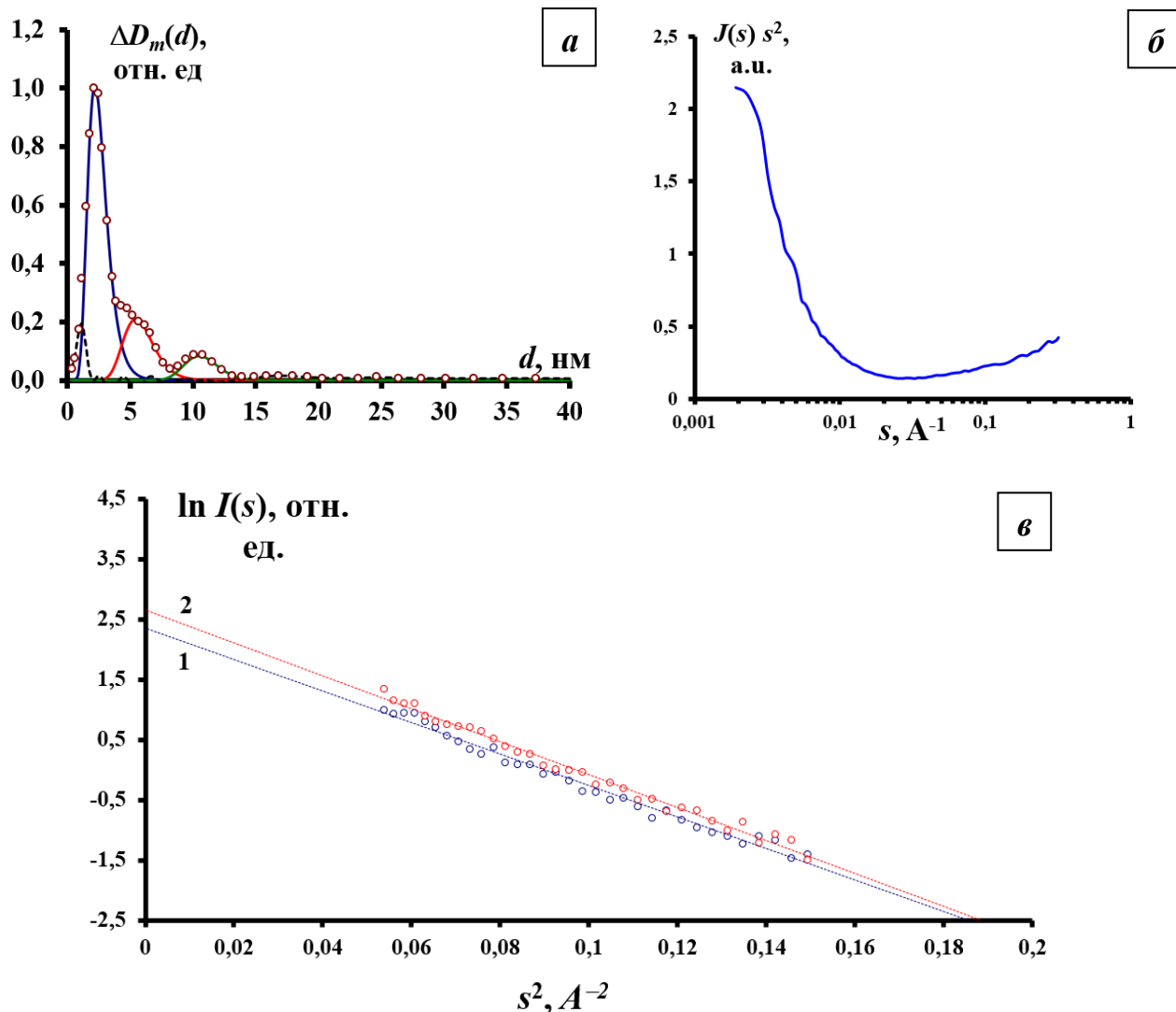


Рисунок 3.25 – (а) кривая распределения частиц по размерам (○) и её разложение на логорифмически-нормальные моды для образца I.1–Fe–Pt (7:93); (б) экспериментальная кривая МУРР для образца I.1–Fe–Pt (7:93); (в) фрагменты кривых МУРР $I(s)$ (коллимация точечная) для образцов I.1–Fe–Pt (7:93) (1) и I.5–Fe–Pt (22:78) (2)

О присутствии частиц сверхмалых размеров, в том числе за пределами пространственного разрешения метода МУРР, свидетельствует также наличие медленно спадающего фона при рассеянии на предельно больших углах (рисунок 3.25 б). Анализ размеров этих частиц в приближении Гинье [143] (рисунок 3.25 в) даёт значение около 20 \AA , что несколько меньше, чем размеры основной фракции, определяемые при разложении кривых распределения неоднородностей (рисунок 3.25 а). На качественном уровне

наличие сверхмалых частиц подтверждается экспериментами по сорбометрии при измерении значений удельной поверхности образцов. Так для образца I.1–Fe–Pt (7:93) $S_{уд}$ составляет 2 м²/г, тогда как в образце с 73 %-ым содержанием Fe (детально рассмотрен в главе 4) 34 м²/г.

Невозможность зафиксировать описанную выше фракцию рентгендифракционными методами анализа связана с её сверхмалым размером и, как следствие, 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.

Полученные результаты указывают на формирование при синтезе изучаемых объектов кластеров размерами в области единиц нанометров и менее. Для исследований их стабильности и уточнения структуры был проведён расчёт методом молекулярной динамики. Теоретические расчёты стабильности нанокластеров были выполнены к.х.н. Якубиком Д.Г. и Садыковой Л.Р. в рамках общей для лаборатории неорганических наноматериалов ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН работы по теме «Магнитные наносплавы, наноразмерные оксиды, гидроксиды и наполненные ими углеродматричные наноструктурированные композиты для использования в низковольтной электронике, магнитотехнике и в качестве электродных материалов суперконденсаторов».

Был проведён расчёт стабильности кластеров Fe–Pt различного габитуса (рисунок 3.26) со структурами, советующими согласно ФД (см. рисунок 1.2) области составов богатых Pt (ТР типа A1, ИМ L1₂). Задаваемый размер кластеров 2–3 нм соответствует наблюдаемым на ПЭМ и МУРР частицам фракции ДНФ I.

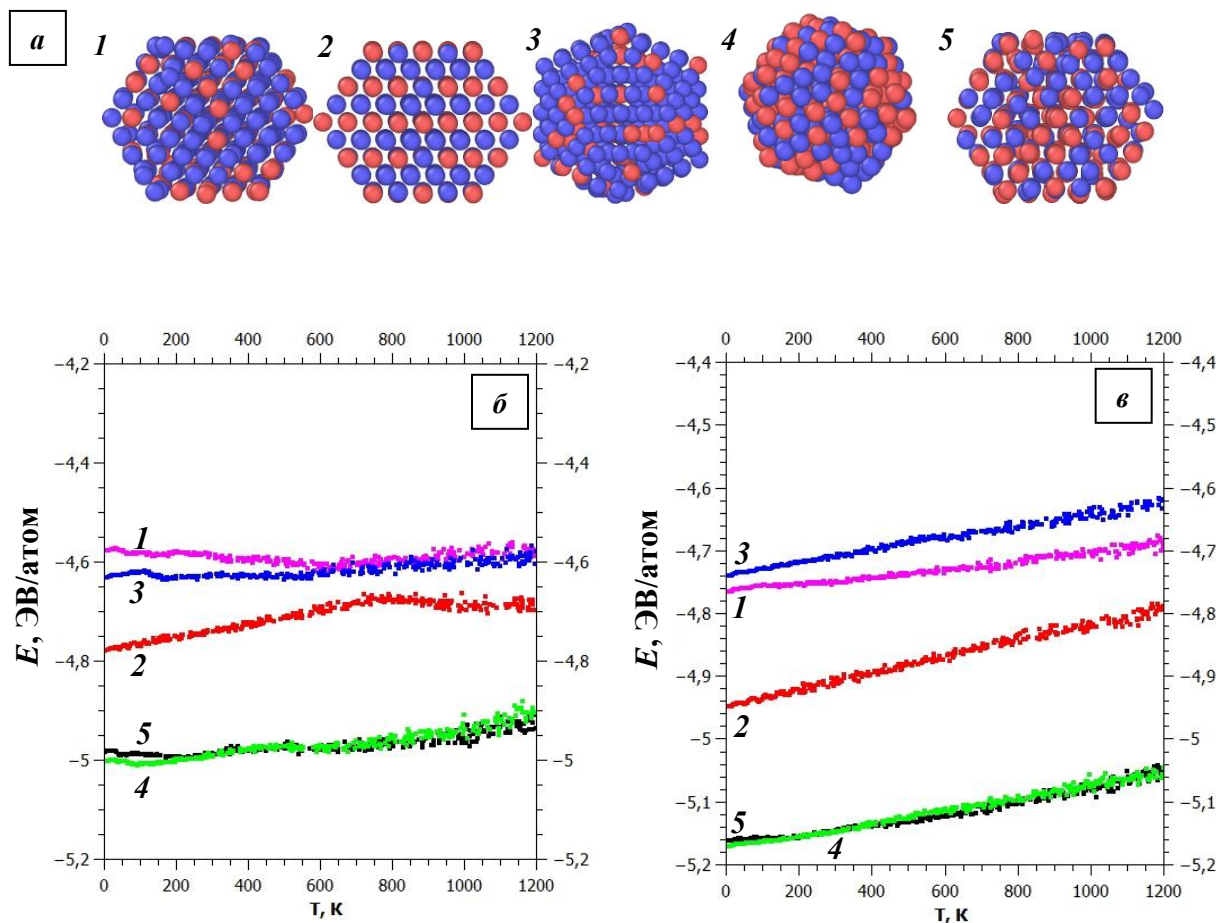


Рисунок 3.26 – (а) структуры и габитус кластеров Fe-Pt: 1 – Fe-Pt (25:75) кубооктаэдр со структурой A1, 2 – FePt₃ кубооктаэдр со структурой L1₂, 3 – Fe-Pt (25:75) икосаэдр со структурой A1, 4 – Fe-Pt (50:50) икосаэдр со структурой A1, 5 – Fe-Pt (50:50) кубооктаэдр со структурой A1; зависимости нормированной на атом полной энергии от температуры для кластеров с размером 1.8 нм (309 атомов) (б), для кластеров размером 2.8 нм (923 атома) (в)

Анализ кривых, представленных на рисунке 3.26 б и в, указывает на то, что для 309-атомных (1.8 нм) и 923-атомных (2.8 нм) кластеров заметны общие закономерности. Было показано, что неупорядоченные структуры демонстрируют наименьшую стабильность. Наиболее стабильными являются кластеры Fe-Pt со структурой A1, что соответствует результатам ПЭМ ВР; влияние габитуса при этом незначительно. Для ИМ типа FePt₃ со структурой L1₂ наиболее стабильными являются кластеры с кубическим габитусом.

Сопоставляя результаты теоретических расчётов с данными ПЭМ, можно прийти к выводу, что наиболее стабильными являются кубооктаэдрические формы. Однако, расчёт стабильности меньших по размерам кластеров (менее 2 нм) показывает, что более стабильными (в выбранном размерном интервале) являются упорядоченные кластеры $L1_2$.

Исследование образовавшихся по схеме (3.10) 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 (рисунок 3.27). В обоих случаях согласно схеме (3.10) содержание железа в частицах ДНФ II выше, чем в ГЦК ТР и рентген дифракционная невидимость их обусловлена причинами, изложенными выше.

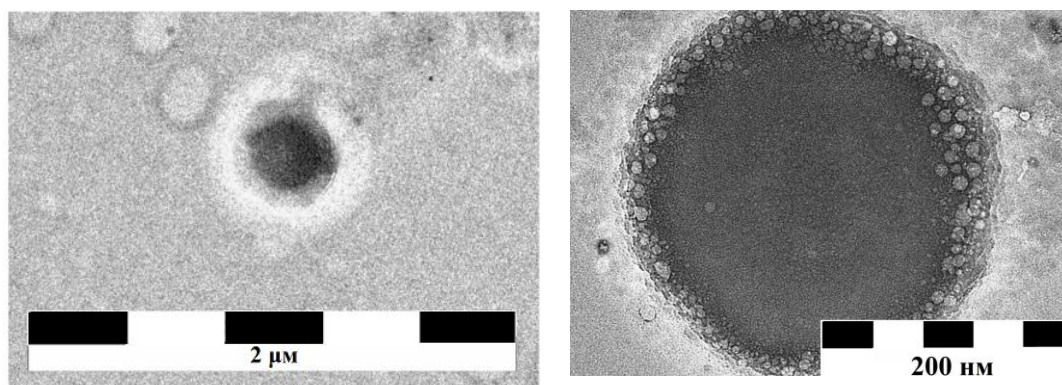


Рисунок 3.27 – ПЭМ–микрофотографии образца I.1–Fe–Pt (7:93), прогретого до 600 °С

3.7 Сравнение свойств НБС Fe–Pt и Co–Pt, богатых Pt

Наряду с выполнением настоящей диссертационной работы, в лаборатории Неорганических наноматериалов Института углехимии и химического материаловедения в составе ФИЦ УУХ СО РАН Тихоновой Ириной Николаевной проводится изучение получаемой в аналогичных условиях НС системы Co–Pt. Сравнение свойств этих систем

естественно, выполнено по согласованию с Тихоновой И.Н., с привлечением части полученных ею результатов и кратко изложено ниже.

Как и следовало ожидать, структурно-фазовые свойства систем близки:

1. при синтезе НБС Co-Pt методом совместного восстановления прекурсоров (CoSO_4 , $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) щелочным раствором гидразин-гидрата происходит формирование в качестве единственной рентгендифракционно наблюдаемой фазы ТР ГЦК типа со структурой A1 и с ВГР Co в Pt $17.5 \pm 0.6\%$;
2. при закладывании Co в количествах выше установленной ВГР помимо дифракционно наблюдаемого ТР происходит формирование ДНФ I, существование которой подтверждено комплексом физико-химических методов;
3. методом ПЭМ установлено, что преимущественно развитыми гранями НК ТР являются грани (111); как и в нашем случае наблюдается структурная блочность нанокристаллов;
4. методами РФА и РСА с использованием процедур, описанных в разделе 2.3, установлено, что в исходных (синтезированные) НК ТР существуют области богатые Pt (Pt-ядро);
5. РФА образцов при нагревании в режиме *in situ* демонстрирует близкие к полученным нами результаты (растворение Pt-ядра на начальных этапах нагревания, формирование ДНФ II при $T \gtrsim 210^\circ\text{C}$), с некоторыми особенностями, описанными в [132];
6. наряду с перечисленными свидетельствами подобия (близости) свойств и поведения НС систем Fe-Pt и Co-Pt, имеет место своеобразие, требующее выяснения вероятно, в прецизионных экспериментах с использованием синхротронного излучения.

Тщательный анализ формы и положения дифракционных пиков в НС CoPt, выполненный разложением их с учётом α_1 , α_2 дублетности рентгеновского излучения, позволил установить нетривиальный факт ещё одного, помимо происходящего по схеме типа (3.10), распада ГЦК ТР на два раствора, весьма близких по составам. Эта близость составов ТР и

затрудняющее анализ формы рефлексов наложение эффектов от дублетности излучения и распада ТР делает эффект трудноразличимым, но выполненный И.Н. Тихоновой значительный массив расчётов позволил установить его с достаточной определенностью. В качестве примера на рисунке 3.28 приводится результат разложения наиболее чувствительного рефлекса (311) на составляющие для НС Fe-Co (6:94) и I.2–Fe-Pt (5:95). Для НС Fe-Pt, не менее тщательный анализ рефлексов не привёл к однозначному выводу о протекании установленной для НС Co-Pt низкотемпературной фазовой трансформации такого типа. Разложение в случае Fe-Pt рентгеновского рефлекса (111) позволило увидеть признаки наличия, наряду с наблюдаемой, второй, слабообогатённой Pt фазы ТР, составы которых ещё более близки чем составы аналогичных фаз в НС Co-Pt. Однако, разложение на составляющие, с учётом α_1 , α_2 дублетности излучения дальних рефлексов, теоретически более чувствительных к наличию обсуждаемого эффекта не подтвердило существование двух ГЦК ТР – рефлексы всей рассмотренной серии описывались в модели дублетности только в связи с дублетностью α_1 – α_2 излучения. Получение ответа на вопрос о существовании в НС Fe-Pt «второй низкотемпературной двухфазности» возможно по итогам цикла экспериментов (РСА, EXAFS–спектроскопии с использованием синхротронного излучения).

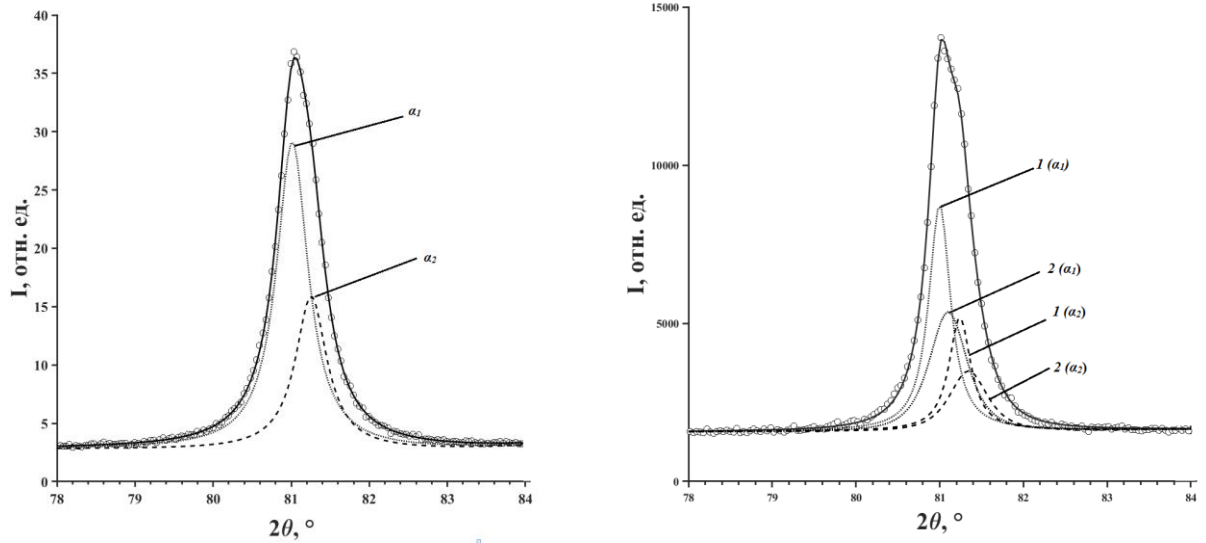


Рисунок 3.28– (а) аппроксимация рефлекса (311) зарегистрированного при 500 °С функцией Пирсон VII с учётом дублетности α_1 , α_2 рентгеновского излучения (образец I.2–Fe–Pt (5:95)); (б) разложение рефлекса (311) зарегистрированного при 500 °С двумя функциями Пирсон VII учётом дублетности α_1 , α_2 рентгеновского излучения (образец Co–Pt (6:94)) (рефлексы зарегистрированы на излучении медного анода)

3.8 Выводы к главе 3

Проведенное впервые комплексное исследование морфологии частиц и структурно-фазовых свойств НС Fe-Pt в области составов, богатых Pt, остававшейся ранее не рассмотренной, несмотря на общее значительное количество работ, посвящённых системе Fe-Pt, привело к установлению ряда нетривиальных эффектов и процессов и к разработке их моделей:

1. существование ВГР Fe при синтезе и наличие в области $C_{Fe} > \text{ВГР ДНФ I}$, подтвержденное результатами ПЭМ ВР, МУРР и выполненными методом молекулярной динамики расчетами стабильности нанокластеров Fe-Pt;
2. неравномерность составов НК ТР, выраженная в наличии обогащенных платиной глубинных областей НК, что следует из полученных температурно-временных зависимостей ПКР, результатов моделирования дифракционных профилей рефлексов, и разработка модели формирования таких структур типа «ядро-оболочка»;
3. протекание в составах с $C_{Fe} < \text{ВГР}$ в области температур 130–600 °С фазовой трансформации с формированием двухфазной области и образованием ДНФ II по схеме:



Глава 4 Свойства НБС Fe-Pt в области составов, богатых железом

Определение фазового состава, состава фаз и фазовых трансформаций при нагревании образцов НБС Fe-Pt, составы которых, соответствуют областям существования ИМ FePt_3 и Fe_3Pt со структурами $L1_2$, а также вызывающий наибольший интерес ИМ FePt со структурой $L1_0$ (см. ФД, рисунок 1.2), является предметом исследования, результаты которого изложены в настоящей главе. Установленные особенности фазовых составов и составов фаз, изложенные в главе в главе 3 для образцов богатых Pt, дают основание предполагать о ещё более сложном характере структурно-фазовых свойств системы в области составов более богатых Fe, а также их фазовых трансформаций, протекающих при нагревании.

4.1 Получение богатой железом НБС Fe-Pt

Синтез НБС Fe-Pt с закладываемым содержанием Fe, соответствующим составам ИМ проводили по методике, представленной в разделе 2.2. Закладываемые при синтезе соотношения Fe:Pt и установленные аналитически брутто-составы НБС охватывают области существования ИМ FePt_3 , Fe_3Pt со структурой $L1_2$, а также ИМ FePt со структурой $L1_0$. При синтезе образцов варьировали вносимое количество восстановителя – гидразин-гидрата, а также количество щелочи (водный раствор NaOH). Основные параметры синтеза представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Основные параметры синтеза и маркировка образцов НБС

Fe-Pt

Маркировка образца	Восстановитель	Закладываемое соотношение Fe:Pt, ат. %	Температура реакционной среды, °C	Скорость введения восстановителя, мл/с	Примечание
III.1	N ₂ H ₄ ·H ₂ O	25:79	80	10	30-ти кратный избыток восстановителя при времени восстановления 3 мин.
III.2		50:50	80	10	
III.3		75:25	80	10	
IV.1		48:52	95	10	60-ти кратный избыток восстановителя и щелочи при времени восстановления 3 мин
IV.2		75:25	95	10	
V.1		50:50	95	10	60-ти кратный избыток восстановителя и щелочи при времени восстановления 3 мин, с применением ПВП в качестве ПАВ

4.2 Анализ состава синтезируемых объектов

Исследование элементного состава образцов методом ОЭС ИСП позволило установить соотношения Fe:Pt (таблица 4.2), а также наличие в качестве примесей Co, Ni, Zn, Si, общее содержание которых не превышает 0.1 масс. %.

Таблица 4.2 – Результаты элементного анализа методом ОЭС ИСП

Маркировка образца	Закладываемое соотношение Fe:Pt, ат. %	Установленное анализом соотношение Fe:Pt, ат. %
III.1	25:79	21:79
III.2	50:50	50:50
III.3	75:25	75:25
IV.1	48:52	54:46
IV.2	75:25	73:27
V.1	50:50	45:55

4.3 Фаза ГЦК твёрдого раствора

РФА (рисунок 4.1) показывает, 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 А1 (глава 3, раздел 3.2–3.3). В частности, для всех образцов с C_{Fe} от 21 до 75 % (согласно ОЭС ИСП) отсутствуют сверхструктурные (СС) рефлексy, ответственные за наличие фаз ИМ. Определение состава ТР выполняли, используя выражение (2.11).

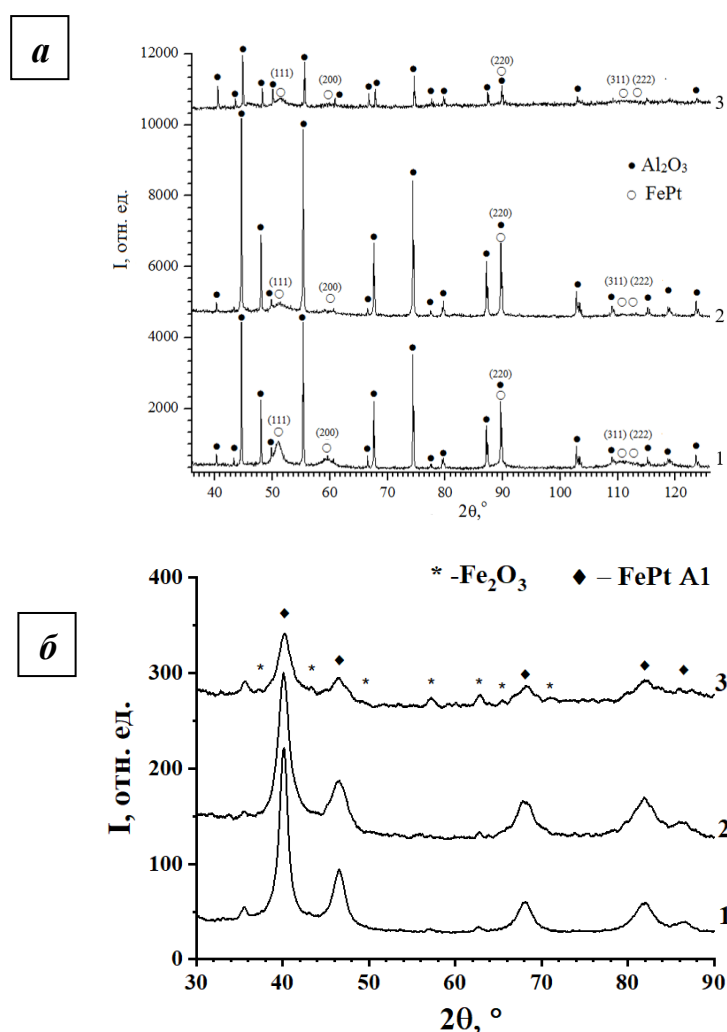


Рисунок 4.1 – (а) рентгенограммы (зарегистрированы на излучении железного анода) образцов III.1–Fe-Pt (21:79) (1), III. 2–Fe-Pt (50:50) (2), I.3–Fe-Pt (75:25) (3); ● – рефлексy корундовой подложки, ○ – рефлексy твёрдого раствора Fe-Pt; (б) – рентгенограммы (зарегистрированы на излучении медного анода) образцов IV.1–Fe-Pt (54:46) (1), V.1– Fe-Pt (45:55) (2), IV.2–Fe-Pt (73:27) (3)

Стоит отметить, что в образцах с определяемым аналитически $C_{Fe} \gtrsim 50\%$ фиксируются относительно слабые рефлексы Fe_2O_3 (рисунок 4.1 б). Внесение при синтезе ПВП в качестве ПАВ не сказывается на относительной интенсивности рефлексов окидно-гидроксидной фазы (образец V.1–Fe-Pt (45:55)) (рисунок 4.1 б).

Среднее значение ПКР составляет $3.901 \pm 0.001 \text{ \AA}$, что соответствует 9–11 % содержанию Fe в ГЦК-фазе. В целом концентрация Fe в ГЦК-фазе (за исключением образца III.2–Fe-Pt (50:50)) соответствует найденной в главе 3 ВГР ($11.4 \pm 0.7\%$ Fe) (см. рисунок 4.2 и таблицу 4.3). 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. Таким образом, наблюдаемое на первый взгляд «выпадение» C_{Fe} является не существенным при обсуждении дальнейших результатов, как будет показано ниже.

Таблица 4.3 – Параметр решётки, содержание Fe в ГЦК-фазе ТР и общее содержание железа в образцах

Номер образца	Соотношение Fe:Pt, установленное методом ОЭСИСП, ат. %	Параметр решётки, \AA	Содержание Fe в ТР, ат. % (РФА)	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
V.1	45:55	3.902 ± 0.002	10.2 ± 0.3	8

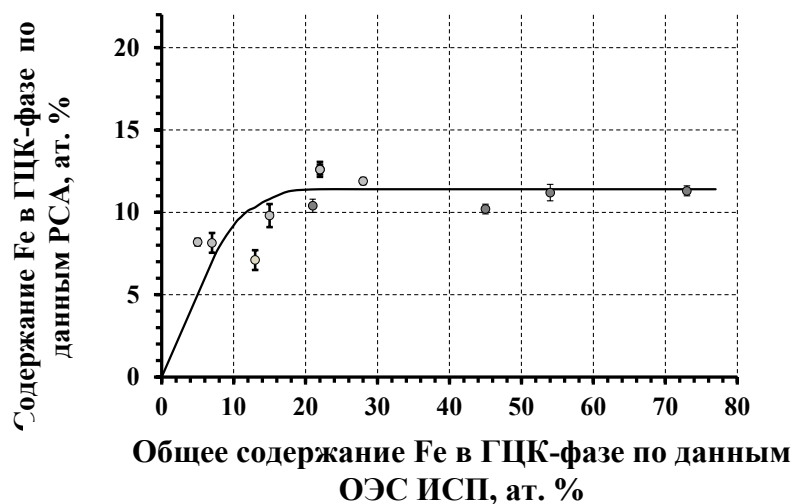


Рисунок 4.2 – Зависимость содержания Fe в ГЦК-фазах (данные РСА) от общего содержания Fe (данные ОЭС ИСП)

Сопоставление данных РСА и ОЭС ИСП говорит о том, что полученные при синтезе образцы помимо ДРФ ГЦК ТР с предельным содержанием Fe содержат ДНФ (первого типа) с бóльшим количеством железа в ней. Это расширяет сделанное в главе 3 заключение о формировании ДНФ I на область составов Fe-Pt до $C_{Fe} \gtrsim 70$ %. Подробнее ДНФ I в образцах богатых железом рассмотрена в разделе 4.4.

Типичные ПЭМ ВР-снимки образцов НБС Fe-Pt с высоким содержанием Fe представлены на рисунке 4.3. Анализируя обширный массив микрофотографий (не менее 30 снимков на каждый образец) видно, что наблюдаемые на ПЭМ ВР-снимках НК с размерами в области единиц нанометров собраны в агломераты размерами 50–120 нм.

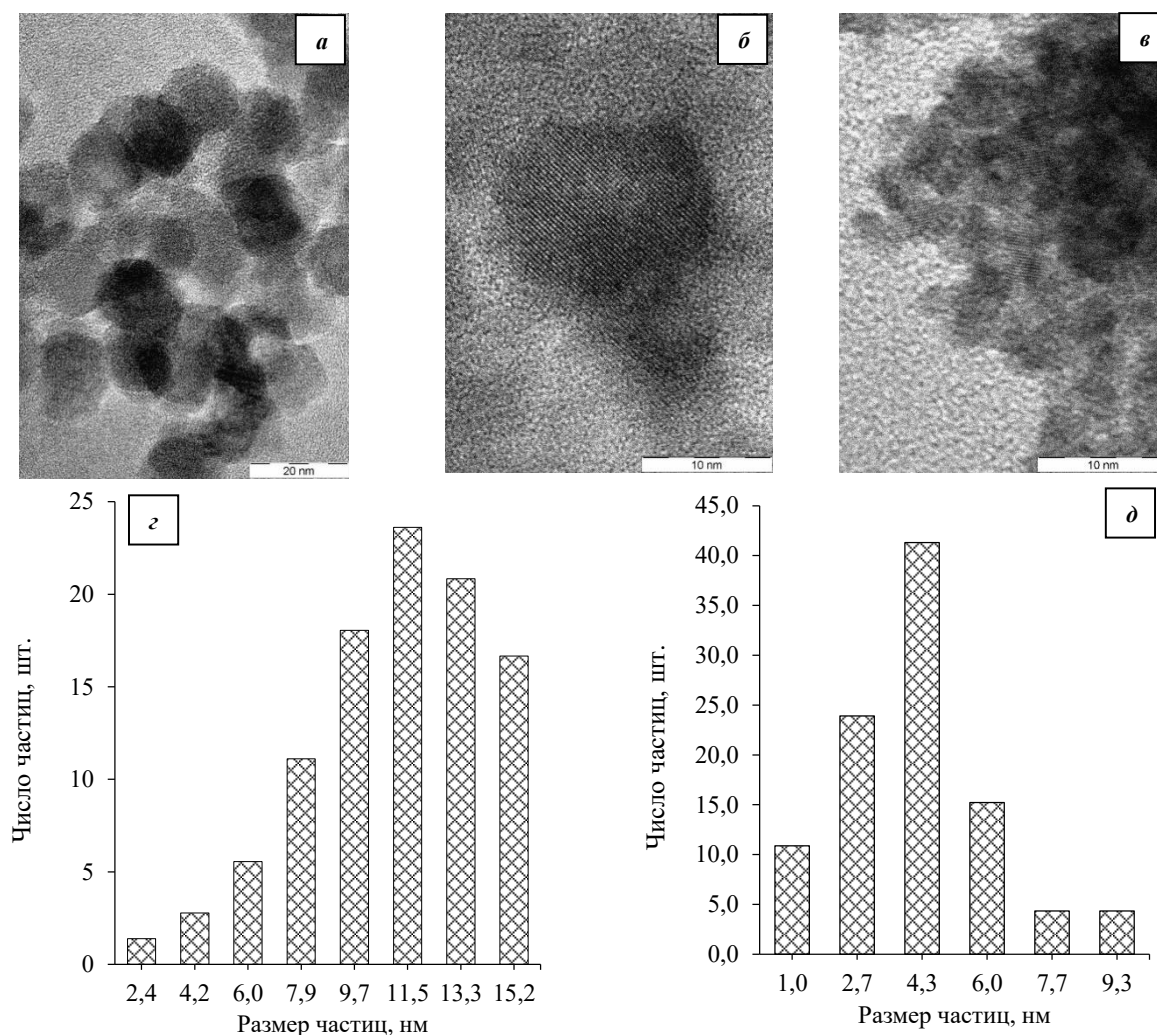


Рисунок 4.3 – Характерные ПЭМ-изображения образцов и их распределения по размерам: III.1–Fe-Pt (21:79) (а),(б) и (с), III.3–Fe-Pt (75:25) (в), (д)

В образцах данной серии наиболее часто встречающимися РАМАР являются, 2.36–2.40 нм и 2.65–2.71 Å (с точностью не выше 0.02 Å), которые возможно трактовать как РМАР [110] в плотноупакованных атомных плоскостях (111) и (100) соответственно. Пересчёт среднего параметра решётки – 3.901 Å (данные РФА) даёт значение 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 найденными РАМАР.

При этом найденные по ПЭМ-снимкам значения РМАР несколько меньше рассчитанных из данных РСА. Причиной этого отклонения является вероятнее всего наклон граней НК относительно плоскости наблюдения.

Стоит отметить, что отклонение от плоскости наблюдения граней (111) меньше, чем граней (100). Данный факт подтверждает большую развитость первых. Рассчитанные максимальные углы отклонения, которые были оценены по соотношению данных найденных по ПЭМ-микрофотографиям и вычисленных по параметру решётки расстояний, составляют 9° для плоскости (111) и 16° для плоскости (100). Расчёт по формуле (2.11) даёт значение $C_{Fe}=11\%$ для всех образцов серии. Наблюдаемая зачастую шестиугольная форма НК подтверждает бóльшую развитость граней (111).

Таким образом, анализ ПЭМ ВР-изображений и расчёт по ним РМАР подтверждает вывод из РФА о том, что образцы представляют собой ГЦК ТР со структурой А1 и существование верхней (при синтезе) границы растворимости Fe в Pt, что в свою очередь согласуется с выводами главы 3, сделанными на основе анализа результатов в области составов $C_{Fe} \lesssim \text{ВГР}$.

4.4 Рентгendifракционно невидимая фаза

Наличие в исследуемых образцах ультрадисперсной фазы, названной в главе 3 ДНФ I, подтверждается методами ПЭМ, МУРР, а сопоставление результатов ОЭС ИСП и РСА, как отмечено выше указывают на то, что ДНФ I содержит большее количество Fe, чем фиксируемая РФА ГЦК ТР со структурой А1. Зафиксировать используемыми в работе методами исследования ДНФ I в образцах с малым количествами Fe (образцы рассмотрены в главе 3) более затруднительно ввиду её общего малого содержания в образце т.к. основной причиной её образования по-видимому является превышение количества Fe (отношения Fe:Pt) закладываемого при синтезе, ВГР при формировании ТР Fe-Pt. В образцах же с более высоким содержанием Fe ввиду существенного превышения закладываемого количества Fe ВГР, доля ДНФ высока, что даёт возможность более отчётливо зафиксировать её методами ПЭМ ВР (в т.ч. SAED).

Так, на ПЭМ-снимках образцов зачастую отчётливо фиксируются бесформенные образования с размерами от 0.5–2 нм, которые примыкают к

поверхности относительно крупных НК. Стоит отметить, что количество таких образований возрастает с ростом содержания железа в образце в целом. В образце IV.2–Fe–Pt (73:27), например, также отчётливо наблюдаются описанные выше образования вокруг крупного НК (на рисунке 4.4 *а* эти образования отмечены стрелками). Высказанное в разделе 3.4, положение о том, что концентрация железа в ДНФ больше чем в ДРФ, подтверждается данными, полученными при расшифровке электроннограммы образцов с высоким содержанием Fe. Так, на SAED образца IV.2–Fe–Pt (73:27) (рисунок 4.4 *б*) фиксируется дифракционное кольцо (211), которое относится к кубической структуре ИМ L1₂. Оценка состава по формуле (2.11) даёт значение – Fe–Pt (12:88). Это согласуется с результатами теоретических расчётов [144] о том, что одним из наиболее стабильных кластеров в диапазоне размеров 1–4 нм является нанокластер нестехиометричного ИМ со структурой L1₂.

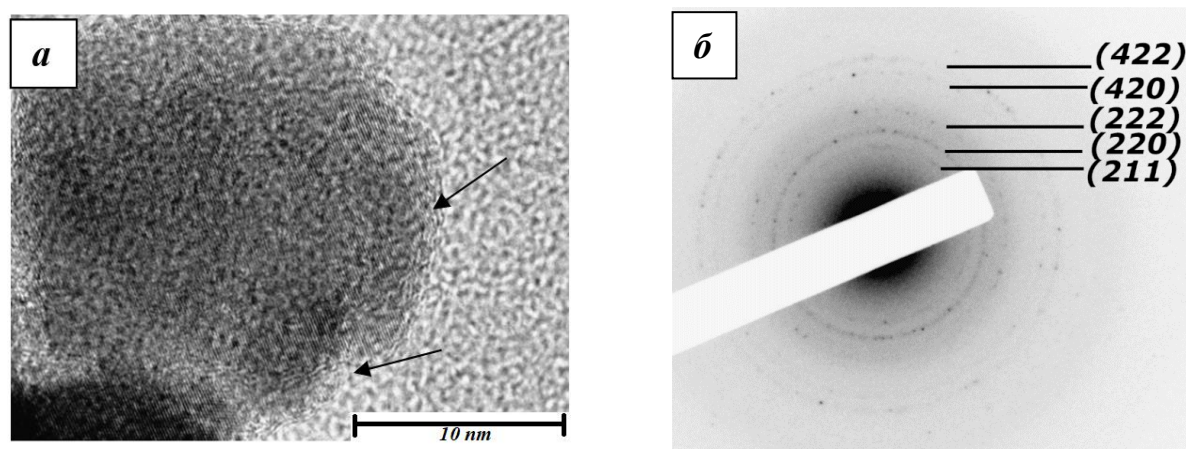


Рисунок 4.4 – Фрагмент ПЭМ ВР-снимка (стрелками отмечены бесформенные образования (ДНФ I), окружающие НК) (*а*), электроннограмма образца IV.2–Fe–Pt (73:27) (*б*)

Присутствие в образцах субнаноразмерной фазы подтверждается также оценкой наименьших размеров частиц в приближении Гинье (см. рисунок 4.5), что даёт значения от 18 до 20 Å.

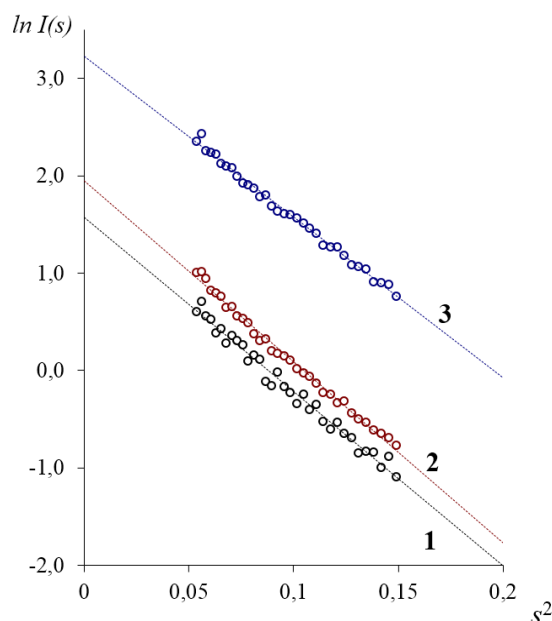


Рисунок 4.5 – Фрагменты кривых МУРР $I(s)$ (коллимация точечная) для образцов III.1–Fe-Pt (21:79) (3), III.2–Fe-Pt (50:50) (2) и III.3–Fe:Pt (75:25) (1)

Подтверждением того, что доля низкоразмерной фракции возрастает с ростом общего содержания Fe в образце, является не только сопоставление данных, полученных методами РСА и ОЭС ИСП, но расчёт S_{y0} методом БЭТ. Так, величина S_{y0} в образце I.1–Fe-Pt (7:93) (детально рассмотрен в главе 3) составляет порядка $2 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как в образце IV.2–Fe-Pt (73:27) уже $35 \text{ м}^2/\text{г}$.

Наглядно общее увеличение дисперсности наблюдается также на СЭМ микрофотографиях (рисунок 4.6). Так, в образцах с содержанием железа 7% на СЭМ-микрофотографиях в основном наблюдаются крупные агломераты с размерами $\approx 0.2\text{--}0.5 \text{ мкм}$, а при возрастании содержания железа до 73%, их размеры уменьшаются до значений, недоступных при имеющейся разрешающей способности микроскопа.

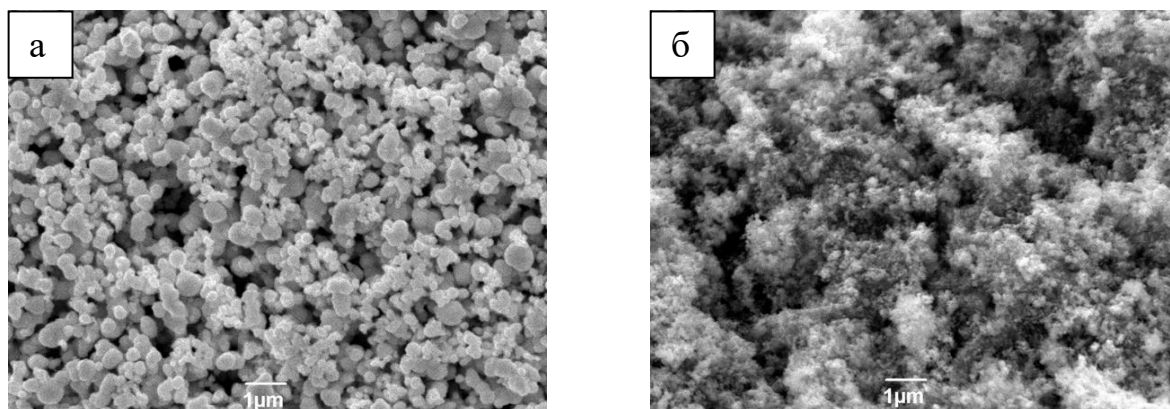


Рисунок 4.6 – Типичные микрофотографии НБС Fe-Pt, полученные на СЭМ для образцов I.1–Fe-Pt (7:93) (а), IV.2–Fe-Pt (73:27) (б)

Фазовые трансформации в образцах с содержанием Fe значительно превосходящим ВГР, существенно отличаются от рассмотренных в главе 3 фазовых трансформаций, протекающих при нагревании в образцах с $C_{Fe} < \text{ВГР}$ или незначительно её превышающим. Было установлено, что происходит увеличение содержания Fe в ДРФ и, как следствие, уменьшение его количества в ДНФ I. Таким образом, возникает необходимость постановки методики оценки доли ДНФ I в образце в процессе нагревания. Подробно фазовые трансформации рассмотрены в разделе 4.5.

Проведение количественной оценки фазового состава ДНФ I возможно исходя из материального баланса системы и на основе данных, полученных методом элементного анализа (4.1):

$$C_1 \cdot a + (1 - C_1) \cdot x = b \quad (4.1)$$

где, C_1 – доля ДРФ в образце; a – количество железа в ДРФ; x – количество железа в ДНФ I; b – суммарное количество железа в образце (по данным ОЭС ИСП). Содержание железа в различных фазовых состояниях оценивали по выражению (2.11).

Количество железа в ДРФ в процессе термообработки возможно оценить по соотношению интенсивностей (интегральной интенсивности)

рефлексов на рентгенограммах, фиксация которых производилась в процессе термообработки, и при достижении равновесного состояния при высокой температуре. Известно [108, 109], что в общем случае интенсивность (I_i) любого i -го рефлекса (hkl) на рентгенограмме в первом приближении определяется количеством данной фазы (C_i) и структурным фактором F_i^2 :

$$I_i = KC_i F_i^2, \quad (4.2)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Расчёт структурного фактора для фундаментальных рефлексов структур с ГЦК-решёткой не осложнён зависимостью от конкретного расположения компонентов по позициям, а зависит только от общего состава фазы и определяется как:

$$F_i^2 = (X_{Fe} f_{Fe} + (1 - X_{Fe}) f_{Pt})^2. \quad (4.3)$$

В выражении (4.3) f_{Fe} и f_{Pt} – атомные амплитуды Fe и Pt соответственно, X_{Fe} – мольная доля железа в исследуемой фазе.

Таким образом, возможно оценить содержание ДРФ в образце по соотношению интенсивностей любого из фундаментальных рефлексов при двух различных температурах:

$$C_1 = \frac{I_1}{I_0} \left(\frac{X_0 f_{Fe} + (1 - X_0) f_{Pt}}{X_1 f_{Fe} + (1 - X_1) f_{Pt}} \right)^2. \quad (4.4)$$

Здесь I_1 – интенсивность любого фундаментального рефлекса ДРФ в текущем состоянии (при определённой температуре); I_0 – интенсивность фундаментального рефлекса в конечном (равновесном) состоянии. X_1 и X_0 – общее содержание железа в «текущей» (при данной температуре) ДРФ и в образце в целом (т.е. во всех металлических фазах). Стоит отметить, что

текущая и конечная интенсивность рефлексов может представлять собой суперпозицию рефлексов нескольких фаз (например, ТР А1 и ИМ L1₂).

Известно [107, 108], что интенсивность рефлекса зависит от температуры при которой производилась регистрация рентгенограммы, который в изотропном приближении записывается как:

$$I = I_0 \exp(-2B(\sin\theta/\lambda)^2) \quad (4.5)$$

В (4.5) величина B (температурный фактор Дебая-Валлера) определяется как среднее значение квадрата отклонения атомов (u^2) от положения равновесия при тепловых колебаниях:

$$B = \frac{8}{3} \pi^2 u^2. \quad (4.6)$$

Оценить значение u^2 возможно, воспользовавшись упрощённой формулой из [107]:

$$u^2 = \frac{9h^2T}{4\pi^2 km\Theta^2}. \quad (4.7)$$

В выражении (4.7) h и k являются постоянными Планка и Больцмана соответственно, m – масса атома, Θ – характеристическая температура Дебая, которая составляет 430 и 230 К для железа и платины соответственно [145].

Результаты выполненных по изложенной схеме расчётов показывают, что содержание 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 фазе L1₂ (ИМ FePt₃) и L1₀ (ИМ FePt) соответственно. Стоит отметить, что рассчитанные составы (C_{Fe}) в ДНФ являются усреднёнными, и соответствуют той части

ДНФ, которая на каждом этапе нагревания способна переходить в ДРФ (подробнее в разделе 4.5).

По приведённой выше схеме были выполнены расчёты содержания ДНФ I, ДРФ в образцах по ходу нагревания. Полученные результаты приведены на рисунке 4.7.

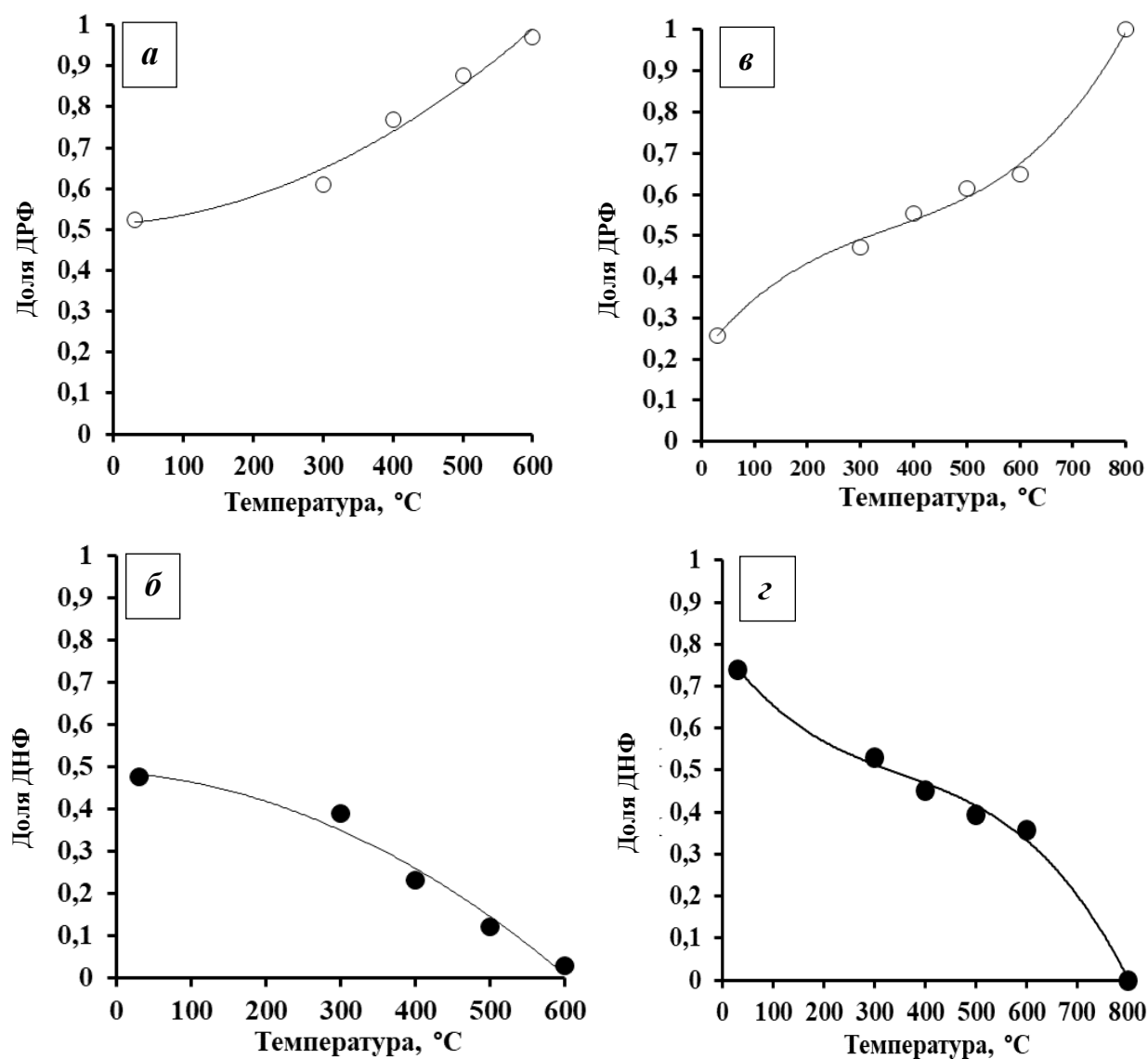


Рисунок 4.7 – Зависимость доли ДРФ и ДНФ I от температуры прогрева в образцах III.1–Fe-Pt (21:79) (*a*, *б*) и III.2–Fe-Pt (50:50) (*в*, *г*)

4.5 Фазовые трансформации в процессе нагревания

При интерпретации, полученных результатов было показано, что наблюдаемая картина фазовых трансформаций является результатом

действия нескольких факторов таких как: изменение состава и количества ДРФ посредством перераспределения компонентов между ДРФ и ДНФ I (рис. 4.7, 4.8), фазовые трансформации в ДРФ (например, ДРФ $A1 \rightarrow$ ДРФ $L1_2$), а также «чистое» тепловое расширение (все изложенные выше факторы рассмотрены в настоящем разделе).

Так как определение состава фазы по формуле (2.11) возможно только для структур, находящихся при комнатной температуре, необходимо «приводить» определяемый параметр решётки к комнатной температуре (выражение (2.12)). Требуемый для этого КТР (таблица 4.4) определяли при охлаждении образца III.1–Fe–Pt (21:79) от 800 °С (при выдержке до достижения состояния равновесия) до 30 °С (например, прямая 4 на рисунке 4.8 а) по методике, представленной в разделе 2.3.2

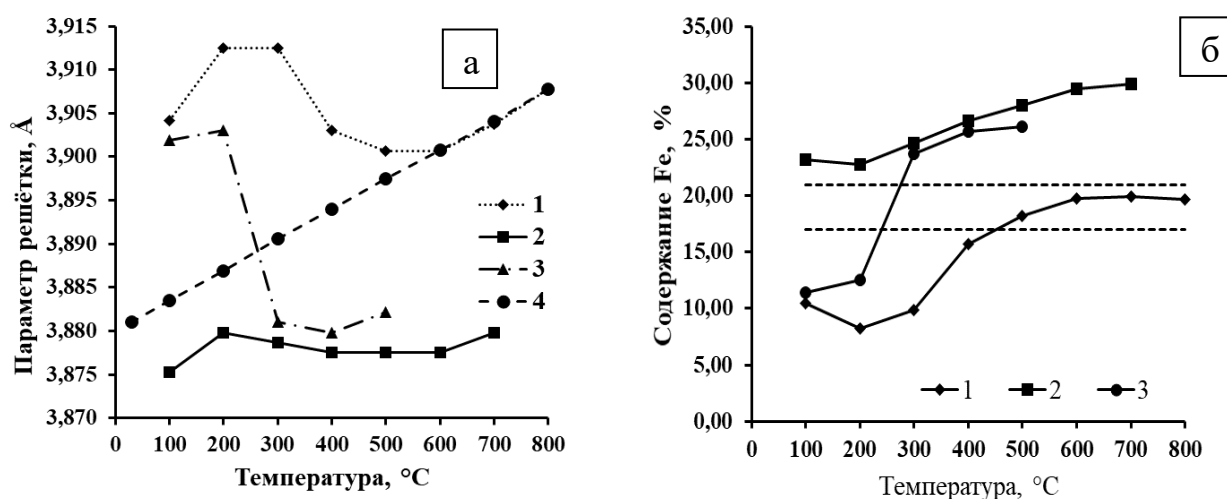


Рисунок 4.8 – (а) изменение параметра решётки кубических фаз для образцов III.1–Fe–Pt (21:79) (1), III.2–Fe–Pt (50:50) (2) и III.3–Fe–Pt (75:25) (3), а также кривая охлаждения образца III.1–Fe–Pt (21:79) (4); (б) изменение состава кубических фаз при нагревании для образцов III.1–Fe–Pt (21:79) (1), III.2–Fe–Pt (50:50) (2) и III.3–Fe–Pt (75:25) (3); штриховыми линиями указана граница, согласно ФД [92, 93], области двухфазности ($A1 + L1_2$)

Из-за структурной близости фаз $A1$ и $L1_2$ полученные различия значений КТР (в т.ч. в области двухфазности) оказываются

незначительными. Таким образом, приведение ПКР фаз $A1$ и $L1_2$ к комнатной температуре с применением найденного КТР (см. таблицу 4.4) по охлаждению образца $III.1-Fe-Pt$ (21:79) возможно считать вполне корректным (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Коэффициенты теплового расширения ДРФ при достижении состояния равновесия для образцов и Pt^*

Образец	$III.1-Fe-Pt$ (21:79)	$III.2-Fe-Pt$ (50:50)	$III.3-Fe-Pt$ (75:25)	Pt
C_{Fe} в образце, %	21	50	75	-
Фазовое состояние ДРФ	$A1 + L1_2$	$L1_0$	$L1_0$	$A1$
C_{Fe} в ДРФ, %	21	50.60	50.90	-
$da/dT \cdot 10^5, \text{Å K}^{-1}$	4.16	-	-	3.57*
Линейный КТР $\cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	0.95	-	-	0.91
Объемный КТР $\cdot 10^5, \text{K}^{-1}$	2.85	3.80	3.73	2.73*

* – представленные значения были рассчитаны исходя из известного линейного КТР [146]

При анализе представленных выше данные (рисунок 4.8) становится понятным, 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) замечен рост ПКР сверх чистого термического расширения (см. рисунок 4.8 *a*), что говорит об обогащении ДРФ НК платиной. Данный процесс также наблюдался в образцах НБС Fe-Pt, богатых Pt, и детально изучен в разделе 3.4 (например, рисунок 3.9). Это свидетельствует о том, что само наличие и протекание процесса растворения «Pt-ядра» не зависит от общего количества Fe в образцах и характеры для НБС Fe-Pt в целом.

Анализируя полученные данные (рисунок 4.9) можно заметить, что в образце $III.1-Fe-Pt$ (21:79) при достижении 200 °C (температура после которой процессы обогащения НК Pt не происходят) и до 600 °C наблюдается увеличение C_{Fe} в кубической фазе, влияние которого превосходит эффект теплового расширения, что в конечном счёте приводит уменьшению ПКР. Образование фазы $L1_2$ происходит при достижении

500 °C и фиксируется на рентгенограммах появлением СС-рефлексов (100) и (110) (рисунок 4.9 б, в), а также рефлексу (111) фазы $L1_2$, который заметен в виде правого плеча рефлекса (111) фазы $A1$ (рисунок 4.9 а). Оценённые размеры ОКР при достижении 600 °C и выдержке в течение 2 ч составляют порядка 40 нм.

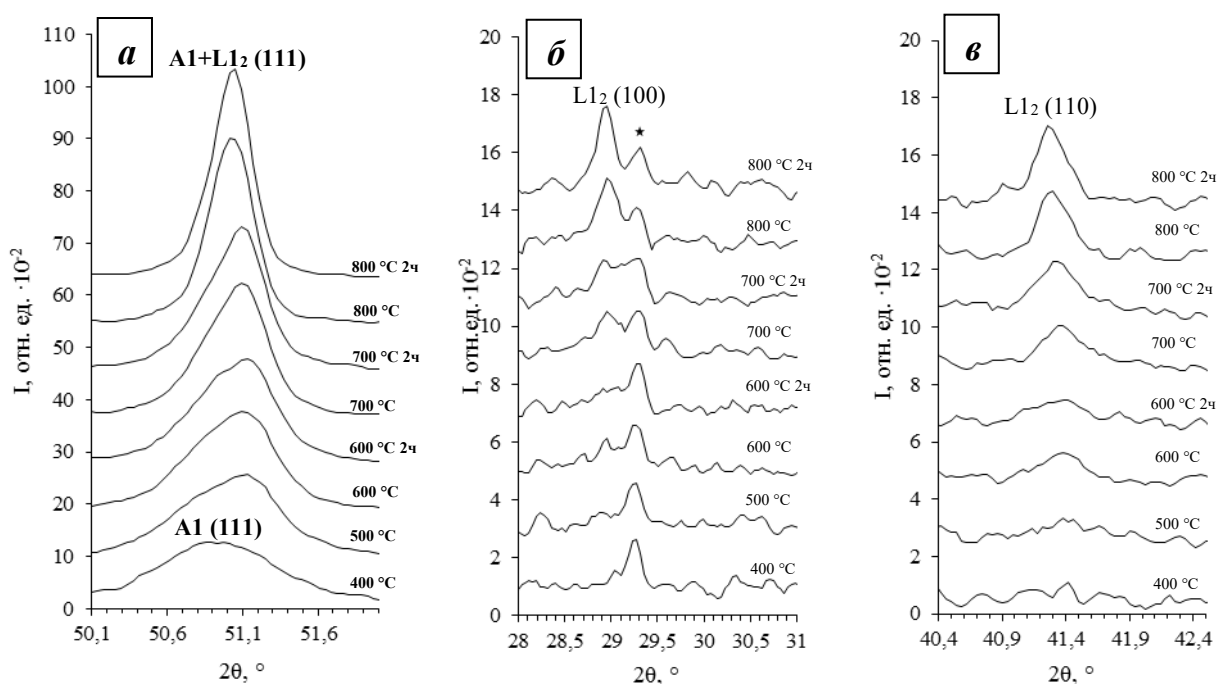


Рисунок 4.9 – Трансформации рефлекса (111) (а) и СС-рефлексов (100) (б), (110) (в) при нагревании (температуры указаны) и при термостатировании в течение 2 ч при 600, 700 и 800 °C образца III.1–Fe–Pt (21:79); ★ – рефлекс корундовой кюветы (излучение железного анода)

Дальнейшее нагревание образца до 800 °C приводит к увеличению ПКР, которое связано только с температурным расширением, что свидетельствует о том, что весь материал перешёл в дифракционно видимое состояние и соответствует составу, определяемому аналитически (брутто состав). При достижении 800 °C и выдержке в течение 2 ч наблюдаемая асимметрия рефлекса (111) практически исчезает, что говорит о близости составов образуемых фаз $A1$ и $L1_2$. Уменьшение асимметрии связано так же с

увеличением размеров ОКР до 50 нм, что также отражается на ПЭМ-снимках. Однако анализ ПЭМ-микрофотографий показывает, что уже при 500 °С происходит агломерация НК с образований сфероподобных агломератов (например, рисунок 4.10).

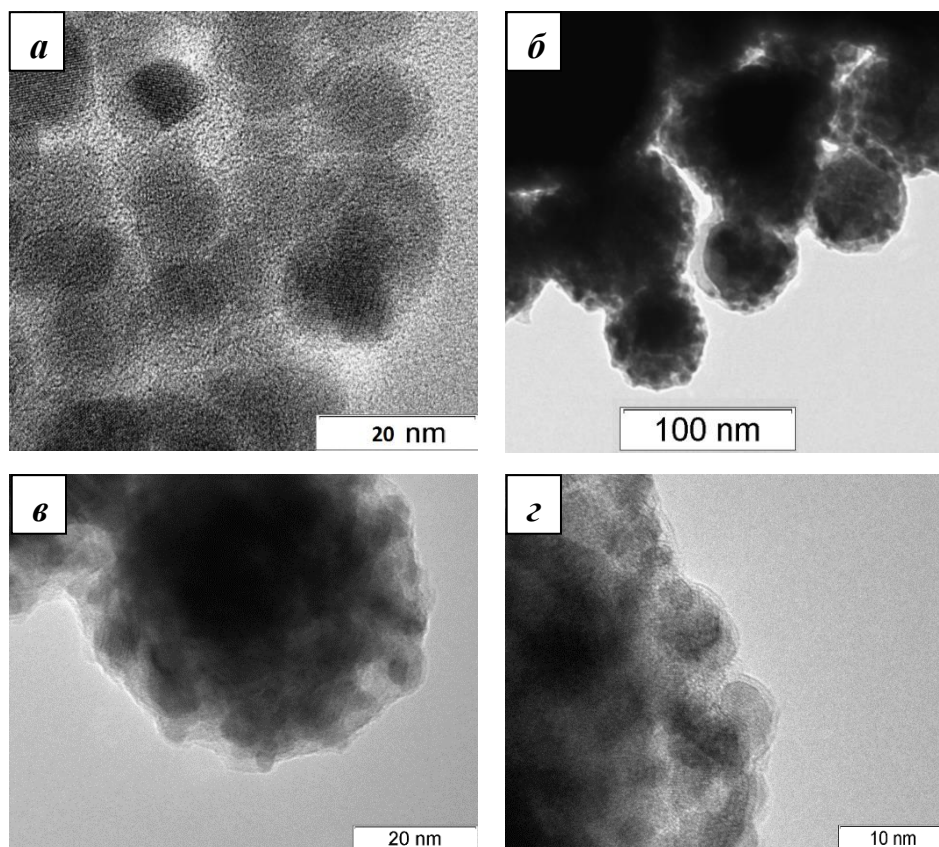


Рисунок 4.10 – ПЭМ-микрофотографии исходного (непрогретого) (а) и прогретого до 500 °С (б-г) образца III.1–Fe–Pt (21:79)

При выдержке в течение 2 ч при 800 °С образец достигает состояния равновесия, которое характеризуется наличием фаз ТР со структурой А1 и ИМ со структурой L_{12} , что соответствует закладываемому составу и ФД (см. рисунок 1.2). С применением технологии, описанной в 2.3.2 и был разложен профиль рефлекса (311) на составляющие, что позволило определить ПКР с высокой точностью и как следствие – состав фаз L_{12} и А1. Так состав ГЦК-фазы со структурой А1 был определён как – Fe–Pt (16:84) (ПР 3.890 Å), а состав фазы ИМ со структурой L_{12} – FePt (21:79) (ПР 3.878 Å). Соответствие фазового состава и состава фаз с известной ФД при достижении 800 °С, а

также их постоянство при дальнейшем охлаждении до 30 °С свидетельствует в пользу того, что система достигла состояния равновесия.

Таким образом, можно сделать вывод, что в образце с исходным фазовым составом ДРФ Fe-Pt (11:89) ГЦК ТР со структурой A1 и ДНФ I, богатой Fe в результате прогрева в течение 2-ч при 800 °С в высоком вакууме происходит перераспределение компонентов между фазами ДРФ и ДНФ I, что приводит к формированию фаз ТР ГЦК-типа с соотношением компонентов Fe-Pt (16:84) со структурой A1 и фазы ИМ Fe₂₁Pt₇₉ со структурой L₁₂. Образование этих фаз говорит о переходе Fe из ДНФ в результате формирования ИМ и ТР, что доказывает «металлическую» природу ДРФ. Применение технологии расчёта состава и количества ДРФ на каждом этапе нагрева, описанной в разделе 3.4 позволило оценить составы частей ДНФ I, которые из-за перераспределения компонентов переходят в ДРФ. Таким образом, было установлено, что состав ДРФ во всём температурном диапазоне изменяется слабо и соответствует фазе ИМ FePt₃ со структурой L₁₂.

Образец III.2–Fe-Pt (50:50) в исходном состоянии (при 30 °С) согласно РФА – ГЦК-твёрдый раствор со структурой A1 (таблица 4.4) с 21 %-ым содержанием Fe, что согласно ФД (опираясь только на соотношение компонентов) (рисунок 1.2) соответствует фазе ИМ FePt₃ со структурой L₁₂. Однако, на рентгенограмме отсутствуют соответствующие СС-рефлексы, возможно, ввиду низкой степени упорядоченности фазы при низких температурах (до 400 °С). Однако их появление удаётся зафиксировать при достижении температуры 400 °С (рисунок 4.11). Появление СС-рефлексов (100) и (110) фазы L₁₂ при температуре на ≈ 100 °С ниже, чем в образце III.1–Fe-Pt (21:79). Это связано с тем, что исходная ДРФ ГЦК ТР со структурой A1 уже при комнатной температуре обладает достаточным количеством Fe для формирования на её основе фазы ИМ со структурой L₁₂ без протекания процессов, связанных с перераспределением компонентов.

На рисунке 4.11 *a* заметно появление правого «плеча» при 500 °С, что говорит о начале формирования фазы $L1_0$ при данной температуре. В результате дальнейшего нагрева асимметрия пропадает вследствие трансформации фазы $L1_2$ в $L1_0$, что характеризуется появлением рефлекса (111) фазы $L1_0$ и СС-рефлексов (001), (110) фазы $L1_0$ (рисунок 4.11 *б, в*). Оценка состава фаз при температуре 500 °С даёт значения C_{Fe} порядка 30–40%. При достижении 700 °С рефлекс распадается на два, и идентифицируется как фазы $L1_2$ и $L1_0$. Параметры решётки фазы $L1_0$ при этом составляют, $a=3.89$ и $c=3.70$ Å, что соответствует концентрации железа 50 %.

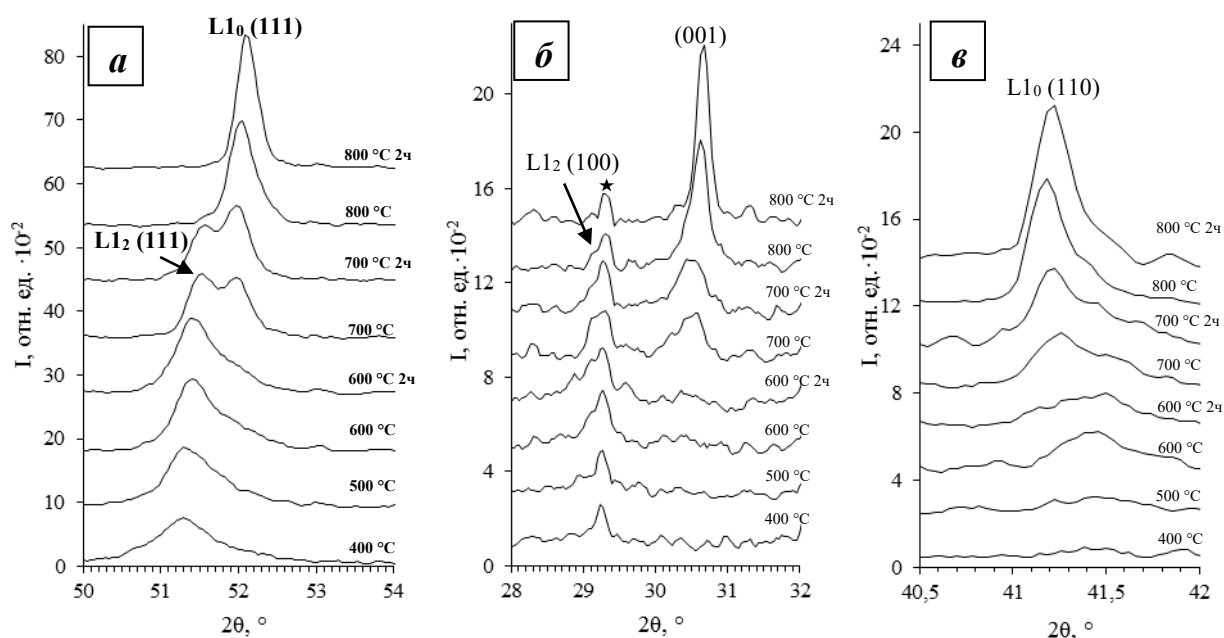


Рисунок 4.11 – Трансформации рефлекса 111 и СС-рефлексов при нагревании (температуры указаны) и при термостатировании образца III.2–Fe–Pt (50:50) при 600, 700 и 800 °С в течение 2-х часов: рефлекса (111) (*a*); СС-рефлексов (100) и (001) (*б*); СС-рефлекса (110) фаз $L1_2$ и $L1_0$ (*в*); ★ – рефлекс корундовой кюветы (излучение железного анода)

Прогрев при 800 °С с выдержкой в течение 2-х часов приводит к исчезновению рефлексов фазы $L1_2$ и асимметрии рефлексов фазы $L1_0$. Таким образом, в образце с исходным составом ДРФ ГЦК ТР Fe–Pt (11:89) со

структурой А1 и ДНФ в результате термостатирования при 800 °С в течение 2 ч происходит последовательность фазовых трансформации, а также перенос Fe из ДНФ, что приводит систему к равновесному состоянию ДРФ ИМ FePt со структурой $L1_0$, что соответствует её брутто составу. Соответствие состава, определяемого методом ОЭС ИСП, и состава равновесного ИМ говорит о полном переносе Fe без потерь (в результате возможного окисления) из ДНФ I в ДРФ.

Выполнить оценку состава ДНФ I, по ходу нагревания рзатруднительно ввиду того, что во всём температурном интервале существенно изменяются структуры ДРФ ($L1_2$, $L1_0$).

Увеличение доли ДНФ I и количества в ней Fe согласно сопоставлению данных ОЭС ИСП и РСА образцов, не подвергшихся нагреванию, возрастает с общим содержанием в них Fe (III.1–III.2–III.3). Подтверждением этого является уменьшение ПКР ГЦК ТР типа А1 в образце III.3–Fe-Pt (75:25) при меньшей температуре (рисунок 4.12), чем в образце III.1–Fe-Pt (21:79), но не в образце III.2–Fe-Pt (50:50). Причиной последнего скорее всего является не полное восстановление Fe при синтезе или существенное окисление ДНФ I при хранении.

Стоит отметить, что на исходных рентгенограммах (при 30 °С) образца III.3–Fe-Pt (75:25) рефлексы оксидных соединений отсутствуют. Возможно предположить, 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 А1. Подтверждением этого является факт того, что размеры ОКР при нагревании до 200 °С (в области постоянства фазового состава и C_{Fe}) составляют 6–7 нм и не отличаются от исходных значений. Тогда как при нагревании до 300 °С доля железа возрастает, а ОКР увеличивается до 13 нм.

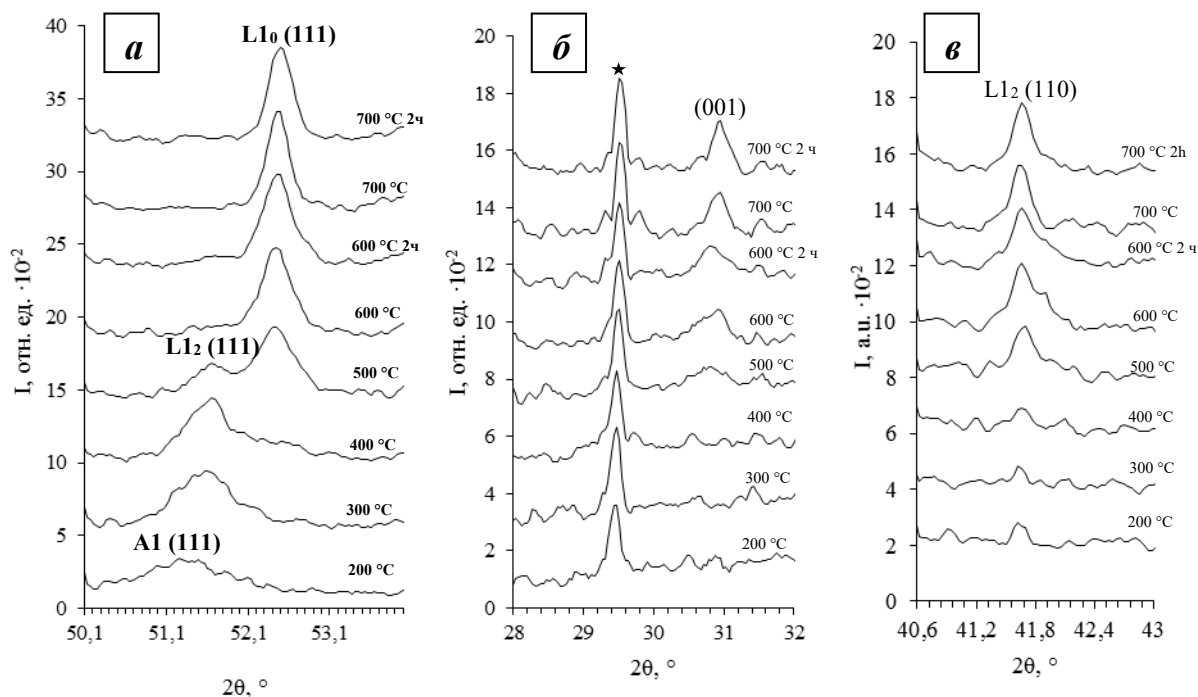


Рисунок 4.12 – Трансформации рефлекса 111 и СС-рефлексов при нагревании (температуры указаны) и при термостатировании образца III.3–Fe–Pt (75:25) при 600, 700 и 800 °C в течение 2-х часов: рефлекса (111) (а); СС-рефлекса (001) (б); СС-рефлекса (110) фаз L1₂ (в); ★ – рефлекс корундовой кюветы (излучение железного анода)

Стоит отметить, что СС-рефлексы фазы интерметаллида Fe₃Pt со структурой L1₂ даже при прогреве до 700 °C и выдержке в течение двух часов не проявляются. Но при этом на рентгенограммах появляются рефлексы фазы L1₀ уже при 400 °C. При дальнейшем прогреве наблюдаются только рефлексы фазы L1₀ и происходит только уменьшение их ширины. Ожидаемого формирования ИМ Fe₃Pt не происходит в связи с частичным окислением ДНФ I и, как следствие, невозможностью полного перераспределения компонентов между ДРФ и ДНФ I.

Появившаяся фаза L1₀ при 400 °C является доминирующей и как следствие переход образца в условно монофазное состояние завершается при более низкой температуре (700 °C), чем в образце III.2–Fe–Pt (50:50). Результаты рассчитанных по изменению ПР в процессе охлаждения

$\alpha_a=1.8\cdot 10^{-5}$, $\alpha_c=-4.7\cdot 10^{-5}$, $\beta=2.7\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ согласуются с данными, полученными для фазы $L1_0$ в образце III.2-Fe-Pt (21:79) после достижения равновесного состояния.

ДМС-эксперименты (например, рисунок 4.13) показывают высокую чистоту поверхности синтезируемых образцов. Общая потеря массы при нагревании составляет не более 1–2 масс. % и в основном связана с десорбцией H_2O , CO_2 , O_2 , сопровождающийся слабовыраженными эндо-эффектами в области 100–220 °С. Наблюдаемые на ДСК-кривых зачастую слабовыраженные эндо-эффекты и сопоставление их температур с данными РСА при прогреве в режиме *in situ* даёт возможность интерпретировать результаты ДМС-экспериментов. Так, эффекты в области 250–350°С возможно отнести к обогащению железом исходной фазы $A1$, а трансформация фазы $A1$ в $L1_2$ характеризуется по наличию эндо-эффекту в области 360–420°С. Стоит отметить, что фиксируемые эндо-эффекты по температуре не разнесены, а целевой процесс $A1 \rightarrow L1_2 \rightarrow L1_0$ продолжается и при более высоких температурах, что согласуется с данными РСА, представленными выше.

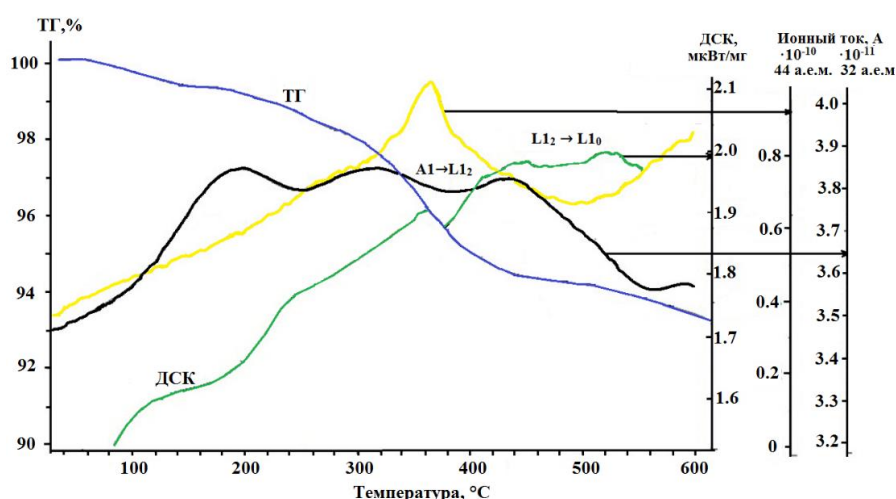
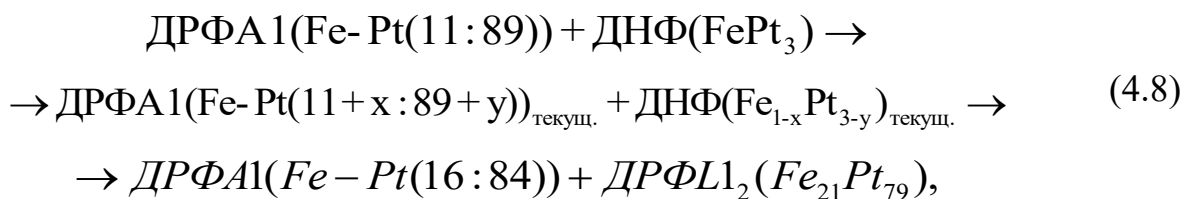


Рисунок 4.13 – кривые ТГ, ДСК и изменения содержания O_2 (32 а.е.м) и CO_2 (44 а.е.м.) по данным масс-спектрометрии при нагревании образца III.2-Fe-Pt (50:50), на ДСК-кривой указаны возможные температурные области фазовых трансформаций

4.6 Схемы фазовых трансформаций и оценка структурной упорядоченности в образцах после прогрева

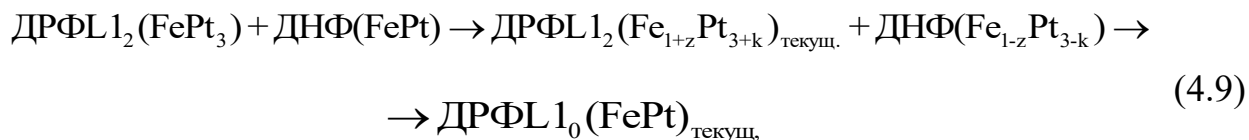
Анализ имеющегося массива результатов демонстрирует, что образование фаз ИМ (FePt_3 (L_{12}), FePt (L_{10}), Fe_3Pt (L_{12})) происходит последовательно из исходного фазового состояния, которое является комбинацией твёрдого раствора ГЦК-типа со структурой $A1$, богатого благородным компонентом, и ДНФ I, с различными фазовыми состояниями. Последовательные фазовые трансформации при нагревании образцов по своей сути являются твёрдофазными реакциями, протекающими между дифракционно видимыми НК фазы $A1$ или ИМ – на различных этапах температурной обработки – с ДНФ I, которые в конечном итоге приводят к формированию фаз, отвечающим равновесным состояниям интерметаллидов FePt и FePt_3 со структурами L_{10} и L_{12} соответственно. Особенность формирования этих фаз заключается в том, что процессы насыщения железом протекают не через непосредственные трансформации богатых железом ДНФ I, а через последовательное насыщение железом НК ДРФ.

В соответствии с полученными данными, представленными в разделе 4.5, предложены схемы фазовых трансформаций (которые начинаются при температуре от 400 °C) в образцах на примере образца III.1–Fe–Pt (21:79) (4.8). В представленной схеме рассматриваемые процессы протекают согласно рисунку 4.9 с учётом, что ДНФ I полностью состоит из интерметаллида FePt_3 со структурой L_{12} .



где, x и y доли Fe и Pt соответственно.

В образцах с составом близким к 50:50 при достижении температуры ≈ 500 °С реализуются следующие процессы (4.9) (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 технологии расчёта доли ДНФ I и содержания в ней Fe, можно прийти к выводу, что при нагревании происходит последовательное присоединение к НК ДРФ наночастиц ДНФ. При этом 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 (рисунок 4.14). Таким образом, реализуется последовательный процесс трансформации: $\text{Al} \rightarrow \text{FePt}_3 \rightarrow \text{FePt}$.

Из работы [104] известно, что важнейшем показателем реализации в образцах Fe-Pt максимальных значений коэрцитивности является степень анизотричности элементарной решётки (то есть отношение a/c). Анизотрия является следствием чередования в кристаллической решётке плоскостей атомов Fe и Pt, характеризующимися магнитным моментом и диамагнитным соответственно, что в свою очередь, объясняет наблюдаемую во многих работах высокую коэрцитивность экваторного тетрагонально ИМ FePt со структурой $L1_0$ при. Отклонение состава от экваторного соотношения компонентов ведёт к формированию не моноэлементных слоёв, что приводит к снижению магнитных характеристик. Увеличение отклонения состава от 1:1 приводит к сближению параметров a и c вплоть до их равенства.

В таблице 4.5 приведены результаты измерений параметров a и c в цикле нагревание-охлаждение для образцов III.2–Fe–Pt (50:50) и III.3–Fe–Pt (75:25).

Таблица 4.5 – Параметры элементарной решётки a и c , $V_{ат}$ и молярная 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		$V_{ат}$, 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 отношений a/c и степени структурной упорядоченности (СУ) [118] для эквиатомного образца III.2–Fe–Pt (50:50) из данных представленных в таблице 4.5 показывает, что при прогреве до 800 °C $a/c=1.058\pm0.001$ и СУ=0.80±0.01. Тогда как при выдержке при этой температуре в течение 2-х часов $a/c=1.059\pm0.001$ и СУ=0.86±0.01. При охлаждении до 30 °C $a/c=1.040\pm0.001$ и СУ=0.90±0.01. Видно, что образец с эквиатомным заложенным составом, полученный и прогретый в описанных в работе условиях, имеет высокий уровень СУ, однако полная упорядоченность не достигнута. Эта задача является предметом исследований в развитие настоящей диссертационной работы.

4.7 Выводы к главе 4

1. В НБС Fe-Pt процессы образования фаз ИМ, соответствующих известной ФД, из исходного ТР ГКЦ-типа в условиях нагревания протекают ступенчато за счёт последовательного присоединения к НК ТР ДНФ (фаз), богатых железом, в результате перераспределения компонентов между ДНФ и ДРФ. Сопоставление результатов, полученных различными физико-химическими методами, указывает на то, что процесс образования фазы ИМ со структурой $L1_0$ протекает согласно схеме $ГЦК-ТР \rightarrow L1_2 \rightarrow L1_0$.

2. Скорость фазовых трансформаций, а также твердофазных реакций присоединения Fe к ДРФ определяется температурой, количеством и составом (в т.ч. фазовым составом) НК ДНФ, который в свою очередь зависит от соотношения компонентов (Fe:Pt), закладываемых при синтезе. Полученный массив результатов, в особенности, установленные в настоящей главе схемы фазовых трансформаций открывают возможность регулировать фазовые составы, а также степень структурной упорядоченности целевого тетрагонального ИМ со структурой $L1_0$ при получении НБС Fe-Pt методом жидкофазного восстановления водных растворов прекурсоров щелочным раствором гидразин-гидрата и последующем прогреве.

Заключение

Основные результаты и выводы

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 ($95\text{ }^{\circ}C$), 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 излучением 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 $\approx 200\text{ }^{\circ}C$ 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 $[\text{PtCl}_6]^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ схема формирования НК твёрдого раствора Fe-Pt, включающая опережающее образование Pt-кластеров и совместное восстановление ионов Fe^{2+} и $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, 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 $C_{\text{Fe}} < \text{ВПРС}$ 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 условных обозначений и сокращений

В данном диссертационном исследовании применяются следующие сокращения:

ГГ – гидразин-гидрат;

ГЦК – гранецентрированная кубическая;

ДРФ – дифракционнорегистрируемая фаза;

ДМС – деривато-масс-спектрометрия;

ДНФ – дифракционно невидимая фаза;

ИМ – интерметаллид;

Метод БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера;

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние;

НБС – наноразмерная биметаллическая система;

НК – нанокристаллический;

НРЧ – наноразмерные частицы;

НС – наноструктурированный;

ОВП – окислительно-восстановительный потенциал;

ОЭС ИСП – оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПКР – параметр кристаллической решётки;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения;

РМАР – расстояние между атомными рядами;

РСА – рентгеноструктурный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТГБН – тетрагидридоборат натрия;

ТР – твёрдый раствор.

Список литературы

1. Рыжонков, Д. И. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Е.Н. Сидорова, Ю.В. Конюхов, Е.Н. Хрустов. – Москва: Издательский Дом МИСиС, 2007. – 135 с.
2. Пул, Ч. П. Нанотехнологии / Ч.П. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 324 с.
3. Gao, J. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications / J. Gao, H. Gu, B. Xu // *Accounts of chemical research*. – 2009. – V. 42. – № 8. – P. 1097–1107.
4. Shi, Y. Recent advances in FePt nanoparticles for biomedicine / Y. Shi, M. Lin, X. Jiang, S. Liang // *Journal of Nanomaterials*. – 2015. – V. 2015.
5. Yadollahpour, A. Magnetic nanoparticles: a review of chemical and physical characteristics important in medical applications / A. Yadollahpour, S. Rashidi // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2015. – V. 31. – № 1. – P. 25–30.
6. Pankhurst, Q. A. Progress in applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – V. 42. – № 22. – P. 224001.
7. Astruc, D. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis / D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – V. 44. – № 48. – P. 7852–7872.
8. Kim J., Lee Y., Sun S. Structurally ordered FePt nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction / J. Kim, Y. Lee, S. Sun // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – № 14. – P. 4996–4997.
9. Jiang, G. Core/shell face-centered tetragonal FePd/Pd nanoparticles as an efficient non-Pt catalyst for the oxygen reduction reaction / G. Jiang, H. Zhu, X. Zhang, B. Shen, L. Wu, S. Zhang, L. Gang, W. Zhongbiao, S. Sun // *ACS nano*. – 2015. – V. 9. – № 11. – P. 11014–11022.

10. Pestovsky, Y. S. The use of nanoparticles and nanoformulations in agriculture / Y. S. Pestovsky, A. Martinez-Antonio // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2017. – V. 17. – №. 12. – P. 8699–8730.
11. Siddiqi, K. S. Green synthesis, characterization and uses of palladium/platinum nanoparticles / K. S. Siddiqi, A. Husen // Nanoscale research letters. – 2016. – V. 11. – №. 1. – P. 1–13.
12. Cheong, S. Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis / S. Cheong, J. D. Watt, R. D. Tilley // Nanoscale. – 2010. – T. 2. – № 10. – P. 2045–2053.
13. Lukaszew, R. A. Highly ordered FePt and FePd magnetic nano-structures: Correlated structural and magnetic studies / R. A. Lukaszew, A. Cebollada, C. Clavero, J. M. Garcia-Martín // Physica B: Condensed Matter. – 2006. – V. 384. – № 1–2. – P. 15–18.
14. Ohtake, M. L1₀ ordered phase formation in FePt, FePd, CoPt, and CoPd alloy thin films epitaxially grown on MgO (001) single-crystal substrates / M. Ohtake, S. Ouchi, F. Kirino, M. Futamoto // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 111. – № 7. – P. 07A708.
15. Klemmer, T. Magnetic hardening and coercivity mechanisms in L1₀ ordered FePd ferromagnets / T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang, W. A. Soffa // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1995. – V. 33. – №. 10–11. – P. 1793–1805.
16. 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.
17. Seki, T. Coercivity change in an FePt thin layer in a Hall device by voltage application / T. Seki, M. Kohda, J. Nitta, K. Takanashi // Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – № 21. – P. 212505.
18. Dang, H. Orientation-controlled nonepitaxial L1₀ FePt thin films / H. Dang, L. Liu, L. Hao, T. Jin, M. Liu, J. Cao, J. Bai, Y. Wang, F. Wei // Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 115. – №. 17. – P. 17B711.

19. Sun, A. C. Epitaxial growth mechanism of L1₀ FePt thin films on Pt/Cr bilayer with amorphous glass substrate / A. C. Sun, P. C. Kuo, J. H. Hsu, H. L. Huang, J. M. Sun. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 98. – P. 076109.
20. Pisana, S. Measurement of the Curie temperature distribution in FePt granular magnetic media / S. Pisana, S. Jain, J. W. Reiner, G. J. Parker, C. C. Poon, O. Hellwig, B. C. Stipe // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – № 16. – P. 162407.
21. Dalavi, S. B., Panda R. N. Observation of high coercive fields in chemically synthesized coated Fe-Pt nanostructures / S. B. Dalavi, R. N. Panda // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 428. – P. 306–312.
22. Gutfleisch, O. FePt hard magnets / O. Gutfleisch, J. Lyubina, K. H. Müller, L. Schultz // *Advanced Engineering Materials*. – 2005. – V. 7. – №. 4. – P. 208–212.
23. Seehra, M. S. Size-dependent magnetic parameters of fcc FePt nanoparticles: applications to magnetic hyperthermia / M. S. Seehra, V. Singh, P. Dutta, S. Neeleshwar, Y. Y. Chen, C. L. Chen, S.W. Chou, C. C. Chen // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – V. 43. – № 14. – P. 145002.
- 24 Pisana, S. Measurement of the Curie temperature distribution in FePt granular magnetic media / S. Pisana, S. Jain, J. W. Reiner, G. J. Parker, C. C. Poon, O. Hellwig, B. C. Stipe // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – № 16. – P. 162407.
25. Zakharov, N. S. Synthesis of nanostructured FePt systems / N. S. Zakharov, A. N. Popova, Y. A. Zakharov, V. M. Pugachev // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. – V. 1749. – № 1. – P. 012012.
26. 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.
27. Sun, S. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices / S. Sun, C. B Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser // *Science*. – 2000. – V. 287. – № 5460. – P. 1989-1992.

28. Chen, S. Colloidal syntheses of FePt nanoparticles / S. Chen, P. Andre // International journal of nanotechnology. – 2012. – V. 9. – №. 1–2. – P. 39-68.
29. 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.
30. Sun, Z. Improving the ordering and coercivity of L1₀-FePt nanoparticles by introducing PtAg metastable phase / Z. Sun, D. Zhao, X. Wang, M. Yan, L. Chang, Q. Wang, W. Pei // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 870. – P. 159384.
31. Pei, W. Direct Synthesis of L1₀-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.
32. АЛЫМОВ, М. И. Механические свойства нанокристаллических материалов / М. И. АЛЫМОВ. – Москва: МИФИ, 2004. – 32 с.
33. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – Москва: МГУ, 2003. – 288 с.
34. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
35. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 115 с.
36. Петров, Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. – Москва: Наука, 1986. – 368 с.
37. Свиридов, В. В. Химическое осаждение металлов в водных растворах / В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева, Т. В. Гаевская, Л. И. Степанов. – Минск: Университетское, 1987. – 269 с.
38. Рыжонков, Д. И. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Е.Н. Сидорова, Ю.В. Конюхов, Е.Н. Хрустов. – Москва: Издательский Дом МИСиС

39. Guerrero-Martínez, A. Nanostars shine bright for you: colloidal synthesis, properties and applications of branched metallic nanoparticles / A. Guerrero-Martínez // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2011. – V. 16. – № 2. – P. 118-127.
40. Dvurechenskii, A. V. Ge/Si quantum dot nanostructures grown with low-energy ion beam-assisted epitaxy / A. V. Dvurechenskii, J. V. Smagina, R. Groetzschel, V. A. Zinovyev, V. A. Armbrister, P. L. Novikov, S.A. Teys, A. K. Gutakovskii // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – V. 196. – №. 1–3. – P. 25–29.
41. Терехин, В. В. Формирование упорядоченных ансамблей наночастиц методами блоксополимерной литографии / В. В. Терехин, О. В. Дементьева, В.М. Рудой // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80. – №. 5. – С. 477-497.
42. Chen, H. Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying / H. Chen, C.X. Ding // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – V. 150. – № 1. – P. 31-36.
43. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И. Русанов. – Санкт-Петербург: Наука, 2006. – 221 с.
44. Ye, X. Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: Controllable fabrication, assembly, and applications / X. Ye, L. Qi // *Nano Today*. – 2011. – V. 6. – P. 608-631.
45. Kik, P. G. Metal nanoparticle arrays for near-field optical lithography / P. G. Kik, A. L. Martin, S. A. Maier, H. A. Atwater // *Properties of Metal Nanostructures*. – 2002. – V. 4810. – P. 7-13.
46. Филатов, Е. Ю. Плазменно-дуговой синтез биметаллических наночастиц Co-Pt и Fe-Pt в углеродной матрице / Е. Ю. Филатов, С. А. Новопашин, С. В. Корнеев // *Журнал неорганической химии*. – 2013. – Т. 58. – №. 1. – С. 82-82.
47. Willard, M. A. Chemically prepared magnetic nanoparticles / M.A. Willard, L.K. Kurihara, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris // *International Materials Reviews*. – 2004. – V. 49. - № 3–4. – P. 125–170.

48. Troupis, A. Synthesis of metal nanoparticles by using polyoxometalates as photocatalysts and stabilizers / A. Troupis, A. Hiskia, E. Papaconstantinou // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – V. 41. – № 11. – P. 1911-1914.
49. Eremin, A. V. Iron nanoparticle growth induced by Kr–F excimer laser photolysis of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ / A. V. Eremin, E. V. Gurentsov, K. Y. Priemchenko // *Journal of nanoparticle research*. – 2013. – V. 15. – № 6. – P. 1-15.
50. Okitsu, K. Sonolytic control of rate of gold (III) reduction and size of formed gold nanoparticles: relation between reduction rates and sizes of formed nanoparticles / K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe, H. Matsumoto, Y. Yobiko, Y. Yoo // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 2002. – V. 75. – № 10. – P. 2289-2296.
- 51 Yano, K. Synthesis and characterization of magnetic FePt/Au core/shell nanoparticles / K. Yano, V. Nandwana, G. S. Chaubey, N. Poudyal, S. Kang, H. Arami, J. Griffis, J. P. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 30. – P. 13088–13091.
52. Ung, D. Variant shape growth of nanoparticles of metallic Fe–Pt, Fe–Pd and Fe–Pt–Pd alloys / D. Ung, L. D. Tung, G. Caruntu, D. Delaportas, I. Alexandrou, I. A. Prior, N. T. Thanh // *CrystEngComm*. – 2009. – V. 11. – № 7. – P. 1309–1316.
53. Aas, C. J. Effects of composition and chemical disorder on the magnetocrystalline anisotropy of $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ alloys / C. J. Aas, L. Szunyogh, R. W. Chantrell // *Europhysics Letters*. – 2013. – V. 102. – № 5. – P. 57004.
54. Liu, Y. Pt-based composite nanoparticles for magnetic, catalytic, and biomedical applications / Y. Liu, D. Li, S. Sun// *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – № 34. – P. 12579–12587.
55. Li, Q. Sonochemical synthesis, structural and magnetic properties of air-stable Fe/Co alloy nanoparticles / L. Qiaoling, L. Hongliang, V. G. Pol, I. Bruckental, Y. Koltypin, J. Calderon-Moreno, I. Nowik, A. Gedanken // *New Journal of Chemistry*. – 2003. – V. 27. – №. 8. – P. 1194-1199.

56. Губин С. П. Наночастицы палладия / С. П. Губин // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 4. – С. 46–55
57. Ghosh Chaudhuri, R. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria // Chemical reviews. – 2011. – V. 112. – № 4. – P. 2373–2433.
58. Гинзбург, С. И. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н.А. Езерская, Прокофьева И.В. – М.: Наука, 1972. – 616 с.
59. Мальцева, Н. Н. Борогидрид натрия. Свойства и применение / Н. Н. Мальцева, В. С. Хаин. – Москва: Наука, 1985. – 207 с.
60. Волков, В. В. Исследования в области химии гидридов бора и их производных. / В. В. Волков, К. Г. Мякишев, К. Г. Банрянцев // Фундаментальные исследования: Химические науки. – 1977. – С. 141-149.
61. Сайкова, С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов меди(II) водными растворами борогидрида натрия / С. В. Сайкова, С. А. Воробьев, Ю. Л. Михлин // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2012. – Т.5. – №1. – С. 61–71.
62. Варущенко, В. М. Исследование адсорбции водорода на «боридных» катализаторах металлов платиновой группы. / В. М. Варущенко, Б. Д. Полковникова, Г. А. Богдановский, В. М. Акимов // Известия академии наук СССР. Серия Химическая. – 1972. – № 7 – С. 1662–1665.
63. Одрит, Л Химия гидразина / Л. Одрит. – Москва: ИИЛ, 1954. – 238 с.
64. Asazawa, K. Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media / K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, M. Taniguchi, K. Oguro // Journal of Power Sources. – 2009. – V. 191. – № 2. – P. 362–365.
65. Ren, P. G. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate / P. G. Ren, D. X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. M. Li // Nanotechnology. – 2010. – V. 22. – № 5. – P. 055705.

66. Crisafulli, R. On the promotional effect of Cu on Pt for hydrazine electrooxidation in alkaline medium / R. Crisafulli, V. V. S. de Barros, F. E. R. de Oliveira, T. de Araújo Rocha, S. Zignani, L. Spadaro, J.A. Dias, J. J. Linares // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 236. – P. 36–44.
67. Коренев, С. В. Синтез, строение и физико-химические свойства двойных комплексных солей платиновых металлов с аммиаком и галогенид-ионами: дис. д-ра хим. наук: 02.00.01 / Сергей Васильевич Коренев. – Новосибирск., 2003. – 280 с.
68. Попова, А.Н. Синтез и физико-химические свойства наноразмерных систем Fe-Co и Fe-Ni: диссертация канд. хим. Наук. : 02.00.04 / Попова Анна Николаевна. – Кемерово., 2011. – 187 с.
69. Васильева, О.С. Получение и изучение физико-химических свойств наноразмерной системы никель-медь: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Васильева Олеся Владимировна. – Кемерово., 2013. – 125 с.
70. Yang, C. Synthesis and characterization of superparamagnetic iron nanocomposites by hydrazine reduction / C. Yang, J. Xing, Y. Guan, J. Liu, H. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 385. – № 1–2. – P. 283–287.
71. Nandwana, V. Size and shape control of monodisperse FePt nanoparticles / V. Nandwana, K. E. Elkins, N. Poudyal, G. S. Chaubey, K. Yano, J. P. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – № 11. – P. 4185–4189.
72. Романова, Р. Г. Мицеллярный синтез как перспективный метод получения наночастиц с заданной морфологией / Р. Г. Романова, Е. Ю. Ситникова Т. Н. Березина, Б. В. Романов, А. Ф. Дресвянников // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2013. – Т. 16. – №. 13. – С. 51–56.
73. Fu, Y. Z. Synthesis and characterization hydrophobic FePt@ Au core-shell nanoparticles in a quaternary CTAB/n-butanol/n-heptane/water reverse micelle / Y. Z. Fu, X. D. Xiang // *Journal of dispersion science and technology*. – 2008. – V. 29. – №. 6. – P. 861–865.
74. Mei, H. Nonenzymatic electrochemical sensor based on Fe@ Pt core-shell nanoparticles for hydrogen peroxide, glucose and formaldehyde / H. Mei, W. Wu,

- B. Yu, H. Wu, S. Wang, Q. Xia // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – V. 223. – P. 68–75.
75. Acharya, S. Microwave-assisted chemical reduction routes for direct synthesis of Fe-Pt nanoparticles in ordered face centered tetragonal L10 phase / S. Acharya, K. Singh // *Applied Nanoscience*. – 2011. – V. 1. – № 2. – P. 97–101.
76. Suber, L. Tuning hard and soft magnetic FePt nanocomposites / L. Suber, P. Imperatori, E. M. Bauer, R. Porwal, D. Peddis, C. Cannas, A. Ardu, A. Mezzi, S. Kaciluis, A. Notargiacomo, L. Piloni // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 663. – P. 601–609.
77. Adelani, P. O. Role of magnetic concentration in modulating the magnetic properties of ultra-small FePt nanoparticles / P. O. Adelani, A. N. Duke, B. H. Zhou, J. D. Rinehart // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. – V. 460. – P. 114–118.
78. Wu, C. Tailoring the shape and size of wet-chemical synthesized FePt nanoparticles by controlling nucleation and growth with a high magnetic field / C. Wu, X. Wang, W. Pei, D. Zhao, K. Wang, G. Li, Q. Wang // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – № 32. – P. 15023–15028.
79. Chokprasombat, K. Investigation of surfactant effect on size distribution of FePt-based nanoparticles by synchrotron SAXS and TEM / K. Chokprasombat, K. Koyvanich, C. Sirisathitkul, P. Harding, S. Rugmai // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2016. – V. 69. – № 3. – P. 733–740.
80. Shukla, N. FTIR study of surfactant bonding to FePt nanoparticles / N. Shukla, C. Liu, P. M. Jones, D. Weller // *Journal of Magnetism and Magnetic materials*. – 2003. – V. 266. – №. 1–2. – P. 178–184.
81. Goswami, M. M. Wetchemical synthesis of FePt nanoparticles: Tuning of magnetic properties and biofunctionalization for hyperthermia therapy / M. M. Goswami, A. Das, D. De // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 475. – P. 93–97.
82. Lu, A. H.. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A. H. Lu, E. E. Salabas, F. Schüth // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – № 8. – P. 1222–1244.

83. Lu, A. H.. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A. H. Lu, E. E. Salabas, F. Schüth // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – V. 46. – № 8. – P. 1222–1244.
84. Zakharov, Y. A. Influence of Ni_{core}Au_{shell} Nanoparticles' Morphology on Their Magnetic Properties / Y. A. Zakharov, V. M. Pugachev, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, K. A. Korchuganova, D. M. Russakov, R. P. Kolmykov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – T. 124. – № 1. – P. 1008–1019.
85. Zakharov, Y. A. The characteristics of the atomic structure and morphology of the Ni-cores in the Ni/Au core–shell nanoparticles / Y. A. Zakharov, R. P. Kolmykov, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, D. M. Russakov, I. I. Obratsova, I. P. Prosvirin, D. G. Yakubik, N. V. Ivanova, N. N. Ivanov, L. M. Hitsova // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2019. – V. 29. – № 1. – P. 22-32.
86. Гликина, Ф. Б. Химия комплексных соединений / Ф. Б. Гликина, Н.Г. Ключников. 3-е изд. – М.: Просвещение, 1982. – 160 с.
87. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений / А. А. Гринберг. 4-е изд., испр. – Л.: Химия, 1971. – 631 с.
88. Бек, М. Химия равновесий реакций комплексообразования. / М. Бек. – М.: МИР, 1973. – 349 с.
89. Liscio, F. Nanostructures magnetiques auto-assemblees sur des surfaces a faible energie par epitaxie par jets moleculaires: dissertation. PhD – Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2009. – 177 p.
90. Lyubina, J. Intergrain interactions in nanocomposite Fe–Pt powders / J. Lyubina, K. Khlopkov, O. Gutfleisch, K. H. Müller, L. Schultz // *Journal of applied physics*. – 2006. – V. 99. – № 8. – P. 08E903.
91. Sun, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles / S. Sun // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – № 4. – P. 393–403.
92. Кубашевски, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / О. Кубашевски . – М.: Металлургия, 1985. – 184 с.

93. 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.
94. Lyubina, J. Phase transformations and magnetic structure of nanocrystalline Fe–Pd and Co–Pt alloys studied by in situ neutron powder diffraction / J. Lyubina, O. Gutfleisch, O. Isnard // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 105. – № 7. – P. 07A717.
95. Liu, J. P. Phase transformation of FePt nanoparticles / J. P. Liu, K. Elkins, D. Li, V. Nandwana, N. Poudyal // *IEEE transactions on magnetics*. – 2006. – V. 42. – № 10. – P. 3036–3041.
96. Maeda, T. Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu / T. Maeda, T. Kai, A. Kikitsu, T. Nagase, J. I. Akiyama // *Applied physics letters*. – 2002. – V. 80. – № 12. – P. 2147–2149.
97. Kang, S. Reduction of the fcc to $L1_0$ ordering temperature for self-assembled FePt nanoparticles containing Ag / S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles // *Nano Letters*. – 2002. – V. 2. – № 10. – P. 1033–1036.
98. Kang, S. S. Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of self-assembled FePt–Ag nanoparticles / S. S. Kang, D. E. Nikles, J. W. Harrell // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – № 10. – P. 7178–7180.
99. Sun, X. Synthesis, chemical ordering, and magnetic properties of FePtCu nanoparticle films / X. Sun, S. Kang, J. W. Harrell, D. E. Nikles, Z. R. Dai, J. Li, Z. L. Wang // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 93. – № 10. – P. 7337–7339.
100. Platt, C. L. $L1_0$ ordering and microstructure of FePt thin films with Cu, Ag, and Au additive / C. L. Platt, K. W. Wierman, E. B. Svedberg, R. Van de Veerdonk, J. K. Howard, A. G. Roy, D. E. Laughlin // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – V. 92. – № 10. – P. 6104–6109.
101. Zeng, H. Chemical ordering of FePt nanoparticle self-assemblies by rapid thermal annealing / H. Zeng, S. Sun, R. L. Sandstrom, C. B. Murray // *Journal of magnetism and magnetic materials*. – 2003. – V. 266. – №. 1–2. – P. 227–232.

102. Saita, S. Chemical ordering of FePt nanoparticles by pulsed laser annealing / S. Saita, S. Maenosono // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – №. 36. – P. 6385.
103. Zheng, Q. A novel direct reduction method to synthesize ordered Fe-Pt alloy nanoparticles / Q. Zheng, Z. R. Zhang, J. Du, L. L. Lin, W. X. Xia, J. Zhang, B. R. Bian, J. P. Liu // *Journal of materials science & technology*. – 2019. – V. 35. – № 4. – P. 560–567.
104. Klemmer, T. J. Structural studies of L1₀ FePt nanoparticles / T. J. Klemmer, N. Shukla, C. Liu, X. W. Wu, E. B. Svedberg, O. Mryasov, R. W. Chantrell, D. E. Laughlin // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – № 12. – P. 2220–2222.
105. Jeyadevan, B. Direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route / B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. J. Djayaprawira, M. Tsunoda, M. Takahashi // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2003. – V. 42. – № 4A. – P. L350.
106. Sun, S. Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles / S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – № 23. – P. 5419–5425.
107. Rong, C. B. Curie temperatures of annealed FePt nanoparticle systems / C. B. Rong, Y. Li, J. P. Liu // *Journal of applied physics*. – 2007. – V. 101. – № 9. – P. 09K505.
108. Бокий, Г.Б. Практический курс рентгеноструктурного анализа / Г.Б. Бокий, М.Л. Порай-Кошиц. – М.: МГУ, 1951. – 430 с.
109. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, Ю. Д. Третьяков. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
110. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия: Учебное пособие / Г. Б. Бокий. – М.: МГУ, 1960 – 357 с..
111. Егоров-Тисменко, Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия / Ю. К. Егоров-Тисменко, В. С. Урусов. – М.: Мир, 2005. – 209 с.

112. Порай-Кошиц, М. А. Основы структурного анализа химических соединений / М. А. Порай-Кошиц. – М.: Высш. шк., 1989. – 192 с.
113. Maslen, E. N. Synchrotron X-ray study of the electron density in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, N. Ishizawa // *Acta Crystallographica Section B*. – 1994. – V. 50. – № 4. – P. 435–441.
114. Zakharov, Y. A. Analysis of Phase Composition and CSR Sizes in Non-Equilibrium Nanostructured Systems Fe-Co and Ni-Cu Using Diffraction Maxima Simulations in a Doublet Radiation / Y. A. Zakharov, V. M. Pugachev, K. A. Korchuganova, Y. V. Ponomarchuk, T. A. Larichev // *Journal of Structural Chemistry*. – 2020. – V. 61 – № 6. – P. 994–1000.
115. Фульц, Б Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, Д. М. Хау. М.: Техносфера, 2011. – 904 с.
116. Zhou, W. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications / W. Zhou, Z. L. Wang. USA: Springer science & business media, 2007. – 270 с.
117. Елисеев, А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, Ю. Д. Третьяков. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
118. Mansfield, E. Recent advances in thermal analysis of nanoparticles: Methods, models and kinetics / E. Mansfield // *Modeling, Characterization, and Production of Nanomaterials*. – 2015. – P. 167–178.
119. Sarmento, B. Characterization of insulin-loaded alginate nanoparticles produced by ionotropic pre-gelation through DSC and FTIR studies / B. Sarmento, D. Ferreira, F. Veiga, A. Ribeiro // *Carbohydrate polymers*. – 2006. – V. 66. – № 1. – P. 1–7.
120. Барановская, В. Б. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов / В. Б. Барановская, Е.С. Кошель. – М.:ТЕХНОСФЕРА, 2020. – 132 с.
121. СвERGун, Д. И. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние / Д. И. СвERGун, Л. А. Фейгин. – М.: Наука, 1986. – 280 с.
122. Додонов В.Г. Применение малоуглового рассеяния для анализа

структуры неоднородных материалов. Пакет прикладных программ // IX Международн. конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9. Тез. докл. – Томск, 1996. – С. 139–140

123. Dodonov, V. G. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles via small-angle X-ray scattering / Dodonov V. G., Zakharov Y. A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – V. 7. – №. 5. – С. 804–814.

124. Додонов, В. Г. Выявление особенностей строения поверхности наноразмерных металлических частиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния / В. Г Додонов., Ю. А.Захаров, В. М.Пугачев, О. В. Васильева // Перспективные материалы. – 2016. – № 6. – С. 68–82.

125. Ulmeanu, M. Composition-dependent ratio of orbital-to-spin magnetic moment in structurally disordered $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles / M. Ulmeanu, C. Antoniak, U. Wiedwald, M. Farle, Z. Frait, S. Sun // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – № 5. – P. 054417.

126. Tsuruda. H. Observation of two kinds of ESR spectra in FePt nanoparticles / H. Tsuruda, Y. Komorida, M. Mito, H. Deguchi, S. Takagi, T. Iwamoto, Y. Kitamoto // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 200. – № 7. – P. 072102.

127. Зевайль, А. Трёхмерная электронная микроскопия в реальном времени / А. Зевайль, Дж. Томас. – Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 328 с.

128. Уэйди, Ж. Растровая электронная микроскопия для нанотехнологий. Методы и применения / Ж. Уэйли, Ж. Л. Уанга. 3-е изд. – М: Лаборатория знаний, 2017. – 601 с.

129. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности: ГОСТ 23401-90; введ. 1992.01.01

130. Цивадзе А. Ю., Фридман А. Я. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах / А. Ю. Цивадзе, А. Я. Фридман. – М.: Граница, 2011. – 306 с.

131. Zakharov, Y. A. Structure of nanosize bimetals Fe-Co and Fe-Ni / Y. A. Zakharov, V. M. Pugachev, V. V. Kriventsov, A. N. Popova, B. P. Tolochko, A. S. Bogomyakov, V.G. Dodonov, Y. V. Karpushkina // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – V. 77. – № 2. – P. 142–145.
132. Popova, A. N. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys / A. N. Popova, Y. A. Zaharov, V. M. Pugachev // Materials Letters. – 2012. – V. 74. – P. 173–175.
133. 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.
134. 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.
135. Zakharov, Y. A. Morphology and Electrical Capacitance Properties of Nanostructured Composites PtM/Multi-Walled Carbon Nanotubes (M= Fe, Co) / Y. A. Zakharov, G. Y. Simenyuk, V. G. Dodonov, N. V. Ivanova, A. A. Lobanov, T. O. Trosnyanskaya, Z. R. Ismagilov // Chemistry for Sustainable Development. – 2020. – V. 28. – №. 5. – P. 443–452.
136. Турьян, Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я. И. Турьян. – М.: Химия, 1989. – 242 с.
137. Sahyum, M. R. V. Towards a Quantum Chemical Model of the Photographic Process./ Sahyum, M. R. V.// Foto Sci.Ind. – 1978. – V. 22. – № 6. – P. 317–321.
138. Шапиро, Б. И. Теоретические начала фотографического процесса / Б. И. Шапиро. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 263 с.
139. Вендровский, К. В., Вейцман А. И., Гаева Г. Л. Джемс Т. Х. Теория фотографического процесса / К. В. Вендровский, А. И. Вейцман, Г. Л. Гаева, Т. Х. Джемс // Искусство. – 1982. – Т. 270. – С. 5.

140. Ivanova, N. The electrochemical synthesis and investigation of nanostructured Fe-Pt and Co-Pt systems / N. Ivanova, A. Lobanov, A. Andyyakova, Y. Zakharov, A. Popova, R. Kolmykov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 848. – № 1. – P. 012028.
141. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
142. Konorev, S. I. Self-diffusion of Fe and Pt in L1₀-Ordered FePt: Molecular Dynamics simulation / S. I. Konorev, R. Kozubski, M. Albrecht, I. A. Vladymyrskyi // Computational Materials Science. – 2021. – V. 192. – P. 110337.
143. Guinier A., Fournet G. Small Angle Scattering of X-rays. – New York: Wiley, 1955. – P. 126-160.
144. 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.
145. 198. Koch, E. International Tables for Crystallography. Vol. C / E. Koch // Springer, 2006. – 1078 с
146. Кикоин, И. К. Таблица физических величин. Справочник / И. К. Кикоин. – Москва: Атомиздат, 1976. – 1009 с.