

УДК 537.311.1:541.182.023.4

DOI: 10.15372/KhUR2021331

## Богатый платиной твердый раствор в наноструктурированной системе FePt

Н. С. ЗАХАРОВ<sup>1</sup>, В. М. ПУГАЧЕВ<sup>1,2</sup>, Ю. А. ЗАХАРОВ<sup>1</sup>, А. Н. ПОПОВА<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Кемерово (Россия)

E-mail: 2metil4@gmail.com

<sup>2</sup>Кемеровский государственный университет,  
Кемерово (Россия)

### Аннотация

Рассмотрены особенности формирования и свойства твердого раствора в наноструктурированной системе FePt, полученной методом восстановления смесей водных растворов прекурсоров гидратом гидразина. Методом рентгенофазового анализа (РФА) и по результатам элементного анализа, выполненного методом оптико-эмиссионной спектроскопии, установлено, что в условиях синтеза образцов с соотношением компонентов Pt/Fe  $\geq 0.5$  образуются ограниченные твердые растворы со структурой ГЦК-типа. При содержании железа ( $C_{\text{Fe}}$ )  $\leq 11.6 \pm 0.7$  ат. % система является монофазной (ГЦК-твердый раствор), при больших содержаниях железа – двухфазной (ГЦК-твердый раствор с  $C_{\text{Fe}} = 11.6 \pm 0.7$  ат. % и невидимая методом РФА часть, относительно богатая железом). Размер области когерентного рассеяния для твердого раствора варьируется от 7 до 9 нм. Во всех образцах методом электронного парамагнитного резонанса показано наличие  $\text{Fe}^{3+}$ , а в образцах с высоким содержанием железа методом РФА обнаружены малые количества гидроксида и оксидов железа. При исследовании термостимулируемых процессов определены температурные области десорбции  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ , термораспада примесного FeO(OH) и спекания кристаллитов, сопровождающегося фазовыми трансформациями.

**Ключевые слова:** наночастицы, твердый раствор, FePt, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, электронный парамагнитный резонанс

### ВВЕДЕНИЕ

Решение актуальных задач электроники и магнитотехники требует создания материалов с высокими магнитными характеристиками. Системы на основе биметаллических наночастиц FePt, CoPt, FePd, CoPd относятся к числу магнитотвердых с рекордной коэрцитивностью благодаря наличию в них гигантской магнитной анизотропии при формировании кристаллов в виде высокоупорядоченной тетрагональной структуры  $L1_0$  [1–9].

Один из широко используемых методом получения наноструктурированных систем FePt заключается в совместном восстановлении водных растворов прекурсоров. Изучение фазового состава этой системы – важная задача при

решении проблемы формирования высокоупорядоченной фазы  $L1_0$  [10, 11].

Известно [1–8], что при совместном восстановлении ионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  платина восстанавливается быстрее, чем железо в силу более высокого значения окислительно-восстановительного потенциала [12–14] и в итоге образуется неупорядоченная фаза A1 с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой, даже вопреки фазовой диаграмме. Перевод фазы A1, наблюдаемой методом рентгенофазового анализа (РФА) [11, 12], в упорядоченные фазы  $L1_0$  или  $L1_2$  (интерметаллиды) протекает при нагревании системы в результате последовательных серий твердофазных процессов (реакций) с участием нанофаз, в разной степени обогащенных железом.

В настоящей работе в качестве восстановителя был выбран водный раствор гидрата гидразина ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) с  $pH > 12$ , поскольку побочными продуктами восстановления водных растворов прекурсоров в этом случае являются молекулярный азот и вода. Таким образом, получаемые наночастицы не загрязнены побочными продуктами восстановления. Отсутствие поверхностно-активных веществ и побочных продуктов восстановления делает данный способ синтеза наночастиц FePt перспективным, в том числе и для биомедицинских целей.

Настоящая работа является продолжением работ авторов в области синтеза и исследования наноструктурированных биметаллических частиц и посвящена изучению влияния химического состава FePt-частиц на их фазовый состав.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и синтез образцов

Для получения наночастиц FePt использовали следующие реактивы:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  (квалификация “х. ч.”),  $H_2[PtCl_6]$  (квалификация “ч. д. а.”),  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (квалификация “ч. д. а.”), NaOH (квалификация “х. ч.”), изопропиловый спирт. Синтез методом совместного восстановления смесей растворов прекурсоров (концентрация 0.1 моль/л) в бидистиллированной воде проводили в открытом термостатированном реакторе при 90 °C с верхнеприводной механической мешалкой. В реактор последовательно приливали требуемые (зависящие от необходимого количества и состава целевого продукта) объемы растворов прекурсоров, затем, увеличивая скорость перемешивания, вносили восстановитель (водный раствор  $N_2H_4 \cdot H_2O$  с  $pH > 12$ ). Полученную суспензию многократно центрифугировали с промывкой дистиллированной водой. Далее, для удаления остатков воды проводили центрифугирование в изопропиловом спирте. Полученный порошок наночастиц сушили при комнатной температуре на воздухе. По вышеописанной методике были получены наночастицы FePt с расчетными соотношениями  $Fe_{10}Pt_{90}$ ,  $Fe_{19}Pt_{81}$ ,  $Fe_{24}Pt_{76}$ ,  $Fe_{48}Pt_{52}$ ,  $Fe_{70}Pt_{30}$ . Согласно фазовой диаграмме Fe–Pt [15], эти соотношения соответствуют основным фазовым областям системы, а именно: содержание железа 10, 19 ат. % – твердому ГЦК-раствору, содержание железа 24 ат. % – двухфазной области “твердый раствор – интерметаллид  $FePt_3$ ”, содержание железа 48 ат. % –

интерметаллид FePt, содержание железа 70 ат. % – интерметаллид  $Fe_3Pt$ .

### Методы исследования

Элементный анализ образцов проводили методом оптико-эмиссионной спектроскопии (ОЭС) с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, США) при наблюдении плазмы в радиальном режиме [16].

Данные РФА образцов получены с помощью порошкового дифрактометра D8 ADVANCE A25 (Bruker, Германия) при комнатной температуре в  $CuK_{\alpha}$ -излучении ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр на вторичном пучке) в интервале 15–130° по  $2\theta$ , с шагом сканирования 0.02°. Сбор данных и обработку дифрактограмм проводили с использованием пакета программ DiffraSuite.Eva (V3.1).

Исследование термостимулируемых процессов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенной с термогравиметрией (ТГ) и с масс-спектрометрией выделяющихся продуктов разложения, выполняли с помощью синхронного термического анализатора STA 409 PG Luxx (Netzsch, Германия).

Исследование образцов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) осуществляли на ЭПР-спектрометре EMX Micro 6/1 (Bruker, Германия) в прямоугольном резонаторе при комнатной температуре (мощность СВЧ-генератора 1.529 мВт, частота модуляции 100 кГц, амплитуде модуляции 4 Гс).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

При проведении элементного анализа было установлено, что расчетное (закладываемое) содержание компонентов практически соответствует определяемому. Результаты анализа приведены в табл. 1. Все образцы были подвергнуты расширенному элементному анализу на наличие примесей. Установлено, что содержание примесей в образцах не превышает заявленного производителем реактивов, используемых при синтезе.

На рентгенограммах всех образцов присутствует окристаллизованная ГЦК-фаза твердого раствора FePt (рис. 1). Содержание железа в твердом растворе определяли, применяя зависимость молярной доли Pt ( $X_{Pt}$ ) в этом твердом растворе от среднего объема, приходящегося на 1 атом металла ( $V_{Pt}$ ) [12]:

$$X_{Pt} = 2.4108 - 0.60677V_{Pt} + 0.033992V_{Pt}^2 \quad (1)$$

ТАБЛИЦА 1

Параметр решетки и содержание железа в образце (общее и в ГЦК-фазе)

Образец	Параметр решетки, Å	Содержание Fe, ат. %		Размер ОКР, нм
		в твердом растворе (РФА)	в образцах (ОЭС)	
Fe <sub>70</sub> Pt <sub>30</sub>	3.886±0.002	17.3±0.7	73	6
Fe <sub>48</sub> Pt <sub>52</sub>	3.900±0.001	11.2±0.5	54	7
Fe <sub>24</sub> Pt <sub>76</sub>	3.898±0.001	11.9±0.2	28	9
Fe <sub>19</sub> Pt <sub>81</sub>	3.897±0.001	12.4±0.6	22	7
Fe <sub>10</sub> Pt <sub>90</sub>	3.890±0.001	10.9±0.6	13	9
Pt (PDF-2)	3.9231	15.095	–	–

Примечание. ОКР – область когерентного рассеяния; РФА – рентгенофазовый анализ; ОЭС – оптико-эмиссионная спектроскопия.

В уравнении используются значения параметров решеток и составы ряда кубических фаз, представленные в базах рентгенодифракционных данных ICDD.

Для всех образцов (кроме образца Fe<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>) среднее содержание железа в ГЦК-фазе твердого раствора, определенное таким образом, составляет 11.6±0.7 ат. % (см. табл. 1, рис. 2).

Высокое содержание Pt в твердом растворе (88–89 ат. %) по сравнению с расчетным значением согласуется с данными РФА об образовании именно ГЦК-фазы со структурным типом A1 (согласно фазовой диаграмме Fe–Pt [15]). Образование интерметаллидов с упорядоченной фазой L1<sub>2</sub> можно было бы наблюдать в образце Fe<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub>, однако сверхструктурные рефлексы в данном диапазоне составов трудно различимы из-за их сверхмалой интенсивности, к тому

же обнаружение интерметаллидов усложняется флуоресцентным фоном железа.

В образце с расчетным составом Fe<sub>10</sub>Pt<sub>90</sub> содержание железа в твердом растворе, согласно результатам РФА, составляет 10.9±0.6 ат. %, что свидетельствует о монофазности образца (фаза A1).

Завышение содержания платины в твердом растворе по сравнению с расчетным соотношением компонент в других образцах показывает, что в них, наряду с наблюдаемым методом РФА твердым раствором, присутствует невидимая методом РФА фаза (возможно несколько) с большим содержанием железа (см. рис. 2, а, б). Данный эффект мы наблюдали и в иных составах наноструктурированной системы FePt, полученной в условиях, отличающихся от использованных в настоящей работе [12, 13, 17].

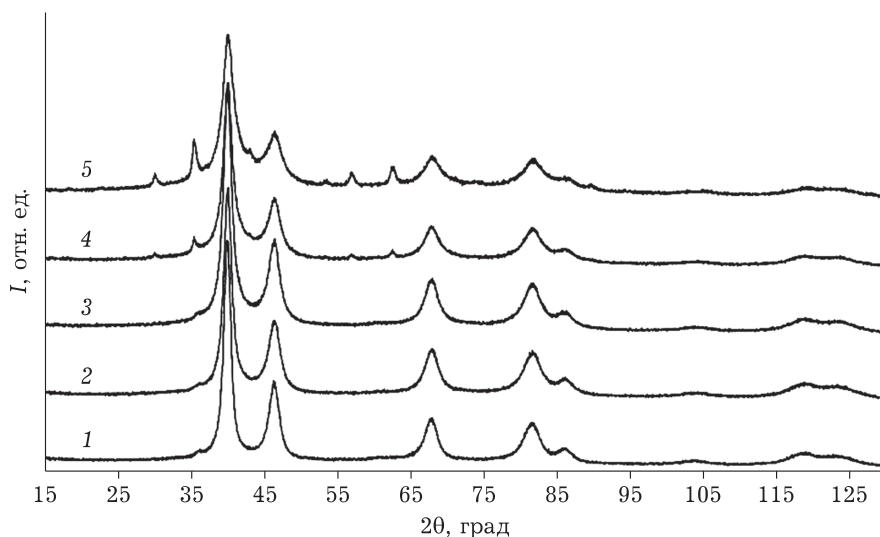


Рис. 1. Дифрактограммы образцов наночастиц FePt: Fe<sub>10</sub>Pt<sub>90</sub> (1), Fe<sub>19</sub>Pt<sub>81</sub> (2), Fe<sub>24</sub>Pt<sub>76</sub> (3), Fe<sub>48</sub>Pt<sub>52</sub> (4), Fe<sub>70</sub>Pt<sub>30</sub> (5).

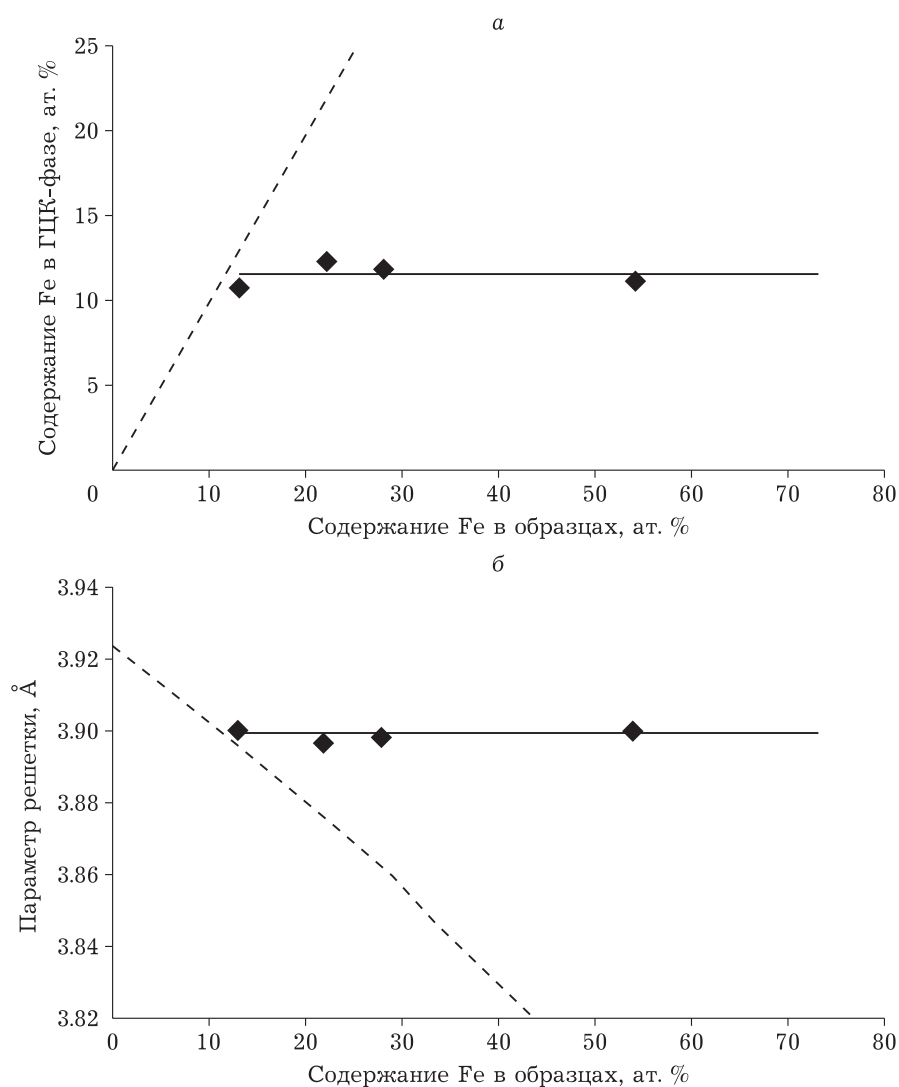
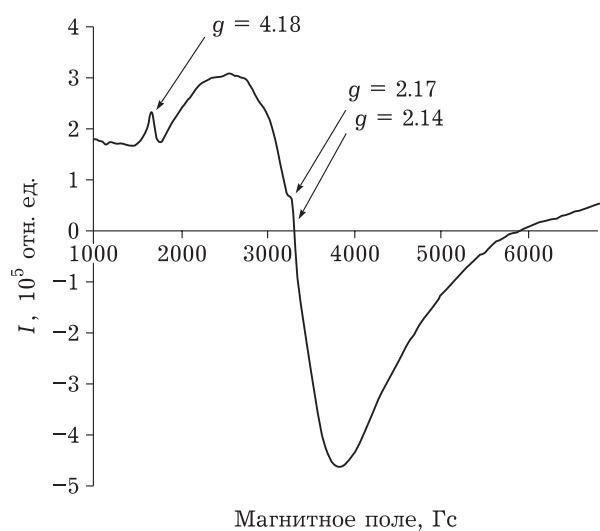


Рис. 2. Зависимости состава (а) и параметра решетки (б) ГЦК-фазы (по данным РФА) от состава образцов (по результатам ОЭС). Показаны: а – средние значения содержания железа в ГЦК-фазе твердого раствора в образцах без оксидных фаз (прямая линия) и содержание Fe при гипотетическом формировании одной фазы твердого раствора (пунктир); б – средние значения параметра решетки в образцах без оксидных фаз (прямая линия) и гипотетическая зависимость по уравнению (1) (пунктир).

Оценены по Шерреру размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), величины которых находятся в диапазоне от 6 до 9 нм (см. табл. 1). Обнаружено, что в твердых растворах, содержащих предельные концентрации железа, размеры ОКР близки.

В образцах с содержанием железа менее 50 ат. % (по результатам ОЭС) признаков окисления железа не наблюдается. В образцах  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$  и  $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$  на дифрактограммах хорошо различимы три рефлекса, расположенные при  $35.6$ ,  $57.20$  и  $62.9^\circ$  по  $2\theta$  (см. рис. 1) с межплоскостными расстояниями  $2.552$ ,  $1.610$  и  $1.478$  Å соответственно. Согласно данным базы ASTM PDF-2, эти группы рефлексов принадлежат  $\text{FeO}(\text{OH})$  [18].

Небольшое завышение содержания Fe, установленное методом ОЭС, можно объяснить присутствием в образце окисленного железа, определение которого дифракционными методами затруднено из-за низкой рассеивающей способности железа в сравнении с платиной и малого количества данной фазы. Для подтверждения этого предположения образец  $\text{Fe}_{10}\text{Pt}_{90}$  исследовали методом ЭПР. На рис. 3 представлен спектр ЭПР, содержащий три сигнала поглощения с величинами  $g$ -фактора  $4.18$ ,  $2.17$  и  $2.14$ . Линия сигнала с  $g$ -фактором  $2.14$  является типичной кривой ферромагнитного резонанса, характерной для полидисперсных высокомагнитных частиц [19–22]. Наличие существенно ме-

Рис. 3. Спектр ЭПР наночастиц  $\text{Fe}_{10}\text{Pt}_{90}$ .

нее интенсивного сигнала с  $g$ -фактором 4.18 качественно подтверждает присутствие в образце в незначительных количествах высокоспиновых ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [20]. Слабый сигнал с  $g$ -фактором 2.17 относится к неразрешенной сверхтонкой структуре ЭПР спектра ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  являются типичными примесными ионами в железосодержащих реактивах.

Как было отмечено ранее, при сравнении данных по количеству железа в твердых растворах ГЦК-фазы, определяемых методами РФА, с результатами, относящимися к образцу в целом и полученными методом ОЭС (см. рис. 2), можно сделать вывод о присутствии в системе фазы, которую невозможно зафиксировать дифракционными методами. Совпадение содержания железа, определяемого методами РФА и ОЭС,

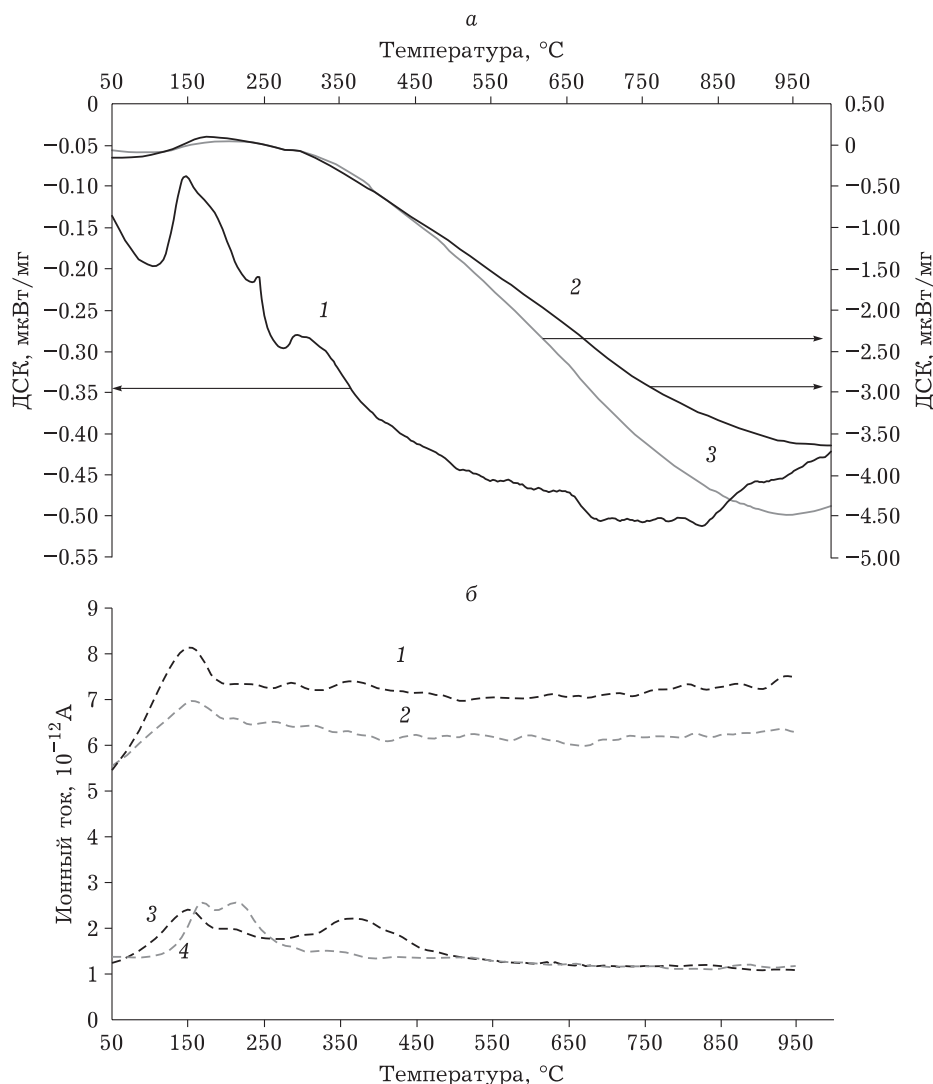


Рис. 4. а – ДСК-кривые для образцов  $\text{Fe}_{10}\text{Pt}_{90}$  (1);  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$  (2);  $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{76}$  (3); б – масс-спектры выделяющихся продуктов:  $\text{H}_2\text{O}$  (18 а.е.м.) – образцы  $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{76}$  (1),  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$  (2);  $\text{CO}_2$  (44 а.е.м.) – образцы  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$  (3),  $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{76}$  (4).

наблюдается только для образца  $\text{Fe}_{10}\text{Pt}_{90}$ . Данный факт подтверждает вывод о существовании верхнего предела растворимости железа в платине в наноструктурированной системе FePt, полученной использованным методом.

Протекающие в образцах термостимулируемые процессы были изучены совмещенными методами ДСК, ТГ и масс-спектрометрии выделяющихся продуктов. Так, на рис. 4, а, б наблюдается небольшой эндоэффект в области 100–150 °С, который согласно данным масс-спектрометрии связан с десорбцией  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Эндоэффект при температурах 160–260 °С обусловлен, скорее всего, термораспадом гидроксокарбонатов железа (с выделением  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , согласно результатам масс-спектрометрии), количество которых по данным ЭПР и РФА мало. Изложенному соответствует наблюдаемое на кривых ТГ незначительное уменьшение массы образцов в указанных температурных областях: на 0.1–0.2 мас. % при выделении  $\text{H}_2\text{O}$  и на 0.2–0.4 мас. % при выделении  $\text{CO}_2$  для образцов разных составов.

Экзоэффект при 300–320 °С может быть связан с трансформациями оксидов железа (III) [23], которые согласно результатам РФА также присутствуют в небольших количествах в образцах. Выраженную в практическом отсутствии эндоэффекта особенность кривых ДСК у образца  $\text{Fe}_{10}\text{Pt}_{90}$  естественно связать с монофазностью и, следовательно, с отсутствием фазовых трансформаций.

В образцах  $\text{Fe}_{24}\text{Pt}_{76}$  и  $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$  в области выше 350 °С регистрируется монотонный эндотермический эффект, который можно отнести к агрегированию мелких частиц с образованием новой кристаллической фазы (фаз) [12].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФА установлено, что в полученной путем совместного восстановления водных растворов прекурсоров наноструктурированной системе FePt наблюдаемой фазой является наноразмерный твердый раствор с предельным содержанием железа  $11.6 \pm 0.7$  ат. % и размерами ОКР 7–9 нм. В образцах, содержащих железо в количествах, превышающих предельное, наряду с таким твердым раствором формируется невидимая методом РФА фаза (фазы), более богатая железом. Из данных ЭПР и сопоставления содержания железа, определенного методами РФА и ОЭС, следует, что в исследованных образцах

в незначительных количествах присутствует невосстановленное железо ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Термический анализ образцов FePt позволил установить температурные области десорбции газов, термораспада примесных  $\text{FeO}(\text{OH})$ , и, вероятно, оксидов железа (III), а также спекания нанокристаллов и фазовых трансформаций.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН на 2021–2023 гг. (проект № 121031500211-9).

Авторы выражают благодарность с. н. с. Колмыкову Р. П. и ведущему инженеру Хицовой Л. М. за участие в экспериментах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zaharov Yu. A., Pugachev V. M., Dodonov V. G., Popova A. N., Kolmykov R. P., Rostovtsev G. A., Vasiljeva O. V., Zyzyukina E. N., Ivanov A. V., Prosvirin I. P. Nanosize powders of transition metals binary systems // *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 345. P. 012024.
- Popova A. N., Zaharov Yu. A., Pugachev V. M. Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys // *Mater. Lett.* 2012. Vol. 74. P. 173–175.
- Liu Y., Jiang Y., Kadasala N., Zhang X., Mao C., Wang Y., Liu H., Liu Y., Yang J., Yan Y. Effects of Au on the structure and magnetic properties of  $\text{L}_{10}$ -FePt nanoparticles synthesized by the sol-gel method // *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 215. P. 167–170.
- Popova A. N. Synthesis and characterization of iron-cobalt nanoparticles // *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. Vol. 345. P. 012030.
- Пугачёв В. М., Захаров Ю. А., Попова А. Н. Синтез наноструктурированной системы Fe-Pt с эквиаомным составом // *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т. 51, № 8. С. 155–160.
- Li D., Poudyal N., Nadwana V. Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99, No. 8. P. 08E911.
- Rong C. B., Li D., Wang Z. Size-dependent chemical and magnetic ordering in  $\text{L}_{10}$ -FePt nanoparticles // *Adv. Mater.* 2006. Vol. 18, No. 22. P. 2984–2988.
- Rellinghaus B., Stappert S., Acet M., Wassermann E. F. Magnetic properties of FePt nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. Vol. 266, No. 1–2. P. 142–154.
- Elkins K., Li D., Poudyal N., Nandwana V., Jin Z., Chen K., Liu J. P. Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity // *J. Phys. D.* 2005. Vol. 38, No. 14. P. 2306.
- Medwal R., Sehdev N., Fyyapoorni S. Electronic states of self stabilized  $\text{L}_{10}$  FePt alloy nanoparticles // *Appl. Phys. A.* 2012. Vol. 109. P. 403–408.
- Klemmer T. G., Shukla N., Liu C., Wu X. W., Svedberg E. B., Mrysov O., Chantrel R. W., Weller D. Structural studies of  $\text{L}_{10}$  FePt nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81, No. 12. P. 2220–2222.
- Pugachev V. M., Zakharov Y. A., Popova A. N., Russakov D. M., Zakharov N. S. Phase transformations of the nanostructured iron-platinum system upon heating // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1749, No. 1. P. 012036.
- Zakharov N. S., Popova A. N., Zakharov Y. A., Pugachev V. M. Synthesis of nanostructured FePt systems // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1749, No. 1. P. 012012.

- 14 Zakharov N. S., Popova A. N., Zakharov Y. A., Pugachev V. M., Russakov D. M. Transmission electron microscopy for evaluating the structural parameters of nanoparticles // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1749, No. 1. P. 012011.
- 15 Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справ. в 3 т., Т. 2. М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.
- 16 Zakharov Y. A., Pugachev V. M., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I., Korchuganova K. A., Russakov D. M., Kolmykov, R. P. Influence of Ni<sub>core</sub>Au<sub>shell</sub> nanoparticles' morphology on their magnetic properties // *J. Phys. Chem. C.* 2019. Vol. 124, No. 1. P. 1008–1019.
- 17 Захаров Н. С., Попова А. Н., Захаров Ю. А., Гришаева О. В. Сравнение методов синтеза наноструктурированной системы FePt // *Бутлеров. сообщ.* 2020. Т. 64, № 10. С. 33–39.
- 18 Fleet M. E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 62. P. 75–82.
- 19 Nkosi S. S., Gavi H. M., Motaung D. E., Keartland J., Sideras-Haddad E., Forbes A., Mwakikunga B. W. Ferromagnetic resonance characterization of nano-FePt by electron spin resonance // *J. Spectrosc.* 2012. Vol. 2013. P. 272704.
- 20 Tsuruda H., Komorida Y., Mito M., Deguchi H., Takagi S., Iwamoto T., Kitamoto Y. Observation of two kinds of ESR spectra in FePt nanoparticles // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. Vol. 200, No. 7. P. 072102.
- 21 Noginova N., Weaver T., Giannelis E. P., Bourlinos A. B., Atsarkin V. A., Demidov V. V. Observation of multiple quantum transitions in magnetic nanoparticles // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77, No. 1. P. 014403.
- 22 Ceglia A., Nuyts G., Meulebroeck W., Cagno S., Silvestri A., Zoleo A., Nys K., Janssens K., Thienpont H., Terryn H. Iron speciation in soda-lime-silica glass: A comparison of XANES and UV-vis-NIR spectroscopy // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. Vol. 30, No. 7. P. 1552–1561.
- 23 Котиков Д. А., Ивановская М. И. Использование золь-гель-метода для синтеза различных структурных модификаций оксида железа(III) в наноразмерном состоянии // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2005. № 2. С. 11–15.