

УДК 544.015.5, 548.314.5

DOI: 10.15372/ChUR2023496

EDN: JJRMMS

## Морфология частиц и фазовые составы наноструктурированных систем CoPt и CoPd в областях, “богатых” благородными металлами

Ю. А. ЗАХАРОВ, И. Н. ТИХОНОВА, В. М. ПУГАЧЕВ, А. Н. ПОПОВА, Н. С. ЗАХАРОВ, В. Г. ДОДОНОВ, Д. М. РУССАКОВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Кемерово (Россия)**E-mail: aniry180895petric@mail.ru*

### Аннотация

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изучены и впервые сопоставлены морфология наночастиц, структурно-фазовые свойства и фазовые трансформации при нагревании “богатых” благородными металлами наноструктурированных систем CoPt и CoPd, полученных совместным восстановлением гидразин-гидратом смесей водных растворов прекурсоров. Полученные результаты представляют интерес при разработке основ материаловедения биметаллических наносплавов, а также относятся к ключевым в понимании процессов, приводящих к формированию при нагревании наносплавов FePt, CoPt и FePd интерметаллидов с высокоупорядоченной структурой  $L1_0$ , обладающих рекордными для биметаллов магнитными и магнитооптическими свойствами.

**Ключевые слова:** морфология частиц, фазовые трансформации, верхний предел растворимости (при синтезе), дифракционно нерегистрируемая фаза, наноструктурированные порошки

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение биметаллических наносплавов группы FePt, CoPt, FePd, CoPd актуально в связи с показательностью рассмотрения на их примерах структурно-фазовых особенностей нанобиметаллов ввиду наличия на фазовых диаграммах этих систем (за исключением CoPd) практически всех основных характерных фазовых состояний – твердых растворов, интерметаллидов различных составов, двухфазных областей (фундаментальный аспект). Рассматриваемые системы, в том числе наиболее изученная – FePt, приведены в [1]. Другая важная особенность связана с известными рекордными для систем этого класса магнитными характеристиками интерметаллидов эквипотенциальных составов с высокоупорядоченной структурой  $L1_0$  – гигантской коэрцитивностью в сочетании с достаточно вы-

сокими намагниченностью насыщения и температурой Кюри (практико-ориентированный аспект) [2, 3]. При весьма высоком по этим причинам общем количестве выполненных работ уровень изученности наносплавов этой группы весьма неравномерен; недостаточно исследована система CoPt [4–6] и практически не изучена система CoPd [7].

Показано [8–10], что представляющие наибольший интерес интерметаллиды со структурой  $L1_0$  формируются при нагревании до 400–700 °С исходных (синтезированных) образцов. Рассматриваемые биметаллические наносплавы, полученные наиболее часто используемым методом совместного восстановления смесей растворов прекурсоров, по причине высоких различий окислительно-восстановительных потенциалов (Eh) последних содержат преимущественно обогащенные благородными металлами

фазы, трансформации которых при нагревании приводят к образованию эквиатомных интерметаллидов. Таким образом, изучение структурно-фазовых особенностей нанобиметаллов, “богатых” Pt (Pd) (т. е. имеющих преобладающее содержание последних относительно второго металла, например кобальта), и протекающих при нагревании фазовых трансформаций является ключевым обстоятельством в понимании закономерностей формирования целевых интерметаллидов, а недостаточная изученность этих вопросов, вероятно, – причиной достижения недостаточно высоких магнитных и магнито-оптических характеристик наносплавов рассматриваемой группы. В настоящей работе впервые выполнено сопоставление структурно-фазовых особенностей наименее изученных биметаллических систем – CoPt и CoPd – в областях, “богатых” Pt (Pd).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и синтез образцов

Наноструктурированные порошки CoPt и CoPd получали в термостатированном при 90 °С реакторе методом совместного восстановления металлов гидразином (в форме гидразин-гидрата, при 60-кратном избытке относительно стехиометрического количества) из смесей водных растворов (0.1 моль/л)  $H_2[PtCl_6]$ ,  $H_2[PdCl_4]$ ,  $CoSO_4$  (все соли квалификации “ч. д. а.”).

Во второй серии синтеза к смеси растворов прекурсоров после их деаэрирования путем барботирования аргоном (квалификация “ос. ч.”) добавляли с высокой скоростью (2 мл/с) при интенсивном перемешивании растворы гидразин-гидрата и NaOH (рН 13–14); длительность процесса восстановления составляла не менее 5 мин. Для предотвращения агломерации получаемых наноструктурированных порошков и возможного их окисления использовали водный раствор поливинилпирролидона. Полученные порошки многократно промывали дистиллированной водой в сочетании с центрифугированием до достижения нейтральной среды, а после итогового центрифугирования в изопропиловом спирте сушили на воздухе при комнатной температуре и хранили в герметичной стеклянной таре.

В первой же серии синтеза не был использован поливинилпирролидон, не осуществлялось деаэрирование, а этап промывания дистиллированной водой был проведен с использованием воронки Бюхнера и колбы Бунзена.

### Методы исследования

Структуру и фазовые составы наноструктурированных порошков исследовали методами рентгеновской дифрактометрии на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия,  $CuK_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр на дифрагированном пучке). Измерения проводили в интервале углов 20–140° по 2 $\theta$ , с шагом сканирования 0.02°, при повышенных температурах – в высоком вакууме ( $10^{-7}$  мбар) *in situ* с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 1200N (Австрия, стабильность температуры  $\pm 0.1$  °С). Сбор данных и обработку рентгенограмм осуществляли с использованием пакета программ DiffraSuite.Eva (V3.1).

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен с использованием базы данных ICDD PDF-2 по имеющимся в ней сведениям о составах фаз в системах CoPt, CoPd и параметрах их кристаллических решеток (ПКР). Составы регистрируемых фаз оценивали по установленным из этих данных эмпирическим зависимостям между содержанием платины ( $X_{Pt}$ , ат. %), палладия ( $X_{Pd}$ , ат. %) и средним объемом, приходящимся на 1 атом в элементарной ячейке ( $V_{ат}$ , Å<sup>3</sup>), по технологии, описанной в [8] для близкой системы FePt.

Таким образом, для системы CoPt:

$$X_{Pt} = 0.01260V_{ат}^2 - 0.07845V_{ат} - 0.6874 \quad (1)$$

для системы CoPd:

$$X_{Pd} = 0.0126V_{ат}^2 - 0.0619V_{ат} - 0.8532 \quad (2)$$

Необходимые для расчета значения ПКР определяли по полученным дифрактограммам, проводя описание дифракционных рефлексов функцией (функциями) Пирсон VII с учетом дублетности рентгеновского излучения ( $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ ) и последующее сопоставление с экспериментальными данными. Расчет ПКР выполняли по установленным положениям центров тяжести дифракционных максимумов. Найденные таким образом ПКР по всем наблюдаемым рефлексам усредняли с учетом большего статистического веса рефлексов с большим значением чисел  $Q = (h^2 + k^2 + l^2)$  за счет их большей чувствительности к изменению состава твердых растворов и меньшей зависимости от возможного смещения образца с оси гониометра в циклах нагревания-охлаждения.

Оценку размеров кристаллитов – областей когерентного рассеяния – проводили по формуле Шеррера, с использованием деталей, описанных в [11].

Исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) осуществляли на

дифрактометре КРМ-1 (Россия) “на просвет” (Fe-излучение) посредством подсчета импульсов в точках в интервале  $0.002\text{--}0.348 \text{ \AA}^{-1}$ . Для проведения измерений небольшое количество порошка ( $2\text{--}3 \text{ мг/см}^2$ ) равномерно наносили тонким слоем (примерно  $100 \text{ мкм}$ ) на лавсановое окно кюветы. По данным МУРР, методом регуляризации Тихонова рассчитаны массовые функции распределения частиц по размерам ( $D_m(d)$ ) в приближении однородных сфер. Выделение размерных фракций частиц проведено в приближении их логарифмически нормального распределения [12]; дополнительная оценка размеров наночастиц наиболее мелкодисперсной фракции выполнена в приближении Гинье “методом касательных” [13, 14]. Компьютерная обработка данных (учет инструментальных искажений, расчет функций распределения по размерам) проводилась с использованием пакета прикладных программ, разработанных авторами [15, 16].

Элементный анализ образцов выполнен методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на спектрометре iCAP 6500 DUO (США) в радиальном режиме наблюдения плазмы мощностью  $1150 \text{ Вт}$ . Содержание основных компонентов и примесей определяли на характерных для них длинах волн в диапазонах, свободных от спектральных и иных помех. Полученные значения концентраций элементов, определяемых по разным аналитическим длинам волн, усредняли. Составы образцов, за исключением выделенных случаев, указаны в молярных долях.

Микрофотографии образцов получены методом просвечивающей электронной микроскопии

высокого разрешения (ПЭМ ВР) на электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония) в светлословном режиме. Навески образцов ( $50\text{--}100 \text{ мкг}$ ) помещали на препаративную сетку с нанесенным на ее поверхность тонким слоем углерода. Детали пробоподготовки высокомагнитных наноструктурированных порошков CoPt изложены в [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Заданные при синтезе, установленные элементным анализом составы синтезированных образцов вместе с составами полученных твердых растворов и значениями ПКР приведены в табл. 1.

В целом в рассматриваемой в работе области, “богатой” Pt (Pd), установленные элементным анализом составы образцов близки к заданным при синтезе. Далее в тексте составы образцов приводятся по результатам ИСП-ОЭС в мол. %.

### Дифракционно регистрируемая ГЦК-фаза твердого раствора

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов (для системы CoPt результаты впервые представлены в [18]) фиксирует в составах с содержанием Co менее  $50\text{--}55 \%$  единственную фазу, представленную рефлексами гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки типа A1 (рис. 1, а, б). Зависимости найденных значений содержания кобальта ( $C_{Co}$ ) в ГЦК-фазах твердого раствора от общего содержания Co в образцах показаны на рис. 1, г. Согласно этим результатам и в соответствии с фа-

ТАБЛИЦА 1

Содержание кобальта согласно данным ИСП-ОЭС и РСА, параметр решетки ГЦК-фазы синтезированных образцов CoPt и CoPd

Параметр	Система											
	CoPt						CoPd					
$C_{Co}$ , задаваемая при синтезе, мол. %	5*	10	10*	14*	19*	19	24	48	70	48	70	
$C_{Co}$ , согласно ИСП-ОЭС, мол. %	6	11	14	21	20	26	31	62	77	45	69	
Параметр решетки ГЦК-фазы, Å	3.902 ± 0.002	3.898 ± 0.001	3.898 ± 0.001	3.869 ± 0.002	3.895 ± 0.001	3.876 ± 0.001	3.870 ± 0.002	3.874 ± 0.002	3.869 ± 0.005	3.884 ± 0.002	3.880 ± 0.006	
$C_{Co}$ в ГЦК-фазе, мол. %	7.4	8.6	8.9	18.2	17.8	15.9	17.9	16.5	18.2	2.4	4.0	

Примечание. ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; РСА – рентгеноструктурный анализ; ГЦК-фаза – фаза с гранецентрированной кубической решеткой;  $C_{Co}$  – содержание кобальта.

\* Образцы, полученные во второй серии синтеза.

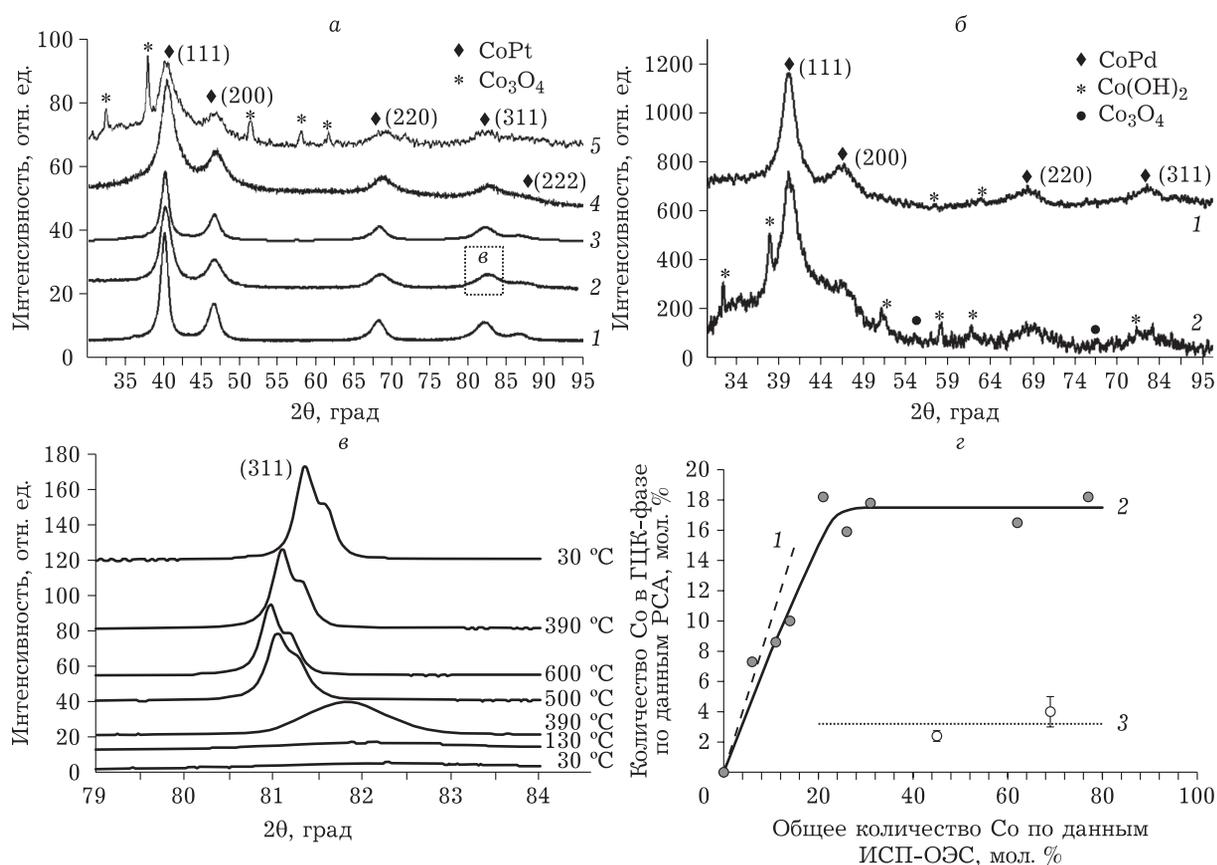


Рис. 1. Рентгенограммы образцов систем: а – CoPt ( $\text{Co}_6\text{Pt}_{94}$  (1);  $\text{Co}_{14}\text{Pt}_{86}$  (2);  $\text{Co}_{21}\text{Pt}_{79}$  (3);  $\text{Co}_{62}\text{Pt}_{38}$  (4);  $\text{Co}_{77}\text{Pt}_{23}$  (5)); б – CoPd ( $\text{Co}_{45}\text{Pd}_{55}$  (1);  $\text{Co}_{69}\text{Pd}_{31}$  (2)); в – трансформация рефлекса (311)  $\text{Co}_{14}\text{Pt}_{86}$  при изменении температуры в цикле нагревания-охлаждения; г – гипотетическая (1) и наблюдаемые экспериментально зависимости содержания Co в ГЦК-фазе от его общего содержания в образце для систем CoPt (2) и CoPd (3).

зовыми диаграммами систем CoPt и CoPd [1], дифракционно регистрируемыми фазами (ДРФ) являются “богатые” благородными металлами твердые растворы, с верхним (при синтезе) пределом растворимости (ПР) Co в Pt  $17.4 \pm 0.9$  %. Существование ПР Co также и в Pd (в области около 3 %) следует из характера расположения отвечающих этой системе экспериментальных точек (см. рис. 1, г), однако в связи с низким ПР подробное рассмотрение монофазной ГЦК-области в системе CoPd затруднительно. При высоких содержаниях Co на рентгенограммах определяются дифракционные пики  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и, вероятно, нестехиометрической шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; образцы, содержащие Co ниже указанного предела, являются практически “рентгенодифракционно чистыми” (свободными от оксидно-гидроксидных примесей).

Оцененные по уширениям дифракционных рефлексов размеры областей когерентного рассеяния для систем CoPt и CoPd близки и составляют 5–9 нм.

### Морфология частиц в системах CoPt, CoPd

Типичные ПЭМ-микрофотографии образцов, а также распределение наблюдаемых методом ПЭМ ВР нанокристаллов по размерам представлены на рис. 2. Выделяются отдельные нанокристаллы, составленные из них агрегаты, а также агломераты субмикронных размеров. На ПЭМ-изображениях всех образцов при соответствующем разрешении наблюдаются области (поля) в виде параллельных полос, которые естественно отнести к атомным рядам (см. рис. 2, б, г). Доминирующими являются расстояния между атомными рядами (РМАР) 2.4–2.5 Å для обеих рассматриваемых систем. Анализ структуры ГЦК-типа показывает, что наиболее плотными (расположенными близко) атомными рядами являются [100] и [110] в плоскостях (0kl) и (hhl) соответственно. Для рядов первого типа  $[100]/(0kl)$   $\text{РМАР} = \text{ПКР}(Q/16)^{0.5}$ , для второго типа  $[110]/(hhl)$   $\text{РМАР} = \text{ПКР}(Q/8)^{0.5}$ . Наименьшими РМАР являются расстояния:  $\text{ПКР}/2$  для случая  $[100]/(001)$ ;  $\text{ПКР}(3/8)^{0.5}$  для  $[101]/(111)$  и

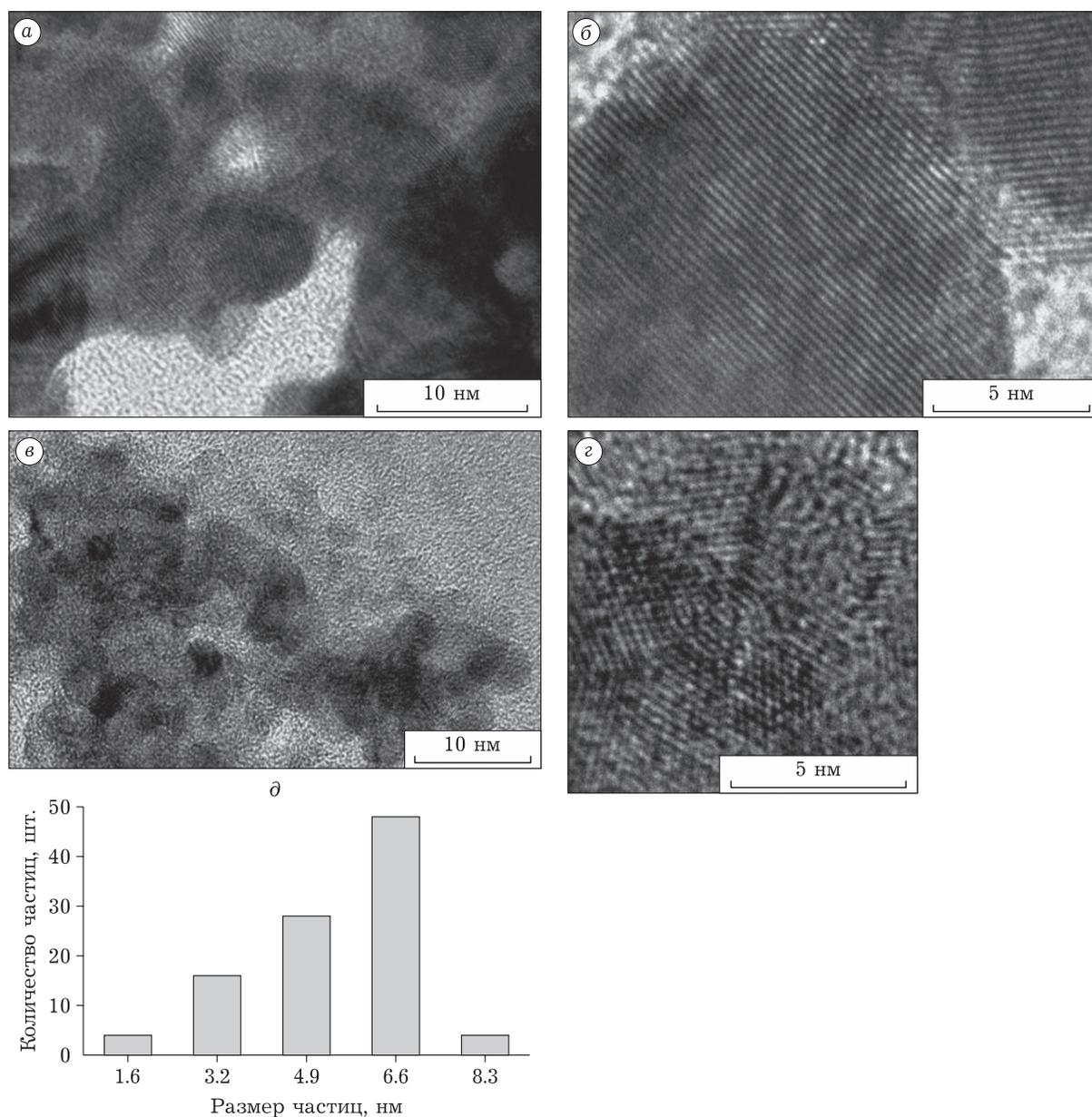


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии образцов Co<sub>26</sub>Pt<sub>74</sub> (а), Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub> (б), Co<sub>45</sub>Pd<sub>55</sub> (в, г) и распределение частиц по размерам для образца Co<sub>31</sub>Pt<sub>69</sub> (д).

ПКР(1/2)<sup>0.5</sup>, возможное как для [100]/(011), так и для [110]/(100). Для CoPt с ПКР = 3.873 Å наименьшие значения РМАР = 1.94, 2.37 и 2.74 Å соответственно. Наиболее часто встречающемуся на микрофотографиях РМАР в обеих системах соответствует тип [110]/(111). Таким образом, наиболее развитыми в нанокристаллах твердых растворов являются грани (111); это характеризует габитус нанокристаллов твердых растворов, который является общим для нанокристаллов рассматриваемых систем.

На массовых функциях распределения неоднородностей по размерам (МФРР) (рис. 3), по-

лученных обработкой кривых МУРР согласно [12–14, 16], достаточно четко выделяются три близкие для рассматриваемых систем размерные области: 1) 2–8 нм, структура которой определяется разложением МФРР на отдельные моды в приближении логарифмически нормального распределения; 2) 30–80 нм; 3) в субмикронном диапазоне (сотни нм).

Сопоставление результатов РФА (уширение рефлексов), ПЭМ ВР и МУРР показывает соответствие регистрируемых этими методами размеров фракции в области 3–8 нм и позволяет обоснованно отнести ее к отдельным кристал-

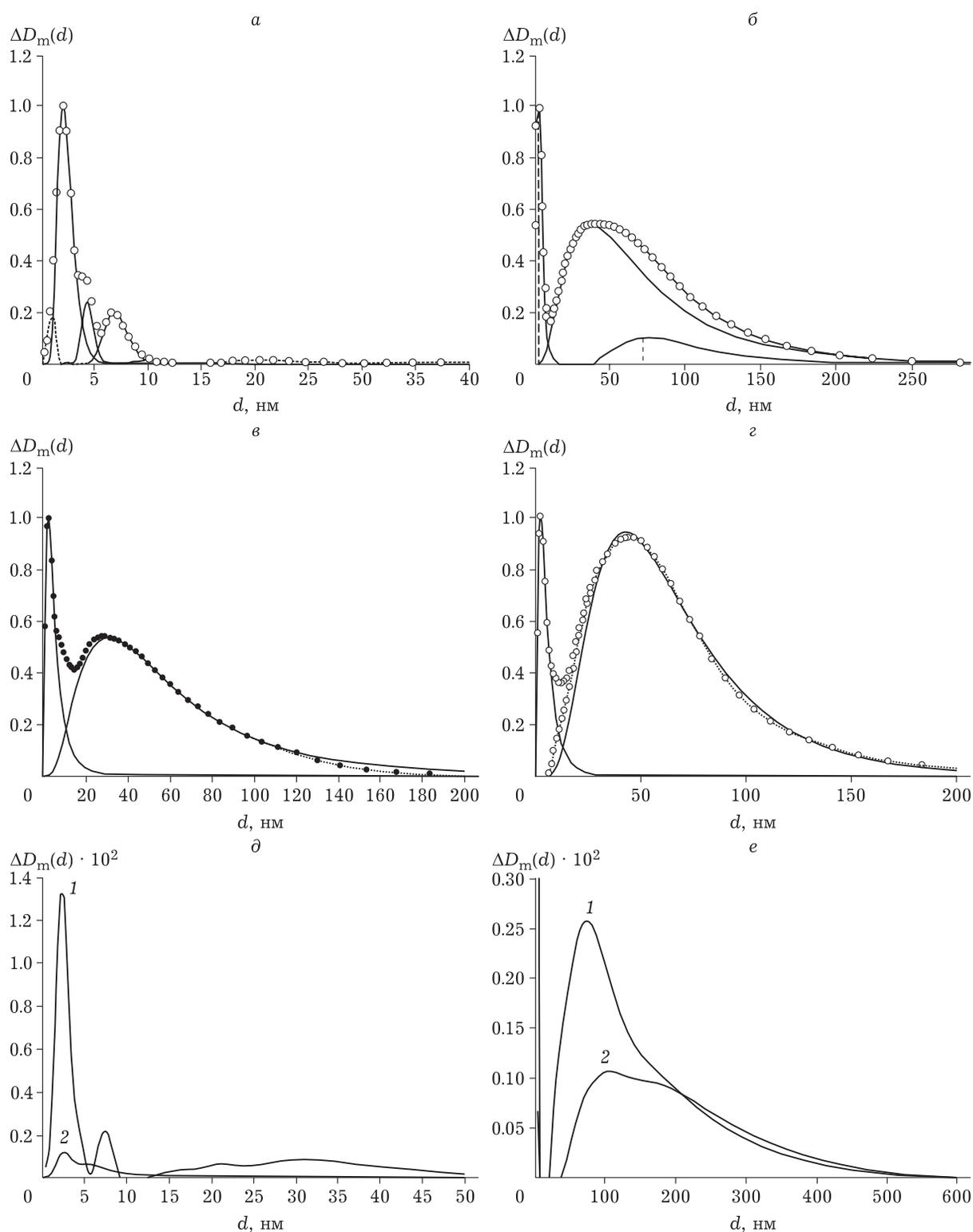


Рис. 3. (Начало).

лам ГЦК-фазы твердого раствора. Частицы меньших размеров могут быть отнесены к регистрируемым ПЭМ ВР и МУРР (см. рис. 2, а, в и рис. 3) слабокристаллизованным образованиям. Кристаллы твердого раствора образуют агрега-

ты размерами десятки нанометров, которые, в свою очередь, составляют агломераты субмикронных размеров. Нагревание образцов приводит к качественно подобным для обеих рассматриваемых систем эффектам (см. рис. 3, д, е): слиянию

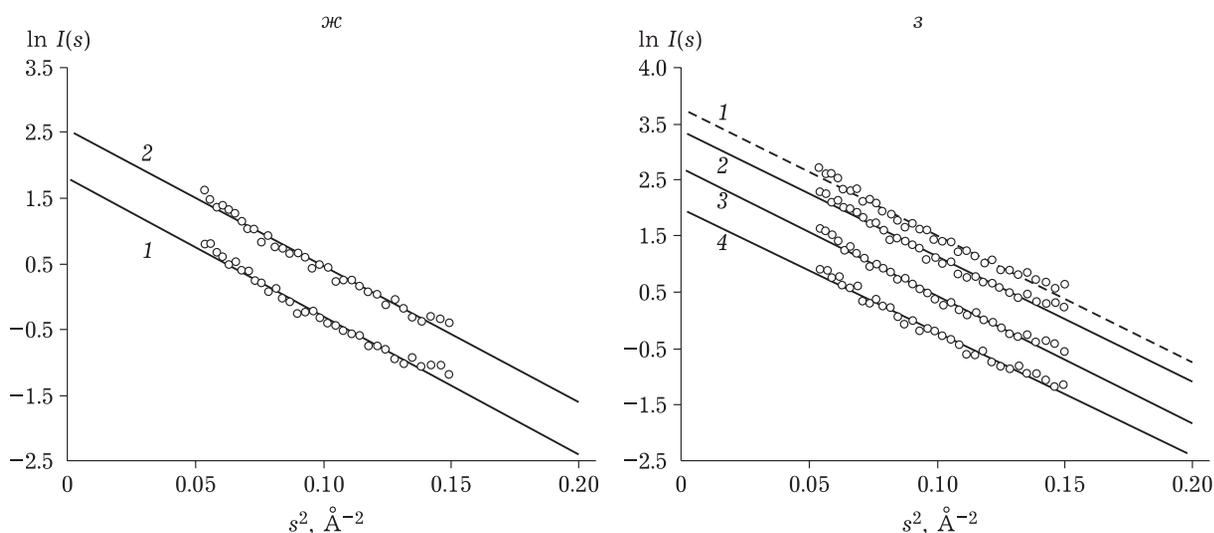


Рис. 3. (Окончание). Выполненное на основании полученных спектров МУРР разложение массовых функций распределения неоднородностей на логарифмически нормальные моды для образца  $\text{Co}_{19}\text{Pt}_{81}$  в наноразмерной (а) и субмикронной областях (б) и для образцов  $\text{Co}_{45}\text{Pd}_{55}$  (в),  $\text{Co}_{69}\text{Pt}_{31}$  (г); массовые функции распределения неоднородностей по размерам для образца  $\text{Co}_{20}\text{Pt}_{80}$  (исходный образец (1), прогретый до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (2)) в наноразмерной (д) и субмикронной областях (е); спрямление данных МУРР в координатах Гинье: ж – для образцов  $\text{Co}_{69}\text{Pd}_{31}$  (1) и  $\text{Co}_{45}\text{Pd}_{55}$  (2); з –  $\text{Co}_{26}\text{Pt}_{74}$  (1),  $\text{Co}_{31}\text{Pt}_{69}$  (2),  $\text{Co}_{62}\text{Pt}_{38}$  (3),  $\text{Co}_{77}\text{Pt}_{23}$  (4).

отдельных нанокристаллов, а также соединению малых агрегатов из нанокристаллов в более крупные, а последних, в свою очередь, – в агломераты, что выражается в существенном уменьшении интенсивности рассеяния первых, заметном возрастании на кривых МФРР интенсивностей максимумов, отвечающих крупным агрегатам, и формировании широких максимумов, соответствующих агломератам. Эти изменения выражены слабо в области ниже  $130\text{ }^\circ\text{C}$  и в полной мере проявляются в области  $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Анализ ПЭМ-изображений и данные рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о сложном строении нанокристаллов твердых растворов. Во-первых, рассмотрение массива полученных изображений показывает структурную блочность нанокристаллов (см. рис. 2, б, г). Существование структурных блоков в нанокристаллах FePt, близких по свойствам к рассматриваемым системам, наблюдалось ранее [19–21], что является общим для нанокристаллов группы FePt, CoPt, FePd, CoPd. Последнее немаловажно, так как наноблочность магнитных биметаллов заметно влияет на их характеристики [19].

Помимо этой структурной особенности, результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) свидетельствуют о неравномерности (радиальной) составов нанокристаллов твердых растворов и о переменности составов самих нанокристаллов.

При разложении регистрируемых слабосимметричных дифракционных рефлексов (ти-

пичный пример на рис. 4) выделяются сравнительно слабые максимумы, сдвинутые относительно основного в сторону меньших углов  $2\theta$ , интенсивность которых с возрастанием температуры уменьшается ниже предела обнаружения при  $T \approx 390\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом рефлекс “платиновой” фракции становится дифракционно ненаблюдаемым при размерах частиц  $\approx 2\text{ нм}$ . Изложенное свидетельствует о переменности состава нанокристаллов твердого раствора CoPt, гомогенизация которого при нагревании не влияет на положения рефлексов ввиду установления их по центрам тяжести и вероятном присутствии в образцах Pt-наночастиц. В связи с отмеченным выше низким ПР Co в Pd наблюдать аналогичные эффекты в этой системе затруднительно.

Вероятной причиной непостоянства составов нанокристаллов твердых растворов является специфика их формирования при восстановлении из смесей растворов прекурсоров в условиях больших различий Eh последних (согласно [22], стандартные  $E_0(\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}^0) = 0.76\text{ В}$ ,  $E_0(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0) = 0.64\text{ В}$ ,  $E_0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0) = -0.28\text{ В}$ ). Она заключается в опережающем восстановлении благородных металлов (Pt или Pd), существенном уменьшении работы выхода электрона при формировании из восстановленных атомов Pt или Pd зародышей (кластеров) до размеров, при которых значения работы выхода электронов становятся постоянными [23, 24]. Этот эффект из-

вестен и использован в научной фотографии при обсуждении формирования центров скрытого изображения (Ag-кластеров) и вуалирования изображения [25].

Реализация данного эффекта в нашем случае приводит к: 1) сокращению различий Eh сорбированных на поверхности платины или палладия кластеров, восстанавливаемых анионами  $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ , и прекурсоров Co; 2) образованию на поверхности в результате их совместного восстановления твердых растворов, “богатых” благородными металлами. Согласно модели, формируются частицы типа “ядро (кластер благородного металла) – оболочка (твердый раствор)”. Переменность состава последних (в процессе синтеза) может быть связана с образованием нанокристаллов в результате совместного восстановления  $[PtCl_6]^{2-}$  и  $Co^{2+}$  на поверхности Pt-ядер. Эти нанокристаллы соединяются между собой, укрупняются до определенного размера и постоянного значения работы выхода электронов, которая и зависит от размера образующихся нанокристаллов. В этих условиях формируются твердые растворы, в которых содержание Co снижается при уменьшении размеров ядра из благородного металла (Pt, Pd) ввиду симбатного с этим возрастания работы выхода электрона из кластера.

Данная модель будет проверена в последующих экспериментах по трансформации рентгеновских фотоэлектронных спектров в процессе Ag-травления образцов.

#### Фазовые трансформации при повышении температуры

При ступенчатом нагреве образцов CoPt наблюдаются изменения ПКР, причем более отчетливо они видны на дальних рефлексах (типичный пример представлен на рис. 1, в). С учетом специально установленного коэффициента термического расширения ГЦК-решетки “богатых” платиной твердых растворов определены происходящие при нагревании изменения состава твердого раствора. Приведенная в [18] и уточненная дополнительным учетом поправок на смещение образцов при нагревании с оси гониометра температурная зависимость состава ДРФ (твердых растворов ГЦК-типа) системы CoPt представлена на рис. 5, а. В работе [18], где впервые описан данный эффект, было отмечено, что наиболее вероятной его причиной является фазовая трансформация и формирование в сплаве CoPt двухфазной области, которая со-

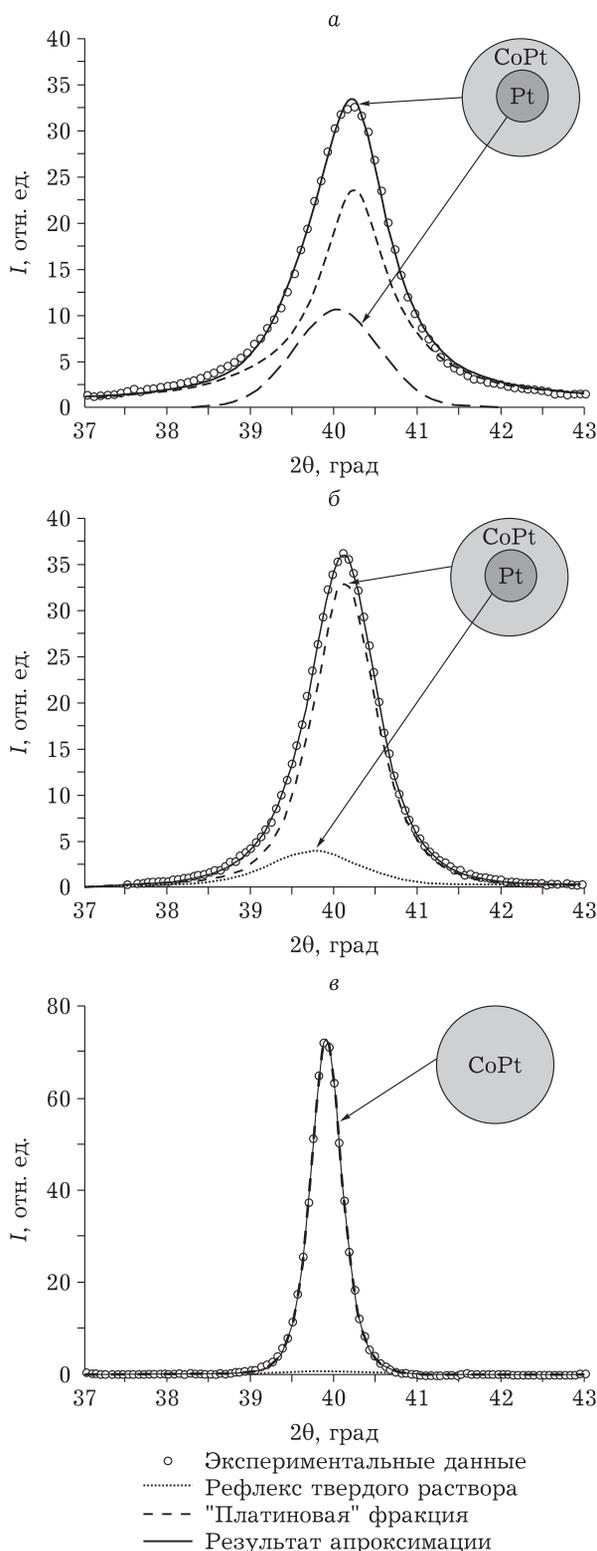


Рис. 4. Разложение рефлекса (111) образца  $Co_6Pt_{94}$  на две функции Пирсон VII при 30 (а), 130 (б) и 390 °C (в).

стоит из ДРФ – “богатого” платиной твердого растворов ГЦК-типа, и дифракционно нерегистрируемой фазы II (ДНФ II) – вероятно, обогащенного кобальтом твердого раствора ГЦК-

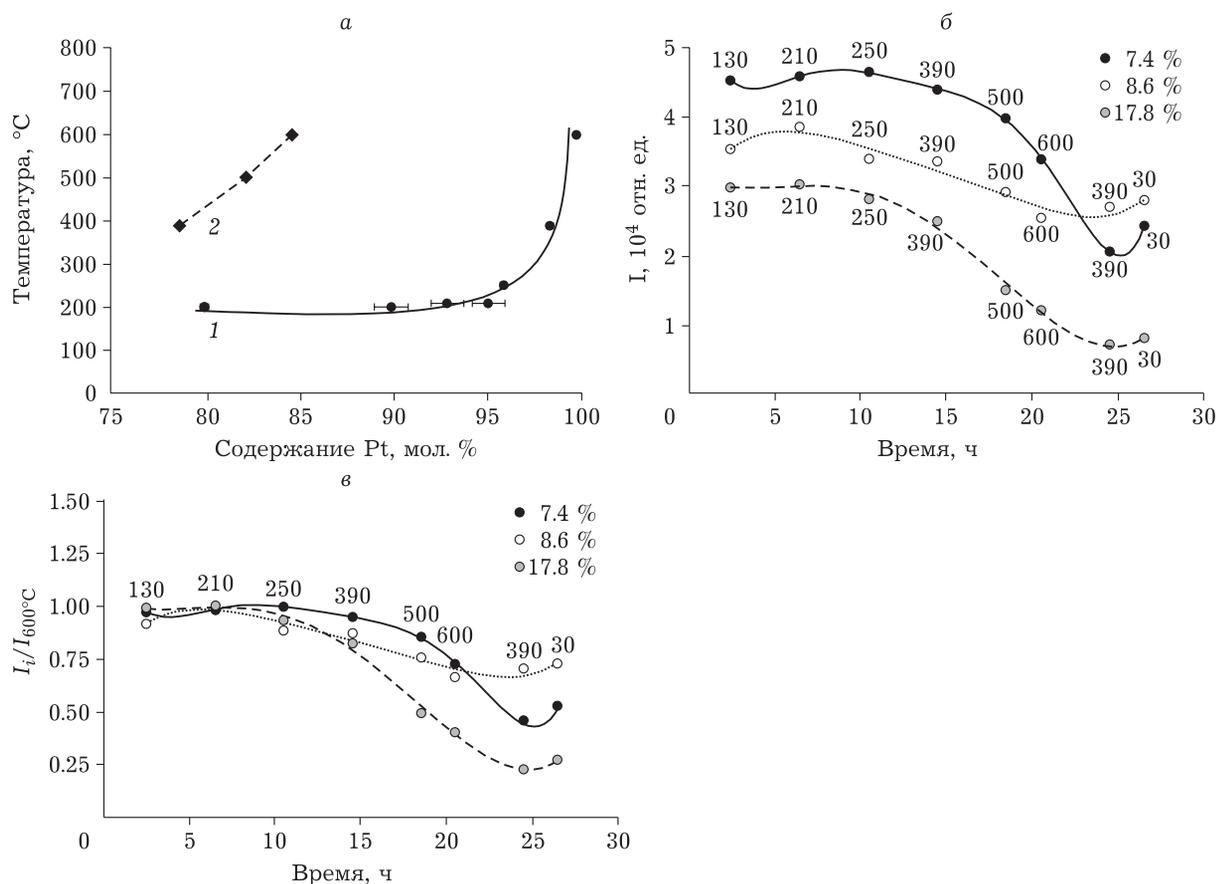


Рис. 5. Полученная температурная зависимость (а) состава твердого раствора ГЦК-типа в системе CoPt (1) и оцененная на основании результатов (б) и (в) и в приближении выполнения правила рычага температурная зависимость состава ДНФ (2). Температурно-временная зависимость интегральной интенсивности рефлекса (111) системы CoPt в цикле нагревания-охлаждения 130 → 600 → 30 °С (исходное содержание Co (%) в ГЦК-фазе указано на врезках) в абсолютных (б) и относительных единицах (в).  $I_i$  – интегральная интенсивность дифракционных рефлексов,  $I_i/I_{600^\circ\text{C}}$  – отношение интегральных интенсивностей при текущей температуре и при 600 °С.

типа либо интерметаллидов  $\text{Pt}_3\text{Co}$ . Там же предложена модель фазовой трансформации, основанная на представлении о формировании кластеров ДНФ II на поверхности (или вблизи) нанокристаллов ДРФ в результате переноса к ней компонентов из внутренних (глубинных) нанобластей нанокристаллов ДРФ, т. е. на расстояние 2–4 нм (согласно установленным размерам нанокристаллов), что при известных коэффициентах диффузии и самодиффузии Co и Pt делает процесс возможным в наших условиях (температура, время). Неочевидность наблюдаемого эффекта и предложенной модели – протекающая с высокими скоростями при невысоких температурах в наноразмерных кристаллах фазовая трансформация – потребовали получения подтверждающих данных.

С учетом невозможности наблюдения методами рентгеновской дифракции “второго продукта” трансформации твердых растворов

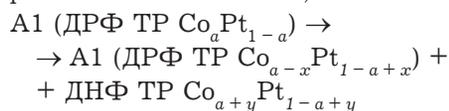
ГЦК-типа (ДНФ II) был проведен анализ температурных зависимостей интегральных интенсивностей ( $I_i$ ) дифракционных рефлексов ДРФ твердых растворов ГЦК-типа различного состава и отношений  $I_i/I_{600^\circ\text{C}}$  (интегральных интенсивностей при текущей температуре и при 600 °С – температуре формирования практически “чистой” Pt-фазы). При допущении того, что в температурной области 130–390 °С система CoPt является равновесной (см. рис. 4), значения  $I_i$  и  $I_i/I_{600^\circ\text{C}}$  для образцов с фиксированным содержанием Co с увеличением температуры должны уменьшаться. В ряду же составов с уменьшением содержания Co граница области заметного снижения этих величин должна сдвигаться в область высоких температур, а общий эффект уменьшения этих значений будет выражен менее заметно. При этом в соответствии с положением температурной границы фазовых трансформаций (см. рис. 5, а) эффек-

ты должны быть практически не выражены до  $\approx 250$  °С, где и ПКР изменяется только в связи с термическим расширением.

Эти ожидаемые эффекты качественно наблюдаются экспериментально (см. рис. 5, б, в), подтверждая, таким образом, что при температуре  $\approx 390$  °С в CoPt происходит формирование двухфазной области.

В дополнение к полученным ранее результатам дериватографического анализа и масс-спектрометрии [18] были выполнены РФА и РСА *in situ* практически всей серии синтезированных образцов CoPt и подтвержден вывод о том, что в рассматриваемой области составов, “богатых” Pt, не происходит ни окисления образцов сорбированным O<sub>2</sub>, ни термораспада продуктов оксид-гидроксидных примесей как альтернативных фазовым трансформациям вариантов объяснения обсуждаемых эффектов.

Изложенные выше результаты являются основой предлагаемой модели низкотемпературной фазовой трансформации в наноструктурированной системе CoPt, “богатой” Pt:



где ДРФ ТР и ДНФ ТР – дифракционно регистрируемая и дифракционно нерегистрируемая фазы твердого раствора соответственно.

В связи с невозможностью наблюдения ДНФ и неравновесным состояниям систем в области  $\approx 390$  °С, построить фрагмент диаграммы фазовых состояний системы CoPt на основе полученных результатов можно лишь в первом приближении (см. рис. 5, а) для области (участка) 400–600 °С и в предположении, что после гомогенизации составов нанокристаллов твердых растворов система является практически равновесной. Представленный фрагмент диаграммы требует дальнейших уточнений.

#### Дифракционно нерегистрируемые фазы

Установление ПР Co в платине и палладии (при синтезе) свидетельствует о присутствии в составах с  $C_{Co} > ПР$ , наряду с ДРФ (твердых растворов ГЦК-типа), также и фазы (фаз) ДНФ I, обогащенной Co, а преобразование в системе CoPt при нагревании ДРФ с составами  $C_{Co} < ПР$  – о формировании ДНФ II в связи с осуществлением фазовой трансформации; дифракционно нерегистрируемой является также платина, которая представляет собой внутреннюю часть (ядро) в нанокристаллической ДРФ.

Сравнительно более доступными для наблюдений являются частицы ДНФ I. О присутствии в образцах CoPt и CoPd особо мелких частиц с размерами на пределе пространственного разрешения метода МУРР свидетельствует наличие медленно спадающего фона при рассеянии на предельно больших углах (см. рис. 3, ж, з). Возможность оценки размеров частицы ДНФ в приближении Гинье [13] вытекает из выполнения линейных зависимостей в координатах  $\ln I(s) - s^2$ . Для случая сферических частиц эти оценки дают близкую для обеих рассматриваемых систем величину ( $\approx 20$  Å). Соответствующая этим размерам фракция частиц выделяется также и на кривых МФРР для некоторых образцов в виде относительно слабых максимумов (см. рис. 3, а, в).

На изображениях ПЭМ ВР образцов с  $C_{Co} > ПР$ , наряду с охарактеризованными выше нанокристаллами твердых растворов ГЦК-типа и их агрегатами, фиксируются сфероподобные частицы с размерами в области 1–2 нм, а также бесформенные образования (на пределе разрешения ПЭМ), которые не имеют свидетельствующей о их окристаллизованности полосчатой структуры (см. рис. 2, в). Эти образования мы относим к частицам ДНФ I.

Невозможность их наблюдения (как и ДНФ II) связана со сверхмалыми размерами и вытекающим из этого высоким уширением дифракционных пиков, затрудняющим их визуализацию на фоне близких по положению рефлексов ДРФ, либо с формированием практически аморфных наноструктур, а также с меньшей эффективностью рассеяния ими рентгеновского излучения ввиду уменьшения содержания Pt.

Наблюдение частиц ДНФ II дополнительно затруднено тем, что, судя по результатам ПЭМ ВР, они формируются при фазовой трансформации в виде наночастиц, плотно примыкающих к поверхности нанокристаллов твердых растворов либо “поглощенных” поверхностными слоями этих нанокристаллов. В дальнейшем планируются эксперименты по их изучению методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с ионным травлением поверхности образцов и дифрактометрии на синхротронном излучении.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение фазовых составов, структуры и состава фаз, а также морфологии частиц CoPt

и CoPd в области, “богатой” благородными металлами, позволило установить:

- формирование при синтезе биметаллов единственной ДРФ, состоящей из “богатых” Pt и Pd твердых растворов ГЦК-типа, существование в синтезированных системах ПР кобальта в Pt и Pd ( $17.4 \pm 0.9\%$  и около  $3\%$  соответственно), структурную блочность нанокристаллов твердых растворов, неоднородность по составу нанокристаллов твердых растворов CoPt и непостоянство состава индивидуальных нанокристаллов. Предложена объясняющая это модель формирования нанокристаллов при восстановлении из смесей растворов прекурсоров с высокой разностью Eh;

- формирование при синтезе биметаллов в условиях  $C_{Co^{2+}} > ПР$ , а также при нагревании систем  $C_{Co} < ПР$ , наряду с ДРФ, еще и ДНФ, наличие которых в виде мельчайших нанокристаллов (1–2 нм) и рентгеноаморфных частиц зафиксировано методами ПЭМ ВР и МУРР;

- протекание в области  $\approx 250\text{ }^\circ\text{C}$  в системе CoPt фазовой трансформации с образованием двухфазной области, состоящей из ДРФ нанокристаллов твердого раствора, обогащенных Pt, и ДНФ, обогащенной Co, которая, вероятно, представляет собой твердый раствор или интерметаллид  $Pt_3Co$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН. (проект № 121031500211-9) с использованием оборудования Центра коллективно-пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

Д. М. Руссаков благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ (проект № FZSR-2020-0007).

Авторы выражают благодарность Р. П. Колмыкову за проведение элементного анализа наноструктурированных порошков методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, Л. М. Хицовой за проведение дериватографического анализа и масс-спектрометрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Okamoto H. Phase Diagrams for Binary Alloys. ASM International, 2000. P. 307–356.
- Kaya D., Adanur I., Akyol M., Karadag F., Ekicibil A. Synthesis of monodisperse CoPt nanoparticles: Structural and magnetic properties // *J. Mol. Struct.* 2021. Vol. 1224. Art. 128999.
- Dalavi S. B., Panda R. N. Observation of high coercive fields in chemically synthesized coated Fe-Pt nanostructures // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. Vol. 428. P. 306–312.
- Alsaad A. M., Ahmad A. A., Qattous H. A. Structural, electronic and magnetic properties of  $M_xPt_{1-x}$ , (M = Co, Ni and V) binary alloys // *Heliyon*. 2019. Vol. 5, No. 9. Art. e02433.
- Andreazza P., Pierron-Bohnes V., Tournus F., Andreazza-Vignolle C., Dupuis V. Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys: From thin films to supported clusters // *Surf. Sci. Rep.* 2015. Vol. 70, No. 2. P. 188–258.
- Demortiere A., Petit C. First synthesis by liquid-liquid phase transfer of magnetic  $Co_xPt_{100-x}$  nanoalloys // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, No. 16. P. 8575–8584.
- Кверлис Л. И., Попел Е. П., Жарков С. М. Диссипативные структуры в нанокристаллических пленках Co-Pd // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2003. № 10. С. 46–52.
- Pugachev V. M., Zakharov Yu. 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. Art. 012036.
- Sun Z., Zhao D., Wang X., Yan M., Chang L., Wang Q., Pei W. Improving the ordering and coercivity of  $L1_0$ -FePt nanoparticles by introducing PtAg metastable phase // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 870. Art. 159384.
- Wen Z., Wang Y., Wang C. Redetermination of the Fe-Pt phase diagram by using diffusion couple technique combined with key alloys // *Int. J. Mater. Res.* 2022. Vol. 113, No. 5. P. 428–439.
- Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Korchuganova K. A., Ponomarchuk Yu. V., Larichev T. 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 // *J. Struct. Chem.* 2020. Vol. 61. P. 994–1000.
- Whyte T. E., Kirklín R. W., Gould R. W., Heinemann H. Small angle X-ray scattering investigation of platinum metal dispersions on alumina catalysts // *J. Catal.* 1972. Vol. 25. P. 407–414.
- Guinier A., Fournet G. Small Angle Scattering of X-Rays. New York: Wiley, 1955. P. 126–160.
- Jellinek M. H., Solomon E., Fankuchen J. Measurement and analysis of small-angle X-ray scattering // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1946. Vol. 18. P. 172–175.
- Dodonov V. G. The improved method of particle size distribution analysis from the small-angle X-ray scattering data // *Z. Kristallogr. Suppl. Issue*. 1991. No. 4. P. 102.
- Dodonov V. G., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Vasiljeva O. V. Determination of the surface structure peculiarities of nanoscale metal particles *via* small-angle X-ray scattering // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2016. Vol. 7, No. 5. P. 804–814.
- Zakharov N. S., Popova A. N., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Russakov D. M. Transmission electron microscopy: Study of the bimetallic nanoparticle features // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. Vol. 16, No. 4. P. 780–786.
- Zakharov N. S., Tikhonova I. N., Zakharov Yu. A., Popova A. N., Pugachev V. M., Russakov D. M. Study of the Pt-rich nanostructured FePt and CoPt alloys: Oddities of phase composition // *Lett. Mater.* 2022. Vol. 12, No. 4s. P. 480–485.
- Liu X., Wang H., Zuo S., Zhang T., Dong Y., Li D., Jiang C. Dispersible and manipulable magnetic  $L1_0$ -FePt nanoparticles // *Nanoscale*. 2020. Vol. 12, No. 14. P. 7843–7848.
- Dmitrieva O., Rellinghaus B., Kästner J., Dumpich G. Quantitative structure analysis of  $L1_0$ -ordered FePt nano-

- particles by HRTEM // *J. Cryst. Growth*. 2007. Vol. 303, No. 2. P. 645–650.
- 21 Dai Z. R., Sun S., Wang Z. L. Phase transformation, coalescence, and twinning of monodisperse FePt nanocrystals // *Nano Lett.* 2001. Vol. 1, No. 8. P. 443–447.
- 22 Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 248 с.
- 23 Sahyun M. R. V. Towards a quantum chemical model of the photographic process // *Photogr. Sci. Eng.* 1978. Vol. 22, No. 6. P. 317–321.
- 24 Шапиро Б. И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 263 с.
- 25 Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса / под ред. А. Л. Картужанского. Л.: Химия, 1980. 672 с.