

УДК 544.015.5, 548.314.5

DOI: 10.15372/KhUR2024528

EDN: YUTXWY

Синтез и исследование некоторых физико-химических свойств наноструктурированной системы Co–Pt

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

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)**E-mail: 2metil4@gmail.com*

(Поступила 20.11.2023; после доработки 01.12.2023)

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (в том числе дифракции электронов (ДЭ)), термогравиметрии, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и элементного анализа образцов изучены фазовые составы и морфология частиц наноструктурированной системы Co–Pt (впервые – в области, богатой Pt), полученной методом восстановления водных растворов прекурсоров гидразин гидратом. Методом РФА установлено, что при содержании Co в синтезированных образцах примерно до 60 ат. % определяется единственная фаза – гранецентрированная кубическая фаза (ГЦК-фаза) твердого раствора Co в Pt, верхний предел растворимости которой составляет 18 ± 1 ат. %. При содержании Co в твердом растворе выше его предела растворимости при синтезе, наряду с ГЦК-фазой твердого раствора, образуется также фаза (фазы), не регистрируемая дифракционными методами. Наличие таких фаз подтверждено методом МУРР, причем их металлическая, а не оксидно-гидроксидная природа подтверждается результатами РФА, ДЭ и термического анализа.

Ключевые слова: наноструктурированная система Co–Pt, дифракционно-нерегистрируемая фаза, РФА, МУРР, наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

Для технологического развития микро- и наноэлектроники, магнитной электроники необходимо создание материалов со все более высокими значениями магнитных характеристик. К числу наиболее перспективных относятся биметаллические наноструктурированные системы Fe–Pt, Co–Pt, Fe–Pd и Co–Pd. В работах [1–6] показана уникальность расчетных (прогнозируемых) магнитных параметров интерметаллидов FePt, CoPt, FePd, CoPd, которых можно достичь при термообработке перечисленных биметаллических наносплавов, обладающих высокоупорядоченной структурой $L1_0$, вблизи эквивалентных составов.

Их магнитные (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения) и магнитно-оптические свойства являются рекордными для биметаллических сплавов. В связи с этим применение данных систем возможно в магнитных материалах микро- и наноэлектроники, в оптоэлектронике, а также при создании сред хранения и записи магнитной информации с высокой плотностью (до единиц Тб/дюйм²). Однако в настоящее время достичь столь высоких магнитных характеристик экспериментально не удастся. Наиболее вероятной причиной этого является недостаточная изученность фазовых составов и составов фаз исходных (синтезируемых) объектов, а также трансформаций при их нагревании, приво-

дящих к формированию целевых интерметаллидов со структурой $L1_0$.

Цель настоящей работы – изучение состава и фазовых особенностей наноструктурированного биметаллического сплава Co–Pt. Данная система выбрана потому, что ее фазовая диаграмма [7] охватывает практически все состояния, характерные для биметаллических систем, – ограниченные твердые растворы (ТР), интерметаллиды (ИМ) различных составов, двухфазные области.

Из известных способов получения биметаллических частиц (в частности, наноструктурированная система Co–Pt), основанных как на физических, так и на химических подходах, наиболее удобным и поэтому популярным является метод совместного восстановления водных растворов прекурсоров металлов. Его преимущество основано на относительной простоте и низкой энергоемкости, практическом отсутствии примесных (в том числе окисдно-гидроксидных) продуктов, а также возможности масштабирования.

Определение фазового состава и, как следствие, состава фаз в наноструктурированных биметаллических системах осложнено рядом факторов. Так, в работах [8–15] отмечаются несоответствия закладываемых при синтезе соотношений металлов как с установленными экспериментально фазовыми составами получаемых продуктов, так и с известными фазовыми диаграммами. Причиной этого могут быть как выявленные при изучении ряда наноструктурированных биметаллов несоответствия их фазовых составов фазовым диаграммам, что в свою очередь связывается с энергонасыщенностью низкоразмерных систем [8, 13], так и низкая рассеивающая способность вплоть до нерегистрируемости методом рентгеновской дифракции некоторых фаз [16]. В условиях совместного восстановления ионов металлов, сильно разнесенных по величинам окислительно-восстановительных потенциалов, возможно также формирование так называемой дифракционно-нерегистрируемой фазы (фаз) с большим содержанием неблагородного металла [15–19, 20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение наноструктурированной системы Co–Pt

Образцы наноструктурированной системы Co–Pt получали методом совместного восстановления смесей водных растворов прекурсоров

щелочным (NaOH) раствором гидразин гидрата. В качестве прекурсоров использовали водные растворы CoSO_4 и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (все реактивы имели квалификацию не ниже “ч. д. а.”). Синтез проводили в термостатированном при 90 °С химическом реакторе Zhongyi Kori Equipment SF-1L (Китай), в атмосфере аргона (квалификация “ос. ч.”), с предварительным барботированием растворов прекурсоров. Получаемые порошки промывали водой, изопропиловым спиртом и сушили в вакууме. Подробнее методика получения образцов представлена в работе [17] на примере синтеза родственной системы Fe–Pt. Были получены образцы с закладываемыми при синтезе соотношениями Co : Pt, равными 11 : 89, 26 : 74, 31 : 69, 62 : 38, 77 : 23 (здесь и далее по тексту содержания Co и Pt выражены в ат. %), что охватывает практически все фазовые области (т. е. твердые растворы, упорядоченные фазы интерметаллидов со структурами $L1_2$ и $L1_0$ и двухфазные области), соответствующие известной фазовой диаграмме системы Co–Pt [7].

Методы исследования

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы (РФА и РСА соответственно) были выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия) с использованием медного анода. Сбор данных и обработку получаемых рентгенограмм проводили с помощью пакета программ Diffraction.Suite. Eva V3.1 и LIPRAS.

Микрофотографии образов (в том числе их микродифракцию) регистрировали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония); особенности пробоподготовки высокомагнитных образцов описаны в [18].

Элементный анализ образцов выполнен методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ОЭС ИСП) на спектрометре iCAP 6500 DUO (США).

Функции массовых распределений частиц по размерам ($D_m(d)$) были получены методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на дифрактометре КРМ-1 (Россия) методом “на просвет”. Выделение размерных фракций частиц проведено в приближении их логарифмически нормального распределения; дополнительно оценка размеров наночастиц наиболее мелкодисперсной фракции выполнена в приближении Гинье методом касательных [19].

Термогравиметрический анализ (ТГ), совмещенный с микрокалориметрией (ДСК) и масс-

спектрометрическим анализом (МСА) состава газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании образцов, выполнен на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 409 PG Luxx (Германия) в атмосфере Ar (квалификация “ос. ч.”) с квадрупольной масс-спектрометрической приставкой QMS 403C Aeolos (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ указывает на незначительные отклонения закладываемых при синтезе соотношений Co : Pt от установленных составов образцов. На рентгенограммах всех рассмотренных образцов (рис. 1) в качестве единственной окристаллизованной металлической фазы фиксируется гранецентрированная кубическая фаза (ГЦК-фаза) твердого раствора (ТР) Co в Pt (далее ГЦК-фаза ТР Co–Pt). Содержание Co в ТР определяли из установленного нами соотношения [22]. Видно, что на рентгенограмме образцов с содержанием Co выше 62 ат. % (установлено методом ОЭС ИСП), помимо ГЦК-фазы ТР Co–Pt, фиксируются рефлексы оксидно-гидроксидной фазы. Результаты РФА представлены в табл. 1.

Из сопоставления данных элементного анализа образцов и результатов РФА следует, что при синтезе происходит формирование ТР Co–Pt с верхним (при синтезе) пределом растворимости Co 18 ± 1 ат. %. При содержании Co в прекурсорах и в целом в образцах выше установленного предела, помимо ТР ГЦК-типа, фикс-

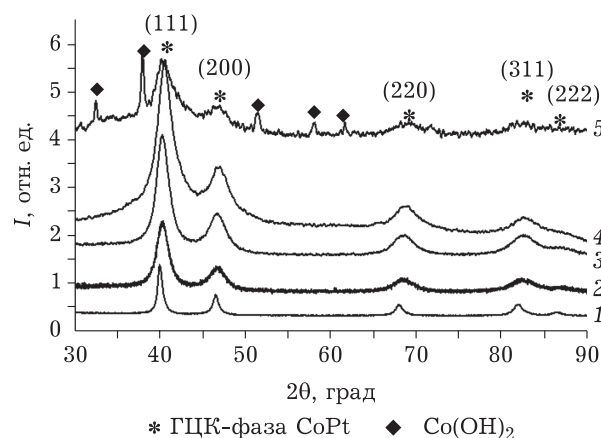


Рис. 1. Рентгенограммы наноструктурированных образцов Co–Pt. Соотношения при синтезе Co : Pt в ат. %, определяемые методом ОЭС ИСП, составляли 11 : 89 (1); 26 : 74 (2); 31 : 69 (3); 62 : 38 (4); 77 : 23 (5).

ТАБЛИЦА 1

Параметры кристаллических решеток, соотношения Co : Pt исследуемых образцов Co–Pt

Номер образца	Параметр решетки ГЦК-фазы твердого раствора, Å	Соотношение Co : Pt, ат. %	
		в ГЦК-фазе (по данным РФА)	Общее в образце (по данным ОЭС ИСП)
1	3.898 ± 0.001	9 : 91	11 : 89
2	3.876 ± 0.001	16 : 84	26 : 74
3	3.870 ± 0.002	18 : 82	31 : 69
4	3.874 ± 0.002	17 : 83	62 : 38
5	3.869 ± 0.005	18 : 82	77 : 23

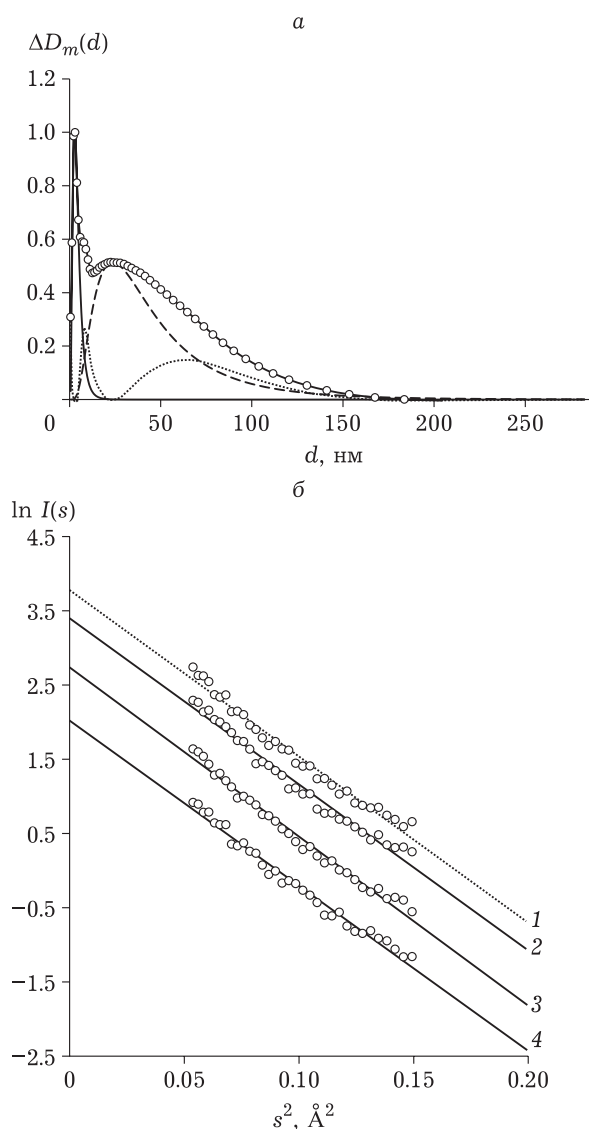


Рис. 2. Типичная массовая функция распределения частиц по размерам на примере образца Co–Pt (26 : 74) и ее разложение на логарифмически нормальные моды (а); фрагменты экспериментальных кривых МУРР для образцов Co–Pt в координатах Гинье (б). Соотношения Co : Pt составляли 26 : 74 (1); 31 : 69 (2); 62 : 38 (3); 77 : 23 (4). Здесь и на рис. 3, 4 указаны соотношения Co : Pt в ат. %, определенные методом ОЭС ИСП.

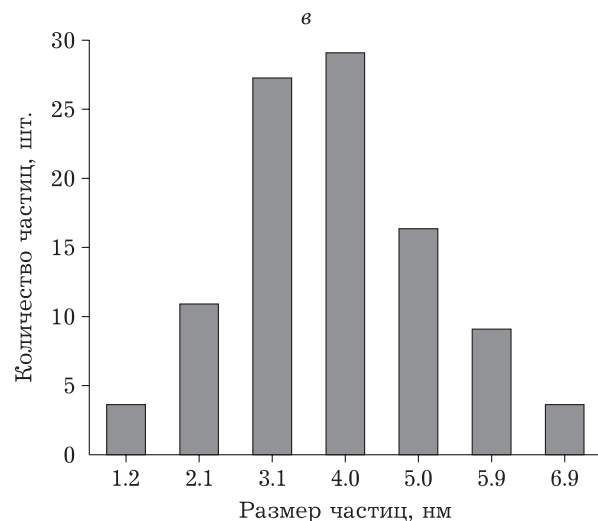
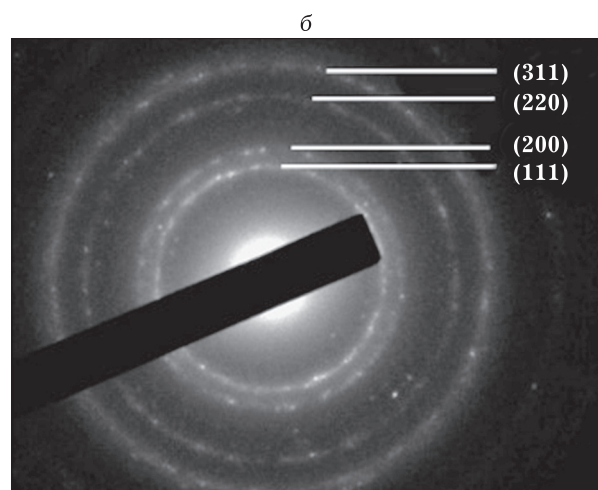
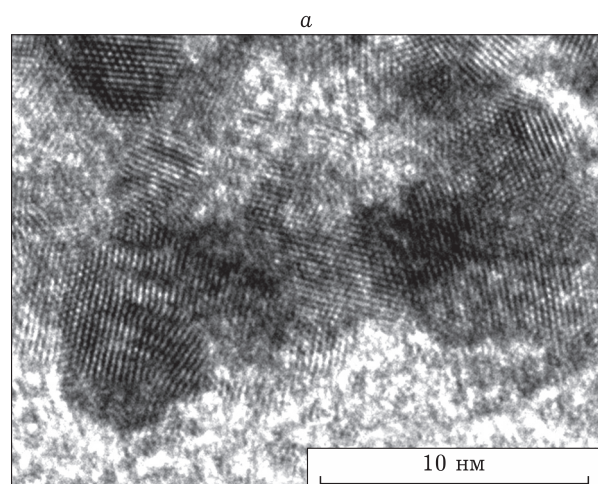


Рис. 3. ПЭМ-микротография (а), электроннограмма (б) и распределение частиц по размерам (в) для образца Co-Pt (26 : 74). Обозн. см. рис. 2.

сируемого методом РФА, происходит формирование описанной нами ранее в [18] дифракционно-нерегистрируемой фазы (фаз) с большим содержанием в ней (них) Со. Введенный тер-

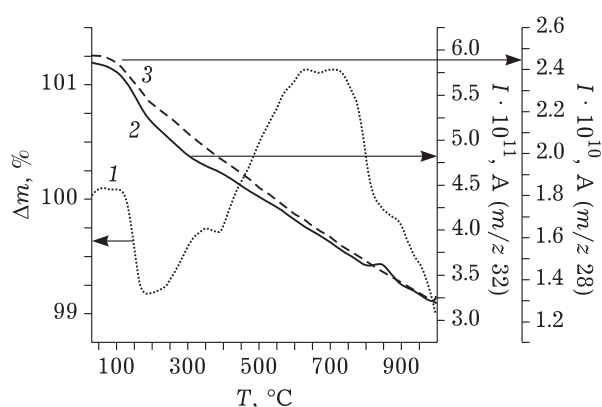


Рис. 4. ТГ-кривая (1) и масс-спектры N_2 (2) и O_2 (3) при прогреве образца Co-Pt (26 : 74). Обозн. см. рис. 2.

мин “дифракционно-нерегистрируемая фаза” по смыслу не является эквивалентным термину “рентгеноаморфная фаза”. Известно [23], что последняя проявляет себя в виде выраженного неоднородного по интенсивности дифракционного рассеяния, что фиксируется на рентгенограмме в виде фона, средняя интенсивность которого сравнима с интенсивностями рефлексов кристаллической фазы. В нашем случае при содержании Со менее 62 ат. % этого на рентгенограммах образцов не наблюдается (см. рис. 1).

Присутствие сверхдисперсной металлической фазы подтверждается результатами, полученными методом МУРР (рис. 2). На функциях распределения частиц по размерам наряду с основной фракцией (область 1–5 нм), наблюдаемой методом ПЭМ (рис. 3) и поэтому уверенно относимой к кристаллам ГЦК-фазы ТР Co-Pt, при нормально-логарифмическом разложении кривых фиксируется фракция частиц с размерами 1–2 нм (см. рис. 2, б). Оценка же наименьших размеров частиц в приближении Гинье дает значение около 2 нм.

На ПЭМ-изображениях для основной фракции частиц размерами 2–6 нм отчетливо фиксируются расстояния между атомными рядами, соответствующие рассчитанным из данных РСА расстояниям между атомными рядами [100] в плоскости (111), которые присущи ГЦК-фазе ТР Co-Pt с содержанием кобальта не более 10 ат. % (см. рис. 3). Параметры дифракционных колец согласно электроннограмме также соответствуют ГЦК-фазе ТР. Эти результаты подтверждают, что в образцах с концентрацией Со до 50 ат. % преобладает ГЦК-фаза ТР, а также отсутствуют оксидно-гидроксидные фазы.

Другим подтверждением отсутствия оксидно-гидроксидных фаз (как возможной альтернатив-

ной природе дифракционно-нерегистрируемой фазы) являются результаты ТГ-анализа образцов, совмещенного с МСА (рис. 4). Действительно, на ТГ- и МСА-кривых отсутствуют эффекты, свидетельствующие о термораспаде оксидно-гидроксидных фаз (отсутствие на масс-спектрах сигналов m/z 18 (H_2O) и 32 (O_2)), а также не наблюдается существенное уменьшение массы образцов в интервале температур 180–1000 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров щелочным раствором гидразин гидрата были получены образцы наноструктурированной системы Co–Pt в широком диапазоне составов. При содержании Co примерно до 60 ат. % методом РФА фиксируется единственная фаза (металлическая ЦГК-фаза ТР Co–Pt) с установленным верхним (при синтезе) пределом растворимости Co в Pt (18 ± 1 ат. %). Показано, что в случае содержания Co при синтезе выше установленного предела, помимо ЦГК-фазы ТР, происходит формирование дифракционно-нерегистрируемой фазы с относительно большим содержанием Co. Присутствие этой фазы, а также ее металлическая природа подтверждены методами РФА, МУРР, ПЭМ и ТГ, совмещенной с ДСК и МСА.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00356 <https://rscf.ru/project/23-13-00356/> (соглашение от 15.05.2023) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.

Авторы выражают благодарность Д. М. Руссакову за проведение анализа частиц методом просвечивающей электронной микроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Sun Z., Zhao D., Wang X., Yan M., Chang L., Wang Q., Pei W. Improving the ordering and coercivity of L_{10} -FePt nanoparticles by introducing PtAg metastable phase // *J. Alloys Compd.* 2021. Vol. 870. Art. 159384.
- 2 Wen Z., Wang Y., Wang C., Jiang M., Li H., Ren Y., Qin G. 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.
- 3 Jongjaihan C., Kaewrawang A. Micromagnetic simulation of L_{10} -FePt-based transition jitter of heat-assisted magnetic recording at ultrahigh areal density // *Micromachines.* 2022. Vol. 13, No. 10. Art. 1559.
- 4 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.
- 5 Wittig J. E., Bentley J., Allard L. F. *In situ* investigation of ordering phase transformations in FePt magnetic nanoparticles // *Ultramicroscopy.* 2017. Vol. 176. P. 218–232.
- 6 Alsaad A. M., Ahmad A. A., Qattous H. A. Structural, electronic and magnetic properties of $\text{M}_x\text{Pt}_{1-x}$, (M = Co, Ni and V) binary alloys // *Heliyon.* 2019. Vol. 5, No. 9. Art. e02433.
- 7 Okamoto H. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park, OH: ASM International, 2000. P. 307–356.
- 8 Chen X., Zhang S., Li C., Liu Z., Sun X. H., Cheng S., Zakharov D. N., Hwang S., Zhu Y., Fang J., Wang G., Zhou G. Composition-dependent ordering transformations in Pt–Fe nanoalloys // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2022. Vol. 119, No. 14. Art. e2117899119.
- 9 Liu Y., Jiang Y., Kadasala N., Zhang X., Mao C., Wang Y., Liu H., Liu Y., Yang J., Yan Y. Effects of Au content on the structure and magnetic properties of L_{10} -FePt nanoparticles synthesized by the sol–gel method // *J. Solid State Chem.* 2014. Vol. 215. P. 167–170.
- 10 Andreazza P., Pierron-Bohnes V., Tournus F., Andreazza-Vignolle C., Dupuis V. Structure and order in CoPt-type nanoalloys: From thin films to supported clusters // *Surf. Sci. Rep.* 2015. Vol. 70, No. 2. P. 188–258.
- 11 Zhao D., Wang X., Chang L., Pei W., Wu C., Wang F., Zhang L., Wang J., Wang Q. Synthesis of super-fine L_{10} -FePt nanoparticles with high ordering degree by two-step sintering under high magnetic field // *J. Mater. Sci. Technol.* 2021. Vol. 73. P. 178–185.
- 12 Shpetnyi I., Kovalenko A. S., Klimenkov M., Protsenko I. Yu., Chernov S. V., Nepijko S. A., Elmers H. J., Schönhense G. Characterization and magnetic properties of nanoparticles based on FePt solid solution with an oxide shell // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. Vol. 373. P. 231–235.
- 13 Varvaro G., Imperatori P., Laureti S., Cannas C., Ardu A., Plescia P., Capobianchi A. Synthesis of L_{10} alloy nanoparticles. Potential and versatility of the Pre-ordered Precursor Reduction strategy // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 846. Art. 156156.
- 14 Calvo F. Thermodynamics of nanoalloys // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, No. 42. P. 27922–27939.
- 15 Yu Y., Yang W., Sun X., Zhu W., Li X.-Z., Sellmyer D. J., Sun S. Monodisperse MPt (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoparticles prepared from a facile oleylamine reduction of metal salts // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, No. 5. P. 2778–2782.
- 16 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. Art. 012036.
- 17 Zakharov N. S., Popova A. N., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M. Synthesis of nanostructured FePt systems // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1749. Art. 012012.
- 18 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.
- 19 Nirschl H., Guo X. Characterisation of structured and functionalised particles by small-angle X-ray scattering (SAXS) // *Chem. Eng. Res. Des.* 2018. Vol. 136. P. 431–446.
- 20 Zakharov N. S., Popova A. N., Zakharov Yu. A., Pugachev V. M., Russakov D. M. Transmission electron microscopy for evaluating the structural parameters of nanoparticles // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1749. Art. 012011.

- 21 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. 4 (48). P. 480–485.
- 22 Захаров Ю. А., Тихонова И. Н., Пугачев В. М., Попова А. Н., Захаров Н. С., Додонов В. Г., Руссаков Д. М. Морфология частиц и фазовые составы наноструктурированных систем CoPt и CoPd в областях, “богатых” благородными металлами // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2023. Т. 31, № 5. С. 524–535.
- 23 X-ray Diffraction: Structure, Principles and Applications / K. Shih (Ed.). New York: Nova Science Publishers, 2013. 282 p.