

## ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2022 г. Н. С. Захаров<sup>1</sup>, А. Н. Попова<sup>1\*</sup>, Ю. А. Захаров<sup>1</sup>,  
В. М. Пугачёв<sup>1</sup>, Д. М. Руссаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии  
Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

\*E-mail: h991@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021;

после доработки 07.12.2021;

принята в печать 20.12.2021

В работе на примере структурированной на наноуровне системы Fe–Pt рассмотрен комплексный подход к исследованию морфологии частиц, структурных характеристик и состава фаз многокомпонентных наносистем, сочетающий метод электронной микроскопии и рентгенодифракционный анализ и позволяющий сопоставить информацию о свойствах отдельных наноразмерных кристаллов с результатами исследования их большого массива. Изучение особенностей фазовых составов и составов фаз, а также размеров кристаллов полученной в жидкофазных окислительно-восстановительных реакциях структурированной на наноуровне системы Fe–Pt показало сопоставимость (сходимость) данных микроскопии и рентгенофазового анализа. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлены наличие ультрадисперсной (размеры кристаллитов ~1.5 нм) дифракционно невидимой богатой железом фазы и признаки структурой блочности дифракционно фиксируемой фазы.

*Ключевые слова:* наночастицы, просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, система Fe–Pt, твердый раствор.

DOI: 10.31857/S0207401X22070172

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные (НР) и структурированные на наноуровне биметаллические системы (БС) подкласса (Fe, Co)–(Pt, Pd) обладают высокомагнитными характеристиками: рекордной для биметаллов коэрцитивностью в сочетании со сравнительно высокими значениями намагниченности насыщения и температуры Кюри [1, 2]. Вследствие этого они признаны весьма перспективными для применения в биомедицинских целях [3–5], для создания материалов со сверхплотной записью информации, сверхминиатюрных постоянных магнитов и т.д. [6]. Однако реализации этих возможностей препятствуют нерешенные задачи получения этих БС в виде наноразмерных кристаллов (НК) тетрагональной структуры  $L1_0$  с высокой степенью структурной упорядоченности [7] и узким распределением по размерам, при решении которых требуется развитие способов изучения морфологии, кристаллической структуры и составов фаз наночастиц на уровне отдельных НК.

Наибольшее распространение для получения подобной информации получили методы рентге-

нодифракционного анализа (РДА) [8–19], позволяющие определять фазовый состав и выполнять структурный анализ вещества, а также оценивать размер получаемых частиц. Однако в этом случае наблюдается интегральная картина дифракции от большого массива НК, тогда как исследование отдельных (индивидуальных) наночастиц крайне затруднено. Определение же фазовых составов, тем более составов фаз наночастиц, осложнено тем, что рентгенограммы представлены широкими рефлексами с неявно выраженными максимумами. Кроме того, в работах [18, 19] показано, что согласно данным элементного анализа состав фаз в объектах не совпадает с их брутто-составом, а содержание Fe в них превышает заложенное при синтезе. В системах (Fe, Co)–(Pt, Pd) единственной исходной дифракционно видимой фазой (ДВФ) является твердый раствор (ТР), богатый благородным компонентом, что говорит о нетривиальном эффекте — присутствии в образцах наряду с ДВФ дифракционно невидимых фаз (ДНФ), богатых железом, зафиксировать и исследовать которые при невозможности использования рентгенофазового анали-

за (РФА) можно методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Обращают на себя внимание также наблюдаемая, в том числе в нанокристаллах FePt [20–22], структурная блочность НК, формирование при синтезе БС агрегатов НК эпитаксиальным наложением последних [23], а также ряд других особенностей их морфологии, наблюдение и изучение которых возможно лишь методом ПЭМВР, либо требует привлечения метода электронной микроскопии. Необходимо отметить, что перечисленные морфологические характеристики часто являются ключевыми для понимания специфики функциональных свойств БС (в том числе магнитных для подкласса (Fe, Co)–(Pt, Pd)), а особенности их присущи различным наноразмерным и структурированным на наноуровне БС.

Цель настоящей работы – определение морфологии (в том числе форморазмерных характеристик) и структурных свойств нанокристаллов FePt, включая их нетривиальные особенности, с демонстрацией при этом возможностей ПЭМВР, недостижимых в методе РДА, и результатов сопоставления данных, полученных этими методами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованная в работе биметаллическая система Fe–Pt была получена методом совместного восстановления тетрагидридоборатом натрия (ТГБН), образец состава  $Fe_{50}Pt_{50}$  в виде золя с применением тартрата калия-натрия в качестве стабилизатора) или щелочным раствором гидразин-гидрата ((ГГ), образцы с составами  $Fe_{13}Pt_{87}$ ,  $Fe_{28}Pt_{72}$ ,  $Fe_{54}Pt_{46}$  в виде порошка) водных растворов гексахлороплатината (IV) водорода и сульфата железа(II). Все реактивы, используемые в работе, имели класс чистоты не ниже “ч.д.а.”. Подробное описание синтеза приведено в работах [19, 24].

Рентгенодифракционный анализ выполнен на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance A25 (Germany) при комнатной температуре в Fe( $K_{\alpha}$ )-излучении ( $\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$ , Ni-фильтр на вторичном пучке) методом поликристалла (метод Дебая–Шеррера). Съемка рентгенограмм проводилась при больших временах накопления (2 с) в диапазоне углов ( $2\theta$ ) и шаге сканирования  $30^{\circ}$ – $120^{\circ}$  и  $0.02^{\circ}$  соответственно. По данным, полученным из рентгенограмм, определяли фазовый состав образцов, состав ДВФ, параметры кристаллической решетки, а также размер частиц, т.е. размер области когерентного рассеяния.

Рентгенофазовый анализ и определение состава ДВФ выполняли с использованием базы данных ICDD PDF-2; при этом оценку состава проводили по следующей эмпирической зависимости между составом (содержанием платины,  $X_{Pt}$ , в

ДВФ) и средним объемом, приходящимся на 1 атом металла ( $V_{at}$ ,  $\text{\AA}^3$ ) [18]:

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

Элементный анализ образцов выполнен методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP 6500 DUO (USA). Исследование поверхности частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV производства компании JEOL Ltd. (Japan) с энергодисперсионным анализатором JED 2300.

Микрофотографии частиц были получены на электронном просвечивающем микроскопе JEM-2100 (JEOL Ltd., Japan) в светлопольном режиме записи (ускоряющее напряжение – 200 кВ, диаметр электронного пучка варьировался от 20 до 200 нм, величина тока – 105 мкА). Для предотвращения распыления магнитных наночастиц в колонне микроскопа и получения качественных микрофотографий взвесь частиц в спиртовом растворе полиметилакрилата, полученную при помощи ультразвукового гомогенизатора, наносили на углеродную сетку. Затем для удаления следов растворителя нанесенные на сетку образцы высушивали в течение нескольких часов на воздухе, что приводило к закреплению частиц на поверхности сетки. По полученным микрофотографиям рассчитывали расстояния между атомными рядами (РМАР) и распределение частиц по размерам, используя пакет программ ImageJ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы образцов, синтезированных с использованием ГГ (рис. 1), представлены одной ГЦК-фазой твердого раствора Fe–Pt со структурой A1. По зависимости (1) было определено содержание железа ( $C_{Fe}$ ) в твердом растворе, которое для всех образцов составляет  $(11.6 \pm 0.7)$  ат.%. (здесь и далее по тексту составы ТР выражены в ат.%), что говорит о наличии в синтезированных образцах верхнего предела растворимости Fe в Pt. Таким образом, в подтверждение высказанным в работах [18, 19] предположениям показано, что в образцах с  $C_{Fe} > (11.6 \pm 0.7)\%$  наряду с твердым раствором формируется ДНФ, количество которой и (либо) содержание в ней железа возрастают с увеличением содержания последнего, закладываемого при синтезе. Изложенное не соответствует фазовой диаграмме Fe–Pt [7]. В образце  $Fe_{54}Pt_{46}$  наблюдается также примесная фаза  $Fe_3O_4$ , что говорит о частичном (незначительном) окислении продукта.

На ПЭМВР-снимках образца, полученного методом восстановления тетрагидридоборатом натрия (рис. 2а, б), наблюдаются отдельные НК с узким распределением по размерам в области

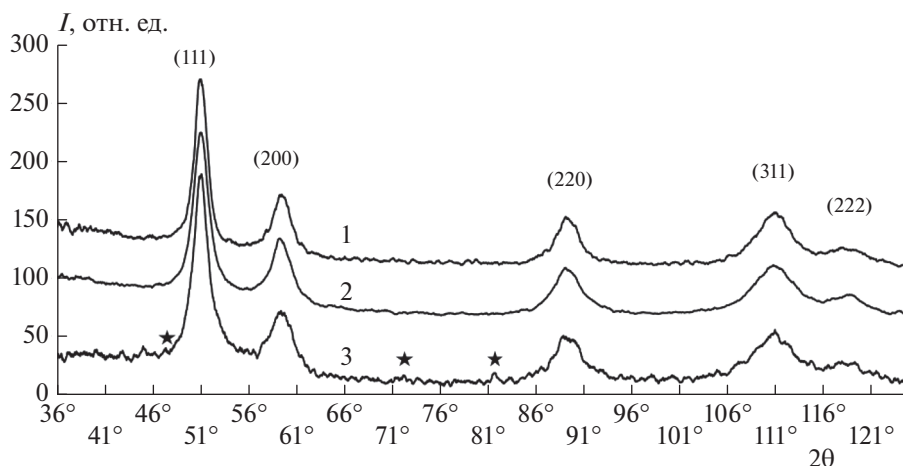


Рис. 1. Рентгенограммы образцов  $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{87}$  (1),  $\text{Fe}_{28}\text{Pt}_{72}$  (2),  $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$  (3) (восстановитель – гидразин-гидрат); звездочками отмечены рефлексы фазы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

0.6–3.5 нм. Размеры НК, восстановленных гидразин-гидратом (рис. 2*в–з*), составляют от 1 до 15 нм при некотором варьировании распределения с изменением состава образцов, что в целом несколько больше размеров НК, полученных с использованием ТГБН, но близко к размерам области когерентного рассеяния (7–9 нм), полученным из данных по уширению рефлексов на рентгенограммах (рис. 1).

Зачастую НК имеют форму, близкую к шестиугольной (рис. 3*а, б*), с углами около  $120^\circ$ , что говорит о большей развитости граней (111) и близком расположении их к плоскости наблюдения. Чаще всего шестиугольные НК встречаются в образце, синтезированном с использованием ТГБН. Это может быть связано с применением в последнем случае стабилизатора – тартрата калия–натрия, что, по-видимому, обеспечивает рост НК вдоль направления [110] плоскости (111).

Для образцов, синтезированных с применением гидразин-гидрата, помимо НК на снимках (рис. 2*в, д, ж*) фиксируются бесформенные образования размерами 1–3 нм, которые примыкают к поверхности наночастиц. Количество их увеличивается с ростом содержания железа. В образцах, синтезированных с использованием ТГБН, большая часть НК имеют тот же размер, т.е. ~1.5 нм. Увеличение количества осободисперсной фазы с ростом закладываемой концентрации железа также фиксируется на микрофотографиях, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа (рис. 4). Наблюдаемые НК с размерами ~1 нм естественно отнести к частицам ДНФ, формирование которых, как отмечалось ранее, следует из сравнения брутто-состава образцов с РДА-данными. Металлический характер ДНФ доказан в экспериментах по прогреву образцов [18]. Невозможность наблюдения ДНФ методом

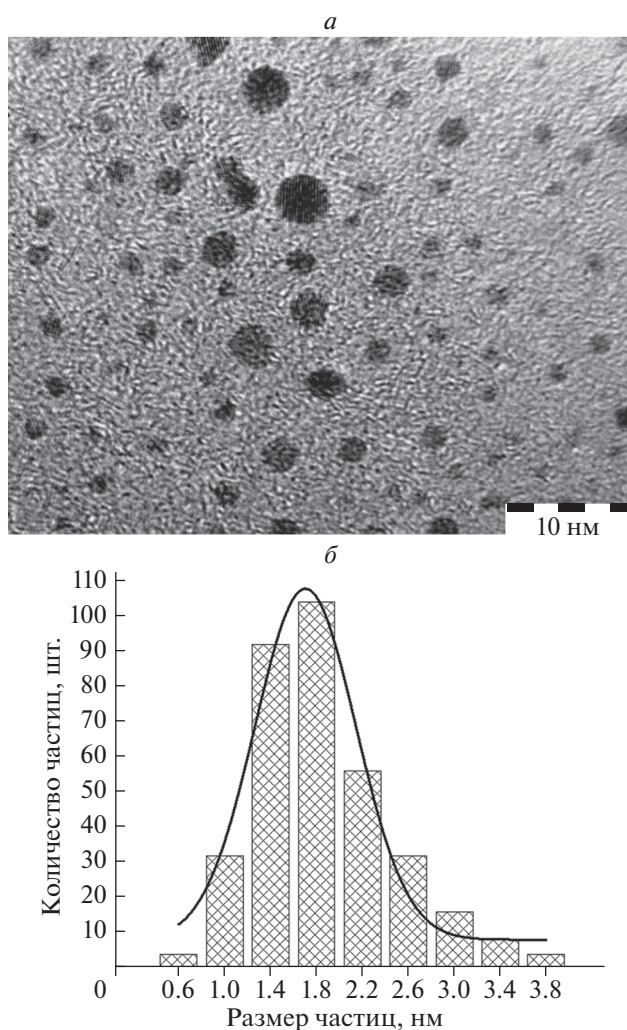


Рис. 2. Типичные ПЭМ-микрофотографии частиц и их распределения по размерам для образцов  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  (а, б),  $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{87}$  (в, г),  $\text{Fe}_{28}\text{Pt}_{72}$  (д, е),  $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$  (ж, з).

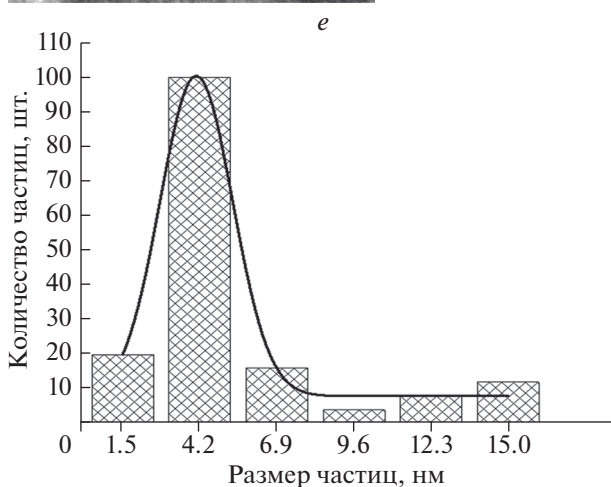
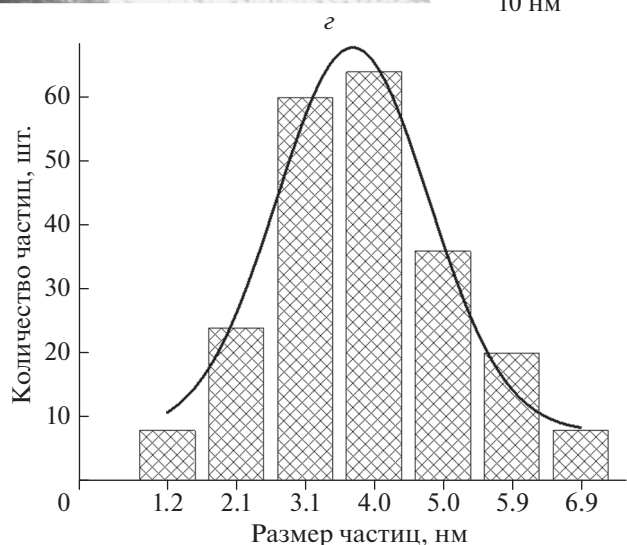
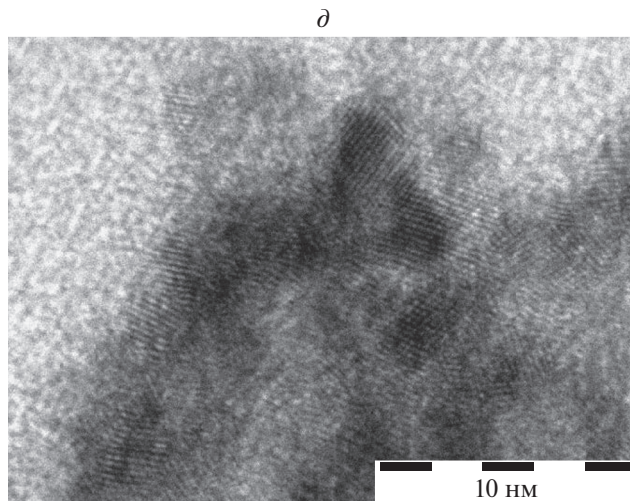
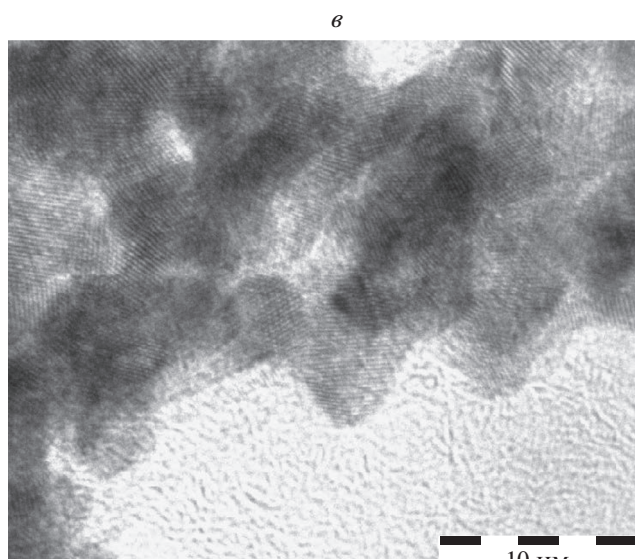


Рис. 2. Продолжение.

Рис. 2. Продолжение.

$$\langle d \rangle = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i^2}, \quad (2)$$

рентгеновской дифракции связана со значительно меньшим содержанием в ней сильно рассеивающей излучение платины, чем в богатых ею твердых растворах, и большим уширением рефлексов ввиду сверхмалого размера частиц, имея в виду наложение рефлексов ДНФ на интенсивные рефлексы фазы ТР (А1).

Из-за сложностей, связанных с высокими магнитными характеристиками объектов, получить ПЭМВР-картину с отчётливым поатомным разрешением затруднительно. В то же время в большинстве НК (рис. 2, 3) наблюдается выраженный однонаправленный полосчатый рисунок (проявление атомных рядов). Пример расчета расстояний между атомными рядами представлен в табл. 1. Вычисленное по формуле

где  $n_i$  – число расстояний между рядами в наблюдаемой системе полос,  $d_i$  – вычисленное РМАР, средневзвешенное значение РМАР в образце  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  составляет 2.36–2.41 с погрешностью  $\pm 0.02$  Å. Оно соответствует значению РМАР вдоль направления [110] в наиболее плотноупакованной плоскости (111): 2.388(2) Å, рассчитанному по наблюдаемому из РДА-данных (рис. 1) параметру кристаллической решетки, равному 3.900(2) Å. Из этого следует, что в образце  $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$  наиболее развитой является грань (111), а наблюдаемые методом ПЭМВР нанокристаллы являются ДВФ с  $C_{\text{Fe}} \approx 11\%$ , соответствующим РДА-результатам. В серии образцов, восстановленных гидразин-гидратом, наблюдается практически одинаковое для всех значение РМАР:  $(2.51 \pm 0.02)$  Å. Это соответствует вытекающему из РДА-результатов выводу о формировании единственно наблюдаемой

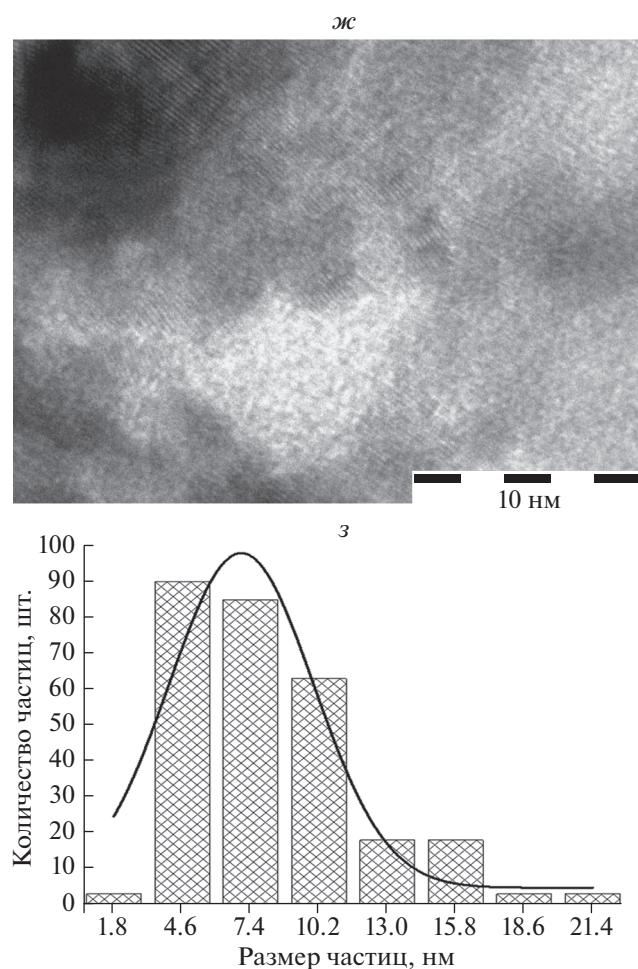
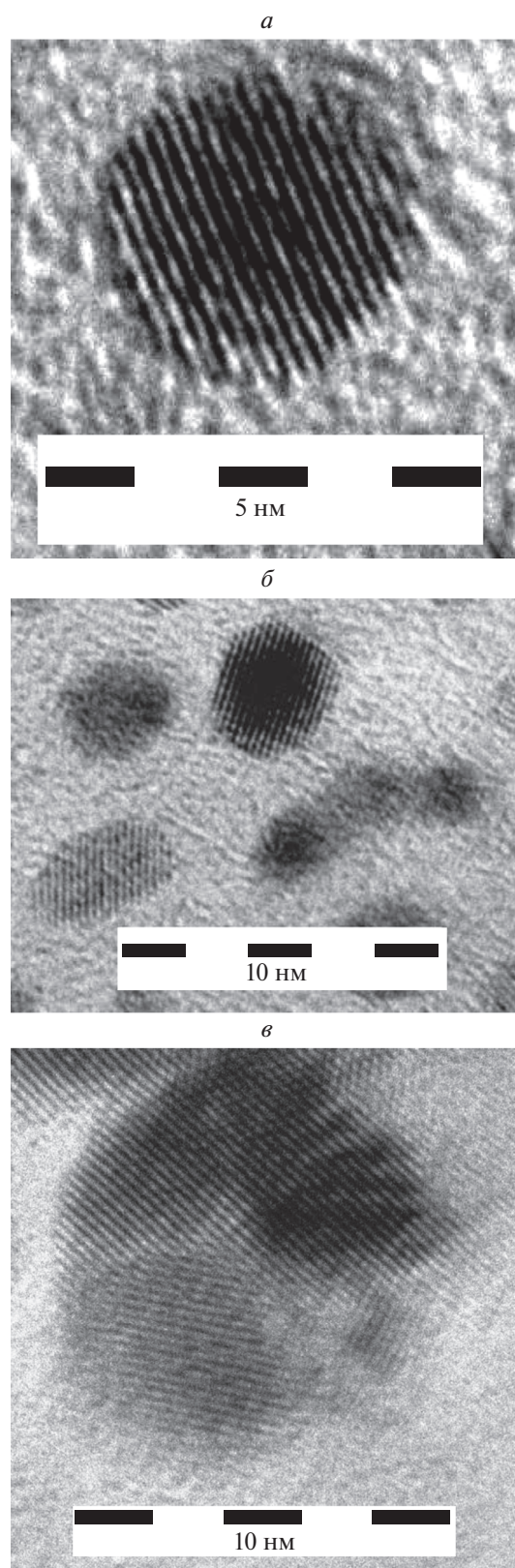


Рис. 2. Окончание.

ГЦК-фазы твердого раствора Fe–Pt (A1) с содержанием Fe около 11%. В то же время, относя это значение к РМАР [110] в плоскости (100) ГЦК-решетки (наиболее вероятный вариант), необходимо принять, что наблюдаемая плоскость имеет существенное отклонение (более 20°) от плоскости наблюдения.

Результаты ПЭМВР дают основание считать, что во всяком случае часть кристаллов ДВФ составлена из наноразмерных структурных блоков (рис. 3*в*). Подобные представления изложены ранее в работах [20–22] для нанокристаллов FePt, полученных другими, чем в нашей работе, методами.

Изложенные результаты имеют прямое отношение к решению проблемы получения системы Fe–Pt в виде обладающих гигантской коэрцитивностью нанокристаллов FePt, имеющих высокоупорядоченную структуру L1<sub>0</sub>, так как способствуют установлению фазового состава синтезированных образцов (ГЦК-фазы твердого раствора со структурой A1 и ДНФ), при трансформации ко-

Рис. 3. Наночастицы образца Fe<sub>50</sub>Pt<sub>50</sub> шестиугольной формы (*а*, *б*) и с блочной структурой (*в*).

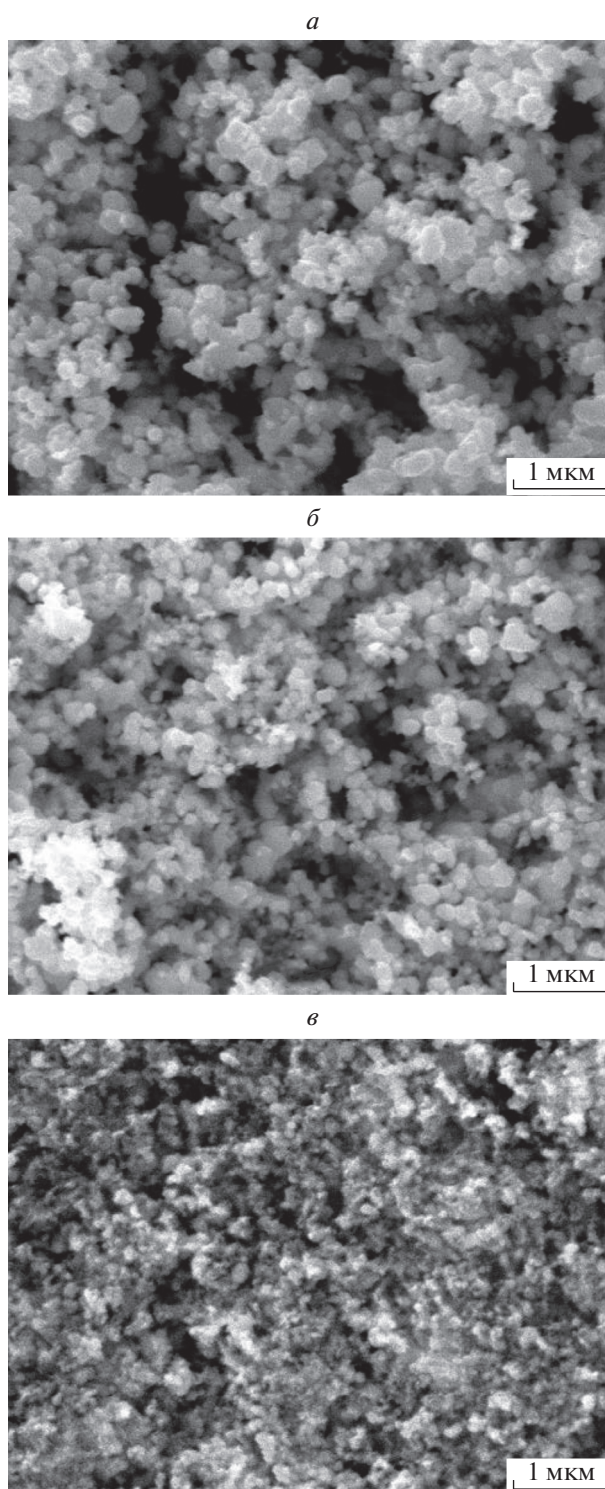


Рис. 4. Типичные СЭМ-микрофотографии для наночастиц  $\text{Fe}_{13}\text{Pt}_{87}$  (а),  $\text{Fe}_{28}\text{Pt}_{72}$  (б),  $\text{Fe}_{54}\text{Pt}_{46}$  (в).

торых в процессе нагревания формируется целевая фаза  $\text{L1}_0$ , и подтверждают наличие и необходимость устранения при этом блочности НК.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании биметаллической системы Fe–Pt методами ПЭМВР и СЭМ с привлечением

Таблица 1. Результаты расчета расстояний между атомными рядами на примере отдельного нанокристалла FePt

$n_i$	$d_i$ , нм	$R_{i,exp}$ , нм	$n_i^2$	$n_i R_i$	$R_{i,cal}$ , 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			

Примечание:  $R_{i,exp}$  – измеренные расстояния между крайними рядами атомов в исследуемой системе полос;  $R_{i,cal}$  – вычисленные расстояния между крайними рядами в исследуемой системе полос ( $R_{i,cal} = \langle d \rangle n$ );  $\Delta R$  – разница между расчетными и экспериментальными расстояниями.

результатов РДА установлено, что при синтезе системы методом совместного восстановления водных растворов прекурсоров помимо ГЦК-фазы твердого раствора с предельным значением  $C_{Fe}$  ( $11.6 \pm 0.7$ ) ат.% образуется ДНФ, количество которой и содержание в ней железа возрастают с увеличением общего содержания Fe при синтезе. Кристаллы ДВФ имеют признаки структурной блочности и наиболее развитые грани (111).

Авторы выражают благодарность Р.П. Колмыкову и С.А. Созинову за участие в экспериментах.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li D., Poudyal N., Nadwana V. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 8. P. 08E911; <https://doi.org/10.1063/1.2166597>
- Rong C.B., Li D., Nadwana V. et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. № 22. P. 2984; <https://doi.org/10.1002/adma.200601904>
- Liu Y., Li D., Nandwana V. et al. // Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med. 2013. V. 9. № 7. P. 1077; <https://doi.org/10.1016/j.nano.2013.02.010>
- Shi Y., Lin M., Liang S. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 467873; <https://doi.org/10.1155/2015/467873>
- Dennis C.L., Lvkov R. // Intern. J. Hyperth. 2013. V. 29. № 8. P. 715; <https://doi.org/10.3109/02656736.2013.836758>
- Sun X., Huang Y., Nikles D.E. // Intern. Nanotech. 2004. V. 1. № 3. P. 328.
- Лякишев Н.П., Банных О.А. Справ. в 3-х томах. Т. 2. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 1997.
- Medwal R., Sehdev N., Fyuroorni S. // Appl. Phys. A. 2012. V. 109. P. 403; <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7080-6>
- Klemmer T.G., Shukla N., Liu C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 12. P. 2220; <https://doi.org/10.1063/1.1507837>
- Sun Z., Zhao D., Wang X. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 870. P. 159384; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159384>
- Sun Z., Zhao D., Wang X. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 870. P. 159384; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159384>
- Пугачёв В.М., Захаров Ю.А., Попова А.Н. // Бутлеров. сооб. 2017. Т. 51. № 8. С. 155; <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-51-8-155>
- Zakharov Y.A., Kolmykov R.P., Pugachev V.M. et al. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2019. V. 29. № 1. P. 22; <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0960-2>
- Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Kolmykov R.P. et al. // Gold Bull. 2017. V. 50. № 3. P. 225; <https://doi.org/10.1007/s13404-017-0212-1>
- Матиенко Л.И., Миль Е.М., Бинюков В.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 6. С. 87.
- Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: МГУ, 1960.
- Jenkins R., Snyder R.L. Introduction to X-ray powder diffractometry. N.Y.: Wiley, 1996.
- Pugachev V.M., Zakharov Y.A., Popova A.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1749. № 1. P. 012036; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012036>
- Zakharov N.S., Pugachev V.M., Popova A.N. // Chem Sust. Dev. 2021. V. 29. № 5. P. 536; <https://doi.org/10.15372/CSD2021331>
- Liu X., Wang H., Zuo S. et al. // Nanoscale. 2020. V. 12. № 14. P. 7843; <https://doi.org/10.1039/C9NR10302C>
- Dai Z. R., Sun S., Wang Z.L. // Nano Lett. 2001. V. 1. № 8. P. 443; <https://doi.org/10.1021/nl0100421>
- Dmitrieva O., Rellinghaus B., Kästner J. et al. // J. Cryst. Growth. 2007. V. 303. № 2. P. 645; <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.01.017>
- Zakharov Y.A., Pugachev V.M., Valnyukova A.S. et al. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 8. P. 0865c4; <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab23d3>
- Zakharov N.S., Popova A.N., Zakharov Y.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1749. № 1. P. 012012; <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012012>