

# 热处理对 FePt 纳米颗粒磁性能的影响

杜雪岩, 李 芳, 马应霞, 陈尹泽

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘 要:** 通过多重还原法制备 FePt 纳米颗粒, 并研究不同热处理温度对其磁性能影响。XRD 及 TEM 分析表明: 所制备的 FePt 纳米颗粒为 fcc 结构, 颗粒为类球形且分散性较好, 尺寸在 5.0 nm 左右。DSC 及 VSM 显示, 高温退火处理可以使 FePt 纳米颗粒从无序的 fcc 相变成有序的 fct 相, 随着温度的升高矫顽力变大, 600 °C 时可达 240 kA/m, 但是在高温区 (550 °C 及以上) 矫顽力的变化并不明显, 这主要是由高温退火过程中纳米颗粒的团聚导致的。

**关键词:** 多重还原法; FePt 纳米颗粒; 热处理; 磁性能

**中图分类号:** TB383; TM272

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)12-2163-04

近年来, 磁存储的发展极其迅速。对于磁记录介质, 存储密度的提高要求磁性颗粒的尺寸减小。为此, 微粒尺寸必须减小到 10 nm 量级。在此尺寸下, 超顺磁效应使得热稳定性不佳, 因此必须提高磁存储介质的磁晶各向异性以提高其热稳定性。等原子比的 L10 相 FePt 具有非常高的磁晶各向异性 ( $K_u \approx 6 \text{ MJ/m}^3$ ), 比现在普遍使用的 Co 系合金高 1 个数量级, 成为一种应用潜力很大的高密度磁记录材料而引起人们关注<sup>[1-3]</sup>。

自从 2000 年 Sun 等人<sup>[4]</sup>成功利用湿化学工艺制备出单分散的 FePt 纳米颗粒后, 化学法制备尺寸及结构可控的 FePt 纳米颗粒更是引起人们极大的兴趣。该法典型的过程是在含有油酸油胺的二辛醚溶剂中, 惰性气体保护下热分解  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , 同时以十六烷二醇还原  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , 原位得到 fcc 结构的 FePt 纳米颗粒。但是该法存在以下几个问题:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  是挥发性剧毒有机化合物, 制备过程中工艺操作困难; 用十六烷二醇还原  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  会加快金属前驱体的消耗, 制备出的颗粒尺寸较小<sup>[4-6]</sup>。

为了解决这个问题, 研究人员做了大量尝试。比如 IBM 公司<sup>[7]</sup>使用  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  代替  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作为 Fe 源, 制备出 fcc 结构的尺寸约为 2 nm 的微粒。Nisha shukla 等人<sup>[8]</sup>利用二氯代苯取代二辛醚, 在 170 °C 的低温下就制备出单分散的 FePt 纳米粒子。Jeyadevan<sup>[9,10]</sup>等人, 利用四乙二醇 (TEG) 作为还原剂, 采用多元醇法 300 °C 下还原  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  和  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  制备 FePt 纳米粒子, 同时他们也尝试了用乙二醇 (EG) 作为还原剂, 低温

下 (195 °C) 即可制得 FePt 粒子。但是这两种技术路线所制得的 FePt 纳米粒子的均一性及自组装特性都不如选用  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作为 Fe 源好<sup>[11]</sup>。

另外, 化学法制备的 FePt 纳米颗粒通常为 fcc 结构, 要通过热处理使其转变为 fct 结构, 获得高矫顽力有序的 L10 相, 通常退火温度都在 600 °C 左右。由于这种高温热处理对目前超高密度磁记录介质的生产工艺是不利的, 所以研究 FePt 纳米颗粒相变温度, 热处理温度对磁性能的影响具有重要意义。

本实验选用多重还原法制备 FePt 纳米粒子, 此法具有成分可控、粒度可调的特点。与先前的合成方法不同之处在于用  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  作为 Fe 源, 克服了以  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  作为 Fe 源的不足, 不使用多元醇作为还原剂, 而选用  $\text{NaBH}_4$  和抗坏血酸代替。并对制备的 FePt 纳米粒子进行不同温度的热处理, 研究热处理温度对其磁性能的影响。

## 1 实 验

将 0.5998 g PVP, 0.2726 g  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  溶于 100 mL 无水乙醇溶液中, 磁力搅拌 30 min 后加入到由导气管、恒压滴管、三口烧瓶组成的反应器中, 然后加入 20 mL  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (19.3 mmol/L) 乙醇溶液。氩气气氛下搅拌 30 min 后, 再缓慢加入 200 mL  $\text{NaBH}_4$  (65.7 mmol/L) 乙醇溶液。当溶液的颜色由红褐色变成黑色时, 表明已经生成了一次 FePt 纳米粒子。继续搅拌 30 min 后再向上述溶液加入 50 mL 抗坏血酸 (0.78 mmol/L) 水溶液,

收稿日期: 2008-11-28

基金项目: 兰州理工大学科研发展基金 (SB01200602); 甘肃省中青年自然科学基金 (3YSO61-A25-025); 兰州理工大学开放课题基金 (SKL07007)

作者简介: 杜雪岩, 男, 1971 年生, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973941, E-mail: duxy@lut.cn

随后加入 20 mL 的  $H_2PtCl_6$  (19.3 mmol/L) 乙醇溶液, 40 °C 水浴并在氩气氛下搅拌 3 h 后得到黑色的 FePt 胶体。将制得的 FePt 胶体用无水乙醇清洗 3 次后旋转蒸发, 最后 40 °C 下真空干燥 48 h 即可获得 FePt 纳米颗粒。

用 GDFX-07 同步热分析仪对制备的样品在惰性气体保护下进行热处理。温度分别为 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600 °C, 初始温度 25 °C, 升温速率 10 °C/min, 保温时间是 30 min。

## 2 结果及讨论

图 1 是热处理前后 FePt 纳米颗粒的 XRD 图谱。图 1 中 a 出现了明显的 (111), (200), (311) 特征衍射峰, 分析所制 FePt 纳米颗粒的结构是面心立方 (fcc) 结构。热处理样品 (图 1 中 b) 衍射图谱中出现了 (001), (110) 和 (201) 衍射峰, 这是面心四方 (fct) 结构的特征峰。说明热处理使 FePt 纳米颗粒发生相变, 结构由 fcc 相转变为 fct 相。另外, 还可以看出, (111) 特征衍射峰经热处理后向大角度方向偏移且较热处理之前明显尖锐, 这主要是由相变过程中晶格常数的变化以及高温处理过程中纳米颗粒的团聚引起的。

图 2 为热处理前 FePt 纳米颗粒的 TEM 照片及选区电子衍射花样。可以看出, 所制的 FePt 纳米颗粒近似球形, 分散性较好, 有轻微团聚现象, 纳米颗粒的粒度在 5.0 nm 左右。选区电子衍射花样显示为多晶结构, 各层散射环分别对应于 (111), (200), (220), (311) 晶面, 这与 XRD 结果是一致的。

图 3 为 500 °C 下 30 min 热处理 FePt 纳米颗粒的 TEM 照片。从该图中可以看出, 经过热处理的颗粒粒度明显增大, 且有一定粘连现象, 粒度分布较宽, 粒度在 5~10 nm 之间, 这与 XRD 结果是一致的。该现象主要是因为热处理过程中表面活性剂的热分解, 从

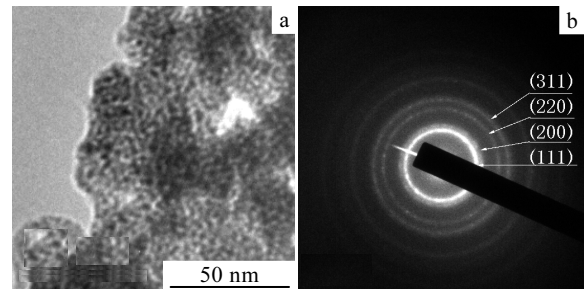


图 2 热处理前 FePt 纳米颗粒的 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.2 TEM images (a) and the corresponding SAED pattern (b) of FePt nanoparticles before treatment

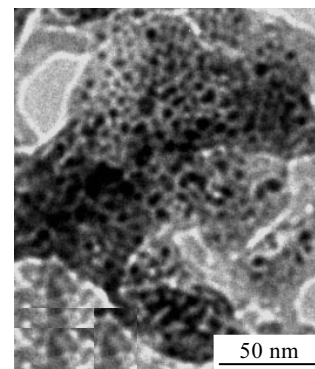


图 3 500 °C 下 30 min 热处理 FePt 纳米颗粒的 TEM 照片  
Fig.3 TEM image of FePt nanoparticles post-annealed at 500 °C for 30 min

而导致颗粒长大团聚。这也是实际应用中要解决的一个关键问题。

为了研究热处理温度对磁性能的影响, 对所制备的 FePt 纳米颗粒进行不同温度的热处理, 图 4 即为相应的 DSC 曲线。可以看出有两个明显的吸热峰: 150 °C 左右的吸热峰主要为试样中水分及有机小分子物质

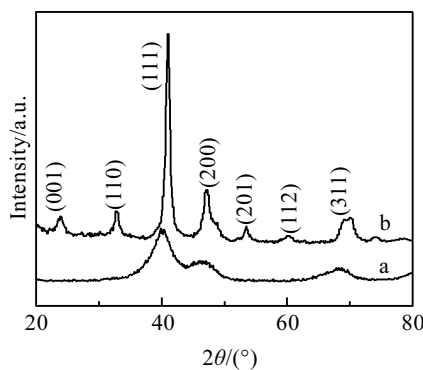


图 1 FePt 纳米颗粒热处理前后的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of FePt nanoparticles as-synthesized (a) and post-annealed at 500 °C for 30 min (b)

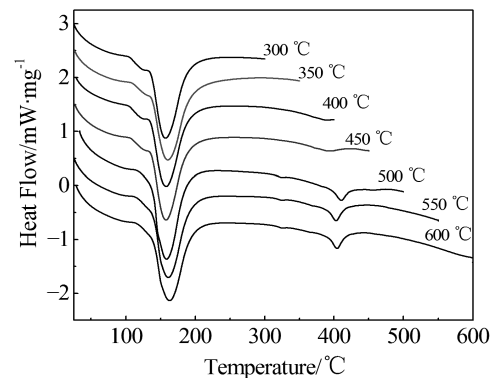


图 4 不同热处理温度下 FePt 纳米颗粒的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of FePt nanoparticles annealed at different temperatures

的分解所致; 在 400 °C 左右时, 试样也有一明显的吸热现象, 这是 FePt 结构发生变化引起的。但是在 450 °C 时吸热峰并不明显, 500 °C 以上时才出现明显的吸热现象, 这说明 400 °C 左右时 FePt 纳米颗粒的相变并不完全。

为了考察相应磁性能的变化, 对 400, 450, 500, 550, 600 °C 热处理的样品进行磁性测量。图 5 即为 FePt 纳米颗粒热处理前(图 5a)和不同温度热处理后(图 5b)的磁滞回线以及相应的磁性能(如表 1 所示)。从图 5 及表 1 可以明显看出, 400 °C 及 450 °C 处理后矫顽力变化并不大, 但是饱和磁化强度变化很大。这主要是因为在该温度下 FePt 纳米颗粒并未完全发生相变

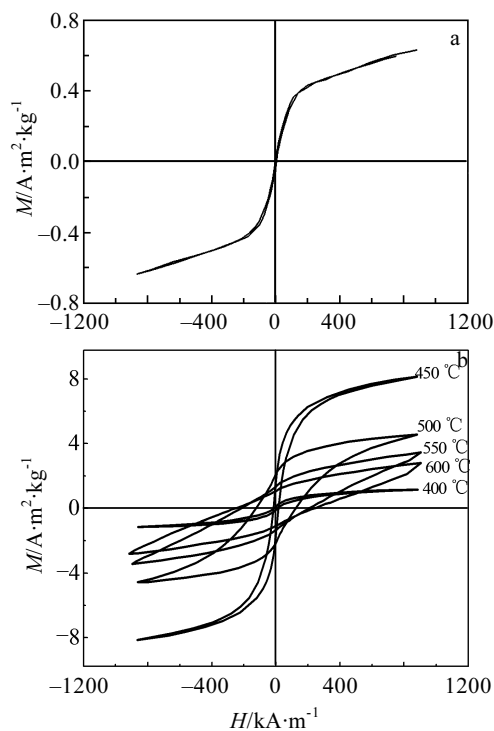


图 5 热处理前及不同温度热处理后 FePt 纳米颗粒的磁滞回线

Fig.5 The hysteresis loops of FePt nanoparticles before (a) and after (b) annealing at different temperatures

表 1 FePt 纳米颗粒不同温度热处理后的磁性能

Table 1 Magnetic properties for FePt nanoparticles annealed at different temperatures

Annealing temperature/°C	$M_s/A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$H_c/\times 80 \text{ kA} \cdot m^{-1}$	$M_r/A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$
400	0.09	0.145	1.09
450	1.65	0.199	8.17
500	2.09	1.553	4.43
550	1.04	2.627	3.43
600	1.35	3.047	2.74

(这与 DSC 分析结果是一致的), 软硬磁相的交换耦合作用使矫顽力比较低, 但是温度的升高加剧了磁性纳米粒子的热波动, 在外加磁场作用下会使饱和磁化强度大大提高。500 °C 及以上的热处理大大提高了矫顽力, 这是因为经过 500 °C 及以上温度热处理后 FePt 纳米颗粒发生了相对完全的相变, 由化学无序的 fcc 结构转变为高矫顽力的 fct 结构。虽然更长时间或更高温度的退火可以产生更大的矫顽力和更高比例的有序相, 但同时也导致纳米粒子的聚集, 从而大大影响磁性能。降低相变温度并获得大的矫顽力仍是实际应用中要解决的关键问题。

### 3 结 论

1) 多重还原法制备的 FePt 纳米颗粒为 fcc 结构, 热处理可使其转变为 fct 结构。纳米颗粒近似球形, 尺寸在 5.0 nm 左右, 粒度分布较窄, 电子衍射花样证实为多晶结构。

2) 高温退火热处理可以使 FePt 纳米颗粒磁性能发生改变, 矫顽力大大提高。

3) 矫顽力随着热处理温度的提高而增大, 600 °C 时可达 240 kA/m, 但在高温区(550 °C 及以上)矫顽力变化并不显著。

### 参考文献 References

- [1] Christodoulides J, Zhang Y, Hadjipanayis G *et al. IEEE Trans Magn*[J], 2000, 36(5): 2333
- [2] Iwaki T, Kakihara Y, Toda T *et al. Appl Phys*[J], 2003, 94(10): 6807
- [3] Huang Y, Zhang Y, Hadjipanayis G *et al. Appl Phys*[J], 2003, 93(10): 7172
- [4] Sun S, Murray C, Weller D *et al. Science*[J], 2000, 287(5460): 1989
- [5] Liu C, Wu X, Timothy K *et al. Phys Chem B*[J], 2004, 108(20): 6121
- [6] Sun S. *Adv Mater*[J], 2006, 18(4): 393
- [7] Kevin E Elkins, Tejaswi S Vedantam, Liu J P *et al. Nano Lett*[J], 2003, 3(12): 1647
- [8] Shukla N, Liu Chao, Roy A. *Materials Letters*[J], 2006, 60(8): 995
- [9] Jeyadevan B, Hobo A, Urakawa K *et al. Appl Phys*[J], 2003, 93(10): 7574
- [10] Jeyadevan B, Urakawa K, Hobo A *et al. Jpn Appl Phys*[J], 2003, 42(4A): 350
- [11] Liu Chao, Wu Xiaowei, Klemmer Timothy *et al. Phys Chem B*[J], 2004, 108(20): 6121

## Effect of Annealing Treatment on Magnetic Properties of FePt Nanoparticles

Du Xueyan, Li Fang, Ma Yingxia, Chen Yinze

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** FePt nanoparticles were prepared by multi-step reduction method. Effects of annealing temperatures on the magnetic properties of the nanoparticles were investigated. The results of XRD and TEM confirm that the as-synthesized FePt nanoparticles were fcc structure and monodisperse, with spherical shape and around 5.0 nm particle size. The results of DSC and VSM show that FePt nanoparticles would change into ordered fct structure after annealing at 500 °C for 30 min from disordered fcc structure. With the temperature increasing, the coercivity was increased, which was 240 kA/m at 600 °C. However, it changed slightly in the high-temperature region (550 °C and above it), which was attributed to the agglomeration of nanoparticles during the annealing treatment.

**Key words:** multi-step reduction method; FePt nanoparticles; annealing treatment; magnetic property

---

Biography: Du Xueyan, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973941, E-mail: duxy@lut.cn