

强磁场辅助合成 FePtCu 纳米粒子及其有序结构调控

赵东¹, 吴纯², 乔鹏飞¹, 王建军¹, 王强³, 裴文利¹

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

(3. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 本研究将强磁场引入到湿化学法中, 合成高有序度的 FePtCu 纳米粒子。研究表明: 磁场下制备的 FePtCu 纳米粒子呈球形, 形貌、尺寸均一, 分散度较好。随着磁场强度的增加, FePtCu 纳米粒子的尺寸增加, 有序度(s)和矫顽力逐渐增加。在 6 T 强磁场下, 获得了尺寸约为 11.21 nm, s 为 0.8985 的 L1₀-FePtCu 纳米粒子。强磁场对粒子的磁化作用造成晶格应变, 导致空位或缺陷形成, 从而有效加速 Fe 和 Pt 原子的有序化扩散, 促进了 FePt 纳米粒子的无序-有序转化。强磁场辅助可实现对有序结构的调控, 该方法为直接制备 L1₀ 结构纳米材料提供了一种新思路。

关键词: 强磁场; 湿化学法; FePtCu; 纳米粒子; 有序结构

中图分类号: TQ586.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4534-05

L1₀(fct)-FePt 纳米材料具有超高的磁晶各向异性、化学稳定性和生物兼容性, 在高密度垂直磁记录材料、靶向药物载体、电化学催化和影像增强技术等方面有广泛的应用前景^[1-5]。Sun 等人^[6]利用湿化学法成功制备出 FePt 纳米粒子, 湿化学法制备尺寸、形貌可控的 FePt 纳米粒子便引起人们极大的关注。通常湿化学法制备的 FePt 纳米粒子为无序的 fcc 结构, Fe 原子和 Pt 原子随机占据面心立方, 呈现软磁性能^[7]。经过高温热处理后 Fe 原子和 Pt 原子转为沿着 c 轴交替排列有序的 L1₀ 结构, 该结构的 FePt 纳米粒子呈现优异的硬磁性能^[8]。但高温热处理会导致纳米粒子发生团聚, 异常长大和表面活性明显降低, 从而影响纳米粒子的功能特性(磁性能和催化性能), 限制了 L1₀-FePt 纳米粒子的应用范围^[9]。

为了解决纳米粒子团聚的问题, 研究人员做了大量的研究^[10-14]。Yamamoto 等人^[10]在 FePt 纳米粒子表面包裹一层 SiO₂, 通过高温热处理后获得较高磁性能的 L1₀-FePt 纳米粒子, 但需要使用 NaOH 去除 SiO₂ 层, 工艺相对繁琐且隔离效果有限。将研磨到微米级别的 NaCl 粉末与 FePt 粒子混合, 再经过高温热处理得到 L1₀-FePt 纳米粒子^[11,12]。该方法利用 NaCl 作为隔离剂, 防止粒子长大, 尽管 NaCl 很容易水洗除去,

但隔离效果有限。近年来, 对 FePt 薄膜的研究发现添加第 3 种元素可以促进 FePt 的有序化^[15,16], 因此, 研究人员也将第三元素引入直接合成 FePt 纳米粒子的研究中, 制备有序的 FePt 纳米粒子^[17-20]。但该方法促进有序化的机理依然不明确, 工艺稳定性和重复性差, 需进一步深入研究。

近年来, 强磁场(HMF)材料学正成为引人注目的新研究方向。研究表明: 化学合成过程中施加磁场可改变合成产物的形貌, 调节晶体生长^[21,22]。特别是 FePt 薄膜在强磁场下退火可促进无序-有序转变, 降低 FePt 薄膜有序化相变温度, 提高有序度、细化晶粒和提高磁性能^[23,24]。这说明, 强磁场可调节 FePt 纳米材料晶体结构, 将强磁场引入湿化学法制备 L1₀-FePt 纳米粒子, 有望调控纳米粒子的有序度和磁性能。

本研究将强磁场引入到湿化学制备中, 通过强磁场辅助湿化学法, 在较低温度下直接合成 FePtCu 纳米粒子。研究了不同强磁场对 FePtCu 纳米粒子的有序度和磁性能的影响, 讨论了强磁场对纳米粒子的有序化转变的机理。通过强磁场促进有序化转变, 从而降低有序化温度, 为制备高有序的 L1₀ 结构纳米粒子提供一种新思路。

收稿日期: 2020-12-15

基金项目: 国家自然科学基金(51871045, 52071070); 中央高校基本科研业务费(N2017003); 辽宁省博士启动基金(2019-BS-116)
作者简介: 赵东, 男, 1990年生, 博士生, 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83691573, E-mail: zhaodongneu@163.com

1 实 验

使用的主要化学试剂如下：乙酸铜(Cu(Ac)₂，纯度 98.5%)、氯化亚铁(FeCl₂，纯度 98%)和乙酰丙酮铂(Pt(acac)₂，纯度 98%)作为金属前驱体；1,2-十六烷二醇(HDD，纯度 98.5%)作为还原剂；油酸(OA，纯度 98.5%)和油胺(OAm，纯度 98%)作为表面活性剂；1-十八烯(1-ODE，纯度 97%)作溶剂。所有试剂均购自北京百灵威科技有限公司，无需进一步纯化。

实验主要过程如下：将 0.25 mmol Pt(acac)₂、0.25 mmol FeCl₂、0.10 mmol Cu(Ac)₂ 和 0.60 mmol HDD 加入 10 mL 1-ODE 溶剂中，在不同强磁场下进行搅拌均匀后升温至 115 °C，保温 30 min 后加入 0.5 mL OAm 和 0.5 mL OA，然后将混合溶液加热至 340 °C，保温 180 min 后随炉冷却。将黑色产物采用无水乙醇与正己烷混合液进行离心清洗，最后存放在正己烷中。

本试验采用的强磁场装置是自主开发的磁场条件下的化学合成装置，如图 1 所示。该装置由超导磁体、湿化学反应系统、加热系统以及传送系统构成。均匀磁场区域为 $\Phi 90\text{ mm}\times 57\text{ mm}$ ，可确保整个反应溶液处在均匀磁场下。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku-SmartLab, Cu-K α)测定了纳米粒子的晶体结构和晶格参数。通过附带的 X 射线能谱仪(EDS)的场发射透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F, 200 kV)观察纳米粒子的形貌、尺寸和元素分布；利用 WIN Roof 软件对 TEM 图像中

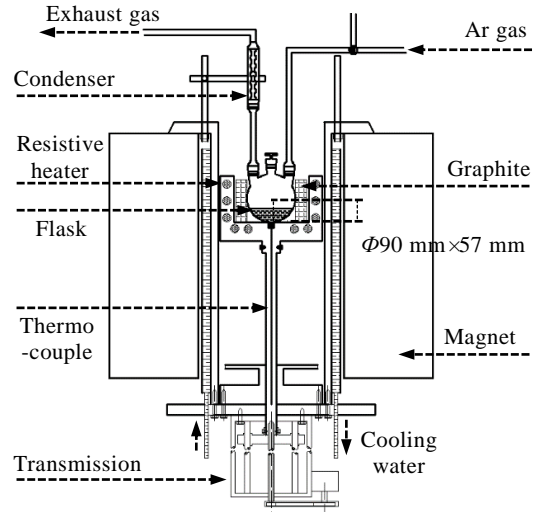


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic view of the experimental setup

100 个以上数量的粒子进行分析，进行确定纳米粒子的晶粒尺寸；利用振动样品磁强计(VSM, MicroSense EZ9)测量纳米粒子的磁性能。

2 结果与讨论

2.1 FePtCu 纳米粒子的形貌、尺寸和成分

在不同强磁场下合成的 FePtCu 纳米粒子的 TEM 照片如图 2a~2d 所示。由图可看出不同强磁场下合成的纳米粒子均为具有良好分散性的球形粒子。图 2e

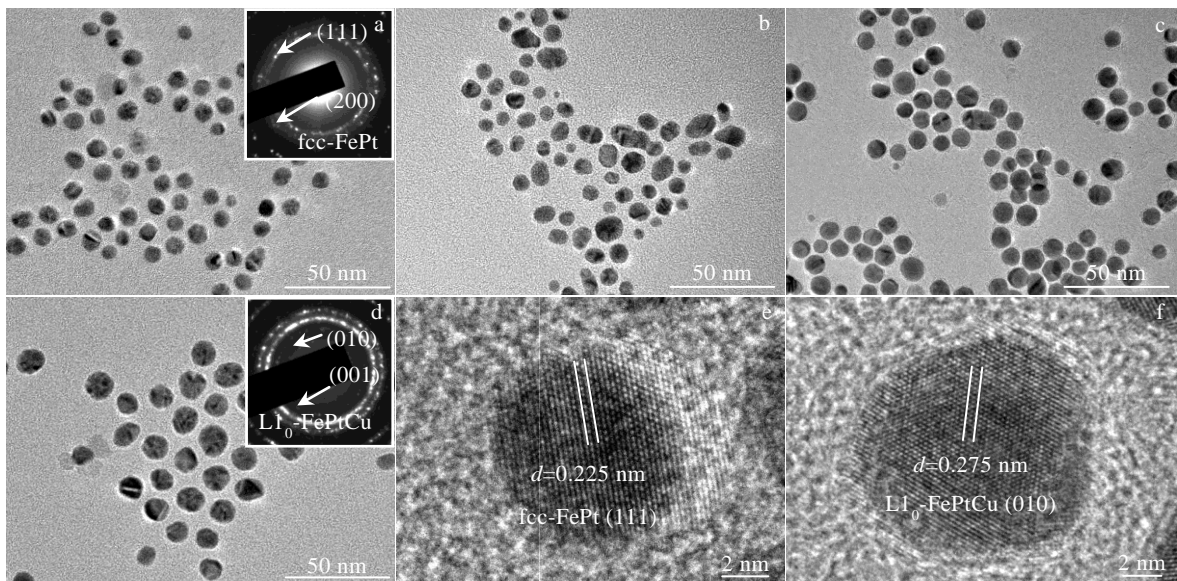


图 2 不同磁场强度下合成 FePtCu 纳米粒子的 TEM 照片和 SAED 花样及 HRTEM 像

Fig.2 TEM images and SAED patterns (a~d) and HRTEM images (e, f) of the synthesized FePtCu NPs under different magnetic fields of 0 T (a, e), 1.5 T (b), 3 T (c), and 6 T (d, f)

和 2f 分别显示了 0 和 6 T 磁场下合成的纳米粒子的高分辨 HRTEM 照片。晶格间距分别为 0.225、0.275 nm，通过对比得出分别对应 fcc-FePt 相的(111)晶面和 L1₀-FePtCu 相的(110)晶面。0 和 6 T 磁场合成的 FePtCu 纳米粒子的 SAED 花样分别对应 fcc-FePt 和 L1₀-FePtCu 晶面，如图 2a 和 2d 所示，这与 HRTEM 的结果一致。

图 3 为不同磁场下合成的 FePtCu 纳米粒子的晶粒尺寸分布图。在 0、1.5、3 和 6 T 磁场下，纳米粒子的平均粒径分别为 7.65、7.98、8.86 和 11.21 nm。这一结果表明，随着磁场强度的增加，纳米粒子的尺寸会增大。因此，施加外部磁场对纳米粒子的尺寸具有一定影响，磁场会影响纳米粒子的生长过程^[25]。较强的磁场会磁化磁性纳米粒子，使得纳米粒子通过磁相互作用聚集在一起，被磁化的纳米粒子在较高的磁场下发生长大^[21]。

当磁场强度分别为 0、1.5、3 和 6 T 时，FePtCu 纳米粒子的成分分别为 Fe₃₉Pt₄₃Cu₁₈、Fe₃₀Pt₄₆Cu₂₄、Fe₃₁Pt₄₅Cu₂₄ 和 Fe₃₀Pt₄₄Cu₂₆，如图 4a 所示。当磁场从 0 T 增加至 1.5 T 时，纳米粒子中 Fe 元素含量由 39% 降低至 30%，主要原因是由于磁场抑制了 Fe 前驱体的还原速率，导致纳米粒子中 Fe 含量降低^[21]。比 Fe 先被还原的 Cu 和 Pt 形成富 CuPt 的 FePtCu 纳米粒子，且 Cu 占据 FePt 晶格中 Fe 的位点^[19]。因此，Fe 含量降低使得 Cu 含量增加。随着磁场的继续增加，磁场对 Fe 的前驱体还原速率的抑制效应趋于稳定，因此各元素含量变化较小。通过 STEM-EDS 元素面扫描进一步研究了纳米粒子的元素面分布，如图 4b 所示，Fe、Pt 和 Cu 元素均匀分布在纳米粒子中。由此说明 Cu 固溶在 FePt 晶格中。

2.2 FePtCu 纳米粒子的结构和磁性能

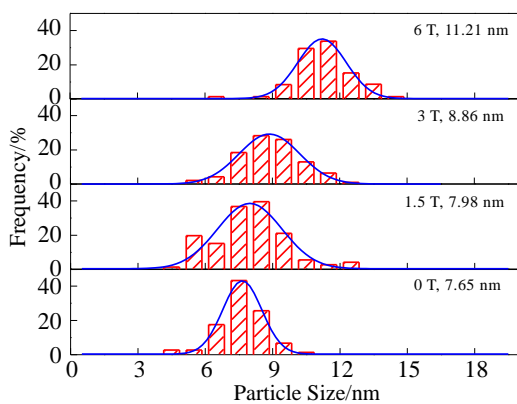


图 3 不同磁场强度下合成 FePtCu 纳米粒子的粒径分布
Fig.3 Particle size distribution of the synthesized FePtCu NPs under different magnetic fields

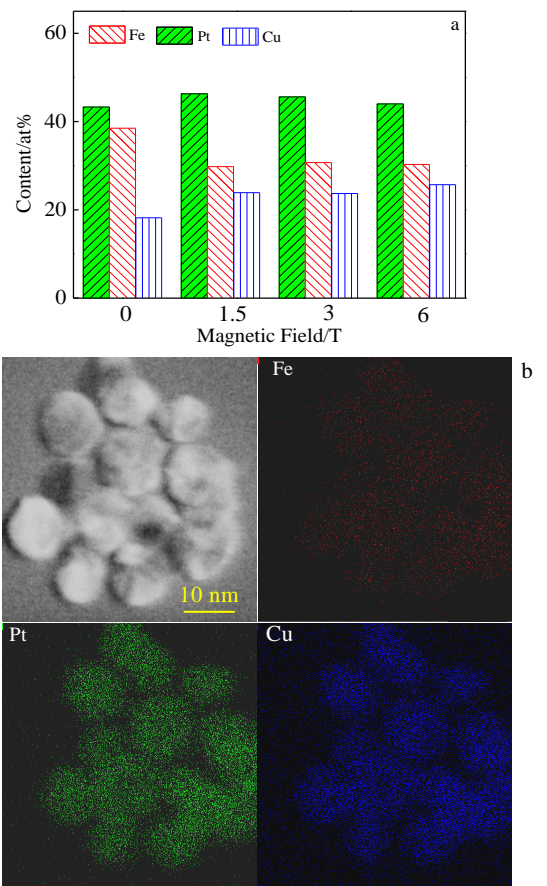


图 4 不同磁场强度下合成 FePtCu 纳米粒子的成分和 STEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.4 Element contents of the synthesized FePtCu NPs under different magnetic fields (a); STEM-EDS element mappings of the synthesized FePtCu NPs under the magnetic field of 6 T (b)

在不同强磁场下合成的 FePtCu 纳米粒子的 XRD 图谱如图 5a 所示。在未施加磁场的情况下，合成的纳米粒子的衍射峰为 fcc-FePt 相，其晶面为(111)、(200)和(220)，尽管未观察到 Cu 的衍射峰，但峰的角度略有偏移，这是因为 Cu 占据 FePt 晶格中 Fe 的位点，进入到 FePt 相中^[26]。当施加 1.5 T 磁场时，fcc-FePt 纳米粒子开始向 L1₀-FePtCu 转变，L1₀ 结构的特征峰(001)、(110)、(002)、(020)和(112)开始出现。当施加磁场增加至 3 和 6 T 时，L1₀ 相特征峰(001)、(110)和(002)逐渐变得明显，且(020)和(112)衍射峰发生了分离，这说明磁场强度较高时合成的 L1₀ 相纳米粒子具有较高的有序度。

根据 XRD 图谱，根据公式 $s^2 = [1 - (c/a)] / [1 - (c/a)_{sf}]$ ^[27] 计算了有序度(s)。如图 5b 所示，当磁场强度分别为 0、1.5、3 和 6 T 时，c/a 比值分别为 1.0000、0.9526、0.9402 和 0.9355，c/a 比值随着磁场强度的升高而降低，且逐渐接近标准值(c/a)_{sf}=0.9202。s 随着磁场强

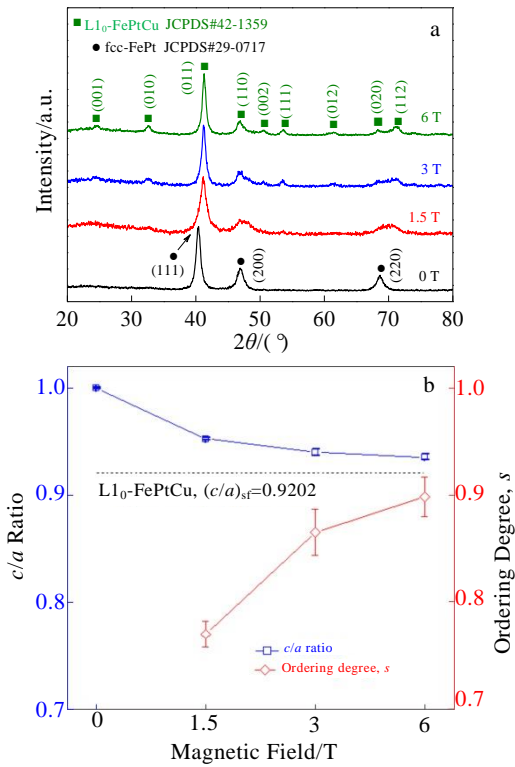


图 5 不同磁场强度下合成 FePtCu 纳米粒子的 XRD 图谱及晶格参数 c/a 比和有序度

Fig.5 XRD patterns (a) and c/a ratio and ordering degree (s) (b) of the synthesized FePtCu NPs under different magnetic fields

度的升高而增大，当磁场强度为 1.5 和 3 T 时， s 分别为 0.7700 和 0.8652。说明通过提高磁场强度可增强 FePtCu 纳米粒子的有序度，6 T 磁场时 s 达到 0.8985。这结果说明磁场强度与有序度关系密切，通过调节磁场可以改变结构有序。

为了探究不同磁场强度对合成的 FePtCu 纳米粒子磁性能的影响，测试了粒子的室温磁滞回线如图 6 所示。值得注意的是当磁场施加至 1.5 T 时，磁滞回线出现塌腰现象。这种现象是由于产物中含有较少的硬磁相 L1₀-FePtCu 和较多的软磁相 fcc-FePt 造成^[28]。随着磁场强度的增加，硬磁相 L1₀-FePtCu 逐渐增多，矫顽力也逐渐增大。当磁场强度达到 6 T 时，矫顽力最大，约为 192.63 kA/m，材料呈现出明显的硬磁性。因此，矫顽力的增加可以认为是由 s 的增加引起的。强磁场可有效加速原子的有序扩散，对降低有序化温度有显著影响。在强磁场作用下，L1₀-FePt 纳米粒子沿易磁化<001>方向扩展，导致晶格畸变，存在应力，畸变和应力随强磁场的增加而增大。应力存在容易导致取向一致^[29]，晶格畸变促进 FePt 纳米粒子中

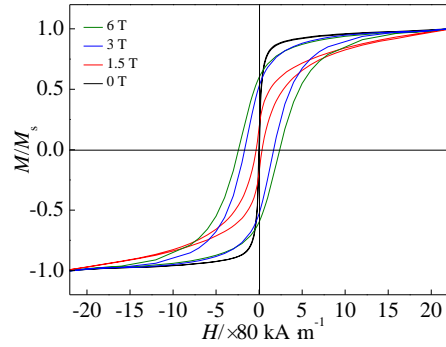


图 6 磁场下合成 FePtCu 纳米粒子的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loops of the synthesized FePtCu NPs under different magnetic fields

空位或缺陷的形成有利于 Fe 和 Pt 原子迁移^[30,31]，因此，通过强磁场辅助湿化学法，在较低的温度下，直接获得了较高有序的 L1₀ 相纳米粒子，并可通过调节磁场强度对有序度进行调控。

3 结 论

1) 采用强磁场辅助湿化学法成功制备了高有序度的单分散的 L1₀-FePtCu 纳米粒子。磁场强度对合成的纳米粒子的尺寸，结构和磁性有重要的影响。随着磁场强度增加，FePtCu 纳米粒子的尺寸、有序度 s 和矫顽力逐渐增大。

2) 当磁场小于 3 T 时，产物中含有较少的有序相使得磁滞回线发生塌腰现象，且磁性能也较低。磁场强度为 6 T 时，获得了尺寸约 11.21 nm， s 为 0.8985，矫顽力为 192.63 kA/m 的 FePtCu 纳米粒子。

3) 强磁场的磁化作用导致 FePt 晶格中空位或缺陷的形成，有效加速原子的有序扩散，从而进一步促进有序化转变。强磁场辅助湿化学法可以实现低温直接合成 L1₀-FePtCu 纳米材料，并对有序度进行调控。

参考文献 References

[1] Son K, Ryu G, Jeong H *et al.* *Small*[J], 2019, 15(34): 1 902 353
 [2] Zhang D S, Cui P, Dai Z C *et al.* *Nanoscale*[J], 2019, 11(42): 19 912
 [3] Yang B C, Liu Q Y, Yao X X *et al.* *ACS Applied Materials and Interfaces*[J], 2019, 11(42): 38 395
 [4] Zhang Yuanyuan(张媛媛), Bai Xiaojun(白晓军), Cao Chongde(曹崇德) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(6): 1531
 [5] Sun S H. *Advances Materials*[J], 2006, 18(4): 393
 [6] Sun S H, Murray C B, Weller D *et al.* *Science*[J], 2000, 287(5460): 1989

- [7] Kang S S, Jia Z Y, Shi S F *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 86(6): 062 503
- [8] Varanda, L C, Jafelicci M. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2006, 128(34): 11 062
- [9] Du Xueyan(杜雪岩), Li Fang(李芳), Ma Yingxia(马应霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(12): 2163
- [10] Yamamoto S, Morimoto Y, Ono T *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(3): 032 503
- [11] Rong C B, Li D R, Nandwana V *et al. Advances Materials*[J], 2006, 18(22): 2984
- [12] Pei W L, Zhao D, Wu C *et al. RSC Advances*[J], 2019, 9: 36 034
- [13] Kim J, Rong C B, Liu J P *et al. Advances Materials*[J], 2009, 21(8): 906
- [14] Rong C B, Poudyal N, Chaubey G S *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2008, 103(7): 07E131
- [15] Wang Fang(王芳), Xu Xiaohong(徐小红), Wu Haishun(王海顺). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(10): 1578
- [16] Nishimura K, Takahashi K, Uchida H *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2004, 272-276: 2189
- [17] Pei W L, Zhao D, Wu C *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2020, 3(2): 1098
- [18] Abel F M, Tzitzios V, Devlin E *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2019, 2(5): 3146
- [19] Lei W J, Yu Y S, Yang W W *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2019, 7(37): 11 632
- [20] Lei W J, Xu J J, Yu Y S *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(12): 7839
- [21] Hu L, Zhang R R, Chen Q W. *Nanoscale*[J], 2014, 6(23): 14 064
- [22] Zhao D, Wang X Y, Chang L *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 73: 178
- [23] Wang H Y, Ma X K, He Y J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(12): 2304
- [24] Liu L W, Lv H, Sheng W *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(15): 5770
- [25] Wu C, Wang X, Pei W L *et al. Nanoscale*[J], 2019, 11(32): 15 023
- [26] Gilbert D A, Wang L W, Klemmer T J *et al. Applied Physics Letters*[J], 2013, 102(13): 132 406
- [27] Roberts B W. *Acta Metallurgica*[J], 1954, 2(4): 597
- [28] Kura H, Sato T, Takahashi M *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2008, 47(5): 3466
- [29] Liu Y G, Xu L, Wang Q F *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94: 172 502
- [30] Liu X, Wang H, Zuo S L *et al. Nanoscale*[J], 2020, 12(14): 7843
- [31] Zhu J, Yang Y, Chen L X *et al. Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(17): 5987

High Magnetic Field Assisted Synthesis of FePtCu Nanoparticles with Tunable Ordered Structure

Zhao Dong¹, Wu Chun², Qiao Pengfei¹, Wang Jianjun¹, Wang Qiang³, Pei Wenli¹

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

(3. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: High magnetic fields (HMF) can pass high intensity energies to the atomic scale of materials without contact to change the thermodynamic state of materials, and affect the arrangement, matching and migration of atoms and molecules. Therefore, in this work, HMF was introduced into wet-chemical synthesis to prepare FePtCu nanoparticles (NPs). The results show that the FePtCu NPs with L1₀ structure, uniform morphology, and good dispersibility were successfully prepared under HMF. With the increase of magnetic field, the size FePtCu NPs increases, and the ordering degree (s) and the coercivity gradually increase. The L1₀-FePtCu NPs with sizes of about 11.21 nm and ordering degree of 0.8985 are obtained under the HMF of 6 T. The magnetization of particle by HMF causes lattice distortions and leads to the formation of vacancies or defects in the FePt NPs, which effectively accelerate the orderly diffusion of Fe and Pt atoms and promotes the disordered-ordered transformation of the FePt NPs. Therefore, HMF assistance can accomplish the regulation of ordered structure. This method provides a new path for the direct synthesis of L1₀ structured nanomaterial's.

Key words: high magnetic field; wet-chemical method; FePtCu; nanoparticle; ordered structure

Corresponding author: Pei Wenli, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83691573, E-mail: peiwl@atm.neu.edu.cn