

## خواص مغناطیسی بلوری آلیاژ نانوذرات آهن - پلاتین (L<sub>10</sub>-FePt) در گذار فاز

مجید فرهمندجو

گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ورامین، ورامین

پست الکترونیکی: farahmandjou@iauvaramin.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱/۳۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۴/۱۰/۱۳)

### چکیده

ناهمسان‌گردی مغناطوبلوری بالا ( $k_H = 7 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ ) در نانوذرات FePt در فاز L<sub>10</sub>، باعث شده تا این دستگاه نانوذرات مورد بسیار مناسبی برای کاربرد در ذخیره سازی مغناطیسی اطلاعات با ظرفیت بالا باشند. با استفاده از روش سل-ژل، با ترکیب نمک‌های Pt(acac)<sub>۲</sub> و FeCl<sub>۳</sub>·۴H<sub>۲</sub>O در حلال فنیل اتر، به وسیله احیاگرهای (C<sub>۱۶</sub>H<sub>۳۳</sub>O<sub>۲</sub>)<sub>۲</sub>-Hexadecanediol و سوپرهیدراید LiBH<sub>۴</sub>·۳H<sub>۲</sub>O، نانوبلورهای FePt در اندازه ۴ nm حاصل می‌شوند. خواص ساختاری و مغناطیسی این نانوذرات قبل و بعد از عملیات گرمایی، با روش‌های XRD و VSM مطالعه می‌شود. همچنین به کمک تصاویر TEM و نتایج EDS توزیع اندازه و درصد غلظت یونهای فلزی Fe/Pt در نانوذرات تعیین می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که نانوذرات در دمای اتاق دارای ساختار مربعی مرکز سطحی (fcc) و به صورت ابرپارامغناطیس هستند و بعد از گرمادهی، ساختار آنها به صورت بلوری مستطیلی مرکز سطحی (fct) در فاز فرومغناطیس سخت، تشکیل می‌شود. همچنین این تغییر فاز بلوری باعث می‌شود تا ناهمسان‌گردی نانوذرات تا ۷ kOe افزایش یابد.

واژه‌های کلیدی: مغناطوکریستال، ناهمسان‌گردی، L<sub>10</sub>-FePt، نانوبلور، ابرپارامغناطیس، گذار فاز

### ۱. مقدمه

می‌شوند، بسیار حائز اهمیت است. یکی از کاربردها، استفاده از این ذرات در حافظه‌های مغناطیسی با چگالی بالاست. ذرات یک ماده مغناطیسی که حجم بسیار کمی دارند، انرژی‌های ناهمسان‌گردی و مغناطواستاتیکی بسیار کوچکی در میدان اعمالی دارند، در حالی که تأثیر انرژی گرمایی آنها بیشتر است. این سبب ناپایداری در جهت‌گیری گشتاور مغناطیسی می‌شود. این ذرات ابرپارامغناطیس هیچ پسماندی در دمای اتاق از خود

وقتی، یک یا دو بعد از ساختار یک ماده کاهش داده می‌شود و در ابعاد آن کنترل دقیقی صورت می‌گیرد، آثار سطحی ظاهر می‌شوند و ناهمسان‌گردی ساختاری، رفتاری غالب پیدا می‌کند. این اتفاق در لایه‌های نازک، چند لایه‌ای‌ها، مواد ترکیبی، سیم‌های نازک و خصوصاً در نانوذرات صورت می‌گیرد [۱]. خواص مغناطیسی ذرات وقتی در اندازه نانومتری ساخته

نانوذرات است. به منظور افزایش میدان وادارنده در نانوبلورهای FePt، عملیات گرمایی روی آنها انجام می‌شود تا با گذار فاز، افزایش لازم در ناهمسان‌گردی بلوری و در نتیجه وادارندگی آنها ایجاد شود و بتوان از آنها در ضبط مغناطیسی با چگالی بالا استفاده کرد. در این مقاله نمونه‌هایی از نانوبلورهای FePt با روش سل ژل رشد داده می‌شوند و خواص ساختاری و مغناطیسی آنها را با آنالیزهای XRD و VSM مطالعه می‌شود. همچنین به کمک تصاویر TEM و نتایج EDS توزیع اندازه ذرات و درصد عنصری آهن- پلاتین مورد مطالعه قرار گرفته است.

## ۲. روش انجام آزمایش

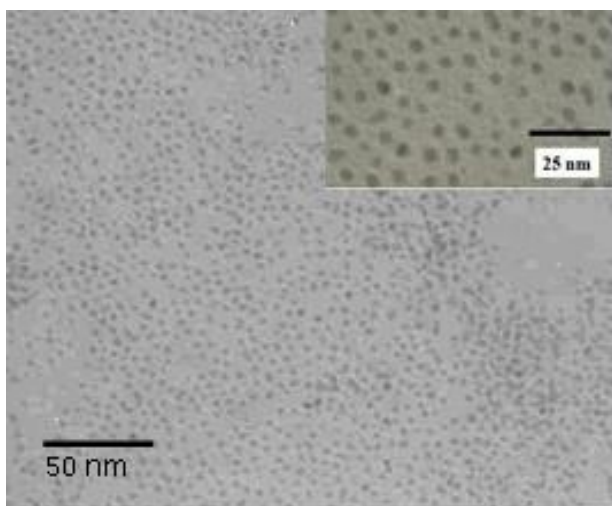
در ابتدا ترکیب نمک‌های فلزی  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  و  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و احیاگر ضعیف هگزادکاندیول در حلال فنیل اتر در جو نیتروژن حل می‌شوند و دما تا  $100^\circ\text{C}$  بالا می‌رود. آنگاه اولئیک اسید و اولئیل‌امین اضافه گردیده و دما به  $200^\circ\text{C}$  می‌رسد. در این دما احیاگر ابر هیدراید  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{H}$  به محلول اضافه می‌شود. این عمل موجب آزاد شدن سریع اتم‌های فلز می‌گردد. پس از انجام عملیات باز واکنش در دمای  $240^\circ\text{C}$ ، دستگاه به دمای اتاق باز می‌گردد و خالص‌سازی نمونه با سانتریفیوژ  $10000 \text{ rpm}$  انجام می‌شود. در این مراحل به تناوب از حلال‌های اتانل و هگزان استفاده می‌شود. ناخالصی‌ها در اتانل حل می‌شوند و نانوذرات رسوب می‌کنند. با اضافه نمودن اولئیک اسید و اولئیل‌امین، نانوذرات در هگزان به صورت کلئیدی باقی می‌مانند و ناخالصی‌ها رسوب می‌کنند.

با تحلیل میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، با مشخصه دستگاهی  $(200\text{Kx}) \text{ } (100\text{kV}) \text{ Philips EM } 208 \text{ TEM}$ ، شکل، اندازه و توزیع اندازه نانوذرات مشخص می‌شود و با تحلیل EDS، درصد مولی آهن- پلاتین را در نانوذرات مشخص می‌کنند. به منظور تغییر فاز نانوذرات، نمونه‌ها را در کوره شامل  $90\% \text{ Ar}$  و  $10\% \text{ H}_2$ ، در دمای  $700^\circ\text{C}$  برای مدت ۴ ساعت قرار داده می‌شوند تا نتیجه یک گذار فاز بلوری، قابل مطالعه باشد. برای این منظور، تحلیل از طیف پرتوی ایکس و مغناطومتور ارتعاش نمونه

نشان نمی‌دهند. بنابراین این نانوذرات از نظر این که بتوانند در دمای اتاق تبدیل به فرومغناطیس شوند، مورد تحقیق قرار می‌گیرند. این ذرات با اندازه یکسان و ناهمسان‌گردی مغناطیسی کم، رفتاری ابرپارامغناطیس دارند [۲].

نانوذرات  $\text{L}_{10}\text{-FePt}$  با ناهمسان‌گردی بلوری تک‌محوری بالا در حدود  $107 \text{ J/m}^3$ ، مورد مناسبی برای ذخیره‌سازی مغناطیسی اطلاعات با ظرفیت بالاتر از  $1 \text{ Gbit/in}^2$  هستند [۳]. امتیاز نانوذرات نسبت به چندلایه‌ای‌ها، حذف برهم‌کنش تبادل بین آنهاست. در این دستگاه‌ها، میدان وادارندگی (HC) می‌تواند تا مرتبهٔ تسلا در دمای اتاق، افزایش یابد. وادارندگی بالا برای افزایش ظرفیت ذخیره‌سازی اطلاعات ضروری است. این ناهمسان‌گردی، بسیار بیشتر از ناهمسان‌گردی دیگر ذرات نظیر  $\text{CoCr}$  است. ناهمسان‌گردی بلوری بسیار بزرگ در فاز  $\text{L}_{10}$ ، باعث می‌شود تا پایداری مغناطیسی نانوذرات در اندازه بزرگتر از  $2 \text{ nm}$ ، برقرار باشد [۴]. در پی یافتن ذرات کوچک تک‌حوزه مغناطیسی با وادارندگی بالا، نخست ذراتی با ترکیب‌های  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{CrO}_2$  در ابعاد میکرون و سپس ذرات فلزی  $\text{FeCo}$  آهن- کبالت [۵] و باریم فریت  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [۶] در اندازه‌هایی از مرتبهٔ  $0.1 \mu\text{m}$  میکرون ساخته شدند. ناهمسان‌گردی مغناطیسی در ذرات تک‌حوزه ترکیبی از انواع شکلی، بلوری و القایی است و در مورد ذرات فوق، ناهمسان‌گردی مغناطوبلوری آنها کوچک است. در کمتر از یک دههٔ اخیر نانو ذرات  $\text{FePt}$  ساخته شده اند. این نانو ذرات در صورت قرار گرفتن در دمای بالای  $600^\circ\text{C}$  با انجام یک گذار فاز از ساختار  $\text{fcc}$  به ساختار  $\text{fct}$  با نظم ترکیبی، وادارندگی آنها تا مرتبهٔ تسلا افزایش می‌یابد [۷]. منشاء وادارندگی بالا در نانو ذرات  $\text{FePt}$  پس از گرمادهی، ناهمسان‌گردی مغناطوبلوری شدید آنهاست. زیرا اتم‌های  $\text{Fe}$  و  $\text{Pt}$  هر کدام به طور جداگانه در صفحاتی موازی با یکدیگر ردیف می‌شوند و فاصلهٔ این صفحات از یکدیگر  $c$  کوچکتر از ثابت شبکهٔ مکعبی  $a$  است [۸].

ساخت نانوبلورهای  $\text{FePt}$ ، با روش ساخت شیمیایی دارای مزیت‌هایی از جمله تنظیم در اندازه، شکل و توزیع اندازه



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) TEM نانوذرات FePt قبل از عملیات گرمایی.

در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. اندازه ذرات تا  $1\ \mu\text{m}$  افزایش می‌یابد.

به منظور جلوگیری از کلوخه‌های شدن نانوذرات از روش ماتریس نمک استفاده شد. به طوری که به محلول کلئیدی نانوذرات، مقدار مشخصی محلول نمک NaCl اضافه می‌شود ذرات نمک، نقش عامل جداساز را برای نانوذرات دارند. شکل ۴ نانوذرات بلوری FePt را بعد از عملیات گرمایی نشان می‌دهد. واضح است که، اندازه نانوذرات بعد از گرمادهی، تا  $10\ \text{nm}$  کاهش می‌یابد.

شکل ۵ طرح پراش پرتوی X نمونه بعد از انجام عملیات گرمایی را نشان می‌دهد. همان طوری که از شکل برمی‌آید، بعد از گرمادهی قله‌های اضافی ظاهر می‌شود که نشان‌دهنده به وجود آمدن فاز fct برای نانوذرات است. وجود قله‌هایی که در شکل مشخص است، نشان‌دهنده تشکیل فاز  $L1_0$  با نظم ترکیبی است. این نانو ذرات، بدون عملیات گرمایی دارای ساختار fcc با قطر  $4.5\ \text{nm}$  و ثابت شبکه  $3.871\ \text{\AA}$  هستند که این مشخصه نانوذرات FePt است.

در شکل ۶ منحنی پسماند نمونه که به وسیله دستگاه مغناطش‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM) اندازه‌گیری شده است، را بعد از گرمادهی مشاهده می‌کنید. نمونه قبل از گرمادهی در فاز ابرپارامغناطیس و بعد از گرمادهی به علت پیدایش



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمایی از محلول کلئیدی نانوذرات بعد از خالص سازی.

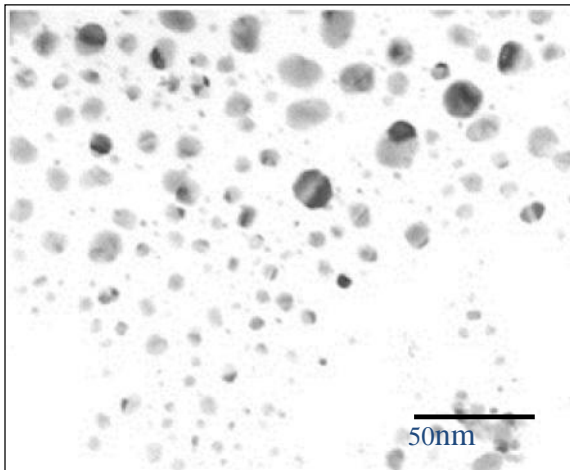
استفاده می‌شود. طیف پرتوی ایکس (XRD) با مشخصه دستگاهی [Philips Cu - Kr radiation ( $\lambda = 1.54\ \text{\AA}$ )] و تحلیل مغناطیسی توسط دستگاه مغناطش‌سنج (VSM)، با مشخصه دستگاهی [model PAR-۱۵]، انجام می‌شود.

### ۳. بحث و تحلیل داده‌ها

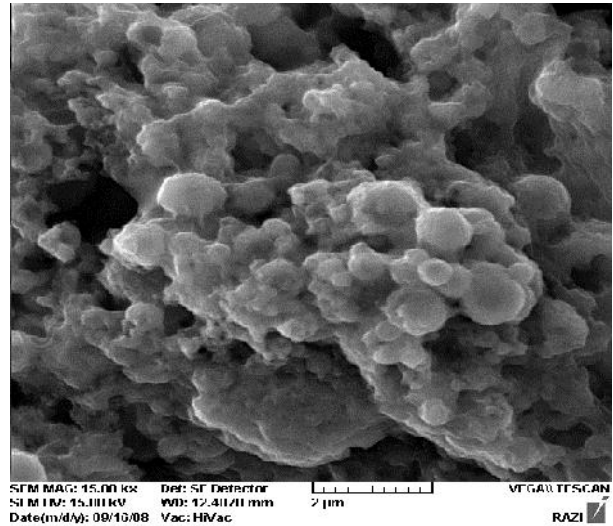
شکل ۱ نمایی از محلول‌های کلئیدی نانوذرات بعد از عملیات سانتریفیوژ و خالص سازی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. واضح است که، رنگ محلول کلئیدی از چپ به راست تیره‌تر می‌شود. در حقیقت با افزایش دمای محلول واکنشی از دمای  $150^{\circ}\text{C}$  تا  $240^{\circ}\text{C}$  اندازه و تعداد مونومرها با گذشت زمان افزایش می‌یابد.

شکل ۲ تحلیل TEM نانوذرات FePt را قبل از عملیات گرمایی نشان می‌دهد. واضح است که، اندازه نانوذرات  $4.5\ \text{nm}$  و فاصله بین آنها  $2\ \text{nm}$  و انحراف معیار مناسبی به اندازه  $8\%$  در توضیح اندازه نانوذرات ایجاد می‌شود. در حقیقت با ایجاد نیروی دافعه توسط پایدارسازها یک فاصله تعادلی بین نانوذرات ایجاد می‌کنند.

بعد از عملیات گرمایی پایدارساز از بین می‌روند و نیروهای جاذبه بر نیروی دافعه استریک غلبه می‌کند و نانوذرات کلوخه‌ای می‌شوند. شکل ۳، SEM نمونه‌ها را بعد از گرمادهی

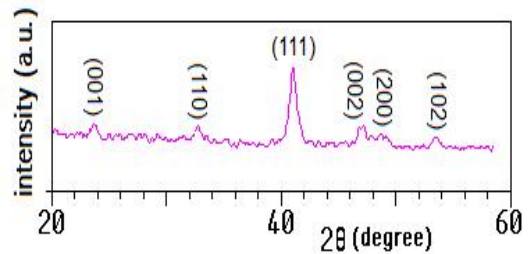


شکل ۴. TEM نانوذرات بعد از عملیات گرمایی با ماتریس نمک.



شکل ۳. SEM نمونه‌ها بعد از گرمادهی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ .

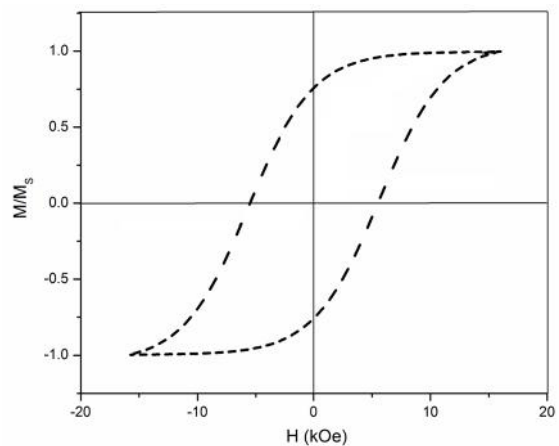
ناهمسان‌گردی بلوری شدید، دستگاه نانوذرات FePt از فاز ابرپارامغناطیس نرم به فرومغناطیس سخت با وادارندگی بالا تبدیل می‌شود. مغناطش اشباع نمونه  $40\text{ emu/g}$  و مقدار وادارندگی در حلقه پسماند نمونه، به  $7\text{ kOe}$  می‌رسد. همچنین نتایج داده‌های مغناطیسی VSM، نتایج XRD را تایید می‌کند.



شکل ۵. XRD نمونه‌ها بعد از گرمادهی.

#### ۴. نتیجه‌گیری

نانوذرات FePt با اندازه  $4\text{ nm}$  با روش سل ژل ساخته شدند. نتایج نشان دادند که نانوذرات با عملیات گرمایی یک گذار فاز بلوری از فاز ابرپارامغناطیس نرم به فاز فرومغناطیس سخت انجام می‌دهند و ساختار آنها از ساختار fcc به ساختار fct تبدیل می‌شود. این گذار فاز، ناهمسان‌گردی مغناطیسی شدیدی در نانوذرات به اندازه  $0.7$  تسلا ایجاد می‌کند.



شکل ۶. حلقه پسماند مغناطیسی نمونه بعد از عملیات گرمایی.

#### مراجع

- 1239.
4. S Sun, *Advanced Materials* **18** (2006) 393.
5. H Zeng, J Li, J P Liu, Z L Wang, and S Sun, *Nature* **420** (2002) 395.
6. M Ghidini, G Asti, R Pellicelli, C Pernechele, and M Solzi, *J. Magn. Magn. Mater.* **316** (2007) 159.
1. S Wang and A Taratorin, “*Magnetic Information Storage Technology*”, Academic Press (1999) 177.
2. D Sellmyer and R Skomski, “*Advanced Magnetic Nanostructures*”, Springer (2006) 239.
3. S Sun, E Fullerton, D Weller, and C B Murray, *IEEE Transactions on Magnetics* **37** (2002)

8. J P Liu, K Elkins, D Li, V. Nandwana, and N Poudyal, *IEEE Trans. Magn.* **42** (2006) 3036.
7. Y Ding, S A Majetich, J Kim, K Barmak, H Rollins, and P Sides, *J. Magn. Magn. Mater.* **284** (2004) 336.