

سنتز و بررسی ساختار نانوذرات هسته پوسته $FePt/Cu_2O$

زینلی، حسین^۱؛ سبط، سید علی^۱؛ عربی، هادی^۲؛ اکبری، حسین^۳

^۱ دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، دانشکده فیزیک، مرکز تحقیقاتی پلاسما، تهران

^۲ دانشگاه سراسری بیرجند، دانشکده فیزیک، بیرجند

^۳ دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل، دانشکده فیزیک، اردبیل

چکیده

نانوذرات $FePt$ به روش شیمیایی *Polyol* سنتز شده و جهت بروز رفتار فرومغناطیس با فاز $L1_0$ باید تحت عملیات گرمایی در دمای بالا قرار گیرند. در اثر این حرارت سورفکتانتها اطراف نانوذرات تجزیه شده و موجب بهم چسبیدگی نانوذرات $FePt$ و افزایش اندازه ی آنها می گردد. در این تحقیق ما برای اولین بار، ذرات اکسیدی Cu_2O با دمای ذوب بالا را بعنوان پوسته در اطراف نانوذرات $FePt$ ایجاد نموده ایم تا از کلوخه شدن آنها جلوگیری نماییم. نتایج این کار نشان داد که میدان وادارندگی به ترتیب برای نانوذرات $FePt$ بدون پوسته و هسته-پوسته $FePt/Cu_2O$ پس از بازپخت در دمای $750^\circ C$ برابر با $10kOe$ و $4.5kOe$ می باشد.

Synthesis and Characterization of $FePt/Cu_2O$ Core-Shell Nanoparticles

Zeynali, Hossein¹; Sebt, Seyed Ali¹; Arabi, Hadi²; Akbari, Hossein³

¹ Department of Physics, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P. O. Box 14665-678, Tehran, Iran

² Magnetic and Superconducting Research Lab., Physics Department, University of Birjand, Birjand, Iran

³ Department of Physics, Faculty of Science, Islamic Azad University Ardabil Branch, Ardabil, Iran

Abstract

Monodisperse $FePt$ nanoparticles were successfully synthesized using the chemical polyol process. Annealing at the high temperatures is required to achieve the hard ferromagnetic behavior with $L1_0$ phase. Annealing causes the surfactant surrounding particles to be decomposed. Under such circumstances, $FePt$ particles are agglomerated, and their size increases. In this research, for the first time, Cu_2O oxide particle with a high melting point was used as the shell around $FePt$ core particles to prevent agglomeration. As the result coercivity, H_c , of $FePt$ and $FePt/Cu_2O$ nanoparticles after annealing at $750^\circ C$ were equal to 10 and 4.5 kOe, respectively.

مقدمه

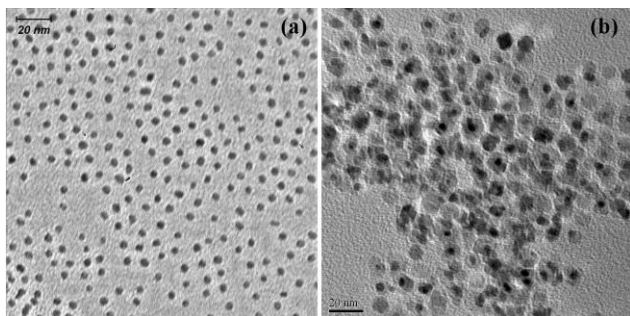
بازپخت در دماهای بالاتر از $550^\circ C$ هستیم. این حرارت سورفکتانتهای موجود در اطراف نانوذرات را نابود کرده و ذرات همسایه در یکدیگر ادغام میشوند. برای جلوگیری از این کلوخه گی راههای مختلفی چون افزودن فلزات [۲]، استفاده از نمک $NaCl$ [۳]، بازپخت خیلی سریع [۴] ارائه شده است. استفاده از ساختار هسته-پوسته نیز یک روش موثر برای جلوگیری از بهم پیوستن نانوذرات است. تاکنون از پوسته های چون MnO [۵]، NiO [۶] و $CoFe_2O_4$ [۷] استفاده شده است. ما در این کار برای

نانوذرات مغناطیسی $FePt$ با فاز $L1_0$ با ناهمسانگردی مغناطیسی K_u و ماکزیم انرژی تولیدی $[BH]_{max}$ بالا مورد توجه قرار گرفته اند. از این نانوذرات در محیط های ذخیره سازی اطلاعات با چگالی بسیار بالا استفاده می شود [۱]. نانوذرات $FePt$ به محض سنتز دارای فاز نامنظم شیمیایی بوده و در دمای اتاق سوپرپارامغناطیس می باشند. برای گذار فاز به فاز منظم fct نیازمند

حاصل با هگزان و اتانول سانتریفیوژ می گردند تا نانوذرات خالص $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ بدست آیند.

نتایج

شکل (1a) و (1b) نشاندهنده تصاویر TEM نانوذرات FePt و نانوذرات هسته-پوسته $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ به محض سنتز می باشند. نانوذرات FePt با میانگین قطر حدود 4.1nm از توزیع پراکندگی یکنواختی برخوردار بوده، ضمن آنکه ذرات بدست آمده تقریباً تک اندازه می باشند. در شکل (1b) بخش میانی نانوذرات که تصویر آن تیره تر است نشاندهنده هسته FePt و اطراف هسته که روشن تر است پوسته Cu_2O را نشان می دهد که چگالی آن کمتر از FePt می باشد.



شکل ۱: تصاویر TEM به محض سنتز (a) نانوذرات FePt و (b) نانوذرات هسته-پوسته $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$

شکل ۲ آنالیز XRD نانوذرات هسته FePt و نانوذرات هسته-پوسته $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ پس از بازپخت را نشان می دهد. ظاهر شدن پیکهای مربوط به فاز $L1_0$ در آنالیز XRD نانوذرات FePt پس از بازپخت در دمای 650°C نشان می دهد که ساختار fct در این نانوذرات تشکیل شده است. درحالیکه اشکار شدن ضعیف پیکهای (۱۱۰) و (۰۰۱) و همچنین ظاهر نشدن پیکهای ساختار $L1_0$ مثل (۰۰۲) و (۲۲۰) در نانوذرات $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ نشان می دهد که این ساختار در استانه گذار فاز از fcc به fct بوده و گذار فاز کامل انجام نشده است. با افزایش دمای بازپخت به 700°C و 750°C این پیکها در ساختار $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ بطور کامل ظاهر گشته و ساختار $L1_0$ کامل می گردد. از مقایسه آنالیز XRD نانوذرات هسته FePt و نانوذرات هسته-پوسته $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ که در دمای

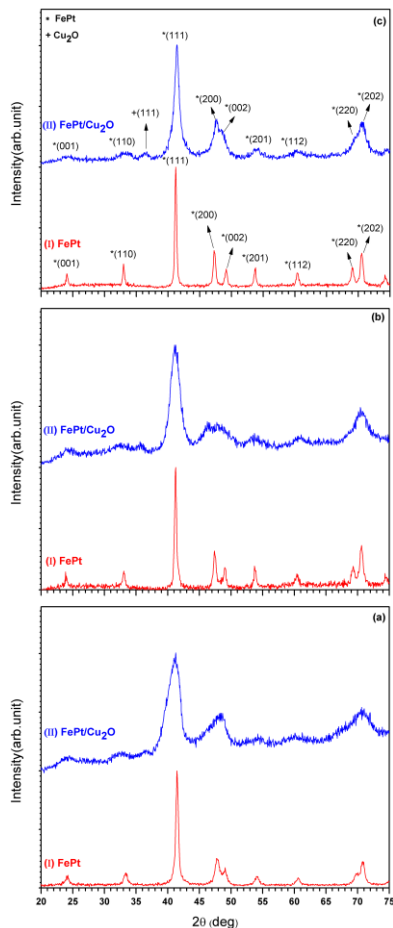
اولین بار از پوسته ی اکسیدی Cu_2O برای محافظت از نانوذرات FePt استفاده نموده ایم. نانوذرات هسته پوسته $\text{FePt/Cu}_2\text{O}$ بهمراه نانوذرات بدون پوسته FePt برای بروز رفتار فرومغناطیس در دماهای بازپخت مختلف قرار می گیرند تا خواص مغناطیسی شان مورد بررسی و مقایسه قرار گیرد.

گزارشات تجربی

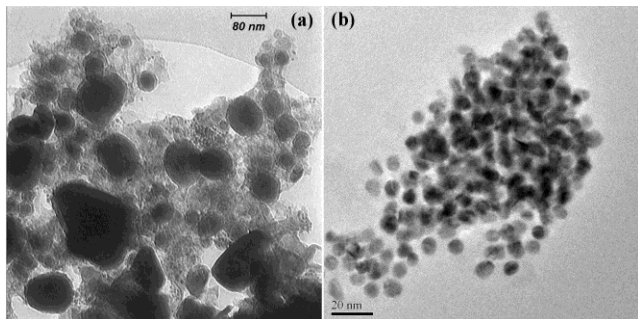
مرحله اول سنتز نانوذرات FePt بعنوان هسته به وسیله مخلوط کردن استوکیومتری مواد به نسبت های $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0.5mmol)، $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (0.25mmol)، $1,2\text{Hexadecanediol}$ (2.5mmol) در حضور Oleylamine و Oleicacid در 10ml از حلال Benzylether در دمای اتاق انجام می گردد. مواد پودری بمدت 20min تحت شار نیتروژن با همزن مغناطیسی مخلوط شده و سپس مخلوط به دمای 300°C رسانده و بمدت 15min در این دما نگه داشته می شود. بعد از اتمام واکنش منبع حرارتی را از ظرف واکنش جدا نموده تا مخلوط حاصل در دمای اتاق سرد شود. مخلوط حاصل با هگزان و اتانول سانتریفیوژ می گردند تا در نهایت نانوذرات هسته FePt همراه با پایدارسازها در Hexane پراکنده شوند.

در مرحله دوم سنتز، نانوذرات پوسته Cu_2O در اطراف نانوذرات هسته FePt شکل می گیرند. در این مرحله مواد به نسبت های $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (0.5mmol)، $1,2\text{Hexadecanediol}$ (5mmol) در حضور Oleylamine و Oleicacid در 10ml از حلال Benzylether در دمای اتاق با یکدیگر ترکیب می گردند. سپس نانوذرات سنتز شده FePt حل شده در Hexane (10ml) در مرحله قبل، بعنوان هسته به ظرف واکنش اضافه می شوند. مخلوط حاصل بمدت 20min تحت شار نیتروژن با همزن مغناطیسی مخلوط شده و مشابه مرحله قبل دمای واکنش به 300°C رسانده می شود. بعد از اتمام واکنش منبع حرارتی را از ظرف واکنش جدا نموده تا مخلوط حاصل در دمای اتاق سرد شود. سپس مخلوط

Stoner-Wohlfarth مدل توسط که نمونه بوده که توسط مدل Stoner-Wohlfarth در این دو نمونه توضیح داده می شود.



شکل ۲: آنالیز XRD نانوذرات FePt و نانوذرات هسته-پوسته FePt/Cu₂O پس از بازپخت در دماهای (a) 650 °C (b) 700 °C (c) 750 °C



شکل ۳: تصاویر TEM (a) نانوذرات FePt بعد از بازپخت در دمای 750 °C و (b) نانوذرات هسته-پوسته FePt/Cu₂O

یکسانی حرارت داده شده اند می توان به نتیجه مهمی دست یافت. پهنای پیک (۱۱۱) مربوط به ساختار L₁₀ در نانوذرات FePt/Cu₂O نسبت به پهنای پیک (۱۱۱) در ساختار نانوذرات FePt بدون پوسته بیشتر است که نشان میدهد که اندازه ی نانوذرات FePt در ساختار هسته-پوسته FePt/Cu₂O کوچکتر از اندازه ی نانوذرات FePt در ساختار بدون پوسته می باشد. بعبارت دیگر این اختلاف نشان می دهد که پوسته Cu₂O توانسته از کلوخه شدن نانوذرات FePt جلوگیری نماید.

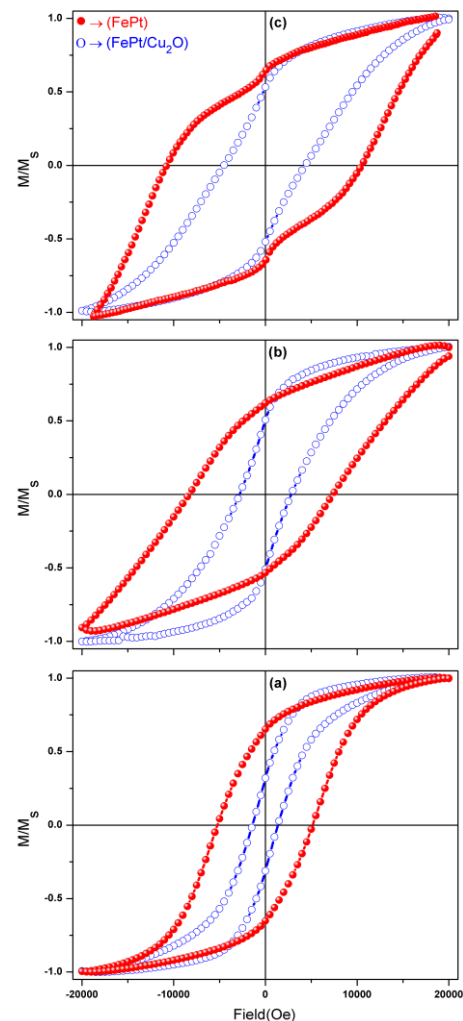
آنالیز TEM نانوذرات FePt بدون پوسته و نانوذرات هسته - پوسته FePt/Cu₂O پس از بازپخت در شکلهای (۳a) و (۳b) با هم مقایسه شده است. ملاحظه می شود که در نمونه FePt بدون پوسته شکل (۳a) ذرات در یکدیگر ادغام شده و کلوخه گشته اند. در این حالت اندازه قطر ذرات پس از رسیدن به دمای 750 °C بیش از 50nm است. این در صورتی است که چنین کلوخه شدگی در نانوذرات شکل (۳b) مشاهده نمی گردد. تصویر TEM گرفته شده از نانوذرات هسته-پوسته FePt/Cu₂O پس از بازپخت نشان میدهد که پوسته ی Cu₂O در دمای 750 °C از بین نرفته و توانسته از نانوذرات هسته ی FePt محافظت کند و از کلوخه شدن آنها جلوگیری نماید.

حلقه های هیستریزاس نانوذرات هسته ی FePt و نانوذرات هسته - پوسته FePt/Cu₂O پس از بازپخت در شکل ۴ آورده شده است. همانگونه که از شکل (۴a) مشاهده می گردد میدان وادارندگی برای نانوذرات FePt بدون پوسته و نانوذرات هسته-پوسته FePt/Cu₂O پس از بازپخت در دمای 650 °C به ترتیب برابر با 5KOe و 1.4KOe است. با افزایش دمای بازپخت میدان وادارندگی برای این نانوذرات افزایش قابل ملاحظه ای پیدا می کند به نحوی که میدان وادارندگی پس از بازپخت در دمای 750 °C به ترتیب برای نانوذرات FePt و نانوذرات FePt/Cu₂O برابر با 10KOe و 4.5KOe می گردد (شکل ۴c)). با توجه به خاصیت غیر مغناطیسی پوسته Cu₂O می توان گفت که هیچگونه برهمکنش بین پوسته و هسته FePt، که دارای رفتار فرومغناطیس است، وجود نخواهد داشت و اختلاف در میدان وادارندگی ساختار بدون پوسته و هسته-پوسته بدلیل اختلاف در اندازه ی نانوذرات

ایجاد کردیم که با توجه به دمای ذوب بالا Cu_2O مشاهده گردید که در دمای 750°C این پوسته به خوبی از نانوذرات FePt محافظت نموده است. میدان وادارندگی برای نانوذرات FePt بدون پوسته با فاز $L1_0$ حدود 10KOe و برای نانوذرات هسته-پوسته $\text{FePt}/\text{Cu}_2\text{O}$ با فاز $L1_0$ حدود 4.5KOe بدست آمد.

مرجع ها

- [۱] T. S. Vedantam, J. P. Liu, H. Zeng and S. Sun; “Thermal stability of self-assembled FePt nanoparticles”; *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **93**, (2003) 7184-7186.
- [۲] S. Kang, Z. Jia, D. E. Nikles and J. W. Harrell; “Synthesis, Self-Assembly, and Magnetic Properties of $[\text{FePt}]_{1-x}\text{Au}_x$ Nanoparticles”; *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS* **39**, (2003) 2753-2757.
- [۳] D. Li, N. Poudyal, V. Nandwana, Z. Jin, K. Elkins and J. P. Liu; “Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing”; *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **99**, (2006) 08E911.
- [۴] K. Yano, V. Nandwana, N. Poudyal, C. B. Rong and J. P. Liu; “Rapid thermal annealing of FePt nanoparticles”; *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **104**, (2008) 013918.
- [۵] S. A. Sebt, H. Zeynali, H. Arabi, H. Akbari, M. R. Hantehzadeh; “*Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*”; **7**, (2012) 745-753.
- [۶] H. Zeynali, S. A. Sebt, H. Arabi, H. Akbari, S. M. Hosseinpour-Mashkani, K. Venkateswara Rao; “*Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*”; **22**, (2012) 1314-1319.
- [۷] H. Akbari, S. A. Sebt, H. Arabi, H. Zeynali, M. Elahi; “ $\text{FePt}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ core/shell nanostructures and their magnetic properties”; *Chemical Physics Letters* **524**, (2012) 78-83.



شکل ۴: آنالیز مغناطیسی نانوذرات FePt و هسته-پوسته $\text{FePt}/\text{Cu}_2\text{O}$ پس از بازپخت در سه دمای (a) 650°C (b) 700°C (c) 750°C

نتیجه گیری

نانوذرات FePt به هنگام سنتز دارای ناهمسانگردی مگنتوکریستالی بسیار کوچک بوده و در دمای اتاق رفتار سوپراپارامغناطیس از خود نشان میدهند. برای بروز رفتار فرومغناطیس این نانوذرات در دمایی بالاتر از 550°C حرارت داده می شوند که در اثر این حرارت سورفکتانت های موجود در اطراف نانوذرات تجزیه شده و موجب کلوخه گی نانوذرات میگردند. ما در این کار برای محافظت از نانوذرات هسته FePt در حین پروسه حرارت دهی، در اطراف این نانوذرات پوششی از اکسید مس