

Characterization of FePtN Nano-particles Synthesized by Thermal Decomposition and Mixed-gas Nitrification

Young Woo Oh*

Department of Nano Science and Materials Engineering, Gyeongnam 51767, Korea

(Received 26 July 2016, Received in final form 19 August 2016, Accepted 25 August 2016)

The effect of thermal-nitrification on L10 transformation in nano-sized FePt particles was studied. As-synthesized FePt nanoparticles by thermal decomposition method have fcc structured phase and their H_c and M_s were 247.34 Oe and 27.308 emu/g, respectively. According to the XRD analysis, phase transformation from fcc (face centered cubic) to fct (face centered tetragonal) structure was revealed by heating under $NH_3 + H_2$ mixed-gas atmosphere. Also a slight shift of each (111) peak indicated phase transformation from fcc to fct structure. H_c and M_s of fct FePtN were 1058.2 Oe and 32.718 emu/g, respectively. The nano-sized FePtN magnetic particles synthesized by thermal decomposition method and mixed-gas nitrification are expected for advanced applications such as high density magnetic recording media and biomedical materials.

Keywords : FePt nanoparticles, mixed-gas nitrification, phase transformation

열분해법과 혼합가스 질화법으로 합성한 FePtN 나노 입자의 특성

오영우*

경남대학교 나노신소재공학과, 경남 창원시 마산합포구, 51767

(2016년 7월 26일 받음, 2016년 8월 19일 최종수정본 받음, 2016년 8월 25일 게재확정)

열분해법으로 합성한 FePt 나노입자를 $NH_3 + H_2$ 혼합가스 질화법으로 상변태와 동시에 질화시킨 FePtN 나노입자의 특성을 분석하였다. 초기 합성된 FePt 나노입자는 fcc 구조를 가졌으며, 보자력과 포화자화는 각각 247.34 Oe와 27.308 emu/g를 나타내었다. 혼합가스 질화법으로 열처리한 입자는 XRD 분석 결과 fcc 구조에서 fct 구조로 상변태가 진행되었으며, 열처리 온도의 증가에 따라 (111) 피크의 2θ가 shift되는 특성을 나타내었다. fct 구조의 FePtN의 보자력과 포화자화는 각각 1058.2 Oe and 32.718 emu/g를 나타내었으며, 합성된 FePtN 나노자성입자는 고밀도 자기기록매체와 생체의료 분야에서의 응용이 기대 된다.

주제어 : FePt 나노입자, 혼합가스 질화법, fcc 상변태, 보자력

I. 서 론

나노 크기의 자성입자가 가지는 자기적 특성은 크기 효과, 결정구조 및 표면의 기여도로 인하여 부피가 큰(bulk) 입자의 특성과는 크게 달라진다.

나노크기의 FePt는 근래 많은 연구가 이루어지고 있는 나노 구조재료 중의 하나로서, 높은 보자력 때문에 고밀도 자기 저장 매체와 생체 의료 재료의 응용으로 주목받고 있다[1, 2].

FePt와 같은 나노크기의 이중 합금은 표면과 체적 내에서

의 조성의 차이가 나노입자를 이루는 Fe와 Pt의 자기모멘트의 특징적인 변화를 가져온다.

박막 FePt 외에 FePt 나노입자의 합성법에는 여러 가지가 있으나 그들 중 열분해법으로 합성한 in-situ 나노입자는 disorder의 fcc(face centered cubic) 구조를 띄기 때문에 자기적 효과가 거의 없어 응용에는 부적합하므로 annealing 과정을 거쳐 경(hard) 자기적 특성을 갖는 fct(face centered tetragonal) 구조로 상변태를 유도해야 한다.

fcc 구조의 FePt 나노입자를 fcc에서 fct 구조로 상변태 시키는 방법에는 여러 가지가 있으며, 대부분 Ar, H_2 가스 등의 분위기에서 입자를 400~800 °C로 열처리함으로써 상의 구조를 변화시키거나[1], 미세한 NaCl 입자를 FePt 나노입자와

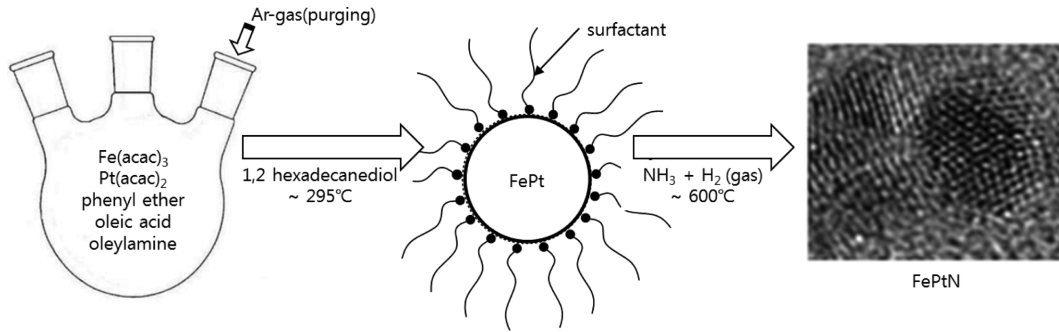


Fig. 1. Schematic diagram of thermal decomposition and mixed-gas nitrification.

혼합하여 열처리하는 방법[3], 나노 크기의 비정질 SiO₂ doping[4, 5], Cu doping[6], FePt@Ag[7], TiO₂ 첨가[8] 등의 방법을 이용하여 상 구조를 변화시키거나 고보자력의 강자성을 띄게 한 연구가 많다.

본 논문은 oleic acid, 안정화제인 oleylamine, phenyl ether와 1,2-hexadecanediol을 이용하여 Fe(acac)₃와 Pt(acac)₂를 환원시켜 FePt 나노입자를 합성하고, 합성한 FePt 나노입자를 NH₃+H₂ 혼합가스 분위기에서 열처리하여 fcc 구조에서 fct 구조로의 상변태와 동시에 질화시킨 FePtN 나노입자의 특성을 XRD, TEM, HR-TEM, VSM으로 분석한 결과이다.

II. 실험

Ar 가스 분위기의 플라스크 내에서 0.16 ml oleic acid와 0.16 ml oleylamine, 20 ml phenyl ether, 3 mmol 1,2-hexadecanediol의 혼합물에 0.5 mmol Fe(acac)₃(Aldrich Co. 99.9%)와 0.5 mmol Pt(acac)₂(Aldrich Co. 99.99%)를 첨가하여 열분해법으로 FePt 나노입자를 합성하였다. 공기를 차단시킨 바닥이 둥근 3구 플라스크를 전기 발열 욕조에 고정시키고 금속 전구체와 oleic acid, oleylamine을 함께 넣어 Ar 가스를 흘려주면서 160 °C에서 금속 전구체가 완전히 용해되도록 교반하였다. 같은 160 °C의 온도에서 1,2-hexadecanediol (Aldrich Co. 90%)을 용액 속에 주입하였으며, 일정한 승온 속도로 200 °C까지 올리면서 화학반응을 유도하였다. 이때 용액이 붉은 색으로부터 검정 색으로 변화가 일어나는 것은 FePt가 형성됨을 의미한다. 295 °C로 승온 시키고 이 온도에서 용액을 30분간 교반시킨 후 용액을 실온으로 냉각시켰으며, 검정 색의 침전물을 헥산 속에 넣고 불순물 제거를 위하여 ethanol로 재침전 시켰다. 얻어진 FePt 침전물을 안정화제인 oleic acid와 oleylamine이 함유된 헥산 속에서 분산시키고, 산소를 제거하기 위하여 질소 가스를 용액 속에 주입시켰다. 건조시킨 나노입자의 상, 형상 및 자기특성을 XRD(X'Pert APD, Philips), SEM, VSM(High Sensitive VSM-665,

LakeShore)으로 측정하고, 다시 나노 입자들을 튜브 로에 장착하여 NH₃+H₂(3 : 1) 혼합 가스를 흘려주면서 10 °C의 승온 속도로 400, 500 °C, 600 °C에서 각각 열처리 및 4시간 유지시킨 후 나노입자의 상변태, 형상 및 자기특성을 HR (high resolution)-TEM 등으로 관찰하였다.

Fig. 1에 실험 공정의 개략도를 나타내었다.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2에 합성된 FePt 나노입자의 TEM 사진을 나타내었다. 합성된 나노입자의 평균 크기는 2~5 nm로 계면활성제인 oleic acid와 oleylamine의 효과와 초음파 세척으로 분산이 잘 이루어진 분포를 보였으며, 200 °C에서의 유지 시간에 따라 입자의 크기가 다소 다름도 확인하였다.

Fig. 3은 열분해법으로 합성한 초기 입자를 XRD로 상분석한 XRD pattern으로서, JCPDS 카드로 비교한 결과 fcc 결정 구조의 FePt임을 확인할 수 있었다. 또한 VSM으로 측정된 자기이력곡선을 Fig. 4에 나타내었다.

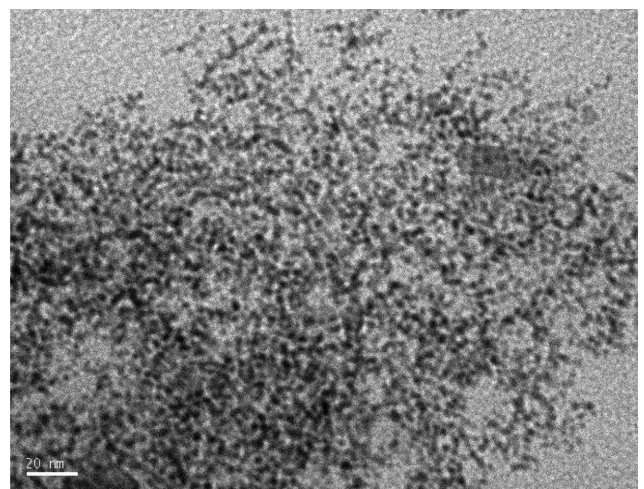


Fig. 2. TEM image of as-synthesized FePt nanoparticles.

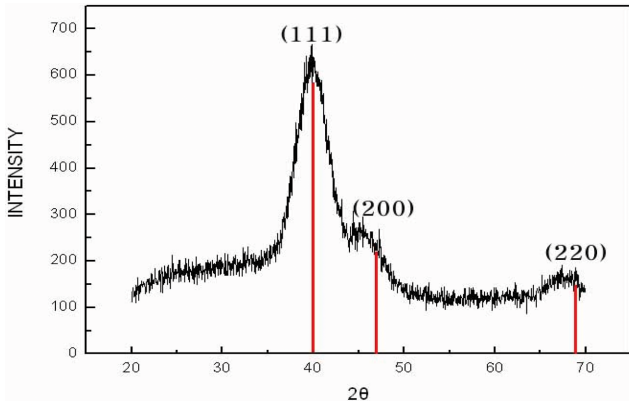


Fig. 3. (Color online) XRD pattern of as-synthesized fcc FePt particles.

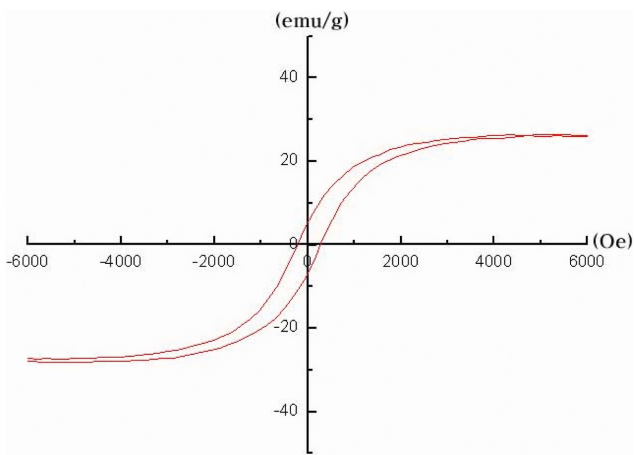


Fig. 4. (Color online) Magnetic hysteresis loop of as-synthesized FePt nanoparticles.

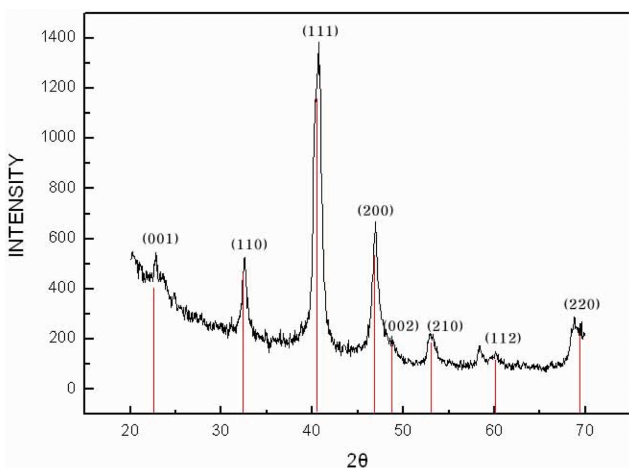


Fig. 5. (Color online) XRD pattern of fct structured FePtN particles heated at 600 °C for 4 hrs in the mixed-gas atmosphere.

Fig. 5는 혼합가스로 fcc 구조의 FePt 나노입자를 600 °C에서 열처리한 입자의 XRD 패턴으로, Fig. 3의 fcc 구조의

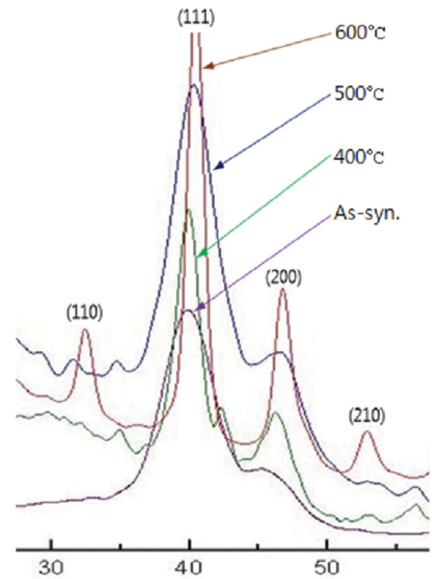


Fig. 6. (Color online) Comparison of (111) peaks of (a) as-synthesized and heated at (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C.

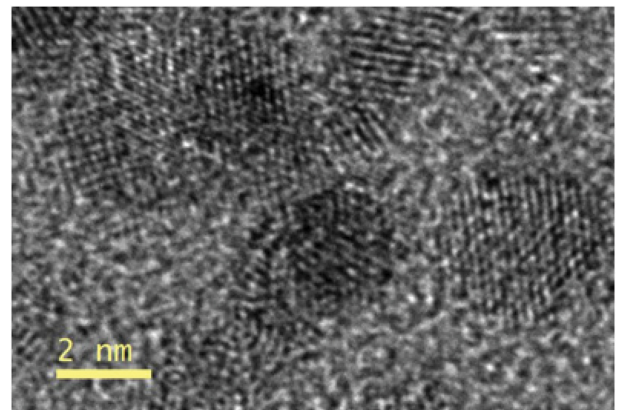


Fig. 7. (Color online) HR-TEM image of nitrified FePtN nanoparticles.

XRD 패턴과는 다르게 (110)과 (200)의 선명한 superlattice 피크를 보임으로서 fcc에서 fct로 상변태가 진행된 것을 알 수 있으며, Fig. 6과 같이 초기 입자와 혼합가스 분위기에서 400, 500, 600 °C로 열처리한 입자들의 (111) 주 피크를 비교하였을 때, 2θ 값이 오른 쪽으로 약간 씩 shift됨으로도 상변태가 진행되었음을 확인할 수 있었다. HR-TEM으로 관찰한 평균 2~3 nm의 FePtN 입자의 형상을 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 8은 초기 입자와 혼합가스 분위기의 각각 400 °C, 600 °C 온도에서 열처리한 입자들의 자기이력곡선을 비교한 것으로, 초기의 fcc 입자와 혼합가스 분위기의 400 °C에서 열처리한 입자 사이에는 보자력(H_c) 값은 변화가 없었으나 포화자화(M_s) 값은 약 45% 증가함을 보였으며, 질화 온도 600 °C는 400 °C 보다 M_s 는 오히려 감소하였지만 H_c 는 4배

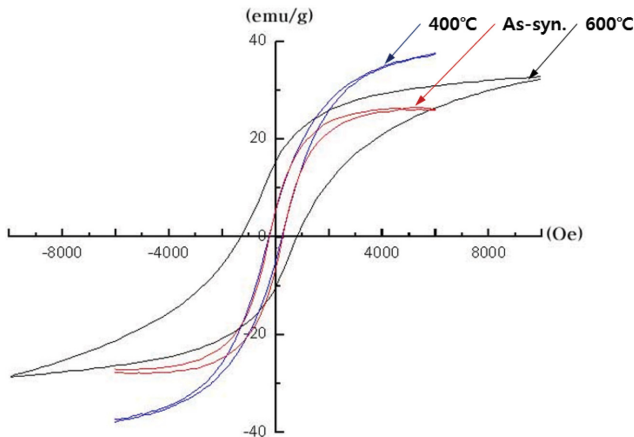


Fig. 8. (Color online) Magnetic hysteresis loops of (a) as-synthesized and heated at (b) 400 °C and (c) 600 °C in the mixed-gas atmosphere.

정도 증가하였다. 열처리 온도의 증가에 따라 잔류자화(M_r) 값과 보자력 값은 함께 증가함을 나타내었다.

IV. 결 론

열분해법을 이용하여 fcc 구조의 FePt 나노자성입자를 합성하고, 이들을 $NH_3 + H_2$ 혼합가스 분위기에서 열처리하여 질화 FePtN 나노입자를 합성하였다. 초기 합성된 입자의 크기는 2~5 nm 정도로서 응집 되지 않고 잘 분산되어 있었으며, 이는 oleic acid와 oleylamine의 계면활성화에 기인하는 것으로 보였다. 혼합가스 분위기에서 열처리한 입자는 초기의 fcc 구조에서 fct 구조로 상변태가 되었으며, fcc 구조를 가진 FePt 나노입자의 보자력(H_c)과 포화자화(M_s)는 각각 247.34 Oe와 27.308 emu/g였으며, fcc 구조의 FePt 나노입자를 600 °C에서 열처리한 fct 구조의 FePtN의 경우는 각각

1058.2 Oe와 32.718 emu/g를 나타내었다. 합성된 FePtN 나노자성입자는 고밀도 자기기록매체와 생체의료 분야에서의 응용이 기대 된다.

감사의 말씀

본 연구는 2012년도 경남대학교 학술조성연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 그리고 HR-TEM 측정에 도움을 준 기초과학지원연구원에 감사드립니다.

References

- [1] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
- [2] D. K. Kim, D. Kan, T. Veres, F. Normadin, J. K. Liao, H. H. Kim, S. H. Lee, M. Zahn, and M. Muhammed, *J. Appl. Phys.* **97**, 10Q918 (2005).
- [3] B. A. Jones, J. D. Dutson, K. O'Grady, B. J. Hickey, D. Li, N. Poudyal, and J. P. Liu, *IEEE Trans. Magn.* **42**, 3066 (2006).
- [4] D. H. Wei, *J. Appl. Phys.* **105**, 07A715 (2009).
- [5] J. L. Zhang, J. Z. Kong, A. D. Li, Y. P. Gong, H. R. Guo, Q. Y. Yan, and D. Wu, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **64**, 269 (2012).
- [6] Y. Liu, Y. Jiang, N. Kadasala, X. Zhang, C. Mao, Y. wang, H. Liu, X. Jiang, J. Yang, and Y. Yan, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **72**, 156 (2014).
- [7] N. T. T. Trang, T. T. Thuy, K. Higashimine, D. M. Mott, and S. Maenosono, *Plasmonics* **8**, 1177 (2013).
- [8] J. Sort, S. Surinach, D. Baro, D. Muraviev, G. I. Dzhardimalieva, N. D. Golubeva, S. I. Pomogailo, A. D. Pomogailo, W. A. A. Macedo, D. Weller, V. Skumryev, and J. Noguees, *Adv. Mater.* **18**, 466 (2006).