



FePt 纳米微粒有序化温度的影响因素

李 龙¹, 齐卫宏^{1,2}, 王天然¹, 彭宏程¹, 杜 娟³

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 教育部有色金属材料科学与工程重点实验室, 长沙 410083;

3. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院磁性材料与器件重点实验室, 宁波 315201)

摘 要: 通过推广二元合金自由能的模型, 研究 FePt 纳米微粒的形状、尺寸、有序度和成分等因素对其有序化温度的影响。结果表明: 相同形状的 FePt 纳米微粒有序化温度随着尺寸的减小而降低; 在一定尺寸下, FePt 纳米微粒的有序化温度会随着形状因子的增大而降低, 且为球形时有序化温度最高, 为正四面体时最低。在形状和尺寸确定时, FePt 纳米微粒的有序化温度会随着其初始有序度的增大而降低, 也会随着 Fe 和 Pt 的摩尔比偏离 1:1 而降低, 且偏离得越多有序化温度就下降得越快。

关键词: 纳米合金; 有序无序转变; 材料热力学

文章编号: 1004-0609(2018)-02-0300-09

中图分类号: O792; TB383; TG14

文献标志码: A

$L1_0$ 结构的 FePt 合金为有序结构(即面心四方结构, FCT), 具有很高的磁各向异性^[1], 被认为是具有广泛应用前景的下一代高密度磁存储材料^[2]。但是常温下合成的 FePt 纳米微粒大多是 A1 无序结构^[3](面心立方结构^[3], FCC), 必须再通过退火才使其转变为 $L1_0$ 有序结构^[4-5], 过高或过低的退火温度都将导致 FePt 纳米微粒的有序化程度达不到要求。对于纳米微粒, 其有序化现象具有尺寸效应^[6], 有序化温度会随着微粒尺寸的减小而降低^[7]。另外, 纳米微粒的形状^[8]、初始合金成分^[9]以及合金化程度也都会对 FePt 的有序化温度产生影响。研究者一般利用自由能的变化来研究材料的稳定性, 若能建立起 FePt 纳米微粒的吉布斯自由能模型, 则可以用来预测其有序化温度。XIONG 等^[10]和 QI^[11]在键能模型和德拜模型的基础上, 成功建立了单质纳米微粒的吉布斯自由能模型。LI 等^[12]将 XIONG 的模型推广至二元纳米合金体系, 并研究了二元纳米合金的有序化温度与形状和尺寸的关系。但是, LI 等^[12]只考虑了合金完全有序和完全无序的情况, 并且没有考虑合金成分的影响。实际上, FePt 纳米微粒一开始就具有较低的有序度, 且在退火后也很难完全有序化^[4]; 另一方面, FePt 纳米合金通常偏离理想成分($n(\text{Fe}):n(\text{Pt})=1:1$), 根据相图, Fe-Pt 合金在 Pt 成分为 0.34~0.56 范围内都能形成 $L1_0$ 有序结构。因此, 研

究成分变化、初始有序度对于 FePt 微粒有序化的影响具有实际意义。本文作者将在 LI 等^[12]模型的基础上, 引入有序度参数 Φ , 重新计算了结合能、振动能、振动熵和组态熵, 将模型推广。利用推广的模型研究了 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x(0.34 < x < 0.56)$ 纳米合金有序化温度与有序度的关系、有序化温度与合金成分的关系。

1 建模与计算

1.1 二元纳米粒子有序度相关的自由能模型

LI 等^[12]于键能模型基础之上, 将纳米合金微粒分为颗粒内部和颗粒表面两部分, 颗粒内部的结构与块体材料一样, 颗粒表面, 则由于存在大量悬空键, 需做精细处理。LI 等给出了二元纳米合金的亥姆霍兹自由能(F_p)计算公式^[12]:

$$F_p = NE_p + (N - n)(E_{\text{vib}} - TS_{\text{vib}}) + n(E_{\text{vib}}^s - TS_{\text{vib}}^s) - TS_{\text{conf}} \quad (1)$$

式中: N 和 n 分别为纳米微粒的总原子数和表面原子数; 上角标 s 表示该项为表面原子的参数; E_p 为纳米颗粒结合能, $E_p = E_b(1 - \frac{cd}{D})$, 其中 E_b 表示块体的结

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21373273)

收稿日期: 2016-11-09; 修订日期: 2017-06-02

通信作者: 齐卫宏, 教授, 博士; 电话: 0731-88876692; E-mail: qiw216@csu.edu.cn

合能, d 和 D 分别为平均原子直径和纳米微粒的直径, 而 α 为微粒的形状因子, 定义为相同体积下非球形与球形的表面积之比; E_{vib} 为振动能, $E_{\text{vib}} = 3k_{\text{B}}T_{\text{B}}(\Theta/T) + E_0$, 这里 $E_0 = 9k_{\text{B}}\Theta/8$ 为零点振动能, 其影响可以忽略; 振动熵 $S_{\text{vib}} = 4k_{\text{B}}\left\{B\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3}{4}\ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)\right]\right\}$, 其中 k_{B} 为玻尔兹曼常数, $B\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{X^3}{e^X - 1} dx$ 为德拜函数, Θ 为德拜温度, $\Theta_{\text{p}} = \Theta_{\text{b}}\left(1 - \frac{\alpha d}{D}\right)^{\frac{1}{2}}$, 相关参数的意义与前面结合能的相似; S_{conf} 为块体组态熵。

由于纳米材料表面大量悬空键的影响, 表面部分的振动能和振动熵与块体材料的取值不同。XIONG 等^[10] 根据弹簧谐振子近似推导出表面原子振动能 $E_{\text{vib}}^{\text{s}} = 2E_{\text{vib}} = 6k_{\text{B}}TB\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, 以及表面原子振动熵 $S_{\text{vib}}^{\text{s}} = S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{vib}} = 4k_{\text{B}}\left\{B\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3}{4}\ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right)\right]\right\} + 2.7k_{\text{B}}$ 。

对于组态熵, 根据其定义^[13-14] $S_{\text{conf}} = k_{\text{B}} \ln W$, W 是构成系统的原子集合体的排布微观组态数。 $L1_0$ 结构具有 4 个相对独立的亚点阵, 分别为亚点阵 I、II、III、IV, 如图 1。对于 AB 型合金, 将 I 亚点阵上的 A 原子的数目表示为 A_1 , 而 B_1 则表示 I 亚点阵上的 B 原子的数目。由此可以得到:

$$S_{\text{conf}} = k_{\text{B}} \ln \left\{ \left[\frac{\left(\frac{N}{4}\right)!}{A_1! B_1!} \right] \left[\frac{\left(\frac{N}{4}\right)!}{A_{\text{II}}! B_{\text{II}}!} \right] \left[\frac{\left(\frac{N}{4}\right)!}{A_{\text{III}}! B_{\text{III}}!} \right] \left[\frac{\left(\frac{N}{4}\right)!}{A_{\text{IV}}! B_{\text{IV}}!} \right] \right\} \quad (2)$$

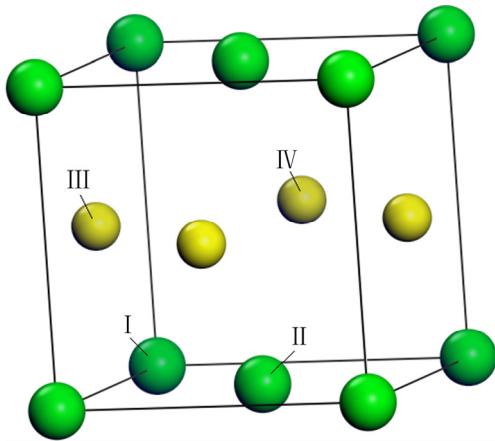


图 1 FePt 纳米颗粒 $L1_0$ 结构亚点阵示意图

Fig. 1 Schematic diagram of $L1_0$ structure of FePt nanoparticles

对于 FePt 合金, 当其为完全有序状态时, $S_{\text{conf}} = k_{\text{B}} \ln(1) = 0$ 。而当其为完全无序状态时, 结合斯特令近似式^[13]: $\ln N! \approx N \ln N - N$, 可得到:

$$S_{\text{conf}} = 4k_{\text{B}} \ln \left[\frac{\left(\frac{N}{4}\right)!}{\left(\frac{N}{8}\right)! \left(\frac{N}{8}\right)!} \right] = Nk_{\text{B}} \ln 2。$$

材料发生固态相变时, 体积变化量 ΔV 很小, 因此, 对于固态相变来说, 压强和体积变化量的乘积 $P\Delta V$ 项对于自由能的贡献非常小, 此外计算时将其忽略, 因此, 在固态相变过程中, 吉布斯自由能的变化和赫姆霍兹自由能的变化近似相等 $\Delta G \approx \Delta F$ 。

结合式(1), 将 N 替换成阿伏伽德罗常数 N_{A} , 就可得到纳米微粒中每摩尔原子的自由能计算公式:

$$F_{\text{p}} = N_{\text{A}} E_{\text{p}} + 3RT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{p}}}{T}\right) \right] - RTB\left(\frac{\Theta_{\text{p}}}{T}\right) + \frac{4\alpha d}{D} RT \left[3B\left(\frac{\Theta_{\text{p}}}{T}\right) - 2.7 \right] - TS_{\text{conf}} \quad (3)$$

R 为理想气体常数。同时, 纳米颗粒表面有大量悬空键, 导致纳米材料表面原子能量很高。二元纳米微粒的表面原子自由能(F_{p}^{s})是在式(1)的基础上去掉内部原子贡献部分可得:

$$F_{\text{p}}^{\text{s}} = nE_{\text{p}}^{\text{s}} + n(E_{\text{vib}}^{\text{s}} - TS_{\text{vib}}^{\text{s}}) - TS_{\text{conf}}^{\text{s}} \quad (4)$$

纳米微粒表面原子的结合能需要考虑有效配位数^[6, 15], 纳米颗粒表面结合能 $E_{\text{p}}^{\text{s}} = (z_{\text{s}}/z_{\text{b}})E_{\text{p}}$ 。 $\{100\}$ 面 $z_{\text{s}}/z_{\text{b}}$ 的值为 $2/3$, 而 $\{111\}$ 面为 $3/4$, 这里取它们的平均值 0.71 。因此, 纳米微粒每摩尔表面原子的自由能表达式:

$$F_{\text{p}}^{\text{s}} = 0.71N_{\text{A}} E_{\text{p}} + 2RTB\left(\frac{\Theta_{\text{p}}}{T}\right) + 3RT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\text{p}}}{T}\right) \right] - 2.7RT - TS_{\text{conf}}^{\text{s}} \quad (5)$$

对于尺寸为 D 的纳米微粒, 表面原子数 n 与总原子数 N 的比值为^[8]: $\frac{n}{N} = \frac{4\alpha d}{D}$ 。这里的原子直径 d 为维格纳-赛茨(W-S)半径的两倍, 可利用晶格参数计算出^[10]。其中, FCC 和 $L1_0$ 结构原子的 W-S 直径分别为

$$d = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \alpha, \quad d = \left(\frac{3\alpha^2 c}{2\pi}\right)^{1/3}。$$

引入有序度参数 Φ 描述体系在结构上的有序化

程度,当 $\Phi=0$ 时,体系处于完全无序的状态;当 $\Phi=1$ 时,体系处于完全有序的状态;而当 $0<\Phi<1$,体系处于部分有序状态。将参数 Φ 引入纳米材料自由能公式,分别计算出块体合金有序与无序部分的结合能、振动能以及组态熵,然后分别乘以有序度与无序度,最后将两部分相加,便可以得到块体合金的自由能(F_Φ)

$$F_\Phi = N_A E_\Phi - \Phi RTB \left(\frac{\Theta_{L1_0}}{T} \right) - (1-\Phi) RTB \left(\frac{\Theta_{A1}}{T} \right) + 3\Phi RT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{L1_0}}{T} \right) \right] + 3(1-\Phi) RT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{L1_0}}{T} \right) \right] - TS_{\text{conf}} \quad (6)$$

式中: E_Φ 为有序度为 Φ 时合金的结合能,对于FePt合金可以表示为 $E_\Phi = E_{\text{Fe}} + E_{\text{Pt}} + \Phi \Delta H_{L1_0} + (1-\Phi) \Delta H_{A1}$ 。其中 E_{Fe} 和 E_{Pt} 分别为块体Fe和Pt单质的结合能,而 ΔH_{L1_0} 和 ΔH_{A1} 分别为块体FePt合金完全有序和完全无序时的形成焓。为了简单起见,公式(6)中忽略了有序无序界面部分的影响。

FePt合金部分有序时的组态熵可以根据式(2)计算出来,当其有序度为 Φ ,由于有序度 Φ 的变化,使得不同原子 $\text{Fe}_I = \text{Fe}_{II} = \text{Pt}_{III} = \text{Pt}_{IV} = \frac{N}{8}(1-\Phi)$, $\text{Fe}_{III} = \text{Fe}_{IV} = \text{Pt}_I = \text{Pt}_{II} = \frac{N}{8}(1+\Phi)$ 。再结合斯特令近似式^[11],可以得到:

$$S_{\text{conf}} = 4k_B \ln \left[\frac{\left(\frac{N}{4} \right)!}{\frac{N}{8}(1-\Phi)! \frac{N}{8}(1+\Phi)!} \right] \approx Nk_B \ln 2 - \frac{Nk_B}{2} [(1+\Phi) \ln(1+\Phi) + (1-\Phi) \ln(1-\Phi)]$$

在式(5)的基础上,引入有序度参数 Φ ,分别计算有序相和无序相的表面自由能,并将两部分相加,则可以得到二元纳米微粒表面原子的自由能($F_{p\Phi}^s$)与有序度的关系式:

$$F_{p\Phi}^s = 0.7N_A E_{p\Phi} + 2\Phi RTB \left(\frac{\Theta_{L1_0}}{T} \right) - 2(1-\Phi) RTB \left(\frac{\Theta_{A1}}{T} \right) + 3\Phi RT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{L1_0}}{T} \right) \right] - 3(1-\Phi) RT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_{A1}}{T} \right) \right] - 2.7RT - TS_{\text{conf}} \quad (7)$$

式中: $E_{p\Phi} = E_\Phi \left(1 - \frac{\alpha d}{D} \right)$,而 E_Φ 的表达式上面已给出。

1.2 二元纳米粒子成分相关的自由能模型

对于块体 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 合金(x 为Pt在粒子中所占的摩尔比),当 $0.34 < x < 0.56$ 时,能形成 $L1_0$ 有序化相。 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 合金的结合能表示为: $E_{\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x} = xE_{\text{Fe}} + (1-x)E_{\text{Pt}} + \Delta H_f$ 。其中 ΔH_f 是 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 合金的形成焓,这里形成焓的数据可以根据实验数据拟合得到。根据文献[16]中的数据,拟合得到 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 合金有序和无序状态时形成焓关于成分的表达式:

$$\Delta H_{L1_0} = -234.2x + 232.8x^2 + 0.82 \quad (\text{J/mol})$$

$$\Delta H_{A1} = -169.5x + 168.5x^2 + 0.60 \quad (\text{J/mol})$$

由于 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 合金的熔点在 $0.34 < x < 0.56$ 这个范围内变化很小,而德拜温度又与熔点的平方成正比,所以德拜温度在这个范围内变化很小,这里德拜温度取值近似等于 $x=0.5$ 时的值。因此,块体 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x(0.34 < x < 0.56)$ 合金的自由能关于温度 T 和成分 x 的表达式为

$$F_x = (1-x)E_{\text{Fe}} + xE_{\text{Pt}} + \Delta H_{\text{FePt}} + 3RT \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T} \right) \right] - RTB \left(\frac{\Theta}{T} \right) - TS_{\text{conf}} \quad (8)$$

式中: $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x(0.34 < x < 0.56)$ 合金的组态熵同样可根据式(2)来计算。当 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 合金处于完全无序状态时,

对于Fe,由于 $\text{Fe}_I = \text{Fe}_{II} = \text{Fe}_{III} = \text{Fe}_{IV} = \frac{(1-x)N}{4}$;同

理, $\text{Pt}_I = \text{Pt}_{II} = \text{Pt}_{III} = \text{Pt}_{IV} = \frac{xN}{4}$ 。再根据斯特令近似式^[13],可以得到:

$$S_{\text{conf}} = 4k_B \ln \left[\frac{\left(\frac{N}{4} \right)!}{\left(\frac{(1-x)N}{4} \right)! \left(\frac{xN}{4} \right)!} \right] \approx 4k_B \left\{ \frac{N}{4} \ln \left(\frac{N}{4} \right) - \frac{(1-x)N}{4} \ln \left[\frac{(1-x)N}{4} \right] - \frac{xN}{4} \ln \left(\frac{xN}{4} \right) \right\} = R \ln \left[\left(\frac{1}{1-x} \right) \left(\frac{1-x}{x} \right)^x \right]$$

当 $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Pt}_x$ 的有序度达到其最大值时,其组态熵 S_{conf} 相对于无序时非常小,接近于0,故可忽略不计。

在式(5)的基础上,进一步考虑成分对表面自由能

的影响, 与推导公式(8)过程类似, 可得二元纳米微粒表面原子自由能(F_{px}^s)与成分 x 的计算公式:

$$F_{px}^s = 0.71N_A E_{px} + 2RTB\left(\frac{\Theta}{T}\right) + 3RT \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right)\right] - 2.7RT - TS_{conf} \quad (9)$$

式中: $E_{px} = E_x\left(1 - \frac{\alpha d}{D}\right)$ 。对于 $Fe_{(1-x)}Pt_x$ 合金, $E_x = (1-x)E_{Fe} + xE_{Pt} + \Delta H_f$, 合金在有序和无序情况下的形成焓 ΔH_{L1_0} 和 ΔH_{A1} 前面已通过拟合得到。

$L1_0$ 结构 FePt 二元合金的德拜温度计算公式为^[17]:

$$\Theta_0 = C_1 s^{-1/6} [(\alpha^2 c)^{1/3} G_t / M]^{1/2}$$

式中: C_1 为一常数, s 为晶胞内原子数目, a 和 c 为晶格参数, M 为平均原子质量, 而 G_t 为弹性模量。结合文献[18-21]中给出参数数据, 可确定 $L1_0$ -FePt 合金德拜温度的平均值为 371.9 K。

$A1$ 无序结构的德拜温度计算公式为^[16]:

$$\Theta_0 = C_c s^{-1/6} (\alpha G_c / M)^{1/2}$$

式中: C_c 为一常数。结合文献[18]和[19]中的相关参数, 最后计算出无序 $A1$ -FePt 合金德拜温度的平均值为 312.5 K。

2 计算结果与讨论

图 2 所示为根据式(1)计算得到的 FePt 块体材料两相的吉布斯自由能与温度的关系。根据相变时两相吉

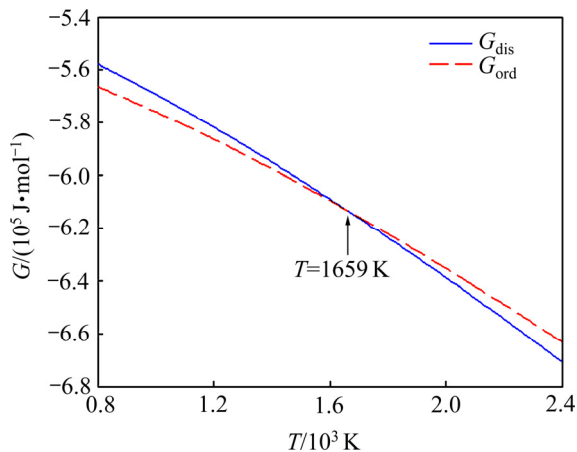


图 2 FePt 块体材料有序相和无序相的吉布斯自由能与温度的关系
Fig. 2 Relationship between Gibbs free energy and temperature of ordered and disordered phases for FePt bulk material

布斯自由能相等的原理, 两条自由能曲线交点所对应的温度便是有序无序转变温度^[22], 可确定 FePt 块体材料的有序化温度为 1659 K, 这与文献上报道的有序化温度 1573 K^[7]比较接近。

图 3 所示为根据式(6)得到的 FePt 块体材料有序化温度与初始有序度的关系。由图 3 可以看出, FePt 块体的有序化温度随着初始有序度的降低而升高, 直到初始有序度为 0 时, 即为图 2 所得到的从完全无序状态转变为完全有序状态时的温度。文献[7]报道的块体 FePt 有序化退火温度 1573 K, 但在实际情况下, 退火前的 FePt 块体材料具有较低的有序度。从图 3 中可以看出, FePt 块体材料在初始有序度为 0.1(有序度非常低, 但并非完全无序)的情况下, 计算得出的有序化温度为 1567 K, 这与块体 FePt 有序化温度 1573 K^[7]非常接近。可以看出, 在考虑了初始有序化温度的情况下, 模型预测与实验值非常接近。

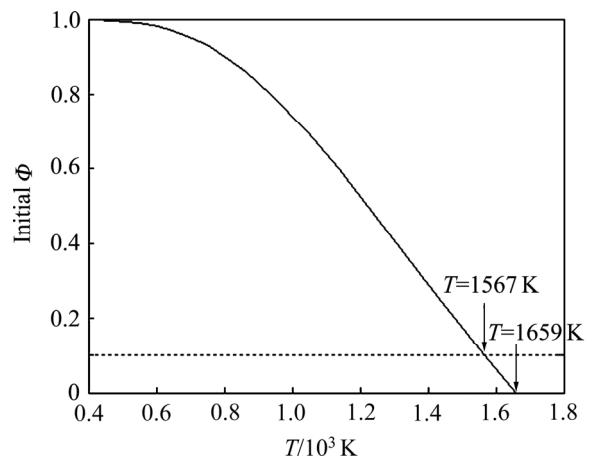


图 3 FePt 块体材料有序化温度与初始有序度的关系
Fig. 3 Relationship between ordering temperature and initial order degree for FePt bulk material

图 4 所示为根据式(8)得到的 FePt 块体材料有序化温度关于合金成分的函数曲线。曲线的变化趋势符合实际情况, 即随着成分偏离理想摩尔比($n(Fe):n(Pt)=1:1$, 或 $x(Pt)=50%$), 有序无序转变温度会降低。在实验中, FePt 合金的元素原子比很难控制为 1:1, 从图 4 中可以看出, 如果 $x(Pt)$ 偏离 50%, 则有序化温度降低。从这方面也能够解释图 2 中预测的有序化温度高于实验值, 即图 2 中模型计算的是理想成分情况($n(Fe):n(Cu)=1:1$), 实验中材料很难达到理想的 1:1 成分, 导致计算的结果与实验结果存在误差。

图 5 所示为根据式(4)和(5)得到的 FePt(a)纳米微粒及其(b)表面有序化温度与尺寸的关系。计算得到的有序化温度 T_c 与蒙特卡洛模拟结果^[9, 11, 24]的变化趋势相一致。显然, FePt 纳米微粒的有序化温度 T_c 随着尺

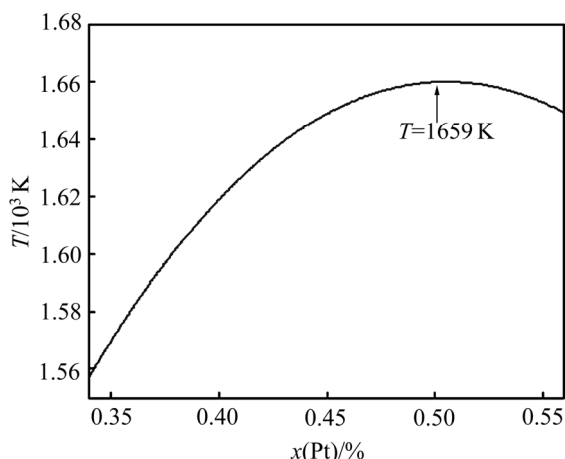


图4 FePt 块体材料有序化温度与合金成分的关系
 Fig. 4 Relationship between ordering temperature and composition for FePt bulk material

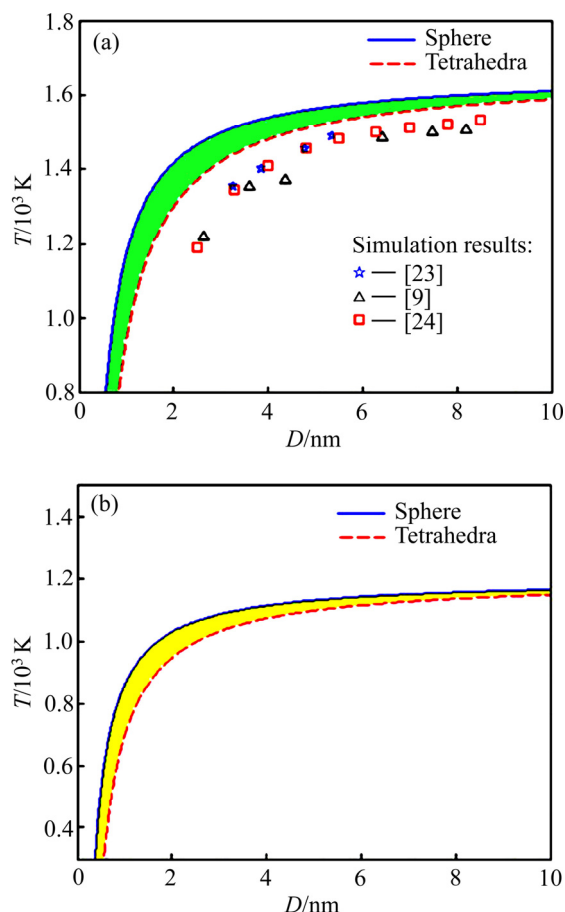


图5 FePt 纳米微粒及其表面有序化温度与尺寸的关系
 Fig. 5 Relationships between ordering temperature(a), surface ordering temperature(b) and size of FePt nanoparticles (The full line indicates variation of spherical FePt nanoparticles, and the imaginary line for tetrahedron FePt nanoparticles. Region between the two curves denotes predicted annealing range)

寸的减小而降低,特别是在尺寸小于 2 nm 时,尺寸效应变得特别明显。计算结果与模拟结果的偏差在微粒尺寸较小时较大,但随着微粒尺寸的增大,这个偏差会逐渐缩小。

图 6 所示为初始有序度为 0 和 0.1 时, FePt 纳米微粒表面有序化温度与尺寸的关系(根据式(7)计算)。通过本模型的计算, FePt 纳米微粒表面那一层壳的有序无序转变温度 T_{SC} 要低于微粒内部的转变温度 T_{CC} , 可以看出, 由于表面粒子具有较高的活性, 纳米微粒的表面有序化温度要低于其整体有序化温度, 而微粒表面有序化后又成为新的形核中心^[33], 从而促进微粒内部的有序化进程。当退火温度处于表面有序化温度与内部有序化温度($T_{CC} > T_A > T_{SC}$)之间时, 纳米微粒表面的壳仍然是 $A1$ 无序化结构, 而微粒内部则会转变为 $L1_0$ 有序化结果。YANG 等^[3]在确定 FePt 纳米微粒的表面有序化温度的实验中发现 FePt 纳米微粒在中心部分还保持着 $L1_0$ 有序化结构的情况下, 表面的壳却是无序的。因此, 本模型很好地解释了当退火温度高于表面有序化温度时所产生的表面无序现象。

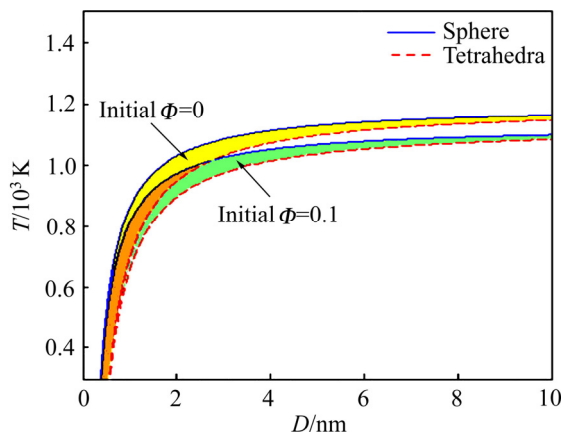


图6 初始有序度为 0 和 0.1 时 FePt 纳米微粒表面有序化温度与尺寸的关系
 Fig. 6 Relationship between surface ordering temperature and size of FePt nanoparticles at initial order degree of 0 and 0.1

图 7 所示为根据式(9)得到的 FePt 纳米微粒表面有序化温度与合金成分的关系。两幅图中的蓝线表示球形微粒, 而红线表示正四面体形微粒, 两者间的区域为预测有序化区间。表 1 将不同尺寸、不同初始有序度以及不同成分的 FePt 纳米微粒的实验值和本研究预测的表面有序化温度进行了比较, 可以看出, 在考虑了成分的影响后, 预测温度与实验温度更接近。DMITRIEVA 等^[32]的研究表明, 尺寸为 6.7 nm 的 FePt 纳米微粒的退火温度 T_A 为 1273 K, 该温度比本研究预测的表面有序化温度还要高一些。这可能是由于基

体对有序化温度的影响, 在 DMITRIEVA 等^[32]的实验中, FePt 纳米微粒是在碳基体上合成的, 而碳基体可能会影响界面能从而导致表面有序化温度升高。

图 8 所示为 $\alpha=1.25$ 的 FePt 纳米微粒无序相和有序相的吉布斯自由能之差与尺寸和温度的关系。平面是 $\Delta G=0$ 所对应的面, 在平面以上的曲面 $\Delta G>0$, 即

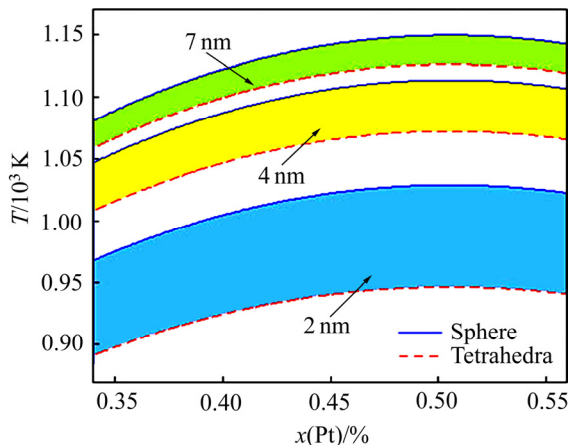


图 7 FePt 纳米微粒的有序化温度与合金成分的关系
Fig. 7 Relationship between ordering temperature and composition of FePt nanoparticles

$G_{A1} > G_{L1_0}$, 因此自由能较低的 $L1_0$ 有序相更稳定。而在平面以下的曲面 $\Delta G < 0$, 即 $G_{L1_0} > G_{A1}$, 则自由能较低的 $A1$ 无序相更稳定。

图 9(a)和(b)所示分别为 FePt 纳米微粒无序相和有序相的吉布斯自由能之差与尺寸和温度的关系。由图

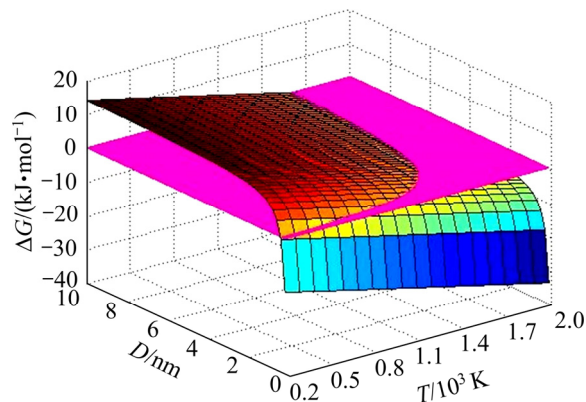


图 8 FePt 纳米微粒无序相和有序相的吉布斯自由能之差与尺寸和温度的关系
Fig. 8 Gibbs free energy difference between ordered and disordered phases as function of size and temperature of FePt nanoparticles (α is 1.25, the plane represents $\Delta G=0$)

表 1 FePt 纳米微粒的实验退火温度和本研究预测的表面有序化温度的对比

Table 1 Comparison of experimental annealing temperature and surface ordering temperature of FePt nanoparticles

Diameter/ nm	Experimental annealing temperature/K	Surface ordering temperature predicted by this model/K		
		Initial $\Phi=0$	Initial $\Phi=0.1$	Initial $\Phi=0, 0.34 < x < 0.56$
2	873 ^[25]	947–1029	894–972	891–1029
1.8–2.2	923 ^[26]	919–1045	867–987	865–1045
2.6–3.3	923 ^[4] , 973 ^[27] , 1073 ^[4]	1005–1096	949–1035	945–1096
2.5–3.8	1073 ^[28]	997–1109	941–1048	938–1109
3.6–4.4	903 ^[29] , 923 ^[26]	1058–1121	999–1059	996–1121
2–7	1023 ^[30]	947–1150	894–1086	891–1150
5	1000 ^[31]	1098–1131	1036–1068	1032–1131
6.7	1273 ^[32]	1123–1148	1061–1084	1056–1148

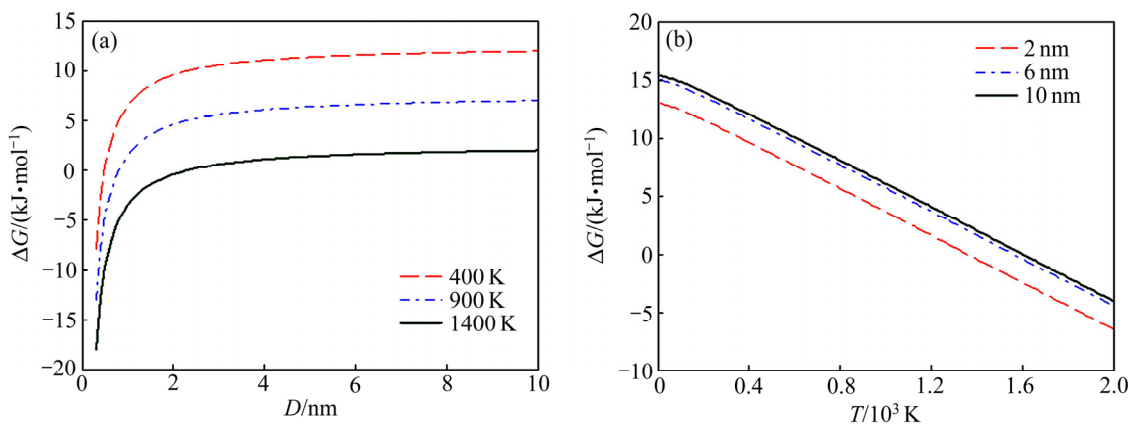


图 9 FePt 纳米微粒无序相和有序相的吉布斯自由能之差与尺寸和温度的关系
Fig. 9 Gibbs free energy difference between ordered and disordered phases as function of size(a) and temperature(b) of FePt nanoparticles

9 可知, 两相的自由能之差随着温度的升高而减小, 而随着尺寸的增大而增大, 并且 FePt 纳米微粒越小, 其自由能之差随尺寸变化而改变的幅度更大。这解释了为什么 FePt 纳米微粒的有序化温度在其尺寸较小时变化要剧烈很多。

3 结论

1) 在一定形状下, FePt 纳米微粒的有序化温度都随着尺寸的减小而降低。微粒形状对于有序化温度有一定的影响, 相同尺寸下, 纳米微粒为球形时有序化温度最高, 为正四面体时有序化温度最低。就尺寸和形状两种因素来说, 尺寸的影响是主要的, 这是因为尺寸对于比表面积的影响要远大于形状, 而比表面积是影响有序化温度的重要因素。

2) 在一定形状和尺寸下, FePt 纳米微粒的有序化温度会随着其初始有序度的增大而降低。这是由于已存在的 $L1_0$ 相可以成为新 $L1_0$ 相的形核中心, 促进纳米微粒有序化进程, 使有序化温度降低。FePt 微粒的有序化温度会随着 $n(\text{Fe}):n(\text{Pt})$ 的比值偏离理想摩尔比 1:1 而降低, 并且偏离的越多有序化温度下降的越快(但只有 Pt 含量在 0.34~0.56 内, 才能形成 $L1_0$ 相)。对于非理想成分的 FePt 纳米微粒, Fe 或者 Pt 原子倾向于偏聚在微粒表面, 这会降低体系的能量而使体系更稳定。

3) FePt 纳米微粒的有序化是从表面开始, 然后扩展到内部的, 这个过程是由表面所主导的。想要获得 $L1_0$ 有序相, FePt 纳米微粒的退火温度必须控制在其表面有序化温度以下。本研究所建立的模型能够根据 FePt 纳米微粒的形状、尺寸、初始有序度和实际成分来预测其表面有序化温度, 该温度能够作为该纳米微粒的最高退火温度。

REFERENCES

- [1] SUN S, MURRAY C B, WELLER D, FOLKS L, MOSER A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices [J]. *Science*, 2000, 31(27): 1989–1992.
- [2] 向 军, 褚艳秋, 周广振, 郭银涛, 沈湘黔. $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 纳米纤维的静电纺丝法制备、表征及其磁性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(8): 1944–1952.
XIANG Jun, CHU Yan-qiu, ZHOU Guang-zhen, GUO Yin-tao, Shen Xiang-qian. Electrospinning fabrication, characterization and magnetic properties of $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanofibers[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(8): 1944–1952.
- [3] YU H Y, SUN H Y, FENG S Z, GAO F J, ZHOU H J, NIE X F, SUN Y P. Microstructure and magnetic properties of granular FePt/(FePt)₍₂₇₎Ti₍₇₃₎ films for ultrahigh-density recording media[J]. *Journal of Central South University*, 2005, 12(2): 155–158.
- [4] DELALANDE M, GUINEL M J F, ALLARD L F, DELATTRE A, BRIS R L, SAMSON Y, BAYLEGUILLEMAUD P, REISS P. $L1_0$ ordering of ultrasmall FePt nanoparticles revealed by TEM in situ annealing[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(12): 6866–6872.
- [5] SHU X L, CHEN Q, CHEN Z Y, HU W Y. Structural defects in $L1_0$ FePt by modified analytic embedded-atom method [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16(s3): 2034–2037.
- [6] 李业军, 齐卫宏, 黄伯云, 汪明朴. 金属纳米微粒晶体结构的稳定性及其结合能[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(3): 543–548.
LI Ye-jun, QI Wei-hong, HUANG Bai-yun, WANG Ming-pu. Stability of crystal structures of metallic nanoparticles and their cohesive energy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 543–548.
- [7] YANG B, ASTA M, MRYASOV O N, KLEMMER T J, CHANTRELL R W. The nature of $A1-L1_0$ ordering transitions in alloy nanoparticles: A Monte Carlo study [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(16): 4201–4211.
- [8] QI W H, WANG M P, LIU Q H. Shape factor of nonspherical nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9): 2737–2739.
- [9] MILLER M, ALBE K. Lattice Monte Carlo simulations of FePt nanoparticles: Influence of size, composition, and surface segregation on order-disorder phenomena[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(9): 4203.
- [10] XIONG S, QI W, HUANG B, WANG M, WEI L. Gibbs free energy and size-temperature phase diagram of hafnium nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(21): 10365–10369.
- [11] QI W. Nanoscopic thermodynamics[J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(9): 1587.
- [12] LI Y, QI W, HUANG B, WANG M. Modeling the size- and shape-dependent surface order-disorder transition of $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(49): 26013–26018.
- [13] 西泽泰二. 微观组织热力学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
YASUJI N. *Microstructure thermodynamics*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [14] LI Y J, QI W H, HUANG B Y, WANG M P, LIU J F, XIONG S

- Y. Generalized Bragg-Williams model for the size-dependent order-disorder transition of bimetallic nanoparticles[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2011, 44(11): 115405.
- [15] XIONG S, QI W, CHENG Y, HUANG B, WANG M, LI Y. Modeling size effects on the surface free energy of metallic nanoparticles and nanocavities[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2011, 13(22): 10648.
- [16] KIM J, KOO Y, LEE B J. Modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe-Pt alloy system[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(1): 199–208.
- [17] SIETHOFF H. Debye temperature, self-diffusion and elastic constants of intermetallic compounds[J]. *Intermetallics*, 1997, 5(8): 625–632.
- [18] MÜLLER M, ERHART P, ALBE K. Thermodynamics of L_{1-0} ordering in FePt nanoparticles studied by Monte Carlo simulations based on an analytic bond-order potential[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(15): 155412.
- [19] MÜLLER M, ALBE K. Structural stability of multiply twinned FePt nanoparticles[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(19): 6617–6626.
- [20] IMAIZUMI M, SOUFEN C A, PINT O C A F, VARANDA L C, JR M J. Structural phase transition study of FePt alloys using ab initio calculation[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2009, s521/522(10): 167–168.
- [21] ZOTOV N, LUDWIG A. First-principles calculations of the elastic constants of Fe-Pt alloys[J]. *Intermetallics*, 2008, 16(1): 113–118.
- [22] 张俊卿, 刘中兴. $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ 二元系相图[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 842–845.
ZHANG Jun-qing, LIU Zhong-xing. Binary diagram of $\text{EuCl}_3\text{-KCl}$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 842–845.
- [23] YANG B, ASTA M, MRYASOV O N, KLEMMER T J, CHANTRELL R W. Equilibrium Monte Carlo simulations of $A1\text{-}L_{10}$ ordering in FePt nanoparticles[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(4): 417–422.
- [24] TAKAHASHI Y K, OHKUBO T, OHNUMA M, HONO K. Size effect on the ordering of FePt granular films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(10): 7166–7168.
- [25] ELKINS K E, VEDANTAM T S, LIU J P, ZENG H, SUN S H, DING Y, WANG Z L. Ultrafine FePt nanoparticles prepared by the chemical reduction method[J]. *Nano Letters*, 2008, 3(12): 1647–1649.
- [26] NANDWANA V, ELKINS K E, POU DYAL N, CHAUBEY G S, KAZUAKI YANO A, LIU J P. Size and shape control of monodisperse FePt nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 111(11): 4185–4189.
- [27] RONG C B, POU DYAL N, CHAUBEY G S, NANDWANA V, SKOMSKI R, WU Y Q, KRAMER M J, LIU J P. Structural phase transition and ferromagnetism in monodisperse 3 nm FePt particles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(4): 5644–5544.
- [28] YU A C C, MIZUNO M, SASAKI Y, INOUE M, KONDO H, OHTA I, DJAYAPRAWIRA D, TAKAHASHI M. Fabrication of monodisperse FePt nanoparticle films stabilized on rigid substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 82(24): 4352–4354.
- [29] HOWARD L E, NGUYEN H L, GIBLIN S R, TANNER B K, TERRY I, HUGHES A K, EVANS J S. A synthetic route to size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(29): 10140–10141.
- [30] MEDWAL R, SEHDEV N, ANNAPOORNI S. Order-disorder investigation of hard magnetic nanostructured FePt alloy[J]. *Journal of Physics D Applied Physics*, 2012, 45(45): 5604–5606.
- [31] MÜLLER M, ALBE K. Kinetic lattice Monte-Carlo simulations on the ordering kinetics of free and supported FePt L_{10} -nanoparticles[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2011, 2(1): 40–46.
- [32] DMITRIEVA O, RELINGHAUS B, K STNER J, DUMPICH G. Quantitative structure analysis of L_{10} -ordered FePt nanoparticles by HRTEM[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 303(2): 645–650.
- [33] JOS -YACAM N M, GUTIERREZ-WING C, MIKI M, YANG D Q, PIYAKIS K N, SACHER E. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(19): 9703–9711.
- [34] CLEVELAND C L, LANDMAN U. The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1991, 94(11): 7376–7396.

Influence factors for ordering temperature of FePt nanoparticles

LI Long¹, QI Wei-hong^{1,2}, WANG Tian-ran¹, PENG Hong-cheng¹, DU Juan³

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Key Laboratory of Non-Ferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China;

3. Key Laboratory of Magnetic Materials and Devices, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The model for calculating the free energy of binary alloy was generalized, which can be used to study the ordering temperature of FePt nanoparticles with different shapes, sizes, constituents and ordering degrees. The results show that, in a specified shape, the ordering temperature of FePt nanoparticles decreases with the decrease of size. Fixed other conditions, the ordering temperature is the highest when the nanoparticles are spherical and the lowest when the nanoparticles are in regular tetrahedron. When the shape and size are specified, the ordering temperature of FePt nanoparticles decreases with the increase of initial ordering degree, and it also decreases with the component ratios of Pt and Fe deviating from the ideal composition of 1:1. The more the component deviates, the more quickly the ordering temperature drops.

Key words: nanoalloy; order-disorder transition; thermodynamics of material

Foundation item: Project(21373273) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-11-09; **Accepted date:** 2017-06-02

Corresponding author: QI Wei-hong; Tel: +86-731-88876692; E-mail: qiwh216@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)