

第四章 實驗結果與討論

4-1 FePt 奈米微粒的製備

在本實驗中我們首先採用IBM公司Shouheng Sun等人的製程方法來合成FePt的奈米微粒^[20]。在Shouheng Sun的方法中，他們是利用還原Pt(acac)₂和同時熱分解有機金屬Fe(CO)₅的方法來得到FePt奈米微粒。然而在這個實驗方法內，依然有些機制未完全被人瞭解。因此，我們先採用Shouheng Sun等人的方法來得到FePt奈米微粒，同時也藉著實驗過程來瞭解反應的機制。另外，我們也採用Fe鹽類來當作Fe的來源，所採用的Fe鹽類則是以Fe(acac)₃為主，以比較是否有所不同。

4-1-1 不同 FePt 奈米微粒製備方法的比較

a. 以Fe(CO)₅為起始劑

為了更進一步瞭解 Shouheng Sun 等人所使用的反應機制，我們設計的實驗如表 4-1 所示。其中 A 組為對照組，乃完全參照 Shouheng Sun 等人的實驗參數，而 B、C 兩組則是對於反應物濃度和反應時間作了調整，在整個實驗中的各個反應物質的莫耳比例則維持相同。

我們針對這三組試片做 EDS 的成分分析，結果如表 4-2 所示。發現這三組試片擁有不同的成分，我們從 A、B 兩組來對照，則會看到當反應時間愈長時，Fe 的含量會增加。而從 B、C 這兩組來比較，我們可發現當反應濃度減少一半時，會發生的現象為 Fe 的含量增加。

改變反應參數而造成成分的變動主要是起因於Fe和Pt兩種元素生成機制的不同，對於Fe而言，它是藉由熱分解Fe(CO)₅而來，而對於Pt而言，則是以還原Pt(acac)₂而來。所以當濃度減少一半時，會降低Pt²⁺和還原劑接觸的機會，進而降低Pt²⁺的還原速率，造成Pt

表 4-1 不同實驗參數

	Fe(CO) ₅ (mmol)	Pt(acac) ₂ (mmol)	1,2-Hexadecanediol (mmol)	Oleic acid (ml)	Oleylamine (ml)	Octylether (ml)	Temp (°C)	time
A	1	0.5	1.5	0.16	0.17	20 ml	297	0.5 h
B	1	0.5	1.5	0.16	0.17	20 ml	297	1 h
C	0.5	0.25	0.75	0.08	0.08	20 ml	297	1 h

表 4-2 利用 EDS 來分析所製備出的奈米微粒之組成比例

EDS 成分分析	Fe	Pt
A	56.50	43.50
B	71.82	28.18
C	89.42	10.58

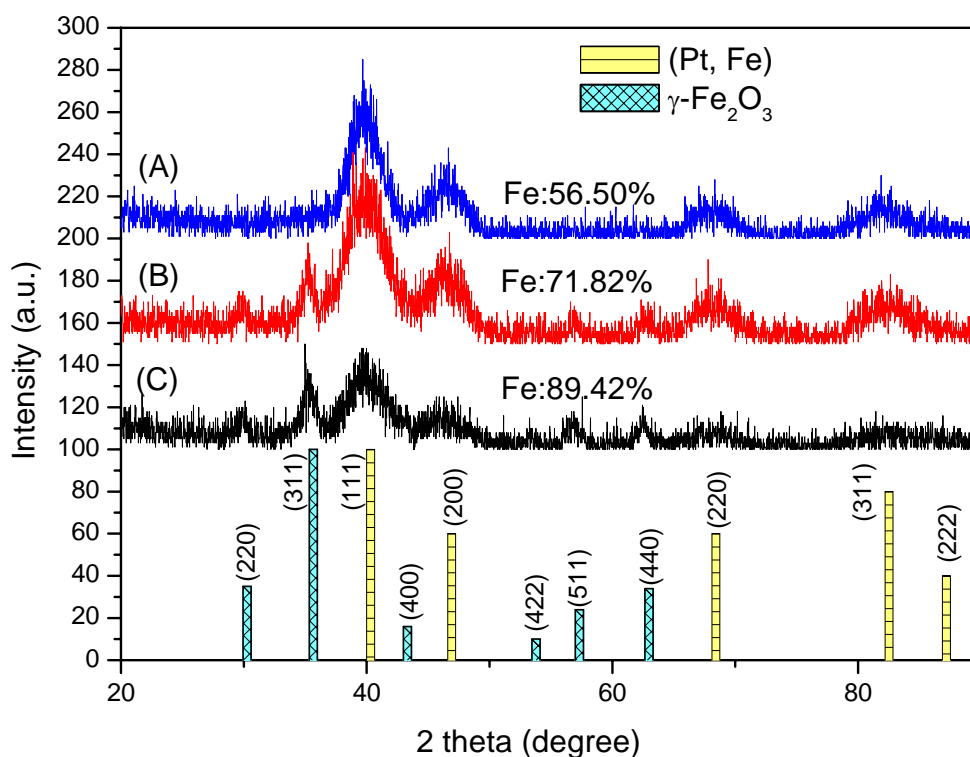


圖 4-1 初合成的 FePt 之 XRD 圖

的比例減少。然而對於 Fe 來說，由於是在氣相分解生成，液相濃度對其的影響不大，當溫度達到其分解溫度時，Fe 便會持續的分解產生，當時間愈長時，所分解所產生的量也愈多。

我們把A、B、C三組產物，沈積在SiO₂的基板，經由自然乾燥後做X-ray粉末繞射分析（如圖 4-1）。發現三組都有未序化的FePt生成，然而對於B、C兩組Fe含量較多的產物而言，額外多出了 γ -Fe₂O₃的繞射峰出現，而且Fe的含量愈多時 γ -Fe₂O₃繞射峰的相對強度就愈強，甚至超過了FePt繞射峰的強度。因此當Fe和Pt的比例接近 1:1 時，是形成FePt奈米微粒的最佳比例；過多的Fe會造成 γ -Fe₂O₃的出現。

Taeghwan Hyeon等人^[37]也曾利用類似的反應，單純利用熱分解Fe(CO)₅來生成 γ -Fe₂O₃。因此，在這裡也可推斷Pt的存在會有助於Fe以元素態形成，而並非是氧化態，這應該與Pt的催化特性有關。

而且，從A、B兩組來比較反應時間的影響，可明顯看到在相同條件下，反應的初期會以形成FePt的合金為主， γ -Fe₂O₃則是在反應後期才會出現。這主要的原因是Pt的還原電位較高，在反應初期還原就已經幾乎完全反應完，因此之後所還原的Fe則會是以 γ -Fe₂O₃存在。

之後把A、B、C三組試片利用真空退火，在 550°C 下退火 30 分鐘，真空度為 10⁻⁴ torr，經過XRD分析（如圖 4-2）發現FePt之(111)繞射峰往高角度偏移。這是表示原本的FePt由非序化的fcc相逐漸轉變成序化的fct超晶格結構。當FePt由非序化相轉變成序化相時，會產生c軸壓縮和a軸拉伸的改變（如圖 4-3），最明顯的差別即在於(111)繞射峰的偏移，而通常判定序化程度的好壞則是由禁止繞射峰(001)和(110)出現的強度來決定。而在我們的實驗當中，由於序化未完全，因此並無法明顯看出超晶格繞射峰(001)和(110)的出現。

A組的X-ray繞射圖由於成分比例接近 1:1，因此繞射峰的位置也較符合JCPDS標準卡上所示。而B組則是因為體積較小的Fe原子含量較

多，造成整個晶格縮減，整個序化峰往高角度偏移，並且B組的成分恰好在 γ_2 -FePt和 γ_1 -Fe₃Pt的相圖兩相交界處，因此也有可能是形成順磁的 γ_1 -Fe₃Pt。此外對於C組的繞射圖而言，由於其Fe的含量遠大於Pt的含量，由相圖上可知其穩定相為 α Fe。因此在退火後主要是以 α Fe為主，但是仍然可以看到 γ_2 -FePt或 γ_1 -Fe₃Pt合金的繞射峰，且偏移角度更大。而且從這裡我們可以發現，FePt在真空氣氛下退火不但有序化的功能，也同時可以把氧化態之金屬鐵離子還原。

從TEM的分析上我們可以知道所製備出的FePt奈米微粒會因成長條件不同，而所長成的尺寸大小不同。以A組為例，平均粒徑約為 3.80 ± 0.43 nm，標準差為11.3%，且微粒之間分散良好。而以B組而言，平均粒徑大小則成長至 11.86 ± 1.37 nm，標準差為11.6%。而從A組到B組粒徑增加的原因可歸因於反應時間的增長。且從TEM的圖中，我們可以發現FePt奈米微粒會以六方堆積的模式自組裝排列，自組裝排列的範圍大小約為 $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ 左右。對於自組裝的條件與情形，將在之後的章節討論。

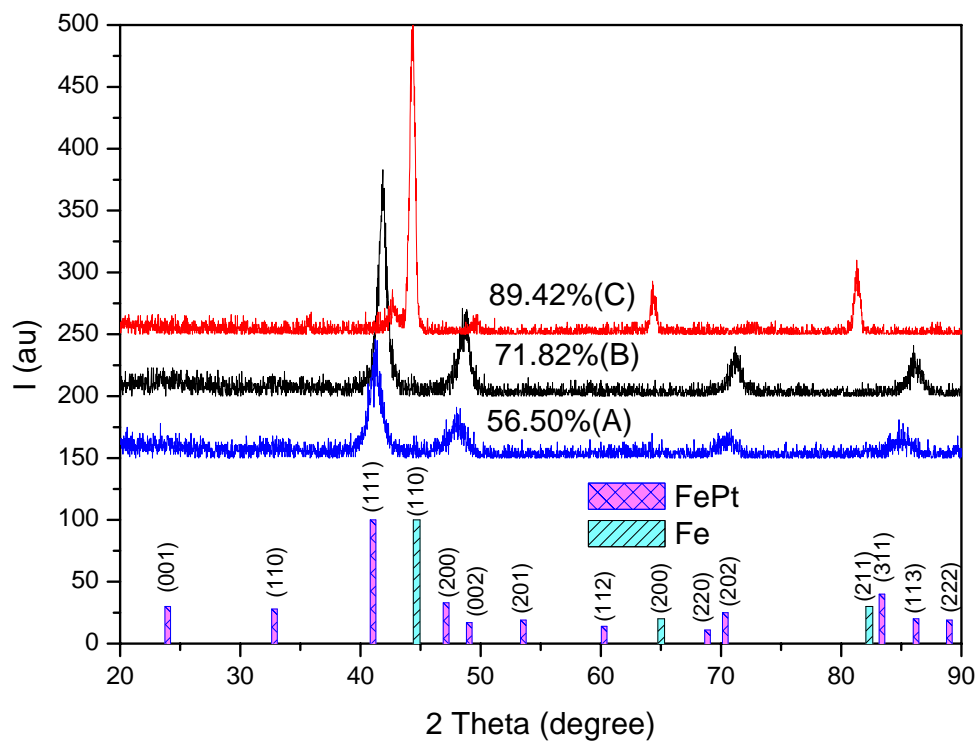


圖 4-2 經過 550 °C，30 min 真空退火後之 XRD 圖

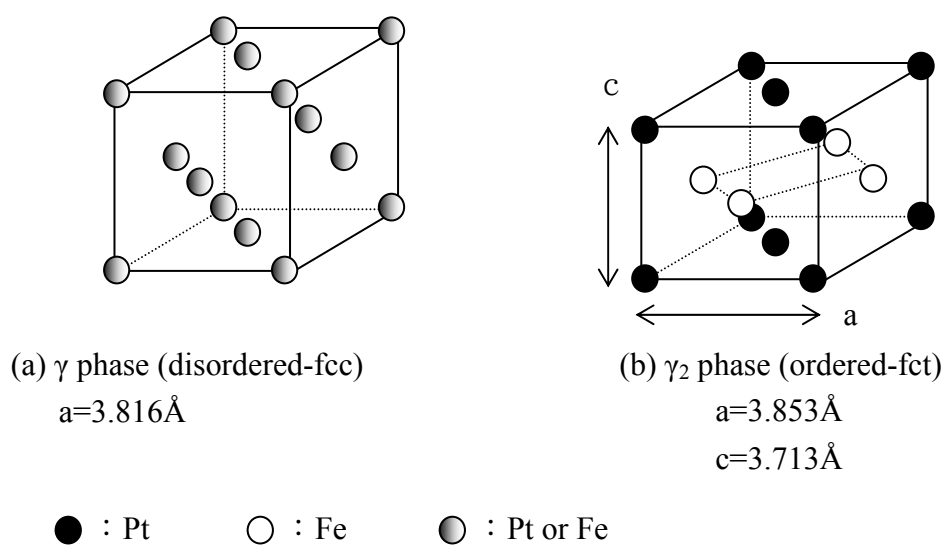


圖 4-3 $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ 合金結構示意圖 (a) FePt 非序化結構，(b) FePt 序化結構

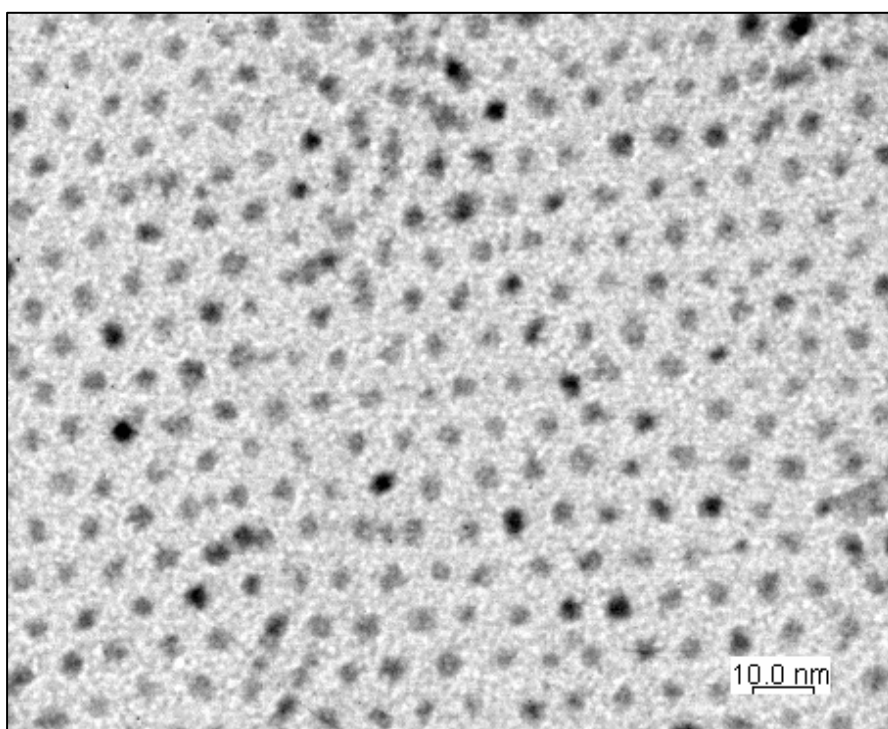


圖 4-4 A 組在初合成下的 TEM 圖

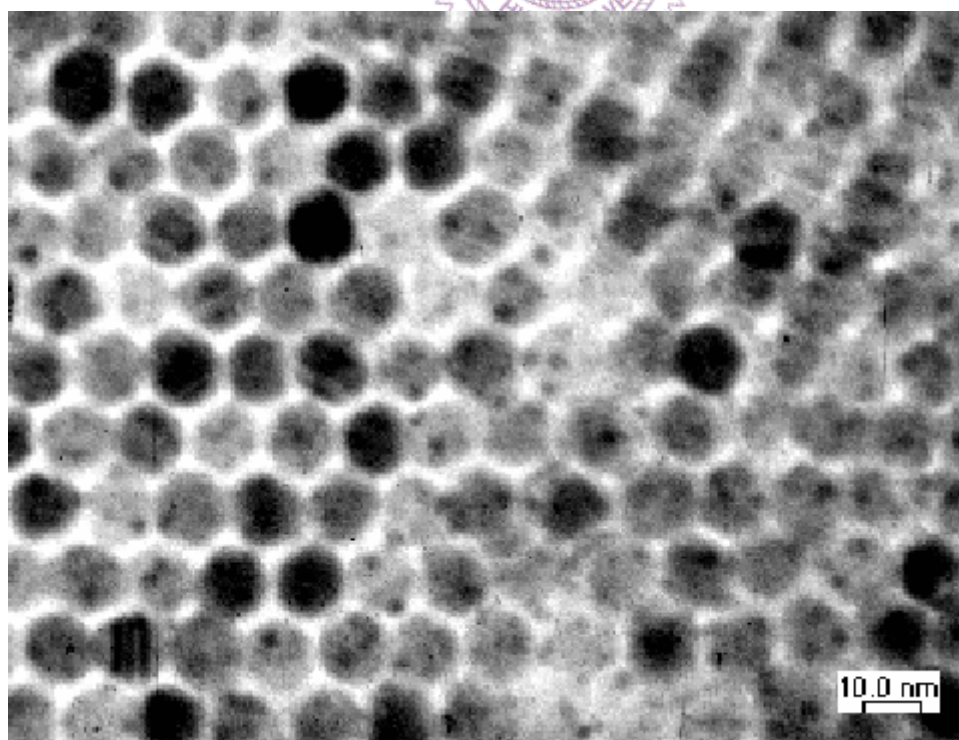


圖 4-5 B 組在初合成時的 TEM 圖

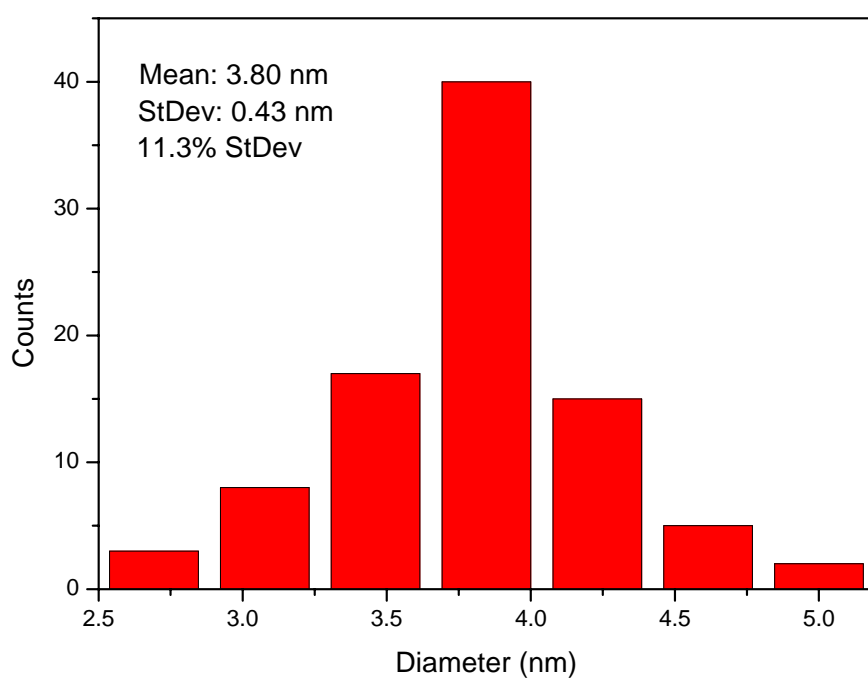


圖 4-6 A 組在初合成時的粒徑分佈圖。

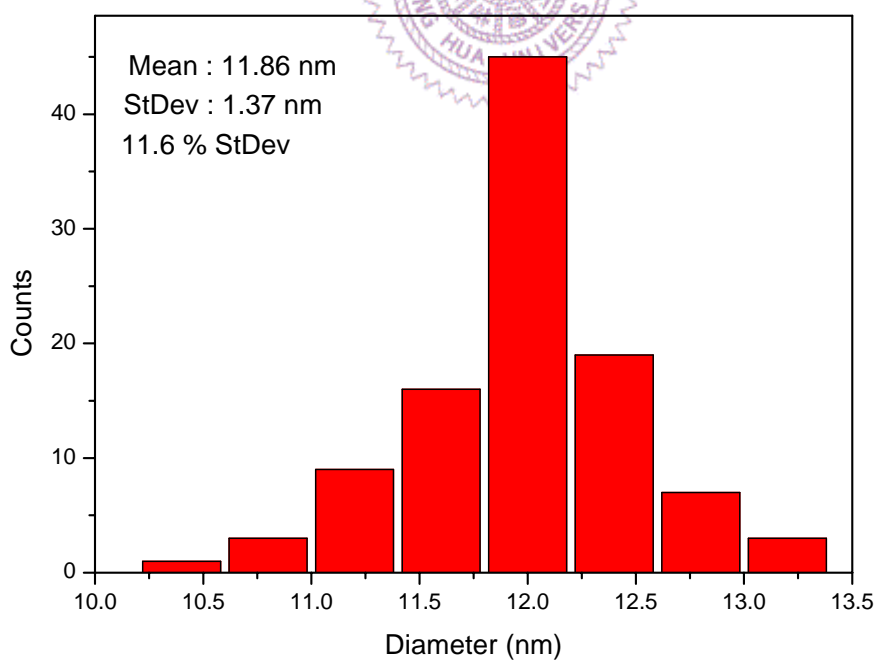


圖 4-7 B 組在初合成時的粒徑分佈圖。

在磁性的量測方面，我們利用 VSM 來分析退火前後其磁滯曲線圖。從分析結果來看，A、B、C 三組未退火前是呈現超順磁狀態。此外成分比例的不同，也會使磁滯曲線表現出不同的結果。由圖 4-8 可發現，Fe 含量愈高，愈容易達到飽和。而當 Fe 和 Pt 比例接近 1:1 時，其在未退火前的磁滯曲線近乎是通過原點的直線。

在經過 550°C 真空退火 30 分鐘後，從之前 XRD 的圖中，我們很明顯地可以看到其繞射峰的偏移，這也說明 FePt 奈米微粒在微結構上有了變化。在退火後的微結構變化，也同時反應在磁性質上面。從退火後的 VSM 量測上，原本呈現超順磁行為的 FePt 奈米微粒，轉變成鐵磁性。由圖 4-9 可知，退火後的樣品在磁滯曲線上的量測，出現了矯頑場和殘磁，這兩項都是鐵磁性材料的重要特徵。

而且矯頑場大小也會隨著成分比例的不同而有所改變。表 4-3 乃是不同成分比例下的矯頑場大小，所有試片在未退火前都是呈現超順磁狀態，其矯頑場大小均為零。而在退火後的矯頑場值則隨著 Fe 含量的增加而減少，這也符合文獻上的研究結果，在其他文獻上指出，FePt 奈米微粒會在 Fe 含量為 55% 左右時得到最大的矯頑場^[20]。

表 4-3 A、B、C 三組在退火前後的矯頑場值

VSM coercivity	退火前 (Oe)	550 退火 30 分鐘 (Oe)
A (Fe : 56.50 %)	0	1137
B (Fe : 71.82 %)	0	342
C (Fe : 89.42 %)	0	230

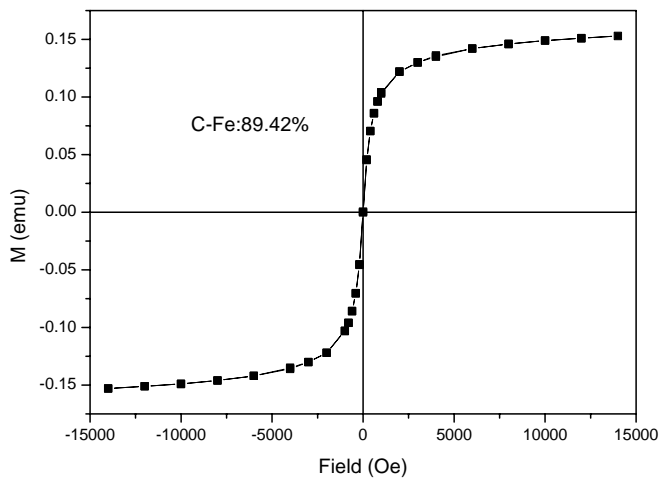
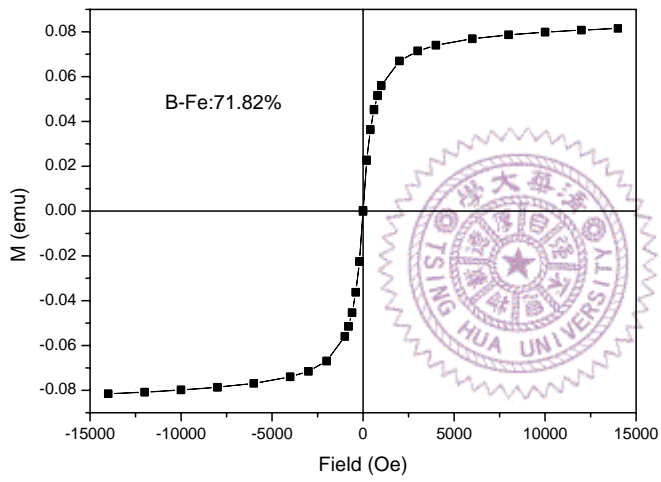
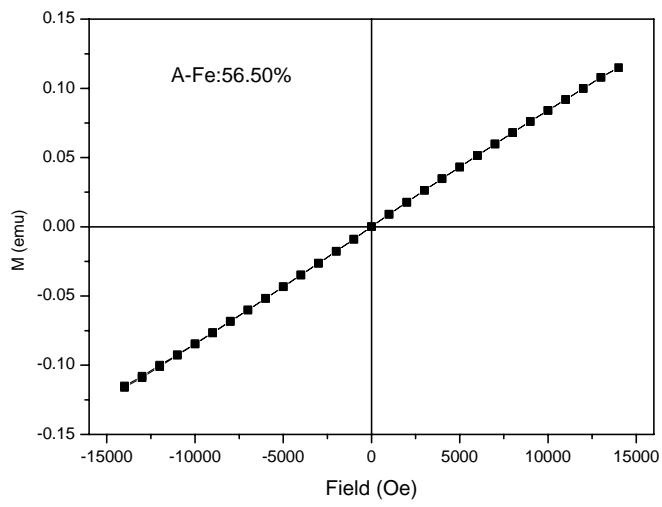


圖 4-8 未退火前 A、B、C 三組的磁滯曲線圖

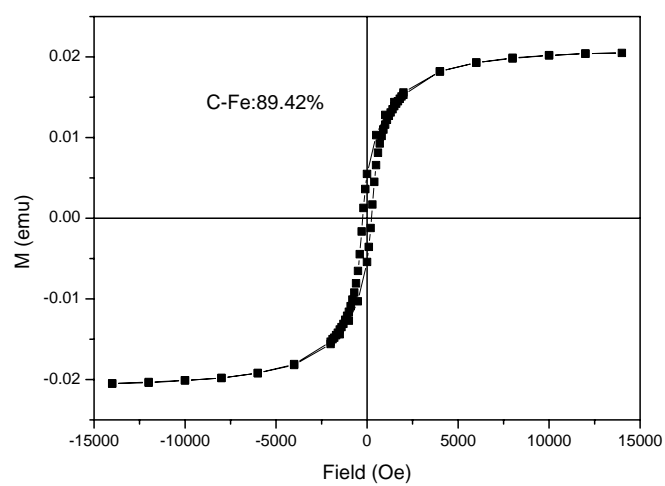
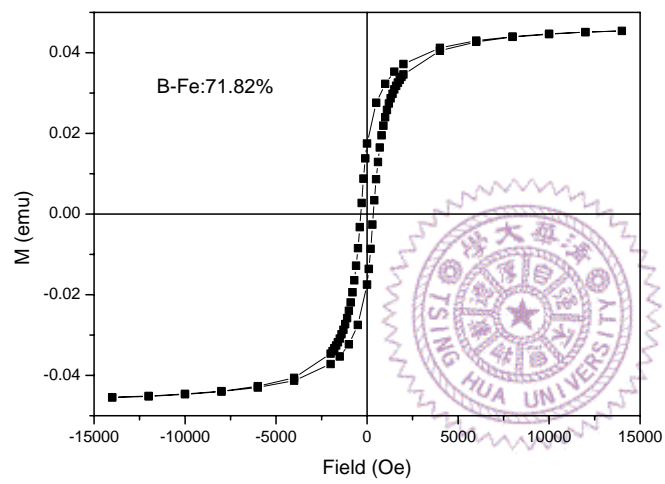
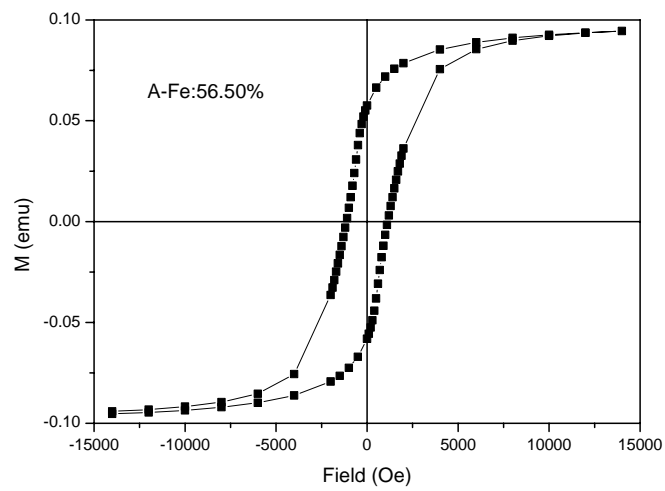


圖 4-9 經 500°C，30 min 真空退火後 A、B、C 三組的磁滯曲線圖

b. 以 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 為起始劑

雖然我們已經可以利用熱分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和還原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 來得到 FePt 的奈米微粒，且已知其組成與粒徑大小會受實驗參數而影響，然而在實驗過程中我們也發現了再現性的問題。由於 Fe 乃是來自於熱分解 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，在這個步驟必須先將 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 氣化， $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 則在高溫時發生氣相分解來產生 Fe 原子。然而氣相反應的溫度和壓力卻不容易控制，這也就造成了最終產物的比例容易隨實驗參數而變動，此外 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 是一種易燃物質，且具有毒性，在使用時也造成了安全上的顧慮。文獻上也曾提到過改以 Fe 鹽類來當作 Fe 之起始劑^{[22][23]}以解決 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 所產生的種種缺點，所使用的 Fe 鹽類包括 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 等。不過，原本用來還原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 的還原劑 1,2-hexadecanediol 對於鐵離子的還原力較差，因此Shouheng Sun和Kevin E. Elkins等人在實驗中加入了強還原劑superhydride (LiBEt_3H)來幫助 Fe 離子的還原，他們可以得到與初始莫耳數比例相同的組成成分。然而，superhydride也是具可燃性，且亦有腐蝕性，因此在使用安全上仍有其顧慮。

為了解決氣相反應不易控制的問題，我們更改 Fe 所使用的起始劑，改以 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 的鹽類為主。優點在於 Fe 和 Pt 都將是藉由鹽類還原而來，且同樣是在液相中反應生成，在控制上會比較簡單容易。而利用 1,2-hexadecanediol來同時還原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 。雖然文獻上有人曾經發表過利用 1,2-hexadecanediol只能把 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 還原成 Fe_3O_4 ^[38]，並無法將其還原成元素 Fe ，不過我們在實驗中也發現 Pt 不僅會和 Fe 生成 FePt ，也同時具有幫助還原的效果。而這種不另外添加還原劑，單純以 1,2-hexadecanediol來還原的製程，我們稱為多元醇反應(polyol process)，它能夠同時避免使用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 和superhydride，在製程上相對而言是安全且可靠，在 2004 年三月時，Seagate公司也發表了利用與我們相似之多元醇反應來製備 FePt 奈米微粒，然而他們所使用的起始劑為 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{acac})_2$ 。

我們先從未退火前的XRD (圖 4-10) 和TEM (圖 4-11) 來分析，發現利用Fe鹽類為起始劑亦可產生FePt的奈米微粒，而且在初步分析的結果亦同於利用Fe(CO)₅當作起始劑，不過可發現其結晶性較差。

利用Fe鹽類來當作我們的起始劑，在成分的控制方面我們主要是利用起始濃度的不同來調變。我們設計起始莫耳數比分別為Pt: Fe =1:1，1:1.5 和 1:2 這三種，反應時間為半小時，實驗參數如表 4-4。之後把試片分別在forming gas(Ar + 5%H₂)下做 600°C 和 700°C 的退火處理，在經由XRD (圖 4-12) 和VSM (圖 4-13) 量測後我們可發現起始莫耳數比為 1:1.5 時可以得到較好的序化結構與磁性質。因此，在此莫耳數比下所製備出的FePt奈米微粒其組成比例最接近 1:1。

由於Fe和Pt的還原電位不同，因此還原速率也就不同。Pt較Fe更為容易還原，故還原速率較快，所以當起始反應物莫耳數相同時，在生成物比例上，Fe的含量會較少。因此，在起始物莫耳數比Fe必須高於Pt，才能在生成物得到接近 1:1 的比例。且根據文獻上研究顯示^[20]，當Fe比例略大於 50%時，對於FePt奈米微粒的序化會有幫助。而我們發現，起始物莫耳數比為 1:1.5 時，在退火後會得到較佳的序化程度。

表 4-4 以Fe(acac)₃當作起始反應劑之實驗參數表

	Pt(acac) ₂ (mmol)	Fe(acac) ₃ (mmol)	1,2-Hexadecanediol (mmol)	Oleic acid (ml)	Oleylamine (ml)	phenylethene (ml)	Temp (°C)	time
D	0.125	0.125	0.5	0.08	0.08	10 ml	260	0.5 h
E	0.125	0.1875	0.5	0.08	0.08	10 ml	260	0.5 h
F	0.125	0.25	0.5	0.08	0.08	10 ml	260	0.5 h

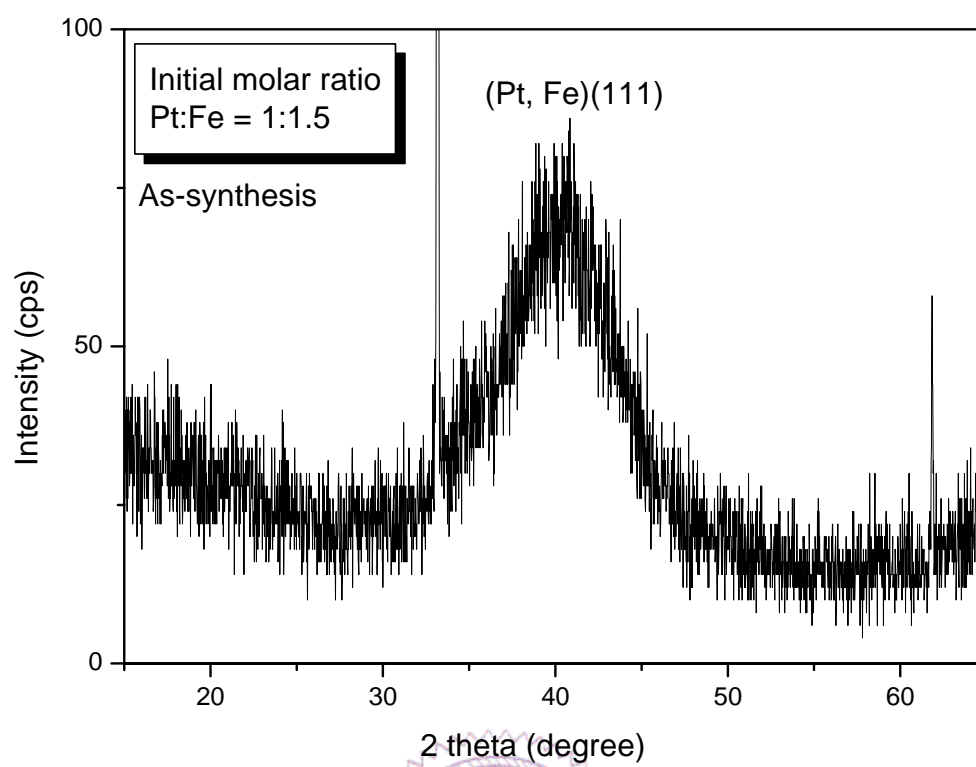


圖 4-10 E 組 XRD 繞射圖，此製備方法所表現出來的結晶性較差。

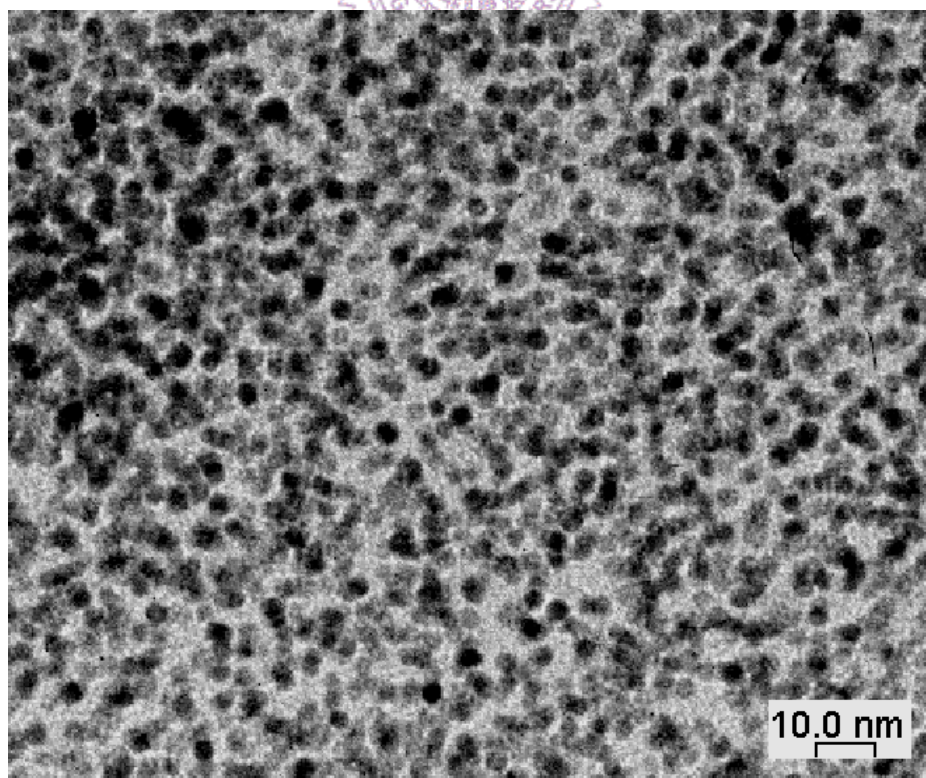


圖 4-11 E 組在初合成 FePt 奈米微粒之 TEM 圖

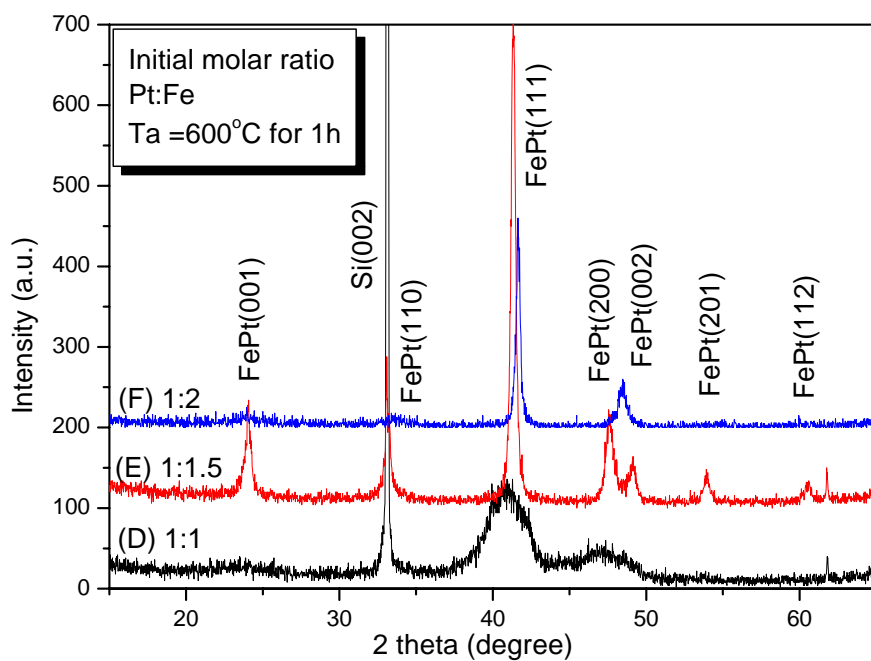


圖 4-12a 在 forming gas 氣氛下 600 退火一小時，不同的起始物比例之 XRD 圖。

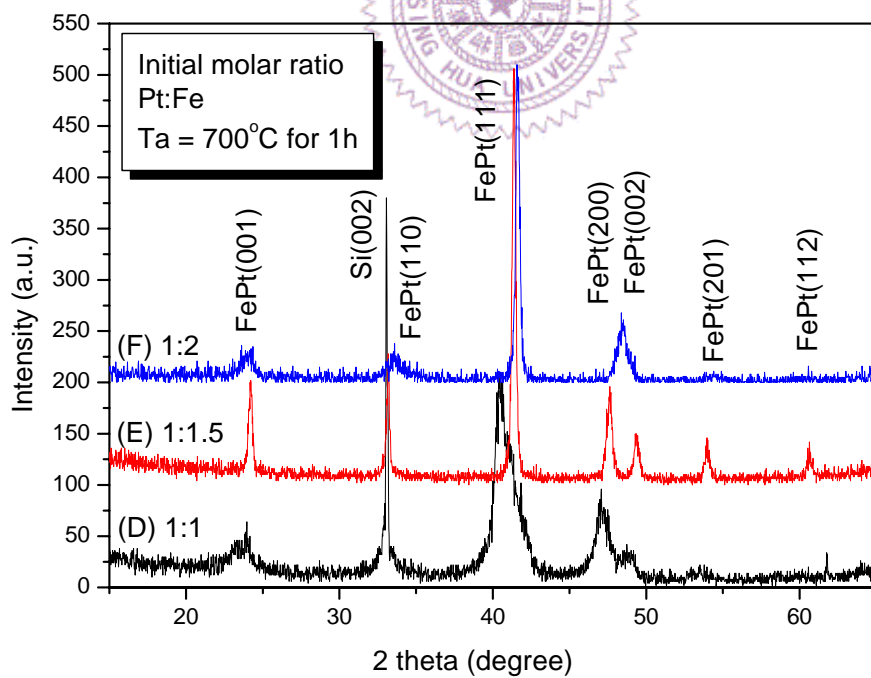


圖 4-12b 在 forming gas 氣氛下 700 退火一小時，不同的起始物比例之 XRD 圖。

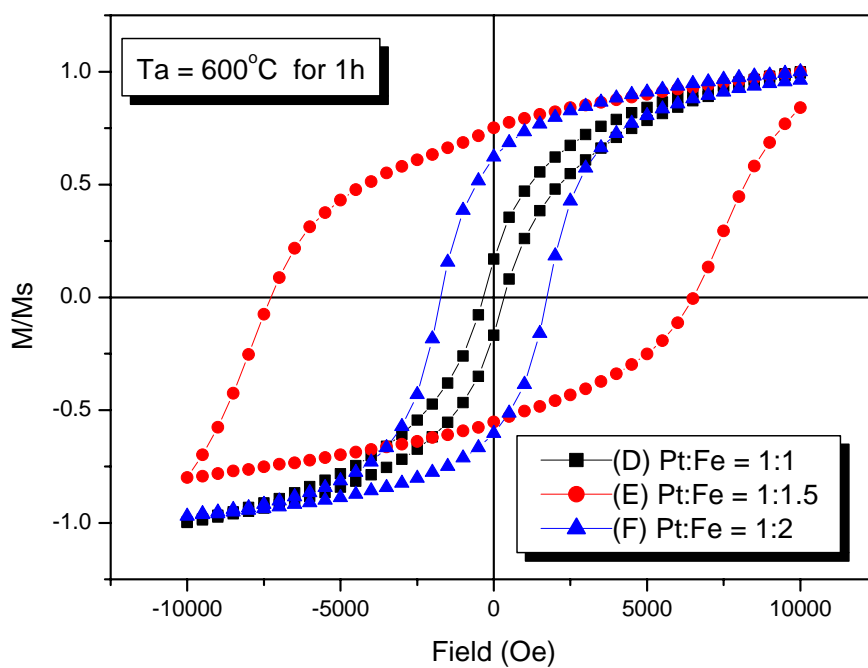


圖 4-13a 在 forming gas 氣氛下 600 退火一小時，不同的起始物比例之磁滯曲線圖。

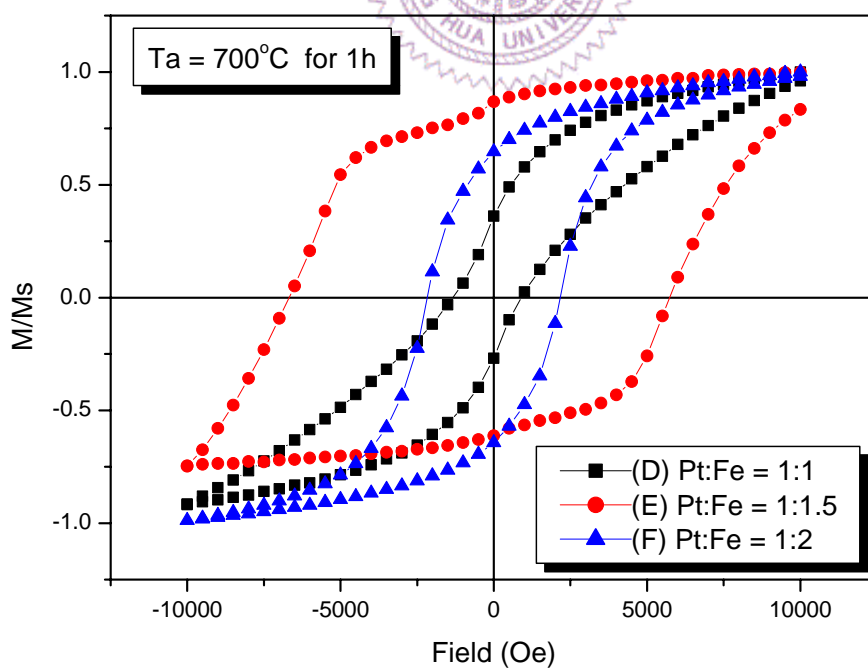


圖 4-13a 在 forming gas 氣氛下 700 退火一小時，不同的起始物比例之磁滯曲線圖。

在這邊值得注意的是，若把 D 組和 F 組來比較的話，這兩組都偏離的最佳組成，D 組是 Fe 的含量較少，而 F 組是 Fe 的含量較高。而從 XRD 的量測看來，D 組似乎可以得到較佳的序化結構，且 FePt(200) 晶面的繞射峰在經過退火後也已經分裂成(200)和(002)。然而我們從退火過後的磁性質來看，反倒是 F 組擁有比較高的矯頑磁場。因此，這可以當作我們對於成分組成的初步鑑定。



4-2 Mn 添加對於 FePt 奈米微粒之結構與性質影響

有鑑於文獻上曾經討論過第三元素的添加來降低序化溫度，因此在本實驗中，我們選用 Mn 來添加至 FePt 奈米微粒中，由於 Mn 是非常容易擴散的元素，因此我們想利用它擴散後所遺留下的空缺，來看看是否能夠幫助序化；且 Mn 可能會與 Pt 或 Fe 形成 PtMn 或 FeMn 的反鐵磁物質，在此我們也將研究反鐵磁物質的引入對於整個 FePt 奈米微粒磁性影響。

在這裡我們首先固定 Pt 和 Fe 前驅物的莫耳數比為 1:1、1:1.5 和 1:2。且利用不添加 Mn 和四組 Mn 添加量分別為 0.5 mole、1 mole、1.5 mole、2 mole 來作為比較，之後在 forming gas 的氣氛下，分別做 600°C、700°C 時間為一小時之退火處理，表 4-5~表 4-6 依序為上面條件之結果。

由於在 forming gas 下退火之性質較佳，因此這組數據全部都改用在 forming gas 下來進行。從實驗結果可以很明顯地看出，隨著退火溫度的增加，結構和磁性質都會跟著變好，然而 Mn 添加量之不同對於結構與性質則有不同的影響。由於所使用的 VSM 量測系統的最大磁場只能加到 10000 Oe，因此有些試片在磁滯曲線上的量測，會呈現 minor loop 的情形。我們取起始莫耳數比為 1:2:1 這組為例，因為這組條件在添加 Mn 和未添加 Mn 的比較上有很大的差異，在 600°C 退火後矯頑磁場可從 1700 Oe 增加到 6700 Oe。拿去做 TEM 的分析，由圖 4-14 我們發現在初合成時，其奈米微粒尺寸為 3.91 ± 0.42 nm，粒徑大小約相等於未添加 Mn 之前，因此我們可得到結論為，Mn 的添加對於剛合成出的粒徑並不會有太大的影響。從 TEM 的 EDS 成分分析來看 Pt:Fe:Mn = 43.68 : 51.67 : 4.65。而其中 Mn 的元素含量為 4.65%。然而單純 Fe:Pt = 54.19 : 45.81，與未添加 Mn 前之 Fe:Pt=56.49 : 43.51 相近，因此對於這組試片，我們亦可推論 Mn 的添加只是少量，並不會對原本 FePt 的成分有太大影響。

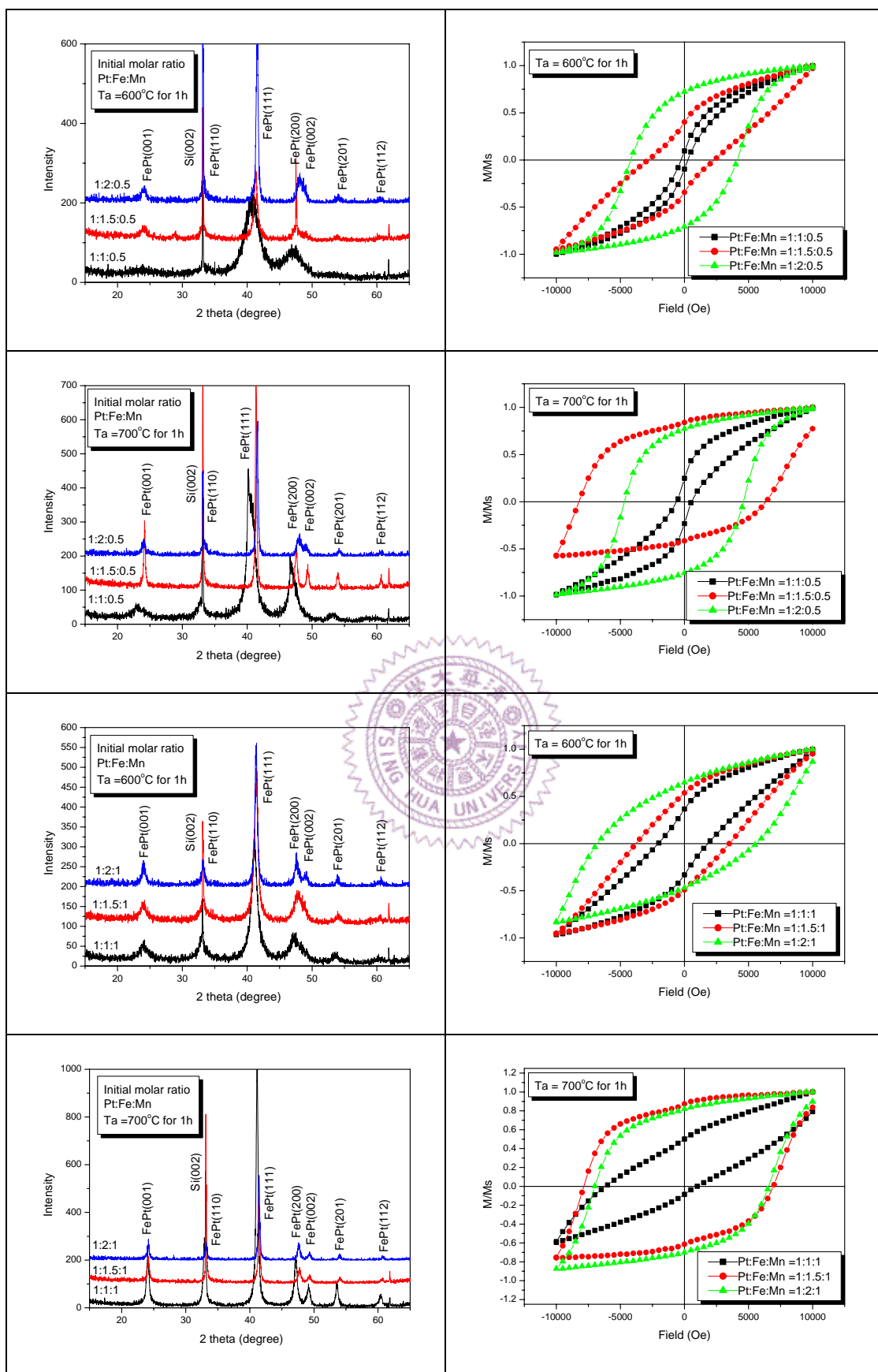


表 4-5 不同的起始物莫耳數比之 XRD 和 VSM 圖。

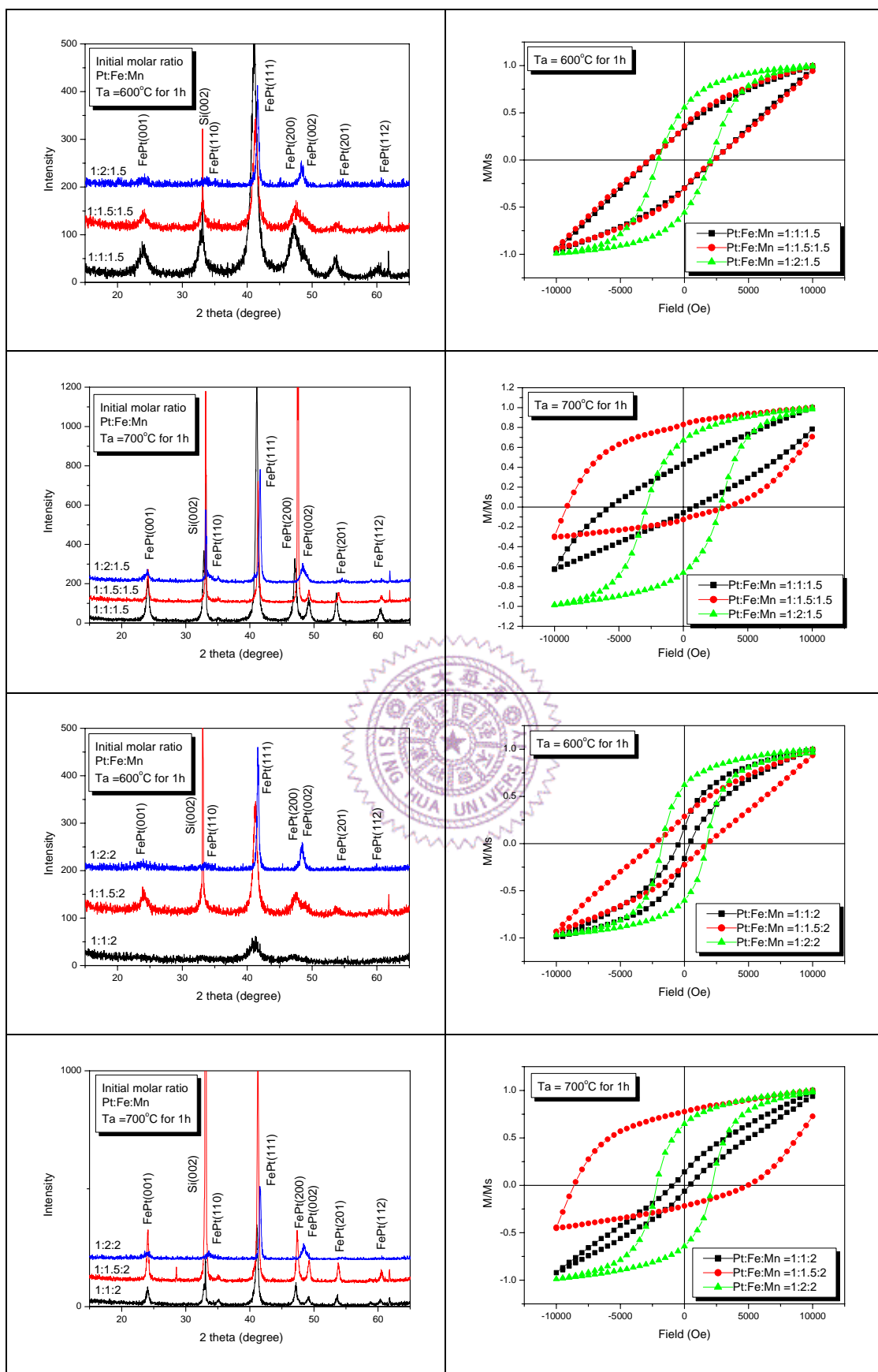


表 4-6 不同的起始物莫耳數比之 XRD 和 VSM 圖。

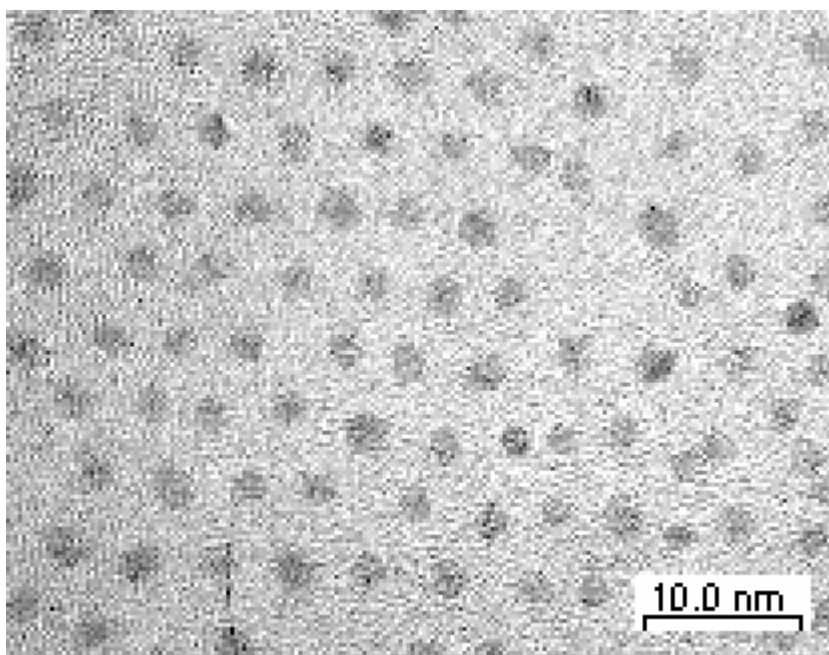


圖 4-14 前驅物起始莫耳數比為 Pt:Fe:Mn = 1:2:1 之 TEM image。

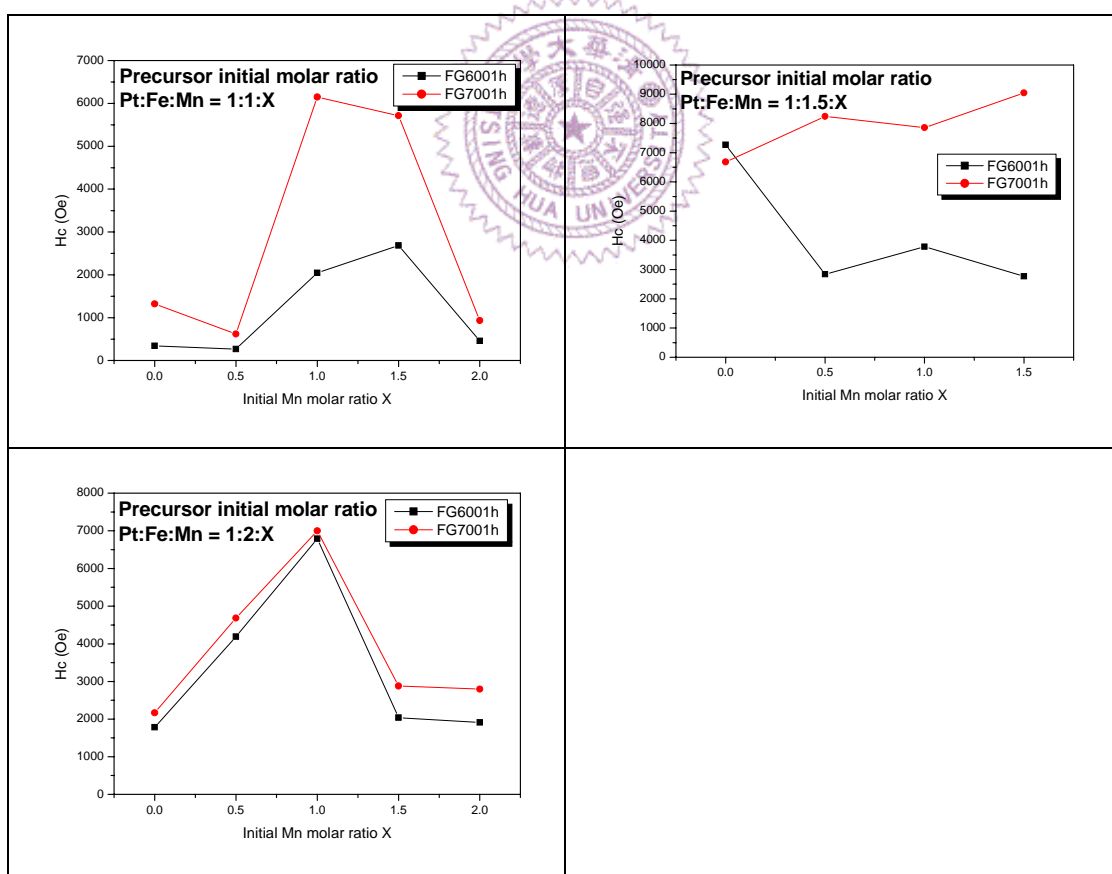


圖 4-15 不同 Mn 含量的添加對於其矯頑磁場的影響。

當 Mn 的添加量少時，雖然可視為對原本成分沒有影響，然而假如 Mn 的添加量多時，且 Fe 的起始莫耳數少時，Mn 的含量就不可小覷。由表 4-5 和表 4-6 可發現，當 Mn 的含量相對偏高時，其磁滯曲線則相對地方正性較差，原因應該是 FePt 奈米微粒間的交互耦合作用力下降，造成類似個別翻轉的情形。而起因可能為所添加的 Mn 會在外圍析出，降低 FePt 奈米微粒間的交互耦合作用力，也可能是所添加的 Mn 會形成不規則方向的反鐵磁物質，因此 FePt 奈米微粒的磁矩在翻轉時，會受到反鐵磁物質的拖曳力所造成。。由圖 4-15 可明顯的發現，矯頑場的大小隨著 Mn 含量的增加會有不同的變化，由圖 4-17，我們可發現，Mn 的添加會造成序化程度的不同。而我們亦可從圖 4-17 看出，過多的 Mn 添加可能會析出會形成二次相，而這些所形成的二次相也有可能造成原本 FePt 的成分偏離，導致矯頑場的下降。然而假如所形成的二次相為反鐵磁物質的話，那麼經過適當的比例調配，相信也會反倒使得矯頑磁場的上升。而且如果經過場退火處理的話，可能有機會來固定住 FePt 奈米微粒的磁化方向。

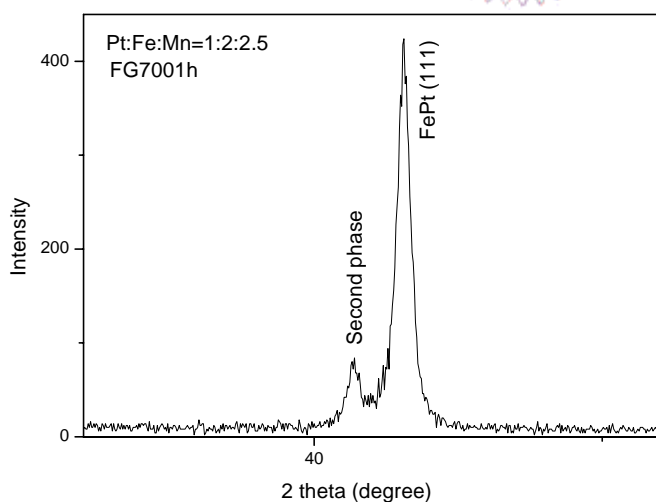


圖 4-16 當 Pt:Fe:Mn = 1:2:1.5 時，在 forming gas 700°C 退火一小時，會發現有二次相之繞射峰。

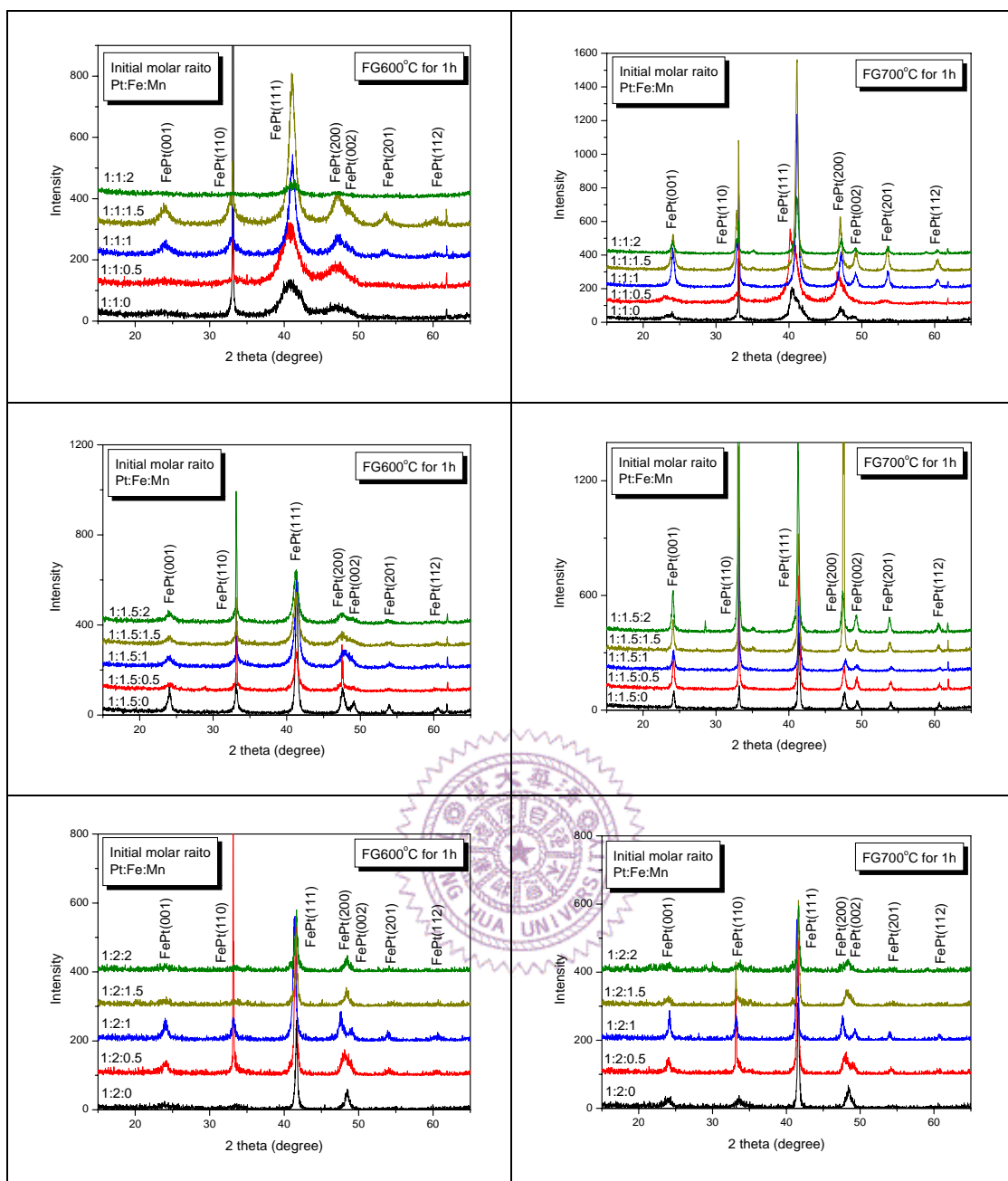


圖 4-17 在 Forming gas 退火 600°C 和 700°C 一小時後，不同 Mn 含量之 XRD

理論上，假設 Pt:Fe = 1:1.5 為最佳的比列的話，那麼 Mn 的添加則可能會造成(1)單純 Fe 含量的變少，因為 Mn 和 Fe 競爭還原(2)Fe 和 Pt 含量等比例改變(3)單純 Pt 含量變少，因為 Mn 去搶 Pt 形成 PtMn。假設情況為(1)的話，那麼對於 Pt:Fe = 1:1 那組而言，Mn 的添加應該會導致 FePt 更加地偏離最佳組成，然而從實驗結果上來看並非如此。如果情況為(2)的話，那麼 Mn 的添加則主要可能不是影響

FePt 的組成，那麼其磁性質應該類似於不添加 Mn 時，但是從磁性質對於 Mn 添加量的變化，似乎又不是如此。然而，如果是情況(3)的話，其 Pt 含量的減少最主要的原因可能為形成了 PtMn，因而競爭了 FePt 中的 Pt 含量。在此，(1)和(2)都有可能為主要原因之一。

由圖 4-15 來看的話，對於 Pt:Fe = 1:1 的那組而言，其原本組成是屬於 Pt 含量較高的。然而對於添加 Mn 後，其磁性質的變化，我們相信可能是因為多餘的 Pt 會與 Mn 形成 PtMn 的反鐵磁材料，此來一方面可以調整 FePt 的成分組成，另一方面我們從磁滯曲線變的較不方正的情形來看，猜測應該是所形成的 PtMn 反鐵磁對於 FePt 造成了鐵磁反鐵磁的交互耦合作用力，且此反鐵磁物質是散亂排列地。

然而對於 Pt:Fe = 1:1.5 那組數據而言，我們認為剛開始添加 Mn 所造成的 H_c 下降，應該是成分改變所致，有可能是在還原時 Mn 競爭了 Fe 的生成，造成 Fe 含量過少，亦可能是 Mn 添加形成 PtMn 來降低了 Pt 的含量，使得組成偏離了最佳成分。然而值得注意的是 Pt:Fe = 1:1 和 Pt:Fe = 1:1.5 這兩組數據，其在 600°C 退火時，其 H_c 的表現與在 700°C 時相差甚大，可能的原因會是(1)由於這兩組添加 Mn 後，其成分都偏離的最佳組成，因此在 600°C 時並沒有得到一個較好的矯頑磁場值，(2)然而在 700°C 退火後，一來可能是高溫序化較完全，二來也可能是由於所形成的 PtMn 需要較高溫來序化，才能表現出反鐵磁的特性，所以在 700°C 退火後所量測的數據會有高於 600°C 甚多。

然而，對於 Pt:Fe = 1:2 的那組數據而言，其原始成分是由於 Fe 過多，所以假如添加 Mn 後，Mn 與 Fe 競爭還原，反倒會使得成分接近最佳組成，造成 H_c 的上升，且因為 Mn 相對含量的減少，也可以忽略掉反鐵磁物質的影響，也就造成了 600°C 和 700°C 退火並沒有太大的不同。

4-3 FePt 奈米微粒的分散與自組裝

由於 FePt 奈米微粒的重要應用之一將是在於未來超高密度記錄媒體上面，想法乃是希望能夠利用單一顆奈米微粒當作是一個記錄位元，因此 FePt 奈米微粒的自組裝排列就更顯著重要。同時在這前提之下，所有的奈米微粒必須是可被分離的獨立顆粒，因此奈米微粒的分散也扮演著很重要的角色。

在我們的實驗中，我們是利用添加 oleic acid 和 oleyl amine 當作界面活性劑。這些界面活性劑不但能夠促進奈米微粒分散，同時也會影響到之後奈米微粒的自組裝情形。在這其中 oleic acid 很早就被用來當作 Fe 微粒的界面活性劑，而 oleyl amine 則是被用來促進 Pt 的分散。oleic acid 和 oleyl amine 將會在溶液中形成網狀系統，而自然地將每個奈米微粒隔絕開。且由 oleic acid 和 oleyl amine 所形成的網狀系統，會均勻分散在非極性的溶液中，進而促進 FePt 奈米微粒的分散。而當接觸到極性溶液時，而會產生絮凝(flocculent)的現象，溶液漸漸會沈澱。

由 TEM 的分析結果可發現，所製備出的奈米微粒並沒有發生聚集成團的現象，而是呈現均勻大面積分散良好的情形。此外，我們亦可看到奈米微粒有自組裝的情形。FePt 奈米微粒的自組裝排列，乃是由於當溶劑揮發時，奈米微粒傾向以六方堆積排列。因此溶劑的揮發速率與微粒的沈積速率便是主要影響自組裝排列的條件，通常當沈積速率要比揮發速率快時，奈米微粒才有足夠的時間來沈積排列。在實驗中最常使用的非極性溶劑為 hexane 和 octane 兩種，octane 的沸點較高，因此揮發速率較慢，可以有助於奈米微粒的自組裝排列。由圖 4-18 可知，(a)圖是使用 hexane 當作是溶劑，(b)圖則使以 hexane 和 octane 體積比 1:1 的混合溶液當作是溶劑。我們可看到，同樣的奈米微粒會因所使用溶劑的不同，而產生不同的自組裝排列情形。

除了溶劑種類會影響自主裝排列的情形外，微粒的尺寸亦會有所

不同。我們也發現在相同的溶劑下，顆粒較大的微粒較容易形成大面積的自組裝排列，推測應該是由於顆粒較大的微粒其沈積速度較快所致。



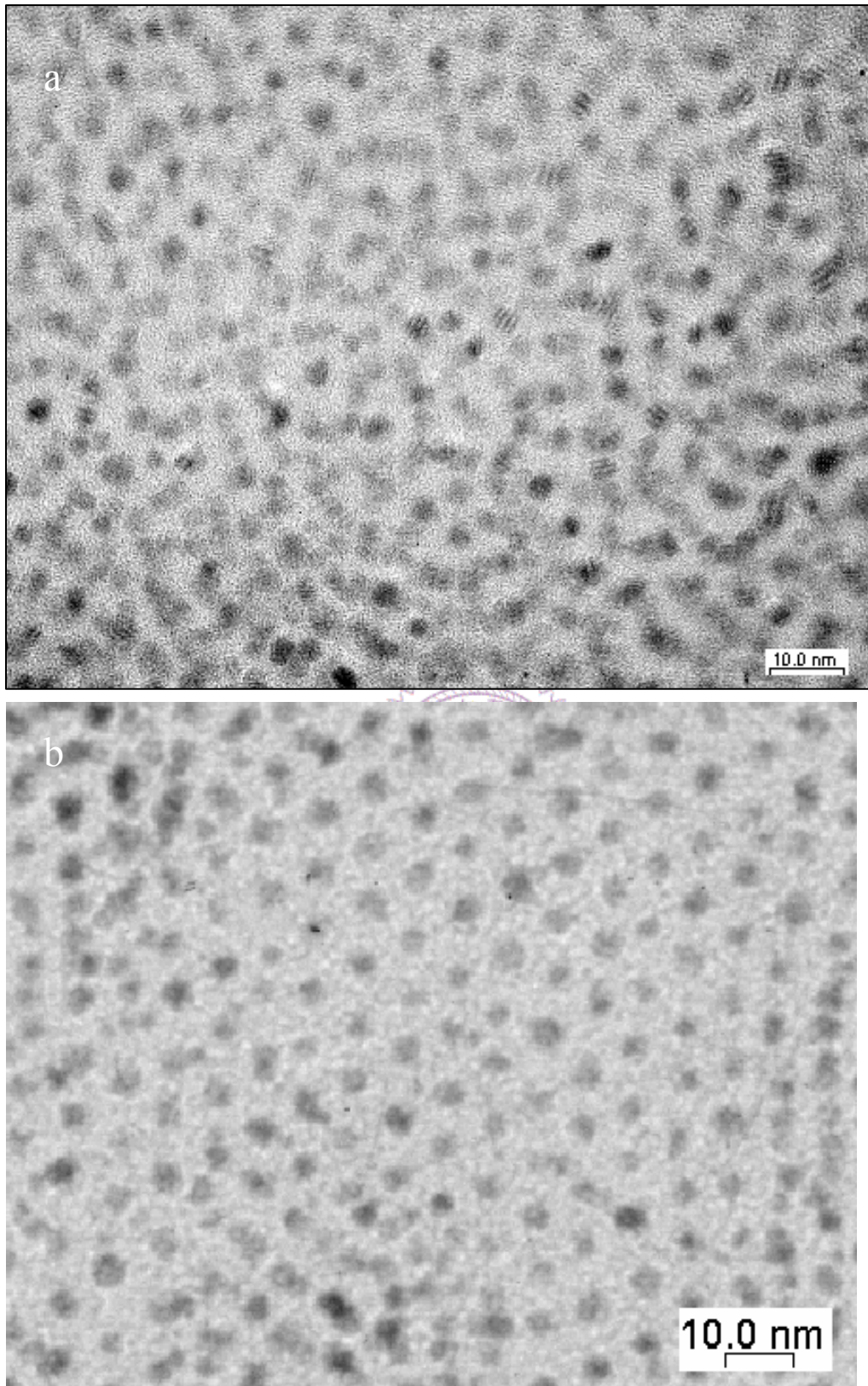


圖 4-18 (a) 以 hexane 為溶劑 (b) 以 hexane + octane 為溶劑，
之自組裝排列情形。

4-3-1 溶液濃度與自組裝排列情形

此外，我們亦在實驗中看到溶液濃度的不同會影響自組裝之後的層數。由圖 4-19 可看出，(a)圖代表單一層的自組裝排列 (b) 圖則為兩層自組裝排列的情形 (c)圖是三層或三層以上的自組裝排列。

單一層的自組裝排列由TEM圖上可看出，FePt奈米微粒是呈六方堆積的模式排列。根據文獻上的研究顯示，微粒間距會與所使用的界面活性劑之種類有關，所使用的界面活性劑長碳鏈愈長，其微粒之間距也就愈大。從我們實驗上可看到微粒間距約為 4 nm，此與文獻上曾經提出的數據相符合^[20]。

此外我們亦發現了，FePt 奈米微粒會以六方蜂窩狀堆積，其特徵為呈現六角中空의形狀。由(b)圖旁的圖示可瞭解，此乃是由於兩層六方堆積排列疊加的的結果。最後則是(c)圖的多層排列，多層與單層的不同在於，多層排列之微粒由於疊加的效果，從 TEM 圖上看來微粒間並無間距，且由於第三層是透過兩層蜂窩狀的孔隙而來，因此有些原本為圓形的微粒會看起來像是六方形。奈米微粒自組裝的層數，猜測應該是與溶液的濃度有關，但真正定量上的分析，仍然在研究中。

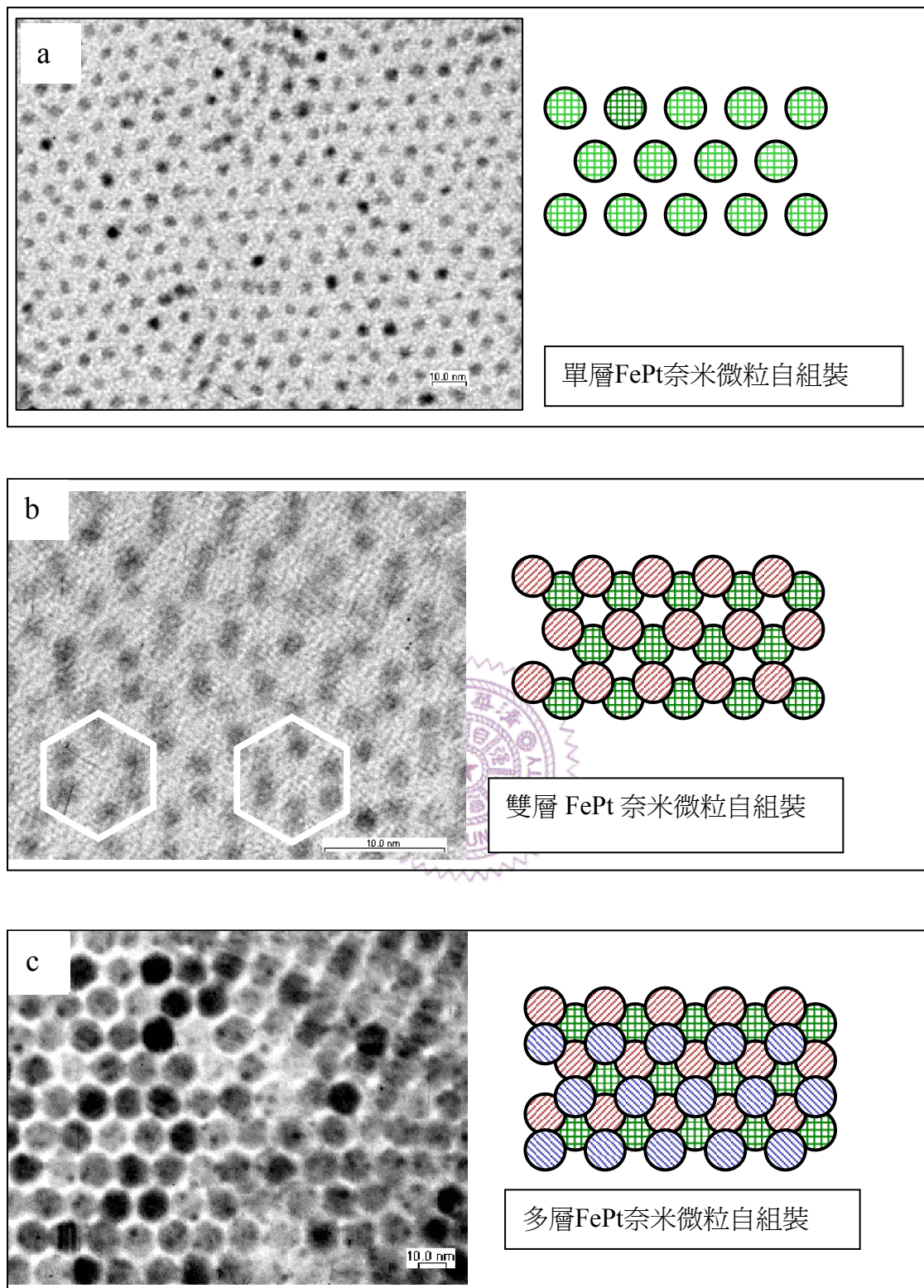


圖 4-19 不同濃度所造成不同層數的自組裝排列 (a) 單層，(b) 雙層，(c) 多層

4-4 FePt 奈米微粒的熱處理與氧化

由之前的實驗結果顯示，退火氣氛會影響 FePt 奈米微粒之磁性質，而且 forming gas 的效果會比真空退火好，而依據文獻上的說法則是推測 forming gas 具有很好的還原力，可防止奈米微粒表面的氧化情形所致。雖然我們無法直接再去印證其真正原因為何，但是我們亦發現到，FePt 奈米微粒的氧化現象的確會降低其磁性質。

4-4-1 FePt 奈米微粒的氧化

FePt 奈米微粒在初合成時均為未序化的 fcc 結構，均需經由高溫退火後，才能轉變成序化的 fct 相。此外退火的氣氛必須是在無氧的情形或是在還原性氣體下進行，否則將會有氧化的問題發生。

圖 4-20 為利用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 當作起始劑所製備的同一片試片，先在(a)真空下退火 550 一小時，之後在送進(b)爐管中退火 700 一小時。由於那時所使用之爐管退火的設計是一端通氮氣，另一端則是接觸到大氣中，因此並不能有效地隔絕氧氣。從 XRD 的結果可看出，在 550 °C 真空下退火一小時後，出現了原本的禁止繞射峰 FePt(001) 和 FePt(110)，這也就說明了 FePt 從未序化的 fcc 相轉變成了序化的 fct 相，且此時的矯頑場大小為 1134 Oe。

然而，相變時不僅是高溫上的要求嚴格，在退火氣氛的要求也是不容忽視地。(b)圖乃同一片試片再經由爐管退火後一小時後，原本應該往高角度偏移的 FePt(111) 繞射峰，反倒偏移到 40 度之前。再由其他的繞射峰來對照，發現原本的 FePt 已經氧化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，且接近 40 度的那根繞射峰應該為 Pt(111)，而且由磁滯曲線看來也會發現不僅矯頑場下降至 88 Oe(圖 4-22)，且其飽和磁化量也從 0.094 emu 掉到 0.002 emu。由此可說明在高溫的環境下退火，其隔絕氧氣或避免氧化的要求會更為嚴格。

由之前的實驗結果可知，真空退火具有把 Fe 離子還原成 Fe 元素

的功能。而氧氣的滲入會使得原本的 FePt 分解成 Pt 和 FeOx 兩相。
因此，退火氣氛在 FePt 退火時是扮演著重要的角色。

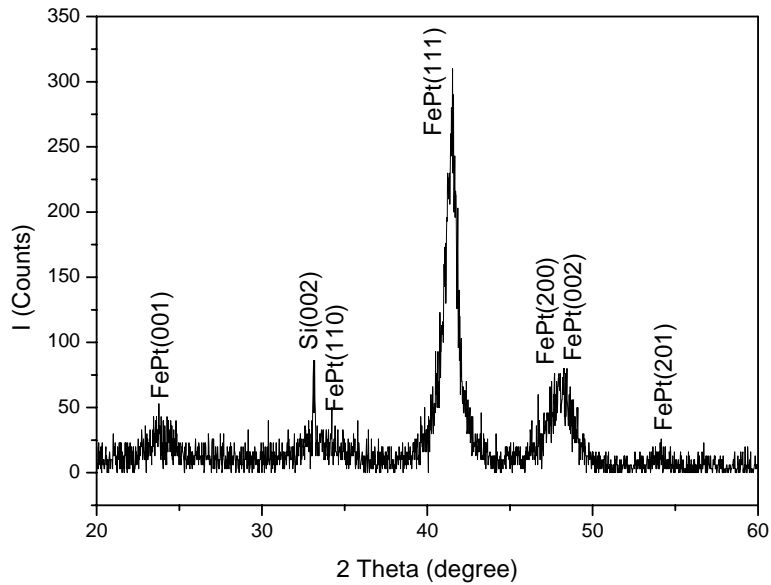


圖 4-20a 在 550 真空退火一小時之 XRD 圖。並無發現氧化問題。

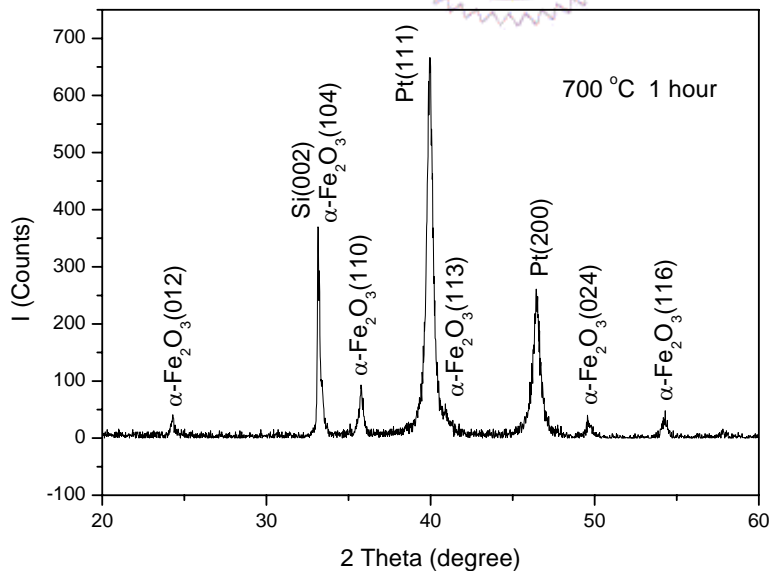


圖 4-20b 在 700 爐管退火一小時之 XRD 圖。因無法完全隔絕氧，所以會有氧化情形發生。

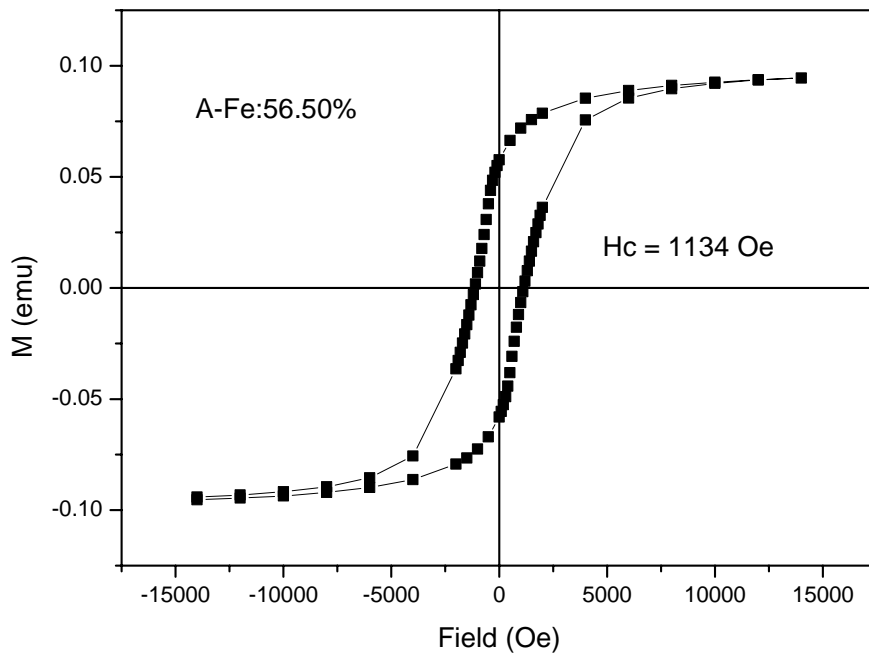


圖 4-21a 在 550 真空退火一小時之 VSM 圖。

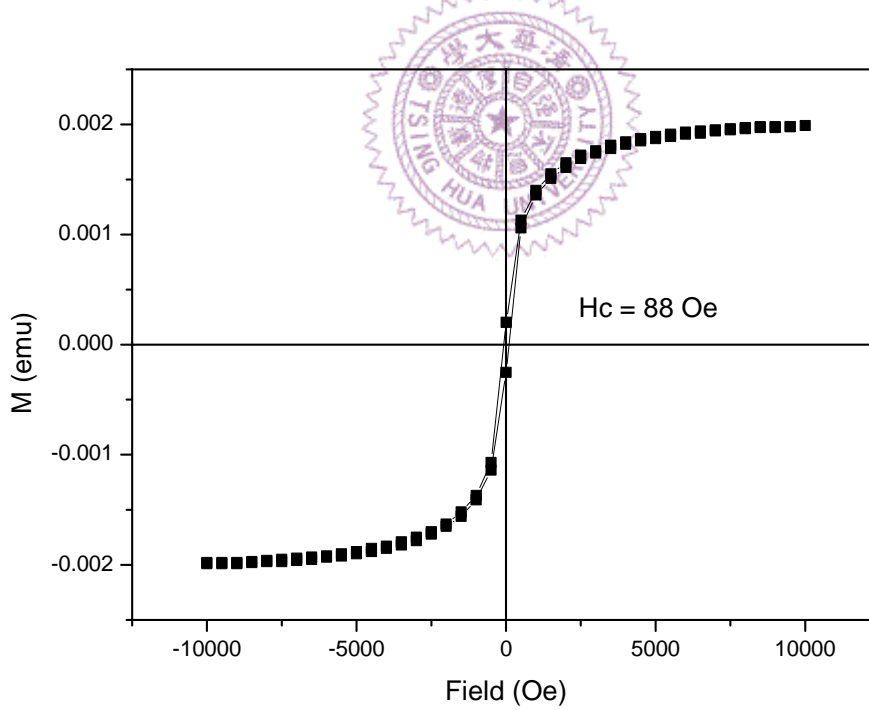


圖 4-21b 在 700 爐管退火一小時之 VSM 圖。

4-4-2 退火後之奈米微粒成長

FePt 奈米微粒在經過高溫相變後，另一個重大的問題就是奈米微粒會融合成長，使微粒尺寸增長。然而奈米微粒的融合成長有其優點，亦有其缺點。優點在於尺寸較大的奈米微粒序化較為容易；缺點則為當微粒互相融合成長後會破壞其自組裝的結構，對於應用上較為不利。

由圖 4-22 為 FePt 奈米微粒未退火前後的 TEM 圖，由(a)圖中可看出奈米微粒尺寸均勻、分散良好且會自組裝排列。然而在退火之後，微粒間會互相融合成長，不僅會使得尺寸出現不均勻的現象，也會破壞了原本自組裝排列的情形。

在未來高記錄密度媒體的實際應用上，不僅要有高矯頑場值，且自組裝排列也是一大重點。目前 FePt 奈米微粒上的議題，主要是如何降低序化溫度，且能同時達到大面積的自組裝排列，得到高矯頑磁場值，為目前主要的研究重點。

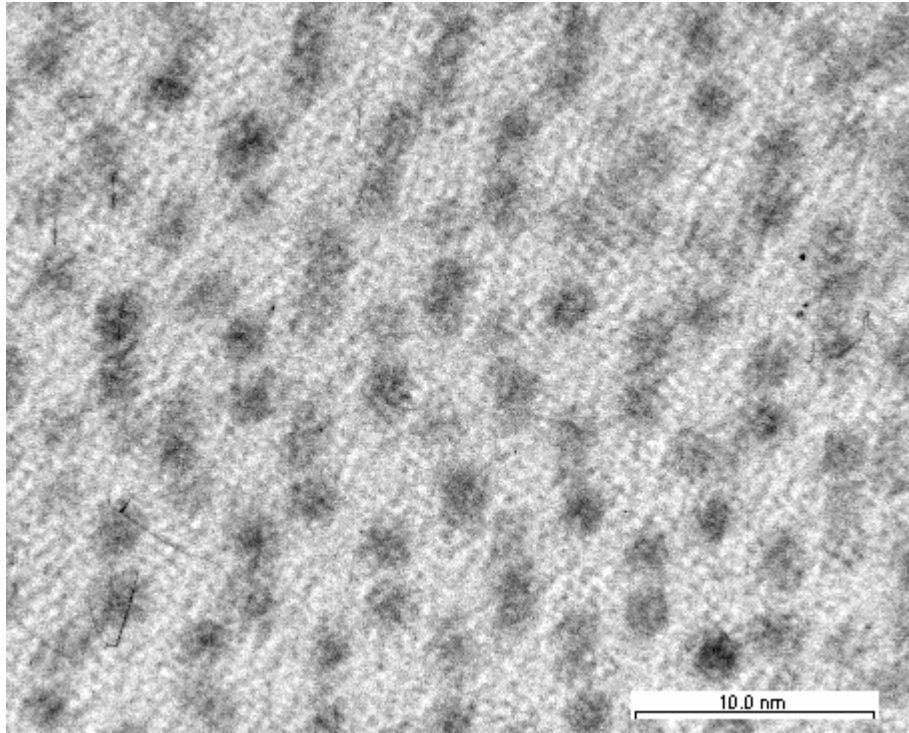


圖 4-22a 在未退火前奈米微粒分散均勻且呈現自組裝排列

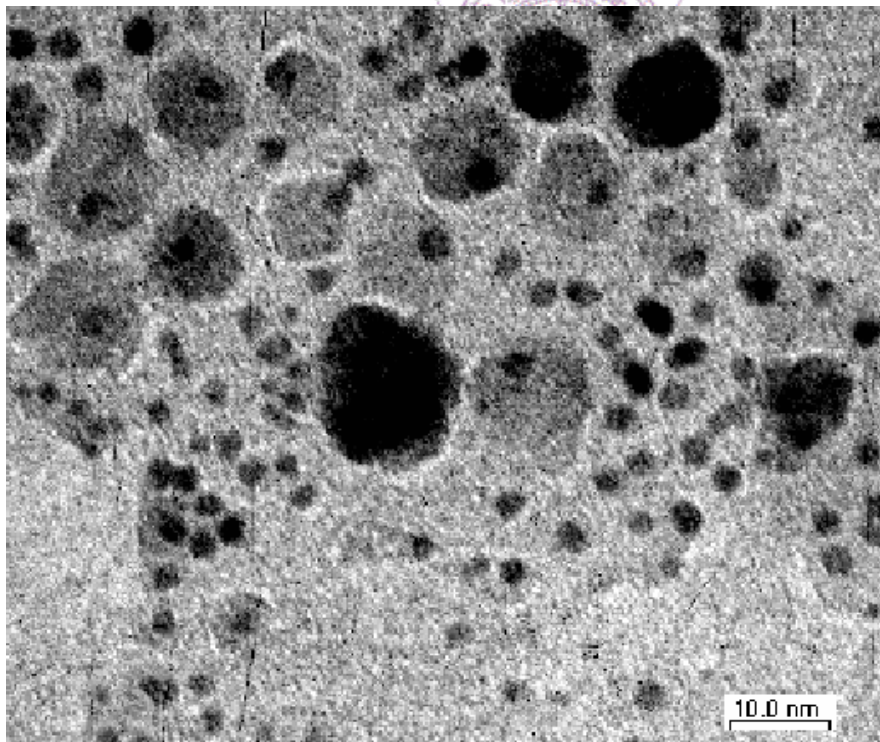


圖 4-22b 在退火後 FePt 奈米微粒會融合成長，並且破壞其自組裝排列