

03,07

Влияние вакуумного отжига на локальную радиальную намагниченность микропроводов PrDy–FeCo–B

© Е.В. Дворецкая^{1,2}, Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов научно-исследовательского центра „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: Dvoretzkaya95@yandex.ru

Поступила в Редакцию 28 октября 2024 г.

В окончательной редакции 29 ноября 2024 г.

Принята к публикации 7 декабря 2024 г.

Предложен новый тип микрогребней (микроструктуры с чередующимися зонами намагниченности) на основе микропроводов, в которых периодичность намагничивания обусловлена эквидистантным чередованием естественных доменов. Установлено наличие квазипериодической радиальной намагниченности и влияние температуры и магнитного поля на магнитный рельеф в микропроводах PrDy–FeCo–B. Анализ химического, фазового и структурного состава микропроводов позволил выявить необходимые условия для создания периодического магнитного рельефа. Установлено, что отжиг влияет на магнитный рельеф и изменяет структуру изначально аморфных микропроводов.

Ключевые слова: микроструктуры, аморфные, редкоземельные, радиальные домены, магнитная доменная структура, микрогребни.

DOI: 10.61011/FTT.2025.01.59783.285

1. Введение

Магнитные микрогребни (микроструктуры с чередующимися зонами намагниченности) необходимы в микроробототехнике, MEMS-технологиях, актуаторах и анализаторах магнитного потока. Обычно магнитные микрогребни представляют собой искусственные линейные магниты периодической формы. Линейные периодические магнитные структуры широко востребованы в современной промышленности микроустройств и микроэлектромеханических систем (MEMS) [1,2]. Простейшим примером их применения является актуатор, обеспечивающий линейное смещение ферромагнитного сердечника в периодическом магнитном поле [3–5]. В работе [6] продемонстрировано изготовление электромагнитного микрогребенчатого привода для различного количества намагниченных зон. Было показано, что генерируемое таким объектом поле значительно снижает потребление тока на 60% и линеаризует характеристику ток-смещение для малых смещений до 50 μm в актуаторах [6]. Такое поведение было предсказано моделированием, а также было показано, что совершенствование устройств на основе микрогребней ограничено полем насыщения материала [7]. Высокопроизводительные электромагнитные микроактуаторы могут быть спроектированы и изготовлены без проектирования формы и литографии благодаря спонтанному формированию доменной структуры.

Другое известное применение магнитных гребенок — разделение магнитных наночастиц, двигающихся с по-

током биологической жидкости в микрофлюидном чипе [8,9]. Ключевая функция, необходимая для технологий MEMS, используемых в биомедицинских приложениях, — это разделение определенных клеток или молекул в многокомпонентных жидкостях. Микрогребень, обладающий высокоградиентным магнитным полем, может быть вставлен в микрожидкостный капилляр. Когда магнитный микрогребень намагничивается, магнитные частицы могут быть удалены из потока и перенесены в отдельный резервуар. Непрерывное разделение компонентов смеси непосредственно на микрогребенке в периодическом магнитном поле может упростить работу микросистемы и потенциально повысить эффективность разделения. В частности, микрожидкостные системы могут использоваться в микромагнитных анализаторах для непрерывного разделения компонентов из протекающих жидкостей. Непрерывное разделение магнитных частиц в микрожидкостных каналах продемонстрировано в микросистеме, оснащенной магнитной гребенкой [6,8].

Необходимость реализации вышеперечисленных устройств в микромасштабе требует микроструктур с периодическим распределением намагниченности. Для удовлетворения этих условий обычно изготавливают тонкие ферромагнитные микропровода с периодически изменяющимся (модулированным) диаметром. Другим возможным способом создания магнитных микрогребенок является исследование естественного распределения намагниченности вдоль микропроводов с периодически распределенными магнитными

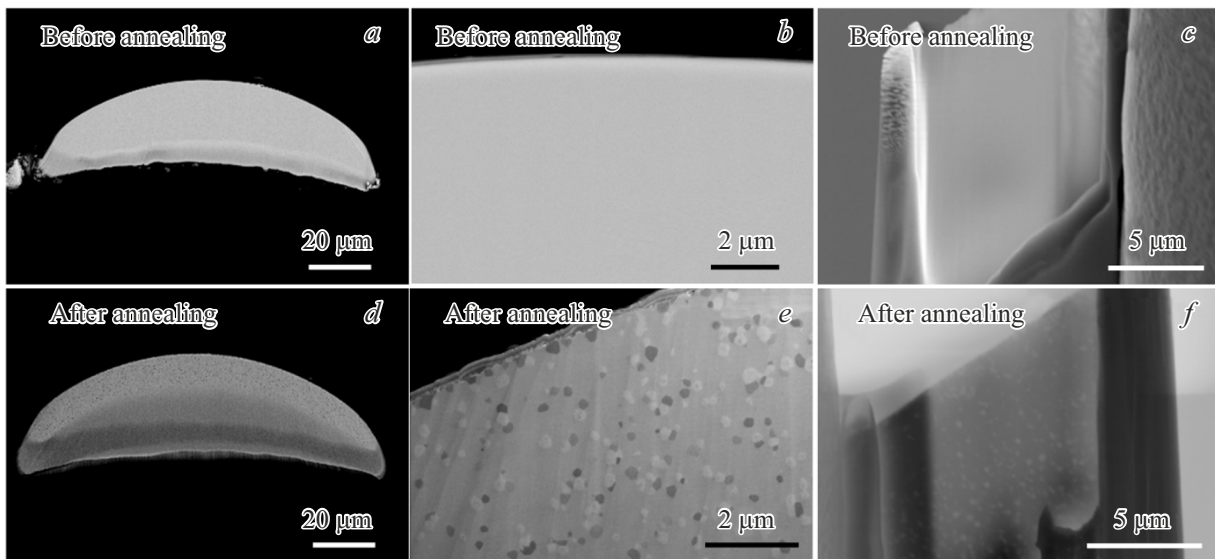


Рис. 1. SEM-изображения отполированных торцов микропроводов до (*a, b*) и после (*d, e*) вакуумного отжига. SEM-изображения ламелей, вырезанных из микропроводов до (*c*) и после (*f*) отжига.

доменами [10]. Микропровода с периодической намагниченностью, создаваемой радиальными магнитными доменами, описаны в работах [10–14]. Спонтанное периодическое распределение намагниченности зависит от кристаллической структуры, фазового и химического состава, а также геометрии микропроводов. Это распределение можно контролировать с помощью термической обработки и внешнего магнитного поля.

Настоящая работа направлена на выявление корреляций между структурным и фазовым составом микропроводов и структурой магнитных радиальных доменов, а также распределением магнитного поля в периодической доменной структуре вдоль микропровода PrDy–FeCo–B.

2. Образцы и методика экспериментов

Микропровода PrDy–FeCo–B были получены методом экстракции висящей капли расплава (состав исходной капли Pr_{3.5}Dy₆Fe₄₉Co₄₀B_{2.5}) [13]. Состав микропровода однороден по всему объему образца, что ранее было установлено методами картирования химических элементов, энерго-дисперсионным анализом (EDX) [10,12–14]. В экспериментах использовались два типа образцов: исходные аморфные микропровода (микропровод 1) (рис. 1, *a–c*) и эти же микропровода после вакуумного (10^{-5} Torr) отжига (микропровод 2) в течение 2 h при 700°C (рис. 1, *d–f*).

SEM-изображения, картирование химических элементов, энерго-дисперсионный анализ (EDX) в торце микропроводов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения TESCAN CLARA. Поперечный срез и полировка торца микропроводов (рис. 1, *a, b, d, e*) выполнены на установке

ионного травления и ионной полировки Technoorg Linda SEMPRep2 (резка и полировка торцов микропроводов ионами Ar⁺ длилась 2.5 h).

Ламели микропроводов до и после вакуумного отжига (рис. 1, *c, f*) изготавливались и анализировались с помощью микроскопа TESCAN AMBER FIB-SEM (резка ламелей производилась ионами Ga⁺). Для проведения фазового анализа FIB-SEM был оснащен энергодисперсионным спектрометром Oxford Ultim, детектором Oxford EBSD и программным обеспечением AZtec.

Магнитный момент микропроводов измеряли с помощью SQUID-магнитометра MPMX 5XL Quantum Design. Визуализация магнитных доменов и процесс перемагничивания образцов осуществлялись методом MOIF (Magneto-Optical Indicator Film), описанным в работе [15]. Метод MOIF основан на магнитооптическом эффекте Фарадея, который заключается во вращении плоскости поляризации линейно поляризованного света при его прохождении через оптически активное вещество, нанесенное на поверхность микропровода и находящееся в его магнитном поле рассеяния.

3. Экспериментальные результаты и обсуждения

3.1. Химический и фазовый состав микропроводов

На SEM-изображениях поверхности отполированного торца и ламели микропровода после вакуумного отжига видно большое количество включений (рис. 1, *e, f*). На поверхности среза микропровода до вакуумного отжига (рис. 1, *b, c*) подобных особенностей не наблюдается. На рис. 2, *a* и *b* показаны SEM-изображения и карты

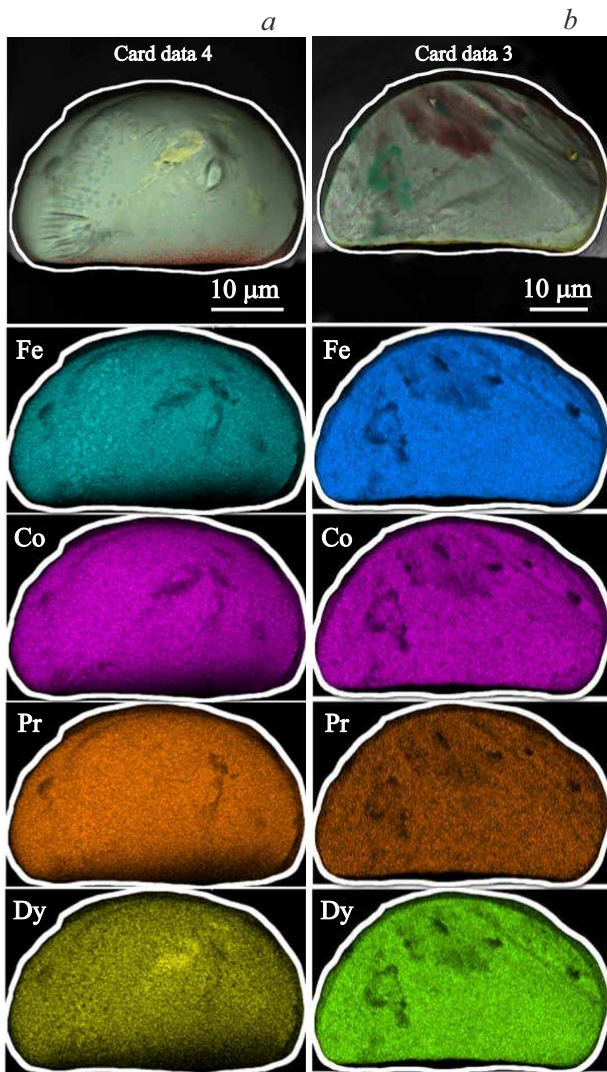


Рис. 2. SEM-изображения торца микропровода до (а) и после (b) вакуумного отжига и соответствующие им карты распределения основных химических элементов (Fe, Co, Pr, Dy), входящих в состав микропровода.

распределения химических элементов на торцах микропроводов до и после вакуумного отжига соответственно.

Распределение химических элементов на торцах микропроводов 1 и 2 однородное. Для анализа различий в химическом и фазовом составе микропроводов 1 и 2 были проведен анализ EDX торцов микропроводов 1 и 2 (рис. 3, а, b соответственно). Видно, что спектры EDX различны для микропроводов до и после вакуумного отжига. Это может быть объяснено изменением фазового состава образца под действием высоких температур.

Для получения дополнительной информации о структуре образцов был проведен анализ ламелей (рис. 1, с, f) микропроводов 1 и 2. На рис. 4 представлены SEM-изображения ламелей микропроводов 1 и 2 в разных режимах сканирования. Матрица микропровода 1 выглядит мелкозернистой, однако провести идентификацию фаз

в микроскопе TESCAN AMBER FIB-SEM не удалось, то есть с точки зрения данного метода микропровод 1 является полностью аморфным. Так как фигуры Кикучи в микропроводе 1 до вакуумного отжига не формировались, структура на представленная на рис. 4, а относится к аморфному состоянию микропровода. Небольшие неоднородности на рисунке, таким образом, характеризуют не мелкие кристаллиты, а неоднородное аморфное состояние.

На электронограмме микропровода после вакуумного отжига (рис. 5, b) наблюдается большое количество точечных рефлексов и исчезновение аморфного гало, характерного для микропровода до вакуумного отжига (рис. 5, a). Электронограммы микропровода 1 до вакуумного отжига и микропровода 2 после отжига были типичными.

Для микропровода 2 методом построения семейства полос Кикучи выявлена кристаллографическая группа кристаллической структуры и определен тип ее ориентации в каждой точке поверхности образца (рис. 6). Для идентификации фаз одновременно использовались EDX (позволяет регистрировать химический состав) и EBSD (Electron BackScatter Diffraction, позволяет установить кристаллографическую группу локального участка, определить ее ориентацию в каждой точке поверхности образца) детекторы в микроскопе FIB-SEM TESCAN AMBER. Зарегистрированные электронные пучки (дифракционные картины) соответствуют определенным семействам кристаллических плоскостей. Трехмерная кристаллографическая ориентация исследуемой области ламели определяется по положению и относительной ориентации полос Кикучи автоматически путем сравнения полученной картины Кикучи с теоретическими данными о соответствующей кристаллической фазе. Затем на основе данных о химическом составе и на основе кристаллографических данных осуществляется процесс идентификации фаз. Наличие полос Кикучи, углы их взаимного пересечения и толщина полос зависят от наблюдаемой пространственной группы кристаллической структуры и ориентации кристаллической структуры. В микропроводе 1 до вакуумного отжига картины Кикучи зарегистрировать не удалось. В микропроводе 1 до вакуумного отжига картины Кикучи не формируются, что указывает на аморфную структуру образца.

На рис. 7, а показаны фазовые карты образца ламели микропровода 2. Области, где модуль индексации не может правильно индексировать семейство полос Кикучи (например, деформированные области, границы зерен, царапины) обычно выглядят на карте темнее. Фазовые карты позволяют увидеть распределение фаз. Каждая фаза в наборе данных имеет свой цвет. Розовый цвет соответствует тетрагональной фазе 2-14-1, синий цвет соответствует объемноцентрированной фазе ВСС, а черный цвет — область неидентифицированной фазы. В ламели микропровода 2 выявлены области с объемноцентрированной кубической решеткой Fe (рис. 7, а, розовый цвет) и области с тетрагональной решеткой 2-14-1

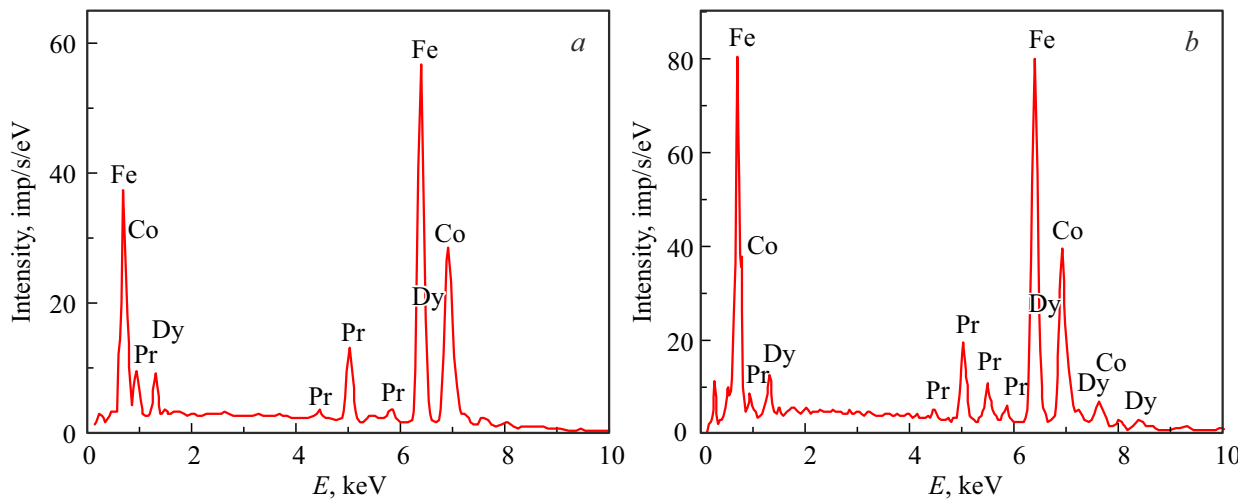


Рис. 3. Спектры EDX торца микропровода до (а) и после (b) вакуумного отжига.

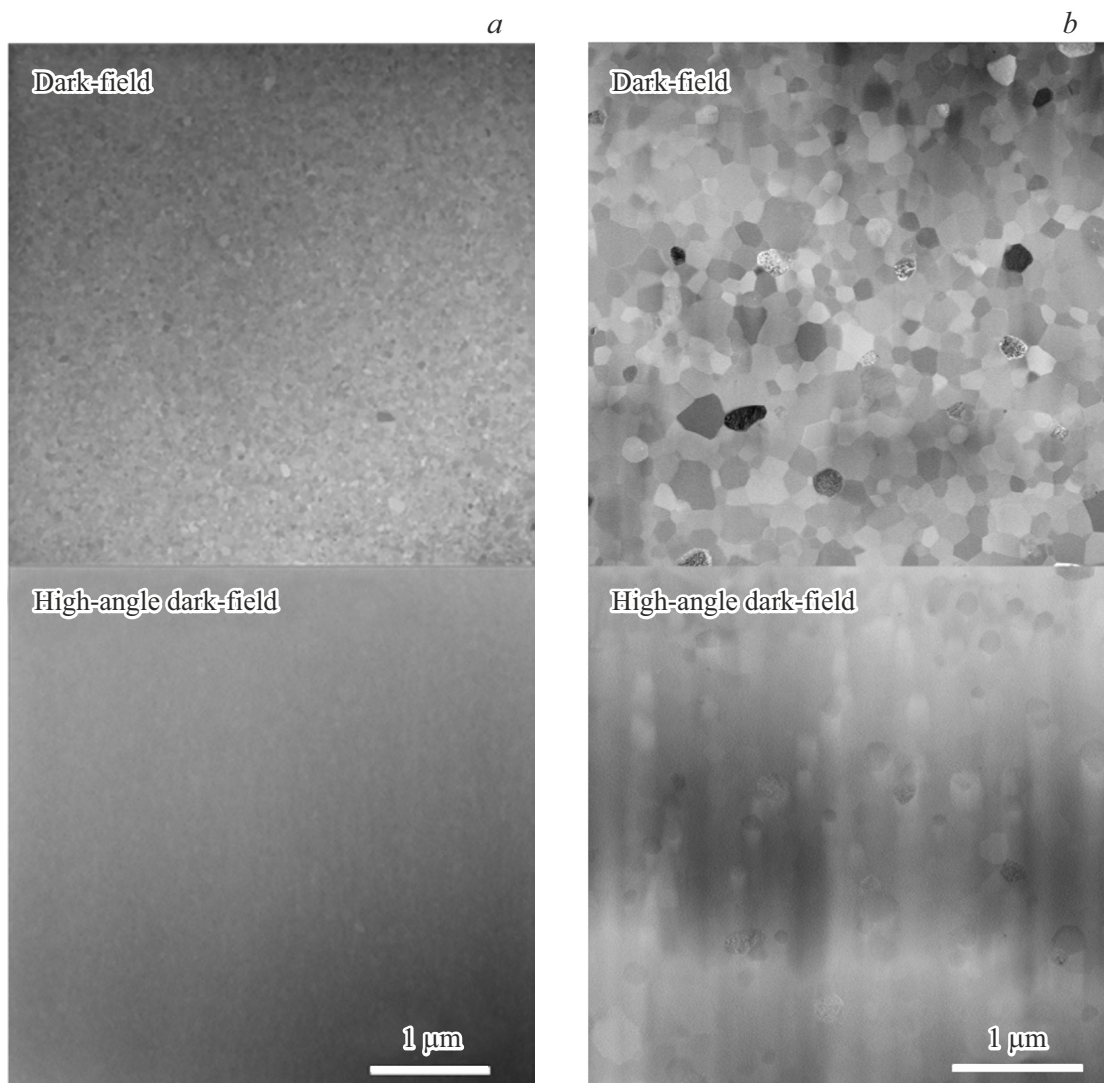


Рис. 4. SEM-изображения ламели микропровода до (а) и после (b) отжига.

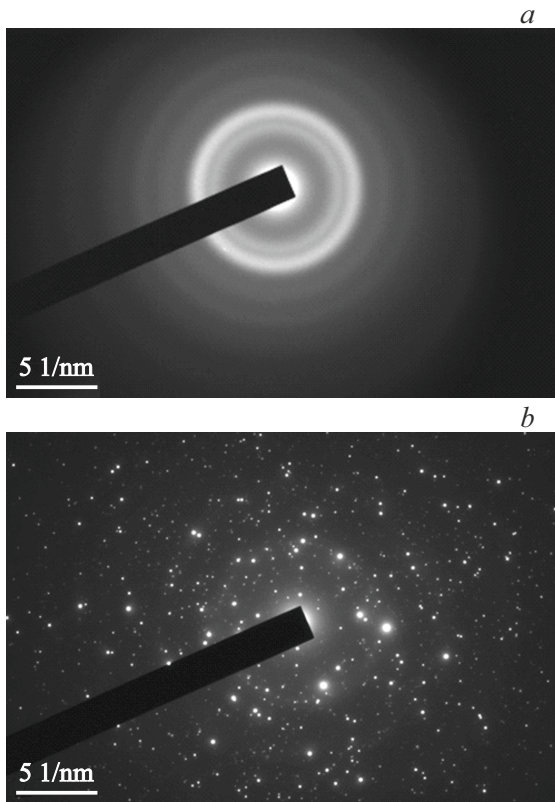


Рис. 5. Электронограммы для ламелей аморфного микропровода (а) и микропровода после вакуумного отжига (б).

(рис. 7, а, синий цвет), причем атомы Fe частично могут быть замещены атомами Co в обеих решетках, а атомы Pt частично могут замещаться на атомы Dy. В неиндексированных областях (черный цвет) имеется кристаллическая структура и были зарегистрированы семейства полос Кикучи. Однако невозможно было определить, какой фазе они соответствуют, так как во встроеной базе данных отсутствует необходимая информация, эти области остаются неиндексированными. На рис. 7, б показана карта обратных полюсных фигур (ОПФ).

Карты обратных полюсных фигур показывают кристаллографическую ориентацию кристаллической решетки в каждом зерне (рис. 7, б) и дают представление о разориентации кристаллографических осей и главных осей намагниченности кристаллитов (зерен) микропровода 2.

3.2. Магнитные свойства микропроводов до и после вакуумного отжига

Микропровода 1 и 2 существенно различаются по своим магнитным свойствам. На рис. 8, а, б показаны петли гистерезиса аморфного микропровода 1 до отжига и этого же поликристаллического микропровода 2 после вакуумного отжига при 700°C соответственно.

Аморфные микропровода (рис. 8, а) характеризуются узкой ~ 8 Ое прямоугольной петлей гистерезиса с насы-

щением в слабых полях ~ 150 Ое. Вакуумный отжиг вызывает значительное увеличение коэрцитивной силы от 8 Ое для аморфных микропроводов (рис. 8, а) до 10 кОе (рис. 8, б) для поликристаллических микропроводов, в которых намагниченность не достигает насыщения даже в полях ~ 50 кОе. Ступенчатая форма петли гистерезиса (рис. 8, б и рис. 9) свидетельствует о наличии в поликристаллических микропроводах одновременно двух фаз: магнито жесткой, высококоэрцитивной фазы 2-14-1 и магнито мягкой фазы.

Модель двух независимых гистерезисов, описанная в работе [16], позволяет одновременно выделить вклады магнито жесткой и магнито мягкой фаз, которым соответствуют индексы $i = 1$ и $i = 2$ при расширении петли гистерезиса отожженного микропровода 2:

$$m(H) = \sum_{i=1}^2 \left[m_s^i - 2m_s^i / (1 + \exp((H \pm H_C^i)/p^i)) \right], \quad (1)$$

где $m(H)$ — магнитный момент, m_s^i — магнитный момент насыщения мягкой и жесткой фаз, H — внешнее поле, знаки „+“ и „-“ соответствуют нисходящей и восходящей частям петли соответственно, H_C^i — коэрцитивные поля магнито мягкой и магнито жесткой фаз, p^i — коэффициент прямоугольности, определяемый $p^1 = 0.95$ для магнито жесткой фазы и $p^2 = 0.45$ для магнито мягкой фазы.

На рис. 9 красные линии представляют собой аппроксимацию экспериментальных данных (серые символы) выражением (1), а синие и зеленые линии соответствуют прямоугольной составляющей петли гистерезиса, полученной от магнито жесткой фазы, и наклонной составляющей — от магнито мягкой фазы. Прямоугольная петля гистерезиса (синие линии на рис. 9, а) сходная с той, что наблюдалась в работе [17] для микропроводов, содержащих Fe и В.

Кроме исследования интегрального магнитного момента, мы также изучали распределение перпендикулярной составляющей намагниченности вдоль микропровода. Магнитооптические изображения доменной структуры микропроводов до и после вакуумного отжига были получены с использованием метода MOIF (Magneto-Optical Indicator Films). Метод MOIF позволил визуализировать перпендикулярную компоненту намагниченности поверхности микропровода и не использовался для измерения магнитных характеристик микропровода, таких как $M(H)$, что не влияет на погрешность измерений магнитных характеристик в СКВИД-магнитометре. В качестве источника магнитного поля использовались катушки Гельмгольца, создающие однородное внешнее поле напряженностью до 60 мТ. При отсутствии внешнего магнитного поля намагниченность индикаторной пленки находится в ее плоскости, что позволяет визуализировать поля рассеяния образца, покрытого индикаторной пленкой, отклоняя намагниченность индикаторной пленки от ориентации вдоль оси микропровода. Таким образом, на MOIF-изображении наблюдаются темные и

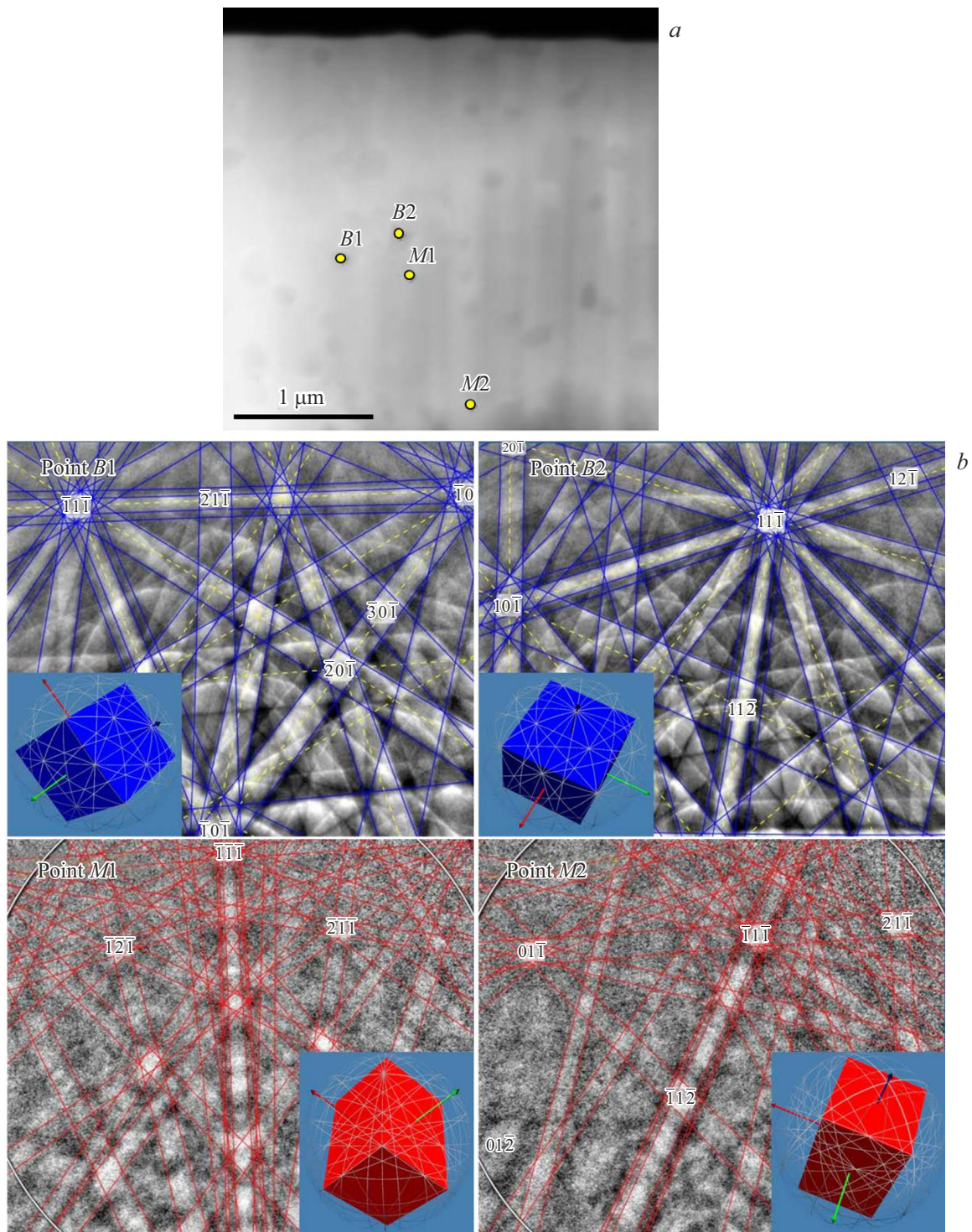


Рис. 6. *a* — SEM-изображение микропровода 2 с указанием точек, в которых были зарегистрированы картины Кикучи и соответствующие им ориентации кристаллических фаз. *b* — картины Кикучи, полученные в области включений (точки B1 и B2). Картины Кикучи, полученные вне области включений (точки M1 и M2).

светлые области с переменной интенсивностью, соответствующие областям образца с компонентой намагниченности, перпендикулярной поверхности микропровода. МОИГ-изображения микропровода до вакуумного отжига приведены на рис. 10, *a*, а изображения микропровода

после отжига на рис. 10, *b* при различных внешних полях, направленных вдоль микропровода.

В микропроводе 1 до вакуумного отжига в поверхностном слое наблюдаются радиальные домены (чередующиеся черные и белые зоны) (рис. 10, *a*, рис. 11, *a*).

Возникновение и вид доменной структуры сильно зависит от величины внешнего магнитного поля. Интенсивность контраста MOIF увеличивается с ростом

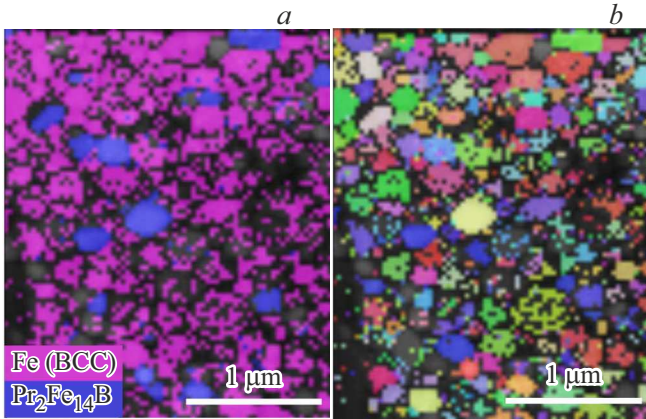


Рис. 7. Фазовая карта (a) и карта ориентации в цветах обратных полюсных фигур (ОПФ) (b) для ламели из микропровода после вакуумного отжига.

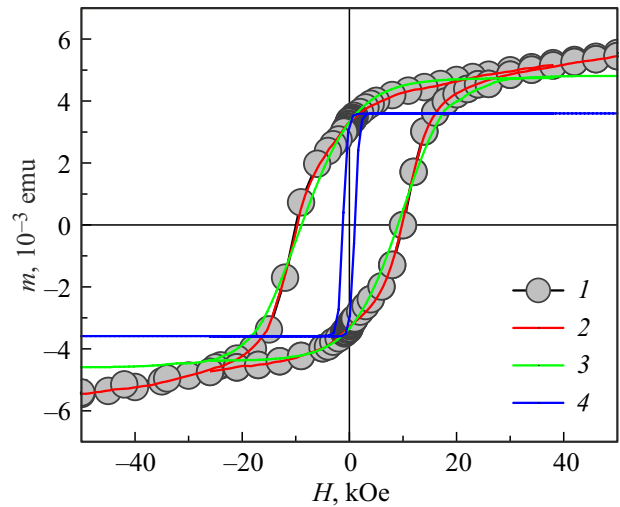


Рис. 9. Гистерезис микропровода при 300 К после вакуумного отжига: 1 — экспериментальные данные; 2 — аппроксимация двумя гистерезисами. Отдельные магнитные вклады магнито жесткой высококоэрцитивной фазы и магнитомягкой фазы показаны тонкими сплошными зелеными (3) и синими (4) линиями соответственно.

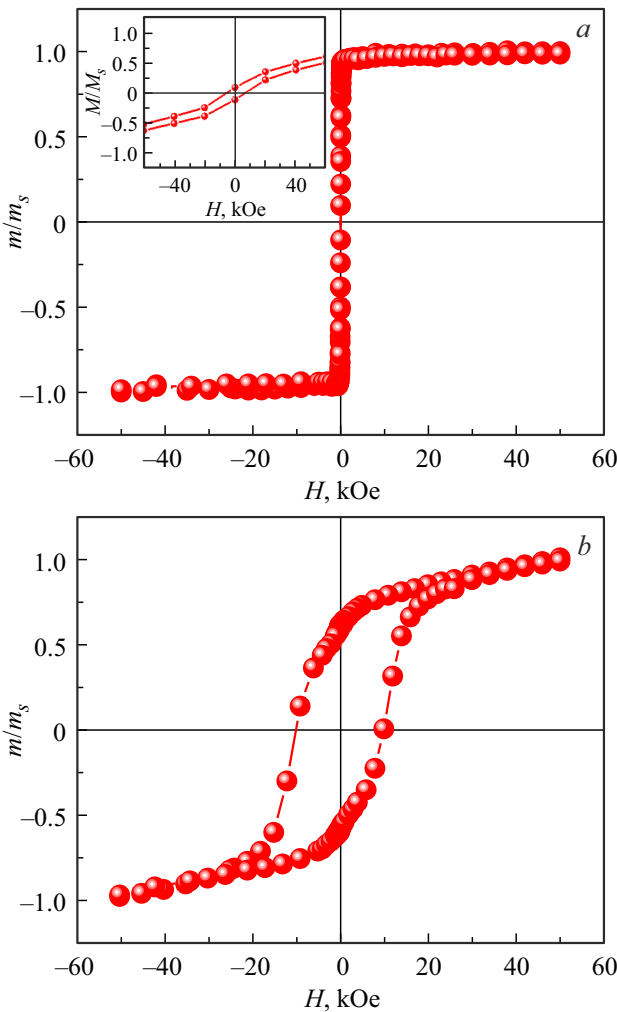


Рис. 8. Гистерезис одного и того же микропровода при 300 К до вакуумного отжига (a) и после вакуумного отжига (b).

напряженности внешнего поля, а изменение направления линий внешнего поля приводит к смене знака намагниченности доменов на противоположный. Однако в микропроводе 2 после вакуумного отжига радиальные домены не наблюдаются (рис. 10, b, рис. 11, b). В то же время в поверхностных слоях имеется большое количество мелких, хаотично расположенных магнитных диполей. Интенсивность и направление намагниченности диполей в слоях не зависят от величины и направления внешнего магнитного поля. Наличие таких магнитных особенностей мы связываем с включениями, описанными в разд. 3.1. Микропровода получились неидеально цилиндрическими, однако мы можем использовать модель цилиндрического микропровода, как в работах [15,17]. При этом, мы понимаем, что отклонение от цилиндрической формы искажает поля рассеяния и намагниченность внутри микропровода, однако учет этого фактора становится сложным, хотя не меняет принципиальную сторону обсуждений.

В микропроводах до вакуумного отжига присутствует радиальная неоднородность, которая может быть связана с быстрым охлаждением капли расплава (10^{-6} К). Градиент температур является источником механических напряжений, которые фиксируются в проводе, вызывая механически наведенную магнитную анизотропию вдоль радиуса микропровода. В рамках такого механизма большое значение имеет константа магнитоstriction. Несмотря на отсутствие стеклянной оболочки в микропроводах DyPr–FeCo–B, небольшого градиента механических напряжений при наличии большой константы

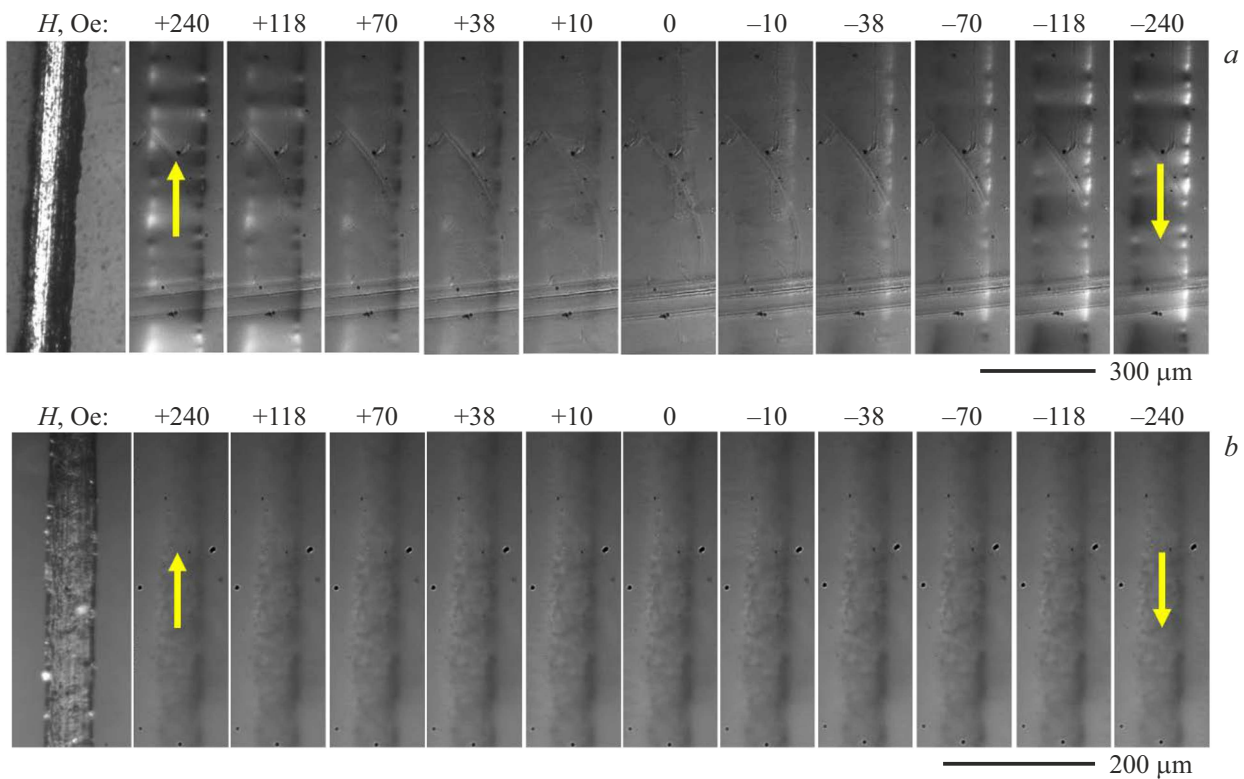


Рис. 10. МОИФ-изображения в различных внешних полях при ориентации поля вдоль оси микропровода до (а) и после (b) вакуумного отжига. Первые фото в сериях — оптические изображения микропроводов в микроскопе. Желтыми стрелками схематично показано направление внешнего магнитного поля.

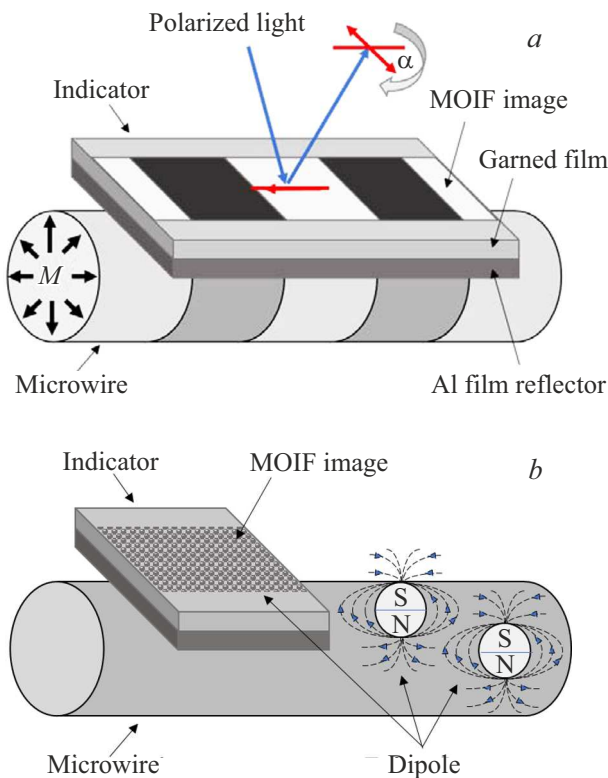


Рис. 11. Схематическое представление распределения намагниченности в микропроводах до (а) и после (b) вакуумного отжига.

магнитострикции хватает для образования радиальных доменов.

Внутри микропровода находятся крупные цилиндрические домены, так называемые „сердечники“, намагниченные вдоль оси микропровода, а также поверхностный кольцевой слой, состоящий из более мелких доменов, направление магнитного момента которых зависит от магнитострикции [17]. В аморфных сплавах в исходном состоянии имеются остаточные внутренние напряжения со сложным неоднородным распределением. Вследствие магнитострикции поле распределения внутренних напряжений приводит к формированию сложной магнитной (доменной) структуры [17]. Наличие областей с темными и светлыми контрастами разной интенсивности (рис. 10,а) указывает на то, что здесь радиальная составляющая магнитного момента составляет телесный угол с осью микропровода. Увеличение внешнего поля усиливает контраст мелких поверхностных доменов (рис. 10,а). Это связано с вращением магнитных моментов поверхностных доменов в процессе намагничивания [17]. В работе [17] определено, что аксиальная составляющая вектора магнитного момента поверхностного домена должна быть ориентирована в противоположном направлении по отношению к аксиальной составляющей магнитного момента ядра. Только такая взаимная ориентация намагниченности поверхностных и крупные цилиндрических доменов внут-

ри провода позволяет наблюдать усиление контраста мелких поверхностных доменов при данных условиях намагничивания [17].

4. Выводы

1. Вакуумный отжиг аморфных микропроводов DyPr–FeCo–B вызывает образование поликристаллической структуры, с двумя основными фазами: магнито-жесткой тетрагональной фазы $(\text{Pr,Dy})_2(\text{Fe,Co})_{14}\text{B}_1$ и магнито-мягкой фазы с объемно-центрированной решеткой железа–кобальта.

2. Термическая обработка микропроводов вызывает значительное увеличение коэрцитивной силы с 8 Oe в аморфных микропроводах до 10 kOe в поликристаллических микропроводах, а также исчезновение поверхностных радиальных доменов, которые наблюдаются в полностью аморфных микропроводах, а также инициирует возникновение большого количества хаотично расположенных магнитных диполей по всей поверхности поликристаллического микропровода.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Gemelli, M. Tambussi, S. Fusetto, A. Aprile, E. Moisélo, E. Bonizzoni, P. Malcovati. *Micromachines* **14**, 4, 847 (2023).
- [2] Md I. Hossain, Md S. Zahid, M.A. Chowdhury, M. Md M. Hossain, N. Hossain. *RINENG* **19**, 101264 (2023).
- [3] S. Büttgenbach, M. Feldmann. *IFAC Proc. Vol.* **41**, 2, 12757 (2008).
- [4] M. Imboden, J. Morrison, E. Lowell, Han Han, D.J. Bishop. *JMEMS* **23**, 5, 1063 (2014).
- [5] G. Zhou, Z.H. Lim, Y. Qi, F.S. Chau, G. Zhou. *Int. J. Optomechatronics* **15**, 1, 61 (2021).
- [6] S. Schonhardt, J.G. Korvink, J. Mohr, U. Hollenbach, U. Wallrabe. *IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems* 479 (2008).
- [7] K. Fischer H. Guckel. *Microsyst. Technol.* **4**, 4, 180 (1998).
- [8] H. Chen, Y. Li, Z. Zhang, S. Wang. *Biomicrofluidics* **14**, 4, 041502 (2020).
- [9] N. Xia, T.P. Hunt, B.T. Mayers, E. Alsberg, G.M. Whitesides, R.M. Westervelt, D.E. Ingber. *Biomed. Microdevices* **8**, 4, 299 (2006).
- [10] O.V. Koplak, R.B. Morgunov. *Mater. Sci. Eng. B* **263**, 114845 (2020).
- [11] A. Janutka, P. Gawroski. *IEEE Trans. Magn.* **51**, 5, 1 (2015).
- [12] O. Koplak, R. Morgunov, I. Khodos. *Mater. Lett.* **301**, 130291 (2021).

- [13] R.B. Morgunov, O.V. Koplak, V.P. Piskorskii, D.V. Koroley, R.A. Valeev, A.D. Talantsev. *J. Magn. Magn. Mat.* **497**, 1, 166004 (2020).
- [14] R. Morgunov, O. Koplak. *Mater. Lett.* **273**, 127954 (2020).
- [15] Yu. Kabanov, A. Zhukov, V. Zhukova, J. Gonzalez. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 142507 (2005).
- [16] O. Koplak, E. Dvoretzkaya, M. Stepanov, A. Karabulin, V. Matyushenko, R. Morgunov. *Magnetochemistry* **7**, 10, 139 (2021).
- [17] N.N. Orlova, A.S. Aronin, S.I. Bozhko, Yu.P. Kabanov, V.S. Gornakov. *J. Appl. Phys.* **111**, 073906 (2012).

Редактор А.Н. Смирнов