

УДК 621.318.2

Д.В. Королев<sup>1</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, М.М. Бакрадзе<sup>1</sup>,  
Е.В. Дворецкая<sup>2</sup>, О.В. Коплак<sup>2</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>1</sup>

## ИНЖЕНЕРИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МИКРОМАГНИТОВ RE–TM–B (обзор)

*Дан аналитический обзор существующих технологий изготовления и применений редкоземельных магнитов группы RE–TM–B микронного размера (микрочастицы, микропровода, пленок). Рассмотрена специфика их магнитных свойств, которая возникает в микронном масштабе. Проведено аналитическое сравнение методов приготовления микромагнитов. Систематизированы возможные практические применения микромагнитов и их использование в разных областях современной техники. Обсуждаются возможные направления развития технологий для изготовления микромагнитов.*

**Ключевые слова:** микромагниты, магнитная анизотропия, редкоземельные магниты, тонкие пленки, микропровода, магнитный гистерезис.

D.V. Korolev<sup>1</sup>, V.P. Piskorskii<sup>1</sup>, R.A. Valeev<sup>1</sup>, M.M. Bakradze<sup>1</sup>,  
E.V. Dvoretzskaya<sup>2</sup>, O.V. Koplak<sup>2</sup>, R.B. Morgunov<sup>1</sup>

## RARE-EARTH RE–TM–B MICROMAGNETS ENGINEERING (review)

*The paper gives an analytical review of existing technologies of production and application of micron-sized rare-earth magnets of the RE–TM–B group (microparticles, microwires, films). The specificity of their magnetic properties, which appears at the micron scale, is considered. The analytical comparison of the methods for preparing micromagnets has been carried out. Possible practical applications of micromagnets and their application in various fields of modern technology are systematized. Possible directions of development of micromagnetic technologies are discussed.*

**Keywords:** micromagnets, magnetic anisotropy, rare-earth magnets, thin films, microwires, magnetic hysteresis.

---

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики» Российской академии наук [Federal State Budgetary Institution of Science «Institute of Problems of Chemical Physics» of Russian Academy of Sciences]; e-mail: office@icp.ac.ru

### Введение

#### *Типы микромагнитов, используемых в промышленности*

Актуальность разработки магнитов микронного и субмикронного масштаба значительно возросла в последние годы в результате развития индустрии миниатюрных приборов. При этом выяснилось, что микропровода на основе переходных металлов (TM) типа FeCo, FeSiBCo, FeCoSi, Fe и др., коммерчески производимые в больших количествах, не всегда обладают необходимыми физическими и физико-химическими свойствами. Ферромагнитные микропровода давно и успешно используют в качестве датчиков магнитного поля, поскольку они проявляют эффект гигантского магнитного

импеданса [1–11]. Он заключается в значительном изменении толщины скин-слоя микропровода при его намагничивании в постоянном магнитном поле [1–3]. Для объяснения этого эффекта иногда привлекают представления о магнитострикции поверхностных слоев микропровода, которой обусловлено значительное изменение механических напряжений во внешнем магнитном поле (обратный эффект). Магнитострикцией объясняется также значительная чувствительность магнитного импеданса к механическим напряжениям и деформации микропроводов, что дает возможность создавать на их основе соответствующие датчики механических напряжений и деформации (рис. 1) [4–9]. В последние годы детально исследованы микропровода нового типа, которые получают методом экстракции из висящей капли расплава (ЭВКР) сплавов с редкоземельными металлами RE–TM–B [12, 13]. В научно-технической литературе имеются буквально единичные примеры таких микропроводов, хотя потребность в них очевидно более значительна, чем в микропроводах из сплавов ТМ [14, 15]. Главным преимуществом редкоземельных ферромагнитных микропроводов, по-видимому, является очень высокая остаточная намагниченность и возможность сохранять высокое поле размагничивания в объектах специальной формы без внешнего магнитного поля. Однако и магнитострикция, обеспечивающая упомянутое ранее применение, также оказывается на порядок выше в микропроводах на основе соединения NdFeB по сравнению со всеми упомянутыми микропроводами на основе переходных металлов [14, 15].

Спектр использования магнитных микропроводов с высокой остаточной намагниченностью достаточно широк (рис. 1). В дополнение к обычным областям применения микропроводов, которые всегда упоминаются в научно-технической литературе, в случае микропроводов из сплава RE–TM–B появляются еще две весьма широкие области применения, которые связаны именно с высокой остаточной намагниченностью редкоземельных сплавов, которой трудно добиться в микропроводах на основе переходных металлов ТМ. К ним относятся: сверхминиатюрные электродвигатели, в которых магнито жесткие микропровода служат элементами статора; микропинцеты для биологического и медицинского применения, а также датчики магнитного поля, температуры, растяжения, механической нагрузки и др. [1–17]; микрохолодильники, основанные на высоком значении магнитной энтропии [18–23], которая выделяется/поглощается при перемагничивании микропроводов. Наконец, микропровода являются перспективным наполнителем для полимеров [24], обеспечивающим высокое поглощение электромагнитных волн и даже отрицательные значения показателя преломления, что обеспечивает микроволновую «прозрачность» для металлических объектов (метаматериалы).

Применимость микропроводов из сплавов RE–TM–B в перечисленных областях тесно связана с методами их изготовления (рис. 1). К основным методам получения микропроводов относятся практически такие же методы, которые применяются при получении пленочных структур:

- напыление микропровода на затравку;
- электроосаждение;
- экстракция из расплава различными способами (ЭВКР, Улитковского–Тэйлора и др.);
- затвердевание жидкого расплава, разогретого до сверхкритического состояния в порах профилированного материала (часто анодизированный оксид алюминия);
- фотолитография и электронная литография.

Применяется также множество модификаций и сочетаний методов, приведенных на рис. 1. Например, выращивание массивов микропроводов в упорядоченных геометрически структурированных порах возможно с помощью электроосаждения, а не только с применением жидкости в сверхкритическом состоянии. Таким образом, актуальность создания и исследования микропроводов на основе магнито жестких сплавов

RE–TM–B вызвана значительным расширением спектра их практического применения, обусловленного большей остаточной намагниченностью и магнитострикцией, чем в широко исследованных ранее микропроводах переходных металлов.



Рис. 1. Технологии изготовления и области применения микропроводов на основе сплавов RE–TM–B и TM (показаны области применения, перекрываемые этими сплавами)

Новизна исследований микроструктур на основе сплавов RE–TM–B обусловлена значительным отличием фазового состава, химических процессов и разнообразием магнитных фаз в редкоземельных сплавах по сравнению с более детерминированными материалами на основе Fe или Co. Известно, что в зависимости от режима охлаждения расплава (и метода приготовления микропроводов соответственно) в них может возникнуть множество фаз помимо основной магнитной фазы  $\text{Re}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ . В основном все эти дополнительные фазы обладают худшими магнитными свойствами, однако в целом их наличие может увеличивать коэрцитивную силу микромагнита.

Достаточно упомянуть, например, необходимость межзеренной слабомагнитной фазы для блокировки движения доменных стенок в постоянных магнитах, чтобы продемонстрировать неоднозначность влияния слабомагнитных фаз на свойства магнитов. Процесс образования структурных и магнитных фаз, необходимость учета химических процессов их зарождения, сложный химический состав микропроводов, исследуемых в научных работах, позволяют относить задачу установления взаимосвязи «структура–магнитные свойства» в микропроводах к химической физике. Последующая закалка и/или отжиг сводят задачу формирования оптимального состава микропровода к определению энергии Гиббса многофазной системы, которая приходит к состоянию равновесия или может быть зафиксирована в неравновесном состоянии (аморфном или кристаллическом) с помощью быстрого охлаждения. В объемных магнитах процесс формирования оптимального фазового состава магнитов из сплава RE–TM–B считается решенным, хотя это и кажется спорным. Если рассматривать технологии, то они требуют создания не просто магнитов любой формы, а кольцевых и более сложных систем, в которых внутренние напряжения не должны приводить к разрушению. Эта задача, например, практически невыполнима для магнитов системы Sm–Co, имеющих положительную величину температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), в то время как в магнитах системы РЗМ–ПМ–В эта проблема решается – величина ТКЛР отрицательная. Есть еще требования к температурной и временной

стабильности, а также важное требование по химической устойчивости поверхности магнита к агрессивной окружающей среде. Поэтому в целом химический и материаловедческий дизайн объемных магнитов не считается решенным вопросом. В микропроводах перечисленные проблемы формирования фаз, химических соединений, окисления, пластичности, прочности и температурной устойчивости даже не рассматриваются. Можно предположить, что, например, фазовое равновесие в микропроводе, где значительная роль принадлежит поверхностному слою, будет оптимизированно при другом фазовом составе даже при одинаковых концентрациях исходных химических элементов с объемным магнитом. Но наиболее существенных изменений можно ожидать при исследовании магнитной структуры микропроводов, поскольку их поперечный размер становится близок к размеру доменов. В этой ситуации условие минимума магнитостатической энергии ожидается иным, чем в макромагнитах из-за значительно большей магнитной анизотропии объемного материала, чем в микропроводах из сплавов ТМ. Магнитная анизотропия поверхностного слоя микропроводов, сформированных сверхбыстрым охлаждением и сохраняющих значительные внутренние напряжения, также будет сильно отличаться от объемных образцов. Эти закономерности формирования магнитных свойств микропроводов также почти не исследованы в системе сплава RE–TM–B, где имеются две подрешетки спинов, в отличие от микропроводов на основе переходных металлов. Таким образом, уже в микромасштабе можно ожидать существенного изменения всего комплекса физико-химических свойств многокомпонентных редкоземельных сплавов.

Микропровода из сплава RE–TM–B кажутся весьма привлекательными и с точки зрения фундаментальных проблем химической физики и материаловедения. Известно, что тетрагональная симметрия основной магнитной фазы, обеспечивающая снижение симметрии кристаллического поля лигандов по сравнению с кубической симметрией материала на основе соединения CoFeB, является основной причиной высокой магнитной анизотропии редкоземельных магнитов. В тетрагональном кристаллическом поле снимается вырождение спиновых уровней, и спин-орбитальное взаимодействие вместе с магнитной анизотропией значительно возрастают. Принято считать, что объемная магнитная анизотропия ферромагнетика в целом является фундаментальным свойством материала и складывается из одноионных анизотропий атомов кристаллической решетки. Присутствие ионов  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  создает значительную суммарную анизотропию (а значит и коэрцитивную силу). Следовательно, задача оптимизации магнитной анизотропии в отдельных металлоорганических комплексах, приводящая к созданию мономолекулярных магнитов, является точно такой же задачей и для оптимизации свойств редкоземельных магнитов. При этом в объемных магнетиках имеются только химические пути оптимизации магнитной анизотропии. В микропроводах полная магнитная анизотропия включает анизотропию различных межфазных интерфейсов, поверхностную анизотропию, магнитоупругую анизотропию, связанную с наличием магнитострикции, и, конечно, на первый план начинает выходить анизотропия формы, которая часто бывает в микрообъектах сравнима с объемной анизотропией по величине. Это дает возможность для значительно более глубокого регулирования намагниченности в микропроводах, чем в объемных образцах. Наконец, высокая остаточная намагниченность микропроводов позволяет решить еще одну фундаментальную проблему, связанную с формированием композитов на основе микропроводов из сплава RE–TM–B и порошков мономолекулярных магнитов, требующих внешнего магнитного поля для возникновения внутримолекулярных переходов. Решение проблемы локального внешнего поля, которое должно быть заданным для разных групп комплексов для хранения в них

информации, может быть достигнуто получением композитной смеси микропорошка с массивом микропроводов с известным по величине средним полем рассеяния.

Цель данных исследований заключается в разработке воспроизводимой технологии создания микромагнитов (микропроводов и микрошариков из сплава RE–TM–B), позволяющей регулировать фазовый, химический и магнитный фазовый состав, а также в установлении комплекса магнитных свойств микропроводов (магнитной анизотропии разных типов, обменного взаимодействия, оптимальной магнитостатической энергии и доменной структуры), отличающих их от объемных магнито жестких магнитов.

Поставлены и решены следующие задачи:

- получение микропроводов из расплава, охлаждаемого с регулируемой (в том числе сверхбыстрой) скоростью охлаждения, позволяющей добиваться различных соотношений аморфной и кристаллической фаз микропроводов;
- установление закономерностей формирования формы проводов; морфологический, химический, структурный и фазовый анализ поверхности и объемной части микропроводов при разных условиях их формирования;
- исследование интегральных магнитных свойств микропровода – магнитной анизотропии, коэрцитивной силы, намагниченности насыщения, ориентационной зависимости намагниченности во внешнем магнитном поле;
- исследование локальных магнитных характеристик и доменной структуры микропроводов магнитооптическими методами, позволяющими различать особенности объемной и поверхностной магнитной структуры; установление доменной структуры и ее зависимости от технологии приготовления микропроводов, внешнего магнитного поля и морфологии микропроводов;
- разработка технологии создания субмикронного наконечника микропровода, фокусирующего поле размагничивания и позволяющего добиться высокого значения локального градиента магнитного поля, достаточного для манипуляций магнитомеченными биологическими объектами (клетками);
- развитие технологий изготовления микроплатформ для фокусировки локального магнитного поля в заданных позициях магнитной схмотехники, обеспечивающей адресное обращение к группам комплексов мономолекулярных магнитов;
- развитие техники магнитной модуляции микропроводов с помощью периодических механических дефектов поверхностного слоя микропровода. Получение магнитомодулированного микропровода для использования в качестве ротора в линейных микроэлектродвигателях.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 11.1. «Термостабильные магнитотвердые материалы и математические модели расчета их температурных характеристик для навигационных приборов нового поколения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [25].

### **Технологический запрос на микроструктуры сплава RE–TM–B**

В данном разделе рассмотрены области применения ферромагнитных редкоземельных микромагнитов в биологии и медицине, микроробототехнике, сенсорной индустрии, в манипуляциях биологическими объектами и в медицине, а также при создании композиционных материалов с уникальными высокочастотными характеристиками пропускания и отражения электромагнитных волн. В научно-технической литературе имеется множество сообщений о создании сенсоров и таких композиционных материалов. Хотя редкоземельные микромагниты в этих областях применения превышают по

свойствам те, которые были созданы на основе переходных металлов, однако принципиально новых физических эффектов они не создают. Поэтому далее приведены ожидаемые новые области применения, в которых лишь редкоземельные магниты способны обеспечить необходимые эксплуатационные свойства изделий.

Одним из впечатляющих направлений последних лет является развитие микро- и нанотехнологий на стыке медицины и физики магнетизма. Это сочетание на первый взгляд кажется неожиданным, поскольку биологические объекты обычно не проявляют сколько-нибудь существенных магнитных свойств. Однако в настоящее время значительная часть физики магнетизма входит в медицинские и биологические задачи настолько плотно, что с ее помощью удалось добиться настолько грандиозных результатов исследований, что это направление нельзя не учитывать. К этому направлению можно отнести гипертермию – технологию разогрева магнитных наночастиц переменным магнитным полем, доставленных к нужному органу с помощью силового действия градиента постоянного магнитного поля. Этот метод позволяет избирательно «прижигать» нужные фрагменты тканей, что безусловно является передовым краем борьбы с раковыми заболеваниями. Другое направление магнитных биологических задач связано с развитием методов разделения клеток. Селективное добавление ферромагнитных наночастиц в нужные типы клеток делает возможным «растаскивание» в магнитном поле трудно различимых биологических объектов. В качестве примера можно привести стволовые клетки желудочной ткани LGR5, раковые типы которых LGR5+ легко соединяются силами Ван-дер-Ваальса с функционализированными наночастицами, поверхность которых покрыта химическими группами, легко прикрепляющимися к избранным клеткам. Главным условием успеха в этой методике является высокое значение остаточной намагниченности наночастиц, которое необходимо для оценки количества клеток, меченных наночастицами.

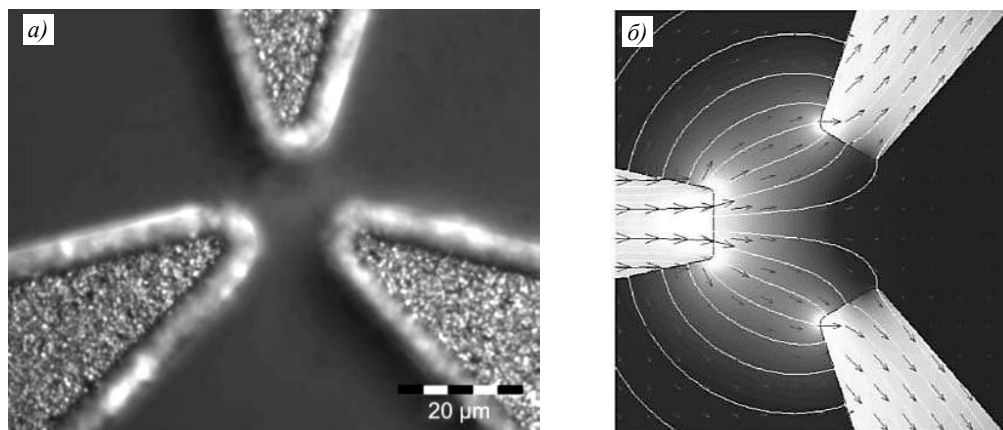


Рис. 2. Трехполюсный магнитный микропинцет для управления движением магнитомечеными клетками (а) и расчетное распределение магнитного поля в нем (б) [16]

Наконец, одним из главных направлений магнитной биомедицины является создание микроустройств для перемещения отдельных магнитомеченных клеток – микропинцетов и микроэлектродвигателей. Пример микропинцета приведен на рис. 2, где три наконечника ферромагнитного материала обеспечивают заданное магнитное поле, градиент которого достаточен для управления клетками, содержащими ферромагнитную наночастицу. Авторами данной статьи в экспериментах созданы заостренные микропровода. Величина магнитной силы, создаваемой ими даже на расстоянии 5 мкм (вполне достаточном для бесконтактного управления биологическими объектами),

достигает 2000 пН. Эта величина превышает магнитную силу всех известных микропинцетов, созданных на основе переходных металлов. Преимущество редкоземельных микропроводов при производстве микропинцетов заключается в том, что остаточная намагниченность значительно больше, а химический дизайн конца микропровода делает его значительно острее. Заметим, что химическое растворение и полировка микропровода значительно дешевле литографических методов, которые ранее использовались для решения задачи заострения конца микропинцета.

Еще одной областью применения, в которой микропровода занимают лидирующее положение, является создание микроэлектродвигателей [17]. Такие устройства востребованы в медицинских и биологических приложениях для локальной механической активации биохимических реакций, управления процессами сепарации клеток, создания условий вынужденной диффузии в микрообъемах и др. Создано множество разных модификаций микроэлектродвигателей. Однако наиболее технологичным устройством является профилированный микропровод, намагниченность которого периодически изменяется вдоль его длины. Создание таких микропроводов требует высокой точности и не всегда приводит к предсказуемому периодическому изменению намагниченности вдоль их длины. Микропровода, изготовленные при сверхбыстром охлаждении из расплава редкоземельного металла, покрыты аморфной пленкой, в которой сохраняются весьма высокие остаточные напряжения, определяющие знак и величину констант магнитной анизотропии. Поэтому существует простой путь использования таких микропроводов для получения магнитомодулированной линейной структуры. Механическое нанесение царапин на поверхность служит концентратором или стоком механических напряжений и способно управлять магнитной анизотропией в материалах с высоким значением константы магнитострикции.

### **Технологии создания микроструктур сплава RE–TM–B**

В этом разделе кратко перечислены преимущества и недостатки различных методов создания микропроводов и их применимость к изготовлению редкоземельных линейных микромагнитов.

#### *Напыление многослойных микропроводов*

Магнетронное напыление является одним из надежных и совершенных методов создания микро- и наноструктур. В условиях высокого вакуума (до  $\sim 133 \cdot 10^{-10}$  Па) получают весьма совершенные (иногда монокристаллические) тонкие пленки и другие нано- и микроструктуры. В том числе этот метод удачно использован в работе [14] для получения микропроводов на основе соединения NdFeB. При этом в качестве затравки использован микропровод из другого материала (рис. 3).

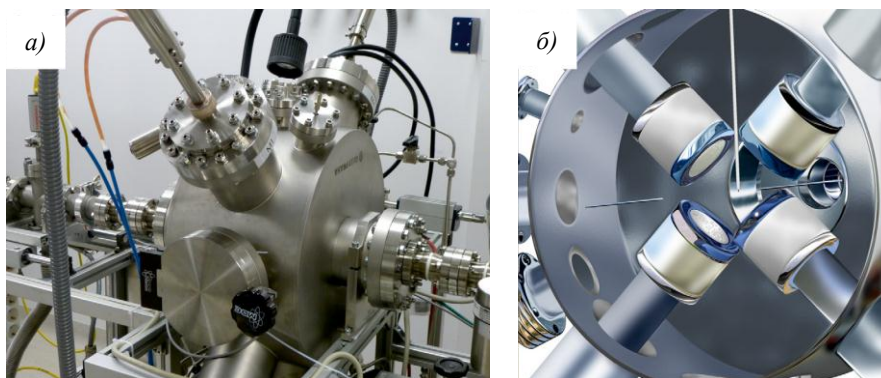


Рис. 3. Устройство для магнетронного напыления микропроводов [14]



Еще одно ограничение метода магнетронного напыления связано с тем, что ферромагнитный магнитомягкий материал обладает остаточной намагниченностью, которая нарушает газовую динамику при магнетронном распылении и препятствует равномерному нанесению слоев. Поэтому этот метод в основном используют для создания магнитомягких микро- и наномагнитов с малым значением остаточной намагниченности.

#### *Экстрагирование микропроводов из расплава*

Экстрагирование микропроводов из расплава является одним из популярных методов получения микропроводов. На рис. 4, а представлено типовое автоматизированное устройство, позволяющее охлаждать расплав на вращающемся охлаждаемом барабане, получая при этом относительно ровные и хорошо воспроизводимые микропровода (рис. 4, б, в) [19].

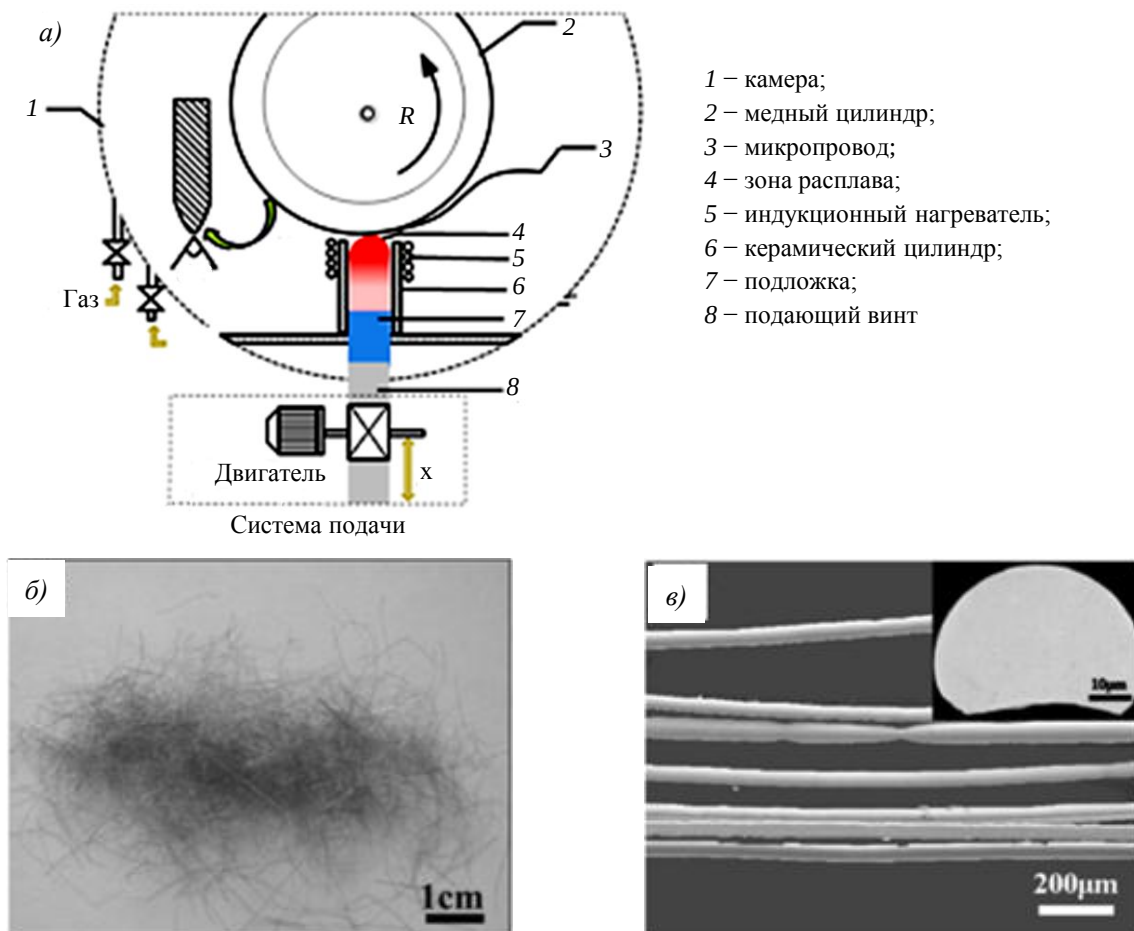


Рис. 4. Схема устройства для получения микропроводов из расплава (а), полученные микропровода (б), продольный и поперечный профили микропроводов (в) [19]

Похожее устройство использовано авторами данной статьи для получения микропроводов. Одной из разновидностей метода экстрагирования из расплава является метод Улитковского–Тейлора, который заключается в том, что разогретая капля расплава касается быстро вращающегося охлаждаемого барабана и затвердевает со скоростью до  $10^6$  К/с, что приводит к образованию аморфных металлических фаз в микропроводе.



### *Литографический дизайн микропроводов*

Литографический метод получения микропроводов предполагает изготовление маски и последующее программируемое напыление ферромагнитного материала на подготовленную форму. Последующее удаление резиста оставляет совершенную структуру, которая с субмикронной точностью повторяет особенности, заданные маской в методе оптической литографии (рис. 5) [26].

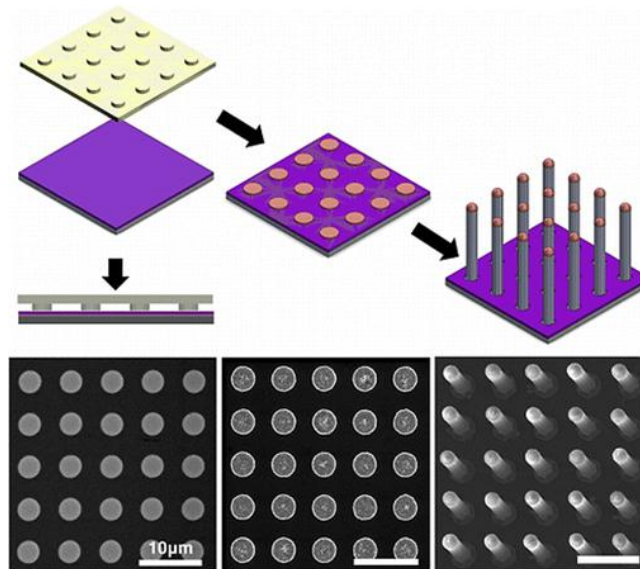


Рис. 5. Схема приготовления массива микропроводов из соединения Si/SiO<sub>2</sub> литографическим методом [26]

Литографический метод достаточно дорог и продолжителен по времени, однако преимуществом является совершенство полученных структур и возможность конструирования микродеталей сложной формы. Применительно к получению отдельных микропроводов этот метод кажется избыточным. Кроме того, он требует техники напыления материала (обычно магнетронного), которая приводит к описанным ранее затруднениям, связанным со спонтанным намагничиванием ферромагнетика.

### *Метод сверхкритической жидкости в порах тугоплавкой матрицы*

Метод сверхкритической жидкости основан на разогреве расплава металла до состояния промежуточного между жидкостью и паром. Значения вязкости и поверхностного натяжения такого материала близки к нулю. Поэтому металл легко проникает в поры даже при их диаметре в несколько нанометров, затем охлаждается и затвердевает в порах. Поскольку имеется большой выбор коммерчески выпускаемых мембран с порами заданного диаметра, находящихся друг от друга на заданном расстоянии в определенном порядке, метод сверхкритической жидкости перспективен для создания упорядоченных массивов микро- и нанопроводов. Однако для получения отдельных микропроводов этот метод неудобен, потому что последующее отделение одной микропровода от всего массива оказывается затруднительным.

### *Электрохимические методы*

Электрохимическое осаждение пленок и осаждение на микропровод как правило приводит к мозаичной зеренной структуре создаваемых объектов. Это уменьшает воспроизводимость и затрудняет интерпретацию магнитных свойств полученных

объектов. В частности, микропровода на основе Co и Fe успешно выращивали электрохимическим осаждением в матрице из анодированного оксида алюминия. Насколько известно авторам данной статьи, это не привело к успешной разработке приборов на основе таких массивов микропроводов. Еще одним недостатком электрохимического осаждения является необходимость использования затравочного микропровода. В результате полученный микромагнит всегда будет содержать ядро с иной структурой, чем та, которая получена при электроосаждении. Заметным препятствием к использованию техники электроосаждения является неустраняемая примесь, которая возникает в результате электрохимических реакций в подводящих проводах, а также очень длительное время, необходимое для получения поверхностной пленки даже микронной толщины. Электролитический раствор уменьшает устойчивость и воспроизводимость при многократных попытках изготовления микропроводов.

### Физические свойства микромагнитов из сплава RE–TM–B

#### *Магнитная модуляция*

Оптимизация магнитостатической энергии ферромагнитных твердых тел происходит путем образования доменной структуры. В объемных ферромагнетиках особенности доменной структуры детально исследованы и поддаются теоретическому прогнозированию [26–29]. Отличие микромагнитных ферромагнетиков от объемных заключается в том, что типичная величина магнитного домена становится сравнимой с радиусом микропровода. В этих условиях и сама доменная структура значительно перестраивается и перестает быть похожей на предсказанную микромагнитной теорией для макроскопических магнитов. Одним из главных результатов уменьшения диаметра провода до микронных размеров является исчезновение структуры доменов неправильной формы и организация их в периодическую последовательность. Поскольку поверхностные домены весьма чувствительны к механическим внутренним напряжениям в микропроводе, магнитострикция делает весьма чувствительной доменную структуру к механическим дефектам. Такие дефекты в данной работе созданы алмазной пирамидкой на равных расстояниях друг от друга вдоль оси микропровода. Магнитная модуляция микропроводов важна, потому что микропровода с периодической структурой могут служить, например, для подвижного якоря микроэлектродвигателя. Будучи помещенным в микрокатушку, магнитомодулированный провод совершает возвратно-поступательное движение при пропускании через катушку переменного тока. На рис. 6 показаны изображения изготовленного авторами данной статьи магнитомодулированного микропровода на основе соединения PrDyFeCoB, полученные в режиме атомного силового (рис. 6, а) и магнитного силового микроскопов (рис. 6, б). Периодичность светлого и темного контраста означает наличие периодических вариаций магнитного поля, что схематично изображено на рис. 6, в [30]. Этот эффект возникает в связи с тем, что нанесенные царапины служат местами сброса внутренних напряжений, накопленных в аморфной оболочке микропровода при его сверхбыстром охлаждении. В результате периодическое уменьшение механических напряжений влечет за собой периодические вариации константы поверхностной магнитной анизотропии. Поэтому, хотя ядро микропровода намагничено вдоль его оси, поверхностная анизотропия ориентирует намагниченность перпендикулярно микропроводу. Причем период вариаций намагниченности микропровода совпадает с периодом нанесения микроцарапин на его поверхность.

Таким образом, представлена методика создания периодических вариаций внутренних напряжений в приповерхностном аморфном слое микропровода на основе соединения PrDyFeCoB, в котором периодические вариации внутренних напряжений

приводят к вариации локальной константы поверхностной магнитной анизотропии благодаря высокому значению магнитострикционной константы в сплавах RE–TM–B. Это вызывает модуляцию намагниченности вдоль микропровода и разбиение его на поверхностные домены с радиальной намагниченностью.

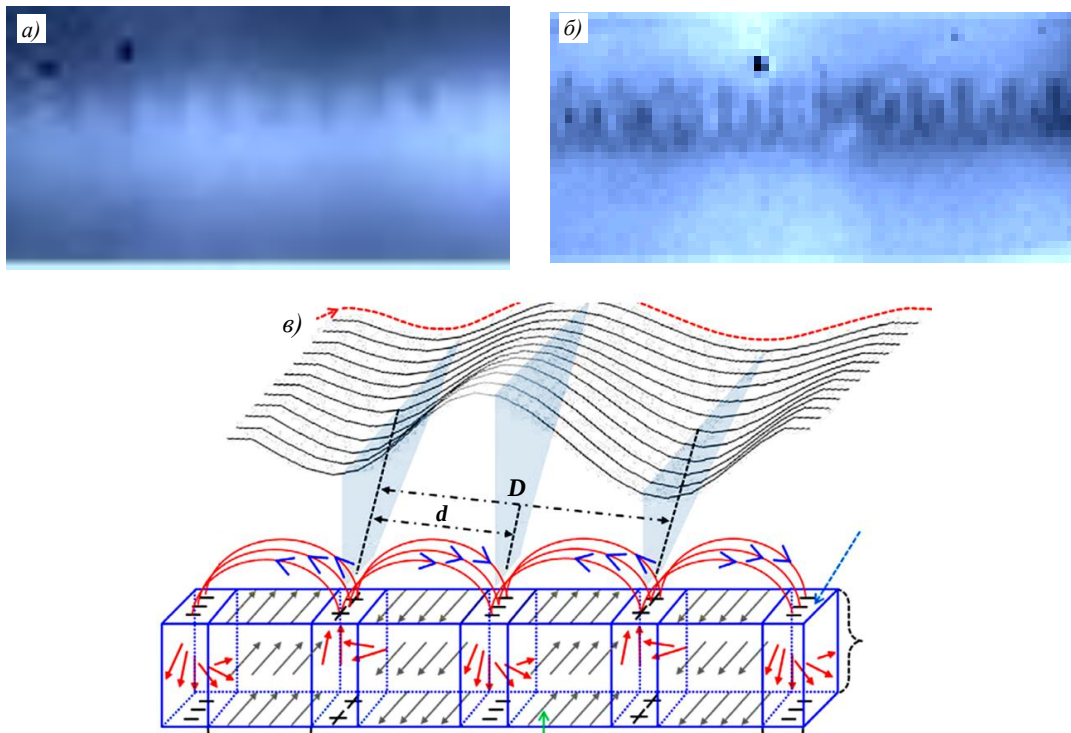


Рис. 6. Изображение периодической структуры микропровода на основе соединения PrDyFeCoB, полученное в режимах атомного силового (а) и магнитного силового микроскопов (б); схема магнитной структуры микропровода и полей рассеяния около его поверхности (в) [30]

#### *Спиральная и радиальная доменная структура микропроводов*

Спиральная и радиальная магнитная структура микропроводов на основе сплава TM обнаружена ранее многими исследователями [30–35]. На рис. 7 приведен пример спирального домена, навивающегося на микропровод, согласно работе [30].

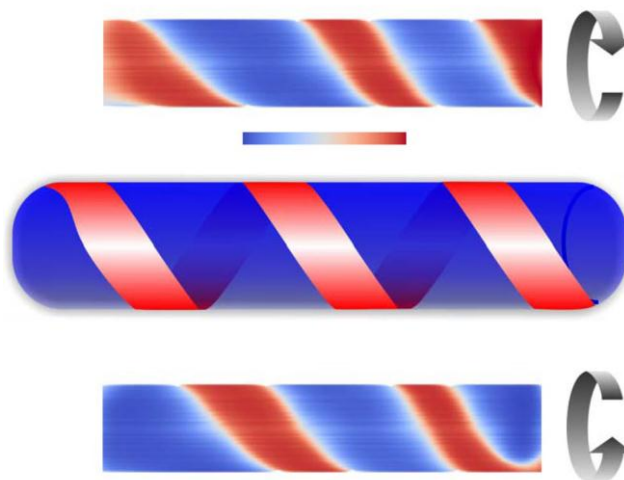


Рис. 7. Расчетное распределение намагниченности в микропроводе на основе соединения FeSi, демонстрирующем спиральную доменную структуру [30]

Показано чередование темных и светлых зон вдоль микропровода на основе соединения PrDyFeCoB – изображение получено с помощью индикаторных магнитооптических пленок для микропроводов различного диаметра в разном магнитном поле. В микропроводах на основе соединения PrDyFeCoB авторами данной статьи обнаружены периодические вариации намагниченности (рис. 8).

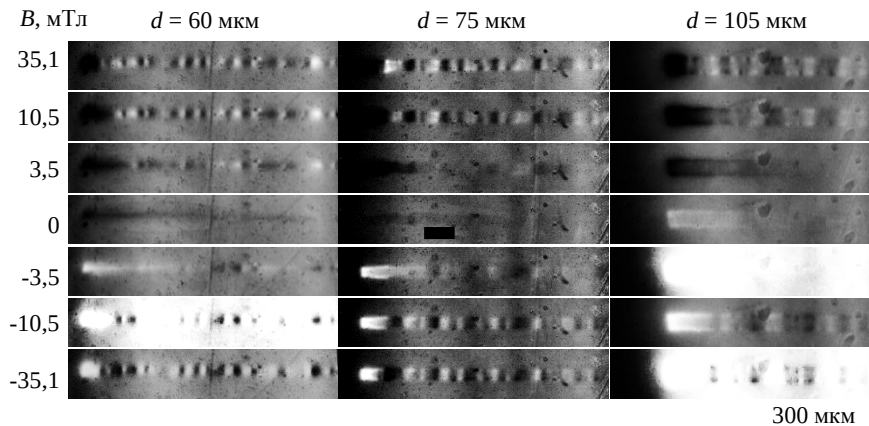


Рис. 8. Распределение перпендикулярной составляющей магнитного поля вблизи микропровода на основе соединения PrDyFeCoB во внешнем магнитном поле, показанном на шкале слева

Видно, что магнитная модуляция может возникать в микропроводах самопроизвольно при отсутствии механического нанесения царапин. В этом случае период магнитомодулированной структуры доменов определяется конкуренцией энергии Зеемана во внешнем поле, взаимодействием с продольно намагниченным ядром микропровода и магнитной анизотропией поверхностных слоев. Минимизация магнитостатической энергии микропровода реализуется путем разбиения его поверхности на радиальные домены. Неожиданным эффектом данного эксперимента является значительное уменьшение ширины доменов с ростом магнитного поля, приложенного вдоль оси микропровода. В объемных ферромагнетиках насыщающее магнитное поле практически полностью подавляет разбиение на домены, делая его энергетически невыгодным. В данном случае наблюдается противоположный эффект – в насыщающем магнитном поле количество доменов, напротив, растет. Это можно связать с тем обстоятельством, что в исследуемых микропроводах имеется ядро с продольной намагниченностью. Именно намагниченность ядра насыщается в продольных магнитных полях, но магнитооптическими методами наблюдается не намагниченность ядра, а намагниченность приповерхностных слоев с существенно иным уровнем внутренних напряжений. Поэтому необычная зависимость числа доменов от внешнего поля связана с обменосвязанным ядром, которое при насыщении отклоняет намагниченность приповерхностных слоев от перпендикулярного направления, заставляя систему поверхностных доменов увеличивать их количество для минимизации магнитостатической энергии.

#### *Магнитокалорический эффект в микропроводах*

Многократное уменьшение магнитного момента микропровода при переходе из ферромагнитного в парамагнитное состояние сопровождается также наибольшим из возможных изменением энтропии, поскольку состояние полного порядка в ферромагнетике переходит в состояние полного беспорядка (рис. 9, а). Таким образом, магнитный фазовый переход «порядок–беспорядок» является причиной магнитокалорического эффекта, если магнитное поле способно влиять на температуру перехода.

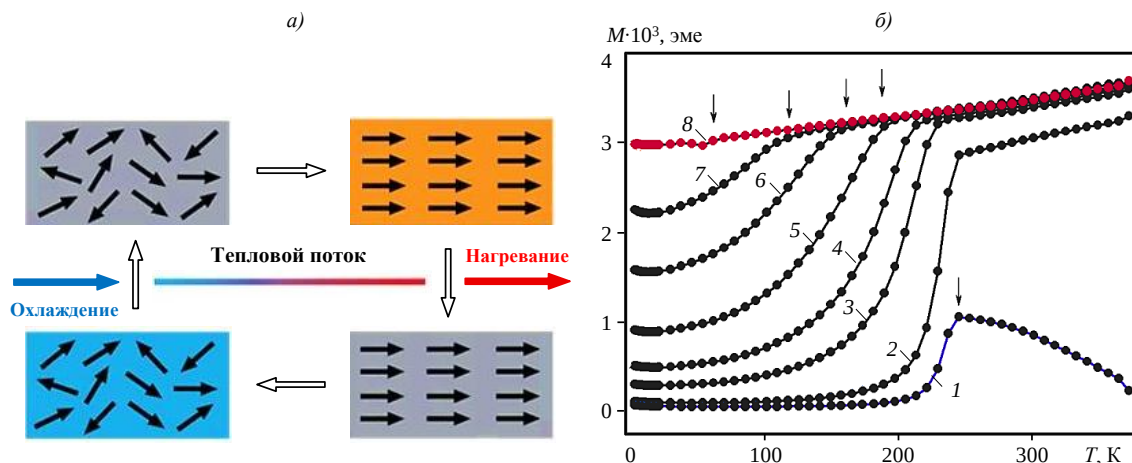


Рис. 9. Переходы «порядок–беспорядок» в спиновой системе и потоки тепла при помещении образца в магнитное поле (а) [18] и температурная зависимость магнитного момента (б) микропровода на основе соединения  $\text{PrDyFeCoB}$  в различных магнитных полях: 0 (1), 100 (2), 1000 (3), 3000 (4), 5000 (5), 7000 (6), 10000 (7) и 20000 Э (8)

В микропроводах на основе соединения  $\text{PrDyFeCoB}$  обнаружено резкое уменьшение магнитного момента при критических температурах, зависящих от величины магнитного поля, в котором находится микропровод (рис. 9, б). Значительное уменьшение магнитного момента при охлаждении (в десятки раз) превышает все самые оптимистичные результаты, полученные в аналогичных опытах с микропроводами на основе переходных металлов [19–21]. Это указывает на ожидаемую весьма высокую величину магнитокалорического эффекта в исследованных микропроводах. Причина этого заключается в том, что вместо парамагнитного состояния в микропроводах имеет место состояние Изинговского спинового стекла с полным разупорядочением направлений спинов. Переход «порядок–беспорядок» в этом случае описывается теорией Альмейды–Тулеса (Almeida–Thouless). К изменению конфигурационной энтропии в этом случае добавляется изменение величины обменного взаимодействия и энергии магнитной анизотропии. Сильная чувствительность температуры перехода Альмейды–Тулеса в проведенных опытах свидетельствует о том, что полученные микропровода перспективны для того, чтобы на их основе создать микрохолодильники, значительно понижающие температуру при изменении магнитного поля.

### Перспективы развития редкоземельных микромагнитов

Инжиниринг микромагнитов можно охарактеризовать с помощью рис. 10, на котором показаны основные результаты дизайна микрошариков и микропроводов во ФГУП «ВИАМ».

Помимо улучшения качества сенсоров магнитного поля, композиционных материалов и микрохолодильников, изготовление которых возможно из переходных металлов, в данной работе добавлены новые функциональные свойства, специфичные для микропроводов на основе редкоземельных металлов:

- значительно увеличена сила микропинцетов, изготовленных из микропроводов на основе соединения  $\text{PrDyFeCoB}$ , как в результате модификации материала, так и путем разработки химического заострения конца микропровода (рис. 10);

- получены эффективные платформы и композиты на основе соединения  $\text{PrDyFeCoB}$  с мономолекулярными магнетиками, демонстрирующие программируемую внешним полем магнитную память, которая обеспечивает локальный подбор поля для группы

комплексов, остаточное стабильное поле рассеяния микромагнитов регулируемой величины, а также достаточно однородное распределение поля в композите для предсказуемого распределения частот максимумов спиновых переходов в комплексах;

– обнаружено фотолюминесцентное свечение в видимом диапазоне микропроводов под действием ультрафиолетового света с длиной волны 350 нм. Это открывает возможности для использования оптических маркеров на микромагните для медико-биологических исследований. Фотолюминесцентные маркеры микропровода являются удобным средством позиционирования магнитных микропроводов с модуляцией распределения поля вдоль длины;

– показано, что нанесение периодических канавок на поверхность микропровода алмазным резцом приводит к магнитной модуляции доменной структуры, которая становится периодической благодаря влиянию канавок на распределение механических напряжений в приповерхностных слоях микропроводов.

Вероятно, указанные на рис. 10 перспективные направления могут получить развитие при продолжении исследований микромагнитов.

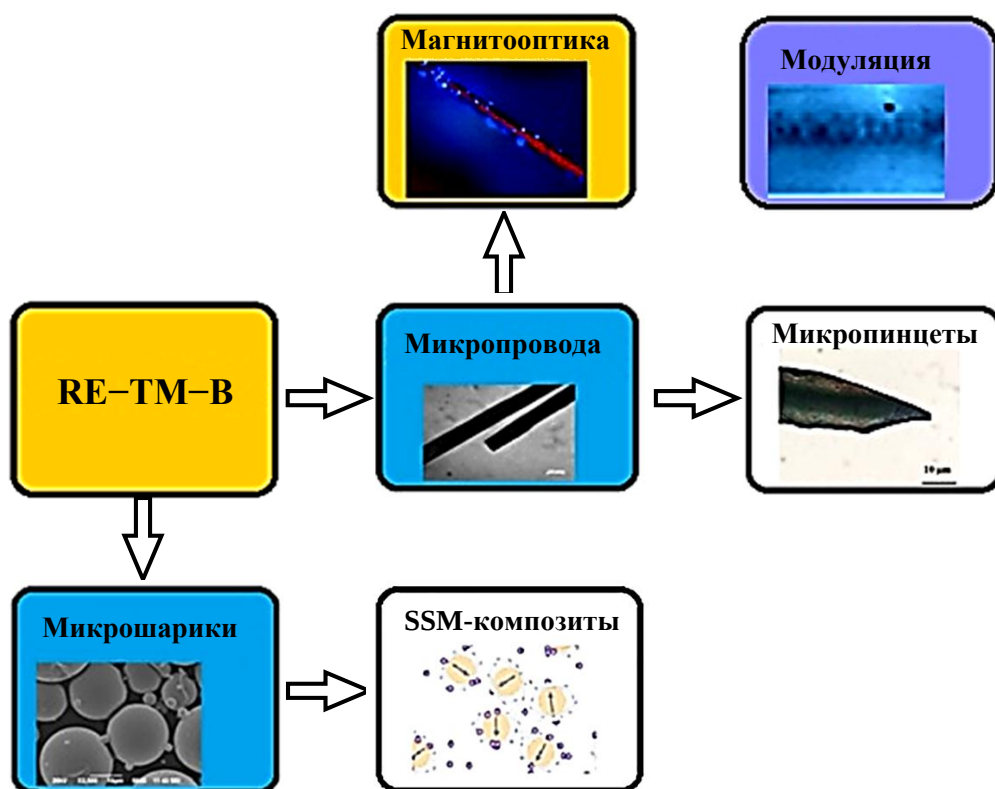


Рис. 10. Направления развития редкоземельных ферромагнитных микромагнитов

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в обнаружении и исследовании перехода Альмейды–Тулеса в аморфных микропроводах. Этот переход между спин-стекольным состоянием Изинга и ферромагнитным состоянием микропровода исследован в данной работе как функция магнитного поля и температуры. Полученная карта (зависимость – на рис. 9, б) в координатах «температура–магнитное поле» дает возможность использовать микропровода в качестве эффективных микрохолодильников при переходе между разными магнитными фазами. Кроме того, обнаружено также обменное смещение в тех типах микропроводов, в которых имеется интерфейс между включениями  $\alpha$ -Fe и аморфной оболочкой на основе соединения



PrDyFeCoB. Таким образом, при определенных режимах, приводящих к выпадению включений  $\alpha$ -Fe в микропроводах, наблюдается новый тип обменного смещения на границе «аморфный ферримагнетик–ферромагнитный переходный металл».

### **Заключения**

В результате исследований получены следующие результаты в области создания редкоземельных микромагнитов:

- получено несколько серий микропроводов и микрошариков на основе соединения PrDyFeCoB различного фазового и химического состава. Аттестация микропроводов позволила установить, что уменьшение скорости охлаждения ведет к смене цилиндрического профиля микропроводов на профиль, близкий по форме к полуцилиндру, что объясняется температурной зависимостью вязкости и поверхностного натяжения расплава. При этом фазовая структура меняется от микропроводов с ядром  $\alpha$ -Fe и аморфной оболочкой на основе соединения PrDyFeCoB до структур, не содержащих включений  $\alpha$ -Fe;

- детально исследованы фундаментальные параметры объемных ферромагнетиков, которые служили исходным материалом для микромагнитов на основе соединения PrDyFeCoB. Установлены температурные зависимости констант магнитной анизотропии, обменного взаимодействия, а также магнитная вязкость, устанавливающая температурную и временную стабильность объемных магнитов на основе соединения PrDyFeCoB. Показано отличие доменной структуры микрозерен в спеченных магнитах от доменной структуры микропроводов, произведенных из тех же материалов;

- в микропроводах, полученных сверхбыстрым охлаждением из расплава соединения PrDyFeCoB, обнаружена сложная структура распределения намагниченности. В микропроводах с ядром  $\alpha$ -Fe и оболочкой из соединения PrDyFeCoB имеется продольная намагниченность ядра и радиальная намагниченность оболочки. В оболочке аморфный ферримагнитный сплав переходит в состояние Изинговского спинового стекла в соответствии с картой в координатах «температура–магнитное поле», полученной авторами данной статьи экспериментально. Интерфейс соединения  $\alpha$ -Fe/PrDyFeCoB создает обменное смещение в микропроводах;

- в аморфных микропроводах на основе соединения PrDyFeCoB без включений  $\alpha$ -Fe методами микроскопии Керра и магнитооптических индикаторных пленок выявлены радиальные домены и исследованы их параметры в зависимости от величины внешнего поля, диаметра микропровода, присутствия периодических механических нарушений поверхности (преднамеренно созданных царапин);

- показано, что размещение молекулярного комплекса Co (с доказанными ранее свойствами мономолекулярного магнита) на поверхности пластинки спеченного магнита из соединения PrDyFeCoB, а также в композитной смеси с микрошариками приводит к программируемым частотам спиновых переходов в одномолекулярном магните, сопровождающихся резонансным изменением магнитной восприимчивости на заданных частотах, зависящих от магнитной предыстории композита;

- созданы экспериментальные условия для механически индуцированной модуляции доменной структуры, обеспечивающей периодическое изменение магнитного поля рассеяния вдоль длины микропровода. Магнитомодулированные линейные структуры могут служить в качестве основной компоненты линейных электродвигателей микронного масштаба, используемых в медицине;

- разработан метод химического заострения микропроводов, создающих градиент магнитного поля силой 2000 пН, достаточный для манипулирования клеткой. Полученные заостренные микропровода могут быть использованы в качестве термостабильных микропинцетов для манипулирования биологическими объектами.



## Библиографический список

1. Vazquez M. Advanced Magnetic Micro Wires // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. Vol. 4: Novel Materials. P. 2193–2227.
2. Peng H., Qin F., Phan M. Ferromagnetic microwire composites. From Sensors to Microwire applications. Springer, 2016. 245 p.
3. Taylor G.F. Method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses // Physical Review. 1924. Vol. 23. P. 655–660.
4. Vazquez M., Hernando A. A soft magnetic wire for sensor applications // Journal of Physics D: Applied Physics. 1996. Vol. 29. P. 939–949.
5. Sun S., Zhang S., Zhang B., Ding W. Magnetization and Giant Magnetoimpedance Effect of Co-rich Microwires under Different Driven Currents // Journal of Sensors. 2016. Vol. 2016. P. 1–6.
6. Tian B., Wang L.H., Zhou L.Y. Magnetic properties and the giant magneto-impedance in joule-heated glass-covered Co-based microwire // Advanced Materials Research. 2009. Vol. 79. P. 1407–1410.
7. Draganová K., Blažek J., Praslička D., Kmec F. Possible applications of magnetic microwires in aviation // Fatigue of Aircraft Structures. 2013. Vol. 1. P. 12–17.
8. Jiang S.D., Eggers T., Thiabgoh O. et al. Relating surface roughness and magnetic domain structure to giant magneto-impedance of Co-rich melt-extracted microwires // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 1–8.
9. Qian M.F., Zhang X.X., Wei L.S. et al. Microstructural evolution of Ni–Mn–Ga microwires during the melt-extraction process // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 660. P. 244–251.
10. Коплак О.В., Куницына Е.И., Валеев Р.А., Королев Д.В., Пискорский В.П., Моргунов Р.Б. Ферромагнитные микропровода  $\alpha$ -Fe/(PrDy)(FeCo)B для микроманипуляторов и полимерных композитов // Труды ВИАМ. 2019. №11 (83). Ст. 07. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-11-60-67.
11. Моргунов Р.Б., Коплак О.В., Таланцев А.Д., Королев Д.В., Пискорский В.П., Валеев Р.А. Феноменология петель магнитного гистерезиса в многослойных микропроводах  $\alpha$ -Fe/DyPrFeCoB // Труды ВИАМ. 2019. №7 (79). Ст. 08. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-7-67-75.
12. De Vries A.H.B., Krenn B.E., Van Driel R., Kanger J.S. Micro Magnetic Tweezers for Nanomanipulation Inside Live Cells // Biophysical Journal. 2005. Vol. 88. P. 2137–2144.
13. Chiriaca H., Hereaa D.-D., Corodeanua S. Microwire array for giant magneto-impedance detection of magnetic particles for biosensor prototype // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 311. P. 425–428.
14. Baranov S.A. Cast Amorphous Magnetic Microwires for Medical Application // Advances in Biotechnology and Microbiology. 2018. Vol. 8. No. 3. P. 50–53.
15. Szary P., Luciu I., Duday D. et al. Synthesis and magnetic properties of Ta/NdFeB-based composite microwires // Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 117. P. 17D134.
16. Zaluska A., Altounian Z., Strom-Olsen J.O. Microstructure studies of melt-extracted Nd–Fe–B // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1992. Vol. 115. P. 230–240.
17. Ning H., Zhang Y., Zhu H. et al. Geometry Design, Principles and Assembly of Micromotors // Journal of Micromachines. 2018. Vol. 9. No. 75. P. 35.
18. Tishin A.M., Spichkin Y.I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol, MA: IoP, 2003. 463 p.
19. Zhang H., Qian M., Zhang X. et al. Magnetocaloric effect of Ni–Fe–Mn–Sn microwires prepared by melt-extraction technique // Materials & Design. 2017. Vol. 114. No. 15. P. 1–9.
20. Shenga W., Wang J.-Q., Wanga G. et al. Amorphous microwires of high entropy alloys with large magnetocaloric effect // Intermetallics. 2018. Vol. 96. P. 79–83.
21. Kavita S., Anusha G., Bhatt P. et al. On the giant magnetocaloric and mechanical properties of Mn–Fe–P–Si–Ge alloy // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 817. P. 153232.
22. Моргунов Р.Б., Пискорский В.П., Валеев Р.А., Королев Д.В. Температурная стабильность редкоземельных магнитов, поддерживаемая с помощью магнитокалорического эффекта // Авиационные материалы и технологии. 2019. №1 (54). С. 88–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-88-94.

23. Shen H., Luo L., Xing D. et al. The Magnetocaloric Composite Designed by Multi-Gd-Al-Co Microwires with Close Performances // *Physica Status Solidi A*. 2019. Vol. 1900090. P. 1–5.
24. Lopez-Dominguez V., Garcia M.A., Marin P. et al. Tuning Metamaterials by using Amorphous Magnetic Microwires // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. P. 1–9.
25. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
26. Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic domain-wall racetrack memory // *Science*. 2008. Vol. 320. P. 190–194.
27. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Kunitsyna E.I., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Morgunov R.B. Effect of annealing, stoichiometry, and surface on magnetism of (Pr, Dy)FeCoB microparticles ensemble // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2017. Vol. 62 (3). P. 1893–1900.
28. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Пискорский В.П., Королев Д.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Куницына Е.И., Таланцев А.Д., Бердинский В.Л., Моргунов Р.Б. Магнитные свойства и спиновая динамика многослойных гранулированных гетероструктур CoFeB–SiO<sub>2</sub> // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. №6. С. 1086–1092.
29. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Каблов Д.Е., Пискорский В.П., Королев Д.В., Курочкин С.А., Куницына Е.И., Таланцев А.Д., Моргунов Р.Б. Увеличение коэрцитивной силы ансамбля микрочастиц (DyPr)–(CoFe)–В при их диспергировании в полимерной матрице // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58. №7. С. 1272–1277.
30. Chizhik A., Zhukov A., Gonzalez J. et al. Spiral magnetic domain structure in cylindrically-shaped microwires // *Scientific Reports*. 2018. Vol. 8. P. 1–7.
31. Betancourt I., Hrkac G., Schrefl T. Magnetic domain structure and magnetization reversal in amorphous microwires with circular anisotropy: A micromagnetic approach // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 109. P. 013902-1–013902-4.
32. Chiriac H., Óvári T.-A., Takajo M. et al. Domain Structure of ‘Thick’ Amorphous Microwires with Nearly Zero Magnetostriction // *Materials Research Society*. 2001. Vol. 674. P. U.7.7.1–U.7.7.6.
33. Chizhik A., Stupakiewicz A., Zhukov A.P., Maziewski A., Gonzalez J., Zablotskii V. Manipulation of Magnetic Domain Structures With Helical Magnetization in Magnetic Microwires // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2014. Vol. 50. No. 11. P. 1–4.
34. Janutka A., Gawronski P. Structure of magnetic domain wall in cylindrical microwire // *IEEE Transactions on Magnetics*. 2014. Vol. 51. No. 5. P. 1–6.
35. Richter K., Kostyk Y., Varga R., Zhukov A., Larin V. Domain Wall Dynamics in Amorphous Microwires // *Acta Physica Polonica A*. 2008. Vol. 113. No. 1. P. 7–10.