

05,13,12

## Локальная кристаллизация под действием одиночного лазерного импульса в аморфных микропроводах PrDyFeCoB

© Д.В. Королев<sup>1</sup>, В.П. Пискорский<sup>1</sup>, Р.А. Валеев<sup>1</sup>, О.В. Коплак<sup>2,¶</sup>, Р.Б. Моргунов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>3</sup> Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

¶ E-mail: o.koplak@gmail.com

Поступила в Редакцию 11 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 11 апреля 2021 г.

Принята к публикации 11 апреля 2021 г.

В аморфных микропроводах PrDyFeCoB, подвергнутых действию одиночного лазерного импульса с энергией 1 мДж, длительностью 120 нс и длиной волны 1040 нм, обнаружены участки с нанокристаллической структурой, содержащей фазы мягкого ферромагнетика  $(\text{PrDy})_1(\text{FeCoB})_2$ ,  $(\text{PrDy})_2(\text{FeCoB})_1$ ,  $(\text{PrDy})_1(\text{FeCoB})_4\text{B}_1$  и основную магнитную фазу  $(\text{PrDy})_2(\text{FeCoB})_{14}\text{B}_1$ . Различие между вакуумным длительным отжигом всего образца и локальным лазерным нагревом части его поверхности заключается в том, что при длительном отжиге возникают зерна фазы  $(\text{PrDy})_2(\text{FeCoB})_{14}\text{B}_1$  размером 800 нм, тогда, как при лазерном облучении размер зерен этой фазы составляет 10–20 нм. Чередование кристаллизованных зон вдоль оси микропровода обеспечивает его магнитомодулированную структуру с перпендикулярной компонентой намагниченности. Локальные петли магнитного гистерезиса, записанные с помощью микроскопа Керра в участках, подвергнутых лазерному облучению, демонстрируют большее поле магнитной анизотропии 500 Ое, чем в необлученных участках 10 Ое.

**Ключевые слова:** аморфные микропровода, редкоземельные сплавы, лазерное облучение, магнитные фазы, магнитомодулированные структуры.

DOI: 10.21883/FTT.2021.08.51161.083

### 1. Введение

Сплавы группы *Re-TM-B* (*Re* — редкоземельные металлы, *TM* — переходные металлы, *B* — бор) являются основой для наиболее сильных постоянных магнитов с самой высокой запасенной магнитной энергией и остаточной намагниченностью. Технические применения этих сплавов в макроскопических устройствах (генераторах, электродвигателях, томографах и др.) связаны с наличием тетрагональной фазы  $(\text{PrDy})_2(\text{FeCoB})_{14}\text{B}_1$  (фаза 2-14-1) и искусством ее направленного формирования таким образом, чтобы ее зерна были ориентированы в заданном направлении и изолированы друг от друга немагнитной межзеренной оболочкой, сдерживающей смещение доменных стенок. При этом обычно стремятся подавить рост фаз, которые являются мягкими ферромагнетиками при комнатной температуре, например,  $(\text{PrDy})_1(\text{FeCoB})_2$  (фаза 1-2) и  $(\text{PrDy})_1(\text{FeCoB})_4\text{B}_4$  (фаза 1-4-4). В макроскопических магнитах процессы роста упомянутых фаз в стационарных условиях отжига в вакуумной печи детально изучены и лежат в основе получения совершенных магнитов из аморфной фазы.

В последние годы интенсивно развивается разработка микромагнитов (в частности микропроводов), которые могут служить в качестве частиц для гипертермии, маг-

нитных микропинцетов в медицине и биологии, сенсоров магнитного поля, механически напряжений, деформации и температуры [1–3]. Хотя основное количество работ в этой области сделано на основе микропроводов переходных металлов FeSi, FeCoSi, CoSi, FeCoSiB [4–6], использование микропроводов *Re-TM-B* для тех же практических задач кажется весьма привлекательным. В частности, высокая коэрцитивная сила и остаточная намагниченность редкоземельных сплавов необходимы для эффективного использования микромагнитов в качестве магнитных манипуляторов, а на порядок большая магнитострикция, чем в переходных металлах, обещает значительный рост магнитоимпедансного эффекта и соответствующей чувствительности вышеупомянутых сенсоров, основанных на магнитострикции. В литературе сообщалось о получении микропроводов и микромагнитов заданной формы на основе сплава NdFeB [7,8] и сплава PrDyFeCoB [9–10], а также о высокоэффективных магнитных микропинцетах с увеличенной магнитной силой для биомедицинских применений [11].

Одной из задач дизайна микромагнитных устройств является получение магнитомодулированных линейных объектов, которые могли бы служить в качестве ротора линейных микродвигателей, необходимых для медицинских микророботов [12], а также в качестве устройств

селекционирования и позиционирования магнитомеченных биологических объектов, способных перемещаться в периодическом магнитном рельефе под действием внешнего переменного магнитного поля [13]. Одним из эффективных методов программируемой инженерии магнитных микроструктур является лазерная аддитивная технология, используемая таким образом, что узкий микронный пучок лазерного излучения локально нагревает выбранные участки микромагнита в течение короткого времени. Это позволяет производить локальную кристаллизацию исходно аморфного ферромагнетика, создавая на его поверхности нужный рисунок с заданным распределением намагниченности. Такие эксперименты были успешно проведены с объемными магнитами и пленками NdFeB [14–18]. Было установлено, что аморфный сплав NdFeB трансформируется в фазу 2-14-1 с высокой коэрцитивной силой в локальных участках, подвергнутых лазерному облучению. При этом условия теплового обмена определялись макроскопическими размерами объемных образцов и пленок. Работы, где локальная лазерная кристаллизация исследована в микромагнитах группы *Re-TM-B*, редки в литературе. Вместе с тем, быстрый нагрев коротким лазерным импульсом мог бы быть обеспечен именно в магнитах микроскопических размеров, которые сопоставимы по диаметру с диаметром лазерного пучка, а теплообмен ограничен их малыми размерами. Хотя имеются многочисленные примеры успешного развития исследований поверхности металлов и полупроводников, модифицированных лазерным излучением, вынужденная локальная кристаллизация и фазовые переходы под действием короткого лазерного импульса не получили до сих пор исчерпывающего объяснения. Это связано с тем, что процессы, инициируемые лазером не сводятся к одному лишь нагреву кристаллической решетки, а требуют учета акустического воздействия, возбуждаемого коротким лазерным импульсом, учета горячих электронов проводимости, высокого градиента температуры, термических напряжений, холодной абляции и возможных химических реакций (например, окисление), значительно изменяющих свойства материала. Все эти особенности экспериментально доказаны при облучении аморфных и кристаллических металлов и полупроводников одиночными импульсами, однако в ферромагнитных редкоземельных сплавах подобных экспериментов сравнительно мало. Поэтому интерес к проблеме, помимо практического развития аддитивных технологий микромагнитов, возникает еще и в плоскости фундаментальных проблем определения состояний ферромагнетика, управляемых и индуцируемых короткими лазерными импульсами. В наших экспериментах был использован одиночный импульс ИК-лазера, длительность которого 120 ns ненамного превышала длительность тепловой релаксации в металле и полностью исключала диффузионные процессы за время нагрева.

Цель настоящей работы заключалась в подборе такого режима лазерного облучения аморфных микропроводов PrDyFeCoB, который бы приводил к локальной кристаллизации в области разогрева под действием одиночного импульса, а также в исследовании фазового и химического состава и магнитных свойств областей микропроводов, модифицированных лазерным облучением.

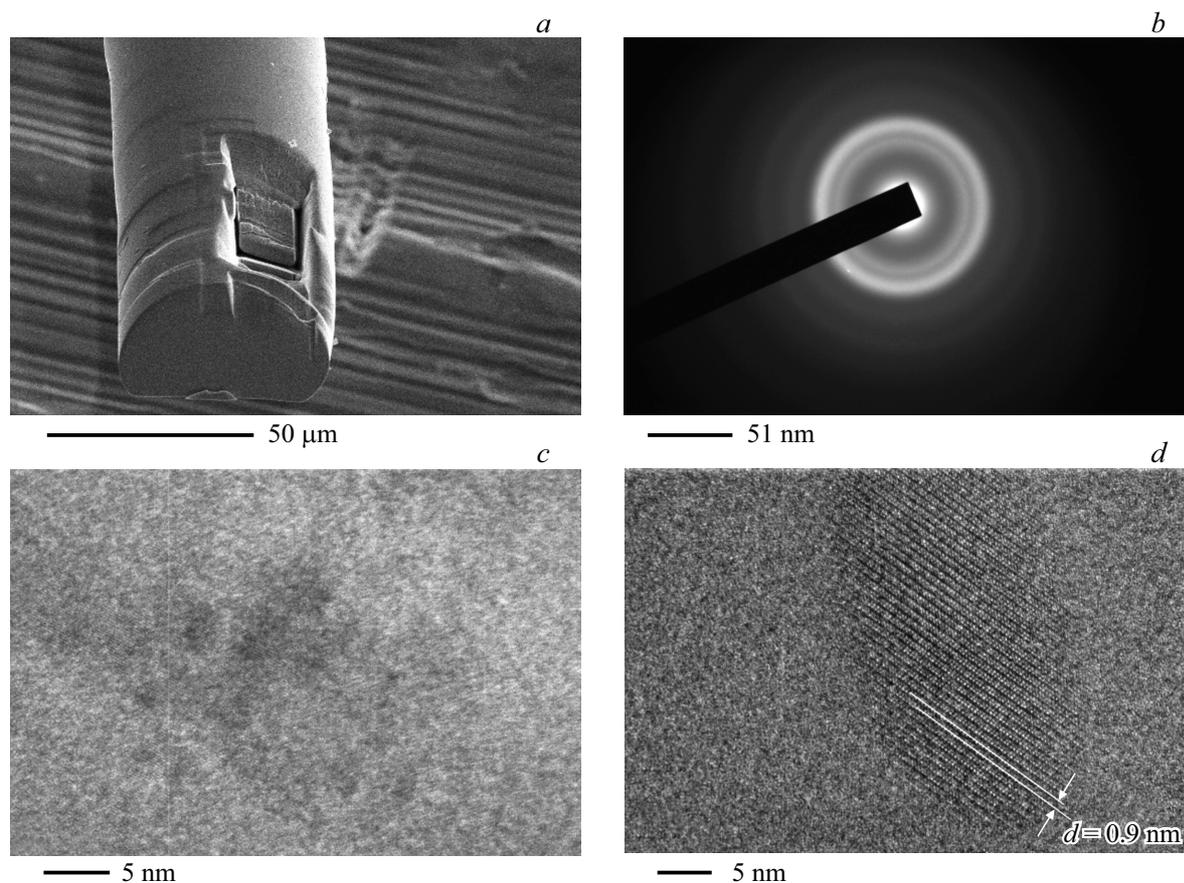
## 2. Образцы и методика измерений

В настоящей работе были использованы микропровода, полученные методом сверхбыстрого охлаждения капли расплава PrDyFeCoB на вращающемся медном цилиндре, охлаждаемом водой. Капля расплава была получена на грани спеченного магнита PrDyFeCoB путем локального разогрева электронным пучком. Оценка скорости охлаждения расплава при линейной скорости вращения цилиндра 50 m/s дает  $\sim 10^6$  K/s. Микропровода были длиной 10–20 mm и диаметром 50–100  $\mu\text{m}$ . Для оценки химического и фазового состава микропроводов были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), рентгено-дифракционного анализа (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) и энергодисперсионные спектры (EDX), полученные в сканирующем электронном микроскопе (SEM).

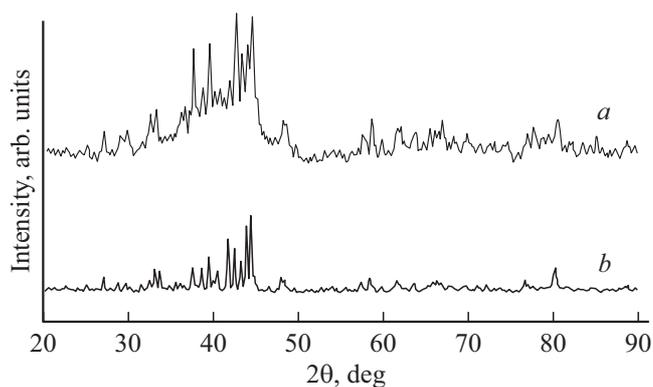
Электронно-дифракционные изображения были получены с помощью микроскопа HR ТЕМ JEOL при ускоряющем напряжении 100 kV на ламелях, вырезанных из облученных лазером и необлученных частей микропровода (рис. 1, *a*). При этом исходные микропровода демонстрировали в основном аморфную структуру, идентифицируемую по непрерывному гало на электронной дифрактограмме (рис. 1, *b*).

При этом в исходных микропроводах либо не наблюдалась кристаллическая структура (рис. 1, *c*), либо встречались редкие наноразмерные включения, принадлежащие фазе 2-14-1, что было установлено по периоду кристаллической решетки  $0.9 \pm 0.03$  nm, близкому к величине 0.887 nm, известной, как период для кристаллографического направления *a* этой фазы из литературы (рис. 1, *d*).

Рентгеноструктурный анализ проводили для измельченных в порошок образцов на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2500 фирмы „Rigaku“ в монохроматическом излучении трубки  $\text{CuK}_\alpha$  в геометрии Брегга–Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы HighScore и структурной базы данных PDF-2. Рентгеновская съемка проводилась в диапазоне углов  $2\theta = 20\text{--}100^\circ$ . Спектр рентгеновской дифракции исходных микропроводов помимо дифракционных максимумов содержал гало, принадлежащее аморфной фазе (рис. 2, *a*). Отжиг этих образцов при  $900^\circ\text{C}$  приводил к исчезновению гало (рис. 2, *b*), что также хорошо известно из литературы для сплава, сходного с исследуемым в нашей работе DyFeB [19].



**Рис. 1.** Изображение исходного микропровода с вырезанной ламелью (*a*); Электронная дифрактограмма (*b*); Бесструктурный фрагмент аморфного микропровода (*c*), включения фазы 2-14-1 с периодом 0.9 nm в аморфной матрице микропровода (*d*).

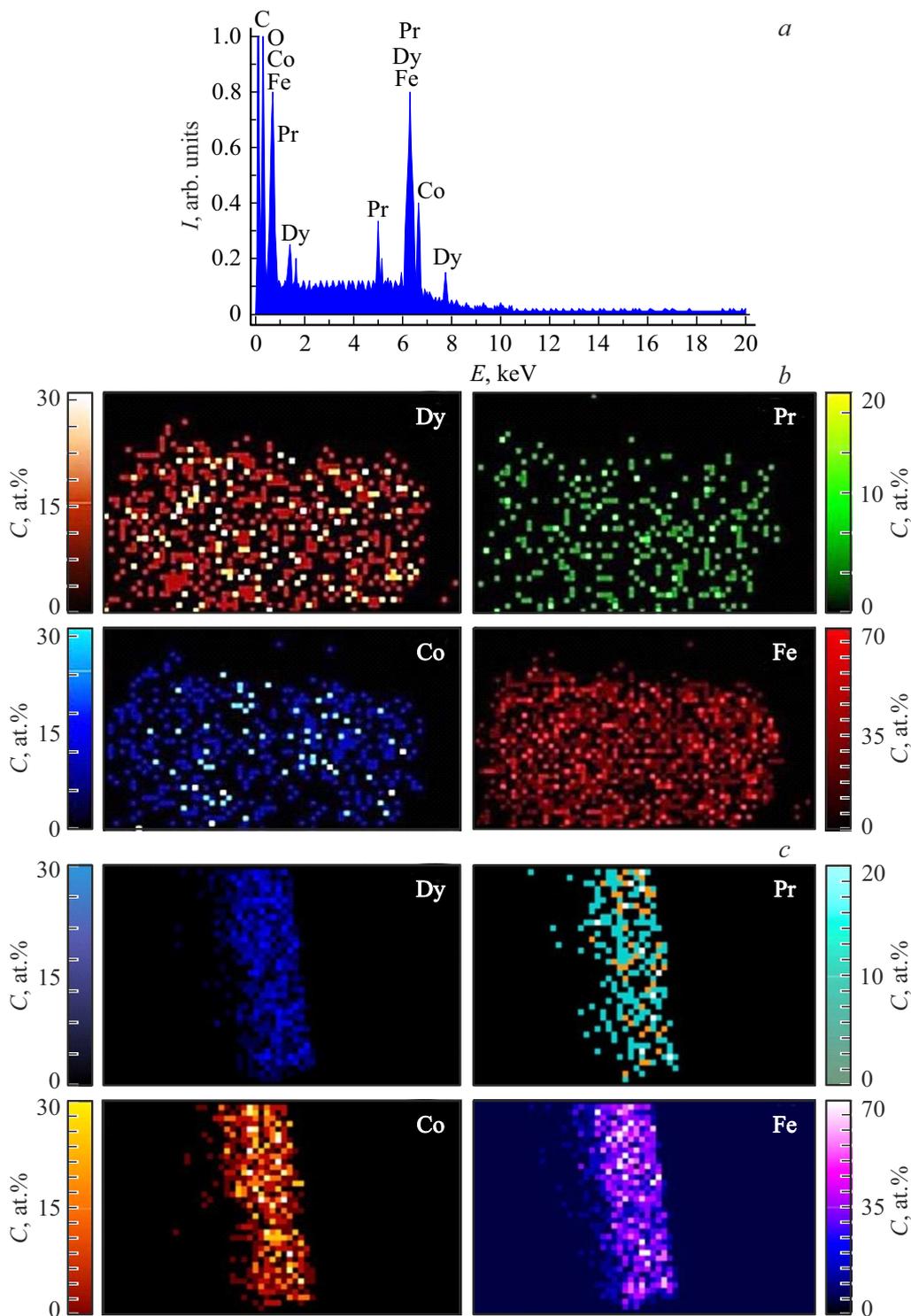


**Рис. 2.** Спектры рентгеновской дифракции микропроводов, до отжига (*a*) и отожженных в вакууме при 900°C в течение 30 min (*b*).

Методами энергодисперсионного анализа (EDX) и фотоэлектронной спектроскопии (XPS) был установлен химический состав микропроводов  $Du_{3.5}Pr_6Fe_{49}Co_{40}B_{2.5}$  (см. типичный спектр EDX на рис. 3, *a*). Содержание бора, не детектируемого этими методами, было рассчитано исходя из данных об атомных концентрациях остальных элементов и их вкладе в плотность материала.

Распределение элементов в поперечном и продольном сечении микропроводов было относительно равномерным, как до (рис. 3, *b, c*), так и после лазерного облучения (не приводится). Методом XPS были подтверждены данные о химическом составе, а анализ линий отдельных элементов (рис. 4) показал отсутствие окисления в приповерхностных слоях микропровода, о чем можно было судить по отсутствию в окрестности линий спектра известных линий оксидов металлов.

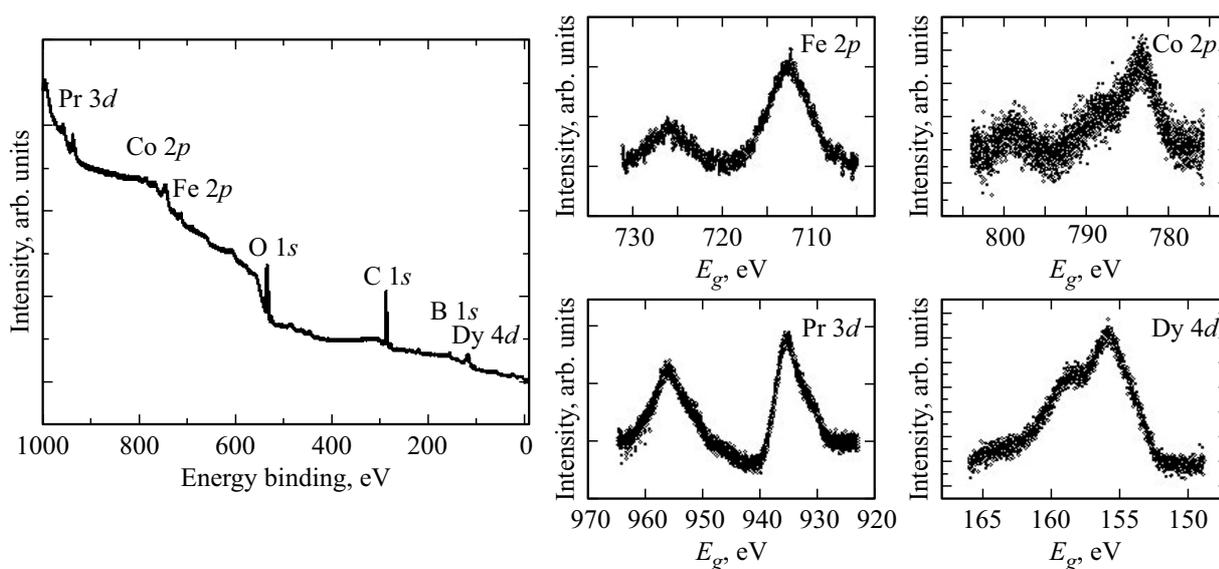
Для облучения микропроводов использовали иттербиевый ИК-лазер (Raycus, КНР) с длиной волны 1070 nm и максимальной средней мощностью  $P \sim 20$  W. Энергия, передаваемая в одиночном импульсе, была равна 1 mJ, что при длительности импульса 120 ns соответствовало мощности 10 kW. Лазерное излучение было сфокусировано объективом F-100 mm в пятно радиусом 10 μm, что соответствовало плотности энергии в импульсе 250 J/cm<sup>2</sup>. Луч лазера передвигался по заданной траектории с заданными временными параметрами с помощью системы Sino-Galvo с точностью позиционирования  $\sim 7$  μm. Траектория движения лазерного пучка была запрограммирована с помощью программного пакета EzCAD 2.9.9. Пучок двигался перпендикулярно оси микропровода со скоростью 850 mm/s, выбранной так, чтобы



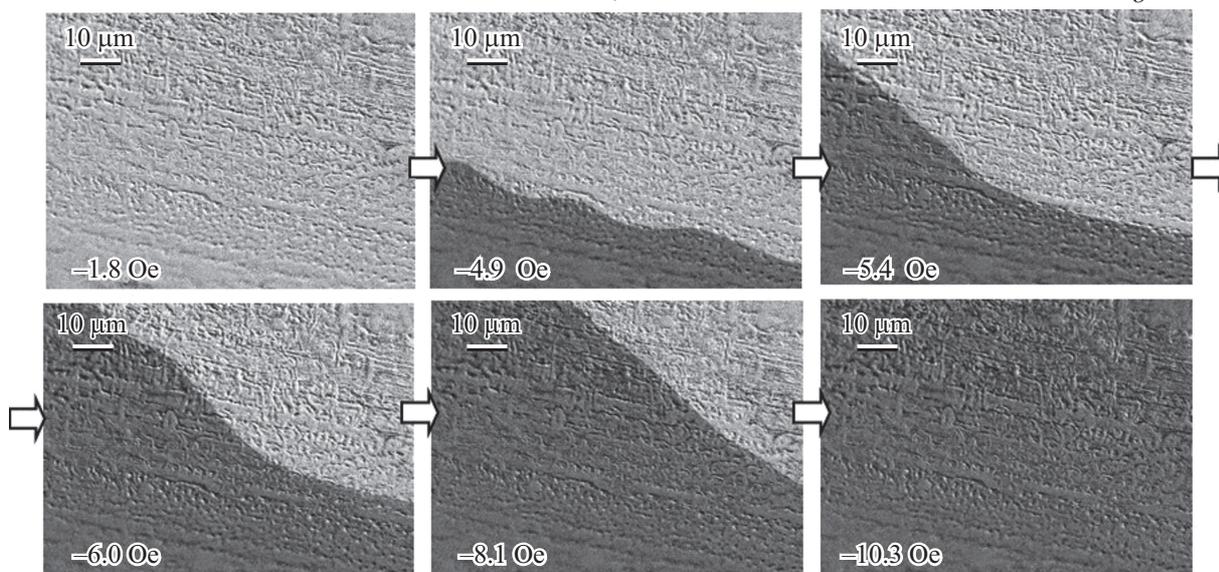
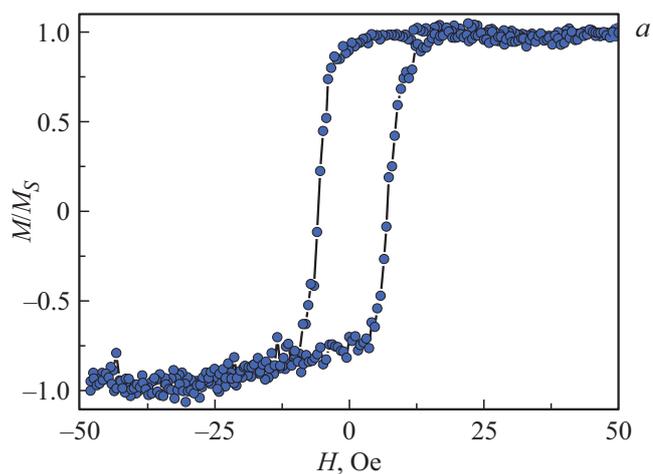
**Рис. 3.** Типичный энергодисперсионный спектр EDX в исходном микропроводе (a); распределение химических элементов Pr, Dy, Co, Fe в поперечном сечении микропровода (b) и вдоль его длины (c).

при частоте следования импульсов 25 kHz микропровод подвергался действию только одного импульса облучения. При таком движении луч лазера оставлял на подложке серию ямок, разделенных расстоянием  $\sim 30 \mu\text{m}$ , сравнимым с диаметром микропровода 50–100  $\mu\text{m}$ .

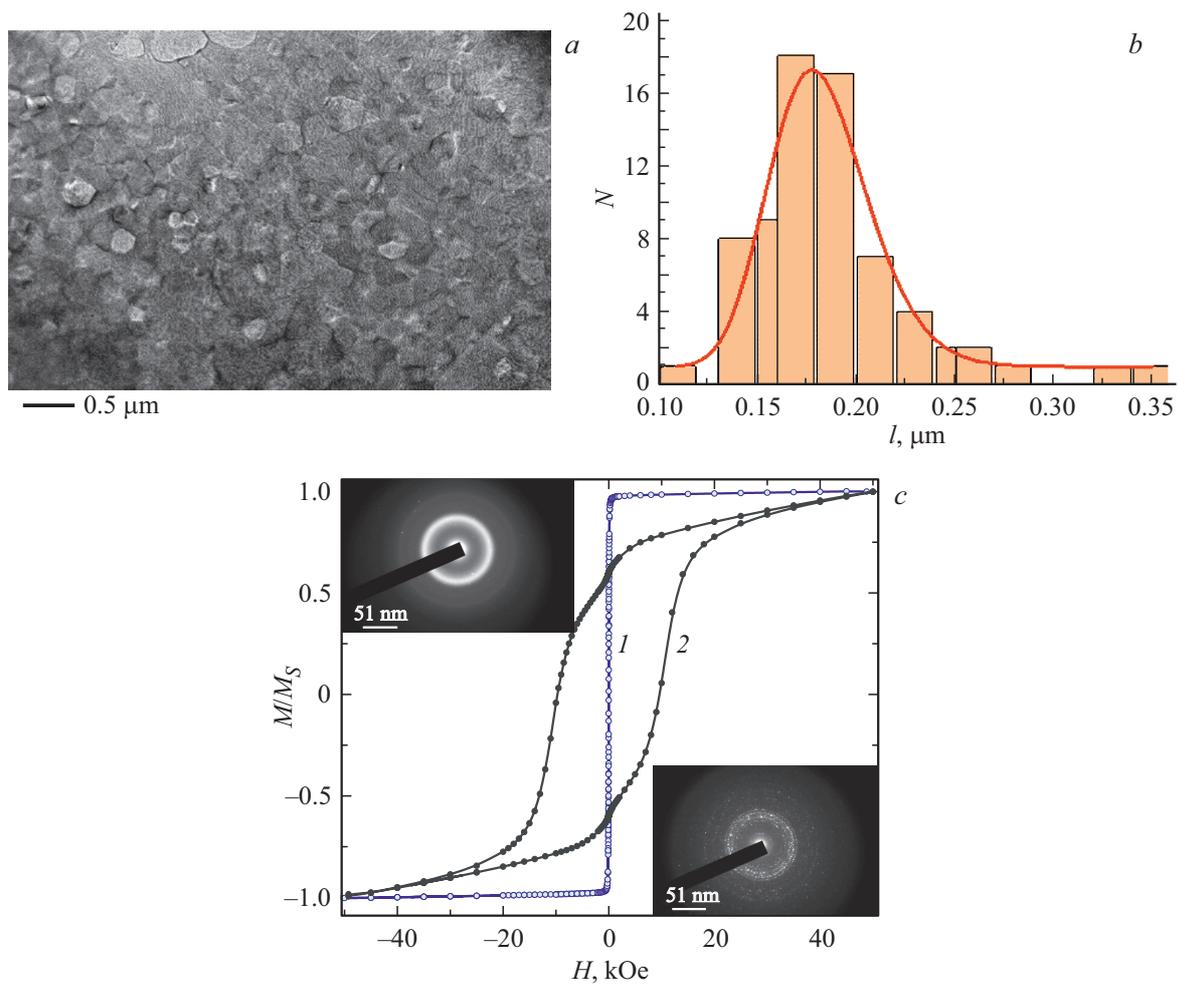
Для анализа локальных магнитных свойств в местах микропровода, подвергнутых лазерному облучению, были использованы два магнито-оптических метода при 290 К. Метод магнитоиндикаторных пленок (МОИФ) (см. подробное описание в [20]) позволял наблюдать вариации



**Рис. 4.** Спектр фотоэлектронной спектроскопии исходного микропровода (XPS-спектр) и фрагменты спектра, соответствующие ионам Fe, Co, Pr и Dy.



**Рис. 5.** (a) Локальная петля магнитного гистерезиса микропровода, полученная с помощью микроскопа Керра на участке его поверхности до отжига; (b) Изменение доменной структуры при уменьшении поля в отрицательном диапазоне от -1.8 до -10.3 Oe.



**Рис. 6.** (а) Поликристаллическая структура микропровода, отожженного при  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 30 min, выявленная ТЕМ; (b) распределение размера микрокристаллов в отожженном микропроводе (сплошной линией показана аппроксимация логнормальным распределением с центром при  $0.18\ \mu\text{m}$ ); (c) петли гистерезиса магнитного момента, нормированного на намагниченность насыщения для исходного микропровода (1) и микропровода, отожженного при  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 30 min (2). Соответствующие электронные дифрактограммы показаны на врезках сверху для исходного микропровода, внизу — для отожженного микропровода.

ции перпендикулярной составляющей намагниченности микропровода по изменению поворота плоскости поляризации поляризованного света, отраженного от иттриевой пленки на поверхности провода. Микроскопия продольного эффекта Керра и получение локальных петель магнитного гистерезиса осуществлялись с помощью микроскопа Керра NEOARK Neomagnesia Lite ВН-753 с магнитным полем до 1 кОе, направленным вдоль главной оси микропровода. Интегральный магнитный момент микропровода и его зависимости от поля были записаны в SQUID-магнетометре MPMS XL Quantum design при 300 К.

Исследование температур фазовых превращений проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия). Навеску микропроводов  $\sim 0.5\text{--}1.5\ \text{mg}$  помещали в тигли из оксида алюминия. Нагрев проводили со скоростью  $40\ \text{K/min}$  в потоке гелия  $100\ \text{ml/min}$  в диапазоне температур  $30\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Влияние длительного вакуумного отжига на структуру и магнитные свойства микропроводов

В исходном аморфном микропроводе наблюдается небольшой гистерезис намагниченности с коэрцитивной силой около 10 Ое (рис. 5, а). При этом наблюдается движение доменных стенок, и перемагничивание происходит расширением доменов (рис. 5, б). Наличие гистерезиса и доменных стенок в аморфном ферромагнетике, как известно, связано с неоднородностью микропровода и центрами закрепления доменных стенок в виде неоднородностей и дефектов поверхности [21].

Отметим, что рис. 5 получен в магнитном поле, направленном вдоль оси микропровода, а конфигурация микроскопа Керра с углом падения луча к поверхности

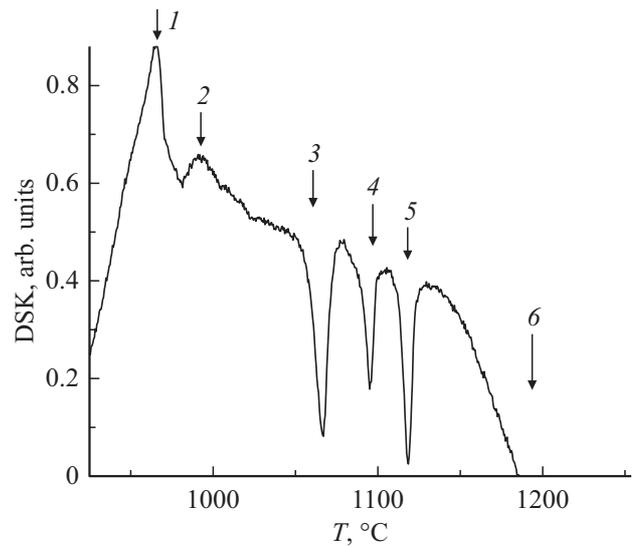
$\sim 45^\circ$  обеспечивала регистрацию продольной намагниченности микропровода (L-МОКЕ).

Для последующего сравнения со свойствами микропроводов, подвергнутых облучению лазером, сначала были проведены эксперименты, в которых изучали изменение структуры и магнитных свойств исходно аморфных микропроводов под действием отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  в вакуумной печи ( $10^{-6}$  bar) в течение 30 min. Как уже было отмечено, такой отжиг устраняет гало на спектрах рентгеновской дифракции, которое связано с наличием аморфной и/или нанокристаллической фазы сплава (рис. 2). Кроме того, вместо аморфного (рис. 1, *c*) или нанокристаллического (рис. 1, *d*) состояний в отожженном микропроводе возникает поликристаллическая структура (рис. 6, *a*), в которой средний размер кристаллита составляет  $l = 0.18 \mu\text{m}$  (см. распределение зерен по размерам  $l$  на рис. 6, *b*).

Смена сплошных колец электронной дифракции на отдельные рефлексы (см. врезки на рис. 6, *c*) свидетельствует о превращении аморфно-нанокристаллического состояния микропроводов в поликристаллическую структуру. Эти изменения, вызванные термическим отжигом, сопровождаются значительным изменением магнитных свойств. Вместо очень узкой петли гистерезиса с коэрцитивной силой менее 10 Oe, в том же микропроводе возникает широкая петля гистерезиса с коэрцитивной силой 1.5 T. При этом наблюдается ступенчатый характер петли, что свидетельствует о наличии в микропроводе одновременно двух фаз: магнитомягкой фазы 2-14-1 и магнитомягких фаз типа 1-4-1, 2-1 и др.

Идентификация фаз, кристаллизующихся из аморфного состояния при лазерном нагреве возможна путем независимой регистрации фазовых превращений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 7 представлены результаты ДСК для навески микропроводов 0.5 mg, не подвергавшихся отжигу.

Положительное направление вертикальной оси на рис. 7 соответствует выделению тепла (экзотермическому процессу). Видно, что имеют место два экзотермических процесса (максимумы 1 при  $965^\circ\text{C}$  и 2 при  $991^\circ\text{C}$ ) и четыре эндотермических процесса (минимумы 3 (при  $1066^\circ\text{C}$ ), 4 (при  $1096^\circ\text{C}$ ), 5 (при  $1118^\circ\text{C}$ ) и процесс 6 при  $1200^\circ\text{C}$ , отвечающий расплавлению микропровода). Согласно литературным данным [22], максимум 1 при  $965^\circ\text{C}$  может соответствовать образованию фазы  $\text{PrCo}_2$  из аморфной фазы (в литературе этот экзотермический процесс зарегистрирован при  $938^\circ\text{C}$  для  $\text{NdFeB}$ ). Максимум 2 при  $991^\circ\text{C}$  может отвечать экзотермическому твердофазному процессу образования фазы Лавеса 2-1. Минимум 3 при  $1066^\circ\text{C}$  близок к температуре  $1065^\circ\text{C}$ , которая соответствует расплавлению фазы  $\text{PrCo}_3$  (фаза 1-3). Минимум 4 при  $1096^\circ\text{C}$  близок к температуре плавления фазы 1-4-1, (например, температура плавления  $\text{PrCo}_4\text{B}$  равна  $1107^\circ\text{C}$ ). Минимум 5 при  $1118^\circ\text{C}$  может отвечать фазе 2-14-1, температура плавления которой для  $\text{Pr}_2\text{Co}_{14}\text{B}$  равна  $1135^\circ\text{C}$ . Таким



**Рис. 7.** Температурная зависимость сигнала дифференциальной сканирующей калориметрии в отдельном микропроводе. Стрелками отмечены переходы 1-6, наблюдаемые в микропроводе при различных температурах, обсуждаемых в тексте. Положительное направление вертикальной оси соответствует выделению тепла (экзотермическому процессу).

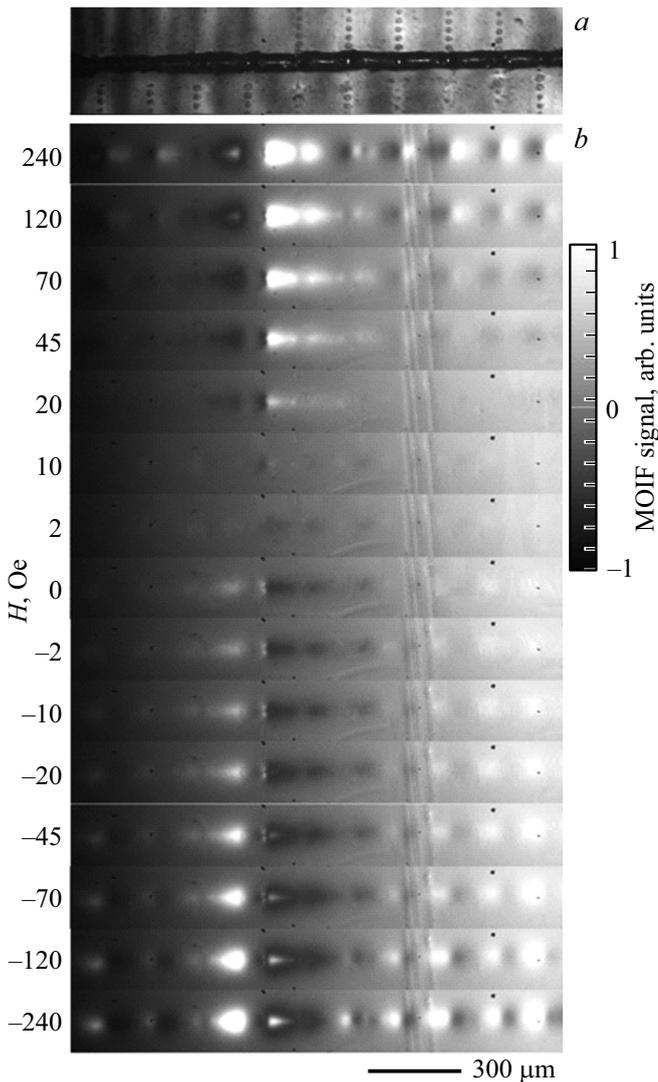
образом, постепенный нагрев аморфных микропроводов ведет к серии последовательных процессов твердофазных превращений в кристаллические фазы 1-2 и 2-1 с выделением тепла, а также к плавлению фаз 1-3, 1-4-1, 2-14-1 с выделением тепла.

### 3.2. Локальное изменение структуры и магнитных свойств участков микропровода, подвергнутых лазерному облучению

Изображение микропровода на подложке, подвергнутого лазерному облучению приведено на рис. 8, *a*. Видны следы оплавления на поверхности микропровода, чередующиеся вдоль его длины с периодом  $120 \mu\text{m}$ . Размеры области, модифицированной лазером на поверхности микропровода  $\sim 20-30 \mu\text{m}$  превышают размер светового пятна  $15 \mu\text{m}$ . О размере светового пятна можно судить по круглым отметкам, оставленным сканирующим лазером на подложке из скотча (рис. 8, *a*).

Расстояние между этими отметками  $30 \mu\text{m}$  соответствует скорости движения пятна и частоте импульсов лазера. Видно, что при диаметре микропровода  $50-70 \mu\text{m}$  не более одного импульса лазера могло попасть на его поверхность при поперечном проходе.

Для установления того, какие изменения в магнитном состоянии микропровод были вызваны лазерным облучением, на микропровод накладывалась тонкая пленка иттриевого граната с зеркальным покрытием, отражение поляризованного света от которой зависело от перпендикулярной намагниченности этой индикаторной



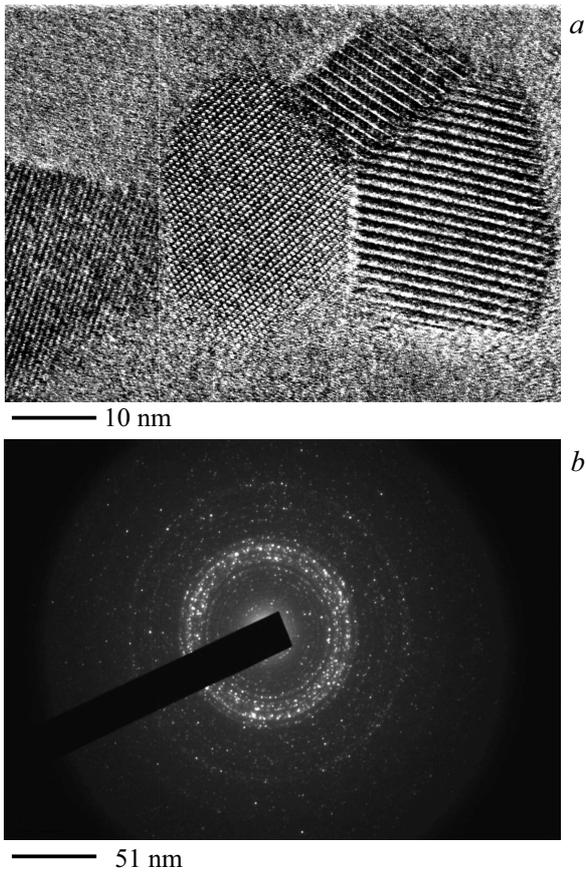
**Рис. 8.** (а) Оптическая фотография микропровода, облученного импульсом лазера, в режиме сканирования поперек микропровода. Пунктирные следы одиночных лазерных импульсов указывают периодичность импульса  $40 \mu\text{s}$ ; (б) Распределение радиальной составляющей намагниченности в лазерно-индуцированных магнитных картинах, выявленных методом МОИФ. Слева показана величина продольного магнитного поля.

пленки. В этих условиях, наблюдение контраста в поляризационный оптический микроскоп позволяло регистрировать вариации перпендикулярной намагниченности микропровода в виде темных и светлых пятен, которые отвечали участкам пленки иттриевого граната, находящимся в разном поле рассеяния, создаваемом магнитными неоднородностями микропровода (контраст МОИФ). На рис. 8, б показаны изображения, полученные таким образом в различных внешних полях, приложенных вдоль оси микропровода. Эти изображения в продольном поле представляют собой чередующиеся темные и светлые контрасты. Магнитный диполь, характеризующийся сочетанием темных и светлых зон,

имеет центр, совпадающий с центром участка, облученного лазером. Количество диполей, сформированных облучением, не зависит от внешнего поля — меняется лишь их яркость по мере увеличения поля. Отметим, что продольное магнитное поле не влияло на намагниченность индикаторной пленки, а могло лишь намагничивать микропровод. Поэтому вариации магнитного рельефа перпендикулярной компоненты поля рассеяния микропровода на рис. 8, б характеризуют особенности его магнитной структуры. Отметим, что шероховатость оплавленных участков микропровода была сравнима с шероховатостью его необлученных фрагментов. Поэтому наличие темных и светлых областей на изображениях МОИФ не может быть объяснено измененной лазером топографией поверхности микропровода. Таким образом, изображения МОИФ показывают, что участки, облученные лазером, обладают иными магнитными свойствами, по сравнению с исходным аморфным материалом того же микропровода.

Исследование ламелей, вырезанных из облученных участков микропровода с помощью электронной дифракции в ТЕМ-микроскопе (рис. 9, а) показывает, что их структура значительно отличается от исходной аморфной (рис. 1, с) и нанокристаллической (рис. 1, d) структуры микропровода.

На рис. 9 видна поликристалличность присутствие зерен с разными периодами кристаллической решетки  $14.81, 12.92, 7.4 \text{ \AA}$ . Электронограмма облученных лазером областей не содержит сплошного гало, свойственного аморфному состоянию, а характеризуется большим количеством дискретных рефлексов. Обработка этих рефлексов показывает, что в облученных областях присутствуют нанокристаллические включения фаз 2-14-1, 4-4-1, 2-1. Эти же фазы дают вклад в пики на температурной зависимости ДСК сигнала (рис. 7). Это позволяет заключить, что локальный лазерный нагрев микропровода вызывает кристаллизацию тех же фаз, что и при макроскопическом нагреве в дифференциальном калориметре, однако, при этом вместо микрокристаллической структуры с размером зерен  $l = 0.18 \mu\text{m}$  возникает нанокристаллическая структура. Это объясняет, почему лазерный нагрев не приводит к появлению значительной коэрцитивной силы, сопоставимой с той, которая достигается при вакуумном длительном отжиге всего микропровода  $1.5 \text{ T}$ . Хорошо известно, что в магнитах группы *Re-TM-B* уменьшение среднего размера зерна вплоть до  $l = 0.2 - 0.3 \mu\text{m}$  увеличивает коэрцитивную силу, а при дальнейшем уменьшении  $l$  коэрцитивная сила резко падает [19]. Величина  $l = 0.2 - 0.3 \mu\text{m}$  примерно равна пределу однодоменности в материалах группы *Re-TM-B*. Дальнейшее уменьшение размеров до  $l = 10 - 20 \text{ nm}$ , как это имеет место в облученных лазером областях (рис. 9, а), приводит к резкому падению коэрцитивной силы вместе с полем магнитной анизотропии  $H_A$ , убывающим вместе с объемом зерна. Таким образом, несмотря на формирование основной ферромагнитной фазы 2-14-1 в облученных лазером участках размеры



**Рис. 9.** (a) ТЕМ-изображение участка микропровода, подвергнутого лазерному облучению; (b) электронная дифрактограмма микропровода, подвергнутого лазерному облучению.

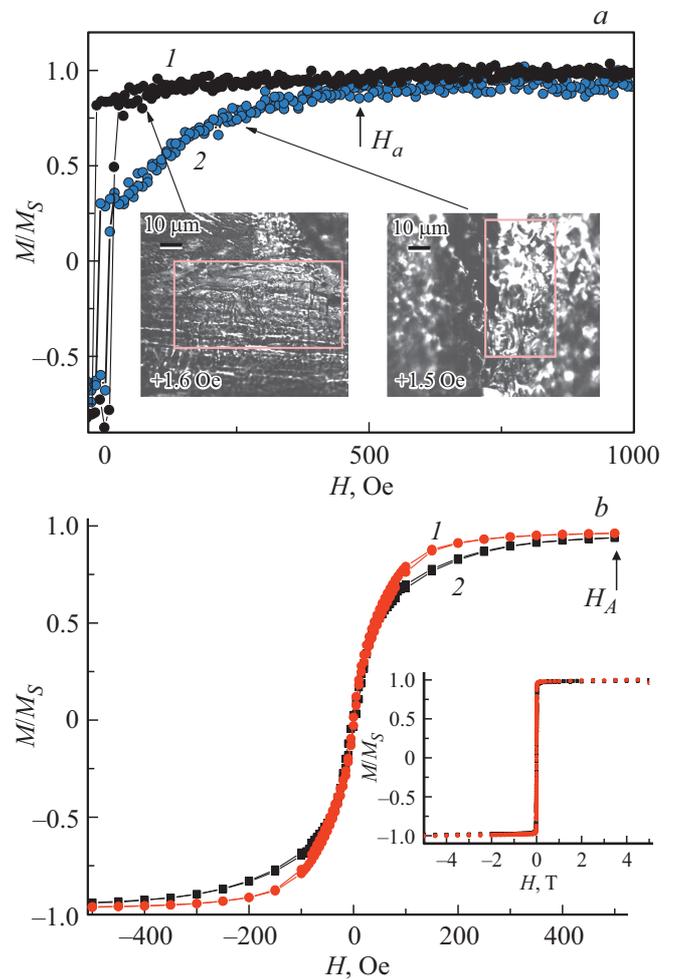
ее зерен оказались слишком малы, что повлекло за собой малую коэрцитивную силу  $\sim 40\text{--}50$  Ое, которая оказалась все же больше, чем в исходном микропроводе или в его необлученных участках.

Чтобы проанализировать локальное изменение магнитных свойств, мы провели измерения продольной намагниченности микропровода с помощью микрокопа Керра (рис. 10, a). На врезках к рис. 10, a показаны фрагменты поверхности микропровода, выделенные прямоугольниками на участках облученных и необлученных лазером. Запись петли гистерезиса намагниченности, нормированной на ее значение в сильном поле, показывает, что в облученном участке насыщение намагниченности достигается в поле  $H_A = 500$  Ое, большем, чем в необлученном участке того же образца (рис. 10, a).

Поскольку намагниченность насыщения микропровода  $M_S$  была одинакова до и после его облучения, можно считать, что вклад анизотропии формы в поле магнитной анизотропии  $H_A$  не изменился после облучения лазером. Следовательно, поле насыщения в облученных участках микропровода можно воспринимать, как результат появления магнито-кристаллической анизотропии величиной 500 Ое. Для родственного сплава этот результат хорошо

известен. В [19] для сплава DyFeV было установлено, что при размере зерен в нем 7.9 nm коэрцитивная сила составляет всего 400 Ое, тогда как при размере зерен  $l = 1.3\ \mu\text{m}$  она превышает 1.5 Т, что весьма сходно с результатами, полученными в нашей работе.

Мы также измеряли полевую зависимость интегрального магнитного момента целого провода в СКВИД магнетометре до и после его облучения (рис. 10, b). Хотя лишь треть участков микропровода была подвергнута облучению, более плавное насыщение намагниченности было обнаружено также и при сравнении полевых зависимостей  $M/M_S(H)$ , полученных в интегральных измерениях (рис. 10, b). Причем поле  $H_A = 500$  Ое, в котором пересекаются зависимости  $M/M_S(H)$ , полученные



**Рис. 10.** (a) Петли гистерезиса локальной намагниченности одного и того же микропровода в областях размером  $10 \times 20\ \mu\text{m}^2$  (показаны на врезках), не подвергавшимся облучению (1) и подвергнутых лазерному облучению (2); (b) петли гистерезиса намагниченности целого микропровода, нормированные на намагниченность насыщения до лазерного облучения (1), и после лазерного облучения (2). На врезке показаны эти же зависимости в увеличенном масштабе. Стрелкой отмечено значение поля анизотропии в облученном микропроводе.

до и после облучения одного и того же микропровода, оказалось близко к полю, определенному локальным измерением в рамках микроскопии Керра (рис. 10, *b*).

#### 4. Выводы

1. Получены аморфные микропровода DyPrFeCoB с небольшой долей (10–20%) нанокристаллических включений фазы 2-14-1. Коэрцитивная сила этих микропроводов 5–10 Oe близка к нулю. Отжиг микропроводов при 900°C в течение 30 min ведет к твердотельному превращению аморфного материала в кристаллические фазы 1-2 и 2-1 с выделением тепла, а также к плавлению фаз 1-3, 1-4-1, 2-14-1 с выделением тепла. В результате вакуумного длительного отжига структура микропровода становится поликристаллической со средним размером зерна 0.18  $\mu\text{m}$ , а петля магнитного гистерезиса уширяется до коэрцитивной силы 1.5 T, которая характеризует появление фазы 2-14-1 наряду с магнитомягкими фазами 1-2 и 2-1. Сосуществование мягкой и жесткой магнитных фаз приводит к ступенчатой форме петли гистерезиса.

2. Локальный отжиг одиночным импульсом ИК-лазером не эквивалентен вакуумному отжигу. Он приводит к превращению аморфного материала микропровода в нанокристаллическую структуру со средним размером зерна 20–30 nm в областях размером 20–30  $\mu\text{m}$ . Ферромагнитные фазы, полученные коротким лазерным отжигом из аморфного материала, имеют низкую коэрцитивную силу, близкую к нулю, но увеличенное поле кристаллической анизотропии 500 Oe. Несмотря на формирование фазы 2-14-1, размеры ее кристаллитов 10–20 nm оказываются слишком малы, чтобы формировать сколько-нибудь заметную коэрцитивную силу, однако увеличенное поле магнитной анизотропии является признаком формирования ферромагнитной фазы.

3. С помощью лазерного локального отжига получены магнито-модулированные периодические структуры, в которых нанокристаллические ферромагнитные участки чередуются с аморфным материалом. Перпендикулярная составляющая полей рассеяния участков, кристаллизованных под действием лазерного облучения, может быть использована для инженерии микромагнитов.

#### Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность Н.Н. Дремовой и И.И. Ходосу за помощь в получении SEM и TEM-изображений.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках тематической карты Института проблем химической физики АААА-А19-119092390079-8, при поддержке проекта РФФИ (грант 20-32-70025) и программы грантов Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (грант 2644.2020.2).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] H. Peng, F. Qin, M. Phan. *Ferromagnetic Microwire Composites From Sensors to Microwave Applications*. Springer, Cham, Switzerland (2016). 245 p.
- [2] M. Vazquez. *Magnetic Nano- and Microwires, Design, Synthesis, Properties and Applications*. 1st ed. Woodhead Publishing, UK, Cambridge, (2015). 962 p.
- [3] V. Zhukova, P. Corte-Leon, M. Ipatov, J.M. Blanco, L. Gonzalez-Legarreta, A. Zhukov. *Sensors* **19**, 4767 (2019).
- [4] S. Wang, Y. Liang, F. Ye, G. Geng, J. Lin. *J. Mater. Proc. Tech.* **249**, 325 (2017).
- [5] V. Zhukova, M. Ipatov, J.J. Val, A. Granovsky, A. Zhukov. *IEEE Trans. Magn.* **54**, 1 (2018).
- [6] I. Vlaminck, C. Dekker. *Ann. Rev. Biophys.* **41**, 453 (2012).
- [7] J. Jaćimović, F. Binda, L.G. Herrmann, F. Greuter, J. Genta, M. Calvo, T. Tomeš, R.A. Simon. *Adv. Eng. Mater.* **19**, 1700098 (2017).
- [8] M.A. Alubaidy, K. Venkatakrishnan, B. Tan. *Nano. Res. Lett* **6**, 375 (2011).
- [9] R.B. Morgunov, O.V. Koplak, V.P. Piskorskii, D.V. Korolev, R.A. Valeev, A.D. Talantsev. *J. Magn. Magn. Mater* **497**, 166004 (2020).
- [10] R.B. Morgunov, O.V. Koplak. *Mater. Sci. Eng. B* **263**, 114845 (2021).
- [11] R.B. Morgunov, O.V. Koplak. *Mater.Lett.* **273**, 127954 (2020).
- [12] V. Popov, A. Koptuyug, I. Radulov, F. Maccaric, G. Muller. *Proc. Manufactur.* **21**, 100 (2018).
- [13] A. Walther, C. Marcoux, B. Desloges, R. Grechishkin, D. Givord, N. Dempsey. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 590 (2008).
- [14] J.J. Croat, A.R. Chraplyvy, J.F. Herbst. *Appl. Phys. Lett.* **37**, 962 (1980).
- [15] R. Molian, P. Molian. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 241 (2009).
- [16] B. Guo. *Chin. Mater. Conf., Proc. Eng.* **27**, 671 (2011).
- [17] K. Chu, Z.Q. Jin, V.M. Chakka, J.P. Li. *J. Phys. D* **38**, 4009 (2005).
- [18] T. Harada, M. Fujita, T. Kuji. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **12**, 383 (1997).
- [19] M. Yue, R.M. Liu, W.Q. Liu, D.T. Zhang, J.X. Zhang, Z.H. Guo, W. Li. *IEEE Trans. Nanotech.* **11**, 651 (2012).
- [20] V.I. Nikitenko, V.S. Gornakov, L.M. Dedukh, A.F. Khapikov, L.H. Bennett, h.D. McMichael, L.J. Swartzendruber, A.J. Shapiro, M.J. Donahue. *J. Appl. Phys.* **79**, 6073 (1996).
- [21] H. Kronmüller, B. Gröger. *J. de Phys.* **42**, 1285 (1981).
- [22] M.-A. Van Ende, I.-H. Jung, Y.-H. Kim, T.-S. Kim. *Green. Chem.* **17**, 2246 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская