

Магнитный импеданс пленочных наноструктур для оценки полей рассеяния микрочастиц магнитных композитов

© Г.Ю. Мельников, В.Н. Лепаловский, Г.В. Курляндская

Уральский федеральный университет,
20002 Екатеринбург, Россия
e-mail: grisha2207@list.ru

Поступило в Редакцию 17 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 21 октября 2021 г.

Принято к публикации 22 октября 2021 г.

Магнитные свойства и особенности продольного гигантского магнитоимпедансного эффекта пленочного элемента $[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}/\text{Cu}]_5/\text{Cu}/[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}/\text{Cu}]_5$ исследованы как в присутствии полей рассеяния микрочастиц оксида железа в составе композита, так и без них. Модельный композит на основе эпоксидной смолы представлял собой плоский цилиндр с 30% массовым содержанием микрочастиц. Конфигурация эксперимента соответствовала задачам детектирования положения тромба в кровеносном сосуде. Магнитные свойства образцов композита исследованы с помощью вибрационного магнитометра. Поля рассеяния модельного композита детектировались при изменении его положения относительно прямоугольного чувствительного элемента. Композит либо не намагничивался, либо предварительно намагничивался до состояния остаточной намагниченности. Установлены зависимости изменения величины магнитоимпедансного эффекта в зависимости от его положения по отношению к пленочному элементу.

Ключевые слова: гигантский магнитоимпедансный эффект, многослойные пленочные структуры, композиционные материалы, биодетектирование.

DOI: 10.21883/JTF.2022.02.52024.259-21

Введение

Гигантский магнитный импеданс (ГМИ) — это явление изменения импеданса ферромагнитного проводника под действием внешнего магнитного поля при протекании по нему тока высокой частоты. Данный эффект характеризуется высокой чувствительностью по отношению к внешнему магнитному полю. В многослойных пленочных структурах были получены чувствительности до 300%/Oe [1,2]. Кроме того, технологии их получения совместимы с методами производства компонент полупроводниковой электроники [3]. Пермаллой FeNi удовлетворяет обязательным условиям для наблюдения значительного магнитоимпедансного эффекта: высокой магнитной проницаемостью, низкой коэрцитивной силой и возможностью создания одноосной магнитной анизотропии [2–4]. ГМИ обусловлен изменением глубины скин-слоя ферромагнитного проводника при приложении постоянного внешнего магнитного поля вследствие изменения эффективной магнитной проницаемости. Поэтому чем толще магнитная пленка, тем при меньших частотах проявляется высокий ГМИ эффект [5]. Однако при толщинах порядка 100 nm он переходит в „закритическое“ состояние, характеризующееся вращающейся анизотропией [6,7]. При переходе в „закритическое“ состояние ухудшаются магнитомягкие свойства пермаллоя (растет коэрцитивная сила, снижается динамическая магнитная проницаемость и величина эффекта ГМИ). Данная проблема решается наноструктурированием — разделением магнитных слоев пермаллоя прослойками

неферромагнитного или даже магнитного проводящего материала другого типа, таким образом формируется многослойная структура [8–10].

Одной из задач, решаемых с использованием датчиков малых магнитных полей на основе ГМИ эффекта, является детектирование магнитных полей рассеяния, содержащих информацию об исследуемом объекте, например, положения тромбов (патологических образований в виде сгустков крови) в кровеносных сосудах. Процедура лечения тромбов на сегодняшний день представляет собой сложную терапевтическую задачу, связанную с использованием высоких доз тромболитиков, вызывающих побочные эффекты. Одним из решений проблемы может быть использование магнитных наночастиц (МНЧ) для адресной доставки тромболитиков прямо в область терапевтического воздействия — в зону тромба. Магнитные наночастицы, несущие на своей поверхности активный агент, вводятся внутривенно и направляются в зону тромба при использовании градиентного магнитного поля. В диагностических и терапевтических целях необходимо знать их концентрацию вблизи тромба, что можно сделать путем оценки величины и геометрии полей рассеяния МНЧ [11,12]. Использование ГМИ детектора на данном этапе предполагает знание зависимости импеданса чувствительного элемента от магнитных полей рассеяния с учетом их характеристик (направления, неоднородности, напряженности и т.д.). На первоначальном этапе исследований наполненные композиты эпоксидной смолы, содержащие магнитные частицы, являются хорошими модельными материалами,

магнитные свойства которых достаточно близки к свойствам реальных объектов.

В настоящей работе были исследованы магнитные свойства наполненных композитов и прямоугольного пленочного ГМИ элемента $[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}/\text{Cu}]_5/\text{Cu}/[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}/\text{Cu}]_5$, а также получены зависимости величины ГМИ эффекта от особенностей магнитных полей рассеяния композита из эпоксидной смолы в форме плоского цилиндра с 30% массовым содержанием микрочастиц оксида железа в модельной геометрии, имитирующей геометрию тромба в кровеносном сосуде.

1. Методики измерений и образцы

Многослойные пленочные структуры были получены методом ионно-плазменного распыления сплавной мишени состава $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$ на подложки из стекла. Напыления проводили через металлические маски в магнитном поле 100 Ое для формирования одноосной магнитной анизотропии. ГМИ элементы имели размеры $10.0 \pm 0.5 \text{ mm}$ и структуру $[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}(100 \text{ nm})/\text{Cu}(3 \text{ nm})]_5/\text{Cu}(500 \text{ nm})/[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}(100 \text{ nm})/\text{Cu}(3 \text{ nm})]_5$; внешнее поле прикладывалось вдоль короткой стороны элемента в его плоскости. Предварительный вакуум составлял $3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$, а рабочее давление аргона — $3.8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Состав железоникелевых слоев был уточнен с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа.

Моделью тромба в кровеносном сосуде являлся цилиндр из эпоксидной смолы, помещенный в полимерную трубку диаметром 5.1 mm, в середине которого находился композит из эпоксидной смолы с 30% массовым содержанием коммерческих микрочастиц оксида железа FeO_x (фазы Fe_3O_4 — 94% весовых; Fe_2O_3 — 1% весовых и $\text{FeO}(\text{OH})$ — 5% весовых) компании Alfa Aesar (Ward Hill, MA, USA). Композит имел форму плоского цилиндра диаметром 5.0 mm, длиной 4.0 mm и массой 0.1 g. Контрольный образец (Контроль) представлял собой цилиндр из эпоксидной смолы без магнитных частиц. Средний размер микрочастиц оксида железа определяли с использованием данных сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-7000 F, Япония).

В качестве полимерной матрицы для изготовления магнитных композитов была использована эпоксидифенилолпропановая смола KDA (Chimex Ltd., Санкт-Петербург, Россия). Сначала смолу смешивали с отвердителем — триэтилтетраамин (Epiral, Москва, Россия) в соотношении 6 : 1 по весу. После этого навески порошкообразных образцов смешивали с жидкой композицией эпоксидной смолы при температуре 25°C в течение 10 min для получения однородной смеси. Затем смесь помещали в цилиндрическую форму из полиэтилена для отверждения в течение 2 h при 70°C . Исследования магнитных свойств композита выполнены с помощью вибрационного магнетометра 7407 VSM (Lake Shore

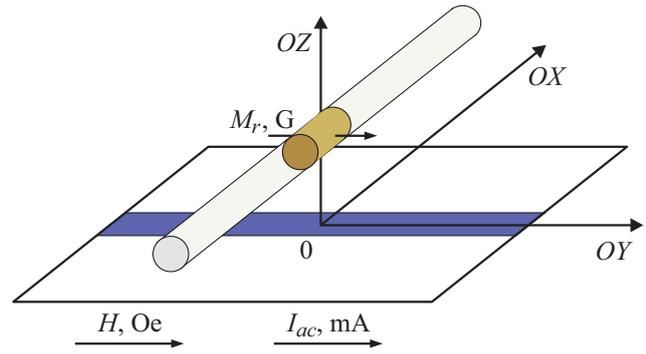


Рис. 1. Схема модельного эксперимента по детектированию полей рассеяния магнитного композита, имитирующего тромб в кровеносном сосуде.

Cryotronics, США) при комнатной температуре. Магнитные свойства пленочного элемента исследованы с помощью магнитооптического Керр-микроскопа (Evico magnetics GmbH, Германия).

Измерения высокочастотного импеданса проводились с помощью анализатора импеданса Agilent HP E 4991 A при комнатной температуре во внешнем магнитном поле, создаваемом катушками Гельмгольца. Поле прикладывалось вдоль длинной стороны ГМИ элементов в направлении протекания переменного тока (продольная конфигурация ГМИ) в диапазоне полей $H = -150-150 \text{ Oe}$, шаг 0.33 Ое в диапазоне частот тока возбуждения $I_{ac}(f)$, $f = 1-400 \text{ MHz}$.

ГМИ-эффект пленочных структур исследовался в модельных экспериментах, имитирующих наличие тромба в кровеносном сосуде. Импеданс измерялся при разных положениях магнитного композита относительно пленочного элемента. Композит в образце располагался на расстоянии (1.1–0.2) mm от поверхности элемента и передвигался перпендикулярно длинной стороне ГМИ элемента. Положение центра композита от центра пленочного элемента отчитывалось по оси OX, шаг составлял 1 mm. Эксперимент проводился в двух вариантах: без подмагничивания магнитного композита и с подмагничиванием до состояния остаточной намагниченности $M_r = 2.5 \text{ G}$ (рис. 1). Направление намагниченности совпадало с направлением прикладываемого поля. Для описания результатов ГМИ исследований использовали полевую зависимость магнитоимпедансного соотношения (МИ): $\Delta Z/Z(H) = 100\% \cdot (Z(H) - Z(H_{\text{max}}))/Z(H_{\text{max}})$, где $H_{\text{max}} = 100 \text{ Oe}$ — поле, в котором происходит магнитное насыщение пленочного образца при приложении внешнего магнитного поля вдоль его длинной стороны. Итах отличается от максимального внешнего поля, использованного в эксперименте.

ГМИ отклик элемента в присутствии полей рассеяния магнитного композита выражался как: $\Delta(\Delta Z/Z) = \Delta Z/Z_{\text{control}} - \Delta Z/Z_{\text{position}}$, где $\Delta Z/Z_{\text{control}}$ — МИ соотношение, измеренное с контрольным образцом; $\Delta - Z/Z_{\text{position}}$ — МИ соотношение, измеренное с

композитом в определенном положении. Описание частотной зависимости ГМИ проводилось с помощью максимального значения МИ соотношения $\Delta Z/Z_{\max}$ при определенной частоте. Случайная погрешность была вычислена по трем измерениям, коэффициент Стьюдента 2.4, доверительная вероятность 0.95. Относительная систематическая погрешность не превышала 1%.

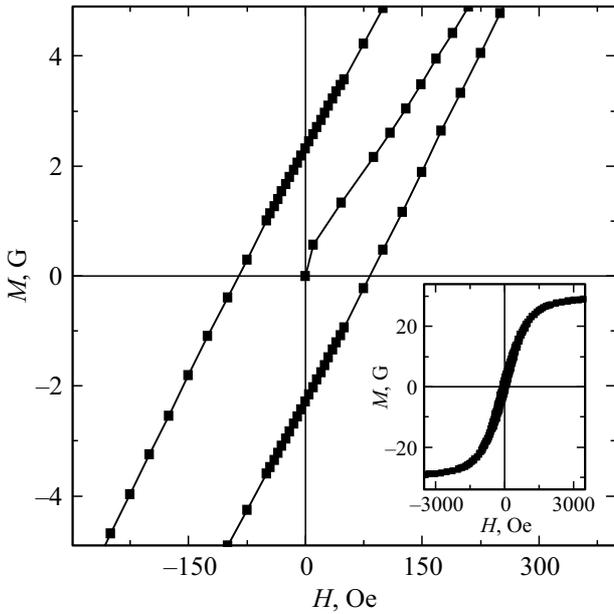


Рис. 2. Петля магнитного гистерезиса магнитного композита вместе с начальной кривой намагничивания.

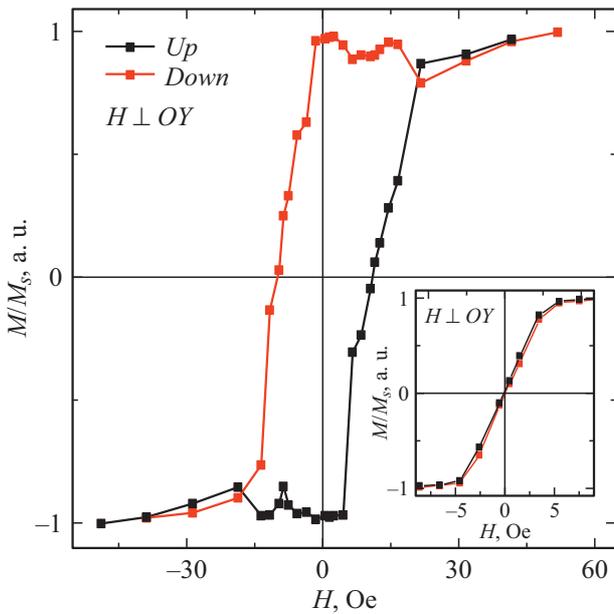


Рис. 3. Петля магнитного гистерезиса, измеренная с помощью Керр-микроскопа в магнитном поле, перпендикулярном длинной стороне ГМИ элемента. На вставке: петля магнитного гистерезиса, измеренная в поле, параллельном длинной стороне ГМИ элемента.

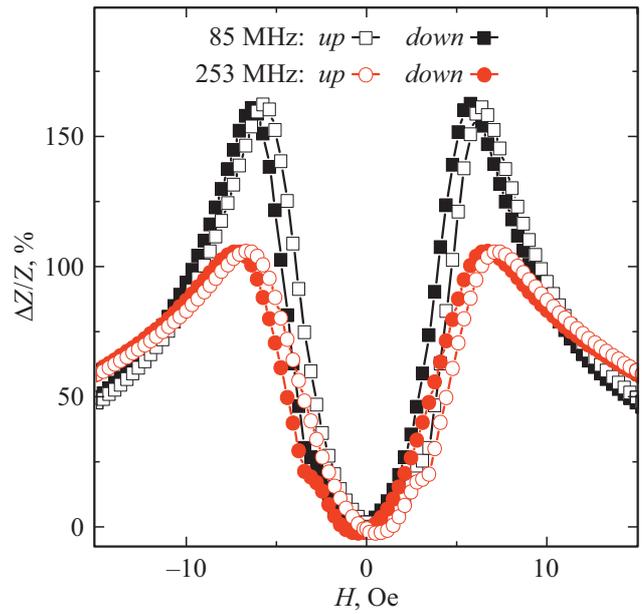


Рис. 4. Полевая зависимость МИ соотношения при частотах 85 и 253 МГц, нисходящая (down) (от 150 до -150 Ое) и восходящая (up) (от -150 до 150 Ое) ветвь.

2. Результаты и их обсуждение

Магнитный композит эпоксидной смолы с 30% содержанием магнитных частиц имеет намагниченность насыщения $M_s = 29 \text{ G}$, коэрцитивную силу $H_c = 85 \text{ Oe}$, остаточная намагниченность $M_r = 2.5 \text{ G}$. По кривой намагничивания видно, что в поле максимальной чувствительности ГМИ элемента 4.1 Oe композит имеет намагниченность порядка 0.3 G . Измерения ГМИ эффекта проводятся в диапазоне $H = -150 - 150 \text{ Oe}$, однако считается, что в данном поле в магнитном композите происходят обратимые процессы перемагничивания. Следовательно, данное значение намагниченности можно взять как оценочное для эксперимента по исследованию ГМИ эффекта пленочного элемента в присутствии полей рассеяния композита, без его предварительного намагничивания до насыщения (рис. 2).

Петли магнитного гистерезиса, полученные на Керр-микроскопе, указывают на наличие наведенной магнитной анизотропии пленочного элемента перпендикулярно его длинной стороне. Вдоль длинной стороны перемагничивание происходит за счет вращения векторов намагниченности (рис. 3, вставка), поле анизотропии $H_a = 5 \text{ Oe}$. Перемагничивание перпендикулярно длинной стороне характеризуется прямоугольной петлей гистерезиса с коэрцитивной силой $H_c = 10 \text{ Oe}$ (рис. 3).

Максимальное значение ГМИ соотношения пленочного элемента соответствует частоте тока 85 МГц (рис. 4). Этой же частоте тока соответствует максимальная чувствительность ГМИ соотношения к внешнему магнитному полю $41\%/Oe$ в поле 4.1 Oe . Чувствительность МИ соотношения зависит от величины поля, но существует

линейный участок, называемый рабочим интервалом ($H = 3.8\text{--}4.8\text{ Oe}$, $f = 85\text{ MHz}$) (рис. 4), где она постоянна и максимальна.

На полевой зависимости приведены ГМИ кривые, измеренные в нисходящем и восходящем внешних магнитных полях: от 150 Oe до -150 Oe (down), от -150 Oe до 150 Oe (up). При всех исследуемых частотах для данного пленочного элемента кривые (up и down) не совпадают. Подобное явление наблюдалось ранее, и было объяснено, например, высокой чувствительностью пленочной структуры к поперечному магнитному полю вблизи спин-переориентационных фазовых переходов [13].

Далее для простоты будем анализировать только нисходящие ветви от 150 Oe до -150 Oe (down), так как восходящие им симметричны. На графиках (рис. 5, 6) цифры определяют положение центра магнитного композита относительно центра ГМИ элемента по оси OX . В экспериментах без предварительного подмагничивания, вблизи поля максимальной чувствительности $H = 4.1\text{ Oe}$, композит имеет намагниченность $M = 0.3\text{ G}$. При сближении композита с ГМИ элементом наблюдается уменьшение максимального значения магнитоимпедансного соотношения примерно на 2.5% относительно контроля (рис. 5, вставка).

Предварительное намагничивание композита до остаточной намагниченности $M = 2.5\text{ G}$ приводит к тому, что при сближении композита с ГМИ элементом наблюдается смещение кривых ГМИ соотношения в область больших полей, а также уменьшение максимального значения ГМИ соотношения (рис. 6). Смещение кривых обусловлено влиянием дополнительной компоненты

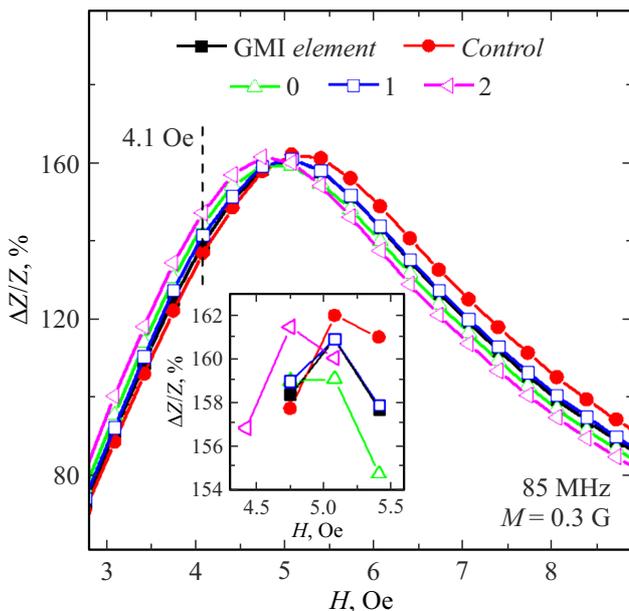


Рис. 5. Полевая зависимость МИ соотношения при частоте 85 MHz при разных положениях магнитного композита с намагниченностью $M = 0.3\text{ G}$. Цифры указывают положение композита относительно элемента в миллиметрах. На вставке увеличен масштаб.

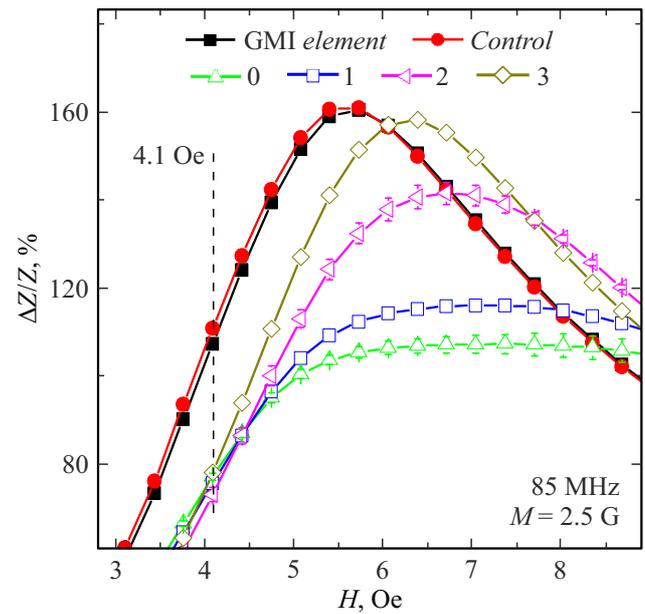


Рис. 6. Полевая зависимость МИ соотношения при частоте 85 MHz при разных положениях магнитного композита с намагниченностью $M = 2.5\text{ G}$. Цифры указывают положение композита относительно элемента в миллиметрах. МИ соотношение только ГМИ элемента — (GMI-element); ГМИ элемента с контролем — (Control).

полей рассеяния вдоль длинной стороны ГМИ элемента (вдоль OY), тогда как поперечная компонента поля (вдоль OX) может быть причиной уменьшения максимального значения МИ соотношения [9]. Отсюда следует, что намагниченность композита и связанные с ней поля рассеяния не ориентированы строго вдоль оси OY , а имеют компоненты вдоль оси OX . Это может быть следствием наличия эффективной оси магнитной анизотропии у магнитного композита.

Стоит отметить, что одной из причин изменения максимального значения ГМИ соотношения может быть изменение диэлектрической проницаемости основы композита. Например, это хорошо видно в аналогичных экспериментах с феррогелями с высокой диэлектрической проницаемостью, где наблюдается сильный рост максимального значения ГМИ соотношения в гелях без наполнителя [9]. В данной работе, как и следовало ожидать, диэлектрическая проницаемость эпоксидной смолы ввиду ее малости практически не влияет на ГМИ эффект: кривые ГМИ соотношения, измеренные для ГМИ элемента с контролем (Control) и без (GMI element), совпадают (рис. 6).

В эксперименте при намагниченности магнитного композита $M = 2.5\text{ G}$ детектирование его положения хорошо осуществляется по такому параметру, как максимальное ГМИ соотношение (рис. 7). Максимальный ГМИ отклик наблюдается при расположении центра цилиндра над ГМИ элементом. В случае $M = 0.3\text{ G}$ ГМИ отклик намного слабее, однако прослеживается

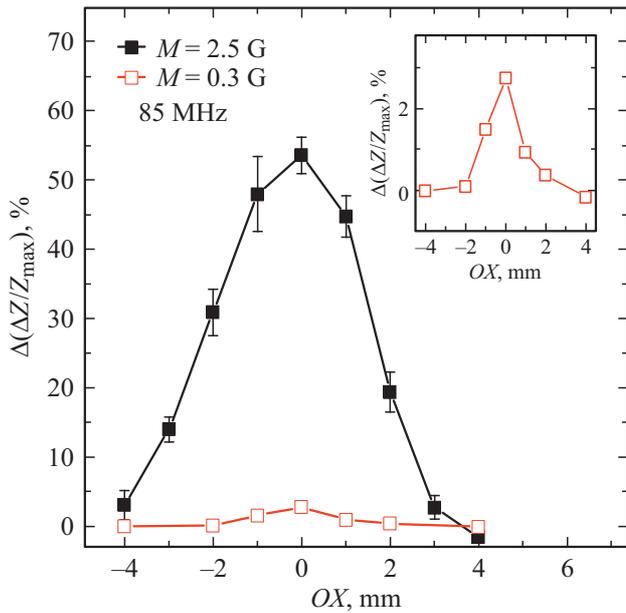


Рис. 7. ГМИ отклик в зависимости от положения магнитного композита по максимальному значению МИ соотношения при частоте 85 МГц. На вставке увеличен масштаб.

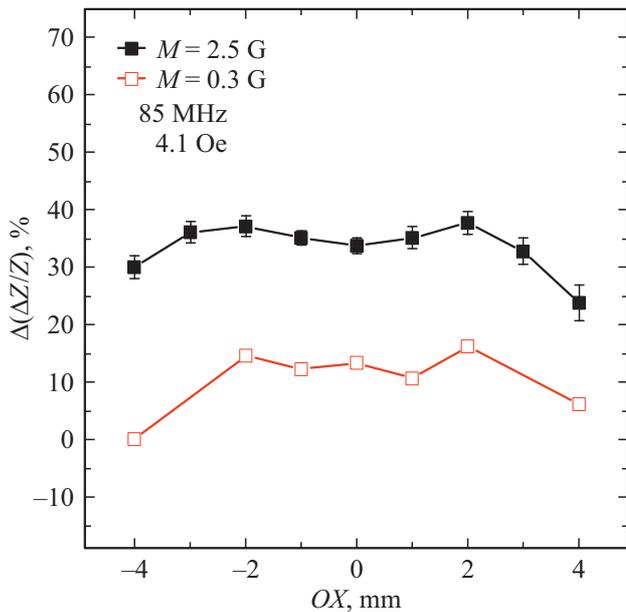


Рис. 8. ГМИ отклик в зависимости от положения магнитного композита в поле максимальной чувствительности 4.1 Ое при частоте 85 МГц.

та же тенденция (рис. 7, вставка). Некоторым симметричным положениям магнитного цилиндра (например, -2 и 2 mm) соответствуют разные значения ГМИ соотношения. Это может объясняться некоторой неоднородностью композита. Для положений -4 и 4 mm, когда композит находится целиком вне пленочного элемента, ГМИ отклик почти нулевой.

Если рассматривать отклик в магнитном поле максимальной чувствительности (4.1 Ое, штриховые линии на рис. 5 и 6) при $M = 2.5$ G, то можно заметить, что крайним положениям (-4 и 4 mm) соответствует ГМИ отклик порядка 30%, что говорит о том, что в данном случае пленочный элемент чувствителен к магнитным полям рассеяния на таком расстоянии. Однако при дальнейшем сближении отклик слабо изменяется, центру цилиндра соответствует локальный минимум (рис. 8). Причиной подобного поведения может быть то, что поля рассеяния смещают рабочую точку из поля 4.1 Ое в область, где наблюдается меньшая чувствительность. Вторая причина — это уменьшение максимальной величины ГМИ соотношения, что приводит к снижению чувствительности. Хотя при $M = 0.3$ G наблюдается близкая тенденция, ГМИ отклик в зависимости от положения меняется гораздо слабее и погрешность измерения оказывается гораздо выше из-за сложности детектирования очень слабых сигналов.

Рассмотренная конфигурация является простой моделью определения местоположения тромба в кровеносном сосуде, она дает хорошее представление о влиянии полей рассеяния на величину ГМИ эффекта в данном случае и подтверждает перспективность работ в данном направлении.

Заключение

В работе были исследованы магнитные свойства и особенности продольного гигантского магнитоимпедансного эффекта пленочного элемента $[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}/\text{Cu}]_5/\text{Cu}/[\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}/\text{Cu}]_5$ как в присутствии полей рассеяния микрочастиц оксида железа в составе композита, так и без них в модельной конфигурации эксперимента по детектированию тромба в кровеносном сосуде. Магнитный композит представлял собой эпоксидную смолу с 30% массовым содержанием магнитных частиц.

Увеличение магнитных полей рассеяния при сближении композита с ГМИ элементом приводит к сдвигу кривых ГМИ соотношения в область больших полей и к уменьшению максимального значения ГМИ соотношения. Предположительно за сдвиг отвечает компонента магнитного поля вдоль длинной стороны ГМИ элемента, а за уменьшение максимального значения ГМИ соотношения — поперечная компонента. Изменение величины максимального ГМИ соотношения позволяло детектировать положение магнитного цилиндра: максимальный отклик соответствовал центру композита над ГМИ элементом. В поле максимальной чувствительности ГМИ элемента детектирование было менее эффективно. Возможными причинами являются:

- 1) продольная компонента полей рассеяния смещает рабочую точку в область с меньшей чувствительностью;

2) поперечная компонента полей рассеяния уменьшает чувствительность за счет уменьшения максимального значения ГМИ соотношения.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.A. Correa, F. Bohn, C. Chesman, R.B. da Silva, A.D.C. Viegas, R.L. Sommer. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **43**, 295004 (2010). DOI:10.1088/0022-3727/43/29/295004
- [2] A. García-Arribas, E. Fernández, A.V. Svalov, G.V. Kurlyandskaya, J.M. Barandiaran. *J. Magn. Magn. Mater.*, **400**, 321 (2016). DOI:10.1016/j.jmmm.2015.07.107
- [3] P. Ripka, K. Zaveta. *Magnetic Sensors: Principles and Applications*. In Handbook of Magnetic Materials (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2009), DOI:10.1016/S1567-2719(09)01803-4
- [4] L.V. Panina, K. Mohri. *Sensors and Actuators A: Physical*, **81** (1–3), 71 (2000). DOI: 10.1016/S0924-4247(99)00089-8
- [5] А.С. Антонов, С.Н. Гадецкий, А.Б. Грановский, А.Л. Дьячков, В.П. Парамонов, Н.С. Перов, А.Ф. Прокошин, Н.А. Усов, А.Н. Лагарьков. *ФММ*, **83**, 60 (1997).
- [6] С. Тикадзуми. *Магнитные характеристики и практическое применение* (Мир, М., 1987)
- [7] P.R. Kern, O.E. da Silva, J.V. de Siqueira, R.D. Della Pace, J.N. Rigue, M. Carara. *J. Magn. Magn. Mater.*, **419**, 456 (2016). DOI:10.1016/j.jmmm.2016.06.061
- [8] M.S. Marques, T.J.A. Mori, L.F. Schelp, C. Chesman, F. Bohn, M.A. Corrã. *Thin Solid Films*, **520** (6), 2173 (2012). DOI:10.1016/j.tsf.2011.10.028
- [9] F.A. Blyakhman, E.B. Makarova, F.A. Fadeyev, D.V. Lugovets, A.P. Safronov, P.A. Shabardov, T.F. Shklyar, G.Yu. Melnikov, I. Orue, G.V. Kurlyandskaya. *Sensors*, **18**, 872 (2018). DOI: 10.3390/s18030872
- [10] N.A. Buznikov, A.S. Antonov. *J. Superconduc. Novel Magnetism*, **30** (9), 2569 (2017). DOI:10.1007/s10948-017-4069-6
- [11] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson. *J. Physics D: Appl. Phys.*, **36**, R167 (2003). DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201
- [12] A.Y. Prilepskii, A.F. Fakhardo, A.S. Drozdov, V.V. Vinogradov, I.P. Dudanov, A.A. Shtil, P.P. Bel'tyukov, A.M. Shibeko, E.M. Koltsova, D.Y. Nechipurenko, V.V. Vinogradov. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 36764 (2018). DOI 10.1021/acsami.8b02441
- [13] Г.В. Курляндская, Н.Г. Бебенин, В.О. Васьковский. *ФММ*, **111**, 136 (2011). [G.V. Kurlyandskaya, N.G. Bebenin, V.O. Vas'kovsky. *Phys. Metal. Metallogr.*, **111**, 133 (2011). DOI: 10.1134/S0031918X11010200]