

Nghiên cứu chế tạo dây các vi cấu trúc từ NdFeB bằng phương pháp in phun

Lê Việt Cường*

Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano, Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội

*Email: cuonglv@vnu.edu.vn

Nhận bài: 30/8/2022; Hoàn thiện: 05/11/2022; Chấp nhận đăng: 28/11/2022; Xuất bản: 23/12/2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2022.309-314>

TÓM TẮT

Trong báo cáo này, các vi cấu trúc từ có dạng ô vuông với diện tích bề mặt $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, chiều dày $40 \mu\text{m}$, sắp xếp tuần hoàn đã được chế tạo bằng phương pháp in phun. Dung dịch in chứa các hạt từ cứng NdFeB có độ từ dư (M_R) $\sim 47 \text{ emu/g}$ và lực kháng từ (H_C) $\sim 2,0 \text{ kG}$. Mặc dù các kết quả nghiên cứu cho thấy các vi cấu trúc từ sau khi từ hóa trong từ trường ngoài $\sim 20 \text{ kG}$ chỉ có $M_R \sim 0,16 \text{ emu/g}$ và $H_C \sim 820 \text{ G}$, do hàm lượng hạt NdFeB trong dung dịch in thấp, các vi cấu trúc này vẫn có khả năng hút các hạt từ Fe_3O_4 về phía chúng. Các kết quả phân tích về từ trường thành phần B_z , sự biến thiên của B_z theo phương vuông góc với bề mặt vi cấu trúc từ (dB_z/dz), và sự biến thiên của B_z theo phương song song với bề mặt vi cấu trúc từ (dB_z/dy) cho thấy khả năng ứng dụng dây các vi cấu trúc từ này để phân tách cách đối tượng từ tính dựa vào trọng lượng.

Từ khóa: Vật liệu từ; Vi cấu trúc từ; In phun.

1. MỞ ĐẦU

Sự ra đời của hợp kim NdFeB cùng với các đặc tính từ cứng vượt trội của nó đã góp phần thúc đẩy sự phát triển mạnh mẽ của các loại động cơ công nghiệp, các thiết bị điện, các loại cảm biến,... [1]. Trong hầu hết các ứng dụng, nam châm NdFeB được sử dụng có dạng khối. Điều khiển, bắt giữ, phân tách các đối tượng từ tính kích thước micro và nano (kể cả các đối tượng có tính chất nghịch từ) là một trong các ứng dụng mới của các nam châm nói chung và nam châm NdFeB nói riêng, đã và đang thu hút được nhiều sự quan tâm, chú ý của các nhóm nghiên cứu trong những năm gần đây [2]. Để làm được việc này, các nam châm NdFeB được yêu cầu phải ở dạng màng mỏng và có kích thước bề mặt nhỏ cỡ vài chục cho tới vài trăm micro-mét để tạo ra từ trường có độ biến thiên lớn xung quanh bề mặt các nam châm. Cho đến nay, các nam châm loại này thường được chế tạo bằng phương pháp phun xạ trên các đế đã được tạo hình [3, 4], phương pháp đảo từ cục bộ bằng nhiệt [5, 6], phương pháp tự sắp xếp phân tử [7], phương pháp in từ [8],... Các nam châm nhỏ này đã được sử dụng để bắt giữ, điều khiển thành công các hạt từ và các tế bào sống. Tuy nhiên, các phương pháp chế tạo này khá phức tạp, trải qua nhiều bước, quá trình chế tạo lâu.

Gần đây, công nghệ in nói chung và công nghệ in phun chính xác nói riêng đã phát triển mạnh, được ứng dụng trong chế tạo nhanh các loại nam châm với hình dạng và kích thước khác nhau [9-11]. Cách chế tạo này không cần sử dụng mặt nạ, không cần các khuôn, và có thể dễ dàng in vật liệu trực tiếp lên đế với các hình dạng phức tạp. Trong báo cáo này, chúng tôi miêu tả về việc chế tạo các dây nam châm NdFeB dạng màng mỏng và có kích thước bề mặt cỡ μm^2 (sau đây gọi là các vi cấu trúc từ) bằng phương pháp in phun. Đầu tiên chúng tôi trình bày chi tiết về các bước chế tạo và kết quả mô tả chi tiết đặc điểm của các vi cấu trúc từ. Sau đó, chúng tôi giới thiệu kết quả thử nghiệm của việc sử dụng các vi cấu trúc từ để bắt giữ các hạt từ tính.

2. THỰC NGHIỆM

Để chế tạo các vi cấu trúc từ, thiết bị in phun Dimatix DMP 2831 của hãng Fujifilm đã được sử dụng. Đây là thiết bị in sử dụng công nghệ áp điện để hình thành và giải phóng giọt mực in. Có nhiều thông số liên quan tới quá trình in để chất lượng hình in tốt như khoảng cách giữa kim

phun và đế, nhiệt độ hộp mực, nhiệt độ đế in, tốc độ hình thành và giải phóng giọt mực, dung dịch in,... trong đó các yếu tố liên quan tới dung dịch in là quan trọng nhất. Một số yêu cầu thông thường của dung dịch in để đạt kết quả in tốt là độ nhớt nằm trong khoảng $10 \div 30$ mPa.s, khối lượng riêng lớn hơn 1 g/ml, sức căng bề mặt trong khoảng $28 \times 10^{-3} \div 42 \times 10^{-3}$ N/m,...

Quy trình chế tạo và khảo sát các tính chất của các vi cấu trúc từ gồm các bước như sau:

+ Bước 1: chế tạo dung dịch in chứa các hạt NdFeB bằng cách trộn các hạt NdFeB thương mại của hãng Magnequench (Singapore) với dung dịch nền bằng phương pháp dung siêu âm theo tỉ lệ khối lượng m_{NdFeB}/m_{dd} là $3/4$ (sau đây gọi là dung dịch từ). Trước khi trộn, các hạt NdFeB được nghiền trong 4 giờ trong môi trường khí trơ để thu được các hạt NdFeB có kích thước nhỏ hơn và hình dạng đồng đều hơn mà không làm ô xy hóa, biến đổi tính chất từ của chúng. Dung dịch nền là dung dịch in chuẩn MFL-003 DMP của hãng Fujifilm. Đây là dung dịch màu đen chứa các hạt nano Cu có phân bố kích thước hạt trong khoảng $2,5$ nm tới 10 nm, khối lượng riêng là $1,4$ g/ml, độ nhớt là $25,6 \pm 0,4$ mPa.s, độ pH là $9,2$ và không có tính chất từ.

+ Bước 2: khảo sát các tính chất cơ bản của dung dịch từ như phân bố kích thước hạt bằng thiết bị LB-550 của hãng Horiba, độ nhớt bằng thiết bị Viscometer SV-10 của hãng A&D. Các thông số đo được, sau đó, được so sánh với các thông số được yêu cầu đối với dung dịch in của hãng sản xuất thiết bị in để kiểm tra tính phù hợp của dung dịch từ.

+ Bước 3: một tổ hợp gồm 4×4 các vi cấu trúc từ được in tại nhiệt độ phòng trên các giấy in thương mại chuẩn dành cho máy in phun. Các vi cấu trúc từ có thiết kế hình vuông với kích thước bề mặt là $500 \times 500 \mu m^2$ và khoảng cách giữa chúng là $500 \mu m$.

+ Bước 4: các tính chất về hình thái học bề mặt, chiều dày, tính chất từ của các vi cấu trúc từ được khảo sát bằng kính hiển vi quang học Carl Zeiss, kính hiển vi lực nguyên tử NT-MDT (Nga), hệ từ kế mẫu rung VSM 7400 (Lake Shore, Mỹ).

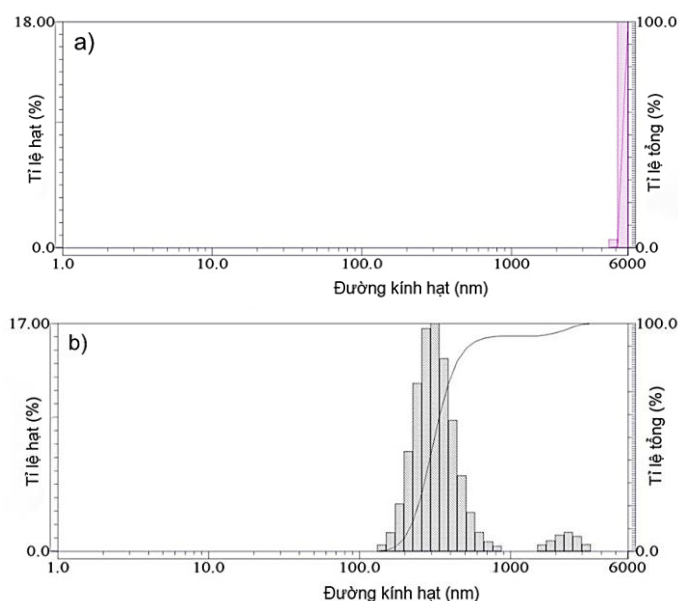
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các tính chất cơ bản của các hạt NdFeB và dung dịch từ được trình bày trong hình 1 và 2. Cụ thể, hình 1a và 2a cho thấy kích thước ban đầu của các hạt NdFeB trung bình khoảng $7 \mu m$, độ từ dư (M_R) ~ 41 emu/g và lực kháng từ (H_C) $\sim 1,8$ kG. Sau khi nghiền, các hạt NdFeB có kích thước giảm mạnh so với các hạt NdFeB ban đầu, từ kích thước trung bình $7 \mu m$ xuống còn khoảng $0,1 \div 1 \mu m$ (hình 1b). Trong khi đó, tính chất từ cứng của các hạt NdFeB sau khi nghiền thay đổi không đáng kể so với các hạt NdFeB ban đầu (hình 2a), cụ thể, M_R và H_C của các hạt NdFeB sau nghiền lần lượt là ~ 47 emu/g và $\sim 2,0$ kG.

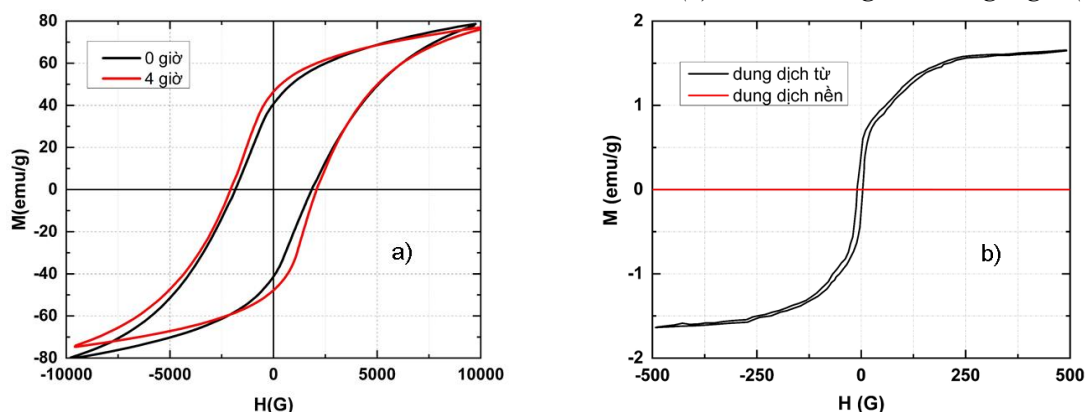
Dung dịch từ chế tạo được có độ nhớt và độ pH tăng lên không đáng kể so với dung dịch nền, cụ thể là $26,6$ mPa.s và $9,8$. Trong khi đó, M_R và H_C của dung dịch từ giảm mạnh so với tính chất từ của các hạt NdFeB, dung dịch từ có tính chất từ mềm. Điều này được thể hiện thông qua hình dạng đường cong từ trễ có độ trễ hẹp và đạt trạng thái bão hòa ngay trong từ trường thấp (hình 2b). Tính chất từ mềm của dung dịch từ có thể được giải thích như sau: tuy khối lượng của các hạt từ NdFeB trong dung dịch từ bằng 75% khối lượng của dung dịch nền, nhưng do khối lượng riêng của các hạt từ NdFeB lớn nên số lượng hạt từ NdFeB có trong dung dịch từ là ít, dẫn đến mô-men từ tổng cộng của dung dịch thấp. Các hạt NdFeB phân tán đều trong dung dịch, không liên kết với nhau và ở trạng thái lơ lửng trong dung dịch nên các hạt từ NdFeB dễ dàng quay theo hướng từ trường ngoài, do đó, H_C của dung dịch nhỏ.

Hình 3 là ảnh chụp quang học của tổ hợp các vi cấu trúc từ chế tạo được (hình 3a, b) cho thấy các vi cấu trúc từ có chiều dày đồng đều cỡ $40 \mu m$. Hình dạng các vi cấu trúc từ sắc nét, có kích thước theo thiết kế, khoảng $500 \times 500 \mu m^2$. Đường cong từ trễ đo theo phương song song và vuông góc với bề mặt các vi cấu trúc từ cho thấy các vi cấu trúc từ không có định hướng ưu tiên với các giá trị từ độ bão hòa (M_S), M_R và H_C lần lượt là $0,16$ emu/g, $7,6 \times 10^{-2}$ emu/g và 820 G

(hình 3c). Các đường cong từ trễ cho thấy mẫu có tính chất từ cứng thay vì tính chất từ mềm như ở dung dịch từ. Điều này có thể được giải thích bởi sự co cụm và liên kết với nhau của các hạt NdFeB trong các vi cấu trúc từ. Thực vậy, hình ảnh bề mặt của các vi cấu trúc từ (hình 3d) quan sát được bằng AFM cho thấy bề mặt mẫu có độ gồ ghề lớn, lên tới 500 nm phù hợp với sự có mặt và co cụm của các hạt NdFeB trên bề mặt mẫu. M_s đo theo hai phương chênh lệch không đáng kể, đạt cỡ 0,16 emu/g, nhỏ hơn M_s của dung dịch từ khoảng 10 lần, có thể do số lượng hạt NdFeB trong các vi cấu trúc từ có tỉ lệ ít hơn so với trong dung dịch.

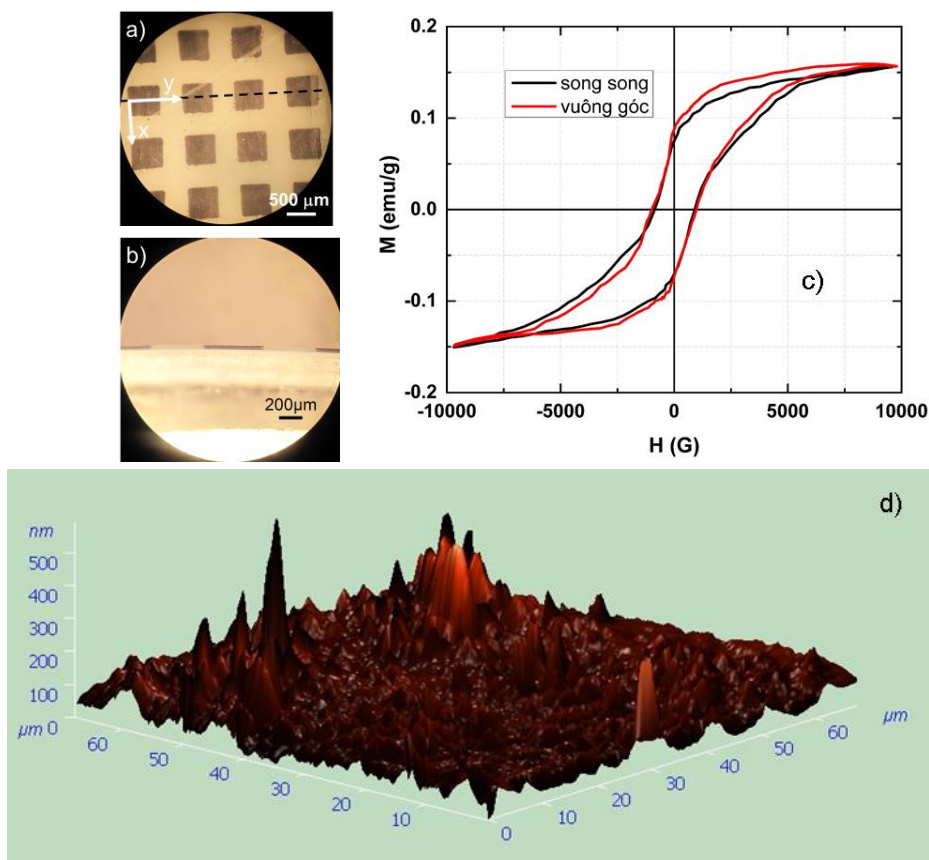


Hình 1. Phân bố kích thước hạt của mẫu hạt NdFeB trước (a) và sau khi nghiền trong 4 giờ (b).



Hình 2. Đường cong từ trễ của hạt NdFeB trước và sau khi nghiền trong 4 giờ (a) của các dung dịch in (b).

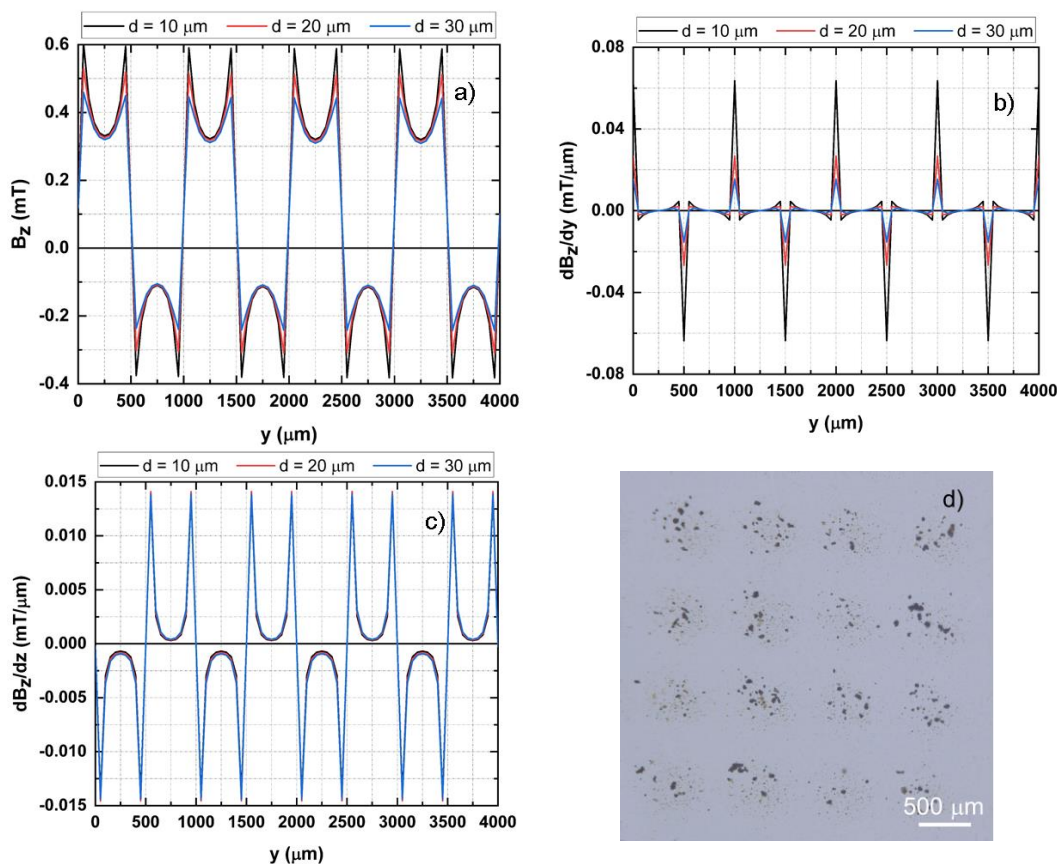
Để kiểm tra khả năng bắt giữ, điều khiển các đối tượng từ tính (hạt từ có kích thước micro, nano) của các vi cấu trúc từ, chúng tôi đã tiến hành mô phỏng, tính toán độ lớn của từ trường và sự biến thiên từ trường trong không gian xung quanh các vi cấu trúc từ. Các thông số về hình dạng, kích thước của mỗi vi cấu trúc từ như trình bày ở trên và độ từ dư của mỗi vi cấu trúc từ theo phương vuông góc với mặt phẳng được sử dụng để tính toán. Các kết quả thu được trong hình 4 gồm giá trị của cảm ứng từ theo trục z (B_z), độ biến thiên của nó theo trục y (dB_z/dy) và theo trục z (dB_z/dz) tại các độ cao (d) khác nhau trên bề mặt các vi cấu trúc từ dọc theo đường quét đi qua chính giữa các vi cấu trúc từ (đường đứt nét màu đen trong hình 3a).



Hình 3. Hình ảnh vi cấu trúc từ thực tế chế tạo được (a), hình ảnh mặt cắt (b), đường cong từ trễ (c) và hình thái học bề mặt (d) của các vi cấu trúc từ.

Vì diện tích bề mặt mỗi vi cấu trúc từ khá lớn nên giá trị của B_z do các vi cấu trúc từ sinh ra là ổn định và duy trì được ở khoảng cách xa so với bề mặt các vi cấu trúc từ (hình 4a). Do đó, sự biến thiên của thành phần từ trường B_z theo phương vuông góc với bề mặt các vi cấu trúc từ là không đáng kể, chỉ cỡ 15 T/m (hình 4c) và gần như không thay đổi ở khoảng cách gần so với bề mặt các vi cấu trúc từ. Ngược lại, sự biến thiên của thành phần từ trường B_z theo phương song song với bề mặt vi cấu trúc từ lại thay đổi nhiều theo khoảng cách so với bề mặt vi cấu trúc từ, càng gần bề mặt vi cấu trúc từ thì giá trị của dB_z/dy càng lớn (hình 4b). Đây có thể là một ưu điểm trong trường hợp dùng các vi cấu trúc từ này để phân tách các đối tượng từ tính dựa vào trọng lượng. Khi đó các đối tượng có trọng lượng lớn hơn sẽ nhanh chóng lắng xuống bề mặt vi cấu trúc từ và sau đó di chuyển trong mặt phẳng song song với bề mặt vi cấu trúc từ tới các vị trí có lực hút mạnh (các cạnh, bề mặt của nam châm) dưới tác dụng của dB_z/dy . Còn các đối tượng có trọng lượng nhỏ hơn sẽ lơ lửng trên bề mặt vi cấu trúc từ do lực hút của vi cấu trúc từ theo phương vuông góc với bề mặt vi cấu trúc từ là không đáng kể.

Để chứng minh các vi cấu trúc từ này có khả năng bắt giữ các hạt từ tính, chúng tôi đã tiến hành nhỏ dung dịch chứa các hạt Fe_3O_4 lên trên bề mặt cấu trúc từ và tiến hành quan sát sự di chuyển và ổn định của các hạt từ này. Trước khi nhỏ dung dịch từ, bề mặt các vi cấu trúc từ được che bằng một miếng Si phẳng, dày 10 μm để thuận tiện cho quá trình quan sát. Kết quả cho thấy các hạt Fe_3O_4 được bắt giữ và phân bố theo cấu hình của các vi cấu trúc từ, nhưng sự sắp xếp của các hạt không chặt chẽ với nhau và rời rạc (hình 4d). Nguyên nhân là do cường độ từ trường và sự biến thiên từ trường trong không gian xung quanh các vi cấu trúc từ nhỏ. Ngoài ra, còn do sự phân bố rải rác của các hạt NdFeB trong mỗi vi cấu trúc từ.



Hình 4. Giá trị tính toán của B_z (a), dB_z/dy (b) và dB_z/dz (c) trên bề mặt các vi cấu trúc từ tại các độ cao khác nhau dọc theo đường quét đi qua chính giữa các vi cấu trúc từ. Hình ảnh các hạt Fe_3O_4 phân bố trên tấm Si dày $10 \mu\text{m}$ đặt trên bề mặt các vi cấu trúc (d).

4. KẾT LUẬN

Tổ hợp các vi cấu trúc từ hình vuông bằng vật liệu chứa các hạt từ NdFeB đã được chế tạo thử nghiệm bằng phương pháp in phun sử dụng máy in Dimatix DMP 2831 của hãng Fujifilm. Mỗi vi cấu trúc từ có độ dày khoảng $40 \mu\text{m}$, kích thước bề mặt khoảng $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ phù hợp với thiết kế. Mặc dù từ trường và biến thiên từ trường do các vi cấu trúc từ này sinh ra chưa thực sự lớn, $B_z \sim 0,6 \text{ mT}$, $dB_z/dz \sim 15 \text{ T/m}$, $dB_z/dy \sim 60 \text{ T/m}$, do hàm lượng NdFeB trong các vi cấu trúc từ chế tạo được thấp, nhưng các kết quả ban đầu cho thấy các vi cấu trúc từ có thể bắt giữ được các hạt từ tính. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ tập trung tăng hàm lượng hạt NdFeB trong dung dịch từ để cải thiện tính chất từ của dung dịch in trong khi vẫn giữ được các thông số khác phù hợp với thiết bị in. Điều này sẽ mở ra một phương pháp chế tạo các vi cấu trúc từ thực sự hiệu quả và đơn giản.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á – ĐHQGHN tài trợ từ nguồn kinh phí của Viện Nghiên cứu cao cấp CHEY, mã số CA.22.05A.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. V. Reimer, H. Y. Schenk-Mathes, M. F. Hoffmann and T. Elwert, “Recycling decisions in 2020, 2030, and 2040 – When can substantial NdFeB extraction be expected in the EU?”, *Metals*, **Vol. 8**, No. 11, pp. 867- 881, (2018).
- [2]. M. Frenea-Robin and J. Marchalot, “Basic principles and recent advances in magnetic cell separation”, *Magnetochemistry*, **Vol. 8**, No. 11, (2022).

- [3]. P. Kauffmann, A. Ith, D. O'Brien, V. Gaude, F. Boue, S. Combe, F. Bruckert, B. Schaack, N. M. Dempsey, V. Haguët and G. Reyne, "Diamagnetically trapped arrays of living cells above micromagnets", *Lab Chip*, **Vol. 11**, pp. 3153-3161, (2022).
- [4]. D. L. Roy, G. Shaw, R. Haettel, K. Hasselbach, F. Dumass-Bouchiat, D. Givord, N. M. Dempsey, "Fabrication and characterization of polymer membranes with integrated arrays of high performance micro-magnets", *Materials Today Communications*, **Vol. 6**, pp. 50-55, (2016).
- [5]. L. F. Zanini, O. Osman, M. Frenea-Robin, N. Haddour, N. M. Dempsey, G. Reyne, and F. Dumass-Bouchiat, "Micromagnet structures for magnetic positioning and alignment", *Journal of Applied Physics*, **Vol. 111**, pp. 07B312, (2012).
- [6]. J. Pivetal, D. Royet, G. Ciuta, M. Frenea-Robin, N. Haddour, N. M. Dempsey, F. Dumas-Bouchiat, P. Simonet, "Micro-magnet arrays for specific single bacterial cell positioning", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **Vol. 380**, pp. 72-77, (2015).
- [7]. L. Descamps, M. C. Audry, J. Howard, S. Mekkaoui, C. Albin, D. Barthelemy, L. Payen, J. Garcia, E. Laurenceau, D. L. Roy, and A. L. Deman, "Self-assembled permanent micro-magnets in a polymer-based microfluidic device for magnetic cell sorting", *Cells*, **Vol. 10**, pp. 1734-1745, (2021).
- [8]. N. M. Dempsey, D. L. Roy, H. M. Mathevon, G. Shaw, A. Dias, R. B. G. Kramer, L. V. Cuong, M. Kustov, L. F. Zanini, C. Villard, K. Hasselbach, C. Tomba, and F. Dumass-Bouchiat, "Micro-magnetic imprinting of high field gradient magnetic flux sources", *Applied Physics Letters*, **Vol. 104**, pp. 262401, (2014).
- [9]. P. Chen, Y. Huang, G. Bhave, K. Hoshino, X. Zhang, "Ink-jet micromagnet array on glass slides for immunomagnetic enrichment of circulating tumor cells", *Ann Biomed Eng.*, **Vol. 44**, No. 5, pp. 1710-1720, (2016).
- [10]. C. Huber, C. Abert, F. Bruckner, M. Groenefeld, O. Muthsam, S. Schuschnigg, K. Sirak, R. Thanhoffer, I. Teliban, C. Vogler, R. Windl, and D. Suess, "3D print of polymer bonded rare-earth magnets, and 3D magnetic field scanning with an end-user 3D printer", *Applied Physics Letters*, **Vol. 109**, pp. 162401-162405, (2016).
- [11]. P. Chen, Y. Y. Huang, G. Bhave, K. Hoshino, and Xiaojing Zhang, "Inkjet-printing micromagnet array on glass slides for immunomagnetic enrichment of circulating tumor cell", *Ann Biomed Eng.*, **Vol. 44**, No. 5, pp. 1710-1720, (2016).

ABSTRACT

Study on fabrication of arrays of NdFeB magnetic microstructures using ink-jet printer

In this study, square-shaped magnetic microstructures with a surface area of $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ and a thickness of $40 \mu\text{m}$ were fabricated in order by an ink-jet printer. A printing solution contains NdFeB hard magnetic particles with a remanent magnetization (M_R) $\sim 47 \text{ emu/g}$ and a coercivity force (H_C) $\sim 2.0 \text{ kG}$. However, results present that the microstructures, after being magnetized by an external magnetic field $\sim 20 \text{ kG}$ have $M_R \sim 0.16 \text{ emu/g}$ and $H_C \sim 820 \text{ G}$ due to the low content of NdFeB particles in the printing solution, the microstructures are capable of attracting Fe_3O_4 magnetic particles. The analysis results of the magnetic induction component (B_z) and its gradient in the direction perpendicular to the surface of the microstructures (dB_z/dz) as well as in the direction parallel to the surface of the microstructure (dB_z/dy) show that the microstructures have a possibility to separate magnetic objects based on weight.

Keywords: Magnetic materials; Magnetic microstructures; Ink-jet print.