Raport științific final

pentru perioada 12.07.2017 - 05.12.2019

cu privire la implementarea proiectului cu titlul:

Nano-canale pentru deplasarea virtual fără pierderi a pereților de domenii magnetice cu aplicații în spintronică

Near-Lossless Magnetic Domain Wall Nano-Conduits for Spintronic Applications

Acronim: No-Loss

Cod proiect: PN-III-P4-ID-PCE-2016-0358 Contract nr. 149/2017

– Decembrie 2019 –

Cuprins

1. Obiectivele proiectului	3
2. Etapa 1 (12.07 – 29.12.2017)	3
3. Etapa 2 (2018)	13
4. Etapa 3 (2019)	24
5. Concluzii. Diseminarea rezultatelor	39

1. Obiectivele proiectului

Obiectivul principal al acestui proiect îl constituie realizarea de nano-canale cilindrice pentru deplasarea cu pierderi cât mai reduse (virtual fără pierderi) a pereților de domenii magnetice în vederea dezvoltării unor aplicații pe bază de logică cu pereți de domenii. Acest obiectiv principal are în vedere dezvoltarea nano-canalelor fie în interiorul unor fire amorfe cilindrice cu diametre submicronice, fie prin utilizarea unor fire amorfe cu dimensiuni nanometrice ca atare (aproximativ 100 nm). Pentru realizarea acestui obiectiv global, ne-am propus următoarele <u>obiective specifice</u> concrete:

(i) Determinarea rolului geometriei eșantioanelor în propagarea pereților de domenii, în vederea stabilirii cu precizie a avantajelor geometriei cilindrice în raport cu cea planară, a nanofirelor preparate prin metode de litografiere.

(ii) Determinarea rolului structurii de domenii magnetice a nanofirelor și/sau firelor submicronice amorfe cu simetrie cilindrică asupra proceselor de deplasare a pereților de domenii magnetice din interiorul acestora, cu efecte asupra mărimii vitezei și mobilității pereților de domenii.

(iii) Determinarea influenței caracteristicilor structurale asupra mobilității pereților de domenii magnetice din nanofirele și firele submicronice cu simetrie cilindrică având structuri nanocristaline și amorfe. Studiul efectelor modificărilor și a relaxărilor structurale asupra mobilității și a vitezei pereților de domenii în astfel de fire cilindrice.

(iv) Dezvoltarea unor nanofire și fire submicronice cilindrice cu proprietăți magnetice optime pentru crearea unor nano-canale prin care pereții de domenii magnetice să se poată deplasa cu pierderi minime, practic fără pierderi. Demonstrarea practică a unor viteze de deplasare record pentru pereții de domenii în astfel de nano-canale fără pierderi.

2. Etapa 1 (12.07 - 29.12.2017)

În prima etapă a proiectului, care s-a desfășurat în perioada 12 iulie – 29 decembrie 2017, am finalizat activitățile din prima etapă prevăzută în planul de realizare, etapă cu titlul *"Analiza rolului geometriei eșantioanelor în dinamica pereților de domenii magnetice. Investigarea deplasării pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice amorfe având simetrie cilindrică; comparație cu cazul propagării pereților de domenii în nanofire cu secțiune rectangulară".* Cele trei activități realizate în cadrul acestei etape se constituie practic în activități desfășurate pentru atingerea primului obiectiv specific prezentat în secțiunea anterioară, obiectiv referitor la investigarea rolului geometriei eșantioanelor sub formă de nanofire în propagarea pereților de domenii magnetice de-a lungul acestora. Activitățile, conform planului de realizare, au fost focalizate pe trei direcții principale:

 prepararea nanofirelor şi firelor submicronice amorfe cu simetrie cilindrică prin răcire rapidă din topitură;

- realizarea unei instalații experimentale pentru studiul propagării pereților de domenii în nanofirele și firele submicronice amorfe cu simetrie cilindrică; și
- determinarea experimentală a vitezei pereților de domenii în nanofire și fire submicronice cilindrice preparate din sisteme cu magnetostricțiune (λ) diferită, respectiv Fe-Si-B ($\lambda \gg 0$) și Co-Fe-Si-B ($\lambda \approx 0$).

Vitezele astfel determinate ale pereților de domenii din nanofirele și firele submicronice cu simetrie cilindrică au fost ulterior comparate cu multitudinea de date disponibile în literatură asupra vitezei pereților de domenii în nanofirele cu secțiune rectangulară – așanumitele nanofire planare, care au fost utilizate intens în ultima perioadă în studii de deplasări de pereți de domenii pentru dezvoltarea de aplicații de logică pe bază de pereți de domenii magnetice ("domain wall logic").

Concret, activitățile prevăzute în planul de realizare au fost:

Activitatea 1.1: Prepararea de nanofire și fire submicronice amorfe acoperite cu sticlă având diametre intre 100 și 900 nm din aliaje cu magnetostricțiune mare (sistemul Fe-Si-B) și respectiv redusă (sistemul Co-Fe-Si-B), prin metoda răcirii rapide din topitură în capilar din sticlă.

Activitatea 1.2: Realizarea unei instalații experimentale pentru investigarea propagării pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică, având diferite lungimi și diametre.

Activitatea 1.3: Măsurarea experimentală a vitezei pereților de domenii magnetice în eșantioane cilindrice din sistemele Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B având diferite diametre prin metoda realizată în activitatea precedentă și prin metoda MOKE (efect Kerr magneto-optic). Comparație cu datele experimentale asupra dinamicii pereților de domenii magnetice din cazul nanofirelor cu secțiune rectangulară. Analiza influenței geometriei eșantioanelor asupra mobilității pereților de domenii magnetice.

În cadrul activităților desfășurate, am atins de asemenea problematica esențială pentru procesele de interes în acest proiect, a includerii unei distribuții neliniare de anizotropie magnetoelastică, specifică procesului de preparare prin metoda răcirii rapide din topitură, în analiza procesului de inversare a magnetizării în nanofirele cilindrice amorfe, proces care se realizează practic prin deplasarea unui perete de domenii magnetice în lungul nanofirelor. Analiza acestui proces a condus la rezultate deosebit de interesante și importante cu privire la structura pereților de domenii care se deplasează prin nanofirele amorfe cu simetrie cilindrică, precum și la potențialul de realizare a nano-canalelor vizate în cadrul acestui proiect.

În cadrul *primei activități*, am preparat, prin metoda răcirii rapide din topitură în capilar de sticlă, eșantioane sub formă de nanofire cilindrice și fire submicronice cilindrice acoperite cu sticlă din două sisteme de aliaje – Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B – având diametre ale firelor metalice propriu-zise cuprinse între 100 și 900 nm.

Metoda pe care am utilizat-o constă în tragerea rapidă a unui capilar de sticlă înmuiată în care se găsește aliajul metalic topit prin inducție. Bucățile din aliajul primar sunt introduse anterior în acest tub, închis la capătul inferior, fiind apoi topite într-un câmp de înaltă frecvență până când se înmoaie și sticla. În jurul aliajului topit se formează un înveliș de sticlă înmuiată, care permite tragerea capilarului, după cum este arătat în figura 1. În interiorul tubului de sticlă este asigurat fie vid de nivel redus – aproximativ 50–200 Pa – fie

o atmosferă de gaz inert (argon) – care asigură susținerea picăturii la distanța dorită, impusă de asigurarea continuității procesului. Firul astfel format este răcit cu ajutorul unui jet de lichid de răcire (de obicei apă) ce curge perpendicular pe axa firului, așa cum este ilustrat în figura 2. În funcție de diametrul dorit pentru firul rezultat, răcirea poate fi efectuată și în mediul ambiant (aer).





Fig. 1. Picătură de aliaj metalic topit în interiorul tubului de sticlă.

Fig. 2. Fir acoperit cu sticlă în contact cu lichidul de răcire (apă).

Instalația de obținere a firelor submicronice și nanofirelor acoperite cu sticlă prin răcire rapidă din topitură a fost realizată la INCDFT-IFT lași prin îmbunătățirea semnificativă a unei instalații de preparare a microfirelor acoperite cu sticlă (având diametre în domeniul micrometrilor), care principial funcționează similar, însă prin utilizarea căreia nu s-ar fi putut prepara fire atât de subțiri (submicronice și nanofire). Astfel, îmbunătățirile principale pe care le-am realizat se referă la creșterea puternică a vitezei de tragere, reducându-se simultan vibrațiile mult mai puternice asociate acestei creșteri, pentru a menține continuitatea procesului de formare a firelor ultrasubțiri. Tensiunea superficială a aliajului topit reprezintă un parametru deosebit de important, a cărui valoare trebuie optimizată pentru a asigura curgerea continuă a aliajului topit prin capilarul de sticlă înmuiată. Pentru a obține acest lucru, aliajul metalic topit a fost supraîncălzit la temperaturi mult mai ridicate decât cele utilizate în cazul preparării microfirelor. Alte modificări ale tehnicii, astfel încât să putem prepara fire cu diametre de ordinul sutelor de nanometri, se referă la răcirea ansamblului metal (fir propriu-zis)-sticlă, care a trebuit adaptat la noile dimensiuni reduse.

Nanofirele și firele submicronice pe care le-am preparat din cele două sisteme de aliaje compozițiile exacte Fe77,5Si7,5B15 $(\lambda = +25 \times 10^{-6})$ menționate au avut si $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ ($\lambda = -1 \times 10^{-7}$). Eşantioanele astfel pregătite le-am caracterizat din punct de vedere dimensional prin microscopie electronică de baleiaj, și din punct de vedere structural prin microscopie electronică de transmisie de ultraînaltă rezoluție (UHR-TEM), în cadrul laboratorului de microscopie electronică de la INCDFT-IFT lași. Astfel, toate eșantioanele au diametrele cuprinse între 100 nm și 900 nm, conform specificațiilor inițiale și sunt amorfe. În figura 3 este prezentată imaginea obținută la microscopul electronic de baleiaj (SEM) în cazul unui fir submicronic cu compoziția Fe77,5B15 acoperit cu sticlă, având diametrul firului metalic (v. partea centrală a imaginii) de 550 nm. În figura 4 este ilustrată imaginea UHR-TEM prelevată în cazul unui fir submicronic amorf cu diametrul de 300 nm.





Fig. 3. Fir submicronic amorf cu diametrul de 550 nm acoperit cu sticlă, preparat la INCDFT-IFT lași.

Fig. 4. Imagine UHR-TEM care arată existența stării amorfe în cazul unui fir submicronic cu diametrul de 300 nm.

Astfel, prima activitate a fost realizată în proporție de 100%, eșantioanele sub formă de nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică, având compoziții din sistemele Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B și diametre între 100 și 900 nm fiind preparate cu succes și fiind disponibile pentru activitățile ulterioare ale proiectului.

Scopul celei *de-a doua activități* a primei etape a fost realizarea unei instalații experimentale pentru investigarea experimentală a deplasării pereților de domenii magnetice adaptată dimensiunilor firelor cilindrice ultrasubțiri (100 – 900 nm) – materialele de interes din acest proiect. Noua instalație trebuia să prezinte în primul rând o sensibilitate mare, dată fiind cantitatea redusă de material ce trebuia măsurată. Metodele existente erau ineficiente, întrucât la dimensiuni atât de reduse era de așteptat atât o creștere a vitezelor de deplasare a pereților de domenii, cât și o creștere semnificativă a valorii câmpului magnetic de propagare a acestor pereți, ceea ce ar fi putut conduce la nucleerea unor domenii noi și implicit la formarea unor pereți noi pe direcția de propagare (axa firului), iar acest lucru ar fi determinat apariția unor erori extrem de mari în măsurarea vitezelor și a mobilităților pereților de domenii.

Instalația realizată a fost bazată pe metoda Sixtus-Tonks, îmbunătățirea principală fiind utilizarea unui număr mai mare de bobine de detecție în sistemul de măsură (patru) și totodată a încă unui sistem identic conectat în serie-opoziție cu cel de măsură, pentru compensare. Instalația pe care am realizat-o este reprezentată schematic în figura 5.



Fig. 5. Schema instalației experimentale pentru studiul pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică. Detaliu: structura și dimensiunile fiecărei bobine de detecție.

Fiecare bobină de detecție (C1, C2, C3, C4) este alcătuită din trei înfășurări succesive Cx.1, Cx.2 și Cx.3, prima având 4 mm lungime și 1800 spire, iar următoarele două câte 2 mm lungime și câte 800 spire, după cum este arătat în detaliul din dreapta al figurii 5. Înfășurările bobinelor de detecție le-am realizat din sârmă de cupru emailat cu diametrul de 0,07 mm pe tuburi ceramice cu diametrul exterior de 1,8 mm și cel interior de 1 mm. Cele trei înfășurări succesive sunt conectate în serie, însă cel mai important este faptul că Cx.2 este bobinată în sens invers înfășurărilor Cx.1 și Cx.3. Acest lucru l-am realizat pentru a putea separa în mod clar semnalele induse în Cx.1 și Cx.3.

Celelalte componente utilizate la realizarea instalației sunt identificate în figura 5: solenoidul mare care înglobează sistemele de detecție și de compensare (C1, ..., C4 și respectiv C1', ..., C4'), care are o lungime de 37 cm, diametrul de 2 cm și 2335 spire, fiind alimentat de un generator de funcții Stanford Research Systems DSS 335 printr-un amplificator bipolar de putere HSA 4014, patru amplificatoare Stanford Research Systems SR560 – câte unul pentru fiecare canal al osciloscopului LeCroy WaveRunner 64Xi, pentru amplificarea semnalelor mici din cazul firelor ultrasubțiri măsurate și pentru îmbunătățirea raportului semnal-zgomot. Multimetrul Keithley 2000 I-am utilizat pentru măsurarea curentului prin înfășurarea solenoidului. Semnalele achiziționate le-am procesat cu un software realizat în LabVIEW.

Instalația realizată am testat-o pe nanofire și fire submicronice cu diametre din întregul interval de interes (100 – 900 nm), preparate din aliaje aparținând ambelor sisteme avute în vedere (Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B). Rezultatele au fost reproductibile și au avut o precizie suficient de mare pentru a putea utiliza instalația la realizarea investigațiilor experimentale pe care ni le-am propus în cadrul acestui proiect.

Așadar, și cea de-a doua activitate a primei etape a fost realizată în proporție de 100%, instalația experimentală pentru investigarea propagării pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică fiind ulterior utilizată pentru măsurarea cu precizie a vitezei pereților de domenii magnetice în aceste materiale ultrasubțiri.

În cadrul celei *de-a treia activități* a primei etape, ne-am propus să măsurăm experimental vitezele de deplasare ale pereților de domenii magnetice, v, prin:

- 1. utilizarea instalației experimentale realizate în activitatea 1.2; și
- 2. prin metoda efectului Kerr magneto-optic (MOKE).

Scopul acestor investigații experimentale l-a reprezentat comparația cu datele numeroase existente în literatura de specialitate asupra vitezei de deplasare a pereților de domenii în nanofire planare (având secțiune rectangulară), pentru a stabili influența geometriei eșantioanelor sub formă de nanofire și fire submicronice asupra mobilității pereților de domenii magnetice.

În figura 6 am reprezentat rezultate ale măsurătorilor efectuate cu instalația experimentală realizată în activitatea 1.2 pe eșantioane sub formă de fire submicronice preparate la activitatea 1.1, obținute din sistemul Fe-Si-B ($\lambda \gg 0$), cu diametre cuprinse între 350 și 940 nm. În figura 7 am reprezentat ciclurile de histerezis axiale pentru aceleași eșantioane, măsurate printr-o metodă inductivă. Am urmărit această paralelă între vitezele de deplasare a pereților de domenii și ciclurile de histerezis întrucât, deplasarea pereților de domenii în lungul axei firelor reprezintă practic mecanismul prin care se realizează inversarea magnetizării acestora sub acțiunea unui câmp magnetic aplicat, mecanism descris de ciclul de histerezis. Așadar, deplasarea unui perete de domenii și inversarea

magnetizării reprezintă în esență același fenomen, fapt deosebit de important, deoarece oferă instrumente suplimentare pentru înțelegerea proceselor de interes, din perspectiva aplicațiilor avute în vedere (dispozitive logice realizate pe baza deplasării pereților de domenii în nanofire cilindrice). În cazul măsurătorilor ale căror rezultate sunt ilustrate în figurile 6 și 7, observăm și o corelație între vitezele de deplasare a pereților și valorile câmpului de comutare, H^* (câmpul la care magnetizarea face un salt de la saturația pozitivă $+M_s$ la cea negativă $-M_s$ sau invers).



Fig. 6. Dependența vitezei pereților de domenii de câmpul magnetic aplicat, v(H), determinată cu instalația realizată la activitatea 1.2, pentru fire submicronice amorfe cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, având simetrie cilindrică.



Fig. 7. Ciclurile de histerezis axiale măsurate inductiv pentru aceleași eșantioane sub formă de fire submicronice amorfe din sistemul Fe-Si-B.

Cazul cel mai interesant este cel al eșantionului cu diametrul cel mai mic (350 nm), la care vitezele pereților de domenii ating cele mai mari valori (v > 1500 m/s), dar la care și mobilitatea pereților (panta dependenței vitezei de câmpul aplicat, $\partial v / \partial H$) este sesizabil mai mare decât în celelalte cazuri analizate. Această diferență am atribuit-o anizotropiei de formă, mult mai puternică în cazul celui mai subțire fir decât în cazul celorlalte, la care anizotropia magnetoelastică încă joacă un rol determinant. Această explicație calitativă am aprofundat-o ulterior, tot în cadrul acestei etape.





Fig. 8. Dependența vitezei pereților de domenii de câmpul aplicat, v(H), determinată în cazul firelor submicronice amorfe cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅.

Fig. 9. Ciclurile de histerezis axiale măsurate inductiv pentru aceleași eșantioane sub formă de fire submicronice amorfe din sistemul Co-Fe-Si-B.

În figura 8 am reprezentat rezultatele măsurătorilor efectuate cu instalația realizată la activitatea 1.2 pe fire amorfe submicronice cu simetrie cilindrică preparate din sistemul Co-Fe-Si-B ($\lambda \approx 0$), iar în figura 9 am ilustrat ciclurile de histerezis axiale corespunzătoare.

Și în acest caz observăm corelația dintre v și H^* , la fel ca în cazul firelor amorfe submicronice din sistemul Fe-Si-B, ceea ce arată faptul că aceleași considerații cu privire la echivalența celor două procese (deplasarea pereților și inversarea magnetizării) rămân valabile și pentru firele submicronice din sistemul Co-Fe-Si-B. Valorile vitezelor sunt mai mari, ceea ce deja indică rolul jucat de anizotropia magnetoelastică redusă. Mai important este faptul că aceste viteze mari se obțin la valori ale câmpului magnetic aplicat semnificativ mai mici decât în cazul firelor submicronice din sistemul Fe-Si-B.

În figura 10 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor efectuate pe nanofire amorfe din sistemul Fe-Si-B (stânga) și respectiv Co-Fe-Si-B (dreapta) cu instalația realizată la activitatea precedentă. Observăm faptul că vitezele se mențin suficient de mari chiar și pentru aceste diametre foarte mici (peste 1350 m/s în cazul nanofirelor de Fe-Si-B și peste 1500 m/s în cazul celor de Co-Fe-Si-B).

Ciclurile de histerezis inductive ale celor două tipuri de nanofire sunt ilustrate în figura 11. Observăm faptul că acestea și-au menținut aspectul rectangular, asociat inversării magnetizării axiale prin deplasarea unui singur perete în lungul nanofirului. În cazul nanofirelor, ne așteptăm ca structura de domenii magnetice să fie de tip monodomeniu, în sensul că peretele de domeniu ocupă întreaga secțiune transversală a acestora, situație care ar putea fi diferită de cazul firelor submicronice cu diametre mai mari (900 nm și chiar mai jos), acestea putând permite formarea unor structuri de domenii magnetice mai complexe, de exemplu de tip core-shell, ca în cazul microfirelor. De ce este important acest lucru? Pentru că nano-canalele de interes în acest proiect – cele în care practic se deplasează pereții de domenii magnetice ar putea ocupa fie întregul eșantion (în cazul nanofirelor), fie doar o parte din acesta (în cazul firelor submicronice), iar caracteristicile deplasării ar putea fi semnificativ influențate de mai mulți parametri asociați fie defectelor de suprafață, fie structurilor magnetice din zona de suprafață a firelor submicronice. Aceste aspecte vor fi studiate în profunzime în etapele viitoare ale proiectului, însă la acest moment ne-am propus să verificăm experimental ipoteza structurilor de tip monodomeniu în nanofire.



Fig. 10. Dependența vitezei pereților de domenii de câmpul magnetic aplicat, v(H), determinată experimental cu instalația realizată la activitatea 1.2, în cazul nanofirelor cilindrice amorfe cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ (stânga) și respectiv a celor cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ (dreapta). Diametrul nanofirelor măsurate din sistemul Fe-Si-B a fost de 134 nm, iar cel al nanofirelor din sistemul Co-Fe-Si-B de 180 nm.



Fig. 11. Ciclurile de histerezis axiale măsurate inductiv pentru eșantioanele sub formă de nanofire cilindrice amorfe din sistemele Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B.

Pentru aceasta, am recurs la metoda efectului Kerr magneto-optic (MOKE), prin care am determinat ciclurile de histerezis din regiunea de suprafață a nanofirelor, pentru a le compara cu cele de volum, obținute prin măsurători inductive (figura 11). Am utilizat instalația NanoMOKE-2 de la INCDFT-IFT Iași (figura 12) și am ținut cont de faptul că rotația planului de polarizare este proporțională cu componenta magnetizării paralelă la planul de incidență, după cum este ilustrat schematic în figura 13, în care direcția câmpului aplicat este paralelă cu axa nanofirului. Sursa laser este de tip He-Ne, cu lungimea de undă de 635 nm, diametrul spotului fiind de 2 µm. Planul de incidență este paralel cu axa nanofirului.



Fig. 12. Instalația NanoMOKE-2 de la INCDFT-IFT lași.



Fig. 13. Reprezentare schematică a experimentului pentru determinarea ciclurilor de histerezis de suprafață.



Fig. 14. Cicluri de histerezis de suprafață pentru nanofirele cilindrice amorfe preparate din sistemele de aliaje amorfe Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B.

Ciclurile de histerezis de suprafață, măsurate prin metoda MOKE, pentru cele două nanofire sunt prezentate în figura 14.

Comparând rezultatele obținute prin MOKE cu cele măsurate inductiv (figura 11), remarcăm faptul că nanofirele prezintă ciclurile rectangulare și în regiunea de suprafață, ceea ce practic echivalează cu o confirmare a unei structuri de domenii magnetice de tip monodomeniu în ambele cazuri (Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B).

Situația din nanofirele planare

În nanofirele planare din Permalloy (Fe-Ni) având o secțiune cu lățimea de 200 nm și grosimea de 5 nm, au fost raportate în general valori de sub 1000 m/s la valori ale câmpului aplicat de până la 3600 A/m (conform datelor publicate de grupul condus de Prof. R.P. Cowburn din Marea Britanie, unul din initiatorii logicii pe bază de pereti de domenii magnetice în nanofire). Valoarea maximă raportată în astfel de nanofire a fost de 1500 m/s la un câmp aplicat de 4000 A/m, și reprezintă un caz relativ izolat, valorile uzuale fiind cele de câteva sute de m/s. Peste această valoare a câmpului nu există informații, din cauză că nanofirele planare prezintă un efect nedorit, și anume, după o creștere liniară a vitezei pereților cu câmpul aplicat până la un anumit prag, depășirea acestui prag (Walker breakdown) conduce la o scădere bruscă a vitezei pereților de domenii. Astfel, valorile măsurate în cazul nanofirelor și firelor submicronice cilindrice sunt peste valorile uzuale din nanofirele planare, iar valoarea maximă pe care am măsurat-o în studiul de fată ajunge si la 1600 m/s (v. figura 9). Mai mult, cresterea câmpului aplicat la valori mult superioare celor aplicate în cazul nanofirelor planare nu conduce la atingerea limitei Walker, ceea ce este deosebit de important, geometria cilindrică fiind cel mai probabil favorabilă unui câmp Walker mult mai mare. În plus, nanofirele și firele submicronice cilindrice permit o plajă mult mai largă de parametri, atingând valori mari ale vitezei pereților de domenii atât la câmpuri mici (400 – 600 A/m) cât și la valori mult mai mari, de peste 20 kA/m, ceea ce este extrem de important din punct de vedere al potențialelor aplicații. Nu în ultimul rând, trebuie menționate și multiplele posibilități de a controla structura și proprietățile nanofirelor și firelor submicronice cilindrice, prin care vitezele preliminare din raportul de față pot fi cel mai probabil crescute în continuare. Acestea includ diferite tratamente termice pentru relaxări și/sau modificări structurale, cu influențe asupra anizotropiilor și structurilor magnetice pe care le vom aplica în etapele următoare ale proiectului.

Prin urmare, putem afirma că simetria superioară a nanofirelor și firelor submicronice cilindrice prezintă avantaje clare comparativ cu geometria rectangulară a nanofirelor planare, care au fost până acum principalii candidați la aplicații în elemente de logică pe bază de pereți de domenii magnetice.

Astfel, am finalizat activitatea 1.3 în proporție de 100%, având date experimentale promițătoare asupra vitezei pereților de domenii în nanofirele amorfe și firele submicronice amorfe cu simetrie cilindrică, comparația cu nanofirele planare scoțând clar în evidență avantajele acestor materiale noi preparate prin răcire rapidă din topitură.

Efectul distribuției neliniare a anizotropiei magnetoelastice asupra inversării magnetizării în nanofire amorfe cilindrice

După cum am menționat anterior, problema anizotropiei magnetoelastice distribuită neliniar pe direcția radială a nanofirelor amorfe cilindrice constituie un aspect specific acestor nanomateriale preparate prin răcire rapidă din topitură.

Justificarea pentru abordarea acesteia constă în faptul că, în cazul nanofirelor și a firelor amorfe submicronice cu simetrie cilindrică din sistemul Fe-Si-B, există doi termeni importanți care determină anizotropia magnetică globală a eșantioanelor: termenul magnetoelastic și respectiv cel magnetostatic, care determină anizotropia magnetică de formă. Contribuția acestor doi termeni trebuie studiată în detaliu și înțeleasă corespunzător pentru a putea ulterior înțelege valorile diferite ale mobilităților pereților de domenii.

Am studiat această problemă prin implementarea unei distribuții radiale asimetrice într-un model micromagnetic bazat pe metoda elementului finit în cazul nanofirelor amorfe cilindrice din sistemul Fe-Si-B.



Fig. 15. Distribuția de anizotropie magnetoelastică neliniară implementată în modelul pentru determinarea ciclului de histerezis în cazul nanofirelor amorfe cilindrice din sistemul Fe-Si-B.



Fig. 16. Ramuri descendente ale ciclurilor de histerezis axiale pentru nanofire amorfe cu simetrie cilindrică din sistemul Fe-Si-B, calculate cu un model micromagnetic în care s-a considerat o distribuție de anizotropie magnetoelastică ca în fig. 15.

Anizotropia magnetoelastică radială asimetrică implementată este de tipul celei ilustrate în figura 15, acesta fiind singurul tip de distribuție neliniară care conduce la modificări ale câmpului de comutare la implementarea modelului micromagnetic pentru calculul ciclului de histerezis axial, așa cum este arătat în figura 16 pentru un nanofir de Fe-Si-B cu diametrul de 100 nm. O astfel de distribuție de anizotropie magnetoelastică este în acord și cu distribuția neliniară a tensiunilor mecanice interne induse în astfel de nanofire în timpul procesului de preparare.

Modelul pe care I-am dezvoltat a permis și vizualizarea configurațiilor magnetizării. În cazul unui nanofir cu $\lambda \approx 0$, configurația este ilustrată în figura 17. Pentru a compara această configurație cu cea din cazul unui nanofir cu magnetostricțiune ridicată ($\lambda \gg 0$), am vizualizat în paralel proiecțiile nanofirului cu magnetostricțiune nulă și cea din cazul unui nanofir cu o distribuție de anizotropie ca cea din figura 15. Rezultatele sunt prezentate în figura 18. Se observă în mod evident diferențele dintre cele două cazuri, ceea ce ne arată faptul că, în cazul nanofirelor în care predomină anizotropia de formă (cazul Co-Fe-Si-B), putem vorbi despre o structură de tip monodomeniu, în timp ce atunci când predomină

anizotropia de tip magnetoelastic distribuită neliniar, nanofirul începe să formeze o structură apropiată de cea de tip core-shell. Pentru firele de Fe-Si-B, cele două cazuri pot alterna, în funcție de dimensiunile eșantioanelor.



Fig. 17. Configurația magnetizării la remanență în cazul unui nanofir cilindric amorf cu $\lambda \approx 0$.

Fig. 18. Secțiuni longitudinale prin două nanofire cilindrice amorfe: unul cu $\lambda \approx 0$ (stânga) și celălalt cu $\lambda \gg 0$ (dreapta).

Cel mai important rezultat îl reprezintă însă evidențierea în ambele cazuri a unor structuri de spin de tip vortex, structuri care se formează în mod spontan la capetele firelor, ocupând o zonă mai adâncă în cazul nanofirului cu $\lambda \gg 0$. Aceste structuri de tip vortex apar pentru a minimiza energia magnetostatică, iar atunci când câmpul magnetic aplicat crește până la valoarea câmpului de comutare H^* , aceste vortexuri se desprind și se propagă, ele reprezentând în fapt pereții de domenii magnetice care se deplasează. Aşadar, am demonstrat faptul că, în cazul firelor cilindrice cu diametre foarte mici (în domeniul nano), pereții de domenii prezintă structuri interne specifice de tip vortex. Mergând mai departe, aceste structuri pot fi de tip "skyrmion" sau de tip "Bloch-point", ambele tipuri fiind evidențiate și studiate foarte recent, dar nu în acest tip de nanofire. De fapt, aceste structuri, și cu predilecție cele de tip "skyrmion" sunt de interes major în momentul de fată pentru dezvoltarea de aplicatii în domeniul tehnicii de calcul, cu predilectie în stocarea informatiei, dar și în elemente de logică magnetică. Prin urmare, este un rezultat deosebit de important faptul că în nanofirele amorfe cilindrice, pereții de domenii care se propagă pot avea astfel de structuri, deoarece nanofirele pot reprezenta nano-canale pentru deplasarea controlată a acestora, la viteze ridicate, de ordinul celor măsurate în activitatea 1.3.

3. Etapa 2 (2018)

În cadrul celei de-a 2-a etape a proiectului, corespunzătoare anului 2018, cu titlul "Investigarea efectului anizotropiei magnetice asupra vitezei și mobilității pereților de domenii în nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică. Prepararea de nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică având structuri nanocristaline în vederea studiului influenței caracteristicilor structurale asupra mobilității pereților de domenii magnetice în etapa următoare.", ne-am propus ca prim obiectiv de etapă să determinăm corelația dintre anizotropia magnetică preponderentă, în funcție de caracteristicile nanofirelor amorfe (compoziție chimică, dimensiuni), și parametrii principali care descriu deplasarea pereților de domenii magnetice în acestea, respectiv viteza și mobilitatea. Acest prim obiectiv este premergător celui de-al doilea obiectiv specific al proiectului, respectiv determinarea rolului structurii de domenii magnetice a nanofirelor și/sau firelor submicronice amorfe cu simetrie cilindrică asupra proceselor de deplasare a pereților de domenii magnetice din interiorul acestora, cu efecte asupra mărimii vitezei și mobilității pereților de domenii. Obiectivul de etapă secund este reprezentat de pregătirea eșantioanelor cu structură nanocristalină, necesare atingerii celui de-al treilea obiectiv specific al proiectului, respectiv determinarea influenței caracteristicilor structurale asupra mobilității pereților de domenii magnetice din nanofirele și firele submicronice cu simetrie cilindrică având structuri nanocristaline și amorfe.

<u>Activitățile</u> prevăzute în planul de realizare pentru atingerea celor două obiective de etapă sunt:

Activitatea 2.1: Prepararea de eșantioane sub formă de nanofire și fire submicronice cilindrice acoperite cu sticlă având diferite distribuții ale anizotropiei magnetice.

Activitatea 2.2: Analiza efectului pe care îl au tipul și distribuția anizotropiei magnetice asupra mobilității pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică.

Activitatea 2.3: Prepararea de eşantioane amorfe sub formă de nanofire şi fire submicronice cu simetrie cilindrică, având compoziții din sistemul Fe-Cu-Nb-Si-B (precursori amorfi pentru eşantioane nanocristaline).

Activitatea 2.4: Prepararea de nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică având diferite tipuri de structuri nanocristaline, cu diametre cuprinse între 100 și 900 nm, prin tratamente termice adecvate.

În cadrul *primei activități*, am preparat eșantioane amorfe cu diferite valori ale constantei de magnetostricțiune, λ , astfel încât să obținem nanofire și fire submicronice cu diferite tipuri de anizotropie magnetică preponderentă. Dimensiunile eșantioanelor au fost cuprinse în intervalul tipic 100 nm $\leq \Phi_m \leq 950$ nm, acestea fiind preparate prin metoda răcirii rapide din topitură în capilar de sticlă, descrisă în mod detaliat în raportul corespunzător primei etape a proiectului. Astfel, am preparat nanofire și fire submicronice amorfe din aliajele reprezentative Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ ($\lambda = +25 \times 10^{-6}$) și (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ ($\lambda = -1 \times 10^{-7}$). În cazul eșantioanelor cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, valoarea mare și pozitivă a constantei de magnetostricțiune, cuplată cu tensiunile mecanice intrinseci, induse datorită metodei specifice de preparare a nanofirelor și firelor submicronice amorfe, ce presupune viteze de răcire foarte mari, va conduce la o anizotropie magnetică de natură magnetoelastică, care va fi preponderentă și va determina practic caracteristicile proceselor de magnetizare ce au loc în astfel de probe.

Astfel, în figura 19, avem reprezentată distribuția tensiunilor mecanice intrinseci, induse la prepararea nanofirelor și firelor submicronice amorfe, în funcție de dimensiunile finale ale acestora ($\Phi_m = 2 \cdot R_m$). Observăm faptul că valorile tensiunilor mecanice intrinseci sunt foarte mari, de ordinul 10⁹ Pa, atât în cazul celor de întindere (pozitive), din interior, cât și în cazul celor compresive (negative), din regiunea de suprafață.

Chiar dacă tensiunile scad pe măsură ce raza R_m (sau diametrul) nanofirelor/firelor submicronice crește, ordinul de mărime rămâne același, ceea ce va conduce la valori mari ale cuplajului magnetoelastic, și implicit la valori foarte mari ale constantei de anizotropie magnetoelastică, K_{me} , conform relației:

$$K_{\rm me} = \frac{3}{2}\lambda \cdot \tau_{\rm ii} \tag{1}$$

unde τ_{ii} reprezintă componenta predominantă a tensorului tensiunilor mecanice intrinseci dintr-o anumită regiune a nanofirului.

Zona interioară, care ocupă aproape întregul volum al eșantionului, cu excepția zonei foarte înguste din imediata vecinătate a suprafeței, este regiunea de interes maxim, întrucât în aceasta are practic loc deplasarea pereților de domenii de 180° la inversarea magnetizării eșantioanelor sub acțiunea unui câmp magnetic aplicat axial, *H*.



Fig. 19. Distribuții radiale ale tensiunilor intrinseci - τ_{rr} (radială), $\tau_{\theta\theta}$ (circumferențială) și τ_{zz} (axială) - calculate pentru eșantioane cu razele de 65 și respectiv 470 nm. Grosimea sticlei: $t_g = 15 \mu m$. Dreapta-jos: dependența maximului tensiunii axiale de întindere de rază.

Inversarea magnetizării de la +M la -M se produce printr-un salt unic, la o valoare bine determinată a câmpului aplicat, numită câmp de comutare, H^* , și este reflectată într-un ciclu de histerezis tipic, rectangular, precum cel din figura 20.



Fig. 20. Ciclul de histerezis rectangular măsurat pe un fir submicronic amorf cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, preparat prin răcire rapidă din topitură, având diametrul $\Phi_m = 500$ nm și grosimea sticlei $t_g = 12 \mu m$. Mărimea câmpului de comutare: $H^* = 2500$ A/m.

Din relația (1) rezultă implicit faptul că distribuția radială a anizotropiei magnetoelastice are aceeași formă cu distribuția radială a tensiunilor interne, tensiunile de interes din punct de vedere al comutării $+ \rightarrow -$ a magnetizării *M* și al deplasării pereților de domenii magnetice

de 180°, fiind cele axiale de întindere, τ_{zz} , care predomină în cea mai mare parte a volumului eșantioanelor.

Grosimea sticlei influențează, la rândul ei, prin intermediul tensiunilor, valoarea constantei de anizotropie magnetoelastică, însă, peste o anumită valoare, practic 5 µm, această influență prezintă o saturație, după cum se vede în figura 21, ceea ce era de așteptat, ținând cont de diferența mare existentă între diametrul nanofirelor/firelor submicronice și grosimea sticlei.



Fig. 21. Densitatea medie de energie magnetoelastică în funcție de grosimea învelișului de sticlă, cu diametrul firelor ca parametru, în cazul firelor submicronice (FS) și a nanofirelor (NF) amorfe cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ preparate prin răcire rapidă din topitură.

Densitatea medie de energie magnetoelastică reprezintă constanta medie de anizotropie magnetoelastică, $\langle K_{\rm me} \rangle$, aceasta fiind calculată pentru a caracteriza global nivelul de anizotropie dintr-un eșantion, utilizând o relație similară cu (1), în care valoarea $\tau_{\rm ii}$, corespunzătoare unei anumite coordonate radiale r este înlocuită cu valoarea medie $\langle \tau_{\rm ii} \rangle$, în cazul de față cu $\langle \tau_{zz} \rangle$, medierea având loc pe întregul interval de valori ale coordonatei radiale în care τ_{zz} este componenta dominantă:

$$\langle \varepsilon_{\rm me} \rangle = \frac{3}{2} \lambda \cdot \langle \tau_{\rm zz} \rangle = \langle K_{\rm me} \rangle \tag{2}$$

Deși valorile tensiunilor mecanice induse în timpul preparării nanofirelor/firelor submicronice amorfe sunt similare în cazul compoziției (Co0.94Fe0.06)72.5Si12.5B15, adică de ordinul 10⁹ Pa, faptul că acestea prezintă o constantă de magnetostricțiune cu două ordine de mărime (~10²) mai mică decât eșantioanele cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, va conduce la diminuarea semnificativă, în aceeasi măsură (mai exact, de 2.5×10^2 ori), a densității de energie magnetoelastică a nanofirelor din sistemul Co-Fe-Si-B, și implicit a anizotropiei magnetice de origine magnetoelastică. Această diminuare importantă are ca și consecință imediată apariția comportării magnetice bistabile ($+M \leftrightarrow -M$) sub acțiunea unui câmp magnetic aplicat axial, H, similar cu cazul nanofirelor și firelor submicronice din sistemul Fe-Si-B. Spre deosebire însă de cazul nanofirelor din sistemul Fe-Si-B, în cazul celor din sistemul Co-Fe-Si-B comportarea bistabilă, echivalentă cu inversarea magnetizării într-un singur pas și, prin urmare, observabilă printr-un ciclu de histerezis rectangular, nu are cum să își aibă originea într-o anizotropie predominantă de natură magnetoelastică, având în vedere faptul că un cuplaj magnetoelastic între tensiunea axială dominantă de întindere ($\tau_{zz} > 0$) și magnetostricțiunea negativă ($\lambda < 0$), ar conduce la o direcție de anizotropie ortogonală la axa nanofirului, și în nici un caz la una paralelă cu aceasta. Acest fapt demonstrează că axa de ușoară magnetizare în cazul nanofirelor/firelor submicronice cu compoziția (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, având $\lambda = -1 \times$

10⁻⁷, este de altă natură decât cea magnetoelastică. Având în vedere valoarea foarte mică a termenului magnetoelastic, și totodată forma eșantioanelor cilindrice studiate, care sunt foarte lungi și cu dimensiuni transversale reduse, putem afirma că termenul energetic care determină orientarea axei de ușoară magnetizare în lungul axei nanofirului este cel de natură magnetostatică.

Avem astfel o anizotropie de formă, de natură magnetostatică, care predomină în cazul nanofirelor/firelor submicronice amorfe cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, și, pe de altă parte, o anizotropie magnetoelastică, care predomină în cazul nanofirelor/firelor submicronice cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, ambele cu rol determinant în procesul de inversare a magnetizării axiale sub acțiunea câmpului *H*, care reprezintă, în fapt, deplasarea unui perete de 180° în lungul axei eșantioanelor. Toată argumentația de mai sus demonstrează faptul că am preparat eșantioanele cele mai reprezentative în scopul studierii efectului pe care îl are fiecare tip de anizotropie magnetică în parte, asupra mobilității și vitezei pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică.

În cadrul celei *de-a doua activități*, pentru a analiza efectul pe care îl au tipurile de anizotropie magnetică preponderentă asupra vitezei și mobilității pereților de domenii magnetice din nanofirele și firele submicronice amorfe, am efectuat măsurători ale vitezei pereților de domenii în eșantioanele de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ și (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ preparate în prima activitate, utilizând instalația complexă realizată în acest scop în etapa din 2017 a proiectului.

Din datele experimentale asupra vitezei pereților de domenii magnetice, v, în eșantioanele cu cele două compoziții, mai precis din curbele care dau dependența de câmpul magnetic aplicat H a vitezei pereților de domenii, v(H), am calculat valorile mobilității pereților, S, aceasta fiind definită ca panta curbelor v(H), respectiv:

$$S = \frac{dv}{dH}$$
(3)

Întrucât am văzut mai sus faptul că efectul grosimii sticlei este limitat peste o anumită valoare, în special în domeniul grosimilor uzuale ale acesteia (5 – 10 μ m), practic ne-am limitat la studiul mobilității în funcție de diametrul eșantioanelor, Φ_m , în cadrul fiecărui sistem – Fe-Si-B și respectiv Co-Fe-Si-B.

În figura 22 am reprezentat dependența mobilității pereților de domenii în funcție de diametrul eșantioanelor, $S(\Phi_m)$, în cazul nanofirelor și firelor submicronice amorfe cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅.



Fig. 22. Mobilitatea pereților de domenii magnetice în funcție de diametrul firului magnetic amorf, Φ_m , în cazul nanofirelor și firelor submicronice amorfe cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ având magnetostricțiune pozitivă mare.

Observăm faptul că dependența este neliniară, prezentând un maxim pronunțat pentru o valoare a diametrului situată în jurul valorii de 350 nm.

În figura 23 am reprezentat aceeași dependență pentru cazul nanofirelor și firelor submicronice amorfe având compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅. În acest caz dependența este monotonă.

Pe lângă alura complet diferită a celor două dependențe $S(\Phi_m)$ în eșantioanele cu semne și valori diferite ale constantelor de magnetostricțiune, observăm de asemenea faptul că eșantioanele cu cele două compoziții studiate prezintă valori semnificativ diferite ale mobilității pereților de domenii magnetice, respectiv valorile corespunzătoare nanofirelor și firelor submicronice amorfe având magnetostricțiunea aproape nulă sunt cu două ordine de mărime mai mari comparativ cu cele din cazul eșantioanelor cu magnetostricțiune pozitivă mare. Ambele aspecte semnalate își au originea în tipul de anizotropie magnetică predominantă din fiecare compoziție.

Diferența dintre valorile mobilității pereților de domenii în cele două cazuri este în concordanță cu diferența existentă între mărimile valorilor absolute ale constantelor de magnetostricțiune ale celor două aliaje studiate. Pe de altă parte, înțelegerea naturii diferenței existente între formele curbelor $S(\Phi_m)$ nu este atât de simplă. În cazul corelației dintre mobilitatea pereților și magnetostricțiune, proporționalitatea inversă își are originea în prezența tensiunilor mecanice interne cu valori foarte mari, specifice procesului de preparare prin răcire rapidă din topitură, și mai ales în rolul jucat de aceste tensiuni în fixarea pereților de domenii care se propagă odată ce câmpul magnetic aplicat depășește o anumită valoare de prag (câmpul de comutare = câmpul de propagare). Astfel, cuplajul magneto-mecanic puternic din cazul firelor cu magnetostricțiune pozitivă mare facilitează fixarea mai puternică a pereților de domenii magnetice, implicând necesitatea unui câmp de propagare/comutare mai mare.



Fig. 23. Mobilitatea pereților de domenii funcție de diametrul firelor în cazul nanofirelor și firelor submicronice amorfe având compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ cu magnetostricțiune negativă mică (aproape nulă).

Pentru a înțelege particularitățile dependenței mobilității pereților de domenii de diametrul nanofirelor și firelor submicronice amorfe în fiecare caz în parte ($\lambda \gg 0$ și respectiv $\lambda \approx 0$, dar negativ), trebuie să ținem cont de detaliile care fac diferența între cele două seturi de eșantioane, respectiv între cele cu magnetostricțiune pozitivă mare și cele cu magnetostricțiune aproape nulă. Diferența principală constă, după cum am văzut în argumentația prezentată la prima activitate, în valoarea și semnul constantei de magnetostricțiune, ceea ce are ca rezultat o valoare mult mai mare a termenului magnetoelastic în cazul eșantioanelor cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ comparativ cu cele având compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅. Pe de altă parte, pentru cele mai mici diametre

ale nanofirelor magnetice amorfe studiate, termenul magnetostatic este de asemenea important în expresia energiei libere totale a acestora (anizotropia de formă devine mai puternică pe măsură ce diametrul nanofirelor scade).

Din acest motiv, situația cea mai complexă este întâlnită în cazul nanofirelor și firelor submicronice amorfe având magnetostricțiune pozitivă mare, întrucât în acest tip de eșantioane atât E_{me} (termenul magnetoelastic), cât și E_{ms} (termenul magnetostatic) sunt importante, în special la valori foarte mici ale diametrului Φ_m . Rezultatele prezentate în figura 22, cu mobilitatea maximă a pereților de domenii magnetice corespunzând unui diametru al firului submicronic de 350 nm, indică faptul că, în jurul acestei valori a diametrului are loc o modificare a termenului energetic preponderent, și respectiv a anizotropiei magnetice predominante. Mai precis, dacă $\Phi_m \leq 350$ nm, atunci anizotropia magnetostatică predomină ($E_{me} < E_{ms}$), iar pentru $\Phi_m > 350$ nm, anizotropia magnetică predominantă va fi cea de natură magnetoelastică ($E_{me} > E_{ms}$).

Pe baza rezultatelor analizei efectului anizotropiei magnetice a nanofirelor și firelor submicronice amorfe asupra mobilității pereților de domenii magnetice din astfel de materiale, putem afirma, legat de corelația existentă între tipul de anizotropie magnetică și mobilitatea pereților de domenii magnetice în firele magnetice amorfe ultrasubțiri, că:

- (i) o pantă pozitivă a dependenței $S(\Phi_m)$ indică întotdeauna prezența unei anizotropii de formă predominante, de natură magnetostatică, iar
- (ii) o pantă negativă a acestei dependențe indică o anizotropie magnetoelastică predominantă.

Această corelație nu este restricționată doar pentru cazul nanofirelor și firelor submicronice cu magnetostricțiune pozitivă mare, acolo unde pot fi observate ambele situații datorită dependenței neliniare $S(\Phi_m)$ (v. figura 22), ci reprezintă o caracteristică generală, fiind valabilă și în cazul eșantioanelor cu magnetostricțiune aproape nulă, dar în acest caz observăm doar situația în care panta curbei $S(\Phi_m)$ este pozitivă, din cauză că în aceste fire energia magnetoelastică este mult mai mică, iar anizotropia de formă domină practic întregul interval de dimensiuni (v. figura 23).

Astfel, <u>am atins practic primul obiectiv de etapă</u>, reușind să determinăm corelația existentă între anizotropia magnetică preponderentă și mobilitatea pereților de domenii magnetice din nanofirele și firele submicronice amorfe preparate prin metoda răcirii rapide din topitură. Este de remarcat faptul că, atunci când anizotropia magnetică predominantă este cea de natură magnetostatică, pereții de domenii prezintă o mobilitate mult mai mare decât în situația în care anizotropia predominantă este de natură magnetoelastică. Diferența este semnificativă, mobilitatea pereților de domenii fiind cu două ordine de mărime mai mare în primul caz, comparativ cu al doilea, adică invers proporțional cu diferența, în valoare absolută, dintre constantele de magnetostricțiune ale celor două aliaje investigate.

Legat de procesul de inversare al magnetizării în nanofirele cu cele două compoziții - $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ și $(Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ – și totodată de termenul energetic preponderent în cele două tipuri de nanofire - E_{me} (termenul magnetoelastic) sau E_{ms} (termenul magnetostatic) - în funcție de dimensiunile acestora, am realizat un studiu micromagnetic al comutării magnetizării prin deplasarea peretelui de 180° atunci când câmpul magnetic H este aplicat sub diferite unghiuri în raport cu axa nanofirelor, unghiuri cuprinse între 0° (H paralel cu axa nanofirului) și 90° (H perpendicular la axa nanofirului).

Rezultatele acestui studiu confirmă tranziția existentă între termenii energetici principali care determină și practic controlează procesul de magnetizare axială prin intermediul deplasării pereților de domenii în lungul axei nanofirului. Tranziția de la termenul magnetoelastic la cel magnetostatic ($E_{\rm me} \rightarrow E_{\rm ms}$) are loc odată cu modificarea dimensiunilor transversale ale nanofirului, respectiv a diametrului, și a fost pusă în evidență doar în cazul nanofirelor amorfe cu compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, întrucât în cazul celor cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ termenul magnetoelastic este neglijabil. Aceste rezultate confirmă practic datele experimentale prezentate mai sus, validând interpretarea acestora.

În cadrul celei *de-a treia activități*, am preparat precursorii amorfi cu simetrie cilindrică pentru prepararea ulterioară (activitatea 2.4) de nanofire și fire submicronice cu structuri nanocristaline, în vederea studiului influenței caracteristicilor structurale asupra mobilității pereților de domenii magnetice în etapa din 2019.

Precursorii amorfi i-am preparat prin metoda răcirii rapide în capilar de sticlă, utilizând instalația modernizată de preparare a firelor acoperite cu sticlă existentă la INCDFT-IFT lași. Îmbunătățirile substanțiale aduse acesteia au permis creșterea semnificativă a vitezei de tragere, odată cu reducerea vibrațiilor, astfel încât să fie menținută continuitatea procesului de formare a nanofirelor/firelor submicronice.

În scopul preparării precursorilor amorfi, am utilizat aliajul cu compoziția $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, cunoscut și sub denumirea de FINEMET, și am preparat nanofire și fire submicronice cu această compoziție în stare amorfă, eșantioanele având diametre care acoperă întreaga plajă a dimensiunilor acestora, respectiv 100 nm $\leq \Phi_m \leq 950$ nm. Constanta de magnetostricțiune a aliajului Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ în stare amorfă are valoarea $\lambda = 20 \times 10^{-6}$, fiind practic ușor mai mică decât cea a aliajului amorf Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, din care provine. Aliajul propriu-zis, utilizat în procesul de preparare a precursorilor amorfi, I-am preparat din pulberi de înaltă puritate, care au fost într-o primă fază presate, compactate și apoi topite prin inducție electromagnetică, astfel încât să obținem aliajul primar pentru utilizare în instalația de preparare a nanofirelor și firelor submicronice amorfe.

Eșantioanele amorfe sub formă de nanofire și fire submicronice din FINEMET au fost caracterizate din punct de vedere structural cu ajutorul microscopiei electronice prin transmisie (TEM) în laboratorul de microscopie electronică de la INCDFT-IFT Iași, utilizând un microscop de transmisie de ultra-înaltă rezoluție Carl Zeiss LIBRA 200MC UHR-TEM.



Fig. 24. Imagini STEM ('scanning transmission electron microscopy') și SAED ('selected area electron diffraction') pentru eșantioane cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) în stare amorfă.

În figura 24 sunt reprezentate imaginile STEM ('scanning transmission electron microscopy') și SAED ('selected area electron diffraction') pentru eșantioane FINEMET aflate în stare amorfă. Acestea au aspecte tipice unor materiale amorfe, confirmând astfel starea precursorului amorf.



Fig. 25. Imagine UHR-TEM ('ultra-high resolution transmission electron microscopy') realizată în cazul unui eșantion amorf cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET).

În figura 25 este prezentată imaginea UHR-TEM ('ultra-high resolution transmission electron microscopy') realizată în cazul unui eșantion amorf cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET). Și în acest caz, imaginea este tipică unui material amorf, nefiind vizibile nici un fel de structuri cristaline. Pregătirea probelor pentru STEM și UHR-TEM am realizat-o cu ajutorul unui sistem cu fascicul de ioni focalizat (FIB) pentru prepararea lamelelor subțiri pentru investigarea prin microscopie electronică de transmisie. Astfel, având precursorii amorfi preparați, am îndeplinit condiția necesară pentru a putea trece la realizarea următoarei activități, respectiv cea de preparare a nanofirelor și firelor submicronice cu structuri nanocristaline.

În cadrul celei *de-a patra activități* din etapa 2018 a proiectului, am supus precursorii amorfi sub formă de nanofire și fire submicronice cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) unor tratamente termice controlate, în vederea inducerii structurii nanocristaline, de interes pentru studiile ce urmează a fi realizate în etapa din 2019.

Tratamentele termice controlate le-am efectuat în vid, utilizând un sistem care cuprinde un cuptor electric, sistemul fiind realizat în cadrul INCDFT-IFT lași. Sistemul realizat permite efectuarea de tratamente termice în regim izoterm, atât în vid, cât și în atmosferă controlată (de exemplu în Ar). Cel mai important aspect este însă faptul că sistemul permite răcirea eșantioanelor până la temperatura camerei, după încheierea tratamentelor termice în vid sau în atmosferă controlată, în afara zonei cuptorului, ceea ce conduce la evitarea unor tratamente nedorite pe durata încălzirii sau răcirii sistemului, proba fiind plasată în cuptor după atingerea temperaturii de tratament, și respectiv îndepărtată din acesta imediat după încheierea duratei de tratament stabilite. Un regulator de temperatură asigură în mod automat o temperatură de tratament termic uniformă având o precizie de $\pm 1^{\circ}$ C în raport cu temperatura setată inițial. Temperatura maximă de tratament termic permisă de sistem este de 800°C.

Eșantionul supus tratamentului termic este introdus în sistem prin deplasarea unui magnet, după atingerea temperaturii prevăzute pentru tratament. Același magnet este utilizat la final pentru îndepărtarea eșantionului după încheierea procedurii de tratament termic. Tratarea termică a eșantioanelor amorfe de Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ sub formă de nanofire și fire submicronice a fost realizată la temperaturi de tratament cuprinse între 250°C și 650°C. Durata tratamentelor a fost cuprinsă între 5 minute și 60 minute.

Pentru caracterizarea structurală a nanofirelor și firelor submicronice din FINEMET după realizarea tratamentelor termice, am utilizat aceleași tehnici de microscopie electronică și echipamente ca și în cazul precursorilor amorfi, respectiv STEM ('scanning transmission electron microscopy'), SAED ('selected area electron diffraction') și UHR-TEM ('ultra-high resolution transmission electron microscopy'), prin utilizarea microscopului de transmisie de ultra-înaltă rezoluție Carl Zeiss LIBRA 200MC UHR-TEM din cadrul laboratorului de microscopie electronică de la INCDFT-IFT Iași.

În figura 26 sunt reprezentate imaginile STEM și SAED ale unui eșantion FINEMET tratat termic în vid timp de 60 minute la 550°C, iar în figura 27 este prezentată imaginea UHR-TEM realizată în cazul unui eșantion cu aceeași compoziție Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET), după un tratament similar (550°C, 60 minute).



Fig. 26. Imagini STEM și SAED pentru eșantioane având compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) după tratamentul termic realizat în vid la 550°C timp de 60 min.

Deja după acest tratament se observă formarea unor nano-grăunți cristalini, având o dimensiune medie de 7 nm (calculată din distribuția Gauss a mărimii grăunților cristalini). Tratamentul termic realizat la temperatura de 600°C timp de 60 minute, conduce la o creștere ușoară a dimensiunii grăunților cristalini, de la 7 nm la 9 nm, însă caracteristicile structurii nanocristaline se mențin. În mod evident, volumul ocupat de matricea amorfă reziduală scade comparativ cu situația existentă după tratamentul termic la 550°C.



Fig. 27. Imagine UHR-TEM realizată în cazul unui eșantion cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) după tratamentul termic realizat în vid la 550°C timp de 60 min.

În figurile 28 și 29 sunt prezentate imaginile de microscopie pentru cazul eșantioanelor cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET), după realizarea tratamentului termic în vid la 600°C, timp de 60 minute: imaginile STEM și SAED în figura 28, și respectiv UHR-TEM în figura 29.



Fig. 28. Imagini STEM și SAED pentru eșantioane având compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) după tratamentul termic realizat în vid la 600°C timp de 60 min.



Fig. 29. Imagine UHR-TEM realizată în cazul unui eșantion cu compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET) după tratamentul termic realizat în vid la 600°C timp de 60 min.

Este important de remarcat faptul că structura nanocristalină se menține și după tratamentul la o temperatură mai înaltă (600°C) decât temperatura tipică de tratament (550°C), observată în mod curent în cazul altor materiale în care poate fi indusă această structură deosebită, de grăunți nanometrici înglobați într-o matrice reziduală amorfă. Aceasta pare să fie o consecință a reducerii semnificative a dimensiunilor transversale ale eșantioanelor, respectiv a diametrului, mai exact a intrării acestuia în plaja de dimensiuni submicronică și chiar nanometrică. Sigur că există anumite deosebiri între structurile nanocristaline corespunzătoare celor două tratamente termice diferite – la 550°C și respectiv 600°C – observabile pe cale experimentală prin metode de microscopie electronică, cum sunt micile deosebiri între dimensiunile grăunților cristalini, fracția de volum ocupată de cele două faze (grăunții și respectiv matricea amorfă), sau chiar distanța dintre grăunți, însă ne așteptăm ca acestea să producă efecte în ceea ce privește procesul de inversare a magnetizării, precum și în privința deplasării peretelui de 180° asociat acestui proces, consecințe pe care le vom analiza în etapa viitoare prin studiul influenței lor asupra mobilității pereților de domenii magnetice.

Prin urmare, <u>am atins și cel de-al doilea obiectiv de etapă</u>, reprezentat de pregătirea eșantioanelor cu structură nanocristalină, necesare atingerii celui de-al treilea obiectiv specific al proiectului, respectiv *determinarea influenței caracteristicilor structurale asupra*

mobilității pereților de domenii magnetice din nanofirele și firele submicronice cu simetrie cilindrică având structuri nanocristaline și amorfe.

În vederea înțelegerii aspectelor specifice dimensiunilor nanometrice și submicronice din eșantioanele investigate, legat de efectul caracteristicilor structurale asupra deplasării pereților de domenii magnetice, am realizat un studiu complex, la un nivel dimensional superior (microfire acoperite cu sticlă), în care am studiat deplasările de domenii din fire aparținând celor trei clase de compoziții de interes - Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ (FINEMET), Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ și (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, având magnetostricțiuni și în general proprietăți magnetice diferite. În cadrul acestui studiu, am pus în evidență importanța unui termen magnetoelastic redus în cazul FINEMET și (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, precum și posibilitatea de a controla declanșarea procesului de propagare a peretelui de 180° prin utilizarea unui câmp magnetic circumferențial, creat de un curent electric de valoare mică trecut prin probă. Am arătat faptul că o condiție necesară pentru a putea utiliza un curent în inițierea inversării magnetizării este aplicarea unei mici torsiuni firului cilindric, care practic scoate magnetizarea de pe direcția axei acestuia, conferindu-i o componentă circumferențială, asupra căreia va acționa practic câmpul creat de curent.

Utilitatea unui termen magnetoelastic redus (E_{me} neglijabil în raport cu E_{ms}), ne-a permis să demonstrăm totodată posibilitatea de a utiliza un fir amorf cu magnetostricțiune negativă mică – aproape nulă, din familia Co-Fe-Si-B, pentru realizarea unei noi aplicații ca element sensibil într-un senzor flexibil de forță.

4. Etapa 3 (2019)

Ultima etapă a proiectului (anul 2019) se intitulează: "Studiul efectului structurii de domenii magnetice asupra vitezei și mobilității pereților de domenii în nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică. Studiul influenței caracteristicilor structurale și a tratamentelor termice asupra mobilității pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice amorfe și nanocristaline cu simetrie cilindrică. Optimizarea din punct de vedere magnetic și structural a nanofirelor și firelor submicronice amorfe și nanocristaline, în vederea utilizării acestora la realizarea de nano-canale pentru deplasarea virtual fără pierderi a pereților de domenii magnetice."

În această etapă am finalizat toate obiectivele specifice ale proiectului. Obiectivul specific (i) a fost finalizat în etapa 1 (2017), în timp ce obiectivele specifice (ii) și (iii) au fost abordate în etapa 2 (2018), concretizându-se în atingerea a două obiective premergătoare. În 2019, obiectivele specifice (ii) și (iii) au fost finalizate, alături de obiectivul specific (iv). Activitățile prevăzute a fi desfășurate în această ultimă etapă a proiectului au fost:

Activitatea 3.1: Studiul influenței structurii de domenii magnetice asupra vitezei și mobilității pereților de domenii în nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică – finalizare obiectiv specific (ii);

Activitatea 3.2: Studiul experimental al vitezei pereților de domenii magnetice în eșantioane cilindrice cu structuri nanocristaline din sistemul Fe-Cu-Nb-Si-B, având diferite diametre, cu instalația experimentală realizată la activitatea 1.2. Comparație cu

datele experimentale asupra dinamicii pereților de domenii din eșantioane amorfe cu diametre similare. Analiza influenței structurii eșantioanelor asupra mobilității pereților de domenii – componentă a finalizării obiectivului specific (iii);

Activitatea 3.3: Realizarea de tratamente termice pe eșantioane amorfe sub formă de nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică, având compoziții din sistemele Fe-Si-B și Co-Fe-Si-B și diferite diametre, la temperaturi de până la 450°C, pentru a atinge diferite stări de relaxare structurală. Măsurarea vitezei pereților de domenii în eșantioanele tratate termic. Studiul efectului relaxărilor structurale asupra vitezei și mobilității pereților de domenii – finalizarea obiectivului specific (iii);

Activitatea 3.4: Optimizarea unor eșantioane sub formă de nanofire și fire submicronice amorfe și nanocristaline, ce prezintă proprietăți magnetice și caracteristici dinamice superioare ale pereților de domenii, în vederea creșterii vitezei și mobilității pereților de domenii magnetice – componentă a finalizării obiectivului specific (iv);

Activitatea 3.5: Demonstrarea propagării eficiente a pereților de domenii magnetice în nano-canale cilindrice, cu valori superioare ale vitezei și mobilității acestora – finalizarea obiectivului specific (iv).

În cadrul *primei activități*, utilizând eșantioane cu compozițiile Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ și respectiv (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ sub formă de nanofire și fire submicronice amorfe cu simetrie cilindrică preparate după metoda descrisă la activitatea 1.1, precum și instalația experimentală pentru investigarea propagării pereților de domenii magnetice în astfel de materiale realizată în activitatea 1.2, am realizat un studiu complex al influenței structurilor de domenii magnetice asupra vitezei și mobilității pereților de domenii magnetice.

Acest lucru a fost posibil, întrucât, între eșantioanele cu cele două compoziții există o deosebire esentială în ceea ce priveste valoarea constantei de magnetostrictiune. Dacă nanofirele și firele submicronice amorfe cu compoziția Fe77,5Si7,5B15 prezintă o magnetostricțiune mare si pozitivă ($\lambda = +25 \times 10^{-6}$), cele cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ prezintă o magnetostricțiune cu un ordin de mărime mai mică și negativă ($\lambda = -1 \times 10^{-7}$), fiind din acest motiv denumite adeseori nanofire sau fire submicronice cu magnetostricțiune aproape nulă ($\lambda \approx 0$). Această caracteristică importantă (semnul și mărimea constantei de magnetostrictiune), în conditiile existentei unor distribuții de tensiuni mecanice reziduale induse în timpul procesului de preparare a eșantioanelor de tipul celor ilustrate în figura 19, determină formarea unor structuri de domenii magnetice diferite în cele două tipuri de nanofire și fire submicronice. Astfel, în nanofirele puternic magnetostrictive ($\lambda \gg 0$), cum sunt cele cu compoziția Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅, se va forma o structură de tip core-shell, cel puțin peste un anumit diametru, în care miezul cilindric interior cu magnetizare axială (M_z) este încapsulat într-un înveliş magnetizat radial (M_r) . Orientările magnetizării în cele două domenii principale sunt dictate de minimizarea energiei magnetoelastice E_{me} preponderente. Între cele două domenii există în mod evident un perete de 90°. Deplasarea de pereți de domenii de interes din punctul de vedere al inversării magnetizării în direcția axială se referă la peretele de 180° din miezul magnetizat axial, care apare ca urmare a efectelor de demagnetizare (pentru minimizarea energiei magnetostatice în lungul unui fir cilindric finit). Situația descrisă este ilustrată în figura 30(a) mai jos.



Fig. 30. Reprezentare schematică a structurilor de domenii magnetice diferite care se formează în fire submicronice și nanofire amorfe cu valori diferite ale constantei de magnetostricțiune: (a) $\lambda \gg 0$, cazul compoziției Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, și respectiv (b) $\lambda \approx 0$, cum este cazul compoziției (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅.

Pe de altă parte, în cazul firelor submicronice și a nanofirelor cu magnetostricțiune aproape nulă ($\lambda \approx 0$), chiar dacă miezul magnetizat axial se menține (din motive de minimizare a energiei magnetostatice de această dată), învelișul exterior este magnetizat pe direcția circumferențială (M_{θ}), după cum este ilustrat schematic în figura 30(b). Așadar, avem două diferențe importante între firele submicronice și nanofirele cu cele două compoziții reprezentative:

- (i) structura învelișului diferă (shell): la eșantioanele cu $\lambda \gg 0$, învelișul este un domeniu cu magnetizare radială, în timp ce la cele cu $\lambda \approx 0$, este un domeniu cu magnetizare circumferențială; și
- (ii) originea magnetizării axiale din miez (core) este diferită: la eșantioanele cu $\lambda \gg 0$, aceasta este de natură magnetoelastică, în timp ce la cele cu $\lambda \approx 0$ este de natură magnetostatică.

Aceste două aspecte semnalate sunt extrem de importante în deplasarea peretelui de 180° în lungul axei firelor, sub acțiunea unui câmp magnetic aplicat axial. Măsurătorile vitezei de deplasare a acestui perete în cele două cazuri arată de altfel foarte clar acest lucru. Dacă în cazul firelor submicronice cu compoziția Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅, avem de nevoie de câmpuri magnetice axiale de ordinul kA/m, în cazul celor de (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ este nevoie de câmpuri cu un ordin de mărime mai mic (sute de A/m). Diferența de un ordin de mărime se mentine și în cazul nanofirelor amorfe cu cele două compozitii reprezentative, însă câmpurile necesare în acest caz sunt mai mari, datorită anizotropiei de formă semnificativ mai mari (în acest caz, pentru nanofirele de Fe77,5Si7,5B15 câmpurile aplicate sunt de ordinul 10 – 20 kA/m, iar pentru cele de (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ sunt de 4 – 8 kA/m. Această diferență este dată de natura pinning-ului peretelui de 180° în cele două cazuri. În cazul eşantioanelor de Fe77.5Si7.5B15, pinning-ul este în mod evident de origine magnetoelastică, aceasta fiind energia dominantă în energia liberă totală. Dacă și în cazul eșantioanelor de (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ pinning-ul ar fi de origina magnetoelastică, atunci raportul dintre valorile câmpurilor axiale aplicate ar trebui să fie egal cu raportul dintre valorile constantelor de magnetostricțiune. Însă, în cazul concret al celor două compoziții studiate, raportul $\lambda_{Fe-Si-B}/\lambda_{Co-Fe-Si-B}$ este mult mai mare, respectiv 250, ceea ce înseamnă că ar trebui să observăm experimental câmpuri cu două ordine de mărime mai mari pentru Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, ceea ce nu este cazul. Prin urmare, faptul că raportul dintre valorile câmpurilor magnetice aplicate pentru a deplasa peretele este întotdeauna de un ordin de mărime, indică faptul că pinning-ul peretelui de 180° în cazul nanofirelor și firelor submicronice cu compoziția (Co_{0.94}Fe_{0.06})72,5Si_{12,5}B₁₅ este preponderent de altă natură, și aceasta nu poate fi decât magnetostatică, respectiv provenind din anizotropia de formă specifică, în condițiile unui termen magnetoelastic mult mai mic decât în cazul probelor de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅.

Este important de menționat aici faptul că această analiză se aplică doar pentru miezul magnetizat axial (core), domeniul principal în care are loc deplasarea peretelui de 180°. În cazul învelișului (shell), lucrurile stau însă diferit, în sensul că direcția magnetizării este determinată în ambele compoziții de termenul magnetoelastic. Dacă în cazul eșantioanelor de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ era de așteptat, justificarea pentru cazul (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ provine din valorile foarte mari ale tensiunilor interne reziduale spre suprafața nanofirelor și a firelor submicronice, lucru care se observă și din figura 19.

În studiul realizat am mers mai departe și am analizat influența învelișului (shell) asupra procesului de deplasare a pereților de domenii în miezul axial (core). Ne așteptăm la o astfel de influență, dat fiind faptul că magnetizarea radială M_r din înveliș este perpendiculară pe directia de deplasare a peretelui de 180° în cazul probelor de Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅, câmpul creat obstrucționând practic deplasarea acestuia, în timp ce în cazul probelor de $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$ magnetizarea învelișului M_{θ} nu intersectează direcția de deplasare a peretelui, ci, mai mult, îl ecranează, protejându-l de alte influențe și interferențe electromagnetice externe. Prin urmare, ar fi de așteptat ca în cazul firelor submicronice și a nanofirelor cu compoziția (Co0,94Fe0,06)72,5Si12,5B15 să observăm că peretele de 180° se deplasează mai usor, deci ne asteptăm la viteze mai mari si chiar la mobilități mai mare ale pereților de domenii în eșantioanele cu $\lambda \approx 0$. Într-adevăr, vitezele măsurate ale pereților de domenii magnetice sunt în general mai mari în cazul probelor de (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ comparativ cu cazul celor de Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅ (pentru diametre similare). Spre exemplu, în cazul unui fir submicronic amorf cu diametrul de 900 nm, având compoziția Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, viteza peretelui de domeniu atinge o valoare maximă de 950 m/s, în timp ce pentru un fir amorf de (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ cu un diametru similar, viteza maximă este de 1400 m/s. Pentru fire submicronice mai subțiri (diametrul de 500 nm), viteza maximă a peretelui crește, depășind ușor 1000 m/s pentru Fe77,5Si7,5B15 și ajungând la 1600 m/s la (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅. Pentru nanofire – diametrul între 100 și 200 nm – se menține același trend, însă diferențele între valorile vitezelor încep să se estompeze: Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅ 1360 m/s, iar (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ 1500 m/s.

O diferență semnificativă se constată însă în privința mobilității pereților de domenii în eșantioanele cu cele două compoziții, aceasta fiind cu două ordine de mărime mai mare în cazul probelor de (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ decât în cele de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅. Mobilitatea maximă în cazul firelor de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ este de 0,035 m²/A s, în timp ce în cazul celor de (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ este de 2 m²/A s. Această diferență semnificativă am atribuit-o ambilor factori menționați: (i) efectul pe care îl are orientarea magnetizării din înveliş, respectiv de obstrucționare în cazul Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ sau de favorizare, în cazul (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, a deplasării pereților de 180°, și (ii) originea diferită a orientării axiale a magnetizării din miez, fiind evident faptul că originea magnetostatică este favorabilă unei mobilități mai mari a pereților, comparativ cu originea magnetoelastică.

Se mai impune o precizare importantă: în cazul nanofirelor și a firelor extrem de subțiri, când prezența învelișului radial sau circumferențial este practic imposibilă sub o anumită valoare a diametrului, datorită tensiunilor mecanice foarte mari din zona de suprafață, putem vorbi despre un quasi-domeniu rezidual, cu puternice orientări radiale, respectiv circumferențiale, sau elicoidale cu componente circumferențiale, care poate fi interpretat și ca o reminiscență a peretelui de 90° existent în condiții normale între miez și înveliș. Acesta va influența deplasarea peretelui, însă într-o măsură mult mai mică decât în cazul firelor submicronice cu diametre mai mari (în general peste 300 nm). Din acest motiv, în cazul nanofirelor, mobilitățile au valori mult mai apropiate, ca și vitezele de deplasare a

pereților, după cum am precizat și mai sus (diferența între vitezele maxime se reduce la sub 150 m/s).

În consecință, considerăm că activitatea 3.1 a fost realizată în proporție de 100%, concluziile studiului influenței structurii de domenii magnetice asupra vitezei și mobilității pereților de domenii în fire submicronice amorfe și nanofire amorfe cu simetrie cilindrică oferind o imagine completă asupra rolului pe care fiecare domeniu principal (miez, respectiv înveliș) îl joacă în deplasarea pereților de domenii magnetice.

Studiul completează rezultatele anterioare cu privire la efectul anizotropiei magnetice asupra deplasării pereților de domenii în fire și nanofire amorfe. O consecință importantă a rezultatelor obținute o constituie faptul că firele submicronice și nanofirele amorfe cu compoziția $(Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ se apropie, până acum, cel mai mult de materialele ideale pentru realizarea nano-canalelor cilindrice în care pereții de domenii se deplasează cu cele mai mici pierderi. Acest fapt este susținut de valorile mai mari ale vitezelor pereților în aceste materiale, de valorile mult mai mari ale mobilității pereților, dar și de valorile mult mai mici ale câmpurilor magnetice necesare pentru a deplasa pereții, valori legate și de câmpul de comutare, care automat înseamnă pierderi mult mai mici (cu 1 – 2 ordine de mărime comparativ cu nanofirele și firele submicronice de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅).

În cadrul celei de-*a doua activități*, ne-am focalizat atenția asupra firelor submicronice și a nanofirelor cu compoziția FINEMET (Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉), compoziție din care am preparat atât precursori amorfi cât și eșantioane cu structuri nanocristaline încă din etapa a 2-a a proiectului (2018). Avem așadar o serie de probe dedicate explicit studiului prevăzut în această activitate (3.2) a ultimei etape a proiectului. În plus, pentru ca imaginea pe care o vom avea în ceea ce privește influenței structurii eșantioanelor asupra dinamicii pereților de domenii din aceste probe să fie cât mai completă, am preparat și nanofire și fire submicronice cu structuri intermediare între amorf și nanocristalin.

Am ales compoziția Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉ ținând cont de faptul că este una dintre cele mai cunoscute compoziții în ceea ce privește abilitatea de a-și modifica structura sub efectul unor tratamente termice controlate. Ceea ce nu se cunoaște însă este modul în care micșorarea semnificativă a diametrului eșantioanelor afectează evoluția structurală indusă de tratamentele termice. Din acest motiv, a fost necesară utilizarea unui eșantion-referință sub formă de microfir având aceeași compoziție (FINEMET), dar având diametrul firului magnetic propriu-zis mult mai mare ($\Phi_m = 3,5 \mu m$), iar grosimea sticlei de 10 μm . Evoluția structurală ca urmare a unor tratamente termice controlate este bine cunoscută în cazul eșantionului referință, microfirele cu compoziția FINEMET fiind pe larg studiate atât în laboratorul nostru, cât și în alte grupuri din lume.

Prezentăm în continuare rezultatele pentru probele tratate termic timp de 60 minute în vid la 500, 550, 600 și respectiv 650°C, temperaturile care prezintă cel mai mare interes, întrucât sunt situate imediat înainte, la valoarea exactă și imediat după valoarea la care se formează structura nanocristalină în eșantionul-referință. Tratamentele termice le-am efectuat într-un cuptor încălzit în prealabil la temperatura de tratament. După trecerea timpului de tratament, probele au fost extrase din cuptor.

Pentru monitorizarea și studiul modificărilor structurale ce au avut loc în firele ultrasubțiri și în microfirul de referință am utilizat difracția de raze X în configurația Bragg-Brentano și totodată microscopia electronică de baleiaj de înaltă rezoluție (HR-SEM) (detectorul de electroni secundari In-Lens și cel de electroni retroîmprăștiați – BSE). Am verificat valorile temperaturii Curie (T_c) și a celei de cristalizare (T_x) prin măsurarea variației cu temperatura a magnetizării – M(T) – cu ajutorul unui magnetometru cu probă vibrantă (VSM) la o valoare maximă a câmpului magnetic aplicat de 10 kOe. Având în vedere faptul că firele ultrasubțiri pe care le-am studiat (firele submicronice și nanofirele FINEMET) au diametre extrem de mici, am utilizat pentru măsurarea ciclurilor de histerezis și pentru determinarea vitezei de deplasare a pereților de domenii magnetice metode experimentale special dezvoltate și adaptate pentru astfel de materiale.

Studiile de structură pe care le-am efectuat arată faptul că toate eșantioanele inițiale, netratate, prezintă o microstructură specifică aliajelor metalice amorfe. Acest fapt este valabil atât în cazul firelor ultrasubțiri (100 nm $\leq \Phi_m \leq 500$ nm), cât și în cazul microfirului de referință ($\Phi_m = 3,5 \mu$ m). În urma tratamentelor efectuate timp de 60 min. la 550°C și respectiv 600°C, această microstructură evoluează într-una de tip nanocristalin (grăunți de α Fe-Si răspândiți uniform într-o matrice amorfă reziduală bogată în Fe-B), după cum am observat pe difractogramele de raze X și pe imaginile HR-SEM. Analiza Rietveld a difractogramelor indică faptul că volumul ocupat de nanogrăunți este cuprins între 50 și 53% din totalul volumului după tratamentul la 550°C, crescând la 63 – 65% după cel efectuat la 600°C. Investigațiile structurale pe care le-am realizat în cazul eșantioanelor tratate la temperatura de 650°C, indică prezența unor grăunți mai mari de α Fe-Si și totodată precipitarea fazei Fe₂B indiferent de timpul de tratament. Grăunții acestor două faze ocupă mai mult de 75% din volumul total al nanofirelor și firelor submicronice, în timp ce în cazul microfirului de referință procentul depășește 90% deja după tratamentul efectuat la 600°C.



Fig. 31. Cicluri de histerezis ale firelor submicronice și nanofirelor FINEMET acoperite cu sticlă după diferite tratamente termice, precum și pentru eșantionul-referință ($\Phi_m = 3.5 \mu m$).

Din punct de vedere magnetic, toate esantioanele prezintă o comportare magnetică bistabilă, indiferent de dimensiuni și de structură, după cum observăm din ciclurile de histerezis prezentate în figura 31. Caracterul magnetic bistabil prezent atât în cazul probelor netratate, cât și în cazul celor tratate reprezintă o caracteristică a materialelor cu anizotropie magnetică uniaxială, și arată faptul că aceste fire prezintă un domeniu magnetic central în starea amorfă (miez), domeniu a cărui prezență se menține chiar și după tratamente efectuate la temperaturi de până la 600°C, rezistând astfel transformării structurale amorf \rightarrow nanocristalin. Mai mult, bistabilitatea magnetică se menține chiar și după tratamentul efectual la temperatura de 650°C. Înclinatia usoară a ciclurilor de histerezis provine din fluctuatiile valorii câmpului coercitiv si apare din cauza medierii realizate pe un număr mare de cicluri măsurate. Fluctuațiile sunt rezultatul creșterii nanocristalelor peste limita critică, după cum am dedus din studiul rezultatelor de raze X si HR-SEM. În cazul probelor ultrasubtiri (diametre cuprinse între 100 si 500 nm), cele mai bune proprietăți de material magnetic moale se obțin ca urmare a tratamentului termic efectuat la 600°C, spre deosebire de cazul eşantionului-referință, la care cel mai scăzut câmp coercitiv l-am măsurat pentru proba tratată la 550°C. Această diferentă dintre temperaturile optime de tratament termic nu implică formarea unor structuri diferite, ci doar un răspuns magnetic diferit al fazei nanocristaline. Mai exact, manifestarea proprietătilor optime de material magnetic moale este întârziată în cazul firelor ultrasubtiri. Creșterea câmpului coercitiv corespunzătoare scăderii diametrului firului metalic propriuzis se datorează influenței mai puternice a învelișului de sticlă.

Proprietățile optime de material magnetic moale, respectiv o valoare minimă a câmpului coercitiv și o valoare maximă a permeabilității magnetice, sunt, în cazul materialelor magnetice cu structură nanocristalină, o consecință a magnetostricțiunii globale nule a acestora. Această magnetostricțiune globală, $\langle \lambda \rangle$, este rezultatul medierii magnetostricțiunilor individuale ale fazelor constituente, respectiv cea a fazei cristaline (totalitatea grăunților de α Fe-Si din volumul probei) λ_{cr} și cea a matricei amorfe reziduale λ_{am} :

$$\langle \lambda \rangle = V_{cr} \cdot \lambda_{cr} + V_{am} \cdot \lambda_{am} \approx 0 \tag{4}$$

unde V_{cr} și V_{am} reprezintă volumele celor două faze.

Situația în care medierea magnetostricțiunilor celor două faze constituente conduce la o magnetostricțiune globală nulă ($\langle \lambda \rangle \approx 0$) reprezintă un caz particular pentru a cărui realizare trebuie îndeplinită o condiție necesară: distanța δ grăunții nanometrici de α Fe-Si trebuie să fie mai mică decât lungimea de schimb, L_{ex} :

$$\delta < L_{ex} \tag{5}$$

Dacă această condiție este îndeplinită, atunci grăunții nanocristalini prezintă un cuplaj de schimb, ceea ce are ca rezultat un comportament de fază unică din punct de vedere magnetic, aceștia reacționând la unison sub acțiunea unui câmp magnetic aplicat. Constanta de magnetostricțiune a fazei cristaline este $\lambda_{cr} = -6 \times 10^{-6}$, iar volumul ei este V_{cr} . Așadar, răspunsul magnetic al materialului este determinat de medierea magnetostricțiunii celor doua faze, mai precis de absența sau prezența cuplajului de schimb dintre grăunții nanometrici de α Fe-Si ai fazei cristaline, absența acestuia ($\delta > L_{ex}$) conducând la situația în care grăunții nu reprezintă o fază unică cu o comportare magnetică bine definită, caz în care răspunsul magnetic al materialului este

preponderență de matricea amorfă reziduală având constanta de magnetostricțiune λ_{am} = +20 × 10⁻⁶ și volumul V_{am} .

Prin urmare, pentru tratamente la temperaturi sub 600°C, firele submicronice și nanofirele de FINEMET prezintă o comportare magnetică determinată în principal de matricea amorfă reziduală. Mărimile fizice caracteristice proprietăților de material magnetic moale, respectiv câmpul coercitiv și permeabilitatea magnetică, nu ating valorile optime, ceea ce arată o magnetostricțiune globală necompensată, echivalentă cu situația în care grăunții nanocristalini nu sunt cuplați, adică $\delta > L_{ex}$.

Măsurătorile magnetice pe care le-am efectuat arată faptul că proprietățile optime de material magnetic moale (permeabilitate maximă și coercitivitate minimă) sunt atinse abia după tratamentul efectuat la 600°C. Acest lucru este o dovadă a faptului că este îndeplinită condiția (5) ($\delta < L_{ex}$), ceea ce înseamnă că grăunții α Fe-Si sunt cuplați. De aceea, răspunsul magnetic al eșantioanelor ultrasubțiri tratate la 600°C este determinat de ambele faze (matricea amorfă + grăunții cuplați), conducând la o magnetostricțiune globală nulă a acestora.

Diferența de 50°C dintre temperaturile de tratament în urma cărora se manifestă faza nanocristalină (prin proprietățile optime de material magnetic moale) în cazul firelor ultrasubțiri și în cazul microfirului tipic ($\Phi_m = 3,5 \mu m$) am atribuit-o piedicilor puse în calea formării unui număr suficient de mare de grăunți cristalini de α Fe-Si de tensiunile interne induse în timpul procesului de preparare, a căror distribuție și valori sunt diferite, fiind mult mai mari în cazul nanofirelor și firelor submicronice comparativ cu cel al microfirelor. Din acest motiv, este necesar un tratament la o temperatură mai elevată pentru a atinge un număr suficient de grăunți având dimensiuni corespunzătoare pentru a îndeplini condiția (5).



Fig. 32. Dependența permeabilității relative maxime (a) și a câmpului de comutare (b) în cazul firelor submicronice și nanofirelor FINEMET acoperite cu sticlă de temperatura de tratament termic. Pentru ambele dependențe am introdus și datele corespunzătoare microfirului de referință ($\Phi_m = 3.5 \mu m$).

În figura 32(a) am reprezentat dependența permeabilității relative maxime de temperatura de tratament termic pentru câteva probe ultrasubțiri și pentru microfirul de referință ($\Phi_m = 3,5 \ \mu$ m). Permeabilitatea magnetică a microfirului de referință prezintă un maxim în cazul tratamentului efectuat la 550°C, în acord cu apariția proprietăților optime de material

magnetic moale după acest tratament. Evident, permeabilitatea firelor ultrasubțiri nu atinge valoarea maximă la acest tratament, ci abia după tratamentul efectuat la 600°C. Acest fapt este în acord cu cele arătate mai sus, întrucât, în cazul firelor foarte subțiri este nevoie de temperaturi mai ridicate pentru a reduce tensiunile mecanice interne generate de învelișul de sticlă. Am confirmat manifestarea proprietăților magnetice optime ale fazei nanocristaline în eșantioanele investigate și prin măsurători ale câmpului de comutare, a cărui dependență de temperatura de tratament este prezentată în figura 32(b). Valori minime ale câmpului de comutare se obțin după tratamentul la 600°C pentru firele submicronice și nanofire, comparativ cu cazul microfirului de referință la care valoarea minimă a câmpului de comutare se obține după tratamentul termic efectuat la 550°C.

În ceea ce privește efectul modificărilor structurale induse de tratamentele termice asupra vitezei de deplasare a pereților de domenii, ne așteptăm ca formarea fazei nanocristaline, însoțită de optimizarea proprietăților de material magnetic moale, să conducă la o creștere a vitezei comparativ cu cazul firelor amorfe, netratate.



Fig. 33. (a) Dependența vitezei peretelui de domenii de câmpul magnetic aplicat în cazul unui fir submicronic FINEMET cu Φ_m = 320 nm, cu temperatura de tratament termic ca parametru; (b) Dependența vitezei peretelui de domenii de temperatura de tratament termic în cazul unor fire submicronice și nanofire FINEMET acoperite cu sticlă și în cazul microfirului de referință (Φ_m = 3,5 µm).

În figura 33(a) am reprezentat rezultatele măsurătorilor vitezei pereților de domenii, v, în funcție de câmpul magnetic aplicat, H, în cazul unui fir ultrasubțire cu Φ_m = 320 nm, atât după tratamentele termice efectuate la diferite temperaturi, cât și pentru eșantionul netratat. Observăm faptul că valoarea vitezei depășește 2000 m/s după tratamentul termic efectuat la 550°C, ca rezultat al începerii formării fazei nanocristaline. Viteza crește cu câmpul aplicat, atingând aproape 2500 m/s pentru 19 kA/m. Aceste viteze sunt cele mai mari măsurate în nanofire și fire submicronice cilindrice, depășind semnificativ valorile maxime măsurate în cazul eșantioanelor amorfe. Viteza scade ulterior cu creșterea temperaturii de tratament. În figura 33(b) am reprezentat dependența vitezei pereților de domenii de temperatura de tratament termic pentru câteva eșantioane sub formă de nanofire și fire submicronice și pentru microfirul de referință. Observăm faptul că vitezele maxime obținute în cazul firelor ultrasubțiri corespund temperaturii de tratament de 550°C si nu celei de 600°C la care s-au obtinut cele mai bune proprietăți de material magnetic moale. Aceasta se întâmplă din cauza câmpurilor de demagnetizare generate de grăunții necuplați, câmpuri care practic se anulează între ele în cazul probelor tratate la 550°C. În cazul probelor tratate la 600°C, grăunții devin cuplați, iar câmpul de demagnetizare global (creat de întreaga faza cristalină) împiedică propagarea peretelui de domenii, ceea ce conduce la o scădere semnificativă a vitezei pereților de domenii. Creșterea ulterioară a temperaturii de tratament la 650°C are ca rezultat o creștere în dimensiune a grăunților, ceea ce afectează și mai puternic viteza pereților de domenii.

Astfel, dependența vitezei pereților de domenii magnetice de temperatura de tratament termic reflectă cu o mai mare acuratețe modificările ce au loc la nivel microstructural în nanofirele și firele submicronice cu compoziția FINEMET, comparativ cu rezultatele măsurătorilor magnetice convenționale, respectiv dependența permeabilității magnetice și a câmpului de comutare de temperatura de tratament. Măsurătorile de viteză de pereți de domenii indică cu fidelitate creșterea numărului grăunților nanocristalini după tratamentul efectuat la 600°C față de cel efectuat la 550°C. Chiar dacă nano-grăunții au dimensiuni similare în urma tratamentelor efectuate la 550°C și la 600°C, creșterea numărului acestora după tratamentul la 600°C determină modificarea mecanismului de magnetizare, în sensul că fenomenul de nucleere a unui număr mare de domenii magnetice (acesta fiind mecanismul de magnetizare care predomină după tratamentul la 550°C).

Astfel, activitatea 3.2. a fost realizată în proporție de 100%, fiind important faptul că am obținut viteze foarte mari în nanofirele de FINEMET, însă valoarea mare a câmpului de propagare comparativ cu nanofirele amorfe de (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅ nu este de natură să diminueze pierderile prin histerezis. Un aspect nou pe care l-am evidențiat este faptul că microstructura corespunzătoare vitezelor maxime nu este aceeași cu cea care asigură obținerea proprietăților optime de material magnetic moale în aceste materiale, acestea fiind atinse abia în urma tratamentului la 600°C, ca rezultat al creșterii numărului de grăunți nanometrici.

În cadrul celei de-*a treia activități* din ultima etapă a proiectului, ne-am propus realizarea unor tratamente termice de relaxare structurală în cazul nanofirelor și a firelor submicronice amorfe cu compozițiile $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ și respectiv ($Co_{0,94}Fe_{0,06}$)_{72,5} $Si_{12,5}B_{15}$. Scopul acestor tratamente efectuate la temperaturi relativ joase, pentru a evita transformările structurale – am dorit menținerea stării amorfe, urmărind doar relaxările structurale și ale tensiunilor mecanice intrinseci într-o oarecare măsură – a fost de a observa efectul lor asupra vitezei pereților de domenii magnetice, v, și evident a mobilității, S, conform relației (3) - $S = \partial v / \partial H$.

Astfel, am selectat eșantioane din cele două compoziții reprezentative pe care ulterior am efectuat tratamente termice în vid, timp de 60 minute, utilizând același cuptor în care am tratat termic probele de FINEMET. Selecția dimensiunilor eșantioanelor am realizat-o astfel încât să putem urmări efectul tratamentelor de relaxare structurală atât în cazul unor diametre mai mici de 350 nm (ținând cont de maximul corespunzător observat în figura 22), cât și în cazul unor diametre mai apropiate de limita maximă a intervalului (~800 nm). Am stabilit apoi temperaturile de tratament termic, astfel încât: (i) acestea să fie semnificativ diferite între ele, dar să rezulte în declanșarea unor procese de relaxare structurală și (ii) să evităm orice risc de a induce transformări structurale, respectiv de apariție a unor grăunți cristalini în structura amorfă. Temperaturile de tratament termic stabilite au fost 200°C și respectiv 350°C, ținând cont și de durata tratamentului (1 h).

În tabelul I de mai jos sunt prezentate caracteristicile dimensionale și compozițiile eșantioanelor selectate pentru tratamentele termice de relaxare structurală.

Tabelul	Ι.	Caracteristicile	dimensionale	ə şi	compozițiile	eşantioanelo
selectate	e p	entru realizarea 1	tratamentelor ⁻	term	ice de relaxar	e structurală.

Nr. crt.	Compoziție	Diametru metal	Grosime sticlă
1	$(Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$	310 nm	8,8 μm
2	$(Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$	770 nm	12,0 μm
3	Fe _{77,5} Si _{7,5} B ₁₅	340 nm	11,6 μm
4	Fe _{77,5} Si _{7,5} B ₁₅	850 nm	14,0 μm

După finalizarea tratamentelor termice de relaxare, am efectuat măsurători specifice pentru determinarea dependențelor v(H) în cazul celor patru eșantioane tratate termic la 200°C și respectiv 350°C și pentru a le compara cu aceleași curbe măsurate pe probele netratate.



Fig. 34. (a) Dependența vitezei peretelui de domenii de câmpul magnetic aplicat în cazul unui fir submicronic $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ având $\Phi_m = 310$ nm, cu temperatura de tratament termic ca parametru; (b) Dependența vitezei peretelui de domenii de câmpul magnetic aplicat, cu temperatura de tratament termic ca parametru, pentru un fir submicronic $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ având $\Phi_m = 770$ nm.

În figurile 34(a), 34(b), 35(a) și 35(b) am sintetizat rezultatele măsurătorilor efectuate. Practic, pentru fiecare din cele patru eșantioane din tabelul I avem câte 3 curbe v(H): (1) curba pentru proba netratată, (2) curba pentru proba tratată termic la 200°C, și (3) curba pentru proba tratată termic la 350°C.

Din figura 34(a) se observă faptul că, în cazul esantionului nr. 1, respectiv cel mai subtire nanofir cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ (310 nm), tratamentul termic la 200°C este extrem de eficient, crescând atât valorile vitezelor de deplasare ale pereților de domenii magnetice, cât și mobilitatea acestora (panta curbei v(H) crește). În schimb, tratamentul termic efectuat la temperatura mai elevată (350°C), deteriorează în mod semnificativ atât valorile vitezelor, cât și mobilitatea acestora, ambii parametri având valori sub cele determinate în cazul eșantionului netratat. Situația este diferită în cazul eșantionului cu diametru mai mare (770 nm), după cum se observă din figura 34(b). În acest caz, ambele tratamente au ca rezultat deteriorarea atât a vitezei de deplasare, cât și a mobilității pereților de domenii magnetice. Această diferență între cele două eșantioane având aceeasi compozitie, dar diametre diferite, apare ca o consecintă a nivelului tensiunilor mecanice interne reziduale în cele două cazuri. Astfel, esantionul cu diametrul mai mic (310 nm) este mult mai tensionat în urma procesului de răcire rapidă din topitură decât cel cu diametrul mai mare (770 nm). În plus, și efectul învelișului de sticlă este mult mai puternic în primul caz (raportul grosime sticlă/rază metal este 56,8 pentru eșantionul nr. 1 și 31,2 pentru eșantionul nr. 2), ceea ce rezultă în tensiuni mecanice suplimentare. Așadar,

tratamentul termic de relaxare va fi mult mai eficient în cazul eșantionului mai tensionat (nr. 1). Aceasta este și explicația pentru valorile mult mai mari ale vitezei de deplasare în cazul eșantionului nr. 2. Așadar, chiar și în cazul eșantioanelor cu magnetostricțiune redusă, cum sunt cele cu compoziția (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, tensiunile mecanice induse în timpul procesului de preparare sunt suficient de mari pentru a produce efecte măsurabile, în special în cazul eșantioanelor cu diametre mici. Ceea ce este mai important însă, este faptul că avem la îndemână un parametru suplimentare prin care putem controla într-un mod precis valoarea vitezei pereților de domenii în funcție de aplicația concretă avută în vedere. Controlul putem să-l exercităm prin intermediul dimensiunilor (diametru, grosime sticlă), dar și prin intermediul tratamentelor termice de relaxare structurală.



Fig. 35. (a) Dependența vitezei peretelui de domenii de câmpul magnetic aplicat în cazul unui fir submicronic $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ având $\Phi_m = 340$ nm, cu temperatura de tratament termic ca parametru; (b) Dependența vitezei peretelui de domenii de câmpul magnetic aplicat, cu temperatura de tratament termic ca parametru, pentru un fir submicronic $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ având $\Phi_m = 850$ nm.

În cazul eșantioanelor cu compoziția Fe77,5Si7,5B15 – figurile 35(a) și 35(b) – situația este diferită, în sensul că am observat o creștere a vitezei de deplasare a pereților de domenii magnetice în urma tratamentelor de relaxare atât pentru eșantionul cu diametru mai mic (eșantionul nr. 3, cu diametrul de 340 nm), cât și pentru cel cu diametru mai mare (eșantionul nr. 4, având diametrul de 850 nm). Acest lucru se datorează faptului că, în cazul compoziției Fe77.5Si7.5B15, cuplajul magnetoelastic este mult mai puternic din cauza constantei de magnetostricțiune cu două ordine de mărime mai mari. Din acest motiv, chiar și în cazul eșantionului cu diametrul mai mare (nr. 4, 850 nm), efectul tensiunilor mecanice intrinseci este mult mai puternic decât în cazul eșantionului cu diametru mai mare având compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ (nr. 2). Aşadar, pentru compoziția Fe77,5Si7,5B15, tratamentele termice de relaxare sunt eficiente indiferent de diametru, ceea ce este radical diferit de situația din cazul compoziției (Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B₁₅. Pentru eșantioanele de Fe77.5Si7.5B15, diferența apare la valorile mobilității pereților. Analizând datele prezentate în figurile 35(a) și 35(b), observăm că efectul tratamentelor de relaxare asupra mobilității este mai puternic la eșantionul cu diametrul mai mare, panta dependențelor v(H) crescând mai pronunțat în acest caz.

Astfel, activitatea 3.3 a fost realizată în proporție de 100%, ceea ce practic echivalează cu atingerea obiectivului specific (iii) al proiectului. Cel mai important rezultat al acestei activități îl constituie faptul că am pus la punct un complex de trei factori principali – dimensiuni, tratamente termice de relaxare și compoziție – prin intermediul cărora putem optimiza proprietățile de interes ale nanofirelor și firelor magnetice cu simetrie cilindrică, preparate prin metoda răcirii rapide din topitură.

Cea de-a patra activitate a etapei curente este strâns legată de activitățile 3.2 și 3.3, în sensul metodei de optimizare a proprietăților magnetice și, prin intermediul acestora, a caracteristicilor dinamice a pereților de domenii din nanofirele și firele submicronice amorfe și nanocristaline cu simetrie cilindrică. Astfel, metoda cea mai facilă de optimizare a proprietăților magnetice o reprezintă tratamentele termice. În cazul nanofirelor și firelor submicronice nanocristaline am arătat în cadrul lucrărilor efectuate la activitatea 3.2 faptul că vitezele cele mai mari ale pereților de 180° se obțin după tratamentul termic efectuat timp de 1 h la 550°C, tratament care nu corespunde cu cel la care se obțin cele mai mici valori ale câmpului de comutare și cele mai mari valori ale permeabilității magnetice, care este cel efectuat la 600°C. Explicația, după cum am văzut, este dată de modul în care compensată magnetostricțiunea matricei amorfe reziduale este de către magnetostrictiunea fazei formate din grăuntii nanocristalini. După tratamentul la 600°C, viteza pereților în eșantioanele FINEMET se reduce în mod semnificativ, însă este încă relativ mare, fiind comparabilă cu vitezele obținute în mod obișnuit în nanofirele și firele submicronice amorfe netratate. Există însă două aspecte de care trebuie să ținem cont în cazul probelor de FINEMET:

- faptul că avem câmpuri de propagare mari, de ordinul kA/m, similar cazului probelor amorfe de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅; și
- faptul că mobilitatea pereților este redusă, de ordinul 0,03 m²/A s, din nou asemănător cazului Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ acest lucru este vizibil și din panta redusă a dependențelor v(H) în cazul FINEMET, chiar pentru viteze de peste 2000 m/s v. figura 33(a).

Prin urmare, în cazul FINEMET, optimizările prin tratamente termice nu pot reduce valorile câmpului de propagare, și nici nu pot contribui la creșterea semnificativă a mobilității pereților de domenii. Acest lucru se datorează în principal faptului că precursorii amorfi ai eșantioanelor nanocristaline provin de fapt din aliajul Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ cu adițiile de Cu(1) și Nb(3), ceea ce face ca, după tratamentul la 550°C, când răspunsul firului este încă dictat în cea mai mare măsură de magnetostricțiunea pozitivă necompensată în întregime a matricei amorfe reziduale, să avem de fapt o propagare a peretelui de 180° într-un miez cu magnetizare axială a cărui anizotropie magnetică este încă de origine magnetoelastică. Anterior am arătat însă faptul că formarea miezului magnetizat axial prin minimizarea termenului magnetoelastic înseamnă întotdeauna valori mari ale câmpului de propagare. Vitezele mai mari sunt determinate de valoarea absolută mult mai mică a constantei de magnetostricțiune, însă mobilitatea redusă nu poate fi îmbunătățită. Dovada pentru această afirmație este dată de faptul că panta curbei v(H) după tratamentul la 600°C, când magnetostricțiunea celor două faze este compensată, rămâne practic similară cu panta curbei v(H) după tratamentul la 550°C.

În cazul firelor submicronice și a nanofirelor amorfe, optimizarea o putem realiza utilizând întregul complex de factori care influențează viteza de propagare și mobilitatea pereților de domenii magnetice, respectiv tratamentele de relaxare termică, dar și dimensiunile și compoziția. Pe baza analizei rezultatelor prezentate în figurile 34(a), 34(b), 35(a) și 35)b), putem aprecia că, în cazul eșantioanelor de Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅, tratamentele de optimizare au un efect relativ limitat în cazul eșantioanelor cu diametre mai mari (v. eșantionul nr. 4). Un efect mai important au în cazul eșantioanelor cu diametre mai mici, în cazul cărora viteza crește semnificativ, însă rămâne handicapul creat de necesitatea unui câmp de propagare foarte mare – peste 5 kA/m.

În cazul eșantioanelor cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, care prezintă avantajul celor mai ridicate valori ale mobilității pereților de domenii magnetice, am văzut în urma

rezultatelor obținute la activitatea precedentă, faptul că tratamentele termice de relaxare sunt eficiente în cazul diametrelor mici, caz în care avem creșteri importante atât ale vitezei, cât și ale mobilității pereților de domenii. Cel mai mare avantaj al acestor eșantioane este însă câmpul de propagare mult mai mic pe care îl necesită, acesta fiind în jur de 1 kA/m, sau chiar mai mic decât această valoare. Pentru eșantioanele cu diametre mai mari, vitezele pereților de domenii sunt mult mai mari, ajungând să treacă chiar și peste 4500 m/s. Chiar dacă în urma tratamentelor de relaxare viteza scade, aceasta este încă mult peste valoarea obținută în cazul eșantioanelor cu diametre mici, după cum se observă din figurile 34(a) și 34(b).

Prin urmare, eşantioanele care se pretează cel mai bine optimizării sunt cele cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, în care putem obține valori ridicate ale vitezei pereților de domenii inclusiv la diametre mici (peste 2000 m/s), în condițiile unor valori reduse ale câmpului de propagare (< 1 kA/m) și ale unei mobilități semnificative. Optimizarea prin creșterea diametrului la firele cu această compoziție conduce la dublarea vitezei pereților (peste 4000 m/s), aceasta putând fi controlată cu precizie în intervalul 2500 – 3000 m/s prin tratamente termice specifice.

Am pus la punct astfel o metodologie de optimizare a caracteristicilor dinamice ale pereților de domenii magnetice în nanofire și fire submicronice cu simetrie cilindrică pe baza a patru elemente care acționează asupra proprietăților magnetice ale acestora:

- compoziția: (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ vs. Fe_{77,5}Si_{7,5}B₁₅ vs. FINEMET;
- structura: amorf vs. nanocristalin;
- dimensiuni: diametru nanofir metalic, grosime sticlă, raportul acestora;
- tratamente termice specifice de relaxare.

Eșantioanele cu cea mai mare viteză a pereților de domenii sunt cele cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, în stare amorfă, având diametre mai mari (spre limita din dreapta a intervalului de dimensiuni ale materialelor investigate în cadrul acestui proiect). În cazul în care aplicația specifică avută în vedere necesită nanofire mai subțiri, avem posibilitatea tratării termice la temperaturi relativ joase a eșantioanelor, ceea ce va determina o creștere a vitezei și mobilității pereților de domenii magnetice, în condițiile menținerii unui câmp de propagare relativ scăzut.

Așadar, activitatea 3.4 a fost realizată în proporție de 100%, aceasta constituind un pas necesar în atingerea obiectivului specific (iv) al proiectului.

În cadrul *ultimei activități* a proiectului, am demonstrat practic deplasarea peretelui de 180° printr-un nano-canal optimizat, astfel încât să întrunim următoarele 3 condiții:

- #1. viteză superioară (peste 1500 m/s);
- #2. mobilitate superioară (m²/A s); și
- #3. pierderi minime (câmp de propagare cât mai mic posibil: < 1 kA/m).

Pe baza rezultatelor obținute la activitățile precedente din cadrul acestei ultime etape, nano-canalul optimizat l-am realizat dintr-un eșantion sub formă de fir submicronic amorf având compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅, ale cărui proprietăți nu au necesitat îmbunătățirea prin tratamente termice. Caracteristicile dinamice ale peretelui de 180° sunt prezentate în figura 34(b), de unde observăm faptul că viteza maximă obținută este mult superioară valorii stabilite prin condiția #1 de mai sus, respectiv peste 4500 m/s comparativ cu 1500 m/s.



Fig. 36. Cicluri de histerezis axiale ale unui fir submicronic $(Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ având $\Phi_m = 770$ nm, cu temperatura de tratament termic ca parametru.

În figurile 36 și 37 am ilustrat rezultatele obținute prin măsurători magnetice asupra firului submicronic optimizat, care practic constituie nano-canalul prin care se deplasează peretele de 180° la **viteza record de peste 4500 m/s**: în figura 36 sunt reprezentate ciclurile de histerezis ale eșantionului în stare netratată și după tratamentele la 200°C și respectiv 350°C, în timp ce în figura 37 avem dependența coercitivității de valoarea maximă a câmpului magnetic aplicat axial, în aceleași condiții (netratat, 200°C și 350°C).



Fig. 37. Dependența coercitivității de valoarea maximă a câmpului magnetic aplicat axial, cu temperatura de tratament termic ca parametru, în cazul unui fir submicronic ($Co_{0,94}Fe_{0,06}$)_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ cu Φ_m = 770 nm.

În ceea ce privește condiția #2, mobilitatea maximă a nano-canalului optimizat se obține pe zona de câmpuri joase (sub 500 m/s), aceasta fiind de aproximativ 5 m²/A s, una dintre cele mai ridicate valori obținute în astfel de materiale. Evident, în privința condiției #3, firele submicronice cu compoziția (Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B₁₅ nu au concurent, firul care constituie nano-canalul optimizat necesitând câmpuri de propagare mult mai mici decât valoarea impusă de 1 kA/m – pereții de domenii se propagă începând de la valori ale câmpului magnetic de propagare mai mici de 250 A/m, adică mai mici de 25% din valoarea stabilită, ceea ce se traduce practic în pierderi minime – exact scopul final declarat al proiectului. Astfel, activitatea 3.5 a fost realizată în proporție de 100%, obținându-se nano-canalul optimizat prin care se propagă un perete de domenii de 180° cu viteze record, mobilitate superioară și pierderi minime (câmpul de propagare poate fi chiar mai mic de 200 A/m, conform rezultatelor din figura 36). Cu aceasta, am atins și obiectivul specific (iv) al proiectului.

Prin urmare, apreciem faptul că lucrările la proiect au fost realizate și finalizate conform planificării, fiind atinse toate cele 4 obiective specifice propuse inițial.

5. Concluzii. Diseminarea rezultatelor

Lucrările la proiect au fost finalizate la timp, în conformitate cu ultima versiune a planului de realizare, gradul de atingere a celor 4 obiective specifice propuse inițial fiind de 100%.

În ceea ce privește diseminarea rezultatelor, acestea sunt cuprinse în patru articole publicate și un articol aflat în curs de evaluare (din totalul de cinci articole stabilite inițial în propunerea de proiect), precum și într-un capitol de carte prevăzut să apară în luna aprilie 2020 la prestigioasa editură Elsevier. Articolele publicate deja sunt:

- 1. S. Corodeanu, H. Chiriac, A. Damian, N. Lupu şi T.-A. Óvári, "Field and current controlled domain wall propagation in twisted glass-coated magnetic microwires", Scientific Reports 9 (2019) 5868. Articolul, fiind Open Source, este disponibil la adresa: https://www.nature.com/articles/s41598-019-42352-1.pdf.
- C. Hlenschi, S. Corodeanu, N. Lupu şi H. Chiriac, "Flexible force sensors based on permeability change in ultra-soft amorphous wires", IEEE Sensors Journal 19 (2019) 6644.
- 3. C. Rotărescu, H. Chiriac, N. Lupu și T.-A. Óvári, "Angular dependence of the magnetization process in low and highly magnetostrictive amorphous glass-coated nanowires prepared by rapid quenching and drawing", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 487 (2019) 165299.
- C. Rotărescu, H. Chiriac, N. Lupu şi T.-A. Óvári, "Micromagnetic analysis of magnetization reversal in Fe_{77.5}Si_{7.5}B₁₅ amorphous glass-coated nanowires", AIP Advances 9 (2019) 105316.

Articolul aflat în curs de evaluare este:

 V. Rodionova, A. Zhukov, D. Atkinson, M. Vázquez, N. Lupu, L. Panina, R. Varga, Y. Honkura, "Magnetic wires, microwires, submicron wires and nanowires: Production, properties, applications", Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2019) – trimis Decembrie 2019.

Acesta este un articol de review asupra tuturor tipurilor de fire magnetice, în care partea de fire submicronice și nanofire cu simetrie cilindrică a fost redactată de CS I Dr. Nicoleta Lupu, membru în echipa de cercetare a acestui proiect, fiind inclus acknowledgement-ul necesar.

Capitolul de carte menționat mai sus se intitulează "Recent trends in magnetic nanowires and submicron wires prepared by the quenching and drawing technique" – autorii fiind T.-A. Óvári, N. Lupu și H. Chiriac. Acest capitol va fi cel cu numărul 7 în cartea cu titlul "Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications" – 2nd Edition, planificată să apară pe 1 aprilie 2020 (<u>https://www.elsevier.com/books/magnetic-nano-and-microwires/vazquez/978-0-08-102832-2</u>).

De asemenea, rezultatele au fost diseminate pe larg prin prezentări la cele mai importante <u>manifestări științifice</u> din domeniul magnetismului și materialelor magnetice, cum ar fi:

- "Phenomenology of magnetic nucleation in rapidly solidified cylindrical amorphous nanowires" – T.-A. Óvári, C. Rotărescu, N. Lupu, H. Chiriac – lucrarea AR-01 la 62nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials – MMM 2017, Pittsburgh, S.U.A., 6 – 10 noiembrie 2017;
- "Domain wall configurations in amorphous ferromagnetic nanowires with cylindrical symmetry" – C. Rotărescu, H. Chiriac, N. Lupu, T.-A. Óvári – Iucrarea CQ-09 la Intermag 2018 – IEEE International Magnetics Conference, Singapore, 23 – 27 aprilie 2018 - <u>https://ieeexplore.ieee.org/document/8508566;</u>
- "Elongated nano-conduits for the fast motion of vortex domain walls" C. Rotărescu,
 H. Chiriac, N. Lupu, T.-A. Óvári lucrarea P-B.122 la 9th Joint European Magnetic
 Symposia JEMS 2018, Mainz, Germania, 3 7 septembrie 2018;
- "Phenomenological modeling of the large Barkhausen effect in rapidly solidified amorphous nanowires" – T.-A. Óvári, C. Rotărescu, C. Hlenschi, H. Chiriac, N. Lupu – lucrarea PW-11 la 12th European Magnetic Sensors and Actuators Conference EMSA 2018, Atena, Grecia, 1 – 4 iulie 2018;
- "Correlation between the structural and magnetic characteristics of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ glass-coated nanowires" T.-A. Óvári, G. Ababei, S. Corodeanu, H. Chiriac, N. Lupu lucrarea EP-09 la 2019 Joint MMM-Intermag Conference, Washington, DC, S.U.A., 14 18 ianuarie 2019;
- "Structural and magnetic characteristics of Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ glass-coated nanowires" T.-A. Óvári, G. Ababei, S. Corodeanu, H. Chiriac, N. Lupu lucrarea P2-35 la 17th Czech and Slovak Conference on Magnetism CSMAG'19, Kosice, Slovacia, 3 7 iunie 2019;
- "Analytical model of magnetization switching in amorphous glass-coated nanowires and submicron wires" - T.-A. Óvári, C. Rotărescu, H. Chiriac, N. Lupu – lucrarea P267 la 10th Joint European Magnetic Symposia JEMS 2019, Uppsala, Suedia, 26 – 30 august 2019;
- "Amorphous and nanocrystalline soft magnetic nanowires" T.-A. Óvári, C. Rotărescu, S. Corodeanu, H. Chiriac, N. Lupu – lucrarea P072 la 24th Soft Magnetic Materials Conference SMM24 – Poznan, Polonia, 4 – 7 septembrie 2019.

Activitățile efectuate în cadrul proiectului au avut de asemenea rezultate importante în formarea celor doi cercetători tineri din echipa proiectului, domnul dr. Cristian Rotărescu – cercetător postdoctoral și domnul Costică Hlenschi – doctorand. Domnul Rotărescu este autor principal la două dintre lucrările publicate deja, iar domnul Hlenschi la rândul său este autor principal la una dintre lucrările deja publicate.

Director proiect,

CS I Dr. T.-A. Óvári