

Raport de activitate

privind implementarea proiectului pe toată perioada de execuție până în prezent
(septembrie 2013 – decembrie 2014)

pentru proiectul intitulat:

Modelarea teoretică a comportării magnetice a firelor submicronice și nanofirelor feromagnetice amorfe obținute prin răcire rapidă

Theoretical Modeling of the Magnetic Behavior of Rapidly Solidified Ferromagnetic Amorphous Submicron Wires and Nanowires

Cod proiect: PN-II-ID-PCE-2012-4-0424

Contract nr. 46/2013

Cuprins

1. Obiectivele proiectului.....	3
2. Rezumatul activităților din prima etapă a proiectului (septembrie – decembrie 2013)	3
3. Activitățile din cea de-a 2-a etapă a proiectului (anul 2014)	6
3.1. Obiectivul etapei 2014	6
3.2. Calculul termenilor magnetoelastic și magnetostatic în FS și NF magnetostrictive ($\lambda \gg 0$).....	7
3.3. Calculul termenilor magnetoelastic și magnetostatic în FS și NF cu magnetostricțiune aproape nulă ($\lambda \approx 0$).....	14
4. Concluzii. Diseminarea rezultatelor	19

1. Obiectivele proiectului

Obiectivul principal al acestui proiect îl constituie realizarea unui model complet pentru descrierea comportării magnetice a firelor submicronice și a nanofirelor amorfe acoperite cu sticlă obținute prin răcire rapidă din topitură. Acest obiectiv principal are în vedere două direcții majore:

(i) modelarea analitică a structurilor lor de domenii magnetice și a distribuțiilor de anizotropie magnetică; și

(ii) simularea numerică a ciclurilor de histerezis magnetic din firele submicronice și nanofirele amorfe obținute prin răcire rapidă.

Obiectivul asociat îl constituie verificarea experimentală a modelelor realizate.

2. Rezumatul activităților din prima etapă a proiectului (septembrie – decembrie 2013)

În prima etapă a proiectului (septembrie – decembrie 2013), am finalizat lucrările la prima activitate prevăzută, cu titlul *„Calculul distribuției radiale a componentelor tensorului tensiunilor interne induse în timpul preparării firelor submicronice și a nanofirelor prin răcire rapidă având diferite dimensiuni (miezul metalic între 50 și 950 nm și grosimea sticlei între 1 și 20 micrometri)”. Această activitate a reprezentat un prim pas către atingerea primului obiectiv specific asumat, și anume calculul analitic al termenilor magnetostatic și magnetoelastice pentru eșantioane cu diferite compoziții și dimensiuni.*

Am calculat distribuțiile tensiunilor interne pentru fire magnetice amorfe preparate prin răcire rapidă din topitură, având diametre nanometrice și submicronice cuprinse în intervalul 50 – 950 nm. Pentru aceasta, am asimilat în primul rând procesul de preparare a eșantioanelor prin metoda răcirii rapide în capilar de sticlă (“glass-coated melt spinning”) cu două fenomene distincte în care se induc tensiuni mecanice intrinseci în fire: (i) solidificarea ultrarapidă a firului metalic propriu-zis de la temperatura de supraîncălzire a aliajului topit până la temperatura de tranziție vitroasă, și (ii) răcirea ulterioară a ansamblului metal-sticlă de la temperatura de tranziție vitroasă la temperatura camerei. Am descris matematic cele două fenomene distincte și am calculat separat tensiunile mecanice intrinseci induse, iar la final am obținut distribuțiile tensiunilor mecanice totale induse în timpul preparării microfiredelor. Calculele le-am realizat în coordonate cilindrice, dată fiind simetria problemei, iar tensiunile calculate au fost componentele diagonale ale tensorului tensiunilor mecanice de natură elastică, respectiv componenta radială, cea axială și cea circumferențială (azimutală). Am descris pe larg întregul formalism în Raportul științific privind implementarea proiectului în perioada septembrie – decembrie 2013, care se află încărcat pe platforma uefiscdi-direct.ro.

Cu ajutorul acestei metode puse la punct în cadrul primei etape a proiectului, am reușit să calculăm distribuția radială a tensiunilor interne induse în timpul preparării nanofirelor și firelor submicronice având diametre ale firelor metalice propriu-zise cuprinse între 50 și 950 nm și grosimi ale învelișului de sticlă cuprinse între 1 și 20 μm , acoperind practic întreaga gamă de dimensiuni posibile pentru materialele investigate.

Punctăm în continuare câteva din rezultatele cele mai importante obținute în etapa anterioară (2013). În figura 1 am reprezentat distribuțiile radiale ale tensiunilor interne pentru două cazuri corespunzătoare celor două capete ale intervalului de dimensiuni posibile pentru diametrul firului metalic propriu-zis: un nanofir cu diametrul de 130 nm (raza $R_m = 65$ nm) și respectiv un fir submicronic cu diametrul de 940 nm ($R_m = 470$ nm). În ambele cazuri am luat în calcul o grosime tipică a învelișului de sticlă de 15 μm .

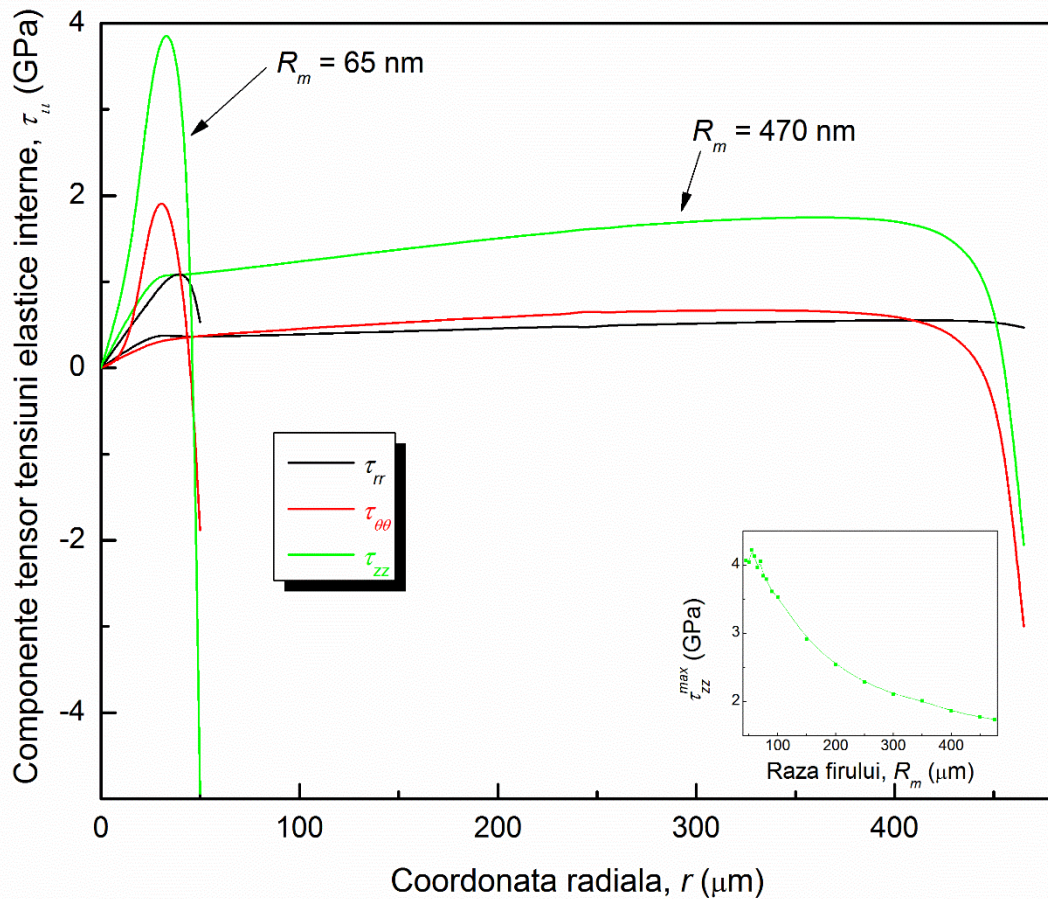


Fig. 1. Distribuții radiale ale componentelor diagonale ale tensorului tensiunilor interne, τ_{rr} (radială), $\tau_{\theta\theta}$ (circumferențială) și τ_{zz} (axială), calculate pentru: (1) un nanofir cu $R_m = 65$ nm și $t_g = 15$ μm ; și (2) un fir submicronic cu $R_m = 470$ nm și $t_g = 15$ μm . Grafic inserat: dependența valorii maxime a tensiunii axiale de întindere τ_{zz}^{max} de raza nanofirului/firului submicronic r pentru un înveliș de sticlă cu grosimea t_g de 15 μm .

Aspectul general al distribuțiilor radiale a componentelor tensorului tensiunilor elastice este similar în cele două cazuri extreme. Mai mult, componenta axială τ_{zz}

predomină în ambele cazuri. Din rezultatele calculate am observat faptul că tensiunile axiale predomină pe 80 până la 95% din valoarea razei R_m , ceea ce, având în vedere caracterul lor tensorial, le conferă un rol preponderent și reprezentativ în distribuția radială a tensiunilor elastice, având cel mai mare impact asupra anizotropiei magnetice a nanofirelor și firelor submicronice amorse analizate. Tensiunea axială are valori mult mai mari în nanofire comparativ cu firele submicronice. În figura 2 am sintetizat rezultatele calculelor efectuate în cadrul activității desfășurate în etapa din 2013, respectiv dependența valorii maxime a componentei axiale a tensorului tensiunilor elastice interne, τ_{zz}^{max} , de diametrul firului metalic propriu-zis, Φ , cu grosimea învelișului de sticlă, t_g , ca parametru.

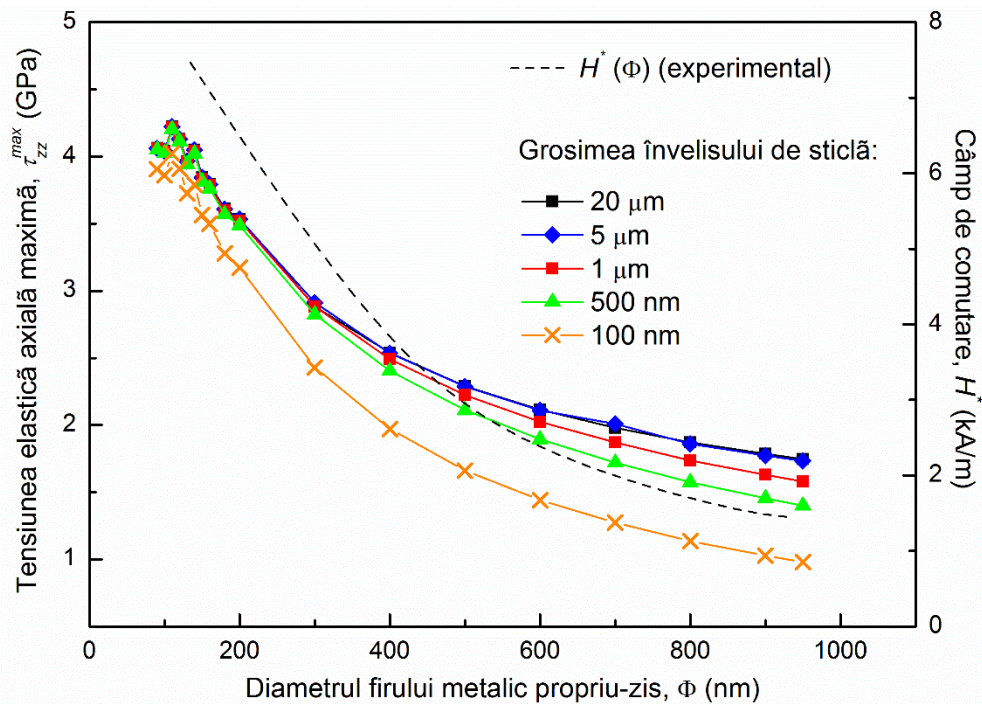


Fig. 2. Dependența valorilor maxime ale componentei axiale a tensorului tensiunilor elastice interne, τ_{zz}^{max} , de diametrul nanofirelor și firelor submicronice amorse, Φ , preparate prin răcire rapidă din topitură, cu grosimea învelișului de sticlă, t_g , ca parametru.

Așadar, dimensiunile nanofirelor și firelor submicronice reprezintă un parametru esențial pentru mărimea tensiunilor elastice induse în timpul procesului lor de preparare. Pentru o grosime a învelișului de sticlă cuprinsă între 5 și 20 μm , influența acestuia asupra distribuției radiale a tensiunilor interne este practic neglijabilă. Pe de altă parte, atunci când grosimea sticlei scade sub 5 μm , influența învelișului asupra distribuției radiale a tensiunilor elastice devine semnificativă, fiind influențată și de valoarea diametrului nanofirelor/firelor submicronice. Aceste diferențe subliniază eficiența subțierii sau chiar a îndepărtării totale a învelișului de sticlă în ceea ce privește controlul tensiunilor elastice reziduale din firele submicronice și nanofirele amorse obținute prin procedeul răcirii rapide, cu efecte asupra caracteristicilor lor magnetice.

Pentru a valida și interpreta rezultatele calculelor distribuțiilor radiale a componentelor tensorului tensiunilor interne efectuate în cadrul primei etape, am inclus în figura 2, pe lângă datele calculate, și date experimentale asupra dependenței câmpului de comutare, H^* , de dimensiunile nanofirelor/firelor submicronice amorfe (curba cu linie întreruptă). Câmpul de comutare este o mărime reprezentativă determinată experimental, având în vedere caracterul bistabil din punct de vedere magnetic al materialelor investigate. Astfel, bistabilitatea lor magnetică este strâns legată de anizotropia magnetică, a cărei natură este în cea mai mare parte de origine magnetoelastică, ceea ce conferă un rol esențial tensiunilor interne induse în timpul preparării lor. Prin urmare, alura similară a curbelor de dependență a tensiunilor axiale preponderente de dimensiunile nanofirelor și firelor submicronice cu dependența câmpului de comutare de aceleași dimensiuni, confirmă corelația dintre H^* și τ_{zz}^{max} și implicit validează rezultatele obținute prin calcul.

În concluzie, rezultatele obținute în cadrul primei etape constituie un pas important în direcția înțelegerii și controlării comportării magnetice a nanofirelor și firelor submicronice amorfe obținute prin răcire rapidă din topitură, constituind totodată baza pentru activitățile din 2014.

Rezultatele calculelor distribuțiilor radiale a componentelor tensorului tensiunilor interne induse în timpul preparării firelor submicronice și a nanofirelor prin răcire rapidă din topitură având diferite dimensiuni au fost valorificate prin publicarea în revista *Journal of Applied Physics*, vol. 115, nr. 17, art. no. 17A329, în mai 2014, a articolului intitulat *“Intrinsic domain wall pinning in rapidly solidified amorphous nanowires”*.

3. Activitățile din cea de-a 2-a etapă a proiectului (anul 2014)

3.1. Obiectivul etapei 2014

Obiectivul etapei 2014 coincide cu primul obiectiv specific al proiectului (conform propunerii inițiale), acesta fiind: *„Calculul analitic al termenilor magnetoelastic și magnetostatic în fire submicronice (FS) și nanofire (NF) amorfe obținute prin răcire rapidă din topitură având diferite dimensiuni și compoziții”*.

Activitățile prevăzute a fi realizate pentru atingerea acestui obiectiv sunt: (i) calculul distribuției radiale a densității de energie magnetoelastică pentru eșantioane la care am calculat distribuțiile de tensiuni mecanice intrinseci în etapa anterioară, și (ii) calculul energiei magnetoelastice (E_{me}) și a celei magnetostatice (E_{ms}), urmat de comparația celor doi termeni în cazurile analizate.

Astfel, am ales compoziții diferite, cu scopul de a avea valori ale constantei de magnetostricțiune diferite în nanofirele (NF) și firele submicronice (FS) studiate. În cadrul fiecărei game de compoziții am studiat evoluția termenilor magnetoelastic și magnetostatic pentru întreaga gamă de dimensiuni a nanofirelor și firelor submicronice. Compozițiile alese sunt: (i) $Fe_{77,5}Si_{7,5}B_{15}$ – aliaj magnetostrictiv cu

constanta de magnetostricțiune $\lambda = +25 \times 10^{-6}$, și (ii) $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ – aliaj cu magnetostricțiune aproape nulă ($\lambda \cong -1 \times 10^{-7}$).

3.2. Calculul termenilor magnetoelastic și magnetostatic în FS și NF magnetostrictive ($\lambda \gg 0$)

Pentru cazul firelor submicronice (FS) și nanofirelor (NF) amorfe magnetostrictive, am ales compoziția reprezentativă $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$. Pentru studiul experimental al comportării magnetice a eșantioanelor, în vederea interpretării rezultatelor teoretice, am preparat astfel de FS și NF prin metoda răcirii rapide în capilar de sticlă, utilizând echipamentele existente la INCDFT-IFT Iași.

De ce ar fi utilă cunoașterea termenilor magnetoelastic (E_{me}) și respectiv a celui magnetostatic (E_{ms}) în aceste nanofire și fire submicronice? După cum am menționat în partea finală a celei de-a 2-a secțiuni a acestui raport (cea referitoare la anul 2013), aceste fire (FS și NF) prezintă un comportament bistabil din punct de vedere magnetic, ceea ce înseamnă că ele sunt într-o stare de magnetizare uniformă, cu o structură de tip monodomeniu cu axa de ușoară magnetizare în lungul axei firului, această stare fiind menținută în absența unui câmp magnetic aplicat ($H = 0$). În momentul în care este aplicat un câmp magnetic axial H , orientat în sens opus magnetizării firului ($H \uparrow \downarrow M$), magnetizarea acestuia M va comuta, magnetizarea firului în starea finală fiind în același sens cu sensul câmpului magnetic aplicat ($H \uparrow \uparrow M$). Această comutare are loc într-un singur pas, ca un salt unic, atunci când amplitudinea câmpului magnetic aplicat depășește o anumită valoare de prag, numită în mod uzual „câmp de comutare”, și notată cu H^* . Așadar, atunci când $H \geq H^*$, are loc inversarea bruscă a magnetizării firului. Comportarea magnetică bistabilă este caracterizată prin prezența unor cicluri de histerezis rectangulare tipice.

În figura 3 prezentăm ciclul de histerezis experimental măsurat pe un eșantion sub formă de FS amorf acoperit cu sticlă preparat la INCDFT-IFT Iași. Toate ciclurile de histerezis ale eșantioanelor le-am determinat printr-o metodă inductivă, dezvoltată special pentru eșantioane cu dimensiuni transversale foarte mici, cum sunt cele studiate în acest proiect, metodă care se bazează pe integrarea numerică a semnalelor.

Rolul cel mai important în apariția comportării magnetice bistabile îl are prezența structurii de domenii magnetice de tip monodomeniu, cu axa de anizotropie în lungul axei firului. Formarea acestei structuri este dictată de minimizarea energiei libere totale a firului, care în cazul unui eșantion feromagnetic este dată de:

$$E_{tot} = E_{sch} + E_{an} + E_H + E_{ms} \quad (1)$$

în care primul termen reprezintă energia interacțiunii de schimb, cel de-al doilea energia de anizotropie magnetică, cel de-al treilea energia de interacțiune dintre magnetizarea eșantionului și un câmp magnetic aplicat din exterior (numit și termenul Zeeman), iar ultimul termen este energia magnetostatică. Întrucât interacțiunea de schimb este o interacțiune de rază scurtă, la nivel global putem să

o neglijăm în primă aproximație ($E_{sch} \approx 0$). Pe de altă parte, fiind în primă fază interesați de formarea structurii de domenii în absența unui câmp magnetic aplicat, considerăm termenul Zeeman ca fiind nul ($E_H = 0$). În ceea ce privește termenul de anizotropie magnetică, E_{an} , întrucât avem de-a face cu un material amorf, nu avem anizotropie magnetocristalină, ceea ce face ca singura anizotropie posibilă să fie cea de natură magnetoelastică, rezultată din cuplajul dintre tensiunile mecanice interne induse în timpul preparării firelor (etapa 2013) și magnetostricțiunea aliajului metalic considerat. Așadar, $E_{an} \equiv E_{me}$ și putem rescrie relația (1) ca:

$$E_{tot} = E_{me} + E_{ms} \quad (2)$$

Prin urmare, formarea structurii de domenii magnetice și distribuția axelor de anizotropie magnetică aferente acestora sunt determinate de termenul magnetoelastic și de cel magnetostatic. Acești doi termeni sunt esențiali întrucât determină proprietățile magnetice și întreaga comportare magnetică a nanofirelor și firelor submicronice amorse analizate.

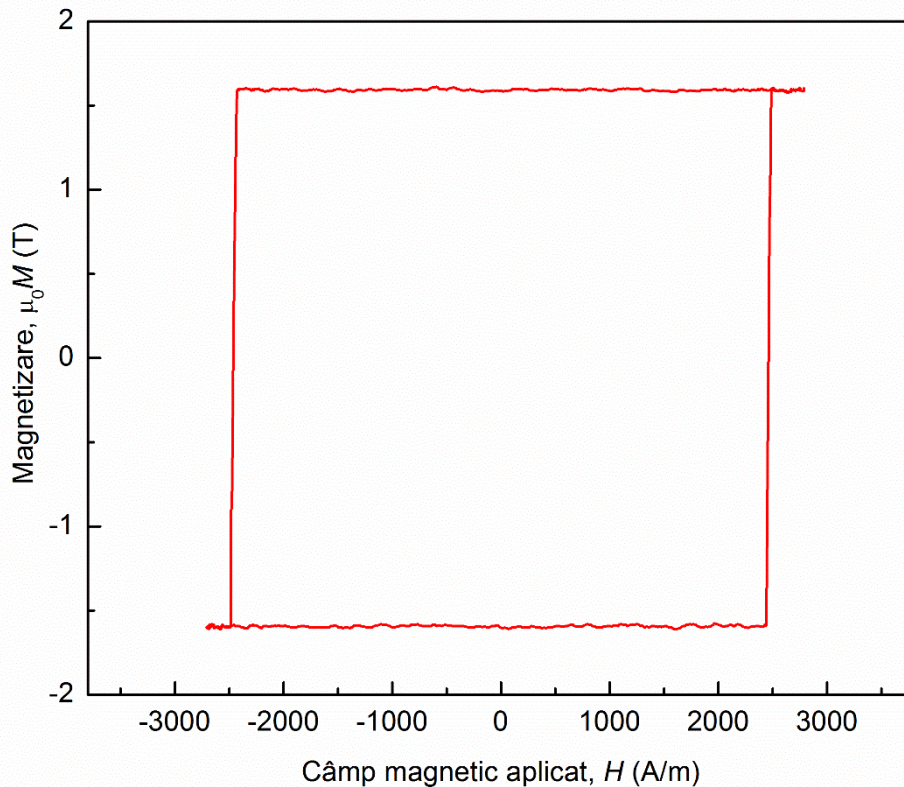


Fig. 3. Ciclu de histerzis rectangular tipic măsurat în cazul unui fir amorf de $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ submicronic acoperit cu sticlă, obținut prin răcire rapidă din topitură. Dimensiunile firului submicronic: $\Phi = 500 \text{ nm}$; $t_g = 12 \text{ }\mu\text{m}$. Mărimea câmpului de comutare: $H^* = 2500 \text{ A/m}$.

Ambii termeni pot avea contribuții importante în NF și FS amorse. Termenul magnetoelastic este în general preponderent în energia liberă totală a materialelor magnetice amorse magnetostrictive, iar geometria eşantioanelor, având un raport dintre diametrul Φ sau raza R_m și lungimea L foarte mic ($R_m \ll L$), face ca termenul

magnetostatic să devină la fel de important, dacă nu mai important decât cel magnetoelastic. În consecință, doar o analiză detaliată a celor doi termeni poate elucida rolul celor doi termeni, precum și contribuția fiecăruia la formarea structurii de domenii magnetice și la comportarea magnetică generală a firelor magnetostrictive. Evident că analiza trebuie reluată în cazul firelor cu magnetostricțiune mult mai mică (secțiunea următoare).

Pentru firele cu magnetostricțiune semnificativă, cum sunt cele cu compoziția $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$, minimizarea oricăruia din cei doi termeni energetici E_{me} și E_{ms} ar conduce la o axă de ușoară magnetizare paralelă cu axa firului, însă este de așteptat ca valoarea constantei de anizotropie să difere puternic în cazul în care predomină unul sau celălalt dintre cei doi termeni. Acest aspect ar avea consecințe importante asupra mărimii câmpului de comutare H^* .

Calculul termenului magnetoelastic l-am realizat pornind de la distribuțiile de tensiuni mecanice interne calculate în etapa din 2013. Pentru orice nanofir amorf sau fir submicronic amorf considerat am mediat mai întâi componenta predominantă din distribuția tensiunilor interne, respectiv componenta axială τ_{zz} , și apoi am calculat densitatea medie de energie magnetoelastică ($\varepsilon_{me} = E_{me}/V$, V fiind volumul eșantionului):

$$\langle \varepsilon_{me} \rangle = \frac{3}{2} \cdot \lambda \cdot \langle \tau_{zz} \rangle \quad (3)$$

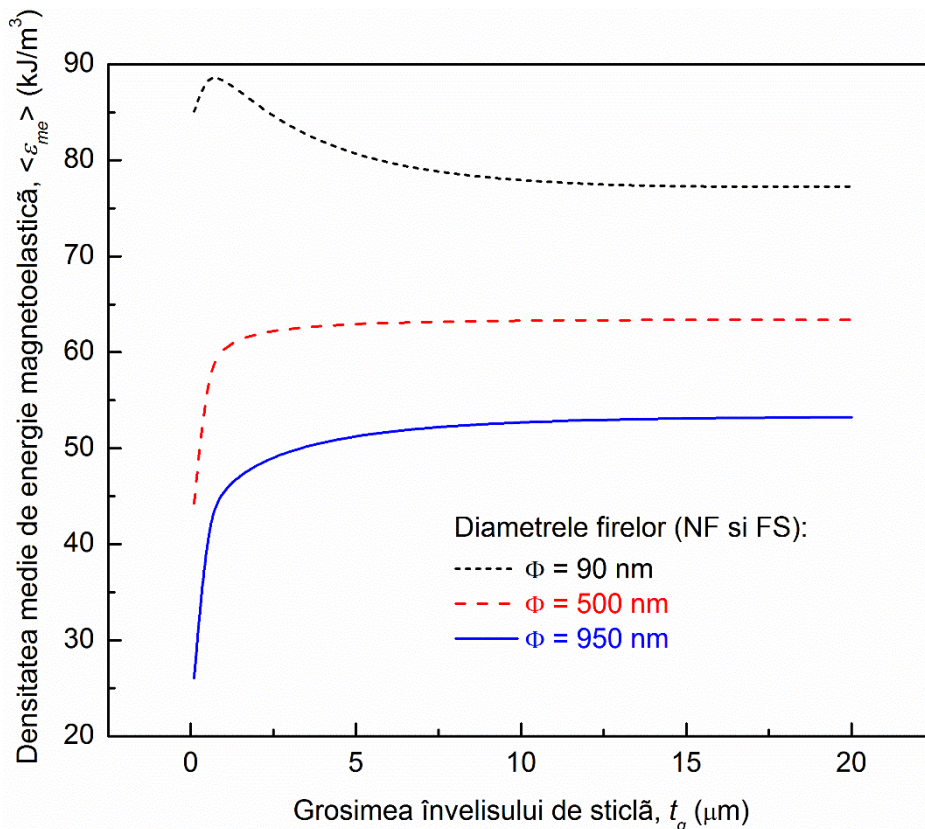


Fig. 4. Densitatea medie de energie magnetoelastică în funcție de grosimea învelișului de sticlă, cu diametrul firelor ca parametru, în cazul firelor submicronice și nanofirelor amorse de $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură.

În figura 4 am reprezentat influența diametrului nanofirelor și respectiv al firelor submicronice și a grosimii învelișului de sticlă asupra valorii densității de energie magnetoelastică. Observăm că o valorile mici ale grosimii învelișului de sticlă au ca rezultat în general valori relativ mici ale densității de energie magnetoelastică. Însă această regulă nu este valabilă în cazul nanofirelor foarte subțiri, cum ar fi spre exemplu un nanofir cu $\Phi = 90$ nm, care prezintă un maxim neașteptat în intervalul de valori mici ale grosimii sticlei. Originea acestui maxim nu este pe deplin clarificată în prezent, aceasta putând fi atribuită dependenței neliniare de grosimea sticlei a celor două tipuri de tensiuni mecanice induse la fabricarea firelor (tensiuni datorate solidificării rapide a metalului până la temperatura de tranziție vitroasă, și tensiuni datorate diferenței coeficienților de dilatare termică ai metalului și sticlei în răcirea ulterioară, până la temperatura ambientală, conform detaliilor de calcul prezentate în raportul din 2013).

Calculul termenului magnetostatic din firele submicronice și nanofirele amorfe cu compoziția $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură l-am realizat în ipoteza că eșantioanele de acest tip sunt uniform magnetizate în lungul axei proprii, considerată a fi paralelă cu axa z. O astfel de ipoteză este în acord cu comportarea magnetică bistabilă a acestor materiale. În aceste condiții, câmpul mediu de demagnetizare pe direcția axială este:

$$\langle H_z \rangle = -\frac{M_z}{L} (L + R_m - \sqrt{R_m^2 + L^2}) \quad (4)$$

unde M_z este componenta axială a magnetizării eșantionului.

Având în vedere faptul că lungimea oricărui fir submicronic sau nanofir preparat prin răcire rapidă din topitură este mai mare decât raza sa ($L \gg R_m$), ecuația (4) devine:

$$\langle H_z \rangle = -M_z \cdot \frac{R_m}{L} \quad (5)$$

Astfel, densitatea medie de energie magnetostatică, $\langle \varepsilon_{ms} \rangle$, este:

$$\langle \varepsilon_{ms} \rangle = -\frac{\mu_0}{2} \cdot \langle H_z \rangle \cdot M_z = \frac{\mu_0}{2} \cdot M_s^2 \cdot \frac{R_m}{L} \quad (6)$$

cu condiția ca eșantionul să fie saturat pe direcția axială ($M_z \equiv M_s$). μ_0 reprezintă permeabilitatea magnetică a vidului ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$).

Am calculat densitatea medie de energie magnetostatică pentru eșantioane cu diferite lungimi și diametre. În figura 5 sunt ilustrate rezultatele acestor calcule. Valoarea diametrului firelor submicronice și nanofirelor considerate baleiază întregul interval considerat, în timp ce lungimea acestora a fost utilizată ca parametru. Am luat în calcul lungimi ale eșantioanelor cuprinse între două valori critice: (i) $L_{max} = 10$ cm – valoarea maximă, corespunzătoare lungimii eșantioanelor utilizate în măsurătorile de histerezis; și (ii) $L_{min} = 1$ mm – valoarea minimă, corespunzătoare lungimii minime în care se mai observă experimental apariția comportamentului magnetic bistabil în fire magnetice amorfe. Ca o paranteză, lungimea minimă este de așteptat să fie chiar mai mică în cazul nanofirelor și firelor

amorfe submicronice, întrucât diametrul lor este mult mai mic decât cel al microfivelor care încă comută la lungimi de 1 mm (diametrele acestora fiind cuprinse între 1 și 50 μm).

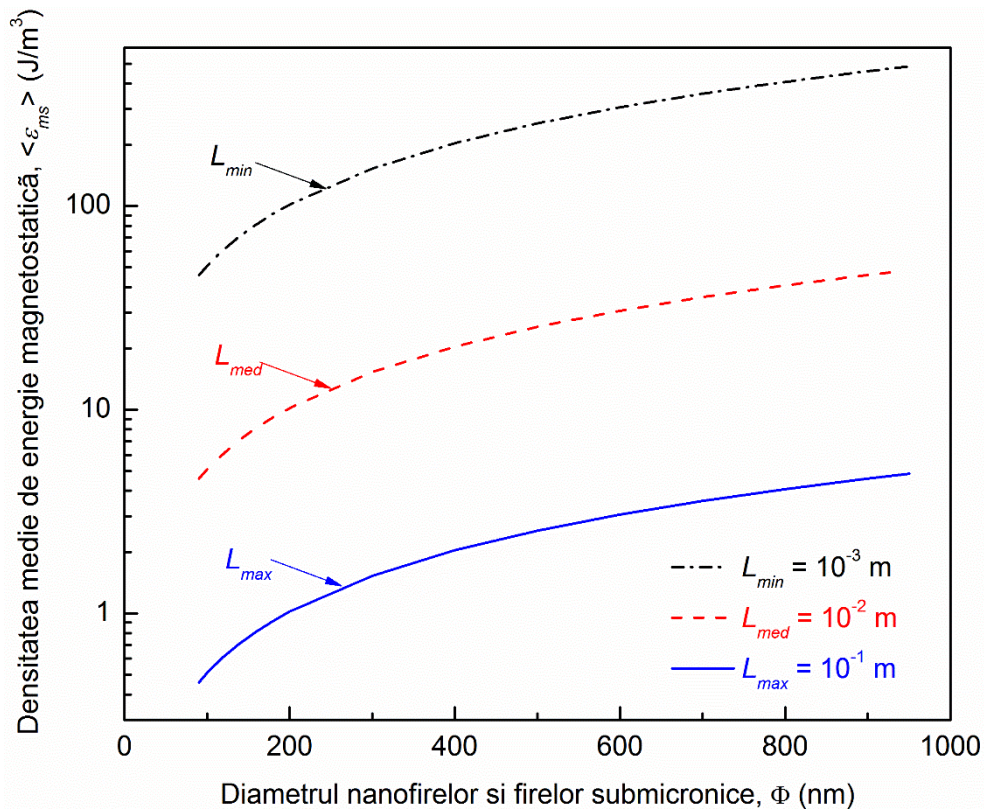


Fig. 5. Densitatea medie de energie magnetostatică în funcție de diametrul firelor, cu lungimea acestora ca parametru, în cazul firelor submicronice și nanofivelor amorfe de $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură.

Am utilizat scara logaritmică pentru graficul din figura 5, având în vedere faptul că există diferențe considerabile între valorile densității de energie magnetostatică pentru diferite lungimi ale eșantioanelor. Astfel, termenul magnetostatic are o contribuție importantă în cazul nanofivelor scurte și medii (cu lungimile L_{min} și L_{med}), valoarea sa fiind influențată în mod semnificativ atât de dimensiunea transversală, cât și de cea axială a eșantioanelor. Evident că, spre deosebire de cazul termenului magnetoelastic, în cazul celui magnetostatic, grosimea învelișului de sticlă nu este relevantă.

Rezultatele pe care le-am obținut în cadrul acestei activități, prezentate în figurile 4 și 5, arată faptul că termenul magnetoelastic, $\langle \varepsilon_{me} \rangle$, este întotdeauna mai mare decât cel magnetostatic, $\langle \varepsilon_{ms} \rangle$, în cazul nanofivelor și firelor submicronice amorfe magnetostrictive. Acest lucru este valabil chiar și în cazul eșantioanelor cu diametre mai mari ale firului metalic propriu-zis și grosimi mai mici ale învelișului de sticlă, cum ar fi cel cu diametrul de 950 nm și grosimea sticlei de 100 nm, în care cei doi termeni au cele mai apropiate valori, adică $\langle \varepsilon_{ms} \rangle = 484,5 \text{ J/m}^3$ (pentru $L = L_{min}$) și respectiv $\langle \varepsilon_{me} \rangle = 26 \text{ kJ/m}^3$. Chiar și în acest caz, termenul magnetoelastic este cu două ordine mai mare decât cel magnetostatic. Prin

urmare, formarea structurii de domenii magnetice este determinată de minimizarea termenului magnetoelastic în cazul nanofirelor și firelor submicronice amorfă preparate prin răcire rapidă din topitură din aliaje cu magnetostricțiune ridicată.

Din același motiv, natura anizotropiei magnetice predominante din aceste fire este tot magnetoelastică. Totuși, având în vedere valoarea relativ mare a termenului magnetostatic în fire mai scurte și cu diametre mai mari, este evident faptul că efectele acesteia nu pot fi neglijate în totalitate.

În figura 6 am reprezentat dependența câmpului de comutare H^* determinat experimental de diametrul eşantioanelor Φ , pentru nanofire și fire submicronice amorfă cu aceeași grosime a învelișului de sticlă ($t_g = 12 \mu\text{m}$). Valorile experimentale ale câmpului de comutare le-am determinat prin măsurători ale ciclurilor de histerezis rectangulare, de tipul celui ilustrat în figura 3.

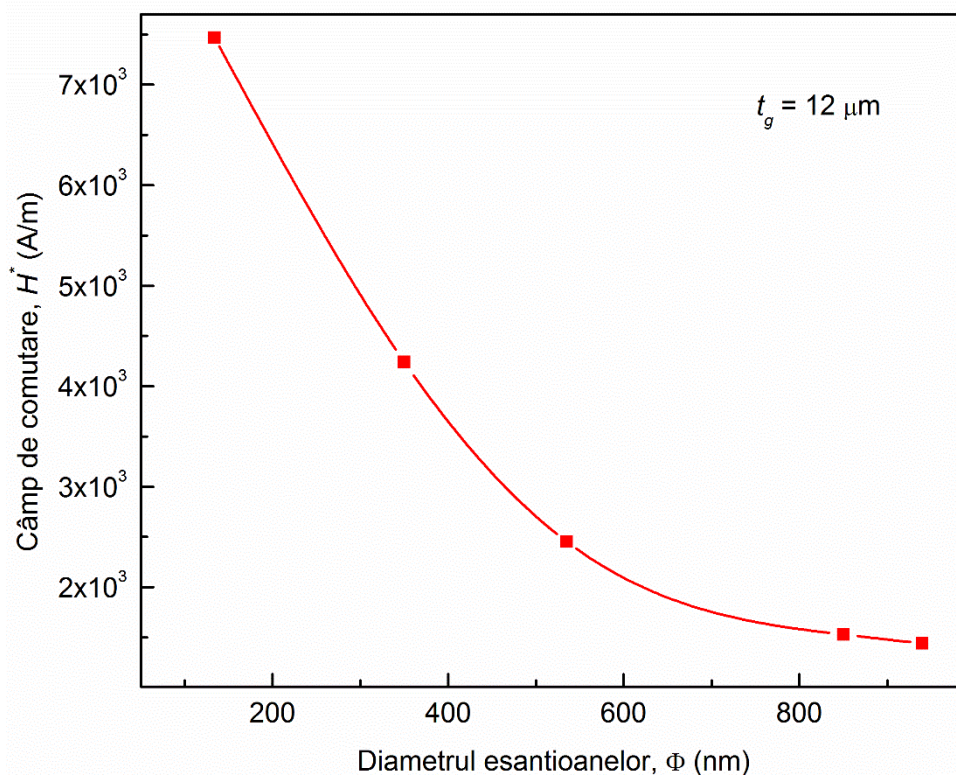


Fig. 6. Câmpul de comutare în funcție de diametrul firelor pentru fire submicronice și nanofire amorfă de $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură.

Atât mărimea câmpului de comutare, cât și scăderea rapidă a valorii acestuia cu creșterea diametrului firelor susțin concluzia la care am ajuns în urma analizei termenilor magnetoelastic și magnetostatic, și anume faptul că anizotropia magnetică a acestor fire ultrasubțiri este de natură magnetoelastică.

Revenind la afirmația de mai sus, referitoare la faptul că termenul magnetostatic este totuși suficient de important pentru a produce anumite efecte detectabile, am analizat și regiunea din fire localizată în imediata vecinătate a suprafeței acestora (este vorba de firul metalic propriu-zis, cel cu compoziția $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$). Această

regiune prezintă anumite particularități (v. figura 1), în special datorită faptului că, spre deosebire de cea mai mare parte a volumul firelor, în care predomină tensiunile axiale de întindere ($\tau_{zz} > 0$), în această zonă predomină tensiunile circumferențiale compresive ($\tau_{\theta\theta} < 0$). Astfel, din perspectiva formării structurii de domenii magnetice datorită minimizării termenului magnetoelastic, în cea mai mare parte a volumului avem anizotropia axială de natură magnetoelastică orientată în lungul axei firului, însă în regiunea de suprafață, lucrurile sunt ceva mai complexe. Minimizarea termenului magnetoelastic ar conduce în imediata vecinătate a suprafeței firului la o anizotropie orientată perpendicular pe axa firului (datorită tensiunilor negative – compresive). Evident în această situație, structura de domenii nu ar mai fi de tip monodomeniu, ci ar fi o structură multiplă, complexă. Există însă două impedimente majore pentru formarea unei astfel de structuri complexe:

- 1) Volumul regiunii la care ne referim este extrem de mic, având o grosime cuprinsă între câțiva nm pentru cele mai subțiri nanofire și aproximativ 20 nm pentru firele submicronice – ceea ce este mult prea puțin pentru a permite formarea unui nou domeniu cu tot cu peretele interdomenic corespunzător; și
- 2) Apariția unor domenii cu magnetizarea ortogonală la axa firului ar determina creșterea semnificativă a energiei magnetostatice. În plus, apariția unor pereți de domenii ar crește la rândul ei această energie.

Prin urmare, termenul magnetostatic este cel care previne o dominație totală a termenului magnetoelastic, și este termenul care determină formarea axei de ușoară magnetizare paralelă cu axa firului și în regiunea de suprafață. Cu toate acestea, dat fiind faptul că această zonă este mult prea subțire, influența ei asupra valorii câmpului de comutare H^* este neglijabilă, valorile acestuia fiind determinate de termenul magnetoelastic.

În concluzie, analiza termenilor magnetoelastic și magnetostatic în nanofire și fire submicronice amorfe preparate prin răcire rapidă din topitură evidențiază un tablou complex al formării structurii magnetice și a distribuției și naturii anizotropiei magnetice, tablou în care ambii termeni joacă un rol important. Structura de domenii magnetice de tip monodomeniu cu anizotropie uniaxială în lungul axei firului este rezultatul minimizării termenului magnetoelastic în volumul firelor, în timp ce în regiunea de suprafață este rezultatul minimizării termenului magnetostatic. Valoarea câmpului de comutare este determinată de termenul preponderent, cel magnetoelastic.

Rezultatele calculate ne-au permis interpretarea și înțelegerea datelor experimentale, obținute prin măsurători ale ciclurilor de histerezis. Studiul efectuat ne permite înțelegerea fenomenelor care stau la baza comportării magnetice a firelor submicronice și nanofirelor amorfe cu magnetostricțiune mare, obținute prin metoda răcirii rapide din topitură.

Rezultatele acestui studiu au fost prezentate la una dintre cele mai prestigioase conferințe din domeniul magnetismului, INTERMAG Europe – The IEEE International Magnetism Conference 2014, care a avut loc în perioada 4 – 8 mai

2014 la Dresda, în Germania, fiind cuprinse într-un [articol acceptat pentru publicare](#) în revista *IEEE Transactions on Magnetics*, revistă de referință pentru comunitatea cercetătorilor și inginerilor care își desfășoară activitatea în domeniul magnetismului și materialelor magnetice. Articolul respectiv este intitulat “*Magnetostatic and magnetoelastic interactions in glass-coated magnetostrictive nanowires*” (DOI: 10.1109/TMAG.2014.2320301).

3.3. Calculul termenilor magnetoelastic și magnetostatic în FS și NF cu magnetostricțiune aproape nulă ($\lambda \approx 0$)

Pentru cazul firelor submicronice (FS) și nanofirelor (NF) amorf cvasi-non-magnetostrictive am ales compoziția reprezentativă $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$, cu constanta de magnetostricțiune $\lambda \cong -1 \times 10^{-7}$, cu două ordine de mărime mai mică în valoare absolută decât magnetostricțiunea aliajului din care au fost preparate FS și NF studiate în secțiunea precedentă. Pentru determinarea experimentală a ciclurilor de histerezis ale acestor fire ultrasubțiri, am preparat FS și NF din această compoziție utilizând echipamentele aflate în dotarea INCDFT-IFT Iași.

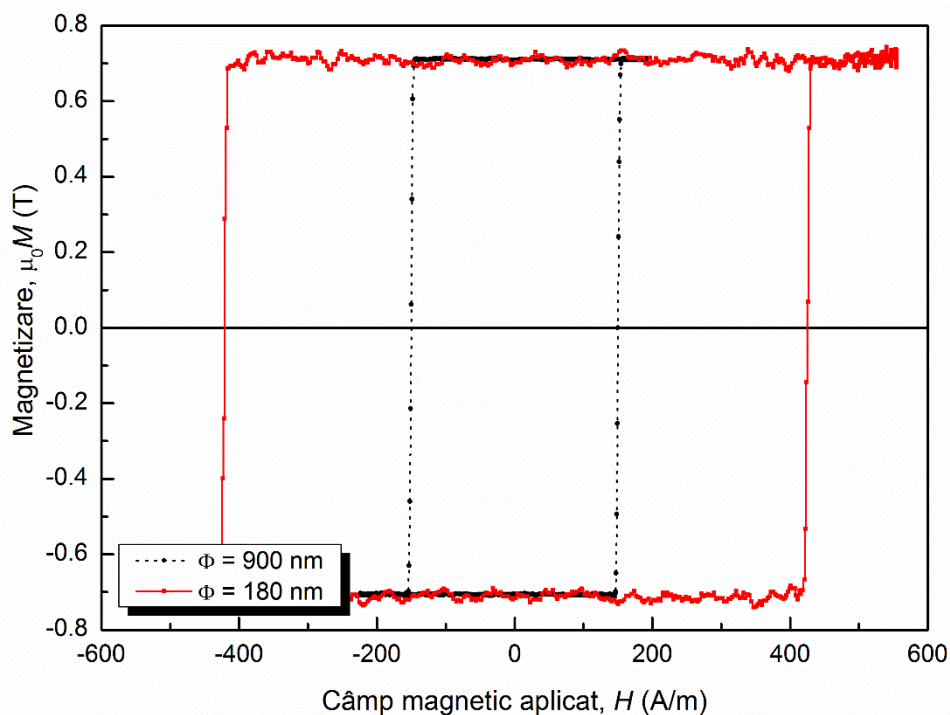


Fig. 7. Cicluri de histerezis rectangulare tipice măsurate pe două eșantioane amorf de $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ acoperite cu sticlă: un nanofir cu diametrul de 180 nm și un fir submicronic cu diametrul de 900 nm. Grosimea învelișului de sticlă este $t_g = 15 \mu\text{m}$ în ambele cazuri. Câmpul de comutare are valorile $H^* = 420$ A/m pentru nanofir și respectiv $H^* = 150$ A/m pentru firul submicronic.

În figura 7 prezentăm ciclurile de histerezis tipice pentru două eșantioane cu compoziția $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$: un nanofir amorf cu diametrul firului metalic propriu-zis de 180 nm, și respectiv un fir submicronic amorf cu diametrul firului

metalic propriu-zis de 900 nm. Ambele eșantioane au aceeași grosime de sticlă ($t_g = 15 \mu\text{m}$), pentru a putea fi comparate între ele. Observăm că și aceste fire cu magnetostricțiune aproape nulă prezintă aceeași comportare magnetică bistabilă caracterizată de apariția ciclurilor de histerezis rectangulare, ca și firele submicronice și nanofirele amorfe magnetostrictive, analizate în secțiunea precedentă. Astfel, bistabilitatea magnetică este o caracteristică generală a comportării magnetice a nanofirelor amorfe și firelor submicronice amorfe obținute prin răcire rapidă din topitură, indiferent de semnul și mărimea constantei lor de magnetostricțiune. Trebuie totuși să subliniem faptul că diferența esențială între ciclurile de histerezis rectangulare măsurate în cazul firelor cu magnetostricțiune aproape nulă și cele măsurate pe fire cu magnetostricțiune mare este dată de valorile câmpului de comutare. Astfel, la nanofirele și firele submicronice non-magnetostrictive avem valori cuprinse între 100 și 500 A/m, în timp ce la eșantioanele magnetostrictive am măsurat valori cuprinse între 1000 și 7500 A/m, deci mult mai mari (v. figura 6).

Dacă în cazul firelor magnetostrictive am găsit faptul că la originea bistabilității magnetice se află termenul magnetoelastic preponderent din volumul acestor materiale magnetice ultrasubțiri, în cazul firelor amorfe submicronice și nanofirelor amorfe cu magnetostricțiune extrem de mică (practic de 250 ori mai mică în cazul firelor de $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ comparativ cu cele de $\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$) trebuie să recurgem din nou la o analiză detaliată a celor doi termeni importanți din energia liberă totală, respectiv termenii magnetoelastic și magnetostatic, pentru a înțelege originea bistabilității lor magnetice.

Calculul termenului magnetoelastic l-am realizat utilizând aceeași metodă ca la firele magnetostrictive, și anume pornind de la distribuțiile radiale ale componentelor diagonale ale tensorului tensiunilor mecanice interne induse în timpul procesului lor de preparare. După calculul distribuției de tensiuni, am mediat componenta diagonală dominantă a distribuției (dat fiind caracterul tensorial, doar componenta predominantă contează, aceasta cuplându-se cu magnetostricțiunea și dând naștere termenului magnetoelastic) și am calculat densitatea medie de energie magnetoelastică $\langle \varepsilon_{me} \rangle$:

$$\langle \varepsilon_{me} \rangle = \frac{3}{2} \cdot \lambda'(\tau) \cdot \langle \tau_{ii} \rangle \quad (7)$$

în care $\langle \tau_{ii} \rangle$ reprezintă valoarea medie a componentei diagonale predominante a tensorului tensiunilor mecanice interne (i putând fi r , θ sau z), iar $\lambda'(\tau)$ este constanta de magnetostricțiune modificată, dependentă de tensiunile mecanice. Acesta este în fapt diferența majoră față de calculul termenului magnetoelastic la nanofirele și firele submicronice amorfe magnetostrictive: în cazul celor cu magnetostricțiune aproape nulă, apare o dependență a constantei de magnetostricțiune de tensiunile mecanice aplicate, inclusiv de cele interne, care a fost pusă în evidență experimental prin măsurători de magneto-impedanță și de permeabilitate magnetică. Prin urmare, am luat în calcul o variație liniară a constantei de magnetostricțiune cu tensiunea axială de întindere medie, $\langle \tau_{zz} \rangle$, care este și în acest caz componenta diagonală dominantă pentru întregul interval de diametre al nanofirelor și firelor amorfe submicronice.

În figura 8 sunt ilustrate rezultatele calculelor cu privire la dependența densității medii de energie magnetoelastică de grosimea învelișului de sticlă, cu diametrul firului metalic propriu-zis ca parametru.

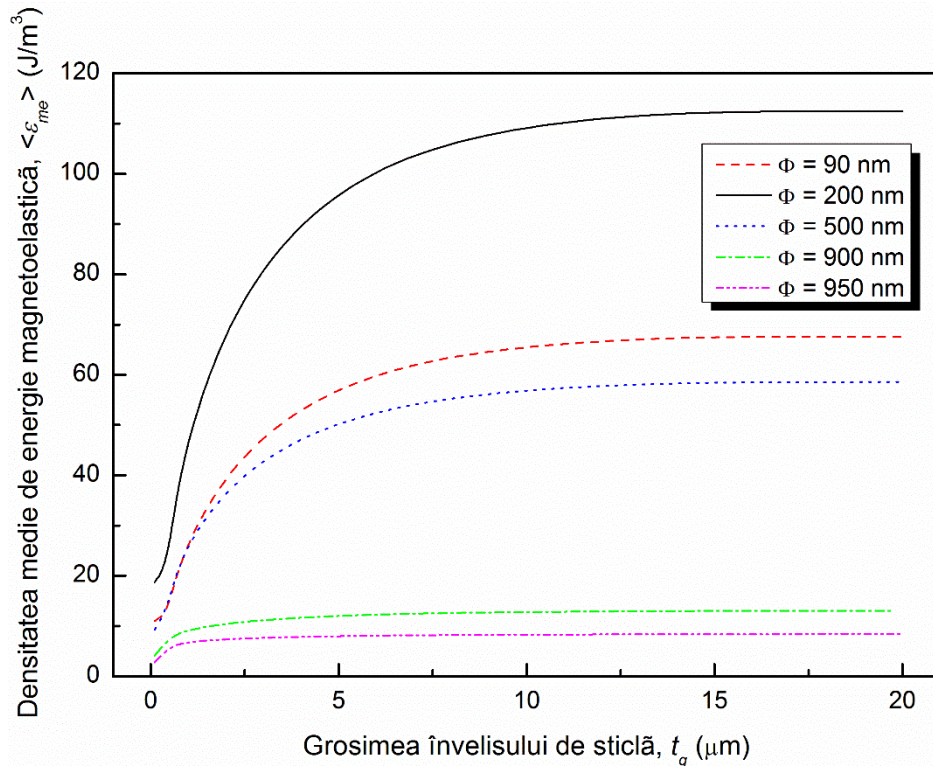


Fig. 8. Densitatea medie de energie magnetoelastică în funcție de grosimea învelișului de sticlă, cu diametrul firelor ca parametru, în cazul firelor submicronice și nanofirelor amorfe de $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură.

Ca și în cazul NF și FS magnetostrictive, și în acest caz o grosime mică a învelișului de sticlă conduce la valori reduse ale termenului magnetoelastic. Trebuie însă subliniat faptul că, în general, valorile densității de energie magnetoelastică în NF și FS cu magnetostricțiune aproape nulă sunt mult mai mici decât cele din eșantioanele magnetostrictive (v. figura 4), după cum era și de așteptat, din cauza magnetostricțiunii mult mai mici.

Calculul termenului magnetostatic $\langle \varepsilon_{ms} \rangle$ l-am realizat într-un mod similar celui utilizat pentru cazul NF și FS cu magnetostricțiune mare (v. ecuația (6) din secțiunea precedentă).

În figura 9 am reprezentat rezultatele calculelor pe care le-am efectuat cu privire la termenul magnetostatic și la dependența acestuia de dimensiunile eșantioanelor cu compoziția $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură. Observăm că termenul magnetostatic este mai important în cazul eșantioanelor cu lungimi mici și diametre mari, valoarea sa fiind influențată de ambele aceste dimensiuni. Cel mai important lucru de remarcat este faptul că termenul magnetostatic este de același ordin de mărime cu termenul magnetoelastic, $\langle \varepsilon_{ms} \rangle \sim \langle \varepsilon_{me} \rangle$, această situație fiind specifică eșantioanelor cu magnetostricțiune

aproape nulă, și neputându-se realiza în cazul celor magnetostrictive, în care termenul magnetoelastic este întotdeauna mai mare decât cel magnetostatic cu cel puțin două ordine de mărime.

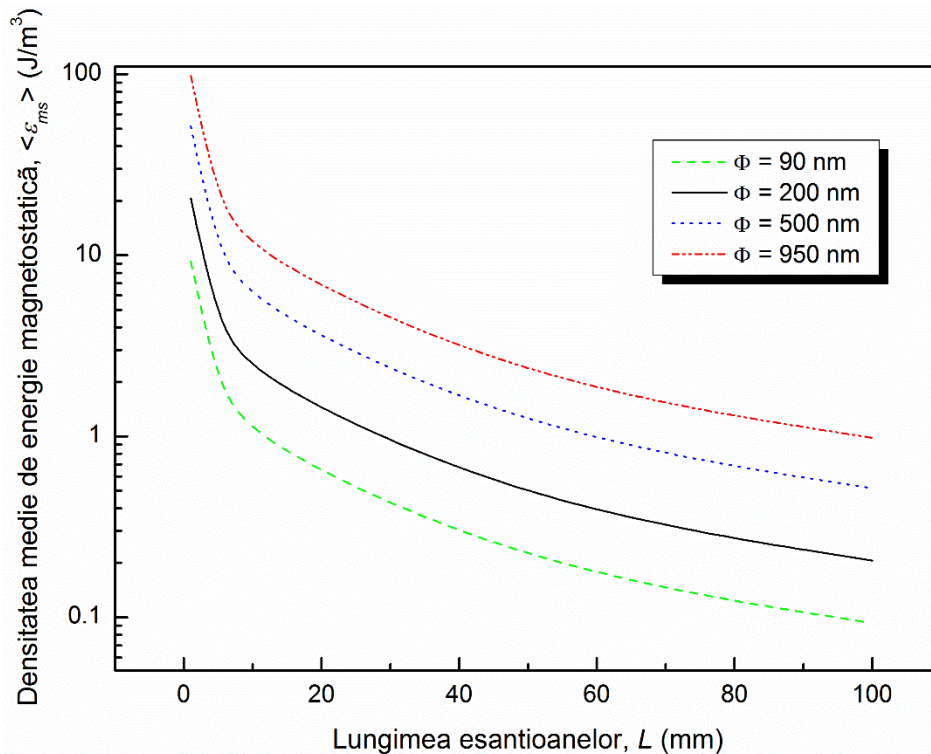


Fig. 9. Densitatea medie de energie magnetostatică în funcție de lungimea firelor, cu diametrul acestora ca parametru, în cazul firelor amorfe submicronice și nanofirelor amorfe cu compoziția $(Co_{0,94}Fe_{0,06})_{72,5}Si_{12,5}B_{15}$ obținute prin răcire rapidă din topitură.

Având în vedere faptul că cei doi termeni sunt de același ordin de mărime, în figura 10 am reprezentat dependența ambilor în funcție de diametrul firului metalic propriu-zis, Φ , cu scopul de a facilita compararea acestora. Pe acest grafic observăm mai clar și dependența neliniară a termenului magnetoelastic de diametrul firelor, pe care am atribuit-o neliniarității distribuției radiale a tensiunilor mecanice interne.

Observăm faptul că termenul magnetostatic predomină în toate cazurile, cu excepția cazurilor în care diametrul firului metalic propriu-zis este relativ mic (< 200 nm), iar grosimea învelișului de sticlă depășește $7,5 \mu m$. Însă, datorită faptului că orice structură de domenii magnetice complexă, diferită de cea monodomenică cu anizotropie uniaxială, și care s-ar forma ca rezultat al minimizării termenului magnetoelastic $\langle \varepsilon_{me} \rangle$ ar include și pereți de domenii magnetice, iar termenul magnetostatic $\langle \varepsilon_{ms} \rangle$ ar crește foarte mult, putem afirma că, în cazul firelor submicronice amorfe și nanofirelor amorfe cu magnetostricțiune aproape nulă preparate prin răcire rapidă din topitură, termenul magnetostatic este cel care joacă rolul predominant în formarea structurii de domenii magnetice.

Să luăm exemplul unui nanofir cu $\lambda \approx 0$ și având $\Phi < 200$ nm, de exemplu $\Phi = 180$ nm. În cazul în care structura de domenii magnetice a acestuia ar fi rezultatul minimizării termenului magnetoelastic, axa de ușoară magnetizare predominantă ar trebui să fie ortogonală la axa firului, datorită semnelui negativ al magnetostricțiunii. Evident că acest lucru nu se întâmplă, experimental fiind pusă în evidență o anizotropie magnetică axială. Astfel, într-adevăr, termenul magnetostatic este responsabil de formarea structurii de domenii magnetice, iar anizotropia magnetică uniaxială, în lungul axei firului este o anizotropie de formă, determinată de același termen magnetostatic. Comportarea magnetică bistabilă este la rândul ei o consecință a acestei anizotropii de formă.

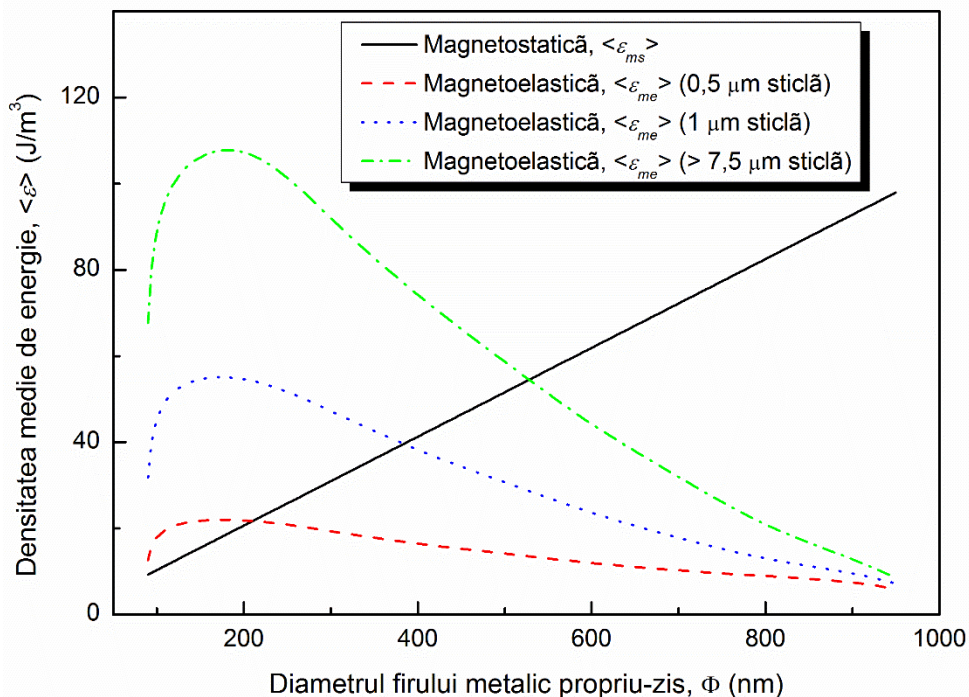


Fig. 10. Dependența termenilor magnetostatic și magnetoelastic de diametrul firului metalic propriu-zis în cazul firelor amorfe submicronice și a nanofirelor amorfe acoperite cu sticlă preparate din aliaje cu magnetostricțiune aproape nulă – în cazul de față: $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$.

În acest fel se explică și diferența importantă dintre valorile câmpului de comutare ale celor firelor submicronice și nanofirelor amorfe preparate din cele două compoziții analizate: este vorba pe de o parte de rolul preponderent al termenului magnetoelastic și al anizotropiei magnetoelastice în cazul firelor magnetostrictive ($\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{7,5}\text{B}_{15}$) care determină valori foarte mari ale câmpului de comutare (mii de A/m), iar pe de altă parte de rolul predominant al termenului magnetostatic în cazul firelor submicronice și nanofirelor cu magnetostricțiune aproape nulă din $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$, care are ca rezultat valori mult reduse ale câmpului de comutare (100 – 500 A/m), eșantioanele rezultate fiind mult mai moi din punct de vedere magnetic.

Rezultatele obținute cu privire la analiza termenilor magnetoelastic și magnetostatic în fire submicronice și nanofire amorfice cu magnetostricțiune aproape nulă au fost valorificate prin prezentarea lor la prestigioasa conferință 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference MMM 2014, care a avut loc în perioada 3 – 7 noiembrie 2014 la Honolulu, în S.U.A. De asemenea, rezultatele sunt cuprinse în lucrarea științifică intitulată “*Origin of magnetic bistability in rapidly solidified $(Co_{0.94}Fe_{0.06})_{72.5}Si_{12.5}B_{15}$ nearly zero magnetostrictive amorphous nanowires*”, acceptată pentru publicare în revista *Journal of Applied Physics* (apare în mai 2015).

4. Concluzii. Diseminarea rezultatelor

Analiza celor doi termeni importanți din energia liberă a nanofirelor amorfice și firelor amorfice submicronice obținute prin metoda răcirii rapide din topitură, respectiv termenul magnetoelastic și cel magnetostatic, ne-a permis înțelegerea cauzelor care stau la baza comportării lor magnetice (bistabilitate – ciclul de histerezis rectangular) și totodată înțelegerea unor aspecte fundamentale ale formării structurii lor de domenii magnetice, pe cele legate de natura anizotropiei magnetice, și totodată înțelegerea originii diferențelor care apar între valorile câmpului de comutare din fire magnetostrictive și nemagnetostrictive. Toate aceste aspecte sunt deosebit de importante pentru optimizarea proprietăților lor magnetice, pentru controlul lor și pentru dezvoltarea unor viitoare aplicații practice utilizând aceste materiale, de exemplu în noi micro și/sau nanosenzori magnetici sau în elemente de logică pe bază de pereți de domenii magnetice, având în vedere comportarea lor magnetică bistabilă, bazată pe propagarea unui perete interdomenic în lungul axei firului.

Ținând cont de rezultatele prezentate mai sus, considerăm că toate activitățile prevăzute la acest proiect au fost realizate în totalitate, în conformitate cu ultimul plan de realizare (cel corespunzător actului adițional din 2014), și totodată, considerăm că există premisele favorabile continuării proiectului și atingerii obiectivelor proiectului (obiectivul principal și cel asociat – așa cum sunt acestea menționate în secțiunea 1 a acestui raport).

În privința valorificării rezultatelor obținute, în afara celor două articole din revistele *IEEE Transactions on Magnetism* și respectiv *Journal of Applied Physics* menționate la finalul secțiunilor 3.2, și respectiv 3.3, precum și a articolului din revista *Journal of Applied Physics* menționat la finalul secțiunii 2, publicat ca urmare a activităților desfășurate în anul 2013, avem și câteva rezultate preliminare cu privire la simularea ciclurilor de histerezis ale nanofirelor amorfice cu magnetostricțiune aproape nulă, rezultate care confirmă rolul predominant al termenului magnetostatic și al anizotropiei de formă din astfel de materiale, și care sunt cuprinse într-un articol acceptat pentru publicare în revista *IEEE Transactions on Magnetism* 2014, articolul având titlul “*Magnetization reversal in zero-magnetostrictive rapidly solidified amorphous nanowires*” (DOI: 10.1109/TMAG.2014.2325131).

În afară de cele patru articole publicate și acceptate pentru publicare (aflate în diferite etape ale procesului de producție), am mai finalizat un capitol de carte pentru prestigioasa editură Woodhead Publishing din Marea Britanie, editură care din 2013 aparține de grupul Elsevier, unul din cele mai recunoscute grupuri editoriale din lume în domeniul literaturii științifice, tehnice și medicale. Capitolul se intitulează *“Magnetic nanowires and submicron wires prepared by quenching and drawing technique”*, fiind capitolul 9 al volumului cu titlul *“Magnetic nano- and microwires: Design, synthesis, properties and applications”*, editat de Prof. Manuel Vázquez Villalabeitia de la Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid ICMM-CSIC, din Spania, unul din cei mai recunoscuți specialiști din lume în domeniul micro și nanofirelor feromagnetice și al aplicațiilor acestora în senzori. Cartea urmează să apară în anul 2015.

Rezultatele obținute în cadrul proiectului au fost pe larg diseminate prin prezentări la cele mai importante și recunoscute conferințe din domeniul magnetismului și materialelor magnetice. Astfel, rezultatele obținute în 2013 au fost prezentate la 58th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference MMM 2013 (1 lucrare), care a avut loc între 4 și 8 noiembrie 2013 la Denver, Colorado, S.U.A. Rezultatele obținute în 2014 au fost comunicate la Intermag Europe – The IEEE International Magnetism Conference, Dresda, Germania, 4 – 8 mai 2014 (2 lucrări), la 10th European Conference on Magnetic Sensors and Actuators EMSA 2014, care a avut loc în perioada 6 – 9 iulie 2014 la Viena, Austria (1 lucrare) și respectiv la 59th Annual Magnetism & Magnetic Materials Conference MMM 2014, care a avut loc în perioada 3 – 7 noiembrie 2014 la Honolulu, în S.U.A (1 lucrare), aducând totalul comunicărilor legate de tematica acestui proiect la 5 lucrări prezentate la conferințe internaționale.

Proiectul a avut și are de asemenea rezultate importante în ceea ce privește formarea celor 5 cercetători postdoctorali care fac parte din echipa de cercetare a proiectului, doi dintre aceștia, Dr. Sorin Corodeanu și Dr. Cristian Rotărescu fiind și coautori la unele din lucrările amintite mai sus (lucrări publicate, acceptate pentru publicare sau prezentate la conferințe).

Director de proiect,
CS II Dr. T.-A. Óvári