



Departamento de Física
Universidad de Oviedo

Tesis Doctoral

**Interacción dipolar y de canje
en la histéresis magnética anómala
de sistemas multifásicos blando–duro
basados en cintas amorfas**

José Carlos Martínez García

Año 2012

Programa de doctorado de Física
Departamento de Física
Universidad de Oviedo



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
<i>Español:</i> Interacción dipolar y de canje en la histéresis magnética anómala de sistemas multifásicos blando–duro basados en cintas amorfas	<i>Inglés:</i> Dipolar and exchange interactions in the anomalous magnetic hysteresis of hard–soft multiphase systems based on amorphous ribbons

2.- Autor	
<i>Nombre:</i> José Carlos Martínez García	
<i>Programa de Doctorado:</i> Física	
<i>Órgano responsable:</i> Departamento de Física	

RESUMEN (en español)

En los últimos años los materiales nanomagnéticos han sido objeto de gran interés debido a que un control apropiado de sus características morfológicas permite conseguir una amplia variedad de comportamientos magnéticos en lo que a su dureza se refiere [1,2]. Entre los efectos magnéticos particulares que pueden conseguirse en estos sistemas resulta especialmente interesante el desplazamiento horizontal de los ciclos de histéresis, debido a su potencial aplicación tecnológica.

Existen al menos dos tipos de sistemas en los que los ciclos de histéresis aparecen horizontalmente desplazados: los sistemas ferromagnético–antiferromagnético, en los que el desplazamiento tiene su origen en la anisotropía de canje [3,4], y los sistemas duro–blando en los que la causa del desplazamiento está en las interacciones dipolar y de canje entre las fases magnéticas [5]. Al estudio de este último fenómeno se dirige esta tesis doctoral.

En diversos sistemas magnéticos duro–blando se ha constatado la aparición de una histéresis anómala consistente, no sólo en el desplazamiento horizontal, sino en una distorsión del ciclo de histéresis con pérdida de la simetría curva ascendente–curva descendente [6]. Los detalles del fenómeno dependen obviamente de las características magnéticas de las distintas fases que componen el material, pero sobre todo de la interacción entre ellas.

La tesis presente analiza la histéresis anómala de cintas amorfas de base cobalto nanocristalizadas mediante tratamientos térmicos, tanto desde el punto de vista experimental como desde el teórico. Se han hecho para ello caracterizaciones magnéticas y estructurales y, en base a dichos resultados, se han modelizado las interacciones dipolar y de canje en este tipo de sistemas.

Los distintos estudios permiten extraer como principal conclusión la preeminencia de la interacción de intercambio sobre la dipolar en el origen del fenómeno. Se trata por tanto de un particular tipo de anisotropía de canje ferromagnético–ferromagnético causada por la enorme diferencia en la dureza magnética de las fases amorfa y cristalina.

Se concluye así mismo que el tipo de morfología cristalina que favorece este efecto es la precipitación aislada de nanocristales ferromagnéticos monodominio, cuya fase cristalina particular es un parámetro clave, especialmente a través de la constante de intercambio.

Referencias bibliográficas:

- [1] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. MAG-26 (1990) 1397.
- [2] J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 140–144 (1995) 1041.
- [3] O. Kohmoto, N. Yamaguchi, K. Ohya, H. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 257.
- [4] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.
- [5] D.X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, J. Magn. Magn. Mater. 212 (2000) 373.
- [6] M. Rivas, J.A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, J.G. Céspedes, J. Appl. Phys. 97 (2005) 023903.



RESUMEN (en Inglés)

In the last years nanomagnetic materials have attracted great interest because an appropriate control of their morphological characteristics allows having a broad range of magnetic hysteresis behaviors from soft to hard [1,2]. Among the different particular magnetic effects that can be achieved in these systems, the horizontal displacement of the hysteresis loops is a very interesting one because of its potential technological application.

There exist at least two kinds of systems in which hysteresis loops are horizontally shifted: the ferromagnetic–antiferromagnetic systems, in which the shift is originated by exchange anisotropy [3,4], and the hard–soft systems in which it is caused by the dipolar and exchange interactions between the different phases [5]. The work of this doctoral thesis is devoted to the second kind of phenomenon.

There has been stated, in several hard–soft magnetic systems, the appearance of an anomalous hysteresis behavior characterized not only by a horizontal displacement but also by a distortion of the loop, with loss of the ascending–descending curves symmetry [6]. The details of the phenomenon depend obviously on the magnetic properties of the different phases which compose the material, but especially on the interaction between them. The present thesis work analyzes the anomalous hysteresis of cobalt-based amorphous ribbons, nanocrystallized by thermal treatments, from the experimental point of view as well as from the theoretical one. Magnetic and structural characterizations have been carried out and, on the basis of the obtained results, the dipolar and exchange interactions modeled for this kind of systems.

The results lead to an outstanding conclusion: the pre-eminence of the exchange interaction over the dipolar one in the origin of the biasing phenomenon. Consequently, this has turned out to be a ferro–ferro exchange bias anisotropy produced by the tremendous difference in the magnetic hardness of the amorphous and crystalline phases.

Moreover, the crystallization morphology which better favors the biasing effect was found to be that consisting of isolated monodomain nanocrystals, whose particular crystalline phase is, through the exchange constant, a key parameter.

References:

- [1] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. MAG-26 (1990) 1397.
- [2] J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 140–144 (1995) 1041.
- [3] O. Kohmoto, N. Yamaguchi, K. Ohya, H. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 257.
- [4] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.
- [5] D.X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, J. Magn. Magn. Mater. 212 (2000) 373.
- [6] M. Rivas, J.A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, J.G. Céspedes, J. Appl. Phys. 97 (2005) 023903.

A mis chicas,
Marisa,
Ana e Irene

Agradecimientos

Estoy convencido de que la gratitud es algo que se demuestra «en persona» con los gestos, las sonrisas y el buen trato. Por ello, no me siendo cómodo escribiendo agradecimientos principalmente porque, tras veinticico años pasando de un proyecto de tesis a otro, me olvidaré de personas a las que debo gratitud y, con seguridad, voy a ser injusto con ellos. Pero, al parecer, incluir este apartado en las tesis doctorales es una tradición y debo cumplir con ella.

En primer lugar puesto que sin ella no habría llegado a este punto, agradezco de forma infinita la existencia y la insistencia de mi directora de tesis, Montserrat Rivas Ardisana. Al otro lado de nuestras mesas enfrentadas del laboratorio, en la silla de al lado cuando no encuentro los errores en mis programas, en una banqueta de laboratorio cuando «cacharreamos» en las instalaciones, al otro lado del teléfono cuando me surgen dudas, ..., mi «champi» siempre ha estado ahí. Sin duda mucho más que una directora: una amiga ... de las buenas.

A Marisa, mi mujer, que está viviendo una larga odisea como la mía, en esto del doctorado, y ha sabido soportar mis días de cansancio y mal humor y mis ausencias, gracias de corazón. Gracias, por encima de todo, por haberme dado a mis hijas, la luz de mi vida, que me han aportado, quizá sin ser conscientes de ello, los ánimos para

seguir trabajando cuando flaqueaban las fuerzas.

No puedo evitar acordarme de mis padres, que no vivieron lo suficiente para ver el final de esta etapa. A ellos, a sus sacrificios y su empeño debo mi formación, mi carácter, mis convicciones éticas y políticas —estas últimas por contraposición a las suyas—, en fin, ser el que soy. Me resulta fácil imaginar a mi padre llorando «a moco tendido» el día de la defensa, como lo hizo el día de mi oposición, pero eso ... ya no lo veré.

Gracias también a mis hermanos, tres de ellos ya doctores, que, desde su experiencia, me han estado «empujando» y dando ánimos, especialmente en las últimas etapas, cuando comenzaba a vislumbrarse el final pero parecía que no iba a llegar nunca.

Los restantes compañeros del grupo de investigación, Jose Ángel García, Charo Díaz Crespo, Laura Elbaile, Javier Carrizo y todos los que fueron pasando por el laboratorio —David, Pablo y, cómo no, los cubanos, Pedro, Brady, Yuset y Norberto, ... ¡ah! y Stass, el ruso— me han hecho sentirme parte importante de un equipo, justo lo que necesitaba mi maltrecha autoestima después de tantos años complicados.

Debo gratitud también a todos los que intentaron ayudarme en mis proyectos previos de tesis que, si bien no llegaron a buen fin, me sirvieron para conocer este mundillo de la investigación científica y a hacerme medio-experto en muchas cosas. Especialmente a mis ex-codirectores y amigos José María Virgós Rovira y Julio Manuel Fernández Díaz, que me metieron en el mundo de la óptica y la programación científica, que tan útiles me han sido a lo largo de estos años.

También quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento de Física de la Universidad de Oviedo su comprensión hacia mi situación personal, que les llevó a aceptar sin quejas mi reducción de docencia para facilitar la realización de esta tesis doctoral, durante las épocas en las que la legislación universitaria lo permitió. Y dentro de este colectivo, especial agradecimiento merecen mis colaboradores en las tareas docentes en la Escuela Politécnica de Ingeniería de Gijón —anteriormente Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial—. Han sido tantos en estos casi veinticinco años que no voy a enumerarlos —pero ya sabéis que va por vosotros—.

Y como sé que me dejo a gente en el tintero, a tí, que echas de menos tu nombre en estas páginas, te pido disculpas y también te agradezco tu apoyo.

Los amigos de fuera del ámbito académico tendréis que conformaros con una paella o una «fideuà» en mi casa. Es más fácil eso que tratar de escribiros unos parrafitos aquí que no suenen artificiales.

Índice general

1. Introducción General	1
2. Resultados experimentales	9
2.1. Sistemas experimentales	9
2.2. Desplazamiento de los ciclos de histéresis en cintas nanocristalinas de base $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$	10
2.2.1. Análisis estructural	11
2.2.2. Ciclos de histéresis	12
2.2.3. Conclusiones	12
2.3. Influencia de la morfología de la cristalización en la histéresis de cintas nanocristalinas de base $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$	14
2.3.1. Análisis estructural	14
2.3.2. Ciclos de histéresis	18

2.3.3.	Distribuciones de campos de inversión	21
2.3.4.	Discusion	23
2.3.5.	Conclusiones	26
2.4.	Evolución térmica de los ciclos de histéresis desplazados en cintas nanocristalinas de base $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$	26
2.4.1.	Ciclos de histéresis	27
2.4.2.	Análisis estructural	27
2.4.3.	Evolución térmica de la histéresis	32
2.4.4.	Discusión	33
2.4.5.	Conclusiones	37
2.5.	Análisis FORC de cintas nanocristalinas $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ con ciclos de histéresis desplazados	38
2.5.1.	Análisis estructural	39
2.5.2.	Ciclos de histéresis	39
2.5.3.	Distribuciones de campos de inversión	41
2.5.4.	Análisis de las curvas de inversión de primer orden	42
2.5.5.	Diagramas FORC	43
2.5.6.	Conclusiones	49
2.6.	Conclusiones de los resultados experimentales	49
2.7.	Otros trabajos experimentales	51
2.8.	Versiones facsímiles de los trabajos publicados	51
3.	El modelo macromagnético ISFD-MFI	77
3.1.	Una revisión crítica del modelo de Preisach	78
3.2.	El modelo físico ISDF-MFI	82
3.2.1.	La distribución intrínseca de campos de inversión (ISFD)	83
3.2.2.	El campo medio de interacción	90

3.3. El modelo numérico	92
3.4. Simulación de sistemas bifásicos	96
3.4.1. Obtención de ciclos desplazados	99
3.4.2. Simulación de otros ciclos experimentales	103
3.5. Conclusiones del modelo macromagnético	105
4. El modelo micromagnético	111
4.1. Acción exclusiva de la interacción dipolar	112
4.1.1. Muestra cúbica	113
4.1.2. Muestra cilíndrica	114
4.2. Acción exclusiva de la interacción de canje	118
4.3. Acción conjunta de las interacciones dipolar y de canje en un modelo unidimensional	121
4.4. Desplazamiento de las curvas de histéresis	124
4.5. Distorsión de los ciclos de histéresis	129
4.6. Conclusiones del modelo micromagnético	132
5. Conclusiones globales	135
5.1. Posibles líneas de investigación futuras	136

CAPÍTULO 1

Introducción General

Desde que en 1988 Yoshizawa et al. [1] obtuvieron nanocristales en la aleación $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ —FINEMET—, los materiales nanocristalinos han suscitado considerable interés entre los investigadores en los campos de la Física del Estado Sólido y particularmente del Magnetismo. Aunque en la actualidad ya se comercializan algunos materiales nanocristalinos y sus procedimientos de fabricación son conocidos, el origen de sus propiedades magnéticas, su dependencia de la naturaleza particular de cada aleación nanocristalina —fase o fases magnéticas presentes, tamaño y distribución de los cristales, características magnéticas de los mismos, etc—, su evolución en el tiempo y con la temperatura, etc, siguen siendo objeto de un gran número de trabajos de investigación y de publicaciones científicas.

Existen varios métodos de obtención de materiales nanocristalinos, entre los que la cristalización controlada mediante tratamientos térmicos de un precursor amorfo es una de las más frecuentes y la que se ha utilizado en el presente trabajo de tesis.

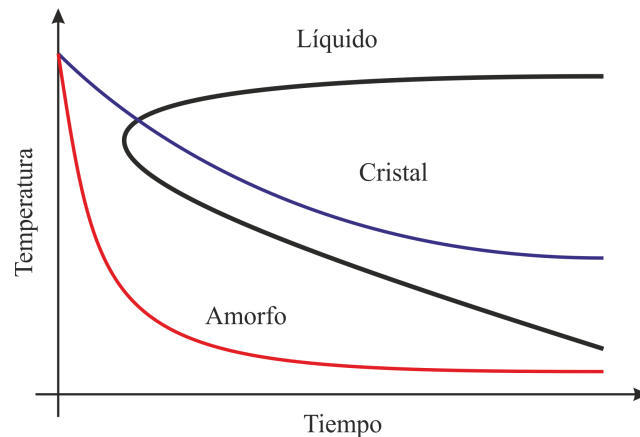


Figura 1.1: Diagrama TTT típico: en negro la curva de transformaciones; en azul una proceso de enfriamiento convencional con transición líquido-cristal; y en rojo una curva de enfriamiento ultrarrápido, con transición líquido-amorfo.

Es bien sabido que el estado amorfo puede ser considerado como una prolongación del estado líquido pero con aspecto sólido. En principio, todas las sustancias podrían existir en estado amorfo si el cambio de fase de líquido a sólido pudiera realizarse tan rápidamente —por ejemplo, mediante un enfriamiento súbito— que conservase el desorden de la fase líquida. En la práctica, los materiales amorfos metálicos suelen contener elementos *amorfizantes* como, por ejemplo, el silicio o el boro, que ralentizan la cristalización. A lo largo del desarrollo de este trabajo de tesis, se ha trabajado con cintas metálicas amorfas de distintas composiciones, todas ellas fabricadas por *enfriamiento ultrarrápido* o *melt spinning*. Este procedimiento consiste básicamente en preparar una mezcla de los elementos a alea en la proporción adecuada, fundir la mezcla en un horno de inducción y proyectar la aleación fundida sobre una rueda metálica fría que gira a gran velocidad, consiguiendo de este modo la solidificación en un *estado desordenado*. Es importante señalar que los materiales amorfos son estructuras *metaestables* y que, por tanto, alcanzan un mínimo de energía en estado cristalino. Este hecho se pone de manifiesto en el diagrama TTT —tiempo, temperatura, transformación— de la Figura 1.1, típico de un material amorfo, que esquematiza las transformaciones de fase. De él se infiere que la transformación de estado amorfo a cristalino puede suceder a cualquier temperatura —en la que el material se encuentre en fase sólida— siempre que se deje transcurrir tiempo suficiente. Cabe mencionar, no obstante, que han transcurrido más de 40 años desde que se obtuvieron los primeros vidrios metálicos por enfriamiento ultrarrápido [2], sin que se haya informado de esta transformación a temperatura ambiente.

La nanocristalización de un material amorfo requiere la aportación controlada de energía, consistente normalmente en algún tipo de recocido. El resultado depende considerablemente de las condiciones del mismo, tales como la temperatura y la duración, el ritmo de calentamiento, la atmósfera, ... así como de la técnica concreta de recocido utilizada —horno convencional, *flash annealing*, láser, ...— e incluso de los parámetros de fabricación del propio material. Dependiendo de todos estos factores pueden darse muchas reacciones de cristalización, pudiendo establecerse diferentes fases cristalinas, alcanzándose las más estables después de pasar por otras intermedias. El proceso de cristalización se produce por nucleación y posterior crecimiento de los granos, ambos procesos a un ritmo que dependerá de la temperatura y duración del tratamiento térmico. Controlando estos parámetros pueden lograrse distintos resultados de las dos principales características de los materiales nanocristalinos: el tamaño de los nanocristales —desde unidades hasta decenas de nanómetros— y su fracción volumétrica —o distancia entre granos—, que unida a la intensidad de canje ferromagnético a través de la matriz residual determinan las propiedades magnéticas.

Desde el mencionado trabajo de Yoshizawa [1] en el que se obtuvo por primera vez un compuesto nanocristalino a partir de una aleación basada en hierro, la investigación se centró en este tipo de compuestos —véase, por ejemplo, el trabajo de Marín et al. [3] y otros en él referenciados—. En este tipo de aleaciones basadas en Fe, la nanocristalización se logra manteniendo las muestras a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de cristalización. Posteriormente, algunos investigadores dirigieron su interés hacia aleaciones basadas en cobalto, en cuyo caso la temperatura de desvitricación debe estar por debajo de la de cristalización. A continuación se citan algunos trabajos realizados sobre la nanocristalización y las propiedades magnéticas de materiales basados en cobalto, indicativos del interés generado por estos materiales y de los resultados más significativos.

- Incluso antes del trabajo pionero de Yoshizawa [1], O’Handley et al. [4] en 1985 analizan la relación entre la desvitricación del $\text{Co}_{84}\text{Nb}_{10}\text{B}_6$ y sus procesos de imanación, encontrando que las propiedades del material empeoran con el crecimiento de los granos y particularmente cuando su tamaño supera los 10 nm.
- En 1994, Quintana et al. realizan varios trabajos [5, 6] sobre los efectos de la nanocristalización en las propiedades magnéticas del Vitrovac[®] 6025 —nombre con el que la compañía GERMAN VACUUM SCHMELTZE comercializa las cintas amorfas de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ —. En particular, realizan recocidos a 300–450°C encontrando que la permeabilidad inicial y la frecuencia de relajación de la pared alcanzan sus mejores valores —respectivamente máximo y mínimo— para $t =$

15 min, empeorando para tiempos mayores. La constante de magnetostricción pasa de negativa a positiva con los tratamientos, mientras que no se observan cambios en la imanación de saturación.

- Betancourt et al. [7] presentan en 1995 resultados del campo hiperfino y la temperatura de Curie de muestras nanocristalizadas obtenidas a partir del Vitrovac[®] 6025. Es destacable que la temperatura de Curie se modifica sólo de forma muy ligera, en torno a 1°C para muestras recocidas a temperaturas por debajo de 400°C y menos de 10°C para recocidos a 400°C y 450°C.
- Entre 1997 y 1999, Bordin, Buttino et al. [8, 9] estudian la desvitrificación de una variante del Vitrovac[®] 6025 —Co₆₆Fe₄Mo₂B_{11.5}Si_{16.5}— y del Metglas[®] 2714A [10, 11] —Co₆₆Fe₄Ni₁B₁₄Si₁₅—. Los resultados son similares en ambos casos, obteniéndose los mejores valores de las propiedades más estimables en materiales magnéticamente blandos para los recocidos de 30 min a 500°C—se investigaron la permeabilidad inicial, la imanación de remanencia y campo coercitivo—.
- En 1999, Hernando et al. [12, 13, 14] estudian las primeras fases de la cristalización de algunos sistemas Co-B, relacionando el comportamiento magnético con la penetración del canje a través de la fase intergranular, lo que pone de manifiesto la importancia de las propiedades magnéticas de la misma.
- El mismo año 1999, García-Tello et al. [15] estudian la influencia de los tratamientos térmicos sobre la anisotropía magnética efectiva de cintas amorfas de composición Co₆₆Si₁₆B₁₂Fe₄Mo₂, mediante medidas de las curvas de susceptibilidad inicial transversal —TBIS—. El análisis de los datos en términos de la teoría del rizado de la imanación, evidencia la existencia de regiones magnéticamente acopladas mayores que el tamaño de grano. Concluyen que el recocido conlleva una mejora considerable del carácter magnéticamente blando de material, alcanzando las propiedades óptimas con recocidos de 60 min a 375°C.
- Entre los años 1999 y 2000 Lachowicz et al. [16, 17, 18] estudian la transformación de la microestructura del Co₆₆Nb₉ Cu₁Si₁₂B₁₂ y el Co₆₇Fe₄Mo₁Si₁₇B₁₁ en relación con el endurecimiento observado tras los recocidos.

La mayoría de los resultados descritos en los trabajos expuestos se explican en el marco de las teorías clásicas de los materiales cristalinos. En efecto, los materiales magnéticos nanocristalinos, dependiendo de su composición, tamaño de grano y concentración, presentan una variedad de comportamientos magnéticos, entre los que ser

magnéticamente blandos es el más apreciado. Esta propiedad fue explicada por Herzer [19, 20] como característica de un empaquetamiento compacto de nanocristales. Hernando et al. [21] tuvieron en cuenta el carácter multifásico de estos materiales para explicar el endurecimiento magnético observado en los primeros estadios de la nanocristalización, en los que el volumen cristalizado es muy pequeño y los cristalitos actúan como inclusiones, produciendo el anclaje de las paredes de dominio.

Posteriormente se encontraron materiales nanocristalinos muy próximos a los descritos, con bajas concentraciones de cristalitos, que llamaron la atención de diversos investigadores por presentar un comportamiento histerético muy particular: el ciclo de histéresis es asimétrico y está desplazado en el eje horizontal [22, 23, 24].

La simetría impar de los ciclos de histéresis convencionales —en el sentido de que $M(H)$ en la curva descendente es igual a $-M(H)$ en la ascendente— es debida a la simetría de la anisotropía magnética. En los trabajos de Meiklejohn y Bean en 1956 ya se habían estudiado casos de ruptura de la simetría del ciclo, cuyo origen era la existencia de anisotropía de canje [25]. En efecto, la anisotropía de canje se observa en diversos sistemas que contienen interfases ferromagnético-antiferromagnético, cuando éstos se enfrían, en presencia de campo magnético que mantiene el material en saturación, por debajo de la temperatura de Néel del componente antiferromagnético —lo que se conoce como *field cooling*—. En estas condiciones, la interacción de canje a través de estas interfases se hace anisótropa, dando lugar, entre otras consecuencias, a la ruptura de la simetría y el desplazamiento horizontal del ciclo de histéresis, éste último conocido generalmente como *exchange bias*. En la literatura pueden encontrarse artículos notables sobre este tema en las que se refieren éstas y otras características asociadas a la anisotropía de canje —véanse, por ejemplo, las referencias [26, 27, 28, 29]—.

Sin embargo, el comportamiento histerético anómalo en torno al cual gira esta tesis doctoral, presenta características claramente diferenciadoras del *exchange bias*: por un lado, no es necesaria la presencia de componentes antiferromagnéticos ni, en consecuencia, el enfriamiento con campo saturador por debajo de su temperatura de Néel, sino que se observa en compuestos ferromagnéticos después de recocidos convencionales; por otro, a diferencia del *exchange bias*, tanto el desplazamiento del ciclo como la asimetría pueden modificarse —o incluso suprimirse— mediante tratamientos magnéticos a temperatura ambiente, sin necesidad de realizar nuevos tratamientos térmicos. Presentamos a continuación una breve revisión de los principales descubrimientos relacionados con este fenómeno:

- En 1978 Kohmoto et al. [30] encuentran en muestras de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ recocidas a bajas temperaturas —por debajo de los 200°C — un nuevo fenómeno:

los ciclos de histéresis aparecen descentrados en el eje horizontal alrededor de -3×10^{-4} A/m. Previamente al trazado del ciclo se había aplicado un campo magnético de 0.25 A/m en la dirección de medida. El descentrado disminuye hasta desaparecer al trazar el ciclo con campos de amplitud creciente. El efecto es más pronunciado cuanto mayor es el tiempo de recocido. Los autores señalan ya entonces como probable origen del fenómeno la presencia de regiones heterogéneas magnéticamente mucho más duras que el resto de la matriz.

- En 1985 Potapov et al. observan el efecto en el mismo tipo de muestras que Kohmoto [31] y posteriormente en $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{15}$ [32]. Los autores defienden la precipitación de finos granos de alta coercitividad en la matriz de material blando como causa del desplazamiento del ciclo.
- En 1991 Yamauchi et al. [33] advierten el mismo fenómeno al recocer un material amorfo basado en cobalto y desarrollado por ellos —ACO-5SH—. Observan los mayores efectos —desplazamiento del ciclo de 13.6 A/m y campo coercitivo de 6.96 A/m— en muestras recocidas con campo magnético. En relación con la temperatura de recocido observan que el campo coercitivo disminuye primero para luego aumentar rápidamente mientras que el desplazamiento crece continuamente. Descartan la dependencia de una capa superficial de óxido o cristalización ya que no ven variación del fenómeno al pulir electrolíticamente la superficie. Consideran que el origen del fenómeno podría estar relacionado con la anisotropía de canje.
- En 1996 Shaikh et al. [34] observan en muestras basadas en $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ un fenómeno de las mismas características que Yamauchi et al., salvo que aquí el pulido reduce el desplazamiento del ciclo si bien no lo elimina. No se logró producir el mismo efecto en algunas muestras basadas en hierro. El fenómeno se relaciona con la formación de cristales de cobalto en todo el volumen del material —en el *bulk*—.
- En 2000 González et al. [35] publican la observación del mismo efecto en muestras con una preparación y composición totalmente diferentes a las demás: nanocompuestos de $\text{Fe}_x/(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}$ preparadas por molido de bolas. Estas muestras son magnéticamente duras. Las partículas de hexaferrita de bario aparecen embebidas por partículas de hierro mucho mayores y, siendo la hexaferrita mucho más dura magnéticamente que el hierro, los autores abogan por el campo dipolar que las primeras crean en las segundas como origen de la asimetría del ciclo.
- Chen y sus colaboradores son los autores que más esfuerzo han dedicado en la

última década al fenómeno del desplazamiento del ciclo de histéresis en los sistemas compuestos blando-duro. Lo observaron por primera vez en 1983 [36] en cintas basadas en CoFeSiB y, en 2000–2002, en hilos nanocristalinos basados en Fe [22, 23]. Además de verificar para estos materiales las características observadas en los artículos a los que nos referimos más arriba, Chen et al. analizan el comportamiento del campo coercitivo y el desplazamiento con la temperatura de la muestra que, en ambos casos, sufre un decrecimiento continuo. Además en la referencia [23] señalan que el desplazamiento de sus muestras desaparece, disminuyendo ligeramente el campo coercitivo, 1.5 min después de haber retirado el campo de 60 kA/m que lo produjo. Estos autores son también los primeros en señalar la asimetría de la silueta de sus ciclos, que son más anchos en la parte inferior que en la superior, y asocian ambos fenómenos al campo dipolar. También estudian, en este tipo de muestras, comportamientos asimétricos anómalos de la magneto-impedancia [37] y la susceptibilidad circular [38] en función del campo aplicado.

- El mismo efecto es observado por Vázquez et al. [39, 40] en otros sistemas bifásicos —cintas e hilos— preparados específicamente por electrodeposición sobre un sustrato magnéticamente blando de una aleación mucho más dura. Los autores llegan a la conclusión de que es la interacción magnetostática entre las dos fases la responsable del desplazamiento del ciclo de histéresis, apuntando a la geometría de las muestras como un factor determinante de las características concretas de dichos ciclos.

Resulta obvio que es la interacción entre la fase dura y la fase blanda de un sistema duro-blando la que determina el comportamiento histerético anómalo descrito. De hecho, los datos y análisis de los autores revisados apuntan a que el origen del fenómeno estudiado en materiales amorfos parcialmente cristalizados se encuentra en la interacción dipolar entre los cristalitos duros precipitados durante el recocido y la matriz amorfa mucho más blanda magnéticamente. Sin embargo, todos los autores referidos señalan esta hipótesis como una justificación «plausible». Es bien sabido, no obstante, que la interacción de canje juega un papel esencial en los materiales ferromagnéticos. Cabe cuestionarse, en consecuencia, cuál es el peso específico de las interacciones magnetostática y de canje en fenómeno descrito. Y precisamente a tratar de dilucidar esta cuestión se dedica el trabajo de la presente tesis doctoral.

En el año 1999, Pike et al. [41] publican un trabajo en el que exponen un método de caracterización de las interacciones en sistemas de partículas magnéticas finas mediante los llamados *diagramas FORC*. Dichos diagramas se obtienen por derivación de las

curvas de inversión de primer orden —*First Order Reversal Curves* (FORC)—. Desde entonces, tanto el mismo autor en colaboración con otros investigadores [42, 43] como otros grupos de investigación [44, 45, 46] vienen utilizando este método en el estudio de las interacciones «internas» en materiales magnéticos. Aunque estas medidas de curvas FORC solían realizarse en materiales magnéticos duros, nos marcamos como objetivo adaptar nuestra instalación para la realización de estas medidas en materiales blandos, para realizar en ellos este tipo de estudios.

El último ingrediente de este trabajo ha sido la modelización numérica para simular computacionalmente el comportamiento de los materiales estudiados: la programación en lenguaje C++ ha sido la herramienta utilizada para la realización de simulaciones con las que complementar la labor experimental, respaldando de este modo las conclusiones de la tesis.

Se expone a continuación la estructura de la memoria de esta tesis:

- El Capítulo 2 se dedica a la descripción de los resultados experimentales, exponiendo tanto las técnicas y equipamientos utilizados como la sucesión de tareas de laboratorio que requirió este trabajo.
- El Capítulo 3 expone un modelo macromagnético de los materiales estudiados que hemos construido —derivado a partir del modelo clásico de Preisach— y analiza los resultados de las simulaciones realizadas en comparación con los obtenidos experimentalmente.
- El Capítulo 4 aborda el estudio de un modelo micromagnético y, en la misma línea, compara los resultados de las simulaciones basadas en él con la interpretación de los resultados experimentales.
- Por último, en el capítulo 5 se resumen las conclusiones más significativas del trabajo y se describen las expectativas sobre futuras investigaciones en la línea de trabajo de esta tesis doctoral.

CAPÍTULO 2

Resultados experimentales

En este capítulo se exponen los resultados experimentales más relevantes que se obtuvieron en este trabajo de tesis, algunos de los cuales han sido publicados en diversas revistas internacionales. Estas publicaciones pueden consultarse, en versión facsímil, en la sección 2.8, al final de este capítulo, en el orden en que son mencionados en el texto. Los sistemas experimentales utilizados se detallan en la primera sección.

• • • • •

2.1 Sistemas experimentales

A lo largo del desarrollo de esta tesis, se han realizado gran variedad de experimentos con distintos materiales nanocristalinos obtenidos, en todos los casos, por tratamientos térmicos de cintas amorfas de base cobalto, unas comerciales y otras fabricadas en el laboratorio que el grupo de Investigación y Desarrollo de Materiales Magnéticos (IDEMM), del que forma parte el autor, tiene en la Escuela de la Marina Civil de Gijón. El sistema de fabricación es una rueda de enfriamiento ultrarrápido de alto vacío MELT

SPINNER HV BÜLHER. Salvo en aquellos casos en los que se hace mención expresa de otros equipos de tratamiento y/o medida, las muestras estudiadas fueron recocidas en atmósfera de Argón, en un horno de tubo de cuarzo precalentado, con un sistema de control EUROTHERM 2416 que monitoriza la temperatura mediante un termopar.

Los procesos de cristalización de las distintas aleaciones fueron estudiados por análisis de calorimetría diferencial —*Differential Scanning Calorimetry* (DSC)— mediante un equipo de METTLER TOLEDO, modelo DSC-822E; los detalles estructurales de las muestras recocidas fueron analizadas por difracción de rayos X —*X-Ray Diffraction* (XRD)— con un equipo SIEMENS D-50 trabajando en la configuración de Bragg-Brentano y usando la radiación $K_{\alpha 1}$ del cobre — $\lambda = 0.1541$ nm—, y por microscopía electrónica de transmisión —*Transmission Electron Microscopy* (TEM)— y difracción de electrones en área seleccionada —*Selected Area Electron Diffraction* (SAED)—, ambas realizadas con un microscopio JEOL-2000; en el adelgazamiento de las muestras para la microscopía electrónica se utilizó un desbastador iónico fabricado por GATAN, modelo DUOMILL600.

Por último, los ciclos de histéresis magnética se midieron con un sistema de medida inductivo controlado por ordenador, diseñado, puesto en funcionamiento y adaptado en el marco de este trabajo de tesis para las distintas necesidades de medida que se han ido presentando —esencialmente, medidas de ciclos de histéresis y de curvas de inversión de primer orden y obtención de distribuciones de campos de inversión y diagramas FORC—.

.

2.2 Desplazamiento de los ciclos de histéresis en cintas nanocristalinas de base $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$

Los estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación sobre el fenómeno de la histéresis anómala, indicaban que el desplazamiento del ciclo de histéresis producido por nanocristalización debe estar necesariamente relacionado con la composición de la fase amorfa residual y la fase o fases cristalinas precipitadas. Esta idea nos llevó a estudiar el fenómeno en muestras fabricadas con distinto precursor. Puesto que otros estudios preliminares indicaban que en los materiales de base hierro el fenómeno no se encontraba o bien era débil y poco persistente, decidimos elegir, en todos los casos, precursores de base cobalto. El primero de los trabajos en esta línea [47] se publicó con el título *Asymmetric magnetization reversal of partially devitrified $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$* . Las muestras, de tamaño 40×5 mm se obtuvieron de una cinta amorfa comercial —

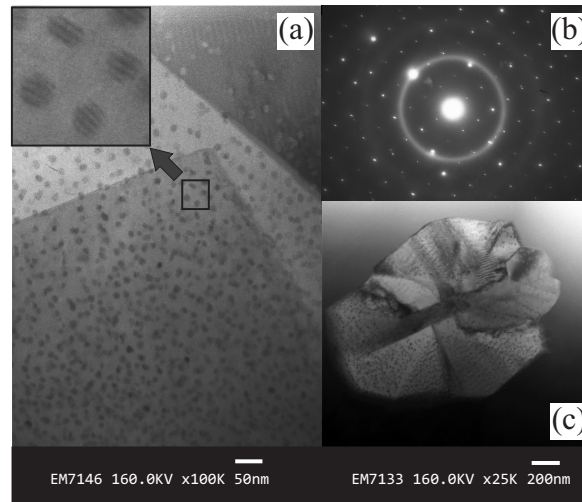


Figura 2.1: Micrografías TEM de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ recocida a 520°C durante 60 min: (a) Partículas con tamaños de 10 nm y, en el detalle, la región indicada en la imagen con 5 aumentos; (b) Patrón SAED obtenido en esta muestra; (c) Una partícula de $1\ \mu\text{m}$.

fabricada por GOODFELLOW— de $25\ \mu\text{m}$ de espesor y se recoció a una temperatura de 520°C , próxima pero inferior al primer pico de cristalización que el análisis DSC reveló para la cinta as-quenched en 540°C . Las duraciones de los recocidos variaron en el rango de 20–90 min con la intención de interrumpir el proceso de cristalización cuando sólo unos pocos núcleos se hubiesen creado.

• • •

2.2.1 Análisis estructural

El resultado de la desvitrificación puede apreciarse en las micrografías de TEM de la Fig. 2.1, en las que pueden observarse partículas nanométricas cuasiesféricas de alrededor de 10 nm —Fig. 2.1(a)—, así como partículas mucho mayores de tamaño superior a los 500 nm —Fig. 2.1(c)—, de las que se obtuvieron patrones de SAED —Fig. 2.1(b)— que permitieron su indexación como Co_3B . Otros haces de difracción superpuestos a los del Co_3B sugerían la presencia de otras fases cristalográficas, probablemente de menor tamaño. Esta hipótesis fue confirmada por XRD, de cuyo patrón de la Fig. 2.2 se concluyó la posible presencia de cristales de Co hcp, Co fcc, Co_3B y CoO, éste último en pequeñas cantidades y, razonablemente, concentrado en las superficies de la muestra.

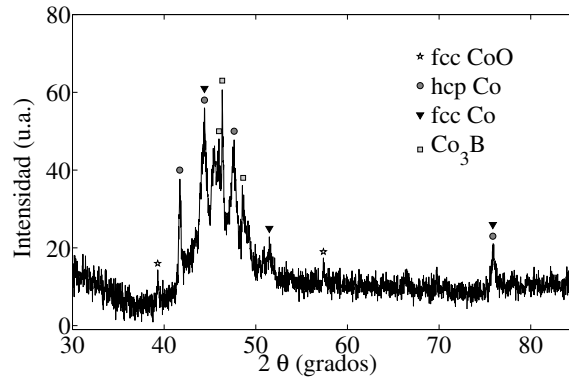


Figura 2.2: Patrón de XRD de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ recocida a 520°C durante 30 min.

• • •

2.2.2 Ciclos de histéresis

En la Fig. 2.3 se muestran los ciclos de histéresis de una muestra antes y después de un recocido de 60 min de duración a 520°C , medido en ambos casos, tras haber sometido a la muestra a un campo preimantador de 200 kA/m durante 10 s. El ciclo de la muestra as-quenched es convencional —centrado y simétrico—, con un campo coercitivo $H_c = 3 \text{ A/m}$ y una imanación a saturación $\mu_0 M_s = 0.55 \text{ T}$. Tras el recocido el ciclo cambia drásticamente: el valor máximo de la imanación es de sólo $\mu_0 M_s = 0.31 \text{ T}$ y va aumentando a medida que se incrementa la amplitud del campo trazador —véase el detalle de la Fig. 2.3— indicando que se trata de un ciclo menor. Pero el rasgo más sobresaliente de este ciclo es que es asimétrico, apareciendo horizontalmente descentrado y deformado —las dos ramas están más juntas en la parte superior que en la inferior—. Estas características del ciclo resultan ser altamente dependientes de la amplitud del campo magnético aplicado para trazar el ciclo: a medida que ésta se aumenta la asimetría va reduciéndose progresivamente, el ciclo va centrándose y su silueta tiende a presentar «cintura de avispa». En efecto, en la Fig. 2.4 puede apreciarse cómo, cuando la amplitud del campo es de 30 kA/m , las dos ramas del ciclo cortan al eje de abscisas en puntos simétricos.

• • •

2.2.3 Conclusiones

Muchas de las características de los ciclos de histéresis son, en esencia, las que ya se habían encontrado en un trabajo anterior de Rivas et al. [24] en cintas recocidas de composición $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$. Pero también pueden apreciarse importantes diferen-

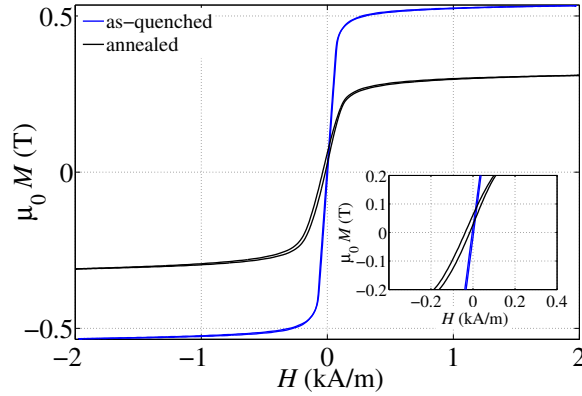


Figura 2.3: Ciclos de histéresis de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ antes y después de recocer a 520°C durante 60 min, medidos con una amplitud de campo de $H_m = 2 \text{ kA/m}$, después de preimanar con 200 kA/m . Detalle: zona central de los dos ciclos.

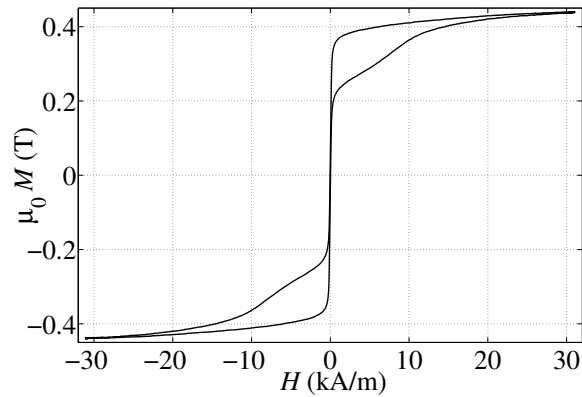


Figura 2.4: Ciclo de histéresis de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ recocida a 520°C durante 60 min, preimanada con un campo de 200 kA/m y medida con un campo trazador de amplitud 30 kA/m .

cias: (a) la *ratio* desplazamiento/coercitividad es nueve veces menor que en el trabajo mencionado, y (b) para amplitudes del campo trazador por encima de los 8 kA/m los ciclos presentan silueta con «cintura de avispa». Estas diferencias pueden atribuirse a las distintas fases cristalizadas en los dos compuestos —principalmente el Co fcc que no aparecía al recocer las cintas de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ — y a los distintos tamaños de los cristalitas observados, puesto que los cristales de mayor tamaño pueden formar una estructura de multidominios lo que implica una reducción de su propio campo crítico.

• • • • •

2.3 Influencia de la morfología de la cristalización en la histéresis de cintas nanocristalinas de base $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$

El trabajo anterior mostraba indicios de que la magnitud del efecto, y en particular la relación H_b/H_c dependía, no sólo de la fase o fases cristalinas precipitadas y de su concentración, sino también de la morfología resultante. Para realizar este análisis se eligió como precursor la composición $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ que presenta respecto a $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ la ventaja de que el número de fases cristalinas precipitadas es menor. De hecho, como se expondrá a continuación, se trata de una sola fase cristalina magnética, lo que permite una interpretación más directa de los resultados.

El trabajo [48], que se publicó con el título *Hard-soft magnetic ribbons with biased hysteresis curves*, recopiló los resultados del estudio sistemático de la histéresis de estas muestras en función de las condiciones de recocido.

Para ello, realizamos un análisis de DSC de la aleación $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ as-quenched con un calorímetro METTLER 3000, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, que reveló tres picos endotérmicos, correspondientes a tres fases de cristalización, en las temperaturas de 524°C , 559°C y 580°C . Puesto que nuestras experiencias previas indicaban seleccionar temperaturas de recocido a temperaturas ligeramente inferiores al primer pico de cristalización, preparamos muestras de $25\ \mu\text{m}$ de espesor, 5 mm de anchura y 40 mm de longitud, y las sometimos a recocidos en el rango de temperaturas $475\text{--}520^\circ\text{C}$, como se resume en la Tabla 2.1.

• • •

2.3.1 Análisis estructural

El resultado fue, en todos los casos, una cristalización parcial que se analizó por XRD y TEM. Algunos de los difractogramas de XRD obtenidos se muestran en la Fig. 2.5. Las intensidades de los picos de difracción de la fase cristalina son muy débiles

Muestra	Temperatura	Tiempo	Tamaño Grano
A1	495°C	30 min	10 nm
A2	500°C	30 min	15 nm
B1	490°C	2 h	20 nm
B2	485°C	3 h	15 nm
B3	475°C	4 h	8 nm
C1	505°C	30 min	140 nm
C2	510°C	30 min	140 nm
C3	515°C	30 min	140 nm
C4	520°C	30 min	140 nm

Tabla 2.1: Condiciones de recocido de las muestras de composición $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ y tamaño promedio del grano obtenido.

en comparación con el halo de la fase amorfa, por lo que un análisis riguroso de Rietveld no es factible. No obstante, un ajuste de Le Bail permite atribuir los picos más intensos $-2\theta = 41.7^\circ, 44.4^\circ, 47.6^\circ$ y 76.2° a Co hcp, resultando mucho más claro en los casos de los patrones de muestras recocidas por encima de los 500°C que, además, presentan los principales picos del Co_2Si .

La morfología de los cristales precipitados puede verse en las micrografías de TEM de la Fig. 2.6. La Tabla 2.1 contiene también los tamaños de grano promedio de las muestras estudiadas. Cabe señalar, por un lado, que las muestras de las series A y B son muy heterogéneas, por lo que los tamaños de grano mostrados en estos casos son sólo estimaciones groseras; por otro lado, aunque en la serie C los tamaños de grano no varían apreciablemente, se observa un crecimiento de la fracción de volumen desde el 48 % hasta el 70 % al aumentar la temperatura de recocido.

Para las temperaturas de recocido más bajas, los cristalitos son difíciles de encontrar, observándose regiones en las que no se aprecia cristalización y otras en las que los cristalitos tienen tamaños nanométricos. Hay que hacer una distinción entre la morfología de las muestras recocidas sólo unos minutos, como las de la Fig. 2.6 (a), y las que sufrieron recocidos de varias horas, como las de la Fig. 2.6 (b). En el primer caso —muestra A2— se observa una cristalización incipiente formada por grandes agregados de pequeños granos combinada con extensas regiones puramente amorfas. En el último —muestra B2—, se observan también grandes estructuras de agregados pero, en este caso, combinadas con *nanoclusters* individuales completamente rodeados de material amorfo.

Las Fig. 2.6 (c) y (d) muestran imágenes típicas de TEM de muestras recocidas por

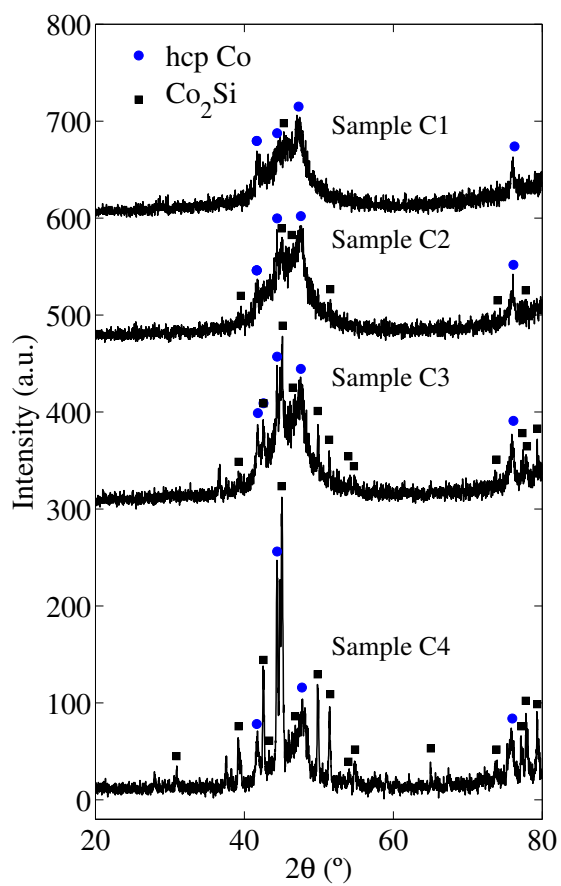


Figura 2.5: Patrones de XRD de algunas muestras de la tabla 2.1, obtenidas por recocido de cintas amorfas de composición $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$.

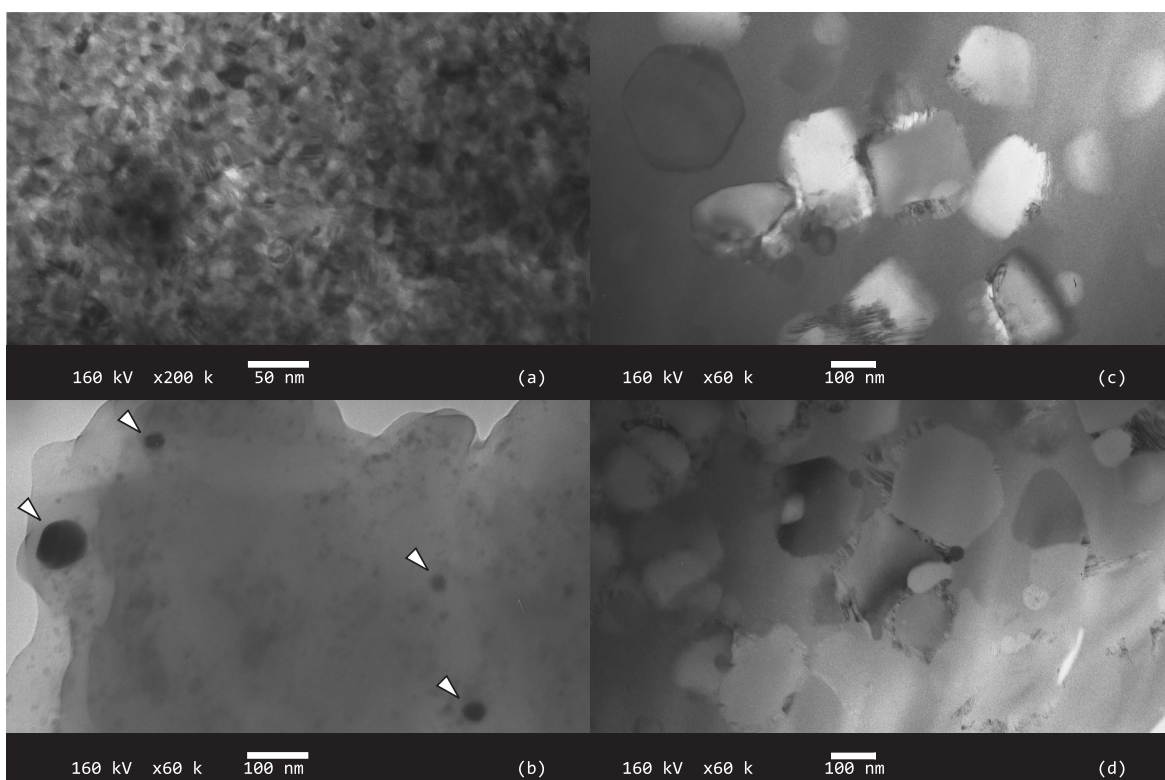


Figura 2.6: Micrografías de TEM de las muestras (a) A1, (b) B2, (c) C1, y (d) C2. Las flechas indican nanocristales individuales aislados.

encima de los 500°C, en las que pueden apreciarse distribuciones homogéneas de cristales con tamaños en el rango 100–300 nm ocupando fracciones de volumen superiores al 30 %.

En resumen, pueden clasificarse las muestras, dependiendo de su cristalización, en tres grupos: (i) la serie A ($T_{\text{rec}} = 490\text{--}500^\circ\text{C}$ durante $t_{\text{rec}} = 30$ min) consistente en muestras que presentan una nanocristalización incipiente irregular de Co hcp formando grandes aglomerados con muy baja fracción de volumen cristalizado; (ii) la serie B ($T_{\text{rec}} = 475\text{--}500^\circ\text{C}$ durante $t_{\text{rec}} = 1\text{--}9$ h) en la que, además, se encuentran *nanoclusters* individuales de Co hcp rodeados de la matriz amorfa; y (iii) la serie C ($T_{\text{rec}} = 505\text{--}520^\circ\text{C}$) con una distribución homogénea de abundantes y relativamente grandes nanocristales de Co hcp y Co_2Si .

• • •

2.3.2 Ciclos de histéresis

Tras el tratamiento térmico de las muestras, se produjeron cambios en el comportamiento magnético que pueden clasificarse en tres grupos, relacionados con las cristalizaciones obtenidas: la serie A presenta ciclos de histéresis similares a los del estado *as-quenched* con la única diferencia de un aumento del campo coercitivo. Como ejemplo, la Fig. 2.7 muestra el ciclo de histéresis de la muestra A1 antes y después del recocido. El único efecto detectable es el incremento del campo coercitivo en un orden de magnitud, que puede ser fácilmente atribuido a la moderada cristalización mostrada en la Fig. 2.6 (a).

El comportamiento magnético más interesante es el de la serie B, en la que se observaron —véase la Fig. 2.6 (b) que corresponde a la muestra B2— *nanoclusters* individuales incrustados en la matriz amorfa residual. La Fig. 2.8 (a) muestra el ciclo de histéresis de esta muestra B2 medido con un campo máximo $H_m = 2$ kA/m inmediatamente después del recocido, sin ninguna historia magnética previa. Nuevamente, el único cambio respecto al estado *as-quenched* parece ser el aumento de la coercitividad. Sin embargo, si la muestra es preimanada, es decir, sometida durante unos instantes a un campo magnético $H_p > H_m$ —en este caso $H_p = 200$ kA/m—, el ciclo de histéresis cambia drásticamente: se desplaza horizontalmente y se deforma como el de la Fig. 2.8 (b). El desplazamiento horizontal del ciclo y la deformación se incrementan gradualmente a medida que lo hace el campo preimánador H_p hasta que éste alcanza los 80 kA/m, valor por encima del cual el ciclo deja de variar.

Los ciclos de histéresis desplazados suelen caracterizarse por los valores del campo magnético H_1 y H_2 para los que la imanación se anula o, alternativamente, por los

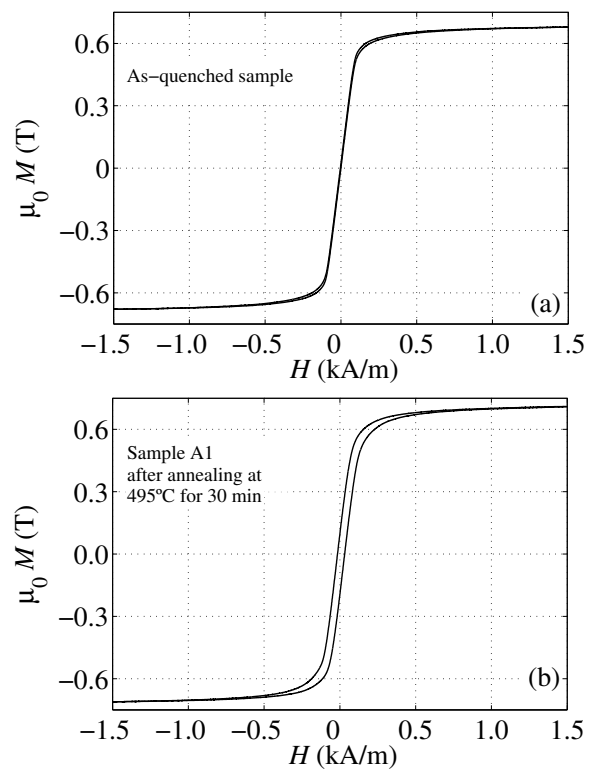


Figura 2.7: Ciclo de histéresis longitudinal de la muestra A1 (a) antes y (b) después del recocido.

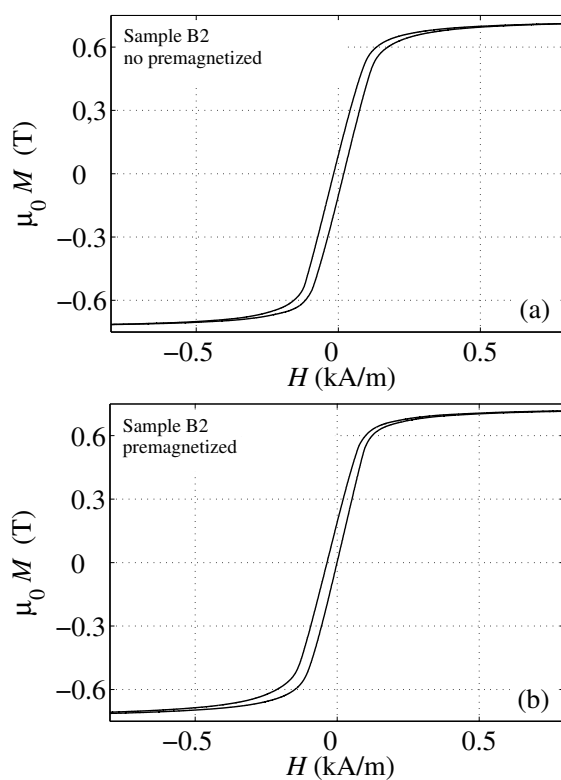


Figura 2.8: Ciclos de histéresis de la muestra B2 (a) antes y (b) después de preimantarla con 200 kA/m.

campos coercitivo H_c y el campo de desplazamiento o campo *bias* H_b calculados como

$$\begin{aligned} H_c &= \frac{1}{2}(H_2 - H_1) \\ H_b &= \frac{1}{2}(H_1 + H_2) \end{aligned} \tag{2.1}$$

La *ratio* H_b/H_c puede correlacionarse de manera obvia con la propiedades estructurales: no cabe duda de que la fase o fases cristalinas concretas que se precipitan deben influir, al menos, a través de su anisotropía magnetocristalina, su imanación a saturación y su constante de canje; pero tan importante, o incluso más, debe ser la influencia de la morfología de los cristales. O al menos, esto es lo que puede inferirse de la comparación entre las series A y B. La muestras A2 y B1 son ejemplos de los dos tipos. Sus ciclos de histéresis obtenidos con $H_m = 2$ kA/m tras preimantarlas con $H_p = 200$ kA/m se muestran en la Fig. 2.9 junto con sus difractogramas de rayos X. De acuerdo con la XRD, la mayoría de la fase cristalina es, en ambos casos, Co hcp y las fracciones de volumen cristalizadas son también similares. La diferencia obvia de comportamiento magnético debe estar relacionada, por tanto, con sus diferentes morfologías mostradas en la Fig. 2.6.

Con la intención de mejorar la proporción H_b/H_c continuamos reduciendo la temperatura de recocido e incrementando la duración. Los valores de los campos coercitivo H_c y *bias* H_b de la muestra B3, que fue sometida a sucesivos tratamientos a 475°C, se representan gráficamente en la Fig. 2.10 en función del tiempo de recocido. Esta gráfica muestra cómo el cociente H_b/H_c aumenta a medida que lo hace el tiempo de recocido hasta alcanzar la unidad, valor que no se sobrepasa ni para duraciones superiores a 7 h.

Para conseguir hacer la fase cristalina más evidente y fácil de detectar con nuestros instrumentos experimentales, y obtener de este modo más información sobre ella, realizamos recocidos a mayores temperaturas. Estas muestras constituyen el tercer grupo de la clasificación mencionada al principio de esta sección. Cuando la temperatura se aumenta ligeramente por encima de los 500°C, se obtienen ciclos de histéresis constreñidos como el de la muestra C1 que se presenta en la Fig. 2.11. Este ciclo de histéresis revela la coexistencia de dos fases ferromagnéticas. La fase amorfa ya no predomina y la imanación de la fase cristalina es directamente detectable en el ciclo. Estos resultados son coherentes con la cristalización observada por TEM —véanse las Fig. 2.6 (c) y (d)—.

• • •

2.3.3 Distribuciones de campos de inversión

La presencia de distintas fases magnéticas es muy aparente en la *distribución de campos de inversión* —en inglés, *Switching Field Distribution* (SFD)— obtenida como

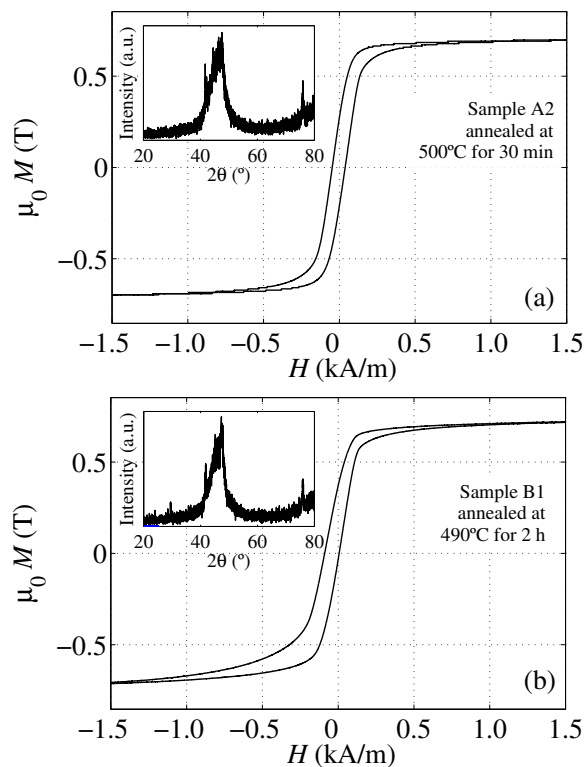


Figura 2.9: Comparación entre los ciclos de histéresis obtenidos para las muestras (a) A2 y (b) B1 preimanadas con 8 kA/m. Detalles: los correspondientes patrones de XRD de las dos muestras.

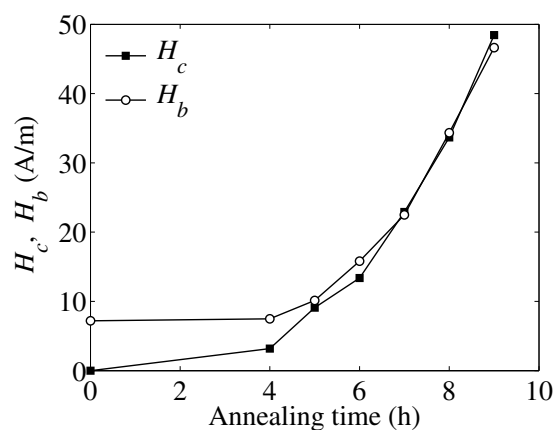


Figura 2.10: Campos coercitivo y bias de la muestra B3 tratada a 475°C en función del tiempo de recocido.

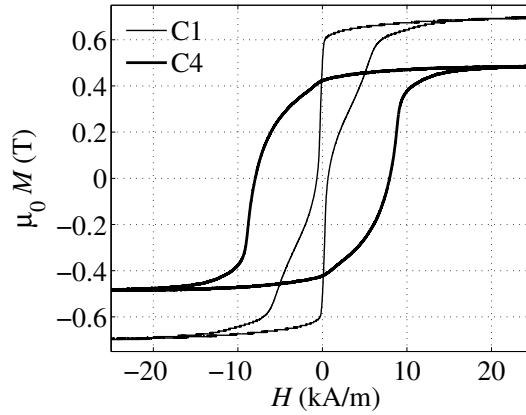


Figura 2.11: Ciclos de histéresis de las muestras C1 y C4.

la derivada dM/dH en cada punto de la rama ascendente del ciclo de histéresis¹. En la Fig. 2.12 se muestran las SFD de distintas muestras: para temperaturas de recocido $T_{\text{rec}} \leq 500^\circ\text{C}$ —muestra A2—, la curva tiene un único pico estrecho centrado en $H \sim 100$ A/m, indicando que la mayor parte de la muestra es magnéticamente blanda; para recocidos por encima de los 500°C la altura de este pico decrece a la vez que un segundo pico surge en valores más altos del campo aplicado, indicando una segunda fase magnética mucho más dura que, indudablemente, debe ser la fase cristalina observada por TEM. Conviene apuntar que las SFD mostradas *no son distribuciones intrínsecas* sino que representan la inversión del material magnético sometido, además de al campo externo, a las interacciones magnéticas entre las distintas fases. Por esta razón, al aumentar la cristalización y, consiguientemente, endurecer el material, los dos picos se desplazan hacia campos mayores.

Un aumento aún mayor de la temperatura de recocido, como en la muestra C4, hace que el pico de la fase blanda desaparezca, correspondiendo a una práctica ausencia de fase amorfa, y la forma del ciclo se hace *panzuda* como muestra la Fig. 2.11.

• • •

2.3.4 Discusion

A partir de las evidencias experimentales resulta claro que el efecto de desplazamiento observado es atribuible a las interacciones magnéticas entre los cristalitos precipitados y la matriz amorfa individual. Esto queda evidenciado por aquellas muestras en las que ambas fases, blanda y dura, están presentes en proporciones significativas: cabe esperar que la aplicación de un campo premanador mayor que el segundo campo

¹Algunos autores denominan a esta derivada la *susceptibilidad diferencial*.

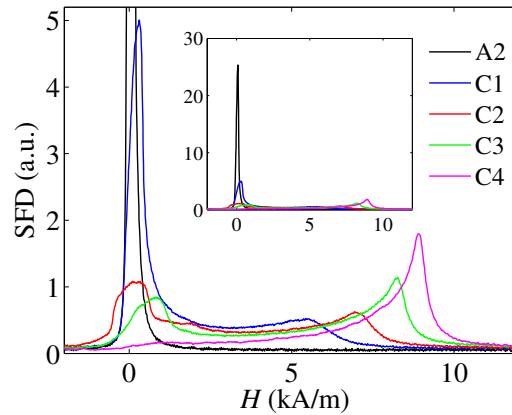


Figura 2.12: Detalles de las distribuciones de campos de inversión (SFD) de varias muestras recodidas de $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$. Cuadro interior: vista de las SFD completas.

crítico $H_{\text{cr}2}$ orientará la imanación de la mayoría de los cristales en su dirección y sentido, y que esta orientación se mantendrá en gran medida cuando el campo preimanador se suprime. Así, al trazar el ciclo de histéresis con un campo alterno cuya amplitud esté entre los dos campos críticos, $H_{\text{cr}1}$ y $H_{\text{cr}2}$, la imanación de los *nanoclusters* permanecerá prácticamente inalterada y anclará la imanación de su entorno, a través de las interacciones de canje y dipolar, desplazando de este modo el ciclo de histéresis.

De acuerdo con esta interpretación y a la vista de la SFD verde de la Fig. 2.12, si se preimana la muestra C3 con $H_p = 80$ kA/m y se mide el ciclo de histéresis con un campo de amplitud $H_m = 2$ kA/m debería obtenerse un ciclo desplazado y distorsionado como, en efecto, muestra la Fig. 2.13. Para muestras con muy baja concentración de cristalitas, como las de la serie B, el pico de la fase dura no puede ser apreciado en la SFD pero el desplazamiento sigue siendo consecuencia del anclaje de la matriz por los cristales imperturbados. Sus ciclos de histéresis —Fig. 2.8— parecen saturados porque la mayoría de la fase amorfa, que constituye al menos el 99% del material, alcanza la saturación, pero son en realidad ciclos menores.

El hecho de que las muestras de la serie A presenten histéresis convencional puede ser explicado por la diferente morfología de su cristalización. De acuerdo con el modelo de Herzer [20], en áreas con nanocristalización de empaquetamiento compacto, la anisotropía magnética efectiva se ve considerablemente reducida con respecto a la anisotropía magnetocristalina porque el tamaño de grano es menor que la longitud de correlación de canje. Como la fase cristalina está compuesta principalmente de granos de Co hcp de tamaños en el rango 10–15 nm interespaciados alrededor de 15–30 nm, podemos considerar $K_1 = 5 \times 10^5$ Jm⁻³ para la constante de anisotropía magneto-

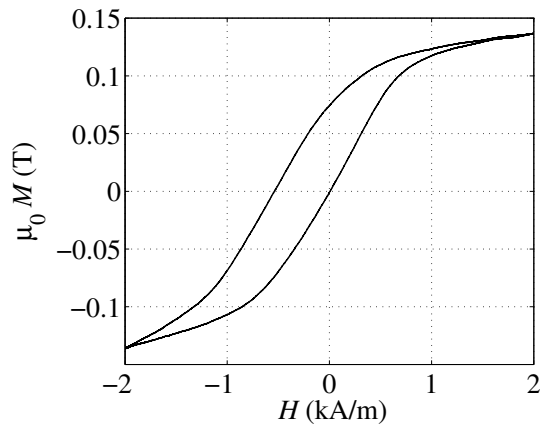


Figura 2.13: Ciclo menor obtenido para la muestra C3 medida con un campo de amplitud 2 kA/m tras preimantarla con 8 kA/m.

cristalina y $A_2 = 10^{-10} \text{ Jm}^{-1}$ para la fase amorfa [15] que permite el cálculo de la constante de anisotropía efectiva [21] para los agregados nanocristalinos, obteniendo $K_{\text{eff}} < 8 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$. Tomando una imanación a saturación de $\mu_0 M_s = 1.8 \text{ T}$ obtenemos unos valores para el campo de inversión $H_k = 2K_{\text{eff}}/(\mu_0 M_s) < 9 \text{ kA/m}$. Esto significa que las estructuras cristalinas que aparecen en la serie A son fases «semiduras» y pueden seguir el barrido del campo aplicado que se usa para trazar los ciclos de histéresis de la parte amorfa.

Aunque las muestras de la serie B presentan un grado global de cristalización similar y de la misma fase cristalina que las de la serie A, las primeras presentan morfologías de cristalización sutilmente diferentes: menores temperaturas y mayores duraciones de los recocidos favorecen la nucleación, por lo que, además de grandes regiones amorfas coexistiendo con aglomeraciones cristalinas, se producen, en este caso, áreas en las que aparecen nanocristales individuales completamente rodeados por la matriz amorfa residual. Estos nanocristales aislados serán magnéticamente mucho más duros que el resto del material, estando su distribución de campos de inversión principalmente determinada por su distribución de tamaños, y centrada en un campo crítico $H_{\text{cr}2}$ mucho mayor que el correspondiente a la fase amorfa blanda $H_{\text{cr}1}$. Hay que decir que, en este tipo de muestras quedan también extensas áreas sin cristalización y otras con cristalización densa, como en la Fig. 2.6 (a). Las últimas endurecen el material, reduciendo el cociente H_b/H_c respecto a los valores obtenidos en las composiciones $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ y $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$, en las que los nanocristales individuales o *nanoclusters*, incrustados en el material amorfo, son la forma predominante de cristalización.

• • •

2.3.5 Conclusiones

La preimanicación de las muestras nanocristalizadas de $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ puede producir un desplazamiento significativo y permanente de sus ciclos de histéresis. La condición *sine qua non* es la existencia de nanocristales individuales completamente rodeados de matriz amorfa. En este caso, una clara separación de los campos críticos de inversión $H_{\text{cr}1}$ y $H_{\text{cr}2}$ de las fases magnéticas blanda y dura produce el desplazamiento del ciclo de histéresis medido con un campo trazador de amplitud $H_{\text{cr}1} < H_m < H_{\text{cr}2}$ tras preimantar con $H_p > H_{\text{cr}2}$. Así, el desplazamiento del ciclo es originado por la imanación de aquellos cristalitas duros que no pueden seguir el barrido del campo y anclan el material amorfo circundante a través de las interacciones de canje y dipolar.

Cuanto más duros sean los cristales mayor será la *ratio* H_b/H_c , de modo que para optimizar el fenómeno estudiado es necesario aumentar el número de núcleos de cristalización, evitando el crecimiento de grandes clusters.

• • • • •

2.4 Evolución térmica de los ciclos de histéresis desplazados en cintas nanocristalinas de base $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$

En este punto se pensó que, estando en el origen del fenómeno la interacción entre distintas fases magnéticas, su estudio en relación con la temperatura de la muestra revelaría información interesante, como así fue. Para este trabajo [49], que se publicó con el título *Temperature dependence of biased hysteresis loops in hard-soft nanocrystalline Co-based ribbons*, se utilizó como precursor $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$, que era la composición que, hasta el momento, había mostrado un efecto mayor [24], y se analizó la evolución térmica de los ciclos de histéresis entre las temperaturas ambiente y de Curie.

Mediante DSC se había determinado que la temperatura de cristalización del precursor era $T_{\text{cr}} = 558^\circ\text{C}$ —pueden verse los diagramas DSC en [50]—. En consecuencia, se prepararon muestras de 40 mm de longitud, 5 mm de anchura y $25\ \mu\text{m}$ de espesor, que se recocieron en el horno precalentado a temperaturas entre 500°C y 530°C con duraciones entre los 10 min y los 360 min. Para comprobar el carácter multifásico de las muestras se realizaron investigaciones de TEM y XRD. Para cada muestra, se determinó la fracción de volumen cristalizada a partir del área visible de cuatro micrografías TEM con 100 y 120 aumentos. Las micrografías fueron realizadas en el microscopio electrónico con un voltaje de aceleración de 160 kV previo adelgazamiento

de las muestras por desbastado iónico, atacando las muestras por las dos caras, con el fin de que los resultados del estudio fueran característicos de regiones alejadas de las superficies.

Los ciclos de histéresis se midieron, por encima de la temperatura ambiente, utilizando para el calentamiento de las muestras la luz incidente producida por dos lámparas halógenas dispuestas simétricamente a ambos lados del bobinado secundario en el que se ubicaba la muestra. La temperatura era medida de forma continua mediante un termopar de tipo T en contacto con la muestra. Las medidas se realizaron procediendo de forma sistemática con la siguiente secuencia: 30 min después de someter a la muestra a un campo magnético preimánador longitudinal de $H_p = 200$ kA/m se medían los ciclos de histéresis a temperaturas crecientes desde la temperatura ambiente hasta la práctica desaparición del ciclo en las proximidades del punto de Curie. Conviene mencionar que la pausa de 30 min se había mostrado necesaria para conseguir una forma del ciclo estable con el tiempo [51].

• • •

2.4.1 Ciclos de histéresis

La Fig. 2.14 describe el efecto del recocido y la preimánación de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ sobre su ciclo de histéresis medido a temperatura ambiente: el ciclo longitudinal de la cinta as-quenched —Fig. 2.14(a)— es típica de un material amorfo magnéticamente muy blando con un campo coercitivo $H_c = 2.4$ A/m, mientras que la muestra recocida presenta una histéresis mucho mayor con una significativa deformación y desplazamiento horizontal —Fig. 2.14(b)—; finalmente —Fig. 2.14(c)—, el desplazamiento del ciclo puede incrementarse mediante preimánación [24].

La correlación entre el campo coercitivo H_c y el campo *bias* H_b y las condiciones de recocido se muestran en la Fig. 2.16, que revela que el tiempo de recocido es un parámetro crítico especialmente al recocer a altas temperaturas. Tanto el campo coercitivo H_c como el campo *bias* H_b aumentan —en valor absoluto— con el tiempo y la temperatura de recocido, evidenciando una causa común de ambos crecimientos relacionada con el grado de cristalización.

• • •

2.4.2 Análisis estructural

Los patrones de XRD y SAED de las muestras recocidas revelan su cristalización parcial. Desafortunadamente, como puede apreciarse en la Fig. 2.15, la proporción cristalizada es tan exigua que no permite una determinación rigurosa de las fases cristalográficas. No obstante, tanto las reflexiones observadas en los patrones de difracción

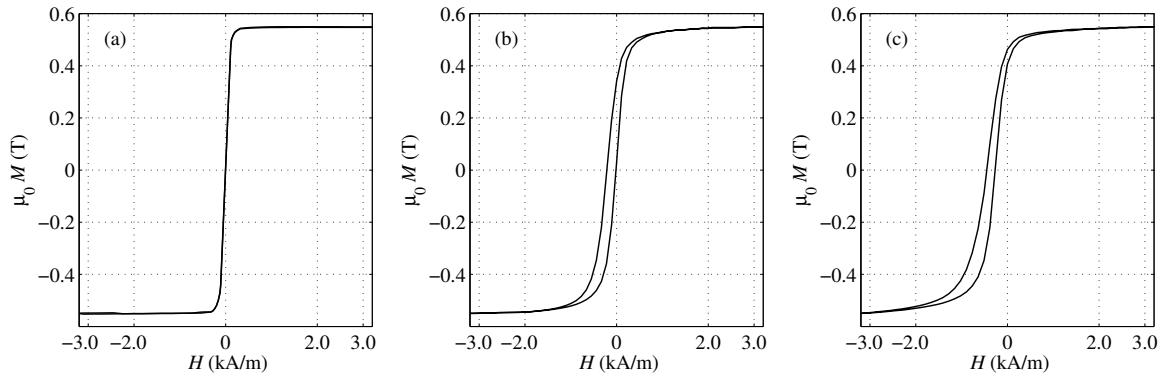


Figura 2.14: Ciclos de histéresis de una cinta de $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ (a) as-quenched, (b) tras recocido a 530°C durante 12 min —muestra S2— y (c) tras preimanar la muestra S2 con un campo magnético constante longitudinal de 200 kA/m a temperatura ambiente.

de electrones como los picos que sobresalen por encima del halo de la fase amorfa en el patrón de XRD apuntan al Co_3B y el Co hcp como los candidatos más plausibles. Además, estas conjeturas están en concordancia con estudios previos en muestras de la misma composición con tratamientos térmicos similares [50, 24, 8].

La cristalización superficial y su influencia en la histéresis magnética fue analizada en un trabajo anterior del grupo de investigación [52]. Una de las conclusiones que se derivaron de dicho estudio es que existe una cristalización superficial preferente, cuya única consecuencia es el ensanchamiento de su ciclo de histéresis. Sin embargo, para la aparición del desplazamiento resulta esencial una cristalización de baja densidad en el *bulk* —es decir, en todo el volumen de la muestra—. Por esta razón, los tamaños promedio de grano y las fracciones de volumen cristalino que se muestran en la Tabla 2.2 para las series recocidas a 530°C han sido medidas lejos de las superficies. La Fig. 2.17, correspondiente a la muestra S2, ejemplifica perfectamente la morfología de esta serie. Para estimar la precisión de estos resultados, se realizó en cada caso un ajuste gaussiano de los tamaños de grano. De acuerdo con las técnicas tradicionales de análisis de imagen, el error relativo de la fracción de volumen se estima como tres veces el correspondiente al tamaño promedio. Debe mencionarse que las diferencias de los tamaños de grano de la tabla 2.2 no son significativas, dada la anchura de las distribuciones de tamaño —véase la Fig. 2.17(a)—. Por tanto, la duración del recocido afecta principalmente a la fracción de volumen cristalizada.

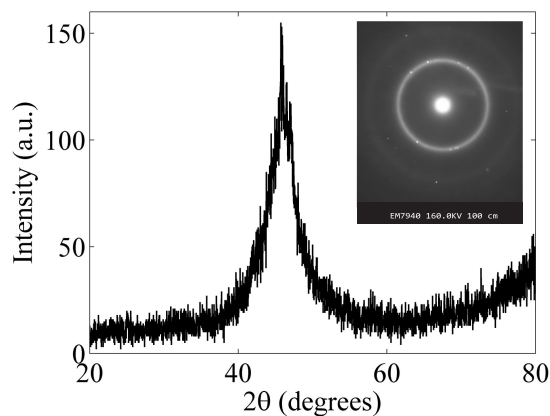


Figura 2.15: Difractograma de rayos X de la muestra S4 en el que pueden apreciarse sobresaliendo por encima del halo del material amorfo algunos picos correspondientes a las fases cristalinas. Detalle: Patrón de difracción de electrones que muestra los anillos difusos característicos de la fase amorfa sobre los que aparecen algunos haces discretos de las fases cristalinas.

Muestra	Tiempo de recocido	Tamaño de grano	Fracción de volumen
S1	10 min	40(6) nm	$0.20(9) \times 10^{-3}$
S2	12 min	50(4) nm	$0.8(2) \times 10^{-3}$
S3	15 min	45(4) nm	$1.6(5) \times 10^{-3}$
S4	20 min	46(5) nm	$2.5(9) \times 10^{-3}$

Tabla 2.2: Tiempos de recocido y propiedades estructurales estimadas de las muestras recocidas a 530°C .

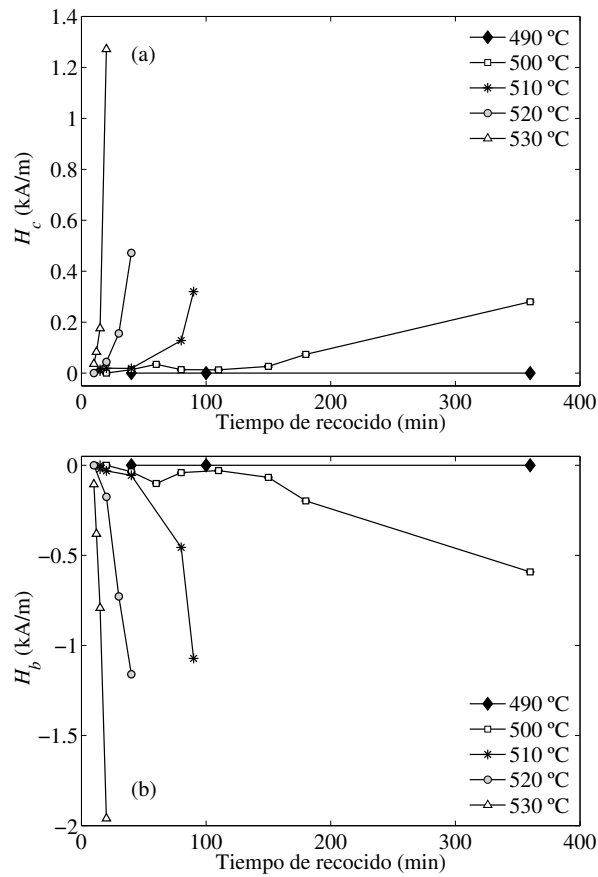


Figura 2.16: Campos coercitivo y *bias* medidos a temperatura ambiente para las muestras nanocristalinas en función de la duración del recocido. Todos los valores de H_c and H_b están afectados de un error instrumental de 4 A/m.

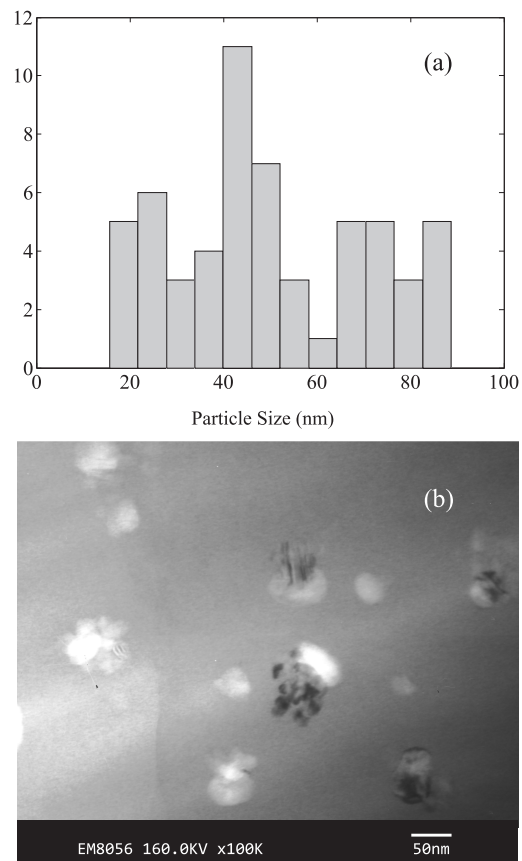


Figura 2.17: (a) Distribución de tamaños de grano, y (b) Micrografía de TEM obtenida de la muestra S2, recocida a 530°C durante 12 min.

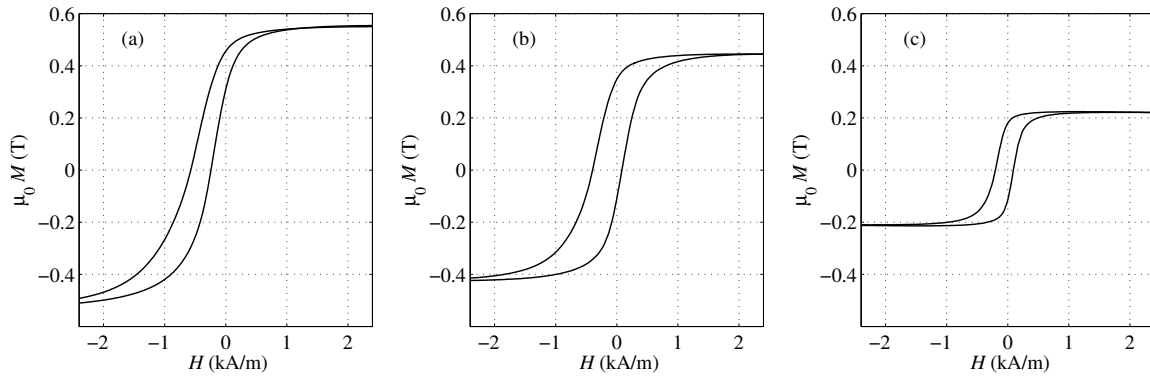


Figura 2.18: Ciclos de histéresis desplazados de la muestra S2 —recocida a 530°C durante 12 min y preimanada con $H_p = 200$ kA/m— medida con una amplitud de campo de 6.1 kA/m a (a) 28°C, (b) 110°C, y (c) 207°C.

• • •

2.4.3 Evolución térmica de la histéresis

La variación térmica de la histéresis observada en estas muestras se ejemplifica en la Fig. 2.18, en la que se muestran los ciclos de la muestra S2 obtenidos con una amplitud del campo aplicado de $H_m = 6.1$ kA/m, tras preimanarla longitudinalmente con un campo de 200 kA/m. El ciclo de histéresis a temperatura ambiente presenta desplazamiento horizontal — $H_b = 408$ A/m—, una coercitividad relativamente grande — $H_c = 167$ A/m— y una forma distorsionada que es más ancha en la parte inferior que en la superior, todo ello característico de los sistemas duros–blandos que estamos estudiando. Cuando la temperatura se incrementa hasta los 110°C la distorsión del ciclo disminuye y H_b decrece hasta los 157 A/m, mientras que el campo coercitivo H_c aumenta hasta los 240 A/m. Al seguir incrementando la temperatura de la muestra, la tendencia de H_b no cambia pero, por el contrario, H_c alcanza un máximo a los 110°C y, a partir de dicha temperatura, comienza a decrecer. El ciclo obtenido a 207°C, como puede verse en la Fig. 2.18(c), muestra una reducción tanto del campo coercitivo como del desplazamiento.

Tras haber calentado las muestras hasta la temperatura de Curie, se midieron los ciclos de histéresis en el proceso de enfriamiento hasta alcanzar de nuevo la temperatura ambiente. Cabe destacar que, como puede observarse en la Fig. 2.19, mientras la influencia de la temperatura sobre H_c es reversible —las curvas correspondientes a temperaturas crecientes y decrecientes no difieren apreciablemente— H_b aumenta durante el calentamiento pero permanece prácticamente constante a lo largo del enfriamiento

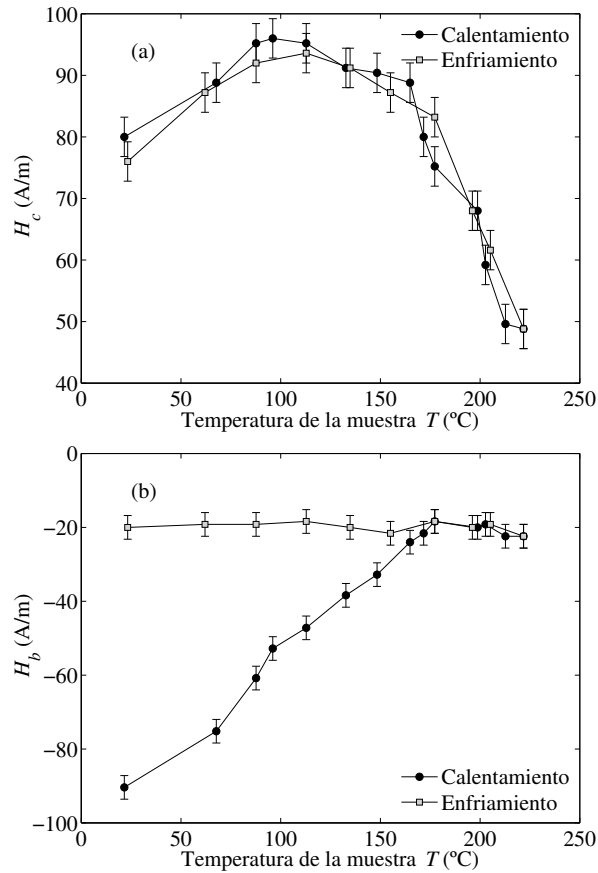


Figura 2.19: Evolución con la temperatura de (a) H_c y (b) H_b para la muestra S1 medida primero aumentando y después disminuyendo la temperatura. Las medidas se realizaron con $H_m = 6.1$ kA/m tras preimantar con $H_p = 200$ kA/m.

hasta la temperatura ambiente.

• • •

2.4.4 Discusión

Basándonos en el hecho evidenciado por el análisis estructural de que el sistema magnético aquí analizado consiste en una concentración muy baja de cristalitas nanométricos incrustados en una matriz amorfa magnéticamente blanda, la magnetización medida puede ser considerada proveniente principalmente de la fase amorfa. En realidad, hasta donde permite afirmar la sensibilidad de nuestro equipamiento experimental, no se ha observado ninguna variación del valor de la imanación a saturación tras el recocido. Por lo tanto, la sección precedente debe ser interpretada en términos de la influencia de los cristalitas sobre la matriz residual a través de las interacciones

dipolar y de canje.

Un estudio previo de esta composición [50] indicaba que estos cristales precipitados tienen una constante de anisotropía promedio de $K \sim 5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, de modo que las muestras recocidas son sistemas duro–blando que combinan cristales magnéticamente duros con una fase amorfa mucho más blanda. Como los nanocristales son tan duros, apenas se ven afectados por el relativamente débil campo magnético que se aplica a la muestra para trazar el ciclo de histéresis de la matriz blanda. Sin embargo, un campo preimánador intenso produce una orientación de sus momentos magnéticos que se mantendrá para muchos de ellos cuando el campo se suprima.

Si la imanación de los cristalitos está alineada en la dirección longitudinal de la muestra, el campo magnetostático que crean tiene una componente promedio longitudinal que tiende a orientar la imanación de la matriz en esta misma dirección. Cuando el ciclo de la muestra se traza utilizando una amplitud de campo relativamente débil, las imanaciones de los cristales permanecen inalteradas y su campo dipolar produce un efecto de desplazamiento. Para campos preimánadores positivos, el ciclo trazado estará desplazado hacia campos negativos [22], como se observa experimentalmente —véase Fig. 2.14—. Por otro lado, la interacción de canje entre los momentos magnéticos de los cristalitos y los del material amorfo en sus fronteras forzará a los últimos a alinearse con los primeros, favoreciendo de este modo el desplazamiento del ciclo en la misma dirección.

Nuevamente encontramos el comportamiento descrito en las secciones precedentes: debido tanto a la interacción dipolar como a la de canje, las partículas cuya imanación sigue al campo trazador producen un ensanchamiento del ciclo, y las que no lo hacen, su desplazamiento. Este comportamiento se ilustra en los ciclos de la Fig. 2.20 —medidos para la muestra S1 a temperatura ambiente usando dos valores de H_m —: al aumentar la amplitud del campo trazador se incrementa el número de partículas cuyo momento magnético es invertido, lo que desplaza la rama ascendente del ciclo hacia la derecha, produciendo un aumento de H_c y una reducción del desplazamiento [48].

Para analizar la influencia de la temperatura T sobre la histéresis del sistema magnético duro–blando conviene analizar por separado su efecto sobre las interacciones dipolar y de canje. El campo magnetostático de cada partícula es directamente proporcional a la densidad de polos en su contorno y, por tanto, a la diferencia de las imanaciones de la partícula M_1 y de la matriz que la envuelve M_2 . Como el punto de Curie de la fase amorfa es mucho menor que el de los cristalitos — 220°C para $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$, 500°C para los bóridos de cobalto, y 1120°C para el cobalto—, M_2 decrecerá con la temperatura más rápidamente que M_1 . Esto será especialmente signi-

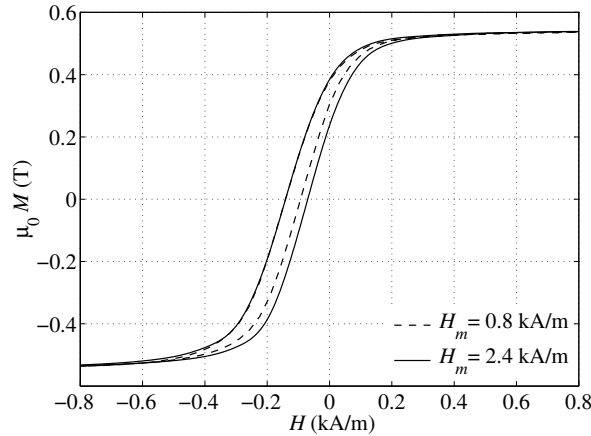


Figura 2.20: Ciclos de histéresis de la muestra S1 obtenidos con dos amplitudes diferentes del campo trazador.

ficativo al aproximarse a los 220°C y produciría un aumento de la diferencia $M_1 - M_2$ y, como consecuencia, del campo dipolar y del desplazamiento y el ensanchamiento del ciclo de histéresis —puesto que tanto el valor absoluto de H_1 como H_2 aumentarían—. Esto es precisamente lo opuesto al comportamiento observado, como puede apreciarse en la Fig. 2.21.

Además, es sabido que la constante de canje decrece con la temperatura [53] aproximadamente como M_s^2 . Esto significa que la longitud de correlación de la matriz blanda disminuirá a medida que la temperatura se aproxime su punto de Curie, reduciendo de este modo, tanto el desplazamiento como la anchura del ciclo. Esta descripción sí que coincide con los resultados experimentales —véase la Fig. 2.21—, lo que evidencia que la interacción de canje predomina sobre la magnetostática.

Tras haber analizado la influencia de la temperatura sobre la interacción entre las dos fases, es necesario considerar su efecto sobre la propia fase cristalina. Cabe esperar que la activación térmica contribuya de forma significativa a la inversión de la magnetización de los granos cristalinos —hipótesis basada en la viscosidad magnética o *aftereffect* previamente observado a temperatura ambiente en estas muestras [51]—. Cuando la temperatura aumenta, una creciente cantidad de partículas verán su imanación invertida por el campo trazador. Esto da cuenta del incremento inicial de H_2 , y consiguientemente, de H_c , observado en las Fig. 2.19 y 2.21.

Este reblandecimiento gradual podría provocar la transición superparamagnética de las partículas más pequeñas [54, 55]. A medida que aumenta la temperatura, un creciente número de partículas superparamagnéticas reduciría $|H_1|$ y H_2 en la mis-

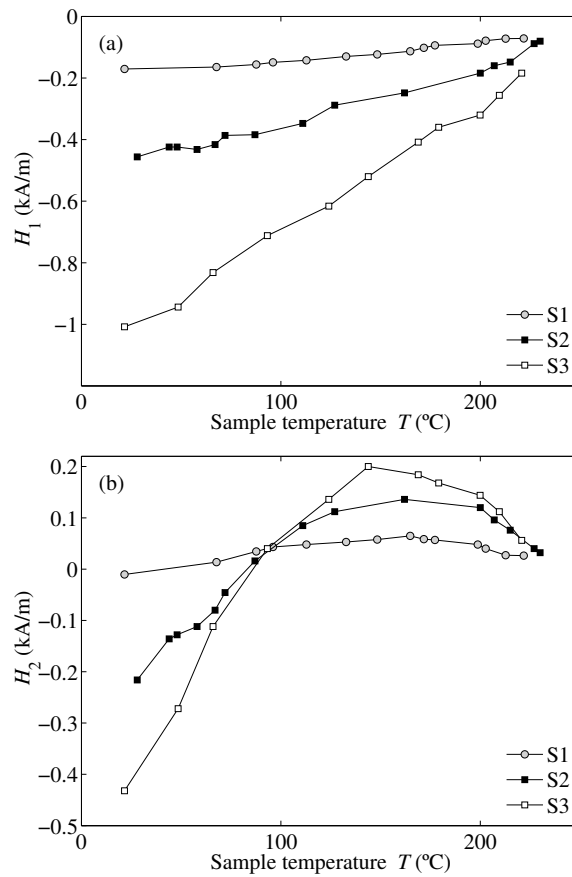


Figura 2.21: Evolución con la temperatura de (a) H_1 y (b) H_2 para las muestras S1, S2 y S3. Las medidas se realizaron con $H_m = 6.1$ kA/m tras preimanar con $H_p = 200$ kA/m. Los valores de H_1 y H_2 están afectados de un error instrumental de 4 A/m.

ma proporción, implicando la reducción de H_c y dejando H_b inalterado. Aunque los datos de la Fig. 2.19 apuntan en esta dirección, los resultados no son concluyentes y debería seguir investigándose en el futuro para dilucidar la existencia de transición superparamagnética.

El máximo observado en las Fig. 2.19(a) y 2.21(a) puede explicarse como la transición desde temperaturas en las que el efecto predominante es el reblandecimiento magnético de los cristales y temperaturas más altas en las que el efecto de reducción del canje domina el comportamiento.

La discusión anterior es consistente con las evidencias experimentales del proceso de enfriamiento. Como puede verse en la Fig. 2.19, la influencia de la temperatura sobre H_c es reversible porque reduciendo la temperatura disminuirá el número de partículas que son superparamagnéticas y aquellas cuya imanación es invertida por el campo aplicado y, al mismo tiempo, aumentará el efecto de canje. Pero el enfriamiento deja H_b constante porque las imanaciones de las partículas que podían ser invertidas a más altas temperaturas permanecerán en estado desordenado cuando la temperatura se reduzca; en consecuencia, dichas partículas ya no contribuyen al desplazamiento del ciclo, salvo que la muestra vuelva a ser sometida a un campo intenso que oriente esas imanaciones en una cierta dirección.

• • •

2.4.5 Conclusiones

El análisis de la evolución térmica de los ciclos de histéresis desplazados de cintas nanocristalinas de base cobalto nos permite concluir que el origen del desplazamiento observado es el anclaje de la fase blanda a causa de la dura, principalmente a través de la interacción de canje. El efecto del campo magnetostático que los cristalitas crean en la matriz blanda circundante es muy débil y ampliamente superado por el efecto del canje.

El reblandecimiento gradual de los granos cristalinos, debido a la activación térmica, da cuenta del aumento inicial de H_c mientras que la reducción del efecto del canje y la probable transición superparamagnética dan cuenta de la ulterior reducción de H_c y de la evolución de H_b .

Desde el punto de vista de la aplicación técnica de estos materiales, serían interesantes investigaciones adicionales para obtener sistemas similares con mayor anisotropía de los cristalitas —principalmente controlando sus tamaños y evitando la aglomeración— lo que dificultaría la inversión de su imanación a cualquier temperatura y el paso al estado superparamagnético, implicando ambas cosas la mejora de la ratio H_b/H_c y

la estabilidad térmica del ciclo de histéresis.

• • • • •

2.5 Análisis FORC de cintas nanocristalinas $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ con ciclos de histéresis desplazados

Una vez estudiadas las condiciones de recocido que optimizan el cociente H_b/H_c para una cinta amorfa dada, nuestro objetivo era buscar la composición en la que el fenómeno encontrado se hiciera más patente. Tras analizar otras composiciones de base cobalto — $\text{Co}_{70}(\text{Si}+\text{B})_{23}\text{Mn}_5(\text{Fe}+\text{Mo})_2$ —, las cintas de $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ resultaron ser las más prometedoras. Puesto que ya había quedado claro en los trabajos anteriores que el origen del efecto *bias* está en la interacción entre las distintas fases magnéticas, decidimos adaptar nuestra instalación para la medida de las conocidas como *Curvas de inversión de primer orden* —o, en inglés, *First Order Reversal Curves* (FORC)—, dado que éstas han probado su utilidad en la caracterización de las interacciones en sistemas magnéticos [41].

Para este trabajo —pendiente de publicación— fabricamos, por enfriamiento ultrarrápido, cintas amorfas de esta composición —verificada mediante una microsonda electrónica CAMECA SX-100—, de 2 mm de anchura y 47 μm de espesor. El ciclo de histéresis de la cinta *as quenched* —véase Fig. 2.25— es característico de un material ferromagnético muy blando con un campo coercitivo de 0.8 A/m y una imanación a saturación $\mu_0 M_s = 0.66$ T. Se realizó un análisis de DSC para estimar las temperaturas de cristalización: como puede verse en la Fig. 2.22, el primer pico de cristalización está centrado en torno a $T_1 = 527^\circ\text{C}$ y superpuesto al segundo que aparece a $T_2 = 554^\circ\text{C}$. Por ello, se eligieron temperaturas de recocido en la región ligeramente inferior a T_1 , en el rango 480–520°C.

Se prepararon muestras de 40 mm de longitud, y se realizaron dos series de tratamientos térmicos. La serie F, consistente en recocidos a baja temperatura —dentro del rango de interés—, en la que se buscaba una muy baja cristalización, con cristallitos dispersos y completamente rodeados de matriz amorfa, con el fin de conseguir el efecto de desplazamiento y deformación del ciclo de histéresis. La serie G, de muestras recocidas a temperaturas en las proximidades de los 520°C, con la que se pretendía realizar un análisis del resultado de la desvitrificación, intentando identificar la fase —o fases— cristalina precipitada y, por análisis de sus SFD y de sus diagramas FORC [41], tratar de estimar los campos críticos de las fases magnéticas presentes y el tipo de interacción entre ellas.

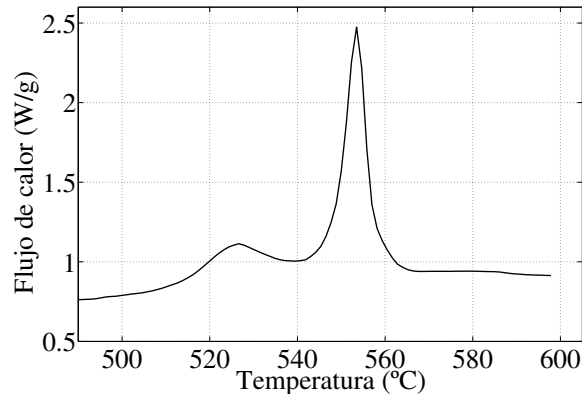


Figura 2.22: Resultado del análisis DSC de la composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ en estado *as-quenched*, realizado con un calorímetro METTLER TOLEDO DSC 822E, a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

• • •

2.5.1 Análisis estructural

El resultado de los tratamientos térmicos en esta composición queda bien ejemplificado por la micrografía de TEM de la Fig. 2.23, correspondiente a una de las muestras más cristalizadas. En ella pueden apreciarse claramente dos partículas cristalinas completamente rodeadas por la matriz residual amorfa. Dependiendo de las condiciones particulares de cada recocido, se obtuvieron tamaños de grano entre los 50 nm y los 350 nm, ocupando fracciones de volumen entre 10^{-3} y 10^{-2} .

Para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras, se llevaron a cabo experimentos de XRD —véase la Fig. 2.24—. Aunque, como es habitual en este tipo de muestras, las bajas fracciones de volumen cristalizado hacen bastante difícil e imprecisa la indexación, pudimos realizar un ajuste de Le Bail que permitió la identificación de los picos más intensos como correspondientes a Co_3B , apreciándose también algunas trazas más dudosas de Co hcp.

• • •

2.5.2 Ciclos de histéresis

En la Fig. 2.25 se exponen los ciclos de histéresis de una muestra representativa de la serie F, en la gráfica superior en estado *as-quenched* y en la inferior tras un recocido de 15 min a 490°C y posterior preimantación con un campo magnético constante de $H_p = 120 \text{ kA/m}$. Para hacer posible una comparación razonable, ambos ciclos se han trazado con un campo aplicado alterno de amplitud $H_m = 2 \text{ kA/m}$. Como pue-

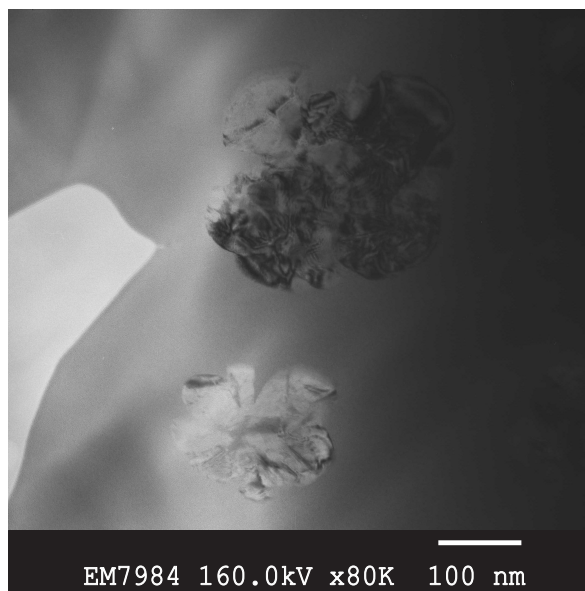


Figura 2.23: Micrografía de una muestra de $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ recocida a 520°C durante 30 min.

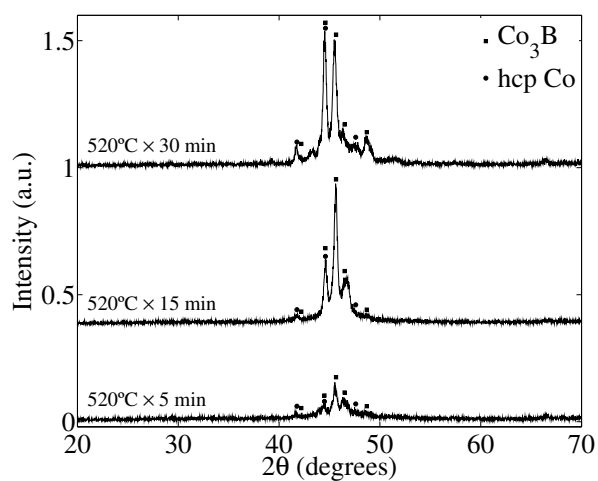


Figura 2.24: Análisis por XRD de algunas muestras de composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ con distintos tratamientos térmicos.

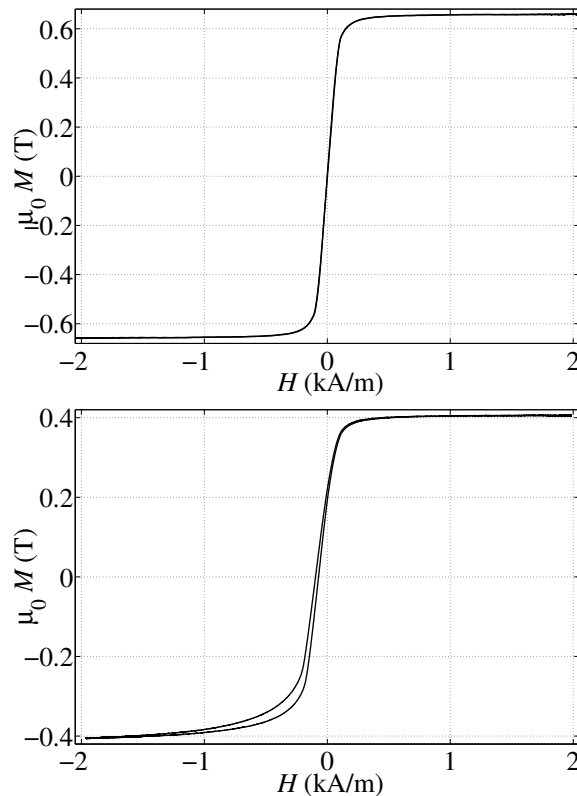


Figura 2.25: Ciclos de histéresis de la composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ en estado *as-quenched* —arriba— y tras un recocido de 15 min a 490°C y preimanación con $H_p = 120$ kA/m —abajo—.

de observarse, el ciclo tras el tratamiento está claramente deformado, con las ramas ascendente y descendente mucho más juntas en la parte superior que en la inferior, y presenta un desplazamiento tal que $H_b/H_c > 10$, es decir, claramente el mayor de las cinco composiciones estudiadas.

• • •

2.5.3 Distribuciones de campos de inversión

En la Fig. 2.26 pueden verse las SFD correspondientes a tres muestras de la serie G, recocidas todas ellas a una temperatura de 520°C con tiempos de recocido de 5, 20 y 60 min, que denominaremos, en adelante, muestras G1, G2 y G3, respectivamente. Recordemos que las SFDs obtenidas no son *intrínsecas*, tal como se explicó en la sección 2.3.3. El resultado es bastante ilustrativo: para la muestra G1, con el recocido de menor duración —en color azul—, se aprecia un único pico muy agudo en torno a los 0.8 kA/m; para la muestra G2 —en color verde—, con una duración de recocido

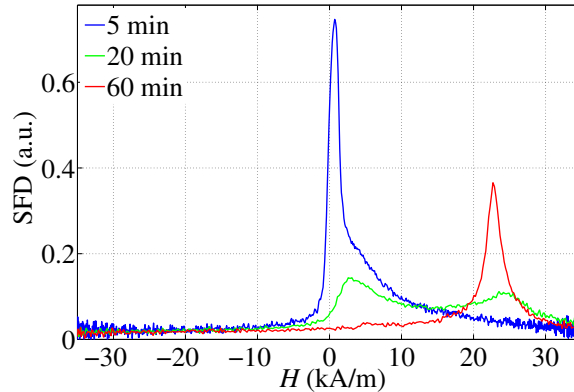


Figura 2.26: Distribuciones de campos de inversión de distintas muestras de composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ recocidas a una temperatura de 520°C durante 15 min —en azul—, 20 min —en verde— y 60 min —en rojo— obtenidas por derivación de la rama ascendente de los ciclos de histéresis trazados con un campo de amplitud $H_m = 40$ kA/m.

de 20 min, aparecen dos picos claramente distinguibles correspondientes a dos fases distintas en la muestra G3, de recocido más prolongado —en color rojo—, el primer pico prácticamente ha desaparecido, emergiendo el segundo, bastante agudo, en torno a los 23 kA/m. La consecuencia es obvia: a medida que aumenta el tiempo de recocido va aumentando la fase cristalina, magnéticamente más dura, en detrimento de la fase magnética blanda correspondiente a la matriz amorfa, hasta su práctica desaparición.

• • •

2.5.4 Análisis de las curvas de inversión de primer orden

Con el fin de obtener información magnética sobre las fases presentes procedimos a medir las curvas FORC por el siguiente procedimiento: (i) se lleva la muestra a saturación positiva mediante la aplicación de un campo magnético externo $H = H_{\text{sat}}$; (ii) se reduce dicho campo hasta un cierto valor de retorno $H = H_r$; (iii) se miden un conjunto de valores de la imanación $m(H, H_r)$ para campos aplicados H crecientes desde H_r hasta alcanzar de nuevo H_{sat} ; (iv) se repiten las medidas para valores equidistantes de H_r entre $-H_{\text{sat}}$ y $+H_{\text{sat}}$. A partir de las FORC medidas puede obtenerse información muy interesante relativa a las fases magnéticas presentes por dos vías: el análisis de las SFD asociadas a ellas y la obtención del llamado *diagrama FORC*.

En la Fig. 2.27 se muestran las curvas FORC y las SFD obtenidas por derivación de ellas para la muestra G2. Puede observarse que para el campo de retorno menor — $H_r = -35.5$ kA/m—, la SFD presenta dos picos. A medida que va aumentando el campo de retorno, el pico correspondiente a la fase blanda va haciéndose más agudo,

mientras que el correspondiente a la fase dura va perdiendo altura progresivamente, desplazándose ambos hacia la izquierda. Cuando el campo de retorno alcanza un valor suficientemente grande el pico correspondiente a dicha fase desaparece.

La interpretación más razonable del desplazamiento de los picos pasa por analizar la acción magnética que la fase dura ejerce sobre la totalidad de la muestra: si, como hemos interpretado, a medida que aumenta el campo de retorno disminuye la proporción de cristalitas duros que invierten su orientación —o, lo que es lo mismo, aumenta la fracción de la fase cristalina que se mantiene en saturación positiva—, el desplazamiento hacia la izquierda de ambos picos debe ser debido al campo medio global creado primordialmente por la fase cristalina dura. Además, podemos concluir que este campo de interacción está orientado en el sentido de la imanación de dicha fase. Esto significa que, si con fines provisionalmente cualitativos, imaginamos un campo de interacción proporcional a la imanación de la fase cristalina, de la forma

$$H_{\text{int}} = km \tag{2.2}$$

la constante de interacción k asociada la acción magnética de la fase dura sobre la totalidad de la muestra —tanto sobre la fase amorfa blanda como sobre sí misma— debe ser positiva.

Centremos nuestra atención ahora sobre las SFD que presentan únicamente el pico de la fase blanda: el progresivo estrechamiento de este pico implica que la constante de *autointeracción* de la fase blanda es también positiva. En efecto, consideremos por ejemplo las SFD con campos de retorno $H_r = -18 \text{ kA/m}$ —en amarillo— y $H_r = -14.5 \text{ kA/m}$ —en negro—: al inicio de la FORC la imanación es más negativa en la curva amarilla que en la negra; el efecto de esta diferencia se traduce en un mayor desplazamiento hacia la derecha de la «ladera izquierda» del pico amarillo. Este hecho evidencia un campo de interacción efectivo también más negativo que en el caso de la curva negra y, por tanto, una constante de autointeracción positiva.

• • •

2.5.5 Diagramas FORC

La discusión del párrafo anterior pone de manifiesto que, a partir de la evolución con el campo de retorno de las SFD obtenidas a partir de una colección lo más completa posible de FORC, puede extraerse una interesante información relativa a las interacciones magnéticas *internas* de un material magnético. La forma más visual y completa de exponer dicha información es el diagrama FORC [41, 45, 46], que consiste en la representación bidimensional en el plano (H, H_r) de la derivada de la imanación m ,

$$\rho(H, H_r) = -\frac{\partial^2 m(H, H_r)}{\partial H \partial H_r} \tag{2.3}$$

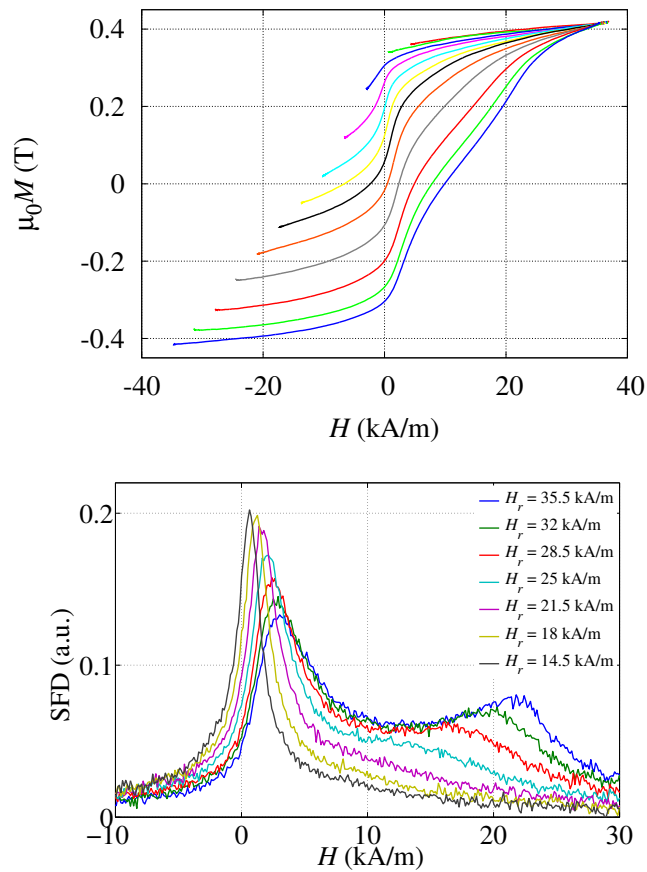


Figura 2.27: En la gráfica de arriba, curvas FORC medidas para la muestra G2, de composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$, recocida a una temperatura de 520°C durante 20 min. En la de abajo, distribuciones de campos de inversión obtenidas por derivación algunas de las curvas FORC de arriba. El campo máximo utilizado en las medidas de las FORC fue de 35.5 kA/m y los campos de retorno H_r se muestran, en cada caso, en la leyenda de la figura.

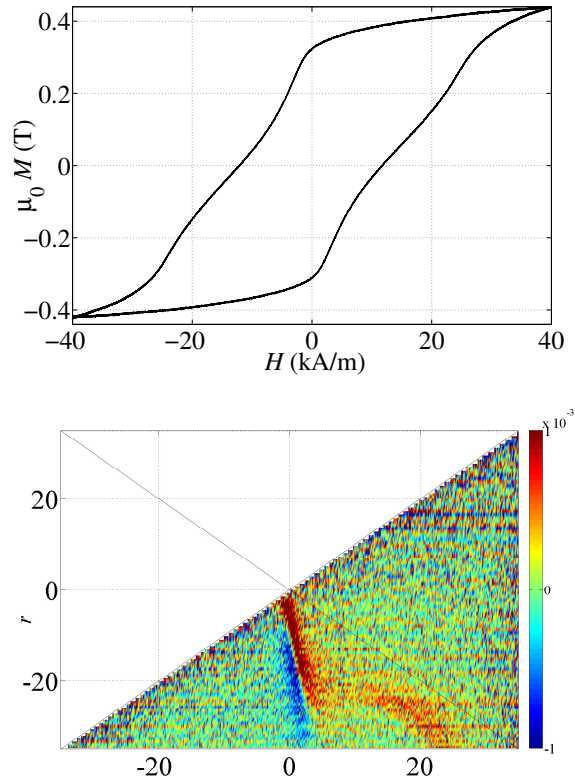


Figura 2.28: Ciclo de histéresis y diagrama FORC de la muestra G2, de composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ recocida a 520°C durante 20 min, obtenida a partir de las medidas de cien FORC con $H_{\text{sat}} = 40 \text{ kA/m}$ y campos de retorno equidistantes.

En la Fig. 2.28 se presenta el diagrama FORC obtenido de las medidas de un conjunto de cien FORC de la muestra G2 —cuyas SFD pueden verse en la Fig. 2.27—. Debe entenderse que la derivación numérica siempre amplifica el ruido de las medidas, por lo que el «fondo» del diagrama es ruidoso, pero se distinguen claramente tres manchas coloreadas, dos de ellas en colores rojizos y otra de colores azulados.

Las dos sombras rectilíneas paralelas, una azulada y otra rojiza, corresponden, respectivamente, a las variaciones de las laderas ascendente y descendente del pico correspondiente a la fase amorfa blanda; por su parte, la mancha rojiza de forma curvada de más hacia la derecha, corresponde a la variación de las SFD con el campo de retorno en el entorno del pico correspondiente a la fase cristalina. Conviene mencionar que la mera presencia de estas manchas es una consecuencia de la existencia de interacciones *internas* en el material. De hecho, si estas interacciones no existiesen, las SFD correspondientes a las distintas FORC presentarían sus picos siempre en los mismos valores

del campo aplicado, por lo que serían idénticas y no se distinguiría ningún tipo de manchas en el diagrama FORC.

Pero el diagrama FORC nos proporciona también información cuantitativa: la extensión horizontal de las manchas correspondientes a cada una de las fases da cuenta del rango de valores del campo externo para los que se produce la inversión de la imanación de la misma. Además, cuanto mayor es la extensión horizontal de las manchas correspondientes a una fase, mayor es la interacción *interna* a la que está sometida. Finalmente, la tendencia de las manchas a curvarse o inclinarse hacia la izquierda a medida que aumenta el campo de retorno —es decir, a medida que se asciende en el diagrama— implica que la constante de interacción sobre la fase magnética afectada es positiva; la tendencia opuesta indicaría una constante negativa.

Con el fin de abundar en la interpretación de los diagramas FORC, se muestran en las Fig. 2.29 y 2.30 los diagramas FORC correspondientes, respectivamente, a las muestras G1 y G3, junto con los respectivos ciclos de histéresis.

En el caso de la muestra G1, con un recocido de 5 min —significativamente menor que el caso de la muestra G2—, la mancha correspondiente a la fase cristalina más dura casi no puede apreciarse en el diagrama FORC, como consecuencia de la mucho menor fracción de volumen cristalizado. No obstante, observamos en la Fig. 2.29 que las dos manchas rectilíneas «paralelas» muestran una ligera inclinación hacia la izquierda —a medida que se asciende en el diagrama hacia campos de retorno mayores—, algo menor que en el caso del diagrama, consecuencia de la interacción entre ambas fases.

Por el contrario, la muestra G3 que fue recocida a la misma temperatura de 520° durante una hora, presenta en su diagrama FORC —Fig. 2.30— sólo la mancha curvada correspondiente a la fase dura, como consecuencia de que la fase magnética más blanda se ha extinguido tras el largo proceso de cristalización. En este caso puede apreciarse una ligera mancha de color azulado a la izquierda de la rojiza, como consecuencia de la variación de la ladera izquierda del pico en torno al campo crítico de la fase dura, un nuevo indicio de que la constante de autointeracción de dicha fase tiene un valor positivo. Sin embargo, su curvatura hacia la izquierda —en forma típica de bumerán— es aparentemente más aguda que en el caso de la muestra G2, lo que podría indicar que la acción de la fase blanda sobre la dura, en aquella muestra, tendría asociada, también, un constante de interacción positiva que tendería a «extender» la mancha hacia la izquierda.

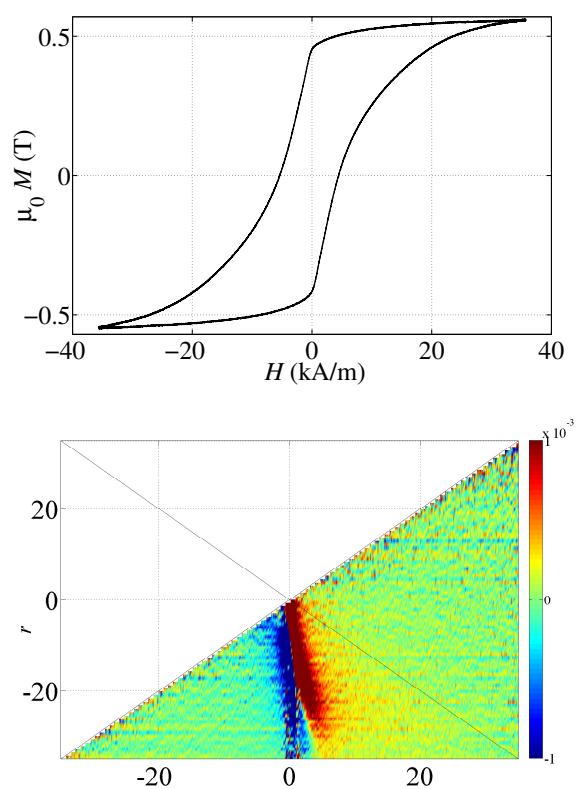


Figura 2.29: Ciclo de histéresis y diagrama FORC de la muestra G1, de composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ recocida a 520°C durante 5 min, obtenida a partir de las medidas de cien FORC con $H_{\text{sat}} = 40$ kA/m y campos de retorno equidistantes.

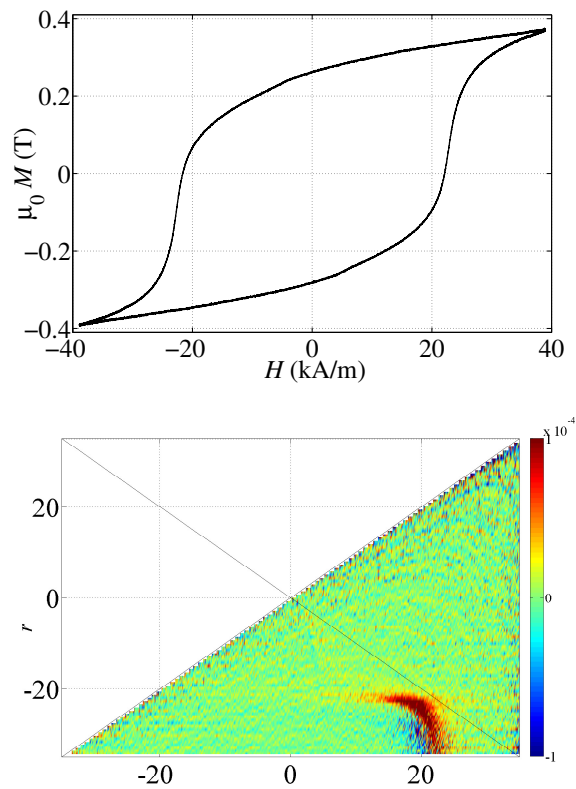


Figura 2.30: Ciclo de histéresis y diagrama FORC de la muestra G3, de composición $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ recocida a 520°C durante 60 min, obtenida a partir de las medidas de cien FORC con $H_{\text{sat}} = 40$ kA/m y campos de retorno equidistantes.

• • •

2.5.6 Conclusiones

La desvitrificación parcial por recocido a temperaturas por debajo del primer pico de cristalización del amorfo $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ produce el efecto de desplazamiento/distorsión del ciclo de mayor cociente H_b/H_c conseguido en nuestro laboratorio, alcanzando valores de hasta 10.

Mayores temperaturas de recocido —sin alcanzar el primer pico de cristalización— y tiempos crecientes del tratamiento permiten estudiar la evolución de las proporciones relativas de las distintas fases y, a través del estudio de las SFD obtenidas a partir de un conjunto suficientemente amplio de curvas FORC, analizar las interacciones de las fases. Los diagramas FORC se han revelado muy útiles para complementar este análisis de un modo más visual. Para las muestras estudiadas se concluye que todas las constantes de interacción —fase blanda-fase blanda, fase blanda-fase dura, fase dura-fase blanda y fase dura-fase dura— deben ser positivas, como cabía esperar debido a la forma alargada de las muestras, que no puede dar lugar a grandes campos desimanadores longitudinales.

Sería interesante, de cara al futuro, estudiar el modo de obtener experimentalmente las SFD intrínsecas, es decir, relativas no al campo externo aplicado sino al campo efectivo sufrido por la muestra, lo que permitiría caracterizar magnéticamente las fases cristalizadas de un modo más específico, así como cuantificar de modo preciso la interacción entre ellas.

• • • • •

2.6 Conclusiones de los resultados experimentales

De todos los resultados experimentales expuestos en este capítulo consideramos destacables las siguientes conclusiones:

- Para conseguir ciclos de histéresis desplazados y con ruptura de simetría a partir de cintas amorfas de base cobalto, son necesarios recocidos a temperaturas próximas pero inferiores al primer pico de cristalización.
- En distintos precursores amorfos se obtienen cocientes H_b/H_c muy distintos, dependiendo tanto de las fases cristalinas concretas precipitadas como de la morfología de la cristalización.
- Es condición *sine qua non* para que se produzca el desplazamiento y deformación

de los ciclos que la fase o fases cristalizadas sea significativamente más dura que la matriz amorfa residual, y en estas condiciones, el fenómeno se presenta cuando los ciclos de histéresis se miden con un campo trazador de amplitud comprendida entre los campos críticos de la fase blanda y la dura.

- Para un mismo precursor amorfo, los cocientes H_b/H_c se hacen mayores al reducir al máximo la temperatura de recocido y aumentar los tiempos del tratamiento.
- En las condiciones descritas en el punto anterior, la morfología característica responsable del efecto consiste en nanocristales individuales completamente rodeados de matriz amorfa.
- Al estudiar la variación del fenómeno con la temperatura entre la ambiente y el punto de Curie, se observan distintos comportamientos en el proceso de calentamiento y en el de enfriamiento: la influencia de la temperatura sobre H_c es reversible, mientras que H_b aumenta durante el calentamiento pero permanece prácticamente constante a lo largo del proceso de enfriamiento hasta la temperatura ambiente.
- La variación descrita en el punto anterior con la temperatura permite concluir que el origen del fenómeno desplazamiento/deformación del ciclo de histéresis es el anclaje de la fase blanda a causa de la dura, principalmente a través de la interacción de canje entre ellas, siendo su influencia muy superior a la de la interacción magnetostática.
- La medida de las FORC proporciona información muy interesante relativa a las propiedades magnéticas de las fase presentes: estudiando las SFD obtenidas por derivación de las FORC, para la composición en la que se han medido los ciclos con mayor cociente H_b/H_c , se ha podido concluir que la constante de interacción interna en el material es positiva.
- Los diagramas FORC se han mostrado de gran utilidad para «visualizar» las interacciones internas entre las distintas fases de un sistema duro-blando magnética, así como para obtener importante información cuantitativa sobre ellas.
- Una futura profundización en el análisis de los diagramas FORC promete ser la continuación natural del estudio de este tipo de sistemas magnéticos duro-blando.

.

2.7 Otros trabajos experimentales

A lo largo del desarrollo de una tesis doctoral es inevitable que la línea de investigación tome derivaciones interesantes que pueden alejarse ligeramente del núcleo central del tema de tesis. Esto es lo que, de hecho, ha ocurrido en este caso. Algunas de las cintas amorfas estudiadas cuyos ciclos de histéresis aparecen desplazados y distorsionados tras su desvitrificación parcial presentan en su estado *as-quenched* un efecto de magnetoimpedancia considerable. Los trabajos experimentales dirigidos al estudio del desplazamiento de las curvas de magnetoimpedancia tras recocer las muestras en las mismas condiciones que desplazan sus ciclos de histéresis condujeron a otras dos publicaciones que también se incluyen en versión facsímil al final de este capítulo, aunque no se exponga aquí su contenido de modo más detallado.

El primero de estos trabajos [56], dedicado al estudio de la magnetoimpedancia de la aleación $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ y publicado con el título *Asymmetrical Magnetoimpedance Effect in Partially Devitrified $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ Ribbons* en la revista *Sensor Letters*, analiza el desplazamiento y distorsión de la curva de magnetoimpedancia tras recocer y preimanar las muestras de esta composición, poniendo de manifiesto que la típica forma de M de dicha curva se modifica de modo tal que el pico interior de la misma se desplaza hacia la izquierda y la ladera izquierda del segundo pico se alarga, dando lugar a una zona lineal en torno al campo aplicado nulo —como puede verse en las Figuras 2 y 3 del propio artículo—, que puede «sintonizarse» mediante el campo preimanador y que permitiría la aplicación de esta propiedad para la medida de campos magnéticos muy pequeños.

En una línea similar pero más dirigida a su aplicación para sensores de campo magnético, el segundo trabajo [57], publicado en la revista *Journal of Alloys and Compounds* con el título *Biased giant magnetoimpedance and switching field distribution curves in $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ nanocrystalline ribbons*, analiza la sensibilidad y la extensión de la región de trabajo que podría alcanzar un sensor basado en una cinta de esta composición tras los tratamientos térmicos y magnéticos expuestos en esta tesis.

.

2.8 Versiones facsímiles de los trabajos publicados

Se incluyen, en las siguientes páginas, reproducciones de los trabajos referenciados en este capítulo que han sido publicados en revistas internacionales.

Author's personal copy

Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 5123–5125



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Asymmetric magnetization reversal of partially devitrified $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$

J.C. Martínez-García, J.A. García, M. Rivas*

Departamento de Física de la Universidad de Oviedo, c/Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 29 October 2008

PACS:
75.30.Hx
75.50.Kj
75.60.Ej

Keyword:
Magnetic Properties

ABSTRACT

Anomalous hysteresis has been observed in annealed $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ amorphous ribbons consisting of asymmetrically distorted and horizontally shifted loops. Although the magnetic hysteresis loops present remarkable similarities with those produced by exchange bias uniaxial anisotropy, this is discarded in these samples, so the comprehension of the origin of these characteristics is an interesting topic of research. Transmission electron microscopy, selected area diffraction and X-ray diffraction experiments have been carried out in order to investigate the structural properties of the samples. A very low dilution of nanocrystallites, with sizes of about 20 nm, has been detected coexisting with some bigger crystals of around 0.4–1.0 μm . The hysteretic particularities and their evolution with different magnetic treatments are then analyzed as a consequence of the dipolar interaction between the crystalline particles and the residual amorphous matrix.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last years nanomagnetic materials have attracted great interest because an appropriate control of their morphological characteristics allows having a broad range of magnetic hysteresis behaviors from soft to hard [1,2]. Among the different particular magnetic effects that can be achieved in these systems, the horizontal displacement of the hysteresis loops is a very interesting one because of its potential technological application, in particular, in alloys with very low magnetostriction it provides a promising way to get asymmetric giant magnetoimpedance curves, very convenient to use this effect for magnetic sensors.

There exist at least two kinds of systems in which hysteresis loops are horizontally shifted: the ferromagnetic–antiferromagnetic systems, in which the shift is originated by exchange bias anisotropy [3,4], and the hard-soft systems in which it is caused by the dipolar interactions between the different phases [5]. The study exposed in this paper is devoted to the second kind of phenomenon. The analysis of the asymmetrical magnetization in different hard-soft magnetic systems will bring to light a variety of particularities that should lead to a better comprehension of the subject and finally allow the convenient control of the properties of the hysteresis.

2. Experimental techniques

The samples used in this work were obtained from a commercial ribbon 25 μm thick of the amorphous $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$, cut

to pieces of 40 × 5 mm. These samples were annealed in a quartz-tube preheated furnace, the temperature being continuously monitored by a thermocouple. The crystallization process of the alloy was studied by differential scanning calorimetry (DSC) with a TA Instruments MDSC-2920 calorimeter. The structural details of the annealed samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), with a SIEMENS D-50 working with Bragg-Brentano configuration and using the $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 0.1541$ nm), and by transmission electron microscopy (TEM) and selected-area electron diffraction (SAED) performed with a JEOL-200 microscope using an acceleration voltage of 160 kV. Ion milling was used to prepare the thin foils for these studies. The magnetic hysteresis loops were obtained by means of a computer controlled inductive measurement system.

3. Results and discussion

3.1. Structural analysis

The annealing temperature, $T_a = 520$ °C, was chosen to be close to the onset of crystallization that appears at 540 °C as revealed the DSC analysis. The duration of the thermal treatments was relatively short, 20–90 min, with the intention to interrupt the crystallization process when only a few nuclei have been created. The result of this devitrification can be appreciated in the TEM micrographs of Fig. 1 in which we can see nanometric quasi-spherical particles of about 10 nm (Fig. 1(a)), as well as much bigger particles with sizes over 500 nm (Fig. 1(c)). Nice electron diffraction patterns (Fig. 1(b)) have been obtained from these bigger particles that have allowed their indexation as Co_3B . Other diffraction spots which are observed superimposed to those of Co_3B give hints to

* Corresponding author.
E-mail address: rivas@uniovi.es (M. Rivas).

Author's personal copy

5124

J.C. Martínez-García et al./Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 5123–5125

think that other crystallographic phases are present, probably with smaller particle size. This is confirmed by XRD spectra as shown in Fig. 2 in which the pattern allows identification of hcp Co, fcc Co, Co_3B and CoO. The latter is probably in smaller amount and concentrated on the surfaces of the sample.

3.2. Hysteresis loops

Fig. 3 shows the hysteresis loops of a sample before and after annealing at 520 °C for 60 min, measured in both cases after submitting the sample to a premagnetizing field of 200 kA/m for 10 s. The loop of the as-quenched sample is a conventional loop, characterized by odd symmetry, in the sense that $M(H)$ in the descending branch equals $-M(-H)$ in the ascending one. The coercive field is $H_c = 3$ A/m and the saturation magnetization $\mu_0 M_s = 0.55$ T. After annealing the loop properties change dramatically. The maximum value of the magnetization is only $\mu_0 M_m = 0.31$ T and it increases if higher magnetic field amplitude is applied to trace the loop (see inset (a) in Fig. 3), indicating that this is a minor loop. But the most outstanding feature of this loop is that it is asymmetrical, appearing horizontally shifted and distorted (the two branches of the loop are closer in the upper part than in the lower one). These features of the loop result to be strongly dependent on the amplitude of the magnetic field used to trace the loop: when the field amplitude is increased, the asymmetry of the loop is continuously reduced (in inset (b) of Fig. 3 it can be appreciated how the ascending branch of the loop is shifted to the right when the amplitude of the magnetic field is higher and both branches of the loop cut the abscissa axis at symmetrical points in the loop measured with a field amplitude of 30 kA/m) and it becomes wasp-waist constricted.

Many of the features of the hysteresis loops are essentially equal to those of annealed ribbons of $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$, in which these hysteretic characteristics were attributed to the dipolar interactions between the magnetically soft amorphous matrix and the hard crystallites [6]. But there are certain remarkable differences in the present study: (a) the ratio loop shift/coercivity is

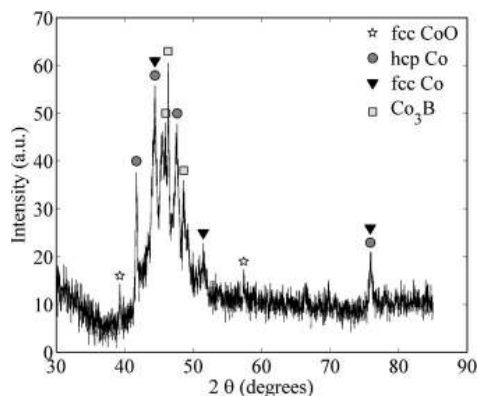


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of a sample of $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ annealed at 520 °C for 30 min.

now five times smaller, and (b) for field amplitudes over 8 kA/m the hysteresis loops are wasp-waisted. These differences may be attributed to the different crystalline phases in $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$, mainly fcc Co that was not present in annealed $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$, and to the bigger size of some of the observed crystallites. The critical switching field would be considerably smaller in fcc Co than in small particles of hcp Co (whose magnetic anisotropy constant is one order of magnitude higher) and Co_3B (whose saturation magnetization is about twice smaller). In the case of big particles, formation of a multidomain structure would also lead to a reduction of the critical field. If these particles have their magnetization reversed by the magnetic field applied to trace the loop, the dipolar field that they produce in their surroundings would be odd-

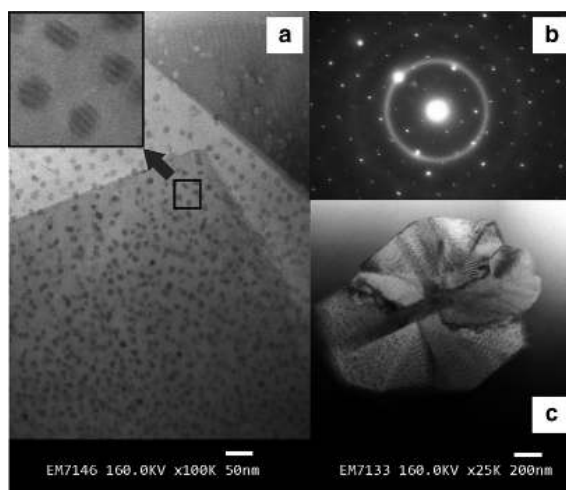


Fig. 1. TEM micrographs of a sample of $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ annealed at 520 °C for 60 min: (a) particles with sizes about 10 nm (inset: amplification by five times of the indicated portion of the image); (b) a SAED pattern obtained in this sample; (c) a particle of about 1 μm .

Author's personal copy

J.C. Martínez-García et al./Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 5123–5125

5125

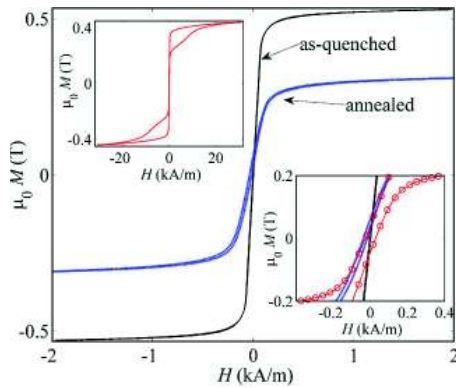


Fig. 3. Hysteresis loops of a sample of $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$ before and after annealing at 520°C for 60 min, measured with a field amplitude of $H_m = 2\text{ kA/m}$ after submitting the sample to a premagnetizing field of 200 kA/m . Inset (a) hysteresis loop of the annealed sample after premagnetization measured with a field amplitude of $H_m = 30\text{ kA/m}$. Inset (b) detail of the central part of the three loops, the solid line representing the data for the as-quenched, dots for the annealed measured with $H_m = 2\text{ kA/m}$ and the circles for the annealed measured with $H_m = 30\text{ kA/m}$.

symmetric, so reducing the asymmetry of the loop of the sample. Moreover, if the dipolar field changes in sign with an applied field

that is smaller than the saturation field of the sample, it would shift the corresponding part of the magnetization curve in the opposite direction, giving rise to the shape of Fig. 3(a).

In conclusion, a hard-soft magnetic system is presented in this work that is characterized by horizontally shifted minor hysteresis loops and wasp-waisted major loops. The most evident characteristics of this hysteresis have been qualitatively explained in terms of the dipolar interaction between the hard and soft magnetic phases. Further investigations would be interesting, directed to quantitatively model the hysteresis behavior and to control the crystallization result in order to tailor the loop.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología of the Spanish Government under Grant No. MAT-2006-11732. We thank Carlos Álvarez-Villa from SCT of the University of Oviedo for TEM micrographs and SAED patterns.

References

- [1] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. MAG-26 (1990) 1397.
- [2] J.M.D. Coey, J. Magn. Magn. Mater. 140–144 (1995) 1041.
- [3] O. Kohmoto, N. Yamaguchi, K. Ohya, H. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 257.
- [4] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.
- [5] D.X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, J. Magn. Magn. Mater. 212 (2000) 373.
- [6] M. Rivas, J.A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, J.G. Céspedes, J. Appl. Phys. 97 (2005) 023903.

Author's personal copy

Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 3351–3356



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Hard–soft magnetic ribbons with biased hysteresis curves

M. Rivas ^{a,*}, J.C. Martínez-García ^a, P.A. Mariño ^b, B.I. Jiménez ^c, J.A. García ^a

^a Departamento de Física, Campus de Viesques, Universidad de Oviedo, 33204 Cijón, Spain

^b Departamento de Física, Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba 90500, Cuba

^c Departamento de Física, Facultad de Electromecánica, Universidad de Camagüey, Camagüey 74650, Cuba

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 April 2011

Received in revised form 25 May 2011

Available online 21 June 2011

Keywords:

Nanocrystalline ribbons;
Biased magnetic hysteresis;
Switching field distributions

ABSTRACT

Nanocrystalline ribbons which present biased hysteresis loops have been obtained by annealing the rapidly quenched $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ amorphous alloy. With the adequate annealing conditions, the induced devitrification produces a soft material whose hysteresis loop biasing can be modified by simply applying an intense dc magnetic field at room temperature, with no field cooling. This anomalous magnetic behavior is analyzed in terms of the switching field distributions and related to the structural properties. It is concluded that a low concentration of individual nanoclusters, completely surrounded by the embedding amorphous matrix, rather than large agglomerates, favors the biasing effect preserving the soft magnetic behavior of the material.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nanocrystalline magnetic materials, depending on their composition, grain size and concentration, present a variety of hysteretic behaviors among which one of the most appreciated is the magnetic softness. This feature, characteristic of a dense packing of nanocrystallites, has been successfully explained by Herzer [1,2]. Hernando et al. [3] have taken into account the multiphase character of these materials to explain the magnetic hardening that is usually observed at the first stage of the nanocrystallization, in which the crystallized volume is very small and the crystallites act as inclusions producing domain wall pinning.

Lately, some of these nanocrystalline materials with low concentration of crystallites have been found which present a non usual magnetic behavior whose most outstanding feature is an asymmetrically distorted hysteresis loop that is also horizontally shifted [4–6]. Although exchange anisotropy is the usual origin of the hysteresis symmetry rupture [7], the mentioned nanocrystalline materials do not contain ferromagnetic–antiferromagnetic interfaces and have not been field-cooled. In this case, the experimental evidences reveal that the most plausible explanation for this phenomenon is the magnetic interaction between the magnetically hard crystallites and the much softer residual amorphous matrix. This effect has been observed in other hard–soft magnetic systems such as biphasic microwires [8,9] or nanocomposites [10], each kind of material presenting different particularities.

The interest of a magnetically soft material presenting a biased hysteresis loop is clear, especially when the biasing can be conveniently modified by previously magnetizing in a direct field at room temperature.

For example, these materials have already proved their potential in auto-biased giant magnetoimpedance sensors [11]. For any possible application, however, the behavior needs to be better understood and the biasing effect optimized, preserving the softness of the material as much as possible.

The question which arises when comparing the biasing effect in samples obtained from different precursors is why in some cases the ratio bias/coercivity is much larger [6,12] than in others [13].

There are several factors which can influence the shift of the loop, mainly the degree of crystallization, the precipitated crystallographic phases, their morphology, mean grain size and average distance, as well as the nature of the residual amorphous matrix. With the aim of analyzing how the structural properties affect the ratio bias/coercivity in Co-based devitrified ribbons, we have systematically studied the hysteresis of samples obtained from the alloy of composition $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ as a function of the annealing conditions.

2. Experimental procedure

Previous experience [6,14] indicates that, to produce the desired magnetic effect, the samples should be annealed around or below the onset of the first crystallization temperature. A Differential Scanning Calorimeter Mettler 3000 was used to obtain the DSC diagram of the as-quenched sample at a heating rate of 10 °C/min in which three endothermic peaks, corresponding to three crystallization stages, were observed at $T = 524$ °C, 559 °C and 580 °C. According to this, the chosen annealing temperature range was 475–520 °C (Table 1). The thermal treatments were performed on samples of $\text{Co}_{69}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Ni}_1$, 25 μm thick, 5 mm wide and 40 mm long, in a conventional furnace in Argon atmosphere.

* Corresponding author.

E-mail address: rivas@uniovi.es (M. Rivas).

Table 1
Annealing conditions of the samples in this work and resulting grain size average.

Sample	Temperature	Annealing time	Grain size
A1	495 °C	30 min	10 nm
A2	500 °C	30 min	15 nm
B1	490 °C	2 h	20 nm
B2	485 °C	3 h	15 nm
B3	475 °C	4 h	8 nm
C1	505 °C	30 min	140 nm
C2	510 °C	30 min	140 nm
C3	515 °C	30 min	140 nm
C4	520 °C	30 min	140 nm

The result was in all cases a partial crystallization which was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD) with a Siemens D-50 working with Bragg-Brentano configuration and using the Cu $K_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 0.1541$ nm), and Transmission Electron Microscopy (TEM) which was performed with a Jeol-200 using an acceleration voltage of 160 kV after thinning the samples by ion milling.

The hysteresis loops (HL) of the samples were measured by means of an inductive hysteresimeter in quasistatic regime, with a frequency of the driving magnetic field of 0.5 Hz and 2×10^4 points per cycle.

3. Experimental results

3.1. Structural analysis

The results of the thermal treatments on the samples are evidenced in the X-ray diffractograms, some of which are shown in Fig. 1. The diffraction peak intensities of the crystalline phase are very weak compared to the halo of the amorphous phase which makes a rigorous Rietveld analysis impossible. Nevertheless, a Le Bay fit could be done which allowed the attribution of the most intense peaks ($2\theta = 41.7^\circ, 44.4^\circ, 47.6^\circ$ and 76.2°) to hcp Co, being more clear in the cases of the patterns of samples annealed over 550°C which in addition present the main peaks of Co_2Si .

The morphology of the precipitated crystals can be seen in the TEM micrographs of Fig. 2. Table 1 contains the grain size average for the

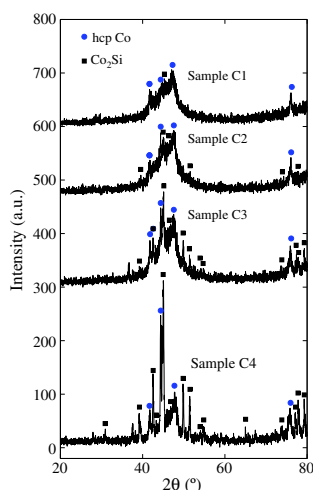


Fig. 1. XRD patterns for samples of $\text{Co}_{99}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Ni}_1$.

samples under study. It should be noted that samples of series A and B are very heterogeneous, so the given sizes are only rough estimations in these cases. In series C the grain size does not vary appreciably but a rise of the crystalline volume fraction from 48% to 70% is observed with increasing annealing temperature.

For the lower annealing temperatures, the crystallites are difficult to find, large regions appearing where no crystallization is observed, and others in which the crystallites have nanometric sizes. A distinction must be made between the morphology of the samples annealed for only some minutes, as in Fig. 2(a), and those which were annealed for several hours, like in Fig. 2(b). In the former case (sample A2), an incipient crystallization formed by large aggregates of tiny grains is observed combined with large purely amorphous regions. In the latter (sample B2), similar structures of large aggregates are observed in combination with areas where individual nanoclusters completely surrounded by amorphous material appear.

Fig. 2(c) and (d) shows typical TEM images of samples annealed over 500°C , in which homogeneous distributions of crystals with sizes ca. 100–300 nm occupying volume fractions over 30% can be seen.

Summarizing, we can classify the samples depending on their crystallization in three groups: (i) series A ($T_{\text{ann}} = 490\text{--}500^\circ\text{C}$ for $t_{\text{ann}} = 30$ min), consisting of samples presenting an irregular incipient nanocrystallization of hcp Co forming large agglomerates with very low crystallized volume fraction; (ii) series B ($T_{\text{ann}} = 475\text{--}500^\circ\text{C}$ for $t_{\text{ann}} = 1\text{--}9$ h) in which, in addition, individual nanoclusters of hcp Co surrounded by the residual amorphous matrix are found; and (iii) series C ($T_{\text{ann}} = 505\text{--}520^\circ\text{C}$) with a homogeneous distribution of relatively large and abundant nanocrystals of hcp Co and Co_2Si .

3.2. Magnetic hysteresis

After the thermal treatment of the samples, there are changes in the magnetic behavior which can be classified into three groups related to the obtained crystallization.

Series A presents hysteresis loops similar to those of the as-quenched state with the only difference of an enhancement of the coercive field. As an example, Fig. 3 shows the HL of sample A1 before and after annealing which increments the coercive field in one order of magnitude. This only detectable effect can be easily attributed to the moderate crystallization shown in Fig. 2(a).

The most interesting magnetic behavior is that of series B, in which individual nanoclusters embedded in the residual amorphous matrix have been observed in Fig. 2(b), corresponding to sample B2. Fig. 4(a) shows the HL of this sample measured with a maximum field $H_m = 2$ kA/m just after annealing, with no previous magnetic history. Again the only change compared to the as-quenched state seems to be the enhancement of the coercivity. But if the sample is premagnetized, that is, submitted for an instant to a magnetic field $H_p > H_m$, the HL changes dramatically: it becomes horizontally shifted and distorted, as that of Fig. 4(b). The biasing of the loop and the distortion are increased gradually when the premagnetizing field H_p is raised up to 80 kA/m, a value above which the loop does not vary anymore.

The shifted hysteresis loops are usually characterized by the field values H_1 and H_2 for which the magnetization goes to zero, or alternatively by the coercive and bias fields, H_c and H_b calculated as

$$\begin{aligned} H_c &= \frac{1}{2}(H_2 - H_1) \\ H_b &= \frac{1}{2}(H_1 + H_2) \end{aligned} \quad (1)$$

The ratio H_b/H_c must obviously be correlated to the structural properties; there is no doubt that the particular precipitated crystalline phase or phases must have an influence at least through their magnetocrystalline anisotropy, saturation magnetization and

Author's personal copy

M. Rivas et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 3351–3356

3353

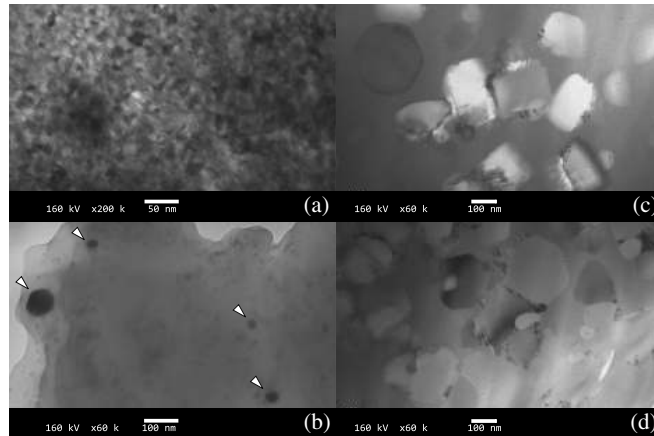


Fig. 2. TEM micrographs of samples (a) A1, (b) B2, (c) C1, and (d) C2. Arrows indicate isolated individual nanocrystals.

exchange constant. But as important, or even more so, must be the morphology of the crystals. This is, at most, what can be inferred from the comparison of series A and B. Samples A2 and B1 are examples of the two types. Their hysteresis loops obtained with $H_m = 2$ kA/m after premagnetizing with $H_p = 200$ kA/m are shown in Fig. 5 together with their X-ray diffractograms. According to the XRD the majority crystalline phase is hcp Co in both cases and the crystallized volume fraction is also similar. The obvious difference in the magnetic behavior must be related to the different morphology shown in Fig. 2.

With the aim of improving the proportion H_b/H_c we further reduced the annealing temperature and increased the duration. For sample B3, which was submitted to successive treatments at 475 °C, the resulting coercive and bias fields have been plotted in Fig. 6 as a function of annealing time. This graph shows how the ratio H_b/H_c increases with increasing annealing time up to unity. This value is not surpassed even for durations over 7 h.

Annealings at higher temperatures were performed to make the crystalline phase more evident and easy to detect with our experimental

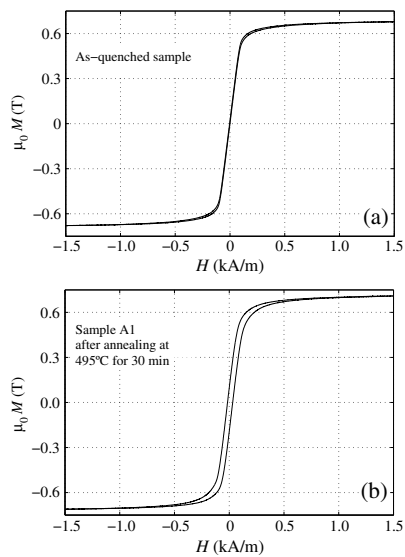


Fig. 3. Longitudinal hysteresis loop of a sample A1 (a) before and (b) after annealing.

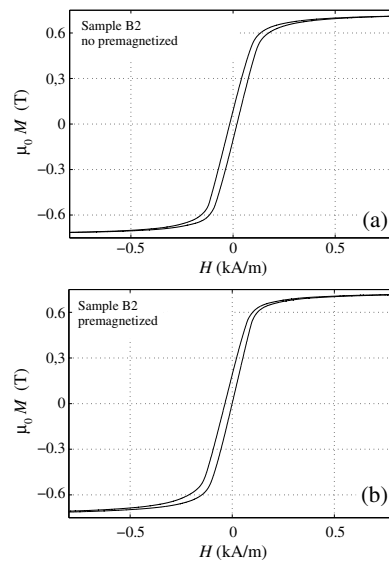


Fig. 4. Hysteresis loop of sample B2 (a) before and (b) after premagnetizing with 200 kA/m.

Author's personal copy

3354

M. Rivas et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 3351–3356

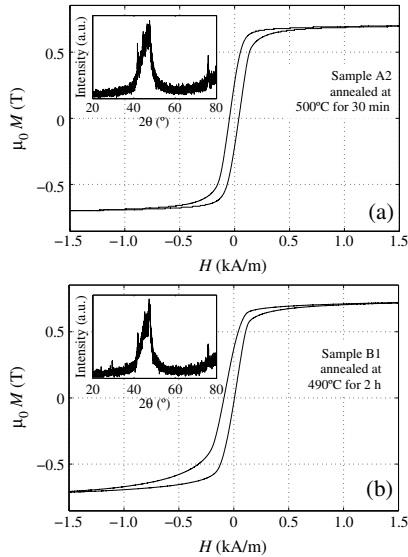


Fig. 5. Comparison of the hysteresis loops obtained in samples (a) 2 and (b) B1 premagnetized with 8 kA/m. Insets: the corresponding XRD patterns of the two samples.

instruments, in order to get more information about it. These samples constitute the third group in the classification that we mentioned at the beginning of this section. When the temperature is increased slightly over 500 °C constricted hysteresis loops are obtained, like that of sample C1 shown in Fig. 7. These HL reveal the coexistence of two ferromagnetic phases. The amorphous phase is no longer predominant, but now the magnetization of the crystalline phase is directly detectable in the loop. These results are coherent with the observed crystallization that was seen by TEM (see Fig. 2(c) and (d)).

3.3. Switching Field Distributions

The presence of the crystalline phase is more apparent in the Switching Field Distribution (SFD) curves shown in Fig. 8, obtained as

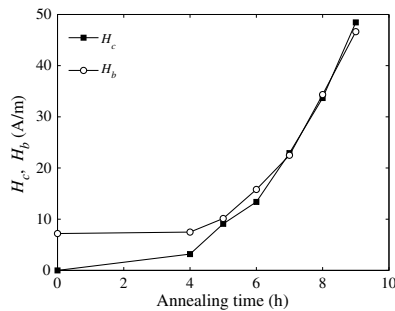


Fig. 6. Coercive and bias field of sample B3 treated at 475 °C as a function of the annealing time.

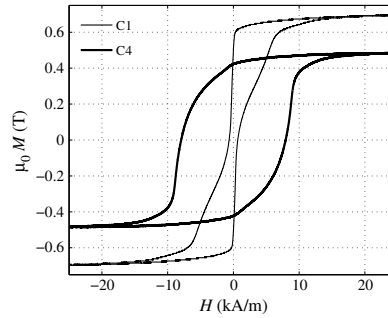


Fig. 7. Hysteresis loops of samples C1 and C4.

the derivative dM/dH at each point of the magnetization curve (the plots correspond in all the cases to increasing applied field). For annealing temperatures $T_{ann} \leq 500$ °C, the curve has a single narrow peak centered at $H \sim 100$ A/m, indicating that the greatest part of the sample is magnetically soft; for annealing over 500 °C the height of this peak decreases while a second peak arises at higher applied fields, indicating a second much harder magnetic phase which must undoubtedly be the crystalline one. It should be pointed out that the SFDs here shown are not intrinsic distributions but represent the switching of the magnetic material submitted to the hard–soft and hard–hard magnetic interactions. For this reason, increasing the crystallization, and consequently hardening the material, shifts the two peaks to higher applied fields.

Raising the annealing temperature, like in sample C4, makes the peak of the soft phase disappear, corresponding to a vanishing of most of the amorphous phase, and the loop shape becomes pot-bellied (see Fig. 7).

4. Discussion

From the described experimental evidences it is clear that the observed biasing effect is attributable to the magnetic interactions among the precipitated crystallites and the residual amorphous matrix. This is evidenced by those samples in which both phases, soft and hard, are present in significant proportions: one can expect that applying a premagnetizing field over the second critical field H_{c2}

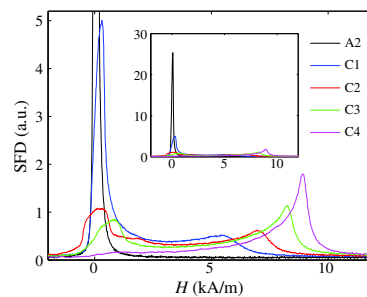


Fig. 8. Detail of the switching field distributions of several samples of $Co_{90}Si_{12}B_{12}Fe_4Mo_2Ni_1$. Inset: view of the complete SFDs.

will direct the magnetization of most of the crystals parallel to it and this orientation will be kept to a great extent when the premagnetizing field is suppressed. When tracing then the HL with a field amplitude between the two critical fields, H_{cr1} and H_{cr2} , the magnetization of the nanoclusters will remain almost unchanged and will pin the magnetization of their environment, via the exchange and dipolar interactions, consequently biasing the HL.

For example, as deduced from Fig. 8, premagnetizing sample C3 with $H_p = 8$ kA/m and measuring the HL with a maximum field of $H_m = 2$ kA/m should produce this effect, which is actually proved experimentally as shown in Fig. 9. For samples with very low concentration of crystallites, like those of series B, the peak of the hard phase cannot be appreciated in the SFD but the shift is still a consequence of the pinning of the matrix by the unperturbed crystals. Their HL (Fig. 4) seem saturated because most of the amorphous phase, which constitutes at least 99% of the material, reaches saturation, but they are in fact minor loops.

Why the samples of series A present conventional hysteresis can be explained according to the different morphology of their crystallization. According to Herzer's model [2], in the dense-packed nanocrystallized areas, the effective magnetic anisotropy is considerably reduced with respect to the magnetocrystalline anisotropy because the grain size is smaller than the exchange correlation length. As the crystalline phase is composed mainly of hcp Co grains of sizes ca. 10–15 nm interspaced about 15–30 nm, we may consider $K_1 = 5 \times 10^3$ J m⁻³ for the magnetocrystalline anisotropy constant and $A_1 = 10^{-11}$ J m⁻¹ for the exchange constant of the crystallites, and $A_2 = 10^{-10}$ J m⁻¹ for the amorphous phase [15] which allows the calculation of the effective anisotropy constant [3] for the nanocrystalline aggregates, giving $K_{eff} < 8 \times 10^3$ J m⁻³. Taking into account a saturation magnetization of $\mu_0 M_s = 1.8$ T leads to switching field values $H_k = 2K_{eff}/(\mu_0 M_s) < 9$ kA/m. This means that the crystalline structures appearing in series A are only semihard phases and can follow the sweep of the applied field which is used to trace the HL of the amorphous part.

In contrast to this, the morphology of the crystallization of series B is subtly different, even when the precipitated crystalline phase and global degree of crystallization is comparable. The lower annealing temperatures and longer durations favor nucleation, not only with respect to cluster growth, producing large amorphous regions coexisting with crystalline agglomerations, but also with areas where individual nanocrystals are completely surrounded by the amorphous residual matrix. These isolated nanocrystals will be

magnetically much harder than the rest of the material, their switching field distribution being mainly determined by their size distribution and centered at $H_{cr2} \gg H_{cr1}$. It must be said that, in this kind of samples there are still extensive areas with no crystallization and areas with dense crystallization, as in Fig. 2(a). The latter induce a hardening of the material, which reduces the ratio H_b/H_c with respect to the values obtained in $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$ and $\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{Fe}_5$ in which the individual nanocrystals or nanoclusters, embedded in amorphous material, are the predominant form of crystallization.

5. Conclusions

Premagnetizing nanocrystallized samples of $\text{Co}_{66}\text{Si}_{12}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Ni}_1$ may produce a significant and permanent shift of the HL. The sine qua non is the existence of individual nanocrystals, completely surrounded by amorphous matrix. In this case, a clear separation of the critical switching fields H_{cr1} and H_{cr2} of the soft and hard phases produces the shift of the HL measured with a maximum field $H_{cr1} < H_m < H_{cr2}$ after premagnetizing with $H_p > H_{cr2}$. The biasing is then originated by the magnetization of those hard crystallites which cannot follow the sweeping field and pins the surrounding amorphous material by dipolar and exchange interactions.

The harder the crystals are, the better to improve the ratio H_b/H_c , so increasing the number of crystallization nuclei, while preventing the growth of large clusters, is the challenge.

Once the characteristics of the anomalous hysteresis and their relationship with the structural properties are established, the modeling of the magnetic interactions among the different phases should be the object of further work to completely understand the effect.

Acknowledgments

This work was supported by the Government of the Principality of Asturias under Grant No. IB09-128, the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) under Grant MAT2008-06784, and the Spanish Agency for International Development Cooperation (AECID) under Grant No. A/025405/09. P.A. Mariño and B.I. Jiménez thank the University of Oviedo for supporting their stays in Spain. The authors are grateful to the SCTs of the University of Oviedo for DSC, TEM and XRD measurements.

References

- [1] G. Herzer, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets, IEEE Trans. Magn. 25 (5) (1989) 3327–3329.
- [2] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic materials, J. Magn. Magn. Mat. 157 (1996) 133–136.
- [3] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik, C. Prados, Analysis of the dependence of spin–spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials, Phys. Rev. B 51 (6) (1995) 3581–3586.
- [4] D.-X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, Hysteresis loop shift in annealed Fe/CrSiB amorphous wires, J. Magn. Magn. Mater. 212 (2000) 373–380.
- [5] Y.F. Li, D.-X. Chen, M. Vázquez, A. Hernando, Effects of magnetostatic interaction on the magnetization processes in $\text{Fe}_{72}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ nanocrystalline wires, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 508–511.
- [6] M. Rivas, J.A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, J.G. Céspedes, Influence of the dipolar interactions in the magnetization reversal asymmetry of hard–soft magnetic ribbons, J. Appl. Phys. 97 (2005) 023903.
- [7] W. Meiklejohn, C. Bean, New magnetic anisotropy, Phys. Rev. 102 (1956) 1413.
- [8] M. Vázquez, G. Badini-Confolonieri, L. Kraus, K.R. Pirota, J. Torrejón, Magnetostatic bias in soft/hard bi-phase layered materials based on amorphous ribbons and microwires, J. Non Cryst. Sol. 353 (2007) 763–767.
- [9] J. Torrejón, L. Kraus, K.R. Pirota, G. Badini, M. Vázquez, Magnetostatic coupling in soft/hard biphasic magnetic systems based on amorphous alloys, J. Appl. Phys. 101 (2007) 09N105.
- [10] J.M. González, M.I. Montero, V. Raposo, A. Hernando, On the relationship between the hysteresis loop shift and the dipolar interactions in hard–soft nanocomposite samples, J. Magn. Magn. Mater. 221 (2000) 187–195.
- [11] J.C. Martínez-García, M. Rivas, L. Elbaile, R. Díaz-Crespo, J.A. García, S. Volchikov, Asymmetrical magnetoimpedance effect in partially devitrified $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ ribbons, Sensors Lett. 7 (2009) 507–511.

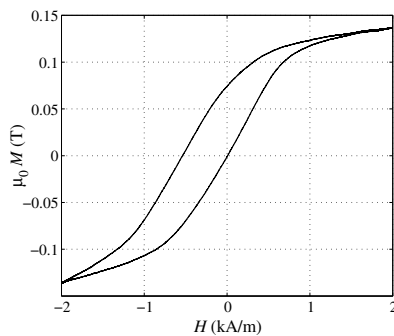


Fig. 9. Minor loop obtained for sample C3 measured with a maximum field of 2 kA/m after premagnetizing with 8 kA/m.

Author's personal copy

3356

M. Rivas et al. / *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3351–3356

- [12] J.C. Martínez-García, M. Rivas, D. Lago, J.A. García, First order reversal curves analysis in hard-soft nanocrystalline materials with asymmetrical magnetization reversal, Presented in 10th International Workshop on Non Crystalline Solids, Barcelona, April 2010.
- [13] J.C. Martínez-García, J.A. García, M. Rivas, Asymmetric magnetization reversal of partially devitrified $\text{Co}_{66}\text{Si}_{13}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$, *J. Non-Cryst. Sol.* 354 (2008) 5123–5125.
- [14] M. Rivas, J.C. Martínez-García, P.A. Mariño, J.A. García, Switching field distribution analysis in hard-soft magnetic polycrystalline Co-based systems, Presented in 10th International Workshop on Non Crystalline Solids, Barcelona, April 2010.
- [15] P. García-Tello, N. Murillo, J. González, E. Amaro, R. Valenzuela, J.M. González, The effective anisotropy of nanocrystallized Co-based alloys, *J. Magn. Magn. Mat.* 203 (1999) 211.

Author's personal copy

Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 310–315



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Temperature dependence of biased hysteresis loops in hard-soft nanocrystalline Co-based ribbons

M. Rivas*, J.A. García, M.A. Cerdeira, J.C. Martínez-García

Departamento de Física, Campus de Viesques, Universidad de Oviedo, 33204 Gijón, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 June 2011
Received in revised form 23 September 2011
Available online 17 October 2011

Keywords:
Nanocrystalline ribbons;
Biased magnetic hysteresis;
Temperature dependence

ABSTRACT

The low field hysteresis loops of hard-soft magnetic materials can be biased as a consequence of the magnetic coupling of both phases. In hard-soft nanocrystalline materials, magnetostatic and exchange interactions between the hard crystalline phase and the much softer embedding amorphous matrix coexist and the relevance of their effect on the hysteresis is difficult to distinguish. In this work, the thermal evolution of the biased magnetic hysteresis loops of hardsoft devitrified $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ ribbons has been studied between room and Curie temperature. The nature of the coupling between the two magnetic phases is discussed in terms of the influence of the temperature on the magnetic properties of the soft phase, mainly on its saturation magnetization and exchange constant, and on the switching field distribution of the hard phase. The results allow to conclude that the effect of the exchange interaction predominates over the magnetostatic one.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Multiphase magnetic systems have been reported which present biased hysteresis loops (HL) caused by the coupling of magnetically different adjacent phases [1,2,3]. The detailed features of such hysteresis depend on the morphology as much as on the intrinsic properties of the involved phases [4]. In the case of nanocrystalline materials the formation of individual nanograins, completely surrounded by the amorphous matrix is a sine qua non [5]. The pinning of the soft amorphous phase by the harder crystalline one, via the exchange and magnetostatic interactions, is responsible for the shift and widening of the HL. The elucidation of the relative importance of both ways of coupling is still an open question because theoretically both produce similar consequences on the hysteretical features, as reported elsewhere [5]. In this situation, the analysis of the temperature dependence of the hysteresis can throw light because the thermal evolution of both effects is expected to be radically different. This has been the motivation for the work presented in this paper which deals with the variation of the biased HL of nanocrystalline ribbons between room and Curie temperatures.

For this study, the chosen amorphous precursor has been $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ because for this composition HL shifts as large as five times the coercive field were obtained [6], besides other interesting implications of the hard–soft coupling as auto-biased magnetoinpedance curves [7]. We will show that the consequences of heating

above room temperature (RT) are consistent with the preponderance of the effect of the exchange interaction versus the magnetostatic one.

2. Experimental procedure

In a previous work it was already reported that annealing $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ amorphous ribbons at temperatures slightly below the crystallization temperature, $T_{cr} = 558^\circ\text{C}$ (see the differential scanning calorimetry diagrams in [8]), give rise to samples with biased magnetic HL [6]. For the present work samples of this amorphous precursor, 40 mm long, 5 mm wide, and 25 μm thick, were annealed in Argon atmosphere in a preheated furnace at temperatures ranging from 500 $^\circ\text{C}$ and 530 $^\circ\text{C}$ and for times between 10 min and 360 min. To check the multiphase character of the samples Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffraction (XRD) investigations were performed. For each sample, the grain size distribution and the crystallized volume fraction were determined from the visible area of four TEM micrographs taken with magnifications of 100 \times and 120 \times . The micrographs were taken with a Jeol-2000 microscope using an acceleration voltage of 160 kV after thinning by dual ion milling. Two ion beams were incident on both sides of the samples, so the results presented in this paper are characteristic of regions far away from the surfaces.

The HL were obtained from RT up to Curie temperature with an inductive loop tracer in which the coercive field can be determined with a precision of 4 A/m. Heating was achieved by the incident light of two halogen lamps symmetrically placed at both sides of the sensing coil in which the sample was located. The temperature was continuously measured with a T-thermocouple in contact with the sample. The measurements were performed proceeding systematically with the following sequence: 30 min after submitting the sample to

* Corresponding author. Tel.: +34 985 182389; fax: +34 985 182390.
E-mail addresses: rivas@uniovi.es (M. Rivas), joseag@uniovi.es (J.A. García), ance@uniovi.es (M.A. Cerdeira), jcmg@uniovi.es (J.C. Martínez-García).

a longitudinal premagnetizing field of $H_p = 200$ kA/m the HL were traced at increasing temperatures from RT to the practical disappearance of the loop in the vicinity of the Curie point (this wait was found necessary to get a loop shape stable with time [9]).

3. Experimental results

Fig. 1 describes the effect of annealing and premagnetizing a sample of $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ upon its hysteresis measured at RT: the longitudinal loop of the as-quenched ribbon (see Fig. 1(a)) is typical of a very soft amorphous material with a coercive field of $H_c = 2.4$ A/m while the annealed sample presents a much greater hysteresis with a remarkable distortion and horizontal shift (Fig. 1(b)); finally (Fig. 1(c)), the shift of the loop can be considerably enhanced by premagnetization [6].

The biasing effect is usually quantified by the values H_1 and H_2 of the applied magnetic field at which the left and the right branches of the loop cut the abscissa axis $M = 0$ or, alternatively, by the coercive and shift fields defined as [10]

$$H_c = \frac{-H_1 + H_2}{2}, \quad (1)$$

$$H_{\text{shift}} = \frac{H_1 + H_2}{2}. \quad (2)$$

The correlation between these characteristics and the annealing conditions is shown in Fig. 3, which reveals that the annealing time is a critical parameter specially at the highest annealing temperatures. Both the coercive and the shift fields increase (in absolute value) in a similar way with annealing time and temperature, evidencing a common origin related to the crystallization degree.

The X-ray and electron diffraction patterns of the annealed samples reveal their partial crystallization. Unfortunately, as can be appreciated in Fig. 2, the crystallized proportion is so exiguous that a rigorous determination of the crystallographic phases is not possible. Nevertheless, both the reflections observed in the electron pattern and the peaks standing out from the halo of the amorphous phase in the XRD pattern, point to Co_3B and hcp Co as the most plausible candidates. These findings agree well with previous studies on samples of the same composition with similar thermal treatments [8,6,11].

Surface crystallization and its influence on the magnetic hysteresis was analyzed in a previous work [12]. One of the conclusions derived from that study is that there is a preferential superficial crystallization which widens the HL. But for the occurrence of the biasing effect, the low density crystallization produced in the bulk is essential. For this reason, the average grain sizes and the crystalline volume fractions given in Table 1 for the series annealed at 530 °C, have been measured

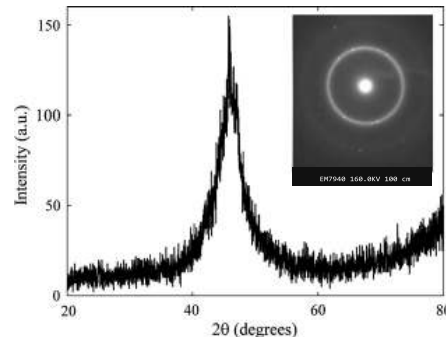


Fig. 2. X-ray diffractogram of sample S4 in which some peaks corresponding to the crystalline phases can be hardly appreciated over the halo of the amorphous phase. Inset: Electron diffraction pattern presenting the diffuse rings characteristic of the amorphous phase on which some discrete spots of the crystalline phases appear.

far away from the surfaces. Fig. 4, corresponding to sample S2, perfectly exemplifies the morphology of this series. To estimate the uncertainty of such results, a gaussian fit of the grain size distribution has been performed in each case. According to the conventional techniques of image processing the relative error in the volume fraction is estimated as three times that corresponding to the average size. It must be remarked that the differences of the grain sizes in Table 1 are not significant taking into account the width of the size distributions (see Fig. 4(a)). The duration of the annealing affects mainly the crystallized volume fraction, which in turn influences the bias of the HL.

In order to evaluate the thermal evolution of the hysteresis of the nanocrystallized samples, the loops have been measured from room to Curie temperatures. Fig. 5 shows the results for sample S2 obtained with an applied field amplitude of $H_m = 6.1$ kA/m after premagnetizing with a constant field of 200 kA/m. The HL obtained at RT shows a horizontal displacement ($H_{\text{shift}} = 408$ A/m), a relatively large coercivity ($H_c = 167$ A/m) and a distorted shape which is broader below than in the upper part. As the temperature is increased to 110 °C the shape of the loop becomes much less distorted and H_{shift} decreases to 157 A/m whilst the coercive field increases to 240 A/m. Further heating does not change the trend of H_{shift} but, on the contrary, H_c reaches a maximum at 110 °C and then decreases. The loop obtained at 207 °C, as can be seen in Fig. 5(c), shows a reduction of the coercive field as well as the shift.

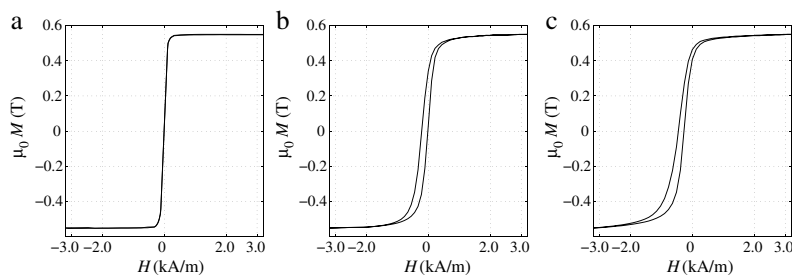


Fig. 1. Hysteresis loops of a ribbon of $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ (a) as-quenched, (b) after annealing at 530 °C for 12 min (sample S2) and (c) after premagnetizing sample S2 with a constant longitudinal field of 200 kA/m at RT.

Author's personal copy

312

M. Rivas et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 310–315

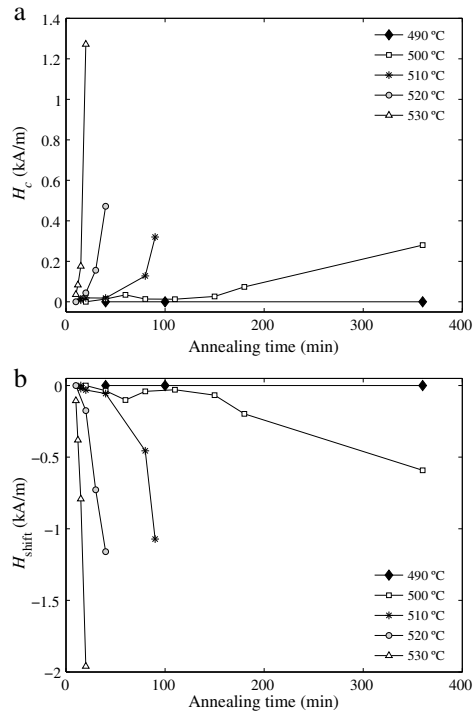


Fig. 3. Coercive and shift fields measured at RT for the nanocrystalline samples as a function of the annealing treatment duration. All the values of H_c and H_{shift} are affected by an instrumental error of 4 A/m.

After having heated the samples up to Curie temperature, HL measurements have been done in the cooling process back to RT. It is noteworthy that, as can be observed in Fig. 6, while the influence of the temperature upon H_c is reversible (the curves for ascending and descending temperatures do not differ appreciably), H_{shift} increases when heating, remaining approximately constant when cooling from Curie to ambient temperature.

4. Discussion

Based on the fact evidenced by the structural analysis that the magnetic system here analyzed consists of a very low concentration of nanometric crystallites embedded in a magnetically soft amorphous matrix, the measured magnetization can be considered to arise mainly from the amorphous phase. Actually up to our experimental sensibility, no variation of the saturation magnetization value has been observed

Table 1
Annealing conditions and estimated structural properties of the samples annealed at 530 °C.

Sample	Annealing time	Grain size	Volume fraction
S1	10 min	40(6) nm	$0.20(9) \times 10^{-3}$
S2	12 min	50(4) nm	$0.8(2) \times 10^{-3}$
S3	15 min	45(4) nm	$1.6(5) \times 10^{-3}$
S4	20 min	46(5) nm	$2.5(9) \times 10^{-3}$

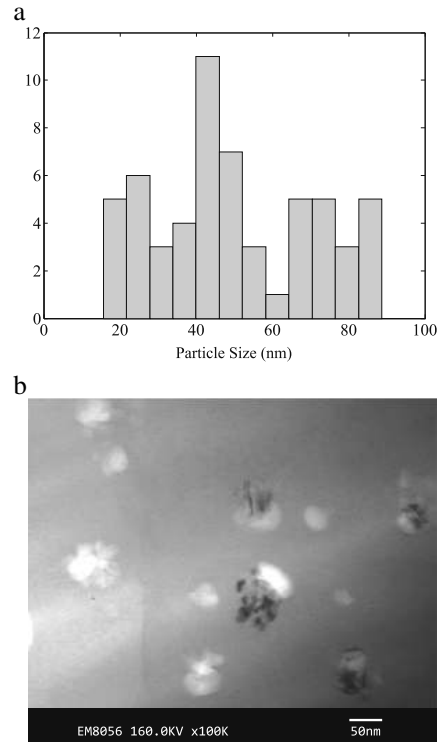


Fig. 4. (a) Grain size distribution and (b) TEM micrograph obtained in sample S2, annealed at 530 °C for 12 min.

after annealing. Therefore, the peculiarities of the magnetization reversal that have been described in the preceding section must be interpreted in terms of the influence of the crystallites on the residual matrix through dipolar and exchange interactions.

A previous study of this composition [8] indicated that the precipitated crystals have an average anisotropy constant of $K \sim 5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, so the annealed samples are hard–soft systems, combining magnetically hard crystals with a much softer amorphous phase. As the nanocrystals are magnetically so hard, they are barely affected by the relatively weak magnetic field that is applied to trace the loop of the much softer matrix. Notwithstanding, an intense premagnetizing field produces an orientation of their magnetic moments which is kept for many of them when this field is suppressed. The effect of the so oriented magnetic moments upon the embedding material is that of biasing its hysteresis curve through exchange and dipolar interactions.

If the magnetic moments of the crystallites are aligned in the longitudinal direction of a long sample, the magnetostatic field that they create has an average longitudinal component that tends to orientate the magnetization of the matrix in this direction. When the loop of the sample is traced using a relatively weak field amplitude, the magnetizations of the crystals remain unchanged and their dipolar field produces a biasing effect. For positive premagnetizing fields, the traced loop will be shifted to negative fields [4], as experimentally observed (see Fig. 1). Moreover, the exchange interaction between the magnetic moments of the crystallites and those of the amorphous material at

Author's personal copy

M. Rivas et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 310–315

313

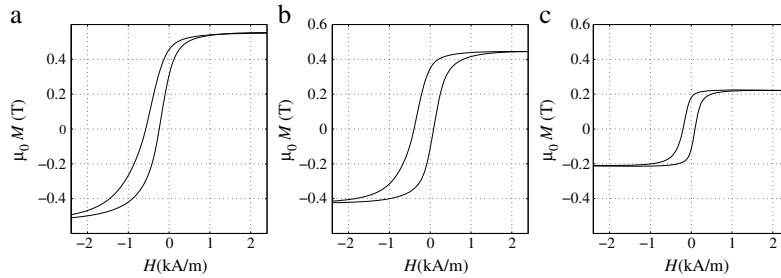


Fig. 5. Shifted hysteresis loops of sample S2 (annealed at 530 °C for 12 min) measured with a field amplitude of 6.1 kA/m at (a) 28 °C, (b) 110 °C, and (c) 207 °C.

their boundaries pushes the latter to align with the former, favoring as well as biasing effect in the same direction.

According to the wide size distribution of the crystalline particles, a wide switching field distribution is expected. In consequence, when the HL of the sample is traced, the magnetization of the softer crystallites can be reversed by the driving field. The effect of each particle is equivalent to a magnetic field in the direction of its magnetization. Subsequently, premagnetization makes all the oriented particles create a

positive effective field which shifts the descending branch of the HL to the left. The effect is that of a unidirectional anisotropy which produces the biasing and inclination of this curve. However, when the ascending branch of the loop is traced, those particles whose magnetization has been inverted produce the opposite effect, reducing the effective unidirectional anisotropy, and so causing the widening and distortion of the resulting loop. This is just what the experiments prove as can be seen in Fig. 7 in which two hysteresis loops measured for sample S1 at RT using two values of H_m are shown: raising the amplitude of the driving field augment the number of particles whose magnetic moment is switched, which displaces the ascending branch of the loop to the right, producing an increase of H_c and a reduction of the shift [5].

The influence of the temperature T on the hysteresis of the hard-soft magnetic system can be better analyzed considering its influence on the magnetostatic and exchange interactions separately. The magnetostatic field of each particle is directly proportional to the magnetic pole density on its boundary and so to the difference between the magnetizations of the particle and the surrounding matrix: $M_1 - M_2$. Since the Curie point of the amorphous phase is much lower than that of the crystallites (220 °C for $Co_{66}Fe_4Mo_2Si_{16}B_{12}$, ca. 500 °C for cobalt borides, and 1120 °C for cobalt), M_2 will decrease with temperature more rapidly than M_1 . This will be especially significant when approaching 220 °C and should result in an enhancement of the dipolar field and subsequently of the biasing and widening of the HL (both, the absolute value of H_1 and H_2 should increase). This is just the opposite of the observed behavior, as can be appreciated in Fig. 8.

Moreover, the exchange constant is known to decrease with temperature [13] approximately as M_s^2 . This means that the correlation

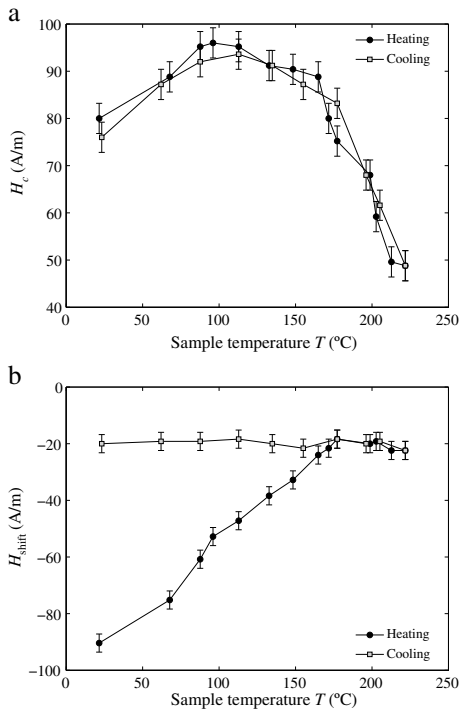


Fig. 6. Evolution with temperature of (a) H_c and (b) H_{shift} for sample S1 measured first increasing and then decreasing the temperature. The measurements were made with $H_m = 6.1$ kA/m after premagnetizing with 200 kA/m.

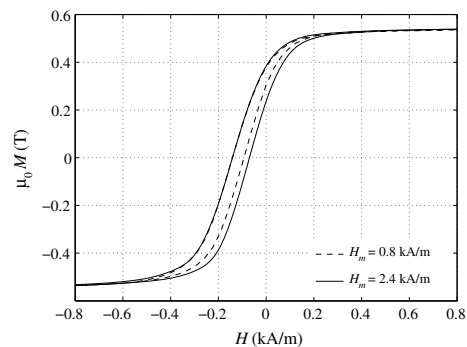


Fig. 7. Hysteresis loops of sample S1 obtained with two different amplitudes of the driving field.

Author's personal copy

314

M. Rivas et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 310–315

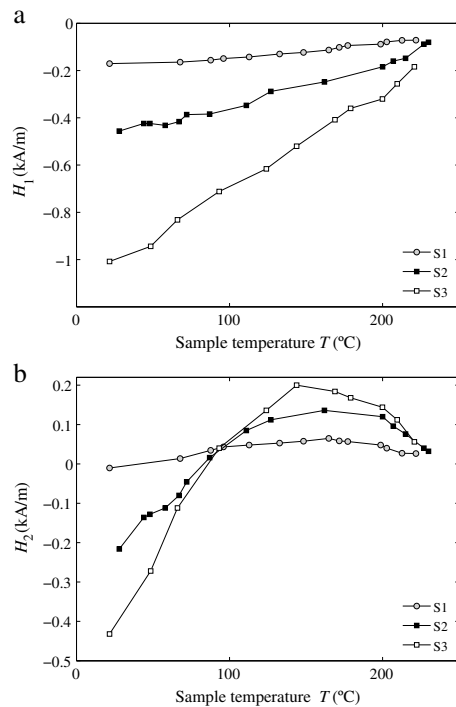


Fig. 8. Evolution with temperature of (a) H_1 and (b) H_2 for samples S1, S2 and S3. The measurements were made with $H_m = 6.1$ kA/m after premagnetizing with 200 kA/m. The values of H_1 and H_2 are affected by an instrumental error of 4 A/m.

length of the soft matrix will diminish as the temperature approaches its Curie point thus reducing both the bias and the width of the HL. This description is in good agreement with the experimental results (see Fig. 8), which evidences that the exchange interaction predominates over the magnetostatic one.

After having analyzed the influence of the temperature on the interaction between the two phases, it is necessary to consider its effect on the crystalline phase itself. Thermal activation is expected to contribute significantly to the reversal of the magnetization of the crystalline grains (this hypothesis is supported by the magnetic aftereffect previously observed at RT in these samples [9]). When the temperature rises, an increasing amount of particles will have their magnetization switched by the driving field. This accounts for the initial increase of H_2 , and correspondingly of H_c , observed in Figs. 6 and 8.

This gradual softening might lead to a superparamagnetic transition of the smallest particles [14,15]. As the temperature increases, an increasing number of superparamagnetic particles would reduce both $|H_1|$ and H_2 in the same proportion, implying the reduction of H_c and leaving H_{shift} unaltered. Although the data in Fig. 6 point in this direction, the results are not conclusive and further research should be done in future works to elucidate the existence of the superparamagnetic transition.

The maxima observed in Figs. 6(a) and 8(a) can be then explained as the transition from temperatures at which the predominating effect is the magnetic softening of the crystals to higher temperatures at which the reduction of the exchange effect dominates the behavior.

The above discussion is consistent with the experimental evidences of the cooling process. As can be seen in Fig. 6, the influence of the temperature on H_c is reversible because reducing temperature will reduce the number of particles that are superparamagnetic and those whose magnetization is reversed by the applied field and at the same time will increase the exchange effect. But cooling leaves H_{shift} constant because the magnetization of those particles that could be switched at higher temperatures will remain in a disordered state when the temperature is reduced; consequently these particles will no longer contribute to the displacement of the loop unless the sample is again submitted to an intense field that pushes this magnetization in a certain orientation.

5. Conclusions

The analysis of the thermal evolution of the biased hysteresis loops of Co-based nanocrystalline ribbons allows us to conclude that the origin of the observed bias is the pinning of the soft phase by the hard one, mainly through the exchange interaction. The effect of the magnetostatic field that the crystallites create in the surrounding soft matrix is very weak or largely surpassed by the exchange effect.

The gradual magnetic softening of the crystalline grains, due to thermal activation, accounts for the initial increase of H_c , while the reduction of the exchange effect and the probable superparamagnetic transition account for the ulterior reduction of H_c and for the evolution of H_{shift} .

From the point of view of technical application of these materials, further investigations would be interesting to obtain similar systems with higher anisotropies of the crystallites (mainly by controlling their sizes and avoiding agglomeration) which would hinder the switch of their magnetization at any temperature and the pass to the superparamagnetic state, both things leading to an improvement of the ratio H_{shift}/H_c and the thermal stability of the hysteresis loops.

Acknowledgments

This work was supported by the Government of the Principality of Asturias under Grant No. IB09-128 and the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) under Grant MAT2008-06784. The authors are grateful to the SCTs of the University of Oviedo for TEM and XRD measurements.

References

- [1] A. Hernando, D.X. Chen, M. Pardavi-Horvath, J.M. González, Stray field fluctuations in soft-hard nanostructured materials: its influence on the shift of minor hysteresis loops, *Phys. Rev. B* 51 (6) (1995) 3581–3586.
- [2] M. Vázquez, G. Badini-Confaloni, L. Kraus, K.R. Pirota, J. Torrejón, Magnetostatic bias in soft/hard bi-phase layered materials based on amorphous ribbons and microwires, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 763–767.
- [3] J. Torrejón, L. Kraus, K.R. Pirota, G. Badini, M. Vázquez, Magnetostatic coupling in soft/hard biphasic magnetic systems based on amorphous alloys, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09N105.
- [4] D.-X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, Hysteresis loop shift in annealed FeCrSiB amorphous wires, *J. Magn. Magn. Mater.* 212 (2000) 373–380.
- [5] M. Rivas, J.C. Martínez-García, P.A. Mariño, B.I. Jiménez, J.A. García, Hard-soft magnetic ribbons with biased hysteresis curves, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (2011) 3351–3356.
- [6] M. Rivas, J.A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, J.G. Céspedes, Influence of the dipolar interactions in the magnetization reversal asymmetry of hard-soft magnetic ribbons, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 023903.
- [7] J.C. Martínez-García, M. Rivas, L. Elbaile, R. Díaz-Crespo, J.A. García, S. Volchok, Asymmetrical magnetoimpedance effect in partially devitrified $Co_{66}Fe_4Si_{16}B_{12}Mo_2$ ribbons, *Sens. Lett.* 7 (2009) 507–511.
- [8] J.A. García, M. Rivas, M. Tejedor, A. Svalov, A.R. Pierna, F.F. Marzo, Nanocrystallization and magnetic anisotropy in $Co_{66}Si_{16}B_{12}Fe_4Mo_2$, *J. Magn. Magn. Mater.* 290–291 (2005) 1499–1501.
- [9] M. Rivas, J.A. García, M.A. Cerdeira, V. Fal-Miyar, M. Tejedor, Time dependence of hysteresis loop displacement in hard-soft magnetic systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) e684–e686.
- [10] K. Yamauchi, Y. Yoshizawa, Displaced hysteresis loops of cobalt-based amorphous alloys, *Mater. Sci. Eng. A133* (1991) 180–183.

Author's personal copy

M. Rivas et al. / Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 310–315

315

- [11] G. Bordin, G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, Nanocrystallization of ferromagnetic Co-rich amorphous alloys and magnetic softening, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 2163–2169.
- [12] M. Rivas, J.A. García, J. Riba, R.D. Crespo, L. Elbaile, Surface crystallization and magnetic properties in $\text{Co}_{96}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) e538–e540.
- [13] H. Kronmüller, M. Fähnle, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press, 2003.
- [14] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, *Nature* 423 (2003) 850–853.
- [15] J.M. Vargas, J. Gómez, R.D. Zysler, A. Butera, Thermal stabilization of magnetic nanoparticles embedded in a ferromagnetic matrix, *Nanotechnology* 18 (11) (2007) 115714.



Copyright © 2009 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

SENSOR LETTERS

Vol. 7, 507–511, 2009

Asymmetrical Magnetoimpedance Effect in Partially Devitrified $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ Ribbons

J. C. Martínez-García¹, M. Rivas^{1,*}, L. Elbaile¹, R. Díaz-Crespo¹,
J. A. García¹, and S. Volchkov²

¹Departamento de Física, Universidad de Oviedo, Campus de Viesques, 33203 Gijón, Spain

²Ural State University, Lenin Ave. 51, Yekaterinburg, 620083, Russia

(Received: 26 September 2008. Accepted: 30 January 2009)

Partial devitrification of $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ amorphous ribbons leads to a magnetically hard-soft system that presents an anomalous magnetoimpedance (MI) effect as is reported in this work. The MI versus longitudinal dc magnetic field curves are asymmetrical, appearing horizontally shifted. The experiments prove that this shift can be tuned submitting the sample once to the adequate magnetic field. The evolution of the MI curves is here analyzed as a function of the amplitude and frequency of the excitation current, the previous constant magnetic field intensity and the maximum value of the magnetic field applied to trace them. The results suggest an interpretation of the phenomenon as the consequence of the modification of the internal magnetic field by the dipolar field created by the hard phase of the system, the crystallites, in the soft one, the residual amorphous matrix.

Keywords: Magnetoimpedance, Nanocrystalline, Bias Field, Magnetic Hysteresis.

1. INTRODUCTION

Magnetoimpedance (MI) effect has been extensively studied during the last decade in magnetic wires and ribbons. This effect presents a huge sensitivity to small magnetic fields^{1–3} which makes it very interesting to be used in magnetic sensors. Lately, lot of research has been focused in asymmetrical giant magnetoimpedance effect suitable for the so-called autobias linear giant magnetoimpedance sensors. Different methods have been used to achieve this asymmetric effect^{4–7} but these methods imply an undesirable increase of the sensor input power for production of the external bias magnetic field. More recently, some research work is being directed to the obtaining of materials whose MI effect is intrinsically asymmetrical.^{8,9}

In this work we present magnetoimpedance measurements on partially crystallized $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ ribbons. Recent work¹⁰ has proved that for low crystalline concentration, the magnetically hard crystallites are weakly coupled or even uncoupled and their most significant effect is the creation of a dipolar magnetic field in the soft amorphous matrix. If the magnetization of the crystallites is properly oriented, the consequence is an internal

bias field that horizontally shifts the hysteresis loop of the samples. The goal of this work is to check the consequences of this bias field on the MI curves.

2. SAMPLES AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

A commercial ribbon, originally 25 μm thick and 20 mm wide, of the amorphous $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ was chosen for this work because in it the desired devitrification was obtained in a previous work.¹⁰ This devitrification consists of magnetically hard crystallites of high saturation magnetization and a very soft amorphous residual matrix, almost non-magnetostrictive. To achieve this, the samples were annealed in argon atmosphere in a quartz-tube preheated furnace, the temperature being continuously monitored by a thermocouple at values slightly below the crystallization temperature. Previous work evidenced that, due to superficial defects, conventional thermal treatments lead to a preferential crystallization on the surface of the samples.¹¹ In order to avoid excessive superficial crystallization, having in mind that the MI response is going to be affected mainly by the characteristics of the surfaces, the samples were mechanically polished before annealing, removing

*Corresponding author; E-mail: rivas@uniovi.es

5 μm on each face, and cut to pieces of 45×1 mm (for practical experimental limitations).

The MI measurements, both in decreasing and increasing dc longitudinal applied magnetic field (here on referred as *down* and *up* curves respectively) were carried out with different maximum dc applied fields, $H_m = 2.4, 4.8, 7.2, 9.6$ and 12.0 kA/m. The MI ratio has been calculated as

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \frac{Z(H) - Z(H_m)}{Z(H_m)} \times 100 \quad (1)$$

$Z(H)$ being the modulus of the impedance for an applied field H .

In order to orientate the magnetization of the crystallites in the longitudinal direction, the samples were premagnetized submitting them for 10 s to a constant magnetic field ranging from 12 to 200 kA/m. The curves presented in this paper were taken in all cases 60 min after having realized any premagnetization because the effect seems to decrease slightly during the first 20 min (this time effect was observed in the anomalous hysteretic behaviour of similar samples¹² and related to magnetic viscosity in the nanocrystallites).

To analyze the analogies of the MI behaviour with the quasi-static longitudinal hysteresis loops, these were measured in the bulk by means of a computer controlled inductive hysteresimeter and on the surfaces by magneto-optical transverse Kerr effect (MOKE) magnetometry.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In order to choose the optimal conditions for the MI experiments of this work, the evolution of the MI curves with the excitation current amplitude I_0 and its frequency f was analyzed in the samples before and after the thermal treatments. No variation of MI could be appreciated with I_0 in the range 10–50 mA but the change with frequency is remarkable. Measurements were done for $f = 1$ –25 MHz. Below 2 MHz the MI curves presented only one sharp peak, in the as-quenched state as well as in the annealed, while for $f \geq 2$ MHz a double peak appears (this evolution can be seen in Figure 1 in which the MI curves for several frequencies have been traced for sample A, after it was annealed at 510 °C for 20 min; for clarity, only the curves traced with increasing dc magnetic field are shown).

The anomalies of the MI effect that are the object of this work are specially remarkable in the region of the MI curves between the two central maxima, so we have performed most of the measurements at high frequencies. In particular, most of the results shown here have been measured at $f = 12$ MHz because from this frequency the maximum value attained by the MI is only slightly affected by the annealing (this can be appreciated in the inset of Figure 1 in which the dependence of the maximum MI ratio has been plotted as a function of the frequency for sample A before and after annealing).

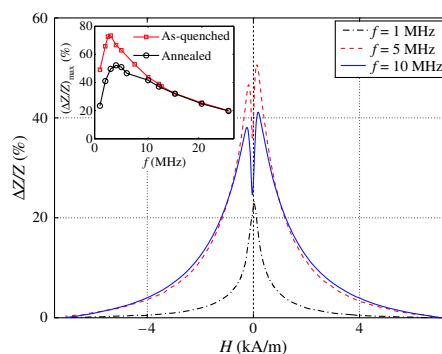


Fig. 1. MI dependence on longitudinal dc magnetic field H for three frequencies of the ac current, $f = 1$ MHz, $f = 5$ MHz and $f = 10$ MHz, for sample A, annealed at 510 °C for 20 min. Inset: frequency evolution of the maximum MI for sample A before and after annealing.

The changes induced by the nanocrystallization are evidenced in Figure 2. Here the MI curves of an as-quenched sample (sample AQ) are shown together with those of two samples of the same composition and dimensions that have been annealed at 510 °C for 25 min (sample B) and 30 min (sample C). The most remarkable consequence of the annealing, apart from an enhancement of the hysteresis, is the asymmetrical distortion of the curves. The MI

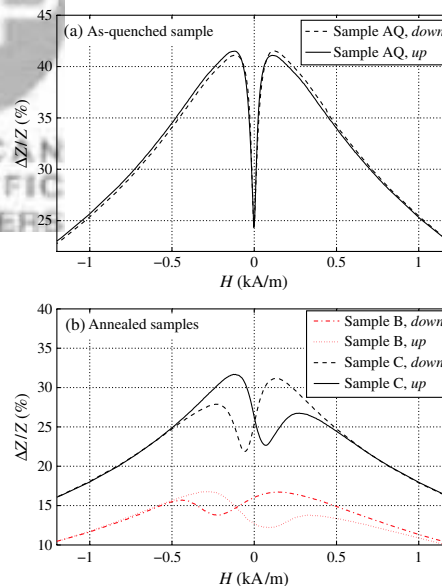


Fig. 2. Effect of the annealing on the central region of the MI curves: (a) Sample AQ (as-quenched) presents odd-symmetrical MI curves; (b) Samples B and C (annealed at 510 °C for 30 min and 25 min respectively) have asymmetrically distorted MI curves. The curves were obtained with $I_0 = 20$ mA, $f = 12$ MHz, and $H_m = 12$ kA/m.

response of the as-quenched sample is odd-symmetrical, in the sense that $\Delta Z/Z(H)$ in the *down* curve equals $-\Delta Z/Z(-H)$ in the *up* one. But this symmetry is broken by the appearance of the nanocrystals. Moreover, if the samples are submitted, previously to any measurement, to a relatively intense magnetic field H_p in the longitudinal direction, the asymmetry is increased and the curves appear horizontally shifted to the left for positive premagnetizing fields (if the premagnetizing field H_p is reversed, its effect is opposite). This effect can be seen in Figure 3 in which the MI curves of sample A (annealed at 510 °C for 20 min), (a) before and (b) after having submitted the sample to a premagnetizing field of 60 kA/m, are shown. For the non-premagnetized sample the MI curves are almost odd-symmetrical but after premagnetizing they have changed drastically, appearing clearly distorted and displaced to the left. This displacement can be quantified using the shift field defined as

$$H_{\text{shift}} = \frac{H_1 + H_2}{2} \quad (2)$$

where H_1 and H_2 are the applied field values corresponding to the local minimum between the two maxima in the *down* and *up* curves respectively. Figure 4 shows how the displacement of the curves increases with increasing values of the premagnetizing field up to ca. 80 kA/m. Further

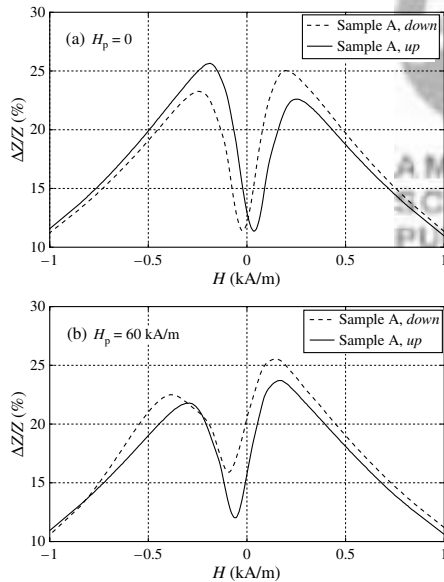


Fig. 3. Effect of the premagnetizing field on the central region of the MI curves of sample A after annealing: (a) almost odd-symmetrical shape with no premagnetization; (b) distorted and shifted to the left MI curves obtained after having submitted the sample to a longitudinal magnetic field of $H_p = 60$ kA/m. The curves were obtained with $I_0 = 20$ mA, $f = 12$ MHz, and $H_m = 2.4$ kA/m.

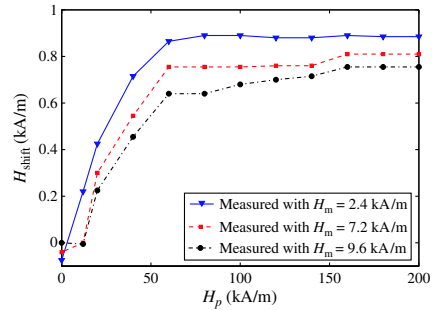


Fig. 4. Evolution of the MI curves shift field H_{shift} with the premagnetizing field H_p .

augmentation of H_p makes no difference neither in the shift of the curves nor in their distortion. The value of this critical field was the same for all the samples under study. This anomalous behaviour of the MI curves reminds the anomalous magnetic hysteresis reported for similar samples in a previous work,¹⁰ and which was there related to the dipolar magnetic field that the nanocrystallites create in the amorphous matrix. As the precipitated crystalline phases, which were identified as hcp Co and Co_3B , are magnetically hard and embedded in a very soft residual matrix, they act as little permanent magnets that modify the internal magnetic field in the sample. In order to check the existence of this phenomenon in the samples of the present work, the magnetic hysteresis loops have been traced. Figure 5 shows the $M-H$ curves for sample A measured with maximum field $H_m = 2$ kA/m. In this loop a clear distortion and displacement to the left can be appreciated, which reinforces the idea of the dipolar interaction being the origin of both, the anomalous $M-H$ and $Z-H$ curves.

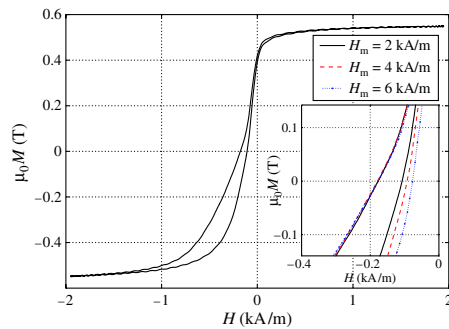


Fig. 5. Inductive hysteresis loop of sample A measured with an applied field amplitude of $H_m = 2$ kA/m after having submitted the sample to a longitudinal premagnetizing field of $H_p = 200$ kA/m. Inset: detail of the central part of the hysteresis loops measured with three different field amplitudes, $H_m = 2$ kA/m, $H_m = 4$ kA/m and $H_m = 6$ kA/m.

Author's personal copy

Journal of Alloys and Compounds 536S (2012) S312–S314



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jallcom

Biased giant magnetoimpedance and switching field distribution curves in $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ nanocrystalline ribbons

D. Lago-Cachón, J.C. Martínez-García, M. Rivas*, J.A. García

Departamento de Física, Campus de Viesques, Universidad de Oviedo, 33204 Gijón, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 July 2011

Received in revised form 9 November 2011

Accepted 11 November 2011

Available online 22 November 2011

Keywords:

Magnetoimpedance

Rapid solidification

Quenching

Microstructure

Magnetic measurements

ABSTRACT

Magnetoimpedance (MI) effect of soft amorphous materials has proved to be very useful for magnetic field sensing, the highest sensitivity attained when the material is submitted to a permanent magnetic field of a few Oersted, that is, when the MI versus field curve is biased. Materials presenting intrinsically biased MI curves are optimal for sensing applications because they do not require any extra externally applied magnetic field during operation. In this work, the challenge of producing a material which, in addition to good sensitivity, has auto-biased MI response has been attained by thermal and magnetic treatments of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ribbons.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The impedance of a soft magnetic material depends strongly on the external magnetic field acting on it [1], which is known as magnetoimpedance (MI) effect, and has proved to be very useful for magnetic field sensing due to its extremely high sensitivity. Its actual and potential application areas include aerospace and automotive uses, high density data storage, and biological detection [2].

Earlier studies [3] have shown that melt spun amorphous $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ alloy has a very good magnetoimpedance effect, although it presents a flat region in the near zero field region [4]. This is a common feature for most amorphous materials, whose MI curves present a local minimum close to $H=0$, which implies low sensitivity for very weak field measurements. This problem is usually overcome by applying a direct external magnetic field to take the ribbon to its best working regime. Nevertheless, the use of such an external field should be avoided to reduce the complexity and power consumption of a sensor. For this purpose, an intrinsically biased magnetoimpedance effect is very interesting. Previous work [5] in Co-based ribbons evidenced that a partially devitrification produces an horizontal shift of the magnetic Hysteresis Loops (HL) and MI curves, caused by the precipitation of a hard nanocrystalline phase embedded in the soft residual matrix. The asymmetry

of the MI increases when the samples are previously submitted to a premagnetizing field H_p in the longitudinal direction.

In this work the asymmetrical MI curves of partially devitrified $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ribbons are studied as a function of the annealing conditions, the premagnetizing field and the characteristics of the exciting current.

2. Experimental procedure

Amorphous ribbons of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, 2 mm wide and 20 μm thick, were obtained by melt-spinning, and their composition checked by an electron probe microanalyzer. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed, at a heating rate of 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$, to estimate the crystallization temperatures. The first crystallization peak is centred at $T_1 = 520^\circ\text{C}$ and superimposed to the second one, which appears at $T_2 = 555^\circ\text{C}$. Previous work indicated that annealing at temperatures slightly below T_1 produces samples with asymmetrical magnetization reversal [6]. According to this, an annealing temperature range of 455–520 $^\circ\text{C}$ was chosen. Samples 40 mm long were treated for 15 min in argon atmosphere inside a preheated quartz-tube furnace with automatic temperature control and a ripple of $\pm 1^\circ\text{C}$.

In some cases the samples have been submitted previously to the measurement to a direct longitudinal field H_p , here on referred to as premagnetizing field. This field has been held for 10 s, variations around this duration having proved to have no influence in the result.

The magnetoimpedance of the ribbons was measured using a current–voltage measurement technique. Current is calculated using the voltage measured across an accurately known 5 Ω resistor. The GMI ribbons were placed in the centre of a pair of Helmholtz coils to submit them to a longitudinal magnetic field. As MI depends strongly on the frequency of the exciting current, measurements were performed in the range $f = 0.1$ –25 MHz, to select the optimal conditions for the highest sensitivity, which was achieved at 5 MHz.

The structural analyses of the devitrified ribbons were carried out by X-ray diffraction (XRD) with a Siemens D-50 working with Bragg-Brentano configuration and using the $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 0.1541$ nm), and with a Jeol-2000 Transmission

* Corresponding author.

E-mail address: rivas@uniovi.es (M. Rivas).

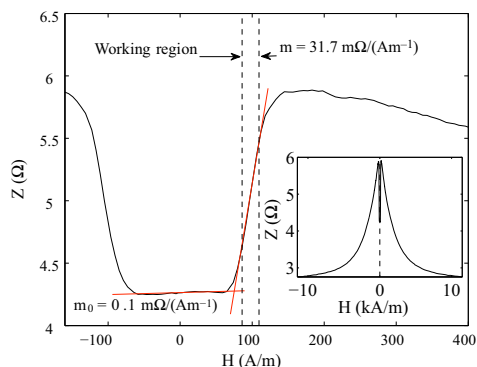


Fig. 1. Detail of the MI curve for the as-quenched sample. Inset: complete MI curve.

Electron Microscope (TEM) after thinning by ion milling. The crystalline volume fraction and grain size were then obtained from the visible area of 15–20 TEM micrographs from each sample.

The HL and switching field distributions (SFD) of the samples were obtained with a computer-controlled inductive hysteresimeter in quasistatic regime, with a frequency of the driving magnetic field of 0.5 Hz and 2×10^4 points per cycle.

3. Results and discussion

The as-quenched (AQ) samples present symmetrical double peaked magnetoimpedance curves (Fig. 1). This figure points out the most interesting features of the MI curve for sensing purposes. Those are the working region ΔH_{work} , defined as the range of fields corresponding to the central half of the impedance region comprised between the minimum and the maximum, the slope m of the curve at the middle point of ΔH_{work} , and the slope at zero field, m_0 . For the AQ sample, three different behaviours can be distinguished: (i) in the near-zero region, from -80 Am^{-1} to 80 Am^{-1} , the impedance barely varies, the slope being $m_0 = 0.1 \text{ m}\Omega/(\text{Am}^{-1})$; (ii) in the working region ΔH_{work} , the slope increases dramatically up to $m = 31.7 \text{ m}\Omega/(\text{Am}^{-1})$; and (iii) for $H > 170 \text{ Am}^{-1}$ the impedance drops, tending to a constant value at saturation. From a practical point of view, working in the first region is useless due to its low sensitivity, and getting to a working point with a convenient slope requires the continuous application of an external magnetic field.

The effect of annealing at 465°C does not produce *a priori* a positive effect, as can be seen in Fig. 2. The double peak feature is preserved, but the MI ratio and the maximum slope decrease considerably compared to those of the AQ state. The flat part of the near-zero region changes into a relative minimum or valley. Nevertheless, the relevant transformation is produced by the premagnetization of the annealed sample: the curve becomes asymmetric, one of the peaks growing at the cost of the other one, and reaching values as high as or even higher than the peaks of the AQ state. And, what is more important or so, the curve is horizontally shifted which implies that the best working point is located close to zero field. This has two remarkable advantages: on one hand, a nice sensitivity is achieved for very low fields and, on the other, it allows discerning the sign of the detected magnetic field.

The position of the optimal working region can be controlled by the annealing conditions of the sample and the ulterior premagnetization, as illustrated in Fig. 3, where the MI curves of a sample annealed at 475°C for 15 min have been plotted for different premagnetization fields. The shift of the curve increases gradually from

Table 1
Features of the MI curves for $f = 5 \text{ MHz}$, after premagnetization of $H_p = 200 \text{ kAm}^{-1}$.

Thermal treatment	ΔH_{work} (Am^{-1})	m ($\text{m}\Omega/(\text{Am}^{-1})$)	m_0 ($\text{m}\Omega/(\text{Am}^{-1})$)
AQ	30	31.7	0.1
455 °C	91	4.8	6.8
465 °C	75	17.2	6.2
475 °C	69	9.0	8.0
480 °C	105	5.6	5.8
500 °C	330	0.1	0.1
520 °C	8000	2×10^{-3}	-

$H_p = 0$ to $H_p = 160 \text{ kAm}^{-1}$, value above which it remains approximately constant.

Table 1 shows the influence of the annealing temperature upon the working region ΔH_{work} , the slope m of the curve at its centre, and the slope m_0 at zero field. The last two are directly related to the sensitivity of the MI effect for magnetic field measurement. It is remarkable that annealing around 475°C enhances the sensitivity at null field in almost two orders of magnitude and, at the same time, enlarges the working region.

The evolution of the MI response with the annealing temperature must be necessarily related to the crystallization degree. In the most interesting samples (with annealing temperatures of

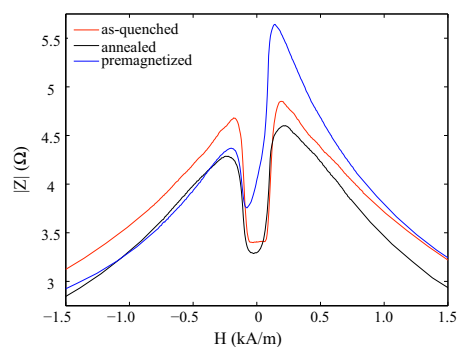


Fig. 2. MI curves of a $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ sample in the as-quenched state, after annealing at 465°C , and after premagnetizing with $H_p = 200 \text{ kAm}^{-1}$.

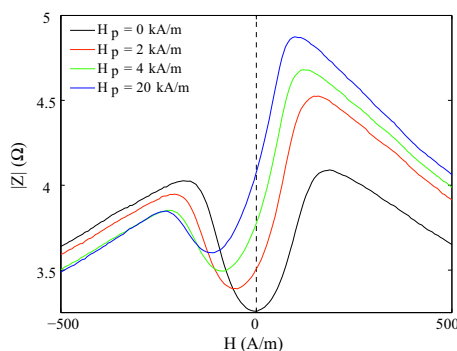


Fig. 3. Effect of the premagnetizing field on the MI biasing for a sample annealed at 465°C .

Author's personal copy

S314

D. Lago-Cachón et al. / Journal of Alloys and Compounds 536S (2012) S312–S314

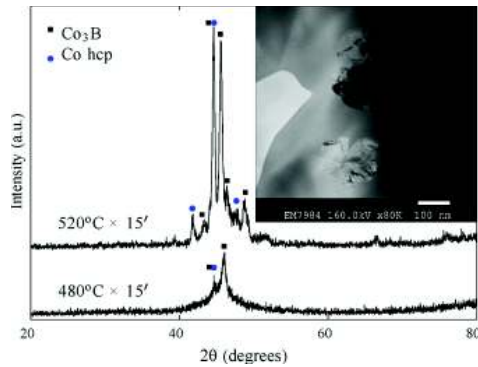


Fig. 4. XRD patterns of the samples annealed at 480 °C and 520 °C. Inset: TEM micrograph of the latter.

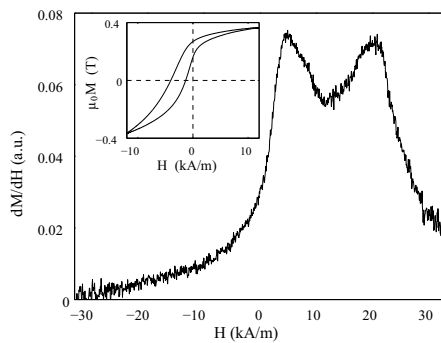


Fig. 5. SFD of the sample annealed at 520 °C. Inset: HL measured with a driver field amplitude of 12 kA/m⁻¹ after premagnetizing with $H_p = 200$ kA/m⁻¹.

465–475 °C) the crystallized fraction is so small that the crystalline grains are hardly appreciated in the TEM micrographs, and the diffraction peaks in the XRD pattern are barely distinguished from the hump of the amorphous phase. For $T = 480$ °C only three peaks arise over the amorphous hump while for the highest annealing temperature, $T = 520$ °C, the characteristic peaks of several crystalline phases are clearly appreciated (see Fig. 4). A Le Bail fitting of the XRD pattern allowed in the latter the identification of the main peaks of orthorhombic Co_3B and hcp Co. These crystalline phases present very close reflection peaks which in the XRD appear superimposed. This fact makes difficult a proper Rietveld analysis to get the size and volume fraction of the crystals which, nevertheless, could be estimated from TEM images as that of the inset of Fig. 4, corresponding to $T = 520$ °C. In such way, a volume fraction of 1% crystallites with sizes ca. 150 nm was estimated. We may conclude at this point that our samples present very low volume fractions of crystallites, mainly Co_3B , embedded in a residual amorphous matrix.

In order to relate the shift of the MI curves to the certain magnetic interactions among the different magnetic phases, the quasistatic HL and SFD have been analyzed. Fig. 5 shows the SFD curve of the sample annealed at 520 °C; in it, two peaks can be observed belonging to two different magnetic phases, the magnetically hard crystallites and the much softer amorphous matrix. In accordance to this, one may deduce that a premagnetizing field of $H_p = 200$ kA/m⁻¹ will align the magnetization of both magnetic phases parallel to it. When suppressing H_p and tracing the HL with a driving field amplitude value between the two critical fields of the SFD, the resulting loop will be actually a minor loop corresponding to the reversal only of the magnetization of the softer phase. The hard phase magnetization will remain approximately in its remanent state, in the premagnetization direction, and will pin the soft phase via the magnetostatic and exchange interactions [7]. The global effect will be a displacement of the HL, as can be seen in the inset of Fig. 5. The same effect applies to the MI curves and explains their gradual shift with increasing H_p .

As expected, the increase of the crystallization degree hardens the sample, so making worse the MI behaviour. This is why a compromise is needed between the shift, the working region length, and the sensitivity of the MI curves, which is achieved at 465–475 °C.

4. Conclusions

Annealing $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ at temperatures slightly below its first crystallization point leads to samples with asymmetrical MI effect caused by the formation of a very small proportion of magnetically hard nanocrystals. Premagnetization of the ribbon orientates the magnetization of such crystals which create an effective magnetic field in the surrounding amorphous matrix that biases the HL and the MI curve. Such effect leads to a huge enhancement of both the sensitivity for very weak fields and the working region length. In consequence, it can be concluded that thermal treatments of $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ribbons around 475 °C succeeded in producing a sensitive auto-biased magnetoimpedance effect for weak magnetic field measurements.

Acknowledgments

This work was supported by the Government of the Principality of Asturias under Grant No. IB-09-128, the Spanish Agency for International Development Cooperation (AECID) under Grant No. A/025405/09, and the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) under Grant MAT2008-06784. The authors are grateful to the SCTs of University of Oviedo for DSC, XRD and TEM. D. Lago-Cachón thanks the Council of Gijón for a grant.

References

- [1] L.V. Panina, K. Mohri, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1189–1191.
- [2] M.H. Phan, H.X. Peng, Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 323–420.
- [3] G.V. Kurlyanskaya, V. Fal-Miyar, Biosens. Bioelectron. 22 (2007) 2341–2345.
- [4] E.C. Silva, L.A.P. Gusmão, C.R.H. Barbosa, E.C. Monteiro, F.L.A. Machado, Meas. Sci. Technol. 22 (2011) 035204.
- [5] J.C. Martínez-García, M. Rivas, L. Elbaile, R. Díaz-Crespo, J.A. García, S. Volchkov, Sens. Lett. 7 (2009) 507–511.
- [6] J.C. Martínez-García, M. Rivas, D. Lago, J.A. García, Presented in 10th International Workshop on Non Crystalline Solids, April 2010, Barcelona, 2010.
- [7] M. Rivas, J.C. Martínez-García, P.A. Mariño, B.I. Jiménez, J.A. García, J. Non-Cryst. Solids 357 (2011) 3351–3356.

CAPÍTULO 3

El modelo macromagnético ISFD-MFI

Con el fin de respaldar las conclusiones deducidas de los resultados experimentales, hemos construido modelos computacionales basados en ellas. Dedicaremos este capítulo al primero de ellos, un modelo macromagnético que requiere, como elementos básicos, una distribución intrínseca de campos de inversión — *Intrinsic Swtiching Field Distribution* (ISFD)— y una interacción de campo medio — *Mean Field Interaction* (MFI)—. Este modelo, que denominamos ISFD-MFI, es una modificación del modelo de Preisach. Por ello, comenzaremos este capítulo realizando una revisión crítica de dicho modelo, para justificar la modificación propuesta.

• • • • •

3.1 Una revisión crítica del modelo de Preisach

El modelo escalar de Preisach de un material magnético [58] consiste en un conjunto de unidades magnéticas o *histerones* independientes. Cada uno de estos histerones se considera biestable, es decir, con un ciclo de histéresis rectangular como el de la Fig. 3.1 en el que las únicas orientaciones posibles del momento magnético son las dos paralelas a la dirección del campo magnético H al que está sometido. Cuando el campo magnético crece y alcanza el valor $H = \alpha$, el momento magnético del histerón se orienta en el sentido positivo; cuando el campo decrece hasta $H = \beta$, el momento magnético cambia abruptamente su orientación. El hecho de que el ciclo elemental no esté centrado y, en consecuencia, no sea simétrico respecto al eje $H = 0$, es un modo de incluir en el modelo la influencia de los histerones vecinos que crean en la posición del histerón un campo denominado usualmente *campo de interacción* h_i . El resultado es un ciclo desplazado horizontalmente en la cantidad h_i , y de anchura $2h_c - h_c$ denota al campo coercitivo del histerón—. A la vista de la Fig. 3.1 resulta obvio que los campos de inversión están relacionados con los campos coercitivo y de interacción mediante las relaciones

$$h_c = \frac{1}{2}(\alpha - \beta)$$

$$h_i = \frac{1}{2}(\alpha + \beta)$$

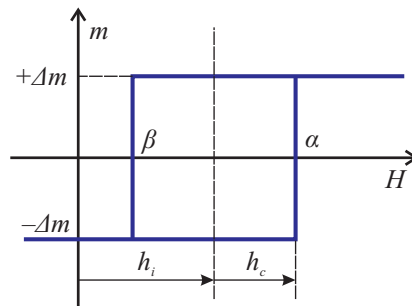


Figura 3.1: Ciclo de histéresis de un histerón genérico.

En el modelo de Preisach, a cada par de valores (α, β) —o, correspondientemente, a cada par (h_c, h_i) — se le asigna el número de histerones n que comparten estos campos de inversión. De este modo se construye un histograma bidimensional $n(\alpha, \beta)$ —o $n(h_c, h_i)$ — que, en el límite al continuo de unidades de momento magnético infinitesimal se convierte en una función continua $p(\alpha, \beta)$ — $p(h_c, h_i)$ — denominada *función*

de densidad de Preisach, que se considera una *característica intrínseca del material*. Desde el punto de vista matemático, $p(\alpha, \beta)$ es una función de distribución que asocia a cada par de valores (α, β) la densidad de imanación correspondiente a estos campos de inversión. En términos más físicos, la cantidad infinitesimal $p(\alpha, \beta) d\alpha d\beta$ representa la fracción de la imanación correspondiente a los histerones del material que tienen sus campos de inversión en el intervalo $[\alpha, \alpha + d\alpha]$ cuando el campo magnético crece, y en el intervalo $[\beta, \beta + d\alpha]$ cuando decrece. En una representación gráfica, la función de distribución de Preisach, $p(\alpha, \beta)$, es una superficie tal que el volumen por debajo de ella es igual a la unidad, es decir

$$\int_{-H_{\text{sat}}}^{+H_{\text{sat}}} \left(\int_{-H_{\text{sat}}}^{\alpha} p(\alpha, \beta) d\beta \right) d\alpha = 1$$

siendo H_{sat} el campo magnético de saturación. Esta normalización de la función de densidad de Preisach equivale a medir la imanación del material en unidades de M/M_{sat} , siendo M_{sat} su imanación a saturación.

Así, de acuerdo con su definición, la función de densidad de Preisach correspondiente a un material dado, permite construir su ciclo de histéresis por integración del volumen por debajo de la superficie que define: en efecto, partiendo de un estado de desimanación —con los dipolos magnéticos orientados al azar y, por tanto, con imanación nula— podemos obtener la curva de primera imanación, puesto que, para un campo aplicado H , la imanación relativa a la de saturación, $m = M/M_{\text{sat}}$, del material vendrá dada por la expresión [59, 60]

$$m(H) = \int_0^H \left(\int_{-H_{\text{sat}}}^{\alpha} p(\alpha, \beta) d\beta \right) d\alpha \quad (3.1)$$

De modo análogo, partiendo del estado de saturación positiva, puede calcularse la rama descendente del ciclo mayor a partir de la expresión

$$m(H) = 1 - 2 \int_{H_{\text{sat}}}^H \left(\int_{H_{\text{sat}}}^{\beta} p(\alpha, \beta) d\alpha \right) d\beta \quad (3.2)$$

y la rama ascendente, partiendo de saturación negativa, a partir de la expresión

$$m(H) = -1 + 2 \int_{-H_{\text{sat}}}^H \left(\int_{-H_{\text{sat}}}^{\alpha} p(\alpha, \beta) d\beta \right) d\alpha \quad (3.3)$$

En la Figura 3.2 se ilustra esta construcción del ciclo de histéresis: en los diagramas de Preisach —a la izquierda de los ciclos— se representan en color verde las regiones del material con sus momentos magnéticos orientados en sentido positivo; en naranja,

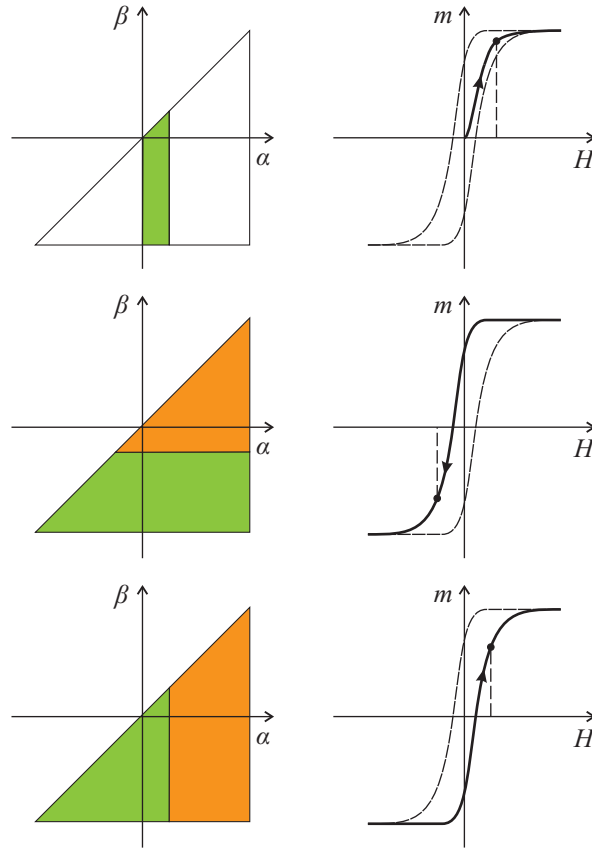


Figura 3.2: Obtención del ciclo de histéresis a partir del diagrama de Preisach: las regiones coloreadas en verde representan el volumen del material con imanación orientada positivamente; las coloreadas en naranja, el de orientación negativa; en blanco, el volumen con momentos magnéticos orientados al azar.

las orientadas en sentido negativo; en blanco las orientadas al azar y, por tanto, con momento magnético promedio nulo.

En los medios de registro magnético de buena calidad, las partículas que constituyen el material son prácticamente idénticas y, como consecuencia, la dispersión de campos de inversión relativa a su valor promedio es pequeña. Por ello, Della Torre et al. [61] propusieron aproximar la distribución de campos de inversión SFD por una distribución gaussiana. Posteriormente, este mismo autor realizó un análisis estadístico [62] de la interacción entre partículas monodominio —según el modelo de Stoner-Wohlfarth— demostrando que la distribución de campos de interacción —*Interaction Field Distribution* (IFD)— es también de tipo gaussiano. Así, para este tipo de medios,

suele utilizarse como función de Preisach normalizada el producto de ambas gaussianas

$$p(h_c, h_i) = \text{sfd}(h_c) \text{ifd}(h_i) = \frac{1}{2\pi\sigma_c\sigma_i} \exp\left[-\frac{(h_c - \bar{h}_c)^2}{2\sigma_c^2}\right] \exp\left[-\frac{h_i^2}{2\sigma_i^2}\right] \quad (3.4)$$

donde \bar{h}_c es el campo de inversión promedio y σ_c y σ_i las desviaciones estándar de las distribuciones de campos de inversión y de campos de interacción, respectivamente.

El mismo autor realizó también un estudio de ciclos de remanencia en materiales magnéticos blandos [63] poniendo de manifiesto que en éstos no puede suponerse que las partículas son casi idénticas; como consecuencia de la mayor anchura de la distribución de tamaños, la desviación estándar σ_c de la distribución de campos de inversión no es pequeña comparada con el campo de inversión promedio \bar{h}_c y no resulta admisible la hipótesis de una SFD gaussiana. Algunos autores [64] han propuesto una SFD de tipo log-normal

$$\text{sfd}(h_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_c h_c} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_c^2} \left[\ln\left(\frac{h_c}{\bar{h}_c}\right)\right]^2\right) \quad (3.5)$$

que, además de presentar la virtud de tender a una gaussiana cuando $\sigma_c \rightarrow 0$, está en concordancia con la hipótesis comúnmente aceptada de una distribución log-normal de tamaños de grano en materiales magnéticos granulados.

El principal inconveniente del modelo escalar clásico de Preisach estriba en considerar que los campos de interacción h_i son inamovibles: el ciclo elemental de cada histerón posee un desplazamiento h_i constante. Por el contrario, la intuición nos induce a pensar que el campo de interacción h_i que afecta a un histerón particular, puesto que es consecuencia del campo magnético creado por los restantes histerones del material, debe depender del estado de imanación concreto de éstos. Para superar esta limitación se propuso el llamado *modelo de Preisach dinámico* —o, en inglés, *moving Preisach model* (MPM)—, cuya aportación esencial al modelo clásico consiste en que el campo de interacción h_i asociado a un determinado histerón es una función del valor promedio de la imanación M del material —o de la imanación relativa a saturación—, con una dependencia de la forma

$$h_i = kM = kM_s m \quad (3.6)$$

en correspondencia con el llamado *modelo de campo medio local*. En este contexto el parámetro k recibe el nombre de *parámetro dinámico* y su valor depende del material considerado. El trabajo mencionado anteriormente de Della Torre [62], en el que se realizaba un análisis estadístico de la interacción entre partículas monodominio, demostró que el valor esperado del campo de interacción es proporcional a la imanación neta, justificando la hipótesis (3.6). Matemáticamente, esta condición se incorpora en la función de densidad de Preisach sin más que realizar la sustitución

3.2 El modelo físico ISDF-MFI

$h_i \rightarrow h_i - kM = h_i - kM_s m$ en la gaussiana correspondiente a la distribución de campos de interacción, IFD, es decir

$$\text{ifd}(h_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_i} \exp\left(-\frac{(h_i - kM)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (3.7)$$

Así, la función (3.4) se transforma, en el modelo dinámico para materiales magnéticamente duros en

$$p(h_c, h_i) = \frac{1}{2\pi\sigma_c\sigma_i} \exp\left[-\frac{(h_c - \bar{h}_c)^2}{2\sigma_c^2}\right] \exp\left[-\frac{(h_i - kM)^2}{2\sigma_i^2}\right] \quad (3.8)$$

y para materiales blandos en

$$p(h_c, h_i) = \frac{1}{2\pi\sigma_c\sigma_i h_c} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_c^2} \left[\ln\left(\frac{h_c}{\bar{h}_c}\right)\right]^2\right) \exp\left(-\frac{(h_i - kM)^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad (3.9)$$

Otro de los problemas contrastados del modelo clásico de Preisach consiste en que dicho modelo da lugar, en todos los casos, a una susceptibilidad inicial nula [60], lo que no concuerda en modo alguno con el comportamiento real. Ha habido distintos modos de intentar resolver el problema, que tiene su origen en el carácter biestable de los histerones del modelo de Preisach. La solución más sencilla consiste en superponer una imanación «reversible» —véase [65]—. A pesar de todas estas modificaciones, el modelo de Preisach sigue presentando una deficiencia difícil de superar: para un mismo material pueden determinarse experimentalmente distintas funciones de Preisach [66].

• • • • •

3.2 El modelo físico ISDF-MFI

La idea original de Preisach era sin duda brillante: caracterizar matemáticamente las propiedades intrínsecas de un material magnético. Sin embargo, una vez constatado que la distribución de campos de interacción no es inamovible y, por tanto, no es una propiedad intrínseca del material, mantener el formalismo de Preisach implica una innecesaria complejidad matemática. En efecto, en cualquier sistema físico constituido por un continuo de materia, la caracterización de las propiedades intrínsecas al mismo se realiza mediante una función de distribución —por ejemplo, la masa de un objeto extenso se caracteriza mediante una función de distribución de masa o función densidad que distribuye la masa por el volumen, y algo similar ocurre con la carga distribuida por un objeto eléctricamente cargado—. Desde este punto de vista, distribuir los campos de inversión entre los distintos dipolos magnéticos de un material magnético es una caracterización en la línea correcta. Sin embargo, si admitimos que el

campo medio de interacción depende de la respuesta promedio del material al campo magnético externo al que está sometido —es decir, de su imanación promedio M — no parece razonable tratar de distribuir este campo medio de interacción entre los distintos dipolos magnéticos, puesto que, en la propia hipótesis de campo medio está implícita la suposición de que debe valer lo mismo para todos ellos.

En esta línea de argumentación, proponemos, como una alternativa más razonable que un modelo dinámico de Preisach y menos compleja desde el punto de vista matemático, la caracterización de un material magnético mediante una función densidad intrínseca de campos de inversión y una constante de interacción k , también intrínseca, que establezca la relación entre la imanación promedio del material y el autocampo medio de interacción que produce, de acuerdo con el modelo (3.6). De este modo, pasamos de una función densidad de Preisach «bidimensional» acoplada con el parámetro dinámico de interacción, a una distribución intrínseca de campos de inversión «unidimensional» desacoplada con la constante de interacción. Para resolver la «irreversibilidad» del modelo de Preisach, consideraremos una SFD intrínseca compuesta de una parte reversible y otra irreversible, como se explicará más adelante.

Veremos a continuación que esta propuesta de caracterización permite simular los ciclos de histéresis de una forma mucho menos complicada que el modelo de Preisach dinámico, desde un punto de vista matemático y con una interpretación física mucho más intuitiva.

Comenzaremos estableciendo las bases del modelo macromagnético ISFD-MFI, analizando sus elementos esenciales: la *distribución de campos de inversión intrínseca* y el *campo medio de interacción*, cuantificado por un valor de la constante de interacción k .

• • •

3.2.1 La distribución intrínseca de campos de inversión (ISFD)

Como se apuntaba al principio de esta sección, para dar cuenta tanto de los procesos de imanación reversibles como de los irreversibles, conviene agrupar de forma aditiva dos distribuciones parciales de campos de inversión:

1. La parte reversible de la ISFD da cuenta del comportamiento reversible de las unidades magnéticas cuyos ejes fáciles son perpendiculares a la dirección del campo trazador y, por tanto, tienden a orientar su imanación en la dirección perpendicular al campo a medida que éste va perdiendo intensidad, dejando de contribuir a la imanación total de la muestra —véase Fig. 3.3(b)—. Esta parte debe ser una distribución «simétrica» respecto al eje $H_{ef} = 0$ y su contribución a la imanación de la muestra podrá calcularse, para cada valor del campo efectivo

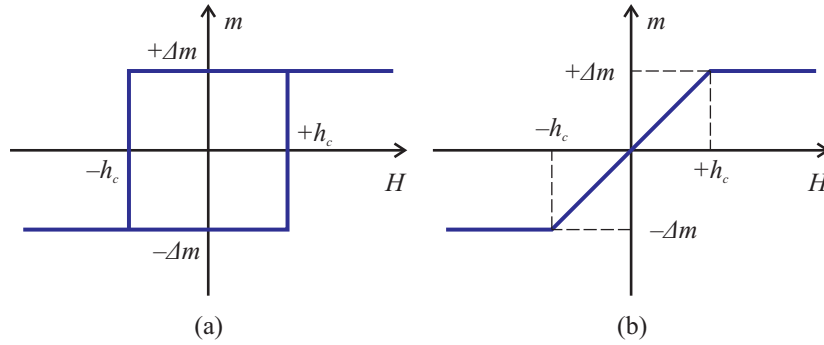


Figura 3.3: Ciclos de histéresis de (a) un histerón biestable (irreversible) y (b) un histerón completamente reversible.

H_{ef} como

$$m_{\text{rev}}(H_{\text{ef}}) = \begin{cases} 2 \int_0^{H_{\text{ef}}} \text{ISFD}_{\text{rev}}(H) dH & H_{\text{ef}} \geq 0 \\ -2 \int_0^{-H_{\text{ef}}} \text{ISFD}_{\text{rev}}(H) dH & H_{\text{ef}} \leq 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

de modo que, para campos efectivos positivos, m_{rev} será positivo y tomará valores entre 0 y 1, mientras que, para campos efectivos negativos, m_{rev} será negativa y tomará valores entre -1 y 0.

Es destacable el hecho de que el ciclo de histéresis que corresponde a una ISFD puramente reversible no presenta histéresis, quedando reducido a una curva de histéresis a la que se adaptaría cualquier proceso de imanación —todo tipo de curvas de imanación e inversión, tanto de ciclos mayores como menores—. Esto queda patente en la Fig. 3.4, en la que puede observarse esquemáticamente cómo se obtiene por integración la parte reversible del ciclo de histéresis en correspondencia con el estado magnético de la fracción de la imanación correspondiente. En color verde se representa la parte reversible imanada en el sentido positivo del campo aplicado; en naranja la parte imanada en sentido negativo; en blanco la parte perpendicularmente al campo que no contribuye a la imanación.

2. La parte irreversible de la ISDF da cuenta del comportamiento irreversible de los histerones biestables. Esta parte debe ser una distribución definida sólo para valores positivos del campo efectivo $H_{\text{ef}} \geq 0$, ya que, a la vista del ciclo del histerón básico irreversible —Fig. 3.3(a)— resulta evidente que es necesario un campo efectivo positivo $H_{\text{ef}} = h_c$ para que la imanación se oriente en dicho sentido. La irreversibilidad es la característica física que introduce la histéresis en el ciclo. Por esta razón, la contribución de la ISDF irreversible a la imanación de la muestra *depende de la historia magnética del material* y, consiguientemente,

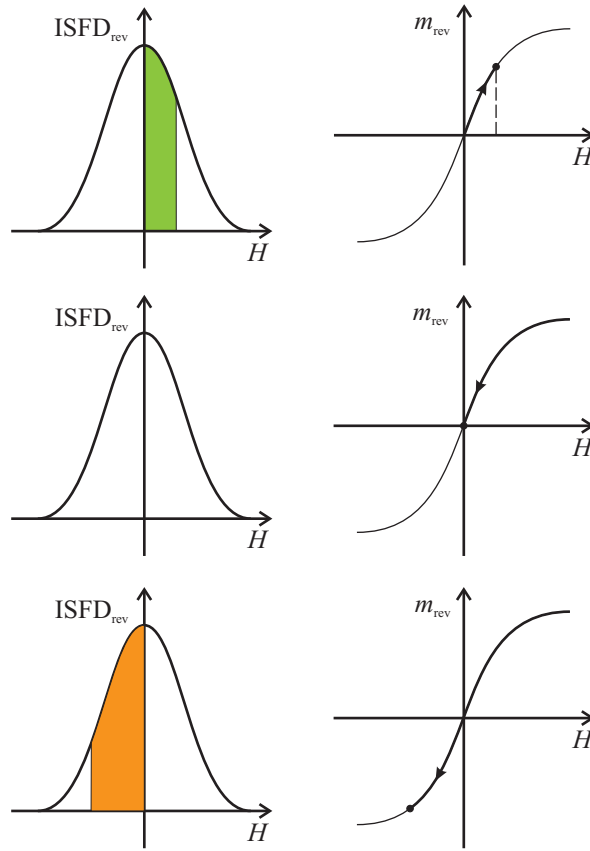


Figura 3.4: Obtención de la «curva intrínseca de imanación reversible» por integración de la $ISFD_{rev}$: las regiones coloreadas en verde representan la parte de la fracción reversible imanada en sentido positivo; las coloreadas en naranja la parte orientada negativamente; en blanco, la parte orientada perpendicularmente al campo aplicado.

el cálculo de la contribución m_{irr} a la imanación total del material para un valor dado H_{ef} del campo efectivo dependerá del estado previo de imanación:

- Al trazar la *curva de primera imanación* obtendremos la contribución m_{irr} por integración directa de la ISFD irreversible, del siguiente modo:

$$m_{irr}(H_{ef}) = \int_0^{H_{ef}} ISFD_{irr}(H) dH \quad (3.11)$$

- Si se traza una curva de desimanación partiendo del estado correspondiente al valor máximo de campo efectivo H_{ef}^{max} alcanzado en la historia del material

—lo que podríamos denominar *curva de primera inversión*—, tendremos

$$m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}) = \begin{cases} m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) & H_{\text{ef}} > 0 \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) - 2 \int_0^{-H_{\text{ef}}} \text{ISFD}_{\text{irr}}(H) dH & -H_{\text{ef}}^{\text{max}} < H_{\text{ef}} < 0 \\ - \int_0^{-H_{\text{ef}}} \text{ISFD}_{\text{irr}}(H) dH & H_{\text{ef}} \leq -H_{\text{ef}}^{\text{max}} \end{cases} \quad (3.12)$$

Hay que destacar que, hasta que el campo efectivo H_{ef} no alcanza un valor negativo ningún histerón irreversible puede cambiar la orientación de su momento magnético; para valores de H_{ef} comprendidos entre $-H_{\text{ef}}^{\text{max}}$ y 0, los histerones irreversibles que invierten su momento magnético contribuyen a m_{irr} doblemente en sentido negativo, puesto que dejan de contribuir a la orientación positiva a la vez que pasan a contribuir a la negativa; finalmente cuando el campo efectivo se hace menor que $-H_{\text{ef}}^{\text{max}}$, todos los histerones irreversibles que habían orientado sus momentos magnéticos en la dirección positiva en la curva de primera imanación se habrán reorientado en el sentido negativo y comenzarán a adquirir también dicha orientación los histerones irreversibles que seguían dispuestos al azar tras la primera imanación.

- Si se traza una curva de imanación partiendo del estado correspondiente al valor mínimo de campo efectivo $H_{\text{ef}}^{\text{min}}$ alcanzado en la historia del material —lo que podríamos denominar *curva de segunda inversión*—, y dicho valor es, en valor absoluto, menor o igual que $H_{\text{ef}}^{\text{max}}$, tendremos

$$m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}) = \begin{cases} m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{min}}) & H_{\text{ef}} < 0 \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{min}}) + 2 \int_0^{H_{\text{ef}}} \text{ISFD}_{\text{irr}}(H) dH & 0 < H_{\text{ef}} < -H_{\text{ef}}^{\text{min}} \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) & -H_{\text{ef}}^{\text{min}} \leq H_{\text{ef}} \leq H_{\text{ef}}^{\text{max}} \\ \int_0^{H_{\text{ef}}} \text{ISFD}_{\text{irr}}(H) dH & H_{\text{ef}} > H_{\text{ef}}^{\text{max}} \end{cases} \quad (3.13)$$

También en este caso, ningún histerón irreversible invierte su momento magnético hasta que el campo efectivo se hace positivo y, cuando comienzan las inversiones contribuyen doblemente hasta que, cuando H_{ef} alcanza el valor $-H_{\text{ef}}^{\text{min}}$ todos los histerones irreversibles que se habían orientado negativamente en la primera desimanación ya han sido reorientados; si se supera el campo efectivo máximo $H_{\text{ef}}^{\text{max}}$ comienzan a orientarse los histerones que aún permanecían dispuestos al azar.

Como ya se ha indicado, el valor de la imanación de la parte irreversible es absolutamente dependiente de la historia magnética del material. En consecuencia,

las expresiones (3.11), (3.12) y (3.13) son válidas exclusivamente para los procesos descritos. La expresión para un proceso general dependerá del estado del que se parta que, a su vez, lo hará de todos los procesos anteriores a los que haya sido sometido el material. Para ilustrar este hecho, en la Fig. 3.5 se muestra la sucesión de estados magnéticos cuando se trazan ciclos con un campo aplicado de amplitud decreciente, poniendo de manifiesto la dificultad de la integración en estas situaciones. En la representación de dichos estados magnéticos debe tenerse en cuenta que se utiliza el mismo criterio de colores que en la Fig. 3.4: las regiones de color verde corresponden a imanación orientada en el sentido positivo del campo aplicado y las regiones de color naranja a imanación negativa.

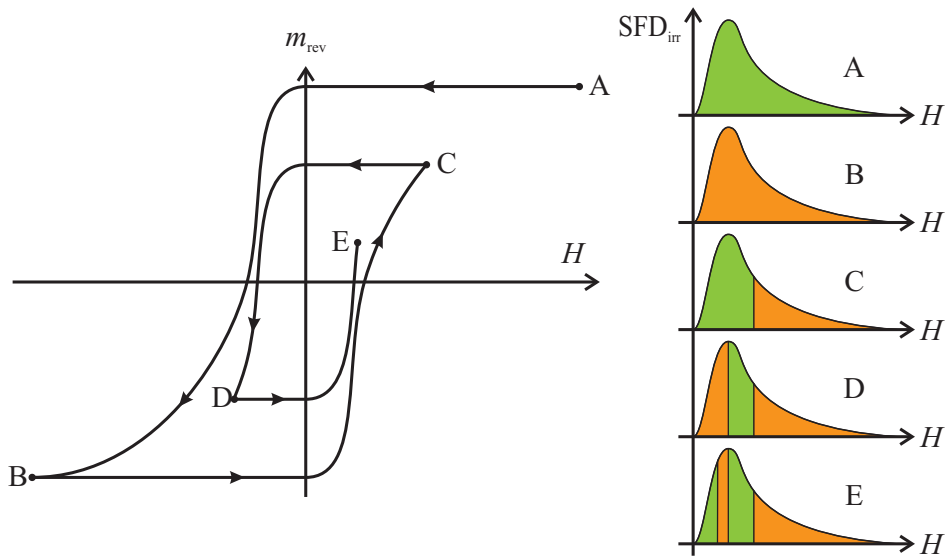


Figura 3.5: Obtención de un «ciclo intrínseco de imanación irreversible» con un campo de amplitud decreciente por integración de la $ISFD_{irr}$: las regiones coloreadas en verde representan la parte de la fracción irreversible imanada en sentido positivo y las coloreadas en naranja la parte orientada negativamente.

Para obtener, a partir de las expresiones (3.10), (3.11), (3.12) y (3.13), el *ciclo de histéresis intrínseco* del material —o, lo que es lo mismo, la gráfica de la imanación m frente al campo efectivo H_{ef} — quedan todavía por determinar expresiones razonables de las dos distribuciones $ISFD_{rev}(H_{ef})$ y $ISFD_{irr}(H_{ef})$, adecuadamente normalizadas, así como establecer una proporción adecuada de ambas para simular un material concreto. Abordaremos a continuación estas cuestiones.

De acuerdo con lo expuesto en la sección 3.1, la elección más razonable para la ISFD irreversible en materiales granulados magnéticamente blandos es una distribución log-

normal¹ con su «pico» en el campo crítico H_{cr} del material

$$\text{ISFD}_{\text{irr}}(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma H} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{H}{H_0}\right)\right]^2\right)$$

El valor H_0 que cumple esta condición es —véase Apéndice 3.5—

$$H_0 = H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \quad (3.14)$$

donde σ es la desviación estándar de la distribución lognormal y, por tanto,

$$\text{ISFD}_{\text{irr}}(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma H} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \left[\ln\left(\frac{H}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]^2\right) \quad (3.15)$$

Con esta elección, y teniendo en cuenta las propiedades (3.35) de la función lognormal, las expresiones (3.11), (3.12) y (3.13) que permiten construir «el ciclo intrínseco irreversible», toman las siguientes formas:

- Para la *curva de primera imanación*,

$$m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \left[\ln\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]\right) & H_{\text{ef}} \leq H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \\ \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \left[\ln\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]\right)\right] & H_{\text{ef}} \geq H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \end{cases} \quad (3.16)$$

- Para la *curva de primera inversión*,

$$m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}) = \begin{cases} m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) & H_{\text{ef}} > 0 \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) - \operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \ln\left[-\frac{H_{\text{ef}}}{H_0}\right]\right) & -H_{\text{ef}}^{\text{max}} < -H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \leq H_{\text{ef}} \leq 0 \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) - \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \ln\left[-\frac{H_{\text{ef}}}{H_0}\right]\right)\right] & -H_{\text{ef}}^{\text{max}} < H_{\text{ef}} \leq -H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \\ -\frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \ln\left[-\frac{H_{\text{ef}}}{H_0}\right]\right) & -H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \leq H_{\text{ef}} \leq -H_{\text{ef}}^{\text{max}} \\ -\frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2}} \ln\left[-\frac{H_{\text{ef}}}{H_0}\right]\right)\right] & H_{\text{ef}} \leq -H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \leq -H_{\text{ef}}^{\text{max}} \end{cases} \quad (3.17)$$

¹Pueden encontrarse la descripción y propiedades básicas de las funciones de densidad de probabilidad normal y log-normal en los apéndices A y B al final de este capítulo.

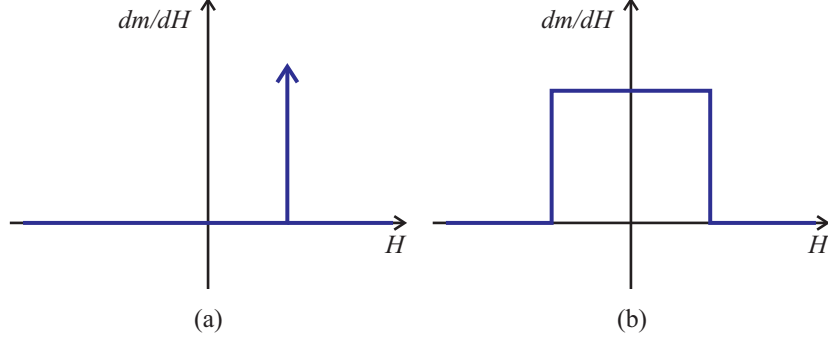


Figura 3.6: Distribuciones intrínsecas de campos de inversión (ISFDs) de (a) un histerón biestable (irreversible) y (b) un histerón completamente reversible.

- Para la *curva de segunda inversión*,

$$m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}) = \begin{cases} m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{min}}) & H_{\text{ef}} < 0 \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{min}}) + \text{erfc}\left(-\frac{1}{\sigma\sqrt{2}}\left[\ln\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]\right) & 0 < H_{\text{ef}} \leq H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) < -H_{\text{ef}}^{\text{min}} \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{min}}) + \left[1 + \text{erf}\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2}}\left[\ln\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]\right)\right] & H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \leq H_{\text{ef}} < -H_{\text{ef}}^{\text{min}} \\ m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}}^{\text{max}}) & -H_{\text{ef}}^{\text{min}} \leq H_{\text{ef}} \leq H_{\text{ef}}^{\text{max}} \\ \frac{1}{2} \text{erfc}\left(-\frac{1}{\sigma\sqrt{2}}\left[\ln\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]\right) & H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) \geq H_{\text{ef}} > H_{\text{ef}}^{\text{max}} \\ \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf}\left(\frac{1}{\sigma\sqrt{2}}\left[\ln\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}}\right) - \sigma^2\right]\right)\right] & H_{\text{ef}} \geq H_{\text{cr}} \exp(\sigma^2) > H_{\text{ef}}^{\text{max}} \end{cases} \quad (3.18)$$

Por lo que se refiere a la ISFD reversible, una elección razonable es una gaussiana centrada en $H = 0$. La incógnita es el valor de su semianchura σ_{rev} . Para determinarla de un modo razonable, conviene obtener la SFD correspondiente a los dos histerones básicos de la Fig. 3.3: basta con derivar las ramas ascendentes de ambos ciclos de histéresis, con lo que se obtienen los resultados de la Fig. 3.6, donde la flecha vertical ascendente representa una delta de Dirac centrada en $H = h_c$. A la vista de la figura resulta plausible determinar la semianchura de la gaussiana igual al valor H_{cr} donde tiene su «pico» la distribución lognormal. Así, con $\sigma_{\text{rev}} = H_{\text{cr}}$, tomaremos la siguiente ISFD reversible

$$\text{ISFD}_{\text{rev}}(H) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}H_{\text{cr}}} \exp\left(-\frac{H^2}{2H_{\text{cr}}^2}\right) \quad (3.19)$$

Con la elección (3.19) de la ISFD_{rev}, la expresión (3.10) de la imanación normalizada m_{rev} correspondiente a un campo efectivo dado H_{ef} adquiere la forma

$$m_{\text{rev}}(H_{\text{ef}}) = \text{erf}\left(\frac{H_{\text{ef}}}{H_{\text{cr}}\sqrt{2}}\right) \quad (3.20)$$

donde se ha hecho uso de las propiedades de la distribución normal, y de las funciones error y error complementario, que se exponen en el apéndice 3.5.

No existe, a mi entender, ninguna argumentación de tipo físico que permita preestablecer unas determinadas proporciones de histerones reversibles e irreversibles. Dichas proporciones dependerán de la dureza magnética del material considerado, de su composición y de las anisotropías que presente y, por tanto, deberán ser ajustadas a partir de las medidas experimentales de cada compuesto. En las simulaciones genéricas que expondremos en adelante, estableceremos una proporción 50–50 % a fin de que puedan apreciarse las dos contribuciones en la misma medida.

En la Fig. 3.7 se muestran las curvas de primera imanación y los ciclos de histéresis intrínsecos simulados a partir de las expresiones (3.10), (3.11), (3.12) y (3.13), en color rojo para el caso reversible, en color verde para el irreversible y en color azul para una combinación al 50 % de partes reversible e irreversible. Las características de la ISFD son un campo crítico $H_{cr} = 7$ kA/m y una desviación estándar $\sigma = 0.8$, y se ha utilizado un campo efectivo trazador alterno de amplitud $H_{ef}^{max} = 25$ kA/m.

• • •

3.2.2 El campo medio de interacción

Como ya se ha adelantado, un modo sencillo de incorporar el campo de interacción, acorde con los trabajos de DellaTorre [62] consiste en utilizar el llamado campo medio de interacción

$$H_{int} = km \tag{3.21}$$

donde k es un parámetro característico del medio que denominamos *constante de interacción*. Puesto que $m = M/M_s$ es adimensional, la constante de interacción se mide en unidades de campo magnético. La hipótesis (3.21) implica que el valor del campo de interacción está unívocamente determinado por el valor del momento magnético normalizado m del material. Es importante tener en cuenta que los distintos dipolos magnéticos que constituyen el material van invirtiendo su orientación siempre en el mismo orden —tanto para campos efectivos crecientes como para campos efectivos decrecientes— de acuerdo con la distribución de campos de inversión. En consecuencia, tanto a lo largo de una curva de imanación positiva como en una de imanación negativa, los dipolos se reorientarán en la misma secuencia, primero los que tengan campos de inversión menores y después los de campos de inversión mayores.

De acuerdo con esta idea, para un campo externo aplicado dado H_{ext} el valor del campo efectivo H_{ef} se obtiene como solución de la ecuación trascendente

$$H_{ef} = H_{ext} + km(H_{ef}) \tag{3.22}$$

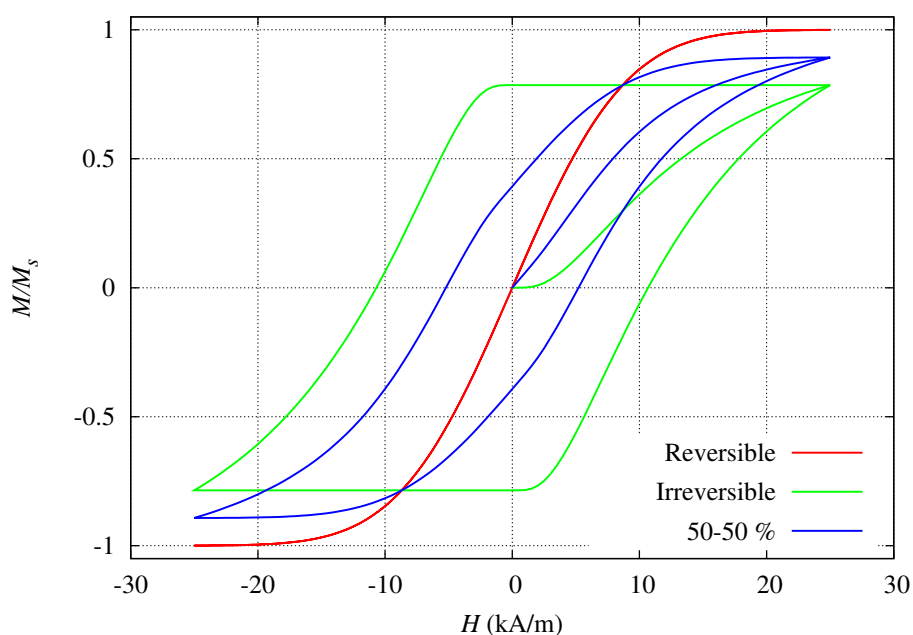


Figura 3.7: Curvas de primera imanación y ciclos intrínsecos de un material de campo crítico $H_{cr} = 7$ kA/m, con un campo efectivo alterno de amplitud $H_{ef}^{max} = 25$ kA/m con todos sus histerones reversibles —en rojo—, todos irreversibles —en verde—, y con una proporción del 50% de cada tipo —en azul—. Para la $ISFD_{irr}$ se ha tomado $\sigma = 0.8$.

donde el valor $m(H_{\text{ef}})$ debe determinarse, en el caso más general como la suma de las contribuciones reversible $m_{\text{rev}}(H_{\text{ef}})$ e irreversible $m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}})$, calculadas por integración de las ISFDs correspondientes.

• • • • •

3.3 El modelo numérico

Desde el punto de vista numérico, los parámetros físicos del modelo computacional ISFD-MFI —*Intrinsic Switching Field Distribution vs. Mean field interaction*—, son:

- Una distribución intrínseca de campos de inversión irreversible, ISFD_{irr} , expresada matemáticamente mediante la función densidad log-normal con pico en el campo crítico H_{cr} y desviación estándar σ de la expresión (3.15).
- Una distribución intrínseca de campos de inversión reversible, ISFD_{rev} , expresada matemáticamente mediante la función densidad gaussiana centrada en $H_{\text{ef}} = 0$ y con semianchura igual al campo crítico H_{cr} de la expresión (3.10).
- Una constante de interacción k que caracteriza el material y permite calcular el valor del campo de interacción H_{int} a partir del valor de la imanación $m(H_{\text{ef}}) = m_{\text{rev}}(H_{\text{ef}}) + m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}})$ para un campo efectivo H_{ef} dado.
- Una constante F_{rev} que permita determinar la proporción de histerones con comportamiento reversible e irreversible respecto al total —tal que $0 \leq F_{\text{rev}} \leq 1$ —.

A partir de los elementos y procedimientos descritos podremos simular cualquier curva de imanación. En particular, el ciclo de histéresis y las curvas FORC —*First Order Reversal Curves*— y, a partir de ellas por sucesivas derivaciones, las distribuciones de campos de inversión y los diagramas FORC correspondientes al material.

Puesto que la respuesta magnética es dependiente de la historia del material, antes de trazar el ciclo de histéresis es imprescindible realizar una primera imanación. En cualquier caso la sistemática es la misma: para un campo aplicado H_{ext} dado, hay que determinar el campo efectivo H_{ef} y la imanación m correspondiente, resolviendo la ecuación trascendente (3.22). Para la resolución de esta ecuación —que es, en esencia, una búsqueda de raíces— hemos optado por utilizar el método de Newton-Raphson: las raíces de la ecuación

$$f(H_{\text{ef}}) = H_{\text{ef}} - H_{\text{ext}} - km(H_{\text{ef}}) \tag{3.23}$$

se obtienen por pequeñas variaciones ΔH_{ef} del valor del campo efectivo H_{ef} obtenidas por la expresión

$$\Delta H_{\text{ef}} = -\frac{f(H_{\text{ef}})}{\frac{df}{dH_{\text{ef}}}}$$

estando la imprecisión determinada, en cada paso por el valor absoluto de $f(H_{\text{ef}})$. Reiterando el proceso hasta que $|f(H_{\text{ef}})|$ sea menor que la precisión deseada, obtendremos el par $(H_{\text{ef}}, m(H_{\text{ef}}))$, calculando $m(H_{\text{ef}})$ como

$$m(H_{\text{ef}}) = m_{\text{rev}}(H_{\text{ef}}) + m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}})$$

donde los valores de $m_{\text{rev}}(H_{\text{ef}})$ y $m_{\text{irr}}(H_{\text{ef}})$ se obtienen, respectivamente, a partir de las expresiones (3.20) y, dependiendo del proceso de imanación concreto de que se trate, una de las fórmulas (3.16), (3.17) o (3.18).

En la Fig. 3.8 se muestra la influencia del campo de interacción sobre el ciclo de histéresis y las SFD: las gráficas de la izquierda —simuladas con un valor *positivo* $k = 5$ kA/m de la constante de interacción— están representadas en función del campo externo; las de la derecha muestran están representadas frente al campo efectivo, lo que equivale a decir que son las variantes «intrínsecas» de las gráficas de la izquierda. Como cabía esperar, los valores positivos de la constante de interacción provocan que tanto el ciclo de histéresis como las FORC estén más verticales que sus correspondientes intrínsecos. Por su parte, las SFD se estrechan y alcanzan valores más altos en los picos respecto a la ISFD. En particular, las gráficas representadas corresponden a una ISFD intrínseca con campo crítico $H_{\text{cr}} = 7$ kA/m y $\sigma = 0.8$, bajo la acción de un campo trazador armónico de amplitud $H_{\text{ext}}^{\text{max}} = 25$ kA/m.

Es importante destacar que, a consecuencia de la interacción, las SFD obtenidas a partir de las FORC por derivación respecto al campo externo aplicado —gráfica inferior izquierda— varían de modo tal que el «pico» que presentan va estrechándose y desplazándose hacia la izquierda a medida que aumenta el valor del campo de retorno H_r . Éste es precisamente el comportamiento que apreciábamos en las medidas experimentales de las curvas FORC de la muestra G2, en la sección 2.5, para el «pico» de las SFD correspondiente a la fase blanda y que ya entonces se interpretó como una consecuencia de una constante de interacción positiva.

En la Fig. 3.9 se muestra el diagrama FORC correspondiente a los mismos valores de los parámetros de simulación que en la Fig. 3.8, obtenido a partir de un total de 100 FORC con valores de los campos de retorno H_r equiespaciados. En él aparecen cuatro manchas, dos de colores azulados y dos de colores más cálidos —una de ellas, una fina línea amarilla entre las dos manchas de color azul—. Las dos manchas de más a la

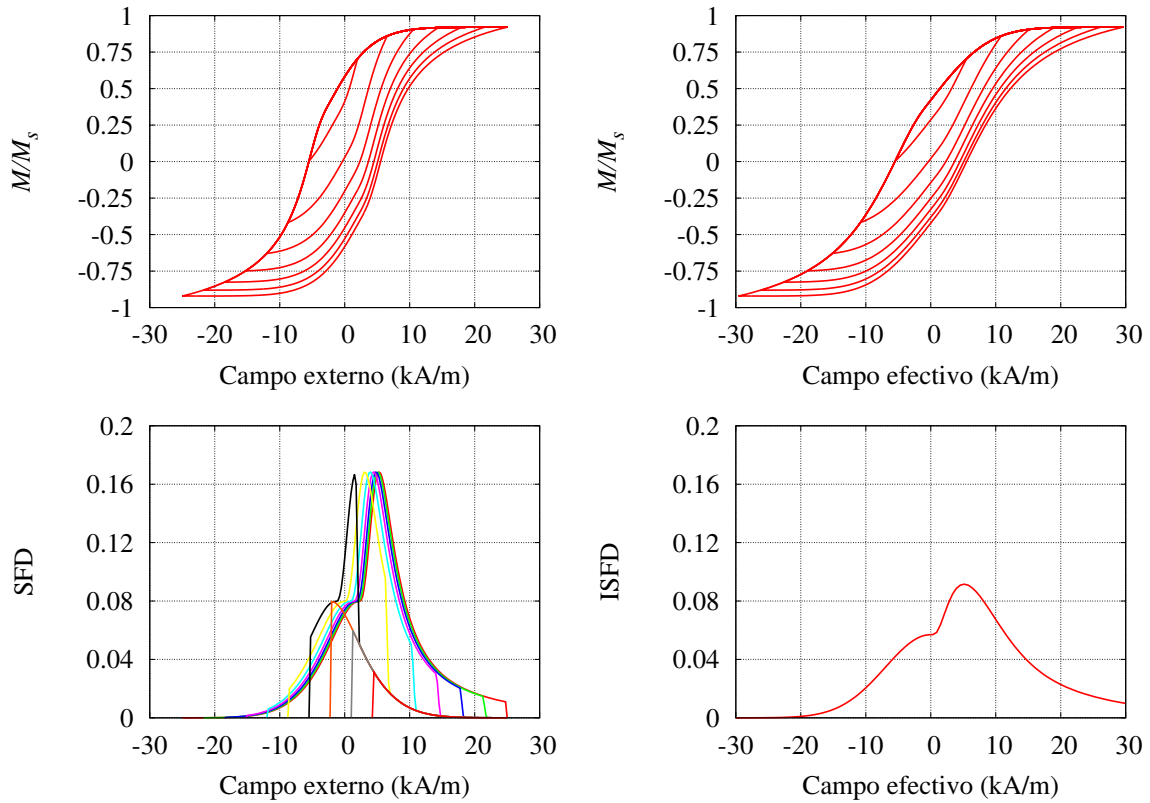


Figura 3.8: Para un material con campo crítico $H_{cr} = 7$ kA/m, $\sigma = 0.8$ y $F_{rev} = 0.5$, arriba puede observarse el ciclo de histéresis y un conjunto de 15 FORC con campos de retorno equidistantes, a la derecha en el caso intrínseco, y a la izquierda para un valor *positivo* de la constante de interacción $k = 5$ kA/m; abajo a la izquierda las distribuciones de campos de inversión correspondientes a las FORC representadas, y a la derecha la intrínseca (ISFD).

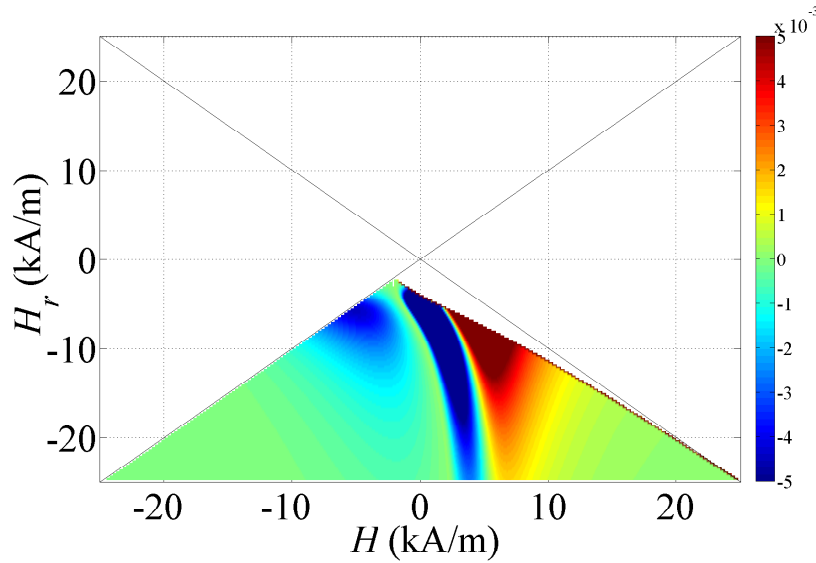


Figura 3.9: Diagrama FORC correspondiente a un material con campo crítico $H_{cr} = 7$ kA/m, $\sigma = 0.8$, $F_{rev} = 0.5$ y $k = 5$ kA/m, obtenido por doble derivación de un conjunto de 100 FORC con campos de retorno equidistantes en el rango del campo externo aplicado de amplitud $H_m = 30$ kA/m.

izquierda corresponden a variaciones de la SFD reversible con el campo de retorno, mientras que las dos de más a la derecha son producidas por la SFD irreversible. En ambos casos observamos que, a medida que ascendemos en el diagrama —hacia campos de retorno mayores— las manchas tienden a inclinarse hacia la izquierda, constatando, de nuevo, que éste es el efecto sobre los diagramas FORC de las constantes de interacción positivas, que se había observado en los diagramas experimentales.

En la Fig. 3.10 se muestran los resultados de simulaciones análogas a las recién expuestas, pero en este caso para una constante de interacción negativa $k = -5$ kA/m. En este caso los ciclos y las FORC se inclinan respecto a sus correspondientes intrínsecos y las distribuciones de campos de inversión se ensanchan y reducen sus valores máximos, en relación con la ISFD. Al analizar la evolución de las SFD obtenidas por derivación de las FORC —gráfica inferior izquierda— constatamos que, en este caso y al contrario de lo que ocurría en la simulación anterior, se produce un desplazamiento del «pico» hacia la derecha a medida que aumenta el campo de retorno H_r . En el diagrama FORC simulado con estos parámetros —que se muestra en la Fig. 3.9—, apreciamos también dos manchas de cada tonalidad, pero con dos importantes diferencias: su tendencia a inclinarse hacia la derecha al aumentar el campo de retorno y el cambio de orden de las tonalidades —para la pareja de manchas que asociamos a cada componente de la

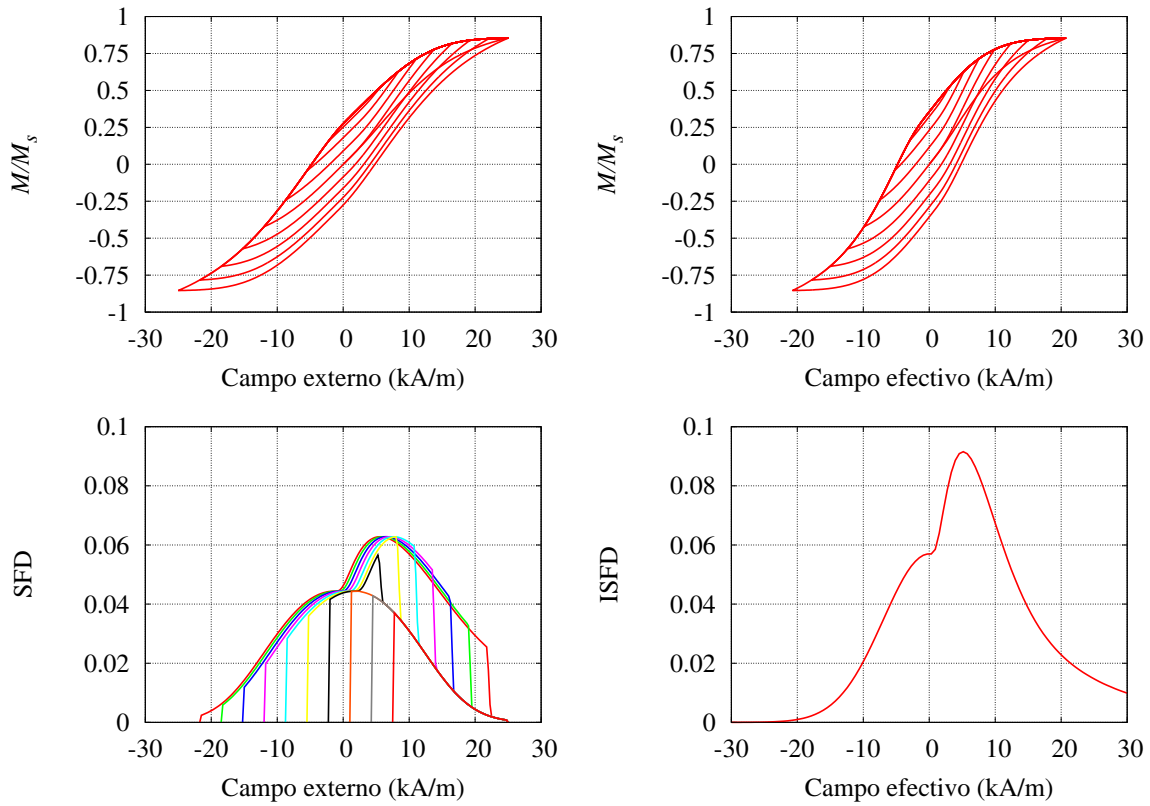


Figura 3.10: Para un material con campo crítico $H_{cr} = 7$ kA/m, desviación estándar $\sigma = 0.8$ y proporción reversible $F_{rev} = 0.5$, arriba puede observarse el ciclo de histéresis y un conjunto de 15 FORC con campos de retorno equidistantes, a la derecha en el caso intrínseco, y a la izquierda para un valor *negativo* de la constante de interacción $k = -5$ kA/m; abajo a la izquierda las distribuciones de campos de inversión correspondientes a las FORC representadas, y a la derecha la intrínseca (ISFD).

ISFD ahora aparece, de izquierda a derecha, primero la de tonalidades cálidas y después la de tonalidades más frías—. Entendemos, por tanto, que esta es una característica de los diagramas FORC correspondientes a materiales con constantes de interacción negativas.

• • • • •

3.4 Simulación de sistemas bifásicos

El modelo físico y computacional expuesto en la sección anterior puede generalizarse para un mayor número de fases magnéticas. La modificación consiste, por un lado, en construir la ISFD como una combinación, ponderada por las proporciones respecto

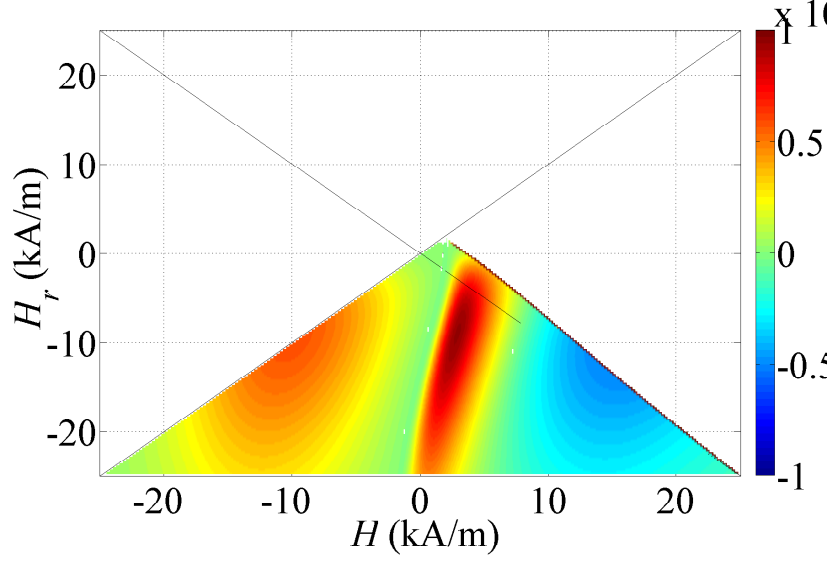


Figura 3.11: Diagrama FORC correspondiente a un material con campo crítico $H_{\text{cr}} = 7$ kA/m, $\sigma = 0.8$, $F_{\text{rev}} = 0.5$ y $k = -5$ kA/m, obtenido por doble derivación de un conjunto de 100 FORC con campos de retorno equidistantes en el rango del campo externo aplicado de amplitud $H_m = 30$ kA/m.

a la imanación a saturación que aporta cada fase $-M_1^s/(M_1^s + M_2^s)$ para la fase 1 y $M_2^s/(M_1^s + M_2^s)$ para la fase 2—, de las ISFD de cada una de ellas y, por otro, en introducir una matriz de constantes de interacción que contemple tanto las autointeracciones k_{ii} de cada fase i como las interacciones k_{ij} de la fase i sobre la fase j . Puesto que nuestro objetivo era verificar nuestras conclusiones experimentales con materiales bifásicos procedimos a modificar el modelo computacional para un material de este tipo.

Desde el punto de vista numérico, el problema se complica bastante, porque la ecuación trascendente (3.22) se convierte en un sistema de dos ecuaciones en la que hay que realizar una búsqueda de raíces bidimensional para la que no existe un método numérico «estándar». Por ello, procedimos a la implementación de un método de los que se conocen como de *relajación*, consistente en partir de una propuesta de solución arbitraria —aunque razonable— e ir mejorándola en un proceso iterativo hasta alcanzar la precisión deseada.

El planteamiento general es ahora el siguiente: para un campo externo dado H_{ext} deben determinarse los campos efectivos H_1^{ef} y H_2^{ef} que sufren cada una de las fases.

3.4 Simulación de sistemas bifásicos

Se trata, por tanto de resolver el sistema de ecuaciones trascendentes

$$\begin{aligned} H_1^{\text{ef}} &= H_{\text{ext}} + k_{11}m_1(H_1^{\text{ef}}) + k_{12}m_2(H_2^{\text{ef}}) \\ H_2^{\text{ef}} &= H_{\text{ext}} + k_{21}m_1(H_1^{\text{ef}}) + k_{22}m_2(H_2^{\text{ef}}) \end{aligned}$$

problema que suele abordarse como una búsqueda de raíces comunes de las funciones

$$\begin{aligned} f_1(H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}}) &= H_1^{\text{ef}} - H_{\text{ext}} - k_{11}m_1(H_1^{\text{ef}}) - k_{12}m_2(H_2^{\text{ef}}) \\ f_2(H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}}) &= H_2^{\text{ef}} - H_{\text{ext}} - k_{21}m_1(H_1^{\text{ef}}) - k_{22}m_2(H_2^{\text{ef}}) \end{aligned} \quad (3.24)$$

El procedimiento numérico consiste, como ya se ha dicho, en partir de una propuesta de solución arbitraria pero razonable —en nuestro caso, $H_1^{\text{ef}} = H_2^{\text{ef}} = H_{\text{ext}}$ — y buscar variaciones ΔH_1^{ef} y ΔH_2^{ef} de estos valores tales que

$$\begin{aligned} f_1(H_1^{\text{ef}} + \Delta H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}} + \Delta H_2^{\text{ef}}) &= 0 \\ f_2(H_1^{\text{ef}} + \Delta H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}} + \Delta H_2^{\text{ef}}) &= 0 \end{aligned}$$

Mediante un desarrollo en serie de Taylor hasta los términos de primer orden en ΔH_1^{ef} y ΔH_2^{ef} podemos escribir

$$\begin{aligned} f_1(H_1^{\text{ef}} + \Delta H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}} + \Delta H_2^{\text{ef}}) &\simeq f_1(H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}}) + \frac{\partial f_1}{\partial H_1^{\text{ef}}} \Delta H_1^{\text{ef}} + \frac{\partial f_1}{\partial H_2^{\text{ef}}} \Delta H_2^{\text{ef}} \\ f_2(H_1^{\text{ef}} + \Delta H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}} + \Delta H_2^{\text{ef}}) &\simeq f_2(H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}}) + \frac{\partial f_2}{\partial H_1^{\text{ef}}} \Delta H_1^{\text{ef}} + \frac{\partial f_2}{\partial H_2^{\text{ef}}} \Delta H_2^{\text{ef}} \end{aligned}$$

de donde se deduce que las variaciones ΔH_1^{ef} y ΔH_2^{ef} buscadas se obtendrán como soluciones del sistema lineal de ecuaciones

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial H_1^{\text{ef}}} & \frac{\partial f_1}{\partial H_2^{\text{ef}}} \\ \frac{\partial f_2}{\partial H_1^{\text{ef}}} & \frac{\partial f_2}{\partial H_2^{\text{ef}}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta H_1^{\text{ef}} \\ \Delta H_2^{\text{ef}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_1(H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}}) \\ -f_2(H_1^{\text{ef}}, H_2^{\text{ef}}) \end{bmatrix} \quad (3.25)$$

Los elementos de la matriz de coeficientes se determinan por derivación de las definiciones (3.24), como

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial H_1^{\text{ef}}} &= 1 - k_{11}\text{ISFD}_1(H_1^{\text{ef}}) & \frac{\partial f_1}{\partial H_2^{\text{ef}}} &= -k_{12}\text{ISFD}_2(H_2^{\text{ef}}) \\ \frac{\partial f_2}{\partial H_1^{\text{ef}}} &= -k_{21}\text{ISFD}_1(H_1^{\text{ef}}) & \frac{\partial f_2}{\partial H_2^{\text{ef}}} &= 1 - k_{22}\text{ISFD}_2(H_2^{\text{ef}}) \end{aligned}$$

donde se ha tenido en cuenta que, por definición de las SFD intrínsecas,

$$\frac{\partial m_1}{\partial H_1^{\text{ef}}} = \text{ISFD}_1(H_1^{\text{ef}}) \quad \text{y} \quad \frac{\partial m_2}{\partial H_2^{\text{ef}}} = \text{ISFD}_2(H_2^{\text{ef}})$$

Implementando los métodos numéricos tradicionales de resolución de sistemas de ecuaciones lineales, e iterando este procedimiento hasta que la imprecisión de la solución —estimada como el máximo de los valores absolutos de f_1 y f_2 en cada paso— se haga menor que la precisión deseada, se obtiene un procedimiento que converge a la solución correcta con una rapidez razonable.

• • •

3.4.1 Obtención de ciclos desplazados

Una de las conclusiones experimentales más interesantes deducidas en el capítulo anterior para los materiales amorfos parcialmente desvitrificados estudiados en esta tesis era que, para que se produzca el fenómeno de desplazamiento de los ciclos de histéresis, es necesario que la fase cristalizada sea significativamente más dura, magnéticamente hablando, que la matriz amorfa residual y que, en esas condiciones, el fenómeno se presenta cuando los ciclos de histéresis se miden con un campo trazador de amplitud comprendida entre los campos críticos de la fase blanda y la dura, previa preimanación con un campo externo constante mayor que el mayor campo crítico. En esta línea, interpretábamos en la sección 2.4 que, debido a la interacción entre las fases, las partículas cristalinas cuya imanación sigue al campo trazador producen un ensanchamiento del ciclo, y las que no lo hacen, su desplazamiento. De acuerdo con esta interpretación, al aumentar la amplitud del campo trazador, se incrementa el número de partículas cristalinas cuya imanación se invierte y la rama ascendente del ciclo se desplaza hacia la derecha mientras se mantiene fija la rama descendente, produciendo un aumento de la anchura del ciclo y una reducción de su desplazamiento.

Disponemos ahora de una primera herramienta para validar esta conclusión. Con ella simulamos los ciclos de histéresis de un material bifásico con los siguientes valores de los parámetros del modelo: indicando con el subíndice 1 la fase blanda y con el 2 la magnéticamente dura,

$$\begin{aligned}
 H_1^{\text{cr}} &= 25 \text{ A/m} & H_2^{\text{cr}} &= 2250 \text{ A/m} \\
 \sigma_1 &= 0.5 & \sigma_2 &= 0.8 \\
 F_1^{\text{rev}} &= 0.9 & F_2^{\text{rev}} &= 0.9 \\
 M_1^s/(M_1^s + M_2^s) &= 0.9 & M_2^s/(M_1^s + M_2^s) &= 0.1 \\
 k_{11} &= 0 \text{ A/m} & k_{12} &= 1562.5 \text{ A/m} \\
 k_{21} &= 187.5 \text{ A/m} & k_{22} &= 1250 \text{ A/m}
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

Si, sin preimanación previa, utilizamos un campo alterno externo de amplitud $H_m = 250 \text{ A/m}$ para trazar un ciclo de histéresis —obviamente, un ciclo menor— el resultado de la simulación se muestra en la gráfica superior de la Fig. 3.12; si, por el contrario, el material se somete previamente a un campo preimanador $H_p = 250 \text{ kA/m}$ obtenemos,

con la misma amplitud, el ciclo de histéresis de la gráfica inferior de la misma figura.

Por otro lado, observamos en la fig. 3.13 cómo al aumentar progresivamente la amplitud del campo trazador la rama ascendente del ciclo va desplazándose hacia la derecha mientras la ascendente permanece inalterada, en correspondencia con el comportamiento real observado experimentalmente —Fig. 2.20—.

Las simulaciones expuestas validan, por tanto, nuestras conclusiones experimentales relativas al origen del desplazamiento de los ciclos. Conviene señalar algunos rasgos importantes de este resultado:

- El ciclo sin preimanección aparece centrado verticalmente y «parece» alcanzar saturación técnica, lo que le da una apariencia de ciclo mayor. Sin embargo, los valores extremos de la imanación —numéricamente $m = \pm 0.914$ — indican que *no hay saturación* —condición que requeriría $m = \pm 1$ — y que, admitiendo que la totalidad de la fase blanda se satura —contribuyendo al 90% de m —, sólo algo menos del 15% de la imanación de la fase dura llega a ser orientada por el campo externo.
- Pese a que el ciclo preimaneado parece también un ciclo mayor, podemos observar que está ligerísimamente descentrado verticalmente: numéricamente alcanza un valor máximo de imanación $m_{\max} = 0.924$ y un valor mínimo $m_{\min} = -0.903$. Este resultado pone de manifiesto que la preimanección orienta en sentido positivo una pequeña fracción de la fase dura que no puede ser invertida por el campo trazador, dando lugar tanto al ligero descentrado vertical descrito, así como a un desplazamiento del ciclo de aproximadamente $H_b \simeq 15.7$ A/m.
- Modificando el valor del parámetro k_{21} , que cuantifica el campo de interacción de la fase dura sobre la fase blanda, podemos «modular» el desplazamiento del ciclo.
- De modo similar, una modificación del valor del campo de preimanección —dentro de un cierto rango dependiente de la anchura de la SDF de dicha fase—, altera el desplazamiento del ciclo, por razones obvias.
- Aumentando la amplitud del campo trazador nos vamos aproximando al ciclo mayor que no presenta desplazamiento.

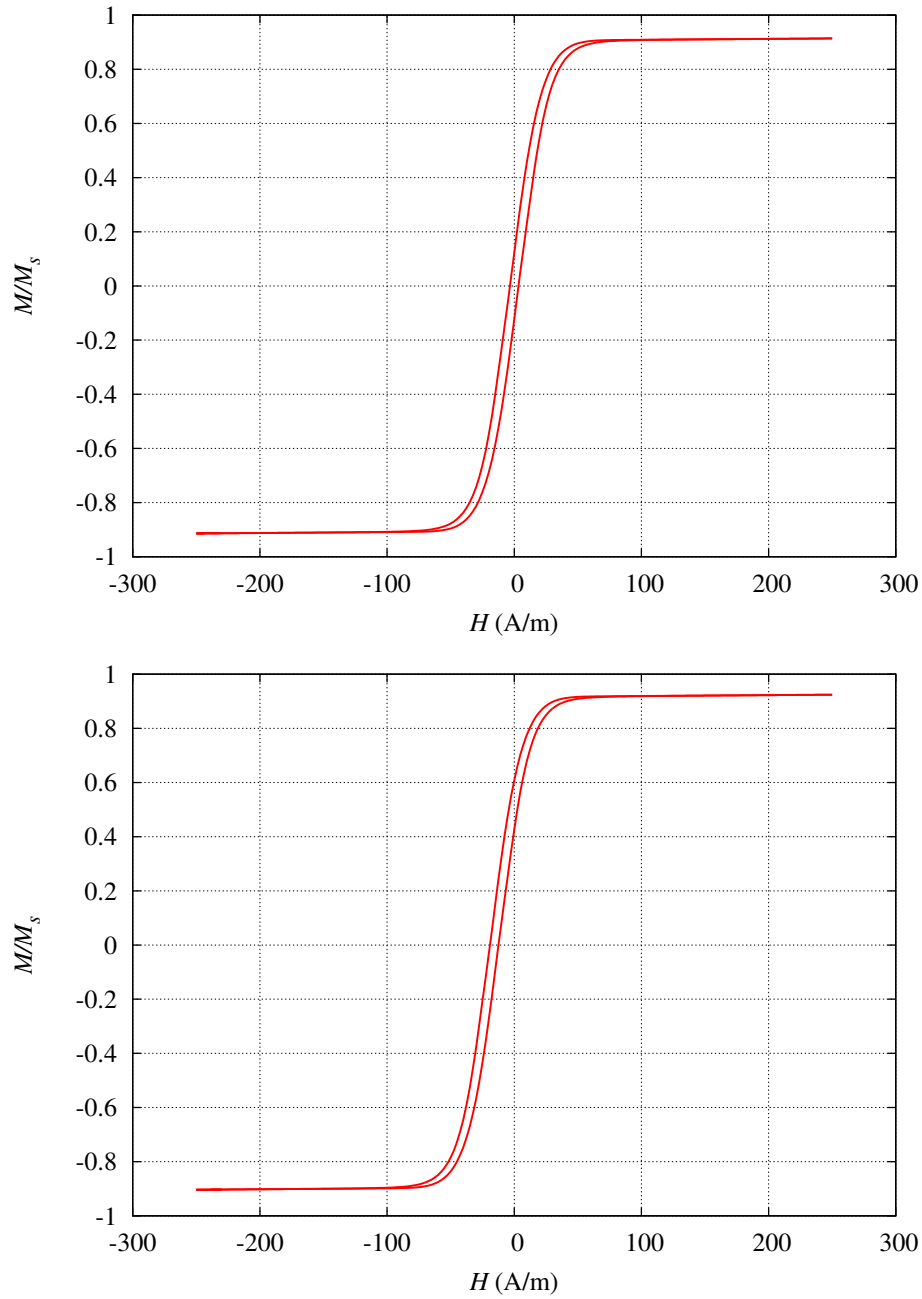


Figura 3.12: Simulaciones de un sistema bifásico con los valores de los parámetros que se muestran en (3.26): en la gráfica superior observamos el ciclo obtenido sin preimantación previa; en la inferior, el ciclo tras preimantación con un campo constante $H_p = 250$ kA/m.

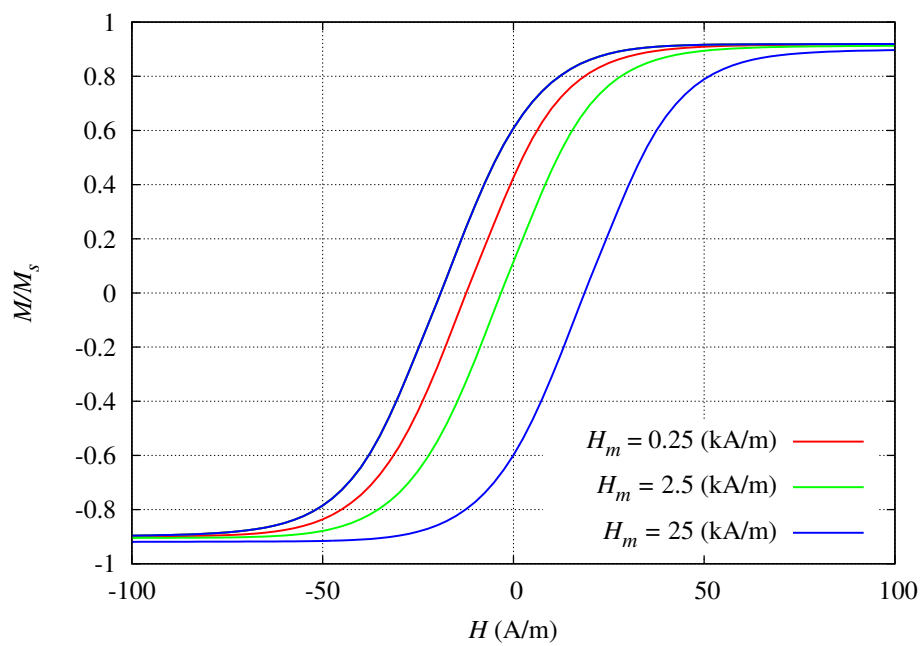


Figura 3.13: Las simulaciones de un sistema bifásico con los valores de los parámetros que se muestran en (3.26) muestran al aumentar la amplitud del campo trazador, los ciclos de la muestra preimanada con $H_p = 250$ kA/m disminuyen su desplazamiento y aumentan su anchura.

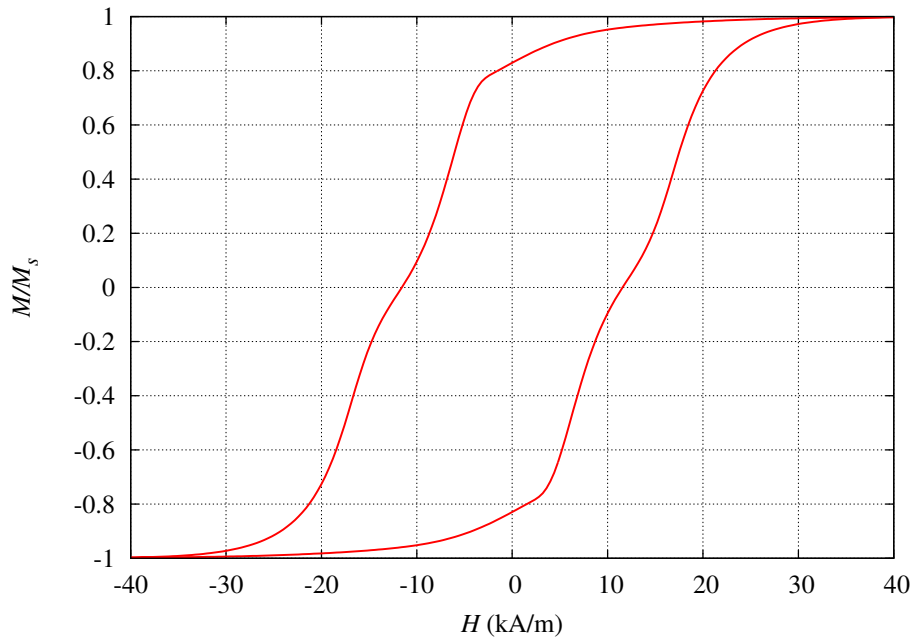


Figura 3.14: Simulaciones de un sistema bifásico con los valores de los parámetros (3.27): presenta silueta con «cintura de avispa» como la muestra G2 cuyo ciclo experimental puede verse en la Fig. 2.28.

• • •

3.4.2 Simulación de otros ciclos experimentales

Para ilustrar la versatilidad del modelo computacional de sistemas bifásicos, hemos simulado otros ciclos obtenidos experimentalmente. Como se exponía en el Capítulo 2, grados crecientes de cristalización de las muestras producen formas para los ciclos de histéresis, primero con «cintura de avispa» y después «panzudas». En las Fig. 3.14 y Fig. 3.15 se muestran los ciclos de histéresis simulados de las muestras G2 y G3 cuyos ciclos medidos experimentalmente se mostraban en las Fig. 2.28 y 2.30 del Capítulo 2.

Para la obtención del ciclo de la Fig. 3.14 se han utilizado los siguientes valores de los parámetros del modelo:

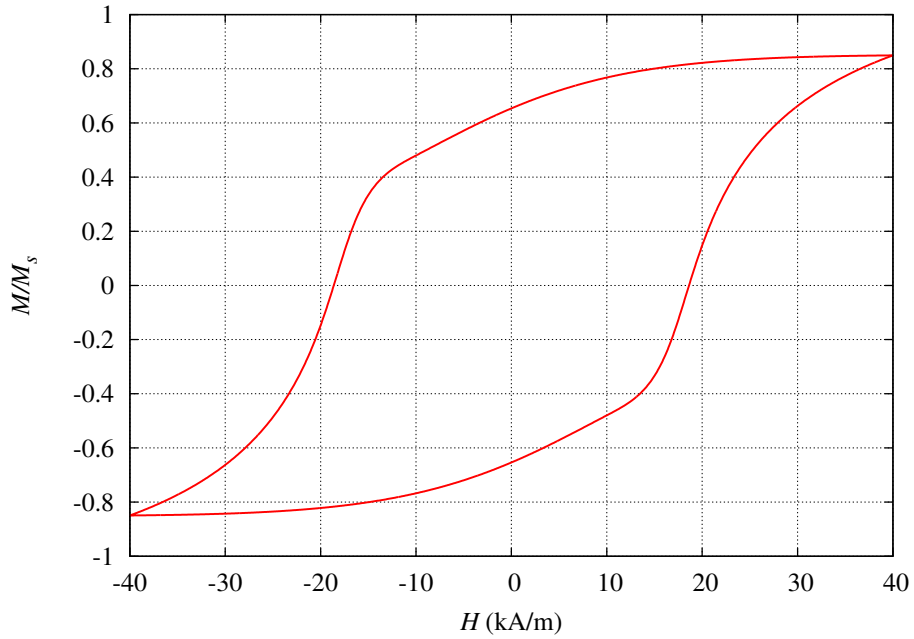


Figura 3.15: Simulaciones de un sistema bifásico con los valores de los parámetros (3.28): presenta silueta «panzuda» como la muestra G3 cuyo ciclo experimental puede verse en la Fig. 2.30.

$$\begin{aligned}
 H_1^{\text{cr}} &= 875 \text{ A/m} & H_2^{\text{cr}} &= 2750 \text{ A/m} \\
 \sigma_1 &= 0.5 & \sigma_2 &= 0.3 \\
 F_1^{\text{rev}} &= 0.2 & F_2^{\text{rev}} &= 0.2 \\
 M_1^s / (M_1^s + M_2^s) &= 0.5 & M_2^s / (M_1^s + M_2^s) &= 0.5 \\
 k_{11} &= 125 \text{ A/m} & k_{12} &= 250 \text{ A/m} \\
 k_{21} &= 250 \text{ A/m} & k_{22} &= 1125 \text{ A/m}
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Para la obtención del ciclo de la Fig. 3.15, con una cristalización prácticamente total, ha sido necesario utilizar el modelo computacional para una sola fase, con los parámetros siguientes:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{cr}} &= 3.125 \text{ kA/m} \\
 \sigma &= 0.7 \\
 F_1^{\text{rev}} &= 0.2 \\
 k &= 2.75 \text{ kA/m}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

En mi opinión, la semejanza entre los ciclos simulados y los experimentales es más que notable.

• • • • •

3.5 Conclusiones del modelo macromagnético

A la vista de todo lo expuesto en este capítulo, podemos destacar las siguientes conclusiones:

- Rescatando del modelo clásico de Preisach el concepto de distribución de campos de inversión como una caracterización intrínseca de un sistema magnético cualquiera, e incorporándole un campo de interacción en la que la constante de interacción k es otro parámetro intrínseco del sistema, es posible construir los ciclos de histéresis de un modo matemáticamente menos complejo que los modelos dinámicos de Preisach y con una interpretación física más transparente.
- Para superar las limitaciones tradicionales de susceptibilidad inicial nula del modelo clásico de Preisach se hace necesario construir las ISFD como una superposición de contribuciones: una reversible —función densidad gaussiana centrada en $H = 0$ — y una irreversible —función densidad lognormal con pico en el campo crítico del material—.
- Ajustando los parámetros del modelo es posible simular el ciclo de histéresis y las curvas FORC de cualquier material magnético monofásico y, a partir de ellas, construir por sucesivas derivaciones las SFD y el diagrama FORC correspondientes.
- Las SFD obtenidas a partir de un conjunto de FORC presentan características que permiten la caracterización de las interacciones «internas» del sistema magnético: en el caso de constante de interacción positiva, las SFD derivadas de las FORC presentan picos más estrechos y mucho más altos, mientras que para constante de interacción negativa, son más anchas y con picos más bajos que la SFD intrínseca.
- Por otro lado y por comparación relativa, para constantes de interacción positivas, los picos de la SFD se estrechan y se desplazan hacia la izquierda a medida que aumenta el campo de retorno, mientras que para constantes de interacción negativas, se observa un progresivo desplazamiento de los picos hacia la derecha.
- El reflejo de esta última consecuencia en los diagramas FORC consiste en que aparecen parejas de manchas asociadas a cada «pico» de la SFD intrínseca, una de valores negativos y otra de valores positivos. En el caso de constante de interacción

positiva, la pareja de manchas de cada pico aparece ordenada, de izquierda a derecha, en orden creciente —en los diagramas, de azulado a rojizo— y se inclinan hacia la izquierda a medida que se asciende en el diagrama hacia campos de retorno mayores. Por el contrario, en el caso de constante de interacción negativa, se invierten tanto el orden de las parejas de manchas como la inclinación de las mismas.

- El modelo puede extenderse a sistemas con muchas fases magnéticas. Para el caso de sistemas bifásicos se reproducen por simulación la mayoría de los resultados experimentales analizados en el Capítulo 2, a saber:
 - El desplazamiento de ciclos trazados con amplitudes de campo comprendidas entre los campos críticos de las dos fases presentes.
 - El progresivo centrado al aumentar la amplitud del campo trazador.
 - Las siluetas de los ciclos con «cintura de avispa» cuando se aumenta la proporción de fase dura.
 - Las siluetas de los ciclos «panzudas» cuando la cristalización de la muestra es prácticamente total.

• • • • •

A. La distribución normal o gaussiana

La descripción de cualquier magnitud que se distribuya en otra requiere una función de distribución o de densidad. En el ámbito de la Física podemos encontrar muchos ejemplos, entre los que las densidades de masa o de carga en superficies o volúmenes son los más habituales. Desde el punto de vista estadístico, la probabilidad se distribuye en el espacio muestral mediante funciones de densidad de probabilidad, que suelen estar normalizadas con el fin de que cumplan la condición estadística de que la probabilidad de todo el espacio muestral sea igual a la unidad.

La función de densidad de probabilidad de uso más generalizado es la *normal o gaussiana* que, en su expresión más general está caracterizada por los dos parámetros x_0 y σ —la *media* y la raíz cuadrada de la *varianza* de la distribución— y toma la forma siguiente

$$N(x; x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x - x_0}{\sigma} \right)^2 \right\} \quad (3.29)$$

En la gráfica de la Fig. 3.16 observamos la típica forma de campana de esta función de densidad de probabilidad, así como los valores de los parámetros x_0 y σ . A la vista

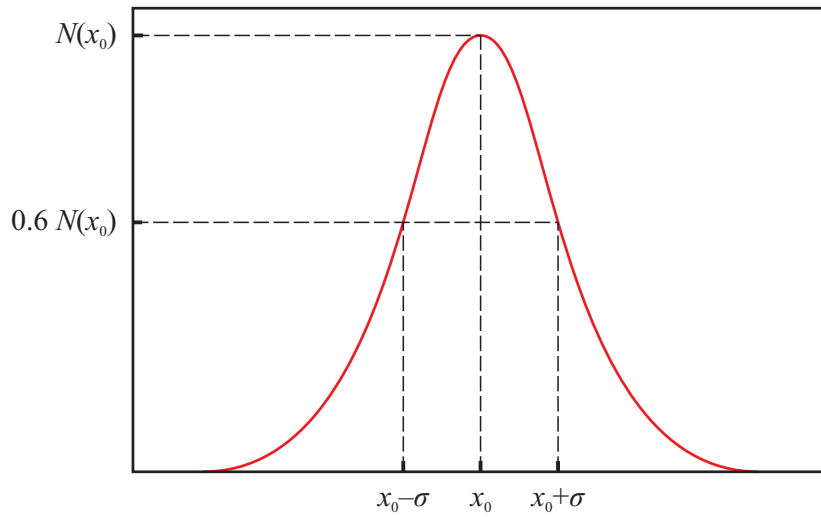


Figura 3.16: Forma típica de campana de la función de densidad normal o gaussiana, donde se aprecia el sentido geométrico de sus parámetros x_0 y σ .

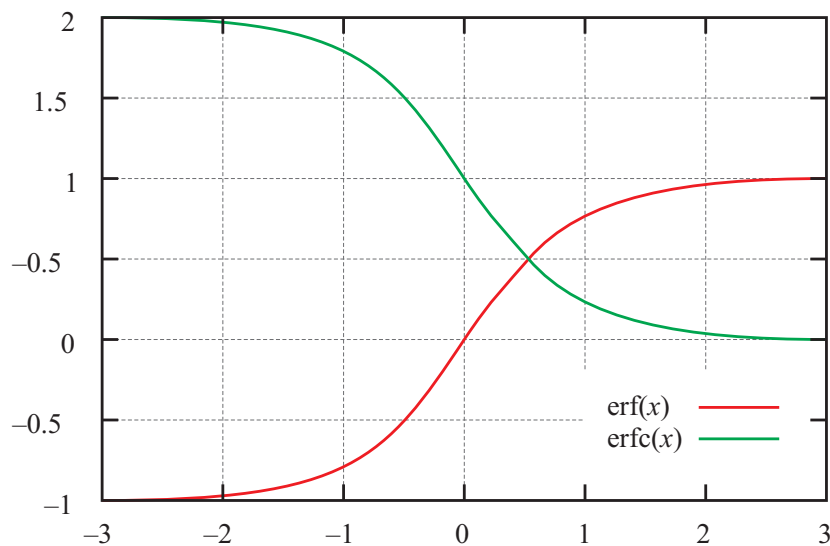


Figura 3.17: Las funciones error $\text{erf}(x)$ y error complementario $\text{erfc}(x)$.

de esta imagen, se entiende que σ se denomine la *semianchura* de la distribución y, haciendo algunas «cuentas», podemos afirmar que la función densidad gaussiana vale, en $x = \pm\sigma$, $\exp(-1/2) \simeq 0.6065$ veces el valor en el pico $x = x_0$. Para obtener la probabilidad que asocia una función de densidad a un cierto intervalo $[a, b]$ del espacio muestral, basta con integrarla en dicho intervalo. En el caso de la gaussiana,

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b N(x; x_0, \sigma) dx \quad (3.30)$$

de modo que, como cabe esperar de una densidad de probabilidad,

$$P(-\infty \leq x \leq +\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(x; x_0, \sigma) dx = 1$$

Conviene introducir aquí las conocidas como *función error* $\operatorname{erf}(x)$ y *función error complementario* que se definen, respectivamente, como

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (3.31)$$

y

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt \quad (3.32)$$

En sus gráficas de la Fig.3.17 pueden constatarse sus interesantes propiedades:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(-x) &= -\operatorname{erf}(x) & \operatorname{erfc}(-x) &= 1 + \operatorname{erf}(x) \\ \operatorname{erf}(0) &= 0 & \operatorname{erfc}(0) &= 1 \\ \operatorname{erf}(\infty) &= 1 & \operatorname{erfc}(\infty) &= 0 \end{aligned}$$

En virtud de ellas, podemos escribir

$$\int_{x_0}^x N(x; x_0, \sigma) dx = \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x - x_0}{\sigma\sqrt{2}} \right) \quad (3.33)$$

• • • • •

B. La distribución log-normal

Cuando el logaritmo natural o neperiano de una determinada magnitud se distribuye en otra de forma normal, la distribución resultante recibe el nombre de *log-normal*. Su función de densidad, caracterizada por los parámetros x_0 y σ , viene dada por la expresión

$$L(x; x_0, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi x}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(x) - x_0}{\sigma} \right)^2 \right\} \quad (3.34)$$

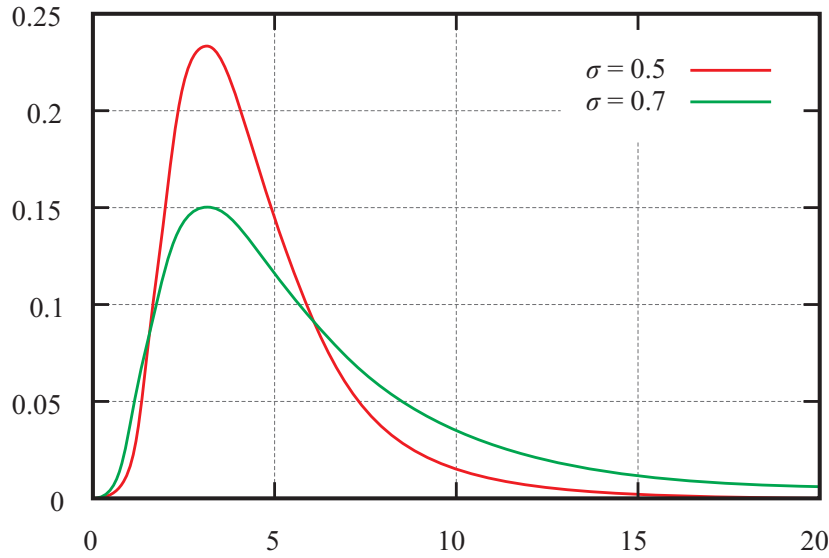


Figura 3.18: Función de densidad lognormal: ambas gráficas tienen el mismo valor en el pico $x_p = 3$ pero distintos valores de σ .

y presenta la peculiaridad de que su espacio muestral se reduce a $x \geq 0$. Puede demostrarse fácilmente que la probabilidad que asocia la función log-normal al intervalo $[0, a]$ del espacio muestral toma el valor

$$P(0 \leq x \leq a) = \int_0^a L(x; x_0, \sigma) dx = \begin{cases} \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(-\frac{\ln(a) - x_0}{\sigma\sqrt{2}} \right) & a \leq e^{x_0} \\ \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(a) - x_0}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right] & a \geq e^{x_0} \end{cases} \quad (3.35)$$

de donde se deduce, por las propiedades de la función error, la necesaria condición de normalización

$$P(0 \leq x \leq \infty) = \int_0^\infty L(x; x_0, \sigma) dx = 1$$

Las gráficas de la Fig. 3.18 muestran distribuciones log-normales. Cabe mencionar que, aunque por similitud con la distribución normal cabría pensar que el «pico» de ésta debería estar en $x = e^{x_0}$, ésto no es así. De hecho, si calculamos el máximo de la distribución igualando su derivada a cero, lo encontramos en el punto

$$x_p = \exp(x_0 - \sigma^2) \quad (3.36)$$

que ambas gráficas tiene un valor $x_p = 3$, mientras que $x_0 = 1.3486$ para la curva roja y $x_0 = 1.5886$ para la verde.

CAPÍTULO 4

El modelo micromagnético

El segundo modelo físico-computacional para la confirmación de las conclusiones experimentales del Capítulo 2 es un modelo micromagnético, en el que se minimiza numéricamente la energía del sistema. En este caso, se estudian las distintas aportaciones energéticas, especialmente las procedentes de la interacción dipolar y de la interacción de canje, con el fin de esclarecer cuál de ellas predomina en el efecto conjunto de desplazamiento y distorsión de la forma de los ciclos de histéresis de las muestras nanocristalinas que han sido objeto de estudio en este trabajo de Tesis.

Recordemos que nuestra justificación de la asimetría y desplazamiento del ciclo de histéresis de un sistema magnético duro-blando nanocristalino se basa en la hipótesis de que el sistema presenta una baja concentración de nanocristales magnéticamente duros completamente rodeados de la matriz amorfa magnéticamente blanda. En estas condiciones, cuando se somete la muestra a un campo magnético alterno —para trazar el ciclo de histéresis de la matriz amorfa— la imanación de los nanocristales permanece prácticamente inalterada debido a su dureza. Si un campo magnético preimanador

intenso orienta las imanaciones de las partículas nanocristalinas en la dirección del campo trazador, su efecto sobre la matriz a través de las interacciones dipolar y de canje consiste en un desplazamiento del ciclo en el sentido opuesto al del campo preimanador, acompañado de un ruptura de la tradicional simetría impar del ciclo $M-H$.

Cabe mencionar, en este punto, que en las modelizaciones que siguen no consideraremos el campo de anisotropía uniáxica del material amorfo. Hay dos razones para hacerlo: por un lado, por ser despreciable frente al campo externo y las interacciones de canje y dipolar; y, por otro, porque su inclusión no produciría, en ningún caso, un desplazamiento lateral del ciclo.

Comenzamos el estudio analizando por separado el efecto de cada una de estas interacciones para, finalmente, determinar la importancia relativa de cada una de ellas en su acción conjunta.

• • • • •

4.1 Acción exclusiva de la interacción dipolar

Es bien sabido que el valor medio sobre una esfera del campo magnético creado por un dipolo situado en su centro geométrico es nulo. Intuitivamente parece razonable pensar que, puesto que los campos creados por el dipolo magnético en los puntos próximos al eje definido por su orientación —en adelante, *región polar*— y los puntos próximos al plano perpendicular a dicho eje que contiene al dipolo —en adelante, *región ecuatorial*— tienen orientaciones opuestas —Fig. 4.1—, cuando consideremos una geometría en torno a un dipolo en la que los volúmenes correspondientes a ambas regiones se «equilibren», el valor medio del campo dipolar en el volumen considerado tenderá a anularse.

Con esta idea en la mente, vamos calcular los ciclos de histéresis de distintas geometrías de material amorfo rodeando un cristal esférico con momento dipolar orientado en una dirección fija, para comprobar si el campo dipolar creado por el cristal desplaza el ciclo de un modo acorde con la intuición expuesta en el párrafo anterior. Para ello hemos implementado numéricamente un modelo que contempla exclusivamente los efectos del campo magnético externo H_{ext} y el campo dipolar H_{dip} creado por el momento magnético del cristal, de modo que los momentos magnéticos del material amorfo —magnéticamente blando— se orientan en la dirección del campo magnético resultante de la superposición de ambos.

Para ello, si tomamos un sistema de coordenadas cartesianas con origen en el centro del cristal esférico y denotamos por \vec{M} la imanación del cristal —y, por tanto, por $4\pi R^3 \vec{M}/3$ su momento magnético total, siendo R el radio de la esfera—, en cualquier

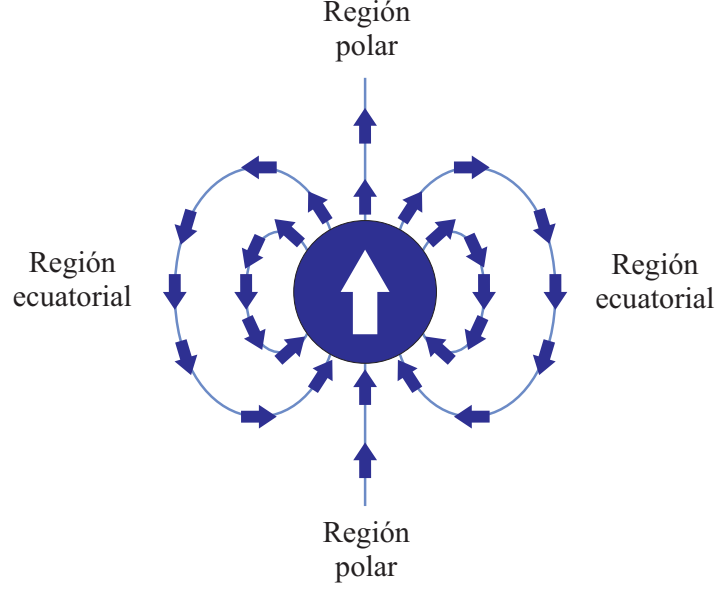


Figura 4.1: Campo creado por un dipolo magnético

punto exterior a él, el campo magnético dipolar que crea vendrá dado por la expresión

$$\vec{H}_{\text{dip}}(\vec{r}) = \frac{R^3}{3} \left[-\frac{\vec{M}}{r^3} + \frac{3(\vec{M} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right] \quad (4.1)$$

Y si denotamos por $\vec{H}_{\text{ext}}(t)$ el campo exterior —supuesto uniforme en el material— en un instante dado, entonces la orientación del momento magnético de la matriz amorfa que ocupa el punto considerado será la del vector campo resultante

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_{\text{dip}}(\vec{r}) + \vec{H}_{\text{ext}}(t) \quad (4.2)$$

En todas las simulaciones de esta sección, el cristal se modelizará como una esfera de radio $R = 25.0$ nm, de imanación a saturación $\mu_0 M^{\text{cr}} = 1.75$ T, y se tomará para la matriz amorfa una imanación a saturación $\mu_0 M^{\text{am}} = 0.55$ T. Los valores elegidos se corresponden típicamente con los estimados experimentalmente en algunas de las muestras que presentan desplazamiento y deformación del ciclo de histéresis[67] y que ya fueron analizadas en el Capítulo 2.

• • •

4.1.1 Muestra cúbica

Consideremos un material amorfo en forma de cubo de arista $L = 3.0 \mu\text{m}$, en cuyo centro geométrico se encuentra el cristal esférico —Fig. 4.2—. Si tomamos un sistema

4.1 Acción exclusiva de la interacción dipolar

de coordenadas cartesianas con sus ejes paralelos a las aristas del cubo, supondremos que la imanación del cristal está orientada en la dirección y sentido del eje z , sin que las oscilaciones del campo excitador H^{ext} , aplicado también en la dirección del eje z con amplitud $H_m = 40$ A/m, consigan alterarla.

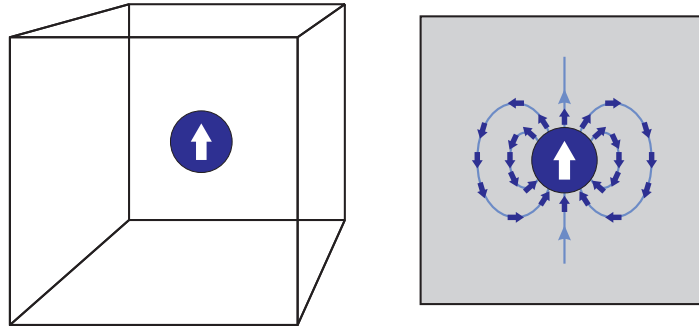


Figura 4.2: Acción de la interacción dipolar de la esfera cristalina sobre una matriz de forma cúbica

En este caso, la orientación del momento magnético en un punto $\vec{r}(x, y, z)$ de la matriz amorfa será la del campo resultante

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{MR^3 zx}{r^5} \vec{i} + \frac{MR^3 zy}{r^5} \vec{j} + \left[H(t) - \frac{MR^3}{3r^3} + \frac{MR^3 z^2}{r^5} \right] \vec{k} \quad (4.3)$$

La componente z del vector unitario en la dirección de (4.3) nos dará la contribución del momento magnético del punto considerado de la matriz amorfa a la imanación total. Sumando las contribuciones de todos los puntos, obtendremos la curva completa de imanación.

La simulación numérica del material descrito conduce, de este modo, a la curva de histéresis de la Fig. 4.3. La curva se encuentra centrada, lo que no es más que una consecuencia de que, como en el caso de la esfera, el valor promedio del campo dipolar en el cubo es nulo. Por tanto, también en este caso, las dos regiones de influencia del campo dipolar, la ecuatorial y la polar, tienen el mismo peso, dando lugar a un campo «efectivo» nulo. Expresaremos este hecho afirmando que —como en el caso de la esférica— *en la geometría cúbica la matriz amorfa envuelve al cristal de un modo «equilibrado»*.

• • •

4.1.2 Muestra cilíndrica

Consideraremos a continuación una situación análoga pero con la muestra amorfa de forma cilíndrica de radio r y altura h . Tomando un sistema de coordenadas cilíndricas

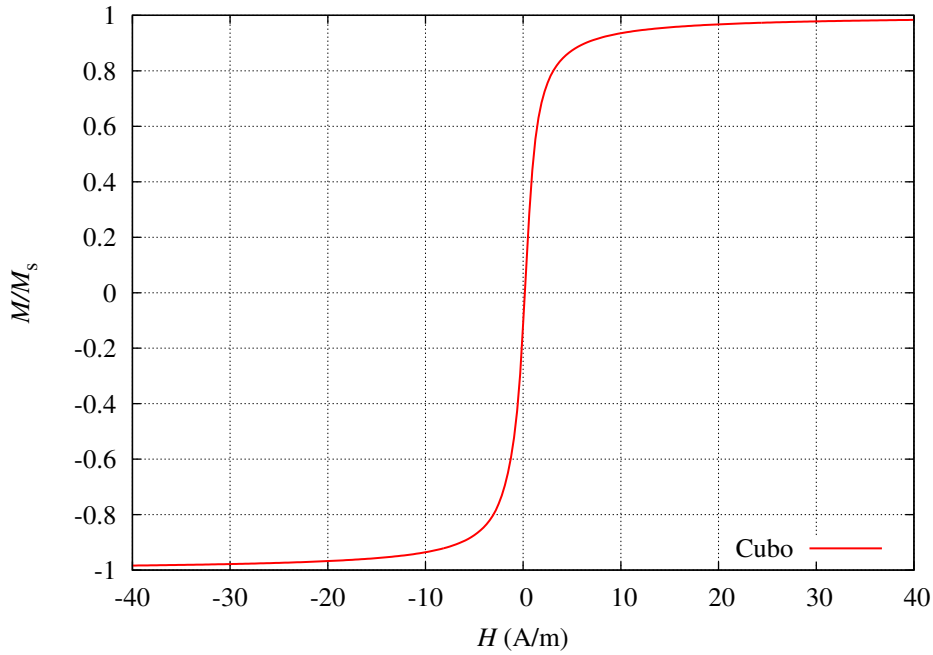


Figura 4.3: Curva de histéresis simulada para una muestra amorfa cúbica magnéticamente blanda con una esfera cristalina magnéticamente dura en su centro, considerando sólo la interacción dipolar cristal-matriz.

con su eje z coincidiendo con el de revolución del cilindro y orientando la imanación del cristal en la dirección y sentido de dicho eje, procederemos a simular numéricamente el material, según el modelo descrito, para obtener su curva de histéresis. Distinguiremos los siguientes casos:

Geometría de hilo: si $h \gg r$, siendo $r \geq R$ la región polar tendrá mayor volumen que la ecuatorial —Fig. 4.4— con lo que el valor medio del campo dipolar creado por el cristal sobre la matriz amorfa será no nulo y orientado en el sentido positivo del eje z .

La simulación para un cilindro con radio $r = 1.5 \mu\text{m}$ y altura $h = 250 \text{ nm}$ da lugar, con un campo trazador de $H_m = 400 \text{ A/m}$ de amplitud, a la curva roja de la figura 4.6, poniendo de manifiesto que, como cabía esperar debido a que el campo magnético medio «efectivo» sobre una muestra con esta geometría es mayor que el excitador, la interacción dipolar tiende a desplazar netamente el ciclo hacia valores negativos —es decir, hacia la izquierda—.

Geometría de disco: Si $h \ll r$, siendo $h \geq 2R$ la región ecuatorial tendrá un volu-

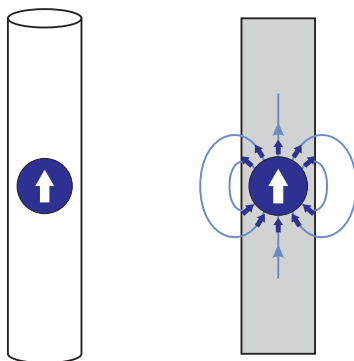


Figura 4.4: Acción de la interacción dipolar de la esfera cristalina sobre un cilindro filiforme.

men mayor que la polar —Fig. 4.5— y, en consecuencia, el valor medio del campo dipolar creado por el cristal sobre la matriz amorfa será no nulo y orientado en el sentido negativo del eje z .

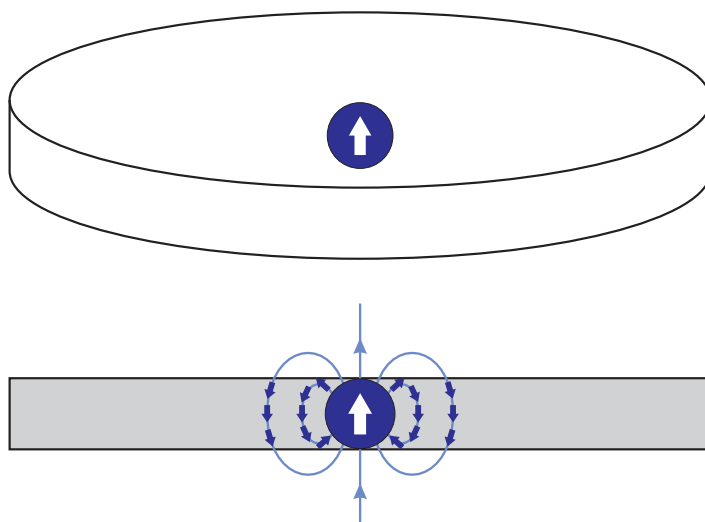


Figura 4.5: Acción de la interacción dipolar de la esfera cristalina sobre un disco.

La simulación para un cilindro de radio $r = 50$ nm y altura $h = 3$ μm , y con un campo trazador de $H_m = 400$ A/m de amplitud, produce el ciclo de histéresis verde de la figura 4.6 en el que, de acuerdo con la idea intuitiva presentada, el campo magnético medio «efectivo» sobre el disco es menor que el excitador, lo que desplaza la curva hacia valores positivos —es decir, hacia la derecha—.

Cabe concluir, por tanto, que la presencia de nanocristales magnéticamente duros tiene una influencia sobre la matriz amorfa *a través de la interacción dipolar* que de-

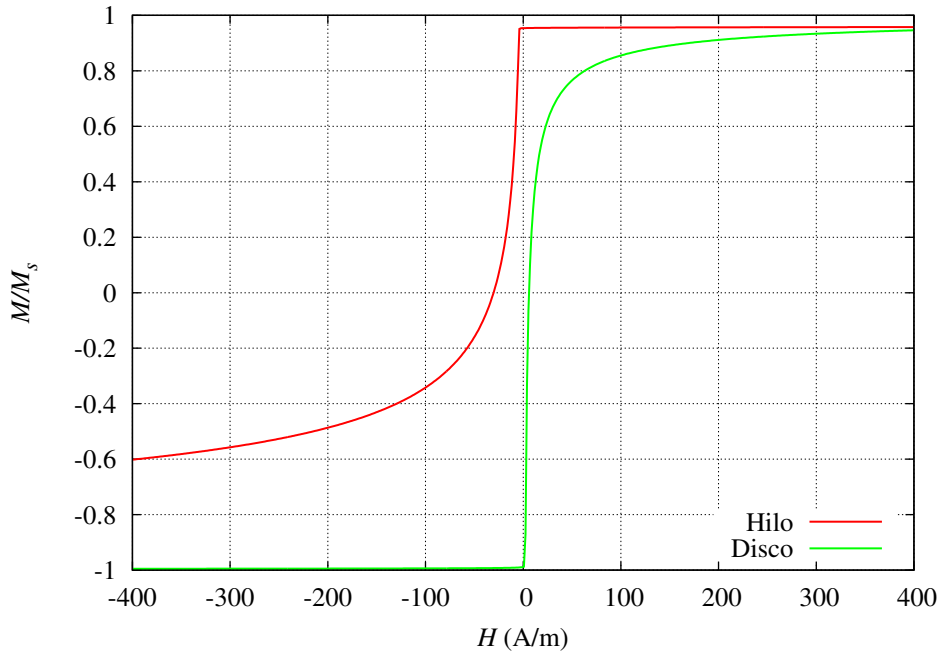


Figura 4.6: Curvas de histéresis de dos muestras magnéticamente blancas, una filiforme — $r = 1.5 \mu$, $h = 250 \text{ nm}$ — y otra con geometría de disco — $r = 50 \text{ nm}$, $h = 3 \mu\text{m}$ — con sendas esferas cristalinas magnéticamente duras en sus centros, considerando sólo la interacción dipolar cristal–matriz

pende de forma muy importante de disposición geométrica de los nanocristales: cuando éstos se encuentran rodeados de matriz amorfa de forma «equilibrada» los efectos opuestos en las regiones polar y ecuatorial se cancelan mutuamente, resultando despreciable el efecto global «neto». Por el contrario, cuando la cristalización —y la orientación de su imanación— se produce de modo que una de las regiones predomina sobre la otra, el campo dipolar tenderá a producir desplazamientos del ciclo de la matriz amorfa, hacia valores positivos, cuando predominen las regiones ecuatoriales, y hacia valores negativos cuando lo hagan las regiones polares. Esta circunstancia se da, por ejemplo, en el caso de muestras formadas por un núcleo magnéticamente blando —como cintas amorfas o microhilos— recubiertos por un material magnéticamente duro [68, 39, 69].

.

4.2 Acción exclusiva de la interacción de canje

La interacción de canje es de tan corto alcance que suele considerarse que afecta sólo a los momentos magnéticos vecinos contiguos. En el caso de materiales ferromagnéticos tiende a mantener alineados los momentos magnéticos vecinos, *evitando, en la medida de lo posible, que se produzcan cambios drásticos de orientación.*

De acuerdo con esta idea, si consideramos un sistema ferromagnético duro-blando consistente en una matriz amorfa en la que hay partículas nanocristalinas magnéticamente duras —de modo que su imanación permanece inalterada al aplicar el campo trazador—, el canje obligará a los momentos magnéticos de la matriz amorfa contiguos a los nanocristales a orientarse en la misma dirección que éstos. Por su parte, el campo trazador externo —así como otros campos magnéticos presentes— tenderá a orientar los restantes momentos magnéticos del material amorfo en su dirección y sentido; sin embargo, el canje entre cada dos momentos magnéticos del material amorfo, dificultará el cambio de orientación obligando a una transición tanto más progresiva cuanto mayor sea la constante de canje.

Para simular numéricamente la acción del canje, conviene utilizar un método variacional que minimice la energía magnética del sistema. Si pretendemos evaluar exclusivamente la acción del canje, deberemos tomar en consideración sólo dos términos energéticos: la energía de Zeeman asociada al campo excitador externo y la energía de canje. Con el fin de simplificar matemáticamente la simulación sin perder rigor, construiremos un *modelo unidimensional* como el que se esquematiza en la Fig. 4.7, en el que suponemos que el material amorfo lineal está limitado en sus extremos por dos cristales esféricos.



Figura 4.7: Modelo unidimensional de material amorfo magnéticamente blando con dos cristales esféricos magnéticamente duros en sus extremos, para la simulación del efecto de la interacción de canje en el ciclo de histéresis del sistema

Tomaremos el eje x cartesiano en la dirección de la línea que une los dos cristales

esféricos de radio R , con origen en el centro del cristal de la izquierda, denotamos por a la distancia entre sus centros y supondremos que el campo exterior lleva la dirección del eje z . Así, la energía magnética del material amorfo vendrá dada [70, 71, 72] por la expresión siguiente

$$E = \int_R^{a-R} (\mathcal{E}_{\text{ex}} + \mathcal{E}_Z) dx \quad (4.4)$$

donde

$$\mathcal{E}_{\text{ex}} = A \left[\left(\frac{dm_x}{dx} \right)^2 + \left(\frac{dm_y}{dx} \right)^2 + \left(\frac{dm_z}{dx} \right)^2 \right] \quad (4.5)$$

es la *densidad lineal de energía de canje*, siendo A la constante de canje del material amorfo, m_x , m_y y m_z las componentes cartesianas del vector unitario en la dirección del vector magnetización del material amorfo, $\vec{m} = \vec{M}^{\text{am}}/M^{\text{am}}$, y

$$\mathcal{E}_Z = -\mu_0 M^{\text{am}} \vec{H}^{\text{ext}} \cdot \vec{m} \quad (4.6)$$

la *densidad lineal de energía de Zeeman* asociada a la interacción entre el campo externo \vec{H}^{ext} y los momentos magnéticos de la matriz amorfa.

La configuración de imanaciones que minimiza la energía (4.4) es la que se obtiene como solución de las ecuaciones de Euler-Lagrange deducidas para el lagrangiano

$$\mathcal{L} \left(m_x, m_y, m_z, \frac{dm_x}{dx}, \frac{dm_y}{dx}, \frac{dm_z}{dx} \right) = \mathcal{E}_{\text{ex}} + \mathcal{E}_Z \quad (4.7)$$

En este caso, dichas ecuaciones se expresan del modo siguiente

$$\frac{d^2 m_x}{dx^2} = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{d^2 m_y}{dx^2} = 0 \quad (4.9)$$

$$\frac{d^2 m_z}{dx^2} = -\frac{\mu_0 M^{\text{am}}}{2A} H_z^{\text{ext}} \quad (4.10)$$

con la condición adicional de que el módulo del vector \vec{m} sea en todo punto igual a la unidad.

$$m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = 1 \quad (4.11)$$

Desde un punto de vista matemático, la simulación del modelo se reduce, por tanto, a la resolución de tres problemas de contorno independientes para cada una de las tres componentes m_x , m_y y m_z del momento magnético en cada punto, acoplados exclusivamente a través de la condición (4.11). Existen una gran variedad de métodos numéricos para la resolución de las ecuaciones de Laplace (4.8) y (4.9) y la ecuación

4.2 Acción exclusiva de la interacción de canje

de Poisson (4.10) en un problemas de contorno [73], por lo que la implementación de esta simulación sólo requirió, como novedad, la incorporación de la condición (4.11) de un modo que no alterase la convergencia de los métodos de relajación utilizados.

Las condiciones de contorno vienen impuestas por el canje entre los momentos magnéticos de las superficies de los cristales que están en contacto con los momentos magnéticos de matriz amorfa: dado que hacemos la hipótesis de que los cristales no ven alterada la orientación de sus momentos magnéticos por el campo excitador, las condiciones de contorno serán las mismas para todo valor de dicho campo, y consistirán en

$$\vec{m} = \vec{M}_i^{\text{cr}}/M_i^{\text{cr}} \quad x = R \quad (4.12)$$

$$\vec{m} = \vec{M}_f^{\text{cr}}/M_f^{\text{cr}} \quad x = a - R \quad (4.13)$$

siendo \vec{M}_i^{cr} y \vec{M}_f^{cr} las imanaciones a saturación de los cristales esféricos en ambos extremos de la línea.

El resultado de la simulación, para dos esferas de radio $R = 15$ nm, separadas una distancia $a = 0.5$ μm , con una constante de canje $A = 0.4 \times 10^{-11}$ J/m —véase [74]—, y con valores de la imanación a saturación de los cristales y la matriz $\mu_0 M^{\text{cr}} = 1.75$ T y $\mu_0 M^{\text{am}} = 0.55$ T, respectivamente, produce para un campo trazador de amplitud $H_m = 8$ kA/m en la dirección de eje x , y cuando los cristales permanecen orientados paralelamente a él, la curva de histéresis de la Fig. 4.8.

A la vista de la gráfica se hace patente que, pese al «corto alcance» de la interacción de canje, su efecto se propaga a través del material de momento magnético a momento magnético como una onda mecánica. Así, la mera presencia de los cristales con sus momentos magnéticos permanentemente orientados en una misma dirección provoca que, incluso cuando el campo magnético externo es negativo, la variación de la orientación de los momentos magnéticos de la matriz debe cambiar de forma progresiva desde la de un cristal hasta la del campo para nuevamente volver a la del otro cristal. En la Fig. 4.9 puede apreciarse esta variación progresiva de m_z :: incluso con un campo aplicado $H_{\text{ext}} = -500$ A/m el canje mantiene a la matriz prácticamente en saturación positiva —curva en color rojo—; es necesario un campo $H_{\text{ext}} = -531$ A/m —color verde— para que unos pocos momentos magnéticos centrales se orienten paralelamente al campo exterior; aumentando —en valor absoluto— el campo exterior se consigue aumentar la proporción de momentos magnéticos que se orientan en su dirección —curvas azul, violeta y verde que corresponden, respectivamente a valores del campo exterior, $H_{\text{ext}} = -578, -734$ y -1281 A/m—; incluso con un campo $H_{\text{ext}} = -8000$ A/m —color amarillo— los momentos magnéticos más próximos a los cristales se mantienen paralelos a su imanación, impidiendo la saturación «negativa» de la matriz amorfa.

4.3 Acción conjunta de las interacciones dipolar y de canje en un modelo unidimensional

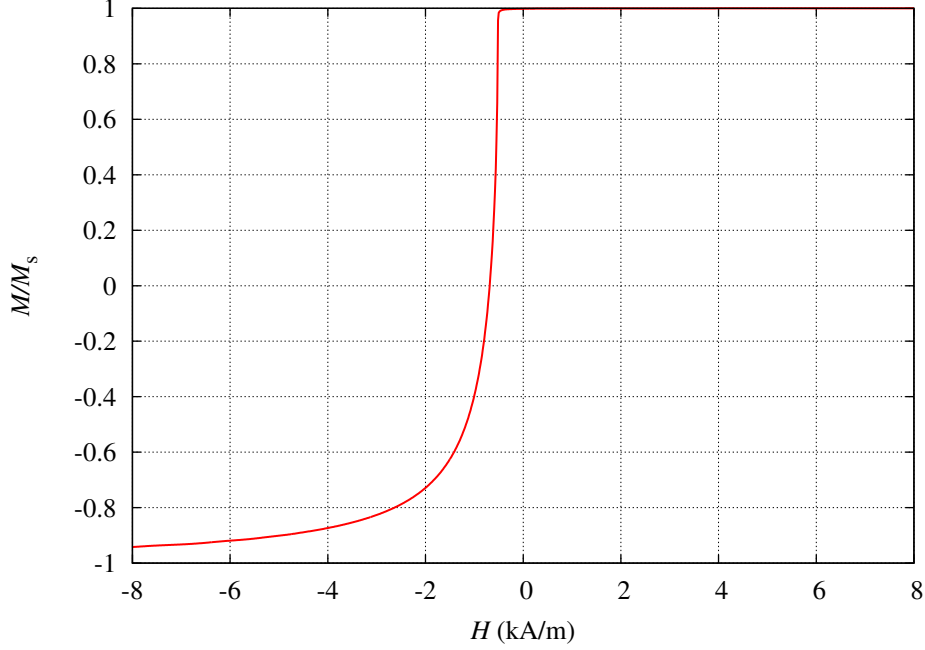


Figura 4.8: Ciclo de histéresis de una muestra amorfa lineal magnéticamente blanda limitada en sus extremos por sendas esferas cristalinas magnéticamente duras considerando sólo la interacción de canje.

• • • • •

4.3 Acción conjunta de las interacciones dipolar y de canje en un modelo unidimensional

La incorporación de la interacción dipolar en el modelo unidimensional descrito implica dos sencillas consecuencias. Por un lado requiere añadir la *densidad de energía de interacción dipolar* entre el campo dipolar \vec{H}_{dip} creado por los cristales y los momentos magnéticos de la matriz amorfa

$$\mathcal{E}_d = -\mu_0 \vec{H}_{\text{dip}} \cdot \vec{m} \quad (4.14)$$

en la expresión (4.4). Del nuevo langrangiano

$$\mathcal{L} \left(m_x, m_y, m_z, \frac{dm_x}{dx}, \frac{dm_y}{dx}, \frac{dm_z}{dx} \right) = \mathcal{E}_{\text{ex}} + \mathcal{E}_Z + \mathcal{E}_d \quad (4.15)$$

se deducen las siguientes ecuaciones de Euler-Lagrange

$$\frac{d^2 m_x}{dx^2} = -\frac{\mu_0 M^{\text{am}}}{2A} H_x^{\text{dip}} \quad (4.16)$$

4.3 Acción conjunta de las interacciones dipolar y de canje en un modelo unidimensional

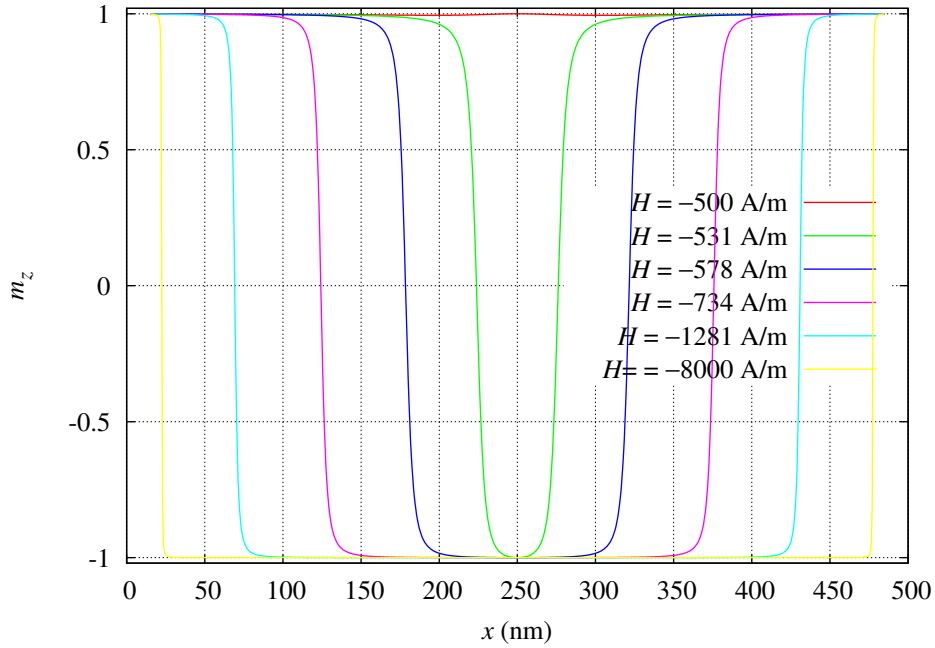


Figura 4.9: Distribución de las componentes en la dirección del campo aplicado de los momentos magnéticos de la matriz amorfa en la línea entre los cristales para diversos valores del campo aplicado

$$\frac{d^2 m_y}{dx^2} = -\frac{\mu_0 M^{\text{am}}}{2A} H_y^{\text{dip}} \quad (4.17)$$

$$\frac{d^2 m_z}{dx^2} = -\frac{\mu_0 M^{\text{am}}}{2A} (H_z^{\text{ext}} + H_z^{\text{dip}}) \quad (4.18)$$

nuevamente desacopladas, salvo por la condición adicional (4.11). Por lo que se refiere a las condiciones de contorno, seguirán siendo válidas las referidas para el caso anterior (4.12) y (4.13).

Por otro lado, y como segunda consecuencia, el canje entre los momentos magnéticos de las superficies de los cristales que están en contacto con los momentos magnéticos de matriz amorfa, impone sobre el problema una peculiaridad: debido a los polos magnéticos que se forman sobre la superficie de la matriz amorfa en contacto con los cristales esféricos, la imanación «efectiva» de éstos se reduce a la diferencia $M^{\text{cr}} - M^{\text{am}}$ quedando consecuentemente reducido el valor del campo dipolar que producen.

Realizaremos ahora dos simulaciones, ambas con los mismos valores de los parámetros que en el caso anterior, pero una con orientación de la imanación de las esferas cristalinas en la dirección del campo exterior trazador y otra con orientación per-

4.3 Acción conjunta de las interacciones dipolar y de canje en un modelo unidimensional

pendicular. Los resultados de las simulaciones producen las curvas de histéresis de la Fig. 4.10. En color azul se ha incluido, para su comparación, la curva de la Fig. 4.9, obtenida sin interacción dipolar.

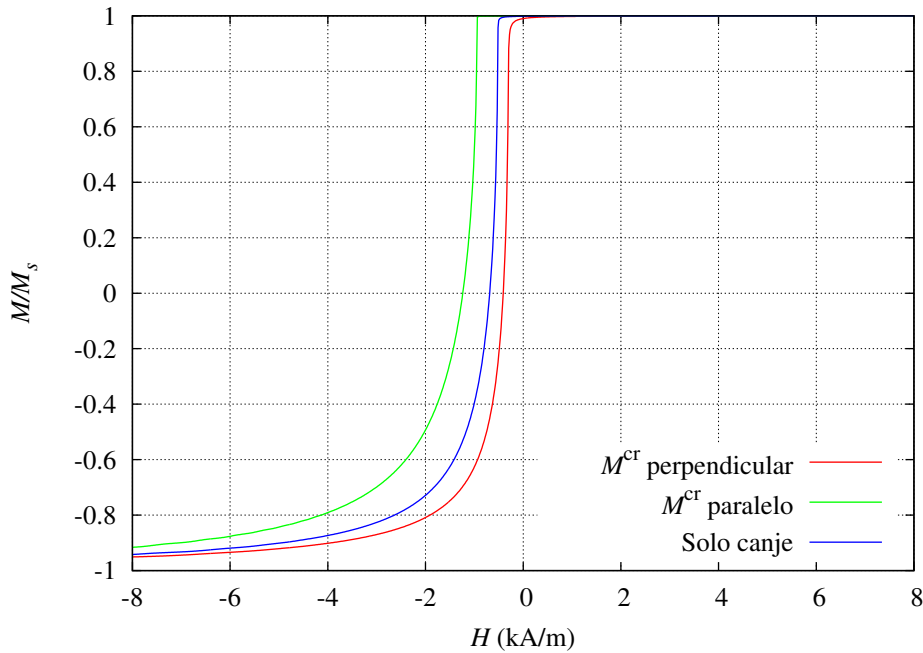


Figura 4.10: Curvas de histéresis de una muestra amorfa lineal magnéticamente blanda, limitada en sus extremos por sendas esferas cristalinas magnéticamente duras con sus imanaciones paralelas. Simulación realizada tomando en consideración tanto la interacción de canje como la interacción dipolar, con las imanaciones perpendiculares al campo exterior —en rojo— y paralelas —en verde—. En color azul se ha incluido, para su comparación, la curva de histéresis de la Fig. 4.8.

La comparación de las tres curvas de la Fig. 4.10 permite establecer conclusiones interesantes. Por un lado, se confirman las hipótesis apuntadas en la sección 4.1: el campo dipolar tiene efectos opuestos en las regiones ecuatorial —correspondiente a la situación en la que el campo trazador es perpendicular a la imanación de los cristales esféricos— y en la región polar —campo externo paralelo, en verde en la gráfica de la Fig. 4.10—, provocando respectivamente desplazamientos de la curva de histéresis a izquierda y derecha respecto a la curva correspondiente a campo dipolar nulo —curva azul—. En segundo lugar, este resultado nos permite, cuando los cristales magnéticamente duros estén rodeados de material amorfo de un modo «equilibrado», *despreciar el efecto promedio de su campo dipolar* y afirmar que, en dichas condiciones y en lo que a desplazamiento del ciclo de histéresis se refiere, *la interacción de canje predomina*

sobre la interacción dipolar.

Esto implica que, a los efectos de extraer consecuencias más cuantitativas de nuestro modelo unidimensional, es conveniente, salvo para geometrías concretas en las que los cristales no esten incrustados en la matriz de forma «equilibrada», realizar las simulaciones *sin la interacción dipolar debida a los cristales*. Por otro lado, ésta es la situación que presentan nuestras muestras experimentales, ateniéndonos a sus dimensiones y sus distancias entre partículas cristalinas. En adelante denominaremos a esta hipótesis simplicadora *distribución cristalina equilibrada*.

• • • • •

4.4 Desplazamiento de las curvas de histéresis

En las dos secciones anteriores hemos expuesto el modelo micromagnético construido para el estudio del desplazamiento del ciclo debido a la nanocrystalización. Ello nos ha permitido, además, mostrar las influencias relativas de las interacciones de canje y dipolar sobre el fenómeno, concluyendo la prevalencia de la primera sobre la segunda en el caso de cristalización equilibrada. Recapitulando, los de los parámetros físicos del modelo son

- El radio R de los cristales esféricos magnéticamente duros.
- La distancia a entre los centros de los cristales.
- El valor A de la constante de canje del material amorfo magnéticamente blando.
- La imanación a saturación M^{cr} de los cristales duros.
- La imanación a saturación M^{am} del material amorfo.
- Las orientaciones θ_1 y θ_2 de las imanaciones de los cristales respecto al campo exterior.

Y los valores de estos parámetros que se han utilizado en las simulaciones del modelo mostradas en las secciones 4.2 y 4.3 han sido

$$\begin{aligned}
 R &= 15 \text{ nm} \\
 a &= 0.5 \text{ } \mu\text{m} \\
 A &= 0.4 \times 10^{-11} \text{ J/m} \\
 \mu_0 M^{\text{cr}} &= 1.75 \text{ T} \\
 \mu_0 M^{\text{am}} &= 0.55 \text{ T} \\
 \theta_1 &= \theta_2 = 0^\circ
 \end{aligned}$$

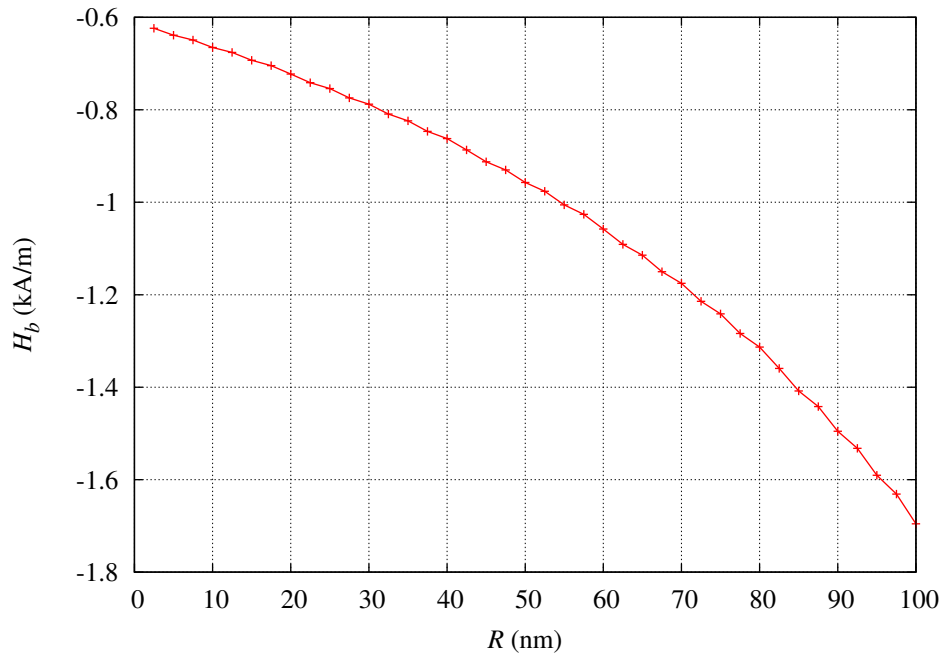


Figura 4.11: Variación del desplazamiento de las curvas de histéresis en función del valor del radio R de los cristales.

La elección de estos valores no ha sido arbitraria: las estimaciones experimentales en materiales que presentan el fenómeno estudiado apuntan hacia ellos como valores típicos de las muestras estudiadas. No obstante, parece interesante analizar la influencia de estos parámetros sobre el desplazamiento de la curva de histéresis.

Conviene mencionar aquí que, cuando el campo dipolar es despreciable, la influencia de los valores concretos de las imanaciones a saturación de los cristales y el material amorfo también lo es. Por ello, nos limitaremos a analizar los otros tres parámetros.

Influencia del tamaño de los cristales. La gráfica de la de la Fig. 4.11, obtenida por simulación, muestra que el aumento del radio de los cristales implica un incremento —en valor absoluto— del desplazamiento del ciclo. Si la distancia a entre los cristales permanece constante, un aumento del radio implica la disminución del volumen —en el modelo unidimensional, longitud— del material amorfo. Como consecuencia, puede intuirse que, puesto que el volumen de material blando «anclado» por cada cristal no variará significativamente, la fracción amorfa que puede seguir al campo trazador será tanto menor cuanto mayor sea el radio de los cristales.

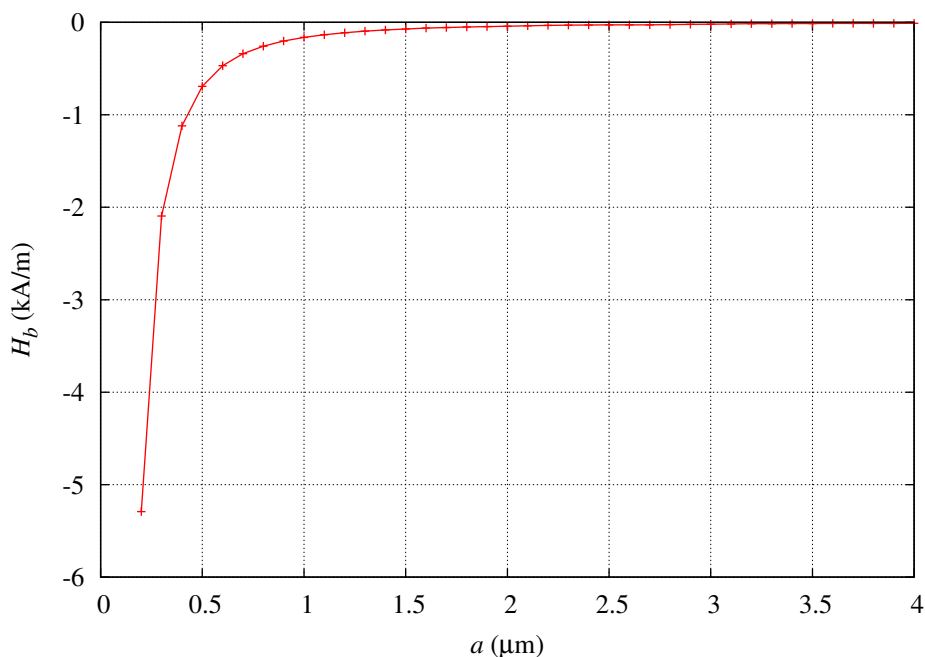


Figura 4.12: Variación del desplazamiento de las curvas de histéresis en función del valor de la distancia a entre los cristales.

Influencia de la distancia entre cristales. Un razonamiento similar permite justificar la variación del desplazamiento del ciclo de histéresis respecto a la variación de la distancia entre las bolas cristalinas representada en la Figura 4.12: un aumento de la distancia entre los cristales disminuirá la fracción amorfa «anclada» a ellos, aumentando de este modo la que puede seguir al campo trazador. En consecuencia, disminuirá el valor del campo necesario para anular la imanación de todo el material y, por tanto, el desplazamiento de la curva de histéresis —en valor absoluto—.

Influencia del valor de la constante de canje. La variación del desplazamiento del ciclo con el valor de la constante de canje A se muestra en la Fig. 4.13. Resulta obvio que, si el efecto del canje es evitar los cambios bruscos de orientación de los momentos magnéticos y el valor de la constante A cuantifica este efecto, cuanto mayor sea dicha constante mayor será el volumen amorfo «anclado» por los cristales y, en consecuencia, menor la fracción que puede seguir al campo exterior aplicado. Por lo tanto, el desplazamiento de la curva de histéresis debe aumentar linealmente —en valor absoluto— con el valor de la constante de canje como, de hecho, muestra la Fig. 4.13.

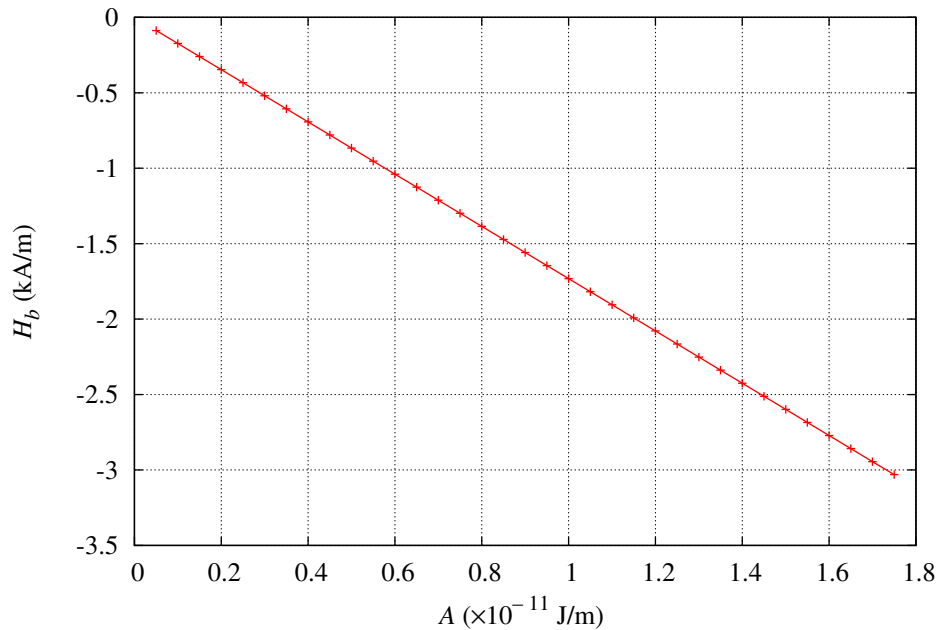


Figura 4.13: Variación del desplazamiento de las curvas de histéresis en función del valor de la constante de canje A en la matriz amorfa.

Influencia de la orientación de la imanación de los cristales. La hipótesis de que la dureza de los nanocristales es suficiente como para que su imanación permanezca inalterada por la acción del campo externo es esencial para la comprensión del fenómeno. Prueba de ello son los resultados de las simulaciones obtenidas al hacer variar la orientación relativa θ de la imanación de los cristales y la línea de acción del campo alterno aplicado para el trazado de la curva de histéresis, que se muestran en la Fig. 4.14. En efecto, para una orientación relativa perpendicular — $\theta = 90^\circ$ —, aunque la interacción de canje «ancla» a una gran parte de la matriz amorfa —dificultando de este modo los estados de saturación—, no se prima ninguno de los dos sentidos, dando lugar a un ciclo perfectamente centrado y simétrico respecto al origen. A medida que el ángulo va reduciéndose, el canje va «anclando» cada vez más volumen amorfo en sentido «positivo», primándose de este modo la saturación positiva frente a la negativa y produciendo desplazamientos «negativos» cada vez mayores. Como consecuencia, la saturación positiva se va alcanzando de forma tanto más súbita cuanto más próxima es la orientación de la imanación de los cristales a la del campo trazado. En el caso límite $\theta = 0^\circ$ la curva de histéresis presenta un «codo» abrupto; en el otro extremo — $\theta = 90^\circ$ —, el codo se ha suavizado hasta igualar al correspondiente a saturación negativa.

4.4 Desplazamiento de las curvas de histéresis

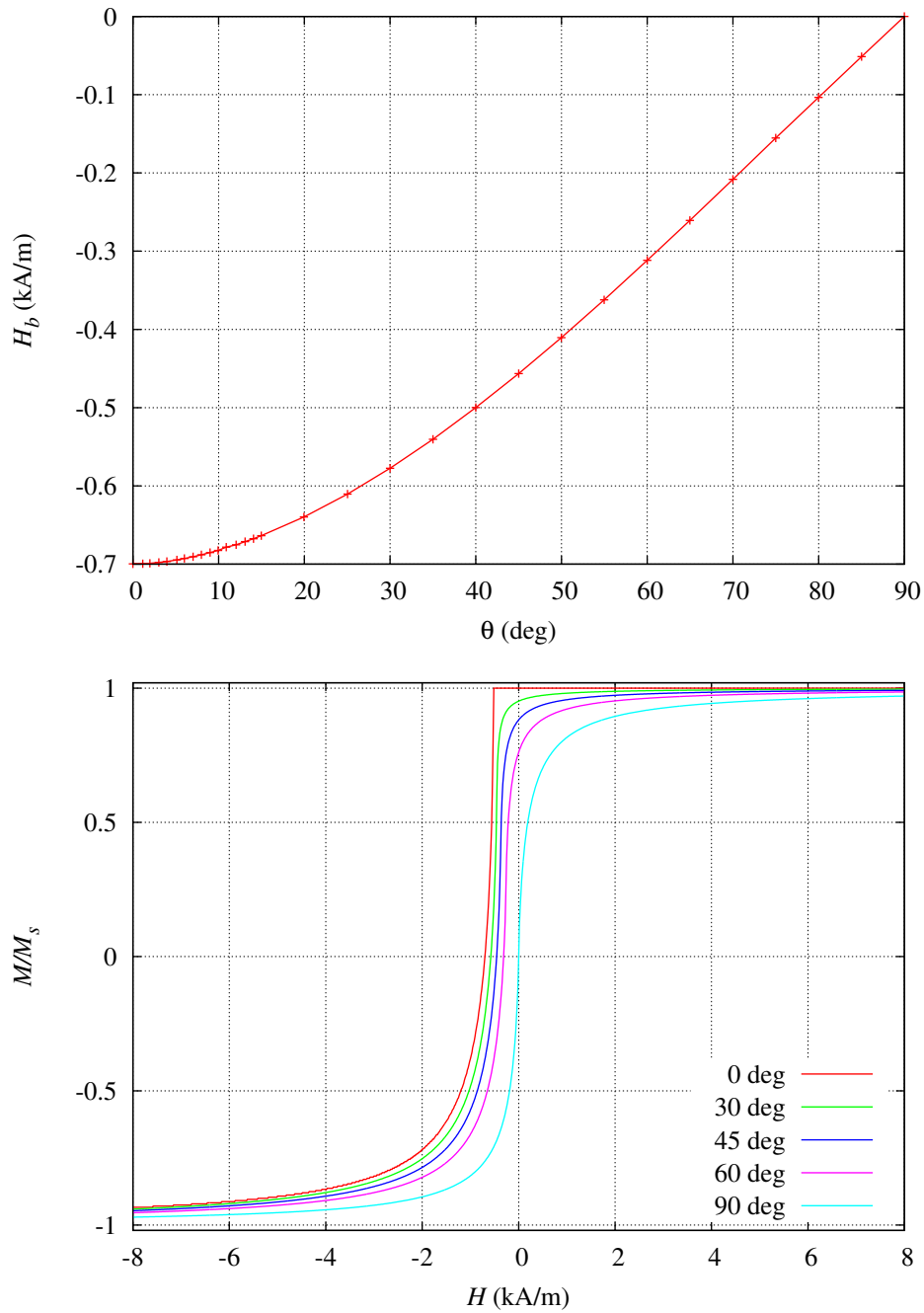


Figura 4.14: Variación del desplazamiento H_b de las curvas de histéresis en función de la orientación θ de la imanación de los nanocristales respecto al campo excitador (arriba). Curvas de histéresis para algunos valores de θ (abajo).

.

4.5 Distorsión de los ciclos de histéresis

El modelo computacional construido no permite obtener ciclos de histéresis, en sentido estricto, sino curvas de imanación —la curva ascendente y la descendente son idénticas—. Este hecho es consecuencia de que, al cuantificar la energía magnética del sistema (4.15), no se ha incluido ningún término de origen «no conservativo» que sería, precisamente, el responsable de las pérdidas por histéresis. No obstante, puesto que todas las curvas mostradas a partir de las simulaciones corresponden a un material magnético muy blando —la matriz amorfa, que presenta muy baja histéresis— podemos aceptar los resultados como una buena aproximación al comportamiento de estos materiales.

Sin embargo, a la vista de los resultados de los dos capítulos anteriores, se hace necesario obtener ciclos de histéresis a partir del modelo. En una primera aproximación, introduciremos la histéresis obligando a uno o los dos cristales a cambiar su orientación al alcanzar la saturación. Veremos que la histéresis introducida por este medio implica una «deformación» de los ciclos, en el sentido de ruptura de la tradicional simetría impar de la curva ascendente respecto de la descendente —además de la que implica el desplazamiento ya estudiado—.

En la Fig. 4.15 podemos observar tres ciclos de histéresis contruidos del siguiente modo:

Ciclo (a): la rama descendente se simula considerando que las esferas cristalinas tienen sus imanaciones orientadas formando ángulos de $\alpha_1 = 0^\circ$ y $\alpha_2 = 15^\circ$ con el sentido positivo del campo excitador; al final de dicha rama —en saturación negativa de la matriz amorfa blanda— la acción conjunta del campo externo y el canje ejercido por la matriz sobre el cristal consigue invertir la imanación de aquel nanocristal cuya orientación dista más de la dirección del campo externo, con lo que se produce el cambio a $\alpha_2 = 165^\circ$; en estas condiciones se simula la curva ascendente. Como puede observarse, este ciclo presenta histéresis —derivada de la del nanocristal que invierte su orientación—, desplazamiento hacia la izquierda y asimetría relativa de las curvas ascendente y descendente.

Ciclo (b): del mismo modo pero con $\alpha_1 = 15^\circ$ y $\alpha_2 = 60^\circ$ en la curva descendente y $\alpha_1 = 15^\circ$ y $\alpha_2 = 120^\circ$ en la ascendente.

Ciclo (c): La misma situación pero con $\alpha_1 = 30^\circ$ y $\alpha_2 = 45^\circ$ en la rama descendente y $\alpha_1 = 30^\circ$ y $\alpha_2 = 135^\circ$ en la ascendente.

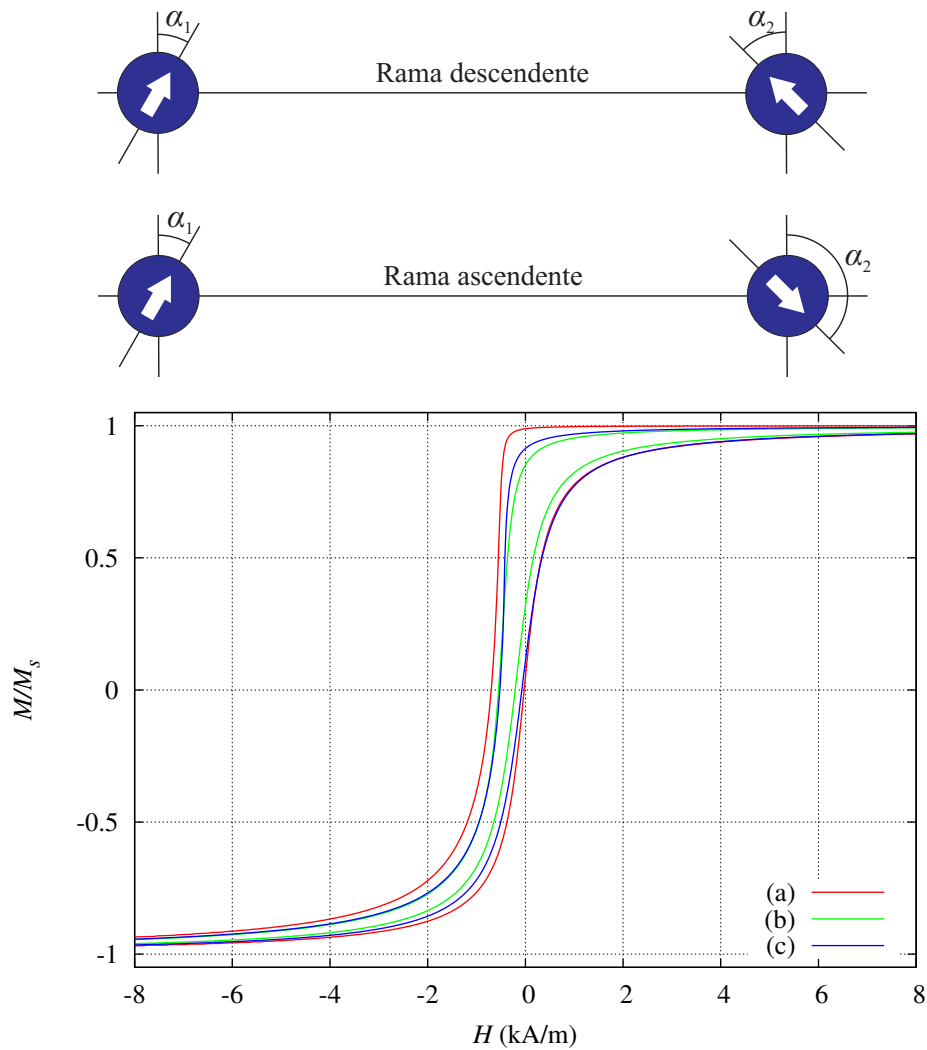


Figura 4.15: Ciclos de histéresis simulados con orientaciones de las imanaciones de los cristales —respecto al campo alterno aplicado— distintas en las ramas ascendente y descendente: (a) descendente $\alpha_1 = 0^\circ, \alpha_2 = 15^\circ$ y ascendente $\alpha_1 = 0^\circ, \alpha_2 = 165^\circ$; (b) descendente $\alpha_1 = 15^\circ, \alpha_2 = 60^\circ$, y ascendente $\alpha_1 = 15^\circ, \alpha_2 = 120^\circ$; (c) descendente $\alpha_1 = 30^\circ, \alpha_2 = 45^\circ$, y ascendente $\alpha_1 = 30^\circ, \alpha_2 = 135^\circ$.

De la Fig. 4.15 se derivan dos consecuencias muy interesantes:

- Habida cuenta de que el material amorfo tiene un campo coercitivo casi despreciable, es el comportamiento de los cristales, en lo referente a la inversión de su imanación, el principal responsable de la histéresis del material.
- Un comportamiento distinto de los dos cristales en la curva ascendente del ciclo —que uno de ellos invierta su orientación y el otro no lo haga— es suficiente para distorsionar el ciclo de histéresis rompiendo la simetría de las dos curvas que lo componen.

Por otro lado, la comparación de los ciclos resultantes de las simulaciones con los experimentales desplazados y distorsionados de las Fig.2.8 (b), 2.9 (b), 2.13, 2.14 (c), 2.18 y 2.25 permite apreciar una significativa diferencia: todos los ciclos experimentales mencionados presentan una forma de ciclo más ancha en la parte inferior que en la superior, mientras que, por el contrario, los ciclos simulados de la Fig. 4.15 presentan mayor anchura en la parte superior que en la inferior.

Un análisis cuidadoso de estos resultados nos llevó a buscar la causa de esta diferencia en la «instantaneidad», en el caso simulado, de la inversión de la imanación del cristal al alcanzar la saturación. Pensando en el caso real, lo más razonable es que, los cristales que se hallan incrustados de modo disperso por la matriz amorfa tengan sus ejes fáciles orientados al azar. Tras la preimanación, todos los momentos magnéticos se orientarán en la dirección y sentido más próximos a los del campo preimador. Aquellos cristales que tengan sus ejes fáciles más cercanos a la dirección del campo aplicado mantendrán inalterada esta orientación pero, cuanto más alejados estén, más fácilmente invertirán su imanación siguiendo sus variaciones. Por lo tanto, cabe pensar que los cristales cuya imanación siga al campo invertirán su imanación de forma progresiva a lo largo de las curvas ascendente y descendente.

Con esta idea de «progresividad» en la mente y dado que el modelo de simulación sólo dispone de dos cristales esféricos, se nos ocurrió implementar una variación consistente en que los cristales siguieran al campo del mismo modo que lo haría una partícula monodominio de Stoner-Wohlfarth. A los efectos del modelo, esta variación sólo requiere que las condiciones de contorno (4.12) y (4.13), dependientes de la orientación de la imanación de los cristales, cambien con el campo externo según dicta el modelo mencionado.

El resultado es muy satisfactorio. Si los dos cristales se comportan como partículas monodominio con un campo de anisotropía de 47 kA/m, con sus ejes fáciles formando

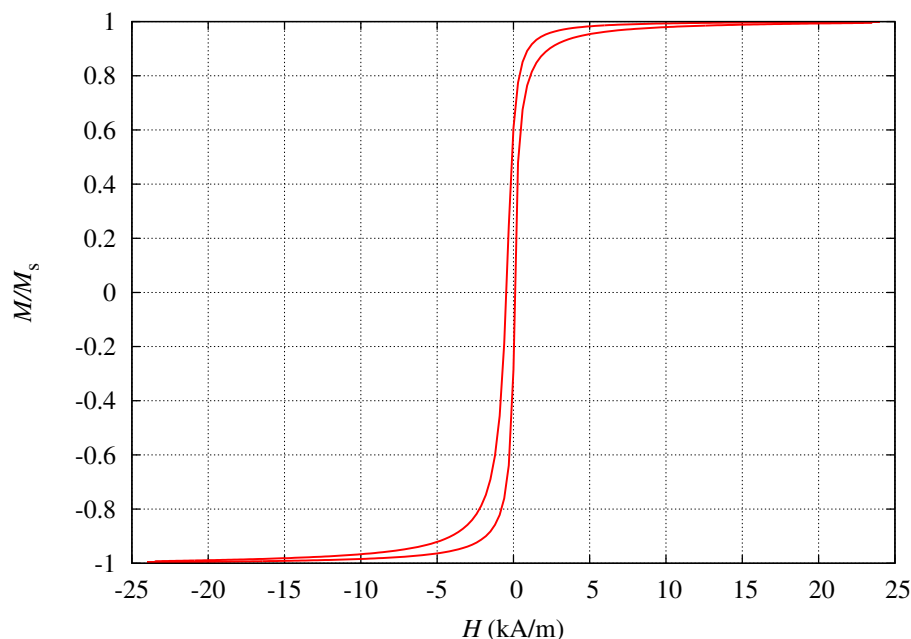


Figura 4.16: Ciclo simulado con los cristales esféricos modelizados como partículas monodominio de Stoner-Wholfarth.

ángulos de 45° y 60° con la dirección del campo trazador, el ciclo resultante presenta, como puede observarse en la Fig. 4.16, todas las características del fenómeno estudiado: el desplazamiento hacia la izquierda y la distorsión del ciclo con mayor anchura en la parte inferior que en la parte superior.

• • • • •

4.6 Conclusiones del modelo micromagnético

Del contenido de las secciones anteriores de este Capítulo podemos extraer, como resultados más relevantes y a modo de resumen, las siguientes conclusiones:

- La influencia de la interacción dipolar en el fenómeno de desplazamiento y distorsión del ciclo de histéresis en sistemas bifásicos depende de la geomtría de la matriz amorfa en torno a los cristales magnéticamente duros: si la distribución cristalina es «equilibrada» dicha influencia es despreciable frente a la de la interacción de canje.
- El efecto del desplazamiento de la curva de histéresis disminuye tan rápidamente con la distancia entre partículas, que unas pocas micras son suficientes para que sea inapreciable —véase Fig. 4.12—. Esto explica por qué el fenómeno tiene una

dependencia tan crítica con las condiciones de recocido, consiguiéndose sólo en un rango muy estrecho de temperaturas.

- Como cabía esperar, la intensidad del fenómeno varía de forma directamente proporcional a la constante de canje A de la matriz amorfa.
- En condiciones de distribución cristalina equilibrada,
 - Es la dureza magnética de los cristales, a través de la interacción de canje, la principal responsable de la histéresis del sistema duro–blando.
 - La orientación preferente de las imanaciones de los cristales en el sentido positivo del campo trazador induce una cierta «anisotropía unidireccional de canje» —vigente mientras el campo trazador tenga amplitudes relativamente pequeñas— que es la responsable del desplazamiento y la distorsión de la simetría del ciclo de histéresis en los materiales nanocristalinos.
- El modelo micromagnético reproduce las condiciones anteriores imponiendo, a través de las condiciones de contorno, que los cristales se comporten como partículas monodominio de Stoner-Wohlfarth con orientaciones de sus ejes fáciles tales que una de ellas nunca llegue a invertir su imanación mientras que la otra traza el ciclo completo siguiendo al campo trazador.

CAPÍTULO 5

Conclusiones globales

En los distintos capítulos de esta memoria se han ido señalando las conclusiones parciales más relevantes del trabajo realizado. Se destacan a continuación las conclusiones «transversales» de la tesis doctoral presentada:

- Respecto al origen del fenómeno de desplazamiento y distorsión de los ciclos de histéresis, nuestro modelo micromagnético permite concluir que la interacción de canje predomina sobre la dipolar en el caso de geometrías con distribución cristalina equilibrada. Este resultado se ve reforzado por el estudio experimental de la variación del desplazamiento de los ciclos con la temperatura que se expone en la sección 2.4. De acuerdo con esto, podemos afirmar que se trata de un tipo particular de anisotropía de canje cuyo origen, a diferencia del fenómeno del *exchange bias*, está en las interfases ferromagnético–ferromagnético entre materiales magnéticos de dureza dispar.
- Se comprobó experimentalmente que el fenómeno de desplazamiento y distorsión

de ciclos en cintas amorfas de base cobalto requiere recocidos en un estrecho rango en la región de temperaturas inmediatamente anterior al primer pico de cristalización. Además, el cociente H_b/H_c , que cuantifica el fenómeno, se hace mayor al reducir la temperatura de recocido y aumentar los tiempos de tratamiento. En estas condiciones, la morfología característica consiste en nanocristales individuales completamente rodeados de matriz amorfa. En la misma línea, mediante las simulaciones por ordenador realizadas con los modelos micromagnéticos del capítulo 4 se puso de manifiesto que esta morfología es compatible con lo que denominamos la hipótesis de distribución cristalina «equilibrada», y que la crítica dependencia de las condiciones de recocido es una consecuencia de que sólo para un estrecho rango de pequeñas distancias entre cristales se evidencia el fenómeno estudiado.

- El estudio de las SFD medidas experimentalmente permitió comprobar que en sistemas bifásicos duro-blando los ciclos de histéresis medidos con un campo trazador de amplitud intermedia entre los campos críticos de las dos fases presentan —previa preimanación con un campo mucho mayor que el trazador— desplazamiento y distorsión. Este hecho fue ratificado tanto por el modelo macromagnético ISFD-MFI del capítulo 3, que permitió simular el desplazamiento del ciclo, como por el modelo micromagnético que consiguió, además, simular la distorsión.
- La adecuación del histeresímetro para la medida de curvas FORC permitió contrastar los resultados experimentales con los de simulación mediante el modelo ISFD-MFI. Se midieron y simularon las SFD derivadas de ellas y los diagramas FORC concluyendo que las constantes de interacción entre las distintas fases magnéticas del material son positivas.
- También se consiguieron simular con el modelo macromagnético las formas de los ciclos de histéresis característicos de muestras con altos grados de cristalización —recocidos a temperaturas más altas y mayores duraciones— obteniéndose en estos casos las siluetas características con «cintura de avispa» y forma «panzuda» que se habían observado experimentalmente.

• • • • •

5.1 Posibles líneas de investigación futuras

De las posibles continuaciones del trabajo de investigación realizado a lo largo de esta tesis doctoral, cabe destacar las siguientes:

- Ya se ha comprobado que los materiales cristalinos duro–blando con ciclo de histéresis desplazado presentan curvas de magnetoimpedancia también desplazadas con gran potencial para la detección de campos magnéticos débiles –véanse los dos últimos artículos de la sección 2.8—. En el futuro sería interesante profundizar en la optimización de este fenómeno para su uso en sensores de campo. Una herramienta muy útil para este fin podría ser el desarrollo de modelos computacionales de la magnetoimpedancia que clarificasen los factores más influyentes en esta aplicación.
- Creo que la profundización en el estudio de los diagramas FORC para la caracterización de las interacciones entre distintas fases magnéticas, dará interesantes frutos en un futuro próximo.
- Así mismo, la búsqueda de un método experimental de obtención de las SFD intrínsecas permitiría una caracterización más completa de los materiales magnéticos, tanto monofásicos como multifásicos.
- La extensión del modelo micromagnético expuesto en el capítulo 4 al caso tridimensional y con condiciones de contorno generales, es un objetivo ambicioso en el que tengo depositadas grandes expectativas.

Bibliografía

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6040–6044.
- [2] P. Duwez, Rapidly chilled amorphous alloy films, *Trans. Am. Soc. Metals* 60 (1967) 607–616.
- [3] P. Marín, A. Hernando, Applications of amorphous and nanocrystalline magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 215–216 (2000) 729–734.
- [4] R. O’Handley, J. Mengusar, S.-W. Sun, Y. Hara, N. Grant, Magnetization process in devitrified glassy alloy, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 3563.
- [5] P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela, J. Irvine, Effects of nanocrystallization upon the soft magnetic properties of Co-based amorphous alloys, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6940.
- [6] J. González, N. Murillo, J. Blanco, P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela, Effects of Nanocrystallization on the Magnetostriction of Co-based Amorphous Alloys, *IEEE Trans. Magn.* 30 (6) (1994) 4812–4814.

- [7] I. Betancourt, M. Jiménez, S. Aburto, V. Marquina, R. Gómez, M. Marquina, R. Ridaura, M. Miki, R. Valenzuela, Nanocrystallization studies in Co-rich amorphous alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 140–144 (1995) 459–460.
- [8] G. Bordin, G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, Nanocrystallization of ferromagnetic Co-rich amorphous alloys and magnetic softening, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 2163–2169.
- [9] G. Bordin, G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, Temperature dependence of magnetic properties and phase transitions in a soft magnetic Co-based nanostructured alloy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 1795–1800.
- [10] G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, Magnetic softening and nanocrystallization in amorphous Co-rich alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 172 (1–2) (1997) 147–152.
- [11] G. Bordin, G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, Temperature dependence of magnetic properties of a Co-based alloy in amorphous and nanostructured phase, *J. Magn. Magn. Mater.* 195 (3) (1999) 583–587.
- [12] A. Zern, I. Kleinschroth, A. González, A. Hernando, H. Kronmüller, Transmission electron microscopy–investigation of the microstructure of rapidly quenched $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ alloys, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 7609–7615.
- [13] A. Hernando, A. González, C. Ballesteros, A. Zern, D. Fiorani, F. Lucari, F. D’Orazio, Magnetic behaviour during the first crystallisation stages in Co-B amorphous alloys: a test of the exchange penetration through interfaces, *Nanostruct. Mater.* 11 (6) (1999) 783–788.
- [14] A. González, A. Zern, A. Hernando, Effect of cobalt nanoclusters on magnetization processes in Co-B amorphous alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 196–197 (1999) 175–176.
- [15] P. García-Tello, N. Murillo, J. González, E. Amano, R. V. J. González, The effective anisotropy of nanocrystallized Co-based alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 211–213.
- [16] H. Lachowicz, R. Zuberek, M. Kuzminski, A. Slawska-Waniewska, Magnetic hardening in gradually devitrified Co-based glassy alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 196–197 (1999) 151–153.
- [17] A. Slawska-Waniewska, P. Didukh, H. Lachowicz, T. Kulik, Microstructural transformation and magnetic properties of annealed CoNbCuSiB alloy, *J. Magn. Magn. Mater.* 215–216 (2000) 495–498.

-
- [18] H. Lachowicz, Experimental test of Néel's theory of the Rayleigh rule using gradually devitrified Co-based glass, *J. Magn. Magn. Mater.* 215–216 (2000) 280–283.
- [19] G. Herzer, Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets, *IEEE Trans. Magn.* 25 (5) (1989) 3327–3329.
- [20] G. Herzer, Nanocrystalline soft magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 157 (1996) 133–136.
- [21] A. Hernando, M. Vázquez, T. Kulik, C. Prados, Analysis of the dependence of spin–spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials, *Phys. Rev. B* 51 (6) (1995) 3581–3586.
- [22] D.-X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, Hysteresis loop shift in annealed FeCrSiB amorphous wires, *J. Magn. Magn. Mater.* 212 (2000) 373–380.
- [23] Y. Li, D. Chen, M. Vázquez, A. Hernando, Effects of magnetostatic interaction on the magnetization processes in $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ nanocrystalline wires, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 508–511.
- [24] M. Rivas, J. García, M. Tejedor, E. Bertrán, J. Céspedes, Influence of the dipolar interactions in the magnetization reversal asymmetry of hard–soft magnetic ribbons, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 023903.
- [25] W. Meiklejohn, C. Bean, New Magnetic Anisotropy, *Phys. Rev.* 102 (1956) 1413–1414.
- [26] M. Stiles, R. McMichael, Temperature dependence of exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 12950–12956.
- [27] A. Berkowitz, K. Takano, Exchange anisotropy — a review, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 552–570.
- [28] J. Nogués, I. Schuller, Exchange bias, *J. Magn. Magn. Mater.* 192 (1999) 203–232.
- [29] C. Prados, P. Crespo, J. González, A. Hernando, J. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, R. Walton, H. Kroto, Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to γ -Fe, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 113405.
- [30] O. Kohmoto, N. Yamaguchi, K. Ohya, H. Fujishima, Change of the magnetic property in some amorphous alloys by low temperature annealing, *Jpn. J. Appl. Phys.* 17 (1978) 257–258.

- [31] A. Potapov, A. Glazer, I. Startseva, On shifted hysteresis loops in amorphous ribbons $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, *Phys. Met. Metall. (URSS)* 59 (1985) 109–115.
- [32] N. Noskova, V. Shulika, A. Potapov, On the nature of the hysteresis loop shift in amorphous soft magnetic alloys, *Mater. Trans.* 42 (2001) 1540–1542.
- [33] K. Yamauchi, Y. Yoshizawa, Displaced hysteresis loops of cobalt-based amorphous alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 133 (1991) 180–183.
- [34] A. Shaikh, D. Wexler, G. Delamore, Effect of annealing on the magnetic properties and microstructure of amorphous $\text{Co}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, *J. Magn. Magn. Mater.* 152 (1996) 345–352.
- [35] J. González, M. Montero, V. Raposo, A. Hernando, On the relationship between the hysteresis loop shift and the dipolar interactions in hard-soft nanocomposite samples, *J. Magn. Magn. Mater.* 221 (2000) 187–195.
- [36] D.-X. Chen, X.-S. Pan, Shift of hysteresis loops for nearly zero-magnetostrictive non-crystalline toroidal samples and its eliminating methods, *Acta Metall. Sinica* 19 (1983) A176–A182.
- [37] D.-X. Chen, L. Pascual, F. Castaño, A. Hernando, M. Vázquez, Anomalous asymmetric magneto-inductance in amorphous $\text{Co}_{68.2}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ wire with shifted hysteresis loop, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 111–114.
- [38] Y.-F. Li, M. Vázquez, D.-X. Chen, Asymmetric axial-field-dependent circular susceptibility in annealed FeCrSiB amorphous wire, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 389–391.
- [39] M. Vázquez, G. Badini-Confalonieri, L. Kraus, K. Pirota, J. Torrejón, Magnetostatic bias in soft/hard bi-phase layered materials based on amorphous ribbons and microwires, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 763–767.
- [40] J. Torrejón, L. Kraus, K. Pirota, G. Badini, M. Vázquez, Magnetostatic coupling in soft/hard biphasic magnetic systems based on amorphous alloys, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09N105.
- [41] C. Pike, A. Roberts, K. Verosub, Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6660–6667.
- [42] C. Pike, A. Fernandez, An investigation of magnetic reversal in submicron-scale Co dots using first order reversal curve diagrams, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6668.

-
- [43] C. Pike, C. Ross, R. Scalettar, G. Zimanyi, First-order reversal curve diagram analysis of a perpendicular nickel nanopillar array, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 134407.
- [44] L. Spinu, A. Stancu, C. Radu, L. Feng, J. Wiley, Method for magnetic characterization of nanowire structures, *IEEE Trans. Magn* 40 (2004) 2116–2118.
- [45] F. Béron, D. Ménard, A. Yelon, First-order reversal curve diagrams of magnetic entities with mean interaction field: A physical analysis perspective, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07D908.
- [46] F. Béron, K. Pirota, M. Knobel, Probing the interdependence between irreversible magnetization reversal processes by first-order reversal curves, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07E308.
- [47] J. Martínez-García, J. García, M. Rivas, Asymmetric magnetization reversal of partially devitrified $\text{Co}_{66}\text{Si}_{15}\text{B}_{14}\text{Fe}_4\text{Ni}_1$, *J. Non-Cryst. Sol.* 354 (2008) 5123–5125.
- [48] M. Rivas, J. Martínez-García, P. Mariño, B. Jiménez, J. García, Hard–soft magnetic ribbons with biased hysteresis curves, *J. Non-Cryst. Sol.* 357 (2011) 3351–3356.
- [49] M. Rivas, J. García, M. Cerdeira, J. Martínez-García, Temperature dependence of biased hysteresis loop in hard–soft nanocrystalline Co-based ribbons, *J. Non-Cryst. Sol.* 358 (2012) 310–315.
- [50] J. García, M. Rivas, M. Tejedor, A. Svalov, A. Pierna, F. Marzo, Nanocrystallization and magnetic anisotropy in $\text{Co}_{66}\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Fe}_4\text{Mo}_2$, *J. Magn. Magn. Mater.* 290–291 (2005) 1499–1501.
- [51] M. Rivas, J. García, M. Cerdeira, V. Fal-Miyar, M. Tejedor, Time dependence of hysteresis loop displacement in hard–soft magnetic systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 304 (2006) e684–e686.
- [52] M. Rivas, J. García, R. C. J. Riba, L. Elbaile, Surface crystallization and magnetic properties in $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) e538–e540.
- [53] H. Kronmuller, M. Fahn timer, *Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids*, Cambridge University Press, 2003.
- [54] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, *Nature* 423 (2003) 850–853.

- [55] J. Vargas, J. Gómez, R. Zysler, A. Butera, Thermal stabilization of magnetic nanoparticles embedded in a ferromagnetic matrix, *Nanotechnology* 18 (11) (2007) 115714.
- [56] J. Martínez-García, M. Rivas, L. Elbaile, R. Díaz-Crespo, J. García, S. Volchkov, Asymmetrical magnetoimpedance effect in partially devitrified $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Si}_{16}\text{B}_{12}\text{Mo}_2$ ribbons, *Sensors Lett.* 7 (2009) 507–511.
- [57] D. Lago-Cachón, J. Martínez-García, M. Rivas, J. García, Biased giant magnetoimpedance and switching field distribution curves in $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ nanocrystalline ribbons, *J. Alloys Compd.* 536, Supplement 1 (2012) S312 – S314.
- [58] F. Preisach, Uber die magnetische Nachwirkung, *Zeitschrift fur Physik B* 94 (1935) 277–302.
- [59] I. D. Mayergoyz, Mathematical Models of Hysteresis, *Phys. Rev. Lett.* 56 (15) (1986) 1518–1521.
- [60] F. Liorzou, B. Phelps, D. L. Atherton, Macroscopic Models of Magnetization, *IEEE Trans. Magn.* 36 (2) (2000) 418–428.
- [61] E. D. Torre, F. Vadja, Parameter Identification of the Complete-Moving-Hysteresis Model Using Major Loop Data, *IEEE Trans. Magn.* 30 (1994) 4987–5000.
- [62] E. D. Torre, Effect of interaction on the magnetization of single domain particles, *IEEE Audio Electroacoust.* 14 (1966) 86–93.
- [63] E. D. Torre, F. Vadja, G. R. Kahler, Modelling magnetic materials with the CMH model, *J. Magn. Magn. Mater* 133 (1994) 6–10.
- [64] R. J. M. van de Veerdonk, X. Wu, D. Weller, Determination of Switching Field Distributions for Perpendicular Recording Media, *IEEE Trans. Magn.* 39 (1) (2003) 590–593.
- [65] D. Atherton, B. Szpunar, J. Szpunar, A new approach to Preisach diagrams, *IEEE Trans. Magn.* 23 (1987) 1856–1865.
- [66] L. Néel, Sur les effets des interactions entre les domaines elementaires: Bascule et reptation, *J. Phys. Rad.* 20 (1959) 215–221.
- [67] M. McHenry, M. Willard, D. Laughlin, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, *Progress in Materials Science* 44 (1999) 291–433.

- [68] J. Torrejón, L. Kraus, G. Badini-Confalonieri, M. Vázquez, Multilayer systems magnetostatically coupled: Magnetization profile and local volume domain structure, *Acta Materialia* 56 (2008) 292–298.
- [69] J. Torrejón, G. Badini-Confalonieri, M. Vázquez, Fabrication and magnetic properties of hard/soft magnetostatically coupled FeP/FeNi multilayer microwires, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07E712.
- [70] N. Saito, H. Fujiwara, Y. Sugita, A new type of magnetic domain in thin Ni-Fe films, *Journal of the Physical Society of Japan* 19 (3) (1964) 421–422.
- [71] Y. Murayama, Micromagnetics on stripe domain films. Critical cases, *Journal of the Physical Society of Japan* 21 (11) (1966) 2253–2266.
- [72] K. Ounadjela, G. Suran, Exchange coupling between a soft and a hard ferromagnetic thin film, *J. Appl. Phys.* 63 (8) (1988) 3244–3246.
- [73] W. Press, W. Vetterling, S. Teukolsky, B. Flannery, *Numerical Recipes in C++: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, 2002.
- [74] M. Kone, P. Spibiik, P. Kolliir, P. Sovak, Temperature dependence of the magnetization and of the other physical properties of rapidly quenched amorphous CoB alloys, *IEEE Trans. Magn.* 30 (2) (1994) 524–526.