



Universidad de Oviedo
Departamento de Física

Tesis Doctoral

**Interacción dipolar magnética en
cintas nanocristalinas de base cobalto**

Montserrat Rivas Ardisana

Diciembre 2005



Universidad
de Oviedo

Reservados todos los derechos
© El autor

Edita: Universidad de Oviedo
Biblioteca Universitaria, 2008
Colección Tesis Doctoral-TDR nº 39

ISBN 978-84-691-6706-9
D.L.: AS.05358-2008



A mis padres y a María,

A Fernando y a Víctor,

lo mejor que he hecho en mi vida.

Agradecimientos

Por más que piense no voy a saber expresar suficientemente mi agradecimiento hacia José Ángel García, Director de esta Tesis. Espero que algún día me cuente cómo logra el milagro de ser un excelente jefe y también un gran compañero. Siempre, siempre he encontrado en él el apoyo incondicional, el buen humor, las palabras de aliento y una gran confianza. Nunca un mal gesto ni una mala palabra. Así empezamos no hace tanto con cuatro paredes vacías que se convirtieron en un pequeño laboratorio que ahora está creciendo y creciendo (espero que sobrevivamos a la segunda mudanza). Creo que sabe que puede contar conmigo siempre.

Agradezco sinceramente su apoyo a Marcos Tejedor, Director de nuestro Departamento, que me ha acogido en su grupo y dado la oportunidad de participar en sus proyectos de investigación.

Y un millón de gracias a mis compañeros. Y por haberme ofrecido su amistad, además de su compañerismo, a todos ellos infinitas gracias más:

A mi querido compañero y *sin embargo* amigo José Carlos Martínez por mil cosas (te debo una mariscada, ya sabes, venga mejillones, calamares, sin reparar en gastos) o dos mil, he perdido la cuenta. Y a su media naranja, Marisa, que me metió en este lío de MatLab del que no he podido salir.

A Ángeles Cerdeira y a Vanessa Fal, que vinieron el último año a alegrar el laboratorio y que me han ayudado a sacar adelante las últimas medidas. El laboratorio es mucho más amable y divertido desde que están, amén de las discusiones científicas y el desenmarañamiento de cables, y me alegro de contar con ellas para los planes de futuro. Va a ser estupendo.

A Charo Díaz y a Laura Elbaile, mis chicas Kerr, por sus medidas de ciclos superficiales. Pero también por haberme aguantado el rollo y haberlo hecho de forma crítica (y, aviso para navegantes, no será el último que me tengáis que aguantar).

Algunas personas muy amables me han ayudado con sus medidas experimentales o con la discusión de los resultados y me gustaría también agradecerse aquí:

A Jesús Blanco, que me cedió parte de su valioso tiempo para orientarme cuando empecé con el análisis estructural, le agradezco enormemente su buena disposición y amabilidad.

Andrey Svalov y Galina Kurlyandskaya me han regalado alguna entusiasta discusión científica de la que he disfrutado y aprendido un montón. La idea de calentar con luz procedió de Galina y fue absolutamente providencial.

Quiero agradecer a M^a José Pérez las medidas con la balanza de Faraday y aún más su disponibilidad inmediata y su reconfortante compañerismo.

Julio Riba además de hacer unas fotos estupendas con el microscopio electrónico de barrido, lo hace con vocación, involucrándose en cada proyecto y además es terriblemente didáctico, todo lo cual es muy de agradecer.

A los profesores Ángel Rodríguez Pierna, de la Universidad del País Vasco, y Enric Bertrán, de la Universidad de Barcelona, deseo agradecerles las medidas realizadas en sus laboratorios en el marco de nuestra colaboración científica.

Aprovecho la ocasión para acordarme de mis compañeros de la Escuela de Ingeniería Industrial de Gijón, Belén, Jesús, Fano, Víctor, Miguel Ángel, José Ramón, Ángel, Carmen, Roberto, Manolo, Rafa, Tarno, Ana,... que me han acompañado y ayudado estos años en la tarea docente, que consiguen entre todos un ambiente de trabajo magnífico (tal vez no debería correr la voz) y que celebran unas comidas estupendas.

Y lo más importante, a Mi Familia le debo todo por hacerme tan feliz y ahora mismo por haberme apoyado en este proyecto cuyo resultado les quiero dedicar. Mis padres, María, Fernando (un lujo de asesor científico particular) siempre habéis creído en mí y es vuestra confianza la que me ha llevado a la meta. Víctor también cree en mí, pero eso es porque aún no tiene sentido común.

Índice general

1. Introducción	7
2. Técnicas Experimentales	15
2.1. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente	15
2.1.1. Generación de campo magnético y detección de la señal inducida . . .	16
2.1.2. Procedimiento de medida	18
2.1.3. Corrección de la deriva residual	19
2.2. Ciclos de histéresis a temperaturas altas	23
2.2.1. Sistema calefactor y medida de la temperatura	24
2.2.2. Generación del campo magnético y detección de la señal inducida . . .	25
2.2.3. Sincronización e integración de la señal	27
2.3. Efecto Kerr transversal	30
2.4. Magnetometría de par	31
2.4.1. Curvas de par y anisotropía magnética	31
2.4.2. Descripción del magnetómetro de par compacto	32
2.4.3. Procedimiento de medida	34

ÍNDICE GENERAL

2.4.4. Preparación de las muestras	35
2.5. Horno para tratamientos térmicos y termomagnéticos	36
2.6. Técnicas de análisis estructural y calorimetría	37
2.6.1. Microscopía electrónica de transmisión	37
2.6.2. Microscopía electrónica de barrido	39
2.6.3. Difracción electrónica y de rayos X	40
2.6.4. Calorimetría diferencial de barrido	43
2.6.5. Balanza de Faraday	44
3. Tratamientos térmicos y resultados del análisis estructural	47
3.1. Calorimetría y tratamientos térmicos	47
3.2. Tamaño y fracción volumétrica de los cristales	49
3.3. Fases cristalinas presentes en las muestras	53
3.4. Cristalización superficial	59
4. Anisotropía magnética	63
4.1. Anisotropía magnética en materiales nanocristalinos	63
4.1.1. Anisotropía magnetocristalina	63
4.1.2. Anisotropía de forma	64
4.1.3. Anisotropía magnetoelástica	65
4.1.4. Modelo de anisotropía aleatoria para materiales nanocristalinos	65
4.1.5. Anisotropía efectiva en materiales nanocristalinos bifásicos	66
4.2. Resultados experimentales y discusión	67

5. Histéresis a temperatura ambiente	71
5.1. Histéresis de las muestras con elevada fracción cristalina	71
5.2. Histéresis de las muestras con pequeña fracción cristalina. Resultados experimentales	73
5.3. Campo magnético promedio creado por una partícula esférica	80
5.4. Estructuras magnéticas alrededor de las partículas	82
5.5. Dimensiones de las estructuras	86
5.5.1. Estructura de huso	87
5.5.2. Estructura de disco	89
5.6. Campos promedios creados por las estructuras	90
5.7. Simulación del ciclo resultante	93
5.8. Distribución angular de ejes fáciles	95
5.9. Distribución de anisotropías	101
6. Evolución temporal de los ciclos de histéresis	107
6.1. Resultados experimentales de las medidas en función del tiempo	107
6.2. Relajación térmica	109
6.3. Discusión	111
7. Efecto de la temperatura en el ciclo de histéresis	115
7.1. Resultados experimentales de las medidas de ciclos de histéresis a altas temperaturas	116
7.2. Efecto de la temperatura en las partículas más pequeñas	118

ÍNDICE GENERAL

7.3. Influencia de la temperatura en la imanación de saturación y la constante de anisotropía	122
8. Conclusiones	129
A. Campo promedio de prolatos y oblatos en un volumen	133
A.1. Campo promedio creado por un prolato en una muestra cilíndrica	133
A.2. Campo promedio creado por un oblato en una muestra cilíndrica	135
A.3. Campo promedio creado por un prolato en una muestra prismática	138
A.4. Campo promedio creado por un oblato en una muestra prismática	140

Capítulo 1

Introducción

Los materiales nanocristalinos han suscitado el interés de numerosos investigadores del campo de la Física del Estado Sólido, y en particular del Magnetismo, 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). Hoy en día algunos materiales nanocristalinos se comercializan y sus procedimientos de fabricación son conocidos. Sin embargo, el origen de sus propiedades magnéticas y su dependencia de la naturaleza particular de cada aleación nanocristalina (fase o fases cristalinas presentes en el material, tamaño y distribución de los cristales, características magnéticas de los mismos, etc.) así como su evolución con el tiempo y la temperatura, siguen siendo objeto de gran número de investigaciones y publicaciones científicas. Este interés se justifica tanto desde el punto de vista de la comprensión básica de las propiedades magnéticas en relación con la estructura como desde la perspectiva de las posibles aplicaciones tecnológicas derivadas de dicho conocimiento.

Existen varios métodos de obtención de materiales nanocristalinos de entre los cuales la cristalización controlada de un precursor amorfo es una de las más frecuentes y la que ha sido utilizada en el presente trabajo de tesis. Es bien sabido que las aleaciones amorfas en estado virgen (*as-quenched*) son metaestables no sólo respecto al correspondiente estado cristalino sino incluso respecto a la propia fase amorfa. El estado amorfo no es propiamente un estado de la materia sino que puede verse como una prolongación del estado líquido que presenta un aspecto sólido a escala humana. En principio todas las sustancias podrían existir en fase amorfa si pudieran enfriarse tan rápidamente que se fijara en un estado aparentemente sólido el desorden del líquido. En la práctica, los materiales amorfos son materiales que cristalizan muy

Capítulo 1: Introducción

lentamente cosa que se consigue en los amorfos metálicos incluyendo en la composición de la aleación algún elemento *amorfizante* como por ejemplo el silicio o el boro. En esta tesis se estudia la nanocrystalización de cintas amorfas de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ fabricado comercialmente (German Vacuum Schmeltze lo comercializa con el nombre de Vitrovac 6025 y la empresa Goodfellow también fabrica este material en forma de cinta) por enfriamiento ultrarrápido o *melt spinning*. Este procedimiento consiste básicamente en proyectar la aleación fundida sobre una rueda metálica fría que gira a gran velocidad consiguiendo así solidificar el material en un estado *desordenado*. No hay que olvidar que el material amorfo es una estructura metaestable y que la mínima energía es la asociada al estado cristalino. El diagrama TTT (tiempo, temperatura, transformación) de la figura 1.1 esquematiza las transformaciones de fase y de él podría inferirse que la transformación de la fase amorfa en cristalina podría suceder a cualquier temperatura en cuestión de tiempo, si bien ya han pasado más de 40 años desde que se obtuvieran los primeros vidrios metálicos por enfriamiento ultrarrápido [2] sin que se haya conocido esta transformación a temperatura ambiente. La cristalización del material requiere la aportación de energía adicional, lo que normalmente se logra mediante algún tipo de recocido, dependiendo el resultado fuertemente de las condiciones del mismo tales como temperatura, tiempo, ritmo de calentamiento y atmósfera, así como obviamente de la técnica utilizada (recocido en horno convencional, flash-annealing, láser) e incluso de los parámetros de fabricación de la aleación amorfa. Hay muchas reacciones de cristalización posibles dependiendo de todas estas condiciones. Por eso se pueden establecer 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 tiempo del tratamiento térmico. Controlando estos parámetros pueden lograrse distintos resultados de las dos principales características de los materiales nanocrystalinos: su tamaño (del orden de unidades a decenas de nanómetros) y su fracción volumétrica (la distancia entre granos, unida a la intensidad del canje ferromagnético que se produce a través de la matriz residual, determina las propiedades magnéticas).

Al igual que el trabajo en el que por primera vez se consiguió la estructura nanocrystalina [1], mucha de la investigación realizada posteriormente en este campo se ha centrado en materiales basados en Fe (ver por ejemplo el artículo de Marín et al. [3] y otros citados allí). En estos casos la nanocrystalización se logra tratando las muestras a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de cristalización. Recientemente algunos autores han dirigido su interés hacia composiciones basadas en Co, en cuyo caso la temperatura de desvitrificación debe estar por

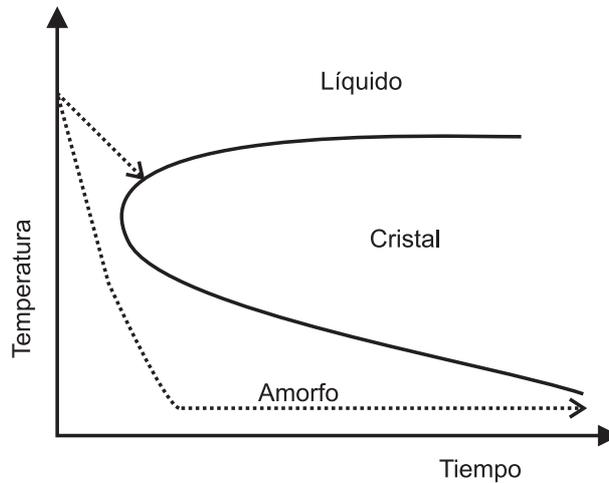


Figura 1.1: Diagrama TTT típico en el que se esquematizan las transformaciones líquido-cristal y líquido-amorfo según las temperaturas y el ritmo de enfriamiento.

debajo de la de cristalización. A continuación se citan algunos trabajos realizados sobre la nanocristalización y las propiedades magnéticas de materiales basados en Co. Naturalmente esta lista no pretende ser exhaustiva, sino únicamente indicativa 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 desvitrificación del $\text{Co}_{84}\text{Nb}_{10}\text{B}_6$ y los 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. En particular, hacen recocidos a 300-450°C encontrando que la permeabilidad inicial y la frecuencia de relajación de la pared tienen sus mejores valores (respectivamente máximo y mínimo) para $t = 15$ min y luego empeoran. 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. presentan en [7] 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, entorno a 1°C para muestras recocidas a temperaturas por debajo de 400 °C y menos de 10°C para recocidos

Capítulo 1: Introducción

a 400 y 450°C.

- La desvitrificación de una variante del Vitrovac 6025 ($\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{B}_{11.5}\text{Si}_{16.5}$) y del Metglas 2714 ($\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{B}_{14}\text{Si}_{15}$) ha sido el objeto de algunas publicaciones entre 1997-1999 de Buttino et al. [8, 9, 10, 11]. Los resultados son similares en ambos casos obteniéndose las mejores propiedades blandas (se investigaron la permeabilidad inicial, imanación de remanencia y campo coercitivo) para los recocidos de 30 min a 500°C.
- Hernando et al. [12, 13, 14] han estudiado 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.
- García-Tello et al. analizan en la referencia [15] la anisotropía magnética efectiva mediante medidas de las curvas 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. Las propiedades óptimas se encuentran para los recocidos a 375°C de 60 min.
- Lachowicz et al. [16, 17, 18] han estudiado la transformación de la microestructura del $\text{Co}_{66}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{Si}_{12}\text{B}_{12}$ y el $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{17}\text{B}_{11}$ en relación con el endurecimiento observado tras los recocidos.

La mayor parte de los resultados enumerados en estos trabajos se explican en el marco de las teorías clásicas de los materiales nanocristalinos [19, 20, 21, 22] que se comentarán más ampliamente en el capítulo 4. Existe además un conjunto de materiales muy a próximos éstos, en el sentido de que tienen una estructura nanocristalina, que han llamado la atención de diversos investigadores en los últimos años por presentar un comportamiento histerético muy particular: el ciclo de histéresis es asimétrico y está desplazado en el eje horizontal. Debido a la simetría de la anisotropía magnética los ciclos de histéresis son generalmente simétricos. Esta simetría se rompe cuando los materiales poseen anisotropía de canje, tal y como constataron por primera vez Meiklejohn y Bean en 1956 [23]. La anisotropía de canje se observa en diversos sistemas que contienen interfases ferromagnéticas (FM)-antiferromagnéticas (AFM) cuando estos se enfrían en presencia de campo magnético por debajo de la temperatura de Néel del AFM; en estas circunstancias la interacción de canje a través de estas interfases da lugar a diversas

manifestaciones de la anisotropía de canje una de las cuales es el desplazamiento horizontal del ciclo de histéresis, conocido generalmente como *exchange bias* (EB). En la literatura pueden encontrarse artículos notables sobre este tema en las que se refieren estas y otras características asociadas a la anisotropía de canje (ver por ejemplo [24, 25, 26, 27]). Sin embargo el comportamiento histerético anómalo al que nos vamos a referir en este trabajo presenta características claramente diferenciadoras del EB, entre otras, que no es necesaria la presencia de las fases FM-AFM ni el enfriamiento con campo, sino que se observa en algunos compuestos ferromagnéticos después de recocidos convencionales. Además, a diferencia del EB, este otro fenómeno de asimetría del ciclo puede modificarse o incluso suprimirse mediante tratamientos magnéticos a temperatura ambiente sin que sea necesaria la contribución de nuevos tratamientos térmicos. A continuación se relatan brevemente los principales descubrimientos hasta el momento acerca de este fenómeno.

- En 1978 Kohmoto et al. [28] encuentran en muestras de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_5\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ recocidas a bajas temperaturas ($< 200^\circ\text{C}$) 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 cada vez mayores. El efecto es más pronunciado cuanto mayor es el tiempo de recocido. Estos autores ya señalan entonces como probable origen del fenómeno la presencia de regiones heterogéneas magnéticamente mucho más duras que el resto de la matriz.
- En 1991 Yamauchi et al. [29] observan el mismo fenómeno al recocer un material amorfo basado en Co 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 la dependencia 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.
- Potapov et al. [30] constatan el efecto en el mismo tipo de muestras que Kohmoto y posteriormente en $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{20}\text{Si}_5\text{B}_{15}$ [31]. Apuestan por la relación entre el desplazamiento

Capítulo 1: Introducción

del ciclo y la precipitación de una fase magnéticamente dura en la matriz de material blando.

- Shaikh et al. [32] han observado 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 Fe. El fenómeno se relaciona con la formación de cristales de Co en el bulk.
- Recientemente González et al [33] han publicado 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 Ba aparecen embebidas por partículas de Fe mucho mayores y, siendo la hexaferrita mucho más dura magnéticamente aún que el Fe, el campo dipolar que las primeras crean en las segundas parece ser el origen de la asimetría del ciclo.
- Chen et al son los autores que más esfuerzo han dedicado recientemente al fenómeno del desplazamiento del ciclo de histéresis en los sistemas compuestos blando-duro. Lo observaron por primera vez en 1983 en cintas basadas en CoFeSiB [34] y en 2000-2002 en hilos nanocristalinos basados en Fe [35, 36]. Además de verificar para estos materiales las características observadas en los artículos a los que nos referimos más arriba, Chen et al. han analizado el comportamiento del campo coercitivo y el desplazamiento con la temperatura de la muestra, que en ambos casos, supone una disminución continua. Además en la referencia [36] señalan que el desplazamiento de sus muestras desaparece, disminuyendo ligeramente el campo coercitivo, 1.5 minutos 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. Recientemente [37, 38] han estudiado en este tipo de muestras comportamientos asimétricos anómalos de la magneto-impedancia y la susceptibilidad circular en función del campo aplicado.

Los datos y análisis de estos autores apuntan a que el origen de estos fenómenos anómalos en materiales amorfos parcialmente cristalizados se encuentran en la interacción dipolar entre los cristalitos duros precipitados durante el recocido y la matriz amorfa mucho más blanda

magnéticamente. Sin embargo aún quedan incógnitas por resolver en este mecanismo: Parece producirse más fácilmente en compuestos basados en Co que en los que se basan en Fe, ¿cuál es la diferencia sustancial? No hay datos acerca de la evolución temporal y con la temperatura de medida de muestras basadas en Co, ¿es el efecto tan efímero como en las muestras de la referencia [36]?, ¿y a qué se debe?, ¿cuál es el mecanismo básico de la evolución térmica? También sería interesante relacionar la asimetría de la silueta del ciclo con el campo dipolar. Finalmente queda por dilucidar el efecto del pulido.

En el presente trabajo de tesis pretendemos contribuir a resolver algunas de las incógnitas que se plantean aportando datos experimentales que relacionan la microestructura en volumen y en superficie de muestras de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ tratadas térmicamente con el fenómeno del ciclo de histéresis desplazado. Apostando por la interacción dipolar entre las fases blanda y dura como origen del fenómeno, se han desarrollado cálculos para explicar semi-cuantitativamente nuestros resultados y, basándonos siempre en este modelo, se han simulado numéricamente la forma de los ciclos y la evolución de sus principales características con los campos aplicados, el tiempo y la temperatura. En base a estas consideraciones, se ha estructurado la memoria del siguiente modo:

Capítulo 2 En él se describen las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo detallando especialmente aquellas que se han desarrollado o mejorado como parte del mismo.

Capítulo 3 Se describen los tratamientos térmicos practicados a las muestras de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ y se detallan los resultados del análisis estructural, lo que llevará a clasificar las muestras en dos grupos según su bajo o alto grado de nanocristalización.

Capítulo 4 Se exponen los resultados de la magnetometría de par en las muestras con elevada fracción cristalina que permiten estimar la constante de anisotropía de los cristalitas existentes en las muestras. Se constata además el comportamiento anómalo del par en las muestras con bajo grado de nanocristalización.

Capítulo 5, 6 y 7 Se presentan los principales resultados experimentales acerca de la histéresis de los materiales y su evolución con el campo magnético máximo aplicado en el trazado, el campo aplicado previamente al trazado, el tiempo y la temperatura, así como con la microestructura. Los resultados se explican en el marco de la interacción dipolar entre los cristales y la matriz residual.

Capítulo 1: Introducción

Capítulo 8 Finalmente se resumen las conclusiones más significativas del trabajo y se describen las expectativas sobre futuras investigaciones en este tema.

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1. Ciclos de histéresis a temperatura ambiente

En el curso de esta tesis se han desarrollado dos sistemas trazadores de ciclos de histéresis en continua adaptados a las características de nuestras muestras. Se describe a continuación el primero de ellos, que es un histeresímetro para medidas a temperatura ambiente cuya configuración se esquematiza en la figura 2.1.

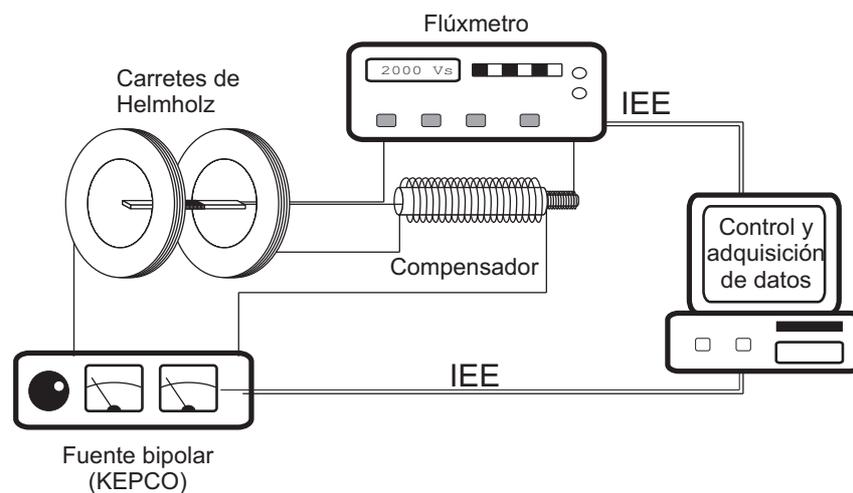


Figura 2.1: Esquema del sistema de medida de ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

2.1.1. Generación de campo magnético y detección de la señal inducida

El campo magnético de excitación de la muestra se genera mediante unos carretes de Helmholtz de 20 cm de diámetro y 36Ω de resistencia conectados en serie. Éstos se alimentan con una fuente bipolar Kepco de 4A/50V lo que proporciona un campo máximo en la configuración paralelo de 15 kA/m. En la figura se muestra la calibración del campo de los carretes, que arroja una constante de $C_{\text{carretes}} = 6.65 \text{ kAm}^{-1}/\text{A}$, así como la homogeneidad del campo en la región entre ambos.

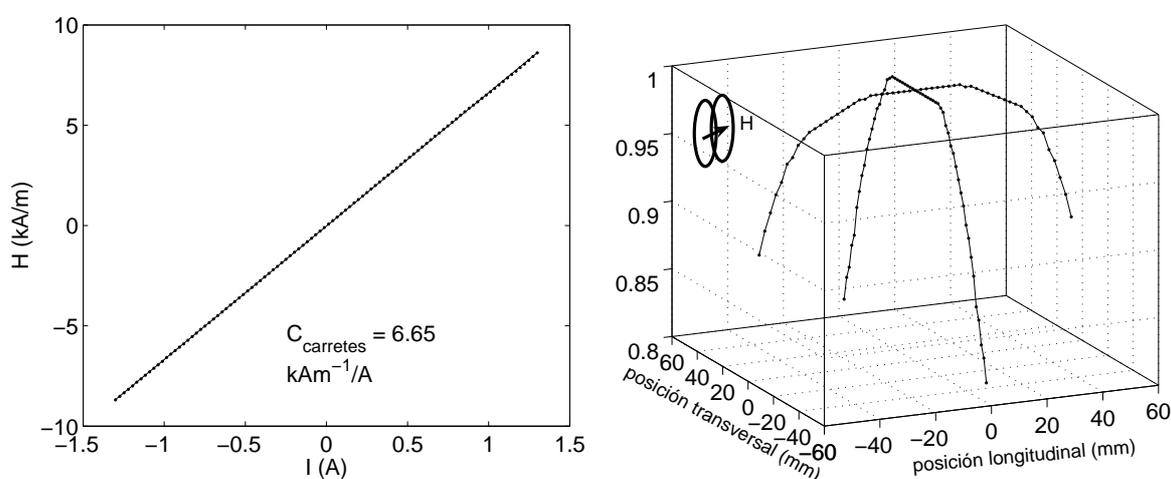


Figura 2.2: (a) Calibración del campo magnético producido por los carretes en función de la intensidad que circula por ellos. (b) Campo magnético en el interior de los carretes en función de la distancia al centro en dirección paralela al campo (posición longitudinal) y en dirección perpendicular (posición transversal).

La muestra se aloja en el interior de una pequeña bobina de cobre, situada en el centro de los carretes, que recoge las variaciones de flujo magnético Φ que producen en ella una fuerza electromotriz e_1 dada por la ley de Faraday de la inducción electromagnética:

$$e_1 = -n_1 \dot{\Phi} = -n_1 \dot{B} S_1 = -\mu_0 n_1 \dot{H} S_1 + \mu_0 n_1 \dot{M} S_m \quad (2.1)$$

siendo S_1 y S_m las superficies transversales al campo de la bobina detectora y la muestra respectivamente, n_1 el número de vueltas del bobinado, H la magnitud del campo aplicado y M la imanación de la muestra. Dado que se desea trazar el ciclo $M - H$ hay que aislar el segundo

término de la expresión 2.1 eliminando el primero; esto puede hacerse matemáticamente pero conlleva una pérdida importante de precisión en la detección de la señal porque la contribución del campo aplicado puede ser considerablemente superior a la de la imanación. Por ello es aconsejable realizar una compensación previa, por ejemplo mediante una segunda bobina conectada a la primera en serie oposición y cuya señal e_2 compense la inducida en la bobina detectora en ausencia de muestra. En nuestro caso la bobina compensadora se sitúa fuera del campo de los carretes y se introduce parcialmente en un solenoide que está alimentado con la misma corriente que ellos; la compensación se logra cuando el número de vueltas n_2 de la bobina compensadora introducidas en el solenoide es tal que:

$$e_1^{vacío} - e_2 = -n_1 S_1 C_{carretes} \dot{I} + n_2 S_2 C_{solenoides} \dot{I} = 0 \quad (2.2)$$

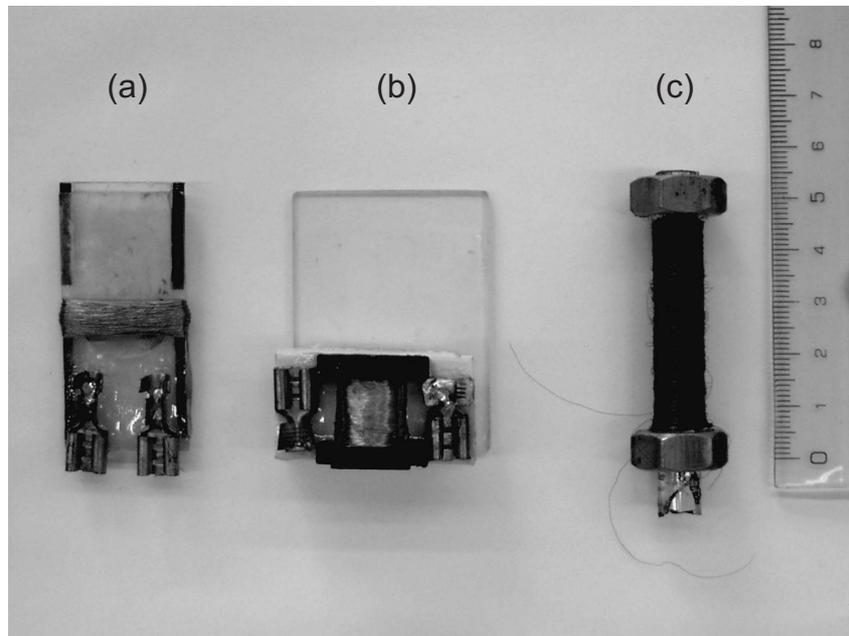


Figura 2.3: Bobinas detectoras utilizadas para (a) discos, (b) cintas de 5 mm de ancho y (c) medidas a temperaturas elevadas.

Este tipo de compensación es adaptable a distintos tipos de bobinas detectoras introduciendo en cada caso el número n_2 de vueltas necesario. Dado que para esta tesis se han medido muestras con forma de disco y de cinta, se han utilizado dos bobinas secundarias adaptadas en cada caso a la geometría (es conveniente que la sección transversal de la bobina sea lo más pequeña posible y más corta que la muestra para reducir el número de líneas de flujo que se cierran sobre sí mismas en su interior, ya que éstas son *inactivas*, no producen flujo neto). En la figura 2.3

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

puede verse la bobina (a) de 1000 vueltas, sección transversal $18 \times 1 \text{ mm}^2$ y longitud 5 mm, utilizada para medir los discos de 15 mm de diámetro y $25\text{-}40 \mu\text{m}$ de espesor y también se muestra la bobina (b) de 5000 vueltas, sección $6 \times 5 \text{ mm}^2$ y longitud 10 mm para cintas de 5 mm de ancho, 40 mm de longitud y $25\text{-}40 \mu\text{m}$ de espesor. La bobina (c) se ha utilizado para las medidas a temperaturas elevadas y se describe en la sección 2.2.

La señal procedente del sistema bobina detectora-bobina compensadora se integra con un flúxmetro Magnet-Physik EF4 (de sensibilidad 10^{-7} Wb) que devuelve una señal proporcional a la imanación de la muestra. Para calibrar esta señal se ha utilizado en cada caso la medida de la muestra as-quenched, cuya imanación de saturación es bien conocida. Tanto el flúxmetro con la fuente bipolar están conectados a un ordenador mediante un interfaz IEEE-488 que permite realizar la medida de forma totalmente automática.

2.1.2. Procedimiento de medida

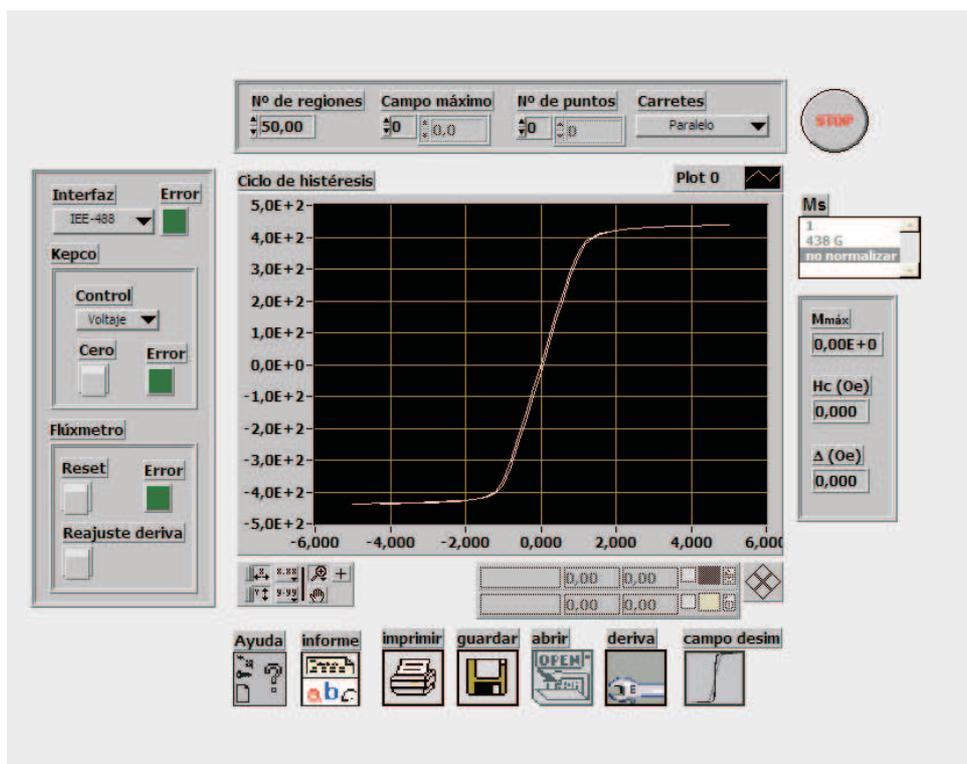


Figura 2.4: Pantalla de control del trazador de ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

Los programas de control y tratamiento de los datos se han realizado con el software Lab-

view de National Instruments; en la figura 2.4 se muestra la pantalla de control. El procedimiento de medida es el siguiente: después de introducirse los parámetros de entrada, tales como el número de puntos del ciclo (lo que determina el escalón de campo), el campo máximo aplicado H_m y las constantes de Helmholtz, se activan las funciones de ajuste del flúxmetro que permiten compensar la deriva del instrumento y que el programa controla automáticamente hasta que ésta se minimiza. Se procede entonces a medir la curva de histéresis: el campo magnético se varía desde H_m hasta $-H_m$ y nuevamente hasta H_m en n pasos (esto supone frecuencias entorno a 3-40 mHz) y se adquieren los datos de flujo correspondientes. Para garantizar que la velocidad de cambio del flujo se mantiene por debajo de 0.06 Wb/ms, que es el máximo que el flúxmetro puede integrar, y también para tener una buena definición de la curva en la región de imanación nula, el programa permite variar el escalón de campo en distintas partes de la curva. Para medidas a muy baja frecuencia, como las que se hacen con esta instalación, se ha comprobado que esto no influye en el resultado y sin embargo puede ser muy útil si se requieren campos de saturación relativamente grandes comparados con el valor del campo coercitivo (si se mantiene constante el ritmo de muestreo a lo largo de la curva, hay que hacer medidas con muchos puntos y por tanto muy largas para tener una buena definición de la zona central y esto conlleva la acumulación de una deriva muy importante). Este es el caso de los discos de las muestras as-quenched, en los que el campo desimanador debido a la forma impone campos de saturación del orden de 1.6 kA/m, mientras que el campo coercitivo es del orden de 2 A/m.

2.1.3. Corrección de la deriva residual

Uno de los problemas generales de los trazadores de ciclos de histéresis procede de la deriva del integrador debida fundamentalmente a efectos termoeléctricos en los circuitos. Este problema es muy significativo cuando las medidas se realizan a muy bajas frecuencias y es especialmente importante en el caso de muestras circulares o con elevada rugosidad por el problema ya mencionado del campo de saturación. Dado que los valores del campo coercitivo y la remanencia dependen en gran medida de una buena determinación del eje $M = 0$, la corrección de la deriva es extremadamente importante. Los integradores comerciales o las soluciones propuestas en la literatura [39, 40, 41, 42] permiten ajustes de la deriva hasta $2 \mu\text{Wb}/\text{min}$, pero para medidas largas aún esto puede distorsionar significativamente el ciclo. Las soluciones que se basan en un ajuste lineal de la deriva también son insuficientes según nuestra experiencia y la de otros autores [43], de hecho esto puede apreciarse en la figura 2.5 en la que se presenta la deriva

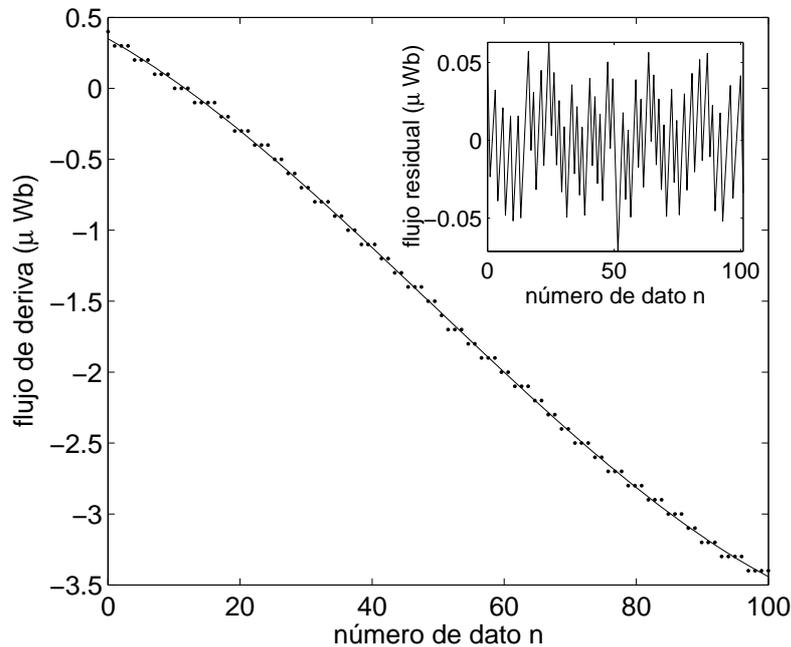


Figura 2.5: Los puntos de la gráfica principal representan los datos experimentales de la deriva medida con la bobina detectora (a) de la figura 2.3 con el campo aplicado barriendo un ciclo completo a 8 mHz.

residual de nuestro integrador durante 2 minutos, medida con el bobinado (a) de la figura 2.3. Para solventar este problema hemos desarrollado un algoritmo de tratamiento de los datos que pasamos a describir a continuación y que se basa en las propiedades de simetría de la histéresis [44].

En el caso de un material con ciclo de histéresis simétrico, como las muestras as-quenched estudiadas en este trabajo o las muestras nanocristalinas con elevada fracción cristalina, la respuesta magnética del material al campo excitador es igual aunque cambiada de signo cuando el campo desciende desde H_m hasta $-H_m$ que cuando asciende desde $-H_m$ a H_m . Por tanto, en ausencia de deriva, la suma de los valores de flujo correspondientes a campos opuestos de las ramas descendente y ascendente debe ser nula en todo el rango de valores de campo. Sea n la variable *número de dato* en el ciclo, empezando en $n = 0$ y terminando con $n = N$. La simetría del ciclo conlleva la condición:

$$\Phi(n) + \Phi(n + N/2) = 0 \quad (2.3)$$

Debido a la deriva residual, el flujo real $\Phi'(n)$ se ve afectado por la correspondiente deriva $d(n)$,

que es a su vez una función de n ya que evoluciona en el tiempo, y por tanto la suma 2.3 es una función $f(n)$:

$$f(n) = \phi'(n) + \phi'(n + N/2) = d(n) + d(n + N/2) \quad (2.4)$$

Hemos comprobado que nuestra deriva residual es una función continua del tiempo, y por tanto de n , que puede aproximarse bien mediante un polinomio de tercer orden $d(n) = p + qn + rn^2 + sn^3$, con p , q , r y s parámetros constantes a determinar. En la figura 2.5 la línea de trazo continuo es el ajuste de este tipo. De esto se deduce que $f(n)$ puede expresarse también como un polinomio de tercer orden, de la forma:

$$\begin{aligned} f(n) = & 2p + qN + rN^2 + sN^3 \\ & + (2q + 2rN + 3sN^2)n \\ & + (2r + 3sN)n^2 + 2sn^3 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Nuestro programa de corrección suma los datos del vector de flujos correspondiente a la rama descendente y el de la rama ascendente para obtener los valores experimentales de la función $f(n)$. Utilizando el algoritmo de Cholesky el programa ajusta los datos a un polinomio de tercer orden, ajuste de cuyos coeficientes se calculan los parámetros p , q , r y s para reconstruir la función de deriva $d(n)$. Con esta función el programa calcula y corrige la deriva residual en cada punto del ciclo.

Para comprobar el método, se utilizaron los datos medidos en vacío, como los de la figura 2.5. En todos los casos se obtuvieron patrones como los de la figura interior de 2.5 después de sustraer la deriva calculada. Como puede verse, el resultado son valores máximos del orden de 5×10^{-8} Wb, menores que la sensibilidad del aparato.

En la figura 2.6 puede verse un ejemplo del resultado en el ciclo de una de las muestras utilizadas para calibrar el sistema, una cinta de $40 \mu\text{m}$ de espesor, 2mm de ancho y 100 mm de longitud de $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. Puede verse como el ciclo medido presenta valores diferentes del flujo inicial y final (correspondientes al primer punto, $H = H_m$ y al último, de nuevo $H = H_m$) debido a la deriva residual. El escalón de campo para esta medida fue de $6.4 \text{ Am}^{-1}/\text{punto}$ y el ritmo de muestreo de 3 mHz .

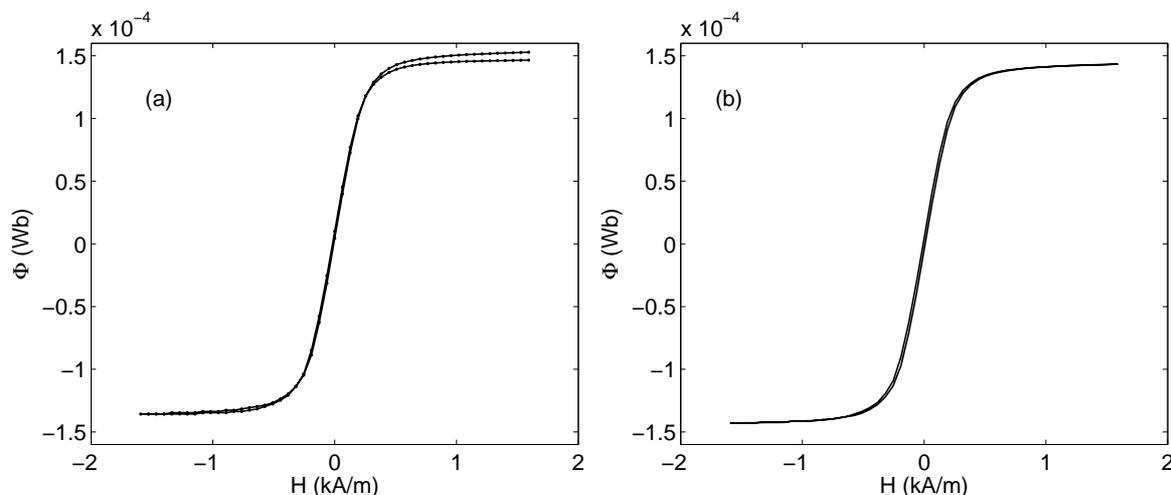


Figura 2.6: (a) Ciclo de histéresis medido en una muestra de $Fe_{80}B_{20}$ y (b) corregido restando la deriva residual.

Hay que decir que el método, tal y como ha sido expuesto, es válido únicamente para aquellos casos en los que el ciclo es estrictamente simétrico cosa que no sucede con un gran número de ciclos que se exponen en esta tesis ya que se estudia precisamente el efecto anómalo del desplazamiento del ciclo en muestras parcialmente desvitrificadas. Pues bien, estos casos, incluso cuando el desplazamiento es muy pequeño, son fácilmente detectables a la vista de la mencionada función $f(n)$. En la figura 2.7 pueden compararse la forma continua de función $f = f(n)$ correspondientes a ciclos simétricos con la forma de las curvas correspondientes a ciclos desplazados en las que aparece un pico característico cuya altura está directamente relacionada con la magnitud del desplazamiento del ciclo (en la figura 2.7 (b) se muestran las curvas correspondientes a una muestra de $Co_{66}Fe_4Mo_2Si_{16}B_{12}$ recocida durante 40 min a $500^\circ C$ y medidas con dos campos máximos distintos; más adelante en esta memoria veremos que es típico de estas muestras que el desplazamiento que presentan sus ciclos decrezca al aumentar H_m). El método utilizado para corregir la deriva residual es similar al que se acaba de describir, con la única salvedad de que los datos de la función $f(n)$ que son ajustados para reconstruir la función deriva $d(n)$ son únicamente los datos de la región de saturación. En cada medida se verifica la función $f(n)$ y se repite el trazado del ciclo al menos tres veces. La reproducibilidad del método se ha comprobado midiendo hasta 40 ciclos en los que se han obtenido parámetros cuyas diferencias están en el 2 %.

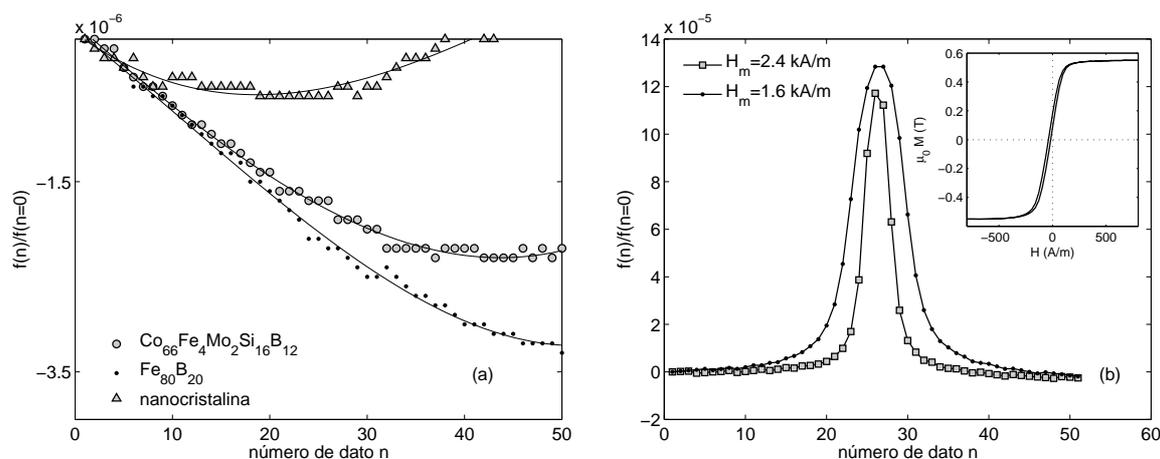


Figura 2.7: (a) Función $f(n)$ obtenida a partir del ciclo de histéresis de diversas muestras: un disco de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$, una cinta de $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ y un disco de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ nanocristalizado. (b) Función $f(n)$ para dos valores del campo máximo aplicado correspondientes a una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ nanocristalizada a alta temperatura y que presenta desplazamiento del ciclo de histéresis.

2.2. Ciclos de histéresis a temperaturas altas

Las medidas magnéticas a temperaturas por encima de la ambiente conllevan una serie de dificultades que están relacionadas básicamente con el tipo de materiales que pueden usarse que deben ser al mismo tiempo amagnéticos y resistentes a la temperatura. El sistema que se describe a continuación se ha desarrollado expresamente para estudiar las muestras de este trabajo para lo cual no necesitamos superar los 300°C (la temperatura de Curie de la aleación $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ es $T_C = 220^\circ\text{C}$) por lo que algunos de los materiales que se han utilizado tienen sus temperaturas límite de funcionamiento en ese orden. La adaptación de esta instalación para temperaturas superiores está prevista como continuación de esta tesis y supondrá la sustitución de algunos materiales, como el hilo de la bobina que sufre calentamiento, por otros que si bien más caros y difíciles de manipular son más resistentes a las altas temperaturas. Asimismo está previsto incorporar una bomba de vacío para crear una atmósfera de Argón para el caso de muestras que se oxiden con facilidad que no es el caso del $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$.

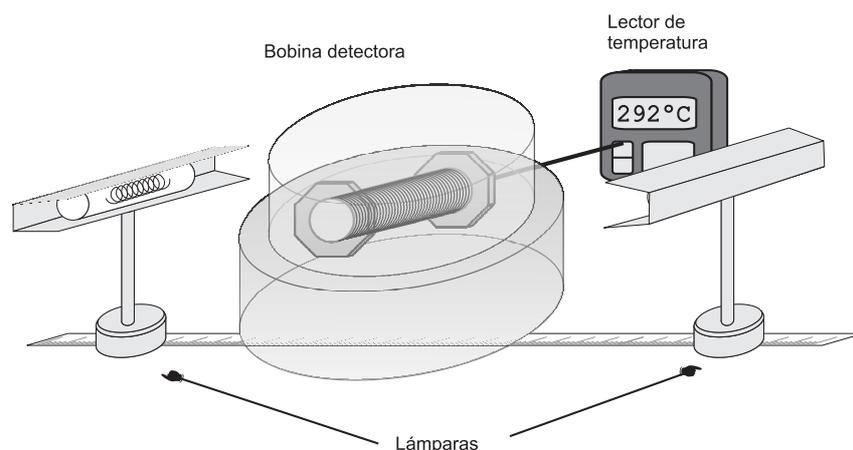


Figura 2.8: Esquema del sistema calefactor mediante luz blanca.

2.2.1. Sistema calefactor y medida de la temperatura

En el caso de los trazadores de ciclos de histéresis suele utilizarse como sistema calefactor un pequeño horno rodeando la muestra y la bobina secundaria que generalmente también aloja el sistema de creación de campo y de compensación. Si bien estos hornitos permiten llegar a temperaturas muy elevadas, del orden de 500-600°C, imponen la restricción de un difícil posicionamiento de la muestra y en general imposible acceso cuando el horno está caliente. Para evitar estos inconvenientes optamos por adoptar en nuestro dispositivo experimental un sistema de calentamiento por luz blanca que se esquematiza en la figura 2.8. Dos lámparas halógenas de 250 W, con un pequeño reflector de aluminio que tiende a concentrar la luz sobre la región central de los carretes de Hemlholz, se sitúan simétricamente a los lados de la bobina detectora de flujo. Esta bobina sufre la insolación y transmite el calor a su interior creándose una región razonablemente termalizada. El sistema detector se cubre con una campana de pyrex para contribuir a la termalización del interior de la bobina. En la figura 2.9 (a) se muestra la distribución de temperaturas en distintas posiciones del eje de la bobina para una temperatura central de 240°C.

La temperatura se mide con un termopar tipo T de cobre y cobre-níquel de 0.25 m de longitud aislado con una vaina de fibra de vidrio impregnada de barniz y cuya unión ha sido soldada en una atmósfera de argón para evitar su oxidación. Este tipo de termopar auna las características de adecuarse al rango de temperaturas que necesitamos (tiene un rango de funcionamiento entre -200°C y + 400°C) y ser amagnético, algo esencial teniendo en cuenta que se aloja en el

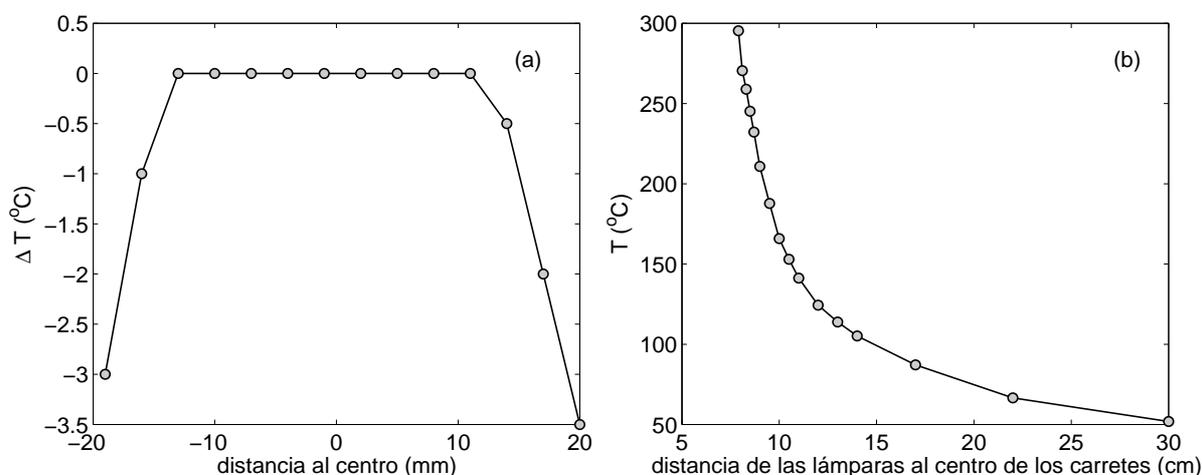


Figura 2.9: (a) Gradiente de temperatura en el interior de la bobina detectora para $T = 240^\circ\text{C}$. (b) Temperatura del interior en función de la distancia de las lámparas al centro del sistema.

interior de la bobina detectora para obtener la temperatura de la muestra durante la medida del ciclo. El termopar se coloca en contacto con el portamuestras de cobre sobre el que se sitúa la muestra y está conectado a un lector de temperatura Eurotherm 94C. Para tener una orientación de dónde colocar las lámparas en cada caso, se ha realizado una calibración de la temperatura en función de la posición de las mismas con respecto al centro de los carretes y el resultado se ha trazado en la figura 2.9 (b).

2.2.2. Generación del campo magnético y detección de la señal inducida

El sistema de generación de campo magnético y detección de la señal inducida por éste es básicamente igual al del sistema descrito en la sección 2.1. La figura 2.10 aporta una visión global de la instalación. El campo magnético lo produce un par carretes de Helmholtz bobinados sobre teflón de 24 cm de diámetro y $36\ \Omega$ de resistencia conectados en serie. Los carretes se alimentan con una fuente bipolar Kepco de 8A/50V que actúa amplificando la señal triangular proporcionada por un generador de funciones Meteix GX-245 funcionando entre 20-50 mHz (todas las medidas de este trabajo se realizaron a 43 mHz). El voltaje se mide en bornes del conjunto carretes-bobina de compensación con un nanovoltímetro digital HP-34420A y es proporcional al campo magnético en el centro con una constante de proporcionalidad de $C = 0.0274\ \text{Am}^{-1}/\text{V}$ con los carretes conectados en serie entre sí y con el primario compensador, lo que

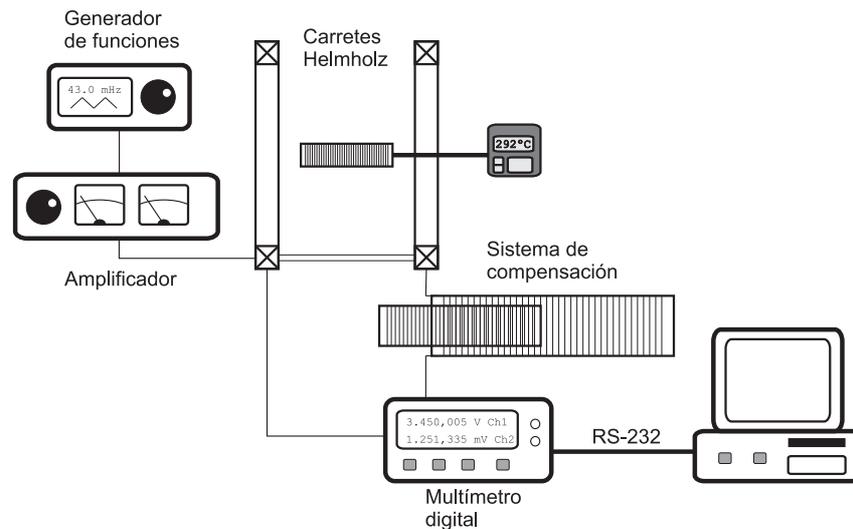


Figura 2.10: Esquema de la instalación para medida de los ciclos de histéresis a altas temperaturas.

nos proporciona un campo máximo de 9.6 kA/m.

La detección de la señal inducida corre a cargo de un bobinado de constantan (es una aleación de 60 % de cobre y 40 % de níquel que resiste temperaturas hasta 350°C, se utiliza también para la fabricación de los termopares tipo T) de 5400 vueltas con hilo de 0.05 mm de diámetro sobre un tubo de pyrex de diámetro interior 6 mm y exterior 7.5 mm (en la figura 2.3(c) puede verse la fotografía de esta bobina detectora); los extremos de este tubo se rematan con tuercas de latón que hacen a su vez de límite para el bobinado, con una separación de 4.5 cm, y de base para pegar la bobina sobre el soporte, también de pyrex. Para pegar los distintos elementos se ha utilizado una silicona resistente hasta 400°C. Se eligió el pyrex como base de esta bobina debido a que este material es buen conductor del calor; la alternativa de un material cerámico se deshechó porque su elevada inercia térmica hacía que alcanzar las temperaturas elevadas fuera interminable. Es importante que el bobinado sea al menos tan largo como la muestra ya que en caso contrario la muestra sufriría insolación en sus extremos, produciéndose entonces un gradiente de temperatura inaceptable. La compensación de la señal se realiza mediante un sistema idéntico al descrito en la sección 2.1: la bobina de compensación se conecta en serie oposición a la bobina detectora lo cual resta la contribución del campo aplicado a la fuerza electromotriz quedando únicamente la contribución debida a la imanación de la muestra; esta señal se lleva al segundo canal del multímetro digital.

2.2.3. Sincronización e integración de la señal

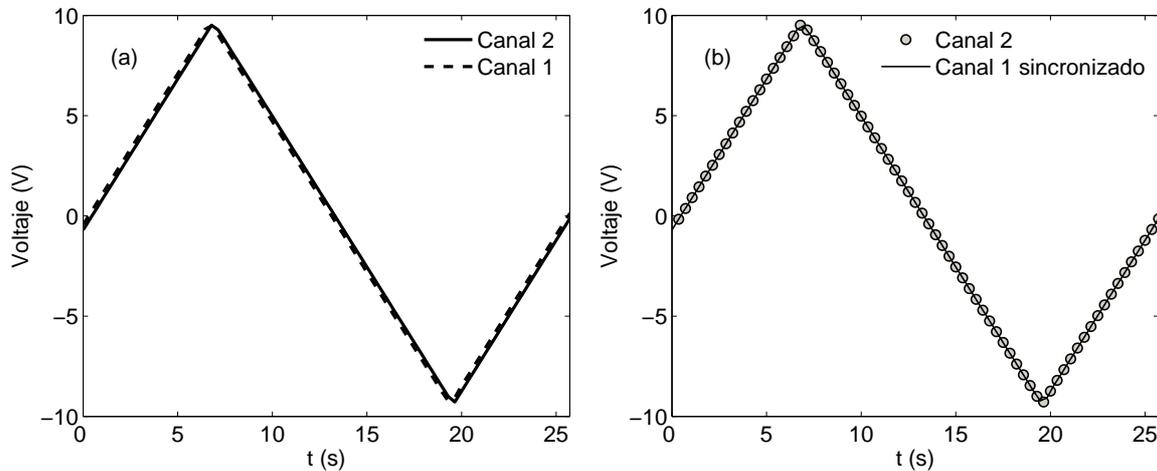


Figura 2.11: *Test de sincronización consistente en medir la misma señal triangular en los dos canales del multímetro: (a) Señales medidas en el canal 1 y en el canal 2 y (b) señales después de la sincronización.*

Dado que las dos señales, voltaje correspondiente al campo aplicado y fuerza electromotriz debida a la imanación de la muestra, se detectan con el mismo aparato, la sincronización es sencilla ya que la frecuencia de muestreo de ambos canales es la misma; es suficiente con *retrasar* la señal medida en primer lugar, en nuestro caso el campo, un tiempo igual a la mitad del intervalo entre dos lecturas (sin duda es aún mucho más conveniente detectar ambas señales con un aparato que lo haga simultáneamente, en este sentido está previsto sustituir en esta instalación el multímetro por una tarjeta de adquisición de datos APCI-3003 con detección simultánea en 4 canales a 400 kHz/canal, lo que simplificará notablemente el tratamiento de los datos). A modo de test se midió en los dos canales la misma señal triangular de voltaje, procediendo igual que cuando se miden las dos señales para el ciclo; después de la sincronización, tal y como puede verse en la figura 2.11, las dos señales se superponen perfectamente salvo en los picos. Consideramos que esto último es aceptable ya que supone una ligerísima variación del valor de campo considerado respecto al valor real en los dos puntos extremos del ciclo en los que, con la muestra imanada a saturación, el valor de la imanación no depende del campo aplicado. La detección de las dos señales con el mismo instrumento tiene otro inconveniente y es la ralentización del muestreo, ya que el multímetro tiene que cambiar de canal para cada punto en lo que emplea unas décimas de segundo. Esto nos lleva a una frecuencia de muestreo de unos 100 puntos por

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

ciclo con la frecuencia de 43 mHz que resulta escasa para realizar la integración numérica con fiabilidad. Para aumentar la densidad de puntos se miden varios ciclos consecutivos (entre 15 y 50 ciclos) y se agrupan los datos antes de integrar.

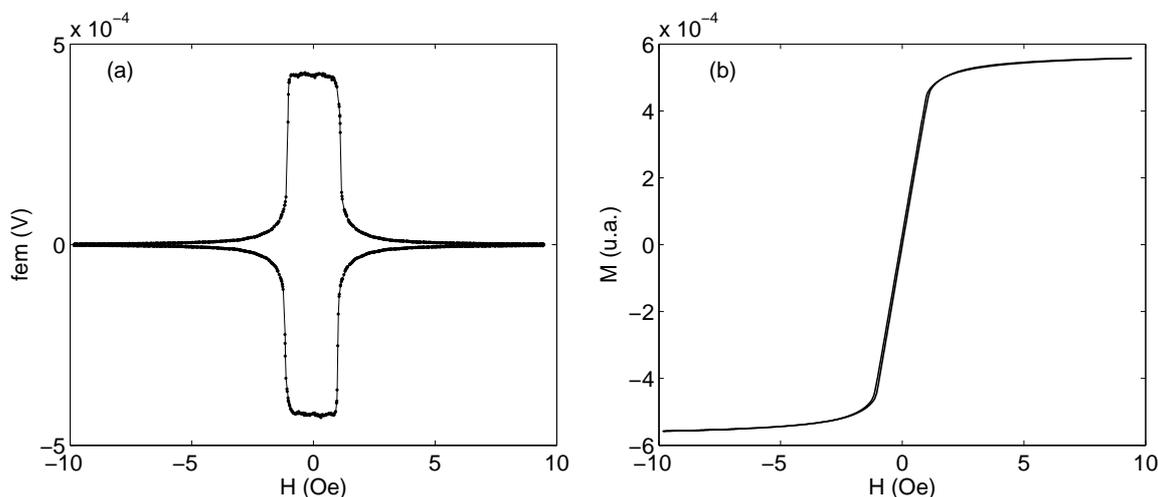


Figura 2.12: (a) Fuerza electromotriz inducida para una muestra as-quenched de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$. (b) Ciclo obtenido de integrando numéricamente la señal de la gráfica (a).

En la figura 2.12 puede verse el resultado de medir una muestra as-quenched de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ de 5 mm de ancho, 4 cm de largo y $25 \mu\text{m}$ de espesor; la figura (a) corresponde a la fuerza electromotriz inducida como función del campo aplicado. Se calculan las pendientes de los campos crecientes y de los decrecientes (aunque teóricamente deberían ser iguales es frecuente que los generadores de funciones produzcan señales triangulares con pequeñas diferencias en este sentido lo que, si no es corregido, da lugar a ciclos cuyas ramas se cruzan) obteniéndose así una curva proporcional a la curva de susceptibilidad diferencial que puede ser integrada para obtener el ciclo. El resultado de integrar esta señal es el ciclo de la figura 2.12 (b).

El sistema se calibró comparando las medidas de $M_s(T)/M_s(T_{amb})$ obtenidas por nuestro método en esta misma muestra con las realizadas mediante una balanza de Faraday. El resultado se muestra en la figura 2.13.

Al igual que en el sistema descrito en la sección precedente, aquí se calibra la imanación de la muestra con el valor de la muestra as-quenched. La comunicación entre el nanovoltímetro

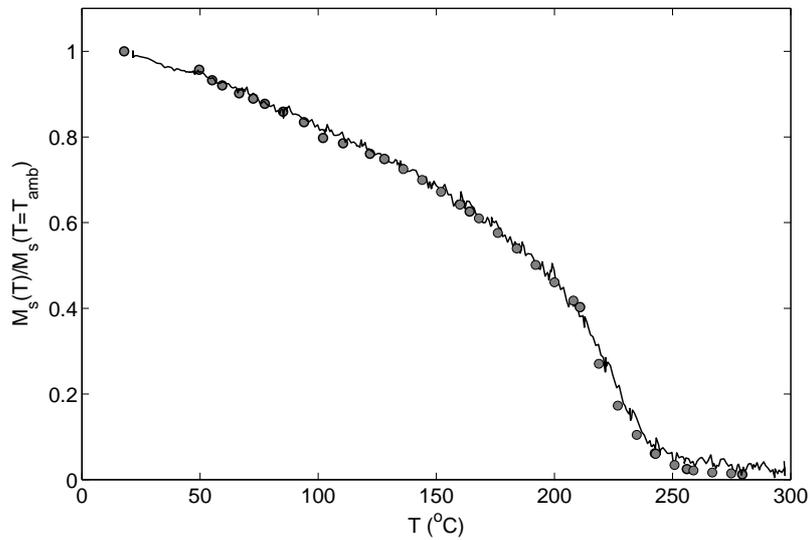


Figura 2.13: Curvas de imanación reducida en función de la temperatura obtenidas por inducción y mediante la balanza de Faraday.

digital y el ordenador se realiza por medio de una conexión RS-232. Los programas de control (configuración del instrumento, captura de datos, etc) y tratamiento de datos (sincronización, integración y cálculo de parámetros) se han hecho utilizando Labview y MatLab; en la figura

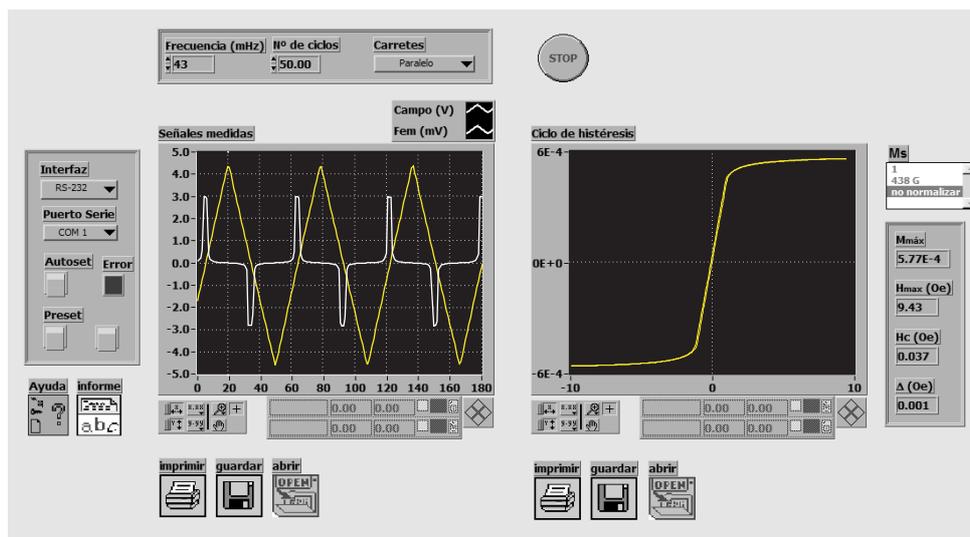


Figura 2.14: Ventana de control del programa de medida de los ciclos de histéresis a temperaturas elevadas.

2.14 puede verse la pantalla de control.

2.3. Efecto Kerr transversal

La tercera técnica utilizada en esta tesis para medir ciclos de histéresis está destinada a observar los ciclos de la superficie del material y se basa en el efecto magneto-óptico Kerr transversal que, al utilizar como sonda detectora de las variaciones de imanación la luz reflejada por la muestra, aporta información proveniente de una capa superficial. En este caso se utilizó luz blanca, con una penetración aproximada en este tipo de materiales de unos 20-25 nm.

El fundamento microscópico de los efectos magneto-ópticos (efecto Faraday y efecto Kerr que son respectivamente efectos de transmisión y de reflexión) reside en el acoplamiento entre el campo eléctrico de la luz y los momentos magnéticos de espín a través de la interacción espín-órbita. El efecto magneto-óptico Kerr (MOKE) se basa en el cambio de polarización de la luz reflejada por un medio imanado. En particular en la configuración transversal, que es la que se ha utilizado en este trabajo, un haz de luz p-polarizada se hace incidir sobre la muestra; la reflectividad del material varía proporcionalmente a la componente de la imanación en el plano de la muestra y perpendicular al plano de incidencia, luego cualquier cambio de esta componente en la muestra significará un cambio proporcional en la intensidad de la luz reflejada (ver esquema 2.15).

Para medir el ciclo de histéresis mediante el efecto Kerr transversal aplicamos un campo magnético en el plano de la muestra y perpendicularmente al plano de incidencia de la luz plano polarizada. Este campo magnético es generado por unos carretes de Helmholtz alimentados por una señal triangular de 20 mHz de forma similar a la instalación descrita en la sección anterior. La luz blanca se condensa, colima, polariza y se hace incidir con un ángulo de 40° sobre la muestra. El spot iluminado es de unos mm^2 . La luz reflejada por la muestra es recogida por un fotodiodo cuya señal es amplificada por un amplificador lock-in. Todo el sistema es controlado automáticamente por el ordenador vía un bus IEEE-488. El sistema de lentes y el portamuestras descansan sobre una mesa óptica de granito mientras que los carretes de Helmholtz penden del techo para evitar en la medida de los posible vibraciones que distorsionen el resultado de la medida.

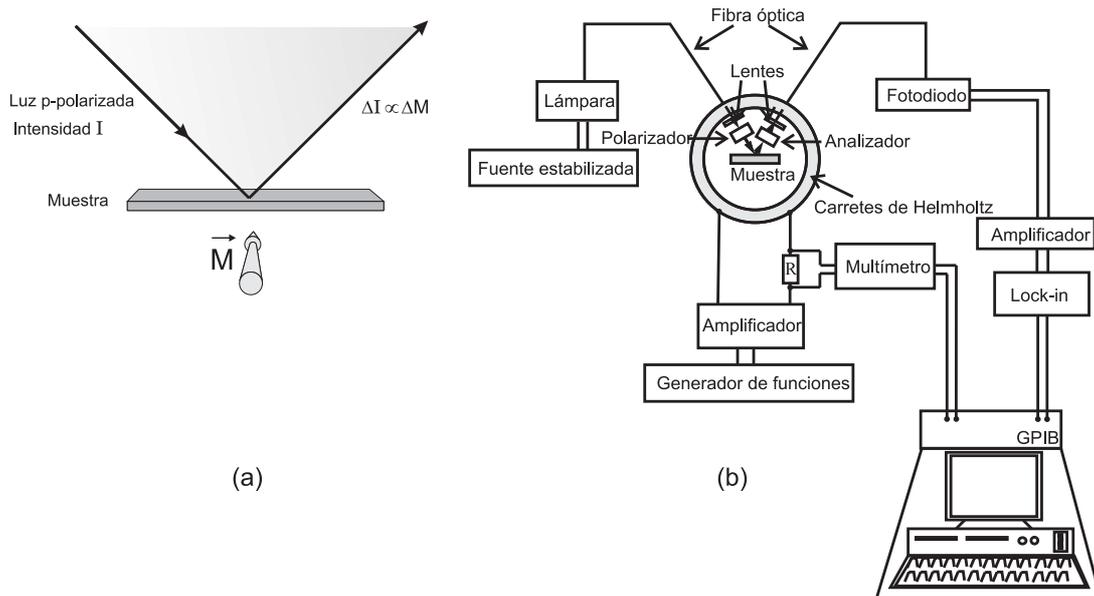


Figura 2.15: (a) Configuración del efecto Kerr transversal. (b) Esquema de la instalación de medida de ciclos de histéresis por efecto Kerr transversal.

2.4. Magnetometría de par

2.4.1. Curvas de par y anisotropía magnética

Cuando un material con anisotropía magnética es situado en el seno de un campo magnético, sufre un par que está relacionado con la magnitud del campo, la constante de anisotropía magnética del material, su volumen y su posición relativa. Consideremos un disco ferromagnético con anisotropía magnética uniáxica en el plano de constante K_1 que se sitúa en un campo magnético paralelo a este plano. La energía e por unidad de volumen del disco, expresada en términos de los ángulos ϕ y α que son respectivamente los ángulos que la imanación \vec{M} (de módulo M_s) y el campo magnético aplicado \vec{H} forman con el eje de anisotropía del disco (ver figura 2.16 (a)), es:

$$e = K \sin^2 \phi - HM_s \cos(\alpha - \phi) \quad (2.6)$$

De modo que el par que sufre la muestra debido al campo es:

$$L = VM_s H \sin(\alpha - \phi) = K_1 V \sin(2\phi) \quad (2.7)$$

En la figura 2.16 (b) se representan las curvas teóricas del par normalizado L/K_1V en

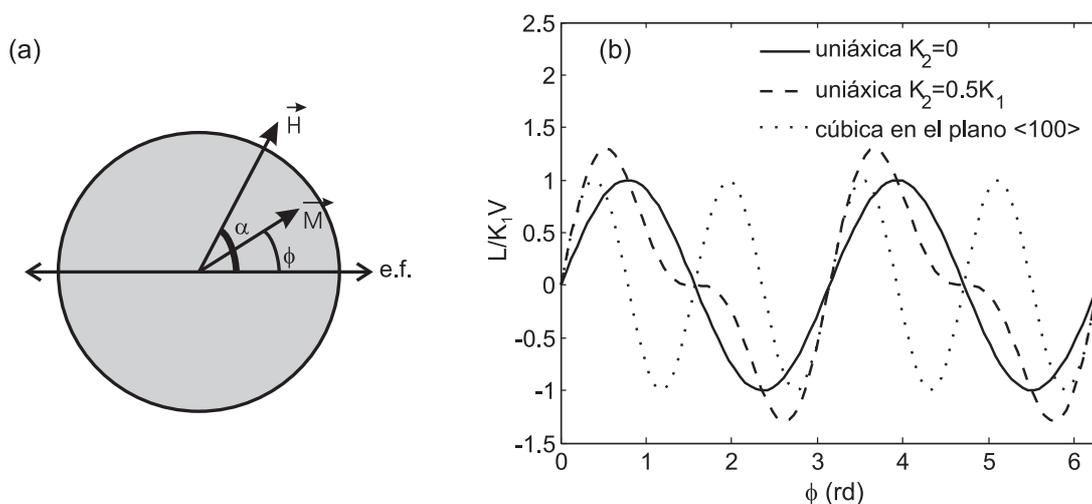


Figura 2.16: (a) Vector imanación en relación con el eje de anisotropía y el campo aplicado. (b) Curvas de par teóricas para varios tipos de anisotropía: uniaxial en la que los términos de orden superior a K_1 son todos despreciables, uniaxial en la que el término de segundo orden es $K_2 = K_1/2$ y los superiores despreciables y cúbica en el plano $\langle 100 \rangle$.

función del ángulo ϕ para este caso y también para el caso en el que el término de orden dos K_2 es apreciable (con frecuencia se denomina este tipo de anisotropía *biaxial*) o si la anisotropía es cúbica y estamos midiendo en el plano $\langle 100 \rangle$. El método más fiable para obtener las constantes de anisotropía a partir de las curvas de par experimentales consiste en ajustar los datos mediante un desarrollo en serie de Fourier. En las medidas es necesario que el campo aplicado sea suficiente como para saturar la muestra, de modo que el ángulo ϕ corresponda al ángulo que forman el campo y el eje fácil; si el eje fácil está a priori indeterminado y se considera el ángulo ϕ respecto a una dirección de referencia el único efecto será que las curvas tipo 2.16 estarán desplazadas en el eje horizontal una cantidad igual al ángulo que forma la referencia con el eje fácil.

2.4.2. Descripción del magnetómetro de par compacto

La figura 2.17 representa de forma esquemática el magnetómetro de par que se ha utilizado para la obtención de las curvas de par, que fue desarrollado en nuestro laboratorio [45]. Una fibra de torsión soporta el magnetómetro formando una semiespira a su alrededor; sus extremos están firmemente sujetos mediante mordazas a dos placas de metacrilato que pertenecen al

soporte general del sistema. El magnetómetro consiste en una pieza también de metacrilato en forma de C con un pequeño espejo en su parte superior y una plataforma con una escala circular graduada y un pequeño saliente cilíndrico en su centro. Sobre esta plataforma, encajado en el saliente sobre el que puede pivotar, se coloca un disco del mismo material que hace las veces de portamuestras sobre el que se pega la muestra.

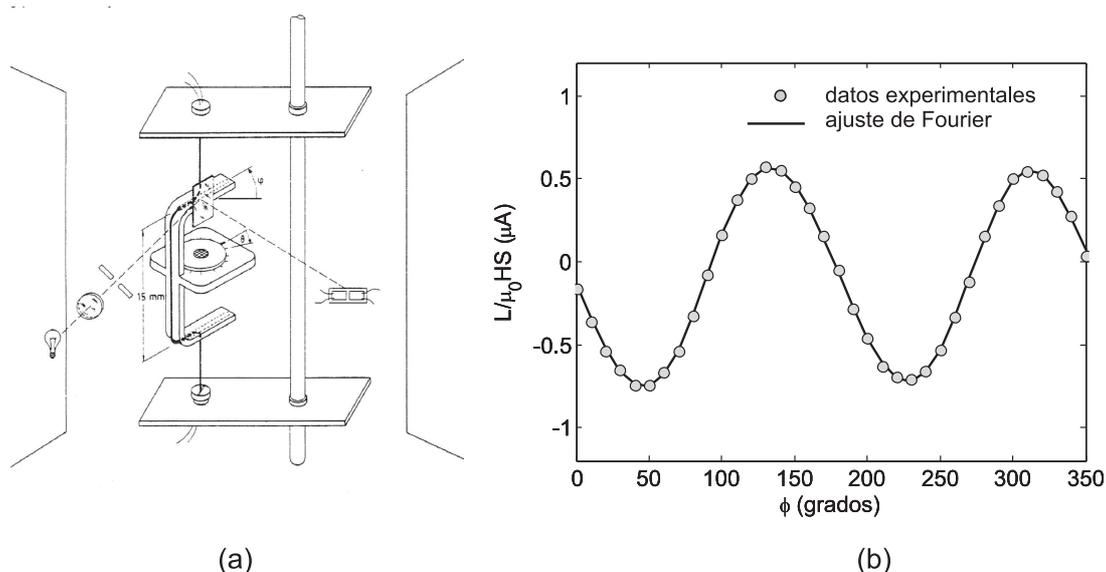


Figura 2.17: (a) Esquema del magnetómetro compacto utilizado para la obtención de las curvas de par. (b) Curva de par experimental de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ as-quenched obtenida con $H = 800 \text{ kA/m}$.

El magnetómetro se sitúa entre los polos de un electroimán que produce un campo máximo de 800 kA/m . El mismo campo magnético que genera el campo sobre la muestra, produce también un par sobre la semiespira compensatoria; este último puede controlarse regulando la intensidad de corriente I que circula por ella de modo que llegue a compensar al par sobre la muestra. En esta situación el par que se desea medir puede calcularse a partir del valor de la intensidad que produce el contrapar como:

$$L = IA\mu_0 H \quad (2.8)$$

siendo A el área del rectángulo en el que se inscribe la semiespira. La elección de la fibra de torsión es muy importante porque sus propiedades elásticas determinan en gran medida la sensibilidad. Para este trabajo se ha empleado una fibra de bronce fosforoso con una constante de torsión de $1.10 \times 10^{-7} \text{ Nm/rd}$ que permite discernir pares del orden de 10^{-9} Nm .

La situación de compensación se detecta controlando la desviación angular de un haz láser que es reflejado por el espejo e incide sobre un sistema de fotorresistencias que forma parte de un puente de Wheastone.

2.4.3. Procedimiento de medida

El primer paso del procedimiento de medida consiste en ajustar, en ausencia de muestra, el cero de torsión mediante el sistema óptico y el circuito eléctrico que se muestra en la figura 2.18. La fuente F_1 provee una diferencia de potencial al puente de Wheastone y el cero de torsión se hace corresponder con una intensidad determinada por el microamperímetro A_1 . A continuación, ya con la muestra fijada al portamuestras giratorio, se aplica el campo magnético H lo que automáticamente implica el alejamiento del haz que incide sobre las fotorresistencias de la posición anterior. Se alimenta entonces la semiespira con intensidad I , generada por la fuente F_2 y medida por el microamperímetro A_2 hasta que A_1 detecta el valor de referencia correspondiente al cero de torsión. El procedimiento se repite para distintas posiciones angulares del portamuestras generándose una curva de par. En la figura 2.17 (b) se muestra la curva experimental obtenida con este magnetómetro en una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$.

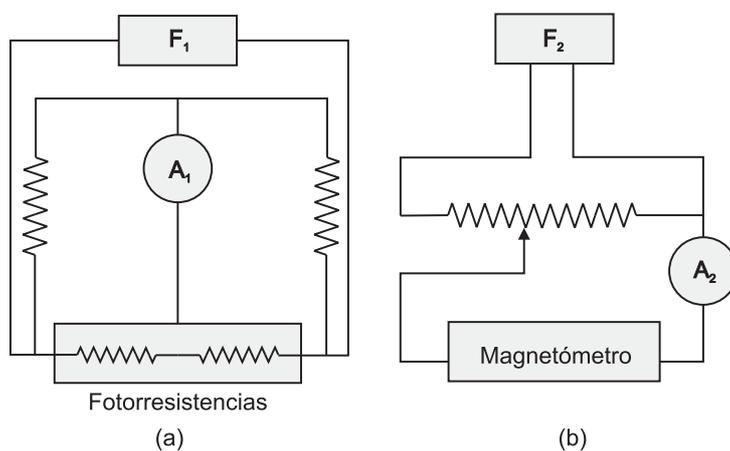


Figura 2.18: Circuitos eléctricos utilizados en la medida de las curvas de par: (a) circuito de compensación del par y (b) circuito de detección del cero de torsión.

Los datos experimentales de I versus ϕ se ajustan mediante un desarrollo en serie de Fourier del tipo:

$$F = \sum_{k=1}^n a_k \sin(k\phi) + b_k \cos(k\phi) \quad (2.9)$$

Si, como en el caso del ejemplo de la figura 2.17, la curva es característica de una anisotropía uniaxial de primer orden, los únicos términos significativos son a_2 y b_2 , de modo que la constante de anisotropía K_1 puede obtenerse como:

$$K_1 = \frac{\sqrt{a_2^2 + b_2^2} S \mu_0 H}{V} \quad (2.10)$$

Si la muestra está orientada en $\phi = 0$ con su eje fácil paralelo al campo resulta $b_2 = 0$.

2.4.4. Preparación de las muestras

Para evitar la adición de una anisotropía de forma al término K_1 que se obtiene de la curva de par, es necesario que la muestra tenga forma de disco, de modo que todas las direcciones en el plano sean equivalentes desde el punto de vista de la forma. Para obtener los discos a partir de las cintas utilizamos el siguiente procedimiento: la muestra se recorta a partir de la cinta con forma aproximadamente circular y se pega en la base de un vástago cilíndrico de aluminio de 13 mm de diámetro que se introduce en el eje rotatorio de un motor eléctrico (un torno o un taladro fijo). A medida que la muestra gira a gran velocidad se le aproxima una piedra abrasiva fina que está montada firmemente en un carro de torno que circula por una guía cuyo avance está controlado por un tornillo de precisión. El resultado es un disco con excentricidad despreciable.

La magnetometría de par es muy sensible a diferencias de anisotropía de forma debidas a la rugosidad superficial ya que aunque estas zonas ocupen una fracción de volumen f pequeña en la muestra, su anisotropía K_2 es tan grande comparada con la anisotropía del resto del material K_1 que puede llegar a dominar el resultado [46]: $K_{efectiva} = (1-f)K_1 + fK_2$ ya que fK_2 puede ser del orden de $(1-f)K_1$. El efecto de la rugosidad no influye de esta manera en los resultados obtenidos por métodos inductivos que miden el ciclo de histéresis o las curvas de imanación, ya que la imanación de la rugosidad no se alejará mucho del valor de la del resto del material con lo que $(1-f)M_1 \gg fM_2$. Por ello hemos pulido algunas muestras utilizando pulidoras mecánicas y alúmina de 1 y 0.3 μm como abrasivo. Cualquiera de los procesos aquí descritos se hace antes de cualquier tratamiento térmico ya que, como es bien sabido, los recocidos fragilizan considerablemente estos materiales.

2.5. Horno para tratamientos térmicos y termomagnéticos

Se ha construido un horno de inducción para realizar los tratamientos térmicos de las muestras entre temperaturas de 300 y 600°C. Consiste básicamente en un tubo cerámico de 400 mm de longitud y 20 mm de diámetro en cuyos 200 mm centrales se bobinó un arrollamiento con hilo de Khantal (esta aleación de níquel-cromo tiene una resistividad muy elevada por lo que puede utilizarse bien como calefactor) alimentado por una fuente de corriente continua HQ-Power PS3010 controlada por un Eurotherm 2416. Este controlador de temperatura está conectado a un termopar rígido tipo K que se introduce en el horno situándose su extremo a pocos milímetros sobre el centro de la muestra (ver esquema 2.19). La muestra se coloca sobre un portamuestras plano de latón de manera que queda centrada en el tubo. El portamuestras se calienta en el interior del horno hasta la temperatura de recocido antes de introducir la muestra. Todos los tratamientos realizados fueron isotermos en atmósfera de Argón observándose oscilaciones de la temperatura de $\pm 3^\circ\text{C}$ a temperaturas alrededor de 350°C y de $\pm 5^\circ\text{C}$ entorno a 550°C.

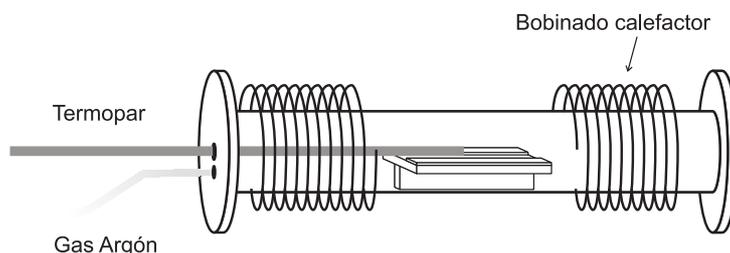


Figura 2.19: Esquema del horno de inducción.

El horno se ha recubierto con fibra aislante y se introduce en un solenoide de 240 mm de longitud y 90 mm de diámetro que se ha bobinado con aproximadamente 200 vueltas de un hilo de cobre de 1 mm de diámetro. Este bobinado se alimenta con una fuente de continua de alto voltaje lo que nos proporciona un campo de 16 kA/m ($4400 \text{ Am}^{-1}/\text{m}$) que puede mantenerse durante 3-4 h sin que se aprecie excesivo calentamiento. Para reducir la posibilidad de sobrecalentamiento de este solenoide se refrigera con un pequeño ventilador de 60 W. En la figura 2.20 se muestran las gráficas correspondientes a la homogeneidad del campo magnético en el interior del horno así como el gradiente de temperatura en dirección longitudinal. En ambos casos existe una región de homogeneidad razonable de unos 4.5 cm de longitud en la zona central en la que se emplaza la muestra.

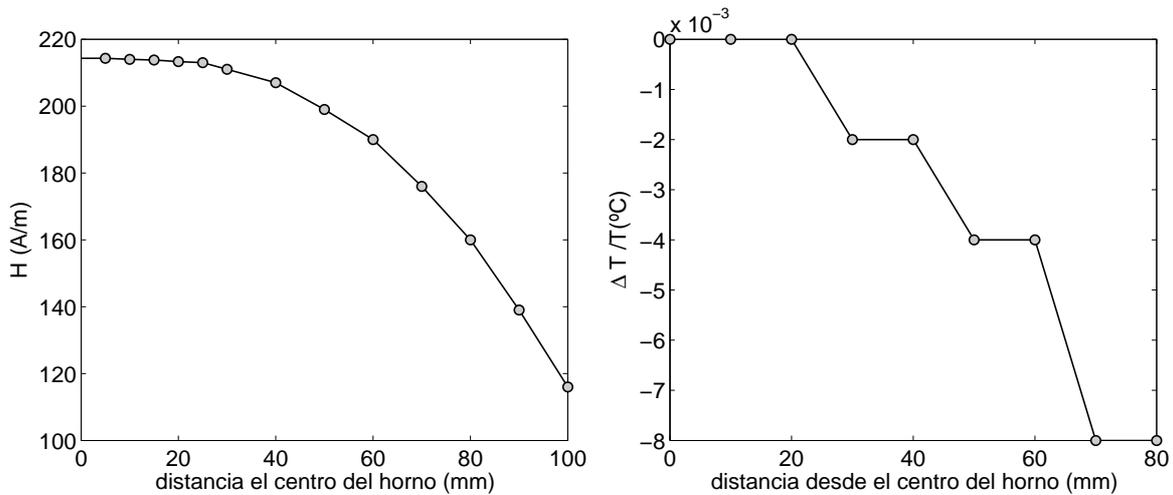


Figura 2.20: (a) Campo magnético en el eje longitudinal del horno. (b) Gradiente de temperatura en el eje longitudinal del horno para una temperatura central de 500°C.

2.6. Técnicas de análisis estructural y calorimetría

2.6.1. Microscopía electrónica de transmisión

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) es análogo al de un microscopio óptico pero su poder de resolución es mucho mayor al utilizar haces de electrones cuya longitud de onda es mucho menor que la de la luz visible. En la figura 2.21 se puede encontrar el esquema de un TEM que básicamente consiste en un tubo largo en un extremo del cual hay un filamento de tungsteno que hace las veces de cátodo generando un haz de electrones cuando es excitado por el ánodo situado debajo. A mayor voltaje, más corta es la longitud de onda del haz electrónico y mayor poder de resolución (en las medidas de este trabajo se han utilizado voltajes de aceleración de 160 kV en el microscopio JEOL-200 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo y 200 kV en el microscopio Hitachi MT800 de los SCT de la Universidad de Barcelona. El haz es condensado incidiendo sobre la muestra donde algunos electrones son deflectados y otros transmitidos y focalizados por un sistema de lentes (en los microscopios electrónicos éstas se denominan lentes de proyección) sobre una pantalla fluorescente o papel fotográfico o bien es digitalizada. El poder de resolución de un TEM puede llegar a ser del orden de 0.2-0.3 nm dependiendo del sistema de lentes electromagnéticas y de la técnica de preparación de la muestra.

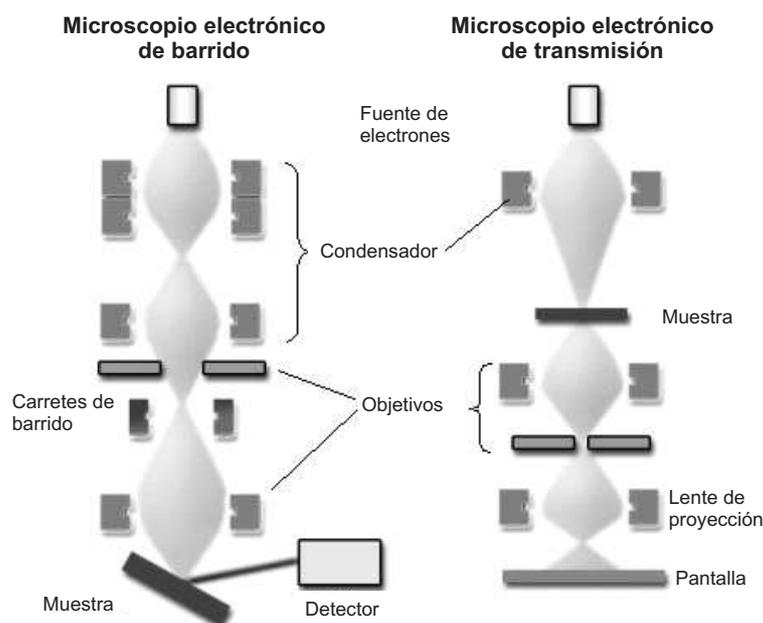


Figura 2.21: Esquema de los microscopios electrónicos de barrido y transmisión.

En la micrografía 2.22 pueden verse ejemplos de visualización de nanopartículas por TEM obtenidas en nuestras muestras. Dado que la muestra debe ser atravesada por los electrones y éstos son absorbidos rápidamente por la materia, es necesario adelgazar las muestras para su observación por TEM. En el trabajo presente se han utilizado dos técnicas. Las observaciones con el microscopio JEOL se realizaron sobre muestras que se pulieron electrolíticamente hasta la formación de pequeños agujeritos en cuyos bordes, llamados usualmente *playas*, el espesor es tan pequeño que es atravesado por el haz electrónico. Las micrografías tomadas con el microscopio Hitachi se hicieron con muestras adelgazadas por desbastado iónico lo que permite una región de visualización mucho mayor además de proporcionar ciertas pistas sobre el espesor resultante. La figura 2.22 (a) es una imagen mejorada mediante filtrado por FFT. En ella se aprecian dominios con orden moderado en la matriz amorfa aunque al tratarse de una muestra adelgazada no se puede extrapolar que sean característicos de la muestra original. A la izquierda de la partícula se observa una mancha blanca que atribuimos a un hueco dejado por otra partícula al saltar en el proceso de adelgazamiento; éstas, que se observarán en otras micrografías mostradas en el capítulo 3, se tienen en cuenta también en el conteo. El espesor es un parámetro difícil de determinar y además hay variaciones en distintos puntos de la muestra. Sin embargo, observando la variación de contraste en los huecos que han dejado las partículas ausentes, en relación con la densidad de color en la matriz, se puede deducir que el espesor es

del orden de magnitud de los diámetros de las partículas. Si asumimos que la distancia entre partículas es mucho mayor que su diámetro, las imágenes corresponden únicamente a una capa. Los resultados de fracciones de volumen calculados así estarán afectados por un error del orden del 20 %.

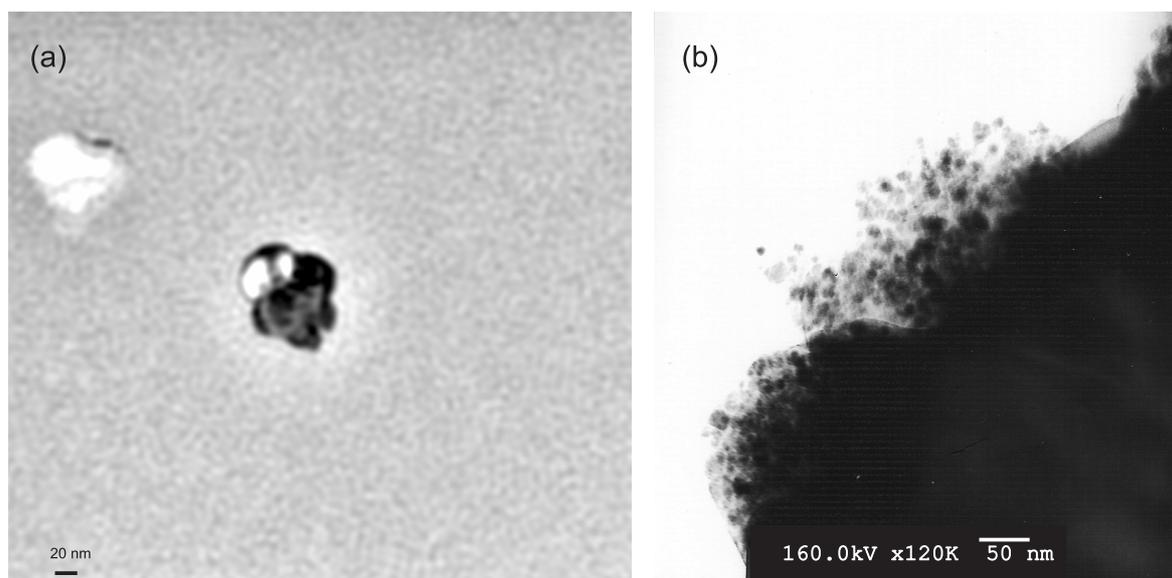


Figura 2.22: Micrografías de TEM obtenidas (a) a 200 kV en una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ recocida a 510°C durante 15 minutos y (b) a 160 kV en una muestra recocida 350°C , 1 hora.

2.6.2. Microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) el haz de electrones barre la superficie de la muestra punto a punto y se detectan los electrones secundarios emitidos por la misma. La intensidad de esta radiación secundaria depende del ángulo de inclinación de la superficie del objeto. El detector se sitúa a un lado de la muestra formando un cierto ángulo (ver figura 2.21). Esto genera una imagen de menor resolución que las del TEM (la resolución del SEM es del orden de 30 nm) pero permite una visualización directa de la superficie.

El SEM utilizado en este trabajo ha sido un JEOL JSM-5600 de los SCT de la Universidad de

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

Oviedo. Las muestras se recubrieron con una fina capa de oro mediante pulverización catódica para lograr mayor contraste en las imágenes. La figura 2.23 permite ver dos ejemplos de las imágenes obtenidas por esta técnica en nuestras muestras.

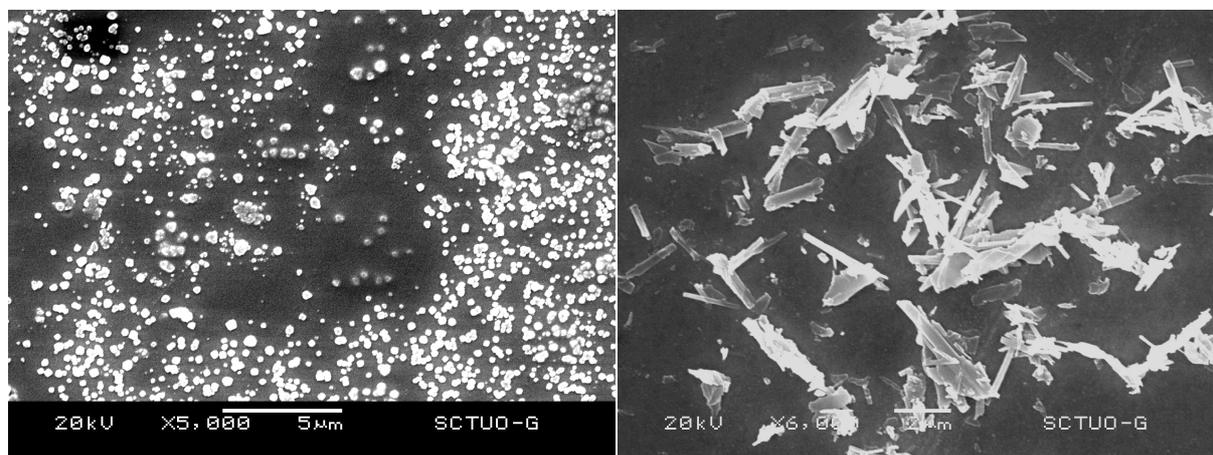


Figura 2.23: Imágenes de SEM de cristales en forma de bastones y cristales esféricos obtenidas en la superficie de dos muestras de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ tratadas térmicamente a temperaturas próximas a la de cristalización.

2.6.3. Difracción electrónica y de rayos X

Las técnicas de difracción, ya sea de rayos X o electrones, son las más utilizadas para estudiar la ordenación atómica en un material. En general, los diagramas de difracción permiten identificar la estructura de un material (cristalina o amorfa) así como determinar la identidad y orientación de un determinado microcristal.

El método se basa en que los cristales, formados en primera aproximación por planos paralelos de átomos ordenados, pueden difundir los fotones (o partículas, en el caso de la difracción electrónica) de un haz incidente y lo harán simultáneamente y en diversas direcciones, dependiendo de la orientación de los planos. Las ondas dispersadas interfieren constructiva o destructivamente dando lugar a un reforzamiento de ciertas direcciones (aquellas en las que el haz encuentre un gran número de planos paralelos). Este fenómeno de interferencia constructiva se conoce como *difracción*. Las direcciones privilegiadas están condicionadas por la geometría de la red cristalina, mientras que la intensidad de los haces difractados dependen del tipo y

topología de los átomos del cristal. Los ángulos θ a los cuales se produce la difracción obedecen la ley de Bragg (ver figura 2.24):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.11)$$

donde n es un número entero, λ la longitud de onda de la radiación y d_{hkl} la distancia entre los planos atómicos de índices (hkl).

Las difractometrías más utilizadas son la difractometría de rayos X y la de electrones. La diferencia esencial entre ambas reside en la longitud de onda de la radiación, del orden de unas décimas de nanómetro en el caso de los rayos X y de la milésima de nanómetro en el caso de los electrones.

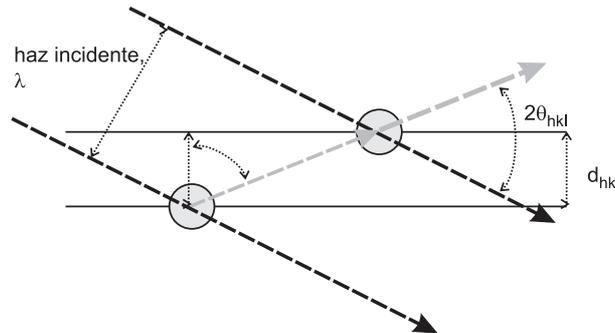


Figura 2.24: Descripción geométrica de la dirección del máximo de difracción debido a la interferencia constructiva entre los átomos de los planos de espaciado d_{hkl} .

Los microscopios TEM, además de proporcionar imágenes reales de la muestra, permiten obtener imágenes de difracción de electrones. A esta técnica se le suele denominar difracción de electrones en área seleccionada (SAED). Con los microscopios TEM utilizados en este trabajo se pueden obtener diagramas de difracción de áreas tan pequeñas como 100 nm, gracias a la longitud de onda tan pequeña de los electrones.

Para un monocristal, cada plano reticular difracta el haz incidente en una dirección dada, lo que proporciona una figura o patrón de difracción de puntos en el plano focal. En el caso de los policristales, como los granos no están orientados, los rayos se difractan en todas direcciones conservando el mismo ángulo de incidencia, es decir en cono, lo que proporciona en el plano focal una figura de anillos. En el caso de los materiales amorfos, los anillos son difusos debido a la ausencia de un orden a gran distancia.

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

Teniendo en cuenta la disposición geométrica del haz de electrones y la muestra, se puede relacionar fácilmente el radio de los anillos del patrón de difracción R y el espaciado reticular d_{hkl} :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.12)$$

siendo L la longitud de la cámara de difracción de electrones. En nuestras medidas se han utilizado valores de $\lambda L = 2.323 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$ (microscopio Hitachi) y $\lambda L = 3.420 \times 10^{-6} \text{ mm}^2$ (microscopio JEOL). En la figura 2.25 se muestra un patrón de SAED digitalizado y el histograma radial de intensidades correspondiente. Cada punto del histograma representa la intensidad integrada y promediada en una circunferencia con centro en el spot. Cada pico del histograma corresponde al radio de un anillo del difractograma. Hemos utilizado el software ProcessDiffraction [47] para obtener los histogramas de nuestros patrones y medir los radios de los anillos.

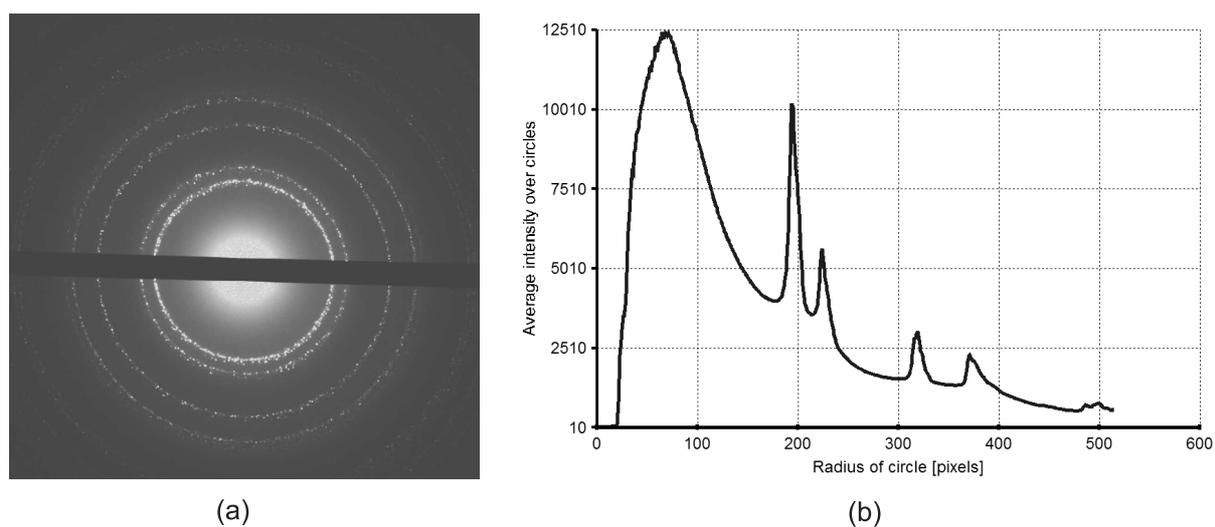


Figura 2.25: (a) Medida de SAED con los anillos característicos de un policristal. (b) Intensidad promediada en cada anillo de radio R (proporcional al espaciado de red según las características del microscopio utilizado (λL y la resolución de la foto digital).

La difracción de rayos X para este trabajo se ha realizado utilizando un difractómetro Seifert XRD 3000 de los SCT de la Universidad de Oviedo. El barrido angular permite obtener un diagrama sobre el que aparece una línea por cada plano cristalino de cada compuesto. El diagrama se compara con los contenidos en las tablas de cristalografía [48]. A partir de la posición de estas rayas, se puede conocer la naturaleza de los cristales, identificar los planos cristalinos y determinar el parámetro de red, con lo que se puede deducir la composición del cristal. En muestras

nanocristalinas se utiliza con frecuencia la anchura Δ a media altura del pico de difracción para obtener de forma aproximada el tamaño de los nanocristales según la fórmula de Scherrer [49]:

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta \cos \theta} \quad (2.13)$$

La constante instrumental K tiene un valor próximo a la unidad. Esta fórmula se basa en que si el cristal es muy pequeño no habrá interferencia total del haz y éste presentará una distribución de intensidades. Esta fórmula ha de ser utilizada con gran precaución en muestras como el $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ ya que las fases cristalinas que pueden aparecer en el material pueden tener líneas de difracción muy próximas y una superposición de picos muy próximos puede parecer un pico ancho que nos llevaría a determinar falsamente un tamaño de cristal muy pequeño. Sólo podrá utilizarse la expresión 2.13 en los casos de picos muy intensos y apoyados por observaciones directas de partículas por TEM.

2.6.4. Calorimetría diferencial de barrido

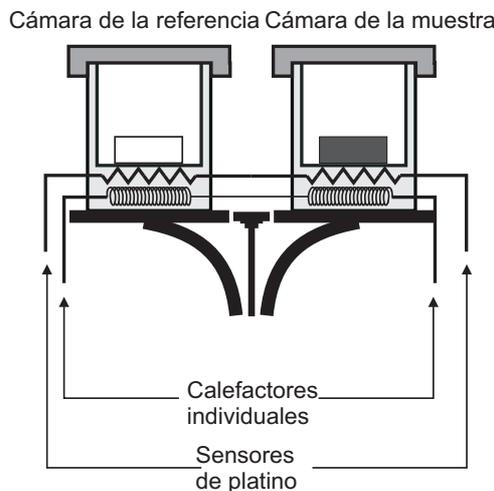


Figura 2.26: Esquema del dispositivo de calorimetría diferencial de barrido.

Toda modificación del orden de la materia tiene asociada la modificación de su energía interna, lo que se traduce en una absorción de calor (proceso endotérmico) o una cesión de calor (proceso exotérmico). Si el desorden del sistema aumenta (transformación de ferro a paramagnético al pasar a temperaturas inferiores al punto de Curie, fusión, etc.), entonces absorbe calor mientras que si disminuye (superación del punto de Curie, cristalización, etc.) lo cede. El

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

análisis térmico conocido como Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) consiste en analizar el flujo de calor absorbido o cedido por la muestra mientras ésta se somete a una determinada secuencia térmica que puede consistir en un proceso de calentamiento a ritmo constante o la combinación de esto con recocidos isotermos a determinadas temperaturas.

En la figura 2.26 se esquematiza un DSC como el TA Instruments MDSC-2920 que se ha utilizado en el marco de una colaboración con el grupo del Prof. Angel Rodríguez Pierna del Departamento de Ingeniería y Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco. En cámaras separadas se calientan con calefactores independientes la muestra que se desea medir y un patrón de referencia. La diferencia de temperatura se mantiene nula compensando la potencia de calentamiento de cada muestra. Se mide esta diferencia de potencia ΔP que está relacionada con la entalpía H de la forma siguiente:

$$\Delta P = \frac{dH}{dt} = \left(m^{muestra} C_p^{muestra}(T) - m^{referencia} C_p^{referencia}(T) \right) \frac{dT}{dt} \quad (2.14)$$

donde $m^{muestra}$, $m^{referencia}$, $C_p^{muestra}$ y $C_p^{referencia}$ representan respectivamente las masas de la muestra y del patrón de referencia y sus correspondientes capacidades caloríficas.

2.6.5. Balanza de Faraday

Se han hecho medidas de la imanación en función de la temperatura mediante una balanza de Faraday [50]. En este sistema se mide, mediante una balanza magnética de precisión, la fuerza F que se ejerce sobre la muestra debido a un campo magnético inhomogéneo cuyo gradiente G en dirección perpendicular a la muestra es constante en la región en la que ésta se sitúa. Esto proporciona, mediante la calibración adecuada, el momento magnético de la muestra:

$$m = \frac{F}{G} \quad (2.15)$$

En el caso de nuestras medidas el campo aplicado ha sido de 80 kA/m, lo que garantiza que la imanación calculada como $M = mV$ (siendo V el volumen de la muestra) es la imanación de saturación.

El calentamiento de la muestra se consigue mediante un horno de inducción cuya temperatura se mide con un termopar. Tanto la fuente de alimentación del horno como el lector de

temperatura del termopar, la balanza magnética y la alimentación del electroimán que produce el campo están conectados a un ordenador mediante el sistema Helios de adquisición de datos.

Capítulo 3

Tratamientos térmicos y resultados del análisis estructural

3.1. Calorimetría y tratamientos térmicos

El material ferromagnético elegido para este trabajo es la aleación amorfa de composición $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{16}$ que se ha escogido fundamentalmente atendiendo a dos razones: (i) se ha publicado en diversos trabajos [5, 16, 15] que puede nanocristalizarse mediante el tratamiento térmico adecuado y (ii) se ha probado que la anisotropía de este material es en gran medida una anisotropía de forma proveniente de la rugosidad superficial y que puede reducirse drásticamente mediante pulido mecánico [51]. Además tiene una temperatura de cristalización primaria fácilmente alcanzable en un horno de inducción. La aleación es de fabricación comercial y en particular, las muestras utilizadas en este trabajo proceden de Goodfellow y Vacuum Schmeltze.

Si bien existen en la literatura algunos trabajos acerca de la evolución de las propiedades magnéticas y estructurales de esta aleación u otras similares debido al proceso de nanocristalización [5, 16, 15], la diversidad de tratamientos térmicos llevados a cabo por los diferentes autores hacen difícil la comparación de los resultados. Esto nos ha llevado a realizar un análisis calorimétrico mediante calorimetría diferencial del barrido (DSC) para determinar los rangos de temperaturas y tiempos de recocido adecuados para la obtención de muestras nanocristalinas. La figura 3.1 muestra las curvas de calorimetría DSC para una muestra sin tratamiento previo

Capítulo 3: Tratamientos térmicos y resultados del análisis estructural

(as-quenched) y para muestras recocidas en el propio calorímetro a 500, 520, 530°C durante 20 minutos y a 540°C durante 10 minutos. Tanto la curva de la muestra as-quenched como la correspondiente a la muestra recocida a 500°C presentan un pico exotérmico a 558°C, que es la temperatura de cristalización primaria. Esto indica el carácter amorfo de ambas muestras. En el caso de la muestra recocida a 520°C se observa un pico de menor intensidad a 549°C, indicando que esta muestra está parcialmente cristalizada (la disminución de la temperatura de cristalización será debida probablemente a la reducción del boro en la matriz residual si, como parece indicar el análisis estructural que se describe seguidamente, los cristales que se producen son mayoritariamente boruros de cobalto). Finalmente, en las curvas DSC de las muestras recocidas a 530 y 540°C está ausente el pico de cristalización primaria, lo que implica un elevado grado de cristalización.

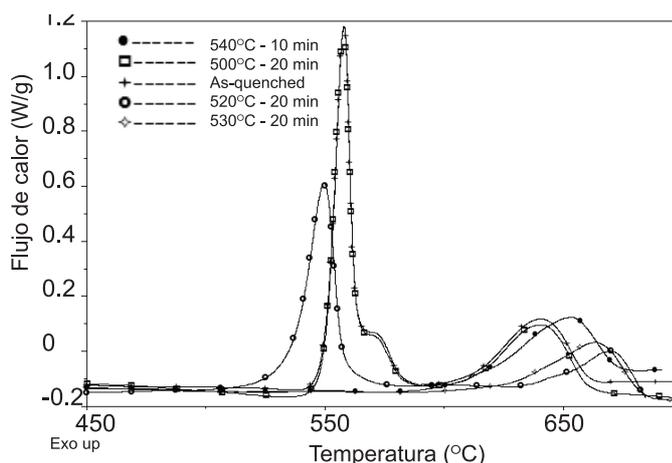


Figura 3.1: Curvas de calorimetría diferencial de barrido de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ para diferentes condiciones de recocido. Se observa la temperatura de inicio de cristalización en 500°C.

En base a estos resultados se realizaron primeramente dos series de muestras: (i) la serie A constituida por discos pulidos mecánicamente de 15 mm de diámetro y sometidos a recocidos de una hora con temperaturas bien por debajo de 500°C, que es la temperatura de inicio de la cristalización como se ve en la figura 3.1 (ver detalles en la tabla 3.1), y (ii) la serie B formada por discos de las mismas dimensiones y cintas (de 4 cm de longitud, 5 mm de ancho y 25 y 40 μm de espesor) recocidas a temperaturas muy próximas a la de cristalización durante 15 y 20 minutos. En la tabla 3.1 se muestran los detalles de las condiciones de recocido para estas

primeras muestras sobre las que se realizó el análisis estructural que se describe en la sección 3.2. Finalmente se hizo la serie C con campo magnético de 8 y 16 kA/m aplicado durante el recocido. El rango de tiempos se amplió recociendo durante 10-360 minutos a temperaturas entre 500 y 530°C . El objetivo del tratamiento termomagnético era el de producir una orientación preferente de los ejes fáciles magnéticos de los cristalitas o bien inducir en ellos un aumento del anisotropía (ya que los recocidos se están realizando a temperaturas por debajo de la temperatura de Curie de los cristales, como veremos en las dos secciones siguientes)¹. Este objetivo no parece haberse logrado a juzgar por los resultados de las medidas magnéticas que son cualitativamente iguales a los de la serie B. En esta serie se cuidó que todas las muestras tuvieran la misma forma y dimensiones (cintas 25 μm de espesor, 5 mm de ancho 4 cm de longitud) por la influencia que pudiera tener la velocidad de calentamiento, y por tanto la capacidad calorífica, en el resultados. Se ha intentado con ello obtener una reproducibilidad y una relación entre las condiciones de recocido y los resultados que no se había obtenido en la serie B, en la cual no se atendió a estas condiciones. Esta relación se obtuvo así con un éxito razonable, como se mostrará en el capítulo 5, si bien a la dificultad de un control de la velocidad de calentamiento y enfriamiento en un horno convencional hay que añadir la participación de los defectos o impurezas que contenga la muestra precursora y que pueden actuar como núcleos de cristalización modificando notablemente el resultado, especialmente en los recocidos cortos a temperaturas más altas.

Tabla 3.1: Condiciones de recocido de las series A y B

Muestra	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5
T_{rec} (°C)	330	350	370	390	510	520	510	520	550
t_{rec} (min)	60	60	60	60	15	15	20	20	20

3.2. Tamaño y fracción volumétrica de los cristales

Las imágenes obtenidas con microscopio electrónico de transmisión (TEM) revelan grandes diferencias entre la serie A y la serie B. Estas diferencias residen básicamente en la fracción de volumen y el tamaño de las partículas cristalinas embebidas en la matriz amorfa residual.

¹Este efecto se ha logrado en compuestos de base Fe nanocristalizados con campo, si bien los campos utilizados fueron más intensos que los del trabajo presente, de alrededor de 200 kA/m [52, 53].

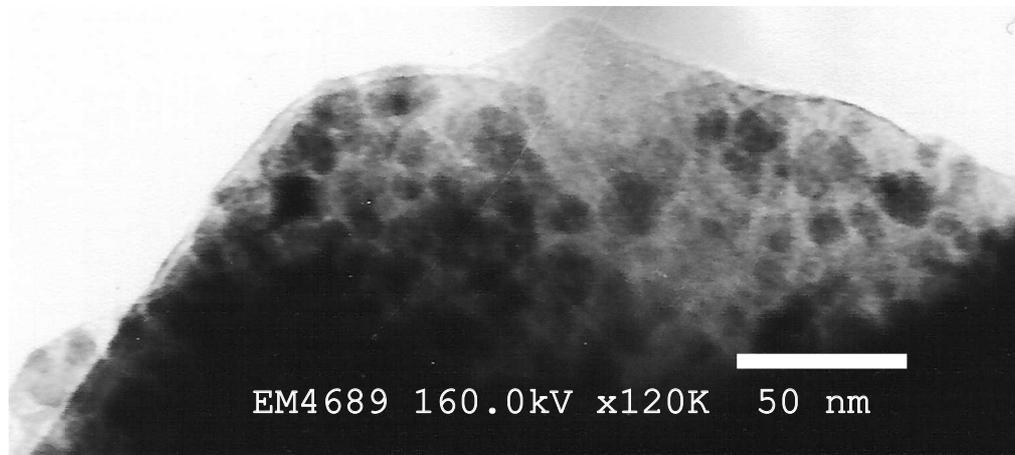


Figura 3.2: Imagen de TEM de una muestra de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ recocida a 350°C durante una hora (A2), en la que se observan nanocristales de unos 10 nm. La imagen está tomada en un borde adelgazado o playa. Las fracciones de volumen determinadas a partir de estas micrografías están sujetas a una gran imprecisión (el área examinada no es lo bastante grande como para hacer una estadística satisfactoria y el espesor de la zona es desconocido, pudiendo observarse probablemente varias capas de cristales), de modo que estos valores deben tomarse como meramente orientativos.

Mientras que en las muestras de la serie A se observa una distribución apretada de cristalitos (en la figura 3.2 vemos los cristales en un borde de pequeño espesor o *playa*) ocupando fracciones de volumen del orden de $f \simeq 0.4 - 0.6$ y tamaños de partícula entre 6 y 10 nm (la muestra A4 tiene una estructura similar en la que además se observan algunos granos de aproximadamente 50 nm, que se deben a la coalescencia de pequeños cristalitos, con mayores espacios intergranulares), las muestras de la serie B tienen partículas muy separadas (ver fig. 3.3 (a), la distancia entre partículas es $d \sim 0.4\mu\text{m}$) y mayores tamaños. En las figuras 3.3 y 3.4 podemos ver algunos ejemplos de las partículas observadas, en algunos casos aparecen cristales aislados mientras que en otras imágenes vemos lo que parecen ser aglomeraciones de cristalitos; las partículas tienen una forma bastante regular, en especial los cristales individuales encontrándose relaciones de aspecto (dimensión mayor/dimensión menor) entre 1.0 y 1.2.

El tamaño medio de las partículas de la serie B oscila entre 30 y 90 nm según la muestra, aunque en todas ellas encontramos algunas tan pequeñas como de 15-20 nm. La figura 3.5 presenta el histograma de tamaños encontrados en la muestra B2. Finalmente, la distancia

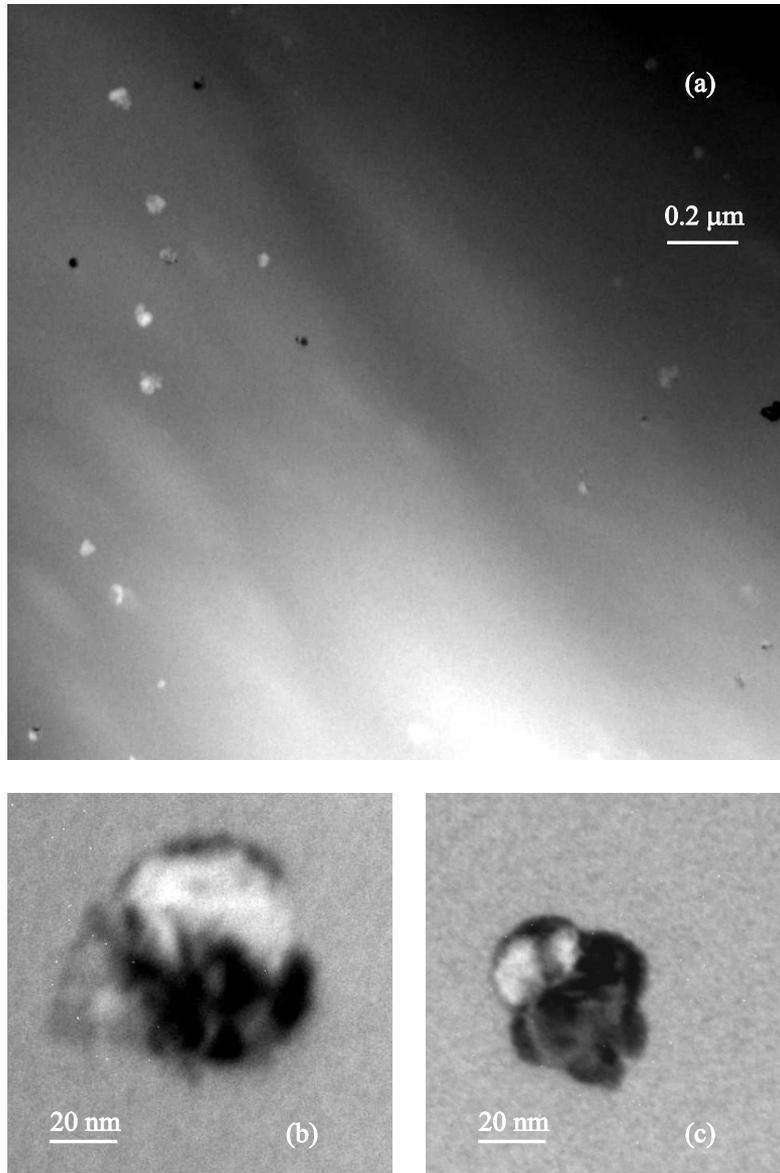


Figura 3.3: (a) Imagen de TEM de las partículas embebidas en la matriz amorfa para la muestra B2; el crecimiento del grano y la disminución de la densidad con respecto a la serie A resultan evidentes si esta imagen se compara con la figura 3.2. (b) Detalles de una partícula de 70 nm de la misma muestra y (c) partícula aproximadamente esférica de 60 nm de la muestra B1.

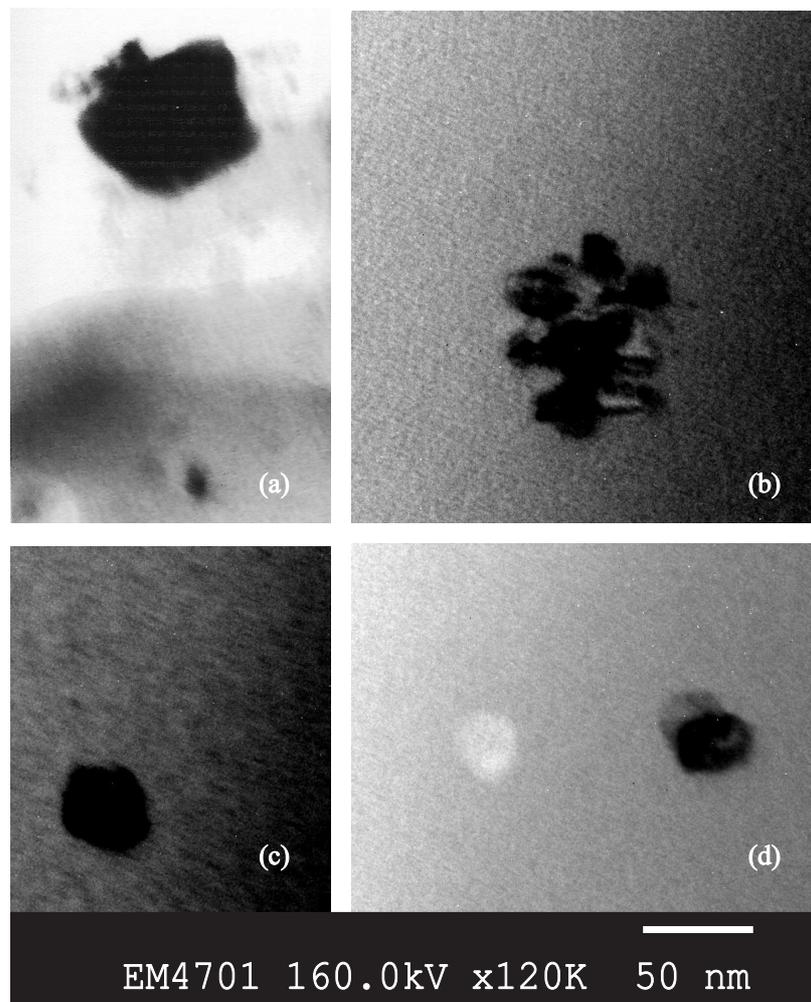


Figura 3.4: Detalles de partículas observadas en las muestras de la serie B. (a) Partícula de 70 nm de la muestra B5 y debajo en la misma imagen se puede ver una partícula de sólo 10 nm. (b) Aglomeración de partículas alargadas de la muestra B3. (c) y (d) Partículas aproximadamente esféricas de la muestra B4.

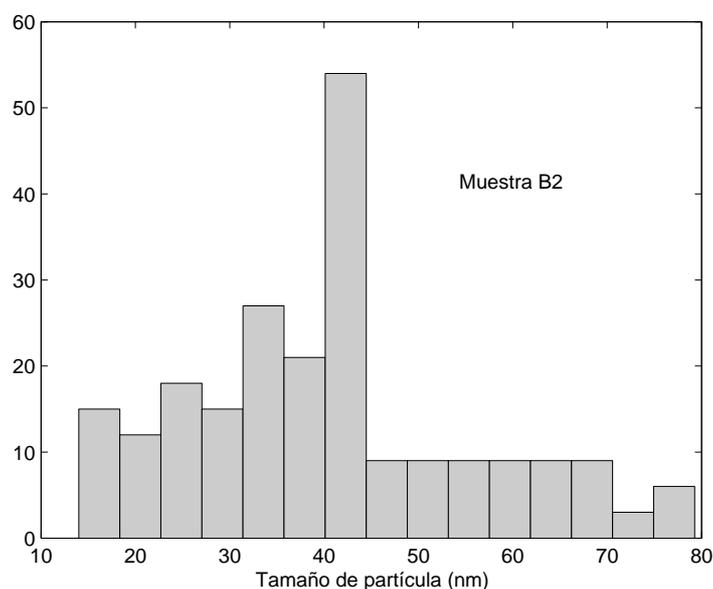


Figura 3.5: *Histograma de tamaños de partículas de la muestra B2.*

media entre partículas oscila entre 350 y 550 nm lo que nos lleva a fracciones de volumen de $(0.7 - 5) \times 10^{-3}$. Esta densidad de partículas tan baja permite suponer que las partículas están magnéticamente desacopladas o muy débilmente acopladas entre sí, lo que implicará un comportamiento magnético radicalmente distinto al de las muestras de la serie A.

3.3. Fases cristalinas presentes en las muestras

Los diagramas de difracción electrónica en áreas seleccionadas (SAED) señalan nuevamente las diferencias entre las dos series de muestras.

La figura 3.6 muestra un difractograma de SAED típico de la serie A. En él pueden verse los anillos punteados característicos de las estructuras policristalinas. Los espaciados de red medidos son, tal como se indica en la figura, 0.215 ± 0.001 nm, 0.183 ± 0.001 nm, 0.127 ± 0.001 nm y 0.110 ± 0.001 nm. Para indexarlos, y dado que estos espaciados podrían corresponder a un gran número de estructuras cristalinas, acudimos a la literatura concerniente a la cristalización de esta composición y otras similares.

Balaga et al. [54] han presentado en 2003 el análisis estructural por TEM y XRD de muestras

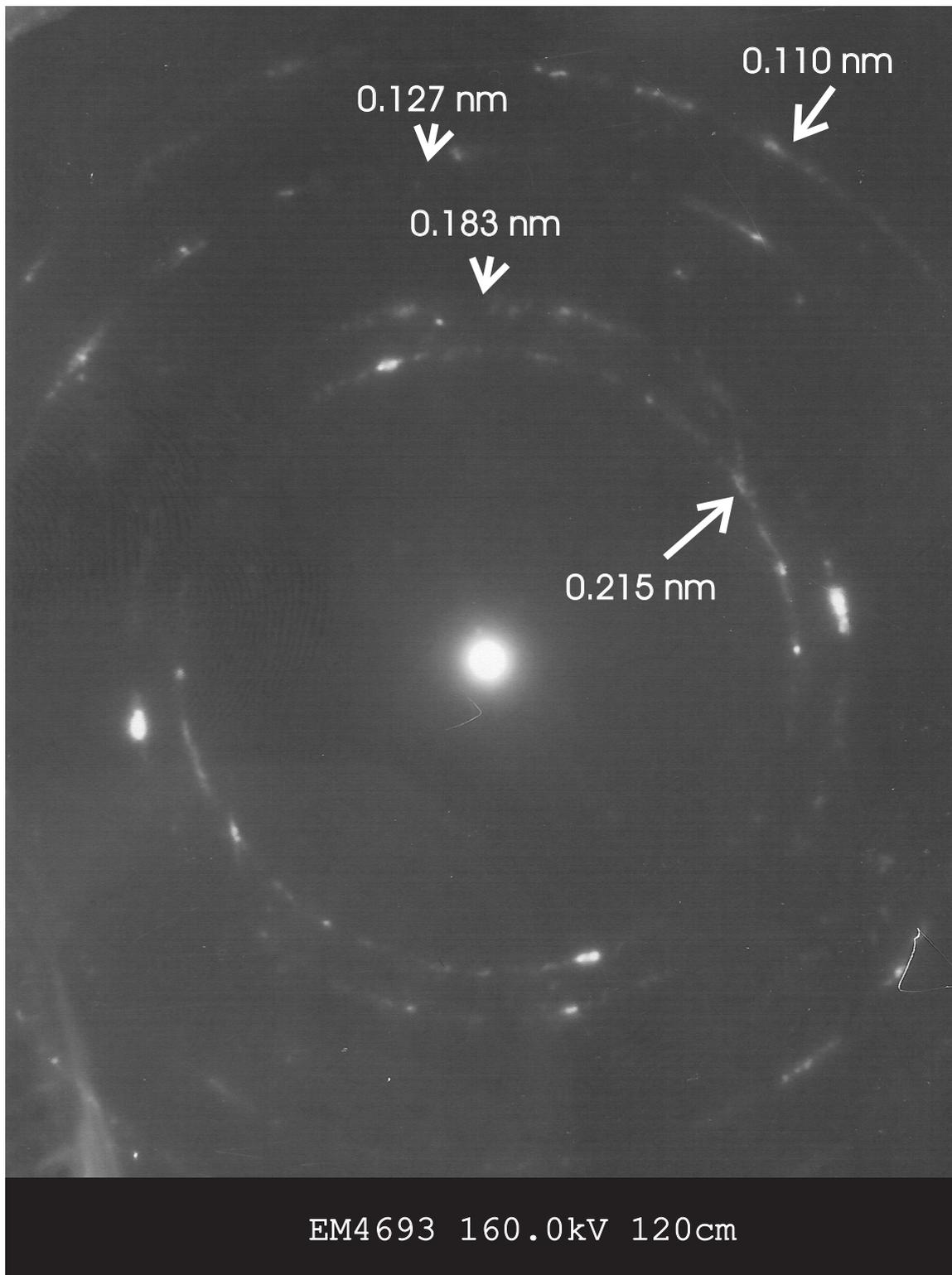


Figura 3.6: Difractograma de electrones en área seleccionada de la muestra A2 en el que se ven los anillos de puntos típicos de una muestra policristalina. Los espaciados de red señalados pueden atribuirse al *Co hcp*, *Co₂B*, *Co₃B* y *Co₂Si*.

obtenidas a partir de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ (no se tienen detalles del tratamiento térmico). Estos autores encuentran Co hcp al inicio de la cristalización y posteriormente las fases Co_2B y Co_3B .

Bordin et al. [8] han publicado difractogramas de SAED correspondientes a muestras nanocristalinas de una variante del Vitrovac 6025 ($\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{B}_{11.5}\text{Si}_{16.5}$) en los cuales identifican distancias interplanares del Co fcc, Co_2B y Co_3B .

Autores como Li et al. [55] han estudiado recientemente la cristalización de la aleación $\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{B}_{14}\text{Si}_{15}$ mediante XRD encontrando Co hcp, Co fcc, Co_2Si y Co_3B en la primera cristalización ($T_{rec} < 540^\circ\text{C}$) y además Co_4B y Co_2B en la segunda ($T_{rec} = 600^\circ\text{C}$) con tiempos de recocido de cuatro horas.

Kim et al. [56] han observado por XRD la nucleación de Co hcp, Co fcc y/o Co_2Si en muestras de ($\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{15}\text{Si}_{15}$) recocidas en atmósfera abierta a 380°C y únicamente pequeñas fracciones de Co hcp en las muestras recocidas en vacío.

Zern et al. [12] han investigado la cristalización del compuesto $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ analizando su microestructura mediante SAED y TEM de alta resolución (HRTEM) concluyendo que la cristalización comienza con la precipitación de partículas de Co (hcp y fcc) y Co_3B a temperaturas en torno a $330\text{-}430^\circ\text{C}$ seguidas de su descomposición en Co fcc y Co_2B a $530\text{-}630^\circ\text{C}$.

Basándonos en estos resultados hemos podido indexar los espaciados de red observados como líneas de Co_2Si , Co_2B , Co_3B y Co hcp (ver detalles en la tabla 3.2). Aunque es bien sabido que los difractogramas no son por sí solos concluyentes de la existencia o no de éstas u otras fases cristalinas, sí aportan indicios acerca de la presencia de fases distintas al cobalto (hcp o fcc) y además evidencian la estructura policristalina de la muestra.

Pasemos a analizar los difractogramas (b) y (c) de la figura 3.7. Están obtenidos sobre muestras de la serie B. En el diagrama de difracción (b) se ven a simple vista los halos difusos característicos del estado amorfo consistente en tres anillos cuya intensidad decrece al aumentar su diámetro (0.21 ± 0.01 nm, 0.12 ± 0.01 nm y 0.08 ± 0.01 nm). La apariencia de amorfo del diagrama se debe probablemente a la bajísima concentración de partículas cristalinas que ya se vio en las imágenes de TEM correspondientes. Una observación más detallada de los difractogramas tipo el (b) revela reflexiones (que no pueden apreciarse en la figura) que pueden indexarse como líneas de Co fcc, Co hcp, Co_2B y Co_3B y que darían lugar a picos XRD en los rangos $2\theta = 40 - 46^\circ$ y $2\theta = 70 - 90^\circ$, lo que puede explicar la anchura de los picos del diagrama de

Capítulo 3: Tratamientos térmicos y resultados del análisis estructural

Tabla 3.2: Indexación del difractograma de la figura 3.6 [48]

Fase cristalina	Estructura	Parámetros de red (nm)	hkl	$d_{calc}(nm)$
Co	hcp	a=2.505	100	2.17
		c=4.070	110	1.25
			200	1.09
Co (m)	hcp	a=8.288	213	2.15
		c=10.542	243	1.27
Co ₂ B	tetr.	a=0.5016	201	2.15
		c=4.220	112	1.81
			132	1.27
Co ₃ B	ortor.		223	1.10
		a=0.5223	022	1.83
		b=6.629	410	1.28
		c=4.408	203	1.28
			431	1.28
			313	1.09
Co ₂ Si	ortor.		233	1.10
			004	1.10
		a=0.7087	124	1.10
		b=4.891	233	1.09
		c=7.087	302	1.11
	210	1.80		

difracción de rayos X correspondiente (ver fig. 3.7 (a)).

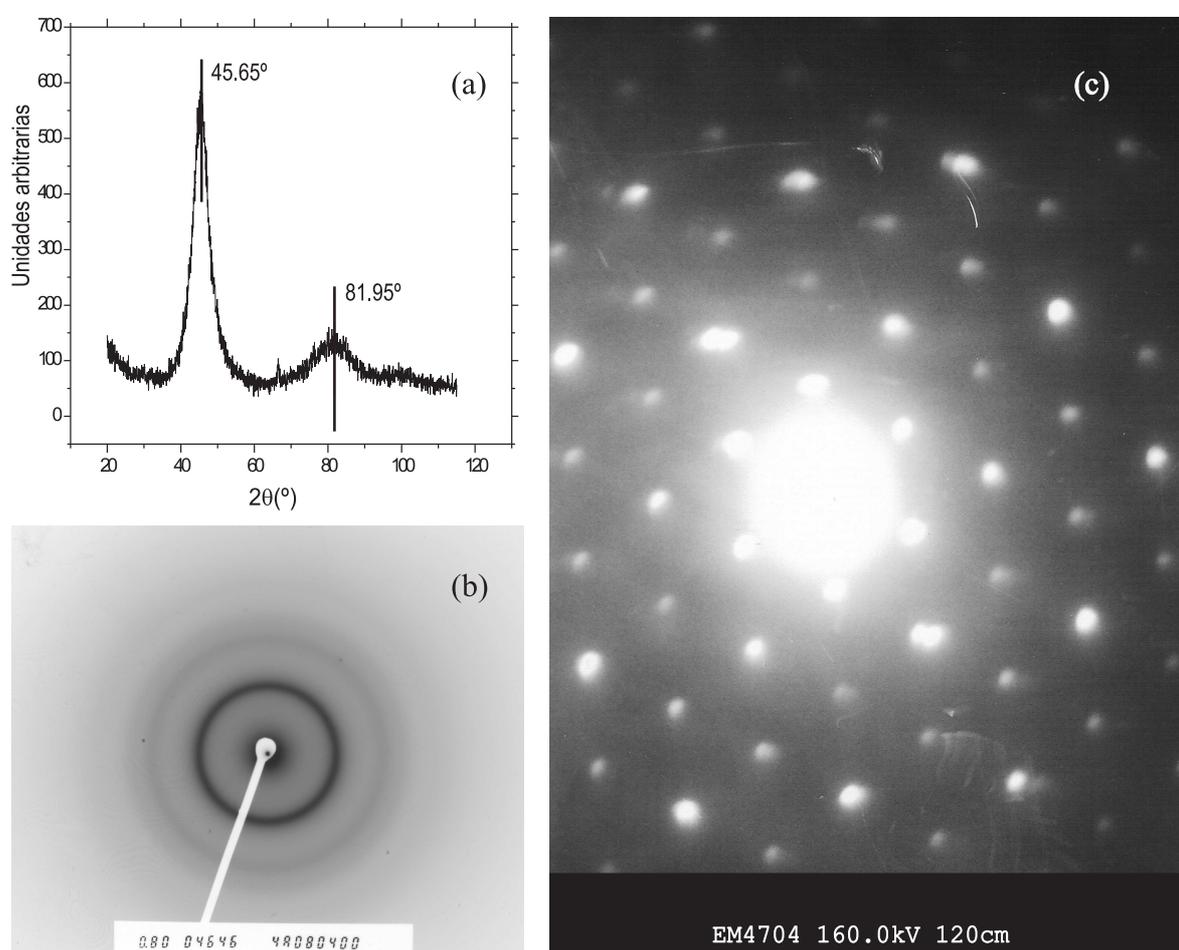


Figura 3.7: (a) Diagramas de difracción de rayos X y (b) electrónico de la muestra B2. En el último se observan los halos difusos de la matriz amorfa. Existen algunas reflexiones no observables en la figura que pueden indexarse como *Co fcc*, *Co hcp*, Co_2B y Co_3B y que también explicarían la anchura de los picos observados en el primero. (c) Difractograma electrónico correspondiente a un cristal de *Co hcp* de la muestra B5.

El difractograma (c) de la figura 3.7 tomado sobre un cristal de 50 nm de la muestra B5 corresponde claramente a una simetría hcp y se puede indexar como *Co hcp* con parámetros de red $a = 0.2507$ y $c = 0.4070$ nm y extrapolar de la imagen que el eje c^* es perpendicular al plano de la muestra.

En las muestras A4 y B4 se ha realizado un análisis de rayos X con un barrido mayor del

Capítulo 3: Tratamientos térmicos y resultados del análisis estructural

ángulo 2θ , lo que ha permitido descubrir picos en el entorno de $2\theta = 20^\circ$ que han resultado bastante clarificadores. En el difractograma de la muestra A4 (ver figura 3.8 (b)) se aprecian dos picos anchos, uno entorno a 45° que no es muy significativo, y otro entorno a 20° sobre el que destaca una línea que se puede indexar como una fase metaestable del Co (ver parámetros de red en la tabla 3.2) que puede indexarse como la línea (1 1 0) a la que corresponde $2\theta = 21.44^\circ$. La anchura del pico podría estar enmascarando otros picos de la misma fase cristalina ($2\theta = 25.3^\circ, 24.8^\circ, 23.06^\circ, 21.44^\circ, 20.9^\circ$) o de otras como Co_3B ($2\theta = 26.4^\circ, 24.2^\circ, 21.6^\circ, 20.0^\circ$), Co hcp ($2\theta = 21.9^\circ$), Co fcc ($2\theta = 25.12^\circ$) y Co_2Si ($2\theta = 27.0^\circ, 23.9^\circ$). En el difractograma de la muestra B4 (ver figura 3.8 (a)) aparecen varios picos con más claridad que pueden indexarse como las líneas (1 1 0), (1 0 1) y (2 0 2) del Co_3B ($2\theta = 21.63^\circ, 26.37^\circ$ y 54.30°) y la línea (1 1 1) del Co metaestable ($2\theta = 23.06^\circ$). Aplicando la fórmula de Scherrer (expresión 2.13) al pico más intenso se obtiene para las partículas de Co_3B un tamaño medio de 15 nm que está razonablemente de acuerdo con las observaciones realizadas por TEM.

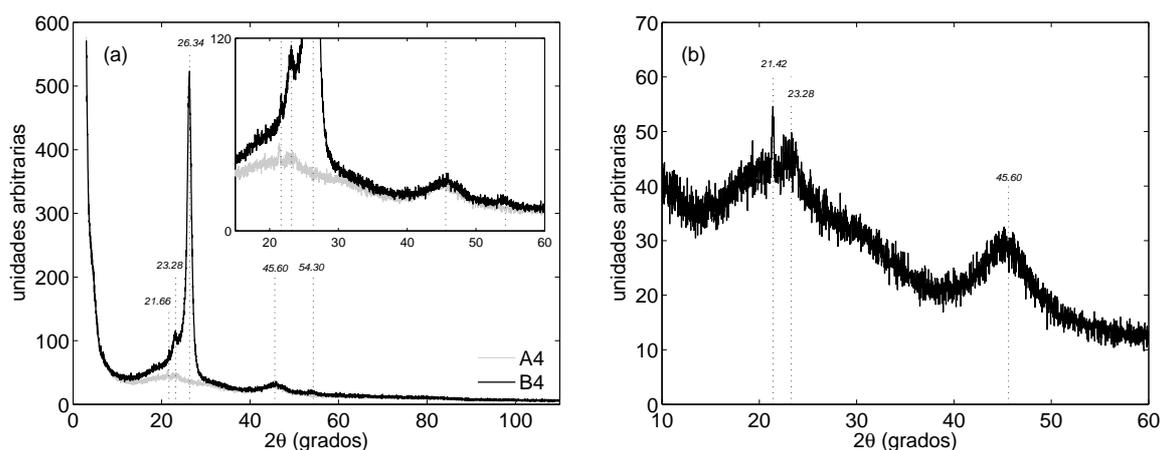


Figura 3.8: (a) Diagramas de difracción de rayos X de las muestras A4 y B4. En la figura interior puede apreciarse el detalle de los picos menos intensos. (b) Detalle del diagrama de difracción de la muestra A4.

Con todo ello constatamos la probable existencia en nuestras muestras de varios tipos de cristales que podemos clasificar según sus propiedades magnéticas conocidas por la literatura (ver tabla 3.3):

1. Cristales muy duros, probablemente de Co hcp, incluyendo la fase metaestable (tal vez Co_2B pero parece menos probable a juzgar por los diagramas de rayos X).

Tabla 3.3: Algunos parámetros magnéticos de los cristales presentes en las muestras

Cristal	K_1 (J/m ³)	M_s (A/m) / σ_s (Am ² /kg)	T_C (°C)
Co hcp	$(4-5)\times 10^5$	1.4×10^3 [57, 58] / 156 [59]	1115-1121[57, 58]
Co fcc	$(5-6)\times 10^4$	1.4×10^3 / 156	1115-1121
Co ₃ B	-	- / 82	474 [60], 487 [61]
Co ₂ Si	-	- / 0.16 [59]	107 [62], 584 [63]
Co ₂ B	4.23×10^5 [64]	-/47 [59]	153 [65],156 [66, 60], 160 [64], 167 [61] 510 [63, 67, 57]

2. Cristales más blandos, de Co₃B y tal vez de Co fcc, aunque por supuesto mucho más duros que la fase amorfa intergranular.
3. Tal vez exista Co₂Si que, según los datos de la tabla 3.3, tienen una imanación espontánea mucho menor que la de la matriz circundante.

3.4. Cristalización superficial

Se ha utilizado la microscopía electrónica de barrido para analizar la superficie de las muestras y contrastar los resultados con los obtenidos por TEM en los que se ha analizado el interior del material, lejos de las superficies. Recordemos que, tal y como se expuso en el capítulo 1, algunos autores observan modificaciones en el ciclo de histéresis al pulir las muestras después de los tratamientos térmicos.

La superficie de la muestra A4 puede verse en la figura 3.9. En ella se observan las rayas del pulido (realizado con alúmina de 0.3 μ m previamente al tratamiento térmico) y un número muy reducido de partículas con tamaños entorno a 200 nm y separaciones del orden de 4 μ m (incluso si estas partículas estuvieran distribuidas igualmente por todo el volumen, correspondería a una fracción de volumen tan baja como 10⁻⁵). Recordemos que por TEM se observaron partículas de 10 nm (que no pueden apreciarse con SEM) y algunas partículas de unos 50 nm. No parece por tanto que exista una diferencia sustancial entre la superficie y el bulk de las muestras y desde luego no una diferencia que pueda dar lugar a efectos observables en sus ciclos de histéresis.

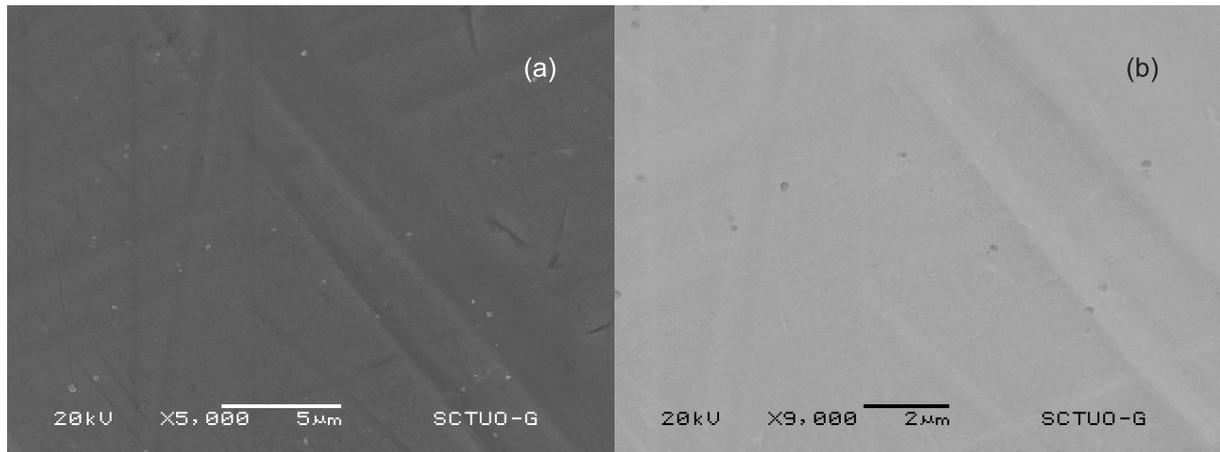


Figura 3.9: Imágenes de la superficie de la muestra A4 obtenidas por SEM con distintas ampliaciones. En la figura (b) se han invertido los colores para que puedan apreciarse mejor las partículas.

En la figura 3.10 pueden verse varias micrografías de SEM realizadas en una muestra sin pulir y en una pulida recocidas ambas a 500°C durante 20 min. En la superficie de las muestras sin pulir se observa una elevada densidad de cristalitos entre los cuales los mayores tienen tamaños de 400-800 nm y están alineados según la dirección de la rugosidad; los más pequeños que se observan entre las líneas, son de 80-100 nm (estas características son semejantes para cuatro muestras sin pulir recocidas a diversas temperaturas entre 500 y 530°C que han sido analizadas por SEM). La superficie de las muestras pulidas previamente al recocido es claramente diferente ya que no se observan cristales tan grandes sino únicamente algunos más pequeños, de 50-200 nm, que además están mucho más separados, entorno a 0.5-1 μm ; si esta distribución se mantuviera en todo el volumen llevaría a una fracción de volumen del orden de 3×10^{-3} tal y como se ha encontrado por TEM. La conclusión evidente es que la rugosidad superficial favorece la cristalización preferente en superficie. Es habitual que en la superficie de las cintas fabricadas por enfriamiento ultrarrápido se acumulen el mayor número de defectos o desviaciones de la composición, la densidad etc. respecto a los valores nominales; así por ejemplo, una desviación de la composición que supusiera una menor cantidad de B o Si en la composición del material en la rugosidad bajaría la temperatura de cristalización, lo que explicaría las imágenes de la figura 3.10. La rugosidad de estas muestras es menor de 1 μm , por tanto éste debería ser aproximadamente el alcance en profundidad de esta cristalización preferente.

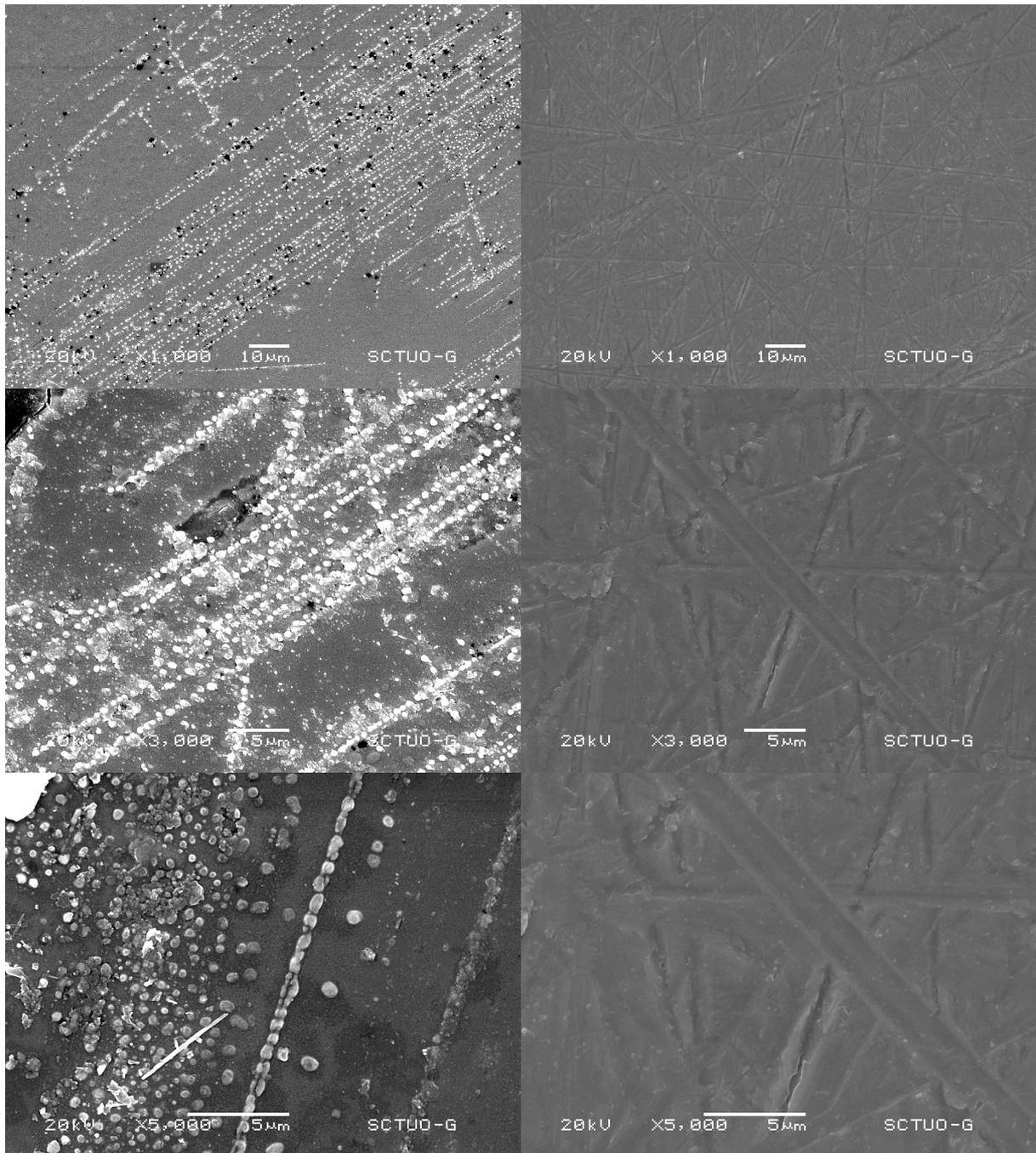


Figura 3.10: Micrografías de SEM obtenidas en muestras recocidas a 500°C durante 20 min. La columna de la izquierda corresponde a muestras sin pulir y la alineación de los cristales corresponde a la dirección de la rugosidad. Las micrografías de la derecha corresponden a una muestra pulida previamente al recocido.

Capítulo 4

Anisotropía magnética

El objetivo de este capítulo es valorar el efecto de la nanocrystalización en la anisotropía magnética del $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ y estimar el valor de la anisotropía magnetocristalina de las partículas presentes. Para ello se han realizado medidas por magnetometría de par en muestras de las series A y B cuyos resultados se discuten en la sección 4.2. En la sección 4.1 se describen brevemente algunas nociones teóricas sobre la anisotropía magnética en materiales nanocrystalinos.

4.1. Anisotropía magnética en materiales nanocrystalinos

La anisotropía magnética de un material nanocrystalino, que en general puede tener distintas formas y tamaños de cristales e incluso distintas fases cristalinas coexistiendo en el seno de una matriz amorfa, tiene en general diversas contribuciones: la energía magnetocristalina, la magnetostática y la magnetoelástica, en el caso de materiales magnetostrictivos, son las principales fuentes de anisotropía y también la energía de interacción de canje juega un papel fundamental en la anisotropía resultante del material.

4.1.1. Anisotropía magnetocristalina

La energía magnetocristalina se debe al acoplamiento espín-órbita en el campo cristalino e implica la orientación preferente de la imanación respecto a los ejes cristaligráficos. Para

Capítulo 4: Anisotropía magnética

un cristal uniáxico (por ejemplo con la estructura hexagonal como el Co o tetragonal como el Co₂B), con frecuencia el eje c^* es el eje de fácil imanación y el plano perpendicular a éste es isótropo (en el Co hcp este eje se convierte en difícil y el plano en fácil a una temperatura en torno a los 450°C). En este caso la energía de anisotropía magnetocristalina por unidad de volumen puede expresarse en función del ángulo ϕ que forman la imanación y el eje fácil como:

$$e_{magnetocristalina} = K_1 \sin^2 \phi + K_2 \sin^4 \phi \quad (4.1)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía de primer y segundo orden. El segundo término de la expresión 4.1 es con frecuencia despreciable respecto al primero.

4.1.2. Anisotropía de forma

El efecto de la forma está presente tanto en las partículas como en la muestra. Cuando una partícula o material ferromagnético está imanado en una determinada dirección, la discontinuidad de la imanación en su superficie conlleva la aparición de polos magnéticos que crean un campo que se opone a la imanación del material, llamado *campo desimanador* H_{desim} . Este campo depende de la forma y dimensiones así como de la dirección en la que se imane la muestra, es decir, supone una anisotropía cuya energía asociada por unidad de volumen puede expresarse como:

$$e_{forma} = -\frac{\mu_0}{2} \int_{muestra} \vec{M} \vec{H}_{desim} dV \quad (4.2)$$

En el caso de muestras o partículas con forma elipsoidal el campo desimanador es directamente proporcional a la imanación \vec{M} a través de un factor geométrico N denominado *factor desimanador* en la dirección de \vec{M} . A cada eje a, b, c del elipsoide le corresponde un valor del factor desimanador (menor cuanto mayor es la dimensión del elipsoide en dicha dirección) N_a, N_b, N_c , de modo que los tres suman la unidad. En este caso, la densidad de energía de forma puede expresarse en términos de los cosenos directores α_a, α_b y α_c de la imanación con respecto a los tres ejes mencionados, de la forma siguiente:

$$e_{forma} = \frac{\mu_0}{2} (N_a \alpha_a^2 + N_b \alpha_b^2 + N_c \alpha_c^2) M^2 \quad (4.3)$$

Si se trata de un elipsoide de revolución tal que $b = c$, resulta una anisotropía uniáxica:

$$e_{forma} = \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) \cos^2 \phi M^2 \quad (4.4)$$

siendo ϕ el ángulo que forma \vec{M} con el eje a .

Los factores desimanadores o de forma de elipsoides y esferoides fueron calculados por Osborn y publicados en 1945 [68].

4.1.3. Anisotropía magnetoelástica

Cuando un material magnetostrictivo sufre una tensión σ , la energía magnetoelástica asociada depende de la orientación de la imanación con respecto a la dirección de aplicación de dicha tensión. Si la magnetostricción es isótropa, la densidad de energía puede expresarse en términos del ángulo ϕ que forman \vec{M} y la dirección de σ de la forma siguiente:

$$e_{magnetoel} = -\frac{3}{2}\lambda_s\sigma \cos^2 \phi \quad (4.5)$$

lo que implica una anisotropía uniáxica.

4.1.4. Modelo de anisotropía aleatoria para materiales nanocrystalinos

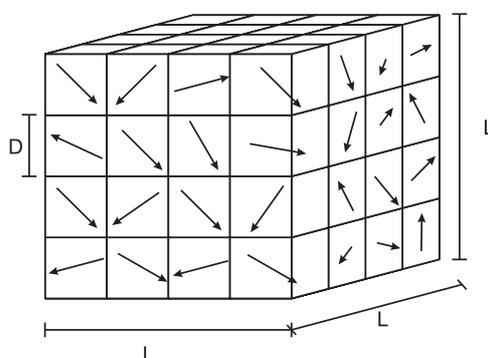


Figura 4.1: *Distribución de cristalitos con ejes de anisotropía orientados aleatoriamente contenidos en un volumen cúbico de arista igual a la longitud de canje.*

En 1989 Herzer [19, 20] extendió el modelo de anisotropía aleatoria de Alben et al. [69] a los materiales nanocrystalinos considerando que su anisotropía efectiva K_{ef} procede del promediado, debido a la interacción de canje entre los cristalitos, de la anisotropía de N granos con ejes fáciles orientados aleatoriamente y contenidos en el volumen $V = L^3$, siendo L la longitud de correlación de canje del material. La idea se esquematiza en la figura 4.1 en la que un conjunto

Capítulo 4: Anisotropía magnética

de granos cristalinos de tamaño medio D y con anisotropía magnetocristalina K_1 orientados al azar ocupan el volumen mencionado. Cabría pensar que la aleatoriedad en la orientación de los ejes fáciles de los cristalitos debería llevar a un efecto neto nulo, sin embargo, dado que se está promediando en un volumen pequeño, en el que el número de cristalitos no será necesariamente muy grande, la compensación anterior no será completa sino que existirá un valor residual que corresponderá a una *anisotropía efectiva*. Utilizando la teoría del camino aleatorio, se llega a la siguiente expresión para la constante de anisotropía efectiva:

$$K_{ef} \simeq \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left(\frac{D}{L} \right)^{3/2} \quad (4.6)$$

Herzer considera $L = \sqrt{A_1/K_{ef}}$, con A_1 igual a la constante de canje de los cristales, lo que lleva a una relación con la sexta potencia entre la constante de anisotropía efectiva y el tamaño medio de los nanocristales:

$$K_{ef} = \frac{K_1^4 D^6}{A_1^3} \quad (4.7)$$

El límite de validez de esta relación viene dado por la condición de que el tamaño D de los cristales debe ser menor que la longitud de canje para que el promediado pueda tener lugar. El resultado es una reducción efectiva de la constante de anisotropía respecto al valor de la de los correspondientes cristales y que en general lleva a muy buenas propiedades magnéticas blandas.

4.1.5. Anisotropía efectiva en materiales nanocristalinos bifásicos

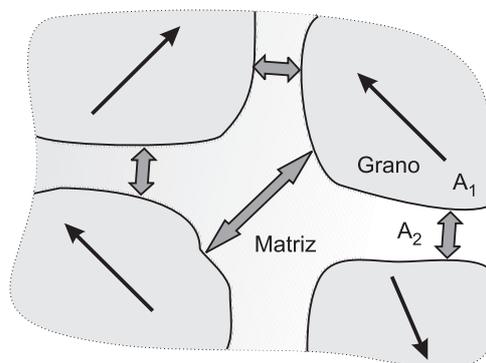


Figura 4.2: Representación de los nanogranos separados por la matriz amorfa residual a través de la cual se transmite el canje.

Para el caso de sistemas bifásicos (todos los obtenidos por desvitrificación parcial de un amorfo y consistiendo en nanocristalitos embebidos en una matriz amorfa residual) el modelo de anisotropía aleatoria ha sido generalizado por Hernando et al. [21, 22] teniendo en cuenta que el acoplamiento de los cristalitos es transmitido a través de la matriz (figura 4.2), de constante de canje A_2 y longitud de correlación de canje L_2 . Así, se propone para el canje intergranular:

$$A^* = e^{-d/L_2} \sqrt{A_1 A_2} \quad (4.8)$$

siendo d la distancia de separación entre las superficies de cristales adyacentes: $d \simeq D(1/f^{0.33} - 1)$.

De acuerdo con [69], y tras introducir las relaciones $N = f(L_1/D)^3$ y $K = fK_1$, se obtiene:

$$K_{ef} = f^2 \frac{K_1^4 D^6}{(A_1 A_2)^{3/2}} \quad (4.9)$$

cuyos límites de validez vienen impuestos por las condiciones de acoplamiento de los granos: $L_2 > d$, $L_1 > D$.

4.2. Resultados experimentales y discusión

Dado que la anisotropía magnética del $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ parece proceder principalmente de la rugosidad superficial [51], las muestras se han pulido mecánicamente (el pulido electrolítico reduce tanto las crestas como los valles de la rugosidad y por tanto no logra reducir sustancialmente este efecto) y se han cortado en forma de disco para evitar cualquier diferencia de forma en el plano. En efecto, con el pulido mecánico las constantes de anisotropía se reducen desde $90\text{-}150 \text{ Jm}^{-3}$ (creemos que depende en gran medida de la proporción de defectos y la rugosidad de la muestra) a valores en torno a $3\text{-}10 \text{ Jm}^{-3}$. Después del recocido, la constante de anisotropía aumenta ligeramente hasta valores del orden de 20 Jm^{-3} en el caso de la serie A [70] (la figura 4.3 (a) es típica de las muestras de esta serie) mientras que el aumento para la serie B es muchísimo mayor, hasta valores de $60\text{-}160 \text{ Jm}^{-3}$ [71] (ver como ejemplo las curvas de par de la figura 4.3 (b) correspondientes a una muestra sin pulir recocida durante 20 minutos a 510°C y en la cual la constante de anisotropía sube desde 93 Jm^{-3} hasta 153 Jm^{-3}). De hecho, las muestras de la serie B recocidas a mayores temperaturas o durante más tiempo presentan un comportamiento del par verdaderamente anómalo: al aplicar el campo magnético,

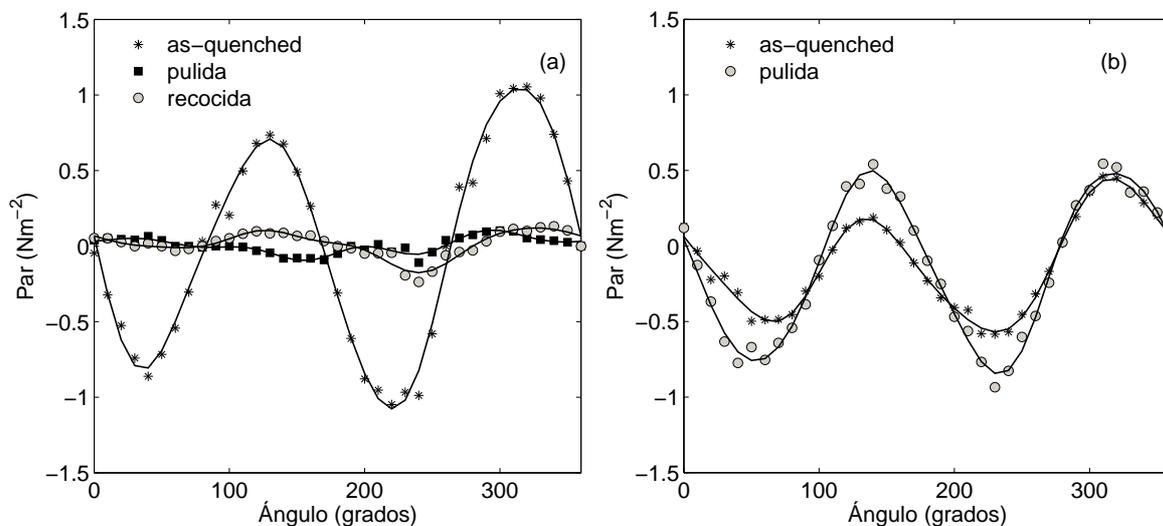


Figura 4.3: (a) Curvas de par de la muestra A2 as-quenched, pulida y después del tratamiento térmico a 350°C durante 1h. (b) Curvas de par de una muestra de la serie B as-quenched y después del tratamiento térmico a 510°C durante 20 min.

se produce un par de gran intensidad correspondiendo probablemente a una anisotropía efectiva muy elevada; si entonces la muestra se devuelve manualmente (sin aplicación de la corriente del contrapar) a la posición inicial, no vuelve a producirse ningún tipo de par. Estos resultados tan diferentes para las dos series pueden explicarse atendiendo a las diferencias estructurales que se describieron en el capítulo anterior.

En el caso de las serie A, los tamaños de partículas y las fracciones del volumen ($D \simeq 6 - 10$ nm, $f \simeq 0.4 - 0.6$) permiten suponer que se trata de compuestos nanocristalinos fuertemente acoplados.

Para aplicar la expresión 4.9 a nuestro caso utilizaremos $A_1 = 10^{-12} - 10^{-11} \text{ Jm}^{-1}$ (correspondientes al Co [4] y a varias composiciones de cristales de Co-B [72]), $D = 6 - 10$ nm, $f = 0.4 - 0.6$, $K_{ef} = 18 - 20 \text{ Jm}^{-3}$ y los valores $K_2 = 3 \text{ Jm}^{-3}$ y $A_2 = 10^{-10} \text{ Jm}^{-1}$ [15] correspondientes al amorfo original, con lo que se deduce que la constante de anisotropía de los cristallitos debe ser del orden de $(5 - 8) \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$. Siendo estas constantes un orden de magnitud inferiores a las del Co hcp y el Co_2B , esto parece indicativo de que una mayoría de los cristales pueda corresponder a las fases más blandas tipo Co_3B .

En el caso de las muestras de la serie B, los valores más altos de la constante de anisotropía

efectiva pueden atribuirse a la baja fracción del volumen de los cristalitos ($f \sim 10^{-3}$) ya que estos deben estar muy débilmente acoplados o incluso desacoplados. La constante de anisotropía no puede ser entonces promediada en el volumen de acoplo, pero puede estimarse como $K_{ef} = (1 - f)K_2 + fK_1$. Con $K_2 = 3 \text{ Jm}^{-3}$, $f = (1 - 5) \times 10^{-3}$ y $K_1 = 5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, resulta $K_{ef} = 53 - 253 \text{ Jm}^{-3}$, lo que está de acuerdo con los valores medidos.

Capítulo 5

Histéresis a temperatura ambiente

A la vista de las enormes diferencias estructurales de las muestras de las series A y B, puede esperarse que el comportamiento histérico de ambas sea absolutamente diferente. En esta sección, se expondrán y discutirán brevemente los resultados de las medidas de los ciclos de histéresis obtenidos en las muestras de la serie A, mientras que en las secciones sucesivas se hará un análisis más detallado de la histéresis de las muestras de las otras series, siendo éste el objetivo principal de la presente tesis.

5.1. Histéresis de las muestras con elevada fracción cristalina

La figura 5.1 presenta los ciclos de histéresis de la muestra A3 antes y después del tratamiento térmico (recocida a 370°C durante una hora). La coincidencia de los ciclos es tal que apenas se observan diferencias.

La invariabilidad de M_s y H_c en muestras de una composición muy próxima a la nuestra, $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_1\text{Si}_{17}\text{B}_{11}$, recocidas una hora en el rango de temperaturas 360-480°C, ya ha sido constatada por Lackovicz et al. [16] si bien en este artículo sólo se analiza en más detalle el aumento de H_c en muestras recocidas a 500°C en las cuales se ha observado una densidad de cristalitos de $1.3 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ y tamaños del orden de 20 nm. Nada se dice de la estructura cristalina de las muestras recocidas a temperaturas inferiores. Los autores consideran que el anclaje por los cristalitos de las paredes de dominio es el principal responsable del aumento de

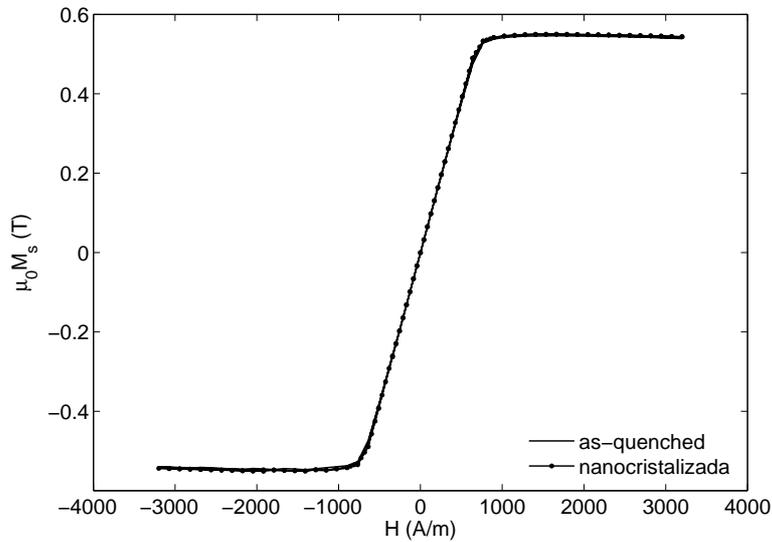


Figura 5.1: Ciclos de histéresis de la muestra A3 antes y después del recocido..

la coercitividad desde 0.1 a 10 A/m en la muestra descrita.

En nuestras muestras, el campo coercitivo resulta $H_c = 2.4$ A/m. Con el fin de explicar este resultado hemos tenido en cuenta la influencia del anclaje de paredes por los nanogranos utilizando la expresión de Porteseil y Geoffroy [73]:

$$H_c = \frac{1}{12} \sqrt{\frac{n}{\delta^3}} \frac{K_1 v_0}{4\pi M_s} \quad (5.1)$$

Donde K_1 es la constante de anisotropía de los cristalitos, n la densidad de cristalitos, v_0 su volumen medio y δ la anchura de la pared. Utilizando los datos de nuestro material amorfo $\delta \sim 2 \times 10^{-5}$ m, $4\pi M_s = 0.55$ T y $v_0 \simeq 5 \times 10^{-25}$ m³, $n \simeq 10^{24}$ se llega con esta expresión a $H_c = 4 \times 10^{-2}$ A/m. Este valor es mucho menor que el medido en los ciclos de la figura, lo que hace suponer que otros mecanismos, por ejemplo el anclaje en los defectos superficiales, puedan tener una importancia relativa mucho mayor. Hay que decir que la forma de disco de estas muestras no es la más indicada para el estudio de campos coercitivos tan pequeños ya que el factor desimanador en el plano de la muestra ($N \simeq 2 \times 10^{-3}$) condiciona totalmente el campo necesario para la saturación: $H_{sat} \simeq NM_s \simeq 900$ A/m. Para estudiar más detalladamente los ciclos de histéresis de este material sería conveniente utilizar cintas largas que podrían saturarse con $H_{sat} \simeq 80$ A/m. En todo caso, esto se aleja del objetivo del presente trabajo de tesis que se ha centrado en el comportamiento de la histéresis magnética de las muestras con baja concentración de cristalitos.

5.2. Histéresis de las muestras con pequeña fracción cristalina. Resultados experimentales

Muy al contrario de lo que sucede con las muestras de la serie A, los recocidos a temperaturas más próximas a la de cristalización de las series B y C provocan un efecto muy destacable en su comportamiento histerético [74]:

- El campo coercitivo aumenta notablemente.
- El ciclo se desplaza horizontalmente.
- La forma del ciclo deja de ser simétrica.

Todo ello mientras se conserva, hasta el límite de nuestra resolución, el valor de la imanación de saturación. Además, el desplazamiento y la asimetría de la silueta del ciclo aumentan si previamente al trazado se aplica un campo magnético del orden de 20-400 kA/m (en adelante nos referiremos a él como campo preimanador H_p). En la figura 5.2 se puede ver el efecto mencionado al recocer una muestra a 520°C durante 15 minutos (B2). La muestra recocida fue preimanada con $H_p = 400$ kA/m antes de esta medida. El resultado es un ciclo con campo coercitivo 97 A/m y desplazamiento horizontal de 351 A/m.

Se observa que la imanación se anula para valores del campo aplicado $H = H_1$ para campos decrecientes y $H = H_2$ para campos crecientes. De acuerdo con Yamauchi et al. [29], se definen el campo coercitivo H_c y el campo de desplazamiento Δ como:

$$H_c = \frac{-H_1 + H_2}{2} \quad (5.2)$$

$$\Delta = \frac{H_1 + H_2}{2} \quad (5.3)$$

Al intentar relacionar el efecto del recocido con la temperatura y tiempo utilizados comprobamos que es importante comparar muestras de las mismas dimensiones (y por tanto mismas capacidades caloríficas) y que fueran introducidas y sacadas del horno precalentado aproximadamente a la misma velocidad. Esto confirma la gran influencia que tiene en estos procesos de cristalización tan cortos el ritmo de calentamiento, aunque lamentablemente nuestro horno de recocido no permite controlar este parámetros para comprobar mejor este extremo. En la figura

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

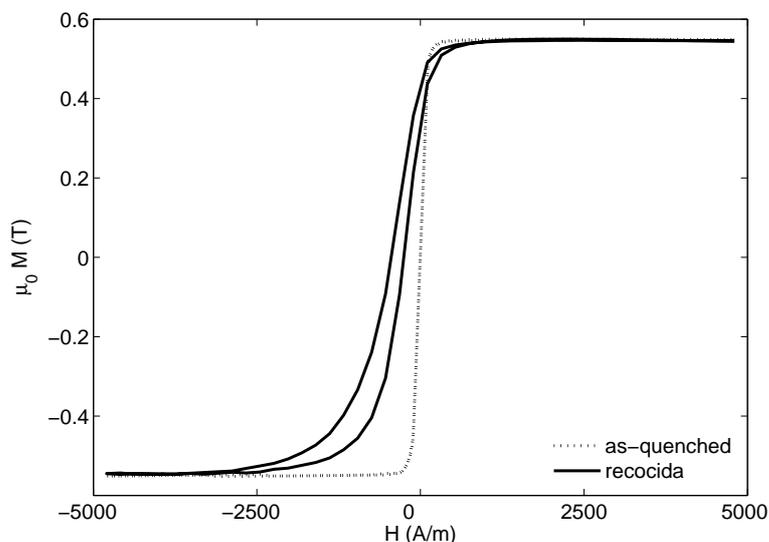


Figura 5.2: Ciclos de histéresis de la cinta B2 medidos en la dirección longitudinal antes y después del recocido. Previamente a la medida se sometió la muestra recocida a un campo preimanador de 400 kA/m en la dirección de medida.

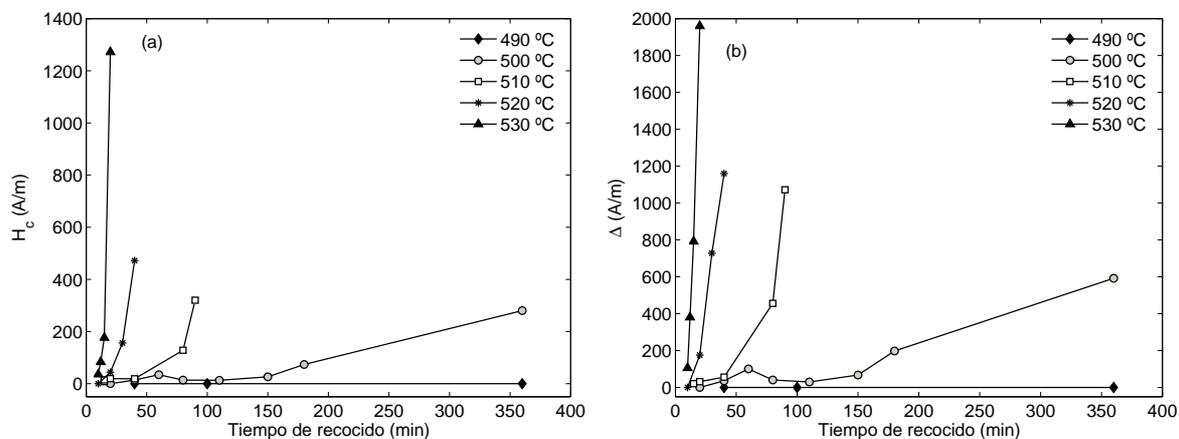


Figura 5.3: Evolución del campo coercitivo (a) y el desplazamiento del ciclo (b) con el tiempo de recocido. Todas las muestras se midieron con un campo máximo de $H_m = 2.4$ kA/m y se preimanaron con $H_p = 200$ kA/m, salvo las tres muestras que presentan mayores desplazamientos que se preimanaron sólo con $H_p = 20$ kA/m ya que con mayor preimanación los ciclos no pudieron saturarse (esta circunstancia debe afectar particularmente al valor de Δ que debería ser mayor para $H_p = 200$ kA/m pero no debería modificar el valor de H_c , como se verá más adelante).

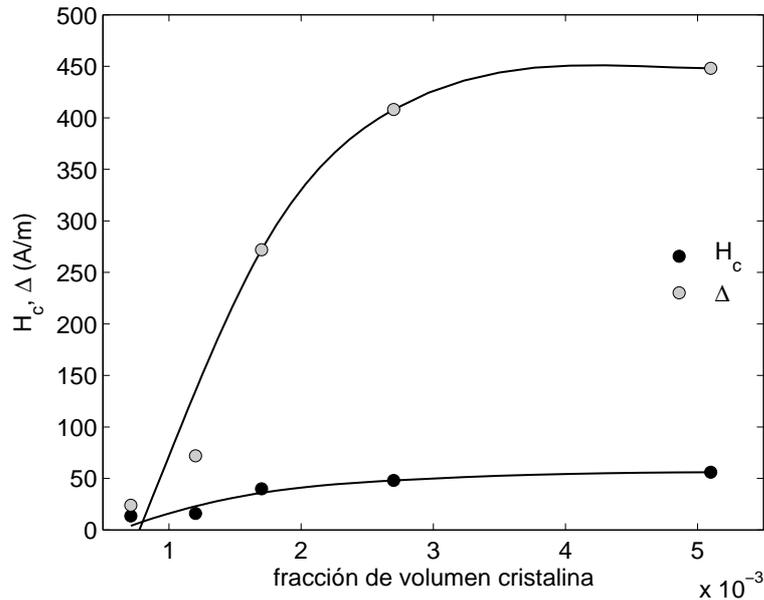


Figura 5.4: Campo coercitivo y desplazamiento del ciclo en función de la fracción de volumen de los cristalitos.

5.3 se puede ver la tendencia de H_c y Δ (medidos en ciclos trazados con un campo máximo $H_m = 2.4$ kA/m) a crecer con el tiempo de recocido y a hacerlo más rápidamente a temperaturas más altas (más cercanas a la temperatura de cristalización). Esta tendencia hace pensar en una relación directa del campo coercitivo y el desplazamiento del ciclo con la fracción del volumen cristalizado. En la figura 5.4 podemos ver confirmada esta relación. En todos los casos las muestras se sometieron a un campo premanador $H_p = 400$ kA/m, 24 horas antes (en lo que sigue se verá la importancia de comparar las medidas en estas mismas condiciones).

La figura 5.5 permite ver el carácter unidireccional del efecto (entendemos aquí por unidireccional que el resultado de las medidas depende no sólo de la dirección sino también del sentido del campo premanador). Los ciclos que se presentan aquí corresponden a un disco de 15 mm de diámetro y 25 μm de espesor. La forma circular permite comparar las medidas en distintas direcciones del plano sin tener diferencias en el campo desimanador. Estos ciclos se obtuvieron con el campo máximo aplicado paralela, antiparalela y perpendicularmente a la dirección en la que previamente se aplicó el campo premanador de 400 kA/m. Se observa que no sólo el desplazamiento del ciclo se invierte al pasar de 0 a 180° sino también la asimetría en la forma del ciclo. Asimismo, ambos efectos, desplazamiento y asimetría desaparecen al medir a 90°, manteniéndose en cambio el valor del campo coercitivo.

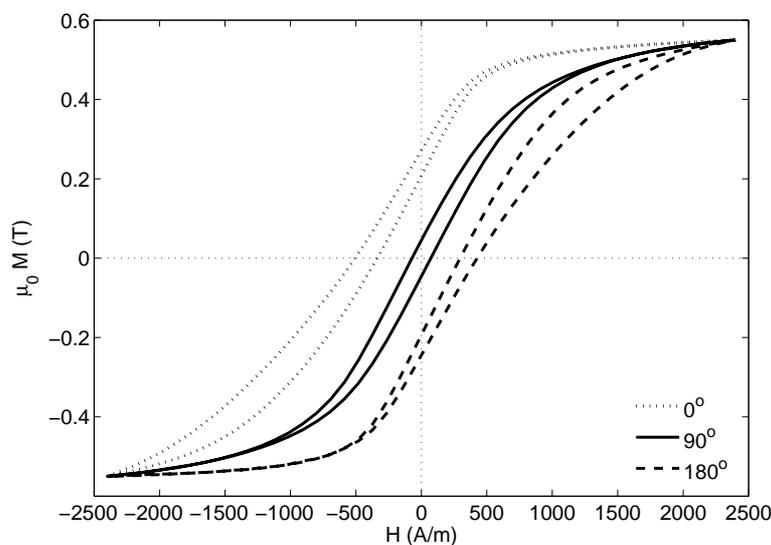


Figura 5.5: Ciclos de histéresis de la muestra B3 medidos después de preimanarla con 400 kA/m y con el campo inicial aplicado en sentido paralelo (línea punteada), antiparalelo (línea discontinua) y perpendicular (línea continua) al preimanador.

A lo largo de la sección se ha mencionado la necesidad de comparar las medidas realizadas en las mismas condiciones de campo máximo H_m y campo preimanador H_p (se requieren asimismo semejantes condiciones de temperatura y tiempo transcurrido desde la preimanación, como se verá en los capítulos 6 y 7). Esta importancia se pone de manifiesto en las gráficas de las figuras 5.6 y 5.7. En la figura 5.6 (a) vemos como varían H_c y Δ al trazar del ciclo con distintos campos máximos H_m : H_c aumenta mientras que Δ disminuye en semejante proporción al crecer H_m . Las medidas corresponden a una muestra recocida a 500°C durante 20 minutos y preimanada con 400 kA/m. Vemos en la figura 5.6 (b) los ciclos medidos consecutivamente con $H_m = 2.4$ A/m y $H_m = 13.6$ A/m ($H_p = 120$ kA/m). En ambos ciclos la rama izquierda coincide en $H_1 = -100$ A/m mientras que H_2 aumenta desde -160 hasta -30 A/m al aumentar H_m .

El efecto del campo preimanador se ilustra en las gráficas de la figura 5.7. En (a) se muestran los ciclos de la muestra B4 obtenidos con $H_m = 4.8$ kA/m en dos casos: sin que la muestra hubiera sido preimanada después del recocido y después de una preimanación con $H_p = 400$ kA/m. Se observa un desplazamiento de ambas ramas del ciclo pasando de $H_1 = -76$ A/m y $H_2 = 93.6$ A/m a $H_1 = -494.4$ A/m y $H_2 = 272.8$ A/m. Con esto se ve que la preimanación

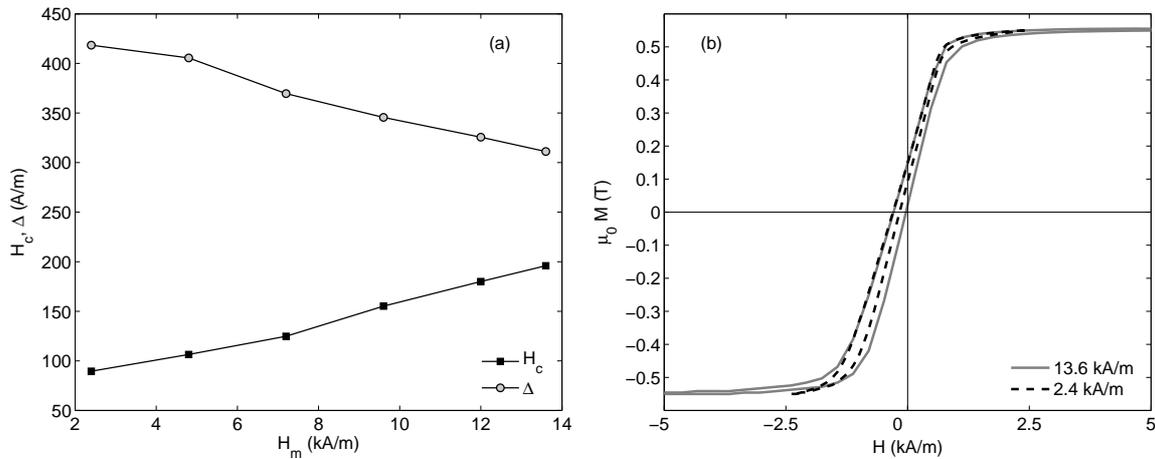


Figura 5.6: (a) Efecto del campo máximo utilizado en el trazado del ciclo sobre los valores del campo coercitivo y del desplazamiento para la muestra B4 preimanada con $H_p = 400 \text{ kA/m}$. (b) Ciclos de histéresis de esta misma muestra después de una premanación de 120 kA/m y trazados con campos máximos H_m de 2.4 y 13.6 kA/m .

produce un aumento notable del desplazamiento (desde $\Delta = 8.8$ pasa a 383.2 A/m) mientras que afecta muy poco al valor del campo coercitivo. Además es evidente un incremento considerable de la asimetría de la silueta del ciclo. La influencia de la magnitud de H_p se evidencia en la curva de la figura 5.7 (b) (los valores de Δ representados en ella se obtuvieron de ciclos medidos con $H_m = 2.4 \text{ A/m}$). Se observa que al preimanar la muestra con campos crecientes el campo de desplazamiento aumenta continuamente hasta $H_p = 240 \text{ kA/m}$, valor a partir del cual el efecto se satura. Esta curva (en adelante, curva de preimanación) no es reversible, requiriéndose una combinación de campos dc opuestos a H_p y campos ac de amplitud decrecientes, preferiblemente aplicados a temperaturas por encima de la ambiente para alcanzar nuevamente la situación inicial. El proceso concreto de desimanación es particular de cada muestra y no ha sido objeto de un estudio detallado en el momento de redactar este trabajo.

Finalmente cabe señalar la diferencia existente en los ciclos de histéresis superficiales de las muestras que fueron pulidas antes del tratamiento térmico y las que no lo fueron. Recordemos que en las segundas se observó por SEM una cristalización muy elevada y alineada según la rugosidad (ver el capítulo 3 y la figura 3.10). El ciclo superficial correspondiente medido por efecto Kerr puede verse en la figura 5.8; es un ciclo centrado, con un campo coercitivo de 4.2 kA/m que no logra saturarse completamente con 12 kA/m lo que sin duda se debe a la

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

crystalización superficial. En contraste con este resultado, el ciclo medido por inducción (que corresponde al bulk de la muestra) tiene un campo coercitivo de sólo 13.6 A/m y un desplazamiento de 19.2 A/m medido con $H_m = 2.4$ kA/m, indicando que la cristalización superficial afecta a un porcentaje muy pequeño del volumen de la muestra.

El resultado de los ciclos obtenidos en superficie es mucho más parecido a los ciclos del bulk en el caso de las muestras pulidas. En la figura 5.9 se presenta el caso de una muestra recocida a 500°C durante 20 min (corresponde a las micrografías SEM de la figura 3.10) que se ha medido en dirección paralela y perpendicular al campo preimanador. Es llamativa la deformación del ciclo en la región central que presenta un estrechamiento o un abombamiento según la dirección en la que se mida. Este tipo de constreñimiento es característico de una muestra magnetostrictiva que sufre algún tipo de tensión durante la medida. En este caso se trata de una muestra que al haber sido pulida queda pandeada y que al pegarse sobre un soporte plano para la medida resulta tensada o comprimida según la cara sobre la que se pegan (este efecto de tensión o compresión es mucho mayor en las superficies de la muestra que en el bulk por lo que sólo las medidas magneto-ópticas son sensibles a él). El ciclo de la figura 5.9 (a) ha sido medido en

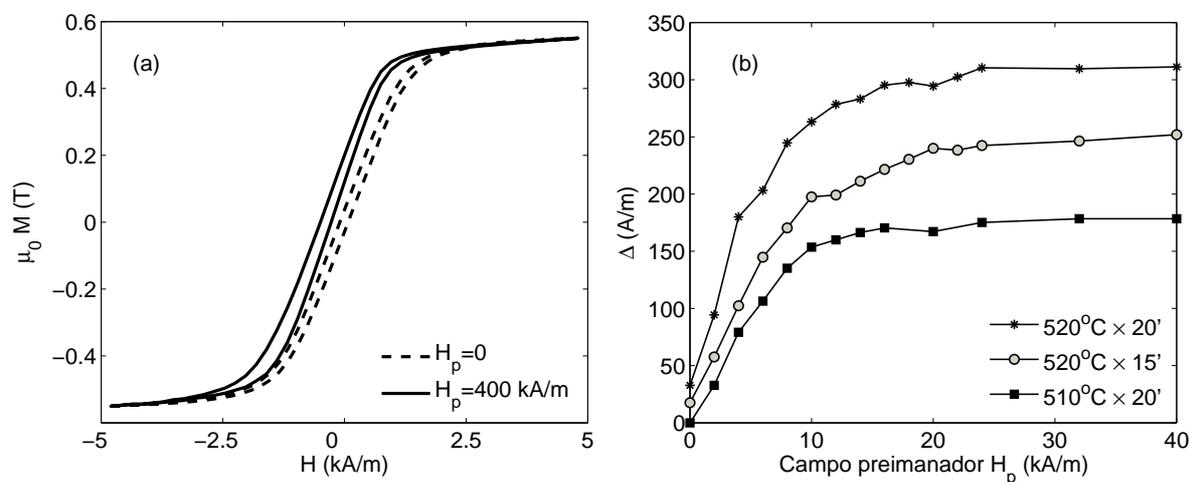


Figura 5.7: (a) Ciclos de la muestra B4 medidos con $H_m = 4.8$ kA/m antes (trazo continuo) y después (trazo discontinuo) de la preimanación con $H_p = 400$ kA/m. Se observa cómo al preimanar la muestra en la dirección de medida ambas ramas del ciclo se desplazan aumentando Δ y la asimetría de la forma. (b) Curvas de preimanación para diversas muestras del estudio obtenidas de ciclos con $H_m = 2.4$ kA/m. El efecto se satura aproximadamente con $H_p = 240$ kA/m.

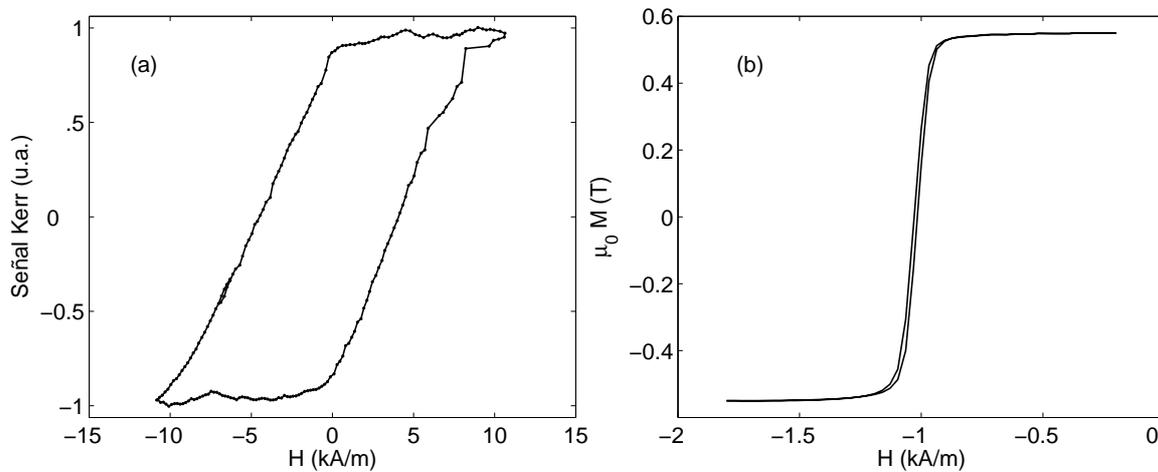


Figura 5.8: (a) Ciclo superficial medido por efecto Kerr en una muestra sin pulir recocida a 500°C durante 20 min. (b) Ciclo de la misma muestra medido por inducción.

una dirección de compresión y el ciclo 5.9 (b) perpendicularmente a la misma lo que, unido a una constante de magnetostricción negativa [6, 75], da lugar a las deformaciones observadas. Además del efecto de las tensiones, es destacable el desplazamiento del ciclo en el caso (a) que no existe cuando se mide perpendicularmente a la dirección del campo preimanador, tal y como sucede en las medidas correspondientes al volumen (ver figura 5.5). Esto confirma la idea de que el desplazamiento del ciclo está asociado a una fracción cristalina pequeña. En cualquier caso, el efecto es mayor que en el bulk (ver el ciclo interior de la figura 5.9(a) que está medido por inducción y tiene un campo coercitivo y un desplazamiento particularmente pequeños).

A continuación explicaremos estos resultados en el marco de la interacción dipolar entre las partículas cristalinas, aproximadamente aisladas y magnéticamente duras, y la matriz residual, mucho más blanda. La explicación se introduce con los aspectos teóricos necesarios para interpretar las medidas experimentales y extraer las conclusiones. En primer lugar se calculará el campo magnético promedio que una partícula crea en la muestra.

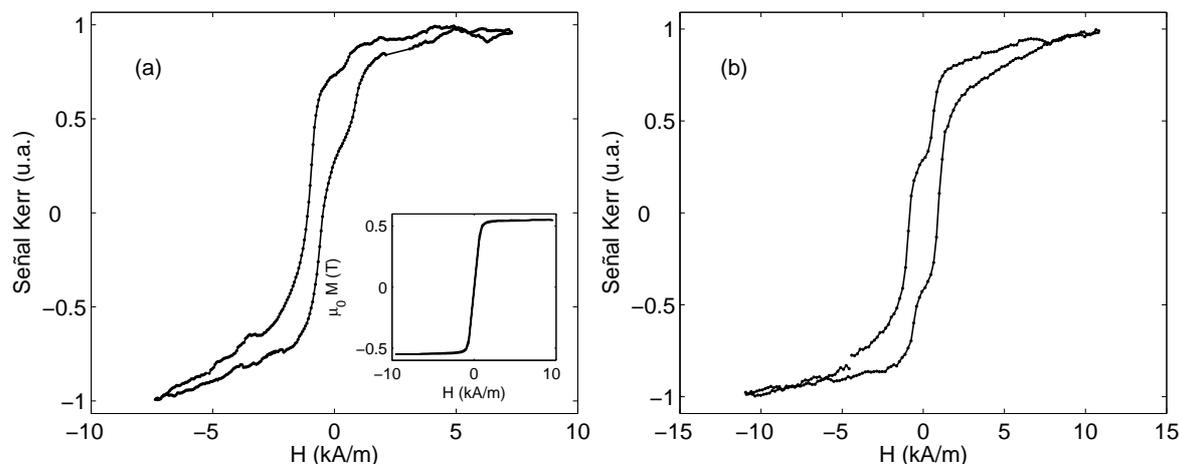


Figura 5.9: (a) Ciclo superficial de una muestra pulida recocida a 500°C durante 20 min, medido por efecto Kerr en la dirección de aplicación del campo preimantador. En la figura interior aparece el ciclo medido por inducción. (b) Ciclo superficial de la misma muestra medido perpendicularmente al campo preimantador.

5.3. Campo magnético promedio creado por una partícula esférica

Para calcular el campo magnético que crea una partícula a su alrededor, la consideraremos como una esfera magnética de radio R imanada uniformemente con imanación \vec{M} paralela al eje z . Supongamos que está centrada en la base de una muestra cilíndrica¹ de radio R_m y longitud $L \gg R_m$ que es paralela a \vec{M} . En la figura 5.10 se esquematiza la situación y un sistema de referencia en el cual el campo que crea la esfera a su alrededor se puede expresar en coordenadas esféricas como:

$$\begin{aligned} H_r &= \frac{2MR^3}{3r^3} \cos \theta \\ H_\theta &= \frac{MR^3}{3r^3} \sin \theta \end{aligned} \quad (5.4)$$

¹Si bien nuestras muestras tienen forma prismática y de disco, la simetría cilíndrica permite resolver el problema que se plantea de forma analítica y, dado que el campo magnético que crea la esfera decae rápidamente con la distancia, la forma de la muestra no debe determinar el resultado siempre y cuando sus dimensiones sean mucho mayores que las de la partícula, como sucede en nuestro caso. De todas formas, se ha comprobado esta aproximación resolviendo numéricamente el problema para una muestra prismática. El código del programa realizado con MatLab puede encontrarse en el apéndice A.

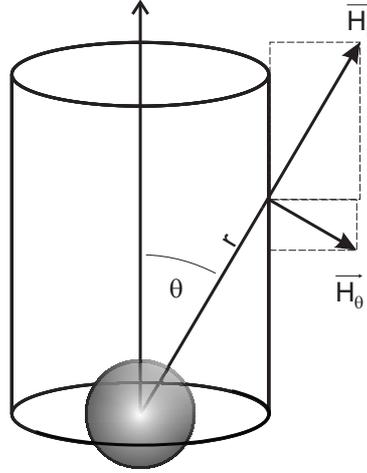


Figura 5.10: Esquema de la muestra cilíndrica con una partícula esférica en su base y sistema de referencia utilizado para expresar el campo magnético creado por ella a su alrededor.

La componente del campo transversal al eje de la muestra se anula al promediar en el volumen, mientras que la componente axial H_z tiene la siguiente expresión:

$$H_z = \frac{MR^3}{3r^3}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (5.5)$$

El promedio de este campo calculado en el volumen V de la muestra es (utilizando el cambio de variable $\rho = r \sin \theta$, $z = r \cos \theta$):

$$\begin{aligned} \langle H_z \rangle &= \frac{1}{V} \int_V H_z dV = \frac{1}{V} \frac{MR^3}{3} \int_{z=0}^{z=L} \int_{\rho=0}^{\rho=R_m} \frac{2z^2 - \rho^2}{\rho^2 + z^2} 2\pi\rho d\rho dz = \\ &= \frac{1}{2} \frac{v_0}{V} \frac{ML}{\sqrt{R_m^2 + L^2}} \end{aligned} \quad (5.6)$$

siendo $v_0 = 4/3\pi R^3$ el volumen de la partícula esférica. Dado que $L \gg R_m$, resulta el campo dipolar medio creado por N partículas: $H_d = 1/2fM$, donde $f = Nv_0/V$ es la fracción de volumen ocupada por dichas partículas.

Si cambiamos la situación de la partícula dentro de la muestra cambiará el factor que multiplica a fM en la expresión anterior. Así, por ejemplo, si la partícula está centrada en la muestra dicho factor es $\alpha = 1$, si está a $z = L/2$ sobre la superficie lateral es $\alpha = 1/2$, si está en el perímetro de la base es $\alpha = 1/4$, etc, de modo que puede utilizarse una ley como

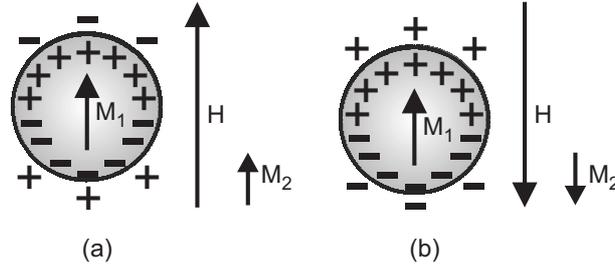


Figura 5.11: Distribución superficial de polos magnéticos sobre la esfera embebida en un material ferromagnético más blando cuando el campo aplicado es paralelo a M_1 (a), y cuando es antiparalelo (b).

$\alpha = 1/2 + z/L - \rho/2R$ para la mitad inferior del cilindro, con lo que el promediado de este factor en el volumen resulta $5/12$ y el campo dipolar promedio creado por N partículas distribuidas aleatoriamente en el volumen:

$$H_d = \frac{5}{12} f M \quad (5.7)$$

5.4. Estructuras magnéticas alrededor de las partículas

Si ahora consideramos la partícula embebida en un material ferromagnético, la densidad superficial de polos $\sigma = M \cos \theta$ que se ha utilizado para obtener las expresiones 5.4, ya no depende únicamente de la imanación de la partícula, que ahora llamaremos M_1 , sino también de la imanación de la matriz de alrededor M_2 . En la figura 5.11 se esquematizan dos situaciones extremas que dependen del campo externo H aplicado al material en la dirección del eje z .

En la situación (a) el campo H tiene la misma dirección y sentido que M_1 ($H > 0$) y es lo suficientemente grande como para imanar la matriz a saturación. En este caso se forman polos sobre la superficie de la esfera que reducen la densidad de polos efectiva a $\sigma = (M_1 - M_2) \cos \theta$, con lo que el campo dipolar:

$$H_d^+ = \frac{5}{12} f (M_1 - M_2) \quad (5.8)$$

El signo “+” del superíndice hace referencia a la situación $H > 0$.

En (b) el campo aplicado es opuesto a M_1 ($H < 0$) y, aunque no lo suficientemente intenso como para invertir esta imanación, sí lo bastante como para saturar la matriz mucho más blanda

que las partículas. Debido a esto M_2 es antiparalelo a M_1 y la densidad de polos aumenta:

$$\sigma = (M_1 + M_2) \cos \theta:$$

$$H_d^- = \frac{5}{12} f (M_1 + M_2) \quad (5.9)$$

El campo dipolar neto tiene por tanto dos contribuciones, una de las cuales, la contribución proporcional a M_1 , no cambia de sentido con el campo aplicado provocando un desplazamiento global del ciclo ya que el campo interno es $H_i = H + H_d$; los valores del campo interno a los cuales se anula la imanación son $H_i = \pm H_{ci}$ (H_{ci} es el campo coercitivo intrínseco, correspondiente a la matriz residual y que según el análisis de 5.1 no debería diferir gran cosa del valor correspondiente al amorfo precursor):

$$\begin{aligned} -H_{ci} &= H_1 + H_d^- \\ +H_{ci} &= H_2 + H_d^+ \end{aligned} \quad (5.10)$$

por tanto, según 5.2 y 5.9:

$$H_c = H_{ci} + \frac{5}{12} f M_2 \quad (5.11)$$

$$\Delta = -\frac{5}{12} f M_1 \quad (5.12)$$

La contribución al campo dipolar que sí cambia de sentido al invertirse H (el término proporcional a M_2) produce un endurecimiento del material pero no desplazamiento (igual que cuando hay inclusiones no magnéticas o poros)².

Sin embargo sería poco razonable suponer que las situaciones (a) y (b) de la figura 5.11 se mantuvieran para campos más moderados o incluso próximos a cero como los que se utilizan para trazar los ciclos experimentales. La energía magnetostática debida al campo de la esfera sería enorme en el caso (a) en la región ecuatorial y en el caso (b) en la región axial (ver esquema de la figura 5.12). Chen y Pascual [76] proponen la existencia de estructuras magnéticas que tendrían forma de aguja o huso para $H < 0$, es decir, para \vec{H} de sentido opuesto a \vec{M}_1 (estas estructuras serían similares a las que se forman entorno a una inclusión vacía llamadas en inglés *blade-domains* ver por ejemplo [77] p. 120 o *spike-domains*, ver [78] p. 318-320, sólo que éstas

²Los autores de la referencia [35] siguen otro razonamiento para concluir igualmente que el desplazamiento es proporcional a M_1 pero ellos mismos posteriormente y, siguiendo un razonamiento muy similar al expuesto aquí, concluyen en la referencia [36] que $\Delta \propto M_2$. Por lo que acabamos de exponer estamos más de acuerdo con su conclusión del primer artículo citado.

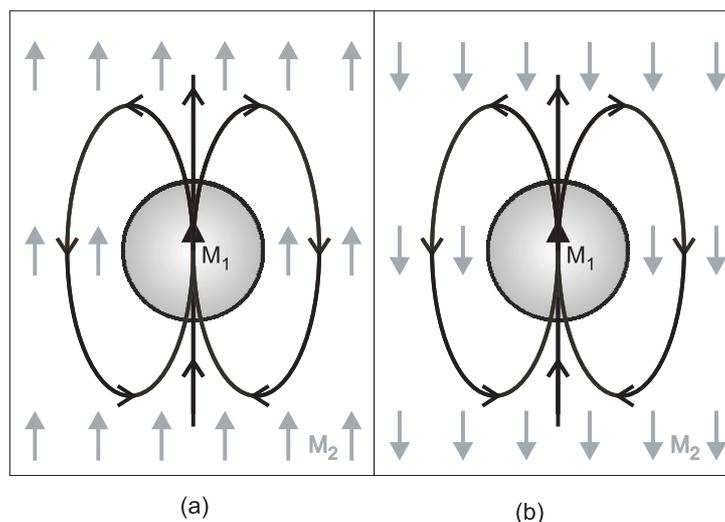


Figura 5.12: Esquema en el que se muestran las líneas de campo debidas a la esfera imantada y a su alrededor; en gris, la dirección de la imanación de la matriz saturada en el supuesto de que fuera homogénea. En la situación (a) ambas son antiparalelas en la región ecuatorial mientras que en (b) los son en la región axial.

tienen la parte superior y la inferior de la estructura formando ángulos próximos a 45° con el campo aplicado mientras que en nuestro caso parece más probable que toda la estructura tenga su eje longitudinal paralelo a \vec{M}_1 y en forma de disco para $H > 0$ (las microestructuras de disco, tal y como proponen los autores serían dominios circulares que en su caso les permiten explicar cualitativamente la asimetría anómala de las curvas de susceptibilidad circular frente al campo aplicado en hilos de FeCrSiB tratados térmicamente; en éstos se observan también ciclos de histéresis asimétricos de características similares a los de nuestras muestras).

En la figura 5.13 se esquematiza el efecto aproximado que tendría el campo externo aplicado en estas hipotéticas estructuras según barre valores desde (a) $H \ll -H_{sat}$ (H_{sat} es el campo de saturación del material, a su vez mucho menor que el campo de inversión de la partícula, de modo que M_1 permanece inalterada en todo el proceso) hasta (g) $H \gg H_{sat}$. La situación (a) ya ha sido descrita, en ella la densidad de polos asociados a M_2 sobre la esfera es $\sigma_2 = M_2 \cos \theta$ y su contribución al campo dipolar $5/12fM_2$. Cuando la magnitud del campo negativo se reduce en (b) el campo creado por la partícula logra invertir la imanación M_2 de una pequeña zona en la región axial; los polos magnéticos se trasladan desde la esfera a la superficie de esta estructura similar a un pequeño huso. En (c) la magnitud del campo sigue reduciéndose y por tanto la dimensión longitudinal del huso aumenta. Cuando el campo se reduce por debajo del campo

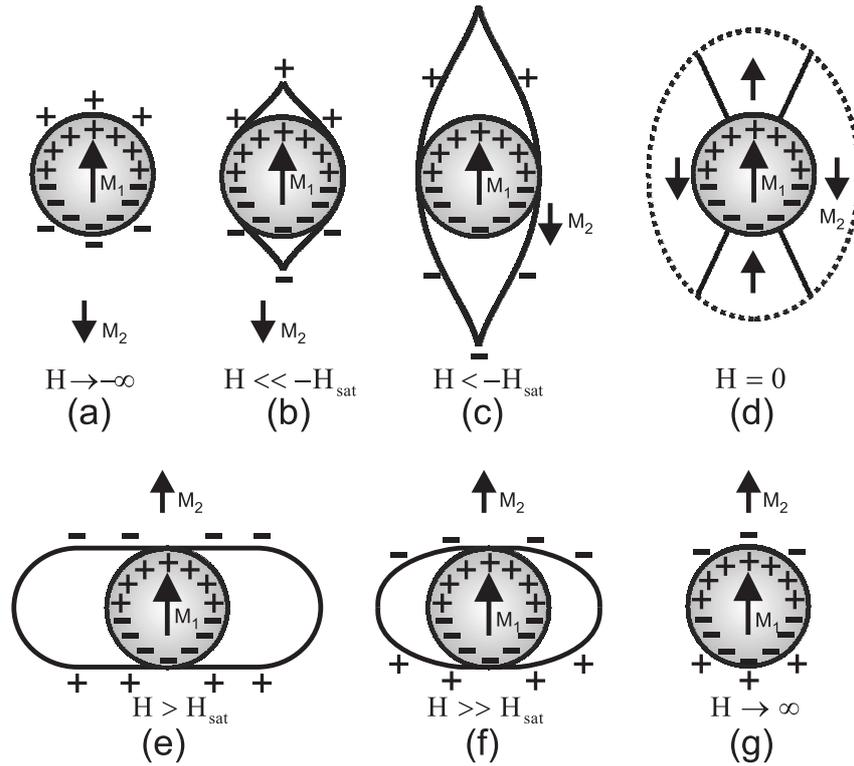


Figura 5.13: Esquema representando cualitativamente la evolución de las microestructuras alrededor de las partículas con el campo magnético aplicado. Los casos (a) y (g) corresponderían a situaciones extremas en los que el campo tuviera la intensidad suficiente como para colapsar las estructuras pero no bastante para invertir la imanación de la partícula que es magnéticamente mucho más dura que su entorno.

de saturación la estructura pierde su forma acicular aproximándose a la estructura de dominios de cierre de la situación (d) que se daría con $H = 0$. En esta región de campo casi nulo, la densidad de polos sobre la superficie de la estructura se reduce paulatinamente ya que la matriz externa a la misma ya no está saturada y se divide a su vez en dominios. Desde (d) hasta que en (e) se alcanza $H = H_{sat}$, el proceso es el inverso al que acabo de describir ya que la matriz se aproxima a la saturación con $\vec{M}_2 \parallel \vec{M}_1$. Para campos $H > H_{sat}$ encontramos una estructura de disco ya que el campo de la partícula favorece \vec{M}_2 antiparalelo a \vec{M}_1 en la región ecuatorial. Las dimensiones del disco se reducen a medida que sube el campo hasta que la estructura colapsa sobre la esfera en la situación (g) contribuyendo entonces al campo dipolar con $-5/12 f M_2$.

En esta descripción está implícita la condición de que $M_1 - M_2 > 0$ ya que en caso contrario nunca se formarían las estructuras de disco. La situación sería semejante a la de la inclusión vacía, con estructuras de huso para $H > 0$ y $H < 0$ en las que sólo se invertiría el signo la densidad de polos σ_2 sobre la superficie de la misma.

5.5. Dimensiones de las estructuras

La forma y el tamaño de las microestructuras que se forman alrededor de las partículas están determinadas por:

- la energía magnetostática de los polos,
- la energía de la pared,
- la energía magnetostática del campo creado por la partícula,
- la energía de anisotropía de la matriz.

Para estos cálculos se realizarán algunas simplificaciones en cuanto a la forma de las estructuras para calcular volúmenes y superficies. Además, en el caso de la estructura de disco consideraremos imanación uniforme ya que la estructura de dominio circular que proponen Chen y Pascual no se puede resolver analíticamente. Con todo, se pretende únicamente dar una idea cualitativa del efecto.

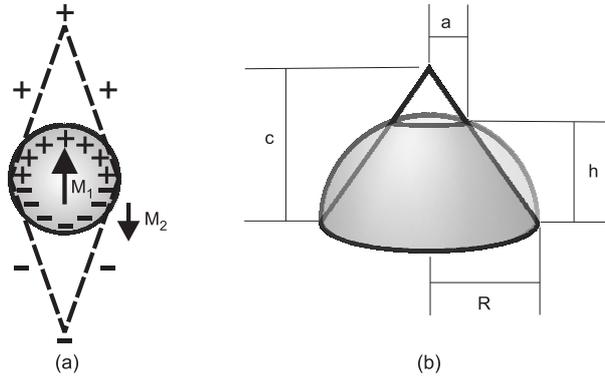


Figura 5.14: (a) Aproximación de la estructura de huso por dos conos simétricos a efectos del cálculo de la energía magnetostática debida al campo de la esfera. (b) Esquema de la geometría del huso para el cálculo del volumen.

5.5.1. Estructura de huso

La energía magnetostática asociada al campo dipolar de la esfera \vec{H}_d en el volumen de la estructura V_{estr} puede calcularse aproximando éste por dos conos tal y como se muestra en la figura 5.14 (a). Entonces:

$$E_1 = -\frac{\mu_0}{2} \int \int \int_{V_{estr}} \vec{H}_d \vec{M}_2 dV = \frac{\mu_0}{2} \int \int_{S_{estr}} \phi(\vec{r}) \sigma_2(\vec{r}) dS \quad (5.13)$$

siendo $\phi(\vec{r})$ el potencial magnetostático debido a la densidad de polos sobre la esfera $\sigma_{esf} = (M_1 - M_2) \cos \theta$ y $\sigma_2(\vec{r})$ la densidad de polos sobre la estructura. Éstos pueden expresarse como:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{(M_1 - M_2) R^3}{3r^2} \cos \theta \quad (5.14)$$

$$\sigma_2 = \pm M_2 \cos(\text{atan}k) \quad (5.15)$$

donde $k = c/R$ y correspondiendo los signos “+” y “-” a $z > 0$ y $z < 0$ respectivamente. De este modo:

$$E_1 = \frac{2\pi R^3}{3} \mu_0 (M_1 - M_2) M_2 \cos(\text{atan}k) \sqrt{1 + k^2} \times \left(\int \int_{S_{z>0}} \frac{\cos \theta}{r^2} \rho d\rho - \int \int_{S_{z<0}} \frac{\cos \theta}{r^2} \rho d\rho \right) \quad (5.16)$$

Realizando el cambio de variable $\rho = r \sin \theta$ y relacionando r y θ por semejanza de triángulos ($z = c(1 - 1/R)$), la integral 5.16 queda:

$$\int \frac{\cos \theta}{r^2} \rho d\rho = \pm \int \frac{\cos \theta d\theta}{\cotan \theta + k} \quad (5.17)$$

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

resultando así:

$$E_1 = \frac{4\pi R^3}{3} \mu_0 (M_1 - M_2) M_2 \left(\frac{-1+k}{\sqrt{1+k^2}} - \frac{2k}{1+k^2} \operatorname{atanh} \left(\frac{1-k}{\sqrt{1+k^2}} \right) \right) \quad (5.18)$$

La energía magnetostática asociada al campo externo \vec{H} en el volumen de la microestructura es E_2 :

$$E_2 = -\frac{\mu_0}{2} \int \int \int_{V_{estr}} \vec{H} \vec{M}_2 dV = \frac{\mu_0}{2} H M_2 V_{estr} \quad (5.19)$$

Para el cálculo de V_{estr} consideraremos nuevamente la estructura formada por dos conos a cuyo volumen V_1 habrá que restarle el que ocupa la esfera. Este último a su vez es la suma de dos conos truncados (V_2) y dos segmentos esféricos (V_3). En la figura 5.14 (b) se esquematiza la geometría de una mitad de la estructura, siendo la otra mitad idéntica por simetría. El cono recto circular de radio de la base R y altura c tiene un volumen $V_1 = \pi/3 R^3 k$. El cono truncado lo está a una altura $h = 2c/(1+k^2)$ a la que corresponde un radio $a = (k^2 - 1)/(k^2 + 1)R$, con lo que su volumen: $V_2 = 2\pi/3 R^3 k(3k^4 + 1)/(k^2 + 1)^3$. Finalmente, el segmento circular tiene un volumen $V_3 = \pi R^3 (k - 1)^4 (k^2 + 1 - k)/(k^2 + 1)^3$. Con todo, $V_{estr} = V_1 - V_2 - V_3$.

Desde el punto de vista del campo desimanador, la estructura puede aproximarse a un esferoide prolato de semieje mayor c y semiejes menores $a = b = R$. El factor de forma es [68]:

$$N = \frac{1}{k^2 - 1} \left(\frac{k}{\sqrt{k^2 - 1}} \ln(k + \sqrt{k^2 - 1}) - 1 \right) \quad (5.20)$$

La correspondiente energía magnetostática de forma E_3 es:

$$E_3 = \frac{\mu_0}{2} N M_2^2 V_{estr} \quad (5.21)$$

Finalmente, la energía asociada a la pared depende de la constante de anisotropía del material K_u :

$$E_4 = 4\sqrt{AK_u} S_{pared} = 8\pi\sqrt{AK_u} R^2 \sqrt{1+k^2} \quad (5.22)$$

En la figura 5.15 se representan las distintas energías en función de la razón de aspecto k así como la energía total que presenta un mínimo para $k = 2.1$ (para este cálculo se ha considerado $R = 15$ nm, $\mu_0 M_1 = 1.79$ T, $M_2 = 0.55$ T, $H = 8$ kA/m y $K_u = 3$ Jm⁻³). En general, la minimización de la energía total E con respecto al parámetro k mediante cálculo numérico permite estimar el tamaño de la estructura en función de los valores de H , M_1 , M_2 , R y K_u .

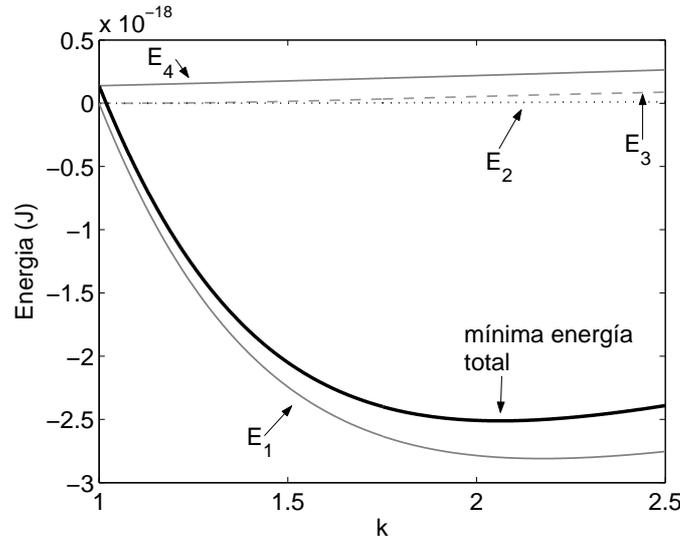


Figura 5.15: Energías magnetostáticas del campo de la esfera (E_1), del campo externo (E_2), de forma (E_3) y de la pared (E_4) y energía total de la estructura de huso (E) en función de su razón de aspecto $k = c/R$.

5.5.2. Estructura de disco

En este caso, la energía magnetostática asociado al campo de la esfera se obtiene de forma similar al resultado 5.6:

$$E_1 = -\mu_0 \frac{2\pi R^3}{3} M_1 M_2 \cos(\text{atan}m) \quad (5.23)$$

siendo $m = a/R$ la relación de aspecto. La energía magnetostática de los polos sobre la superficie de la estructura de disco:

$$E_2 = \mu_0 M_2 \pi R^3 \left(m - \frac{4}{3} \right) N M_2 \quad (5.24)$$

pudiendo el factor desimanador N aproximarse por el de un oblato [68]:

$$N = \frac{1}{2} \left(\frac{m^2}{(m^2 - 1)^{3/2}} \text{asin} \frac{\sqrt{m^2 - 1}}{m} - \frac{1}{m^2 - 1} \right) \quad (5.25)$$

Análogamente, para la energía del campo aplicado se obtiene:

$$E_3 = \mu_0 M_2 \pi R^3 \left(m - \frac{4}{3} \right) H \quad (5.26)$$

Y, finalmente, la energía de la pared:

$$E_4 = 8\sqrt{AK_u\pi R^2}m(1 + 2m) \quad (5.27)$$

Para $R = 15$ nm, $K_u=3$ Jm⁻³, $\mu_0M_1 = 1.79$ T y $\mu_0M_2 = 0.55$ T, resulta $m \sim 1.3$ en el rango de valores de H que se utilizan en las medidas de los ciclos.

5.6. Campos promedios creados por las estructuras

Para calcular el efecto de las estructuras de huso y de disco podemos aproximarlas por esferoides prolatos y oblatos respectivamente. El problema del cálculo de los campos magnéticos creados exteriormente por elipsoides y esferoides imanados uniformemente ha sido tratado por diversos autores en coordenadas elipsoidales [79, 80], esferoidales [81] y rectangulares [82]. De entre ellos, hemos elegido utilizar las expresiones de [82] por la conveniencia de utilizar las coordenadas rectangulares en el posterior promediado de los campos en el volumen de la muestra. En el trabajo citado, Tejedor et al. obtienen el potencial creado por un elipsoide uniformemente cargado por un método variacional. Utilizando este resultado, calculan el potencial creado por un elipsoide uniformemente imanado como la superposición de los potenciales creados por dos elipsoides uniformemente cargados con densidades de carga opuestas y con sus centros ligeramente desplazados en la dirección de la imanación (ver figura 5.16). Finalmente, el campo magnético \vec{H} se calcula a partir del potencial ϕ como $\vec{H} = -\text{grad } \phi$.

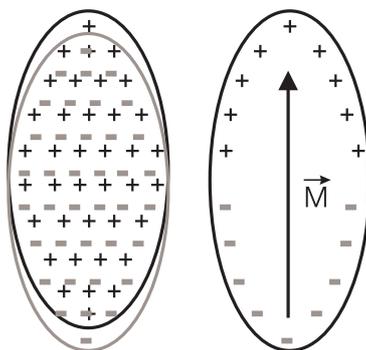


Figura 5.16: Esquema que ilustra cómo dos elipsoides cargados uniformemente con densidades de carga opuestas y con sus centros desplazados ligeramente a lo largo de un eje pueden aproximar un elipsoide imanado uniformemente.

Para un esferoide prolato de semiejes menores $a = b$ y semieje mayor c (nótese que en nuestras estructuras a es aproximadamente el radio de la partícula R y $c/a = k$) imanado uniformemente en la dirección de éste último que es a su vez la del eje z , la componente z del campo resultante (debido a la simetría cilíndrica del campo, sabemos que al promediar en el volumen de una muestra cilíndrica con eje paralelo a \vec{M} las componentes H_x y H_y darán una resultante nula, por lo que sólo nos ocuparemos de la componente H_z):

$$H_z^{prolato}(\vec{r}) = -ac^2 M f^{-3} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{\omega + 1}{\omega - 1} - \frac{1}{\omega} \right) \quad (5.28)$$

siendo:

$$f = (a^2 - c^2)^{1/2} \quad (5.29)$$

$$A = [(x^2 + y^2 + z^2 + f^2)^2 - 4z^2 f^2]^{1/2} \quad (5.30)$$

$$\omega = \left(\frac{1}{2f^2} (x^2 + y^2 + z^2 + f^2 + A) \right)^{1/2} \quad (5.31)$$

En el caso del esferoide oblato de semiejes mayores $a = b$ y semieje menor c (en este caso la dimensión menor, c , es aproximadamente igual al radio de la partícula R y la relación de aspecto es $m = a/c$) a lo largo del cual están la imanación M y el eje z :

$$H_z^{oblato}(\vec{r}) = -ca^2 M f^{-3} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega^2 - 1}} - a \sin \frac{1}{\omega} - \frac{z^2}{(\omega^2 - 1)^{3/2} A} \right) \quad (5.32)$$

donde f y ω vienen dados por las expresiones 5.30 y 5.31, mientras que A es:

$$A = [(x^2 + y^2 + z^2 - f^2)^2 + 4z^2 f^2]^{1/2} \quad (5.33)$$

El valor promedio de estos campos en el volumen V de una muestra, $\langle H_z \rangle = \int_V H_z dV$ puede obtenerse numéricamente. Para hacer este cálculo hemos considerado una muestra cilíndrica³ (como en el caso del campo creado por la partícula esférica) y hemos realizado un mallado consistente en cilindros coaxiales a la muestra con radios r crecientes y planos paralelos al plano

³El problema se ha resuelto también numéricamente en un volumen prismático, comprobándose que el resultado es el mismo que en el volumen cilíndrico. Puede verse el código del programa realizado con MatLab en el apéndice A. Se ha elegido realizar la mayoría de los cálculos en un volumen cilíndrico ya que su simetría permite realizar un mallado cilíndrico de la región y reducir así considerablemente el número de celdas que deben usarse para incluir todo el volumen (hay que tener en cuenta que en una simetría rectangular habría que dividir el volumen en un gran número de celditas cúbicas) lo que supone un gran ahorro de tiempo en los cálculos.

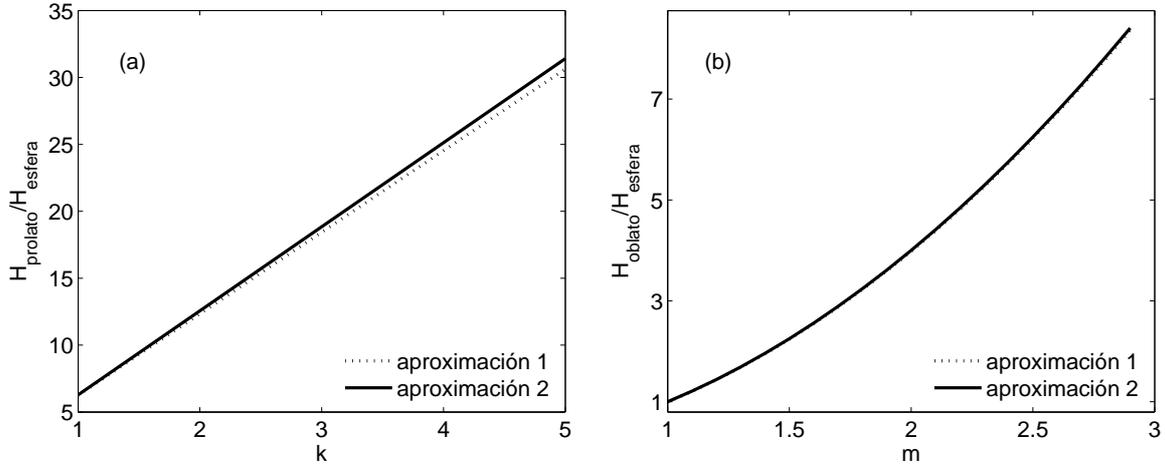


Figura 5.17: Campo promedio creado por un (a) prolato y por un (b) oblato uniformemente imanados en un volumen cilíndrico cuyo eje es paralelo a la imanación de los esferoides y cuyas dimensiones son mucho mayores que las de éstos. La aproximación 1 se ha realizado mediante cálculo numérico a partir de las expresiones analíticas 5.28 y 5.32. La aproximación 2 se ha calculado analíticamente a partir de las expresiones para puntos alejados 5.35.

coordenado xy . Cada celda es por tanto una corona entre dos cilindros de radios $\rho_i = \sqrt{x_i^2 + y_i^2}$ y $\rho_i + \Delta\rho_i$ y dos planos z_i y $z_i + \Delta z_i$ de forma que $\Delta\rho_i$ y Δz_i crecen linealmente con ρ y z (pueden verse los detalles de programación en el apéndice A). En la figura 5.17 se muestran los resultados del campo promedio del prolato y el oblato, normalizados al de la esfera, para valores de las relaciones de aspecto ($k = c/a$ para el prolato y $m = a/c$ para el oblato) en el rango de los calculados en la sección previa. Para obtener estas curvas se ha utilizado un mallado de 5×10^5 celdas.

Otra posibilidad para calcular el campo promedio en el volumen es utilizar las expresiones de los campos para puntos alejados de los esferoides; en dichos puntos, el campo creado por un esferoide se puede aproximar por el de un dipolo de momento $\vec{m} = \int_{V_{\text{esferoide}}} \vec{M} dV$, de forma que resultan:

$$H_z^{\text{prolato},\infty} = \frac{Ma^2c}{3r^3}(3\cos^2\theta - 1) \quad (5.34)$$

$$H_z^{\text{oblato},\infty} = \frac{Mac^2}{3r^3}(3\cos^2\theta - 1)$$

Con lo que el promedio en el volumen de la muestra cilíndrica (cálculo análogo al de la

expresión 5.6) resulta :

$$\langle H_z^{prolato} \rangle = \frac{1}{2} \frac{\frac{4\pi}{3} R^2 b}{V} M_2 = \frac{1}{2} \frac{v_0}{V_m} M_2 k \quad (5.35)$$

$$\langle H_z^{oblato} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{\frac{4\pi}{3} a^2 R}{V} M_2 = \frac{1}{2} \frac{v_0}{V_m} M_2 m^2 \quad (5.36)$$

Estas expresiones se han utilizado para obtener la curvas de la llamada *aproximación 2* de la figura 5.17. A la vista de la similitud de los resultados de las dos aproximaciones, hemos considerado mejor utilizar la última, que nos proporciona una expresión analítica para los campos. Así, los campos dipolares medios correspondientes a una fracción de volumen cristalina f , teniendo en cuenta ahora tanto el creado por la partícula como por la microestructura que la rodea, son:

$$H_d^- = \frac{5}{12} f (M_1 + M_2 k) \quad (5.37)$$

$$H_d^+ = \frac{5}{12} f (M_1 - M_2 m^2)$$

donde los signos “-” y “+” de los superíndices representan la validez de la expresión para valores de los campos aplicados $H < H_{sat}$ y $H > H_{sat}$ respectivamente. En la región de campos intermedios, $-H_{sat} < H < H_{sat}$ supondremos que, debido a la reducción de polos y a la deformación de las estructuras descritas, los campos H_d^- y H_d^+ tienden a cero linealmente y se anulan en $H = 0$.

5.7. Simulación del ciclo resultante

Para simular cualitativamente el efecto de los campos dipolares en el ciclo de histéresis del material, partiremos del modelo de Nowak [83] de la histéresis magnética. El trabajo citado es a su vez una modificación del modelo de Stoner-Wohlfarth [84] de la rotación coherente en el cual el autor incluye un campo interno constante que tiene dos componentes, una paralela (L) y otra perpendicular (T) al campo externo. El origen de este campo adicional está relacionado con la estructura de dominios y el rizado de la imanación. Aquí nosotros hemos de añadir también la contribución del campo dipolar H_d debido a las partículas. Mientras que, según Nowak, L y T se consideran positivas cuando la imanación rota en sentido horario y negativas para rotaciones

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

antihorarias, el campo dipolar neto H_d siempre tiene la misma dirección y sentido y su magnitud varía según:

$$\begin{aligned}
 H_d &= \frac{5}{12}f(M_1 + M_2k) \quad \text{para } H < -H_{sat} & (5.38) \\
 H_d &= \frac{5}{12}f(M_1 + M_2k\frac{H}{H_{sat}}) \quad \text{para } -H_{sat} \leq H \leq 0 \\
 H_d &= \frac{5}{12}f(M_1 - M_2m^2\frac{H}{H_{sat}}) \quad \text{para } 0 \leq H \leq H_{sat} \\
 H_d &= \frac{5}{12}f(M_1 - M_2m^2) \quad \text{para } H_{sat} < H
 \end{aligned}$$

Según esto, la energía por unidad de volumen en el modelo de rotación coherente para un campo H externo aplicado paralelamente al eje fácil de anisotropía:

$$e = K_u \sin^2 \phi - \mu_0(H + H_{||})M_2 \cos \phi - \mu_0 T M_2 \sin \phi \quad (5.39)$$

con $H_{||} = H_d + L$ para la rama descendente del ciclo y $H_{||} = H_d - L$ para la ascendente. El ángulo ϕ es el que forma la imanación con campo H . La obtención de la función $M(H) = M_2 \cos \phi(H)$ requiere resolver el problema de minimización de la energía e con respecto a la variable ϕ , cosa que sólo puede hacerse analíticamente en el caso de que $K_u = 0$. Esta consideración es razonable en el caso del compuesto amorfo de nuestra matriz residual y con ella se obtiene la siguiente expresión:

$$M(H) = \pm \cos \left(\text{atan} \frac{T}{H + H_{||}} \right) \quad (5.40)$$

donde los signos “-” y “+” corresponden respectivamente a $H < H_{||}$ y $H > H_{||}$.

En la figura 5.18 se puede ver con trazo discontinuo el resultado de $M = M(H)$ para $T = 5$, $L = 0.1$ y $f = 0$, es decir, sin partículas cristalinas. El aumento del valor de T acentúa el redondeado en los codos del ciclo mientras que $H_c = L$. Desplazado hacia la izquierda y trazado con línea continua puede verse el ciclo calculado con una fracción de cristalitos $f = 10^{-3}$, $\mu_0 M_1 = 1.79$ T, $R = 15$ nm, $\mu_0 M_2 = 0.55$ T y $K_u = 3$ J⁻³. Los valores resultantes de campo coercitivo y desplazamiento son $H_c = 52$ A/m y $\Delta = 589$ A/m. Cabe destacar la asimetría en la silueta del ciclo simulado con este cálculo, más ancho en su parte inferior, igual que en los ciclos obtenidos experimentalmente tanto en nuestras muestras como en las referencias [35, 36]. Sin embargo existe una diferencia notable entre la simulación y los resultados experimentales que reside en el valor de Δ/H_c ; los valores experimentales máximos encontrados para este cociente

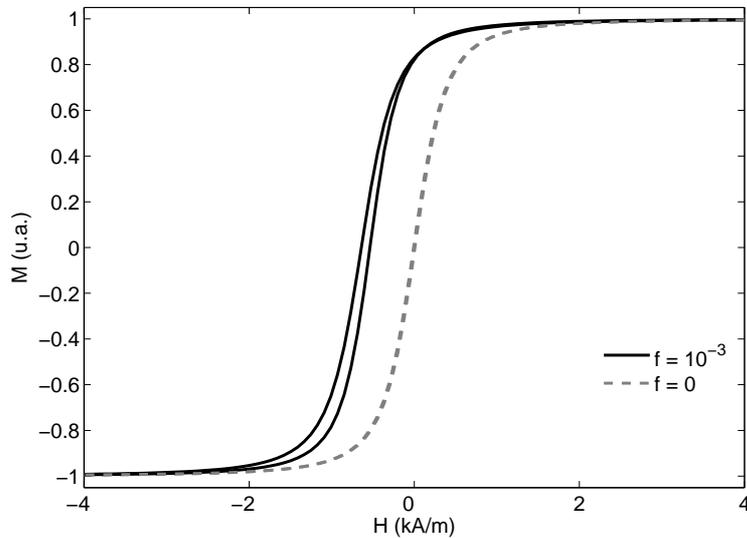


Figura 5.18: Ciclos calculados utilizando las expresiones 5.38 y 5.40 con $f = 0$ (línea discontinua) y $f = 10^{-3}$ (línea continua).

en nuestras muestras son del orden de 5 y aún menores en los resultados de los otros autores. Esta diferencia puede explicarse teniendo en cuenta una distribución aleatoria de los ejes fáciles de los cristalitos, como se describe en la siguiente sección.

5.8. Distribución angular de ejes fáciles

A la vista de los resultados de SAED (ver capítulo 3) debemos considerar que los ejes de fácil imanación de los cristalitos tengan una distribución angular aleatoria. Aunque hemos visto por SAED que algunos cristalitos tienen su eje fácil fuera del plano (en la figura 3.7 vemos el difractograma de un cristal de cobalto hcp cuyo eje c^* es perpendicular al plano de la muestra), en los cálculos que siguen hemos elegido hacer un análisis bidimensional en el plano de la muestra por simplicidad y pensando que cualitativamente los resultados serán adecuados.

A continuación consideraremos la posibilidad de que los cristalitos de menor constante de anisotropía (recordemos que en el capítulo 4 hemos deducido que tenemos al menos dos tipos de cristales a los que nos referiremos en adelante como *blandos* y *duros*, tipo Co_3B y Co hcp respectivamente) que tengan su eje fácil más próximo a los 45° con el campo aplicado sean

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

invertidos por éste en el barrido desde H_m hasta $-H_m$ al trazar el ciclo.

Imaginemos un cristalito de constante de anisotropía K_1 e imanación de saturación M_1 que forma un ángulo α con la dirección del campo aplicado H . Cuando este campo se aproxima al valor $-H_m$, la estructura magnética que se forma alrededor del cristal es aproximadamente un prolato de factor desimanador dado por la expresión 5.20 y por tanto el campo efectivo que sufre el interior de la partícula es:

$$H_{ef} = -H - NM_2 \quad (5.41)$$

Si suponemos que los cristalitos son monodominios, suposición que está avalada por su pequeño tamaño y su elevada anisotropía (para el Co y el Co-B suelen considerarse dimensiones críticas del orden de 30-40 nm, ver por ejemplo [61, 85]), la densidad de energía almacenada en su interior puede expresarse según el modelo de Stoner y Wohlfarth de la rotación coherente como:

$$e = K_1 \sin^2 \phi - \mu_0 H_{ef} M_1 \cos(\alpha - \phi) \quad (5.42)$$

para un cristal con anisotropía uniáxica de constante K_1 e imanación de saturación M_1 . Los ángulos α y ϕ son los que forma el eje fácil de anisotropía con el campo aplicado \vec{H} y el vector imanación respectivamente. Según el valor del campo aplicado, la curva de la energía en función del ángulo ϕ presenta un mínimo o dos. En la figura 5.19 se muestran tres curvas para campos H de magnitudes crecientes. Se observa que para un campo crítico, denominado campo de inversión H_{inv} , la curva de la energía tiene un único mínimo y la otra posición de extremo es un punto de inflexión. El valor de este campo puede obtenerse entonces de las condiciones de nulidad de la primera y segunda derivadas:

$$\begin{aligned} \frac{de}{d\phi} &= 0 \\ \frac{d^2e}{d\phi^2} &= 0 \end{aligned} \quad (5.43)$$

De estas condiciones se deduce que el ángulo mínimo α_{min} que permite que se produzca la inversión de la imanación para un valor del campo H_{ef} es:

$$\sin 2\alpha_{min} = \frac{1}{p^2} \left(\frac{4 - p^2}{3} \right)^{3/2} \quad (5.44)$$

donde se ha utilizado el campo reducido $p = \mu_0 M_1 H_{ef} / K_1$. Todas las imanaciones que correspondan a $\alpha_{min} \leq \alpha \leq \pi/2 - \alpha_{min}$ son invertidas por el campo H_{ef} . Esta ecuación sólo tiene

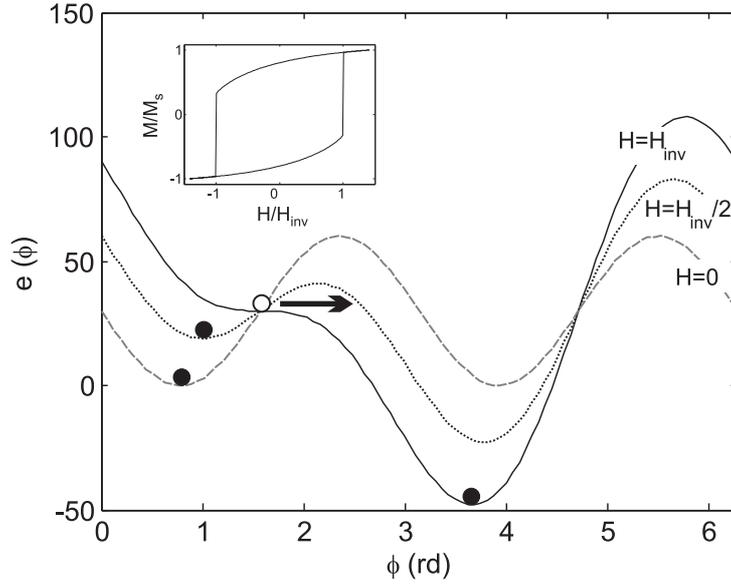


Figura 5.19: Curvas de la densidad de energía en función del ángulo ϕ que forma la imanación con el eje de anisotropía para distintos valores del campo aplicado formando un ángulo $\alpha = \pi/4$ rd con esta dirección. Cuando el campo es nulo hay dos estados de mínima energía, aquí se ha supuesto que el sistema está en el estado correspondiente a $\phi = \pi/4$ rd. Al aplicar un campo en sentido contrario a la imanación, los ángulos de mínima energía se modifican y la imanación en la dirección del campo se reduce, recorriéndose el ciclo por la rama izquierda (ver figura interior). Cuando el campo alcanza un cierto valor crítico, H_{inv} (en este caso $H_{inv} = H_k/2 = K_1/\mu_0 M_1$), existe un único mínimo de energía, lo que hace que la imanación rote bruscamente hacia él. Al reducir nuevamente el campo a cero, el mínimo local ocupado será $\phi = 5\pi/4$ rd, lo que significa que el ciclo se recorre ahora por la rama derecha.

solución para α cuando p está entre 1 ($\alpha = \pi/4$ ó $\alpha = 3\pi/4$) y 2 ($\alpha = \pi/2$ y $\alpha = 3\pi/2$). Para valores de p inferiores a la unidad ningún cristal sufre la inversión de su imanación y para valores superiores a dos, todas las orientaciones se invierten.

Hagamos algunos cálculos para el caso del Co hcp ($K_1 = 4 \times 10^5$ Jm⁻³, $\mu_0 M_1 = 1.79$ T: con campo aplicado $H = 13.6$ kA/m (el máximo que utilizamos para trazar los ciclos) resultan $N = 0.17$ y $p = 0.38$, así que este campo no es capaz de invertir la imanación de ningún cristal de este tipo, sea cual sea su orientación (aunque desde luego, también es posible que algunos de estos cristales tengan la talla suficiente para que se dividan en dos o más dominios, con lo que se reduciría el campo de inversión). Consideremos ahora un cristal del tipo *blando* de los que creemos que pueden estar también presentes en nuestras muestras, el Co₃B, con una anisotropía

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

de $K_1 \sim 5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ (según se dedujo de las curvas de par, ver capítulo 4). De la referencia [59] hemos obtenido una imanación específica $\sigma_s = 82 \text{ Am}^2/\text{kg}$ a temperatura ambiente lo que, considerando una densidad del orden de $\rho = 7.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, proporciona un valor estimado de la imanación de saturación de $\mu_0 M_1 \simeq 0.75 \text{ T}$. En la figura 5.20 se ha representado el campo de inversión frente al ángulo α que forma el eje fácil del cristalito con la dirección del campo y se han señalado los valores de campo efectivo correspondientes a $H = 0.4$ y $H = 13.6 \text{ kA/m}$ (son los extremos del rango de campos que utilizamos para trazar los ciclos). Puede verse como incluso el campo mínimo produce un campo efectivo capaz de girar una elevada proporción de cristalitos *blandos* y esta proporción aumenta de manera importante al aumentar H_m .

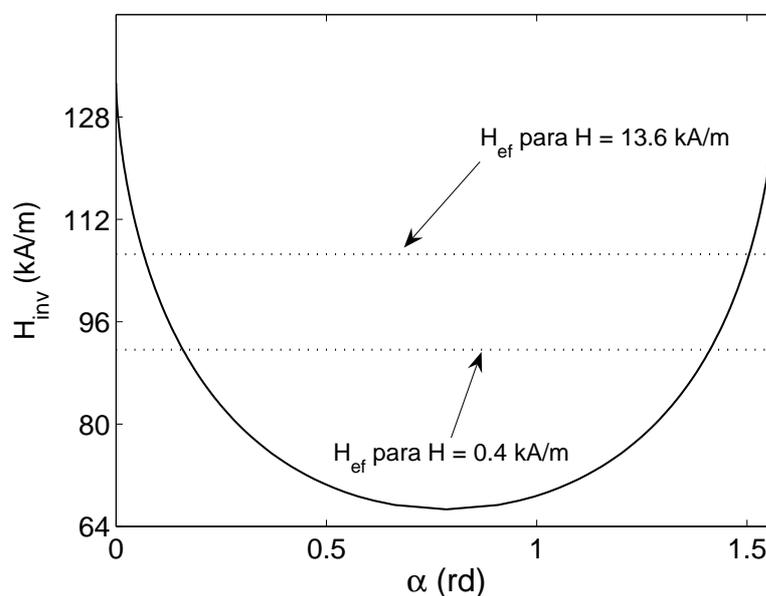


Figura 5.20: La curva de trazo continuo corresponde al campo de inversión H_{inv} en función del ángulo α que el eje fácil forma con la dirección del campo aplicado. Las rectas horizontales de trazo discontinuo representan los valores del campo efectivo correspondientes a los campos aplicados máximo y mínimo que se utilizan para las medidas de los ciclos. Incluso para el campo mínimo ya hay un cierto número de cristales cuyo vector imanación sigue al campo.

El hecho de que los momentos magnéticos de algunas partículas puedan seguir al campo aplicado tiene importantes implicaciones en la forma del ciclo, así como en los valores de H_c y Δ . En efecto, una partícula de imanación M_1 que produce campos dipolares $H_d^+ = 5/12(M_1 - M_2 m^2)$ y $H_d^- = 5/12(M_1 + M_2 k)$ en la rama descendente del ciclo y cuya imanación es invertida en las proximidades del punto 2 (ver figura 5.21), pasa a crear campos dipolares $H_d^- =$

$-5/12(M_1 - M_2m^2)$ y $H_d^+ = -5/12(M_1 + M_2k)$. Esto deja inalterada la rama descendente del ciclo respecto a la situación en la que la imanación de la partícula no se invierte, y en cambio desplaza hacia la derecha la rama ascendente (ambas situaciones se esquematizan en la figura 5.21). Esto explica por qué, al aumentar H_m (con el consiguiente aumento del número de partículas que están en esta última situación) H_1 permanece constante mientras que H_2 aumenta (recordemos los resultados experimentales de la fig. 5.6 (b) en la que se observa claramente este efecto). Es más, debido a que la formación de las estructuras de huso y disco también se invierte con el campo, el ciclo resultante gana en simetría.

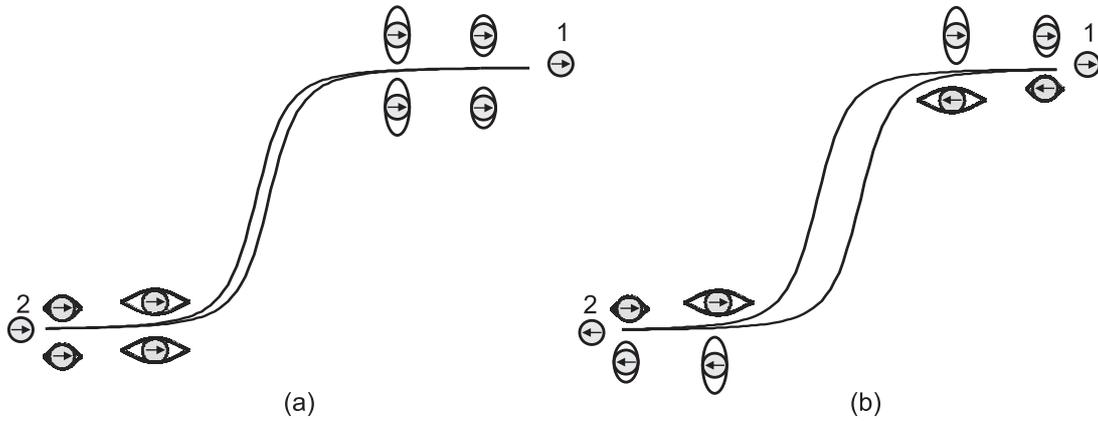


Figura 5.21: Esquema de cómo evolucionan las estructuras magnéticas que rodean a la partícula cuyo vector imanación (a) permanece inalterado al variar el campo magnético aplicado para trazar el ciclo y (b) sigue al campo aplicado para trazar el ciclo.

Para simular numéricamente el efecto de la orientación aleatoria de ejes fáciles de los cristales, habría que considerar que M_{z1} (componente de la imanación de cada partícula en la dirección de medida) se modifica a medida que se produce el barrido de campo. Esta variación de M_{z1} , que implica una modificación del campo dipolar de la partícula a lo largo del ciclo, puede calcularse resolviendo numéricamente la minimización de la energía 5.42. La resolución de este problema para un muestreo razonable de valores de α en cada punto del ciclo que deseamos simular es una tarea inabordable para nuestros medios. Una forma mucho más sencilla de aproximarse al problema es considerar que el efecto del cristal en todo el ciclo es proporcional a su imanación de remanencia: $M_{z1} = M_1 \cos \alpha$ y cambia de signo si esta imanación se invierte. Para comprobar la bondad de esta aproximación consideraremos el caso en el que la mitad de los cristales tuvieran su eje fácil paralelo y la otra mitad perpendicular a la dirección de medida. La aproximación más rigurosa sí tiene en este caso solución analítica, siendo

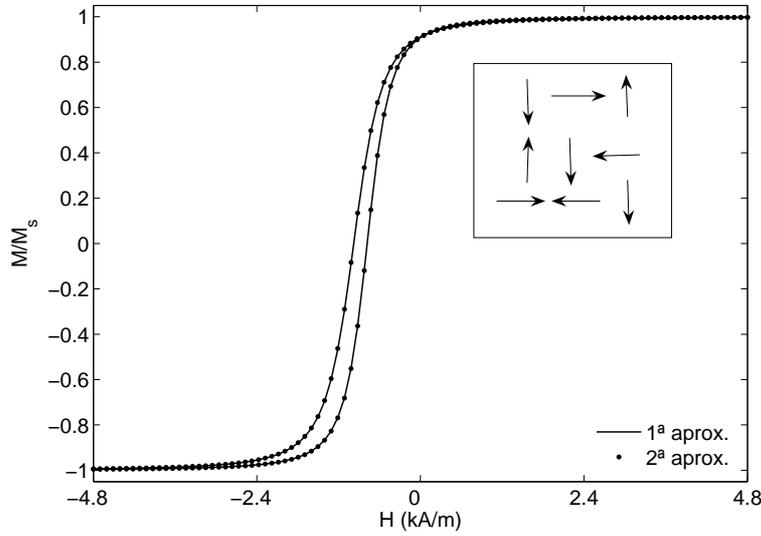


Figura 5.22: Simulación del ciclo de histéresis con una fracción de volumen cristalina de $f = 3 \times 10^{-3}$, $\mu_0 M_1 = 1.79 T$, $R = 15 \text{ nm}$ y suponiendo que la mitad de los cristales tienen su eje fácil magnético paralelo a la dirección de medida y la otra mitad lo tiene perpendicular. El ciclo de trazo continuo se obtiene considerando para cada valor de H el campo dipolar correspondiente a un valor de imanación que es la proyección de la imanación de cada partícula en la dirección de medida, según el modelo de Stoner-Wohlfarth. El ciclo representado por puntos se obtiene considerando para todos los valores de H que el campo dipolar es proporcional al promedio de la imanación de remanencia.

$M_{z1}(\alpha = 0) = M_1$ y $M_{z1}(\alpha = \pi/2) = \mu_0 M_1^2 H / 2K_1$. El resultado obtenido con este tipo de solución se ha trazado con línea continua en la figura 5.22 para $f = 3 \times 10^{-3}$; para ello se ha obtenido para cada H el correspondiente valor de M_{z1} , con él se ha calculado el tamaño de la microestructura correspondiente y así el campo dipolar H_d que produce que, llevado a la expresión 5.40, proporciona el valor de M que permite trazar la curva $M - H$ (se deducen en este caso $H_c = 98.3 \text{ A/m}$ y $\Delta = 880.6 \text{ A/m}$). En la misma figura se ha trazado el ciclo obtenido considerando la segunda aproximación, es decir, con el valor medio de las remanencias $\langle M_{z1} \rangle = M_1/2$ (resultan $H_c = 100.0 \text{ A/m}$ y $\Delta = 881.1 \text{ A/m}$) y como puede verse las diferencias son mínimas, de modo que en lo sucesivo, al considerar una distribución aleatoria de ejes fáciles, realizaremos este segundo tipo de aproximación.

Consideremos entonces una orientación aleatoria de ejes entre $-\pi/2$ y $\pi/2$; el campo dipo-

lar producido por una proporción F de cristalitos *duros* es:

$$H_{d1} = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} H_{d1}(\alpha) d\alpha = H_{d1}(0) \frac{2}{\pi} \quad (5.45)$$

donde $H_{d1}(0)$ se calcula según 5.38 sustituyendo f por Ff .

En el caso de los cristalitos *blandos*, sólo aquéllos que tienen $0 \leq \alpha < \alpha_{min}$ y los que tienen $\pi/2 - \alpha_{min} < \alpha \leq \pi/2$ contribuyen al desplazamiento con un campo dipolar medio:

$$\begin{aligned} H_{d2} &= \int_0^{\alpha_{min}} H_{d2}(\alpha) d\alpha + \int_{\pi/2 - \alpha_{min}}^{\pi/2} H_{d2}(\alpha) d\alpha = \\ &= \frac{2}{\pi} H_{d2}(0) (1 + \sin \alpha_{min} - \cos \alpha_{min}) \end{aligned} \quad (5.46)$$

Y el resto de los cristalitos, cuya imanación sigue al campo, contribuye únicamente al campo coercitivo con:

$$\begin{aligned} H_{d3} &= \int_{\alpha_{min}}^{\pi/2 - \alpha_{min}} H_{d2}(\alpha) d\alpha = \\ &= \frac{2}{\pi} H_{d2}(0) (\cos \alpha_{min} - \sin \alpha_{min}) \end{aligned} \quad (5.47)$$

calculándose H_{d2} según la expresión 5.38 sin más que sustituir f por $(1 - F)f$.

De esta forma, la simulación del ciclo puede hacerse con $H_{||} = H_{d1} + H_{d2} + H_{d3} + L$ para la rama ascendente y $H_{||} = H_{d1} + H_{d2} - H_{d3} - L$ para la descendente. En la figura 5.23 se han dibujado dos ciclos usando este modelo para $f = 2 \times 10^{-3}$, $F = 0.3$, $R = 15$ nm y campos máximos de $H_m = 2.4$ y $H_m = 13.6$ kA/m. Se aprecia el aumento de H_2 y de la simetría de la silueta del ciclo en tanto que H_1 permanece igual, en coincidencia con los resultados experimentales (ver 5.6 (b)). Además este aumento de H_c y la correspondiente disminución de Δ con el campo H_m permiten explicar los valores medidos de Δ/H_c así como su evolución con H_m . Esto se explicará con más detalle en la siguiente sección, en la que se trata también la influencia de H_p .

5.9. Distribución de anisotropías

Si los ejes fáciles magnéticos de las partículas están distribuidos al azar como estamos suponiendo, también es lógico pensar que sus vectores imanación estén orientados aleatoriamente en cualquiera de las dos orientaciones posibles de cada eje. Así, en principio, los vectores

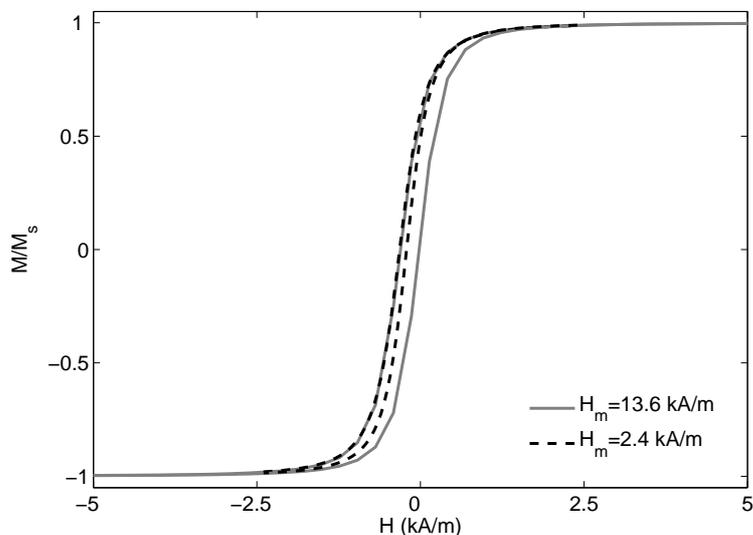


Figura 5.23: Simulaciones del ciclo de histéresis para dos valores de H_m , con una fracción de volumen cristalina de $f = 2 \times 10^{-3}$, un porcentaje de cristalitos del 30% con $K_1 = 4 \times 10^5$ Jm^{-3} y $\mu_0 M_1 = 1.79$ T y el 60% con $K_1 = 7 \times 10^4$ Jm^{-3} y $\mu_0 M_2 = 0.75$ T. La rama derecha del ciclo se desplaza hacia la derecha al aumentar H_m al mismo tiempo que la simetría del ciclo mejora, mientras que la rama izquierda permanece casi inalterada.

Imanación de las partículas estarán distribuidos en el rango angular entre 0 y π rd (también en el rango entre π y 2π rd que tienen una contribución absolutamente equivalente a la imanación en la dirección de medida y por tanto a cualquiera de los efectos que estamos considerando) después del tratamiento térmico que produce la desvitricación del material. Cuando se aplica un campo preimánador constante de valor H_p en la dirección de medida, el campo efectivo que sufre el cristal se calcula aproximadamente con la expresión 5.41 y logrará invertir la imanación de un número mayor de cristalitos a medida que H_p aumente, hasta que todos estén orientados en el sentido de H_p , momento en el que se alcanza la saturación del efecto (cuando $H_p \sim 2K_1/\mu_0 M_1$, siendo K_1 y M_1 la constante de anisotropía y la imanación de saturación de los cristales más duros).

Para simular el efecto del campo preimánador y obtener así una curva de preimanación teórica se ha calculado, para cada valor de H_p , utilizando las expresiones 5.44, 5.45, 5.46 y 5.47 el campo dipolar de cada tipo de cristales y su contribución al desplazamiento o al campo coercitivo; de esta forma se calculan los ciclos correspondientes a cada H_p (expresión 5.40) y se

obtienen Δ Y H_c . En la figura 5.24 están los resultados teóricos de las curvas de preimaneación para una muestra compuesta únicamente por cristalitos con $K_1 = 7 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ y $\mu_0 M_1 = 0.75 \text{ T}$ y para una con cristalitos de $K_1 = 4 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ y $\mu_0 M_1 = 1.79 \text{ T}$.

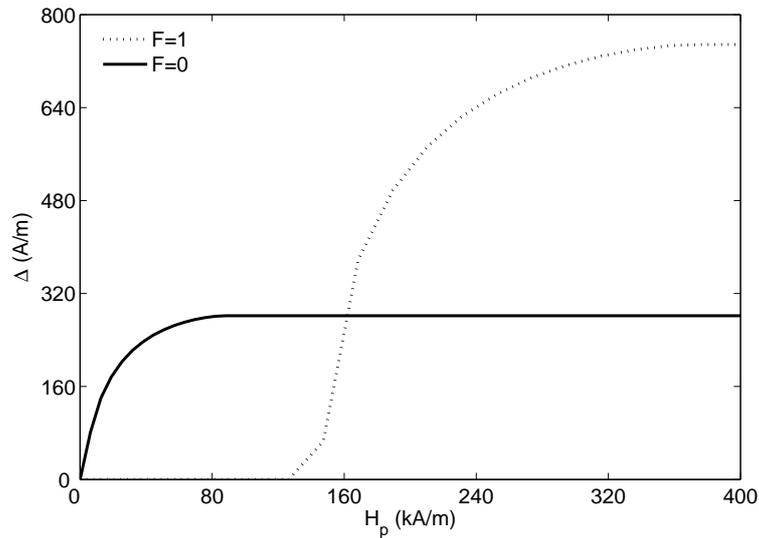


Figura 5.24: Curvas de preimaneación teóricas para el caso en el que el 100% los cristalitos sean blandos (línea continua) y para el caso en el que todos sean duros (línea punteada).

Es evidente que de existir únicamente estos dos tipos de cristalitos se produciría, para casi cualquier proporción F , una discontinuidad en la curva de preimaneación en torno a $H_p = 160 \text{ kA/m}$. Esto no se observa en las curvas experimentales (ver 5.7 (b)), lo que sugiere una distribución de constantes de anisotropía alrededor de los valores considerados. El origen de esta distribución de valores de K_1 podemos encontrarlo por ejemplo en la forma de las partículas que, como puede verse en las microfotografías de TEM 3.3 y 3.4, se alejan ligeramente de la forma esférica. En estas fotografías se miden relaciones de aspecto entre 1.0 y 1.2, lo que aproximando las partículas por oblatos y prolatos nos dan los factores de forma de la tabla 5.1. Dependiendo de que las partículas sean de tipo *duro* ($\mu_0 M_1 = 1.79 \text{ T}$) o *blando* ($\mu_0 M_1 = 0.75 \text{ T}$), oblatos o prolatos, las constantes de anisotropía de forma son $K_f^{o,1}$, $K_f^{p,1}$ ó $K_f^{o,2}$ y $K_f^{p,2}$. Estos valores nos permiten considerar variaciones de anisotropía según la forma de hasta $\pm 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ para los *duros* y $\pm 2 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ para los *blandos*. Naturalmente existen otras razones por las cuales se puede producir una distribución de constantes de anisotropías o, lo que es más importante, de campos de inversión, como por ejemplo las tensiones, la agitación térmica que puede tener

Capítulo 5: Histéresis a temperatura ambiente

un efecto notable en la reducción del campo de inversión de las partículas más pequeñas, o la formación de dominios en las partículas más grandes.

Tabla 5.1: Factores y anisotropías de forma según el tipo de cristal y la razón de aspecto

Razón de aspecto	N_p	N_o	$K_f^{p,1}$ (Jm^{-3})	$K_f^{o,1}$ (Jm^{-3})	$K_f^{p,2}$ (Jm^{-3})	$K_f^{o,2}$ (Jm^{-3})
1.25	3.47	4.96	1.1×10^5	1.1×10^5	1.9×10^4	2.1×10^4
1.15	3.73	4.67	0.7×10^5	0.7×10^5	1.2×10^4	1.3×10^4
1.10	3.87	4.51	0.5×10^5	0.5×10^5	0.8×10^4	0.9×10^4
1.05	4.03	4.35	0.2×10^5	0.2×10^5	0.4×10^4	0.4×10^4

Para comprobar esta idea, se comparan en la figura 5.25 las curvas de preimánación experimentales obtenidas con $H_m = 13.6$ kA/m para las muestras B2 ($f = 2.7 \times 10^{-3}$) y B3 ($f = 1.7 \times 10^{-3}$ con las curvas teóricas calculadas con $f = 2.35 \times 10^{-3}$ y $f = 2 \times 10^{-3}$ respectivamente (los otros parámetros son comunes a ambas: $F = 0.05$, $K_{1,1} = 3 - 4 \times 10^5$ Jm^{-3} , $K_{1,2} = 7 - 9 \times 10^4$ Jm^{-3}). La coincidencia es razonable, especialmente a campos altos. Es destacable que los valores de Δ medidos con $H_p = 0$ no son nulos. Esto sucede en la gran mayoría de las muestras, lo cual parece indicar que la aleatoriedad de las orientaciones no llevan a una cancelación perfecta del efecto probablemente debido a que el promediado no se realiza sobre un número tan elevado de partículas (la densidad de partículas de estas muestras es del orden de 10^{10} mm^{-3} . Si existe ya un valor inicial no nulo de Δ , todos los valores de la parte inicial de la curva de preimánación serán un poco superiores a los calculados. Estos cálculos arrojan valores máximos de H_c de 168 A/m para B2 y 112 A/m para B3 que son comparables a los experimentales $H_{c,exp} = 208$ y 120 A/m.

Según lo que se ha descrito hasta aquí, los valores de H_c y Δ deben estar naturalmente relacionados y la relación Δ/H_c debe evolucionar coherentemente con H_m y ser independiente de la fracción cristalina. En la figura 5.26 puede verse la evolución del cociente Δ/H_c con el campo H_m para diversas muestras estudiadas, tanto cintas como discos en algunos casos pulidos o con campo aplicado durante el recocido. En todos los casos, así como en la mayoría de las muestras estudiadas en estas condiciones (en 42 de 44) los valores del cociente se distribuyen igual que en la figura. Para simular el efecto teóricamente hemos considerado una distribución aleatoria de ejes fáciles y una distribución equiprobable de constantes de anisotropía $(6.5 - 8.5) \times 10^4$ Jm^{-3} en intervalos de 0.25×10^4 Jm^{-3} y $\mu_0 M_1 = 0.75$ T. De los ciclos calculados para estos parámetros y distintos valores de H_m se han obtenidos los datos teóricos de H_c y Δ . La curva Δ/H_c vs. H_m calculada de esta forma (que es independiente de la fracción cristalina f) se ha

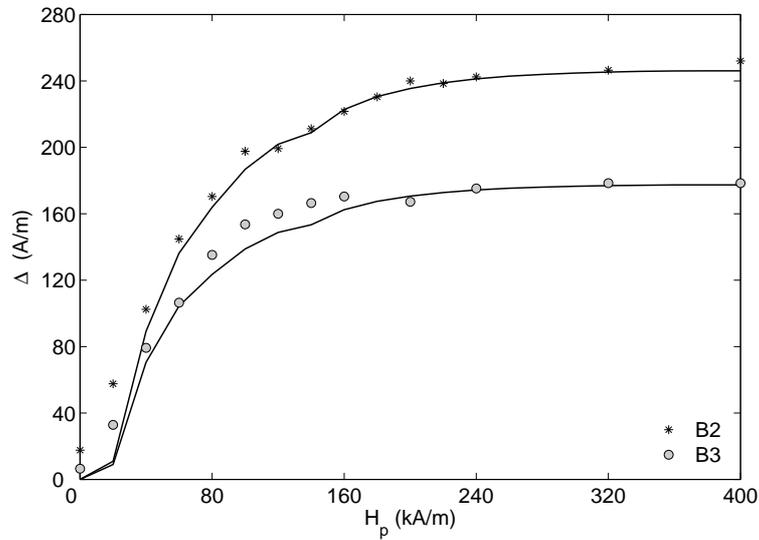


Figura 5.25: Curvas de preimanci3n experimental (asteriscos y c3rculos) y calculadas (l3neas continuas) con $F = 0.05$, $K_{1,1} = 3 - 4 \times 10^5 \text{ Jm}^{-3}$, $K_{1,2} = 7 - 9 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$.

representado en la figura 5.26 mediante una l3nea de trazo continuo y reproduce satisfactoriamente el comportamiento experimental.

Naturalmente, para calcular estas curvas hemos especulado con el valor de algunos par3metro, en particular F y los rangos de valores de las constantes de anisotrop3a, que lamentablemente no pueden ser comprobados con la informaci3n de la que actualmente disponemos. Parece, a pesar de esto, razonable considerar que la interacci3n dipolar de las part3culas con el medio amorfo en el que est3n inmersas es el principal origen de la forma y el desplazamiento del ciclo de hist3resis as3 como de su evoluci3n con H_p y H_m . En los cap3tulos que siguen continuaremos por tanto desarrollando esta idea en relaci3n con la evoluci3n del ciclo en el tiempo de medida y con la temperatura.

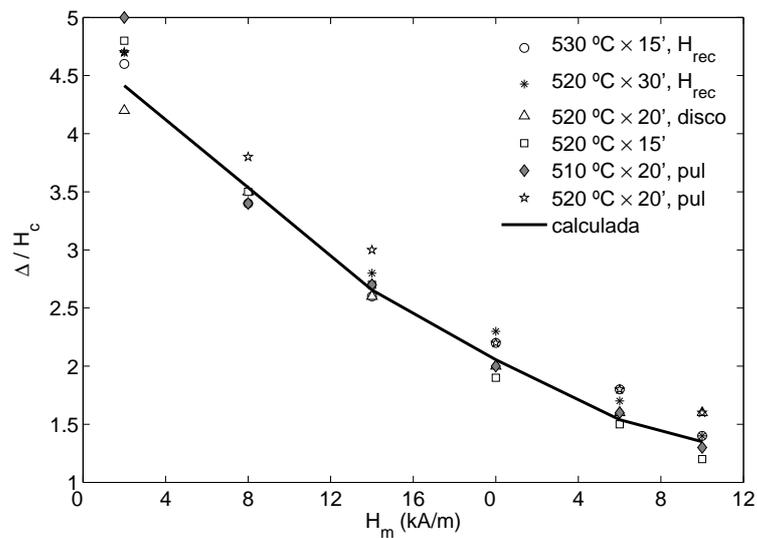


Figura 5.26: Evolución del cociente Δ/H_c con el campo H_m calculada (línea continua) con una distribución equiprobable de constantes de anisotropía de $(6.5-8.5) \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ y $\mu_0 M_1 = 0.75 T$. Los símbolos corresponden a los valores medidos para distintas muestras. En la leyenda, H_{rec} significa que la muestra es una cinta que se ha recocido con campo longitudinal de 16 kA/m, disco significa que se trata de un disco sin pulir mientras que pul es un disco pulido mecánicamente por ambas caras. Los datos están obtenidos de muestras preimanadas a 400 kA/m.

Capítulo 6

Evolución temporal de los ciclos de histéresis

Existen precedentes en la literatura [36] que nos llevan a pensar que las características particulares de los ciclos de las series B y C puedan depender notablemente del tiempo. Los autores del trabajo citado señalan que el desplazamiento del ciclo en sus muestras desaparece 1.5 minutos después de haber retirado el campo preimanador. Sin embargo en las muestras de nuestro trabajo el fenómeno es mucho más persistente, incluso después de tres años el desplazamiento tiene aún aproximadamente el 50 % de su valor inicial. El análisis del fenómeno en función del tiempo es sin duda interesante dado que puede arrojar luz sobre el mecanismo que da origen a dichas características y porque además es en sí una información importante si dichas características pretenden ser explotadas con fines tecnológicos (normalmente será deseable la estabilidad aunque la evolución moderada de los parámetros con el tiempo puede tener aplicación en sí misma como una especie de “reloj magnético”).

6.1. Resultados experimentales de las medidas en función del tiempo

El protocolo de medida que se ha seguido para observar la evolución de los ciclos de histéresis en el tiempo ha sido el siguiente: cada muestra (todas las muestras estudiadas en este capítulo

Capítulo 6: Evolución temporal de los ciclos de histéresis

son cintas de 4 cm de largo, 5 mm de ancho y $25 \mu\text{m}$ de espesor) se preimanó a $H_p = 200 \text{ kA/m}$ en la dirección longitudinal y a continuación se introdujo en el histeresímetro, comenzando la primera medida de ciclo a los 10 s de haberse retirado el campo preimanador. Los ciclos se trazaron consecutivamente con $H_m = 2.4 \text{ kA/m}$ en intervalos de 2 min durante 20-30 min. A continuación se repitió el proceso de preimanación y medida de los ciclos utilizando entonces $H_m = 4 \text{ kA/m}$. Posteriormente, se realizaron medidas a $H_m = 2.4$ y 4 kA/m a lo largo de las horas y días siguientes hasta un mes.

En figura 6.1 pueden verse los ciclos obtenidos para una muestra recocida a 510°C durante 1 h (T1) a los diez segundos y al mes después de la preimanación. Con el paso del tiempo, el desplazamiento disminuye desde $\Delta = 248 \text{ A/m}$ hasta $\Delta = 95 \text{ A/m}$, la asimetría de la silueta se reduce visiblemente, mientras que H_c permanece aproximadamente constante en 56 A/m .

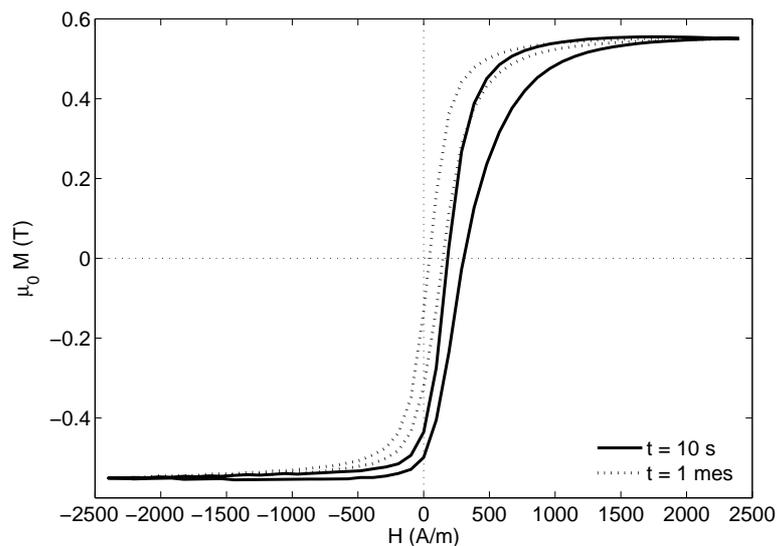


Figura 6.1: Ciclos de histéresis de la muestra T1 medidos justo después de retirar el campo preimanador (trazo continuo) y un mes más tarde (trazo discontinuo). Los ciclos están desplazados hacia la derecha porque el campo preimanador $H_p = 200 \text{ kA/m}$ se aplicó en sentido opuesto al inicial de medida. Se observa cómo el desplazamiento y la asimetría del ciclo se reducen con el tiempo mientras que el campo coercitivo no se modifica apreciablemente.

En la figura 6.2 (a) se detalla la evolución del desplazamiento Δ durante la primera media hora posterior a la preimanación. Se puede ver como en este periodo de tiempo el valor de Δ cae un 10%. El desplazamiento sufre posteriores reducciones mucho más bruscas transcurridos

varios días. Esto puede verse en la figura 6.2 (b) para las muestras T1 y T2 (ésta fue recocida a 520°C durante 20 min) medidas con $H_m = 4$ kA/m.

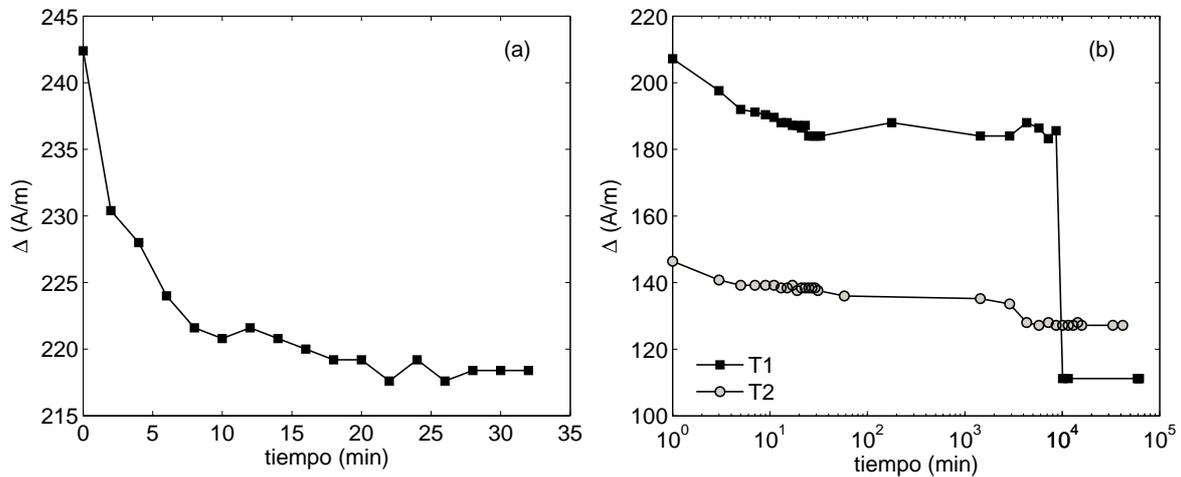


Figura 6.2: (a) Evolución del desplazamiento Δ del ciclo en los primeros minutos después de retirado el campo preimanador para la muestra T1 y (b) en el transcurso de un mes para las muestras T1 y T2.

A continuación, discutiremos estos resultados como un efecto asociado a la viscosidad magnética de las partículas del compuesto.

6.2. Relajación térmica

La histéresis independiente del tiempo es una aproximación a temperatura nula, en la cual el sistema permanece indefinidamente en el mínimo local de energía que ocupó en un primer momento, tal y como se describió en el capítulo precedente. Para una partícula monodominio, cuyo proceso de imanación tenga lugar por rotación coherente, los dos mínimos que en general presenta la energía (ver figura 5.19) están separados por una barrera energética $\Delta E = f(H, \alpha)$. En general, el cálculo de esta barrera ha de hacerse recurriendo al cálculo numérico, pero puede hacerse analíticamente para $\alpha = 0$. Es fácil obtener a partir de la expresión 5.42 las posiciones de mínima ($\phi = 0$ y $\phi = \pi/2$) y máxima ($\cos \phi = -\mu_0 H M_s / 2K_1$) energía. Si se desea invertir la imanación desde la posición $\phi = \pi$ ($e = \mu_0 H M_s$) hasta $\phi = 0$ hay que franquear la posición

Capítulo 6: Evolución temporal de los ciclos de histéresis

de máxima energía:

$$e\left(\phi = -\arccos\left(\frac{\mu_0 H M_s}{2K_1}\right)\right) = K_1 \left(1 + \frac{\mu_0^2 H^2 M_s^2}{4K_1^2}\right) = K_1 \left(1 + \frac{H^2}{H_k^2}\right) \quad (6.1)$$

con lo que la barrera energética es:

$$\Delta E = K_1 v_0 \left(1 - \frac{H}{H_k}\right)^2 \quad (6.2)$$

siendo v_0 el volumen de la partícula.

Según esto, a $T = 0$ K el sistema queda atrapado en un mínimo local de energía hasta que el campo H es suficiente para franquear esta barrera ΔE . A una temperatura finita T el sistema tiende al equilibrio termodinámico y la probabilidad de que ocupe un estado viene dada por la estadística de Boltzmann. La imanación queda atrapada por algún tiempo en un mínimo local hasta que la agitación térmica le brinda la oportunidad de superar la barrera sin que necesariamente se haya modificado H . El tiempo característico τ , *tiempo de relajación* de este mecanismo, está dado por la ley de Arrhénius-Néel [86]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y τ_0 es un tiempo que caracteriza el proceso de inversión de la imanación que es francamente difícil de determinar (por ejemplo, Néel [87] y Brown [88] han tratado el problema llegando a la conclusión de que τ_0 depende a su vez de T , K_1 y v_0). En cualquier caso, dado que las variaciones de los tiempos de relajación están dominadas fundamentalmente por las del argumento de la exponencial, la mayor parte de los autores consideran τ_0 constante para interpretar sus resultados. Los valores de τ_0 que pueden encontrarse en la literatura están entre 10^{-7} y 10^{-14} s.

De lo que se acaba de describir, se deduce que a una temperatura finita la imanación de una partícula no depende únicamente del campo magnético sino también del instante de medida, su temperatura y su volumen. Consecuentemente, si una partícula cuyo eje fácil forma un ángulo α con la dirección de observación sufre un campo H_p en esta dirección que se retira en el instante $t = 0$, la dependencia temporal de la imanación medida será exponencial. En un sistema de partículas independientes cuyos ejes fáciles se orientan aleatoriamente (cada una posee una barrera y se relaja en un tiempo diferente) la estadística permite justificar la ley logarítmica más comúnmente observada por los experimentadores (ver, por ejemplo [89] p. 331-336, [90, 91, 92]):

$$M(t) = M(t = t_0) - S \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \quad (6.4)$$

donde t_0 es el tiempo inicial de medida y S se conoce como *coeficiente de viscosidad magnética* o *velocidad de relajación logarítmica*. Esta ley es sólo una aproximación que depende de la distribución de τ y falla para $t \ll t_0$ y $t \gg t_0$ [93].

Según demostraron Street y Wooley [94] en su trabajo pionero en 1949, el coeficiente de viscosidad magnética se relaciona con la temperatura y propiedades magnéticas del material según:

$$S = \frac{k_B T}{K_1 v} M_s f(H, T) \quad (6.5)$$

donde $f(H, T)$ es una función complicada del campo y la temperatura que depende de la distribución de barreras energéticas [93] y v es el denominado *volumen de activación térmica*. Este concepto fue introducido por vez primera por Street y Wooley [95] y representa el volumen típico involucrado en cada evento de relajación. Según Gaunt [96], para el caso de una partícula monodominio:

$$v = v_0 \left(1 - \frac{H}{H_k} \right) \quad (6.6)$$

6.3. Discusión

Hagamos algunos cálculos estimativos ante la posibilidad de que las partículas cristalinas de nuestro compuesto sufran la relajación magnética a temperatura ambiente en nuestros tiempos de medida. En la expresión 6.3 consideraremos el valor más comúnmente empleado por otros autores para sus estimaciones de $\tau_0 = 10^{-10}$ s (ver por ejemplo [89] p. 334 y [22] p. 166). Los tiempos de relajación más pequeños corresponden a los menores valores de la constante de anisotropía K_1 y radio de la partícula que, de lo expuesto en los capítulos 3 y 4, pueden ser $K_1 = 5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ y $R = 8 \text{ nm}$ (ver histograma 3.5). Para estos datos y a temperatura ambiente $T_{amb} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, resulta $\tau = 0.5 \text{ min}$. La relación exponencial con el volumen hace que los tiempos de relajación aumenten drásticamente con el radio, así para $R = 8.4 \text{ nm}$, $\tau = 36 \text{ min}$ y para $R = 8.8 \text{ nm}$ la relajación térmica se produciría en $\tau = 2.5 \text{ días}$. Incluso para $K_1 = 7 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ y $R = 8 \text{ nm}$, el tiempo de relajación resulta de $\tau = 15 \text{ días}$, lo cual está dentro de lo observable en nuestros experimentos. Naturalmente, para el caso de las partículas más duras, que en el caso más favorable pueden tener constantes de anisotropía del orden de $3 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, la expresión 6.3 arroja valores de τ desmesurados para nuestra escala de tiempo.

De lo expuesto se deduce que efectivamente algunas partículas cristalinas de las más *blandas*

Capítulo 6: Evolución temporal de los ciclos de histéresis

y pequeñas pueden sufrir el fenómeno de viscosidad magnética de forma apreciable durante nuestros experimentos. Aunque la fracción de volumen de los cristalitas es tan pequeña que no permite la observación directa de su contribución a la imanación de la muestra, el fenómeno de relajación sí que puede observarse a través del efecto que produce en el campo dipolar creado por los cristalitas que es a su vez responsable de la silueta y el descentrado del ciclo de histéresis del material.

Utilizando la aproximación de que el campo de desplazamiento Δ es directamente proporcional a la imanación medida de los cristalitas y teniendo en cuenta la relación 6.4 es de esperar una dependencia temporal de Δ de tipo logarítmico:

$$\Delta(t) = \Delta(t = t_0) - a \ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \quad (6.7)$$

siendo a una constante necesariamente relacionada con el coeficiente de viscosidad magnética de los cristales *blandos* y la fracción de volumen de los mismos.

En la figura 6.3 se muestran los ajustes a la ley logarítmica 6.7 para varias muestras obtenidas en diferentes condiciones de temperatura y tiempo de recocido y con $H_m = 2.4$ kA/m. El peor ajuste tiene un coeficiente de correlación de $r = 0.987$. Las pendientes de las rectas difieren de una muestras a otras y también al cambiar el valor de H_m a 4 kA/m, pero en todos los casos el cociente $s = a/\Delta(t = t_0)$ tiene el mismo valor 0.019 ± 0.001 .

Los resultados del capítulo precedente nos indican que, en primera aproximación podemos considerar $\Delta \propto fM_{z1}$, siendo f y M_{z1} la fracción de volumen y la imanación media de los cristalitas más blandos en la dirección de medida, de modo que:

$$\frac{\Delta(t) - \Delta(t = t_0)}{\Delta(t = t_0)} = \frac{M_{z1}(t) - M_{z1}(t = t_0)}{M_{z1}(t = t_0)} = -\frac{S}{M_{z1}(t = t_0)} \ln \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \quad (6.8)$$

Según esto,

$$s = \frac{S}{M_{z1}(t = t_0)} \simeq \frac{S}{M_1} \quad (6.9)$$

que, de acuerdo con la expresión 6.5 parece lógico que sea una cantidad semejante para todas las muestras bajo estudio, que se diferenciarán principalmente en la fracción de volumen de los cristalitas que no aparece en la expresión anterior.

De esta aproximación puede estimarse un valor del coeficiente de viscosidad $S \simeq sM_1 = 11 \times 10^3$ A/m. Este valor es del mismo orden de magnitud a los encontrados en la literatura

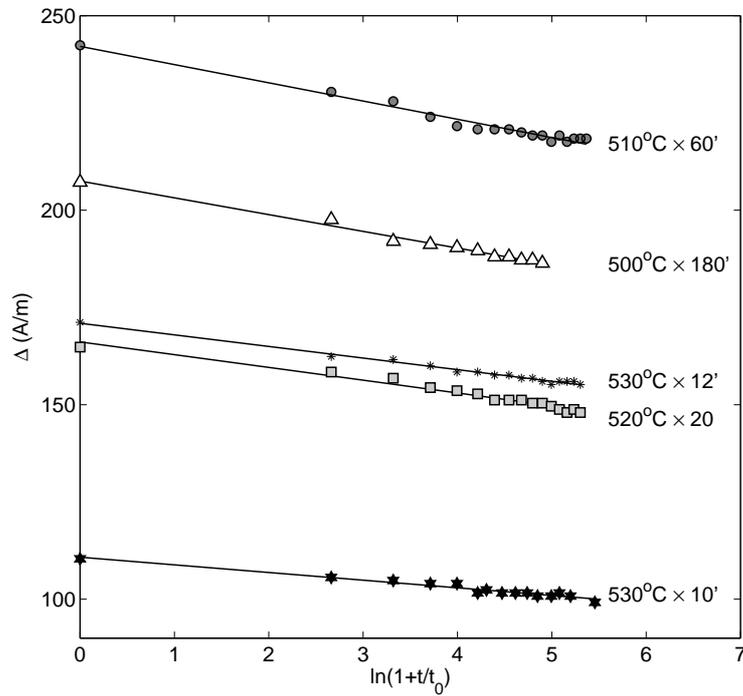


Figura 6.3: Representación del campo de desplazamiento Δ en función del $\ln(1 + t/t_0)$ y correspondientes ajustes lineales para varias muestras con diferentes condiciones de recocido.

a temperatura ambiente, por ejemplo y sin y más lejos, en el clásico [94] Street y Wooley dan datos de $S = (14 - 15) \times 10^3$ A/m para cilindros de Alnico.

De lo analizado en este capítulo se deduce que la persistencia del desplazamiento del ciclo producido por un campo preimanador depende del tamaño de las partículas y su anisotropía, de modo que partículas más grandes y/o magnéticamente más duras producen un efecto más duradero.

Capítulo 7

Efecto de la temperatura en el ciclo de histéresis

El análisis de la evolución de las propiedades magnéticas con la temperatura aporta en general información importante sobre los procesos de imanación y, en este caso, sobre el origen de las peculiares características de los ciclos de histéresis de nuestro material. En lo que se refiere a la dependencia térmica de la imanación de saturación, se ha constatado que ésta no varía apreciablemente con los tratamientos térmicos; esto puede verse en la figura 7.1 (a) donde se han trazado las curvas de la imanación, normalizada al valor a temperatura ambiente, frente a la temperatura obtenidas con la balanza de Faraday para tres muestras: una muestra as-quenched, otra de la serie A recocida a 370°C durante una hora y otra de la serie C recocida a 530°C durante 20 min. De hecho, estas medidas arrojan valores de la temperatura de Curie de $T_c = 222, 220$ y 226°C respectivamente, con unas diferencias despreciables dentro de los límites de resolución del método.

Si bien la misma invariabilidad con la temperatura caracteriza las demás propiedades del ciclo de histéresis de las muestras de la serie A, no sucede lo mismo con las muestras recocidas a temperaturas más elevadas, en las que la dependencia del campo coercitivo, el desplazamiento y, en general, de la silueta del ciclo es muy marcada y proporciona información muy relevante acerca de los procesos de imanación.

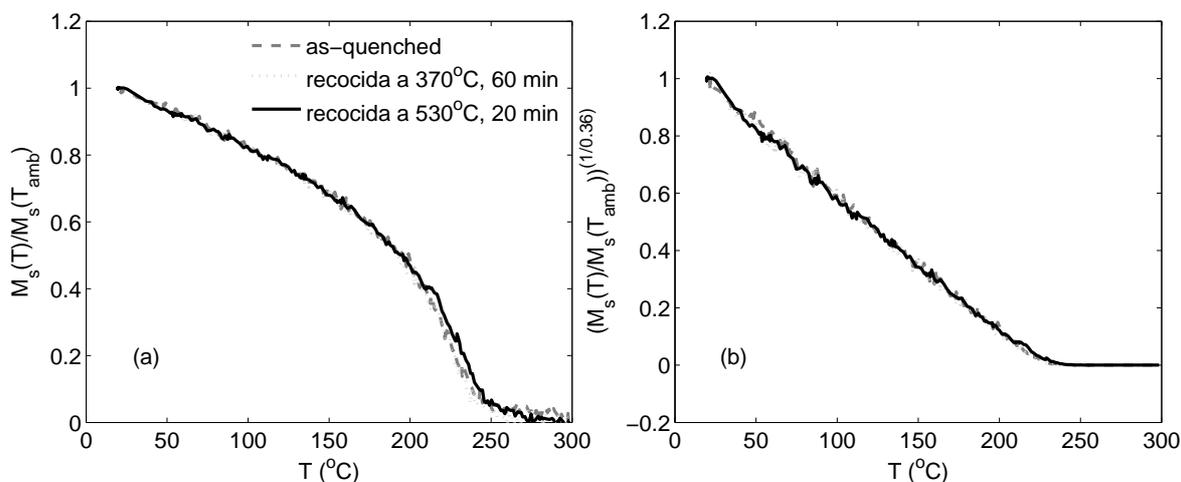


Figura 7.1: (a) Evolución de la imanación de saturación, normalizada al valor a temperatura ambiente, con la temperatura para una muestra as-quenched y dos recocidas en distintas condiciones. (b) Representación de $(M_s/M_s(T_{amb}))^{(1/0.36)}$ en función de la temperatura.

7.1. Resultados experimentales de las medidas de ciclos de histéresis a altas temperaturas

Para observar la variación de los ciclos de histéresis a temperaturas por encima de la ambiente se procedió sistemáticamente de la forma siguiente: cada muestra se preimantó en un campo $H_p = 200$ kA/m, después de lo cual se esperó media hora para empezar las medidas de ciclos en condiciones de estabilidad razonable desde temperatura ambiente hasta observar la práctica desaparición del ciclo entorno a los 220 $^{\circ}\text{C}$. Las medidas se hicieron con temperaturas crecientes siempre que no se indique lo contrario. En cada serie de medidas se empleó un único valor de H_m y se realizaron series a $H_m = 1.3, 6.1$ y 8.5 kA/m, según las necesidades de saturación de cada muestra.

Comenzaremos la exposición de los resultados de este capítulo mostrando en la figura 7.2 dos ciclos medidos a diferentes temperaturas con $H_m = 6.1$ kA/m. La muestra (C1) que fue recocida a $T_{rec} = 530^{\circ}\text{C}$ durante 12 minutos con un campo de 16 kA/m en dirección longitudinal. Como se puede ver, el ciclo a $T_{amb} = 28^{\circ}\text{C}$ es típico de estas muestras con un desplazamiento de $\Delta = 335$ A/m y un campo coercitivo de $H_c = 122$ A/m. Como es habitual en estas muestras, la parte inferior del ciclo es más ancha que la superior. Por comparación, la silueta de ciclo

Resultados experimentales de las medidas de ciclos de histéresis a altas temperaturas

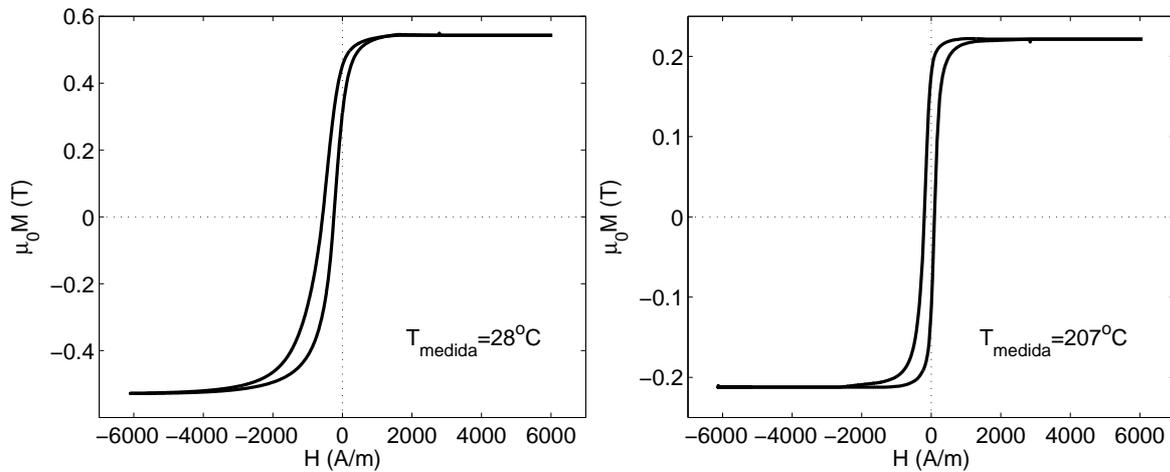


Figura 7.2: Ejemplo de dos ciclos de histéresis medidos a distintas temperaturas. La muestra fue recocida a 530°C durante 12 minutos con un campo longitudinal de 16 kA/m y preimanada en un campo de 200 kA/m. Se observa al aumentar la temperatura de medida la disminución del desplazamiento, mientras que el campo coercitivo y la simetría de la silueta aumentan.

obtenido a $T = 207^{\circ}\text{C}$ es mucho más simétrica mientras que Δ disminuye a 55 A/m y H_c aumenta a 146 A/m.

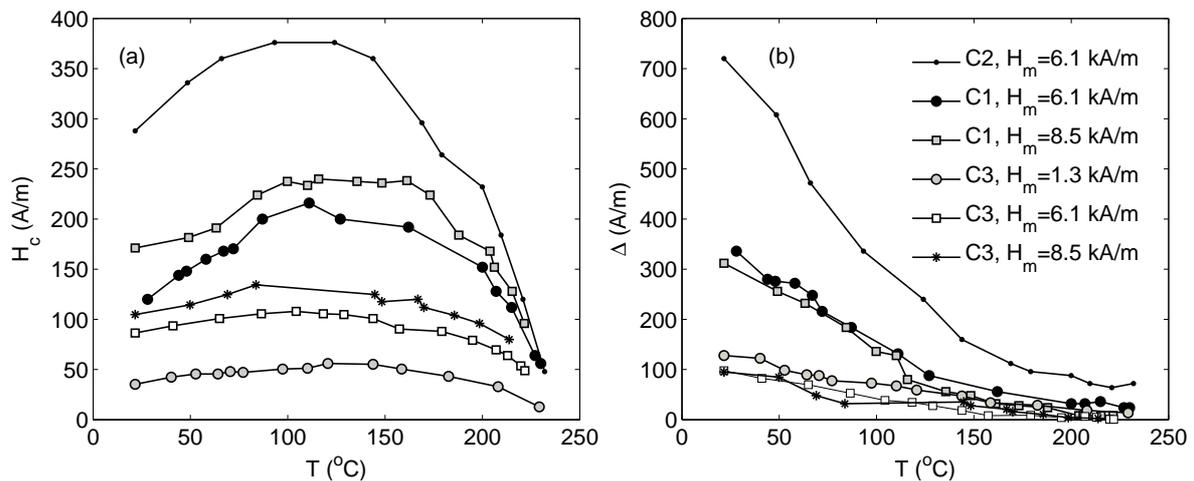


Figura 7.3: Evolución de (a) el campo coercitivo y (b) el desplazamiento del ciclo de histéresis medido con distintos campos máximos H_m para varias muestras fabricadas en condiciones diversas.

La evolución de los parámetros H_c y Δ con las temperaturas crecientes se muestra en la

Capítulo 7: Efecto de la temperatura en el ciclo de histéresis

figura 7.3 para varias muestras (C2 se recoció a 520°C durante 30 minutos y C3 a 530°C durante 10 minutos, ambas con campo longitudinal de 16 kA/m) y varios campos máximos de medida H_m . Vemos que, así como Δ decae continuamente con las temperaturas crecientes, H_c tiene en principio un comportamiento al alza y alcanza un máximo entorno a 100-140°C para caer a continuación. Si bien los valores de H_c no dependen de que la variación de temperatura sea positiva o negativa, el comportamiento de Δ es bien distinto para temperaturas crecientes y decrecientes. Como puede observarse en la figura 7.4 (corresponde a la muestra C4 que fue recocida en las mismas condiciones que C3 y se ha medido en primer lugar elevando la temperatura y a continuación enfriando) después de disminuir en el proceso de calentamiento, el valor de Δ permanece constante al enfriar, mientras que los valores de H_c siguen aproximadamente la misma curva en los dos procesos.

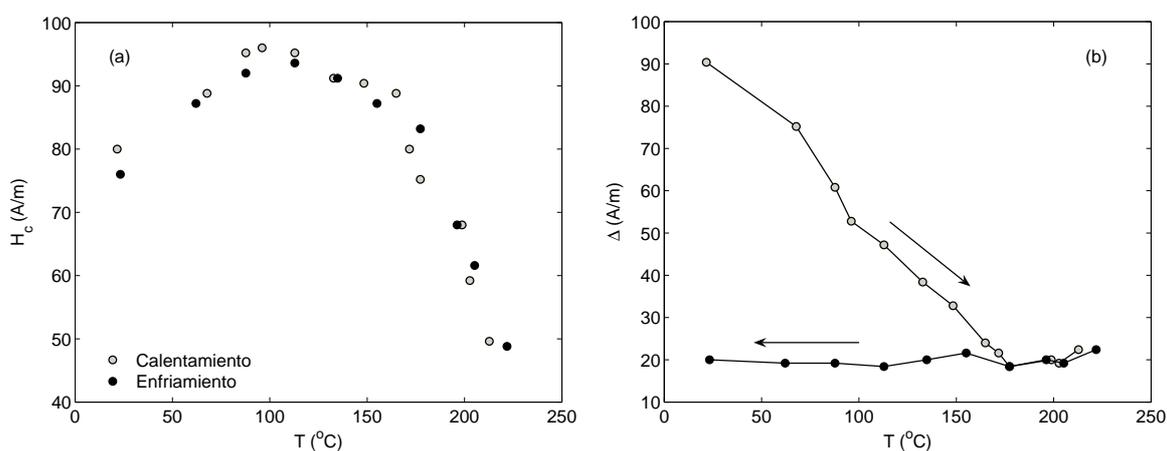


Figura 7.4: Evolución de (a) el campo coercitivo y (b) el desplazamiento del ciclo de histéresis medido para una muestra recocida a 530°C durante 10 minutos con $H_m = 6.1$ kA/m en el proceso de calentamiento y de enfriamiento entre la temperatura ambiente y la de Curie.

7.2. Efecto de la temperatura en las partículas más pequeñas

Ya hemos tratado en el capítulo precedente el efecto que la agitación térmica puede tener en la superación de la barrera energética que ha de producirse para invertir el sentido de la imanación de una partícula, suponiendo que este proceso tiene lugar por rotación coherente. El tiempo de relajación necesario para que esta inversión se produzca espontáneamente, es decir,

en ausencia de campo magnético aplicado, depende fuertemente del cociente v_0/T , tal y como se pone de manifiesto en la relación 6.3. Si este tiempo es muy pequeño (esto suele considerarse del orden de unas decenas de segundos), en la duración de una medida la imanación de la partícula está sufriendo continuas inversiones, con lo que no se observa contribución alguna al momento magnético neto. Por analogía con el comportamiento paramagnético, el que acabamos de describir se conoce como *superparamagnético*.

De lo antedicho se deduce que a cada temperatura le corresponde un volumen o tamaño críticos por debajo de los cuales el comportamiento es superparamagnético y asimismo, a cada tamaño corresponde una temperatura, llamada *temperatura de bloqueo* T_B por encima de la cual la partícula es superparamagnética. Suele considerarse [89] que la transición entre un comportamiento y otro se da cuando la barrera de energía es del orden de $25k_B T$ (entonces $\tau \sim 10^{-10} \exp(25) \simeq 7$ s) con lo cual, según la expresión 6.2, la relación entre la temperatura de bloqueo a $H = 0$ y el volumen de las partículas v_0 es:

$$T_B = \frac{K_1 v_0}{25k_B} \quad (7.1)$$

y entre el volumen crítico v_B y la temperatura T :

$$v_B = \frac{25k_B T}{K_1} \quad (7.2)$$

Para el caso de las partículas *blandas* con $K_1 = 5 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ y tamaños como los expuestos en el histograma 3.5 de 16-18 nm: $T_B = 40 - 170^\circ\text{C}$. Esto significa que, en el rango de temperaturas de nuestras medidas, podríamos estar acercándonos o incluso llegando al régimen superparamagnético de algunas de las partículas presentes, las más pequeñas. Esto debe tener dos consecuencias importantes:

- Al superar T_B , las partículas correspondientes (de volumen $v_0 = 25k_B T_B / K_1$) dejan de contribuir al campo dipolar medio (disminuye, de forma efectiva, el valor de la fracción de volumen f) con lo que tanto H_c como Δ deberían disminuir.
- Al acercarnos desde temperaturas más bajas a T_B (aún en el régimen ferromagnético) la agitación térmica contribuye notablemente a la superación de la barrera energética, lo que disminuye efectivamente el campo de inversión de la partícula. Esto implica que, con el mismo campo aplicado H_m , un mayor número de cristalitos pueden invertir su imanación y contribuir a H_c en lugar de al desplazamiento Δ .

Capítulo 7: Efecto de la temperatura en el ciclo de histéresis

A continuación intentaremos simular teóricamente este efecto de la temperatura uniéndolo a las ideas expuestas en el capítulo 5 para intentar con ello explicar cualitativamente los resultados experimentales.

Consideremos de nuevo el modelo de Stoner y Wohlfarth de la rotación coherente y en particular la expresión 6.2 de la barrera energética que separa dos estados de imanación opuestos en la dirección del eje fácil de anisotropía. Para tiempos de medidas de unas decenas de segundos podemos considerar $25k_B T$ como la contribución de la energía térmica, lo que reduce el campo de inversión (el que anula la barrera energética) de la forma siguiente:

$$H_{inv} = H_k \left(1 - \sqrt{\frac{25k_B T}{K_1 v_0}} \right) = H_k \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right) \quad (7.3)$$

siendo T_B la temperatura de bloqueo a $H = 0$.

El efecto de la agitación térmica será apreciable si $K_1 v_0 \sim 25k_B T$ lo que, entre nuestras posibilidades, se daría en partículas pequeñas ($R = 8 - 9$ nm) y constantes de anisotropía relativamente bajas (que son del orden de $K_1 \simeq (5 - 7) \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ ya que para el Co hcp $K_1 v_0 \ll 25k_B T$ incluso para $R = 8$ nm).

Las expresiones equivalentes a 6.2 y 7.3 para $\alpha \neq 0, \pi/2, 3\pi/2, \pi$ han de resolverse necesariamente mediante cálculo numérico. En la literatura se pueden encontrar soluciones del tipo [97, 98]:

$$\Delta E(\alpha) = K_1 v_0 \left(1 - \frac{H}{H_{inv}(\alpha)} \right)^\eta \quad (7.4)$$

con $\eta = 0.86 + 1.15H_{inv}(\alpha)/H_k$ y la conclusión de que $\eta = 1.5$ es una buena aproximación salvo en los casos $\alpha = 0, \pi/2, 3\pi/2, \pi$ en los que $\eta = 2$ [99]. Asimismo se ha demostrado [100] que para una distribución aleatoria de ejes se puede aproximar a $T = 0$ K el campo de inversión medio como $\langle H_{inv} \rangle = H_k/2$. Considerando también el efecto de la agitación térmica se deduce la siguiente expresión para el campo de inversión medio en función de la temperatura:

$$\langle H_{inv}(T) \rangle = \frac{H_k}{2} \left(1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{2/3} \right) \quad (7.5)$$

Este campo de inversión ha de compararse, tal y como se hizo en el capítulo 5 para $T = 0$ K con el campo efectivo que sufre la partícula $H_{ef} \simeq NM_2 + H_m \simeq NM_2$. Puede verse fácilmente que, para la distribución de tamaños y constantes de anisotropía que estamos considerando ($R = 8 - 9$ nm y $K_1 = (5 - 7) \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$), la imanación de todas estas partículas seguirán

fácilmente al campo H_{ef} contribuyendo por tanto al campo coercitivo medido en el ciclo (a través de su campo dipolar) hasta que pasan al régimen superparamagnético a una temperatura T_B que crece con K_1 y R (expresión 7.1). En la figura 7.5 se representa la proporción N de partículas (sobre el total de las que tengan tamaños comprendidos entre 8 y 9 nm y constantes de anisotropía de $(5 - 7) \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$) que contribuye al campo coercitivo de la muestra en función de la temperatura.

Observando la figura 7.5 se comprende fácilmente que estas partículas pequeñas y la agitación térmica no pueden ser las únicas responsables de la variación térmica observada experimentalmente (ver figura 7.3). Hay que decir además que ninguna de estas partículas para ninguna temperatura por encima de la ambiente contribuiría al desplazamiento del ciclo ni por tanto a su comportamiento con la temperatura.

A continuación analizaremos otros factores que deben influir notablemente en los campos de inversión, los campos efectivos y también los campos dipolares de las partículas: las dependencias térmicas de las constantes de anisotropía y la imanación de saturación.

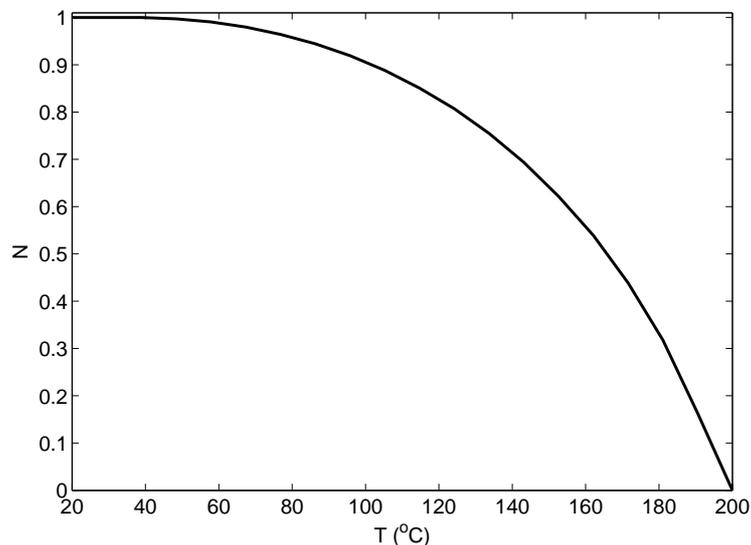


Figura 7.5: Proporción de partículas, entre las que tienen radios de 8 a 9 nm y constantes de anisotropía entre 5 y $7 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$, que contribuyen al campo coercitivo de la muestra a cada temperatura.

7.3. Influencia de la temperatura en la imanación de saturación y la constante de anisotropía

Analizaremos en primer lugar las posibles consecuencias de la dependencia de la imanación de saturación con la temperatura. Para materiales ferromagnéticos amorfos y cristalinos es frecuente considerar una relación de tipo exponencial [101]:

$$M_s(T) = M_0 \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (7.6)$$

donde M_0 es la imanación de saturación a $T = 0$ K y β es un exponente cercano al valor de Heisenberg $\beta = 0.36$. Esta ley ha sido comprobada por Herzer [19] desde temperatura ambiente hasta T_C para varios compuestos ferromagnéticos amorfos basados en Fe y basados en Co así como para varios materiales cristalinos monofásicos y en particular la hemos comprobado en nuestras muestras como se ve en la figura 7.1 (b). En la figura 7.6 pueden verse las curvas correspondientes a los valores de $T_C = 487^\circ\text{C}$ (temperatura de Curie del Co_3B) y $T_C = 220^\circ\text{C}$ (temperatura de Curie del $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$).

El caso del cobalto se trata en gran número de publicaciones y textos clásicos (ver por ejemplo, [78] p. 119-125) y se ajusta a una ecuación del tipo:

$$\frac{M_s(T)}{M_0} = \tanh\left(\frac{M_s(T)/M_0}{T/T_C}\right) \quad (7.7)$$

La resolución numérica de esta ecuación nos lleva a la curva de la figura 7.6 que representa M_s/M_0 en función de la temperatura T con $T_C = 1121^\circ\text{C}$. Se han representado estas curvas en el rango de temperaturas de nuestras medidas, entre temperatura ambiente y 220°C .

Dado que las temperaturas de Curie de los cristales son mucho más altas que las del amorfo, podremos considerar en una primera aproximación que la imanación de saturación de los primeros es independiente de la temperatura en el rango de medida mientras que la fuerte disminución de M_2 , imanación de saturación del amorfo, ha de tener necesariamente consecuencias observables en el ciclo más allá de la evidente reducción de la imanación máxima. Por una parte, el valor de M_2 es determinante en el cálculo de los campos dipolares creados por las estructuras de huso y disco (expresiones 5.35 del capítulo 5) que producen la asimetría del ciclo. La relación de estos campos con M_2 no es lineal ya que M_2 , además de aparecer de forma explícita en dichas expresiones, tiene mucho que ver con las dimensiones (k y m) de estas estructuras, tal y como se ha discutido en el capítulo 5. En la figura 7.7 se muestra la disminución

Influencia de la temperatura en la imanación de saturación y la constante de anisotropía

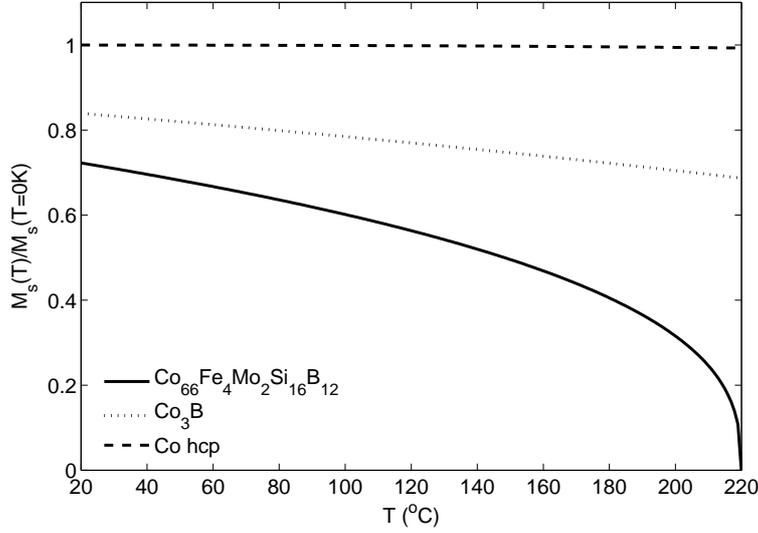


Figura 7.6: Curvas calculadas según las expresiones 7.6 y 7.7 para la imanación de saturación reducida frente a la temperatura.

de los campos kM_2 y m^2M_2 (relacionados directamente con los campos dipolares $H_z^{prolato}$ y H_z^{oblato} según 5.35) con la temperatura. Dado que estos campos producidos por las microestructuras son el origen de la deformación del ciclo, esta disminución puede justificar la silueta más simétrica de los ciclos medidos a temperaturas más altas, como el que mostramos en la figura 7.2 (b) medido a 207°C.

Además, M_2 influye en gran medida en el campo efectivo que sufren las partículas a través del término NM_2 . Esta relación nos lleva a la curva teórica representada también en la figura 7.7 en la que se representa NM_2 frente a la temperatura. Para calcular esta curva se ha tenido en cuenta el valor de M_2 a cada temperatura según la relación 7.6, se ha calculado con ello la dimensión k del prolato correspondiente según se ha descrito en la sección 5.5 y así se ha obtenido N .

El campo efectivo H_{ef} que sufren las partículas ha de compararse con los campos de inversión H_{inv} correspondientes y éstos también dependen de la temperatura, especialmente a través de la dependencia térmica de las constantes de anisotropía K_1 y de la imanación de saturación de los cristales M_1 . Dejaremos aquí a un lado el efecto de la activación térmica que ya se consideró en el capítulo anterior para partículas muy pequeñas y que para las partículas mayoritarias, del orden de 15-20 nm de radio (ver 3.5) es un efecto despreciable.

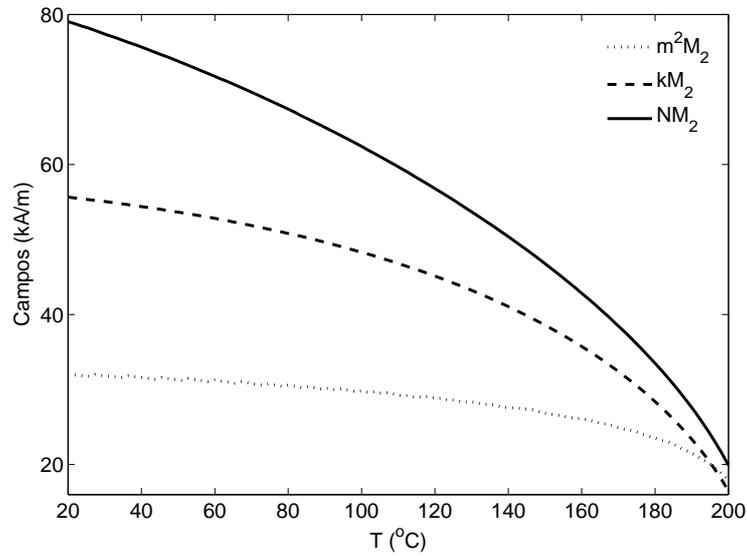


Figura 7.7: Campos kM_2 y m^2M_2 producidos por las estructuras en la matriz exterior y NM_2 producido en el interior de la partícula.

La dependencia térmica de la constante de anisotropía del Co hcp ha sido estudiada por varios autores (ver por ejemplo [102]), sin embargo hasta donde hemos podido averiguar, no existen datos en el caso del Co_3B . Por ello, en este punto nos vemos obligados a especular sobre esta relación, considerando razonable que pueda ser del tipo de la del Co fcc [102]:

$$K_1(T) = K_1(T = 0\text{K}) \left(\frac{M_1(T)}{M_1(T = 0\text{K})} \right)^7 \quad (7.8)$$

Para el Co hcp se ha utilizado la relación [102]:

$$K_1(T) = K_1(T = 0\text{K}) \left(\frac{M_1(T)}{M_1(T = 0\text{K})} \right)^3 \left(1 - 2.7 \frac{T}{T_C} \right) \quad (7.9)$$

Con las relaciones 7.6, 7.7, 7.8 y 7.9, hemos representado en la figura 7.8 los campos de inversión mínima, máxima y campos efectivos con $H_m = 1.3 \text{ kA/m}$ para los cristales tipo Co_3B y Co hcp. Con estos valores se ha procedido como se describió en la sección 5.8 para obtener la proporción de cristalitos que siguen o no al campo en cada temperatura, lo que nos lleva a los resultados que se ven en la figura 7.9 para H_c y Δ en función de T .

El comportamiento teórico del campo de desplazamiento, tal y como se muestra en la figura 7.9 (b) coincide efectivamente con el esperado a la vista de los resultados experimentales (ver

Influencia de la temperatura en la imanación de saturación y la constante de anisotropía

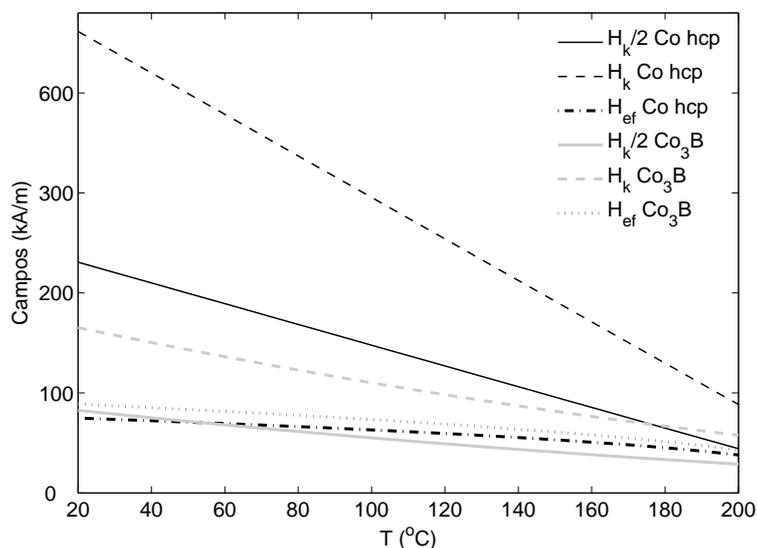


Figura 7.8: Variación teórica con la temperatura de los campos de inversión máximo (para los cristallitos cuyo eje fácil tienen la orientación $\alpha = 0, \pi/2$, $H_{inv} = H_k$), mínimo (para la orientación $\alpha = \pi/4$ y efectivo ($H_{ef} = NM_2$) para cristales de Co hcp y para tipo Co₃B.

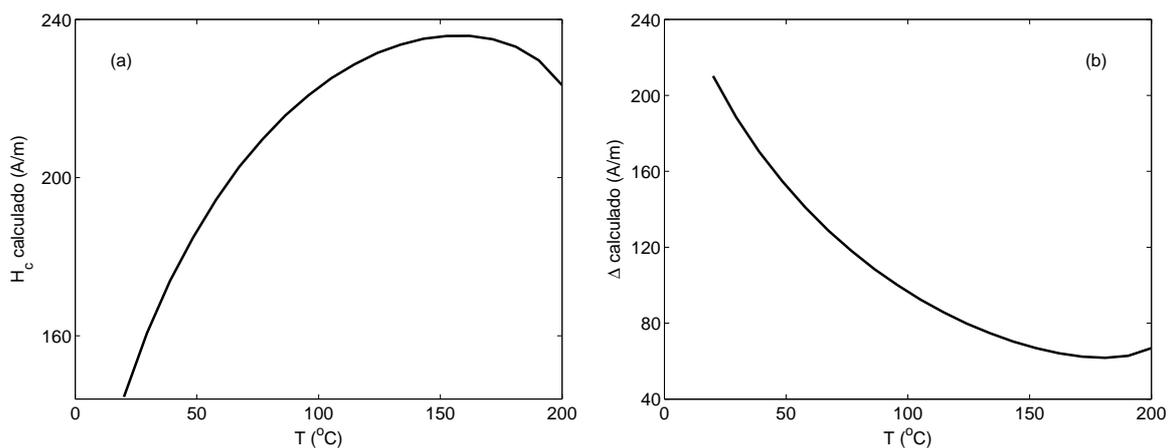


Figura 7.9: Evolución teórica con la temperatura derivada de las variaciones de la figura 7.8 del (a) campo coercitivo y (b) desplazamiento.

Capítulo 7: Efecto de la temperatura en el ciclo de histéresis

figura 7.3 (b)), observándose el mismo tipo de caída con el aumento de temperatura. Recordemos que al valor de H_c contribuyen también las partículas más pequeñas, próximas al régimen superparamagnético, tal y como se ha descrito en la sección 7.2. Considerando conjuntamente el efecto de las partículas grandes ($R \simeq 15$ nm) y las más pequeñas ($R < 9$ nm) del tipo Co_3B , éstas últimas en una proporción de $p = 15\%$ que parece razonable a la vista de las micrografías TEM (ver el histograma 3.5), obtenemos las curvas de la figura 7.10 para $f = 1 \times 10^{-3}$ y varios valores de H_m . Como puede verse el comportamiento que predice este modelo reproduce el comportamiento experimental mostrado en la figura 7.3. Además esta idea también explica el hecho experimental de que el desplazamiento permanezca constante cuando, después del calentamiento, se hace decrecer la temperatura desde su valor máximo y es que el campo máximo aplicado para trazar los ciclos sucesivos durante el calentamiento habría “desordenado” las imanaciones de los cristales que han seguido al campo en su barrido de modo que al disminuir la temperatura los campos dipolares asociados a dichos cristales no contribuyen al desplazamiento.

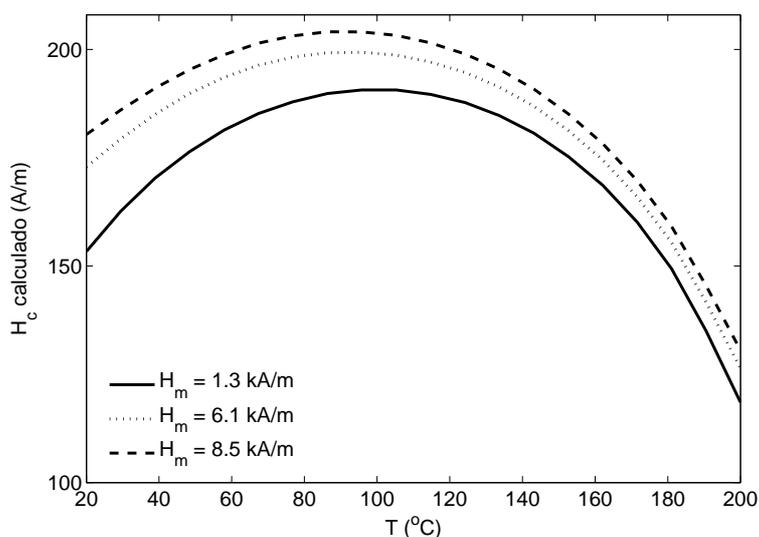


Figura 7.10: Campo coercitivo calculado en función de la temperatura.

Concluimos que los resultados de la dependencia con la temperatura de los ciclos de histéresis a temperaturas elevadas redundan en la idea de que el desplazamiento del ciclo, la deformación de su silueta y también en gran medida el campo coercitivo tienen su origen en la interacción dipolar entre la fase amorfa y las fases cristalinas resultantes de la desvitricación parcial y que la estabilidad térmica de estas propiedades depende fundamentalmente de las temperat-

Influencia de la temperatura en la imanación de saturación y la constante de anisotropía

uras de Curie de las fases intervinientes, particularmente de la fase amorfa, y del tamaño de las partículas en relación con su constante de anisotropía.

Capítulo 8

Conclusiones

En el curso de este trabajo de tesis se ha realizado un estudio sobre la relación entre la nanocristalización de la aleación $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ y su histéresis magnética.

Del análisis estructural realizado se concluye que las temperaturas a las cuales se logra una microestructura constituida por partículas nanocristalinas se encuentran por debajo de la temperatura de primera cristalización, 558°C , pudiendo distinguirse dos rangos: (i) a temperaturas entre 100 y 150°C por debajo de la temperatura de inicio de la cristalización $T_{onset}=500^\circ\text{C}$ se producen partículas muy pequeñas (6-12 nm) que ocupan fracciones de volumen entorno a 0.4-0.6, (ii) por encima de la temperatura del onset y siempre por debajo de la de cristalización, la distribución de tamaños crece hasta los 70 nm mientras que la fracción cristalizada disminuye drásticamente a valores entorno a 10^{-3} . La fase cristalina más probable es el Co_3B , si bien se han observado también cristales de Co hcp y no se puede descartar que existan otras fases en menor proporción como Co fcc, Co_2B y Co_2Si .

Las curvas de par de las muestras recocidas a baja temperatura indican un ligero aumento de la constante de anisotropía respecto a la situación previa al tratamiento térmico, lo que resulta coherente con una distribución apretada de nanocristalitos de Co_3B acoplados magnéticamente a través de una matriz amorfa intergranular muy blanda. Las curvas de par de las muestras recocidas a temperaturas próximas al onset de cristalización corresponden a constantes de anisotropía un orden de magnitud superiores o presentan, para temperaturas aún mayores, un comportamiento anómalo probablemente asociado al desacople de los granos cristalinos que en estas muestras son escasos y se encuentran muy separados.

Capítulo 8: Conclusiones

Si bien los ciclos de histéresis de las muestras de elevada fracción cristalina y su evolución con la temperatura no presentan variaciones significativas respecto al precursor amorfo, los de las muestras de muy baja fracción cristalina tienen un comportamiento histerético bien diferenciado (que ha centrado la atención de este trabajo), con una fuerte asimetría del ciclo que aparece desplazado en el eje horizontal. El campo coercitivo aumenta hasta dos órdenes de magnitud respecto al valor del material as-quenched. Todos los aspectos de este fenómeno que han sido analizados son consistentes con una explicación en el marco de la teoría de la interacción dipolar entre las partículas cristalinas, que son magnéticamente duras y la matriz amorfa residual, muchísimo más blanda que las primeras y con una imanación de saturación menor. El campo magnético producido por las partículas en la matriz es, según esta explicación, el causante directo del desplazamiento de los ciclos. Por ello, cuando estas partículas, cuyos vectores de imanación tendrían en principio una orientación aleatoria, se someten a un campo magnético relativamente intenso que consigue orientar la imanación de algunas de ellas, el fenómeno del desplazamiento aumenta. Este razonamiento explica también por qué el desplazamiento puede modificarse (aumentándolo hasta un valor de saturación, disminuyéndolo, invirtiéndolo o incluso anulándolo) mediante la aplicación de campos magnéticos elevados.

La forma del ciclo evoluciona con el campo magnético máximo utilizado para trazarlo de tal manera que aumenta el campo coercitivo mientras que el desplazamiento y la asimetría se reducen. Ello parece indicar que el campo aplicado, incrementado en el interior de las partículas por el campo dipolar creado por la matriz, logra invertir la imanación de aquellos cristalitos cuya orientación con el campo sea la más favorable, de modo que el campo dipolar que crean dichas partículas endurecen la muestra y no contribuyen al desplazamiento. La asimetría de la silueta del ciclo sugiere la formación de una microestructura magnética particular alrededor de los cristalitos. La microestructura evolucionaría de manera asimétrica con el campo aplicado, lo que explicaría la deformación.

En base a estas consideraciones, se han realizado cálculos y simulaciones numéricas que permiten reproducir la forma de los ciclos y la evolución del campo coercitivo, el desplazamiento y la asimetría con el campo magnético máximo y el campo magnético aplicado previamente. El cociente entre el desplazamiento y la coercitividad y su evolución con estos campos, que es igual para todas las muestras estudiadas, se puede explicar y simular suponiendo que la gran mayoría de las partículas cristalizadas son de Co_3B .

El fenómeno de las histéresis asimétrica evoluciona en nuestras muestras apreciablemente

con el tiempo alcanzando una relativa estabilidad entorno al 80 % de su valor inicial a los 30 minutos de haber sido retirado el campo intenso. Incluso después de tres años aproximadamente el 50 % del desplazamiento inicial persiste. Esta evolución temporal se ha interpretado en términos de un efecto de viscosidad magnética que tendría lugar en las partículas más pequeñas de Co_3B .

Estas partículas más pequeñas pueden explicar parcialmente la evolución de los ciclos al elevar la temperatura de la muestra por encima de la ambiente y hasta la temperatura de Curie. Si estas partículas pasan paulatinamente, según su tamaño, al régimen superparamagnético dejarían de contribuir al ensanchamiento del ciclo. Por otra parte, la disminución de la constante de anisotropía magnetocristalina con la temperatura hace que la inversión de la imanación de los cristalitas sea más fácil, lo que conlleva un aumento del campo coercitivo con la temperatura y una disminución del desplazamiento y la asimetría de la silueta. La combinación de los dos efectos a permitido simular satisfactoriamente la evolución térmica de estas características en la que se han tenido en cuenta además la disminución de las imanaciones del amorfo y de los cristales con la temperatura.

Con todo, se ha concluido que, sin perjuicio de que otros efectos como el anclaje de las paredes de dominio por los cristalitas puedan contribuir también, el principal responsable de las particulares características de la histéresis magnética de estos materiales es la interacción dipolar del sistema cristalitas duros-matriz amorfa blanda.

Si bien el trabajo de esta tesis se da por concluido en este punto, aún quedan muchos aspectos del tema que sería interesante investigar en el futuro entre los cuales por ejemplo, analizar el efecto en otras composiciones buscando sobre todo otras cristalizaciones que puedan llevar a diferencias en el fenómeno. En particular, un material en el que cristalice únicamente una fase muy dura, tipo Co hcp , presentaría una razón desplazamiento entre campo coercitivo muy superior a las halladas en nuestras muestras que sería además casi independiente del campo aplicado para trazar el ciclo y tendría una estabilidad temporal y térmica mucho mayor. Todo ello serían características deseables para un material con aplicaciones técnicas en el campo de las fuentes conmutadas. La obtención de cristalitas orientados en una dirección determinada influiría también positivamente en estas características.

Las muestras con ciclo desplazado presentan otras anomalías de comportamiento entre las cuales en este trabajo se ha apuntado el de las curvas de par. Hay otros aspectos cuya inves-

Capítulo 8: Conclusiones

La investigación aportará sin duda más luz sobre el tema y llevará tal vez a promover mayor interés por sus aplicaciones prácticas, como el comportamiento con la frecuencia influenciado sin duda por la viscosidad magnética.

Apéndice A

Campo promedio de prolatos y oblatos en un volumen

Para realizar el cálculo numérico de los campos promedios creados por prolatos y oblatos en muestras cilíndricas y prismáticas se ha utilizado el lenguaje de programación MatLab. A continuación se muestran los códigos de estos programas.

A.1. Campo promedio creado por un prolato en una muestra cilíndrica

```
function [H_prom,H_analit]=prolato(c)

%Calcula el campo magnético promedio creado por un esferoide
%prolato de dimensiones c>a=b=R=radio de la partícula central
%El esferoide esta imanado en la dirección de su semieje mayor
%que es el eje z

%Parámetros:
n=0.005;
R=1; %radio de la partícula
```

Apéndice A: Campo promedio de prolatos y oblatos en un volumen

```
M=1; %Considero imanación unidad

L=10000; %longitud de la muestra
r=200; %radio de la muestra

%Mallado:
y=[0:n:r];
y=y(1:length(y)-1)+n/2;
z=[c:n:L];
z=z(1:length(z)-1)+n/2;
T=0;
i=0;
while T<=r
    i=i+1;
    t(i)=T+y(i);
    T=t(i);
end
N1=t(1:length(t)-1);
post=N1(2:length(N1));
ant=N1(1:length(N1)-1);
y=(post+ant)/2;
T=0;
i=0;
while T<=L
    i=i+1;
    t(i)=T+z(i);
    T=t(i);
end
N2=t(1:length(t)-1);
post2=N2(2:length(N2));
ant2=N2(1:length(N2)-1);
[Post,Post2]=meshgrid(post,post2);
[Ant,Ant2]=meshgrid(ant,ant2);
y=(Post+Ant)/2;
```

Campo promedio creado por un oblato en una muestra cilíndrica

```
z=(Post2+Ant2)/2;

%Cálculo de la matriz de volúmenes del mallado:
V=pi*(Post.^2-Ant.^2).*(Post2-Ant2);

%Cálculo del campo:
f=sqrt(c^2-R^2);
A=sqrt((y.^2+z.^2+f.^2).^2-4*z.^2*f.^2);
w=sqrt((y.^2+z.^2+f.^2+A)/2./f.^2);
H=-c.*R.^2*M./f.^3.*(0.5*log((w+1)./(w-1))-1./w-z.^2./w.^3./A);
H_por_vol=H.*V;
sumal=sum(H_por_vol);
H_prom1=sum(sumal);

%Cálculo del volumen de la muestra para comprobar
%la validez del mallado:
Voll=sum(sum(V));
VOL=pi*r^2*L;

%Campo promedio dividido por el volumen de la partícula:
H_prom=(H_prom1)/(4/3*pi*R^3)

%Lo mismo utilizando la expresión analítica
%para puntos alejados:
H_analit=2*pi*(L/sqrt(L^2+r^2))*c/R
```

A.2. Campo promedio creado por un oblato en una muestra cilíndrica

```
function [H_prom,H_analit]=oblato(a)
```

Apéndice A: Campo promedio de prolatos y oblatos en un volumen

```
%Calcula el campo magnético promedio creado por un esferoide
%oblato de dimensiones  $c=R < a=b$ , con R el radio de la partícula central
%El esferoide esta imanado en la dirección de su semieje menor
%que es el eje z
%Parámetros:
n=0.005;
R=1; %radio de la partícula
M=1; %Considero imanación unidad
L=10000; %longitud de la muestra
r=200; %radio de la muestra

%Mallado:
y=[0:n:r];
y=y(1:length(y)-1)+n/2;
z=[c:n:L];
z=z(1:length(z)-1)+n/2;
T=0;
i=0;
while T<=r
    i=i+1;
    t(i)=T+y(i);
    T=t(i);
end
N1=t(1:length(t)-1);
post=N1(2:length(N1));
ant=N1(1:length(N1)-1);
y=(post+ant)/2;
T=0;
i=0;
while T<=L
    i=i+1;
    t(i)=T+z(i);
    T=t(i);
```

Campo promedio creado por un oblató en una muestra cilíndrica

```
end
N2=t(1:length(t)-1);
post2=N2(2:length(N2));
ant2=N2(1:length(N2)-1);
[Post,Post2]=meshgrid(post,post2);
[Ant,Ant2]=meshgrid(ant,ant2);
y=(Post+Ant)/2;
z=(Post2+Ant2)/2;

%Cálculo de la matriz de volúmenes del mallado:
V=pi*(Post.^2-Ant.^2).*(Post2-Ant2);

%Cálculo del campo:
f=sqrt(a^2-R^2);
A=sqrt((y.^2+z.^2-f.^2).^2+4*z.^2*f.^2);
w=sqrt((y.^2+z.^2+f.^2+A)/2./f.^2);
H=-R*a^2*M./f.^3.*(1./sqrt(w.^2-1)-asin(1./w)-z.^2./(w.^2-1).^(3/2)./A);
H_por_vol=H.*V;
sumal=sum(H_por_vol);
H_prom1=sum(sumal);

%Cálculo del volumen de la muestra para comprobar
%la validez del mallado:
Voll=sum(sum(V));
VOL=pi*r^2*L;

%Campo promedio dividido por el volumen de la partícula:
H_prom=(H_prom1)/(4/3*pi*R^3)
%Lo mismo utilizando la expresión analítica
%para puntos alejados:
H_analit=2*pi*(L/sqrt(L^2+r^2))*a^2/R^2;
```

A.3. Campo promedio creado por un prolato en una muestra prismática

```
function [H_prom,H_analit]=prolato_cartesianas(c)
%Calcula el campo magnético promedio creado por un esferoide
%prolato de dimensiones c>a=b=R=radio de la partícula central
%en cartesianas y en un volumen prismático
%El esferoide esta imanado en la dirección de su semieje mayor
%que es el eje z

%Parámetros:
n=0.005;
R=1; %radio de la partícula
M=1; %Considero imanación unidad
L=1000; %dimensión z de la muestra
r=200; %dimensión y de la muestra
e=100; %dimensión x de la muestra

%Mallado:
x=[0:n:e];
x=x(1:length(x)-1)+n/2;
y=[0:n:r];
y=y(1:length(y)-1)+n/2;
z=[c:n:L];
z=z(1:length(z)-1)+n/2;
T=0;
i=0;
while T<=e
    i=i+1;
    t(i)=T+x(i);
    T=t(i);
end
Nl=t(1:length(t)-1);
```

Campo promedio creado por un prolato en una muestra prismática

```
post1=N1(2:length(N1));
ant1=N1(1:length(N1)-1);
T=0;
i=0;
while T<=r
    i=i+1;
    t(i)=T+y(i);
    T=t(i);
end
N2=t(1:length(t)-1);
post2=N2(2:length(N2));
ant2=N2(1:length(N2)-1);
T=0;
i=0;
while T<=L
    i=i+1;
    t(i)=T+z(i);
    T=t(i);
end
N3=t(1:length(t)-1);
post3=N3(2:length(N3));
ant3=N3(1:length(N3)-1);
[Post1,Post2,Post3]=meshgrid(post1,post2,post3);
[Ant1,Ant2,Ant3]=meshgrid(ant1,ant2,ant3);
x=(Post1+Ant1)/2;
y=(Post2+Ant2)/2;
z=(Post3+Ant3)/2;
V=(Post1-Ant1).*(Post2-Ant2).*(Post3-Ant3);

%Calculo del campo:
f=sqrt(c^2-R^2);
A=sqrt((x.^2+y.^2+z.^2+f.^2).^2-4*z.^2*f.^2);
w=sqrt((x.^2+y.^2+z.^2+f.^2+A)/2./f.^2);
```

Apéndice A: Campo promedio de prolatos y oblatos en un volumen

```
H=-c.*R.^2*M./f.^3.*(0.5*log((w+1)./(w-1))-1./w-z.^2./w.^3./A);
H_por_vol=H.*V;
H_prom1=sum(sum(sum(H_por_vol)));
Vol1=sum(sum(sum(V)));
VOL=e*r*L
H_prom=4*(H_prom1)/(4/3*pi*R^3)
H_analit=2*pi*(L/sqrt(L^2+r^2))*c/R
```

A.4. Campo promedio creado por un oblato en una muestra prismática

```
function [H_prom,H_analit]=oblato_cartesianas(c)

%Calcula el campo magnético promedio creado por un esferoide
%oblato de dimensiones c=R<a=b, con R el radio de la partícula central
%en cartesianas y en un volumen prismático
%El esferoide esta imanado en la dirección de su semieje menor
%que es el eje z

%Parámetros:
n=0.005;
R=1; %radio de la partícula
M=1; %Considero imanación unidad
L=1000; %dimensión z de la muestra
r=200; %dimensión y de la muestra
e=100; %dimensión x de la muestra
%Mallado:
x=[0:n:e];
x=x(1:length(x)-1)+n/2;
y=[0:n:r];
y=y(1:length(y)-1)+n/2;
```

Campo promedio creado por un oblato en una muestra prismática

```
z=[c:n:L];
z=z(1:length(z)-1)+n/2;
T=0;
i=0;
while T<=e
    i=i+1;
    t(i)=T+x(i);
    T=t(i);
end
N1=t(1:length(t)-1);
post1=N1(2:length(N1));
ant1=N1(1:length(N1)-1);
T=0;
i=0;
while T<=r
    i=i+1;
    t(i)=T+y(i);
    T=t(i);
end
N2=t(1:length(t)-1);
post2=N2(2:length(N2));
ant2=N2(1:length(N2)-1);
T=0;
i=0;
while T<=L
    i=i+1;
    t(i)=T+z(i);
    T=t(i);
end
N3=t(1:length(t)-1);
post3=N3(2:length(N3));
ant3=N3(1:length(N3)-1);
[Post1,Post2,Post3]=meshgrid(post1,post2,post3);
```

Apéndice A: Campo promedio de prolatos y oblatos en un volumen

```
[Ant1,Ant2,Ant3]=meshgrid(ant1,ant2,ant3);
x=(Post1+Ant1)/2;
y=(Post2+Ant2)/2;
z=(Post3+Ant3)/2;
V=(Post1-Ant1).*(Post2-Ant2).*(Post3-Ant3);
%Calculo del campo:
f=sqrt(a^2-R^2);
A=sqrt((x.^2+y.^2+z.^2-f.^2).^2+4*z.^2*f.^2);
w=sqrt((x.^2+y.^2+z.^2+f.^2+A)/2./f.^2);
H=-R*a^2*M./f.^3.*(1./sqrt(w.^2-1)-asin(1./w)-z.^2./(w.^2-1).^(3/2)./A);
H_por_vol=H.*V;
H_prom1=sum(sum(sum(H_por_vol)));
Vol1=sum(sum(sum(V)))
VOL=e*r*L
H_prom=4*(H_prom1)/(4/3*pi*R^3)
H_analit=2*pi*(L/sqrt(L^2+r^2))*c/R
```

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.*, vol. 215-216, pp. 729-734, 2000.
- [4] R. C. O’Handley, J. Mengusar, S.-W. Sun, Y. Hara, N. J. Grant, “*Magnetization process in devitrified glassy alloy*”, J. Appl. Phys. 57 (1985) 3563.
- [5] P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela, J.T.S. 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. M. 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. L. Marquina, R. Ridaura, M. Miki, R. Valenzuela, “*Nanocrystallization studies in Co-rich amorphous alloys*”, J. Magn. Magn. Mat. 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.

BIBLIOGRAFÍA

- [9] G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, “*Magnetic softening and nanocrystallization in amorphous Co-rich alloys*”, J. Magn. Magn. Mat., 147-152 (1997) 172-152.
- [10] 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. Mat. 195 (1999) 583-587.
- [11] G. Bordin, G. Buttino, A. Cecchetti, M. Poppi, “*Temperature dependence of magnetic properties and phase transitions in a soft magnetic Co-based nanostructure alloy*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 1795-1800.
- [12] A. Zern, I. Kleinschroth, A. González, A. Hernando and H. Kronmüller, “*Transmission electron microscopy-investigation of the microstructure of rapidly quenched $Co_{80}B_{20}$* ”, J. Appl. Phys., 85 (1999) 7609.
- [13] A. Hernando, A. González, C. Ballesteros, A. Zern, D. Fiorani, F. Lucari, F. D’Orazio, “*Magnetic behaviour during the first crystallization stages in Co-B amorphous alloys: a test of the exchange penetration through interfaces*”, Nanostr. Mat. 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. Mat. 196-197 (1999) 175-176.
- [15] P. García-Tello, N. Murillo, J. González, E. Amano, R. Valenzuela, J. M. González, “*The effective anisotropy of nanocrystallized Co-based alloys*”, J. Magn. Magn. Mat., 203 (1999) 211.
- [16] H. K. Lachowicz, R. Zuberek, M. Kuzminski and A. Slawska-Waniewska, “*Magnetic hardening in gradually devitrified Co-based glassy alloys*”, J. Magn. Magn. Mater., 196 (1999) 15.
- [17] A. Ślawska-Waniewska, P. Didukh, H. K. Lachowicz, T. Kulik, “*Microstructural transformation and magnetic properties of annealed CoNbCuSiB alloy*”, J. Magn. Magn. Mat. 215-216 (2000) 495-498.
- [18] H. K. Lachowicz, “*Experimental test of Néel’s theory of the Rayleigh rule using gradually devitrified Co-based glass*”, J. Magn. Magn. Mat., 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. Mat. 157/158 (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] A. Hernando y J. M. Rojo, *Física de los materiales magnéticos*, p. 183-185, Ed. Síntesis, Madrid (2001).
- [23] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean, “*New magnetic anisotropy*”, Phys. Rev., 102 (1956) 1413.
- [24] M. D. Stiles, R. D. McMichael, “*Temperature dependence of exchange bias in polycrystalline ferromagnet-antiferromagnet bilayers*”, Phys. Rev. B 60-18 (1999) 12950-12956.
- [25] A. E. Berkowitz, K. Takano, “*Exchange anisotropy-a review*”, J. Magn. Magn. Mat. 200 (1999) 552-570.
- [26] J. Nogués, I. K. Schuller “*Exchange bias*”, J. Magn. Magn. Mat. 192 (1999) 203-232.
- [27] C. Prados, P. Crespo, J. M. González, A. Hernando, J. F. Marco, R. Gancedo, N. Grobert, M. Terrones, “*Hysteresis shift in Fe-filled carbon nanotubes due to γ -Fe*”, Phys. Rev. B 65 (2002) 113405-1/113405-4.
- [28] O. Kohmoto N. Yamaguchi, K. Ohya, H. Fujishima, “*Change of the magnetic property in some amorphous alloys by low temperature annealing*”, Jap. J. Appl. Phys. 17 (1978) 257-258.
- [29] K. Yamauchi, Y. Yoshizawa, *Displaced hysteresis loops of cobalt-based amorphous alloys*”, Mater. Sci. Eng., A133 (1991) 180-183.
- [30] A. P. Potapov, A. A: Glazer, I. Ye. Startseva, “*On shifted hysteresis loops in amorphous ribbons $Fe_5Co_{70}Si_{15}B_{10}$* ”, Phys. Met. Metall. 59 (1985) 109-115.
- [31] N. Noskova, V. V. Shulika, A. P. Potapov, *On the nature of the hysteresis loop shift in amorphous soft magnetic alloys*”, Materials Transactions, 42 (2001) 1540-1542.

BIBLIOGRAFÍA

- [32] A. K. Shaikh, D. Wexler, G. W. Delamore, “*Effect of annealing on the magnetic properties and microstructure of amorphous $Co_{75}Si_{10}B_{15}$* ”, J. Magn. Magn. Mat. 152 (1996) 345-352.
- [33] 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. Mat., 221 (2000) 187-195.
- [34] D.-X. Chen, X.-S. Pan, “*Shift of hysteresis loops for nearly zero-magnetostrictive, non-crystalline toroidal samples and methods for its elimination*”, Acta Metall. Sinica 19 (1983) A176-A182.
- [35] D.-X. Chen, Y.-F. Li, L. Pascual, M. Vázquez, A. Hernando, “*Hysteresis loop shift in annealed FeCrSiB amorphous wires*”, J. Magn. Magn. Mat., 212 (2000) 373-380.
- [36] Y. F. Li, D.-X. Chen, M. Vázquez and A. Hernando, “*Effects of magnetostatic interaction on the magnetization processes in $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ nanocrystalline wires*”, J. Phys. D: Appl. Phys. 35 (2002) 508-511.
- [37] D.-X. Chen, L. Pascual, F. J. Castaño, A. Hernando, M. Vázquez, “*Anomalous asymmetric magneto-inductance in amorphous $Co_{68.2}Fe_{4.3}Si_{12.5}B_{15}$ 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] P. T. Squire, S. M. Sheard, C. H. Carter, M. R. J. Gibbs, “*Digital M-H plotter for low-coercivity metallic glasses*”, J.Phys.E, 21 (1988) 1167-1169.
- [40] R. Cammarano, R. Street, P. G. McCormick, M. E. Evans, “*Constant rate of change of magnetization hysteresis loop tracer*”, J. Appl. Phys. 69 (1991) 5100-5102.
- [41] J. L. Horn, C. A. Grimes, “*A 0.1-500 Hz analog thin film B-H hysteresis loop tracer with automatic Y-axis drift correction*”, Rev. Sci. Instrum. 68 (1997) 1346-1347.
- [42] D. C. Jiles, “*Integrated on-line instrumentation for simultaneous automated measurement of magnetic field, induction, Barkhausen effect, magnetoacoustic emission, and magnetostriction*”, J. Appl. Phys. 63 (1988) 3946-3948.

- [43] V. Franco, J. Ramos-Martos, A. Conde, “Autocalibrating quasistatic M-H hysteresis loop tracer with negligible drift”, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4167-4170.
- [44] J. A. García and M. Rivas, “A quasi-static magnetic hysteresis loop measurement system with drift correction”, *IEEE Trans. Magn.* aceptado para publicación.
- [45] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, “Compact torque magnetometer”, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 22 (1989) 362-365.
- [46] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, “Evaluation of anisotropy torque measurements in magnetic amorphous ribbons”, *J. Magn. Magn. Mat.* 118 (1993) 333-338.
- [47] J.L. Lábár, “ProcessDiffraction: A computer program to process electron diffraction patterns from polycrystalline or amorphous samples”, *Proceedings of European Congress on Electron Microscopy 12, Brno, Chec Republic (2000)* 1379.
- [48] P. Villars and L.D. Calvert, “*Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*”, ASM International, Materials Park, Ohio, (1991).
- [49] H. Klug, L. Alexander, “*X-Ray Powder Procedures*”, Ed. Wiley, New York (1962) p. 491.
- [50] M. Tejedor, A. Fernández and B. Hernando, “Measurement of saturation magnetization of thin magnetic films using a magnetic balance”, *Rev. Sci. Instrum.* 57-7 (1986) 1446-1447.
- [51] M. Tejedor, J.A. García, J. Carrizo, *J. Magn. Magn. Mat.*, “Evaluation of anisotropy torque measurements in magnetic amorphous ribbons”, 118 (1993) 333-338.
- [52] Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, “Effects of magnetic field annealing on magnetic properties in ultrafine crystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys”, *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3324-3326.
- [53] G. Herzer, “Magnetic field-induced anisotropy in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys”, *J. Magn. Magn. Mat.* 113 (1994) 248-250.
- [54] Z. Balaga, Z. Stradomski, “Effect of resistance annealing on the structure of Co-based metallic glasses”, *Nowe Technologie i Osiagniecia w Metalurgii i Inzynierii Materialowej, Miedzynarodowa Sesja Naukowa, 4th, Czestochowa, Poland, 2003 (2003)*, 397-400.

BIBLIOGRAFÍA

- [55] H. F. Li and R. V. Ramanujan, “Crystallization behavior of the cobalt based metallic glass $Co_{65}Si_{15}B_{14}Fe_4Ni_2$ ”, *Mat. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) 1087-1091.
- [56] C. G. Kim, C. O. Kim, S. S. Yoon, “The role of exchange coupling on the giant magnetoimpedance of annealed amorphous materials”, *J. Magn. Magn. Mat.* 249 (2002) 293-299.
- [57] R. M. Bozorth, “*Ferromagnetism*”, p. 723, D. Van Nostrand Company, New York (1959, reeditado por IEEE Press en 1993).
- [58] M. E. McHenry, M. A. Willard, D. E. Laughlin, “Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets”, *Prog. Mat. Sci.* 44 (1999) 291-433.
- [59] K. H. J. Buschow, “On the difference in the magnetic properties of amorphous alloys and intermetallic compounds”, *J. Magn. Magn. Mat.* 28 (1982) 20-28.
- [60] R. Fruchart, “Moments magnétiques des borures ferromagnétiques de cobalt Co_3B , Co_2B et du borure de fer FeB ”, *Compt. Rend.* 256 (1963), 3304-3305.
- [61] L. Yipping, G. C. Hadjipanayis, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, “Magnetic and structural properties of ultrafine Co-B particles”, *J. Magn. Magn. Mat.* 79 (1989) 321-326.
- [62] T. Kulik, H. Matjya, B. Lisowski, “Magnetization of amorphous and crystalline C-Si-B alloys”, *Mat. Sci. Eng.* 99 (1988) 77-80.
- [63] H. Max, “*Constitution of Binary Alloys*”, p. 503, McGraw-Hill, New York (1958).
- [64] A. Iga, “Magnetocrystalline anisotropy of Co_2B ”, *J. of the Physical Society of Japan* 21-7 (1966), 1464.
- [65] T. Kanomata, Y. Ise, N. Kumagai, A. Haga, K. Kamishima, T. Goto, H. M. Kimura, H. Yoshida, T. Kaneko, A. Inoue, “Magnetovolume effect of Co_2B ”, *J. of Alloys and Compounds* 259 (1997) L1-L4.
- [66] M. C. Cadeville, A. J.-P. Meyer, “Points de Curie et moments des borures ferromagnétiques du groupe du fer de type M_2B , MB , $(M_1, M_2)_2B$ et $(M_1, M_2)B$ ”, *Compt. Rend.* 255 (1962), 3391-3393.
- [67] W. Köster, W. Mulfinger, “Die Systeme des Kobalts mit Bor, Arsen, Zirkon, Niob und Tantal”, *Zeitschrift für Metallkunde* 30 (1938), 348-350.

-
- [68] J. A. Osborn, “*Demagnetizing factors of the general ellipsoid*”, Phys. Rev. 67 (1945) 351-357.
- [69] R. Alben, J. J. Becker and M. Chi, “*Random anisotropy in amorphous ferromagnets*”, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1653-1658.
- [70] J. A. García, M. Rivas, M. Tejedor, A. Svalov, A. R. Pierna, and F. F. Marzo, “*Nanocrystallization and magnetic anisotropy in $Co_{66}Si_{16}B_{12}Fe_4Mo_2$* ”, J. Magn. Magn. Mat., 290-291 (2005) 1499-1501.
- [71] J. A. García, M. Rivas and M. Tejedor, “*Magnetic anisotropy and hysteresis in nanocrystallized $Co_{66}Si_{16}B_{12}Fe_4Mo_2$* ”, Recent Res. Devel. Magnetism and Magnetic Mat., 2 (2004) 29-42.
- [72] M. Konc, P. Spišác, P. Kollár, P. Sovác, O. Duša, T. Reininger, “*Temperature dependence of the magnetization and of the other physical properties of rapidly quenched amorphous CoB alloys*”, IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 524-526.
- [73] J. L. Porteseil, O. Geoffroy, “*Wall pinning by nanocrystals in an amorphous matrix*”, J. Magn. Magn. Mat., 140-144 (1995) 1855-1856.
- [74] M. Rivas, J. A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, and J. G. Céspedes, “*Influence of the dipolar interactions in the magnetization reversal asymmetry of hard-soft magnetic ribbons*”, J. Appl. Phys., 97 (2005) 023903.
- [75] M. Tejedor, J. A. García, J. Carrizo, L. Elbaile, V. M. Prida, J. D. Santos, “*Positive and negative magnetostriction in nearly nonmagnetostrictive amorphous ribbons*”, Jpn. J. Appl. Phys., 41 (2002) 4527-4529.
- [76] D.-X. Chen and L. Pascual, “*Magnetic inclusion-enhanced circular susceptibility in axially magnetized Co-Fe-Si-B amorphous wires*, Phil. Mag. B 82-12 (2002) 1315-1326.
- [77] S. Chikazumi, “*Physics of Magnetism*”, Wiley, New York (1964).
- [78] B. D. Cullity, “*Introduction to magnetic materials*”, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1972).
- [79] J. A. Stratton, “*Electromagnetic Theory*”, McGraw-Hill, New York (1941).
- [80] O. D. Kellogg, “*Foundations of potential theory*”, cap. VII, Dover, New York (1954).
-

BIBLIOGRAFÍA

- [81] H. Chang, “*Fields external to open-structural magnetic devices represented by ellipsoid or spheroid*”, Brit. J. Appl. Phys. 12 (1960) 160-163.
- [82] M. Tejedor, H. Rubio, L. Elbaile, R. Iglesias, “*External fields created by uniformly magnetized ellipsoids and spheroids*”, IEEE Trans. Magn. 31-1 (1995) 830-836.
- [83] J. Nowak, “*Magnetic hysteresis in thin ferromagnetic films*”, J. Appl. Phys., 72 (1992) 1490-1494.
- [84] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “*A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys*”, Phil. Trans. Roy. Soc. A, 240 (1948) 599-644.
- [85] A. Herpin, “*Théorie du magnétisme*”, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay (1968).
- [86] S. Arrhénius, Z. Phys. Chem., “*On the theory of chemical reaction velocity*”, 28 (1889) 317.
- [87] L. Néel, “*Théorie du traînage magnétique des substances massives dans le domaine de Rayleigh*”, J. Phys. Rad. 12 (1951) 339-351.
- [88] W. F. Brown, Phys. Rev. 130 (1963) 1677.
- [89] G. Bertotti, “*Hysteresis in magnetism*”, Academic Press, London (1998).
- [90] C. N. Guy, , “*Gold-iron spin glasses in low dc fields I. Susceptibility and thermoremanence*”, J. Phys. F: Met. Phys. 7 (1977) 1505-1519.
- [91] C. N. Guy, “*Spin glasses in low dc fields II. Magnetic viscosity*”, J. Phys. F: Met. Phys. 8 (1978) 1309-1319.
- [92] A. T. Cayless, S. R. Hoon, B. K. Tanner, R. W. Chantrell and M. Kilner, “*High-sensitivity measurements of Néel relaxation in fine particle ferromagnetic systems*”, J. Magn. Magn. Mat. 30 (1983) 303.
- [93] E. P. Wohlfarth, “*The coefficient of magnetic viscosity*”, J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) L155-L159.
- [94] R. Street and J. C. Woolley, “*A study of magnetic viscosity*”, Proc. Phys. Soc., A62 (1949) 562-572.

- [95] R. Street, J. C. Woolley and P. B. Smith, “*The influence of heat-treatment on magnetic viscosity in permanent magnet alloys*”, Proc. Phys. Soc. B 65 (1952) 679.
- [96] P. Gaunt, “*Magnetic viscosity and thermal activation energy*”, J. Appl. Phys. 59-12 (1986) 4129-4132.
- [97] H. Pfeiffer, “*Investigation of magnetic properties of barium ferrite powders by remanence curves*”, Phys. Stat. Sol. A 119-1 (1990) 259-269.
- [98] H. Pfeiffer, “*On the magnetic properties of planar hexaferrite powders*”, Phys. Stat. Sol. A 120-1 (1990) K89-K92.
- [99] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and D. Mailly, “*Experimental evidence of the Néel-Brown theory of magnetization reversal*”, Phys. Rev. Lett. 78-9 (1997), 1791-1794.
- [100] B. Barbara, W. Wernsdorfer, L. Thomas, K. Hasselbach, A. Benoit, D. Mailly, “*Mesoscopic effects in magnetism: single particle measurements*”, Quantum Coherence and Decoherence: Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology, 5th, Hatoyama, Japan, Aug. 21-24, 1995 (1996) 223-228.
- [101] S. N. Kaul, “*Static critical phenomena in ferromagnets with quenched disorder*”, J. Magn. Magn. Mat. 53 (1985) 5-53.
- [102] Y. Kadana, “*Temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy in cobalt*”, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-II, 31-1 (1967) 21-32.

Lista de publicaciones

M. Rivas, J. A. García, M. Tejedor, E. Bertrán, and J. G. Céspedes, “*Influence of the dipolar interactions in the magnetization reversal asymmetry of hard-soft magnetic ribbons*”, J. Appl. Phys., J. Appl. Phys., 97 (2005) 023903.

J. A. García, M. Rivas, M. Tejedor, A. Svalov, A. R. Pierna, and F. F. Marzo, “*Nanocrystallization and magnetic anisotropy in $Co_{66}Si_{16}B_{12}Fe_4Mo_2$* ”, J. Magn. Magn. Mat., 290-291 (2005) 1499-1501.

J. A. García, M. Rivas and M. Tejedor, “*Magnetic anisotropy and hysteresis in nanocrystallized $Co_{66}Si_{16}B_{12}Fe_4Mo_2$* ”, Recent Res. Devel. Magnetism and Magnetic Mat., 2 (2004): 29-42.

J. A. García and M. Rivas, “*A quasi-static magnetic hysteresis loop measurement system with drift correction*”, IEEE Trans. Magn. aceptado para publicación.

M. Rivas, J. A. García, M. A. Cerdeira, V. Fal-Miyar and M. Tejedor, “*Time dependence of hysteresis loop displacement in hard-soft magnetic systems*”, enviado al J. Magn. Magn. Mat.

M. Rivas, J. A. García and M. Tejedor “*Relationship between hysteresis loop asymmetry and dipolar interaction in Co-based hard-soft magnetic systems*”, en preparación.

M. Rivas, J. A. García and M. A. Cerdeira, “*Temperature dependence of asymmetric magnetization reversal caused by dipolar interactions in hard-soft Co-based ribbons*”, enviado al J. Appl. Phys.