

## PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE ALEACIONES AMORFAS FeBSi SUSTITUIDAS CON Ge

**D.C. Estévez\*, I. Betancourt y I.A. Figueroa**

Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos, Universidad Nacional Autónoma de México, México  
D.F. 04510, MEXICO.

\*E-mail: estevd@gmail.com

### RESUMEN

*En este trabajo se estudia el efecto de la adición de germanio sobre las propiedades magnéticas de cintas amorfas FeBSi de acuerdo a la fórmula  $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$  ( $x=0 - 10$ ). La formación vítrea para todos los contenidos  $x$  de Ge se comprobó mediante Difracción de Rayos X. Las curvas de magnetización demostraron un comportamiento magnéticamente blando, con excelentes valores de magnetización de saturación de entre 1.50 y 1.55 Teslas. Por su parte, la permeabilidad magnética en función de la frecuencia mostró también una clara dependencia con la sustitución progresiva de Ge, permitiendo además describir los procesos de magnetización activos en el material en función de la frecuencia de excitación del campo aplicado.*

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** aleaciones amorfas, permeabilidad magnética, mecanismos de magnetización

### 1. INTRODUCCIÓN

Un metal amorfo es un material con una estructura desordenada a escala atómica, es decir, no posee un arreglo periódico de largo alcance. Existen varios métodos de preparación de aleaciones amorfas en los cuales se pretende en general, alcanzar desde el estado líquido altas velocidades de enfriamiento (del orden de  $10^6$  K/s) de tal forma que tanto la nucleación como el crecimiento de cristales se suprima. Entre los principales métodos de obtención se encuentran los siguientes: deposición por “sputtering”, solidificación ultrarápida (también conocida como “melt-spinning” en inglés) y aleado mecánico de alta energía [1]. La primera aleación amorfa  $Au_{80}Si_{20}$  se obtuvo en 1960 por Duwez y colaboradores en el transcurso de investigaciones sobre retención de fases en la solidificación de aleaciones mediante enfriamiento ultrarápido desde el estado líquido [2]. Los metales amorfos poseen propiedades únicas derivadas del arreglo no periódico que las caracteriza, como son excelente homogeneidad y estabilidad química, alta resistividad eléctrica y ausencia de defectos estructurales (vacancias y dislocaciones). En consecuencia, estos materiales presentan propiedades tecnológicas interesantes, por ejemplo, alta resistencia a la fractura, comportamiento magnético ultrablando y excelente resistencia a la corrosión [3]. Entre las aleaciones amorfas de importancia tecnológica se encuentran los sistemas Fe-B-Si, en especial la aleación  $Fe_{78}B_{13}Si_9$ , la cual ha demostrado ser de gran utilidad para la fabricación de transformadores de potencia y motores [4]. Además, las temperaturas de Curie (es decir, la temperatura a la que ocurre la transición ferromagnética-paramagnética) y las temperaturas de cristalización de esta aleación son las más altas de entre las aleaciones amorfas de este tipo [5]. Para este tipo de aleaciones, las propiedades magnéticas pueden mejorarse aún más mediante la adición de elementos de transición o metaloides. Por ejemplo, el aleado con metales de transición en el sistema  $Fe_{79-x}B_{16}Si_5M_x$  ( $x = 1-$

6 %at y M = Cr, V, Mo, Nb, Ni) resultó en el desarrollo de valores máximos de magnetización de saturación (= 1.5 Teslas) para contenidos  $x=2\%$  at en todas las composiciones [6]. El efecto del aleado con metaloides y metales ligeros (como carbono, silicio, fósforo y aluminio) también se ha reportado en sistemas  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  [7], encontrándose una combinación óptima de propiedades magnéticas y térmicas para la aleación  $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Si}_8$  que incluye: campo coercitivo menor a 0.03 Oe, magnetización de remanencia mayor de 12 kG, temperatura de Curie de 450 °C y temperatura de cristalización de 500°C. En este trabajo de investigación se presenta un estudio sistemático de la influencia de la adición de germanio sobre las propiedades magnéticas de cintas amorfas  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0, 2,5, 5, 7,5, 10$  % at).

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La serie de aleaciones  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10$  %at) se preparó a partir de lingotes iniciales que se fundieron para cada composición en un horno de arco eléctrico a partir de elementos puros Fe (99.99%) y B, Si, Ge ( $\geq 99.9\%$ ) en una atmósfera de argón de alta pureza para prevenir la oxidación. Las cintas amorfas se obtuvieron utilizando un sistema de solidificación ultrarápida de tipo “melt-spinning” operando con una atmósfera de helio puro y una presión de eyección de 40 kPa, así como una velocidad tangencial de disco de cobre de 30 m/s. Las cintas resultantes tuvieron las siguientes dimensiones: 1.75 mm de ancho y espesor variable de entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ . La composición química fue comprobada mediante EDS (“Energy dispersive spectroscopy”). La presencia de la fase amorfa se confirmó por difracción de rayos X (DRX) utilizando radiación Cu- $K_\alpha$ . Por su parte, la caracterización magnética del material se llevó a cabo a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante VSM modelo LDJ 9600 con un campo aplicado máximo de 1360 kA/m con base en valores promedio calculados a partir de 10 repeticiones. Adicionalmente se realizaron mediciones de permeabilidad compleja  $\mu^* = \mu_{re} + i\mu_{im}$  ( $i=\sqrt{-1}$ ) mediante un analizador de impedancia HP 4192 A. El intervalo de frecuencias usado fue de entre 5 Hz y 13 MHz.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de rayos X para los distintos contenidos  $x$  de Ge se muestran en la Fig.1. Todos los difractogramas muestran un solo pico ancho alrededor del ángulo de  $2\theta = 45.1^\circ$ . Este máximo único es característico de las fases amorfas, por lo que es posible señalar el estado vítreo de las aleaciones en estudio.

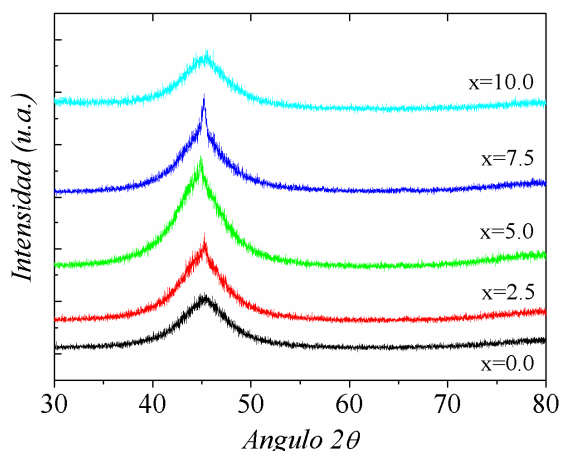
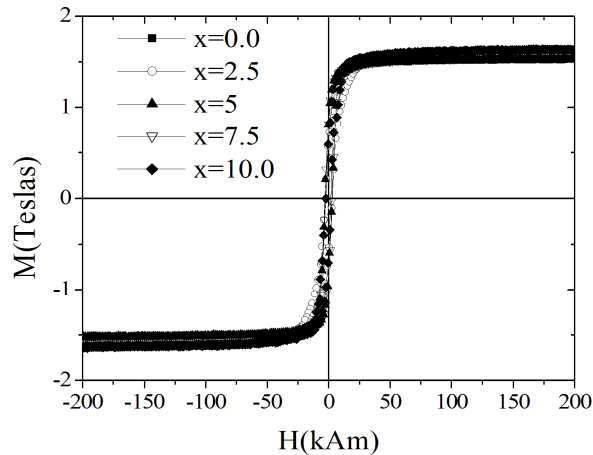


Figura 1. Difractogramas DRX para la serie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$

En tanto, las curvas de magnetización  $M-H$  correspondientes a la serie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$  se muestran en la Fig. 2. En general se observa un ciclo de histéresis con campo coercitivo muy reducido ( $H_c \ll 10$  kA/m) en el que se alcanza fácilmente la saturación del material, lo cual es indicativo de un comportamiento magnético blando. Los valores de magnetización de saturación  $M_s$  para cada composición no varían sustancialmente con el incremento del contenido de germanio al igual que los campos coercitivos de las curvas.



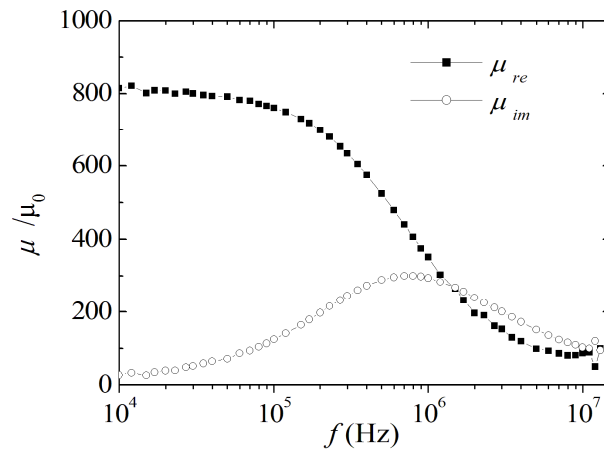
**Figura 2.** Curvas  $M-H$  de histéresis para para la serie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$

Por otra parte, el comportamiento de la permeabilidad compleja  $\mu^* = \mu_{re} + i\mu_{im}$  para las aleaciones en estudio se determinó a partir de mediciones de impedancia compleja  $Z = Z_{re} + iZ_{im}$  a través de la siguiente transformación [8,9]:

$$\mu^* = G \left( \frac{iZ^*}{\omega} \right) \quad (1)$$

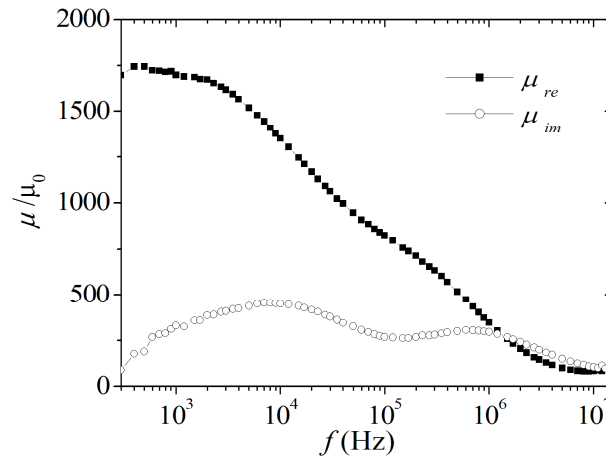
Donde  $G$  corresponde a un factor geométrico y  $\omega$  a la frecuencia angular  $=2\pi f$ .

En la Fig.3 se ilustra el comportamiento de las componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja  $\mu^*$  en función de la frecuencia  $f$  del campo aplicado  $h_{ac} = 0.42$  A/m para la aleación  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10}$ . Consideremos en primera instancia la componente real  $\mu_{re}$  de  $\mu^*$ . Se observa que la  $\mu_{re}$  muestra un comportamiento constante, tipo meseta para  $f < 3 \times 10^5$  Hz. Esta característica se ha asociado a la deformación reversible de paredes de dominio magnético como mecanismo de magnetización en materiales magnéticos blandos [8,9]. Conforme  $f$  aumenta, se observa una disminución progresiva de  $\mu_{re}$  que corresponde a un proceso de relajación en el que la deformación reversible de las paredes de dominio magnético se va desfasando del campo  $h_{ac}$  hasta una frecuencia crítica conocida como “frecuencia de relajación”,  $f_x$ , para la cual dicho mecanismo ya no permanece activo, dando paso a la rotación de espín como proceso de magnetización que posee la constante de tiempo adecuada para seguir las excitaciones de  $h_{ac}$  en intervalos de  $f > f_x$ . Por su parte, la componente imaginaria  $\mu_{im}$  de la misma Fig.3 se asocia con las pérdidas magnéticas del proceso de magnetización activo del material [8,9], siendo el máximo de  $\mu_{im}$  coincidente con el valor  $f_x$  que marca la relajación del mecanismo de magnetización ya mencionado. Para esta aleación  $f_x = 744$  kHz.



**Figura3.** Componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja  $\mu^*$  como función de la frecuencia  $f$  del campo aplicado  $h_{ac} = 0.42$  A/m para la aleación  $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$

Ahora bien, cuando se aplica en la aleación  $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$  un  $h_{ac}$  de intensidad mayor como el que se indica en la Fig.4 ( $h_{ac} = 1.69$  A/m), la componente real de  $\mu^*$  sigue un comportamiento distinto para  $f < 3 \times 10^5$  Hz, ya que en lugar de observarse la meseta de la Fig.3, se presenta ahora una clara dependencia de  $\mu_{re}$  con  $f$ , aunada a un aumento significativo para  $f < 4 \times 10^4$  Hz. Este incremento notable de  $\mu_{re}$  se puede explicar en términos de un mecanismo de magnetización que implica el desplazamiento irreversible de las paredes de dominio magnético por efecto de la intensidad del campo  $h_{ac}$  [8,9]. Este desplazamiento irreversible da lugar al proceso de histéresis en el material, el cual de hecho también presenta una relajación, como se puede ver en la misma Fig.4 para el intervalo de  $f$  que va de  $4 \times 10^3$  Hz a  $4 \times 10^4$  Hz en el que se observa una disminución progresiva de  $\mu_{re}$  conforme aumenta  $f$  hasta un valor crítico conocido como “frecuencia de relajación de histéresis”  $f_x^h$  que marca la relajación de dicho proceso, dando paso a la deformación reversible de pared descrita en la Fig.3 como mecanismo de magnetización activo para el intervalo de  $f$  que va de  $4 \times 10^4$  a  $1 \times 10^6$  Hz. La componente imaginaria  $\mu_{im}$  por su parte muestra un comportamiento consistente con la sucesión de los mecanismos de magnetización ya descritos, ya que presenta dos máximos a  $f$  creciente que corresponden a  $f_x^h$  y a  $f_x$  respectivamente. Para esta aleación se tienen los siguientes valores:  $f_x^h = 10$  kHz y  $f_x = 744$  kHz. El hecho de que  $f_x^h \ll f_x$ , refleja la considerable diferencia entre las constantes de tiempo características de cada mecanismo de magnetización. Las pérdidas de histéresis, representadas por el área bajo la curva del primer máximo, son mayores que las pérdidas por deformación reversible de pared (área bajo la curva del segundo máximo).

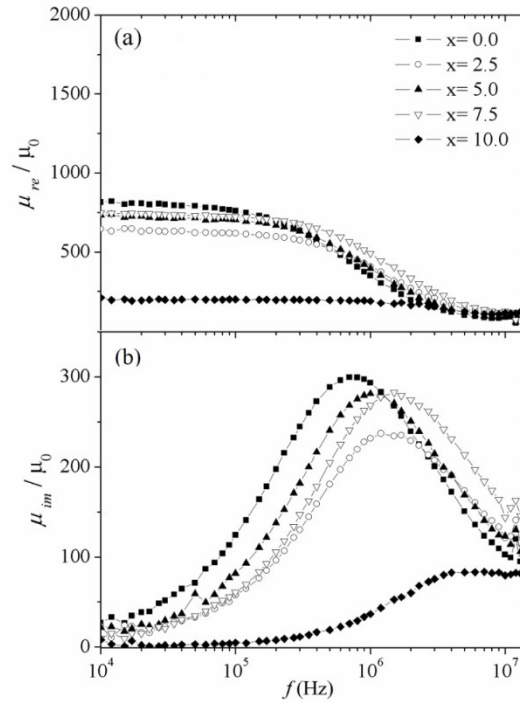


**Figura 4.** Componentes real e imaginaria de la permeabilidad compleja  $\mu^*$  como función de la frecuencia  $f$  del campo aplicado  $h_{ac} = 1.69$  A/m para la aleación  $Fe_{80}B_{10}Si_{10}$ .

En la Fig.5a se ilustra el efecto del contenido  $x$  de Ge sobre la componente  $\mu_{re}$  para la serie  $Fe_{80}B_{10}Si_{10-x}Ge_x$  para una intensidad de campo aplicado  $h_{ac} = 0.42$  A/m. Como ya se mencionó, a esta intensidad de  $h_{ac}$  se tiene como mecanismo de magnetización para  $f < 3 \times 10^5$  Hz, la deformación reversible de pared de dominio magnético, misma que se manifiesta como proceso activo para todas las composiciones  $x$ . De hecho,  $\mu_{re}$  presenta una disminución inicial entre  $x = 0$  y  $x = 2.5$  (de 800 a 600) para después recuperarse (a  $\mu_{re} = 750$ ) y mantenerse constante en  $x = 5.0, 7.5$ , para finalmente disminuir considerablemente a  $x = 10.0$  ( $\mu_{re} = 250$ ). De manera inversa, la componente imaginaria (Fig.5b) sigue un patrón de aumento inicial en el valor de  $f_x$  de 744 kHz a 1500 kHz para disminuir posteriormente a  $f_x = 1000$  kHz y finalmente aumentar hasta  $f_x = 4000$  kHz. Esta tendencia puede interpretarse con base en las variaciones de la anisotropía magnética del material, la cual surge del acoplamiento magnetoelástico entre la magnetostricción  $\lambda_s$  de las aleaciones y los esfuerzos residuales acumulados en el material durante el proceso de solidificación ultrarápida. Estos esfuerzos surgen del hecho de que el enfriamiento en esta técnica de “melt spinning” no ocurre de manera homogénea, sino más bien de forma diferencial: la parte del fundido que entra primero en contacto con el sustrato de enfriamiento (el disco giratorio de cobre macizo) se templea antes que la parte superior de la cinta que se va formando durante el proceso [10,11]. De esta forma se inducen esfuerzos direccionales a lo largo del eje principal de la cinta que contribuyen a la componente magnetoelástica  $K_{me}$  de la anisotropía magnética de acuerdo a la expresión siguiente [12]:

$$K_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \quad (2)$$

Donde  $\sigma$  corresponde a la intensidad de los esfuerzos residuales del templeado ultrarápido (típicamente  $\sigma \sim 100$  MPa en cintas amorfas FeBSi [13]).

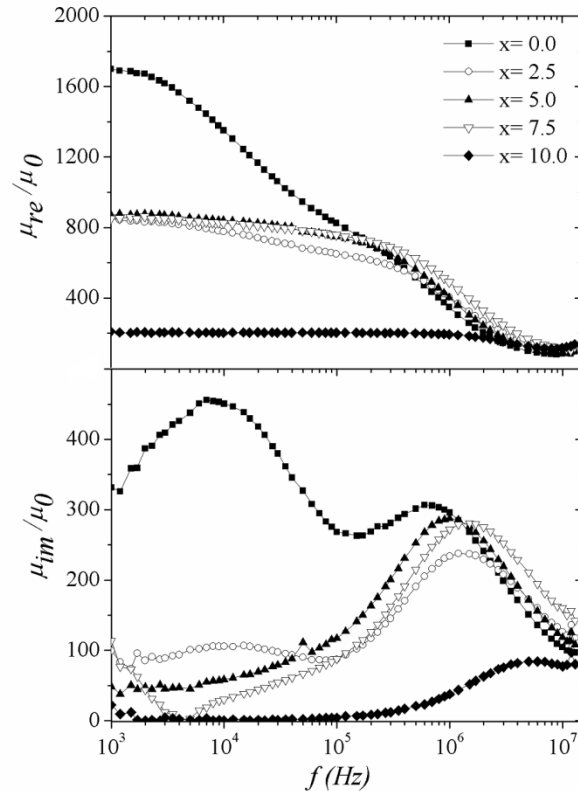


**Figura 5.** Comportamiento de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la permeabilidad compleja  $\mu_c$  para la serie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$  con  $h_{ac} = 0.42$  A/m.

El incremento en la  $K_{me}$  con el aumento del contenido de Ge puede atribuirse a la diferencia de radios atómicos entre los átomos de Ge ( $r_{Ge} = 0.124$  nm [14]) y de Si ( $r_{Si} = 0.115$  nm [14]). Esta diferencia de radios atómicos entre los átomos constituyentes en las aleaciones favorece la aparición de esfuerzos internos que contribuyen a la  $K_{me}$  [15]. Al aumentar la  $K_{me}$  de las aleaciones, la  $\mu_{re}$  disminuye debido a la proporcionalidad existente entre ambos parámetros [16]:

$$\mu = \frac{M_s}{K_a} \quad (3)$$

Donde  $K_a$  es la constante de anisotropía del material (en este caso,  $K_a = K_{me}$  principalmente). La  $M_s$  permanece prácticamente constante como se indicó en la Fig.3a. El aumento en la  $K_a$  de las aleaciones estudiadas es consistente con las curvas  $\mu_{re}(f)$ ,  $\mu_{im}(f)$  para  $h_{ac} = 1.69$  A/m (Fig.6), en las que el mecanismo de histéresis de la aleación con  $x = 0$  desaparece súbitamente para  $x \geq 2.5$  como resultado de una  $K_a$  mayor, la cual dificulta considerablemente el desplazamiento de paredes de dominio magnético. En el caso de la  $\mu_{re}$  (Fig.6a), la curva se hace constante para  $f < 3 \times 10^5$  Hz y  $x \geq 2.5$ , es decir, se suprime el desplazamiento de paredes de dominio magnético dejando solo la deformación reversible de pared como mecanismo de magnetización activo para la misma intensidad de campo  $h_{ac}$ . Complementariamente, las curvas de la componente  $\mu_{im}$  (Fig.6b) pasan de presentar dos máximos ( $f_x^h$  y  $f_x$  para  $x = 0$ ) a uno solo ( $f_x$  únicamente para  $x \geq 2.5$ ).



**Figura 6.** Comportamiento de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la permeabilidad compleja para la serie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$  con  $h_{ac} = 1.69$  A/m.

#### 4. CONCLUSIONES

La serie de aleaciones amorfas  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{10}\text{Si}_{10-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0 - 10$ ) obtenidas por solidificación ultrarápida presentó propiedades típicas de material magnéticamente blando, con una magnetización de saturación promedio de 1.5 T y campos coercitivos menores a 3 kA/m. La permeabilidad magnética de las aleaciones resultó muy sensible al contenido de Ge, mostrando una reducción importante para contenidos de Ge crecientes. Asimismo, fue posible resolver los mecanismos de magnetización presentes en el material mediante la técnica de espectroscopía de impedancias y el formalismo de permeabilidad compleja en los siguientes términos: desplazamiento irreversible de pared (histéresis) para  $f < 4 \times 10^4$  Hz, deformación reversible de pared para  $4 \times 10^4 < f < 3 \times 10^5$  Hz y rotación de espín para  $f > 5 \times 10^6$  Hz. Estos mecanismos resultaron también dependientes del contenido de Ge.

#### AGRADECIMIENTOS

D.C. Estévez agradece el apoyo financiero a través de la becas de proyecto de investigación PAPIIT-UNAM IN106808 y de estudios de posgrado CONACYT-Mexico. I.Betancourt agradece el apoyo para la investigación del proyecto PAPIIT-UNAM IN106808.

## REFERENCIAS

1. Michael E. McHenry, Matthew A. Willard, David E. Laughlin, "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets". *Progress in Materials Science* 44 (1999), p 321-333.
2. W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez, "Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys". *Nature* Vol. 187 (1960), p. 869-70
3. A. Makino, A. Inoue, T. Hatanai, T. Bitoh. *Materials Science Forum*, 1997, p. 235, 723.
4. P. Alliaa, M. Baricco, F. Vinai, "Effect of microcrystal development on the magnetic properties of heat-treated amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 83 (2002), p. 347-348.
5. S.C. Yu, J.W. Lynn, J.J. Rhyne, G.E. Fish, "Low temperature magnetization and magnetic excitations in amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ ". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 97 (1991), p. 286-290.
6. Barrue, J. Bigot, "Influence of Substitution elements on magnetic and thermal properties of amorphous  $\text{Fe}_{79}\text{B}_{16}\text{Si}_5$  ribbons". *Physica Scripta*. Vol. 37, (1998), p. 356-358.
7. R.C. O'Handley, C.P Chou, N. Decristofaro, "High Induction low-loss metallic glasses"; Allied Corporation, Morristown, 1978, p. 3603-3607.
8. R.Valenzuela, "Giant Magnetoimpedance and Inductance spectroscopy". *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 369 (2004), p. 40
9. R. Valenzuela, I.Betancourt (Ed), "The frequency response of magnetic materials, *Magnetic Materials: Current topics in amorphous wires, hard magnetic alloys, ceramics, characterization and modeling*"; Research SignPost, Kerala, India, 2007, p.1.
10. M. De Yong, J. Sietsma, M.Th. Rekveldt, A. Van den Beukel, "Neutron depolarization study of internal stresses in amorphous  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ ". *Journal of Applied Physics* Vol. 81 (1997), p. 6000.
11. M. Tejedor, J.A. García, J. Carrizo, L. Elbaile, "Mechanical determination of internal stresses in as-quenched magnetic amorphous metallic ribbons". *Journal of Materials Science* Vol. 32 (1997), p. 2337
12. B.D. Cullity, C.D.Graham, "Introduction to Magnetic Materials", 2009, John Wiley and Sons, Inc.
13. H.S Chen, "Glassy Metals". *Rep. Prog. Phys*, Vol. 43, 1980, p. 405.
14. O.N. Senkov, D.B. Miracle, "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallics alloys". *Materials Research Bulletin* Vol. 36 (2001), p. 2183
15. H. Kronmüller, W. Fernenge, "The role of internal stresses in amorphous ferromagnetic alloys". *Physica Status Solidi* Vol. 64 (1981), p. 593-602.
16. H. Chiria, I. Ciobotaru, "Magnetoelastic anisotropy dependence of the initial magnetic permeability in amorphous ribbons". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 124 (1992), p. 277-284.