PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS EN LA ALEACIÓN $Cu_{0.93}Co_{0.07}$ PREPARADA POR ALEADO MECÁNICO

J. E. Ordoñez [1], D. Reyes[1], M. E. Gómez[1], M. López[2], W. Lopera[2], P. Prieto[3].

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 517-521

PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ELÉCTRICAS EN LA ALEACIÓN $Cu_{0.93}Co_{0.07}$ PREPARADA POR ALEADO MECÁNICO

J. E. Ordoñez [1], D. Reyes[1], M. E. Gómez[1], M. López[2], W. Lopera[2], P. Prieto[3].

1Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali-Colombia
2Departamento Ing. De Materiales, Universidad de Concepción, Concepción-Chile
3Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Cali-Colombia

** E-mail: johnedward047@gmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Aleaciones del sistema Cu_{1-x}-Co_x producidas por la técnica de aleado mecánico a concentraciones de 7 y 10% at y diferentes tiempos de molienda (60, 80 y 100 h), permiten obtener pequeños aglomerados magnéticos de Co, alejados del umbral de percolación, inmersos en la matriz de Cu de acuerdo con las medidas de magnetización. Las muestras fueron caracterizadas eléctrica y magnéticamente mediante curvas de resistencia en función de la temperatura e isotermas de histéresis magnéticas respectivamente en el rango de 5-300K. Estas medidas permitieron comprobar como aumenta la resistividad residual a medida que aumenta la concentración de Cobalto. Los campos coercitivos están alrededor de 50 Oe; y se observa diferencias del comportamiento magnético para cada uno de los porcentajes de Cobalto.

Palabras Claves: *Aleaciones Cu-Co, Aleado mecánico, Propiedades de transporte, Superparamagnetismo.*

Abstract

Cu_{1-x}-Co_x alloys were produced by mechanical alloy at 7 and 10 at% concentrations varying milling time (60, 80 and 100 h), to obtain little magnetic Co-clusters, far from percolation threshold,, into the Cu matrix, as evidenced from magnetization measurements . The samples were characterized by electrical and magnetically by resistance curves depending on the temperature and hysteresis of isotherm magnetic respectively in the range of 5-300K. . These measurements revealed that residual resistivity increases with the increasing of Co concentration. Coercive field values are around 50 Oe and there are differences in the magnetic behaviour for each Cobalt concentration.

Keywords*: Cu-Co Alloys, Mechanical Alloy, Transport Properties, Superparamagnetism.*

1. INTRODUCCION

La aleación Cu_{1-x}-Co_x es intermetálica en condiciones de equilibrio termodinámico. El cobre (Cu) es un metal de transición, diamagnético a temperatura ambiente, con una temperatura de fusión de 1356 K y es el material conductor por excelencia con una resistividad de 1.6×10^{-8} Ω.m a temperatura ambiente, y que puede llegar hasta 1×10^{-10} Ω .m a 5 K. El otro elemento base de esta aleación es el Cobalto (Co), metal de transición ferromagnético blando con temperatura de Curie de 1388 K.

Debido a que el cobre puro es el conductor por excelencia, con una resistividad de 1.6×10^{-8} Ω.m a temperatura ambiente; al alearlo con Co, cuya resistividad es 2 ordenes de magnitud mayor a temperatura ambiente (6.3×10^{-6} Ω m), la resistividad de la aleación aumenta, pero debido a la magnetización del Co, la aleación adquiere propiedades magnéticas. El propósito es obtener una aleación de Cu con propiedades ferromagnéticas y manteniendo su alta conductividad eléctrica para diferentes aplicaciones en metalurgia para crear piezas de formas complejas usadas en maquinas eléctricas, entre otras. Muestras de $Cu_{1-x}Co_x$ fueron producidas por la técnica de aleado mecánico, con concentraciones *x* de Co de 7 y 10% at, a diferentes tiempos de molienda: 60, 80 y 100 h. Esta técnica permite obtener nanopartículas o pequeños aglomerados magnéticos de Co alejados del umbral de percolación, inmersos en la matriz de Cu [1]. En

trabajos reportados previamente se encontró que para la aleación $Cu_{0.9}Co_{0.1}$ el menor tamaño promedio de partícula correspondió al tiempo de molienda de 80 h [2]. En este trabajo reportamos el estudio de propiedades eléctricas y magnéticas de la aleación $Cu_{0.93}Co_{0.07}$ producida por aleado mecánico con tiempo de molienda de 80 h. Estudiamos el efecto de la concentración de Co en las propiedades eléctricas y magnéticas manteniendo los demás parámetros idénticos. Nuestros resultados muestran un comportamiento lineal de la resistividad en función de la temperatura para ambas concentraciones, pero alrededor de 40 K se obtiene una resistividad residual de 1.4670 x $10^{-7}\Omega$.m para la concentración de 7%, que es un orden de magnitud menor que para la concentración de 10% (12.450 x 10^{-7} Ω.m). Adicionalmente se encontró que para las isotermas de histéresis magnéticas normalizadas, el comportamiento se acerca al régimen superparamagnético (mostrando de esta forma la existencia de monodominios magnéticos) al disminuir la concentración de Co, obteniendo campos coercitivos de aproximadamente 50 Oe para la concentración de 7% y 240 Oe para la concentración de 10% a una temperatura de 300K.

1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras fueron preparadas por el método de aleación mecánica, mediante el proceso de molienda reactivo, usando un molino planetario de bolas Retsch® PM 400, bajo una atmósfera de argón con bolas a razón de peso de los polvos de 10:1. Los materiales precursores fueron partículas de cobre atomizadas de alta pureza. 7 y 10% de Cobalto de 99.8% de pureza y de tamaño menor que 20μm. Los tiempos de molienda utilizados fueron de 60h, 80h y 100h. Los polvos aleados fueron consolidados a temperatura ambiente utilizando la técnica de prensado uníaxial, bajo una presión de semi impacto de 235MPa, seguido por una sinterización en vacío a 450°C durante 4h, con previa desgasificación a 250°C, obteniendo muestras en forma de disco de 8mm de diámetro y 6mm de espesor. La caracterización eléctrica de las muestras se llevo a cabo mediante curvas de resistividad en función de la temperatura, en el rango de 300K a 5K, mediante la técnica de las cuatro puntas en el equipo *Physical Properties Measurement System*, PPMS, de la compañía Quantum Design® en el modo de transporte AC. Para una corriente aplicada de 100 mA, en un rango de voltaje del orden de 10^{-6} V; en donde la frecuencia utilizada fue de 100Hz. Para el cálculo de la resistividad se tuvo en cuenta la geometría de la muestra y el método de las cuatro puntas permaneció invariante para ambas medidas. La caracterización magnética fue llevada acabo mediante isotermas de histéresis magnética normalizada en el mismo PPMS en el modo magnetómetro de muestra vibrante, VSM. Con un rango de 0-20 kOe, la magnetización fue normalizada a su mayor valor para ambas concentraciones.

2. RESULTADOS Y ANALISIS

La figura 1 muestra la dependencia de la resistividad con la temperatura, en el rango de 5 a 300 K, para las aleaciones $Cu_{0.93}Co_{0.07}$ (Fig 1.a) y $Cu_{0.9}$-$Co_{0.1}$ (Fig 1.b) respectivamente. Las curvas de resistividad en función de la temperatura muestran un comportamiento resistivo metálico: la resistividad decrece linealmente con la temperatura en el rango de altas temperaturas (< 40 K).de otro lado, a bajas temperaturas (5-40 K) alcanza un valor de resistividad residual, asociado a la densidad de impurezas; que en nuestro caso de muestras producidas por aleado mecánico contribuyen la densidad de defectos lineales y planares, provenientes del método de preparación. Para la muestra de 7% Co se obtuvo una valor de resistividad residual de 1.4670 x 10^{-7} Ω.m que es un orden de magnitud mayor que el valor obtenido para la muestra de 10%, 12.450 x 10^{-7} Ω.m. la geometría de la medida fue idéntica para ambas muestras, y se empleo el método de las cuatro puntas.

Este comportamiento metálico de la resistividad con la temperatura corresponde en buena aproximación al modelo de Bloch-Grüneisen[3], el cual dicta que la resistividad fononica, ρ_f, debida a las vibraciones de la red, se encuentra dada por la expresión:

$$\rho_f = \frac{mv_F}{ne^2} N\overline{\sigma_a} \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B T}{M k_B^2 \Theta^2} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5 dz}{(e^z-1)(1-e^{-z})} \qquad (1)$$

Donde, m, e, v_f son la masa, carga del electrón y su velocidad en la superficie de Fermi respectivamente; h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann; q_D el vector de onda del fonón; N el número total de impurezas; M masa de los iones; $\overline{\sigma}_a$ el área transversal de dispersión por el cambio del momentum en la dirección de campo, Θ la temperatura de Debye y T la temperatura absoluta.

Teniendo en cuenta la regla de *Matthiessen*, a la

resistividad total contribuye también una resistividad residual, debida a impurezas y defectos de la red. Simplificamos la ecuación y definiendo una constante A como:

$$A = \frac{mv_F}{ne^2} N\overline{\sigma_a} \frac{\hbar^2 q_D^2 k_B}{M k_B^2} \qquad (2)$$

Tenemos entonces una expresión para la resistividad total:

$$\rho_T = A \frac{1}{\Theta} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5 dz}{(e^z-1)(1-e^{-z})} + \rho_0 \qquad (3)$$

La figura 1 muestra como varia la resistividad en función de la temperatura, en donde para una temperatura de aproximadamente 40 K se observa que la resistividad deja de tener un comportamiento lineal y toma el valor de resistividad residual para dicha concentración, la línea oscura continua en la Figura 1 a y 1 b muestra el ajuste de los datos experimentales (línea clara gris) a este modelo. El cual se realizo utilizando el programa Matemática, para determinar la resistividad residual y la temperatura de Debye θ para cada concentración [2].

La Tabla 1 muestra los valores de los parámetros de la constante de ajuste A, la resistividad residual ρ_0, y temperatura de Debye θ para cada concentración. En la constante A figuran los n, σ_a, M, que brinda información acerca de la densidad de los portadores de carga, la sección eficaz promedio de dispersión, y la masa promedio de los iones de la red. ρ_0 es una medida de la densidad de defectos lineales y planares de la red; y la temperatura de Debye es una medida de la temperatura por encima de la cual todos los modos de vibración comienzan a excitarse, en cierto modo es una medida de la "rigidez" de la red y el campo coercitivo H_c que es el campo que debe aplicarse para llevar la magnetización a cero. Los valores de resistividad residual encontrados en ambas aleaciones son mayores que la del cobre puro en bloque, cuyo valor es 1.170 x $10^{-10}\Omega$ m [2] y además que el mayor valor de resistencia residual se encuentra para la muestra de 10% Co.

% Co	*A[Ω.m.K] ± 0.01 x10^{-5}*	*ρ_0[Ω.m] ± 0.001 x 10^{-7}*	*θ[K] ± 1*	*H_c[Oe] ± 2*
7	3.45 x 10^{-5}	1.4670 x 10^{-7}	410	50
10	0.29 x 10^{-5}	12.450 x 10^{-7}	250	240

Lo anterior permite pensar que la dispersión de los electrones de conducción, es mayor para esta muestra debido a que posee mayores defectos y que posiblemente el tamaño de las partículas de cobalto sea mayor, ya que a bajas temperaturas la resistividad esta influenciada en mayor porcentaje por los defectos de la red y las impurezas. Lo cual se ve afectado por un incremento en la concentración de las partículas de cobalto. Por otro lado la constante A está ligada a la tasa de disminución de la resistividad con la temperatura, que para este caso su valor es menor para la muestra de %. Se tiene entonces que las propiedades eléctricas son fuertemente dependientes de las propiedades estructurales de la muestra.

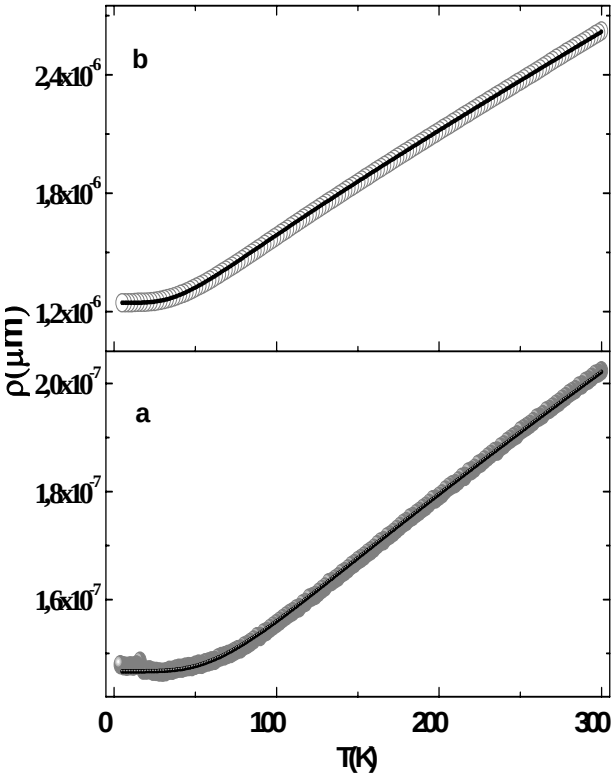


Fig.1. Resistividad en función de la temperatura para la aleación a-. CuCo 7%, con círculos claros rellenos y b-. CuCo 10%, con círculos vacíos, para un tiempo de molienda de 80h.

En la figura 2 se muestra la magnetización normalizada en función del campo aplicado tomadas a 300 K, para las muestras con ambas concentraciones. Los círculos rellenos muestran el comportamiento magnético de la muestra de 7%, en donde se puede apreciar un comportamiento que no dista mucho del régimen superparamagnético, con bajo campo coercitivo y que no posee memoria del

campo aplicado [4]. Mientras que para los círculos vacíos observamos una curva histerética, en la cual se puede observar un de campo coercitivo, y una pequeña memoria del sistema, tal comportamiento es propio de los materiales magnéticos blandos. En la figura interna, se puede apreciar con más claridad la gran diferencia entre los campos coercitivos para ambas concentraciones, con lo cual se obtuvieron valores de 50 y 240 Oe para las concentraciones de 7 y 10% respectivamente, cuyos valores se encuentran consignados en la tabla 1.

Analicemos detenidamente la curva para la concentración de 7%, al disminuir la concentración magnética, las partículas van a estar cada vez mas dispersas en la matriz de Cobre, lo que permitirá acercarse cada vez mas a los monodominios magnéticos y disminuir aun mas el campo coercitivo y la remanencia, tal comportamiento podría ser considerado como un efecto de superparamagnetismo. Para este caso el tiempo de molienda que presenta un menor tamaño de partículas para las concentraciones es el de 80 h, como lo demostraron estudios previos.

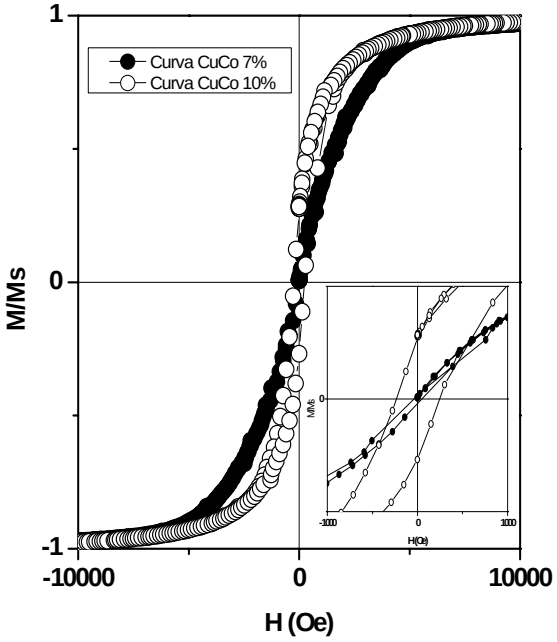


Fig.2 Curva de magnetización normalizada en función del campo aplicado para Cu-Co 7 (círculos llenos) y 10 at% (círculos no rellenos). En la grafica interna se muestra en mayor detalle la diferencia de coercitividad entre las dos muestras.

En la figura 3 se muestra el campo coercitivo como función de la temperatura, para las concentraciones de 7 y 10% en puntos oscuros y claros respectivamente. Las medidas de magnetización normalizada a diferentes temperaturas permitieron observar que para ambos porcentajes existe un comportamiento creciente para el campo coercitivo, a medida que disminuye la temperatura hasta alcanzar un máximo pronunciado aproximadamente en 30K, donde se alcanzan valores de campo coercitivo de 250 y 480 Oe para las concentraciones de 7 y 10% respectivamente, que podrían asociarse a la competencia entre las partículas superparamagneticas mas finas y los granos de Cobalto[5] y que además coincide con la temperatura a la cual el comportamiento resistivo depende de las impurezas y defectos de la red, Resultando que para temperaturas por encima de 50 K esta competencia esta regida en gran medida por las partículas mas grandes de cobalto.

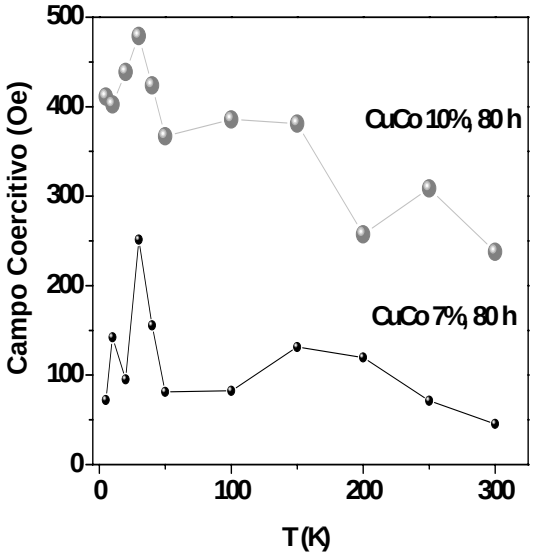


Fig.3 Evolución del campo coercitivo con la temperatura para las aleaciones con 7% y 10% de Co

3. CONCLUSIONES

Se estudió como varia la resistividad en función de la temperatura de las aleaciones de $Cu_{0.93}Co_{0.07}$ y $Cu_{0.90}Co_{0.10}$ para tiempos de molienda de 80h, encontrando un comportamiento lineal hasta aproximadamente 40K, donde por debajo de esta temperatura aparece una resistividad residual que esta dada por los defectos estructurales y las impurezas de la red.

La resistividad residual de las aleaciones con 10 %

de cobalto es 4 veces mayor que la de 7% cobalto.

Para la concentración de 7% se obtuvo un comportamiento muy cercano al superparamagnetico, con un campo coercitivo de aproximadamente 50 Oe.

4. AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo se realizó bajo la colaboración del proyecto de intercambio CIAM-Colciencias-CONICYT 012-1 2004- y del proyecto 1106-05-17612, contrato 239-05 Código Univalle 770. Y del CENM: Centro de Excelencia en Nuevos Materiales.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] Tatsuhiko Aizawa, Cheng Zhou, "Nanogranulation process into magneto-resistant Co–Cu alloy on the route of bulk mechanical alloying" Materials Science and Engineering A-285, (2000).

[2] D.Reyes. "Caracterización eléctrica y magnética de la aleación Cu90Co10"

[3] J. M. Ziman, "*Principles of the theory of solids*", Cambridge at the University Press, (1972).

[4] M. Knobel, L. M. Socolvsky y J. M. Vargas, "Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas cristalinos: conceptos básicos y aplicaciones reales", Revista Mexicana de Física, (2004)

[5] E. H. C. P. Sinnecker, R. S. Freitas, L. Ghivelder, P. Tiberto, A. P. Guimarães, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242–245, 624–626, (2002).