



**Título:** FUNCTIONAL PROPERTIES OF NI-MN-Z (Z= SN, IN) HEUSLER ALLOY RIBBONS AND CO-BASED METALLIC GLASSES

**Nombre:** González Legarreta, Lorena

**Universidad:** Universidad de Oviedo

**Departamento:** Física

**Fecha de lectura:** 14/07/2014

**Programa de doctorado:** Física Fundamental y Aplicada

**Dirección:**

> **Director:** MARÍA LUISA SÁNCHEZ RODRIGUEZ

> **Codirector:** JESÚS DANIEL SANTOS RODRÍGUEZ

**Tribunal:**

> **presidente:** Joao Pedro Esteves de Araújo

> **secretario:** VÍCTOR MANUEL DE LA PRIDA PIDAL

> **vocal:** Julián María González Estévez

**Descriptores:**

> PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS SOLIDOS

> MAGNETISMO

> CAMBIO DE FASE

> ALEACIONES

**El fichero de tesis** no ha sido incorporado al sistema.

**Resumen:** RESUMEN:

Los objetivos de esta tesis han sido caracterizar y explicar el efecto de la magneto-impedancia en muestras en forma de cinta de aleaciones ricas en Co en la región de altas frecuencias, así como, estudiar e interpretar las propiedades estructurales, magnéticas, magneto-calóricas y de Exchange-Bias en aleaciones tipo Heusler. Para lograr el primero de los objetivos de la tesis, hemos trabajado con cintas de aleaciones amorfas de baja magnetostricción. Las primeras, en las que se han llevado a cabo los estudios, han sido cintas de  $\text{Co}_{66.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{18.0}$  con diferentes anchuras. Seguidamente, en cintas de  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ , una de ellas presentando anisotropía magnética inducida durante la preparación de la misma. Por último, hemos realizado el estudio en cintas de  $\text{Co}_{66.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{18.0}$ , a las cuales se les ha inducido anisotropía magnética con tratamientos de recocido con tensión aplicada diferentes. Para realizar la caracterización magnética de todas las muestras mencionadas anteriormente, hemos medido sus ciclos de histéresis mediante el método inductivo, además de la respuesta de la magneto-impedancia en el rango de altas frecuencias (entre 10 MHz  $\dot{\sim}$  3.5 GHz). Los datos experimentales revelan que todas las cintas amorfas fabricadas poseen tanto una anisotropía



transversal como un coeficiente negativo de magnetostricción débiles, lo cual implica un comportamiento magnético blando en todas ellas. Además, analizando la respuesta de la magneto-impedancia en las diferentes cintas estudiadas, se observa que todas ellas presentan dos picos en el rango de bajos campos magnéticos, obteniéndose la máxima respuesta de magneto-impedancia en las cintas de  $\text{Co}_{66.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{18.0}$ , con anisotropía magnética inducida mediante recocido con tensión.

Para llevar a cabo el segundo de los objetivos de esta tesis, en el cual se ha pretendido analizar y explicar las propiedades de aleaciones Heusler tipo Ni-Mn-Z ( $Z = \text{In}, \text{Sn}$ ), hemos elegido de entre ellas dos: las aleaciones  $\text{Ni}_{45.5}\text{Mn}_{43.0}\text{In}_{11.5}$  y  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{37.0}\text{Sn}_{13.0}$ , ya que según el diagrama de fases de las transiciones martensíticas para estas composiciones de aleaciones Heusler, las dos seleccionadas, además de presentar la transformación martensítica, exhiben un efecto magneto-calórico inverso.

En la aleación de  $\text{Ni}_{45.5}\text{Mn}_{43.0}\text{In}_{11.5}$  en forma de cinta, se ha analizado la influencia ejercida por diferentes tratamientos térmicos sobre la estructura cristalina, las propiedades magnéticas y los efectos de Exchange-Bias y Magneto-calórico en cada muestra. Los resultados demuestran que a medida que aumenta la temperatura de los recocidos, el grado de orden y los parámetros de red aumentan con respecto a la cinta sin tratar. Además, el tamaño de grano de la cinta va aumentando a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico. Por otra parte, como consecuencia de los recocidos tanto la transición martensítica, como el efecto magneto-calórico inverso se desplazan hacia altas temperaturas, favoreciendo la fase martensítica. Y en la región de bajas temperaturas por debajo de los 50 K, los campos coercitivos y de Exchange-Bias aumentan conforme incrementamos la temperatura del recocido.

En la aleación Heusler de  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{37.0}\text{Sn}_{13.0}$  hemos realizado una caracterización de la transformación magneto-estructural en una muestra con forma de cinta y en otra con forma de cilindro, a fin de comparar ambas estructuras. Los resultados experimentales muestran que el rango de temperaturas en el que transcurre la transición martensítica es más ancho en el cilindro que en la cinta. Sin embargo, el cambio en la imanación entre las fases austenita y martensita es más grande en la cinta que en el cilindro. Finalmente, mediante la caracterización magnética realizada para ambas muestras en la fase martensita (fase a bajas temperaturas) se observa que el cilindro muestra un comportamiento más blando que la cinta.

#### ABSTRACT:

In this work, besides characterizing the Magnetoimpedance effect in a set of Co-rich alloy ribbons at high frequencies, we have also studied the structural and the magnetic properties in Heusler alloy ribbons as well as their Magnetocaloric and Exchange-Bias effects.

In order to reach the first aim, we have worked with near-zero magnetostriction amorphous alloy ribbons, which presented different magnetic behavior. The samples herein investigated have been  $\text{Co}_{66.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{18.0}$  alloy ribbons with different width,  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4}\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$  alloys ribbons with and without induced magnetic anisotropy by a field-quenched process, and  $\text{Co}_{66.3}\text{Fe}_{3.7}\text{Si}_{12.0}\text{B}_{18.0}$  alloy ribbons with induced magnetic anisotropy by different stress annealing treatments. With the purpose of characterizing the samples magnetically, we have performed measurements of their hysteresis loops by inductive methods, along with the magnetoimpedance measurements. The results show that all the studied amorphous ribbons in the as-quenched state have a small transverse spontaneous anisotropy together with a small-negative magnetostriction coefficient, which imply a soft magnetic behavior in all of them. In addition, analyzing the magnetoimpedance response we have observed that all Co-based metallic-glasses studied in this work present a two-peaks behavior, being the MI effect highest in the ribbons with anisotropy induced by stress-annealing treatments.



Likewise we have studied Ni-Mn-based Heusler alloy ribbons with the aim to understand some of their functional properties above mentioned. We have selected  $\text{Ni}_{45.5}\text{Mn}_{43.0}\text{In}_{11.5}$  and  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{37.0}\text{Sn}_{13.0}$  as prototypes which undergo a martensitic transformation and exhibit the inverse magnetocaloric effect, according with the phase diagram of martensitic Ni-Mn-based Heusler alloys.

A study of the annealing influence on the crystalline structure, magnetic and functional properties were carried out in  $\text{Ni}_{45.5}\text{Mn}_{43.0}\text{In}_{11.5}$  Heusler alloy ribbons. When the annealing temperature increases, the ordering degree and lattice parameters diminish. In addition, the grain size of the annealed ribbons increases in comparison with the as-quenched ones. After annealing treatments both martensitic transformation and inverse magnetocaloric effect are shifted towards high temperatures. Furthermore, in the low temperature range below 50 K, the coercive and exchange-bias fields increase as the annealing temperature rises.

The magneto-structural transformation has been studied in the  $\text{Ni}_{50.0}\text{Mn}_{37.0}\text{Sn}_{13.0}$  Heusler alloy for both ribbon and rod shapes. In comparison with the ribbon shape, the temperature range of the martensitic transition is wider in the rod shape. However, the magnetization change between austenite and martensite phases is higher in the ribbon. Finally, magnetic measurements show a softer magnetic behavior in the martensite phase for the rod-shape than the ribbon one.