

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JHONE RAMSAY ANDREZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA LIGA

$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$.

VITÓRIA-ES

2017

JHONE RAMSAY ANDREZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA LIGA

Fe₅₀Mn₂₅Ga₂₅.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Físicas do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi

Vitória-ES, 2017

JHONE RAMSAY ANDREZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA LIGA

Fe₅₀Mn₂₅Ga₂₅.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física.

Apresentado em 23 de fevereiro de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Flávio Garcia
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. José Rafael Cápuca Proveti
Centro Universitário Norte do Espírito Santo

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel
Universidade Federal do Espírito Santo

Dedicatória

**Á minha mãe Rosângela Rosa
Andrez e à meu pai Antônio Jose
Andrez, por todo apoio prestado.**

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi, pela experiência passada e orientação.

Ao Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pela grande colaboração com as ideias que foram muito importantes para o andamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha, pela disponibilidade de sempre, tanto para o uso dos equipamentos como para sugestões que foram muito importantes para o processo de produção das amostras.

Ao Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti, pelas discussões e disponibilidade no uso do forno em São Mateus.

Ao Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel, pelo auxílio nas diversas vezes em que precise.

Aos demais professores integrantes do LEMAG de outros grupos de pesquisa, que foram muito importantes para ajudar a interpretar os resultados deste trabalho, como Carlos Larica, Jorge Luís, Miguel, Thiago Bueno e Valberto.

Ao amigo e técnico do LEMAG Rafael Oliari Muniz, pelo importante serviço prestado para manter os equipamentos sempre funcionando, e por estar sempre à disposição para colaborar.

Aos colegas de laboratório Alisson, Carlos Henrique, Carlos Guimarães, Erick, Tales, Tiago, pela amizade e companheirismo.

Aos meus pais, Antônio e Rosângela, que muito contribuíram para me tornar o que sou hoje.

À Pricila Fagundes, pela amizade, apoio e incentivo.

À UFES.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, nós investigamos as propriedades estruturais e magnéticas da liga Heusler Fe_2MnGa , preparada por fusão a arco voltaico, que posteriormente foi submetida a esforços mecânicos para fabricação na forma de pó e fita, onde as mudanças nas propriedades devido a estes esforços também foram investigadas (com e sem tratamento térmico). As técnicas de análise utilizadas foram difratometria de raios-X, medidas de magnetização DC em função do campo aplicado $[M(H)]$ e da temperatura $[M(T)]$, e também a técnica local de Espectroscopia Mössbauer com campo externo nulo. A caracterização estrutural indica que a liga Fe_2MnGa se estabiliza na estrutura $L1_2$, e não há indícios de transformação de fase martensítica na faixa de temperatura estudada. Do ponto de vista magnético, a análise dos resultados sugerem que, enquanto os momentos magnéticos dos átomos de Mn se ordenam acima de 300 K , os momentos magnéticos dos átomos de Fe se ordenam abaixo de 300 K , se acoplando de forma antiparalela com a sub-rede de Mn , tornando o magnetismo em baixas temperaturas mais complexo. O esforço mecânico sobre a liga induz redução do tamanho de grão e aumento das tensões internas na estrutura $L1_2$, favorecendo desordens químicas. Os resultados mostram que a liga Fe_2MnGa tem suas propriedades magnéticas muito sensíveis aos processos de fabricação e ao grau das desordens atômicas na estrutura $L1_2$. Os resultados mostram que os esforços mecânicos favorecem estas desordens. As desordens químicas favorecem competições entre interações antiferromagnéticas e ferromagnéticas, que conseqüentemente leva a um estado magnético frustrado quando as sub-redes de Fe e Mn se ordenam magneticamente. Devido as desordens químicas intrinsecamente encontradas na fabricação das amostras e o aumento no grau dessas desordens quando as amostras são submetidas a esforços mecânicos, mostramos que: (i) a transição metamagnética do acoplamento antiparalelo dos átomos de Fe e Mn para um estado magnético não colinear quando a intensidade do campo magnético é aumentada (curva em forma de S) e (ii) a característica do *loop* em forma de vespa (*wasp-waisted magnetic loop*) é conseqüência da frustração das interações magnéticas entre os átomos de Fe e Mn vizinhos. Nós também mostramos que mesmo em semelhantes condições

experimentais de tratamento térmico, as desordens químicas na liga preparada, na fita e no pó são diferentes, produzindo propriedades magnéticas distintas no produto final. Deslocamento vertical (eixo de magnetização) e horizontal (eixo do campo magnético) são observados nas curvas de magnetização em função do campo aplicado ($M(H)$) no processo *field cooling*, e esse efeito pode estar associado com um estado magneticamente frustrado que ocorre devido a interação de duas sub-redes magnéticas.

Abstract

In this work we investigated the magneto-structural properties of Fe_2MnGa , Heusler alloys. prepared by melting and then heat treated, which was subsequently subjected to cold-work processes for manufacture in the form of powder and ribbon, where changes in properties due to these cold-work were also investigated (with and without heat treatment). The analysis techniques used were X-ray diffraction, measurements of DC magnetization as a function of applied field [$M(H)$] and temperature [$M(T)$] and also zero-field Mössbauer spectroscopy. The structural characterization indicate stabilization of a $L1_2$ – type structure and no structural phase transformation in the studied temperature range. From the magnetic point of view, the analysis of the results suggest that while Mn atomic magnetic moments order magnetically well above 300 K, the Fe-sublattice ordering below 300 K, when it couples antiparallel to the Mn-sublattice, making the magnetism at lower temperatures more complex. Mechanical cold-work induces grain refinement and internal stress enhancement in the $L1_2$ – type structure favoring antisite disorder. The present results have proof that the Fe_2MnGa has its magnetic properties strongly sensitive to atomic disorder in the $L1_2$ structure, resulting from cold-work processes. The chemical disorder favors competitions between antiferro and ferromagnetic interactions and, consequently, leading to a frustrated magnetic state when Fe and Mn sublattices ordered magnetically. Due to the chemical disorder intrinsically found in as-prepared sample or enhanced in annealed cold-work materials, we have shown (i) metamagnetic transition from antiparallel Fe and Mn coupling to a noncollinear-like magnetic state when applied field strength is increased and (ii) a wasp-waisted magnetic loop character (measured in annealed materials) as consequence of frustration in magnetic interactions between misplaced Fe and Mn neighbors. We also demonstrated that even under similar experimental annealing conditions, the chemical disorders in as-prepared, ribbon and powder samples of the samebatch are different, producing distinct magnetic properties of the final product. Large vertical (magnetization-axis) and horizontal (field-axis) magnetization loop shifts are observed in field cooling process, and these effects may be associated with magnetic frustrated state that occurs by interaction of the two sublattices.

Sumário

Dedicatória	IV
Agradecimentos	V
Resumo	VI
Abstract	VIII
Sumário	IX
Lista de Abreviações	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabelas	XVIII
Capítulo 1	1
1 – Introdução.....	1
Capítulo 2	4
2 – As Ligas Heusler e o Sistema Fe_2MnGa	4
2.1 – Introdução.....	4
2.2 – Estrutura Cristalina nas Ligas Heusler.....	6
2.3 – Transformação de Fase Martensítica (TFM).....	11
2.4 – O Magnetismo Localizado nas Ligas Heusler.....	11
2.5 – O Sistema Fe_2MnGa	14
Capítulo 3	20
3 – Materiais e Métodos.....	20
3.1 – Preparo das Amostras.....	20
3.1.1 – Amostras produzidas.....	20
3.1.2 – Fusão: O Forno a Arco Voltaico.....	21
3.1.3 – Tratamento Térmico.....	23
3.1.4 – Preparo da Fita.....	23
3.1.4 – Preparo do Pó.....	24

3.2 – Técnicas de Análise.....	25
3.2.1 – Difração de Raios X.....	25
3.2.2 – Medidas de Propriedades Magnéticas.....	25
3.2.3 – Espectroscopia Mössbauer.....	27
Capítulo 4	
4 – Resultados e Discussões.....	28
4.1 – Propriedades Estruturais.....	30
4.2 – Propriedades Magnéticas.....	33
Capítulo 5	
5 – Conclusão.....	54
Apêndice A	56
A - Instrumentos de Medidas	56
A.1 – Difração de Raios-X	56
A.2 – PPMS (<i>Physical Properties Measurements System</i>) e o VSM (<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>).....	57
A.3 – Espectroscopia Mössbauer.....	60
Apêndice B	65
B – Artigos Publicados.....	65
Referências	80

Lista de Abreviações

AFM	Antiferromagnético
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios-X
EB	<i>Exchange Bias</i>
EM	Espectroscopia Mössbauer
EMC	Efeito Magnetocalórico
EMF	Efeito Memória de Forma
FC	Field Cooling
FH	Field Heatinh
FM	Ferromagnético
HMF	Half-metallic Ferromagnetic
H_{FC}	É o valor do campo magnético sobre o qual a amostra será resfriada.
H_{scan}	É a faixa de campo magnético que a amostra será medida para obter o <i>loop</i> de histerese.
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
PM	Paramagnético
RKKY	Ruderman – Kittel – Kasuya – Yoshida
T_C	Temperatura de Curie
T_C^{Fe}	Temperatura de Curie da sub-rede fe <i>Fe</i>
T_C^{Mn}	Temperatura de Curie da sub-rede fe <i>Mn</i>

TFM Transformação de Fase Martensítica

VSM Vibrating Sample Magnetometer

ZFC Zero Field Cooling

Lista de Figuras

Figura 2.1	Representação dos elementos que podem ocupar as posições X, Y e Z para constituir uma Liga Heusler. Abaixo do símbolo de cada elemento são dados seus valores de eletronegatividade.....	6
Figura 2.2	Representação esquemática das diferenças entre as estruturas $L2_1$, Heusler Inversa e a Heusler Semi-Ordenada (<i>Half Heusler</i>), com relação as posições Wyckoff $A (0, 0, 0)$, $B (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $C (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $D (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	7
Figura 2.3	Estrutura $L1_2$ para a liga Heusler Fe_2MnGa . Os átomos de Fe estão localizados nas posições $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, enquanto os átomos de Mn estão na posição $(0, 0, 0)$, e os átomos de Ga estão na posição $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	8
Figura 2.4	– Representação das estruturas (a) B2, (b) A2, (c) DO_3 e (d) B32a.....	9
Figura 2.5	Simulações de DRX para uma (a) $L2_1$, (b) B2, (c) DO_3 e (d) A2. Os difratogramas foram simulados para uma fonte de $Mo - K_\alpha$	10
Figura 2.6	(a) Diagrama esquemático dos elétrons <i>spins up</i> e <i>down</i> da banda d para as ligas Heusler X_2MnZ . (b) Densidades de estados dos orbitais d para a liga Heusler Cu_2MnAl	13
Figura 2.7	Diagrama de fase do sistema Fe-Mn-Ga obtido a partir do método de fusão por cadinho reativo, para 300 K. Diferentes cores correspondem as diferentes fases observadas. As diferentes cores indicam a proporção na qual Mn e Ga foram colocas no cadinho de Fe.....	14
Figura 2.8	Medidas de DSC para um conjunto de 6 amostras.....	17

- Figura 2.9 (a) Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $Fe_{50}Mn_{22,5}Ga_{27,5}$ para um campo aplicado de 5 T. Na parte interna do gráfico está a medida da suscetibilidade ac de duas amostras com diferentes composições ($Fe_{50}Mn_{22,5}Ga_{27,5}$ e $Fe_{51}Mn_{22}Ga_{27}$). (b) Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra $Fe_{50}Mn_{22,5}Ga_{27,5}$ 19
- Figura 3.1 Na foto superior é possível visualizar os componentes do forno. (1) Sistema de refrigeração à água, (2) eletrodo, (3) câmara de pirex, (4) folha de cobre, (5) vacuômetro, (6) sistema de válvulas, (7) bomba de vácuo, (8) garrafa térmica que está acoplada a bomba de vácuo, (9) Chave elétrica, (10) gerador de corrente..... 22
- Figura 3.2 Figura 3.2 – Imagem da prensa hidráulica (à esquerda) e da calandra (à direita)..... 24
- Figura 4.1 Difratogramas de Raios-X obtidos a temperatura ambiente para a amostra Fe_2MnGa em pó (PA e PNA) e em fita (RA e RNA). Na parte inferior é mostrado um difratograma simulado para a estrutura $L1_2$, onde também é mostrado uma amplificação dos picos para a região $20 < 2\theta < 35$ 31
- Figura 4.2 Figura 4.2 – Difratogramas de Raios-X obtidos em diferentes temperaturas para a amostra Fe_2MnGa em pó (PA')..... 32
- Figura 4.3 Figura 4.3 – Curvas $M(T)$ obtidas em um pedaço da amostra Fe_2MnGa (B), para diferentes valores de campo magnético aplicado..... 34
- Figura 4.4 Esquema do acoplamento entre os átomos de Fe e Mn (a) colinear e (b) não colinear..... 35
- Figura 4.5 Curvas $M(T)$ obtidas em um pedaço da amostra Fe_2MnGa (B'), para diferentes valores de campo magnético aplicado..... 35

Figura 4.6	Curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas e para campos magnéticos de até $5 T$	36
Figura 4.7	Figura 4.7 – Curvas $M(H)$ obtidas para diferentes temperaturas no processo ZFC.....	39
Figura 4.8	Curvas $M(T)$ da amostra em fita (RNA) e da amostra em pó (PNA) sem tratamento térmico, obtidas em diferentes campos magnéticos.....	41
Figura 4.9	Curvas $M(H)$ da amostra em fita (RNA) e a amostra em pó (PNA) sem tratamento térmico, obtidas em diferentes temperaturas e para campos de até $5 T$	42
Figura 4.10	Curvas $M(T)$ da amostra em fita (RA) e da amostra em pó (PA) após passarem pelo tratamento térmico, obtidas em diferentes campos magnéticos.....	43
Figura 4.11	Curvas $M(H)$ da amostra em fita (RNA) e a amostra em pó (PNA) sem tratamento térmico, obtidas em diferentes temperaturas e para campos de até $5 T$	44
Figura 4.12	Espectro <i>Mössbauer</i> obtido para a liga Fe_2MnGa em campo nulo para diferentes temperaturas para a amostra em pó a) sem tratamento térmico (PNA) e b) com tratamento térmico (PA). A distribuição do campo magnético hiperfino está plotado para o espectro obtido em $15 K$	46
Figura 4.13	Espectro <i>Mössbauer</i> obtido para a liga Fe_2MnGa em campo nulo para diferentes temperaturas para a amostra em fita a) sem tratamento térmico (RNA) e b) com tratamento térmico (RA). A distribuição do campo magnético hiperfino está plotado para o espectro obtido em $15 K$	47

Figura 4.14	Curvas $M(H)$ obtidas para as temperaturas de 300 K e 10 K (ZFC). Os campo H_{C1} e H_{C2} são definidos para curva obtida em 10 K.....	50
Figura 4.15	Curvas $M(H)$ obtidas pelo processo FC em 10 K. (a) O campo máximo aplicado.....	53
Figura A.1	Representação de feixes de raios X sendo refletidos por dois planos sucessivos de forma especular.....	56
Figura A.2	Sistema de medidas PPMS. Na figura é possível ver onde está localizado o (1) cilindro de Hélio, o (2) sistema de controle de gás, o (3) sistema de controle eletrônico, o (4) DEWAR e o (5) VSM.....	58
Figura A.3	Diagrama esquemático de um Magnetômetro de Amostra Vibrante: (1) Dispositivo eletrônico de recuperação de sinal (LIA-amplificador "lock-in"), (2) Fonte de alimentação, (3) Sistema de aquisição de dados, (4) Um vibrador mecânico, (5) Bobina captadora, (6) O eletroímã, (7) Sensor de campo, (8) Polo Magnético, (9) Haste com a amostra.....	59
Figura A.4	Exemplos de geometria transversal. A amostra se desloca no eixo Z.....	60
Figura A.5	Forma do espectro Mössbauer quando o núcleo sonda absorvedor encontra-se com uma densidade de carga eletrônica na região nuclear diferente da configuração do núcleo emissor.....	61
Figura A.6	Forma do espectro Mössbauer quando o núcleo sonda absorvedor está submetido a um gradiente de campo elétrico V_{zz} , além de possuir densidade de carga eletrônica na região nuclear diferente da configuração do núcleo emissor.....	62
Figura A.7	Forma do espectro Mössbauer quando o núcleo sonda absorvedor está submetido a um campo magnético externo ou	

hiperfino, mas gradiente de campo eléctrico $V_{zz} =$

0..... 64

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Valores obtidos de $N(E_F)$ e E_{tot} para algumas configurações na liga $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	16
Tabela 4.1	– Códigos para a amostra $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ em diferentes condições. Vale ressaltar que, apesar de o pedaço está sendo chamado de <i>bulk</i> , em todas as condições acima as amostras estão em dimensão de <i>bulk</i>	29
Tabela 4.2	Valores do parâmetro de rede (a) calculado a partir dos principais picos, tamanho de grão (t) e microtensão (e) estimados pelo método de Williamson-Hall.....	32

Capítulo 1

1 – Introdução

Nos últimos anos, as ligas Heusler tem atraído bastante atenção devido suas interessantes propriedades magnéticas, como efeito memória de forma [1]–[3], efeito magnetocalórico [4]–[6], transformação de fase martensítica (*TFM*) [7], [8], comportamento semi-metálico (*Half metallic*) [9], [10], dentre outros. As diversas propriedades que as ligas Heusler apresentam possuem grande potencial de aplicações tecnológicas, como fabricação de sensores, isolantes topológicos, refrigerantes magnéticos, aplicações em spintrônica, etc [11]–[15].

As ligas Heusler geralmente são encontradas na estequiometria X_2YZ e na estrutura cúbica $L2_1$, pertencente ao grupo espacial número 225, onde os átomos X ocupam posições Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), tendo como seus vizinhos mais próximos quatro átomos Y, ocupando a posição Wyckoff 4a (0, 0, 0), e quatro átomos Z, ocupando a posição Wyckoff 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Os elementos X e Y são metais de transição e o elemento Z faz parte do grupo principal [16]–[19].

Dentre as ligas Heusler, o sistema X_2MnZ são sistematicamente estudados devido suas diversas propriedades magnéticas, muitas delas associadas a *TFM* [20], [21]. No entanto, algumas ligas do sistema X_2MnZ não apresentam *TFM*, mas possuem um complexo comportamento magnético. Um exemplo é o sistema Fe_2MnGa e as ligas com estequiometria similar, que vem sendo estudadas sistematicamente nos últimos anos, mas ainda com diversos pontos não bem entendidos. O sistema Fe_2MnGa é bastante interessante devido sua diversidade tanto do ponto de vista estrutural quanto magnético [17]. A liga estequiométrica Fe_2MnGa já foi reportada cristalizando na fase única cúbica de face centrada (*CFC*) [22], [23] ou com misturas de fase *CCC* e *CFC* [24]. Porém, cálculos de primeiros princípios sugerem que a liga estequiométrica Fe_2MnGa estabiliza na estrutura $L2_1$ [24]. Em 2014, Okumura e colaboradores [25] fabricaram a liga Fe_2MnGa na fase única *CCC* utilizando a técnica de *melt-spinning*, mostrando que a estrutura cristalina dependia das condições de tratamento térmico e da forma que a amostra era

resfriada (*quenching*). No sistema $Fe_{43}Mn_{28}Ga_{29}$ [26], foi observado a transformação de fase martensítica (*TFM*) de uma estrutura $L2_1$ paramagnética (*PM*) para a estrutura $L1_0$ ferromagnética (*FM*). Zhu e colaboradores [27] reportaram para o sistema $Fe_{50}Mn_{22,5}Ga_{27,5}$ fase única cúbica de corpo centrado (CCC), com *TFM* induzida pelo campo magnético, da fase austenítica paramagnética para a fase martensítica ferromagnética. Foi reportado também a existência do efeito de *exchange bias* [22], [28], que recentemente foi mostrado que o deslocamento no *loop* nas curvas $M(H)$ pode ser explicada assumindo efeito do ciclo menor devido a complexa estrutura magnética que aparece em baixas temperaturas, associado ao fato de haver duas sub-rede magnéticas (*Fe* e *Mn*) com diferentes temperaturas de ordenamento magnético ($T_C^{Mn} > 300 K$ e $T_C^{Fe} < 300 K$) [23]. Quando a sub-rede de *Fe* começa a se ordenar, ela se acopla antirapalelamente com a sub-rede de *Mn*, resultando em uma grande redução da magnetização da amostra [23]. Recentemente, Kudryavtsev e colaboradores [29] concluíram, a partir de estudos de difração de nêutrons, que se existe acoplamento magnético entre as sub-redes de *Fe* e *Mn*, ela não pode ser colinear. Isso sugere que a estrutura de spins deste sistema é complexa e exige mais investigação. Como pode-se observar, as propriedades estruturais e magnéticas do sistema Fe_2MnGa e as ligas com estequiometria similar são muito sensíveis com relação aos processos de fabricação e a estequiometria escolhida, o que o torna um sistema muito rico.

Neste trabalho foi realizado uma investigação das propriedades estruturais e magnéticas da liga estequiométrica Fe_2MnGa preparada em um forno a arco voltaico, e de como estas propriedades mudam devido a alguns tipos de esforços mecânicos (limar e laminar a amostra), e também uma investigação da influência do tratamento térmico nestas propriedades. Para esta caracterização, foram utilizadas algumas técnicas experimentais, como a difratometria de raios-X (*DRX*), para determinar a estrutura cristalina, medidas de magnetometria a partir do magnetômetro de amostra vibrante (*MAV*), para obtenção das curvas $M(H)$ e $M(T)$, e foi aplicado também técnica local de Espectroscopia Mössbauer (*EM*) para investigar o magnetismo na vizinhança dos átomos de *Fe*.

Essa dissertação está organizada da seguinte forma: No Capítulo 2 serão abordados aspectos teóricos relevantes sobre as ligas Heusler, como suas

propriedades estruturais e magnéticas, e as propriedades do sistema Fe_2MnGa . No Capítulo 3 serão abordados os procedimentos experimentais para produção e caracterização das amostras que foram trabalhadas nesta tese. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais e discussão dos resultados obtidos. No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões e sugestões de trabalhos posteriores.

Capítulo 2

2 – As Ligas Heusler e o Sistema Fe_2MnGa

2.1 – Introdução

As ligas Heusler constituem uma grande família de compostos intermetálicos, e seu nome se deve ao alemão Friedrich Heusler, que em 1904 estudou as propriedades termodinâmicas do sistema Cu_2MnAl , chamando a atenção o fato de a liga possuir ordenamento ferromagnético, apesar de nenhum dos três constituintes, quando na forma metálica isoladamente, serem ferromagnéticos [30], [31]. Estas ligas têm chamado bastante atenção nas últimas décadas, principalmente devido suas propriedades magnéticas [12], [32]. A possibilidade de variar a composição mantendo a estrutura cristalina inalterada propicia uma ótima oportunidade para verificar diversos fundamentos teóricos relatados em ligas magnéticas [32]. Um dos grandes interesses dos pesquisadores nas ligas Heusler se deu com a descoberta da possibilidade da completa polarização dos *spins* no nível de Fermi devido ao caráter semi-metálico apresentado em alguns sistemas [33]–[35]. Esta característica é muito importante e desejada para o desenvolvimento de dispositivos relacionados a spintrônica.

Desde quando as ligas Heusler foram descobertas, elas vêm despertando atenção devido a riqueza de propriedades física que foram e estão sendo observadas, como a transformação de fase martensítica, efeito memória de forma, efeito magnetocalórico, do já citado caráter semi-metálico, e dentre vários outros. E as aplicações podem ser das mais diversas possíveis, como refrigerantes magnéticos, isolantes topológicos, sensores, transdutores, etc [12], [21], [33].

É comum encontrarmos na literatura as ligas Heusler sendo informalmente divididas em dois tipos de estrutura, conhecidas como Heusler completamente ordenada (*Full-Heusler*) e Heusler Inversa (*XA*) [36]–[39]. Os primeiros materiais associados ao nome de Fritz Heusler's eram fases cúbicas análogas ao sistema

Cu_2MnAl (que foi o sistema por ele estudado), com estequiometria X_2YZ , onde os átomos X e Y são metais de transição e o átomo Z pertence ao grupo principal da tabela periódica configuração eletrônica sp), com estes átomos ocupando as 4 posições Wyckoff $A (0, 0, 0)$, $B (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $C (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $D (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ [36]. A partir daí, materiais semelhantes foram rotulados como “compostos Heusler”, estendendo a definição original para uma família de materiais que incorporam uma variedade de estruturas semelhantes [36]. Essas estruturas são derivadas do composto original (*Full-Heusler*), com estrutura $L2_1$, pertencente ao grupo espacial número 225, em que dois átomos X ocupam os sítios A e C enquanto os átomos Y e Z ocupam os sítios B e D , respectivamente. A maioria das ligas Heusler com estequiometria X_2YZ se cristaliza na estrutura $L2_1$. O outro grupo são os das Heusler Inversas, grupo espacial número 216, em que dois átomos X ocupam os sítios A e B enquanto os átomos Y e Z ocupam os sítios C e D , respectivamente. As ligas Heusler são entendidas como compostos intermetálicos, distinguindo dos intermetálicos gerais que formam uma ampla faixa de soluções sólidas, onde não há uma ocupação preferencial dos sítios cristalográficos [11], [36].

Também é comum encontrar na literatura as ligas Heusler divididas entre a *Full-Heusler* X_2YZ ($L2_1$) e a Heusler semi-ordenada (*Half-Heusler*), que possui estequiometria XYZ , que será descrita com mais detalhes nas seções seguintes [40].

As ligas Heusler constituem uma classe muito interessante de matérias, principalmente devido ao elevado número de elementos que podem ser combinados, que faz constantemente aparecerem novos fenômenos e diferentes propriedades físicas, abrindo um caminho também para criação de novas tecnologias. Na Figura 2.1 está representada algumas das possibilidades de ocupação para os elementos X (vermelho), Y (azul) e Z (verde) na Tabela Periódica [12], [40].

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figura 2.1 - Representação dos elementos que comumente ocupam as posições X, Y e Z para constituir uma Liga Heusler. Abaixo do símbolo de cada elemento são dados seus valores de eletronegatividade [12].

Apesar de as ligas Heusler terem sido descobertas há muitos anos, o interesse nessas ligas persiste por já estar bem estabelecido que as propriedades desses materiais possam ser bastante alteradas pela mudança do grau ou do tipo de ordenamento químico, assim como pela substituição de um elemento por outro [40].

2.2 – Estrutura Cristalina nas Ligas Heusler

A maioria das ligas Heusler se cristalizam em estruturas cúbicas, e quando na forma X_2YZ , são comumente encontradas na estrutura $L2_1$ já mencionada. Os parâmetros de rede da célula convencional desta estrutura são em média próximos de $a = 6 \text{ \AA}$. Porém, mesmo ligas Heusler com a estequiometria X_2YZ podem se cristalizar em estruturas diferentes da $L2_1$, como é o caso da Heusler inversa (XA),

onde a única diferença é a sequência dos átomos [30]. Outro arranjo muito conhecido são as ligas Heusler semi-ordenada, que possuem composição estequiométrica XYZ , se ordenam na estrutura cristalina $C1_b$, pertencente ao grupo espacial $F43m$, número 216 [41]. Na Figura 2.2 está uma representação da diferença das três estruturas citadas acima.

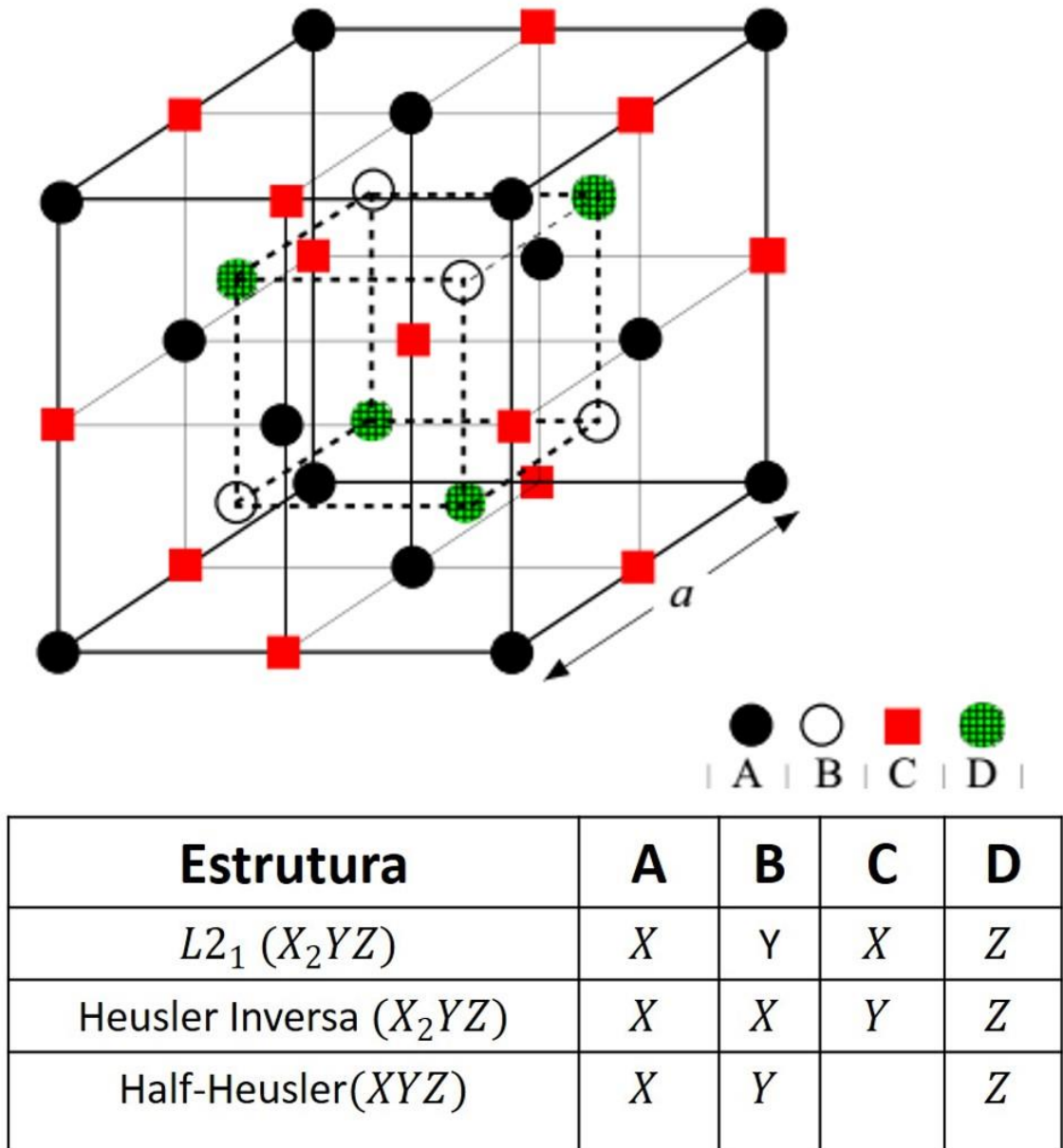


Figura 2.2 - Representação esquemática das diferenças entre as estruturas $L2_1$, Heusler Inversa e a Heusler Semi-Ordenada (*Half Heusler*), com relação as posições Wyckoff $A (0, 0, 0)$, $B (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $C (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ e $D (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ [30].

Também temos o caso da liga Fe_2MnGa , onde mesmo se mantendo na estequiometria X_2YZ , se estabiliza na estrutura $L1_2$, grupo espacial de número 123, que está representada na Figura 2.3. O parâmetro de rede é de aproximadamente $a = 3,7 \text{ \AA}$ [23], [42].

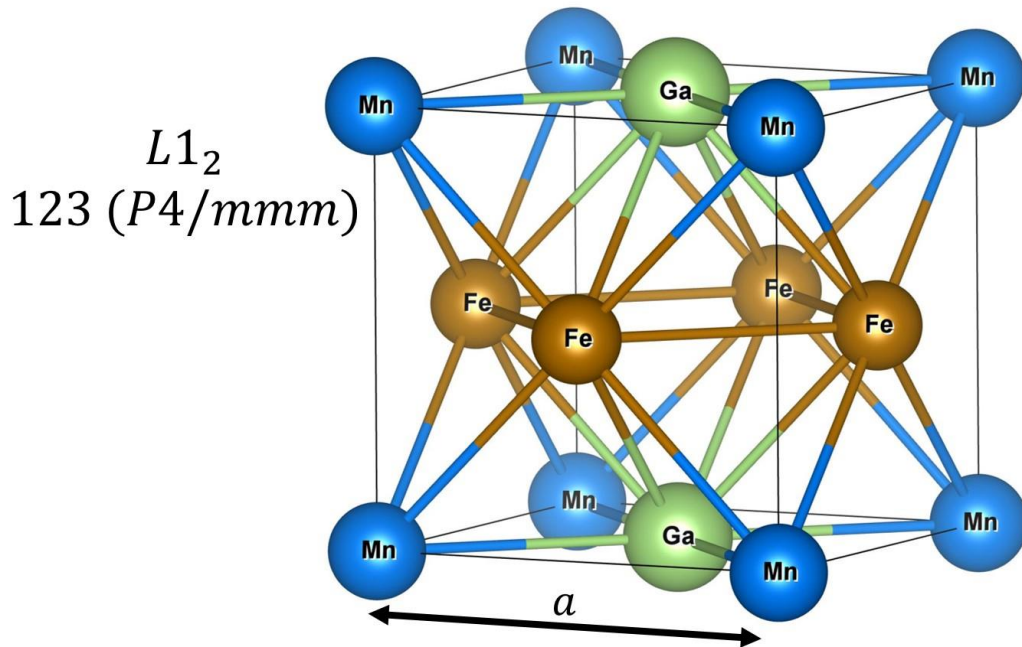


Figura 2.3 – Estrutura $L1_2$ para a liga Heusler Fe_2MnGa . Os átomos de Fe estão localizados nas posições $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, enquanto os átomos de Mn estão na posição $(0, 0, 0)$, e os átomos de Ga estão na posição $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

Essas não são as únicas estruturas em que as ligas Heusler se cristalizam, e além de outras estruturas cúbicas, podemos encontrá-las também em estruturas menos simétricas, como a tetragonal e a ortorrômbica [36], [43]. Também é comum encontrarmos ligas Heusler formadas por mais de 3 elementos químicos, como ligas quaternárias [44]–[48].

No processo de fabricação das amostras, outras estruturas (fases) podem se formar e coexistir com, por exemplo, as estruturas cristalinas $L2_1$, $L1_2$ e $C1_b$. Isto está associado às diferentes condições empregadas na preparação destas ligas, gerando ocupações arbitrárias nos sítios cristalinos, e são geralmente amplificadas quando o material é resfriado lentamente do estado líquido após a fusão. Essas

ocupações arbitrárias são chamadas de desordens químicas, e as mais comuns nas ligas Heusler são as do tipo $A2$, $B2$, DO_3 e $B32a$ [12].

Quando a sub-rede YZ é aleatoriamente ocupada pelos átomos Y e Z , a ordem estrutural é reduzida para o tipo $B2$ (desordenamento $Y - Z$). É considerada uma desordem parcial, possui grupo espacial $Pm\bar{3}m$, número 221. Quando a desordem é entre os átomos X e a sub-rede YZ , a ordem estrutural é reduzida para o tipo $A2$ (desordenamento $X - YZ$). É considerada uma desordem completa, possui grupo espacial $Im\bar{3}m$, número 229. Podemos também encontrar as desordens do tipo DO_3 , que acontece quando há uma ocupação aleatória entre os átomos X e Y , com os átomos Z permanecendo na posição fixa. Possui grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225. Já a desordem do tipo $B32a$ acontece quando há uma ocupação aleatória entre os átomos X com Y e X com Z . Possui grupo espacial $Fd\bar{3}m$, número 227 [12]. Na Figura 2.4 é possível visualizar todas as desordens mencionadas e na Figura 2.5 é mostrado difratogramas de raios-X (DRX) simulados de uma estrutura $L2_1$ típica, e as desordens químicas do tipo $A2$, $B2$, e DO_3 .

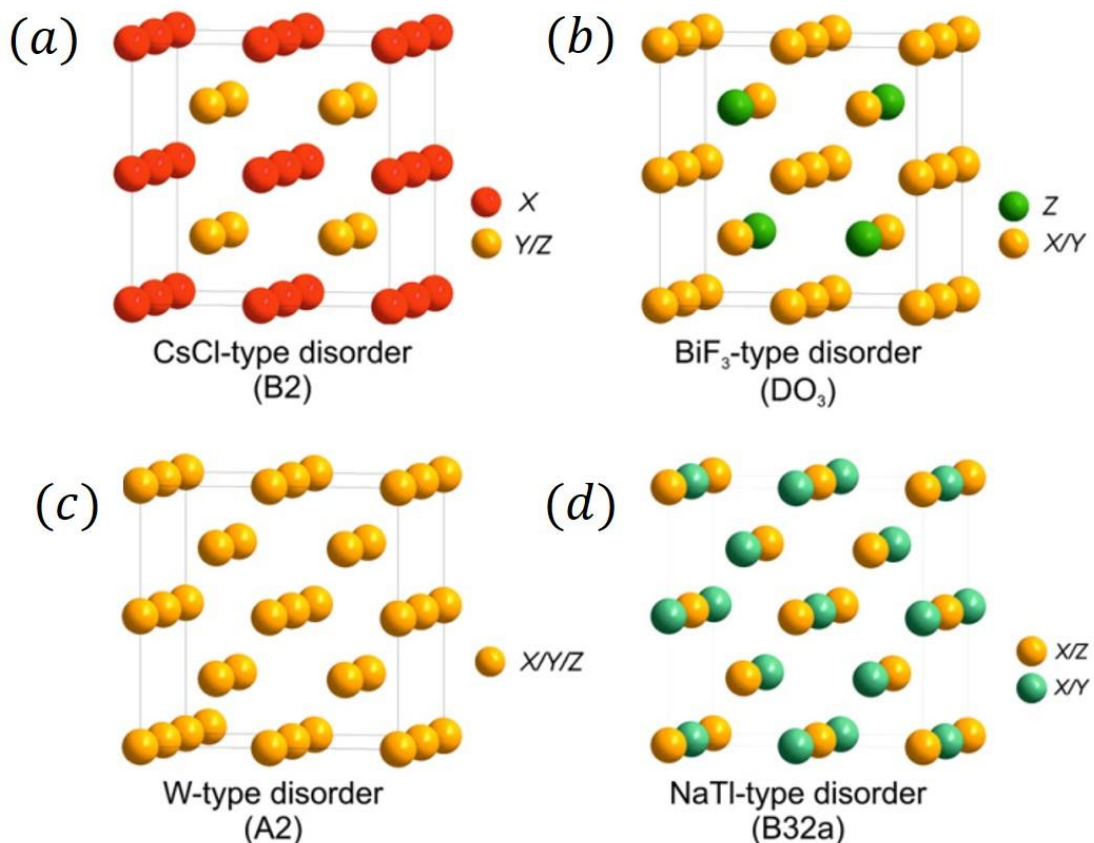


Figura 2.4 – Representação das estruturas (a) B2, (b) A2, (c) DO₃ e (d) B32a [12].

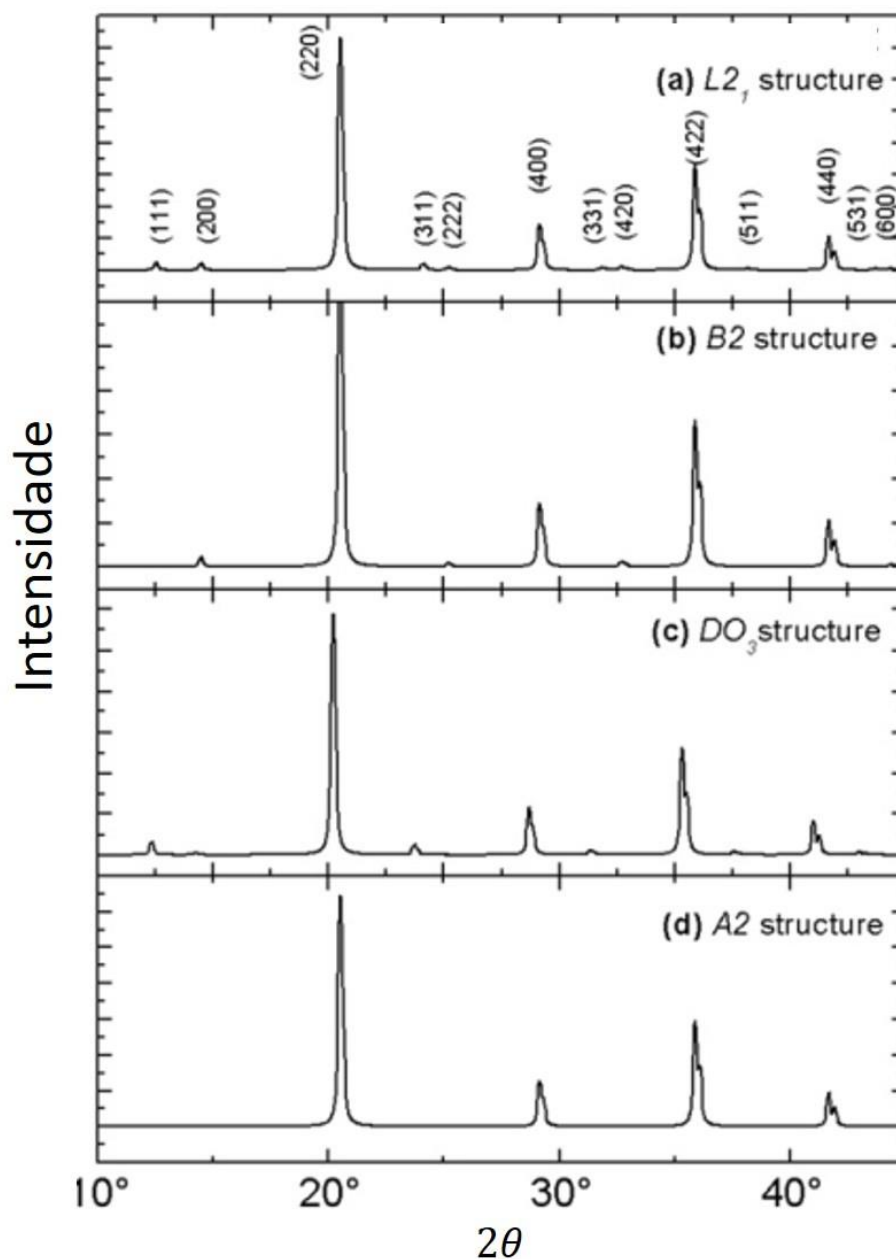


Figura 2.5 – Simulações de DRX para uma (a) $L2_1$, (b) $B2$, (c) DO_3 e (d) $A2$. Os difratogramas foram simulados para uma fonte de $Mo - K_{\alpha}$ [44].

As propriedades magnéticas das ligas Heusler podem ser bastante modificadas de acordo com o grau dessas desordens químicas, e ao longo deste Capítulo e do Capítulo 4 isso será evidenciado.

2.3 – Transformação de Fase Martensítica (TFM)

A transformação de fase martensítica é uma transição de primeira ordem que ocorre no estado sólido e sem difusão atômica. A TFM tem grande influência nas propriedades das ligas Heusler, tanto estruturais como magnéticas, além de ser a origem do Efeito Memória de Forma (EMF), que é uma propriedade de grande interesse tecnológico [3], [49]–[51].

A transformação de fase martensítica ocorre num processo de resfriamento do material, que passa de uma estrutura cúbica de alta simetria, denominada austenítica, para uma fase de menor simetria, denominada martensítica, que pode ser, por exemplo, tetragonal, monoclinica ou ortorrômbica. Sendo assim, a fase austenítica ocorre em temperaturas mais altas, enquanto que a martensítica em temperaturas mais baixas. Durante a transformação estrutural, que ocorre ao resfriar o material, planos se deslocam mudando a simetria da rede, mas não existe difusão atômica de longo alcance para esse processo. Essa transformação tem caráter de transição de primeira ordem, ou seja, a transformação ocorre com temperatura constante (calor latente) [20].

2.4 – O Magnetismo Localizado nas Ligas Heusler

As ligas Heusler possuem diversas propriedades magnéticas, o que as tornam muito atrativas do ponto de vista científico e tecnológico. Com relação aos ordenamentos magnéticos, as ligas Heusler são geralmente ferromagnéticas, mas são também observados os acoplamentos antiferromagnético [52]–[54] e ferrimagnético [32], [35], [55]–[57]. Nesta seção será citado como se dá a formação do ordenamento magnético para as ligas Heusler com estequiometria X_2MnZ , ou seja, o átomo de Mn ocupa a posição Y .

O magnetismo nas ligas com estequiometria X_2MnZ é do tipo localizado, o que torna esse sistema tradicionalmente ideal para o estudo deste tipo de magnetismo. O Mn é o átomo responsável pelo magnetismo, que depende fortemente do número de elétrons de condução sp , sua polarização de $spin$ e a posição dos estados $3d$ não ocupados do Mn com respeito ao nível de Fermi [58]. Para essas ligas, os átomos de Mn ficam separados por uma distância espacial considerada elevada (próxima de $4,5 \text{ \AA}$), sendo muito maior que o raio da camada d , e os estados $3d$ dos diferentes átomos de Mn não se sobrepõe consideravelmente. Portanto, a interação de troca indireta desempenha um papel fundamental no acoplamento entre os átomos de Mn . A ordem magnética é obtida indiretamente, pela polarização dos elétrons de condução via interação $RKKY$ (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*), como acontece nas terras-raras. Nessas ligas se observa também que apenas o Mn possui momento em torno de $4\mu_B$, e geralmente só ele contribui significativamente para o magnetismo [31].

Esse resultado foi comprovado por cálculo de estrutura de bandas, e está representado na Figura 2.6 [55]. Os elétrons com $spins$ up dos orbitais d dos átomos de Mn e dos átomos X formam uma banda d comum. Já os elétrons de orbitais d dos átomos X e dos átomos de Mn da banda de $spin$ $down$ não formam esta banda comum, já que o orbital $3d$ $down$ do Mn está vazio. As bandas up e $down$ dos elementos X ficam praticamente cheias, gerando assim um momento magnético líquido quase nulo, enquanto que a banda $3d$ dos átomos de Mn possuem um valor não nulo devido aos $spins$ não compensados. Desta forma, o momento magnético das ligas Heusler do tipo X_2MnZ se localizam praticamente sobre os átomos de Mn [55].

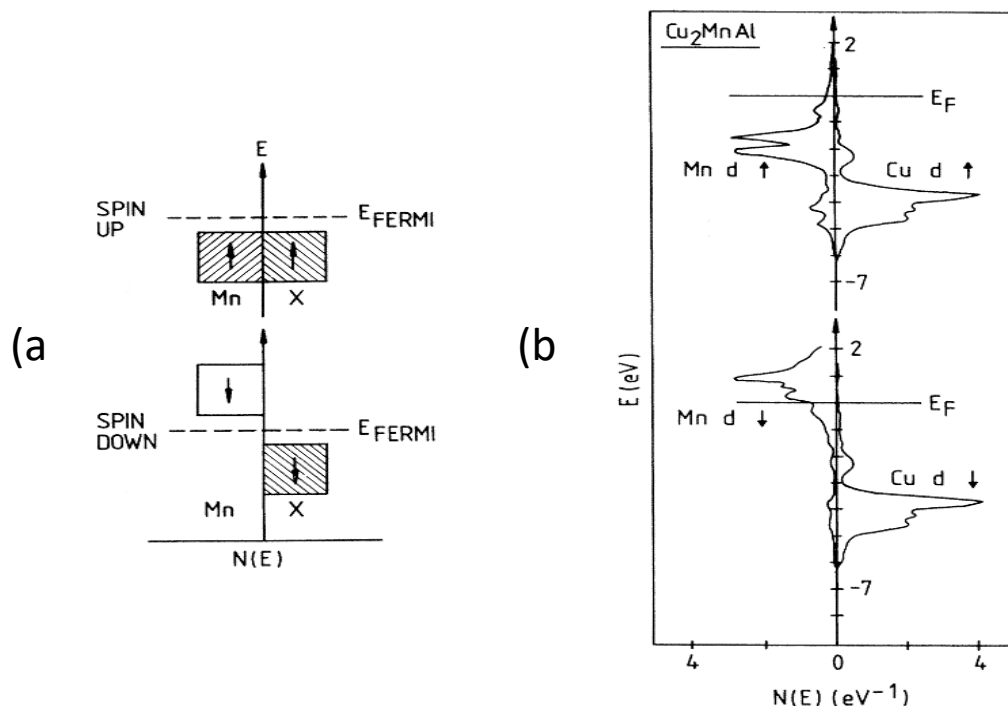


Figura 2.6 – (a) Diagrama esquemático dos elétrons *spins up* e *down* da banda *d* para as ligas Heusler X_2MnZ . (b) Densidades de estados dos orbitais *d* para a liga Heusler Cu_2MnAl [55].

Os elementos *X* e *Z* influênciam nas propriedades magnéticas basicamente da seguinte forma:

- Elemento *X*: Tem forte influência no parâmetro de rede, e assim determinando a separação entre os átomos de Mn, causando um aumento ou a diminuição da superposição dos orbitais *3d* dos Mn [55].
- Elemento *Z*: Tem configuração eletrônica *sp*, e o magnetismo das ligas X_2MnZ dependem fortemente do número de elétrons de condução *sp*, por mediar a interação dos orbitais *d* dos átomos Mn através da interação de troca, dando a ordem magnética da liga [31].

Como é possível notar, uma grande variedade de fenômenos conhecidos são observados nas ligas Heusler, além de vários outros novos que estão sendo estudados e descobertos [14], [49], [59]–[63].

2.5 – O Sistema Fe_2MnGa

As ligas Heulser Fe_2MnGa constituem um sistema muito rico, pois apresentam diversos efeitos interessantes, como será mostrado. Devido a isso, é um sistema que tem despertado muito interesse pelos diversos efeitos já observados, como a transformação de fase martensítica [64], [26], [65]; *Exchange Bias* [22], [66]; transformação meta-magnética de um estado antiferromagnético para ferromagnético, dentre outros. Todos esses efeitos observados tornam o sistema $FeMnGa$ muito promissor do ponto de vista de aplicações tecnológicas.

Recentemente, Ener e colaboradores [67] construíram um diagrama de fase para o sistema Fe-Mn-Ga para uma grande variedade estequiometria, utilizando a técnica de fusão por cadinho reativo, como é possível ver na Figura 2.7.

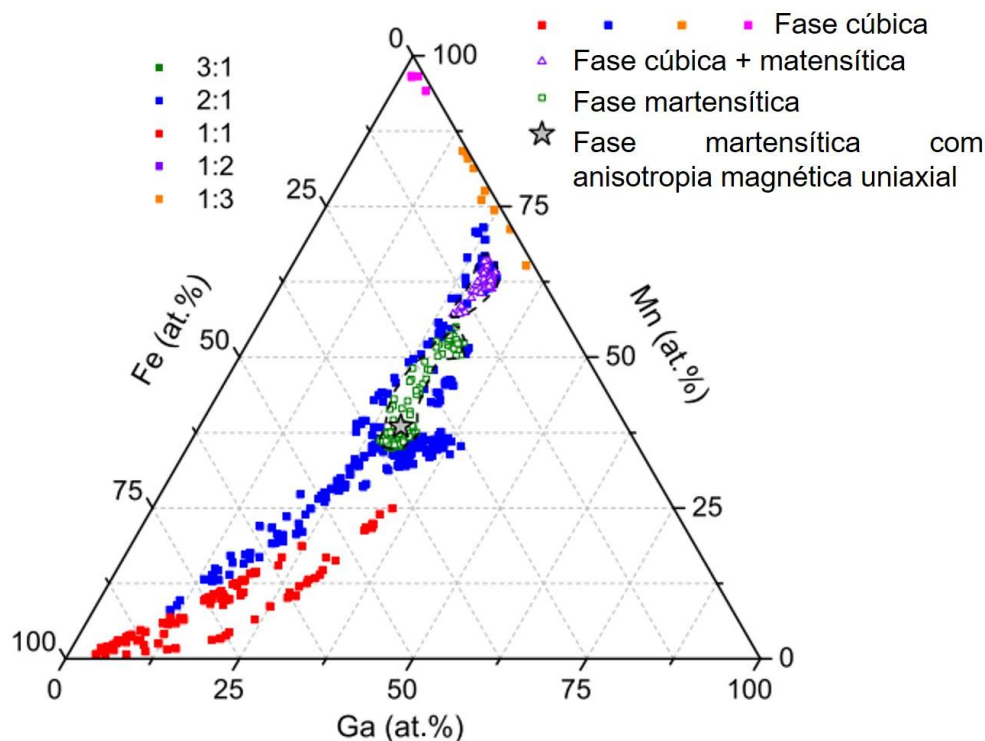


Figura 2.7 – Diagrama de fase do sistema Fe-Mn-Ga obtido a partir do método de fusão por cadinho reativo, para 300 K. Diferentes cores correspondem as diferentes fases observadas. As diferentes cores indicam a proporção na qual Mn e Ga foram colocas no cadinho de Fe [67].

Do diagrama já é possível notar como pequenas variações na estequiometria podem gerar significativas mudanças estruturais, com a amostra se apresentando nas estruturas cúbicas (*CFC* e *CCC*), martensítica ou mistura de fase cúbica e martensítica.

Kudryavtsev e colaboradores [17] estudaram o sistema $Fe_xMn_yGa_z$, com os valores de x , y e z próximo da liga estequiométrica ($x = 50; Mn = 25; Ga = 25$), e também mostraram que para pequenas variações dos valores de x , y e z era possível encontrar as estruturas *CFC*, *CCC* e a mistura de ambas as fases (*CFC* + *CCC*). Foi mostrado também que há mudanças significativas do ponto de vista magnético [17].

A partir de cálculos de primeiro princípios foi possível mostrar que, para liga estequiométrica $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$, o ordenamento na estrutura cristalina $L2_1$ só é possível para um ordenamento ferrimagnético. Já para a estrutura cristalina $L1_2$, os estados ferro e ferrimagnético são igualmente prováveis [17], [24].

Há controvérsias com relação a fase mais estável para a liga $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. De acordo com a literatura, quanto mais intenso for um pico de densidade de estados ($N(E)$) próximo da energia de *Fermi* (E_F), mais instável é uma liga Heusler, onde é possível concluir que a estrutura $L2_1$ com ordenamento ferrimagnético é a configuração mais estável. [1], [68]. Porém, ao analisarmos os valores obtidos de $N(E_F)$ juntamente com a energia total (E_{tot}) da referência [17], fica difícil dizer qual é a fase mais estável, como podemos ver na Tabela 2.1. Por exemplo, na solução para a estrutura $L2_1$ é encontrado o menor $N(E_F)$, mas um valor intermediário para E_{tot} dentre as possibilidades apresentadas na tabela 2.1. Por outro lado, a solução para o sistema $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ na estrutura $L1_2$ com ordenamento ferrimagnético apresenta o menor valor de E_{tot} , mas um valor intermediário para $N(E_F)$ [17].

Estrutura	Ordem magnética	$N(E_F)$ (estados/eV)	E_{tot} (eV)
$L2_1$	Ferrimagnético	1,65	-11296,7502
$L1_2$	Ferromagnético	3,84	-11296,7666
$L1_2$	Ferrimagnético	3,56	-11296,7424

Tabela 2.1 – Valores obtidos de $N(E_F)$ e E_{tot} para algumas configurações na liga $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ [17].

Analisando os resultados teóricos obtidos a partir de primeiros princípios e os difratogramas das amostras do sistema Fe_2MnGa , é possível aferir que em torno da probabilidade de formação deste sistema na estrutura $L2_1$ ferrimagnético e $L1_2$ ferromagnético resulta em uma instabilidade estrutural, e qualquer pequena variação da estequiometria leva a uma significativa variação nas concentrações das fases CCC e CFC presentes na amostra. Além disso, foi observado que o incremento na concentração de Ga aumenta a probabilidade de formação de uma fase CCC [17]. Esta instabilidade do sistema Fe_2MnGa pode ser vista na Figura 2.8, onde é mostrado medidas de DSC para 6 amostras com estequiometria próxima da liga estequiométrica. A quantidade excessiva de picos endotérmico e exotérmico pode ser interpretado como uma manifestação desta instabilidade deste sistema nesta faixa de temperatura [17].

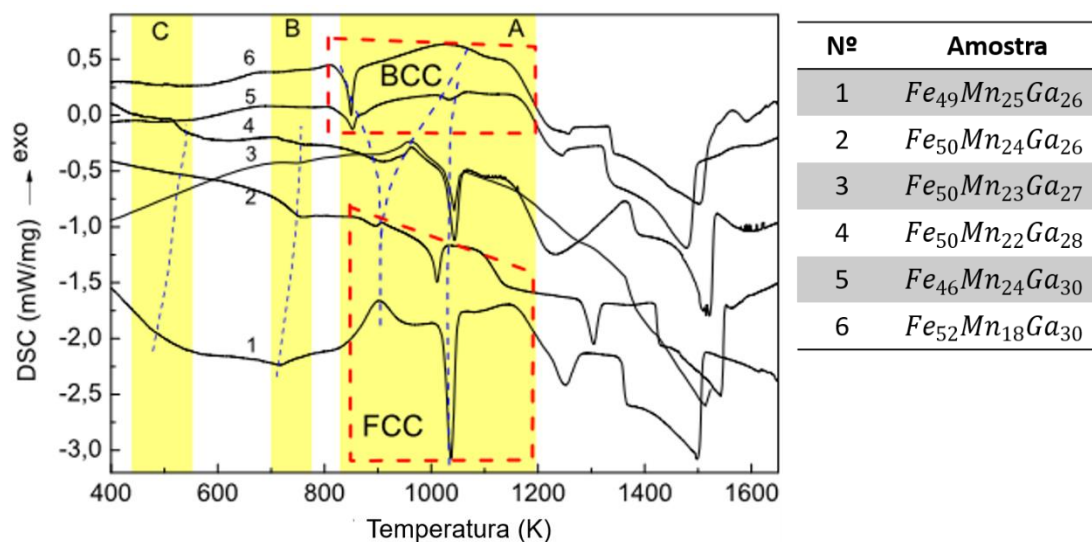


Figura 2.8 – Medidas de DSC para um conjunto de 6 amostras [17].

Yang e colaboradores [69] mostraram que o sistema $FeMnGa$ também é muito sensível as temperaturas utilizadas para realização do tratamento, podendo mudar drasticamente tanto as propriedades estruturais como as magnéticas.

A liga Fe_2MnGa com estrutura CCC (fase única) foi reportado primeiramente por Okumura e colaboradores [25], produzindo a liga pela técnica de *melt-spinning*, e mostrando que as propriedades estruturais e magnéticas mudam com as condições do resfriamento rápido (*quenching*) e também com as condições do tratamento térmico. Recentemente, Xin e colaboradores [70] também produziram a liga Fe_2MnGa com estrutura CCC e mostraram que o processo de *melt-spinning* favorece uma desordem química entre os átomos de Fe e Ga , o que gera um acoplamento ferromagnético entre estes átomos. Com este resultado, foi possível explicar o porquê da grande diferença entre o momento magnético total previsto teoricamente com o valor obtido experimentalmente (1,8 vezes maior). Kudryavtsev e colaboradores [29], utilizando a análise por difração de nêutrons e magnetometria, estudaram duas ligas Fe_2MnGa não estequiométrica (*bulk*) e também mostraram que desordens químicas são responsáveis por gerar desacordo entre os resultados teóricos e os obtidos experimentalmente. Além disso, concluíram que se existe o acoplamento ferrimagnético observado para algumas composições, ele não pode ser colinear.

Quando a liga Fe_2MnGa (*bulk*) foi estudada no grupo do LEMAG, já havia sido proposto um modelo em que o acoplamento ferrimagnético poderia ser não colinear, e também foi neste trabalho que foi sugerido primeiramente o modelo de duas sub-redes magnéticas (Fe e Mn) que se ordenam em diferentes temperaturas [23]. Mais detalhes deste trabalho será discutido no Capítulo 4.

Um outro trabalho que merece destaque e ser comentado aqui é o resultado obtido por Zhu e colaboradores [64], que estudaram a liga $Fe_{50}Mn_{22,5}Ga_{27,5}$ (*bulk*) e obtiveram resultados bastante interessantes. Do ponto de vista estrutural, encontraram fase única CCC e com a amostra apresentando transformação de fase martensítica, que ocorria em $163 K$ acompanhada de uma magnetização espontânea, o que permitia uma transição estrutural induzida por campo magnético da fase austenítica paramagnética, para a fazer martensítica ferromagnética (Figura 2.9). Para um campo aplicado de $5 T$, apresentava uma transformação de fase martensítica com uma histerese térmica de $81 K$. Um fator que chama a atenção é o fato da transformação se dar da fase paramagnética austenítica, para a fase ferromagnética martensítica quando se reduz a temperatura, sendo que o esperado é exatamente o contrário [13]. Para esta amostra, o início da transformação de fase martensítica está emaranhado com a temperatura crítica em torno de $163 K$. Curvas de magnetização em função do campo aplicado indicam uma transformação de fase estrutural induzida por campo magnético da fase austenítica paramagnética para a fase martensítica ferromagnética, que gera uma grande variação da entropia que propicia o efeito magnetocalórico. Essas propriedades à tornam com grande potencial de aplicação tecnológico.

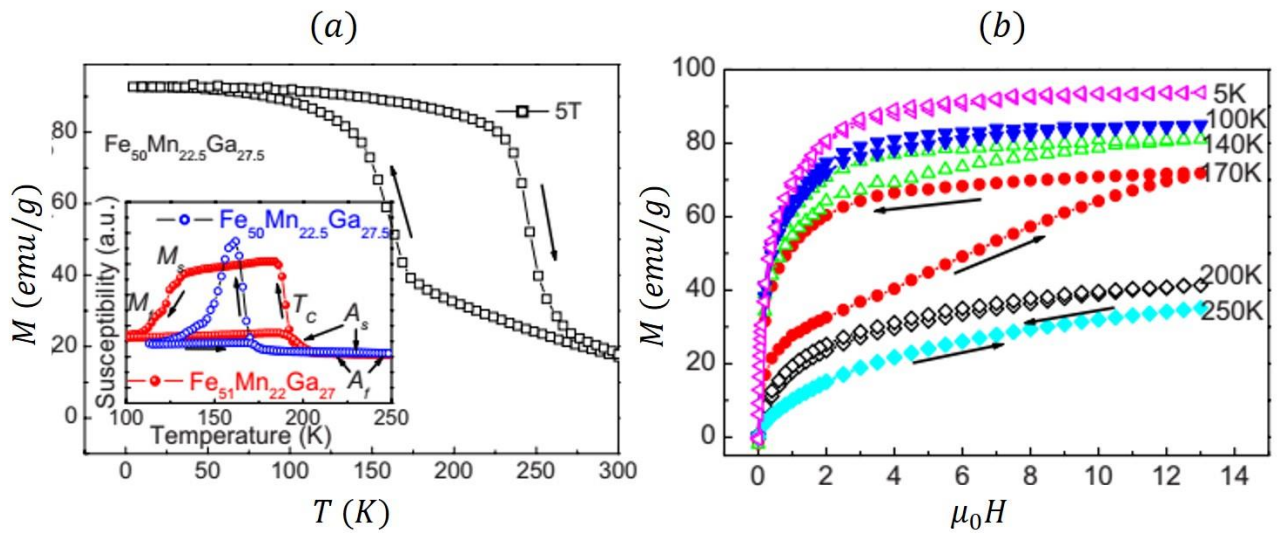


Figura 2.9 – (a) Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $Fe_{50}Mn_{22.5}Ga_{27.5}$ para um campo aplicado de 5 T. Na parte interna do gráfico está a medida da suscetibilidade ac de duas amostras com diferentes composições ($Fe_{50}Mn_{22.5}Ga_{27.5}$ e $Fe_{51}Mn_{22}Ga_{27}$). (b) Curvas de magnetização em função do campo aplicado para a amostra $Fe_{50}Mn_{22.5}Ga_{27.5}$ [64].

Como é possível notar, o sistema Fe_2MnGa é muito rico devido a sua alta sensibilidade aos processos de fabricação e a composição estequiométrica, e algumas de suas propriedades ainda necessitam ser elucidadas. Outros trabalhos podem ser vistos também aqui [28], [71]–[74]

Capítulo 3

3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias adotadas para os processos de produção e caracterização das amostras.

3.1 – Preparo das Amostras

3.1.1 – Amostras produzidas

As amostras que foram trabalhadas nesta tese são ligas Heusler com estequiometria $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. Serão abordados dois conjuntos de amostras que possuem a mesma estequiometria, mas foram preparadas em momentos diferentes e com pequenas variações nos procedimentos experimentais. Os elementos químicos Fe (4N), Mn (4N) e Ga (5N) foram levados em um forno a arco voltaico para serem fundidos, e o botão produzido foi envolto em uma folha de Tântalo e introduzido posteriormente em um tubo de quartzo, que foi selado com vácuo da ordem de 10^{-3} torr. Depois a ampola de quartzo foi colocada em um forno para realização do tratamento térmico. Para a amostra mais antiga (B') durou 3 dias à temperatura de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, e a amostra mais recente (B) durou 3 dias à temperatura de $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir deste botão tratado termicamente (B), esforços mecânicos foram aplicados na amostra a fim de gerar pó (com auxílio de uma lima) e fita (com auxílio de uma prensa hidráulica e uma calandra).

Para obtenção das propriedades estruturais, foi utilizado o difratômetro de Raios-X, e para a caracterização das propriedades magnética, foram utilizados o Magnetômetro de Amostra Vibrante (*vibrating sample magnetometer* – VSM) e o Espectrômetro Mossbauer (EM).

Os processos de produção e caracterização são discutidos nas seções seguintes com mais detalhes.

3.1.2 – Fusão: O Forno a Arco Voltaico

O forno a arco voltaico é um equipamento muito utilizado para fabricação de ligas. Nas instalações do LEMAG existe um forno a arco voltaico de confecção do próprio LEMAG/UFES. Neste equipamento é possível produzir ligas que possuem altos pontos de fusão. A atmosfera é controlada por um gás inerte, que além de servir para a produção do plasma, minimiza possíveis oxidações que venham a ocorrer na amostra durante o processo de fusão e resfriamento. O gás inerte utilizado foi o argônio. A foto do forno está mostrada na Figura 3.1.

Após os metais terem sido colocados dentro da câmara de fusão, é realizado sucessivos processos de limpeza da atmosfera dentro da câmara de fusão, utilizando a bomba de vácuo e o argônio. Inicialmente se faz vácuo dentro da câmara, e depois a atmosfera é preenchida com o argônio ultrapuro. Este procedimento é efetuado no mínimo 5 vezes, para minimizar concentração de oxigênio e de impurezas da atmosfera residual dentro da câmara de fusão. Antes da fusão dos compostos, é fundido um *getter* de titânio (de aproximadamente 10 g de titânio) que absorve parte as moléculas de oxigênio residual.

O arco voltaico, que é o plasma formado na ionização do argônio, será formado pelo contato da ponta do eletrodo móvel com o eletrodo fixado na base de cobre do forno. Após a fusão do *getter*, são realizadas sucessivas fusões da liga, com a amostra sendo virada após cada fusão, de modo a obter uma melhor homogeneização das amostras. As amostras foram fundidas quatro vezes.

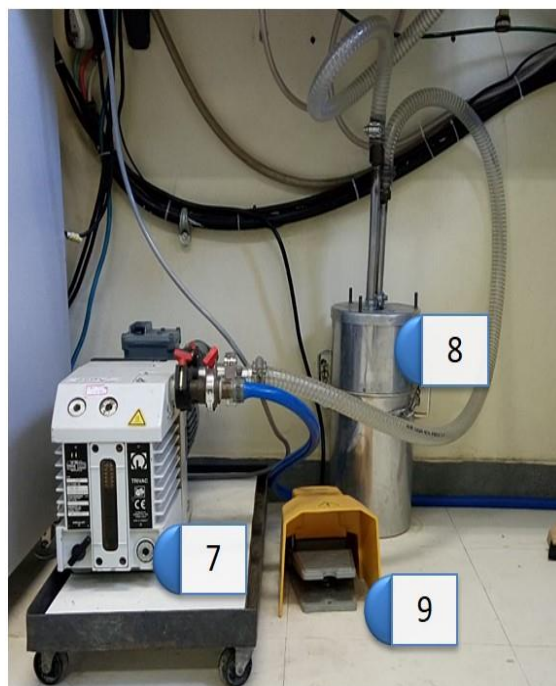
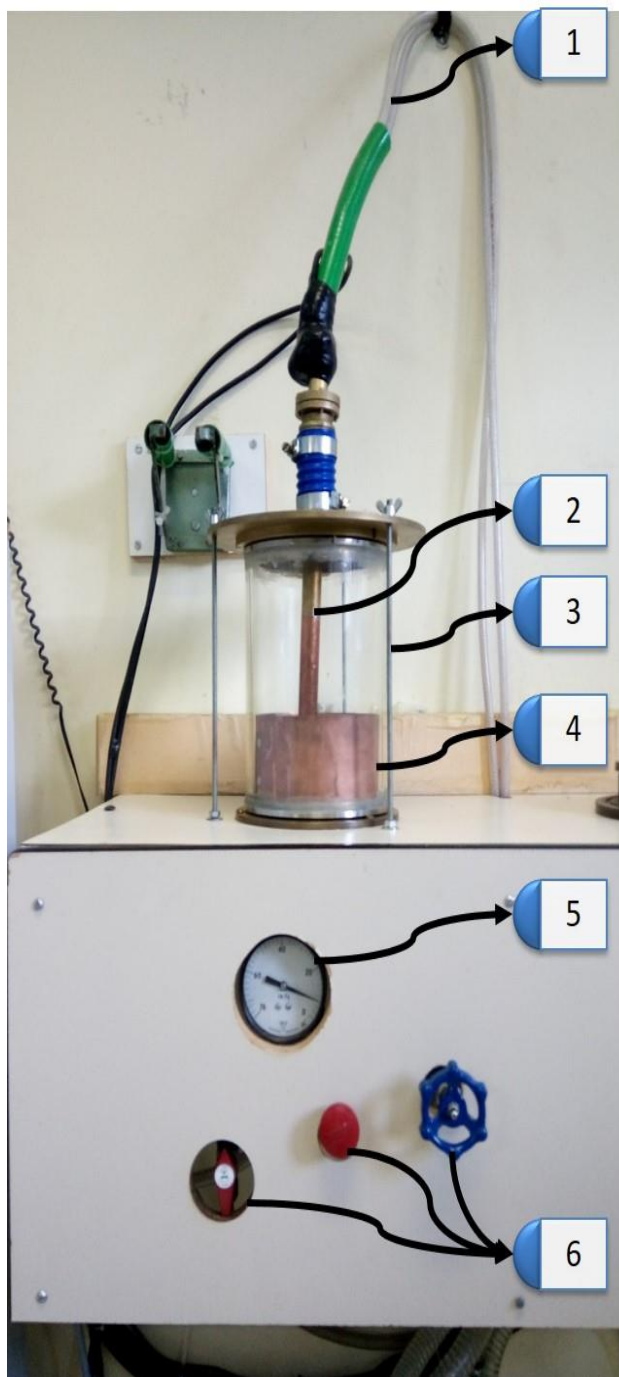


Figura 3.1 – Na foto superior é possível visualizar os componentes do forno. (1) Sistema de refrigeração à água, (2) eletrodo, (3) câmara de pirex, (4) folha de cobre, (5) vacuômetro, (6) sistema de válvulas, (7) bomba de vácuo, (8) garrafa térmica que está acoplada a bomba de vácuo, (9) Chave elétrica, (10) gerador de corrente.

3.1.3 – Tratamento Térmico

O tratamento térmico é uma etapa crucial para garantir uma alta cristalinidade do sistema e uma maior evidência das propriedades estruturais e magnéticas, pois este processo reduz as desordens químicas e tensões internas que sempre estarão presentes na amostra, em maior ou menor grau. Particularmente, o sistema Fe_2MnGa é muito sensível a este processo, com já foi discutido no Capítulo 2.

Após o processo de fusão, a amostra é envolvida em uma folha de Tântalo ($Ta - 0,005\text{ mm}$), que em altas temperaturas tem a capacidade de capturar o oxigênio residual, reduzindo a oxidação da superfície das amostras durante o processo de tratamento térmico. Posteriormente a amostra é selada dentro de um tubo de quartzo, onde é realizado previamente um vácuo da ordem de 10^{-3} torr , para reduzir os gases que poderão reagir com a superfície da amostra, como o oxigênio. Por último, a amostra selada é levada a um forno onde permaneceu para realização do tratamento térmico. Após este período, o tubo de quartzo é mergulhado em uma mistura de água com gelo ($0\text{ }^\circ\text{C}$), para realizar um resfriamento rápido (*quenching*), garantindo que a amostra permaneça com o alto grau de cristalinidade obtida do tratamento térmico.

3.1.4 – Preparo da Fita

Após realizado o tratamento térmico, parte da amostra B foi cortada para realizar o procedimento de laminação. Primeiramente a amostra foi levada a uma prensa hidráulica 10 toneladas, para deixar o pedaço da amostra mais fina/achatada possível. Em seguida, utilizando uma calandra, a amostra foi então transformada em fita (RNA – *Ribbon Not-Annealed*). Após todas as medidas serem realizadas, a fita passou pelo mesmo tratamento térmico aplicado no botão (RA – *Ribbon Annealed*). Na Figura 3.2 é mostrado uma figura dos equipamentos utilizados para realização das fitas.



Figura 3.2 – Imagem da prensa hidráulica (à esquerda) e da calandra (à direita).

3.1.4 – Preparo do Pó

Um procedimento comum para produção de pó é batendo na amostra com um bastão de ágata (com a amostra dentro de um recipiente também de ágata), devido ao fato de muitas ligas Heusler serem mais quebradiças (após o tratamento térmico). Porém, a amostra Fe_2MnGa possui alta ductilidade, o que impossibilita a obtenção de pó pelo procedimento descrito acima, e uma maneira encontrada para obter o pó foi utilizando uma lima. Um pedaço da amostra B tratada foi então limado até obter uma quantidade suficiente para realizar todas as medidas necessárias (PNA – *Powdered Not-Annealed*). Após obtenção das medidas, foi realizado o procedimento do tratamento térmico no pó (PA – *Powdered Annealed*), onde foi necessário colocar o pó diretamente no quartzo sem envolver no tântalo, pois com o

tântalo envolvido se observou um emaranhamento do pó no tântalo, impossibilitando a separação. Mas como o tântalo é importante para a captura do oxigênio residual, foi criada uma câmara secundária com uma garganta estreita separando o pó do tântalo, de modo a não permitir o contato direto entre eles.

3.2 – Técnicas de Análise

Neste tópico serão apresentados alguns conceitos e técnicas utilizadas para análise dos resultados obtidos nesta tese.

3.2.1 – Difração de Raios X

A difratometria de raios-X é uma das técnicas mais utilizadas para determinação da estrutura cristalina da amostra. A partir de um difratograma de raios-X é possível conhecer a estrutura, e ainda obtermos indiretamente informações como o parâmetro de rede e tamanho de grão.

As medidas foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com um alvo de cobre com potência máxima de 2 kW (potência máxima de 50 W – 40 mA). O comprimento de onda da radiação é de 0,15418 nm. Foi realizada uma varredura angular entre 30° e 100°, com passos de 0,05° e com um tempo de contagem de 2 segundo por passo. Mais detalhes estão disponíveis no apêndice A.

3.2.2 – Medidas de Propriedades Magnéticas

Temos disponível nas dependências do LEMAG o Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (*Physical Properties Measurements System – PPMS*), onde possuímos os módulos AC/DC Magnetometry System (ACMS), modelo P500 e o *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*, conhecido também como Magnetômetro de

Amostra Vibrante (*MAV*). Mais detalhes do PPMS e do VSM estão disponíveis no apêndice A.

Todas as medidas foram realizadas no VSM, onde foram utilizados os seguintes protocolos de medida:

a) Magnetização em Função da Temperatura ($M(T)$)

- *ZFC* (*Zero Field Cooling* – Resfriando com campo nulo): A amostra é resfriada desde uma temperatura inicial sem a presença de um campo magnético externo até a temperatura mais baixa de medida, quando o campo de prova é então aplicado, e os dados são adquiridos durante o processo de aumento de temperatura [75].
- *FC* ou *FCC* (*Field Cooled* ou *Field Cooled Cooling* – Resfriando com campo aplicado): Neste processo, os dados são coletados durante o processo de resfriamento da amostra, porém com um campo magnético aplicado. Em geral este processo é realizado após a realização do ZFC [75].
- *FH* ou *FCW* (*Field Heating* ou *Field Cooled Warming*): A amostra é inicialmente resfriada com campo aplicado desde uma temperatura inicial até a temperatura desejada, e os dados são tomados durante o aquecimento da amostra. Este procedimento de medida é muito utilizado quando a amostra apresenta transição de fase de primeira ordem, onde aparece uma histerese térmica [75].

b) Magnetização em Função do Campo Aplicado ($M(H)$)

- *ZFC* (*Zero Field Cooling* – Resfriando com campo nulo): Neste processo de medida o campo magnético a ser aplicado é inicialmente zerado e a amostra é então resfriada até a temperatura desejada, e o ciclo de histerese é realizado, a partir do campo nulo, aumentando até o campo máximo [75].
- *FC* (*Field Cooled* – Resfriando com campo aplicado): Neste processo o campo máximo é aplicado previamente na temperatura escolhida e a amostra em seguida é resfriada até a temperatura de medida desejada, e então o ciclo de histerese completo é realizado, iniciando pelo campo máximo positivo [75].

3.2.3 – Espectroscopia Mössbauer

Nas dependências do LEMAG existem três espectrômetros *Mössbauer*, e para este trabalho foi utilizado apenas um (Janis), que é um modelo operando na geometria de transmissão, utilizando onda senoidal para o transdutor de velocidade, responsável pelo efeito Doppler controlado, e a fonte utilizada foi de $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ (Cobalto em matriz de Ródio). Para cada media, o equipamento é calibrado com uma folha de $\alpha - \text{Fe}$, para que se conheça o regime de velocidade do motor, (que está relacionada a energia do fóton absorvido na amostra). O equipamento está acoplado a um sistema de criogenia que permite variar a temperatura da amostra desde $300\text{ }^\circ\text{C}$ até $15\text{ }^\circ\text{C}$, mas mantendo sempre a fonte a uma mesma temperatura.

Com o espectro da calibração e da amostra, podemos então realizar o ajuste para obter as informações dos parâmetros desejados. Os ajustes foram realizados utilizando o programa NORMOS. Mais detalhes sobre EM se encontra no apêndice A.

Capítulo 4

4 – Resultados e Discussões

Neste Capítulo serão discutidos os resultados experimentais obtidos do sistema $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$. Como já mencionado no Capítulo 3, será citado dois conjuntos de amostras preparadas em diferentes momentos. A primeira amostra (produzida em 2015) será chamada de B' , enquanto a amostra mais recente será chamada de B . As duas amostra B e B' foram submetida a alguns procedimentos mecânicos. No caso da B' , apenas foi gerado o pó que foi tratado posteriormente, e a amostra B foi obtido em forma de pó e em fita. Para o conjunto gerado a partir da amostra B (pó e fita), medidas foram realizadas antes do tratamento térmico para melhor caracterização do sistema, e após a realização das medidas, a fita e o pó passaram pelo tratamento térmico descrito no Capítulo 3, e as medidas foram realizadas novamente. Essas amostras serão chamadas pelos códigos descritos na Tabela 4.1. Os resultados obtidos desses conjuntos de amostras que foram produzidos em diferentes momentos são semelhantes, mas a foco do estudo em cada um deles foi diferente, e neste Capítulo a discussão será feita de modo a trazer os principais resultados de cada um dos conjuntos.

Na seção 4.1 serão discutidas as propriedades estruturais dos resultados obtidos a partir do DRX, enquanto que na seção 4.2 será dada ênfase nas propriedades magnéticas, a partir dos resultados obtidos do VSM e do EM.

Amostra	Código
2015	
<i>Pedaço</i>	<i>B' (Bulk)</i>
<i>Pó Tratado</i>	<i>PA' (Powdered Annealed)</i>
2016	
<i>Pedaço</i>	<i>B (Bulk)</i>
<i>Pó Não Tratado</i>	<i>PNA (Powdered Not-Annealed)</i>
<i>Pó Tratado</i>	<i>PA (Powdered Annealed)</i>
<i>Fita Não Tratada</i>	<i>RNA (Ribbon Not-Annealed)</i>
<i>Fita Tratada</i>	<i>RA (Ribbon Annealed)</i>

Tabela 4.1 – Códigos para a amostra $Fe_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ em diferentes condições. Vale ressaltar que, apesar de o pedaço está sendo chamado de *bulk*, em todas as condições acima as amostras estão em dimensão de *bulk*.

4.1 – Propriedades Estruturais

Na Figura 4.1 estão os difratogramas de raios-X das amostras em pó (PA e PNA) e em fita (RA e RNA), derivadas da amostra B. O difratograma simulado de uma estrutura $L1_2$ também está presente para indicar as posições cristalinas esperadas para o sistema.

Como podemos observar, comparando o difratograma simulado com os difratogramas obtidos experimentalmente, todas as amostras possuem as posições dos picos de Bragg que coincidem com o esperado para estrutura $L1_2$ com 3,71 Å de parâmetro de rede. Em geral, para compostos ordenados com alto grau de cristalinidade, é esperado picos de Bragg do lado esquerdo do pico (111). Assim, a ausência destes dois picos nos padrões experimentais para baixos ângulos ($20 < 2\theta < 35$), pode ser devido à falta de ordem atômica perfeita para todas as amostras mostradas na Figura 1, ocasionado por desordens químicas, como será discutido posteriormente.

O trabalho mecânico de limar a amostra para produção do pó ou o processo de laminação para produção das fitas, provoca um alargamento nos picos de Bragg bem como mudanças na intensidade relativa dos picos. Esses dois efeitos combinados sugerem a redução do tamanho de grão e o aumento da tensão interna, que podem favorecer desordens químicas. Aplicando o modelo de Williamson-Hall, foi realizada uma estimativa do tamanho de grão e de micro-tensão, e os resultados mostrados na Tabela 4.2.

A partir dos valores da Tabela 4.2, podemos notar que para as amostras não tratadas termicamente (PNA e RNA), o tamanho de grão está em torno de 26 Å, enquanto a microtensão em torno de 1,4%. Quando analisamos as amostras após serem submetidas ao tratamento térmico (PA e RA), observamos que os picos de Bragg são estreitos e mais intensos, que indica um alívio na tensão e um processo de recristalização, e os dados da Tabela 4.2 corroboram com isto, onde a microtensão passa de 1,4 % (PNA) para 0,31% (PA) e de 1,44 % (RNA) para 0,21 % (RA), enquanto o tamanho de grão aumenta de 26 Å (PNA) para 119 Å (PA) e 26 Å (RNA) para 167 Å (RA).

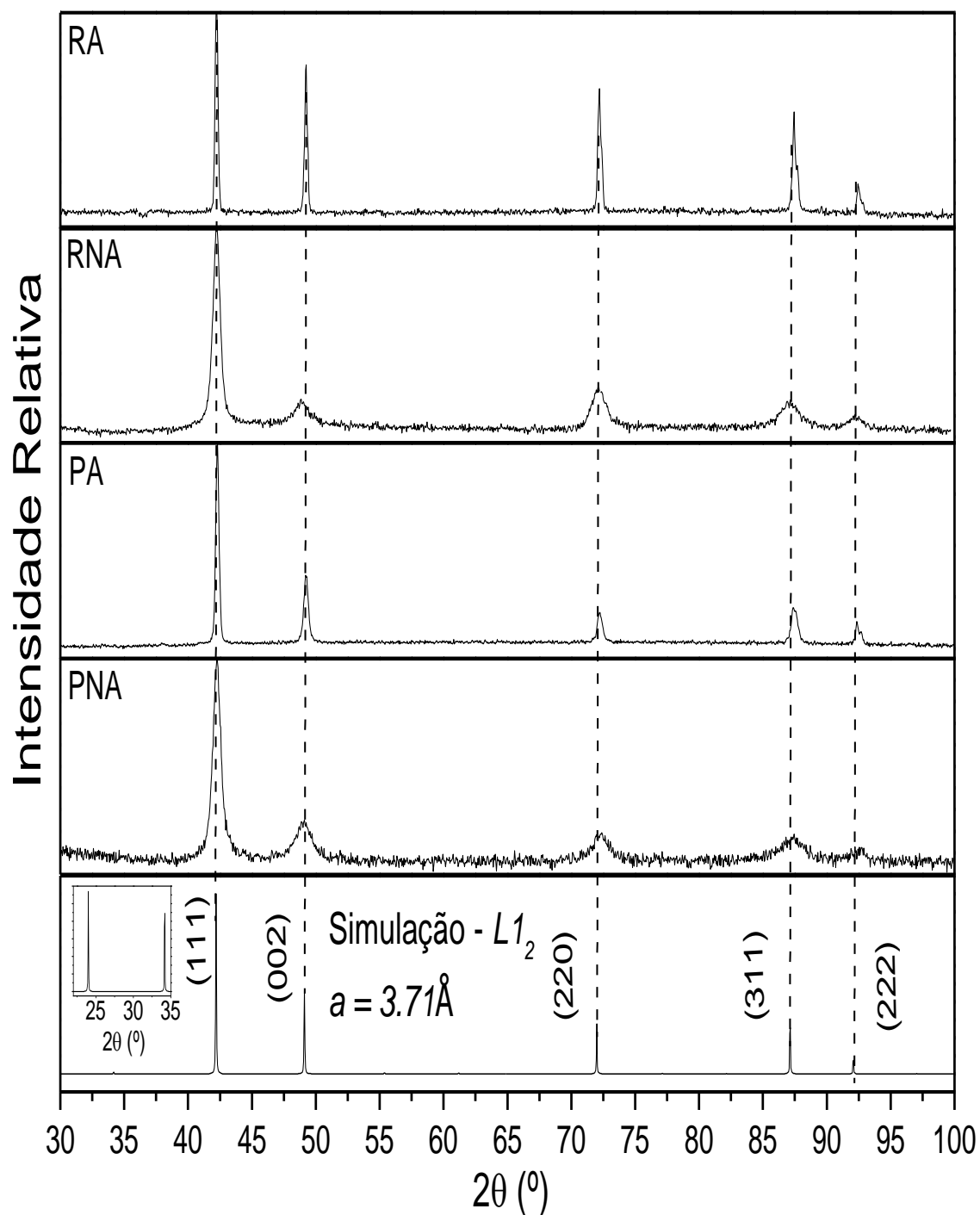


Figura 4.1 – Difratogramas de Raios-X obtidos a temperatura ambiente para a amostra Fe_2MnGa em pó (PA e PNA) e em fita (RA e RNA). Na parte inferior é mostrado um difratograma simulado para a estrutura $L1_2$, onde também é mostrado uma amplificação dos picos para a região $20 < 2\theta < 35$.

Amostra	a (Å)	t (Å)	e (%)
<i>PNA</i>	$3,702 \pm 0,005$	26 ± 2	1,40
<i>PA</i>	$3,702 \pm 0,004$	119 ± 2	0,31
<i>RNA</i>	$3,699 \pm 0,002$	26 ± 3	1,44
<i>RA</i>	$3,702 \pm 0,002$	167 ± 2	0,21

Tabela 4.2 – Valores do parâmetro de rede (a) calculado a partir dos principais picos, tamanho de grão (t) e microtensão (e) estimados pelo método de Williamson-Hall.

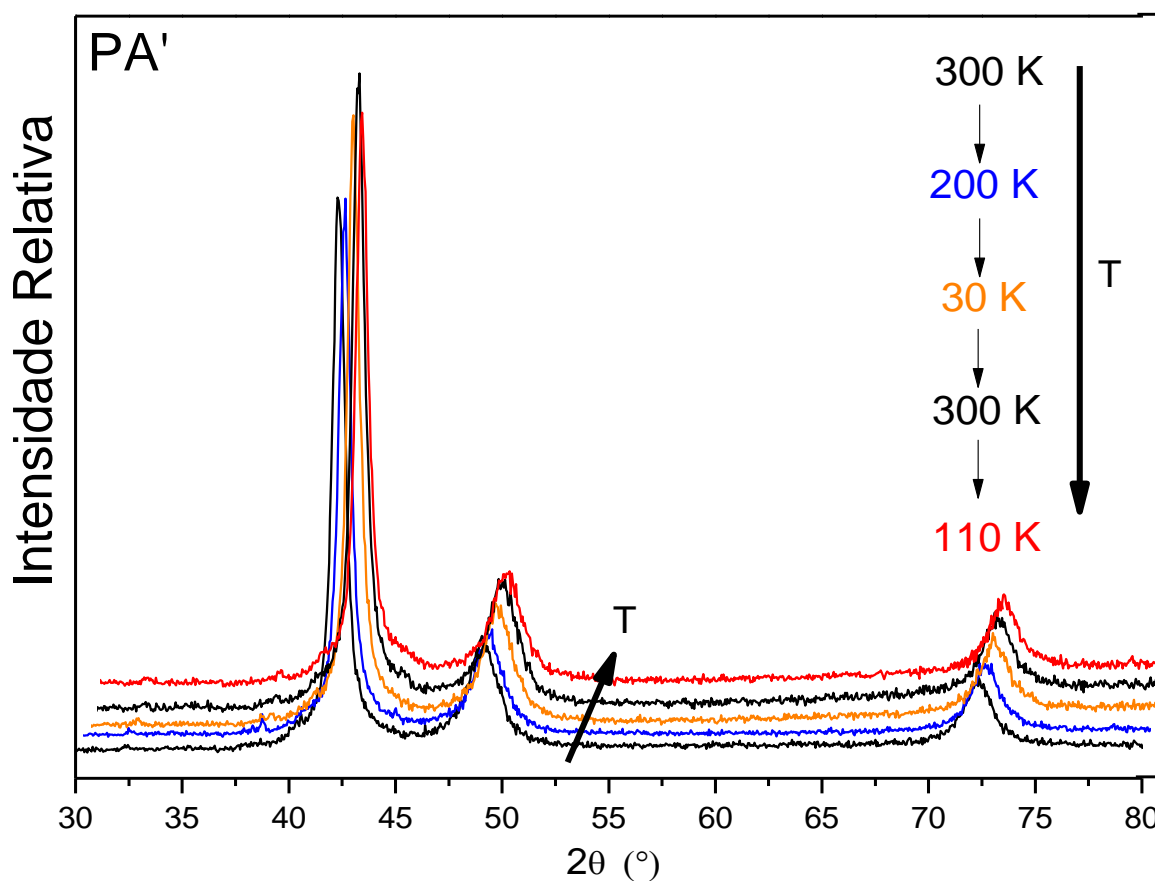


Figura 4.2 – Difratoogramas de Raios-X obtidos em diferentes temperaturas para a amostra Fe_2MnGa em pó (PA').

A figura 4.2 é mostrado o difratograma de raios X do pó da amostra B' (PA'), onde foram obtidos valores semelhantes para tamanho de grão e parâmetro de rede. O que vale a pena destacar é que este difratograma foi realizado em diferentes temperaturas, onde notamos que não há mudanças significativas nos picos de Bragg, sugerindo não haver TFM neste intervalo de temperatura.

4.2 – Propriedades Magnéticas

Na Figura 4.3 é mostrado curvas $M(T)$ obtidas nos processos de FC e FH , para diferentes valores de campos magnéticos aplicado. Da curva $M(T)$ obtida em baixo campo ($0,050 T$), podemos observar magnetização diferente de zero em $300 K$, sugerindo conseqüentemente que a transição do estado paramagnético para o ferromagnético esteja acima desta temperatura, que está de acordo com dados obtidos na literatura [24]. Dois efeitos chamam a atenção nessas curvas: O fato da magnetização cair com a diminuição da temperatura (o esperado é o contrário), e comparando as curvas FC e FH , podemos observar uma histerese térmica, que poderia ser um indicio de uma transformação de fase martensítica, mas que não ocorre de acordo com resultados já publicados [23].

No caso da redução da magnetização em função da temperatura, este comportamento pode ser interpretado como a acoplamento da sub-rede de Mn (que já está ordenada nessa temperatura) com a subrede de Fe (paramagnética acima de $300 K$) que está se ordenando magneticamente e, ao mesmo tempo, se acoplando com a sub-rede de Mn de forma antiparalela (não necessariamente colinear, como será discutido mais a frente). De acordo com resultados já publicados na literatura [24], os átomos de Mn podem contribuir com $3,1 \mu_B$, enquanto os átomos de Fe podem contribuir com $1,8 \mu_B$ na estrutura $L2_1$. Como há uma proporção de aproximadamente dois átomos de Fe para cada átomo de Mn , e considerando o acoplamento antiparalelo, a magnetização total é esperada próxima de zero para um acoplamento antiparalelo perfeito (Ferrimagnético), que está representado na Figura

4.4 – (a). Na Figura 4.3 podemos notar também que com o aumento do campo magnético aplicado, a redução na magnetização fica menor, e os valores de temperatura onde a magnetização começa a cair (os picos observados nas curvas $M(T)$) se deslocam para menores temperaturas. Este comportamento está de acordo com o modelo proposto das diferentes temperaturas de acoplamento para as sub-rede de Mn e Fe . A amostra B' possui um comportamento muito semelhante, como pode ser visto na Figura 4.5.

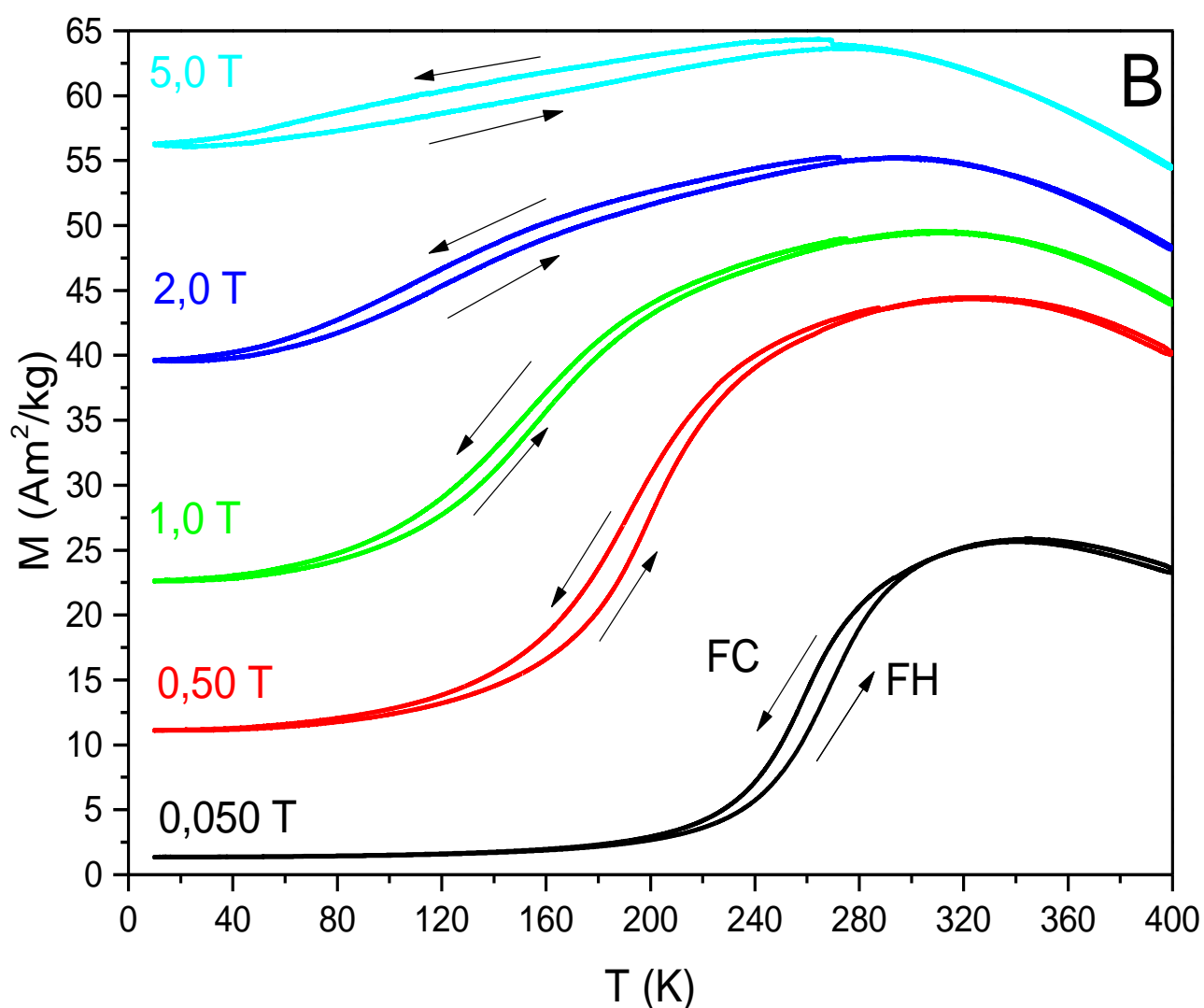


Figura 4.3 – Curvas $M(T)$ obtidas em um pedaço da amostra Fe_2MnGa (B), para diferentes valores de campo magnético aplicado.

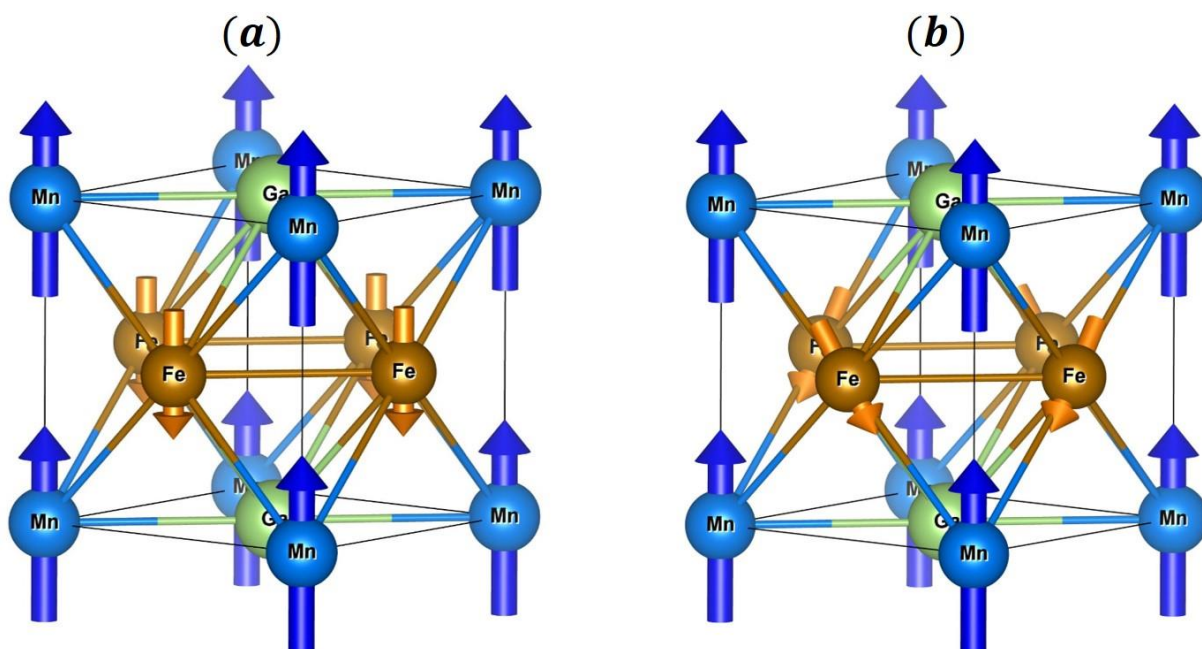


Figura 4.4 – Esquema do acoplamento entre os átomos de *Fe* e *Mn* (a) colinear e (b) não colinear

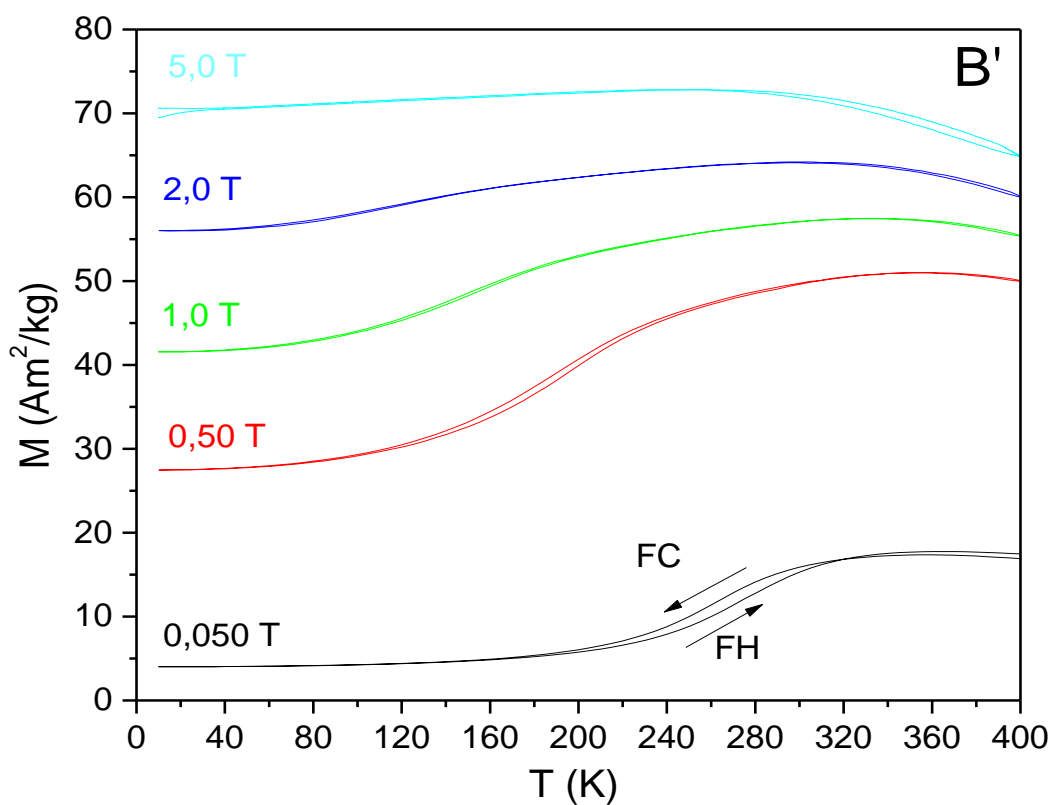


Figura 4.5 – Curvas $M(T)$ obtidas em um pedaço da amostra Fe_2MnGa (B'), para diferentes valores de campo magnético aplicado.

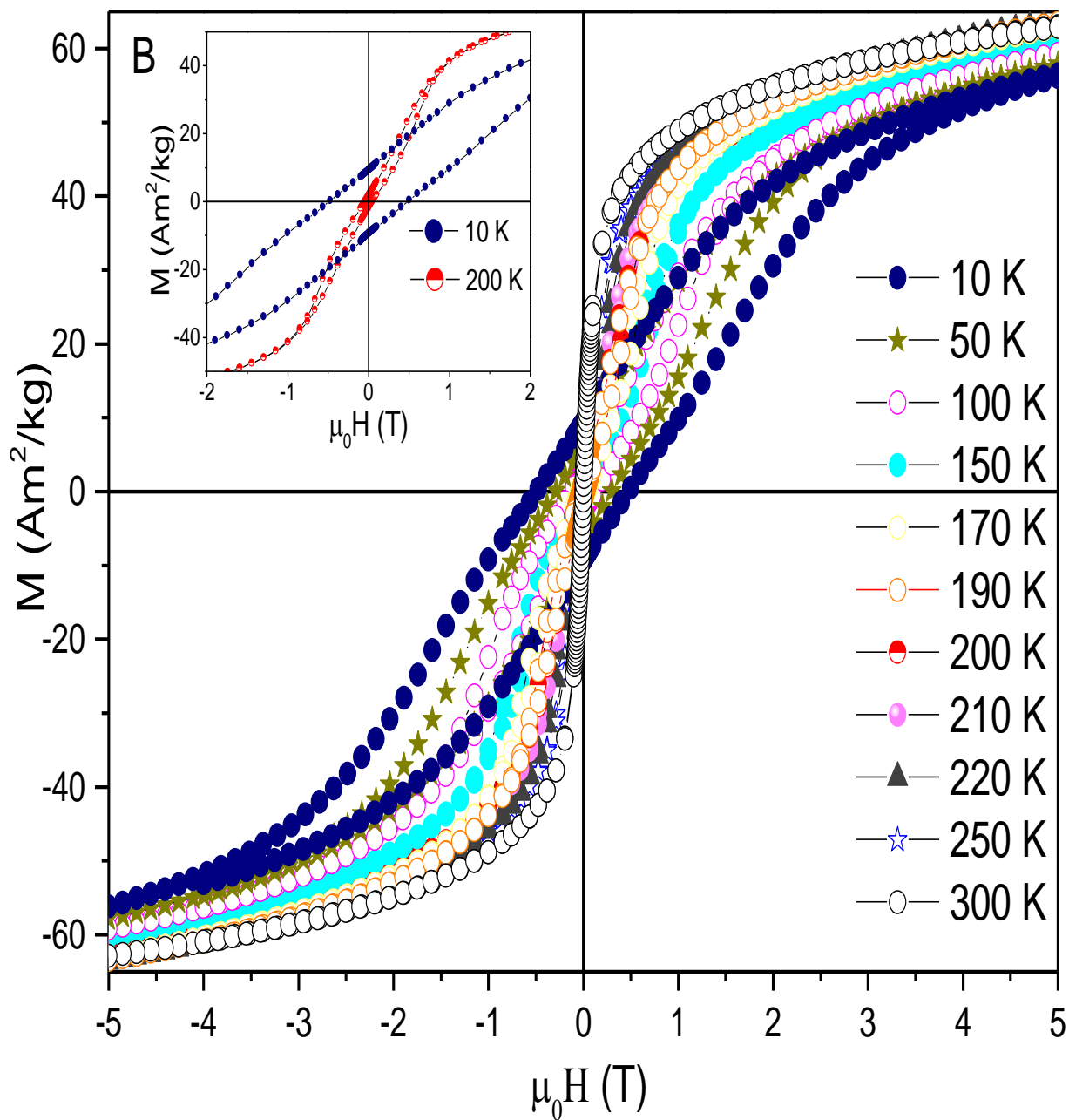


Figura 4.6 – Curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas e para campos magnéticos de até 5 T.

Na Figura 4.6 é apresentado as curvas de magnetização em função do campo aplicado ($M(H)$) para diferentes temperaturas. Para $T = 300 K$, a curva apresenta uma aparente superposição de comportamento ferromagnético com paramagnético. Isso pode ser interpretado como uma consequência das diferentes temperaturas de ordenamento das sub-redes de Fe (que está paramagnética nesta temperatura) e Mn (que está ferromagnética nesta temperatura). Vemos também que todas as curvas não saturam mesmo em $10 K$ para campo de $5 T$. Para baixas temperaturas, as curvas $M(H)$ tornam-se complexas, possuindo formato tipo S na região intermediária (veja *inset* da Figura 4.6). Este comportamento da histerese magnética para a liga Fe_2MnGa (entre $100 K$ e $200 K$) é similar ao encontrado no sistema Mn_2PtGa para temperaturas entre $40 K$ e $70 K$ [76]. Para este sistema, foi assumido apenas uma temperatura de ordenamento magnético (proveniente do Mn), que passa por uma transição do estado PM para o FM em $230 K$ e depois do estado FI para o AFM à medida em que a temperatura é reduzida. Portanto, o formato tipo S na curva é atribuído a transição do estado AFM para o FI induzido pelo campo magnético, como é possível observar na Figura 4.7. No nosso caso, a origem do laço tipo S é diferente, e se deve ao fato de os átomos de Mn estarem ordenados magneticamente acima de $300 K$, enquanto os átomos de Fe não estão ordenados, e a medida que a temperatura é reduzida, os átomos de Fe vão de ordenando e acoplado com os átomos de Mn . Com isso, podemos sugerir que laço tipo S observado na liga Fe_2MnGa se dá pelo fato dos átomos de Fe e Mn estarem fracamente ligados em torno de $200 K$, e o mecanismo pode se explicado da seguinte maneira: assumindo que os momentos magnéticos dos diferentes átomos de Mn (acoplados) estão alinhados com o campo magnético externo \vec{H}_{ap} , enquanto os momentos magnéticos dos átomos de Fe vão gradualmente se alinhando na direção do campo magnético a medida em que sua intensidade aumenta, sofrendo uma transição meta-magnética de um estado de baixa magnetização (spins antiparalelos) para um estado de magnetização mais alta. Seria como se o sistema estivesse saindo de uma configuração semelhante à da Figura 4.5 – (a) para uma configuração semelhante à mostrada na Figura 4.5 – (b) induzida pelo incremento do campo magnético e pelo fato das sub-redes de Mn e Fe estarem fracamente ligadas. Portanto, (i) considerando a presença das desordens

atômicas comumente encontradas nas ligas Heusler e (ii) que os momentos magnéticos do *Fe* rotacionam na direção do campo magnético para altos valores de \vec{H}_{ap} , o estado magnético da liga Fe_2MnGa não é completamente colinear com a direção do campo magnético. Um argumento para isso é se observamos que não há saturação nas curvas $M(H)$ mostradas na Figura 4.7. Para Mn_2PtGa [76], é também mostrado que o estado *AFM* não é perfeito para baixas temperaturas, o comportamento tipo *spin-glass* é sugerido sendo devido a desordens químicas, que favorece um estado magneticamente não homogêneo. Os autores também sugerem que esta desordem é responsável pelo complexo comportamento magnético da liga Mn_2PtGa , além de influenciar fortemente na transição *AFM* para *FI* induzida pelo campo magnético. Nas nossas amostras, o mecanismo responsável pelas diferentes características das curvas $M(H)$ é também influenciado pelo grau de desordem química presente na amostra, e isto será evidenciado a seguir com os resultados obtidos quando se aplica os processos para laminar ou fazer o pó da amostra.

Voltando na Figura 4.6, notamos também que com a redução da temperatura as curvas vão perdendo a forma de *S* (a partir de 50 *K*), mas a histerese magnética vai se formando e torna-se bem evidente em $T = 10$ *K*. Isto é devido ao fato de a medida em que a temperatura vai diminuindo, o acoplamento entre a sub-rede de *Fe* e *Mn* vão se intensificando, e a curva ganha a forma comumente observados em acoplamentos magnéticos antiparalelos.

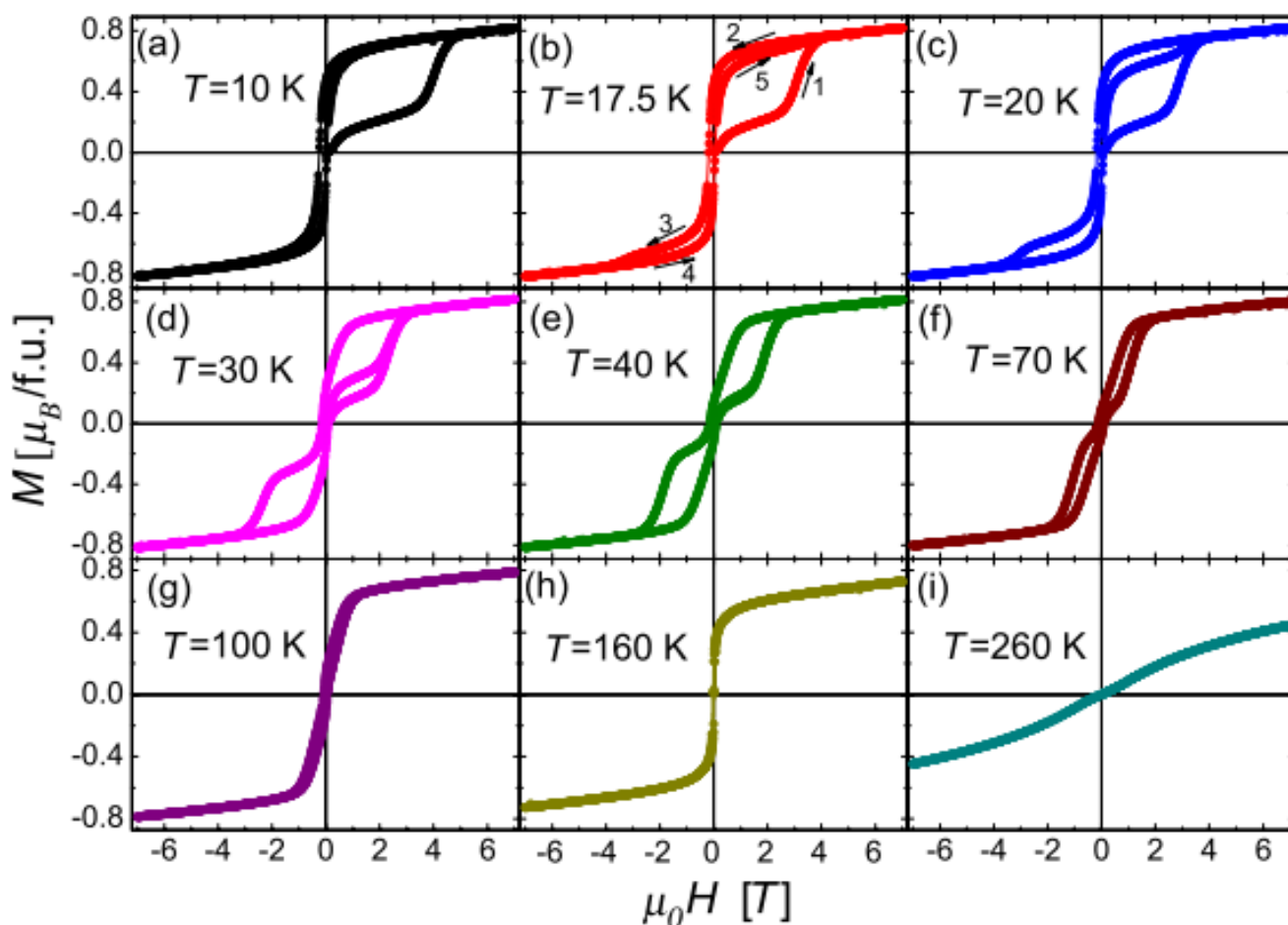


Figura 4.7 – Curvas $M(H)$ obtidas para diferentes temperaturas no processo ZFC.

Na Figura 4.8 é mostrado as curvas $M(T)$ para a amostra Fe_2MnGa após ser laminada para gerar a fita (RNA) e a amostra limada para gerar o pó (PNA), não sendo submetidas a nenhum tipo de tratamento térmico. Podemos observar mudanças significativas, como a grande redução da magnetização (de $55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ em 5 T na amostra B para $33 \text{ Am}^2/\text{kg}$ na amostra RNA e $4,5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ na amostra PNA). Além disso, observamos também o deslocamento dos picos (onde a magnetização passa a cair com a redução da temperatura) para mais baixas temperaturas, quando comparadas com a amostra B (de 300 K na amostra B para em torno 170 K para as amostras RNA e PNA). Observamos que o processo de limar a amostra afeta mais nas propriedades magnéticas da liga Fe_2MnGa (maior redução na magnetização). Outra diferença que podemos observar da Figura 4.5 é que o valor da magnetização para baixas temperaturas (10 K) é maior do que os valores

em altas temperaturas (antes do pico), que é o oposto do comportamento observado na amostra *B*.

Na Figura 4.9 é mostrado as curvas $M(H)$ para as amostras *RNA* e *PNA*. Observamos novamente que o regime de saturação não é obtido mesmo para campos de 5 T em 10 K. Além disso, vemos que agora a curva $M(H)$ obtida em 300 K possui magnetização máxima menor do que em temperaturas mais baixas, sendo o oposto ao observado na amostra *B*, que aparentemente é devido ao fato das temperaturas de acoplamento magnética entre as duas sub-redes magnéticas terem se deslocado para temperaturas mais baixas. Considerando os resultados obtidos do DRX e a discussão realizada nas amostras *RNA* e *PNA*, podemos indiretamente inferir esses processos mecânicos podem favorecer um aumento da desordem química, que afetam diretamente nas propriedades magnéticas.

As amostras *RNA* e *PNA* foram submetidas posteriormente ao mesmo tratamento térmico da amostra *B* (descrito no capítulo 3), e o resultado das curvas $M(T)$ e $M(H)$ das amostras *RA* e *PA* são mostrados na Figura 4.10 e Figura 4.11, respectivamente.

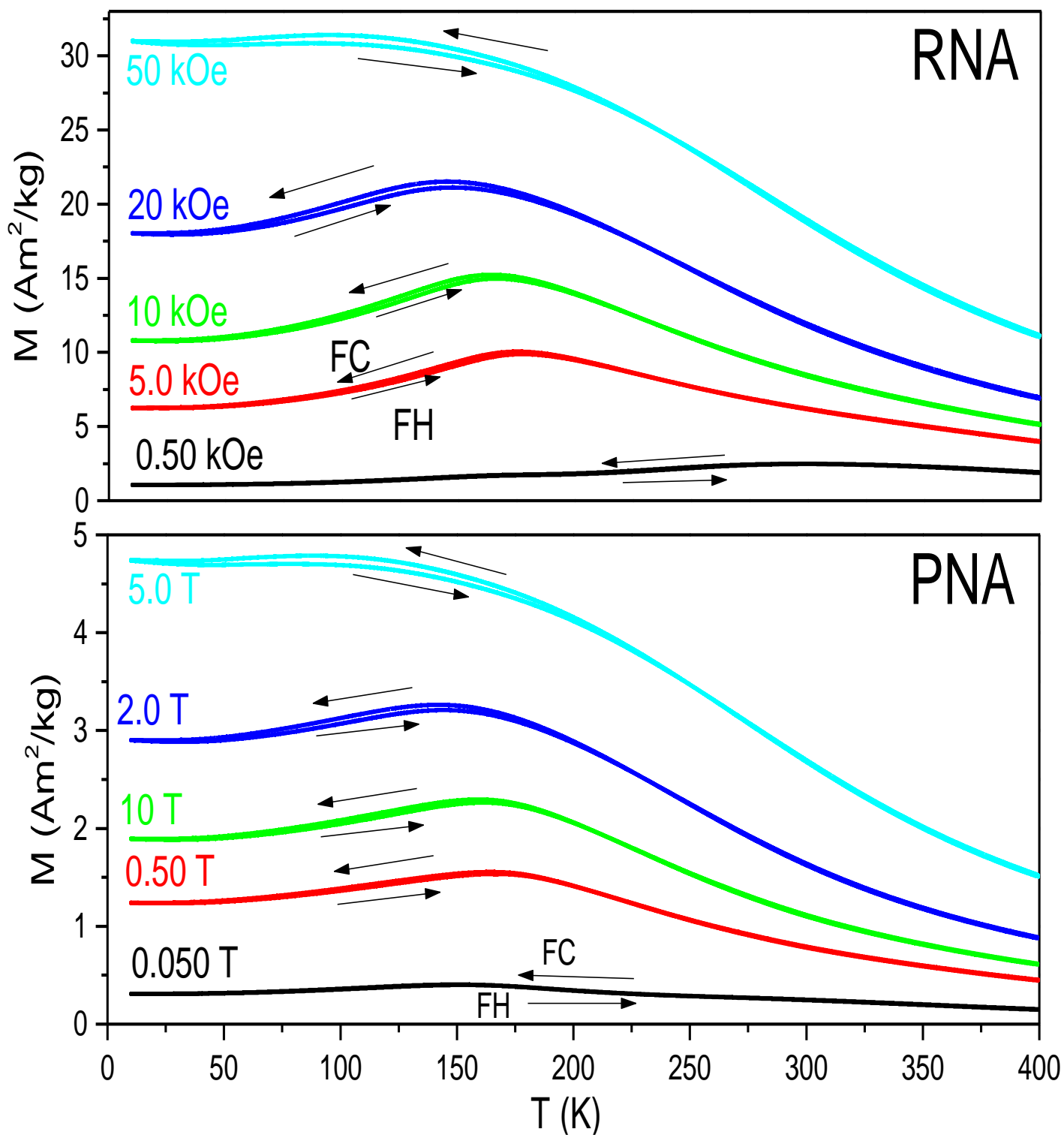


Figura 4.8 – Curvas $M(T)$ da amostra em fita (RNA) e da amostra em pó (PNA) sem tratamento térmico, obtidas em diferentes campos magnéticos.

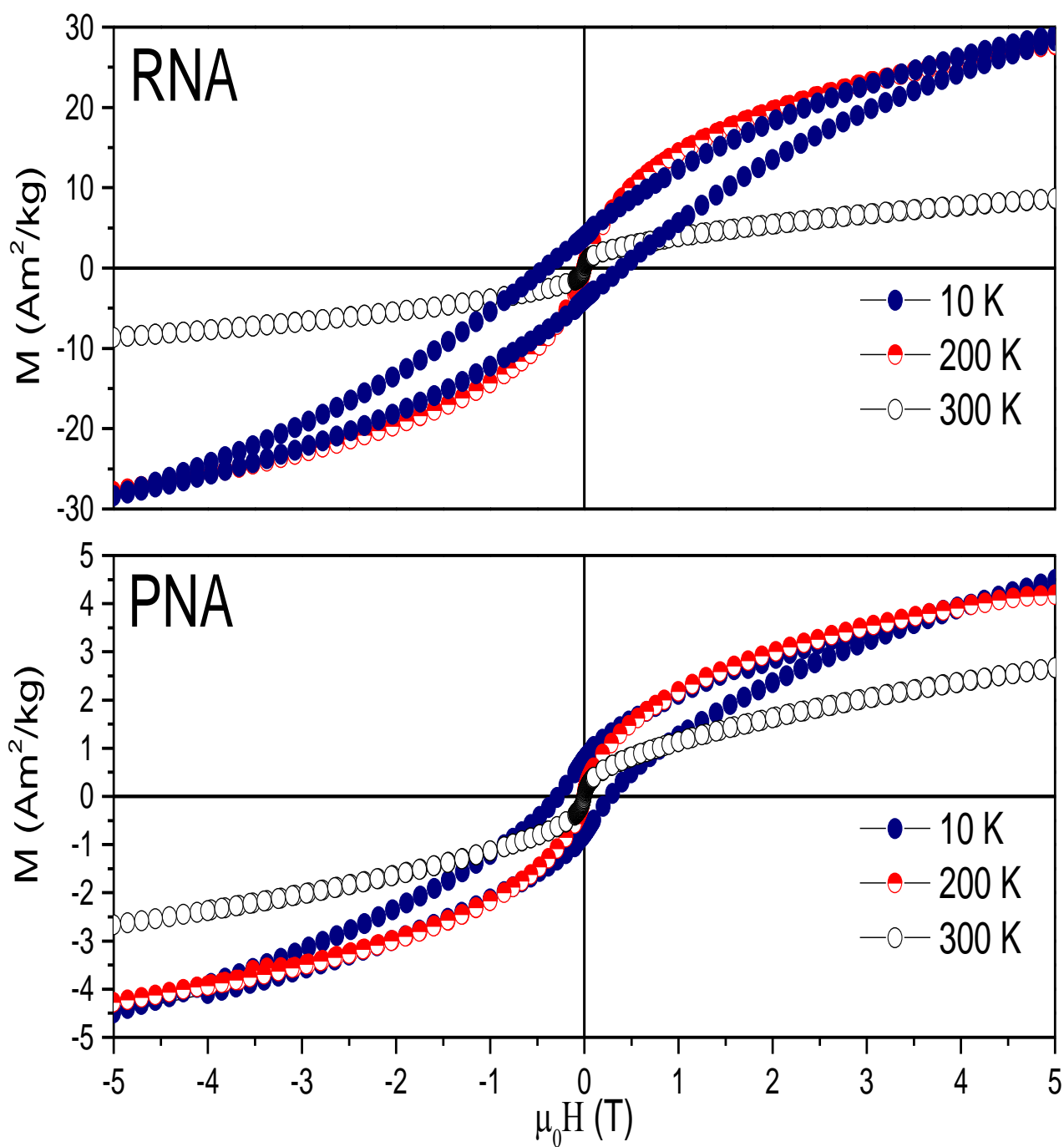


Figura 4.9 – Curvas $M(H)$ da amostra em fita (*RNA*) e a amostra em pó (*PNA*) sem tratamento térmico, obtidas em diferentes temperaturas e para campos de até 5 T.

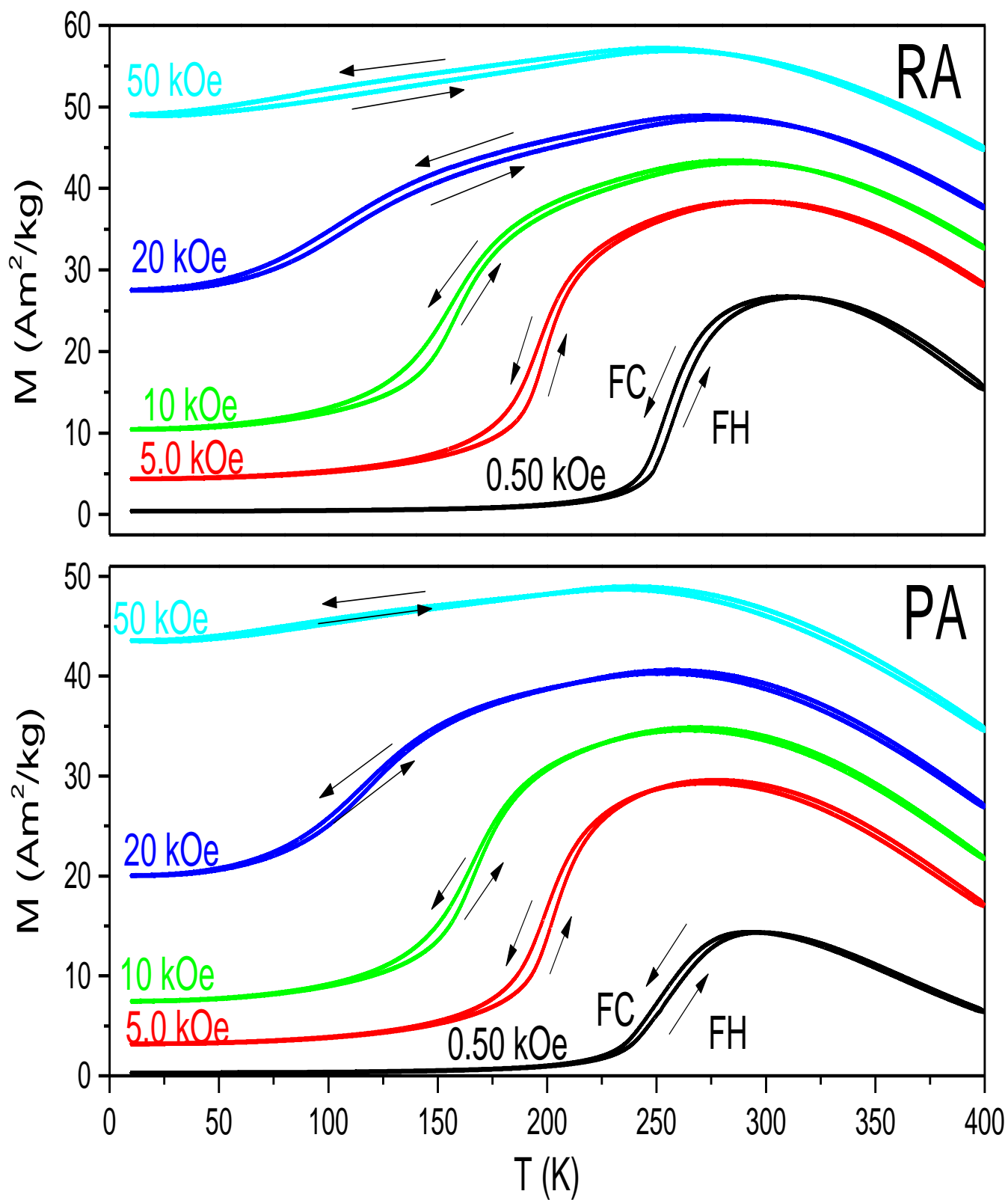


Figura 4.10 – Curvas $M(T)$ da amostra em fita (RA) e da amostra em pó (PA) após passarem pelo tratamento térmico, obtidas em diferentes campos magnéticos.

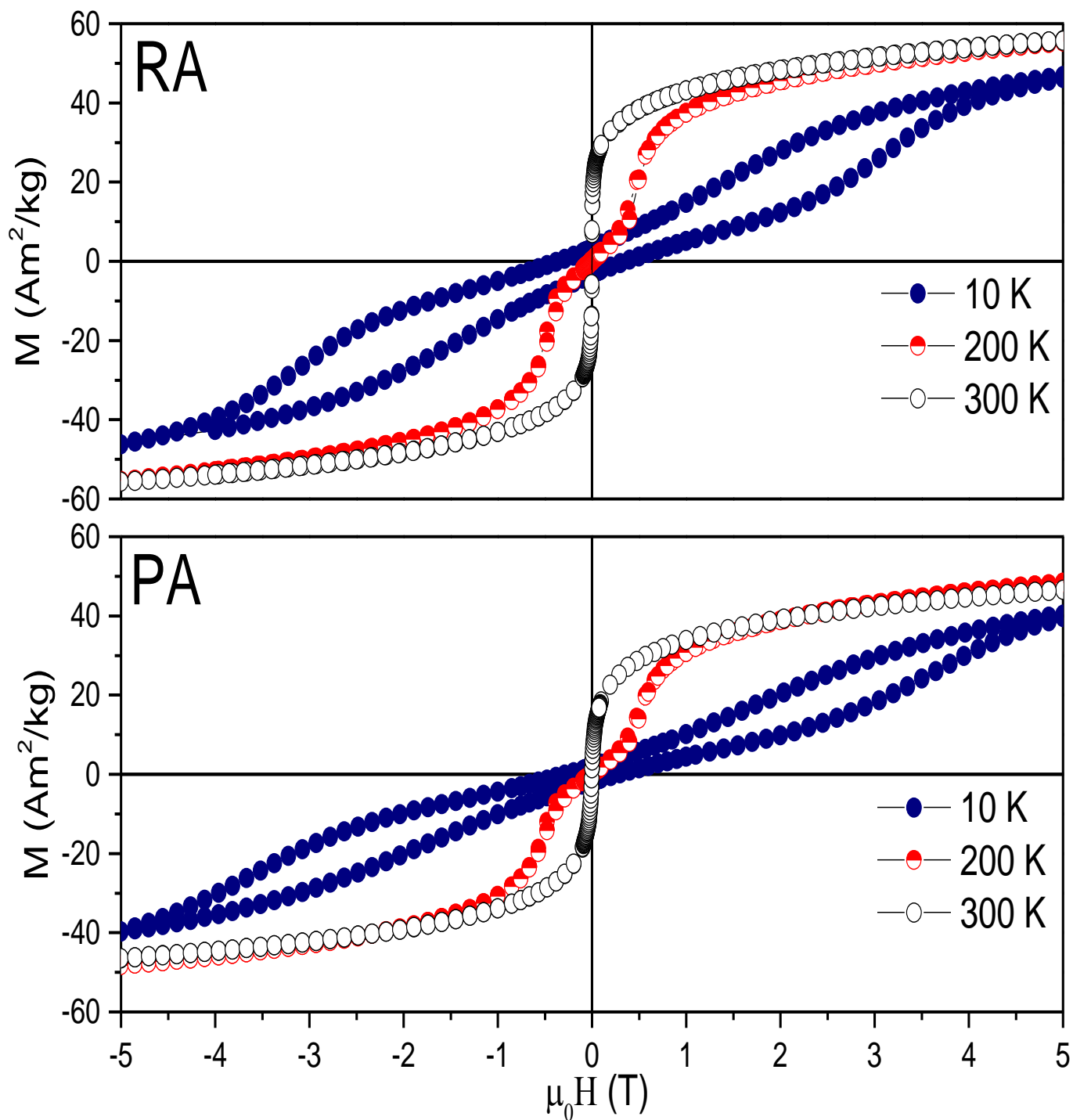


Figura 4.11 – Curvas $M(H)$ da amostra em fita (RNA) e a amostra em pó (PNA) sem tratamento térmico, obtidas em diferentes temperaturas e para campos de até 5 T.

Analisando as curvas $M(T)$ e $M(H)$ das amostras RA e PA , podemos primeiramente notar uma grande semelhança de comportamento entre elas e, o mais importante, a semelhança com o comportamento apresentado na amostras B (Figuras 4.3 e 4.6). Além disso, o laço S nas curvas $M(H)$ ficaram mais evidentes do que na amostra B . Por outro lado, quando a temperatura é reduzida abaixo de 200 K , as interações AFM e FM (devido a presença das desordens químicas) são intensificadas, provocando um estado magnético frustrado. Essas características são responsáveis pelo laço de histerese em forma de cintura de vespa (*wasp-waist hysteresis loop*) observado na curva $M(H)$ obtida em 10 K . Um laço de histerese cintura de vespa é aquele cuja largura se estreita quando a magnetização vai a zero e depois de abre novamente, sendo observados em muitos materiais, e sendo comumente encontrado em sistemas que apresentam acoplamentos antiparalelos [77]–[80]. Algumas outras diferenças podem ser evidenciadas: (i) os valores obtidos da magnetização são diferentes entre as amostras B , RA e PA (Para campo de 5 T , temos $43\text{ Am}^2/\text{kg}$ para a amostra PA , $40\text{ Am}^2/\text{kg}$ par a amostra RA e $55\text{ m}^2/\text{kg}$ para a amostra B), (ii) as temperaturas onde os picos são observados nas curvas $M(T)$ são também diferentes (maior temperatura na amostra B do que na amostra RA e PA). Estas diferenças nos valores da magnetização das curvas $M(H)$ e também nas posições dos picos nas curvas $M(T)$ podem ser devido a diferença no grau das desordens químicas e também das tensões internas na qual cada amostra está submetida.

Para ajudar a elucidar os mecanismos que provocam essas mudanças nas propriedades magnéticas, as amostras em pó e em fita foram submetidas a técnica de espectroscopia *Mössbauer* em campo nulo, e os espectros estão representados na Figura 4.12 [(a) PNA e (b) PA] e Figura 4.13 [(a) RNA e (b) RA].

Os espectros obtidos em 300 K para as amostras sem tratamento térmico são mostrados nas Figuras 4.12 – a) e 4.13 – a). Elas foram ajustadas com uma única linha assimétrica e alargada. O deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{-Fe}$ é próximo de zero na temperatura ambiente, que significa que os ambientes químicos da amostra e da fonte são parecidos. O alargamento observado sugere que os átomos de Fe estão em um ambiente onde o gradiente de campo elétrico (V_{zz}) e o campo magnético hiperfino (B_{hf}) coexistem. Quando a temperatura é reduzida, as linhas de

absorção vão se desdobrando, mas o sextetos não ficam bem definidos para as amostras *PNA* e *RNA*.

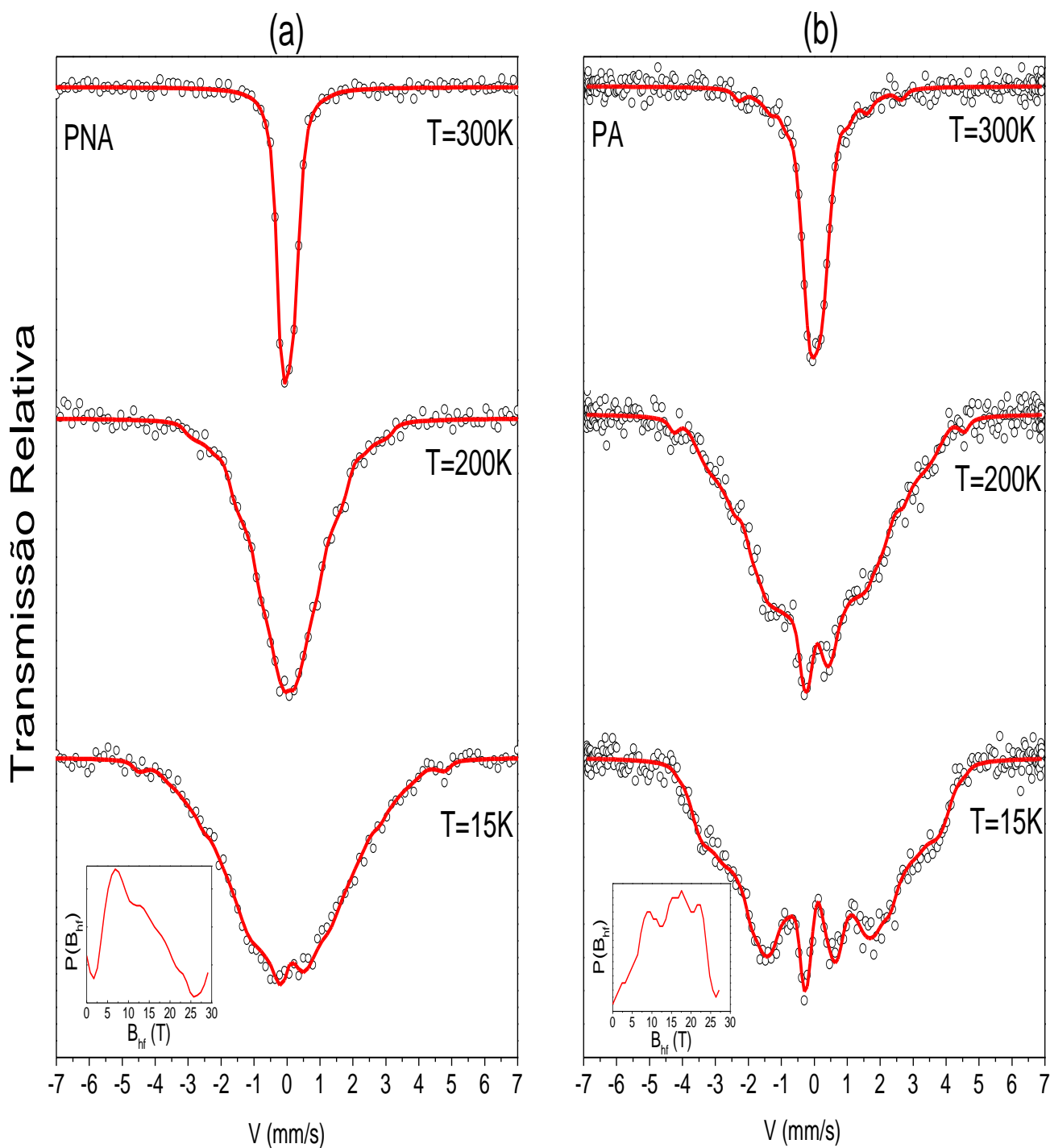


Figura 4.12 – Espectro *Mössbauer* obtido para a liga Fe_2MnGa em campo nulo para diferentes temperaturas para a amostra em pó a) sem tratamento térmico (*PNA*) e b) com tratamento térmico (*PA*). A distribuição do campo magnético hiperfino está plotado para o espectro obtido em 15 K.

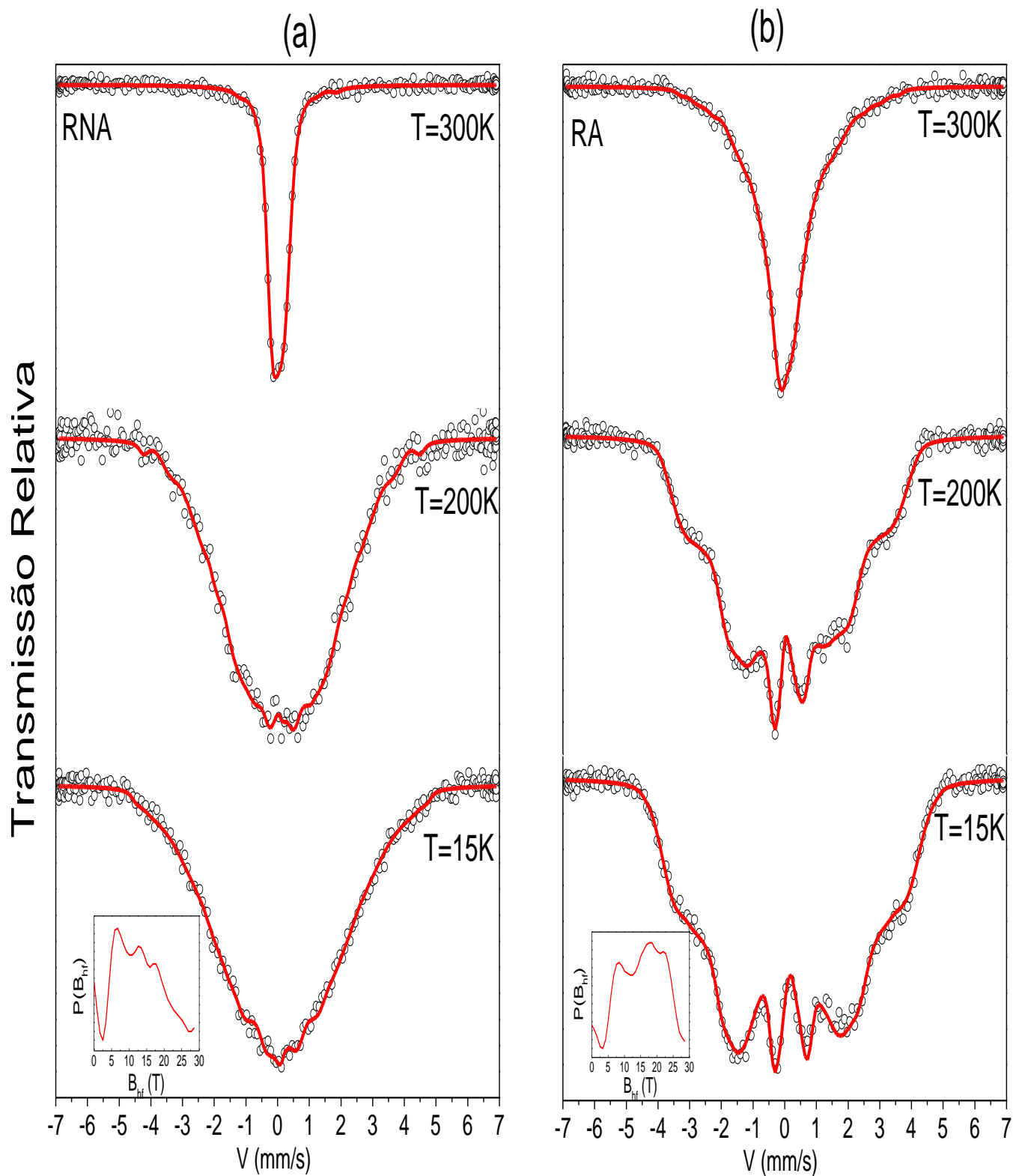


Figura 4.13 – Espectro *Mössbauer* obtido para a liga Fe_2MnGa em campo nulo para diferentes temperaturas para a amostra em fita a) sem tratamento térmico (*RNA*) e b) com tratamento térmico (*RA*). A distribuição do campo magnético hiperfino está plotado para o espectro obtido em 15 K.

Para baixas temperaturas (15 K), é mostrado o gráfico com os resultados da média dos valores de B_{hf} , onde é possível notar que o valor para a amostra *PNA* é menor do que para a amostra *RNA*, resultado que corrobora com as discussões já feitas sobre a diferença o grau de desordem química que elas possuem, sugerindo que ele na amostra *PNA* este grau é maior.

Portando, considerando os padrões do DRX das amostras não tratadas, elas mostram que a simetria se mantém cúbica e com similar parâmetro de rede, diferentes comportamentos magnéticos e distintos espectros *Mössbauer*, o que leva a concluir que as mudanças nas propriedades magnéticas da liga Fe_2MnGa devido aos processos mecânicos estão relacionadas as desordens químicas induzidas entre os átomos de *Fe*, *Mn* e *Ga* na estrutura $L1_2$. Estas desordens químicas são favorecidas pela redução do tamanho de grão e aumento da tensão interna, que é maior no processo de limar a amostra (alta redução da magnetização comprada com as outras amostras). Os processos mecânicos entregam uma energia adicional que provoca difusão atômica entres os átomos de *Fe*, *Mn* e *Ga*, mas mantendo a estrutura cubica como podemos ver dos DRX. O argumento do aumento da tensão interna induzindo difusão atômica pode ser suportada se considerar que pequenas mudanças na concentração de *Fe* pode ajudar a estabilizar a estrutura $L2_1$ em vez da estrutura $L1_2$, como foi discutido no Capítulo 2. Essas desordens químicas vão favorecer distintas interações magnéticas entre $Fe - Mn$, $Fe - Ga$ e $Mn - Ga$, como pode ser vistos nos resultados.

Agora será discutido os espectros *Mössbauer* obtidos para as amostras que foram tratadas termicamente, mostrados nas Figuras 4.12 – b) e 4.13 – b). Podemos observar grandes diferenças desses espectros quando comparados os das amostras sem o tratamento térmico. Em baixas temperaturas, o sexteto fica mais bem definido nas amostras tratadas, mas as linhas ainda estão bem alargadas em relação ao esperado para um composto ordenado. O espectro *Mössbauer* obtido em baixa temperatura (4,2 K) em resultados anteriores para a amostra em pó [23] é ligeiramente diferente do mostrado na Figura 4.12 – b). Esta diferença no espectro da amostra *PA* é assumido como sendo devido a diferença no grau de desordem química das duas amostras (foram submetidas a tratamentos térmicos distintos). É possível notar também assimetria na forma das linhas exibido nas Figuras 4.12 – b)

e 4.13 – b). Em altas temperaturas (300 K), os átomos de *Fe* em ambas as amostras (*PA* e *RA*) são submetidas a um baixo valor de B_{hf} , enquanto um significativo valor de magnetização é observado nesta temperatura. Isto indica que os momentos magnéticos dos átomos de *Fe* em 300 K estão no estado paramagnético para ambas as amostras. No entanto, a presença de um valor de B_{hf} diferente de zero é consequência das interações magnéticas dipolar proveniente dos átomos de *Mn* que reduz o processo de relaxação magnética dos *spins* do *Fe*, levando ao efeito de alargamento da linha. Em 200 K, o espectro já adquire características semelhantes ao observado no espectro em 15 K (exceto o valor de B_{hf}). Portanto, o desdobramento do espectro observado nas amostras *PA* e *RA* indica que os dois átomos de *Fe* na célula unitária podem interagir de maneira diferente com os átomos de *Mn* vizinhos devido a diferença do grau da desordem química. Considerando também que as curvas $M(H)$ não saturam, devido ao estado magnético frustrado, nós podemos, de fato, esperar a ocorrência da distribuição de B_{hf} nos sítios de *Fe* devido a diferença das interações magnéticas causadas pelas desordens na estrutura $L1_2$.

É importante mencionar que a forma cintura de vespa (*wasp-waisted*) observado nas curvas $M(H)$ em 10 K é bastante influenciada pelo arranjo atômico da estrutura $L1_2$ devido as desordens químicas. Assumindo uma diferença no grau de desordem química de todas as amostras analisadas neste trabalho, podemos discutir a diferença na forma das curvas $M(H)$ obtidas em 10 K. Notamos que as curvas $M(H)$ obtidas em 10 K para as amostras *B*, *PA* e *RA* possuem (i) diferença em sua forma, (ii) diferença nos valores da magnetização obtidos em 5 T e (iii) os picos observados nas curvas $M(T)$ ocorrem em diferentes temperaturas, sendo que na amostra *B* estes picos ocorrem em mais altas temperaturas. Sendo assim, considerando os valores da magnetização e que os picos nas curvas $M(T)$ são ligeiramente maiores na amostra *B* quando comparado com os valores obtidos nas amostras *PA* e *RA* em 10 K e 5 T, podemos concluir que após aplicar os esforços mecânicos nas amostras, e mesmo tratando termicamente, elas ainda possuem alta desordem química quando comparadas com a amostra *B*. Por isso o laço cintura de vespa (*wasp-waisted*) não é observado na amostra *B*. Além disso, comparando os resultados da magnetização máxima (máximo valor em 10 K e 5 T), a posição do

pico nas curvas $M(T)$ e também o espectro *Mössbauer* das amostras *PA* e *RA* (obtido em 300 K - Figuras 4.12 – b e 4.13 – b), é possível concluir que a amostra *PA* aparentemente possui um grau de desordem química maior do que na amostra *RA* (apresenta maior desdobramento no espectro do que na amostra *PA*).

Portanto, as diferenças nas curvas de distribuição de B_{hf} das amostras *PA* e *RA* também reflete o caráter das desordens químicas mencionadas acima.

Na amostra B' foi realizado também um estudo para analisar o efeito de *Exchange Bias* (EB) que é reportado na literatura [22], [66]. O EB é um fenômeno que causa um deslocamento em campo do ciclo de histerese depois da amostra ter sido resfriada sobre um campo magnético a partir de altas temperaturas (acima da temperatura crítica da fase magnética dura). Nas ligas Heusler, o EB é frequentemente reportado emergindo de interfaces magnéticas acopladas entre duas diferentes fases magnéticas ordenadas, sendo uma correlacionada ao ordenamento AFM dos átomos de *Mn* que aparece devido as desordens do tipo B_2 na estrutura $L2_1$ [16], [81].

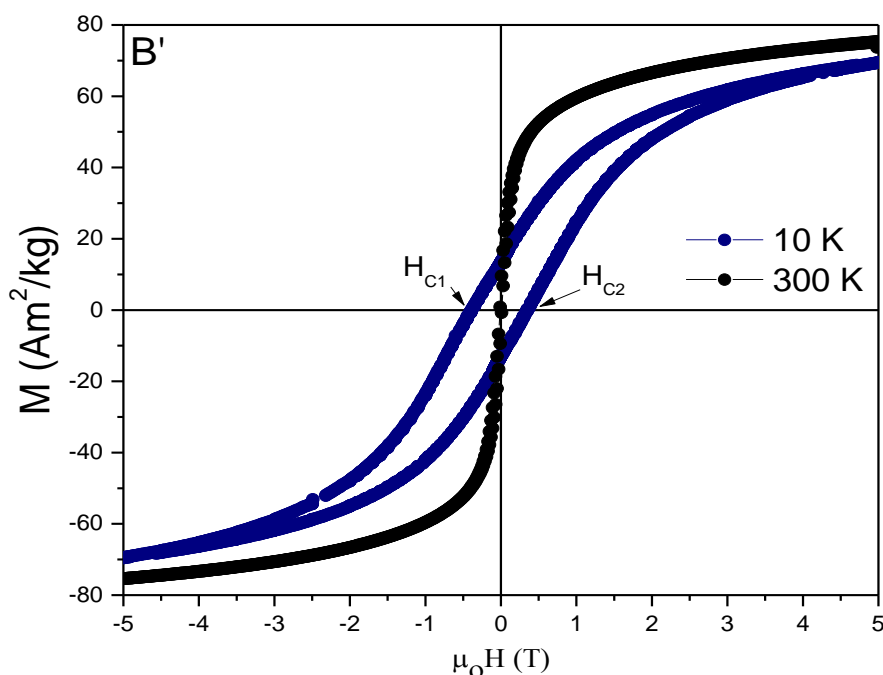


Figura 4.14 – Curvas $M(H)$ obtidas para as temperaturas de 300 K e 10 K (ZFC). Os campo H_{c1} e H_{c2} são definidos para curva obtida em 10 K

Na Figura 4.14 é mostrado duas curvas $M(H)$ obtidas em 300 K e 10 K no processo *ZFC* para a amostra B'. O comportamento está de acordo com o que já foi discutido anteriormente para a amostra B. Na Figura 4.15 mostra as curvas $M(H)$ obtidas no processo *FC*, onde a amostra foi aquecida acima de 400 K (portanto acima de T_C^{Fe}) e resfriada até 10 K sobre diferentes campos aplicados. Foram aplicados dois métodos: (a) curvas $M(H)$ obtidas na faixa $H_{scan} \pm 50 \text{ kOe}$ (H_{scan} é o campo máximo que a amostra será medida para obter o *loop* em 10 K) depois da amostra ter sido resfriada de 400 K sobre diferentes valores de campo magnético aplicado (H_{FC}) e (b) O campo máximo do escaneamento (H_{scan}) é igual ao campo aplicado no processo *FC* (H_{FC}). Notamos que os conjuntos de curvas $M(H)$ obtidas em 10 K (Figura 4.15 (a) e (b)) apresentam aparentemente o efeito de EB, quando comparado com a curva $M(H)$ obtida em 10 K no processo de *ZFC* (Figura 4.14). Além disso observamos também que há um grande deslocamento ao longo do eixo de magnetização, que será calculado da seguinte forma:

$$D = \frac{\Delta M}{M_{R+}}$$

Onde $\Delta M = M_{R+} - M_{R-}$, com M_{R+} e M_{R-} definido como a magnetização remanente quando o campo magnético é reduzido e aumentado, respectivamente. Para um campo aplicado de 5 T, o valor obtido de D é de aproximadamente 41 %. A Figura 4.15 - (a) apresenta o campo H_{C2} (definido na Figura 4.14) e M_R praticamente independente da magnitude de H_{FC} . No entanto, há primeiro um aumento nos valores de H_{C1} (definido na Figura 4.14) e um substancial aumento de M_{R+} , que está associado ao fato de mais spins estarem congelados da direção de H_{FC} . Este tipo de comportamento observado em curvas $M(H)$ – *FC* é frequentemente encontrado em sistemas de *spins* frustrados [82].

Com relação as curvas $M(H)$ – *FC* obtidas para diferentes campos H_{scan} e H_{FC} (Figura 4.15 - (b)), notamos que o campo H_{C1} são independentes da intensidade do campo H_{FC} . Além disso, para baixos valores de H_{FC} , as curvas são deslocadas horizontalmente e verticalmente na direção do campo magnético aplicado e do eixo de magnetização, respectivamente. Esses deslocamentos nas curvas $M(H)$ reduzem quando H_{FC} aumenta (veja o *inset* na Figura 4.15 – (b)). Calculando os

valores de H_C e o deslocamento horizontal das curvas $M(H)$, notamos que o deslocamento horizontal reduz, enquanto que os valores de H_C diminuem com o aumento de H_{FC} , resultados estes similares aos encontrados na literatura sobre a liga Fe_2MnGa associando ao efeito EB [22], [66]. Novamente, o deslocamento vertical observado nas curvas $M(H)$ e sua redução com o aumento da magnitude de H_{FC} deve ser considerado também. De acordo com a literatura, estas características (a redução do deslocamento horizontal e vertical nas curvas $M(H)$ e o aumento de H_C enquanto H_{FC} aumenta) são devidos ao *minor loop effect*, que é um efeito observado quando as curvas de magnetização são obtidas fora do regime de saturação, e o efeito fica mais pronunciado em materiais magnéticos duros [83]. Essa fenômeno é reportado em vários sistemas na literatura, e frequentemente em materiais configuração de *spin* não colinear [82], [84], o que corrobora com as discussões feitas até aqui. Posteriormente os autores corrigiram seu modelo físico assumindo a existência do *minor loop effect* em vez de EB.

No Capítulo 5 será apresentado as conclusões deste trabalho, onde será sintetizado todos os resultados mostrados acima.

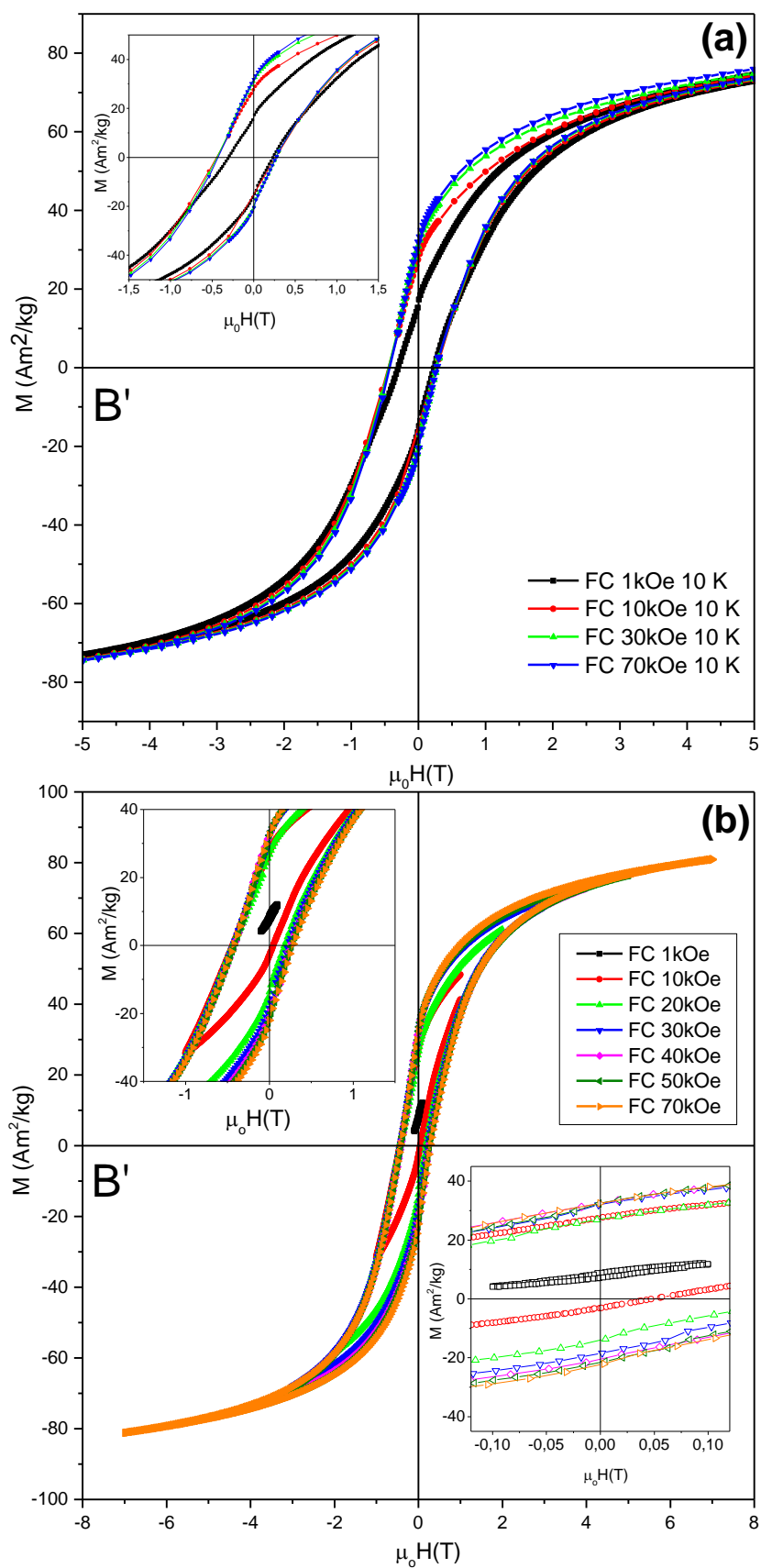


Figura 4.12 – Curvas $M(H)$ obtidas pelo processo FC em 10 K. (a) O campo máximo aplicado

Capítulo 5

5 - Conclusão

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas da liga Fe_2MnGa preparada por fusão a arco voltaico, onde foi realizada uma análise das propriedades deste sistema e de como elas mudam quando a liga é submetida a esforços mecânicos (limar e laminar) e tratamento térmico, aplicando técnicas locais e de volume (*bulk*). Foi demonstrado que este material se cristaliza na estrutura cúbica $L1_2$, não apresentando transformação de fase martensítica no intervalo de temperatura estudado ($10K - 400K$). O sistema apresenta duas sub-redes magnéticas (Fe e Mn) que possuem diferentes temperaturas de ordenamento magnético, com este resultado não sendo bem reportado na literatura e não ser encontrado frequentemente em compostos ternários. Abaixo da temperatura de ordenamento da sub-rede de Fe , ocorre um acoplamento magnético antiparalelo com a sub-rede de Mn , com este acoplamento não sendo colinear, e esta configuração pode ser responsável pelos deslocamentos vertical e horizontal nas curvas $M(H) - FC$ (*minor loop effect*). É observado também um histerese térmica nas curvas $M(T)$ (realizada nos processos FC e FH) que pode ser causado pelas diferentes estruturas de domínios magnéticos formada durante o ordenamento magnético da sub-rede de Fe .

Além disso, se observa que o material é dúctil e bastante sensível aos esforços mecânicos, sendo um comportamento similar ao observado em ligas Heusler mais frágeis a base de Mn quando pulverizadas. A caracterização estrutural dos materiais submetidos a esforço mecânico sugerem que a estrutura se mantém cúbica, com os picos de Bragg ficando mais alargados e menos intensos, e esses efeitos sendo associados a redução do tamanho de grão e aumento das tensões internas, causados nos processos de limar e laminar as amostras. Realizando o tratamento térmico na fita e no pó, nota-se que o procedimento favorece a estabilização da estrutura ordenada $L1_2$, onde os picos de Bragg ficam mais

estreitos e intensos quando comparados com os materiais que não foram submetidos ao tratamento térmico. Foi mostrado que as desordens químicas persistem (de modo a influenciar nas propriedades do sistema) mesmo nos materiais tratados termicamente (considerando a ausência dos picos de Bragg para baixas posições angulares), com estas desordens se encontrando em maior grau nas amostras que foram submetidas aos esforços mecânicos. Estas desordens químicas são responsáveis pelas diferentes propriedades magnéticas observadas na liga Fe_2MnGa . Enquanto para as amostras não tratadas termicamente o esforço mecânico reduz bastante as temperaturas de ordenamento magnético das sub-redes de Mn e Fe , para as amostras tratadas, a sub-rede de Mn se ordena em temperaturas acima de 300 K , enquanto a sub-rede de Fe se ordenam abaixo de 300 K . Portanto, neste estado atômico ordenado, a diferença na temperatura de ordenamento magnético e a diferença no grau de desordem química provoca um estado magnético frustrado entre os *spins* de Fe e Mn quando as amostras atingem temperaturas abaixo do ordenamento magnético da sub-rede de Fe , gerando uma competição entre as interações de $Mn - Mn$, $Fe - Fe$ e $Fe - Mn$. Para temperaturas em torno de 200 K , as sub-rede de Fe e Mn estão fracamente ligadas, e os *spins* de Mn vão se alinhar com a direção do campo magnético e quando a magnitude do campo aumenta os *spins* do Fe giram e produzem o laço em forma de S (transição metamagnética de um estado de baixa magnetização (antiparalelo) para um estado de maior magnetização). Por outro lado, em baixas temperatura (10 K), a intensidade das interações de troca aumentam como consequência do grau de desordem química, e para as amostras que passaram por esforços mecânicos e tratamento térmico, devido a competição entre interações AFM e FM , nas curva $M(H)$ é observado uma histerese magnética em forma de cintura de vespa (*wasp-waist hysteresis loop*). Os valores de magnetização máxima da liga Fe_2MnGa (obtidos em 5 T) são dependentes também destes fatores. É importante enfatizar que mais trabalhos teóricos e experimentais são ainda necessários para definir melhor a estrutura de *spin* da liga Fe_2MnGa .

Apêndice A

A – Instrumentos de Medidas

Neste apêndice serão discutidas algumas técnicas para caracterização magnética de uma amostra. Será discutido o princípio de funcionamento do DRX, VSM, e EM.

A.1 – Difração de Raios-X

Para que ocorra um pico intenso de radiação espalhada, a diferença de caminho entre dois raios refletidos de planos de Bragg sucessivos é $2d\sin(\theta)$, onde θ é o ângulo de incidência. Para que ocorra interferência construtiva, essa diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimento de onda.

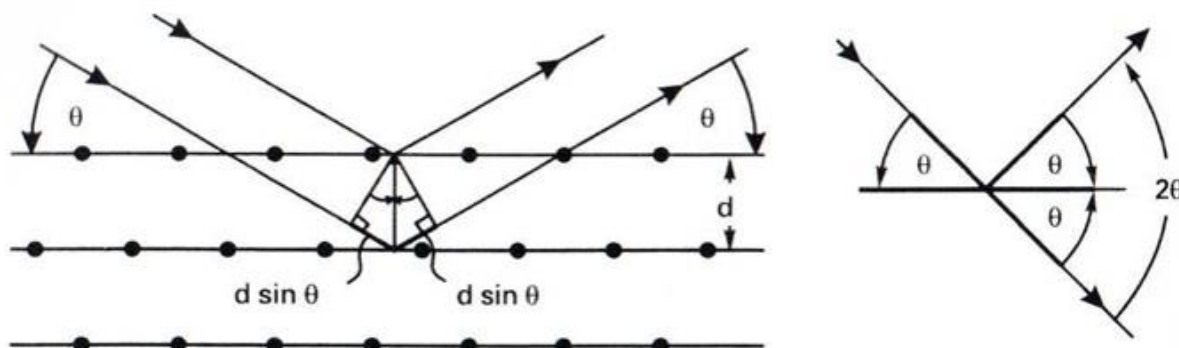


Figura A.1 – Representação de feixes de raios X sendo refletidos por dois planos sucessivos de forma especular [84].

Essa condição é conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

Onde n é um número inteiro, θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano de incidência e λ é o comprimento de onda da radiação espalhada e d é a distância interplanar (distância entre dois planos sucessivos), onde para um sistema cúbico, o espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede da célula unitária e dos índices de Miller h , k e l , dado pela seguinte equação:

$$d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (\text{A.2})$$

Ainda podemos combinar as equações (A.1) e (A.2) para gerar a equação:

$$a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta} \quad (\text{A.3})$$

Em geral, o ângulo θ que aparece nos difratogramas de raios-X é o dobro do ângulo θ da lei de Bragg, pois o ângulo que aparece nos difratogramas é o ângulo de espalhamento do feixe de raios-X, e não o ângulo do feixe com o plano. Existem diversas geometrias utilizadas para gerar um difratograma, e a que foi utilizada neste trabalho é o método do pó.

A.2 – PPMS (*Physical Properties Measurements System*) e o VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*)

O PPMS é um sistema que permite realizar diversas medidas magnéticas, como calor específico, suscetibilidade magnética AC, magnetização em função da temperatura ou do campo magnético, e resistividade elétrica AC e DC. Este equipamento é fabricado pela Quantum Design, e está nas dependências do LEMAG (*EverColl 3*). O equipamento opera em um amplo intervalo de temperatura (2 K até 1000 K para o VSM) e campo magnético ($\mu_0\mathbf{H}$ de até 9 T), que é fornecido

por uma bobina supercondutora. O *software* utilizado para controlar o sistema é o PPMS MultiVu, onde pode-se criar as sequências de medida que automatiza a operação do sistema, podendo também controlar parâmetros do sistema manualmente, tais como o campo magnético e temperatura.

A visão da parte externa do PPMS é encontrada na Figura 3.3. É possível visualizar o sistema de controle de gás, que é constituído de uma bomba de vácuo tipo *Scroll* (Modelo SH – 110), válvulas e medidores de pressão e temperatura, além do sistema de controle eletrônico, o *Dewar* e a parte superior onde está acoplado o VSM.

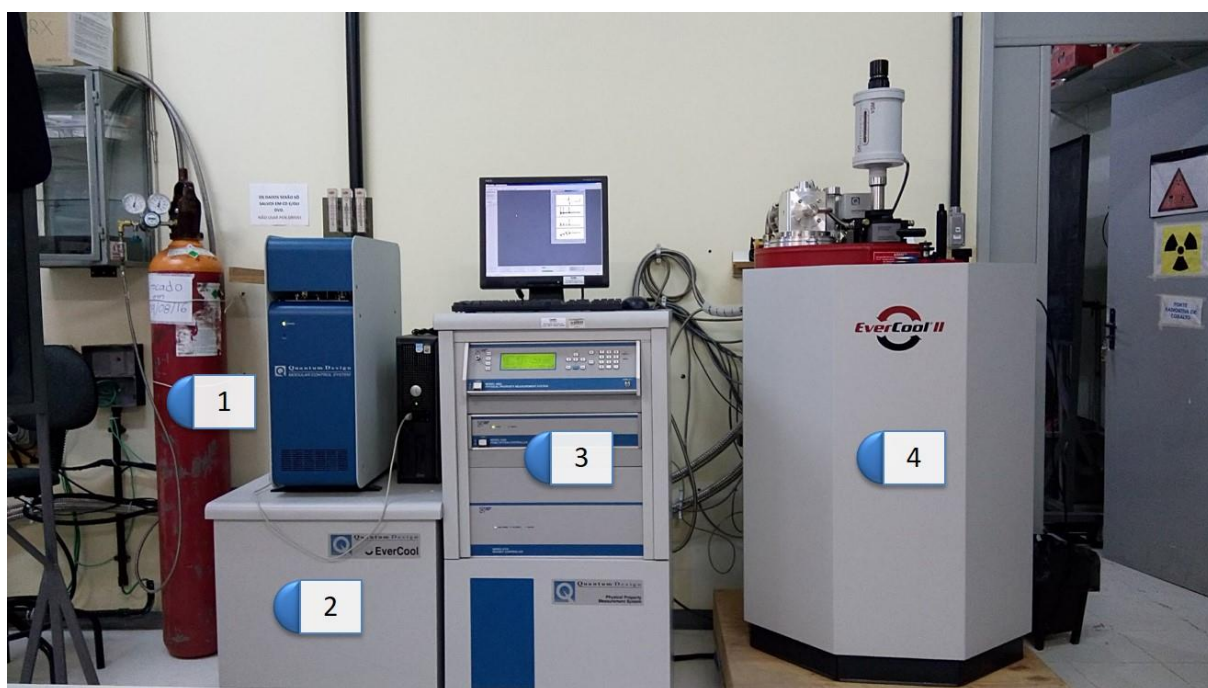


Figura A.2 – Sistema de medidas PPMS. Na figura é possível ver onde está localizado o (1) cilindro de Hélio, o (2) sistema de controle de gás, o (3) sistema de controle eletrônico, o (4) DEWAR e o (5) VSM.

Dentro do DEWAR possui um sistema de liquefação do gás Hélio (He) (*Evercool*) que mantém o tanque de Hélio líquido com uma capacidade entre 68% e 75% da sua capacidade máxima. O sistema de controle eletrônico possui todos os equipamentos eletrônicos necessários para o funcionamento do *PPMS* e controla suas medidas. A bomba de vácuo é utilizada para fazer vácuo dentro do *PPMS*

Probe (região onde fica a amostra). Na parte superior do *PPMS Probe* é onde conectamos o módulo que dependerá do tipo de medida que será realizado.

O VSM foi desenvolvido por S. Foner [85], é uma técnica simples, porem muito eficaz para caracterização das propriedades de materiais magnéticos, e uma das mais utilizadas, possuindo uma sensibilidade de 10^{-5} Am². O princípio de funcionamento do VSM é baseado na lei de indução de Faraday, através da detecção de uma força eletromotriz induzida em uma bobina.

Em um VSM, uma amostra magnetizada por um campo magnético uniforme é sujeita a uma vibração mecânica, com amplitude constante em relação às bobinas captadoras, mantidas estacionárias. Neste processo, como a amostra se move, sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas de captação, e isto produz uma diferença de potencial alternada, diretamente proporcional à magnetização, que pode ser amplificada e detectada [75]. Na Figura A.1 podemos visualizar o esquema de um VSM.

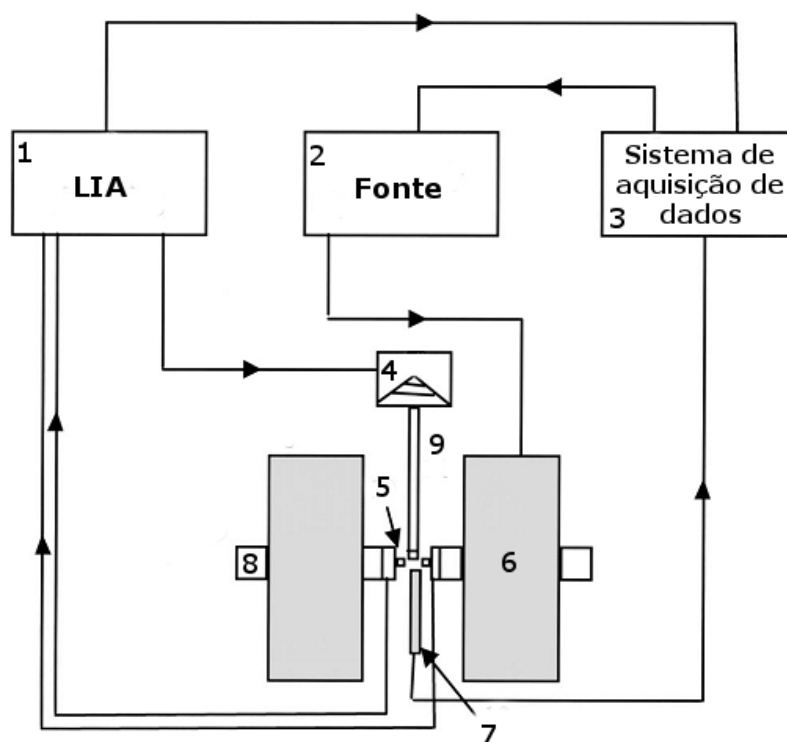


Figura A.3 – Diagrama esquemático de um Magnetômetro de Amostra Vibrante: (1) Dispositivo eletrônico de recuperação de sinal (LIA-amplificador “lock-in”), (2) Fonte de alimentação, (3) Sistema de aquisição de dados, (4) Um vibrador mecânico, (5) Bobina captadora, (6) O eletroímã, (7) Sensor de campo, (8) Polo Magnético, (9) Haste com a amostra [86].

A amostra é fixada na extremidade da haste e se move próximo à bobina de captação. A outra extremidade da haste é fixada a um vibrador mecânico. O campo magnético pode ser aplicado perpendicularmente ou transversalmente ao movimento da amostra. Usualmente a simetria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora na configuração Helmholtz ou solenoidal. A simetria transversal é utilizada em sistemas onde o campo magnético é gerado por eletromagnetos [75].

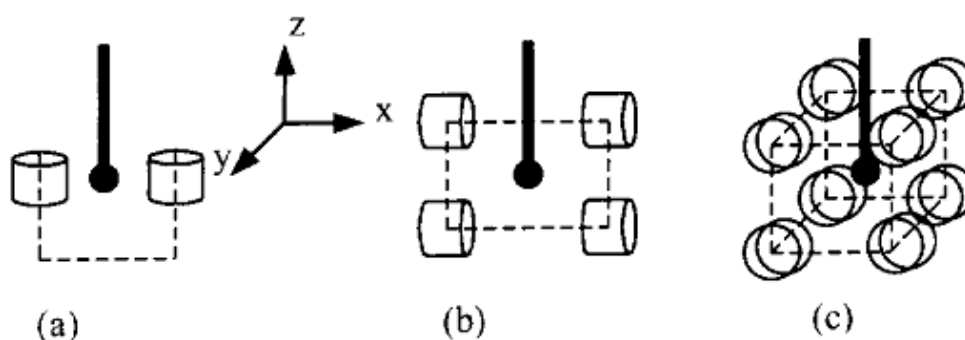


Figura A.4 – Exemplos de geometria transversal. A amostra se desloca no eixo z [87].

A3 – Espectroscopia Mössbauer

O efeito *Mössbauer* foi observado em 1957 por Rudolf Mössbauer trabalhando em amostras de ^{191}Ir em seu doutorado. O efeito propiciou o prêmio Nobel de Física em 1961. É considerada uma técnica local, na qual um núcleo sonda é utilizado para revelar parâmetros específicos, obtidos a partir da interação deste núcleo com a vizinhança. Este núcleo sonda tem suas propriedades previamente conhecidas, e a superposição entre a função de onda do núcleo sonda com a função de onda da vizinhança em que ele está inserido permite obter parâmetros como o campo magnético hiperfino B_{hf} (relacionado a densidade de spins), deslocamento isomérico δ (relacionado a densidade de carga eletrônica do

núcleo sonda), orientação do momento magnético do átomo sonda, desdobramento quadrupolar, dentre outras grandezas.

A técnica consiste na emissão e absorção de raios γ sem recuo (fluorescência), permitindo emissão/absorção ressonante sem criação/aniquiação de fônons na rede.

O deslocamento isomérico, que é o deslocamento do centro de gravidade do espectro *Mössbauer*, ocorre quando a densidade de carga eletrônica no núcleo da fonte difere da densidade de carga eletrônica do núcleo sonda presente na amostra. Se o ambiente químico da fonte e do átomo sonda forem o mesmo, a ressonância ocorrerá para $v = 0 \text{ mm/s}$, mas como geralmente os ambientes químicos são diferentes, a velocidade na qual ocorre a ressonância irá ser deslocada, como podemos ver na Figura 3.3.

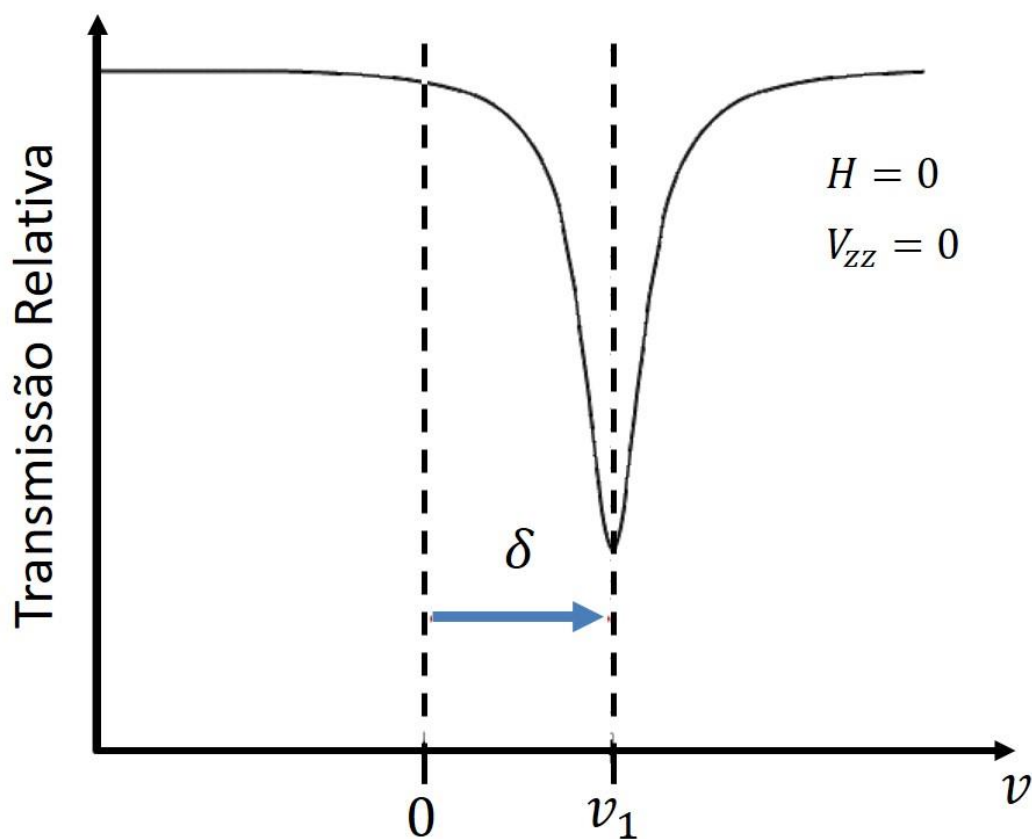


Figura A.5 – Forma do espectro Mössbauer quando o núcleo sonda absorvedor encontra-se com uma densidade de carga eletrônica na região nuclear diferente da configuração do núcleo emissor [88].

A letra δ indica a mudança na energia necessária para excitar o absorvedor, que pode ser visto pelo deslocamento da velocidade Doppler de 0 para v_1 .

Quando núcleo sonda está com uma distribuição assimétrica de carga na sua vizinhança, ele fica submetido a um gradiente de campo elétrico (V_{zz}), que dá origem a interação quadrupolar, levantando parcialmente degenerescência do estado nuclear excitado. O efeito desta interação no espectro é observado por duas linhas separadas, onde a separação é proporcional ao desdobramento quadrupolar. O resultado pode ser visto na Figura 3.5.

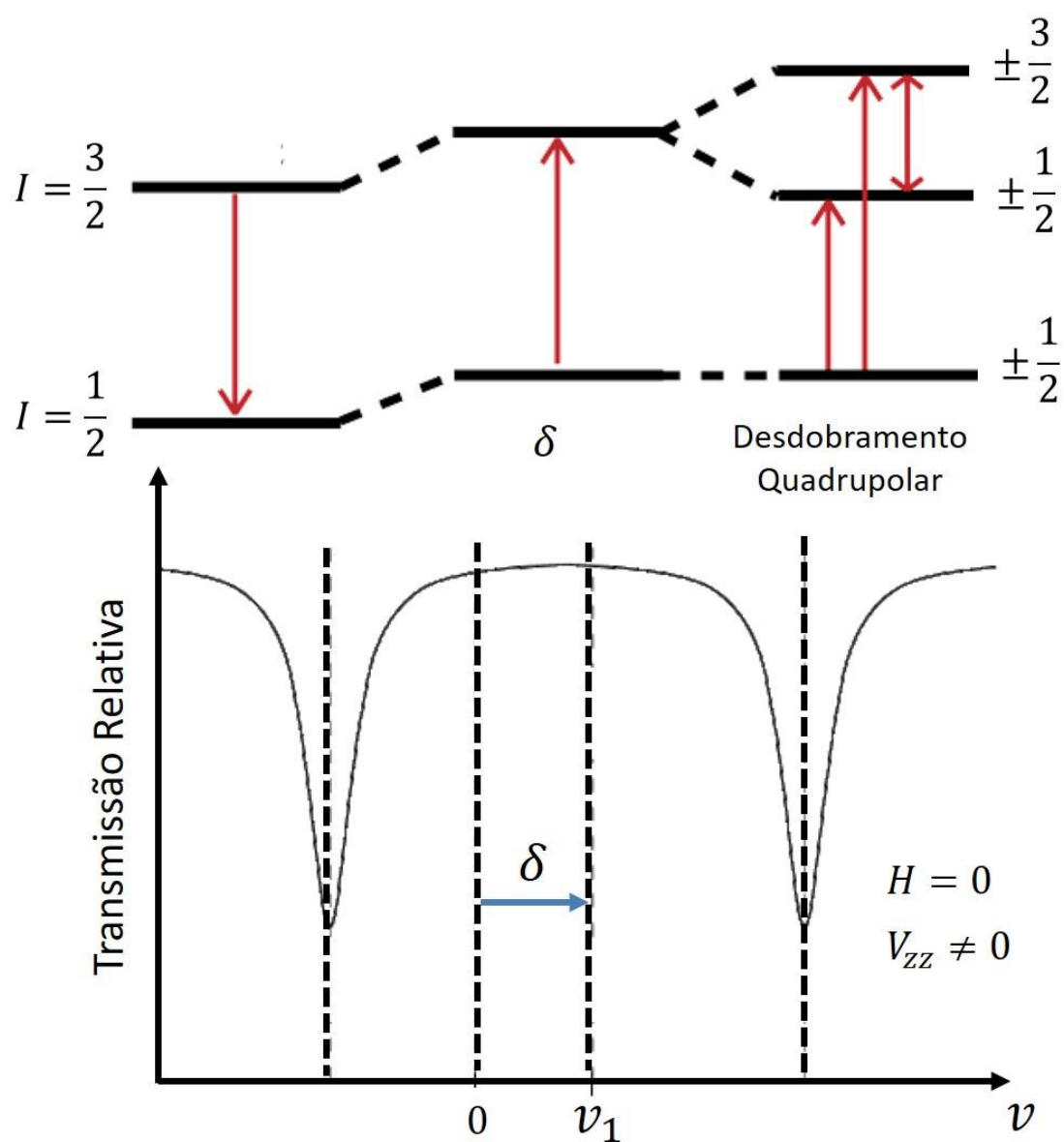


Figura A.6 – Forma do espectro Mössbauer quando o núcleo sonda absorvedor está submetido a um gradiente de campo elétrico V_{zz} , além de possuir densidade de carga eletrônica na região nuclear diferente da configuração do núcleo emissor [88].

Outro efeito magnético que podemos observar no espectro Mössbauer é o desdobramento magnético, que é quando o núcleo sonda está submetido a um campo magnético externo ou hiperfino, mostrado na Figura 3.6. Neste caso, os estados nucleares (estado fundamental $I = \frac{1}{2}$ e o primeiro estado excitado $I = \frac{3}{2}$) têm suas degenerescências totalmente levantadas (efeito Zeeman nuclear) e se desdobram em seis subníveis igualmente espaçados.

Apesar dos três efeitos citados acima (deslocamento Isomérico, interação quadrupolar e desdobramento magnético) terem sido tratados de forma isolada, na maioria dos casos o espectro apresentará uma combinação desses efeitos e de outros que não foram abordados, como a influência da direção de incidência dos feixes γ . E isso gera modificações na forma do espectro *Mössbauer*, como assimetrias ou mudanças nas profundidades das linhas, além de a amostra poder apresentar mais de uma fase magnética, gerando a sobreposição dessas fases no espectro. Não são todos os elementos químicos em que se pode observar o efeito Mössbauer, e neste trabalho foi utilizado o isótopo ^{57}Fe , que é o mais utilizado. Outros isótopos comumente utilizados são ^{129}I , ^{119}Sn e ^{121}Sb . Uma abordagem mais profunda sobre espectroscopia Mössbauer pode ser encontrada na referência [89].

A estrutura do espectrômetro *Mössbauer* consiste basicamente de uma fonte de cobalto inserida em uma matriz cúbica de Ródio Rh, que emite a radiação γ que atravessa a amostra e é detectada por um analisador proporcional, cujo os pulsos são pré-amplificados. A contagem dos fótons que chegam no detector é feita no tempo, e quando ocorre a absorção ressonante, a contagem de fótons diminui, gerando assim o espectro (a fonte está acoplada a um motor em movimento controlado, e o espectro relaciona a intensidade dos fótons emitidos em função da velocidade da fonte, velocidade esta que está associada a energia Doppler modificada pelo motor). Há a necessidade de se criar uma janela em torno da energia que possibilita o efeito *Mössbauer* e que o detector consegue discriminar, pois a fonte emite outras energias em maior fração (como a de raios-X), que tornaria a linha de base muito intensa e a queda da contagem dos fótons no tempo devido a ressonância seria mascarada. Para o ^{57}Fe , as energias que geram o EM são $14,4\text{ keV}$ e 137 keV , mas o sistema utilizado nesta tese detecta a menor.

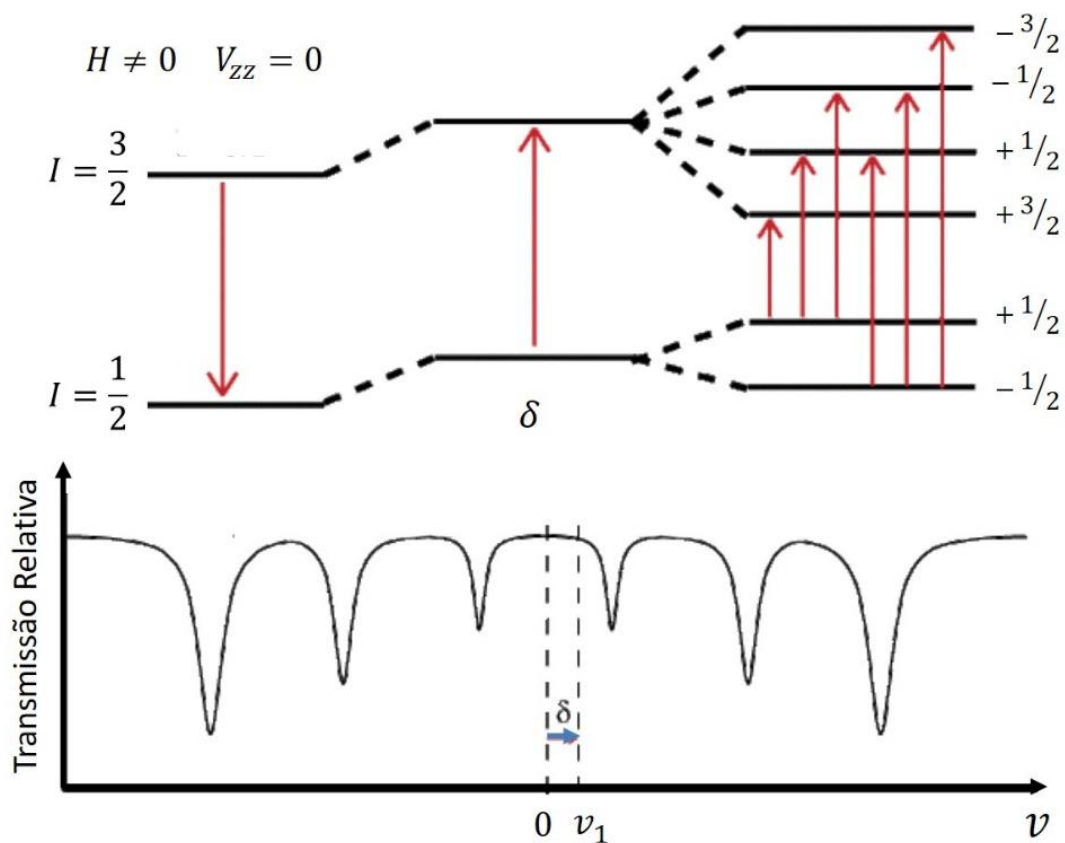


Figura A.7 – Forma do espectro *Mössbauer* quando o núcleo sonda absorvedor está submetido a um campo magnético externo ou hiperfino, mas gradiente de campo elétrico $V_{zz} = 0$ [88].

Apêndice B

B – Artigos Publicados

Accepted Manuscript

Wasp waisted-like hysteresis loops observed in the γ -Fe₂ MnGa compound

J.R. Andrez, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica, A. Biondo

PII: S0925-8388(17)30073-7

DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.01.053](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.053)

Reference: JALCOM 40420

To appear in: *Journal of Alloys and Compounds*

Received Date: 14 September 2016

Revised Date: 12 December 2016

Accepted Date: 5 January 2017

Please cite this article as: J.R. Andrez, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica, A. Biondo, Wasp waisted-like hysteresis loops observed in the γ -Fe₂ MnGa compound, *Journal of Alloys and Compounds* (2017), doi: 10.1016/j.jallcom.2017.01.053.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Wasp waisted-like hysteresis loops observed in the γ -Fe₂MnGa compound

J. R. Andrez,¹ E. C. Passamani,¹ A. Y. Takeuchi,¹ C. Larica,¹ and A. Biondo¹

Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910, Vitória, ES, Brazil

Bulk and local magnetic properties of the polycrystalline Fe₂MnGa compound, submitted to cold-work and annealing, have been studied using DC magnetization measurements and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy in a broad temperature range (15-400 K). Structural characterization has shown stabilization of an ordered L1₂-type structure for annealed materials. Mechanical cold-work induces grain refinement and internal stress enhancement in the L1₂-type structure, favoring antisite disorder. The chemical disorder favors competitions between antiferro and ferromagnetic interactions and, consequently, leading to a frustrated magnetic state when Fe and Mn sublattices ordered magnetically. Due to the chemical disorder intrinsically found in as-prepared sample or enhanced in annealed cold-work materials, we have shown (i) metamagnetic transition from antiparallel Fe and Mn coupling to a non-collinear magnetic state when applied field strength is increased and (ii) a wasp-waisted magnetic loop character (measured in annealed materials) as consequence of frustration in magnetic interactions between misplaced Fe and Mn neighbors. We also demonstrated that even under similar experimental annealing conditions, the chemical disorders in as-prepared, ribbon and powder samples of the same batch are different, producing distinct magnetic properties of the final product.

I. INTRODUCTION

Mn-based Heusler alloys (Mn-HA) have extensively been studied, in recent decades, because they are relevant functional materials, consequently important for technological applications.¹⁻³ In general, these materials have very interesting structural and magnetic properties often associated with the martensitic phase transition (MPT) either induced by temperature (T) or by an applied magnetic field (H_{ap}).³⁻¹¹ However, some Mn-based HA have not shown the MPT effect, but display a complex magnetic behavior not yet completely understood. Among these materials, we cite the Fe₂MnGa compound that has systematically been studied since 2009, but with still unclear points.¹¹⁻²⁰ For example, it was first expected, by energy minimization, that the Fe₂MnGa would also stabilize in the L2₁-type structure often found in HA. However, it was latter shown theoretically¹³ and experimentally^{14,16} that its crystal structure should be the L1₂-type. More recently, it was reported that the tetragonal-type structure in the FeMnGa series can be achieved for out-stoichiometric compositions.^{15,18,19} From the viewpoint of magnetism, it was first reported, on the one hand, the existence of exchange bias effect for the Fe₂MnGa.^{12,14} On the other hand, it has recently been shown that loop shift effects (previously associated with the exchange bias in this material^{12,14}) could be explained assuming minor loop effects due to a complex magnetic structure that appears in low temperature magnetization experiments.¹⁶ Indeed, it was reported that this compound has the two sublattices (Fe and Mn) with different magnetic ordering temperatures ($T_C^{Mn} > 300$ K and $T_C^{Fe} < 300$ K). Below about 300 K (Fe-sublattice critical temperature) both Fe and Mn sublattices couple nearly antiparallel, resulting in a strong reduction of the sample magnetization (above this

temperature, the Fe sublattices are weak magnetically coupled consistent with a nearly paramagnetic singlet in the 300 K Mössbauer spectrum). In a recent work of Kudryavtsev et al.¹⁶, the neutron diffraction has been applied to study the ferrimagnetic (FI) character of the Fe and Mn coupling (for alloys with compositions close to the Fe₂MnGa compound). The authors have concluded that if there exists the magnetic coupling between the two sublattices, it should be non-collinear.²⁰ Therefore, this recent paper suggests that the spin structures of the Fe-rich Mn-HA are complex and still need more investigations, because the spin structures of these FeMn-based alloys seem to be strongly dependent on the Fe content and the atomic order of the L2₁-type structure.^{12,14,16} Another point that deserves to be mentioned is the large magnetization reduction (when temperature is reduced) found in several different Mn-HA.^{8,21} This effect has been reported to have, at least, two main physical reasons. In the Mn₂PtGa, for example, the magnetization temperature dependence is associated with the fact that the material undergoes from FI to antiferromagnetic (AF) state at low temperatures. In addition, the Mn₂PtGa presents a metamagnetic phase transition induced by field without show structural phase transition. The chemical disorder (antisite atomic disorder) has also been shown to influence the first-order magnetic transition in the Mn₂PtGa and to produce complex spin structure at low temperatures (not completely AF).²¹ For the Mn₂PtGa, it was also observed the following main features: (i) a large zero-field cooled exchange bias (EB) effect, (ii) no magnetization saturation for fields up to 60 T (pulsed fields) and (iii) coexistence of two magnetic phases [FI and AF] at low temperatures (≤ 15 K); the FI fraction in AF state was attributed to chemical disorder.²¹ For the Ni₂MnGa, on the other hand, the magnetization reduction is accomplished by a large thermal hysteresis in magnetization versus temperature measurements (performed in

field-cooling and field-warming modes) and attributed to structural phase transition from the L₂₁-type structure to tetragonal-like one.⁸ It has also been shown for the Ni₂MnGa that structural and magnetic properties are intrinsically related to the atomic ordering of the L₂₁-type structure.⁷ In particular, mechanical work, performed on this brittle material, results at the disappearance of the MPT and causes a strong reduction of the magnetization due to atomic disorder.⁷ Thus, considering the following facts for the Fe₂MnGa: (a) it is in the new class of Mn-based compounds [like as Mn₂PtGa], (b) it stabilizes in the L1₂-type structure (not in the L₂₁) and does not show MPT^{14,16}, (c) it has potential for technological application¹³ and (d) small changes in Fe concentration and intrinsic disorder degree cause different spin and crystalline structures,¹²⁻²⁰ further studies are necessary to show how cold-work and chemical disorder influence magnetic properties of the crystallized Fe₂MnGa. Since Fe₂MnGa has iron as a natural constituent, ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy (MS) is a suitable method to probe Fe environment and its magnetic state after mechanical work has been applied to a synthesized sample. Thus, assuming that cold-works would induce defects and/or would enhance of antisites of this alloy and an experimental method, which probes hyperfine interactions, would give important contribution to understand locally the magnetic properties, in this paper, we present a systematic study of bulk and local magnetic properties of the stoichiometric γ -Fe₂MnGa prepared by arc-melting with subsequent annealing. Specifically, we investigated the changes in magnetic properties due to transformation of the Fe₂MnGa alloy [arc-melted and annealed pellet] to metallic powder and ribbon. Consequently, the chemical disorder enhancement, after the cold-work, on the magnetic properties were studied in non-annealed and annealed products. The role of the antisites/chemical disorder on magnetic frustrations has been discussed and correlated to results recently reported.²¹

II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Polycrystalline pellet of the stoichiometric Fe₂MnGa compound was prepared in an arc-furnace from high graded chemicals of Fe, Mn, Ga powder metals (better than 4N), using a procedure published in the literature.^{6-8,16} After annealing the pellet at 1123 K for 3 days and quenching in water, it was cut in two pieces. One part was transformed in powder sample by filing the material with a special tool (fine powders for X-ray and Mössbauer experiments). The second part was prepared in form of ribbon (20 μ m thick) by a laminator. A small piece was left to serve as reference sample for magnetization, named here as B (button annealed sample). Finally, both parts (powder and ribbon) and also the small piece (reference sample for magnetization) were again annealed under similar conditions of the initial pellet (annealing was performed in the same evacuated quartz tube). X-

ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy (MS) and magnetization measurements were performed in samples before and after annealing. XRD data were collected using a Rigaku diffractometer operating with the Cu-K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm). ⁵⁷Fe transmission Mössbauer spectra were recorded at different temperatures at zero-field in a Janis closed-cycle setup using a 30 mCi ⁵⁷Co:Rh source (the source is kept at 300 K). Magnetization data were collected using two protocols [field-cooled (FC) and field-heated (FH)] in case of M(T) and at different temperatures for the M(H) curves for a maximum field of 50 kOe. Previously as reported, M(H) curves obtained for 7 T did not show saturation.¹⁶ In the FC protocol, the sample was cooled down from 400 K to 10 K and the magnetization data were recording during the cooling procedure. For the FH process, magnetization data were obtained during the sample heating. Magnetization data experiments were performed with in a PPMS system for an maximum H_{app}-field of 50 kOe ($\mu_0 H_{app} = 5$ T). FC M(H) data have shown the loop shift effects already discussed previously.¹⁶

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

Due to the ductile nature of the Fe₂MnGa and also its great sensibility to mechanical work (see below), we have not been able to perform X-ray experiment on the as-prepared sample (B). Polishing, for example, the annealed pellet to have a surface for X-ray experiment leads to change of original atomic arrangement, consequently, causing modifications of magnetic properties. However, a piece of the B-sample has been cut and DC magnetization experiments were done to define the sample main features as reference data, since results of magnetization behavior, for a similar compound, are already published.^{12,14,16} Nevertheless, XRD patterns of the powdered Fe₂MnGa alloy [not-annealed (PNA) and annealed (PA)] and of the ribbon [not-annealed (RNA) and annealed (RA)] are plotted in Fig. 1. A simulated L1₂-type pattern is also added to indicate the peak angular position expected for a crystalline sample. As can be noted, comparing the simulated and experimental patterns, all samples have Bragg peak positions that match with those found for the L1₂-type structure with a lattice parameter of 3.70 Å. In general for ordered compound, Bragg peaks would be expected on the left-hand side of the (111) peak (e.g. the peaks shown in Fig. 1 inset of the simulated pattern). Thus, the absence of these two peaks at lower angular positions, in the experimental patterns, can be due to the lack of perfect atomic ordering for all samples. In other words, some intrinsic chemical disorder is present and it will influence the magnetic properties, as will be discussed (this effect is often found in HA²¹). Furthermore, it is observed that the mechanical cold-work [filing (PNA) or laminating (RNA)], applied to the crystallized as-prepared pellet sample (B), resulted in a broadening of the Bragg peaks as well as they provoke changes in

TABLE I. Lattice parameter (a) calculated from the main Bragg peaks, crystalline grain sizes (t) and microstrains (e) estimated by Williamson-Hall approach for all samples here studied.

Sample	a Å	t Å	e %
PNA	3.702(5)	26(2)	1.40
PA	3.702(4)	119(1)	0.31
RNA	3.699(2)	26(7)	1.44
RA	3.702(1)	167(2)	0.21

the Bragg peak relative intensities. These two effects (broadening and line intensity reduction) may suggest small crystalline grain size effect (values of about 26 Å) and an increasing of internal stresses at the $L1_2$ -structure (values of about 1.4% according to Table I), which may cause an enhancement of chemical disorder.

On the other hand, for the annealed powder (PA) and ribbon (RA) Bragg peaks become narrower, indicating a release of internal stress and recrystallization process. So, while the internal stresses reduced from 1.40 to 0.31 % and from 1.44 to 0.21 %, the grain sizes increased from 26 to 119 Å and from 26 to 167 Å, respectively, for the powder and ribbon samples, but the atomic arrangement is not perfect as mentioned above due to absence of Bragg peaks at the left-hand side of the (111) peak (absence of perfect long range atomic order). Of course, the observed sharp Bragg peaks of annealed samples indicate a better ordered $L1_2$ -structure, in agreement with results reported by other group for similar compound (an intrinsic chemical disorder is naturally found in HA).¹⁴

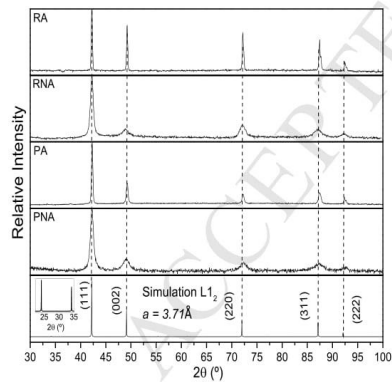


FIG. 1. Room temperature X-ray diffraction patterns of the Fe_2MnGa in powder (PNA and PA) and ribbon (RNA and RA) samples. The line positions, with their respective relative intensities of the simulated structures of the $L1_2$ -type phase, are also shown. Inset figure shows amplification of peaks at 2θ range between 22 and 35°.

FC and FH $M(T)$ curves recorded for different probe fields and also $M(H)$ loops, obtained at distinct temperatures, are displayed in Fig. 2 (a) and (b), respectively for the B-sample (reference sample). Magnetization data, recorded for the lowest probe field (0.050 T), shows a non zero magnetization at and above 300 K, consequently suggesting a magnetic transition from paramagnetic-to-ferromagnetic state (PM-FM) above 300 K (in an ordered compound the transition temperature has been measured to be above 600 K).^{14,16} At 300 K, $M(H)$ curve also presents a superposition of FM and PM components (non saturation of magnetization even at 5 T). Below 300 K, however, there is a strong reduction of the magnetization. As early reported^{16,20}, this behavior could be interpreted as a consequence of Fe-sublattice magnetic ordering coupling antiparallel to Mn sublattices. Theoretically, it was shown that Mn atoms would contribute with nearly $3.1 \mu_B$, while Fe with approximately $1.8 \mu_B$ in the $L1_2$ structure.¹³ Then, considering the antiparallel coupling and two Fe atoms and one of Mn in this structure, the total magnetization for a perfect antiparallel coupling (FI state) would be expected to be nearly zero ($0.5 \mu_B$)¹³, as experimentally shown by results of Fig. 2. This figure also shows that $M(H)$ curves do not show magnetization saturation even at 10 K for a field of 5 T and in $M(T)$ curves the magnetization values are higher at 300 K than those obtained at lower temperatures. These results are similar to those reported from other groups for similar alloy.^{12,14} In brief, low temperature $M(H)$ loops are complex, having a S-like shape in intermediate temperature range [see inset figure: 200 K $M(H)$ curve] and a wasp-waisted-like feature at 10 K. The magnetic loop behaviors measured for the Fe_2MnGa are similar to those found in Mn_2PtGa at intermediate temperatures ($40 \leq T \leq 70$ K).²¹ For the Mn_2PtGa , it was assumed only one magnetic ordering temperature (due to Mn), which makes a transition from PM to FM-like state at 230 K and then to AF state as the temperature is further reduced. Thus, the S-like phase is attributed to a transition from AF to FI state induced by increasing applied field. In our case, it seems to be different because Mn atoms ordered magnetically above 300 K, while Fe atoms are not ordered, as shown by Mössbauer results below (for temperatures lower than 300 K, Fe atoms show a transition from PM to FM). The FM-like features of the Fe sublattice was measured by in-field Mössbauer spectroscopy, as previously reported.¹⁶ Thus, the DC magnetization and in-field Mössbauer results indirectly indicate that both Fe and Mn-sublattices are weak magnetically coupled at about and above 200 K. Below this temperature, both sublattices couple antiparallel, resulting to a low magnetization state. The S-shape, observed in the $M(H)$ curve at 200 K, can first be explained assuming that Mn magnetic moments exchanged-coupled are aligned with the external field H_{ap} and Fe spins will gradually rotate to the field direction, as the field magnitude increases [metamagnetic transition from low magnetization state (antiparallel) to high magnetization one]. Thus, considering (i)

the presence of atomic disorder often found in annealed HA (antites) and (ii) the Fe moments (weakly coupled with that of Mn-sublattice) rotate in the field direction at higher H_{ap} values, the magnetic state of the Fe_2MnGa is not completely collinear to the magnetic field direction; an argument supported by non saturation regime of the magnetization curves (see Fig. 2). In addition, when the temperature is reduced below 200 K, AF and FM exchange interactions (due to chemical disorder, as also assumed for the Mn_2PtGa ²¹) are enhanced, provoking a frustrated magnetic state (sperimagnetic-like spin structure). These features are responsible for wasp-waisted-like loop²³ character observed in the 10 K $M(H)$ curve of the Fe_2MnGa , as will be also shown for annealed samples (powder and ribbon). For the Mn_2PtGa , it was also shown that the AF state is not perfect at low temperatures; a spin-glass-like behavior was suggested due to antisite disorder, which favors a magnetically inhomogeneous state.²¹ The authors also suggested that this disorder is responsible for the complex magnetic properties of the Mn_2PtGa and also influence strongly the AF to FI metamagnetic transition induced by magnetic field. In our samples, two mechanisms may be responsible for different features of the $M(H)$ curves (i) the distinct ordering temperatures of the Mn and Fe sublattices and (ii) the different degrees of chemical disorder that can be established by performing different cold-work and annealing processes, as will be shown later for annealed powder and ribbon (e.g. there exist different degree of chemical disorders, producing distinct magnetic properties in annealed Fe_2MnGa).

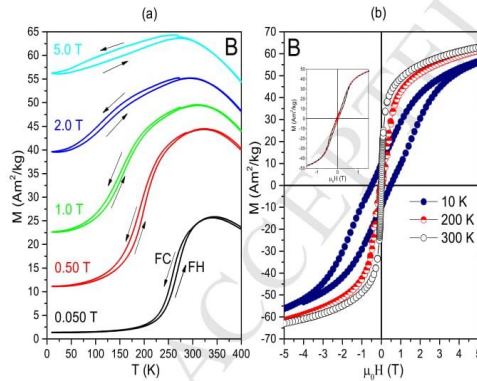


FIG. 2. (a) FC and FH- $M(T)$ recorded at different applied magnetic fields and (b) $M(H)$ curves (obtained at different temperatures for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ alloy [hereafter considered as reference sample (B)]).

When cold-work is applied on the as-prepared sample, changes in the magnetic properties are clearly noticed, as

can be seen by comparing the Fig. 3(a) and (b) for the PNA and RNA samples [for both cases curves of $M(T)$ and $M(H)$] with the magnetization of the B sample shown in Fig. 2. The PNA and RNA samples present a large magnetization reduction [from $55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ at 5 T for the B sample to $33 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for the RNA or $4.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for the PNA]. As notice, the filing process affects much more the magnetic properties of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ compound than the laminating case. Besides the magnetization reduction, it can also be seen a shifting of the $M(T)$ “peak” to lower temperatures when cold-work is applied (from about 300 K to 170 K for a probe field of 0.5 T). Now, the magnetization values at low temperatures (10 K) are higher than those values recorded at high temperatures (above the “peak”); a behavior different from that observed in the B sample (opposite behavior). Again, $M(H)$ curves of samples PNA and RNA suggest that the saturation regime is not reached even at 5 T and 10 K. Considering the results of XRD and magnetization discussed for non-annealed cold-worked materials, we can indirectly infer that these mechanical processes have favored an enhancement of the chemical disorder in the L1_2 -type, which have affected directly the magnetic properties of as-prepared alloy (a microscopic view will be supported later with Mössbauer data).

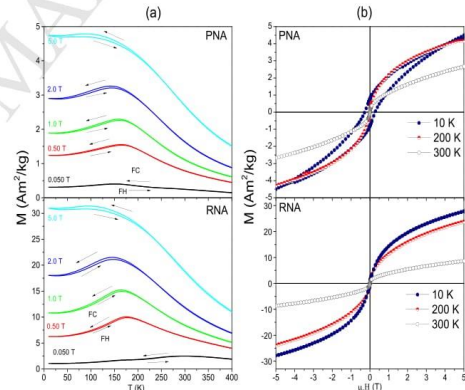


FIG. 3. (a) $M(T)$ [left-hand side] and (b) $M(H)$ [right-hand side] curves for the powder and ribbon of the Fe_2MnGa alloy, which were obtained after cold-work processes described in the text.

Analyzing the magnetization [$M(T)$ and $M(H)$] results of the PA and RA [Fig. 4(a) and (b)], one can observe a very similar behavior among them and, more important, a consistent behavior to those of the B sample (Fig. 2). Moreover, the S-type $M(H)$ curves are now more distinct, but still similar to that shown in Fig. 2 (200 K). However, there are some small differences: (i) the obtained magnetization values are slightly different in the PA (or RA) when compared with the B sample

[being at $43 \text{ Am}^2/\text{kg}$ at 5 T for the PA sample (or $40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for RA) and $55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ for B sample], (ii) the $M(T)$ “peak” is also different for these annealed samples [higher temperature in the following sequence: B, RA and PA samples]. These differences on magnetization values and also on the $M(T)$ “peak” position should be intrinsically related to the atomic disorder in the $L1_2$ -type structure and/or internal stress; a fact that will be better elucidated with the Mössbauer results.

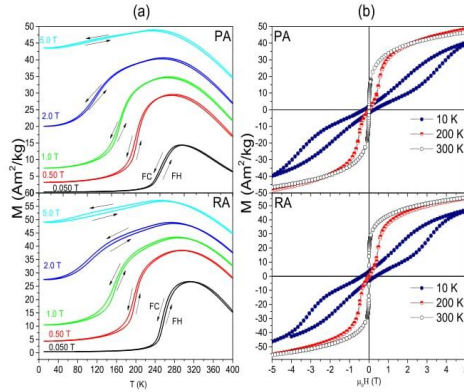


FIG. 4. (a) $M(T)$ [left-hand side] and (b) $M(H)$ [right-hand side] curves for Fe_2MnGa powder (PA) and ribbon (RA) samples after annealing.

To clarify the mechanism behind the changes in magnetic properties, temperature dependent Mössbauer spectra, in zero-field, were extracted from the powder samples [Fig. 5 - (a) PNA and (b) PA] and from the ribbons [Fig. 6 - (a) RNA and (b) RA] of the Fe_2MnGa alloy to probe locally Fe atoms and their magnetism.

Mössbauer spectra at 300 K from cold-worked materials are shown in Figs. 5a and 6a. They were fitted with broad asymmetric absorption lines. The chemical shift values (CS) are near to zero velocity relative to $\alpha\text{-Fe}$ at RT, which means Fe-rich neighborhood. The broadening effect suggests that Fe atoms are in environments, where distributions of electric field gradient (V_{zz}) and hyperfine magnetic field (B_{hf}) may coexist. When the sample temperature (T) is reduced, the recorded spectra display broader lines, but with non-defined sextets for the PNA and RNA samples. To fit the low temperature spectra, a distribution of B_{hf} has been used. As result, the average B_{hf} value for the PNA sample is slightly smaller than that for the RNA one; a result that corroborates with that of magnetization already discussed. Thus, considering that XRD patterns of the cold-worked samples (not-annealed) have shown a cubic symmetry with roughly similar lattice parameters, different magnetization behavior and distinct Mössbauer spectra, one may

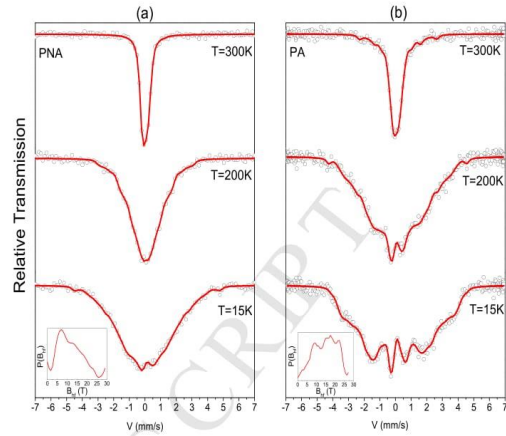


FIG. 5. Mössbauer spectra recorded for the Fe_2MnGa alloy in zero-field and at different temperatures for the powder sample (a) not-annealed (PNA) and (b) annealed (PA). Magnetic hyperfine field distribution curves are also plotted as inset for the spectra recorded at 15 K.

say that the changes in the magnetic properties of the Fe_2MnGa alloy due to cold-work are intrinsically related to the induced and enhanced atomic chemical disorders among the Fe, Mn, Ga elements in the $L1_2$ -structure. This chemical disorder is favored by an enhancement of grain refinement and internal stress, being larger in the filing process (largest reduction of magnetization among the samples). Thus, one can indirectly say that these results are similar to those found for the martensitic Ni_2MnGa with $L2_1$ -structure, where the grinding effect on the NiMn-ordered alloy induces a strong change in the alloy magnetic properties.⁷ Since the martensitic Ni_2MnGa Heusler alloy is a brittle compound, an additional energy (cold-work, e.g.) favors atomic diffusion to reduce the total $L2_1$ -crystal energy and, consequently leading to cubic B2 and/or A2 disorders.³ On the other hand, in the ductile Fe_2MnGa , with the $L1_2$ -structure and that does not present MPT, this additional energy would also provoke atomic diffusion among Fe, Mn and Ga atoms, keeping the cubic structure as shown by XRD data. Therefore, this chemical disorder will favor distinct exchange coupling strengths between Fe-Mn, Fe-Ga, Mn-Ga instead to be only on Fe-Fe and Mn-Mn and Fe-Mn found in the ordered $L1_2$ -structure. The argument of enhancement of internal stress inducing atomic diffusion can be supported if one considers that small changes in Fe-concentration would help stabilization of the $L2_1$ -structure instead of the $L1_2$ -structure for the FeMnGa alloys, as recently reported in the literature.^{18,19} Now, returning to Mössbauer analysis of the annealed samples (PA - Fig. 5b and RA - Fig. 6b), it can be noticed that

they are very different from those of the non-annealed ones. At low temperatures, the six lines are now better defined in the spectra of the annealed samples, but they are still broader than that spectrum expected for an ordered compound (one or more defined sextets would be expected). The low temperature Mössbauer spectrum (4.2 K) of previously reported powder sample¹⁶ is slightly different from the one shown in Fig. 5b for annealed powder sample. As will be discussed, this difference is assumed to be due to distinct degree of chemical disorder of the two sample batches (samples prepared at different times). In addition, asymmetries in the line shapes are also seen for the low temperature spectra displayed in Figs. 5b and 6b. At high temperatures (300 K), the Fe atoms of both samples (PA and RA) are submitted to small B_{hf} values, while a significant magnetization value is observed at that temperature. This indicates that Fe moments at 300 K are nearly in PM state for both samples. However, the presence of non-zero B_{hf} value at 300 K may be a consequence of Mn magnetic dipolar interactions, which reduce the magnetic relaxation process of Fe spins, leading to a line broadening effect. At 200 K, the spectra are already splitted with features similar to that of 15 K spectra (except for the B_{hf} value). Therefore, the observed broad spectra of the RA and PA samples indicate that the two Fe atoms in the unit cell may interact differently with the neighbour Mn atoms because of the different degree of chemical disorder. Thus, considering the non-saturated of the M(H) loops, explained by frustated magnetic state, we could, in fact, expect occurrence of B_{hf} distribution at Fe sites due to different magnetic interactions caused by antisite disorders in the $L1_2$ -structure. Finally, it is important to mention that the shape of 10 K M(H) loops of our work is strongly dependent of the atomic arrangement of the $L1_2$ crystal structure, consequently, affected by intrinsic chemical disorder. Thus, the disorder that favors competitions among FM and AF exchange interactions and the different ordering temperatures of Mn and Fe sublattice are responsible for the wasp-waisted-like loop shape observed in the Fe_2MnGa . The chemical disorder in annealed Fe_2MnGa samples of this work also affects magnetization values obtained at highest applied field (5 T) and modify the M(T) "peak", being higher for the B sample. Therefore, considering that the magnetization value and the M(T) "peak" are slightly higher in the B-sample when compared with those values of PA (or RA) at 10 K and 5 T, it can be concluded that the mechanically worked and annealed materials still have large chemical disorder than that of the B sample. The differences on B_{hf} distribution curves of the PA and RA samples and also that of annealed powder previously reported¹⁶ reflect the distinct degree of chemical disorder of the Fe_2MnGa samples discussed here and previously reported.¹⁶

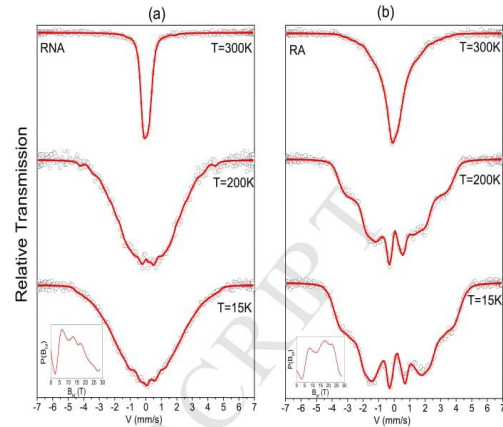


FIG. 6. Mössbauer spectra recorded for the $-Fe_2MnGa$ alloy in zero-field and at different temperatures for the ribbon samples (a) not annealed (RNA) and (b) annealed (RA). Magnetic hyperfine field distribution curves are also plotted as inset for the spectra recorded at 15 K.

IV. CONCLUSION

Structural, hyperfine and magnetic properties of the Fe_2MnGa , submitted to cold-work (filing or laminating) and/or annealing, have systematically been studied by local and bulk methods. It was demonstrated that this material, which is ductile, is sensitive to cold-work; a behavior similar to that observed in brittle Mn-based HA.⁷ Structural characterization of the cold-worked material suggested a cubic-like structure with broad Bragg peaks, which were associated with grain refinement and increase of internal stress caused by filing and laminating the pellet. Annealing powder or ribbon samples favor stabilization of an ordered $L1_2$ -type structure, where the Bragg peaks are relatively sharper when compared with those of non-annealed materials. It has been shown that chemical disorder persists in annealed materials [considering the absence of Bragg peaks on lower angular positions (on the left-hand side of the (111) Bragg peak) and these antisites (disorders) are responsible for different magnetic properties of the annealed Fe_2MnGa . While for non-annealed samples, the cold-work strongly reduces the Mn and Fe sublattice magnetic ordering temperatures, for annealed samples, the Mn sublattice magnetically orders at temperatures higher than 300 K, whereas the Fe-sublattice is magnetically ordered below 300 K. Therefore, in this atomically ordered state, the magnetic ordering temperature difference and the different degree of chemical disorder provoke magnetic frustrations among the Fe and Mn spins, when the samples reach temperatures lower than

that of the Fe sublattice ordering temperature (competitions between the exchange interactions of Mn-Mn, Fe-Fe and Fe-Mn and also their local symmetries). At higher temperature (e.g. 200 K), where Fe and Mn sublattices are weak magnetically coupled, Mn spins will be aligned to the field direction and as the field magnitude increases the Fe spins will rotate to produce the S-type loop shape [metamagnetic transition from low (antiparallel) to high magnetization state]. On the other hand, at low temperatures (e.g. 10 K) exchange interactions enhance and, consequently, a different degree of chemical disorder and competition between AF and FM interactions, are responsible for the observed wasp-waisted-like M(H) loop of the ordered Fe₂MnGa with L1₂-type structure. Thus, a sperimagnetic-like spin structure would be expected at low temperatures when Fe and Mn sublattices are magnetically ordered and maximum magnetization values of the Fe₂MnGa material (e.g. at 5 T) would also be dependent of the degree of the chemical disorder of the L1₂-type structure, as experimentally shown in this work.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank FAPES, CNPq, UFES for the financial support.

REFERENCES

- ¹T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Maosa and A. Planes, *Nat. Mater.* 4, 450 (2005).
- ²P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo, A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, M. E. Gruner, H. C. Herper and E. F. Wassermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 865 (2006).
- ³T. Graf, S. S. P. Parkin and C. Felser, *IEEE Trans. Magn.* 47, 212 (2012).
- ⁴R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, *Nature*, 439, 957 (2006).
- ⁵T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Maosa, et al., *Phys. Rev. B* 75, 104414 (2007).
- ⁶E. C. Passamani, C. Cordova, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica, A. Y. Takeuchi, A. Biondo, *J. of Phys. D, Appl. Phys.* 42, 215006 (2009).
- ⁷E. C. Passamani, V. P. Nascimento, C. Larica, A. Y. Takeuchi, A. L. Alves, J. R. Proveti, M. C. Pereira, J. D. Fabris, *J. of Alloys and Comp.* 509, 7826 (2011).
- ⁸E. C. Passamani, E. Lozano, C. Larica, C. A. C. Marcelo, W. L. Scopel, I. Merino, A. L. Alves, A. Y. Takeuchi, and V. P. Nascimento, *J. of Appl. Phys.* 112, 073921 (2012).
- ⁹E. C. Passamani, C. Cordova, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica, A. Y. Takeuchi, A. Biondo, *J. of Phys. D, Appl. Phys.* 42, 215006 (2009).
- ¹⁰W. Zhu, E. K. Liu, L. Feng, X. D. Tang, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng, H. Z. Luo, *Appl. Phys. Lett.* 95, 222512 (2009).
- ¹¹T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* 85, 082508 (2009).
- ¹²X. D. Tang, W. H. Wang, W. Zhu, E. K. Liu, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, and H. Z. Luo, *Appl. Phys. Lett.* 97, 242513 (2010).
- ¹³Y. V. Kudryavtsev, N. V. Uvarov, V. N. Jermolenko, I. N. Glavatsky, J. Dubowik, *Acta Mater.* 60, 4780 (2012).
- ¹⁴T. Gasi, A. K. Nayak, M. Nicklas, C. Felser, *J. of Appl. Phys.* 113, 17E301 (2013).
- ¹⁵H. Okumura, E. Hashiba, K. Nagata, *Intermetallics*, 49, 65 (2014).
- ¹⁶E. C. Passamani, C. Larica, G. Viali, J. R. Andrez, A. Y. Takeuchi, V. P. Nascimento, V. A. P. Rodriguez, C. Rojas-Ayala, E. Baggio-Saitovitch, *J. of Alloys and Comps.* 628, 164 (2015).
- ¹⁷S. Ener, J. Kroder, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, *J. of Alloys and Comps.* 683, 198 (2016).
- ¹⁸Y. V. Kudryavtsev, A. E. Perekos, N. V. Uvarov, K. Synoradzki, J. Dubowik, *J. of Appl. Phys.*, 119, 205103 (2016).
- ¹⁹Y. Xin, Y. Ma, H. Luo, F. Meng, H. Liu, *Physica B* 489, 51 (2016).
- ²⁰Y. V. Kudryavtsev, A. O. Perekos, I. N. Glavatsky, J. Dubowik and Y. B. Skirta, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 38, 53 (2016).
- ²¹A. K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, C. Shekhar, Y. Skourski, J. Winterlik, and C. Felser, *Physical Review Letters* 110, 127204 (2013).
- ²²M. A. Ahmeda, N. G. Imamb, M. K. Abdelmaksouda, Y. A. Saeida, *J. of Rare Earths*, 33, 965 (2015).
- ²³L. H. Bennett, E. D. Torre, *Journal of Applied Physics* 97, 10E502 (2005).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

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

In γ -Fe₂MnGa Heusler alloy do Fe and Mn sublattices magnetically couple parallel or antiparallel at low temperatures?



E.C. Passamani^{a,*}, C. Larica^a, G. Viali^a, J.R. Andrez^a, A.Y. Takeuchi^a, V.P. Nascimento^a, V.A.P. Rodriguez^b, C. Rojas-Ayala^{b,c}, E. Baggio-Saitovitch^c

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória, ES, Brazil

^b Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, P.O. Box 14-149, Lima 14, Peru

^c Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Dr. Xavier Sigaud 150, Urca, CEP 22290-180 Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 August 2014

Received in revised form 18 December 2014

Accepted 21 December 2014

Available online 5 January 2015

Keywords:

Mössbauer spectroscopy

Heusler alloys

Exchange bias effect

Hard magnetic materials

ABSTRACT

Bulk and local magnetic properties of the polycrystalline γ -Fe₂MnGa Heusler alloy have been studied using X-ray diffraction, magnetization measurements and zero-field and in-field Mössbauer spectroscopy. X-ray diffraction data indicate stabilization of a L1₂-type structure and no structural phase transformation in the temperature range 30–300 K. While Mn atomic magnetic moments order magnetically well above 300 K according to magnetization data, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy suggests that the Fe-sublattice ordering temperature is ca. 220 K, when it couples antiparallel to the Mn-sublattice. Large vertical (magnetization-axis) and horizontal (field-axis) magnetization loop shifts are observed in field-cooling process (up to 70 kOe); these effects may be associated with magnetic frustrated state that occurs by interaction of the two sublattices.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heusler alloys (HAs) are generically represented by the stoichiometric X₂YZ formula, where X and Y atoms are, in principle, d-elements with more than half-filled and less than half-filled shells, respectively, and Z are atoms with sp-shell electrons. This series of compounds has potential for technological applications, including spintronic devices [1]. They usually stabilize, at room temperature (RT), either with L2₁-type (Fm3m) full-HA or with C1_b-type (F-43m) half-HA structure [2]. The L2₁-type structure can be thought of as being formed by four interpenetrating face-centered cubic lattices A, B, C, and D, in which A and C are occupied by X atoms, while Y atoms lie on B and Z atoms on D sites [3].

Among HAs, the X₂MnGa alloys have been extensively studied due to their interesting magnetic properties associated with the martensitic phase transition (MPT) [3–5]. In particular, when X = Ni, the X₂MnGa HA has full L2₁-type structure and Ni and Mn atoms order magnetically at about 350 K (Curie temperature of the L2₁-type structure). When this alloy is cooled to low temperatures, it displays a MPT at T_M ~ 205 K under an applied field of 0.5 kOe [T_M = temperature where the sample has the structural

phase transition from austenitic (A = high temperature L2₁-type structure) to martensitic (M) state]. For applied fields higher than 10 kOe, the MPT disappears (the A-phase is trapped in low temperatures) [5].

On the other hand, a relatively less known compound in this HA series is Fe₂MnGa, where controversy results on its physical properties have recently been reported; either related with its crystal structure or with its magnetic state at high and low temperatures (above 300 K and below 200 K) [6–10]. According to first principle calculations, as typically found in most of the full HAs, the stoichiometric Fe₂MnGa HA should have the stable L2₁-type structure [2,11,12]. However, it has recently been shown, theoretically [8] and experimentally [9,10], that the L1₂-type structure is the stable configuration (in the L1₂-type structure (Pm3m), X atoms form a continuous plane inside a cubic cell instead of being located at the edges (A and C sites) of a conventional cubic L2₁-type cell [8]). Thus, the determination of the Fe₂MnGa crystal structure (L1₂-type or L2₁-type) and its magnetic structure is extremely important because these structural and magnetic features will govern the electronic and magnetic properties of this alloy, including the spin-polarized phenomenon that is used for construction of spintronic devices [1,8].

In particular, from the magnetic viewpoint, a ferromagnetic (FM) state is expected to be the ground state for both the L2₁-type

* Corresponding author.

E-mail address: edson@cce.ufes.br (E.C. Passamani).

and L_{12} -type structures of the Fe_2MnGa HA. However, a ferrimagnetic (FI) configuration in the L_{12} -type structure is only 0.02 eV high in energy, as suggested by electronic calculations [8]. The FM state of the L_{12} -type structure has a magnetic moment per magnetic atom of $6.13 \mu_B$ /unit cell, while a value of $0.48 \mu_B$ /unit cell would be expected for the FI-state in the same crystalline structure [8]. An additional apparent controversy on the Fe_2MnGa HA is related to the existence of the exchange bias (EB) effect [9,10]. Authors have reported a giant exchange bias field (of about 4 kOe) in $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA either prepared by melt-spinning followed by annealing at high temperatures to get a crystalline structure [9] or produced by arc-melting and subsequent thermal treatment [10]. In both works [9,10], the authors have attributed the EB effect to an antiferromagnetic (AF) state that appears at low temperatures, when the magnetization drops with the reduction of temperature (the Curie temperature of Fe_2MnGa HA is measured to be above 700 K [8,10]). However, there is no direct proof of coexistence of FM and AF states in this material, except for the presence of the loop shift effect and the reduction of the magnetization at low temperatures. Then, as the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA has iron as a natural constituent, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy could be a suitable method to elucidate the doubts mentioned above by investigating Fe environment and its magnetic state, considering that the Mn atoms dominate the magnetism of the X_2MnGa HAs [5].

In this work, we present a systematic study of structural and magnetic properties of polycrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA stabilized in the L_{12} -type structure, revealing the magnetic configuration of the Fe planes, its relative orientation to the Mn atoms and an estimation of the local ordering temperatures (Fe and Mn), discussing the possible type of crystallographic and magnetic order, when we compare our results with those reported in the literature for a stoichiometric $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ compound.

2. Experimental methods

A polycrystalline pellet of the Fe_2MnGa HA was prepared in an arc-furnace from high graded chemicals of Fe, Mn, Ga powder metals (better than 4 N), using a procedure published in the literature [13]. As reported in the literature [3], HAs that show MPT features are very sensitive to grain refinement effect; a result that is shown by $M(T)$ curves (the reduction of magnetization associated with the MPT and its thermal hysteresis disappear when the milling time is increased [3]). However, in this Fe-based compound we measured $M(T)$ curves for a powder as well for a small piece of bulk alloy (pellet) and the results are similar, indicating that the grinding effect does not disturb the alloy magnetic properties. Therefore, powdered samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy (MS) and magnetization measurements. XRD data were collected using a He-closed cycle option adapted to a Rigaku diffractometer operating with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). The powder samples were evenly homogenized in a sample holder, with care to avoid eventual texture effect. A Shimadzu scanning electron microscope (SEM) was used to confirm the phase formation and its composition, using energy dispersive spectroscopy (EDS). More than 99% of the SEM image areas can be associated with a single phase that has composition, within the error bars (5%), close to the Fe_2MnGa (1% comes from Mn phase that is commonly found in Mn-based Heusler alloys) [13]. ^{57}Fe transmission Mössbauer spectra were recorded, in a conventional transmission geometry, at different temperatures at zero-field (Janis closed-cycle setup) and in-field (in a He-bath cryostat with field up to 70 kOe) modes using a 50 mCi $^{57}\text{Co:Rh}$ source. While in the Janis setup the source and sample are kept at different temperatures (second-order Doppler shift (SODS) effect should be taken into account), in He-bath cryostat they are at same temperatures during the experiments (no SODS effect). The spectra were analyzed using two procedures: a magnetic hyperfine field distribution for low temperature experiments ($T < 20 \text{ K}$) and a single component (singlet) for spectra recorded close to RT. For magnetization measurements, the sample was heated up to 400 K and cooled down to 10 K under zero applied field for the zero-field-cooling protocol (ZFC) or under an applied field for the field cooling protocol (FC). Applied DC magnetic fields up to 70 kOe were used, using a commercial physical property measurement system (Quantum Design PPMs). Field-cooled (FC) and field-heated (FH) $M(T)$ curves were recorded between 10 and 400 K, within protocols described elsewhere [13]. As previously reported for the Ni_2MnGa HA [5], any thermal hysteresis observed between FC and FH $M(T)$ curves could be an indirect indication for a MPT. Two different FC $M(H)$ curves were recorded: (i) loops were measured for a scan field (H_{scan}) at the same range of the field cooling $H_{\text{scan}} = \pm H_{\text{FC}}$ and (ii) loops measured in $\pm 50 \text{ kOe}$ after the sample had been cooled down from 400 K under different H_{FC} values.

3. Results and discussions

The XRD patterns recorded at different temperatures for the polycrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ alloy of this work are shown in Fig. 1. Comparing the XRD pattern in the figure inset with the simulated line positions of the L_{21} -type ($a = 0.598 \text{ nm}$) and L_{12} -type ($a = 0.371 \text{ nm}$) structures, it has been confirmed that the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ alloy is formed by the L_{12} -type crystalline phase at RT. XRD patterns recorded at lower temperatures show no structural phase transition (Fig. 1), suggesting the absence of thermally induced MPT. In addition, two effects deserve to be pointed out: (i) absence of Bragg peak associated with the B_2 -type disorder in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA (B_2 -type structure; a cubic structure that would favor Mn–Mn AF interactions [3,5,13]) and (ii) the XRD line broadening phenomenon that, in our case, is mainly assumed to be due to small grains (Williamson–Hall analysis suggest very small strain effect). Thus, the grain size, estimated by Williamson–Hall method, is about 17 nm (experimental, Lorentz and $K_{\text{alpha}2}$ contributions were extracted from line broadening effect). Consequently, at this grain size range, bulk features would be expected to dominate the material physical properties. It should also be mentioned that recent results from our group (that will be published elsewhere) suggest that the $(\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{MnGa}$ pseudo-HAs have a structure phase transition from L_{21} -type (Ni-rich HAs) to L_{12} -type (Fe-rich HAs) at x above 0.5. It was also observed a reduction of the crystalline grain size as the Ni content decreases in these pseudo-HAs.

FC and FH $M(T)$ curves recorded under different probe fields are displayed in Fig. 2 for temperatures up to 400 K. First, Fe–Mn–Ga HAs, with composition near the full-HA (Fe_2MnGa), have magnetic ordering temperature (T_c) above 750 K [8,10]. $M(T)$ curves recorded for low probe fields ($H \leq 20 \text{ kOe}$) show that their magnetization (M) values are rapidly reduce as the temperature (T) decreases below 300 K, a result very similar to that found for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ alloy [9,10]. Moreover, there are some features that should be stressed: (i) as the applied field magnitude increases, the reduction of magnetization slow down, but its value at 10 K is always smaller than that at 300 K (see the discussion later on), (ii) comparing FC and FH $M(T)$ curves, a small hysteresis, which could be an indirect indication for a MPT, is also noted. This thermal hysteresis

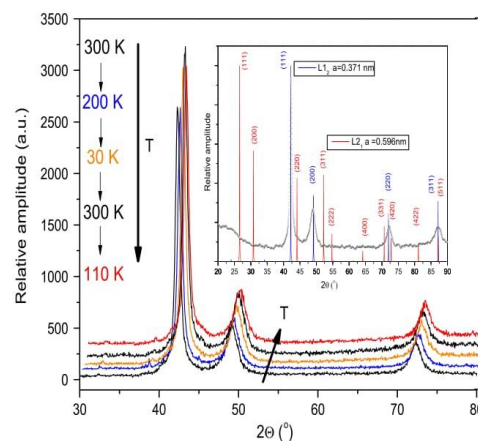


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA recorded at different temperatures as indicated. The inset shows XRD pattern at 300 K and the line positions with the respective relative intensities later obtained from two simulated structures: L_{21} -type and L_{12} -type.

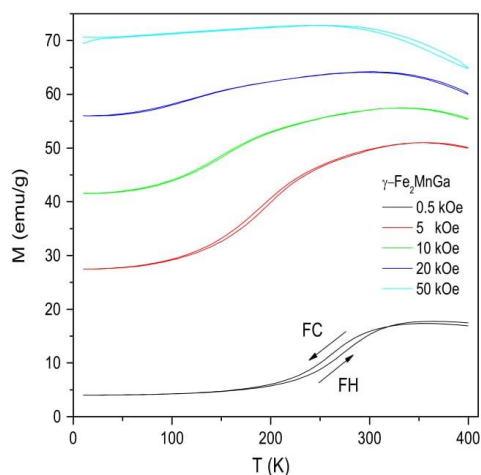


Fig. 2. FC and FH- $M(T)$ curves recorded at different applied magnetic field for the γ - Fe_2MnGa HA.

(which is enhanced at low probe fields) and the high M value at about 300 K are also similar behaviors attributed to the MPT in powdered Ni_2MnGa HA [5]. To check the magneto-structural phase transition found in HA materials, magnetocaloric effect has also been investigated since giant magnetic entropy change (ΔS_{Mag}) values are attributed to the MPT. So, $M(H)$ curves were also recorded in a broad temperature range (not shown) and the ΔS_{Mag} value was calculated using Maxwell's equation and the procedure reported in the literature [13]. For the Fe_2MnGa , the ΔS_{Mag} value is 1.6 J/kg K at about 200 K, which is not consistent with those values reported in literature for HA materials with MPT [5,13]. Thus, considering the XRD data of the γ - Fe_2MnGa HA that suggest absence of MPT at this temperature range, the reduction of magnetization at low temperatures and thermal hysteresis effects (enhanced at low fields) should have different physical origin, as will be presented after the Mössbauer data discussion.

In order to clarify the mechanism behind the observed magnetic properties (reduction of the magnetization at low temperatures, thermal magnetic hysteresis, low value of the ΔS_{Mag}), temperature dependent ^{57}Fe Mössbauer spectra in zero-field (Fig. 3(a)) and in-field (Fig. 3(b)) modes were extracted from the γ - Fe_2MnGa HA to probe the Fe-atom environments as well as their magnetic state.

The 300 K Mössbauer spectrum, recorded with zero-field (Fig. 3(a)), displays only a single absorption line near zero velocity (central shift of the spectrum is at 0.0 mm/s), indicating that Fe atoms are in cubic symmetry (compatible with a vanishing electric field gradient) and zero hyperfine magnetic field (B_{hf}). It can also be assured that no other Fe-rich phase is present and the planes of Fe-atom, in the L_{12} -type structure, is in a paramagnetic state (If Fe would be in an AF region at 300 K (and above), its Mössbauer spectrum would be not a singlet, but a distribution of low B_{hf} , resulting in a single broad line). On the other hand, magnetization ($H = 0.5$ kOe and $T = 300$ K) has a value of about 15 emu/g, indicating that Mn sublattices dominate the magnetism of the γ - Fe_2MnGa HA at (and above) 300 K, as also reported in the literature for similar compound [8,10]. Cooling down the sample, a broadening of the Mössbauer absorption line is clearly observed (noticeable below 220 K). This observation suggests that below 220 K the plane of Fe-atoms order magnetically. In Fig. 3(b) ($T = 4.2$ K), the zero-field spectrum displays a broad magnetic hyperfine field

distribution, which is similar to that measured at 110 K (Fig. 3(a)), except for the (B_{hf}) magnitude that is lower at 110 K, as expected. Thus, considering the zero-field Mössbauer data, all Fe atoms are placed in L_{12} -type structure of the polycrystalline γ - Fe_2MnGa HA and magnetically order ca. 220 K. Regarding the near zero RT isomer shift value (relatively to α -Fe), it can also be inferred that Fe-Fe neighbors are predominant.

The low temperature spectra were fitted with a distribution of B_{hf} , the distribution curves are also shown in insets of Fig. 3(b). The observed relatively broad B_{hf} distribution may be mostly consequence of low subspectra B_{hf} values added to magnetic coupling with neighbor Mn-sublattice. It can be observed that, as the applied field magnitude increases, the distribution curves become narrower and more symmetric with peak at about 10 T for an applied field of 70 kOe. This effect is caused by the fact that high B_{hf} components (at the 20–30 T range) shift to low values (<20 T) faster than those at low field region, as the applied field magnitude increases. The B_{hf} shifting behavior is commonly observed in in-field Mössbauer experiments of Fe-compounds with ferromagnetic-like character [Fermi contact B_{hf} contribution ($B_{\text{hf}}^{\text{FC}}$) is antiparallel to 3d-magnetic moment (μ_{3d})] [14]. So, temperature and field-dependent MS experiments tell us that the Fe atoms in the L_{12} -type structure have predominantly ferromagnetic-like interactions among them, for temperatures below 220 K. This result is different from that observed in Ni_2MnGa HA (L_{21} -structure), where Ni and Mn atoms undergo a magnetically ordered state slightly above 300 K.

The reduction of the magnetization of the γ - Fe_2MnGa HA (Fig. 2) below about 300 K (RT) can now be understood. On the one hand, above about RT, the sample magnetization is strongly dominated by Mn-atoms (T_C at above 700 K) [8,9]. On the other hand, below 300 K, the Fe plane also contributes to the alloy magnetism. Instead of assuming AF and FM regions in γ - Fe_2MnGa HA as suggested the literature [9,10], we would propose two alternative spin structures to describe our data. They will be named here as Model A and B.

The Model A is supported by results of electronic calculations, where only collinear spins structures (FM or FI) between Fe and Mn sublattices were considered [8]. The authors suggested FM as the γ - Fe_2MnGa HA ground state in L_{12} -type structure. However, our data suggest a FI state based on the following facts: (i) the value of M at about 70 emu/g ($T = 10$ K and $H = 50$ kOe) is more consistent with 0.48 μ_B /unit cell for the FI-state than 6.13 μ_B /unit cell for the FM-state, perfectly reasonable since the previewed energy for the FI-state is only 0.02 eV higher than that of FM-state [8] and (ii) the Fe-sublattice is magnetically ordered below 220 K, when Mn-sublattice was already ordered from 750 K [8,9].

The Model B considers a not completely collinear spin structure between Fe and Mn. It is based on the observed Mössbauer line broadening effect associated with an exchange coupling distribution between these two magnetic sublattices (Fe and Mn). For both models (A and B), Fe and Mn closely antiparallel coupled should be assumed to describe the observed magnetization reduction. Then, it should be noted that these two models are different from that reported for the γ - Fe_2MnGa HA, where the M reduction was attributed to a formation of AF region that coexist with a FM matrix [9,10].

Finally, the EB effect reported for the Fe_2MnGa HA will be discussed [9,10]. Firstly, EB is a phenomenon that causes a shift of the $M(H)$ loop along the field axis after the sample had been cooled under an applied magnetic field from high temperatures (above the critical temperature of the hard magnetic phase). Secondly, in Heusler-type materials, EB effect has often been reported as emerging from interfacial magnetic coupling between two different magnetic ordered phases, one of them correlated to the incipient antiferromagnetism of Mn that appears due to the B_2 -disorder

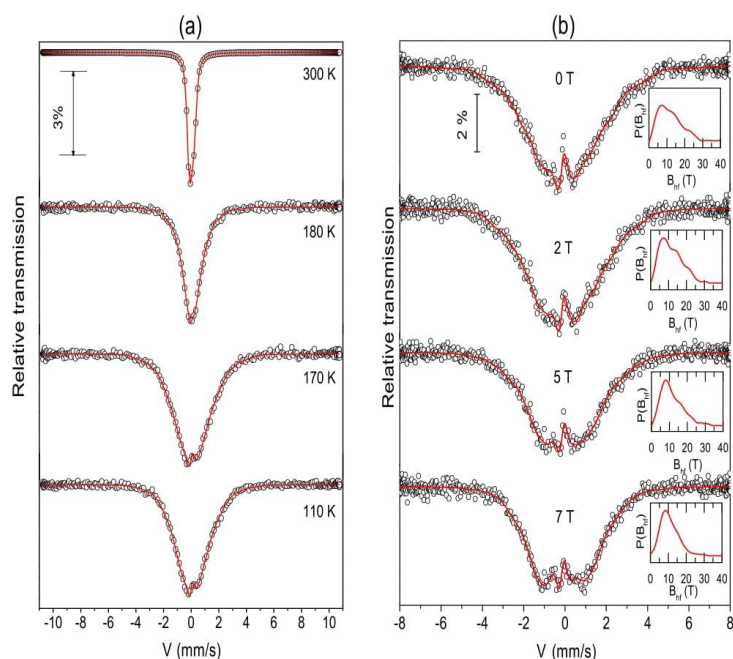


Fig. 3. (a) Temperature dependence of the ^{57}Fe Mössbauer spectra recorded with zero applied field, (b) In-field Mössbauer spectra recorded at 4.2 K for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA. At the inset of part (b), magnetic hypofine field distribution curves are also shown.

in the L2_1 -type structure [13,15]. So, to investigate the existence of the EB effect reported for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA [9,10], the sample was heated up to 400 K (thus above T_C^{Fe}) and cooled down to 10 K under different applied fields. As mentioned in the experimental method section, two different FC $M(H)$ curves were recorded: (i) the maximum field of the scanning is $+H_{\text{FC}}$ (i.e., $H_{\text{scan}} = \pm H_{\text{FC}}$) and (ii) loops measured in the range ± 50 kOe after the sample had been cooled down from 400 K under different H_{FC} values.

The ZFC $M(H)$ curves recorded at 300 K and 10 K for this compound will firstly be shown (Fig. 4). At 300 K, the $M(H)$ loop suggests a superposition of two magnetic contributions: a ferromagnetic plus a paramagnetic. This result is consistent with the data above presented when one considers that the Mn-sublattice is in a FM-like state at (and above) 300 K and the Fe sublattice, as shown by Mössbauer, is in a paramagnetic state at 300 K. At 10 K, where Fe and Mn sublattices are magnetically ordered, the ZFC $M(H)$ curve displays, as expected, an ordinary loop centered at zero, but with a large coercive field (H_c), no magnetization saturation for applied fields up to 50 kOe and its magnetization value is slightly smaller than that obtained at 300 K for the same field range (50 kOe). The latter observation is consistent with the $M(T)$ behavior already discussed in Fig. 2. From the 10 K $M(H)$ loop, a H_c field of about 3.5 kOe is extracted. This H_c field matches in the classification of hard-like magnetic materials according to the literature [17]. So, the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA also has high magnetic anisotropy, as also found for Fe–Mn–Ga alloys [16].

Backing to the results of Fig. 2, it can be noted that as the temperature decreases (below 300 K), the magnetization always reduces independent on the probe field values (for field lower than 50 kOe). This effect is less pronounced for applied fields higher than 20 kOe. One possible explanation for this type of behavior is

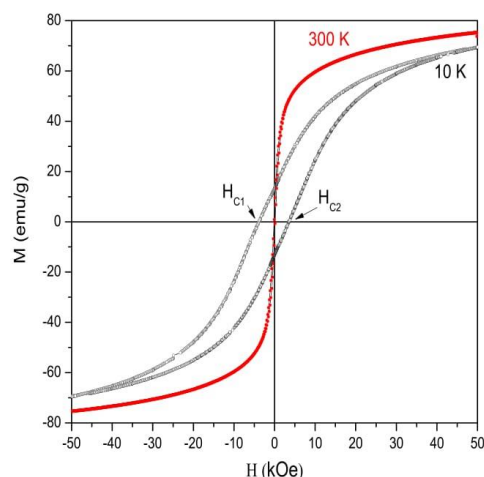


Fig. 4. ZFC $M(H)$ curves recorded at 10 K for the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ HA. Coercive fields (H_{c1} and H_{c2}) are defined for 10 K loop.

to consider a hard non-collinear or frustrated spins that will respond only to higher fields. This attribution can be supported by two main facts: no saturation of the $M(H)$ curves for fields up to 50 kOe and no metamagnetic transition (from antiparallel to parallel magnetic moment configurations) in this field range. Then,

to explain the $M(T)$ behavior shown in Fig. 2 for different applied fields, one has to assume that some Mn spins are redirected by action of temperature, increasing the magnetization; effect that is most perceptible in higher fields and in temperatures near to 300 K. Thus, when the sample temperature is reduced, two combined events will contribute to the magnetization in higher fields: (i) the non-collinear Mn spins align to the field (contributing positively) and Fe aligns antiparallel to Mn (contributing negatively). Based on these effects, the magnetization, at high applied magnetic fields, can have any value close or above to those values at RT, since it is still far from the expected saturated regime due to a non-collinear spin structure (Model B will also be supported by FC- $M(H)$ data shown latter on).

Now, the FC- $M(H)$ data will be discussed on the light of the $M(H)$ shift effects. Fig. 5 displays FC $M(H)$ curves recorded at 10 K for different H_{FC} and with the H_{scan} -field of ± 50 kOe (a) and for

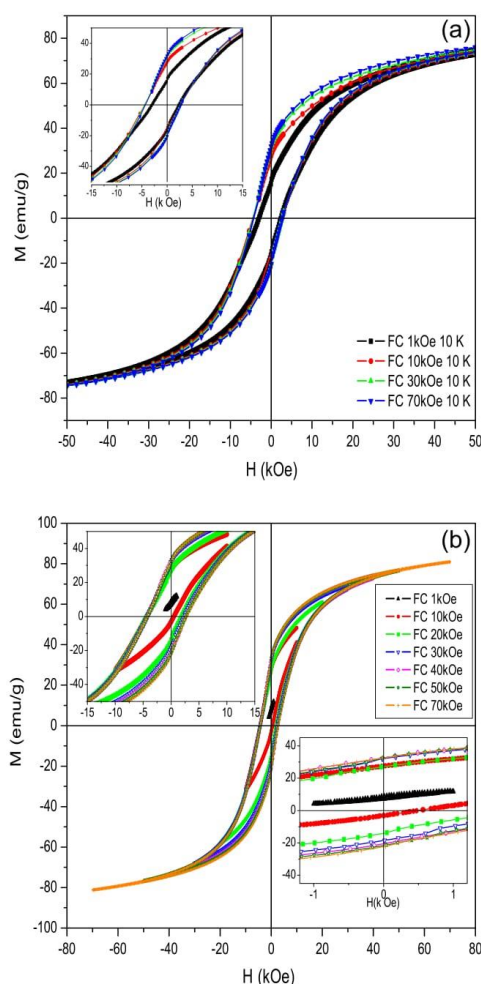


Fig. 5. FC $M(H)$ curves recorded at 10 K for the γ -Fe₂MnGa HA. (a) The maximum H_{scan} field was ± 50 kOe while the different H_{FC} values are shown in figure; (b) the maximum H_{scan} field was equal to $\pm H_{FC}$.

different H_{FC} and with the H_{scan} -field = $\pm H_{FC}$ (b). At a first look, both sets of 10 K FC $M(H)$ curves (Fig. 5(a) and (b) and their insets figures), when compared to 10 K ZFC $M(H)$ loop (an ordinary minor loop – not saturated), apparently present the EB effect, i.e., there is a loop shift along the field axis. Simultaneously, these loops of Fig. 5 also display a giant shift along the magnetization axis, which will be calculated as: $\frac{\Delta M}{M_R}$, where $\Delta M = (M_{R+} - M_{R-})$ and M_{R+} (M_{R-}) are defined as the remanent magnetization when reducing (increasing) the magnetic fields. For a H_{FC} -field of 50 kOe, it has a value of about 41%, for example. Fig. 5(a), that corresponds to loops measured for ± 50 kOe after the sample had been cooled down from 400 K for different H_{FC} , presents H_{C2} -fields and M_R practically independent of the H_{FC} magnitude. However, there is first an increase of values of the quantities H_{C1} and a substantial enhancement of the M_R -quantity as the H_{FC} -field increases; the latter associated with the fact that more spins are frozen in the FC-direction. This type of behavior, observed in FC $M(H)$ curves of Fig. 5(a), is often found in spins frustrated systems [18].

Regarding to the FC $M(H)$ loops recorded for different H_{scan} and H_{FC} fields shown in Fig. 5(b), it can be noted that the H_{C1} -fields (defined in Fig. 4) are independent on the H_{FC} magnitude. In addition, the loops are shifted horizontally and vertically along the field and magnetization axes, respectively for low H_{FC} -values. These loop shifts reduce as the H_{FC} increases (see the inset figure in Fig. 5(b)). Calculating the H_C values and the horizontal loop shift values, it is observed that the horizontal loop shift reduces, while the H_C values increase as a function of the H_{FC} ; results that are similar to those reported for the Fe₂MnGa alloy, where the authors have associated these features with the EB effect [9,10]. Once again, the vertical loop shift effect and its reduction as the H_{FC} magnitude increases must be considered as well. According to the literature [19], the above features (the reduction of the horizontal and vertical loop shift effects and its reduction as the H_{FC} magnitude increases) are due to the minor loop phenomenon; an effect that is obviously enhanced in a hard-like magnetic material when FC $M(H)$ curves are obtained far from the saturation regime.

In other words, these loop shift effects (horizontal and vertical) can be experimental artifacts known as minor loop effect, which are intrinsically related to the fact that magnetization has not reached the saturation regime at the highest field [19,20]. It should be pointed out that these features were also observed in several systems reported in the literature [18,20–24]. Initially, they were associated with the EB effect, but later on, the authors corrected their physical models, assuming the existence of the minor loop effect instead of the EB [18,20–24].

For the γ -Fe₂MnGa compound, the attribution of these features to minor loops are supported by the following facts: (i) high magnetic energy anisotropy of the γ -Fe₂MnGa HA measured by its high H_C -field, (ii) the existence of a single crystalline phase and absence of two different magnetic phases (FM and AF) coexisting at low temperatures (a condition for the presence of the EB effect) and (iii) some characteristic associated with spin-glass like behavior observed in $M(H)$ curves. Thus, the loop shift effects, which are often found in materials with non-collinear spin structures [18,20–24], support our Model B. However, we should once more emphasize that the spin structure of the γ -Fe₂MnGa HA still need investigation from theoretical (electronic calculation in a bigger clusters of the γ -Fe₂MnGa structure, etc.) as well from experimental (polarized neutron diffraction, etc.) viewpoints.

4. Conclusions

We have studied the γ -Fe₂MnGa HA prepared by arc-melting followed by a suitable annealing process. It has been shown that our polycrystalline sample stabilizes with a L1₂-type structure, displays no MPT in a broad temperature range (10–400 K) and Fe

and Mn magnetic moments order magnetically at different temperatures ($T_C^{\text{Mn}} > 300$ K and $T_C^{\text{Fe}} < 220$ K). This result of different critical ordering temperatures for X and Mn atoms of the $X_2\text{MnZ}$ HA compounds has not yet been reported in the literature and it is not often found in ternary compounds. Additionally, below T_C^{Fe} , an antiparallel magnetic coupling between Fe and Mn sublattices occurs. It is also observed a $M(T)$ thermal hysteresis (for FC and FH protocols) that may be caused by different magnetic domain structures formed during the Fe magnetic ordering process and/or due to magnetic disorder effect in the $L1_2$ -type structure that favors a broadening of the Fe magnetic transition; the latter supported by Model B. This non-collinear magnetic configuration would also be responsible for the vertical and horizontal loop shifts observed in the FC process (minor loops may occur in symmetric scan field of $M(H)$ curve for hard magnetic materials). Additional experimental and theoretical works are still necessary to define the γ - Fe_2MnGa spin structure.

Acknowledgements

The authors thank FAPES, CNPq and UFES for the financial support.

References

- [1] K. Inomata, N. Ikeda, N. Tezuka, R. Goto, S. Sugimoto, M. Wojcik, E. Jedryka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 014101.
- [2] A.A. Knowlton, O.C. Clifford, *Trans. Faraday Soc.* 8 (1912) 195.
- [3] E.C. Passamani, V.P. Nascimento, C. Larica, A.Y. Takeuchi, A.L. Alves, J.R. Proveti, M.C. Pereira, J.D. Fabris, *J. Alloys Comp.* 509 (2011) 7826.
- [4] C.P. Opeil, B. Mihaila, R.K. Schulze, L. Maosa, A. Planes, W.L. Hulst, R.A. Fisher, P.S. Riseborough, P.B. Littlewood, J.L. Smith, J.C. Lashley, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 165703.
- [5] E.C. Passamani, E. Lozano, C. Larica, C.A.C. Marcelo, W.L. Scopel, I. Merino, A.L. Alves, A.Y. Takeuchi, V.P. Nascimento, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 073921.
- [6] T. Omori, K. Watanabe, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 082508.
- [7] W. Zhu, E.K. Liu, L. Feng, X.D. Tang, J.L. Chen, G.H. Wu, H.Y. Liu, F.B. Meng, H.Z. Luo, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 222512.
- [8] Y.V. Kudryavtsev, N.V. Uvarov, V.N. Jermolenko, I.N. Glavatskiy, J. Dubowik, *Acta Mater.* 60 (2012) 4780.
- [9] X.D. Tang, W.H. Wang, W. Zhu, E.K. Liu, G.H. Wu, F.B. Meng, H.Y. Liu, H.Z. Luo, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 242513.
- [10] T. Gasi, A.K. Nayk, M. Nicklas, C. Felser, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 17E301.
- [11] A.T. Zayak, P. Entel, K.M. Rabe, W.A. Adeagbo, M. Acet, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054113.
- [12] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, E.F. Wassermann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006) 865.
- [13] E.C. Passamani, C. Cordova, A.L. Alves, P.S. Moscon, C. Larica, A.Y. Takeuchi, A. Biondo, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 215006.
- [14] C. Larica, E.C. Passamani, E. Nunes, M.T.D. Orlando, K.M.B. Alves, E. Baggio-Saitovitch, *J. Alloys Comp.* 274 (1998) 23.
- [15] E.C. Passamani, F. Xavier, E. Favre-Nicolin, C. Larica, A.Y. Takeuchi, I.L. Castro, J.R. Proveti, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 033919.
- [16] T. Omori, K. Watanabe, X. Xu, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida, *Scripta Mater.* 64 (2011) 669.
- [17] R.A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials: Structure and Properties*, Academic Press, London, 1994.
- [18] C.M. Hurd, *Compt. Phys.* 23 (1982) 469.
- [19] J. Geshev, *J. Mag. Mag. Mat.* 320 (2008) 600.
- [20] E.C. Passamani, B.R. Segatto, C. Larica, R. Cohen, J.M. Greneche, *J. Mag. Mag. Mat.* 322 (2010) 3917.
- [21] L. Kleinai, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 036101.
- [22] L. Pi, S. Zhang, S. Tan, Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 039902.
- [23] L. Pi, S. Zhang, S. Tan, Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 102502.
- [24] W. Luo, F. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 162515.

Referências

- [1] P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V Khovailo, A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, M. E. Gruner, H. C. Herper, and E. F. Wassermann, “Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 865–889, 2006.
- [2] V. A. Chernenko, J. M. Barandiarán, V. A. L’Vov, J. Gutiérrez, P. Lázpita, and I. Orue, “Temperature dependent magnetostrains in polycrystalline magnetic shape memory Heusler alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 577, no. SUPPL. 1, pp. S305–S308, 2013.
- [3] M. Siewert, M. E. Gruner, A. Dannenberg, A. Chakrabarti, H. C. Herper, M. Wuttig, S. R. Barman, S. Singh, A. Al-Zubi, T. Hickel, J. Neugebauer, M. Gillessen, R. Dronskowski, and P. Entel, “Designing shape-memory Heusler alloys from first-principles,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 19, 2011.
- [4] A. Ghosh and K. Mandal, “Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{48.5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{14.5}$ ($x=0, 1$ and 2) with negligible hysteresis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 579, pp. 295–299, 2013.
- [5] E. Stern-Taulats, P. O. Castillo-Villa, L. Ma??osa, C. Frontera, S. Pramanick, S. Majumdar, and A. Planes, “Magnetocaloric effect in the low hysteresis Ni-Mn-In metamagnetic shape-memory Heusler alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, 2014.
- [6] M. Ghahremani, H. Elbidweihy, L. H. Bennett, E. Della Torre, M. Zou, and F. Johnson, “Implicit measurement of the latent heat in a magnetocaloric NiMnIn Heusler alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, 2013.
- [7] H. Zheng, W. Wang, S. Xue, Q. Zhai, J. Frenzel, and Z. Luo,

- “Composition-dependent crystal structure and martensitic transformation in Heusler Ni-Mn-Sn alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 12, pp. 4648–4656, 2013.
- [8] W. Wang, J. Yu, Q. Zhai, Z. Luo, and H. Zheng, “Co-doping effect on the martensitic transformation and magnetic properties of Ni₄₉Mn₃₉Sn₁₂ alloy,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 346, pp. 103–106, 2013.
- [9] D. Bombor, C. G. F. Blum, O. Volkonskiy, S. Rodan, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner, “Half-Metallic Ferromagnetism with Unexpectedly Small Spin Splitting in the Heusler Compound Co₂FeSi,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 6, p. 66601, Feb. 2013.
- [10] B. Balke, H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser, “The half-metallic ferromagnet,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2, pp. 1823–1825, Mar. 2007.
- [11] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser, “Crystal Structure of New Heusler Compounds,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 635, no. 6–7, pp. 976–981, May 2009.
- [12] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, “Simple rules for the understanding of Heusler compounds,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 1–50, May 2011.
- [13] E. C. Passamani, E. Lozano, C. Larica, C. a. C. Marcelo, W. L. Scopel, I. Merino, a. L. Alves, a. Y. Takeuchi, and V. P. Nascimento, “Influence of chemical pressure in Sn-substituted Ni₂MnGa Heusler alloy: Experimental and theoretical studies,” *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 7, p. 73921, 2012.

- [14] V. Basso, C. P. Sasso, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, and V. V. Khovaylo, “Hysteresis and magnetocaloric effect at the magnetostructural phase transition of Ni-Mn-Ga and Ni-Mn-Co-Sn Heusler alloys,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 1–8, 2012.
- [15] R. A. Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, 1983.
- [16] E. C. Passamani, C. Córdova, a L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica, a Y. Takeuchi, and a Biondo, “Magnetic studies of Fe-doped martensitic Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}-type Heusler alloy,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 21, p. 215006, 2009.
- [17] Y. V. Kudryavtsev, A. E. Perekos, N. V. Uvarov, M. R. Kolchiba, K. Synoradzki, and J. Dubowik, “Mixed structural face-centered cubic and body-centered cubic orders in near stoichiometric Fe₂MnGa alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 20, 2016.
- [18] a. J. Bradley and J. W. Rodgers, “The Crystal Structure of the Heusler Alloys,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 144, no. 852, pp. 340–359, Mar. 1934.
- [19] S. E. Kulkova, S. V. Ereemeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov, and G. E. Rudenski, “The Electronic Structure and Magnetic Properties of Full- and Half-Heusler Alloys,” *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 3, pp. 599–606, 2006.
- [20] T. Krenke, M. Acet, E. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 1, p. 14412, Jul. 2005.

- [21] T. Krenke, X. Moya, S. Aksoy, M. Acet, P. Entel, L. Mañosa, a. Planes, Y. Elerman, a. Yücel, and E. F. Wassermann, "Electronic aspects of the martensitic transition in Ni-Mn based Heusler alloys," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 310, no. 2 SUPPL. PART 3, pp. 2788–2789, 2007.
- [22] X. D. Tang, W. H. Wang, W. Zhu, E. K. Liu, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, and H. Z. Luo, "Giant exchange bias based on magnetic transition in γ -Fe₂MnGa melt-spun ribbons," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 24, p. 242513, 2010.
- [23] E. C. Passamani, C. Larica, G. Viali, J. R. Andrez, A. Y. Takeuchi, V. P. Nascimento, V. A. P. Rodriguez, C. Rojas-Ayala, and E. Baggio-Saitovitch, "In γ -Fe₂MnGa Heusler alloy do Fe and Mn sublattices magnetically couple parallel or antiparallel at low temperatures?," *J. Alloys Compd.*, vol. 628, no. October, pp. 164–169, 2015.
- [24] Y. V. Kudryavtsev, N. V. Uvarov, V. N. Iermolenko, I. N. Glavatskyy, and J. Dubowik, "Electronic structure, magnetic and optical properties of Heusler alloy," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 12, pp. 4780–4786, 2012.
- [25] H. Okumura, E. Hashiba, and K. Nagata, "The effect of melt-spinning processing parameters on crystal structure and magnetic properties in Fe-Mn-Ga alloys," *Intermetallics*, vol. 49, pp. 65–69, 2014.
- [26] T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida, "Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Fe-Mn-Ga shape memory alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 8, 2009.

- [27] W. Zhu, E. K. Liu, L. Feng, X. D. Tang, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng, and H. Z. Luo, "Magnetic-field-induced transformation in FeMnGa alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 22, p. 222512, 2009.
- [28] T. Gasi, A. K. Nayak, M. Nicklas, and C. Felser, "Structural and magnetic properties of the Heusler compound Fe₂MnGa," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, p. 17E301, 2013.
- [29] Y. V. Kudryavtsev, A. O. Perekos, I. N. Glavatsky, J. Dubowik, and Y. B. Skirta, "Neutron diffraction study of Fe₂MnGa heusler alloys," *Metallofiz. i Noveishie Tekhnologii*, vol. 38, no. 1, 2016.
- [30] A. Jakobsson, P. Mavropoulos, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, M. Lezaic, B. Sanyal, and I. Galanakis, "First-principles calculations of exchange interactions, spin waves, and temperature dependence of magnetization in inverse-Heusler-based spin gapless semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 17, p. 174439, 2015.
- [31] P. J. Webster, "Magnetic phase transitions in the Pd_{2-x}Cu_xMnIn system," *J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 3, p. 2040, 1981.
- [32] S. Khmelevskiy, E. Simon, and L. Szunyogh, "Antiferromagnetism in Ru₂MnZ (Z=Sn, Sb, Ge, Si) full Heusler alloys: Effects of magnetic frustration and chemical disorder," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 9, pp. 1–7, 2015.
- [33] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Introduction to half-metallic Heusler alloys: Electronic Structure and Magnetic Properties," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, 2006.

- [34] Y. Feng, T. Zhou, X. Chen, H. Yuan, and H. Chen, "The effect of Mn content on magnetism and half-metallicity of off-stoichiometric Co_2MnAl ," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 387, pp. 118–126, 2015.
- [35] L. Y. Wang, X. F. Dai, X. T. Wang, X. F. Liu, P. P. Li, Y. T. Cui, E. K. Liu, W. H. Wang, G. H. Wu, and G. D. Liu, "The realization of ferro-ferrimagnetic transition and half-metallicity in half-Heusler CoMnGa alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 21, 2014.
- [36] L. Wollmann, S. Chadov, J. K??bler, and C. Felser, "Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 92, no. 6, pp. 1–13, 2015.
- [37] J. Li and Y. Jin, "Half-metallicity of the inverse Heusler alloy Mn_2CoAl (001) surface: A first-principles study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 283, pp. 876–880, 2013.
- [38] S. Paul, S. Ghosh, and B. Sanyal, "Emergence of spin spiral magnetic order in Mn based inverse Heusler alloys.," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, p. 196004, 2014.
- [39] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşoğlu, and I. Galanakis, "Search for spin gapless semiconductors: The case of inverse Heusler compounds," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 2, 2013.
- [40] T. Graf, S. S. P. Parkin, and C. Felser, "Heusler Compounds — A Material Class With Exceptional Properties," vol. 47, no. 2, pp. 367–373, 2011.
- [41] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys," *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 13, p. 134428, Oct. 2002.
- [42] Y. V. Kudryavtsev, N. V. Uvarov, V. N. Iermolenko, J. Dubowik, J.

- Y. Rhee, Y. J. Yoo, and Y. P. Lee, "Structural and magnetic properties, and electronic structures of Fe-Mn-Ga alloys," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 62, no. 10, pp. 1508–1513, 2013.
- [43] A. T. Zayak, P. Entel, and J. Hafner, "A first-principles investigation of tetragonal and orthorhombic deformations in the ferromagnetic Heusler alloy Ni₂MnGa," *J. Phys. IV Fr.*, no. June, pp. 1–5, 2003.
- [44] S. Wurmehl, M. C. M. Alves, J. Morais, V. Ksenofontov, S. R. Teixeira, G. Machado, G. H. Fecher, and C. Felser, "Structural properties of the quaternary Heusler alloy Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1524–1533, Mar. 2007.
- [45] Enamullah, Y. Venkateswara, S. Gupta, M. R. Varma, P. Singh, K. G. Suresh, and A. Alam, "Electronic structure, magnetism, and antisite disorder in CoFeCrGe and CoMnCrAl quaternary Heusler alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 92, no. 22, pp. 1–7, 2015.
- [46] G.-Y. Mao, X.-X. Liu, Q. Gao, L. Li, H.-H. Xie, G. Lei, and J.-B. Deng, "Effect of As and Nb doping on the magnetic properties for quaternary Heusler alloy FeCoZrGe," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 1–6, 2016.
- [47] X. Zhu, Y. Dai, and C. Luo, "Electronic and magnetic properties of Co₂Fe(Ga_{1-x}Si_x) and Co₂Fe(Al_{1-y}Si_y) Heusler alloys with high Curie temperature," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 398, pp. 7–12, 2016.
- [48] X. T. Wang, T. T. Lin, H. Rozale, X. F. Dai, and G. D. Liu, "Robust half-metallic properties in inverse Heusler alloys composed of 4d transition metal elements: Zr₂RhZ (Z=Al, Ga, In)," *J. Magn. Magn.*

- Mater.*, vol. 402, pp. 190–195, 2016.
- [49] G. H. Yu, Y. L. Xu, Z. H. Liu, H. M. Qiu, Z. Y. Zhu, X. P. Huang, and L. Q. Pan, “Recent Progress in Heusler-Type Magnetic Shape Memory Alloys,” *Rare Met.*, vol. 34, no. 8, pp. 527–539, 2015.
- [50] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, “Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 19, pp. 4358–4360, 2004.
- [51] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, and G. Xiao, “Martensitic transformation and shape memory effect in ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 3, pp. 424–426, 2003.
- [52] M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, L. Mañosa, and A. Planes, “Coexisting ferro- and antiferromagnetism in Ni₂MnAl Heusler alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 7, pp. 3867–3871, 2002.
- [53] I. Galanakis and E. Şaşoğlu, “Structural-induced antiferromagnetism in Mn-based full Heusler alloys: The case of Ni₂MnAl,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 10, 2011.
- [54] P. Liao, C. Jing, X. L. Wang, Y. J. Yang, D. Zheng, Z. Li, B. J. Kang, D. M. Deng, S. X. Cao, J. C. Zhang, and B. Lu, “Strongly enhanced antiferromagnetism and giant spontaneous exchange bias in Ni₅₀Mn₃₆Co₄Sn₁₀ Heusler alloy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 9, 2014.
- [55] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, 1983.

- [56] M. Hakimi, M. Venkatesan, K. Rode, K. Ackland, and J. M. D. Coey, "The zero-magnetization Heusler ferrimagnet," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 17, pp. 1–4, 2013.
- [57] E. Bayar, N. Kervan, and S. Kervan, "Half-metallic ferrimagnetism in the Ti_2CoAl Heusler compound," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 323, no. 23, pp. 2945–2948, 2011.
- [58] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, and P. Bruno, "Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 6, pp. 1–15, 2008.
- [59] A. Y. Takeuchi, C. E. Guimarães, E. C. Passamani, and C. Larica, "Enhancement of Magnetocaloric Properties Near Room Temperature in Ga-doped $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ Heusler-type alloy," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 10, p. 103902, 2012.
- [60] T. Klimczuk, C. H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G. H. Fecher, J. C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J. D. Thompson, D. J. Safarik, and R. J. Cava, "Superconductivity in the Heusler family of intermetallics," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 17, pp. 1–8, 2012.
- [61] N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A. H. MacDonald, and N. P. Ong, "Anomalous Hall effect," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, no. 2, pp. 1539–1592, 2010.
- [62] L. Bainsla, a. I. Mallick, M. M. Raja, a. K. Nigam, B. S. D. C. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, A. Alam, K. G. Suresh, and K. Hono, "Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi Heusler alloy," *Phys. Rev. B*, vol. 91, pp. 4–9, 2015.

- [63] X. Xu, M. Nagasako, M. Kataoka, R. Y. Umetsu, T. Omori, T. Kanomata, and R. Kainuma, "Anomalous physical properties of Heusler-type $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga},\text{Si})$ alloys and thermodynamic study on reentrant martensitic transformation," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 10, pp. 1–8, 2015.
- [64] W. Zhu, E. K. Liu, L. Feng, X. D. Tang, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng, and H. Z. Luo, "Magnetic-field-induced transformation in FeMnGa alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 22, 2009.
- [65] T. Omori, K. Watanabe, X. Xu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida, "Magnetocrystalline anisotropy in Fe-Mn-Ga magnetic shape memory alloy," *Scr. Mater.*, vol. 64, no. 7, pp. 669–672, 2011.
- [66] X. D. Tang, W. H. Wang, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, and H. Z. Luo, "Tuning exchange bias by thermal fluctuation in $\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{23}\text{Ga}_{25}$ melt-spun ribbons," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 22, pp. 2009–2012, 2011.
- [67] S. Ener, J. Kroder, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch, "The search for room temperature tetragonal phases of Fe-Mn-Ga: A reactive crucible melting approach," *J. Alloys Compd.*, vol. 683, pp. 198–204, 2016.
- [68] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. a. Adeagbo, and M. Acet, "Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 72, no. 5, pp. 1–8, 2005.
- [69] H. Yang, Y. Chen, H. Bei, C. R. dela Cruz, Y. D. Wang, and K. An, "Annealing effects on the structural and magnetic properties of off-

- stoichiometric Fe-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys,” *Mater. Des.*, vol. 104, pp. 327–332, 2016.
- [70] Y. Xin, Y. Ma, H. Luo, F. Meng, and H. Liu, “Magnetic properties and atomic ordering of BCC Heusler alloy Fe₂MnGa ribbons,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 489, pp. 51–55, 2016.
- [71] M. Yin, P. Nash, and S. Chen, “Enthalpies of formation of selected Fe₂YZ Heusler compounds,” *Intermetallics*, vol. 57, pp. 34–40, 2015.
- [72] E. A. Gan’shina, A. I. Novikov, G. S. Zykov, D. E. Mettus, A. P. Kazakov, R. Kainuma, V. V. Khovailo, V. N. Prudnikov, and A. B. Granovsky, “Magneto-optical spectroscopy of the martensitic transition in Fe₄₈Mn₂₄Ga₂₈ Heusler alloys,” *Phys. Solid State*, vol. 55, no. 9, pp. 1866–1869, 2013.
- [73] C. A. Jenkins, A. Scholl, R. Kainuma, H. J. Elmers, and T. Omori, “Temperature-induced martensite in magnetic shape memory Fe₂MnGa observed by photoemission electron microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, p. 32401, 2012.
- [74] D. E. Soto-Parra, E. Vives, D. González-Alonso, L. Manosa, A. Planes, R. Romero, J. a. Matutes-Aquino, R. a. Ochoa-Gamboa, and H. Flores-Zúñiga, “Stress- and magnetic field-induced entropy changes in Fe-doped Ni-Mn-Ga shape-memory alloys,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 7, pp. 2010–2013, 2010.
- [75] A. Y. Takeuchi, “Técnicas de Medidas Magnéticas,” *Coleção CBPF Tópicos Física, Rio Janeiro*, vol. 7, 2010.
- [76] A. K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, C. Shekhar, Y. Skourski, J. Winterlik, and C. Felser, “Large zero-field cooled exchange-bias in

- bulk Mn₂PtGa,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 12, pp. 1–5, 2013.
- [77] L. H. Bennett and E. Della Torre, “Analysis of wasp-waist hysteresis loops,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 10, pp. 1–4, 2005.
- [78] Atta Ur Rahman, M. A. Rafiq, K. Maaz, S. Karim, K. Hayat, and M. M. Hasan, “Correlation between magnetic and electrical properties of Co_{0.6}Sn_{0.4}Fe₂O₄ nanoparticles,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 7, pp. 1–8, 2014.
- [79] A. Moser, A. Berger, D. T. Margulies, and E. E. Fullerton, “Biquadratic coupling in antiferromagnetically coupled magnetic recording media,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11 II, pp. 6657–6659, 2004.
- [80] L. Tauxe, T. A. T. Mullender, and T. Pick, “Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis,” *J. Geophys. Res.*, vol. 101, no. B1, p. 571, 1996.
- [81] E. C. Passamani, F. Xavier, E. Favre-Nicolin, C. Larica, A. Y. Takeuchi, I. L. Castro, and J. R. Proveti, “Magnetic properties of NiMn-based Heusler alloys influenced by Fe atoms replacing Mn,” *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 3, 2009.
- [82] C. M. Hurd, “Varieties of Magnetic Order in Solids,” *Contemp. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. 469–493, 1982.
- [83] J. Geshev, “Comment on: ‘Exchange bias and vertical shift in CoFe₂O₄ nanoparticles’ [J. Magn. Magn. Mater. 313 (2007) 266],” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 3–4, pp. 600–602, 2008.
- [84] E. C. Passamani, B. R. Segatto, C. Larica, R. Cohen, and J. M. Greneche, “Magnetic hysteresis loop shift in NiFe₂O₄ nanocrystalline powder with large grain boundary fraction,” *J. Magn.*

Magn. Mater., vol. 322, no. 24, pp. 3917–3925, 2010.

- [85] S. Oliveira e V. L. B. Jesus. *Introdução Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física, São Paulo, Vol. 1, 1^o edição, 2005.
- [86] S. Foner, “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer,” *Rev. Sci. Instrum.* 30 (7), pp. 548–557, (1959).
- [87] W. Burgei, M. J. Pechan, H. Jaeger. “A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course. *Am. J Phy*, Vol 71 (2003)
- [88] Chemistry. Disponível em: http://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/M%C3%B6ssbauer_Spectroscopy. Aceso em: Agosto de 2016.
- [89] N. N. Greenwood e T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. 1^a edição. Londres, Inglaterra: Chapman & Hall Ltd., 1971.
- [90] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro e A. Y. Takeuch. *Técnicas de Magnétometria*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, Setembro, 2000.