

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Influência da substituição de Ga por Sn nas  
propriedades magneto-estruturais da liga Heusler  
 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$**

**Evel Elizabeth Lozano Meza**

Vitória-ES

2012

**Influência da substituição de Ga por Sn nas  
propriedades magneto-estruturais da liga Heusler  
 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$**

Dissertação 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 Mestre em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Larica

Evel Elizabeth Lozano Meza

**Influência da substituição de Ga por Sn nas  
propriedades magneto-estruturais da liga Heusler  
 $\text{Ni}_2\text{MnGa}$**

Dissertação 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 Mestre em Física.

Apresentado em 9 de março de 2012

**Comissão Examinadora**

---

Prof. Dr. Carlos Larica  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Angelo Marcio de Souza Gomes  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof. Dr. Jose Rafael Cáoua Proveti  
Universidade Federal do Espírito Santo (CEUNES)

# Dedicatória

Ao meu pai Victor Lozano, pelo incentivo ao estudo e pelo apoio incondicional em todos os momentos de miha vida.

---

# Agradecimentos

---

Primeiramente a Deus por tudo que consegui até hoje em minha vida.

A minha família pelo apoio constante e incondicional que me brindaram sempre.

Ao meu orientador Dr. Carlos Larica, pelo apoio e acompanhamento ao longo destes dois anos de mestrado.

Ao Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pela orientação, apoio e dedicação durante a realização deste trabalho.

Ao professor Armando Yoshihaki Takeuchi, pelas discussões dos dados experimentais e instruções na construção deste trabalho.

Ao professor Valberto Pedruzzi Nascimento, pelas instruções e apoio na interpretação dos resultados.

A minha amiga Isabel, pela ajuda brindada durante a realização deste trabalho, e pela demonstração dessa amizade sincera que sempre dia a dia me mostrou.

A meu amigo André, pelo apoio experimental e pelas revisões e correções deste trabalho.

Aos amigos e colegas do laboratório LEMAG, Jhone, Tales, Gustavo, Cesar, Carlos, Jaime, Victor, Hamilton e Alisson pela amizade e companheirismo.

Ao apoio financeiro concedido pela CAPES. À FAPES, FINEP, CNPq e UFES pelas bolsas de estudos concedidas e pelo financiamento de equipamentos para pesquisa em

diversas áreas dessa universidade.

Meus sinceros agradecimentos a todas aquelas pessoas que de algum modo contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

---

## Resumo

---

Investigamos, neste trabalho, propriedades magneto-estruturais das ligas tipo Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  com  $X = (0; 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25)$ , objetivando entender a origem da transformação estrutural martensítica que está presente no composto ordenado  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , mas ausente na liga Heusler ordenada  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ . Para tal estudo, caracterizamos estruturalmente as ligas preparadas por fusão a arco voltaico e tratadas termicamente, por difração de raios-X, e determinamos as propriedades magnéticas usando medidas de magnetização DC em função do campo aplicado  $[M(H)]$  e da temperatura  $[M(T)]$  num intervalo de 50 K e 400 K. Após análise de Rietveld, verificamos que todas as amostras preparadas possuem somente uma fase com estrutura cristalina cúbica tipo  $L2_1$  à temperatura ambiente. O parâmetro de rede desta fase aumenta com o aumento da concentração de Sn no sistema, criando assim pressão química nos compostos ricos em Ga. Ainda das medidas de difração de raios-X, constatamos que as ligas estudadas possuem um alto ordenamento atômico, já que o parâmetro-S, que mede esta característica nos sistemas Heusler, tem valor próximo da unidade ( $0,9 < S < 1,1$ ). Curvas  $M(H)$  exibem um comportamento ferromagnético, mas não saturam em 300 K para campos máximos de 3 T. Esta observação pode sugerir a presença, por exemplo, de interação antiferromagnéticas entres alguns dos átomos de Mn devido a regiões com desordem química, já que S não é exatamente igual a 1 (100% ordenadas) nas amostras. Adicionalmente, as magnetizações máximas, definidas para um campo de 3 T, apresentam inicialmente uma tendência de aumento e depois uma redução gradual (curva tipo pico) com a diminuição da concentração de elétrons de valência

por átomo ( $e/a$ ). Comportamento similar ao da magnetização máxima em função de ( $e/a$ ), observamos também para a temperatura de transição para-ferromagnética ( $T_C$  = temperatura de Curie) da fase tipo  $L2_1$ , indicando que a quantidade ( $e/a$ ) aparentemente tem influência direta sobre as propriedades magnéticas das ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ . Por outro lado, verificamos, a partir de curvas  $M(T)$  obtidas nos protocolos *Field-cooling* (FC) e *Field-Heating* (FH), que a temperatura onde ocorre transformação martensítica ( $T_M$ ) se desloca para valores menores à medida que aumentamos a concentração de Sn e esta transformação estrutural, medida através das curvas  $M(T)$ , não é observada para ligas com  $X > 2,5$ . Especificamente, para o composto  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ ,  $T_M = 233$  K, enquanto que para o composto  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$  o valor de  $T_M$  é de 114 K. Em geral, concluímos que  $T_M$  não é governado pela grandeza ( $e/a$ ) neste sistema, pois o aumento da razão ( $e/a$ ) não provocou o aumento no valor de  $T_M$ . Assim, inferimos que efeitos de pressão química, devido principalmente ao pequeno raio atômico dos átomos de Ga, parece governar a transformação estrutural nas ligas ricas em Ga. Finalmente, temos que ressaltar que nas ligas com transformação martensítica há uma histerese ferromagnética na fase austenítica  $L2_1$  durante medidas de  $M(T)$  em processos de FC e FH, sugerindo que o arranjo atômico e os defeitos da estrutura tipo  $L2_1$  das ligas pré-fabricadas não são completamente reversíveis durante os processos de resfriamento e aquecimento das amostras.



---

## Abstract

---

We studied, in this work, magneto-structural properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  with  $X = (0; 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25)$  Heusler-type alloys, aiming to understand the physical origin of the martensitic phase transformation, which is presented in the ordered  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  Heusler compound, but absent in the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$  Heusler alloy. For that, we performed structural characterization of the melted and annealed alloys by X-ray diffractometry and we determined the alloys magnetic properties using DC magnetization as a function of applied magnetic field  $[M(H)]$  and temperature  $[M(T)]$  at a temperature interval from 50 to 400 K. After Rietveld analysis, we verified that all prepared samples have a single crystalline phase at room temperature, with  $L2_1$ -type cubic structure. The lattice parameter from the  $L2_1$ -type structure increase with increase of the Sn-content. In addition, from the X-ray measurements we inferred that the studied alloys have a high atomic degree order, since S-parameter, which measures this feature in Heusler-type system, is close to one ( $0.9 < S < 1.1$ ).  $M(H)$  curves show a ferromagnetic behavior, but do not reach the saturation regime at 300 K for applied fields of 3 T. This observation may suggest a presence, for example, of antiferromagnetic interactions among some Mn-atoms due to the chemical disorder supported by the fact that S-quantity is not exactly equal to 1, expected when the Heusler alloy is 100% ordered. Additionally, maximum magnetizations, defined at 3 T, display first a tendency of increase and then it shows a gradual reduction (cusp-like curve) with the decrease of the valence electrons per atom (e/a). Similar behavior observed for the maximum magnetization as a function of the (e/a)-quantity, we noted for the to ferro-

magnetic transition ( $T_C$  = Curie temperature) of the  $L2_1$ -type phase, suggesting that the (e/a)-quantity apparently has direct influence on the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  Heusler alloy magnetic properties. On the other hand, we observed, from the  $M(T)$  curves obtained at Field-cooling (FC) and Field-Heating (FH) protocols, that the temperature, where the martensitic phase transformation ( $T_M$ ) occurs, shifts to lower values when Sn-concentration is increased. We also noted that this structural transformation is not observed in  $M(T)$  curves, for alloys with  $X > 2,5$ . Specifically, for the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$  compound,  $T_M = 233$  K, while for the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23,75}\text{Sn}_{1,25}$  Heusler-type alloy the  $T_M$  value is at about 114 K. In general for our system, we concluded that  $T_M$  does not scale the (e/a)-quantity, since one would expect an increase of  $T_M$  values when (e/a)-quantity increases. Then, we proposed that chemical pressure, due to the small atomic radius of Ga-atoms, is responsible for the observed structural transformation in Ga-rich compounds. Finally, we have to emphasize that in alloys with martensitic transformation, there is a ferromagnetic hysteresis in austenitic  $L2_1$  phase after  $M(T)$  measurements obtained in FC e FH protocols, indicating that the atomic arrangement and crystal defects of the  $L2_1$ -type structure of the as-prepared Ga-rich alloys are not completely reversed after the structural transformation process.

---

# Sumário

---

<b>Agradecimentos</b>	<b>I</b>
<b>Resumo</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Sumário</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>X</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>XII</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Aspectos teóricos</b>	<b>6</b>
2.1 Ligas Heusler . . . . .	6
2.1.1 Definição e Características. . . . .	6
2.1.2 Estrutura cristalina . . . . .	8
2.1.3 Desordens Químicas . . . . .	11
2.2 Efeito Memória de Forma . . . . .	12
2.3 Transformação de fase Martensítica . . . . .	14
2.3.1 Transformação Martensítica em ligas Ni-Mn-Sn . . . . .	19
2.3.2 Transformação Martensítica em ligas Ni-Mn-Ga . . . . .	22

2.3.3	Ligas Heusler Ni <sub>2</sub> MnZ (Z: Sn,Ga) . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Métodos Experimentais</b>	<b>28</b>
3.1	Introdução . . . . .	28
3.2	Preparação das Amostras . . . . .	28
3.2.1	Forno de arco Voltaico . . . . .	30
3.2.2	Tratamento Térmico . . . . .	32
3.3	Técnicas de Análises . . . . .	33
3.3.1	Difração de Raios-X . . . . .	33
3.3.2	Magnetometria . . . . .	40
3.3.2.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante . . . . .	40
3.3.2.2	Curvas de FC e FCW . . . . .	41
3.3.2.3	Isotermas Magnéticas . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
4.1	Concentração eletrônica (e/a) nas ligas Heusler Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25-X</sub> Sn <sub>X</sub>	43
4.2	Caracterização Estrutural . . . . .	44
4.2.1	Resultados de Difração de Raios X . . . . .	44
4.2.2	Influência do aumento da concentração de Sn na Ordem Química. . . . .	50
4.2.3	Variação do Parâmetro de Rede com aumento da concentração de Sn . . . . .	54
4.2.4	Determinação da densidade ( $\rho$ ) . . . . .	57
4.2.5	Cálculo do Tamanho de Grão cristalino . . . . .	58
4.3	Caracterização Magnética . . . . .	59
4.3.1	Medidas de Magnetização . . . . .	59
4.3.2	Temperaturas de Transformação de Fase . . . . .	60
4.3.2.1	Amostra Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>25</sub> . . . . .	61
4.3.2.2	Amostra Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>23,75</sub> Sn <sub>1,25</sub> . . . . .	62
4.3.2.3	Amostra Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>22,5</sub> Sn <sub>2,5</sub> . . . . .	64

---

4.3.3	Influência da concentração eletrônica na $T_M$ e $T_C$ . . . . .	66
4.3.4	Medidas de magnetização em função do campo magnético M(H) . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>72</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>75</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>87</b>
<b>A</b>	<b>Ordens magnéticas nas ligas Heusler</b>	<b>88</b>
A.1	Ordenamento Ferromagnético . . . . .	88
A.2	Ordenamento Antiferromagnético . . . . .	89
A.3	Ordenamento Ferrimagnético . . . . .	90
A.4	Formação de Momentos Magnéticos . . . . .	90
<b>B</b>	<b>Método Rietveld</b>	<b>92</b>
B.1	Método Rietveld . . . . .	92
B.2	Método Profile Matching . . . . .	95

---

## Lista de Tabelas

---

- 2.1 *Coordenadas das quatro sub-redes CFC interpenetrantes A, B, C e D da estrutura ordenada tipo Full Heusler ou completamente ordenada  $L2_1$ [34].* 9
- 2.2 *Número e tipos de vizinhos para os três sítios na estrutura  $(L2_1) X_2YZ$ [43].* 10
- 2.3 *Parâmetros atômicos e dados cristalinos da liga  $Ni_2MnGa$ , (1) fase em altas temperaturas, (2) Estrutura tetragonal, (3) dados estruturais com parâmetros de rede sugeridos por Webster[65]. . . . .* 23
- 2.4 *Propriedades calculadas de  $Ni_2MnX$  para  $X = Sn, Ga$ . A primeira coluna mostra a composição da liga, a segunda coluna o momento magnético total,  $\mu_{tot}$  (valores experimentais são dados em parênteses), a terceira coluna o momento magnético de cada elemento,  $\mu_i$ . [69] . . . . .* 26
- 3.1 *Concentração de Sn (%Sn), representação da fórmula estequiométrica  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  para as diferentes concentrações de Sn, proporção de átomos na célula unitária (átomos de Níquel: Ni; átomos de Manganês: Mn, átomos de Gálio: Ga, átomos de Estanho: Sn) . . . . .* 29
- 4.1 *Tabela mostrando o número médio de elétrons de valência por átomo (e/a) para as ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ . . . . .* 44
- 4.2 *Intensidades de DRX medidas (normalizadas) e calculadas para as ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$ . . . . .* 51

- 
- 4.3 *Tabela com parâmetros de rede da célula cúbica convencional e seus volumes para as ligas tipo-Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , com diferentes concentrações de Sn ( $X\%Sn$ ).  $V_1$  volume calculado após a determinação do parâmetro de rede usando a Eq. (3.3), enquanto  $V_2$  é o volume calculado usando os valores determinados pelo método Rietveld. . . . . 55*
- 4.4 *Densidade das ligas  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$ . . . . . 57*

---

## Lista de Figuras

---

- 2.1 *Estrutura Full Heusler ou completamente ordenada  $L2_1$ . A rede consiste de 4 sub-redes CFC interpenetrantes. A célula unitária é de uma rede CFC com 4 átomos como base, sendo 2 do elemento  $X(Ni)$  em  $(0,0,0)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 1 do elemento  $Y(Mn)$  em  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  e o elemento  $Z(Sn \text{ e/ou } Ga)$  em  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  em coordenadas de Wyckoff. . . . . 8*
- 2.2 *Estrutura half-Heusler ou semi ordenada  $C1_b$ . A estrutura é idêntica a  $L2_1$ , exceto pela ausência de um dos átomos  $X(Ni)$ . . . . . 10*
- 2.3 *Representação esquemática de a) Estrutura  $L2_1$  da liga completamente ordenada  $Ni_2MnZ$  e b) Três possíveis configurações da ocupação das sub-redes  $Y-Z$  na estrutura desordenada tipo  $B_2$ . . . . . 11*
- 2.4 *Representação esquemática do Efeito Memória de Forma, ressaltando a transformação de fase martensítica.[51] . . . . . 13*
- 2.5 *Correspondência de Bain para a Transformação da fase (austenita  $\gamma \rightarrow$  martensita  $\alpha'$ )[58]. . . . . 15*
- 2.6 *Transformação da fase austenita para a fase martensita. (a) Estrutura completamente austenita, (b) os primeiros volumes da fase-A que se transformam na fase-M, (c) a progressão até a nova estrutura, (d) estrutura completamente martensita. . . . . 16*
- 2.7 *Esquema da Transformação martensítica: (a) Mudança de forma prevista por Bain, (b) Acomodação por deslizamento e (c) Acomodação por maclagem . . . . . 17*



2.8	<i>a) Transformação de Bain, b) e c) são as transformações de escorregamento(cisalhamento) e de maclagem. . . . .</i>	17
2.9	<i>Temperatura dependente das propriedades físicas para a transformação martensítica. As temperaturas de início e fim da transição para a fase austenita são representadas como <math>A_s</math> e <math>A_f</math> respectivamente, e as temperaturas de início e fim da transição para a fase martensita como <math>M_s</math> e <math>M_f</math>. . . . .</i>	18
2.10	<i>a) Imagem TEM, b) Área do padrão de difração selecionado, c) e d) plano basal e seqüência de empilhamento da estrutura ortorrômbica de quatro camadas indicado como <math>4O[62]</math>. . . . .</i>	20
2.11	<i>Curvas <math>M(T)</math> para a liga <math>Ni_{50}Mn_{50-X}Sn_X</math> com <math>X = 13</math> e <math>X = 15</math>, a), curva <math>M(T)</math> para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de zero-field -cooling (ZFC), field-cooling (FC) e Field-heating (FH), (b) Ampliação das curvas <math>M(T)</math> na região da Transformação de fase martensítica[17]. . . . .</i>	21
2.12	<i>Estruturas austenita e martensita de <math>Ni_2MnGa</math>, a) estrutura <math>L2_1</math> mostrando também sua relação com a célula unitária tetragonal, b) célula unitária tetragonal <math>L1_0</math>, c) célula unitária tetragonal visto de acima, d) estrutura moduladas <math>5M(10M)</math> obtidas por cisalhamento da célula tetragonal <math>L1_0</math>[60]. . . . .</i>	23
3.1	<i>Forno de arco voltaico, a inserção mostra uma ampliação da câmara de fusão. 1)Mangueiras de refrigeração da base e do eletrodo móvel, 2)Câmara de fusão (a: Parte com o eletrodo de tungstênio, b: Eletrodo de W na base, c: Folha de Cu, d: Getter, e: Tampa de latão), 3) Manômetro, 4) Entrada de Argônio, 5)Entrada de Ar, 6) Gerador de corrente, 7) Bomba de Mecânica (Vácuo). . . . .</i>	31
3.2	<i>Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia <math>d</math>. . . . .</i>	34
3.3	<i>Fator Lorentz-Polarização[74] . . . . .</i>	37

---

3.4	<i>Esquema de um Magnetômetro de Amostra Vibrante . . . . .</i>	41
4.1	<i>Difratogramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math> com a) <math>X = 0</math>, b) <math>X = 1,25</math> e c) <math>X = 2,5</math>. Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha continua preta o ajuste com o método Rietveld. . . . .</i>	45
4.2	<i>Difratogramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math> com d) <math>X = 5</math>, e) <math>X = 7,5</math> e f) <math>X = 10</math>. Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha continua preta o ajuste com o método Rietveld. . . . .</i>	46
4.3	<i>Difratogramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math> com g) <math>X = 12,5</math>, h) <math>X = 15</math> e i) <math>X = 17,5</math>. Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha continua preta o ajuste com o método Rietveld. . . . .</i>	47
4.4	<i>Difratogramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math> para j) <math>X = 20</math>, k) <math>X = 22,5</math> e l) <math>X = 25</math>. Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha continua preta o ajuste com o método Rietveld. . . . .</i>	48
4.5	<i>Parâmetro de ordenamento <math>S</math> em função da concentração eletrônica (<math>e/a</math>) e da concentração de Sn para as ligas Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math> com <math>0 \leq X \leq 25</math>. Note que <math>S = 1</math> para um perfeito ordem nos sítios dos átomos Mn, Ga e/ou Sn. . . . .</i>	53
4.6	<i>Comportamento do parâmetro de rede obtido do refinamento Rietveld em função da concentração eletrônica (<math>e/a</math>) e da concentração de Sn. . . . .</i>	56
4.7	<i>Comportamento do tamanho de grão em função da concentração eletrônica (<math>e/a</math>) e da concentração de Sn para as ligas tipo Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math>. . . . .</i>	59
4.8	<i>Magnetização em função da temperatura de <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}</math>, obtida em campo magnético de 5mT nos processos de FC e FH. . . . .</i>	61
4.9	<i>Magnetização em função da temperatura de <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}</math> obtida em campo magnético de 5mT nos processos de FC e FH. . . . .</i>	63

---

4.10	<i>Magnetização em função da temperatura de <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{22,5}Sn_{2,5}</math> obtida em campo magnético de 5mT nos processos de FC e FH. . . . .</i>	64
4.11	<i>Magnetização relativa (<math>\Delta M/M</math>) em função da concentração eletrônica (<math>e/a</math>) e da temperatura martensítica inicial (<math>M_i</math>). . . . .</i>	65
4.12	<i>Magnetização em função da temperatura de <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math> com <math>X = 0; 1,25; 2,5</math> e 5 obtida em campo magnético de 5mT no protocolo FC. . . . .</i>	67
4.13	<i>Comportamento da temperatura de Curie em função da concentração de elétrons de valência por átomo. . . . .</i>	68
4.14	<i>Curvas de magnetização em função do campo magnético <math>M(H)</math>, obtidas a 300 K e campo aplicado de até <math>\mu_0 H = 3T</math> para as ligas tipo Heusler <math>Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X</math>. . . . .</i>	69
4.15	<i>Magnetização máxima (<math>M_{Max}</math>) em função da concentração de elétrons de valência por átomo (<math>e/a</math>). . . . .</i>	70
A.1	<i>Ordenamento antiferromagnético na estrutura CFC; a) estrutura tipo AFM I, b) estrutura tipo AFM II[33] . . . . .</i>	89
A.2	<i>Momentos magnéticos dos elétrons delocalizados. Representação esquemática dos eletrons de spin up e spin down in ligas Heusler <math>X_2MnZ</math>[33].</i>	91

---

## Lista de símbolos e abreviaturas

---

Abreviação	Descrição	Definição
FM	Ferromagnético ou ferromagnética	Página 1
AFM	Antiferromagnético ou Antiferromagnética	Página 1
EMF	Efeito de Memória de Forma	Página 1
EMC	Efeito Magnetocalórico	Página 1
LFMF	Ligas ferromagnéticas de memória de Forma	Página 1
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida	Página 2
TFM	Transformação de fase martensítica	Página 2
A ou $\gamma$	Austenítica	Página 2
M ou $\alpha$	Martensítica	Página 2
MR	Magnetorresistência	Página 2
AFMI	Antiferromagnético incipiente	Página 3
e/a	Concentração de elétrons de valência por átomo	Página 3
PM	Paramagnética	Página 7
EMCI	Efeito Magnetocalórico Inverso	Página 8
CFC	Cúbica de face Centrada	Página 10
PE	Pseudo-Elasticidade	Página 14
SMA <sub>s</sub>	Shape memory alloys	Página 14

---

---

Abreviação	Descrição	Definição
CCC	Cúbica de Corpo Centrado	Página 16
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado	Página 16
$M_s$ ou $M_i$	Temperatura inicial da transição para a fase Martensita	Página 19
$M_f$	Temperatura final da transição para a fase Martensita	Página 19
$A_s$ ou $A_i$	Temperatura inicial da transição para a fase Austenita	Página 19
$A_f$	Temperatura final da transição para a fase Austenita	Página 19
MIT	Martensítica induzida pela tensão	Página 20
FC	Field Cooling	Página 22
FH	Field Heating	Página 22
$T_M$	Temperatura de Transformação de fase Martensítica	Página 24
$T_C$	Temperatura de Curie	Página 25
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Página 25
EMCG	Efeito Magnetocalórico Gigante	Página 28
DRX	Difração de raios-X	Página 36
VSM	Vibrating Sample Magnetometry	Página 42
FWHM	Largura à meia altura	Página 42
$T_C^A$	Temperatura de Curie da fase austenita	Página 62

---

# Capítulo 1

---

## Introdução

---

Ligas Heusler são compostos intermetálicos ternários com estequiometria  $X_2YZ$  ou  $XYZ$ , onde  $X$  e  $Y$  são dois diferentes metais de transição e  $Z$  um semi-metal não magnético com orbitais híbridos tipo- $sp$ . Enquanto as ligas caracterizadas pela fórmula  $X_2YZ$  são conhecidas como Heusler completamente ordenadas ("*Full-Heusler*") e possuem estruturas cúbicas tipo  $L2_1$ [1, 2]; as com fórmula  $XYZ$  são chamadas de Heusler semi-ordenadas ("*Half-Heusler*") com estruturas cristalinas cúbicas tipo  $C1_b$ [3, 4, 5]. As ligas tipo Heusler semi-ordenadas são assim chamadas devido às vacâncias em um dos sítios dos átomos  $X$ [6].

No campo do magnetismo, as ligas Heusler são sistemas magnéticos de grande interesse, pois o magnetismo, em alguns casos, provém essencialmente de átomos de metais que em seus estados naturais não são ferromagnéticos (FM). Como exemplo, temos as ligas  $X_2MnZ$ , onde o magnetismo é dominado pelos átomos de  $Mn$ [7], que tem um estado antiferromagnético (AFM) na fase metálica. Portanto, as ligas  $X_2YZ$ , particularmente as que contêm  $Mn$ , têm atraído muita atenção da comunidade científica tanto devido às suas interessantes propriedades magnéticas básicas quanto devido às suas potenciais aplicações tecnológicas em dispositivos que fazem uso de efeitos do tipo Memória de Forma (EMF), Magnetocalórico (EMC), Mag-

netorresistência (MR ), Polarização de Troca (*"Exchange Bias"*) entre outros[8, 9].

Do ponto de vista do magnetismo básico, experimentos de espalhamento de nêutrons realizados em ligas Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$ , e  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  sugerem que os elétrons dos orbitais  $3d$  possuem caráter localizados e as interações magnéticas entre eles são, portanto do tipo indiretas (não há superposição de orbitais dos átomos de Mn vizinhos). Então, a ordem ferromagnética observada nos sistemas Heusler ocorre pela interação de troca magnética entre seus elétrons de condução  $s$  (elétrons geralmente provenientes dos elementos Z) e os elétrons localizados  $d$  dos átomos de Mn, em acordo com o modelo tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)[10, 11], que é também usado para explicar as ordens magnéticas nos metais de terras-raras ( $4f$ ). Além disso, estudos têm demonstrado que apesar das semelhanças estruturais (por exemplo, estrutura tipo  $\text{L2}_1$ ) nos sistemas  $\text{X}_2\text{MnZ}$ , significantes diferenças nas propriedades magnéticas são observadas ou quando há um excesso de Mn nos sítios dos átomos Z e/ou devido aos diferentes átomos Z que as constituem[12]. Um bom exemplo que devemos ressaltar aqui é: enquanto que a transformação de fase martensítica (TFM) está ausente na estequiometria  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$ [13], a liga ordenada  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  possui muitas de suas propriedades magnéticas associadas a esta transformação de fase estrutural[14, 12].

A TFM é realmente uma das mais interessantes propriedades das ligas Heusler, pois propicia várias aplicações tecnológicas. Esta transformação de fase está associada com uma transição magneto-estrutural do tipo de primeira ordem (com calor latente), onde o material passa de uma fase cúbica ordenada austenítica (A) estabilizada em altas temperaturas para uma fase de menor simetria (tetragonal ou ortorrômbica) definida como martensítica (M) obtida em baixas temperaturas, quando a temperatura do material é reduzida [15]. No processo de aquecimento, o material apresenta a transformação estrutural inversa, ou seja, passa da fase-M para a fase-A, causando, assim, uma histerese térmica no processo de aquecimento e resfriamento do material. Devemos lembrar que esta histerese térmica é comum em materiais volumétricos com transições de fase tipo de primeira ordem.

Como mencionamos logo acima, a liga ordenada  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  ( $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ ) não apresenta a TFM[13], mas quando sua estequiometria é alterada para a composição genérica  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-X}\text{Sn}_X$  (ou equivalentemente  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Sn}_y$ ) com um excesso de átomos de Mn nos sítios dos átomos Z, a TFM pode ser induzida particularmente no intervalo  $0 < X < 16$  [16]. Em geral, quando os átomos Z forem Sn ou In, em ligas ricas em Mn, há ocorrência de um estado antiferromagnético incipiente (AFMI) quando o material atinge a fase-M. A origem física desta interação AFM é devido tanto ao excesso de Mn que faz com que átomos de Mn estejam mais próximos do que na estrutura ordenada original, quanto pelo fato de que a menor simetria da rede cristalina da fase-M favorece acoplamento AFM entre os átomos de Mn[17].

Particularmente a TFM nas ligas Heusler tem sido associada a dois mecanismos distintos: (i) o efeito de pressão química causado pelos diferentes raios atômicos dos constituintes das ligas, gerando tensões internas que aumentam à medida que a temperatura diminui ou (ii) devido a concentração de elétrons por átomo (razão  $e/a$ ), que corresponde a quantidade de elétrons de condução por átomo na liga[18]. Devemos então frisar que ambas as grandezas (tensões internas e razão  $e/a$ ) podem ser modificadas alterando, por exemplo, o tipo de elemento Z. Em outras palavras, substituindo um elemento  $Z=\text{Ga}$  por  $Z=\text{Sn}$  ou vice-versa em uma dada liga ordenada definida como fase pai.

No que se refere ao item pressão química (tensões internas), trabalhos reportados na literatura [7] sugerem que parâmetros estruturais (parâmetro de rede e disposição dos átomos na estrutura cristalina e também o tamanho do grão cristalino) são responsáveis por tensões internas da rede que, por sua vez, favorecem a TFM (estado-M tendo configuração de menor energia) quando o material atinge baixas temperaturas. Assim, enquanto que as tensões internas no sistema  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  estão naturalmente associadas aos tamanhos dos átomos que a compõe[19], no caso dos sistemas  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-y}\text{Sn}_y$  é o excesso de átomos de Mn ocupando os sítios de Sn que é o responsável pelo aumento das tensões internas, conseqüentemente favorecendo a TFM [17], quando a temperatura da amostra é variada. Resumindo, desde



a descoberta da TFM e suas propriedades térmicas e magnéticas associadas, os sistemas tipo Heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  e  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-X}\text{Sn}_X$  com TFM têm sido visto como um dos mais atrativos materiais ferromagnéticos para serem estudados [20, 21, 22, 23] tanto do ponto de vista do conhecimento da origem física das suas propriedades magneto-estruturais, quanto do ponto de vista de aplicação tecnológica em dispositivos comerciais. Como aplicação tecnológica citamos os significantes valores das quantidades físicas que definem o EMC destes materiais[24, 25, 26].

Do ponto de vista das propriedades básicas, destacamos a TFM nas ligas Heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  e  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-X}\text{Sn}_X$  que pode ser induzida com a aplicação de um campo magnético externo, levando estes sistemas a apresentarem uma transformação de fase metamagnética[27]. Outro ponto diferenciado nestes sistemas é sua capacidade de manter a estrutura cristalina, quando a TFM é revertida (induzida pela aplicação de campo magnético ou temperatura), ou seja, o efeito conhecido como Memória de Forma (EMF), que possui aplicações em sistemas de sensores magnéticos e atualmente está sendo testado na aviação para produção de "flaps" [28, 29].

Portanto após as colocações acima, concluímos que devemos continuar buscando o desenvolvimento de novas ligas de Heusler a base de Ni-Mn com diferentes concentrações de Ga e Sn. Sendo assim, como o sistema  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$  não apresenta a TFM, mas quando  $Z=\text{Ga}$  esta transformação estrutural é observada, é natural que busquemos o desenvolvimento de novas ligas substituindo diferentes quantidades de Sn por Ga e mantendo a concentração de Mn constante, visando investigar as propriedades estruturais e magnéticas dos materiais produzidos e ao mesmo tempo tentando entender a origem da TFM quando ela vier a ocorrer. Mais especificamente, poderemos contrastar os mecanismos tensões internas (pressão química) e razão ( $e/a$ ) para o entendimento da TFM. Desta forma, optamos por estudar os sistemas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  com  $0 \leq X \leq 25$ , ou seja, com a substituição gradual de átomos de Sn por Ga desde  $X = 0$  a  $X = 25$ .

Para cada composição estudada, procuramos correlacionar como os átomos de Sn, na liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , afetam as propriedades eletrônicas e estruturais

devido à mudança da concentração de elétrons por átomo ( $e/a$ ) e/ou devido a pressão química, e como estas grandezas influenciam nas propriedades magnéticas associadas à TFM [30]. Investigamos as propriedades estruturais das ligas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  através de experimentos de Difratomia de Raios-X (DRX) e análise de dados pelo método de Rietveld [31]. Obtivemos, com isto, parâmetros estruturais associados às tensões internas da rede que podem levar a TFM, por exemplo. Correlacionamos então às curvas de magnetização em função da temperatura  $[M(T)]$  e/ou em função do campo magnético  $[M(H)]$  com as propriedades estruturais das ligas preparadas.

Apresentaremos nos próximos capítulos primeiramente uma revisão dos principais pontos relevantes dos sistemas tipo Heusler  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  e  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-X}\text{Sn}_X$ , que servirão para apoiar nossas discussões relativo aos resultados referente ao sistema  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ . Em outras palavras, esta dissertação de mestrado está estruturada da seguinte forma:

- No Capítulo 2 apresentaremos alguns dos aspectos teóricos relacionados às ligas Heusler e os resultados relevantes reportados na literatura sobre as ligas Heusler do tipo Ni-Mn-Sn e Ni-Mn-Ga.
- No Capítulo 3 apresentaremos os procedimentos experimentais utilizados na produção e caracterização do sistema  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ .
- No Capítulo 4 apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais referentes ao sistema estudado neste trabalho, com base nos dados obtidos por medidas de difração de raios-X e magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado.
- No Capítulo 5 apresentaremos as conclusões referente à análise dos resultados obtidos nesta dissertação.

## Capítulo 2

---

### Aspectos teóricos

---

#### 2.1 Ligas Heusler

##### 2.1.1 Definição e Características.

As Ligas Heusler foram primeiramente desenvolvidas pelo químico alemão Friedrich Heusler em 1903[32]. O estudo destas ligas tornou-se interessante quando Heusler descobriu que é possível fazer ligas ferromagnéticas de constituintes não ferromagnéticos como, por exemplo, a combinação entre Cu, Mn e Al.

Em geral, vários cientistas consideram as ligas Heusler como modelos quase-ideais para a investigação da teoria de magnetismo localizado[3, 33]. Além disso, formam um grupo interessante que possibilitam investigar os efeitos de distâncias inter-atômicas, arranjos e ambientes atômicos dos íons magnéticos na ocorrência do ferromagnetismo[34]. Outra consideração importante é que as propriedades magnéticas destas ligas se devem ao ordenamento químico e a concentração de átomos de Mn[35, 36], que permite a obtenção de uma grande variedade de ligas com diferentes tipos de magnetismo. Embora um grande número de átomos esteja disponível para formar ligas Heusler ferromagnéticas; muitas ligas apresentam ainda características do tipo: semicondutor, paramagnetismo de Pauli, antiferromagne-

tismo e algumas têm caráter semi-metálico[37].

Resumidamente, as ligas Heusler são compostos intermetálicos ternários obtidos da mistura de três elementos da Tabela Periódica, com composição estequiométrica  $X_2YZ$  ou  $XYZ$ , tais que:

- X - É usualmente um metal nobre ou de transição com o orbital  $d$  mais que meio cheio, ou seja, metais de transição com mais de cinco elétrons no orbital  $d$ . Os elementos X mais usuais são  $3d$  (Fe, Co, Ni, Cu, Zn),  $4d$  (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd), ou  $5d$  (Rr, Pt, Au)[33, 38].
- Y - É normalmente um metal de transição com o orbital  $d$  menos que meio cheio, ou seja, metais de transição com até cinco elétrons no orbital  $d$ . Os elementos Y mais utilizados em estudos são  $3d$  (Ti, V, Cr, Mn),  $4d$  (Y, Zr, Nb),  $5d$  (Hf, Ta), ou lantanídeos (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ou actinídeos (U)[2].
- Z - É um elemento com configuração eletrônica  $sp$ , ou seja, metais com os orbitais  $d$  completos ou vazios pertencentes ao grupo B da Tabela Periódica. Os elementos mais usuais pertencem ao grupo III-B (Al, Ga, In, Tl), IV-B (Si, Ge, Sn, Pb) ou V-B (As, Sb, Bi)[4].

As ligas Heusler mais estudadas recentemente são aquelas com a fórmula  $Ni_2MnZ$  ( $Z=Sn, Ga, In$ )[16, 19] e  $Co_2YZ$  ( $Y = Mn, Fe$ ;  $Z = Al, Si$ )[39]. As primeiras tornam-se interessantes pelo potencial de aplicações tecnológicas baseadas nos efeitos de memória de forma (EMF) e magnetocalórico convencional gigante (EMC) e inverso (EMCI). O último grupo  $Co_2YZ$  mantém a promessa de aplicações em dispositivos de spintrônica, devido a sua semi-metalicidade à temperatura acima da ambiente e propriedades semelhantes a muitos compostos semicondutores III-V (grandes lacunas na banda de energia).[32].

## 2.1.2 Estrutura cristalina

As ligas Heusler são classificadas em dois grupos distintos por suas estruturas cristalinas:

*Ligas Heusler completamente ordenadas*, chamadas *full-Heusler*, são ligas formadas pela composição estequiométrica  $X_2YZ$  e tem uma estrutura cristalina cúbica ordenada tipo  $L2_1$ , que pertence ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  ( $N^\circ 225$ )[3].

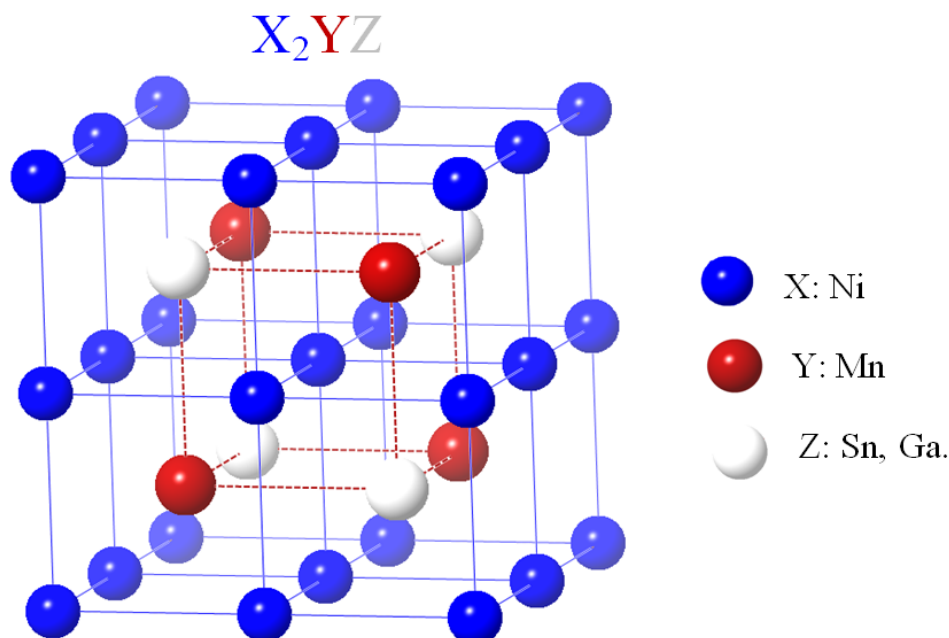


Figura 2.1: Estrutura Full Heusler ou completamente ordenada  $L2_1$ . A rede consiste de 4 sub-redes CFC interpenetrantes. A célula unitária é de uma rede CFC com 4 átomos como base, sendo 2 do elemento X(Ni) em  $(0,0,0)$  e  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , 1 do elemento Y(Mn) em  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  e o elemento Z(Sn e/ou Ga) em  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$  em coordenadas de Wyckoff.

Como indicado na Figura 2.1, a estrutura cúbica tipo  $L2_1$  pode ser considerada como constituída de oito células com dois átomos na base similarmente ao cloreto de Césio (ClCs), ou seja, pares XY e XZ. Os 16 átomos nesta super-célula podem ser divididos em quatro grupos constituídos por quatro átomos. Os átomos nos

vértices de cada célula cúbica são os átomos X (esferas azuis), enquanto os átomos Y (esferas vermelhas) e os átomos Z (esferas brancas) ocupam alternativamente as posições nos centros dos cubos[39, 40].

Outra maneira de se "ver" a estrutura é por quatro sub-redes cúbicas interpenetrantes de faces centradas (CFC), com posições cristalográficas, conforme dispostos na Tabela 2.1. Portanto, os átomos no sítio A formam uma sub-rede, assim como os dos sítios B, C e D formam as outras três sub-redes CFC.

Tabela 2.1: *Coordenadas das quatro sub-redes CFC interpenetrantes A, B, C e D da estrutura ordenada tipo Full Heusler ou completamente ordenada L2<sub>1</sub>[34].*

A	B	C	D
0 0 0	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

Baseadas nos diferentes alinhamentos dos átomos X, Y e Z nas quatro sub-redes CFC, diferentes estruturas ordenadas podem ser obtidas [34, 41]. Por exemplo, para as ligas Ni<sub>2</sub>MnZ (Fig. 2.1), de acordo com a notação de Wyckoff, cada átomo X (átomos de Ni) ocupa as posições 8c com coordenadas A (0, 0, 0) e C ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) e possuem quatro átomos Z como vizinhos mais próximos. Cada átomo Y (átomos de Mn) nas posições 4a com coordenadas B ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) ou átomos Z (átomos de Sn e/ou Ga) nas posições 4b com coordenadas D ( $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ ) estão rodeados por 8 átomos X[42].

Os números e tipos de vizinhos para os três sítios na configuração X<sub>2</sub>YZ são dados na Tabela 2.2[43].

Tabela 2.2: Número e tipos de vizinhos para os três sítios na estrutura ( $L2_1$ )  $X_2YZ[43]$ .

Sítio	1V	2V	3V
X	4Y-4Z	6X	12X
Y	8X	6Z	12Y
Z	8X	6Y	12Z

**Ligas Heusler semi-ordenadas** chamadas *half Heusler*, caracterizadas pela fórmula XYZ. Estes materiais possuem estrutura cristalina do tipo  $C1_b$ , que pertence ao grupo espacial  $F43m$ , (N° 216), e consiste em três sub-redes CFC, que podem ser representadas por A, B e D[44, 45].

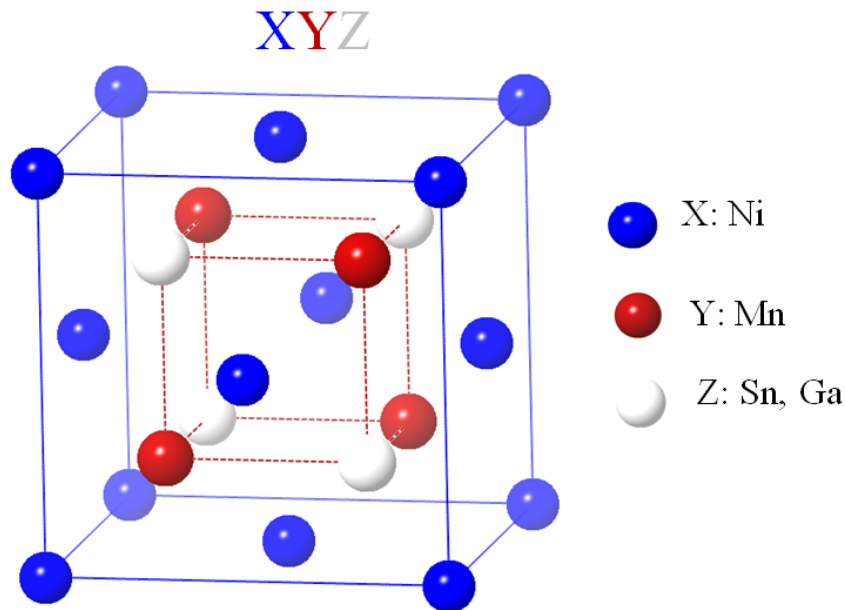


Figura 2.2: Estrutura half-Heusler ou semi ordenada  $C1_b$ . A estrutura é idêntica a  $L2_1$ , exceto pela ausência de um dos átomos X(Ni).

Esta estrutura é similar ao da estrutura  $L2_1$ , exceto pela ausência de um dos átomos X do sítio C  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , conforme Fig. 2.2. Em nosso estudo, trabalhamos somente com o sistema *full-Heusler*.

### 2.1.3 Desordens Químicas

As propriedades das ligas Heusler são sensíveis aos arranjos atômicos. Portanto, é importante dizer que além das estruturas cristalinas  $L2_1$  e  $C1_b$  comum nas ligas Heusler, outras estruturas cúbicas como a  $A_2$  e a  $B_2$  (geralmente não desejáveis) podem co-existir com uma das primeiras; um fato associado as diferentes condições empregadas na preparação destas ligas [46]. Como as estruturas  $L2_1$  e  $C1_b$  são estáveis em altas temperaturas ( $T \approx 1200$  K), as ligas preparadas pelo método de fusão em forno à arco voltaico possuem sua estrutura cúbica modulada de acordo com a temperatura, o tempo e a pureza da atmosfera durante a fusão. A temperatura e o tempo de tratamento térmico também são variáveis importantes e necessárias para diminuir as tensões atômicas após a fusão. Não obstante, em geral, os sistemas Heusler são quimicamente bem ordenados e se estabilizam na estrutura  $L2_1$  quando preparados na composição  $X_2YZ$  e na  $C1_b$  quando produzidos na forma  $XYZ$ .

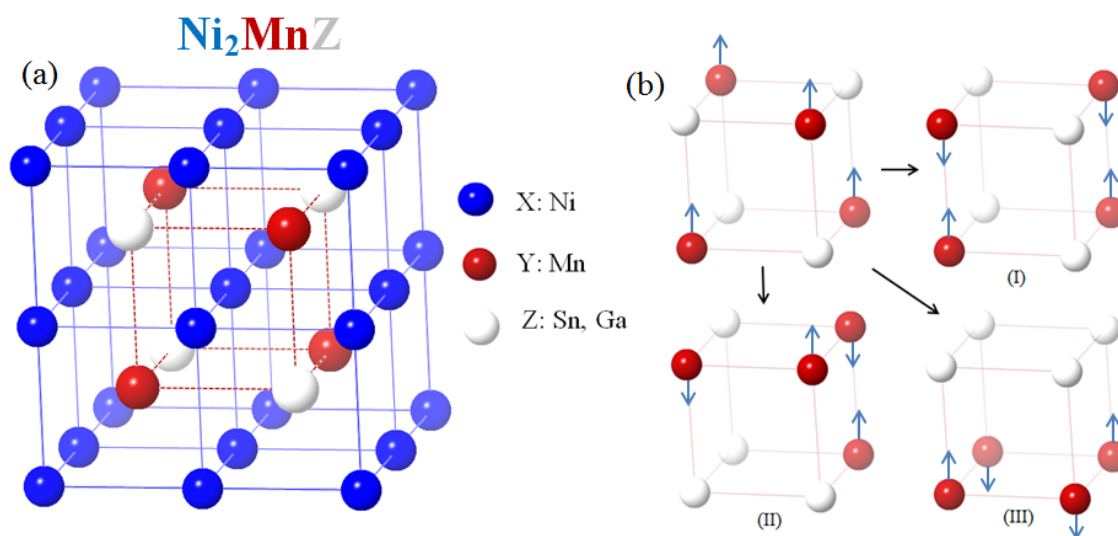


Figura 2.3: Representação esquemática de a) Estrutura  $L2_1$  da liga completamente ordenada  $Ni_2MnZ$  e b) Três possíveis configurações da ocupação das sub-redes Y-Z na estrutura desordenada tipo  $B_2$ .

Na estrutura completamente ordenada  $L2_1$ , uma desordem química ocorre quando os átomos Y e Z ocupam aleatoriamente as posições 4a e 4b (Fig. 2.3b).



Neste caso particular, a estrutura cristalina  $L2_1$  é reduzida a uma do tipo  $B_2$ , pertencente ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (Este processo é denotado por desordenamento Y-Z). Medidas realizadas com a técnica de Difractometria de Raios-X (DRX) têm demonstrado que as ligas Heusler com estrutura cúbica  $L2_1$  possuem, em seus arranjos atômicos, regiões com desordem local do tipo  $B_2$ . Estas desordens tornam-se ainda mais comuns quando um quarto elemento entra na composição da liga, como um elemento dopante, ou quando existe um excesso de átomos de certa espécie na composição nominal da liga, como é no caso da liga  $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ [47].

Quando o desordenamento ocorre entre átomos na posição X e a sub-rede YZ forma-se estruturas cúbicas do tipo  $A_2$  com simetria reduzida  $Im\bar{3}m$  (Este processo é denotado pelo desordenamento X-YZ) [48]. Tanto no caso das desordens do tipo  $A_2$  quanto a  $B_2$ , o parâmetro de rede calculado é a metade do parâmetro de rede da estrutura  $L2_1$ [40].

Desordem química de vários graus pode co-existir nos sistemas Heusler, dependendo dos elementos constituintes e dos dopantes que constituem a liga. De acordo com trabalhos experimentais publicados na literatura, estas desordens afetam efetivamente as propriedades magnéticas das ligas. Por exemplo, quando átomos dopantes de  $^{57}Fe$  entram em diferentes sítios da liga  $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ [49], a curva da magnetização em função da temperatura possui diferenças marcantes. Dentre elas citamos a temperatura de transformação de fase martensítica (TFM) e a magnitude desta transformação. No sistema  $Ni_2MnGa$  as propriedades magnéticas são sensíveis à concentração do elemento Ga substituindo átomos de Mn[47].

## 2.2 Efeito Memória de Forma

Algumas ligas Heusler apresentam, pelo menos, dois importantes fenômenos: (i) O Efeito de Memória de Forma-EMF (*Shape memory alloys - SMA<sub>s</sub>*), que é a capacidade das ligas serem severamente deformadas e recuperarem sua forma original por aquecimento e, ii) a Pseudo-Elasticidade(PE), que está associada ao compor-

tamento de histerese com tensão total recuperado durante um ciclo mecânico de carga-descarga. A origem destes fenômenos é a transformação de fase martensítica (TFM) entre uma fase mãe de alta temperatura denominada de [Austenita (A)]  $L2_1$ , e uma fase em baixa temperatura chamada [Martensita (M)][50], quando a temperatura do material é reduzida abaixo da temperatura de mudança de fase cristalina e no processo inverso quando a temperatura é aumentada.

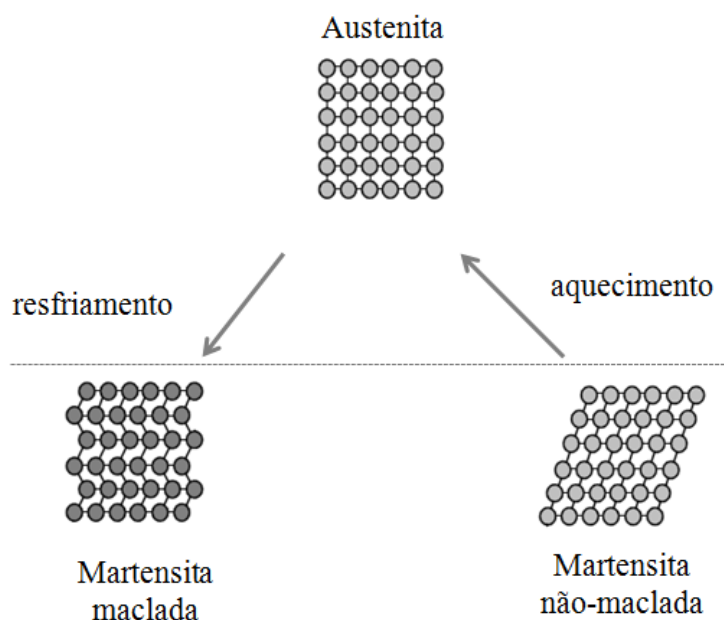


Figura 2.4: *Representação esquemática do Efeito Memória de Forma, ressaltando a transformação de fase martensítica.*[51]

Em ligas convencionais de memória de forma, que são paramagnéticas, a TFM, responsável pelo efeito de memória de forma, é induzida por variações de temperatura e/ou de tensão. Quando a martensita é induzida por temperatura ela é conhecida como martensita maclada, e quando a martensita é induzida por um carregamento de tensão é chamada de não-maclada(Fig. 2.4)[51].

A mesma transformação nas Ligas Ferromagnéticas de Memória de Forma (LFMF) pode ser ativada não só por variações de temperatura e tensão, mas também

por variações no campo magnético aplicado. Recentemente, muitas LFMF's foram desenvolvidas a partir de sistemas de ligas Heusler, onde citamos aqui somente algumas das mais importantes do nosso ponto de vista:  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Co-Ni-Ga}$  e  $\text{Ni-Fe-Ga}$  [52, 53].

## 2.3 Transformação de fase Martensítica

Esta importante propriedade (TFM), que ocorre em várias das ligas Heusler, é uma transição de fase do tipo de primeira ordem dentro do sólido. Os primeiros estudos sobre a TFM foram feitos por Adolf Martens no final do século passado[51]. O nome *martensita* foi originalmente usado para descrever a microestrutura encontrada nos aços temperados. O ferro de fase gama ( $\text{Fe-}\gamma$ ) em aço foi descrito como *austenítico*.

Diferentes ligas Heusler ( $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{NbSn}$ , etc) sofrem uma transformação estrutural de uma fase cúbica de alta simetria (austenita:  $\gamma$ ) em altas temperaturas para uma fase com menor simetria (tetragonal, ortorrômbica, monoclinica etc) chamada de martensita:  $\alpha'$ ) em baixas temperaturas[54, 55]. Nesta transformação, os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo do tipo cisalhamento, sem alterar a vizinhança e a composição química da matriz e são rearranjados em uma nova estrutura cristalina mais estável, ou seja, a transformação ocorre sem que haja difusão. Por exemplo, esta transição de fase provoca anomalias na densidade de fônons ainda quando o material encontra-se na fase cúbica austenita[56].

Do ponto de vista estrutural, a TFM é caracterizada por relações de orientação entre duas fases, que podem ser caracterizadas por um caminho associado de transformação. O caminho mais intuitivo é de uma transformação da estrutura cúbica de face centrado (CFC) para uma cúbica corpo centrado (CCC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC), conforme proposto por Bain[57]. A rede CCC pode ser obtida da estrutura CFC através de uma simples deformação homogênea chamada *Distorção*

*de Bain*, com um mínimo de movimento coordenados e mínima tensão na rede do composto pai. Para ilustrar isso, usamos a convenção de que X, Y, Z e X',Y', Z', que representam os eixos originais e finais da célula unitária CFC e TCC, conforme ilustrado seguinte figura[58].

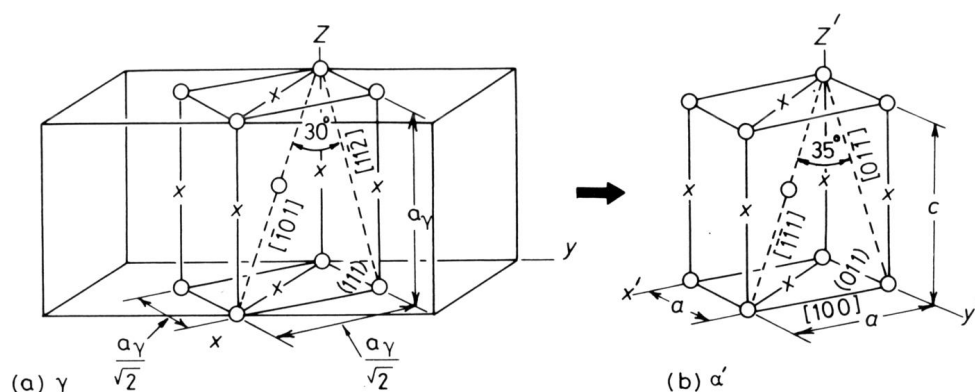


Figura 2.5: *Correspondência de Bain para a Transformação da fase (austenita  $\gamma \rightarrow$  martensita  $\alpha'$ )*[58].

Como mostramos nesta figura, uma célula unitária do tipo CCC alongada pode ser traçada dentro de duas células unitárias CFC. A transformação da célula unitária CCC é atingida contraindo a célula TCC de 20% na direção c, e a expandindo de 12% ao longo dos eixos a [58]. A transformação de Bain resulta da seguinte correspondência de direções e planos:

$$\begin{aligned} (111)_\gamma &\longrightarrow (011)_{\alpha'} \\ [\bar{1}01]_\gamma &\longrightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_{\alpha'} \\ [1\bar{1}0]_\gamma &\longrightarrow [100]_{\alpha'} \\ [11\bar{2}]_\gamma &\longrightarrow [01\bar{1}]_{\alpha'} \end{aligned}$$

As observações experimentais de relações de orientação entre as fases austenita e martensita mostram que os planos  $(111)_\gamma$  são aproximadamente paralelos aos planos  $(001)_{\alpha'}$  [58].

Cristalograficamente, a TFM acontece em duas etapas:

**Deformação da rede cristalina:** a qual consiste em todos os movimentos atômicos necessários para produzir uma nova estrutura a partir da fase antiga. Uma aproximação qualitativa em duas dimensões é mostrada na Figura 2.6, na qual, (a) representa a estrutura completamente austenita (A), (b) os primeiros volumes da fase-A que se transformam na fase-M, (c) a progressão até a nova estrutura (fase-M com redução de temperatura), e (d) a estrutura completamente martensita (M). Durante a transformação, cada camada de átomos é deslocada somente por uma pequena distância. O movimento dos átomos individuais são menores que as distâncias inter-atômicas e a forma arregimentada em que muda a posição dos átomos nesta transformação são chamadas de *militar*. Por outro lado, as transformações controladas por difusão são chamadas de *civis*[59].

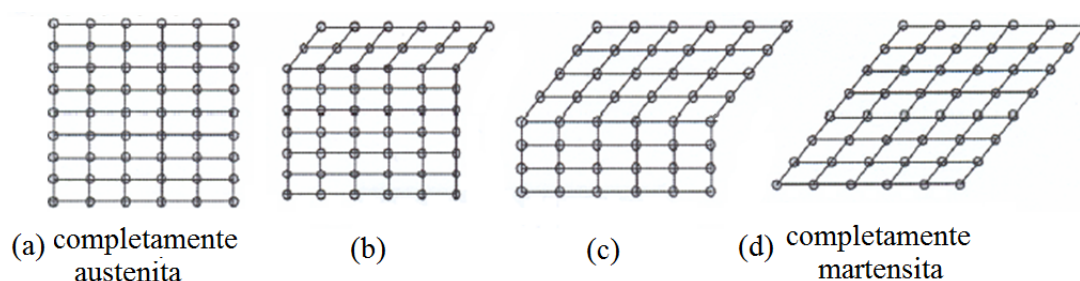


Figura 2.6: *Transformação da fase austenita para a fase martensita. (a) Estrutura completamente austenita, (b) os primeiros volumes da fase-A que se transformam na fase-M, (c) a progressão até a nova estrutura, (d) estrutura completamente martensita.*

**No Cisalhamento simples:** os átomos se acomodam de forma preferencial nas novas posições, dando origem a nova fase-M. O cisalhamento pode ocorrer por deslizamento ou por maclagem (Figs. 2.7 e 2.8), as quais são chamadas de deformações invariantes de rede, já que nenhum dos processos altera a estrutura da fase-M[60].

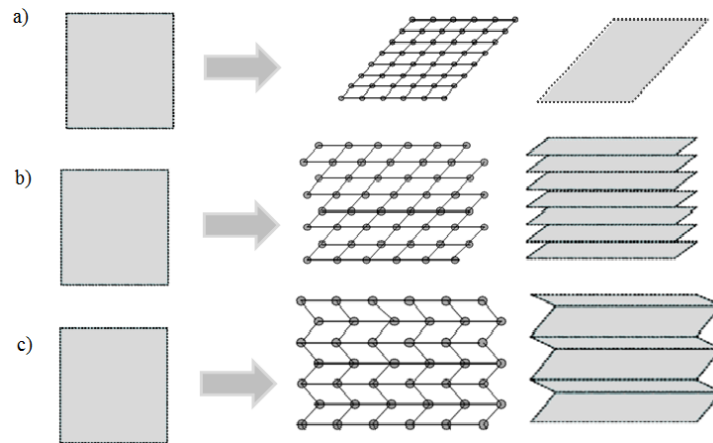


Figura 2.7: Esquema da Transformação martensítica: (a) Mudança de forma prevista por Bain, (b) Acomodação por deslizamento e (c) Acomodação por maclagem

Em ambos casos, cada célula individual ou paralelogramo tem a nova estrutura martensítica, mas a estrutura original é a mesma, fase-A como o mostrado em b) e c).

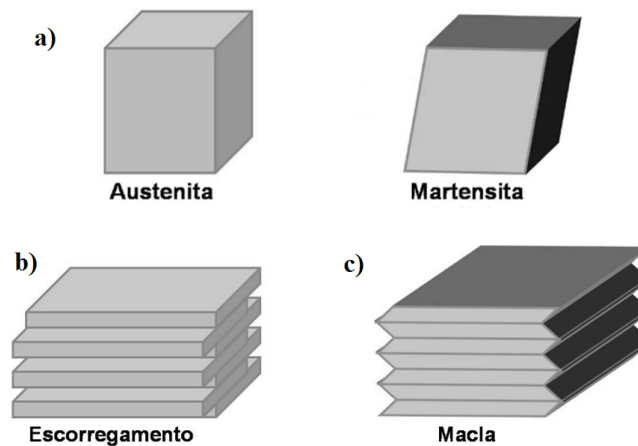


Figura 2.8: a) Transformação de Bain, b) e c) são as transformações de escorregamento(cisalhamento) e de maclagem.

Por se tratar de uma transição de fase de 1ª ordem, a TFM induzida por temperatura, exibe uma histerese sob um aquecimento ou resfriamento, quando uma

dada propriedade é medida em função da temperatura (T); conforme representado na Fig 2.9 (ex: medida de magnetização em função da temperatura).

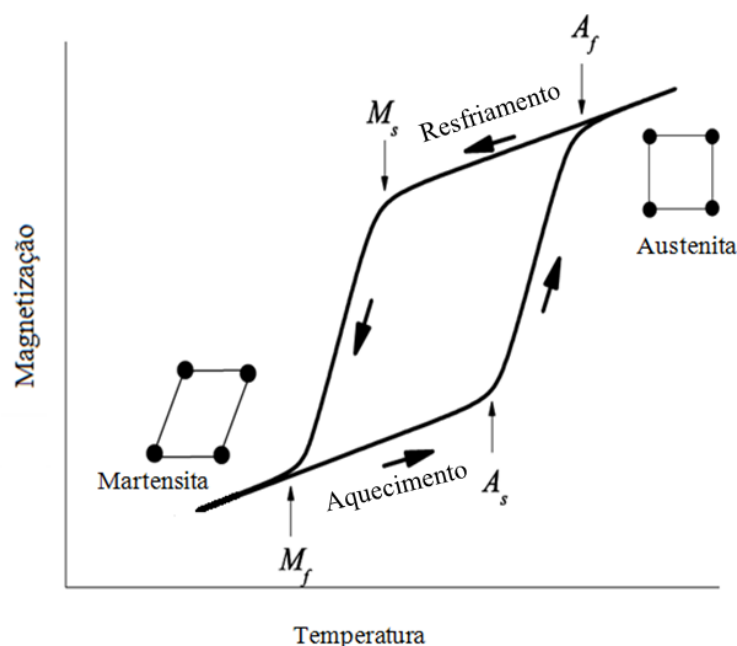


Figura 2.9: Temperatura dependente das propriedades físicas para a transformação martensítica. As temperaturas de início e fim da transição para a fase austenita são representadas como  $A_s$  e  $A_f$  respectivamente, e as temperaturas de início e fim da transição para a fase martensita como  $M_s$  e  $M_f$ .

De uma maneira geral, definem-se quatro temperaturas características de transformação:  $M_s$  e  $M_f$  temperaturas de início e de fim da transição para a fase-M, respectivamente;  $A_s$  e  $A_f$  são as temperaturas de início e de fim da transição para a fase-A. Com o resfriamento do material inicialmente na fase-A, a fase-M começa a se formar na temperatura denominada  $M_s$ , e o material torna-se martensítico abaixo da temperatura final de transformação denominada  $M_f$ . Já com o aquecimento do material, inicialmente na fase-M (estável em baixa temperatura), o material permanece martensítico até a temperatura de início da formação da fase-A. Toda a fase-M desaparece na temperatura  $A_f$ , que é a temperatura final da transformação reversa. Acima da temperatura  $A_f$ , a deformação se recupera completamente (efeito memória de forma) e a liga é totalmente austenítica novamente. Esta transformação

ocorre em uma faixa de temperatura que varia de acordo com a composição química de cada liga Heusler e do tipo dos seus constituintes [51].

A TFM pode ser induzida tanto pela variação de temperatura (gerando efeito memória de forma) quanto pelo carregamento (gerando super-elasticidade). Em ambos casos, a transformação induzida pela deformação está associada à reversão da transformação martensítica, pela aplicação de uma variável externa: deformação (pseudo-elasticidade) ou aquecimento (efeito memória de forma).

A pseudo-elasticidade refere-se à situação que envolve grandes deformações plásticas e a completa recuperação bidimensional após o descarregamento, sem haver variação da temperatura no processo. Na pseudo-elasticidade, o material deformado plasticamente, acima do limite do escoamento, recupera a sua forma original ao ser removida a carga. Então, a super-elasticidade é uma propriedade gerada pela tensão, e não pela alteração de temperatura e é chamada TFM induzida pela tensão. Quando a liga encontra-se a uma temperatura onde a fase-A é estável a aplicação de uma tensão, dentro de certos limites, provoca uma instabilidade nesta fase, que passa gradualmente para a estrutura martensítica auto-acomodada induzida pela tensão (MIT). Porém, à medida que ocorre o descarregamento, esta MIT é revertida novamente para fase-A, retornando a amostra para sua dimensão original[61].

### 2.3.1 Transformação Martensítica em ligas Ni-Mn-Sn

A TFM em ligas Heusler ferromagnéticas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-X}\text{Sn}_X$ , com  $10 \leq X < 16,5$  foi primeiro reportado por Sutou e cols.[62]. Em seu trabalho, os autores observaram que a estrutura cristalina e a TFM nestas ligas são sensivelmente dependentes da concentração de átomos de Sn. Por exemplo, a liga Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37.5}\text{Sn}_{12.5}$  apresenta uma estrutura ortorrômbica com quatro camadas  $4\text{O}(2\bar{2})$  à temperatura ambiente (Fig. 2.10).



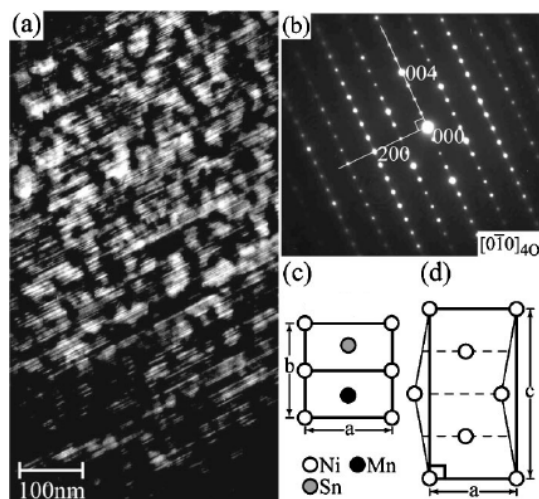


Figura 2.10: a) Imagem TEM, b) Área do padrão de difração selecionado, c) e d) plano basal e seqüência de empilhamento da estrutura ortorrômbica de quatro camadas indicado como  $4O$ [62].

Por outro lado, quando a composição da liga é alterada para  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ , a estrutura cúbica é do tipo  $L2_1$  na fase-A com parâmetro de rede  $a_o = 0.5973$  nm. Após passar pela TFM, a fase-M é caracterizada por uma estrutura tipo ortorrômbica  $4O$  com parâmetros de rede  $a = 0.4313\text{Å}$ ,  $b = 0.2870\text{Å}$  e  $c = 0.8401\text{Å}$ [62].

Similarmente Krenke e cols.[17] estudaram a TFM e as propriedades magnéticas também na série de ligas tipo Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  com  $5 \leq x \leq 25$ . As medidas  $M(T)$  para diferentes concentrações estão apresentadas na Figura 2.11. Os autores observaram que a liga com  $x = 13$ , à temperatura ambiente, está no estado martensítico com simetria cristalina do tipo ortorrômbica ( $a = 4,317\text{Å}$ ;  $b = 5,621\text{Å}$  e  $c = 21,808\text{Å}$ ), enquanto que a TFM ocorre em temperaturas menores para outros valores de  $x$  (composição de Sn). Portanto, de um modo geral, concluímos que a temperatura onde ocorre a TFM nas ligas Heusler a base de Mn depende essencialmente da composição de Mn.

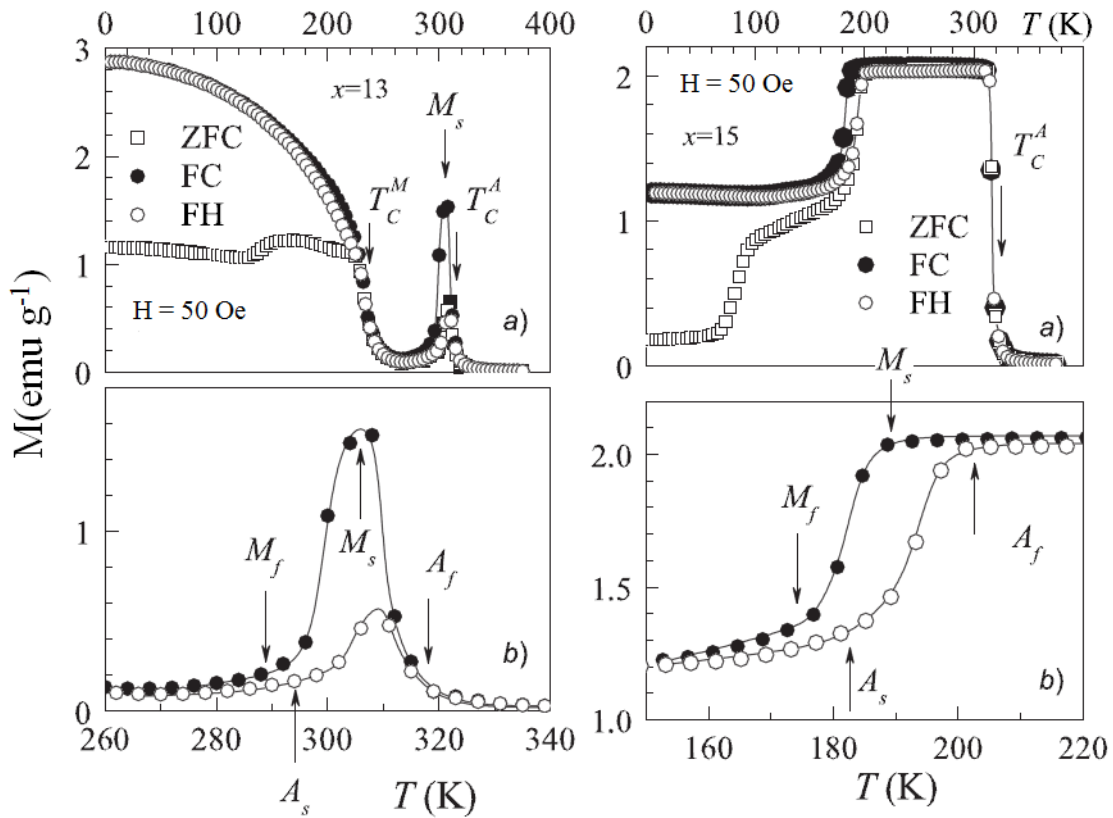


Figura 2.11: Curvas  $M(T)$  para a liga  $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$  com  $X = 13$  e  $X = 15$ , a), curva  $M(T)$  para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de zero-field-cooling (ZFC), field-cooling (FC) e Field-heating (FH), (b) Ampliação das curvas  $M(T)$  na região da Transformação de fase martensítica[17].

Em outros trabalhos demonstra-se que as propriedades magnéticas das ligas Heusler são também sensíveis a concentração dos elétrons de valência  $e/a$  [18, 63]. Neste último caso, assumindo o número de elétrons de valência por átomo ( $e/a$ ) para os elementos químicos de Ni, Mn, Sn como:  $10(3d^8, 4s^2)$ ,  $7(3d^5, 4s^2)$  e  $4(5s^2, 5p^2)$  respectivamente, a concentração ( $e/a$ ) da liga Heusler é calculada usando os elétrons de valência (camada externa) por cada componente químico da seguinte maneira:

$$e/a = \frac{10x(Ni_{at.}) + 7x(Mn_{at.}) + 4x(Sn_{at.})}{Ni_{at.} + Mn_{at.} + Sn_{at.}} \quad (2.1)$$

Esta quantidade ( $e/a$ ) é conhecida como a correlação linear entre o número

médio de elétrons de valência por átomo e a temperatura inicial martensítica ( $M_s$ ) [38]. Além disso, foi reportado na literatura que existe um intervalo definido para a grandeza  $e/a$  e que a grandeza  $M_s$  geralmente aumenta com o aumento no valor  $e/a$  [18]. No caso das ligas tipo Heusler  $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-X}\text{Sn}_X$  com  $0.05 \leq X \leq 0.25$ , a TFM ocorre no intervalo de concentração de  $8.0 \leq e/a \leq 8.2$ [17]. Portanto, a grandeza ( $e/a$ ) é uma quantidade interessante de ser investigada na liga  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  quando substituimos Sn por átomos de Ga, ou seja, podemos verificar se o intervalo  $e/a$  onde ocorre a TFM no sistema  $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-X}\text{Sn}_X$  também é válido para o caso de dopagem com Ga.

### 2.3.2 Transformação Martensítica em ligas Ni-Mn-Ga

A liga FM  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  sofre uma TFM em uma temperatura,  $T_M \approx 220$  K[12]. A liga, na fase-A, possui uma estrutura cristalina cúbica  $L2_1$  e, ao sofrer a TFM, passa a apresentar uma estrutura cristalina do tipo tetragonal com simetria do grupo  $L1_0$ , na fase-A. A fase-M nas ligas tipo Heusler Ni-Mn-Ga é modulada e, portanto tradicionalmente referidas às fases  $5M$  (cinco camadas),  $7M$  (sete camadas) e  $NM$  (não modulada)[64].

Em Resumo, a estrutura martensítica pode ser formada pela distorção tetragonal da rede cúbica inicial na fase  $5M$ . A distorção é tipo ortorrômbica para a fase  $7M$  com  $c/a < 1$ , e a distorção é tetragonal com  $c/a > 1$  para a fase não modulada ( $NM$ ). A estrutura martensítica modulada com cinco camadas ( $5M$  ou  $10M$ ) consiste de dez planos atômicos, enquanto que a estrutura modulada em sete camadas ( $7M$  ou  $14M$ ) consiste de quatorze planos atômicos que se deslocam uns com relação aos outros nas direções  $[1\bar{1}0]$ . As fases  $5M$  e  $7M$  correspondem às modulações dos planos (110) na direção  $[1\bar{1}0]$  [64].

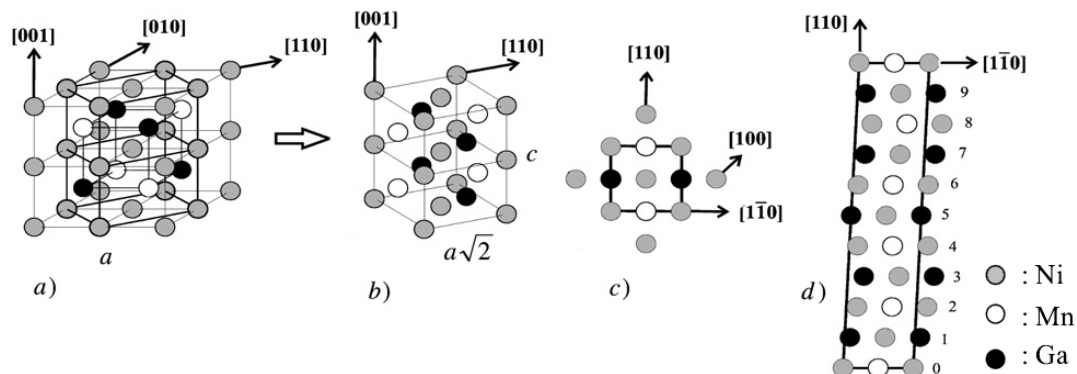


Figura 2.12: Estruturas austenita e martensita de  $Ni_2MnGa$ , a) estrutura  $L2_1$  mostrando também sua relação com a célula unitária tetragonal, b) célula unitária tetragonal  $L1_0$ , c) célula unitária tetragonal visto de acima, d) estrutura moduladas  $5M(10M)$  obtidas por cisalhamento da célula tetragonal  $L1_0$ [60].

Apresentamos na Tabela 2.3 uma sinopse dos diferentes modelos estruturais para a liga ordenada  $Ni_2MnGa$  baseados nos parâmetros de rede reportados por Webster e cols.[65] e por Wedel e cols[66].

Tabela 2.3: Parâmetros atômicos e dados cristalinos da liga  $Ni_2MnGa$ , (1) fase em altas temperaturas, (2) Estrutura tetragonal, (3) dados estruturais com parâmetros de rede sugeridos por Webster[65].

	(1)	(2)	(3)
Sistema cristalino	Cúbico	Tetragonal	Ortorrômico
Grupo espacial	$Fm\bar{3}m$	$I_4/mmm$	$Fmmm$
Parâmetro de rede	$a = 5,825$	$a = 4,18$ $c = 5,56$	$a,b = 5,92$ $c = 5,56$

Estes compostos mostram um ordenamento ferromagnético em temperaturas abaixo de  $T_C \approx 370$  K. Exibem uma transição de fase pré-martensítica a  $T = 250$  K, a qual se atribui a um acoplamento de fônons acústicos transversais dentro da fase-A[12].

O número de fases martensitas, suas estruturas e a sequência de ocorrência no sistema tipo Heusler Ni-Mn-Ga dependem da estequiometria (concentração de Ga,

por exemplo). Desta forma, Chernenko e cols.[67] classificaram as ligas Ni-Mn-Ga em três distintos grupos simplesmente baseando-se nas temperaturas de transição martensítica (TFM) e de transição magnética (Curie):

- *Grupo I*: ligas quase-estequiométricas que exibem temperaturas de transições martensíticas baixas quando comparadas com as respectivas temperaturas de Curie. Este grupo de ligas também mostra uma temperatura de transição pré-martensítica.
- *Grupo II*: ligas que possuem transição martensítica próxima a temperatura ambiente, mas ainda abaixo da temperatura de Curie. Estes ligas usualmente exibem tensão, e também transição inter-martensítica termicamente induzida.
- *Grupo III*: ligas que exibem transição martensítica acima da temperatura de Curie.

Considerando as mudanças na composição como uma função dos constituintes, estas ligas foram descritas da seguinte forma:

- Mantendo constante a concentração de Mn, então a adição de Ga produz um decréscimo na temperatura da transformação de fase-M ( $T_M$ ).
- A adição de Mn em vez de Ga, com a concentração de Ni constante, causa um aumento no valor de  $T_M$ .
- Substituindo Ni por átomos de Mn (concentração de Ga constante) resulta em ligas com baixos valores de  $T_M$ .

A concentração eletrônica por átomo (e/a), discutida acima como sendo uma quantidade que pode definir se a liga possui ou não a TFM no sistema tipo Heusler  $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-X}\text{Sn}_X$ , também é fundamental para o sistema Ni-Mn-Ga. Portanto, é uma grandeza que define a TFM e é definida da seguinte forma:

$$e/a = \frac{10x(Ni_{at.}) + 7x(Mn_{at.}) + 3x(Ga_{at.})}{Ni_{at.} + Mn_{at.} + Ga_{at.}} \quad (2.2)$$

Na Eq. (2.2), os fatores 10, 7 e 3 são os números de elétrons nas camadas mais externas dos átomos de Ni ( $3d^84s^2$ ), Mn ( $3d^54s^2$ ) e Ga ( $4s^24p^1$ ), respectivamente. Geralmente, o valor de  $T_M$ , nas ligas de Ni-Mn-Ga, cresce com o aumento do número de elétrons de valência por átomo [68]. Então do ponto de vista da quantidade ( $e/a$ ), após uma análise dos dados disponíveis na literatura para  $T_C$  e  $T_M$  para várias composições de Ni-Mn-Ga, podemos classificar estes sistemas em três formas distintas[24]:

- Quando a quantidade ( $e/a$ )  $< 7,7$  e  $T_M < T_C$ , a transformação martensítica ocorre no estado ferromagnético;
- Quando a grandeza ( $e/a$ )  $\approx 7,7$  e  $T_M \approx T_C$ , a liga Ni-Mn-Ga pode ter uma dupla de transição de fase: magnética e martensítica;
- Finalmente, quando ( $e/a$ )  $> 7,7$  e  $T_M > T_C$ , a liga apresentará uma transformação martensítica dentro de um estado paramagnético.

O mais importante destas análises é que aparentemente, independentemente da substituição de Ga, a dupla transição magneto-estrutural em sistemas ternários de Ni-Mn-Ga ocorre quando a quantidade ( $e/a$ )  $\approx 7,7$ .

### 2.3.3 Ligas Heusler $Ni_2MnZ$ (Z: Sn,Ga)

Como citado na Seção 2.4, as propriedades magnéticas das ligas  $Ni_2MnZ$  são, em sua maioria atribuída aos átomos de Mn. A interação entre os átomos de Mn ocorre indiretamente, por polarização eletrônica dos elétrons de condução. Portanto, é esperado que alterações na estequiometria desses compostos causem consideráveis mudanças nas interações magnéticas dessas ligas. Na Tabela 2.4 são apresentadas

os momentos magnéticos experimentais a 0 K e os momentos simulados pelo método generalizado de aproximação de gradiente para as ligas  $X_2MnZ$  ( $Z = Ga$  e  $Sn$ )[69].

Tabela 2.4: *Propriedades calculadas de  $Ni_2MnX$  para  $X = Sn, Ga$ . A primeira coluna mostra a composição da liga, a segunda coluna o momento magnético total,  $\mu_{tot}$  (valores experimentais são dados em parênteses), a terceira coluna o momento magnético de cada elemento,  $\mu_i$ . [69]*

$Ni_2MnZ$	$\mu_{tot} [\mu_B]$	$\mu_n [\mu_B]$		
		$\mu_{Ni}$	$\mu_{Mn}$	$\mu_{X(Sn,Ga)}$
$Ni_2MnSn$	4,08 (4,05)	0,24	3,53	-0,03
$Ni_2MnGa$	4,09 (4,17)	0,37	3,36	-0,04

Na segunda coluna da Tabela 2.4 são dados os valores dos momentos magnéticos total,  $\mu_{tot}$  (valores experimentais estão entre parênteses), enquanto que os momento magnético de cada elemento,  $\mu_i$ , são dados na terceira coluna[4, 70]. Como é possível notar desta tabela, em ambos os casos, a maior contribuição é dada pelo momento magnético do átomo de Mn e somente uma pequena contribuição está associada ao átomo de Ni. Portanto, uma mudança no conteúdo de Mn resulta em uma mudança nas propriedades magnéticas, enquanto que manter constante o conteúdo do Mn, produz um efeito muito menor sobre as propriedades magnéticas[71].

Os trabalhos experimentais têm demonstrado que a TFM ocorre nas ligas  $Ni_2MnGa$ , inexistindo nas ligas  $Ni_2MnSn$ [14]. O Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG), associado a TFM nas ligas  $Ni_2MnGa$ , foi observado também em ligas de Memória de Forma de composição nominal  $Ni_2Mn_{1.36}Sn_{0.64-X}Ga_X$  ( $X = 0.24, 0.28, 0.32$ ). Neste sistema, Chatterjee e cols.[30] mostraram que  $T_M$  varia fortemente com a concentração de Ga. Dos estudos de magnetização em função do campo  $M(H)$  a  $T = 5$  K, o momento magnético de saturação diminui com o aumento da concentração de Ga. Portanto, os autores demonstraram que a  $T_M$  das amostras aumenta com o aumento da concentração de Ga, enquanto que o momento de saturação diminui.

---

Além disso, dopando com Ga, ocorre uma redução na concentração de elétrons por átomo ( $e/a$ ), o que poderia acarretar em uma redução gradual de  $T_M$ , de acordo com trabalhos reportados na literatura [63, 72]. Este comportamento anômalo de  $T_M$  é possivelmente originado dos efeitos da pressão e/ou desordem química devido à dopagem com Ga, o qual domina sobre os efeitos relativos a  $e/a$ .



## Capítulo 3

---

### Métodos Experimentais

---

#### 3.1 Introdução

Neste capítulo realizamos uma descrição da metodologia usada para preparação das amostras e as principais ferramentas e técnicas de análises utilizadas nas caracterizações estrutural e magnética das amostras com composição estequiométrica  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ .

#### 3.2 Preparação das Amostras

Preparamos uma série de amostras (cada uma tinha uma massa de aproximadamente 1,0 g) num forno a arco voltaico de fusão, sob atmosfera controlada de argônio ultra-puro; este, por sua vez, serve tanto para a produção do plasma como para minimizar possíveis oxidações das superfícies das amostras. Os componentes que utilizamos na preparação das amostras são elementos químicos de alta pureza adquiridos da empresa Sigma Aldrich [Ni (99,99%), Mn (99,99%), Sn (99,99%) e Ga (99,99%)].

Produzimos ligas com composição estequiométrica  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , onde variamos a composição do elemento X em (0; 1,25; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20;

22,5; e 25).

Inicialmente, os 16 átomos na célula unitária  $L2_1$  das ligas completamente ordenadas são divididos em oito átomos de Ni, quatro de Mn e quatro de Sn, correspondente a  $X = 0$  (nossa amostra de referência). Realizamos uma substituição gradual estequiométrica dos quatro átomos de Sn por átomos de Ga, onde buscamos estudar a influência da substituição gradual de Sn por Ga nas propriedades magneto-estrutural da liga  $Ni_2MnGa$ . Assim, por exemplo, quando dois átomos de Ga são substituídos por dois átomos de Sn, temos que  $X = 12,5$  e, quando quatro átomos de Ga são substituídos por quatro átomos de Sn, temos  $X = 25$ . Apresentamos na Tabela 3.1, as composições estequiométricas resultantes e a distribuição dos átomos em cada liga preparada neste trabalho.

Tabela 3.1: *Concentração de Sn (%Sn), representação da fórmula estequiométrica  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  para as diferentes concentrações de Sn, proporção de átomos na célula unitária (átomos de Níquel: Ni; átomos de Manganês: Mn, átomos de Gálio:Ga, átomos de Estanho:Sn)*

%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$	Ni	Mn	Ga	Sn
0%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	8	4	4	0
5%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$	8	4	3,8	0,2
10%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{22,5}Sn_{2,5}$	8	4	3,6	0,4
20%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{20}Sn_5$	8	4	3,2	0,8
30%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{17,5}Sn_{7,5}$	8	4	2,8	1,2
40%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{15}Sn_{10}$	8	4	2,4	1,6
50%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{12,5}Sn_{12,5}$	8	4	2	2
60%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{10}Sn_{15}$	8	4	1,6	2,4
70%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{7,5}Sn_{17,5}$	8	4	1,2	2,8
80%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_5Sn_{20}$	8	4	0,8	3,2
90%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{2,5}Sn_{22,5}$	8	4	0,4	3,6
100%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$	8	4	0	4

É importante notarmos que a substituição estequiométrica se dá somente no sítios Z, ocupados por átomos de Ga e Sn. Realizamos a pesagem em proporções

estequiométricas dos metais componentes de cada liga, em uma balança analítica digital *OHAUS*, modelo *AS200*, com precisão de 0,0001g, instalada no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da UFES. Depois das medidas das massas dos metais, colocamos os mesmos no interior da câmara de forno a arco voltaico para suas fusões conjuntas.

### 3.2.1 Forno de arco Voltaico

Para a fusão dos metais, utilizamos um forno de arco voltaico confeccionado pelos pesquisadores do LEMAG/UFES. Este é constituído por uma câmara de fusão composta de:

- Uma base de cobre em formato circular (ânodo), com orifícios arredondados e onde colocamos os metais que fundimos. Nesta base também se encontra uma ponta de tungstênio ligada a uma fonte de corrente;
- Uma tampa de latão em formato circular, onde se encontra um eletrodo móvel com ponta de tungstênio (cátodo), o qual também é ligado à fonte de corrente elétrica;
- Um cilindro pirex, acoplado termicamente com a base em Cu, a qual é envolvida uma folha cilíndrica de Cu para evitar superaquecimento de pirex;
- Um sistema de vácuo (bomba mecânica) e uma linha de gás argônio comercial (99,95 %) e argônio ultra-puro (99,999 %);
- Sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás argônio (Ar), que é usado para criar o arco voltaico (plasma).

A base do forno (constituída por Cu) e o eletrodo móvel são refrigerados a água gelada, fornecida por um sistema de ciclo fechado de água (288 K). As temperaturas alcançadas durante a fusão dos metais podem chegar até 3000 K.

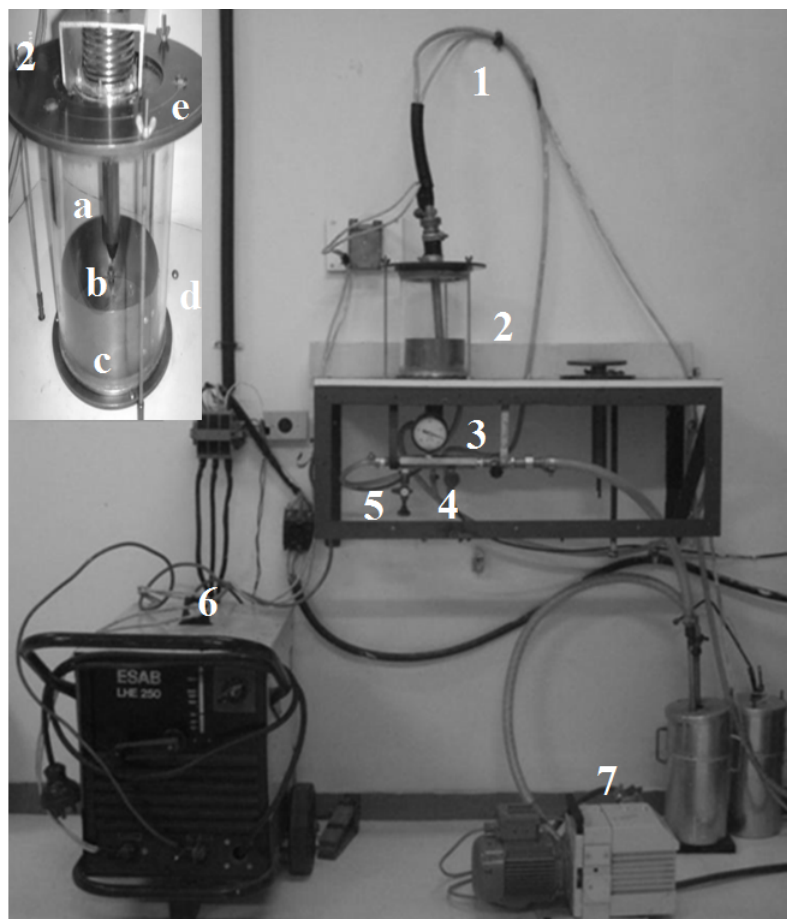


Figura 3.1: *Forno de arco voltaico, a inserção mostra uma ampliação da câmara de fusão. 1)Mangueiras de refrigeração da base e do eletrodo móvel, 2)Câmara de fusão (a: Parte com o eletrodo de tungstênio, b: Eletrodo de W na base, c: Folha de Cu, d: Getter, e: Tampa de latão), 3) Manômetro, 4) Entrada de Argônio, 5)Entrada de Ar, 6) Gerador de corrente, 7) Bomba de Mecânica (Vácuo).*

Todo o procedimento de fusão dos metais é efetuado em atmosfera controlada de gás argônio ultra-puro, conforme mencionado acima.

Após a inserção dos metais na câmara de fusão, realizamos sucessivos processos de limpeza da atmosfera residual da câmara de fusão. Inicialmente purgamos a câmara do forno, pelo menos, três vezes com gás Ar comercial (99,95%). Efetuamos este mesmo processo com o gás Ar ultra-puro (99,999%), que foi o último gás usado no processo de lavagem da câmara. Este processo de lavagem visa reduzir a concen-

tração de oxigênio da atmosfera residual dentro da câmara de fusão, evitando assim uma grande oxidação das amostras fundidas. Realizamos o processo de lavagem com bombeamento da câmara de fusão e a inserção do gás argônio (Ar).

Os eletrodos, encontrados na tampa e na base, são ligados a um gerador de corrente contínua (marca *ESAB - LHE250* utilizada em máquinas de solda convencionais), proporcionando assim uma corrente elétrica entre 70 e 110 A para a fusão dos metais. O arco voltaico (plasma formado na ionização do argônio) é formado pelo contato do eletrodo móvel da tampa com o eletrodo fixado na base em *Cu* do forno. Antes da fusão dos compostos, fundimos um *getter* (um botão de aproximadamente 10g de titânio cujo ponto de fusão vale aproximadamente 2273 K), para verificar e reduzir a presença de oxigênio residual após o processo de lavagem na câmara de fusão (absorção do oxigênio residual durante a fusão).

Finalmente, fundimos as amostras, pelo menos, cinco vezes a fim de propiciar uma maior homogeneização de seus constituintes. Após cada fundição, que durava 30-50 segundos cada vez, esperávamos o botão fundido esfriar (5 minutos) e depois virávamos a amostra para iniciar uma nova fusão. Como dito, este processo ocorreu, pelo menos, cinco vezes para cada amostra.

### 3.2.2 Tratamento Térmico

O tratamento térmico (TT) tem a finalidade de reduzir eventuais desordens químicas e tensões internas residuais presentes nas amostras após suas fusões.

Para a realização do TT, envolvemos as amostras sólidas (botões) em folhas de Tântalo (Ta) de 0,005 mm de espessura. O Ta, em altas temperaturas, tem a capacidade de capturar o oxigênio residual, reduzindo a oxidação das superfícies das amostras durante o processo de tratamento térmico. Posteriormente, encapsulamos as amostras em tubos de quartzo (quatro amostra por ampola de quartzo) após de um processo de bombeamento usando um sistema de ultra-alto vácuo ( $\sim 10^{-6}$  Torr), composto de uma bomba turbo molecular acoplada a uma bomba mecânica,

nas próprias dependências do LEMAG. Após este procedimento, selamos as amostras em um tubo de quartzo com maçarico para o processo de TT num forno de resistência elétrica de canal ( $10\Omega$ ), cuja temperatura máxima é de aproximadamente 1400 K. Obtivemos o valor da temperatura de TT usando um termopar tipo-K, acoplado na região central do forno e no centro do tubo de quartzo, onde estavam as amostras. Após um período de três dias de tratamento térmico a 1173 K, imergimos rapidamente o tubo de quartzo com as amostras num recipiente com água gelada (resfriamento rápido). Realizamos este processo de resfriamento com objetivo de se obter a liga com maior ordenamento químico possível, ou seja, com a melhor estrutura  $L_{21}$ , no caso dos compostos com  $X = 0$  e 25, já que nas demais ligas a desordem química causada pela substituição parcial de Sn por Ga está naturalmente presente. De fato, o nosso principal objetivo foi evitar a formação da estrutura cristalina  $A_2$  que poderia ser induzida durante o processo de fusão e cristalização lenta do material fundido e tratado termicamente.

## 3.3 Técnicas de Análises

### 3.3.1 Difração de Raios-X

A difratometria de raios - X é uma técnica adequada para a determinação das fases cristalinas e de suas propriedades estruturais. Realizamos então as medidas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com uma lâmpada de Cu de potência máxima de 2KW (potência máxima de 50 w - 40 mA). Usamos então a componente  $K_\alpha$  do Cu, a qual é gerada pela transição de elétrons da camada L para K e, em geral, consiste de dois comprimentos de onda característicos chamados  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$ , cujos valores destes comprimentos de onda são 1,54059 Å e 1,54444 Å, respectivamente. De fato, usamos o comprimento de onda médio da radiação Cu- $K_\alpha$ , cujo valor é  $\lambda_m$  de 1,5418 Å. Tomamos as medidas de difratometria de raios-X em uma faixa angular de varredura entre 20° e 120°, com passos de 0,05° e com um

tempo de contagem de 2 segundos por passo.

O fenômeno de difração de raios-X (DRX) ocorre quando um feixe de raios-X, que incide sobre uma amostra, interage com os elétrons dos átomos presentes no material. Como os planos cristalinos formados pelos átomos da amostra são considerados todos paralelos, com distância interplanar  $d$  constante, os raios-X espalhados

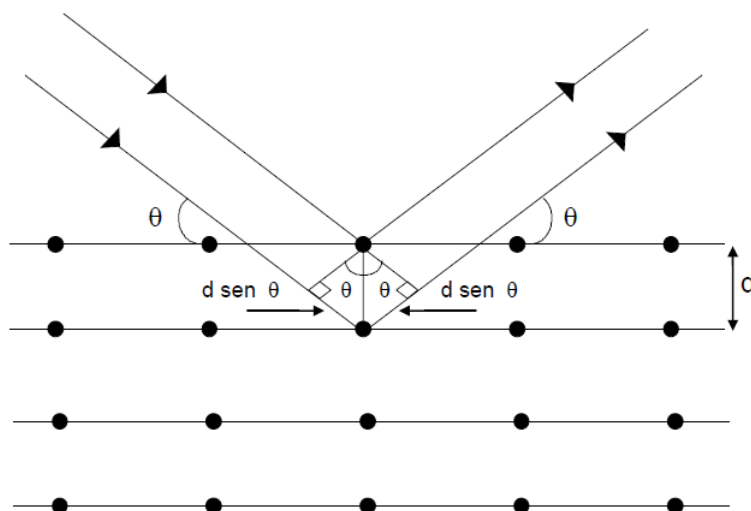


Figura 3.2: Representação da difração de Raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distancia  $d$ .

têm um padrão de intensidade que depende da interferência das ondas espalhadas por cada átomo do cristal. Isto é, em dois planos subsequentes, se a diferença entre seus caminhos óticos apresentam superposição construtiva (ondas numa mesma fase), um sinal mais intenso do feixe de raios-X será observado. Caso contrário, haverá superposição destrutiva (ondas fora de fase), e o sinal é drasticamente reduzido no detector. Especificamente, as ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um feixe em relação a outro for um múltiplo inteiro de comprimento de onda, o qual é a condição de interferência construtiva. Esta condição é dada por [73]:

$$d \sin \theta_B = n \lambda \quad (3.1)$$

onde  $d$  é a distância inter-planar para o conjunto de planos  $h,k,l$  (Índices de Miller) da estrutura cristalina,  $\theta$  é o ângulo de difração chamado também ângulo de Bragg,  $n$  é um número inteiro, e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada. A Eq. (3.1) é conhecida como a Lei de Bragg[73].

As posições das reflexões nos difratogramas de raios-X são definidas pela relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede. Assim, em um sistema cúbico o espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede  $a$  da célula unitária e dos índices de Miller da seguinte forma [74]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

Combinando-se as Eqs. (3.1) e (3.2) obtém-se:

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

Por outro lado, a intensidade dos picos em um difratograma de raios-X é afetada por, pelo menos, seis fatores que apresentaremos abaixo.

#### a) Fator polarização

Os raios-X característicos ao serem difratados apresentam certa quantidade de polarização, e depende do ângulo de incidência  $\theta$ . Este fator é dado por[74]:

$$\text{Fator Polarização} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (3.4)$$

#### b) Fator estrutura

O fator de estrutura,  $F_{hkl}$  é a resultante das ondas espalhadas na direção da reflexão  $(h,k,l)$  pelos átomos da célula unitária[74]. Este fator de estrutura é obtido pela adição das ondas espalhadas pelos átomos individuais. Se a célula unitária contém 1, 2, 3,...N átomos respectivamente nas posições  $U_1, V_1$  e  $W_1$ ;  $U_2, V_2$  e  $W_2$ ... $U_n, V_n$  e  $W_n$ , o fator de estrutura para a reflexão



$hkl$  é dado por [74]:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (3.5)$$

Onde,  $f_1, f_2, f_3 \dots$  são os fatores de espalhamento atômico de cada átomo. O fator de estrutura  $F_{hkl}$  é, em geral, um número complexo que expressa a amplitude e a fase da onda resultante. Seu valor absoluto  $|F|$  dá a amplitude da onda resultante em termos da amplitude da onda espalhada por um único elétron.

$$|F| = \frac{E_{as}}{E_e}$$

Onde:

$E_{as}$ : amplitude da onda espalhada por todos os átomos da célula unitária

$E_e$ : amplitude da onda espalhada por um elétron

**c) Fator multiplicidade**

Este fator pode ser definido como o número de diferentes planos tendo o mesmo espaçamento  $d$ . Planos paralelos com diferentes índices de Miller, tais como,  $(100)$  e  $(\bar{1}00)$ , são contados separadamente como planos diferentes. Por exemplo, o fator de multiplicidade  $P$  de um cristal cúbico para a família de planos  $\{100\}$  é 6, e para a família plano  $\{111\}$  é 8.

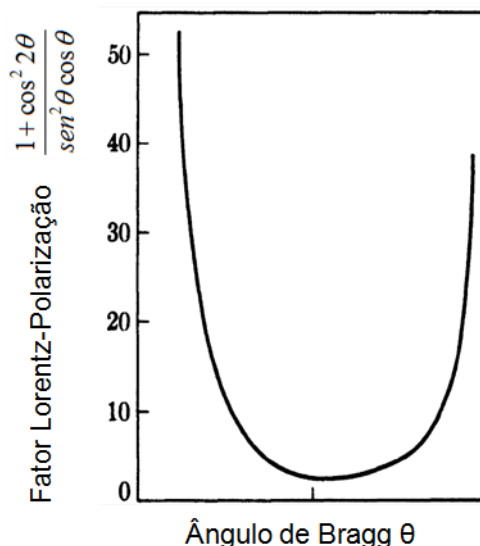
**d) Fator de Lorentz**

É um fator trigonométrico que depende do tipo particular de instrumento utilizado para obtenção da medida de difração de raios-X e a variação do ângulo de Bragg  $\theta$ . O fator de Lorentz é dado por [74]:

$$\text{Fator de Lorentz} = \frac{1}{4\text{sen}^2\theta\text{cos}\theta} \quad (3.6)$$

combinando-se os fatores Lorentz e Polarização (Eq. 3.4):

$$\text{Fator LP} = \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{\text{sen}^2\theta\text{cos}\theta} \quad (3.7)$$

Figura 3.3: *Fator Lorentz-Polarização*[74]

e) **Fator absorção**

Os feixes incidentes e refletidos são parcialmente absorvidos quando atravessam um cristal. O cálculo deste fator depende da geometria do método de difração utilizado. Por exemplo, na câmara de Debye-Scherrer este fator é função de  $\theta$ , e no caso de usarmos um difratômetro, como é nosso caso, é independente de  $\theta$ .

f) **Fator Temperatura**

Os átomos não ocupam posições fixas na rede, ou seja, estão submetidos a uma vibração térmica em torno de suas posições de equilíbrio. O aumento de vibração térmica, além de causar expansão das células unitárias, alterando, portanto os valores de  $d$ , causando uma diminuição das intensidades dos máximos de difração e aumentando a contribuição da radiação de fundo ”(*background*)”. O fator de temperatura depende do material, de  $\lambda$  e de  $\theta$ .

A intensidade relativa das linhas de difração é dada por:

$$I = |F|^2 p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.8)$$

Onde  $F$  é o fator de estrutura,  $p$  fator de multiplicidade e  $\theta$  o ângulo de Bragg[74].

Os padrões de difração de raios-X (DRX) para as ligas Heusler completamente ordenada podem ser divididos em difração da super-rede ímpar, difração da super-rede par e difração fundamental. Podemos identificar o grau de ordem ou desordem estrutural, definido no Capítulo 2 (2.1.3), por análises de padrões de DRX usando as seguintes relações características entre ordenamentos atômicos e linhas de difração das super-redes: (i) o desordenamento químico entre Y-Z (desordem tipo  $B_2$ ) extingue as linhas de difração das super-redes ímpares, que são definidas pela relação de índices [ $h, k$  e  $l = \text{número ímpar}$ , por exemplo (111)], que se observa somente quando a estrutura é puramente do tipo  $L2_1$ ; (ii) a linha de difração da super-rede  $(h+k+l)/2 = 2n+1$ , por exemplo (200), desaparece sobre o desordenamento químico do tipo X-YZ ( $A_2$ ), mas aparece nas estruturas  $L2_1$  e  $B_2$ ; (iii) as linhas de difração fundamental [ $(h+k+l)/2 = 2n$ , (220)] são independente de ordenamento da estrutura e pode observar-se mesmo na estrutura  $A_2$ .

Portanto, podemos avaliar, em geral, o grau de ordem das estruturas  $L2_1$  e  $B_2$  semi-quantitativamente pelas intensidades de difração das super-redes ímpares e pares, usando as hipóteses introduzidas por Webster[75]. Assim, para os três tipos de reflexões de Bragg produzidos com diferentes fatores de estrutura, temos: (i) as reflexões das super-redes  $F(111)$  para  $h, k, l$  todos ímpares e  $F(200)$  para  $h + k + l = 4n+2$ , e (ii) as reflexões principais independentes da ordem  $F(220)$  para  $h + k + l = 4n$ . Os fatores de estrutura destas reflexões são dados por [74]:

$$F(111) = 4[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2]^{1/2} \quad (3.9)$$

$$F(200) = 4(f_A - f_B + f_C - f_D) \quad (3.10)$$

$$F(220) = 4(f_A + f_B + f_C + f_D) \quad (3.11)$$

Onde  $f_A$ ,  $f_B$ ,  $f_C$  e  $f_D$  são os fatores de espalhamento atômico dos sítios dos átomos. Para as ligas completamente ordenadas  $X_2YZ$ , o fator de estrutura se reduz a:

$$F(111) = 4(Y - Z) \quad (3.12)$$

$$F(200) = 4[(2X - (Y + Z))] \quad (3.13)$$

$$F(220) = 4(2X + Y + Z) \quad (3.14)$$

A análise tradicional apropriada proposta por *Webster* para o grau de ordenamento atômico das ligas Heusler completamente ordenadas leva em conta as intensidades das reflexões das super-redes (111) e (220)[75, 76, 77, 78].

O grau de ordenamento  $L2_1$  da liga  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  pode ser calculado usando a seguinte expressão:

$$S^2 = \frac{(I_{111}/I_{220})_{exp}}{(I_{111}/I_{220})_{teor}} \quad (3.15)$$

Onde,  $S = 1$  para um perfeito ordem nos sítios dos átomos Mn, Ga e/ou Sn.

Outra informação que podemos obter da DRX é o tamanho médio dos grãos cristalinos em uma dada direção, utilizando a relação de Scherrer, que é dada pela equação[74]:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\omega \cos\theta_{hkl}} \quad (3.16)$$

Sendo  $K$  uma constante próxima da unidade (0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação-X utilizada (1,5418 Å),  $\omega$  e a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração medido em radianos e  $\theta$  o ângulo de Bragg correspondente à difração pelos planos  $hkl$  medido também em radianos.

Em nosso trabalho, realizamos os difratogramas de raios-X, além das análises qualitativas, utilizamos os programas WinPLOTR e Treor-90 para determinar os

valores aproximados do parâmetro de rede e com o programa de Rietveld Fullprof que tem implementado a opção *profile matching* refinamos: o ponto zero do detector, parâmetros do "background", parâmetros de rede, constantes da forma do perfil, etc.

Finalmente, conseguimos determinar o tipo de estrutura cristalina, o parâmetro de rede e o grau de ordenamento atômico.

### 3.3.2 Magnetometria

Com o objetivo de investigar as propriedades magnéticas das amostras estudadas realizamos medidas de magnetização em função da temperatura  $M(T)$  e medidas de magnetização em função do campo aplicado  $M(H)$  em um Magnetômetro de Amostra Vibrante instalados no PPM da UFES.

#### 3.3.2.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*) é um instrumento amplamente usado no estudo de materiais magnéticos. Esta técnica experimental foi desenvolvida por Simon Foner em 1955. O princípio de funcionamento do VSM é baseado na lei de indução de Faraday, no qual se estabelece que um fluxo magnético variável em uma bobina captadora induz uma força eletromotriz em um condutor situado próximo a esta 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 move, sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas de captação e isto produz uma diferença de potencial alternada, diretamente proporcional a magnetização, que pode ser amplificada e detectada[79].

Apresentamos o diagrama esquemático do mecanismo de operação de um VSM típico na Figura 3.4:

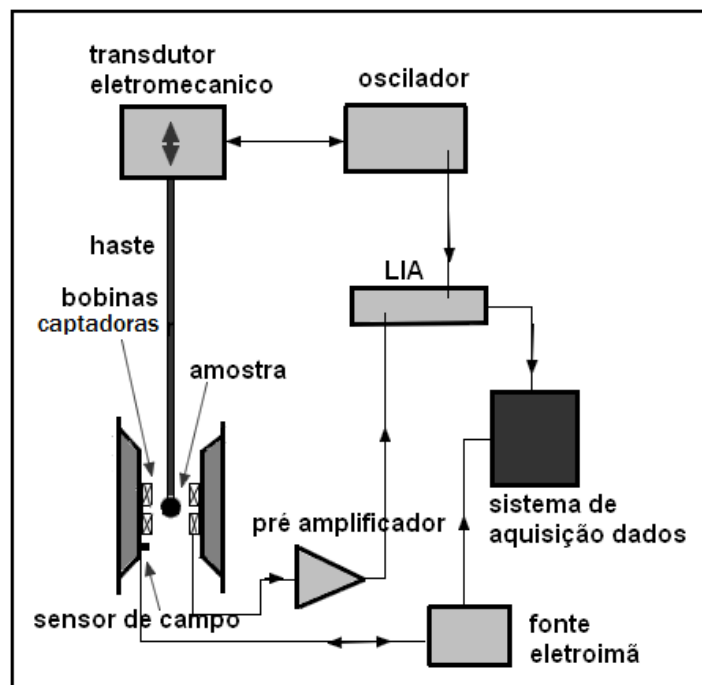


Figura 3.4: Esquema de um Magnetômetro de Amostra Vibrante

O VSM basicamente é constituído dos seguintes componentes: um eletromagneto (ou uma bobina supercondutora) com uma fonte de alimentação estável; um dispositivo vibrador (transdutor eletromecânico) com um circuito eletrônico associado; bobinas captadoras; e um dispositivo eletrônico de recuperação de sinal (*LIA-Lock in Amplifier*).

### 3.3.2.2 Curvas de FC e FCW

Realizamos as medidas de magnetização em função da temperatura utilizando os seguintes protocolos:

- FC ou FCC (*Field Cooled ou Field Cooled Cooling-Resfriando com Campo Aplicado*)

Aplicado um campo de prova, os dados da magnetização são tomados durante o processo de resfriamento da amostra. Assim, neste caso a amostra é

resfriada de uma temperatura de 400 K com um campo aplicado de 5 mT e tomamos os valores da magnetização à medida que a temperatura diminui, a cada 2K, até atingir a temperatura de 50K.

- FCW ou FH (*Field Cooled Warming ou Heating*-Resfriando com campo aplicado, Aquecendo)

Mantendo o campo magnético aplicado, os dados da magnetização são tomados durante o processo de aquecimento da amostra. Então ao atingir 50 K, após da medida de FC, o campo de prova de 5 mT é mantido e a magnetização é medida quando a amostra é aquecida, de 50 K até 400 K, também com intervalos de 2 K.

Como o discutido anteriormente com os protocolos FC e FH podemos associar a TFM as regiões das curvas onde ocorrem mudanças não usuais da magnetização e também a ocorrência de histeresis térmica.

### 3.3.2.3 Isotermas Magnéticas

As isotermas para a magnetização em função do campo magnético  $M(H)$  foram realizadas em campos entre 0T e 3T à temperatura de 300 K. O valor da magnetização é tomado à medida que o campo magnético aumenta de 0T a 3T. Em nosso caso, tomamos os valores de magnetização máxima para campos de 3T.

## Capítulo 4

---

### Resultados e Discussões

---

#### 4.1 Concentração eletrônica (e/a) nas ligas Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$

Calculamos o número de médio de elétrons de valência por átomo (e/a) nas ligas Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25-X}\text{Ga}_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$  usando as configurações eletrônicas dos átomos isolados sugeridas na Tabela Periódica. O número de elétrons por cada elemento, determinamos com a seguinte expressão:

$$e/a = \frac{10x(\text{Ni}_{at. \%}) + 7x(\text{Mn}_{at. \%}) + 3x(\text{Ga}_{at. \%}) + 4x(\text{Sn}_{at. \%})}{\text{Ni}_{at. \%} + \text{Mn}_{at. \%} + \text{Ga}_{at. \%} + \text{Sn}_{at. \%}} \quad (4.1)$$

Onde assumimos que o número de elétrons para Ni, Mn, Ga e Sn são  $10(3d^8, 4s^2)$ ,  $7(3d^5, 4s^2)$ ,  $3(4s^2 4p^1)$  e  $4(5s^2, 5p^2)$  respectivamente. Na Tabela 4.1 apresentamos os valores da quantidade (e/a) determinados para cada uma das ligas deste trabalho. Notamos de imediato que o aumento da concentração de Sn produz um aumento na grandeza (e/a).



Tabela 4.1: Tabela mostrando o número médio de elétrons de valência por átomo ( $e/a$ ) para as ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ .

%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$	Ni	Mn	Ga	Sn	$e/a$
0%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$	50	25	25	0	7,500
5%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$	50	25	23,75	1,25	7,513
10%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{22,5}Sn_{2,5}$	50	25	22,5	2,5	7,525
20%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{20}Sn_5$	50	25	20	5	7,550
30%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{17,5}Sn_{7,5}$	50	25	17,5	7,5	7,575
40%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{15}Sn_{10}$	50	25	15	10	7,600
50%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{12,5}Sn_{12,5}$	50	25	12,5	12,5	7,625
60%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{10}Sn_{15}$	50	25	10	15	7,650
70%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{7,5}Sn_{17,5}$	50	25	7,5	17,5	7,675
80%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_5Sn_{20}$	50	25	5	20	7,700
90%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{2,5}Sn_{22,5}$	50	25	2,5	22,5	7,725
100%Sn	$Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$	50	25	0	25	7,750

## 4.2 Caracterização Estrutural

### 4.2.1 Resultados de Difração de Raios X

Realizamos medidas de difração de DRX à temperatura ambiente objetivando identificar as fases cristalinas, a formação da fase tipo-L2<sub>1</sub> e o seu grau de desordem atômico, entre outros fatores que discutiremos no decorrer da apresentação dos dados. Usamos o método Rietveld, com a opção Profile Matching do programa Fullprof[80] para o refinamento dos dados estruturais. Este método ajusta um difratograma teórico, com formato de linhas/picos definido, de uma dada estrutura cristalina sugerida aos pontos experimentais através do método de mínimos quadrados. Escolhemos para o ajuste a função Pseudo-Voigt, que é uma convolução das funções gaussianas e lorentzianas.

Apresentamos nas Figs. (4.1), (4.2), (4.3) e (4.4) os padrões de DRX experimentais e os calculados de todas as amostras preparadas nesta dissertação. Os dados experimentais e as curvas ajustadas são indicados por pontos vermelhos e

linhas sólidas pretas, respectivamente.

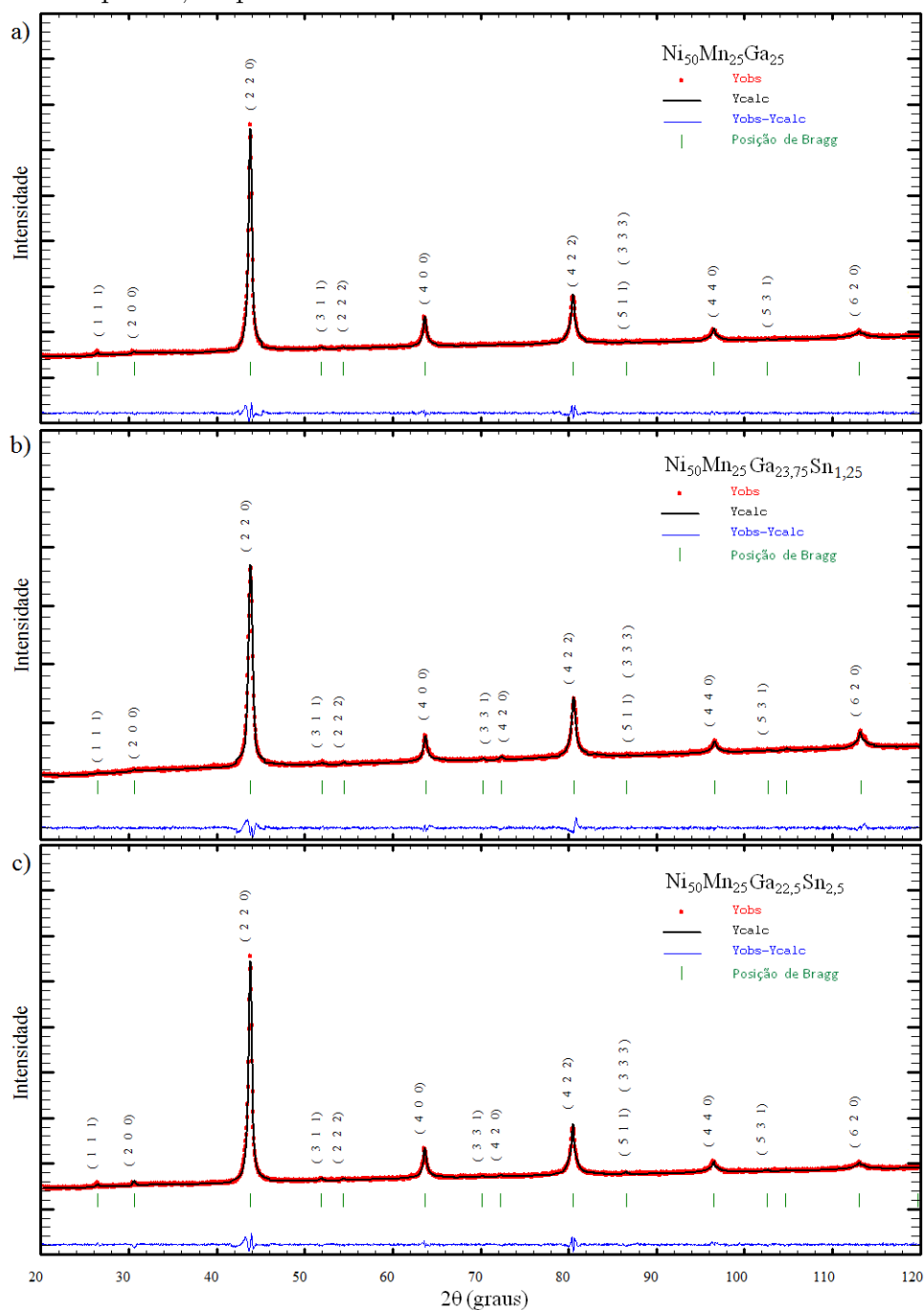


Figura 4.1: Difratoformas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  com a)  $X = 0$ , b)  $X = 1,25$  e c)  $X = 2,5$ . Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha contínua preta o ajuste com o método Rietveld.

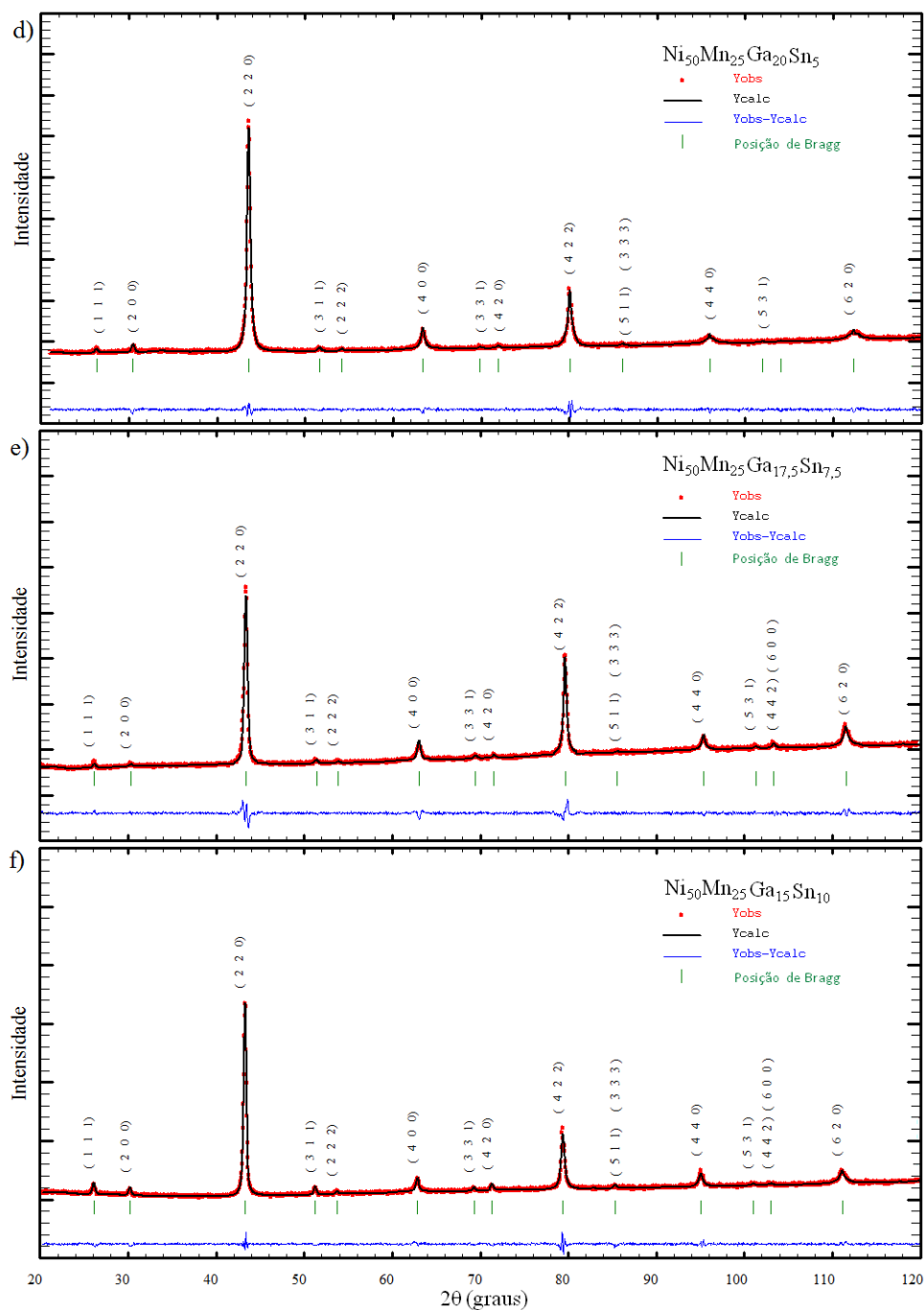


Figura 4.2: Difratomogramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  com d)  $X = 5$ , e)  $X = 7,5$  e f)  $X = 10$ . Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha contínua preta o ajuste com o método Rietveld.

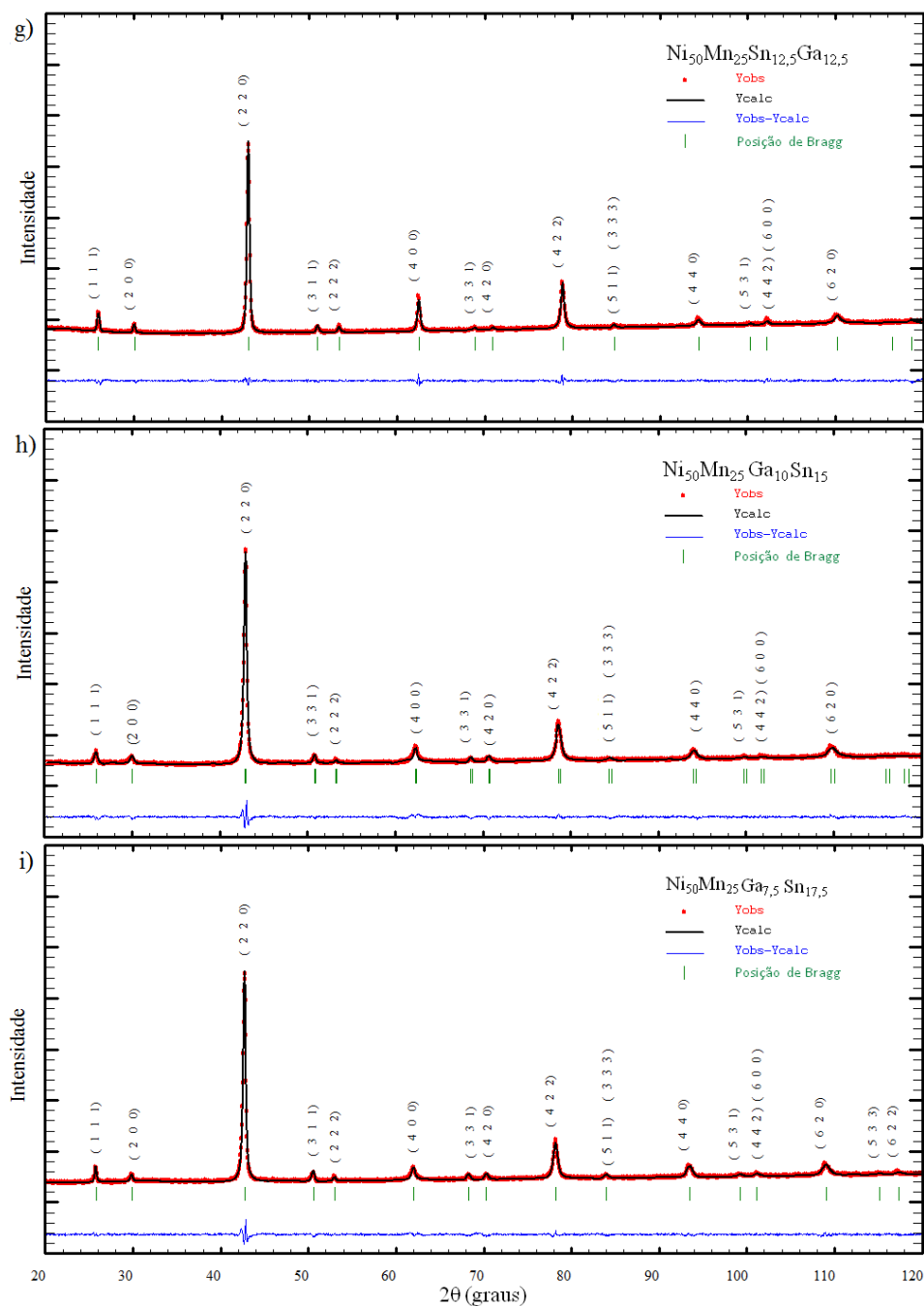


Figura 4.3: Difratoformas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  com g)  $X = 12,5$ , h)  $X = 15$  e i)  $X = 17,5$ . Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha continua preta o ajuste com o método Rietveld.

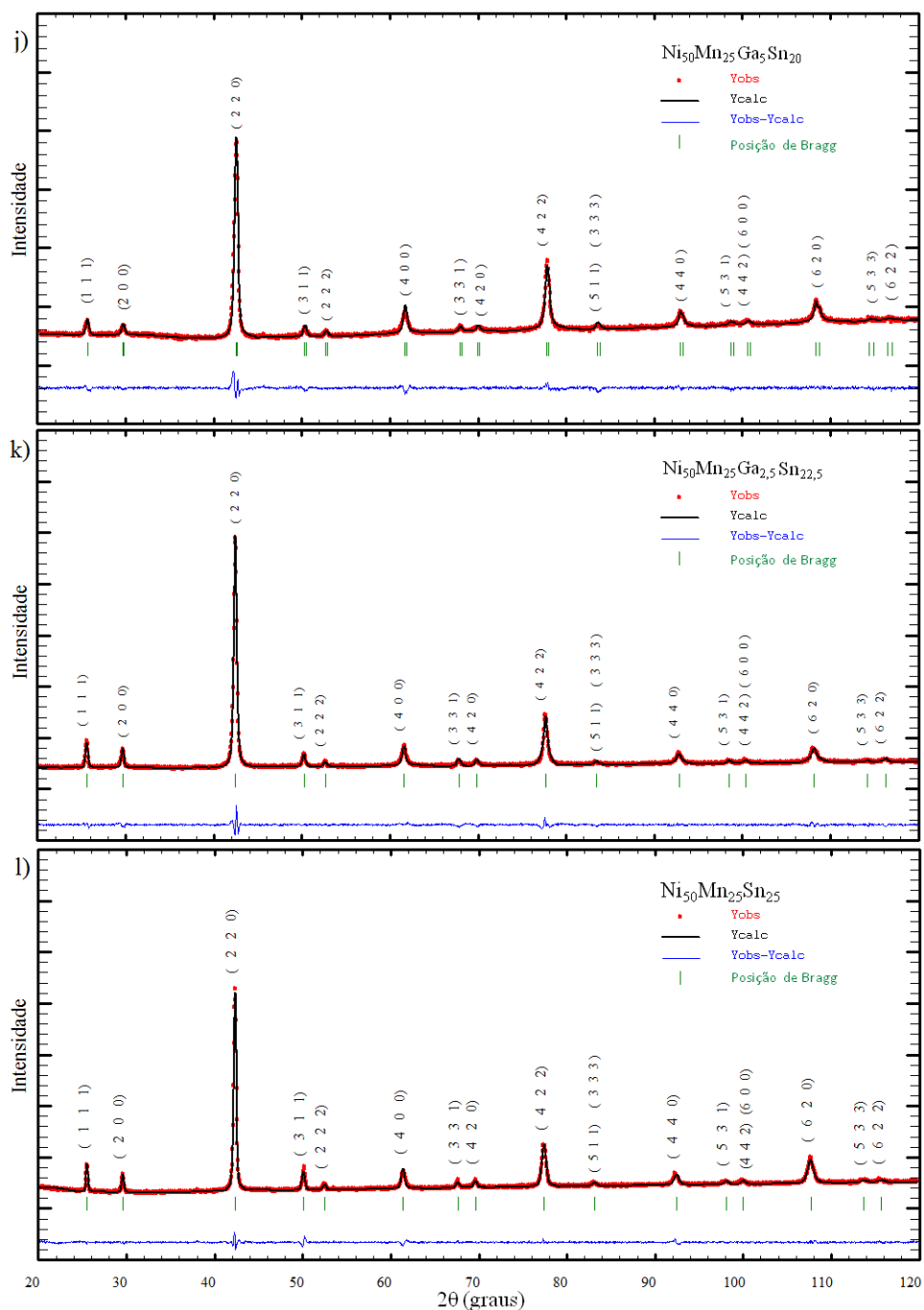


Figura 4.4: Difratoigramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente para as ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  para j)  $X = 20$ , k)  $X = 22,5$  e l)  $X = 25$ . Os pontos vermelhos são os dados experimentais e a linha contínua preta o ajuste com o método Rietveld.

Por outro lado, as linhas contínuas azuis (parte de baixo de cada difratograma) mostram a diferença entre o modelo teórico ajustado e os dados experimentais. Mostramos também os índices de Miller, que obtivemos do programa WinPLOTTR[80]. A primeira importante informação obtida destes DRX, obtidos das ligas tipo-Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  com  $X = (0; 1,5; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25)$ , é que todas as amostras deste trabalho são de fase cúbica única. Além disso, todas apresentam estrutura tipo  $L2_1$  (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ ,  $N^\circ 225$ ).

Podemos então inferir dos DRX's:

- i) Que a fase indesejável  $A_2$ , dentro do limite de resolução dos DRX, não encontra-se presente.
- ii) Que com o aumento da concentração de Sn na liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , há um deslocamento nas posições angulares, para ângulos maiores, dos picos de difração, indicando uma variação no valor do parâmetro de rede da estrutura cúbica.
- iii) Que todos mostram ambos picos de reflexões, (111) e (200), e o pico principal (220), que são característicos de uma estrutura relativamente ordenada do tipo  $L2_1$ .

Todavia, com o aumento da concentração de Sn, observamos um aumento na intensidade do pico (111), o qual indica que o aumento da concentração de Sn favorece a ordem química das amostras.

O arranjo atômico na estrutura cúbica tipo  $L2_1$  é altamente ordenado para os compostos ricos em Sn, enquanto que há aparentemente uma desordem química nas ligas ricas em Ga. Este ponto discutiremos na seguinte seção.

## 4.2.2 Influência do aumento da concentração de Sn na Ordem Química.

Como discutimos no Capítulo 2, podemos obter informações a respeito da desordem atômica nos sítios 4a e 4b da estrutura L2<sub>1</sub>, fazendo análise entre as relações de intensidades das super-redes e a linha de difração fundamental, ou seja, podemos caracterizar o "grau" de ordem L2<sub>1</sub> dos DRX's das amostras aqui preparadas. Calculamos as intensidades teóricas usando a Eq. (3.8) descrita no Capítulo 3.

$$I = |F|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.8)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo de Bragg determinado experimentalmente, F é o fator de estrutura, P é o fator de multiplicidade das reflexões (111), (200) e (220) da rede cúbica, cujos valores são 8, 6 e 12, respectivamente. Determinamos o fator de estrutura usando as Eqs. (3.12), (3.13) e (3.14) do Capítulo 3:

$$F(111) = 4(Y - Z) \quad (3.12)$$

$$F(200) = 4[(2X - (Y + Z))] \quad (3.13)$$

$$F(220) = 4(2X + Y + Z) \quad (3.14)$$

Onde, X e Y são os fatores de espalhamento atômico para o Ni e o Mn, e Z o fator de espalhamento atômico do Ga e/ou do Sn. Obtivemos estes valores da *International tables for crystallography, volume C*[81].

As linhas de difração das super-redes (111) e (200) em todos os DRX das amostras são claramente observadas, evidenciando um ordenamento cristalino do tipo L2<sub>1</sub> e descartando a formação puramente de estruturas cúbicas dos tipos B<sub>2</sub> e A<sub>2</sub>. Além disso, o pico (111) indica o ordenamento das sub-redes de Mn, Ga e/ou Sn e o pico (200) o ordenamento da sub-rede de Ni. Por outro lado, devemos recordar que no Capítulo (Seção 3.3.1) mencionamos que a linha de difração da super-rede fundamental (220) é independente do ordenamento atômico na estrutura cúbica.

Então, realizamos a avaliação do grau de ordem química (calculando o fator-S) dos átomos com a Eq. (3.16) apresentada no Capítulo 3.

$$S^2 = \frac{(I_{111}/I_{220})_{exp}}{(I_{111}/I_{220})_{teor}} \quad (3.16)$$

Para isto, tomamos as três principais reflexões da super-redes cúbicas que são (111), (200) e (220). Apresentamos então, na Tabela 4.1, as intensidades calculadas e medidas destas três linhas de difração.

Tabela 4.2: *Intensidades de DRX medidas (normalizadas) e calculadas para as ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$ .*

Reflexões	$\theta$ Medido	Intensidade calculada *10 <sup>5</sup>	Intensidade Medida
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$			
$I_{(111)}$	13,30	0,351	0,008
$I_{(200)}$	15,45	0,001	0,002
$I_{(220)}$	22,07	37,741	0,980
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$			
$I_{(111)}$	13,32	0,294	0,010
$I_{(200)}$	15,36	0,069	0,009
$I_{(220)}$	21,93	39,061	0,097
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{22,5}Sn_{2,5}$			
$I_{(111)}$	13,18	1,824	0,010
$I_{(200)}$	15,44	0,497	0,009
$I_{(220)}$	21,88	161,761	0,097
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{20}Sn_5$			
$I_{(111)}$	13,00	3,094	0,016
$I_{(200)}$	15,11	0,976	0,020
$I_{(220)}$	21,70	180,425	0,980
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{17,5}Sn_{7,5}$			
$I_{(111)}$	13,07	5,656	0,029
$I_{(200)}$	15,15	0,501	0,010
$I_{(220)}$	21,70	185,716	0,970
$Ni_{50}Mn_{25}Ga_{15}Sn_{10}$			
$I_{(111)}$	12,92	7,868	0,039
$I_{(200)}$	14,99	0,971	0,022
$I_{(220)}$	21,53	202,450	0,988



Reflexões	$\theta$ Medido	Intensidade calculada *10 <sup>5</sup>	Intensidade Medida
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>12,5</sub> Sn <sub>12,5</sub>			
I <sub>(111)</sub>	13,01	9,890	0,061
I <sub>(200)</sub>	15,06	1,558	0,041
I <sub>(220)</sub>	21,56	208,945	0,990
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>10</sub> Sn <sub>15</sub>			
I <sub>(111)</sub>	12,88	12,621	0,060
I <sub>(200)</sub>	14,90	2,282	0,042
I <sub>(220)</sub>	21,39	215,538	0,990
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>7,5</sub> Sn <sub>17,5</sub>			
I <sub>(111)</sub>	12,86	15,452	0,076
I <sub>(200)</sub>	14,89	3,143	0,040
I <sub>(220)</sub>	21,33	222,235	0,970
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>5</sub> Sn <sub>20</sub>			
I <sub>(111)</sub>	12,77	18,458	0,086
I <sub>(200)</sub>	14,84	4,127	0,024
I <sub>(220)</sub>	21,21	228,596	0,970
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Ga <sub>2,5</sub> Sn <sub>22,5</sub>			
I <sub>(111)</sub>	12,77	21,778	0,100
I <sub>(200)</sub>	14,79	5,294	0,066
I <sub>(220)</sub>	21,20	235,734	0,990
Ni <sub>50</sub> Mn <sub>25</sub> Sn <sub>25</sub>			
I <sub>(111)</sub>	12,83	25,123	0,123
I <sub>(200)</sub>	14,84	6,530	0,088
I <sub>(220)</sub>	21,21	242,477	0,990

Observamos da Tabela 4.1 que o aumento da concentração de Sn favorece um aumento gradual das intensidades calculadas; fato que é atribuído principalmente devido às diferenças entre os fatores de espalhamento atômico dos átomos de Ga e de Sn. Como o fator de espalhamento atômico dos átomos de Ga é menor do que os de Sn, a diferença é mais notória entre os compostos com 100% Ga (Ni<sub>2</sub>MnGa) e 100% Sn (Ni<sub>2</sub>MnSn).

É importante frisarmos aqui que as ligas ricas em Ga,  $X \leq 5$ , onde as intensidades dos picos (111) apresentam um pequeno decréscimo, as razões entre as reflexões (111) e (220) mostram um ordenamento atômico do tipo L2<sub>1</sub> de mais de

90%. E que no caso particular da liga Huesler  $Ni_2MnGa$ , esta apresenta um ordenamento de 94%, em bom acordo com resultados reportados na literatura por Webster e cols.[65], que sugerem um valor em torno de 98%. Apresentamos na Figura 4.5 a dependência entre o parâmetro de ordenamento atômico de longo alcance-S em função do aumento da concentração de Sn.

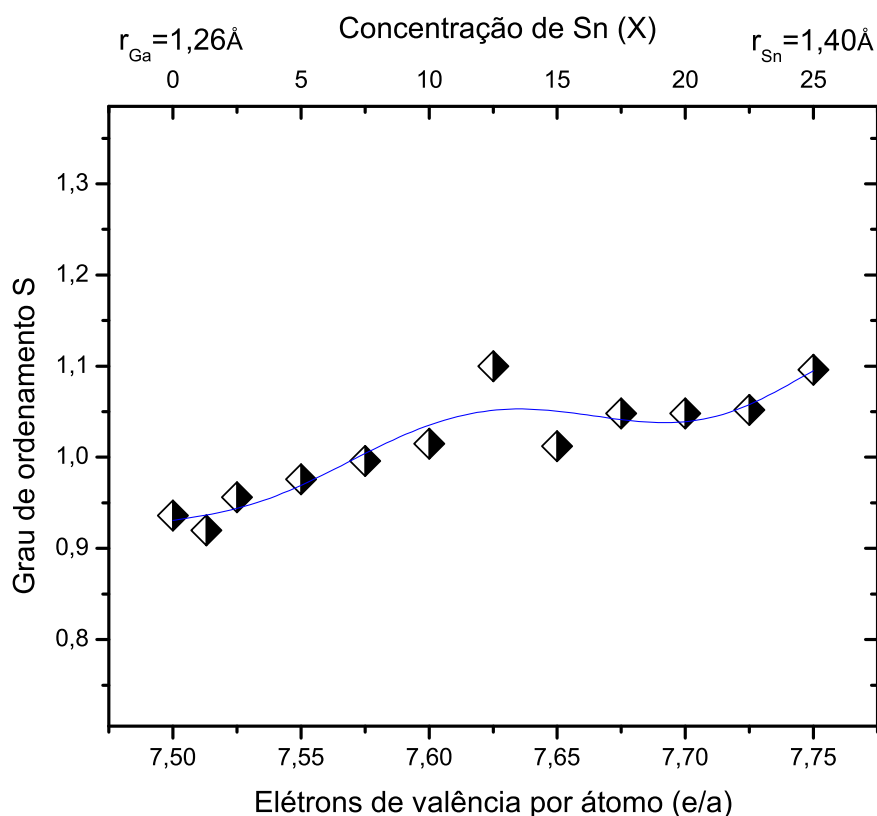


Figura 4.5: Parâmetro de ordenamento  $S$  em função da concentração eletrônica ( $e/a$ ) e da concentração de Sn para as ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  com  $0 \leq X \leq 25$ . Note que  $S = 1$  para um perfeito ordem nos sítios dos átomos Mn, Ga e/ou Sn.

Em primeiro lugar, chamamos a atenção para o fato de que o fator-S ajuda a determinar o grau de ordenamento atômico entre os átomos dos sítios 4a e 4b da estrutura  $L2_1$  e que o valor de  $S=1$  ocorre quando há um ordenamento perfeito entre

os átomos de Mn e Sn ou Mn e Ga ocupando seus sítios originais na estrutura  $L2_1$ . Portanto, ao observarmos os valores da grandeza  $S$  aqui calculados, notamos que eles variam no intervalo entre 0,9 até 1,1 para as amostras "dopadas" com Sn (boa fração das amostras com  $S$  1,05). Devemos enfatizar que isto sugere um arranjo atômico na estrutura  $L2_1$  altamente ordenado em todos os nossos compostos Heusler. Além disso, devemos lembrar que fizemos uma substituição de átomos de Sn por Ga e como estes possuem distribuições eletrônicas diferentes são centros espalhadores diferentes, conseqüentemente este processo de "dopagem" favorece naturalmente ao ordenamento dos átomos, principalmente no sítio 4b ocupado por átomos do tipo Z (Ga e Sn). Finalmente, talvez podemos inferir dos valores de  $S$  que os átomos de Mn ocupam principalmente os sítios 4a em todos os compostos.

### 4.2.3 Variação do Parâmetro de Rede com aumento da concentração de Sn

Utilizando o programa Fullprof, indexamos o parâmetro de rede da célula unitária ao de uma estrutura cúbica  $L2_1$  com grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  mediante os programas de pré-análises DICVOL06 e TREOR-90 [80], e posteriormente fizemos o refinamento dos dados. Determinamos também o parâmetro de rede da estrutura cúbica utilizando a Eq. (3.3) da Seção 3.3.1, para efeito didático e de comparação com o método Rietveld.

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.3)$$

Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação Cu: $K_\alpha$  utilizada e  $\theta$  corresponde aos picos da difração verificados experimentalmente.

Utilizamos três picos principais e desta maneira conseguimos obter três valores similares de parâmetros de rede que nos permitiram estimar a incerteza tomando o valor do parâmetro de rede como a média dos três valores e a incerteza como sendo a

somatória da diferença absoluta entre a média e cada valor obtido para o parâmetro de rede dividido por três.

Na Tabela 4.3, mostramos os valores dos parâmetros de rede calculados e suas respectivas incertezas obtidas pelos dois métodos, juntamente com os respectivos volumes da célula convencional cúbica. Especificamente para os compostos de somente um elemento Z, ou seja,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , ou  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ , os valores obtidos para os parâmetros de rede de  $(5,8147 \pm 0,0002) \text{ \AA}$  e  $(6,0353 \pm 0,0003) \text{ \AA}$ , concordam muito bem com os respectivos valores reportados na literatura por Webster e cols.[65] para o sistema com Ga e Dunlap e cols.[76] para o sistema com Sn.

Tabela 4.3: Tabela com parâmetros de rede da célula cúbica convencional e seus volumes para as ligas tipo-Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , com diferentes concentrações de Sn ( $X\%\text{Sn}$ ).  $V_1$  volume calculado após a determinação do parâmetro de rede usando a Eq. (3.3), enquanto  $V_2$  é o volume calculado usando os valores determinados pelo método Rietveld.

Concentração	Parâmetro de rede [ $\text{\AA}$ ]		Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	
	Equação (3.3)	Refinamento	$V_1$	$V_2$
0%Sn	$5,815 \pm 0,005$	$5,8147 \pm 0,0002$	$193,6 \pm 0,5$	$196,60 \pm 0,02$
5%Sn	$5,840 \pm 0,001$	$5,8286 \pm 0,0002$	$199,2 \pm 0,1$	$198,01 \pm 0,02$
10%Sn	$5,848 \pm 0,001$	$5,8399 \pm 0,0005$	$200,0 \pm 0,1$	$199,17 \pm 0,05$
20%Sn	$5,880 \pm 0,001$	$5,8649 \pm 0,0003$	$203,3 \pm 0,1$	$201,74 \pm 0,03$
30%Sn	$5,902 \pm 0,001$	$5,8972 \pm 0,0002$	$205,6 \pm 0,1$	$205,09 \pm 0,02$
40%Sn	$5,935 \pm 0,007$	$5,9074 \pm 0,0003$	$209,1 \pm 0,7$	$206,15 \pm 0,03$
50%Sn	$5,945 \pm 0,002$	$5,9390 \pm 0,0003$	$210,1 \pm 0,2$	$209,48 \pm 0,03$
60%Sn	$5,975 \pm 0,005$	$5,9588 \pm 0,0004$	$213,3 \pm 0,5$	$211,58 \pm 0,04$
70%Sn	$5,994 \pm 0,002$	$5,9879 \pm 0,0003$	$215,4 \pm 0,2$	$214,70 \pm 0,04$
80%Sn	$6,019 \pm 0,003$	$6,0129 \pm 0,0005$	$218,1 \pm 0,3$	$217,40 \pm 0,06$
90%Sn	$6,031 \pm 0,002$	$6,0164 \pm 0,0003$	$219,4 \pm 0,1$	$217,78 \pm 0,03$
100%Sn	$6,035 \pm 0,001$	$6,0353 \pm 0,0003$	$219,8 \pm 0,1$	$219,83 \pm 0,03$

Por outro lado, mostramos na Fig. 4.6 o comportamento do parâmetro de rede, obtido do refinamento Rietveld, em função da concentração de Sn para as ligas tipo-Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ . É notório o aumento gradual e praticamente

linear, dentro das incertezas, dos valores do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Sn, fato que conseqüentemente leva também a um aumento no volume da célula cúbica, já que o volume é proporcional ao cubo do parâmetro de rede na estrutura cristalina cúbica. O aumento de 10,57% entre os volumes das ligas Heusler puras tipo  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Z}_{25}$  ( $\text{Z}=\text{Ga}$  e  $\text{Sn}$ ) pode ser principalmente atribuído às diferenças entre os raios atômicos dos átomos de Ga (1,26 Å) e de Sn (1,40 Å). Este efeito teve influência nas propriedades magnéticas destes compostos, conforme será visto mais adiante.

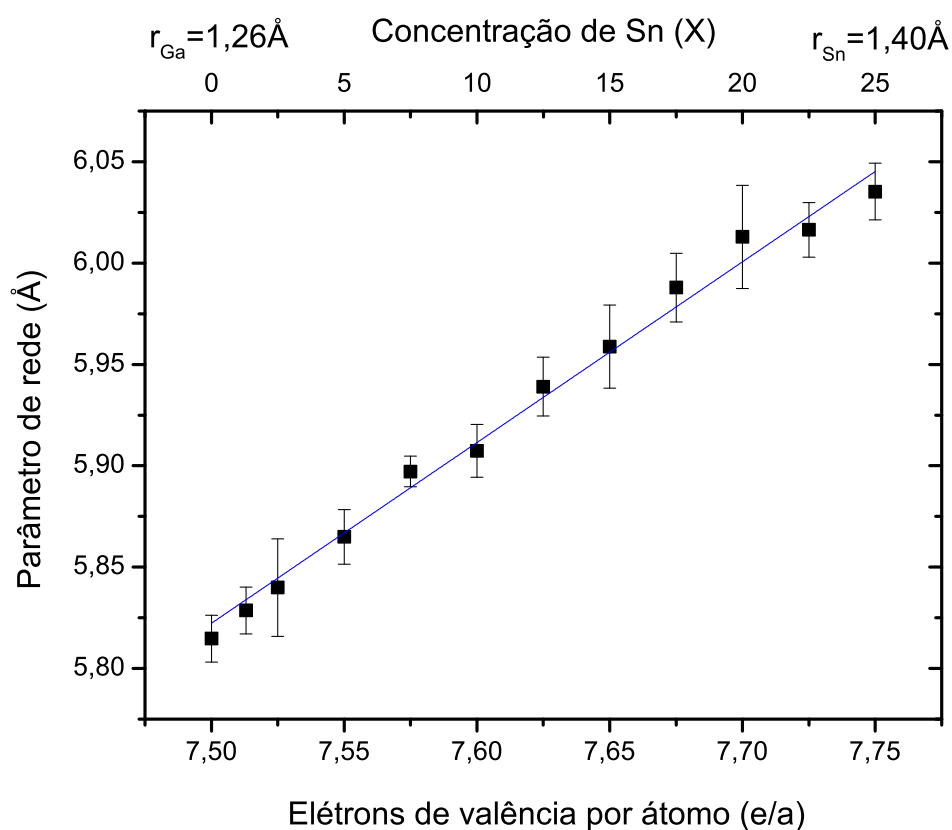


Figura 4.6: Comportamento do parâmetro de rede obtido do refinamento Rietveld em função da concentração eletrônica ( $e/a$ ) e da concentração de Sn.

#### 4.2.4 Determinação da densidade ( $\rho$ )

Das medidas de DRX, aproveitamos também para determinar as densidades das ligas tipo Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$  usando os parâmetros de rede acima determinados e mediante a seguinte equação descrita na literatura[82]:

$$\rho = \frac{\sum n.M}{V.N} \quad (4.2)$$

Onde:

n: número de átomos de cada elemento;

M: massa atômica de cada elemento;

V: volume da célula unitária;

N: número de Avogadro

Apresentamos na seguinte Tabela os valores calculados das densidades de todas as amostras de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ .

Tabela 4.4: Densidade das ligas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$ .

X = %Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
0%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$	8,178
5%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23,75}\text{Sn}_{1,25}$	8,201
10%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22,5}\text{Sn}_{2,5}$	8,236
20%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{20}\text{Sn}_5$	8,292
30%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{17,5}\text{Sn}_{7,5}$	8,315
40%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{15}\text{Sn}_{10}$	8,430
50%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{12,5}\text{Sn}_{12,5}$	8,451
60%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{10}\text{Sn}_{15}$	8,521
70%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{7,5}\text{Sn}_{17,5}$	8,549
80%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_5\text{Sn}_{20}$	8,593
90%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{2,5}\text{Sn}_{22,5}$	8,727
100%Sn	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$	8,793

O aumento da concentração de Sn aumenta o número de átomos de Sn e produz um aumento na massa atômica da amostra, pois a massa atômica de Ga (69,7) é menor que do Sn (118,7), e dos dados de DRX verificou-se que o volume da amostra aumenta quando aumenta a concentração de Sn, o que, por sua vez, provoca

uma aumento substancial nas densidades das ligas com o aumento da concentração de Sn.

### 4.2.5 Cálculo do Tamanho de Grão cristalino

Usando a relação de Scherrer, determinamos os tamanhos médios das distribuições de grãos das amostras aqui preparadas.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\omega \cos\theta_{hkl}} \quad (3.17)$$

Onde a constante K é 0,9 e a largura a meia altura ( $\omega$ ) é do pico principal de difração (220) de maior intensidade da estrutura L2<sub>1</sub> em todas as amostras. Temos que lembrar que: (i) no cálculo de tamanho de grão, pela largura a meia-altura (fórmula de Scherrer), os grãos cristalinos maiores dão uma forte contribuição à intensidade (picos estreitos), enquanto que os grãos menores apenas alargam a base do pico. Neste sentido, estamos sugerindo valores médios dos tamanhos de grãos cristalinos, (ii) supomos que distorções na rede cristalina são desprezíveis para o efeito de cálculo, e (iii) a largura a meia-altura do pico principal de cada amostra determinamos a partir do ajuste dos dados experimentais usando o programa Fullprof.

Na Fig. 4.7 apresentamos a variação do tamanho médio de grão, estimado por Scherrer, para as ligas tipo Heusler Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25-X</sub>Sn<sub>X</sub>. Notamos uma diferença significativa nos tamanhos de grãos estimados nas amostras Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Z<sub>25</sub> (Z=Ga e Sn), indicando que não somente o volume da fase L2<sub>1</sub> aumenta com o aumento da concentração de Sn, mas os seus grãos também aumentam. A explicação para tal observação experimental pode ser associada ao fato de que a liga tipo Heuler Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub> é altamente frágil, não favorecendo assim a formação e estabilização de grandes grãos cristalinos (altas tensões internas que levam a formação de pequenos grãos da fase L2<sub>1</sub>), Enquanto que, o aumento da concentração de Sn, reduz as tensões

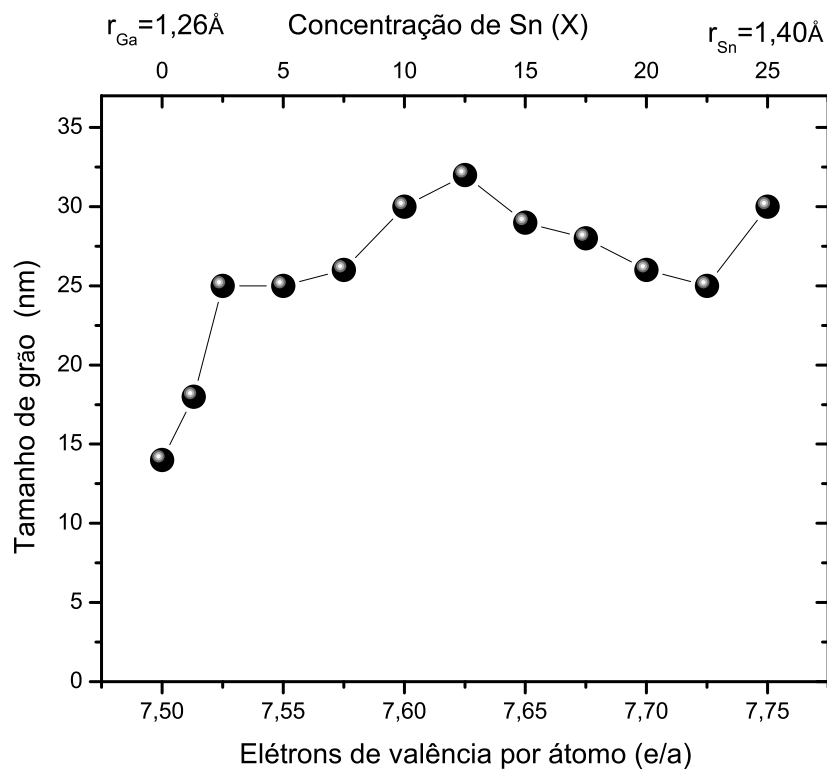


Figura 4.7: *Comportamento do tamanho de grão em função da concentração eletrônica (e/a) e da concentração de Sn para as ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ .*

internas como no caso da liga Heuler  $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$  o que favorece a formação de grãos cristalinos maiores.

## 4.3 Caracterização Magnética

### 4.3.1 Medidas de Magnetização

Realizamos medidas de magnetização em função da temperatura  $M(T)$ , num intervalo de 50-400K, utilizando os processos FC e FH descritos no Capítulo 3. Usamos um campo magnético de prova de 5 mT (50 Oe) para magnetizar as amostras e obter



os sinais das amostras nas bobinas captadoras. Estas medidas tiveram como objetivo determinar as temperaturas de transições de primeira ordem (transformação de fase martensítica- TFM) se houvessem, e as de tipo segunda ordem (temperatura de Curie - transição paramagnética-ferromagnética da fase  $L2_1$ ). Determinamos as temperaturas de transições de fase estrutural e magnética tomando o ponto de inflexão das curvas  $M(T)$ , ou seja, a temperatura de Curie ( $T_C$ ) da fase  $L2_1$  é determinada do mínimo da derivada da curva  $M(T)$ , enquanto que a temperatura de transição estrutural  $T_M$  tomamos no máximo da curva calculada, seguindo sugestão da literatura [83]. Efetuamos isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado  $M(H)$  para campos máximos de 3T à temperatura de 300 K, ou seja, dentro da fase  $L2_1$  das amostras, conforme demonstraram as medidas de DRX.

### 4.3.2 Temperaturas de Transformação de Fase

Temos que recordar das definições dadas no Capítulo 2 que no processo de resfriamento da amostra (protocolo FC), a TFM é caracterizada pelas temperaturas de transição martensítica  $M_i$  (temperatura inicial da fase martensítica) e  $M_f$  (temperatura final da fase martensítica), enquanto que as temperaturas no processo de aquecimento (protocolo FH) são representadas como  $A_i$  (temperatura inicial da fase austenítica) e  $A_f$  (temperatura final da fase austenítica). Finalmente, as temperaturas de transformação de fase martensítica e transformação de fase magnética são representadas como  $T_M$  e  $T_C$  (determinamos somente  $T_C^A$  da fase  $L2_1$ ). Especificamente, tomamos as temperaturas inicial e final da TFM a partir das derivadas das curvas  $M(T)$  ( $dM/dT$ ).

Em resumo, as temperaturas  $M_i$  e  $M_f$  definimos a partir das curvas  $M(T)$  tomadas no protocolo FC, e as temperaturas  $A_i$  e  $A_f$  das curvas obtidas no regime FH. Adiantando os resultados, podemos dizer que medidas de magnetização  $M(T)$  usando os protocolos FC e FH para as ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  sugerem que a TFM ocorre somente para  $X \leq 2,5$ .

### 4.3.2.1 Amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$

Na Figura 4.8 apresentamos as curvas  $M(T)$ , obtidas nos protocolos FC e FH, da liga Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ . Como dito anteriormente, definimos este intervalo de temperatura, 50-400K, por razões técnicas, mas que felizmente abrange as regiões de interesse deste trabalho que são as determinações dos valores de  $T_C^A$  da fase  $L2_1$  e dos  $M_i$  e  $M_f$ .

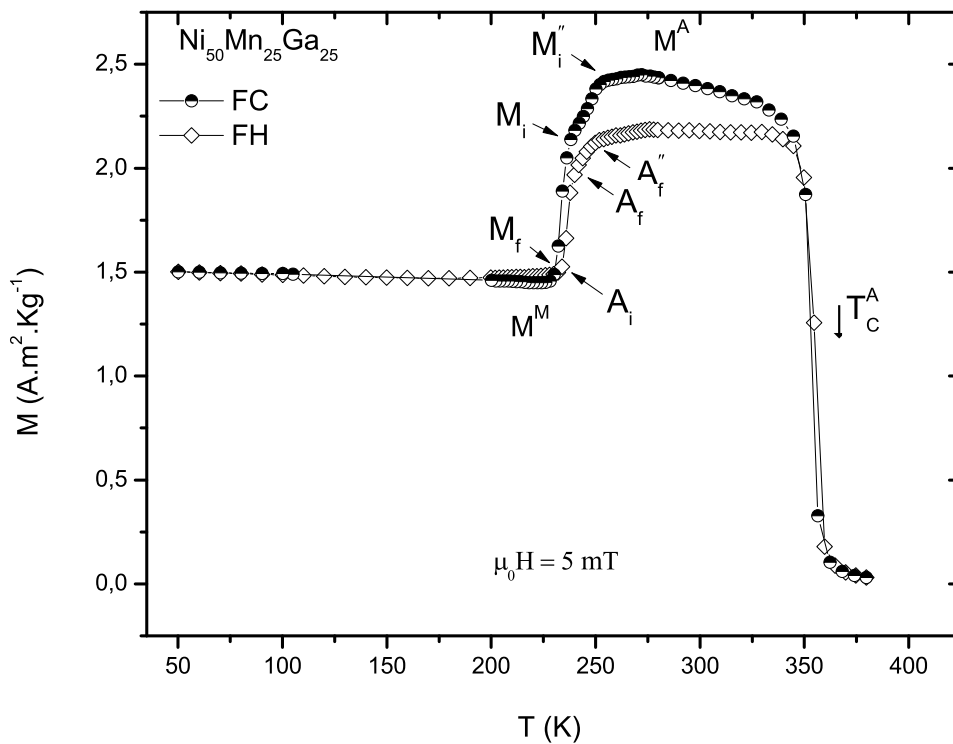


Figura 4.8: Magnetização em função da temperatura de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ , obtida em campo magnético de 5mT nos processos de FC e FH.

Durante o resfriamento, a partir de 400 K, a magnetização aumenta devido à transição de fase magnética do estado PM para o estado FM, na fase austenítica ( $L2_1$ ). A amostra encontra-se no FM para temperaturas abaixo de  $T_C^A \approx 355$  K e o ordenamento ferromagnético se estende até  $M_i'' = 250$  K. A partir desta temperatura para baixo, a magnetização cai até  $M_i = 240$  K, onde é observada uma segunda queda abrupta na magnetização diminui abruptamente até  $M_f = 226$  K.

Em outras palavras, abaixo desta temperatura o material torna-se martensítico e a magnetização é praticamente constante até 50 K, onde é iniciado o aquecimento no processo FH. O material permanece martensítico até  $A_i = 228$  K e a magnetização aumenta até  $A_f = 241$  K. Depois desta temperatura a magnetização continua crescer com o aumento da temperatura, mas em uma taxa maior até atingir  $A_f'' = 252$  K, onde mais uma vez toda a fase martensítica desaparece e a transformação reversa termina.

Estes resultados mostram que há uma transformação de fase pre-martensítica ( $T_{PM} = 247$  K) e uma TFM no estado ferromagnético ( $T_M = 233$  K)  $< T_C$ . Além da histerese térmica entre as curvas de  $M(T)$  obtidas em FC e em FH, há também uma forte histerese magnética no estado ferromagnético austenítico. Portanto, enquanto que a histerese térmica é associada à TFM, a histerese ferromagnética austenítica, em baixos campos, pode ser entendida por pequenas mudanças na estrutura devido à transformação de fase estrutura induzida pelo campo e temperatura (não recomposição integral da estrutura  $L2_1$  que tinha antes do processo FC).

Temos que mencionar que nos sistemas com Ga, conforme reportado na literatura por Fuji e cols.[84] para a liga  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$ , usando cálculos de estrutura de banda, a TFM é induzida pelo efeito de Jahn-Teller[85] e que só é possível dentro do estado ferromagnético.

#### 4.3.2.2 Amostra $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$

Na Figura 4.9 mostramos as medida  $M(T)$ , obtidas em regimes de FC e FH, para amostra  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$ . Determinamos então desta curva, primeiro, que a transição PM-FM ocorre para um valor de  $T_C^A \approx 365$  K. Além disto, notamos da curva de  $M(T)$  tomadas no processo de FC que há uma diminuição significativa da magnetização com a redução da temperatura, indicando que a transformação martensítica inicia-se ( $M_i$ ) em 121 K e termina em 104 K. Entretanto, no caso da

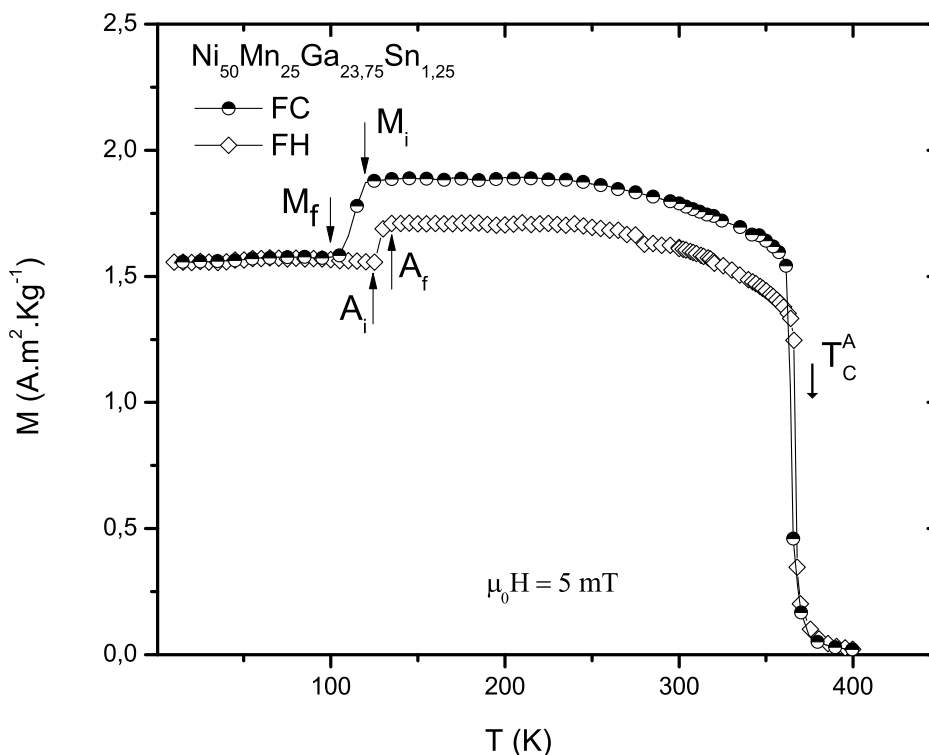


Figura 4.9: Magnetização em função da temperatura de  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{23,75}Sn_{1,25}$  obtida em campo magnético de  $5mT$  nos processos de FC e FH.

medida usando o protocolo de FH, determinamos as temperaturas de transição para a fase austenítica como sendo:  $A_i = 125$  K e  $A_f = 134$  K. Em geral, podemos inferir que a TFM ocorre no estado ferromagnético para  $T_M$  da ordem de  $114$  K ( $< T_C$ ). Como o valor de  $T_M$  se deslocou para temperaturas menores nesta liga dopada com Sn, a histerese no estado ferromagnética austenítico se dá em um maior intervalo de temperatura, mas tem a mesma origem física discutida acima para a liga Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  (recuperação não integral da estrutura  $L2_1$  obtida antes do protocolo FC).

### 4.3.2.3 Amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22,5}\text{Sn}_{2,5}$

Na Figura 4.10 apresentamos as curvas de  $M(T)$  tomadas nos protocolos FC e FH para a amostra  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22,5}\text{Sn}_{2,5}$ .

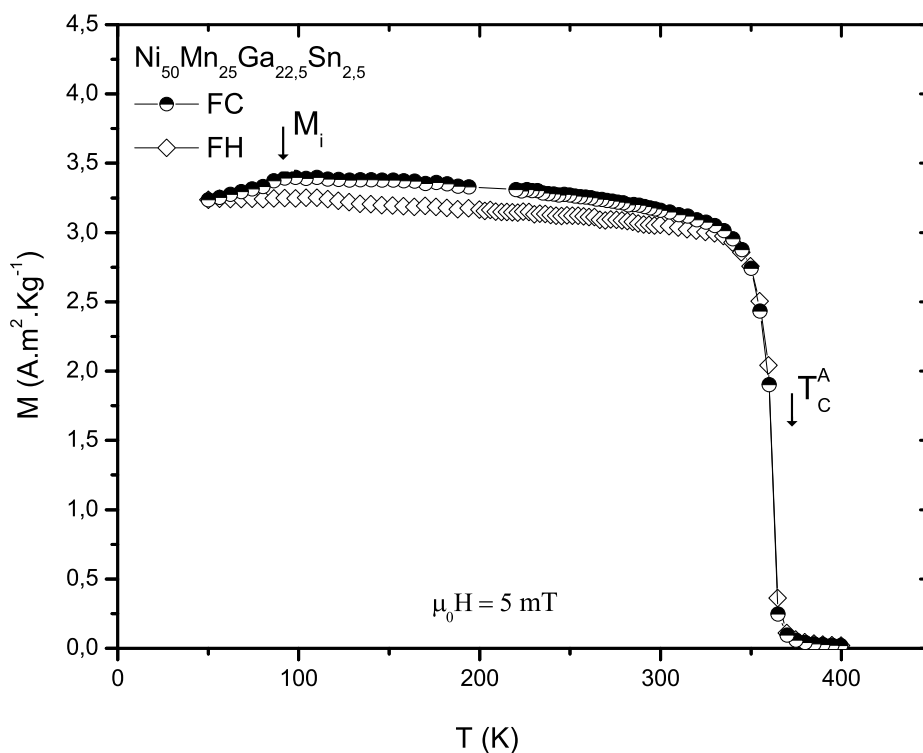


Figura 4.10: Magnetização em função da temperatura de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{22,5}\text{Sn}_{2,5}$  obtida em campo magnético de 5mT nos processos de FC e FH.

A transição de fase magnética PM-FM no estado austenítico ( $T_C^A$ ), ocorre em 360 K. Por outro lado, mais uma vez, abaixo de uma dada temperatura (90 K), ocorre uma redução não usual da magnetização com a redução de temperatura, fato que associamos a uma TFM. Além disto, é claro também a histerese ferromagnética no estado austenítico neste sistema; agora maior, em intervalo de temperatura, do que o da amostra  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{23,75}\text{Sn}_{1,25}$ .

Em resumo, concluímos das curvas de  $M(T)$  obtidas nos protocolos de FC e FH que a substituição de átomos de Sn por de Ga na liga Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$ : (i) induz mudança substanciais na região de temperatura onde a TFM ocorre, ou seja, a adição de Sn primeiramente desloca para regiões de mais baixas temperaturas

a TFM, deixando-a ausente para composição maiores a 2,5 de Sn; (ii) provoca o aumento da região de temperatura onde ocorre a histerese ferromagnética austenítica é observada (consequência da primeira); (iii) provoca queda abrupta na mudança relativa da magnetização definidas entre os estados martensítico e austenítico pela grandeza  $\Delta M/M = [(M^A - M^M)/ M^A]$ .

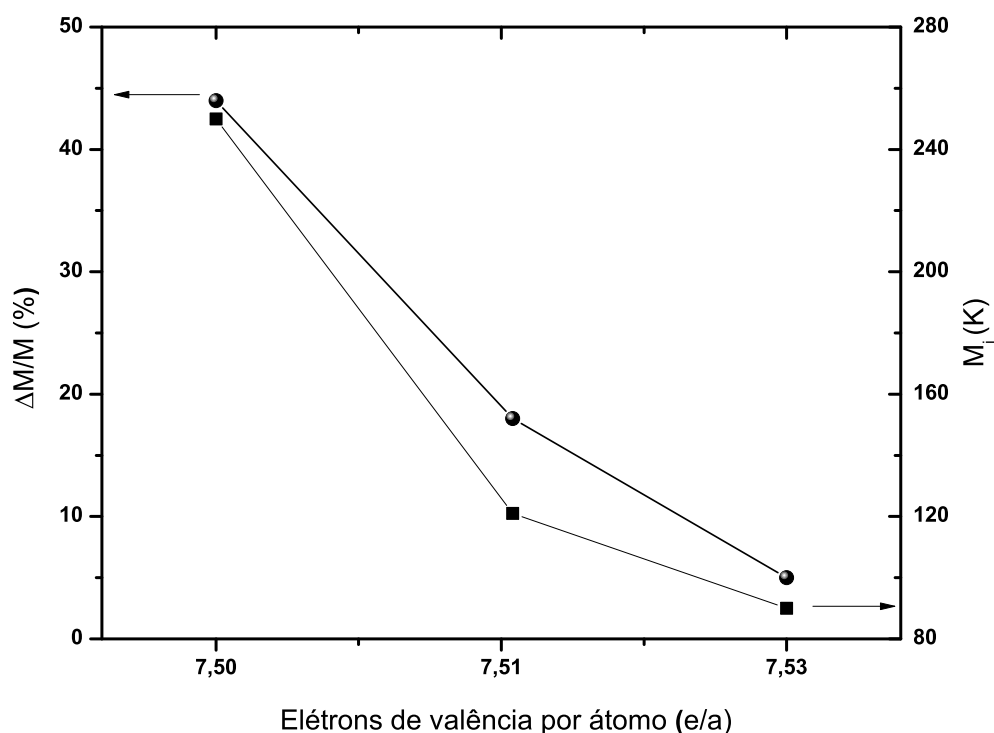


Figura 4.11: Magnetização relativa ( $\Delta M/M$ ) em função da concentração eletrônica ( $e/a$ ) e da temperatura martensítica inicial ( $M_i$ ).

Portanto, os itens acima discutidos corroboram para um enfraquecimento da TFM com o aumento na concentração de Sn, o que corrobora com resultados da literatura que prevê que na liga  $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$  a TFM está ausente.

### 4.3.3 Influência da concentração eletrônica na $T_M$ e $T_C$

A concentração de elétrons por átomo ( $e/a$ ) é geralmente considerado como um dos principais fatores que afetam a  $T_M$  e  $T_C$  nas ligas Heusler[18].

O número de médio de elétrons de valência por átomo ( $e/a$ ) para cada uma das ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$  foi apresentado na Tabela 4.1, e notamos que o aumento da concentração de Sn aumenta a grandeza ( $e/a$ ). Com isto, deveríamos esperar um aumento gradual dos valores de  $T_M$  se assumíssemos o mecanismo físico proposto por Chernenko e cols.[18] para explicar a TFM. Especificamente, neste modelo/mecanismo, quando a superfície de Fermi atinge o limite da zona de Brillouin, uma instabilidade estrutural surgirá, favorecendo assim a TFM [65], ou seja, a mudança no número de elétrons de valência e a alteração do limite da zona de Brillouin são forças motrizes para a ocorrência da TFM. O fato aqui é que na liga  $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$  a TFM não está presente e a quantidade ( $e/a$ ) possui o maior valor. Em contraponto, a TFM é observada na liga  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  que, por sua vez, tem o menor valor da quantidade ( $e/a$ ). Portanto, se tomarmos nossos resultados, observamos a diminuição de  $M_i$  com aumento das grandezas de  $e/a$  (Figura 4.11), e a diminuição dos valores de  $M_i$  com aumento da concentração de Sn (veja também Figura 4.12). Concluimos que a TFM parece não ser governada pela quantidade ( $e/a$ ) no caso das ligas Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$ .

Esta afirmação está baseada no fato de que a quantidade  $T_M$  não aumenta gradualmente com o aumento da quantidade ( $e/a$ ), e obviamente a regra entre as quantidades ( $e/a$ ) e  $T_M$  proposta por Chernenko e cols.[18] não se aplica no sistema aqui estudado.

Chamamos este comportamento de  $T_M$  de anômalo e pode ter duas explicações plausíveis: (i) efeitos de pressão química, por sua vez, domina os efeitos de ( $e/a$ ) e/ou (ii) pelo fato de que a relação geral entre as quantidades  $T_M$  e ( $e/a$ ) pode

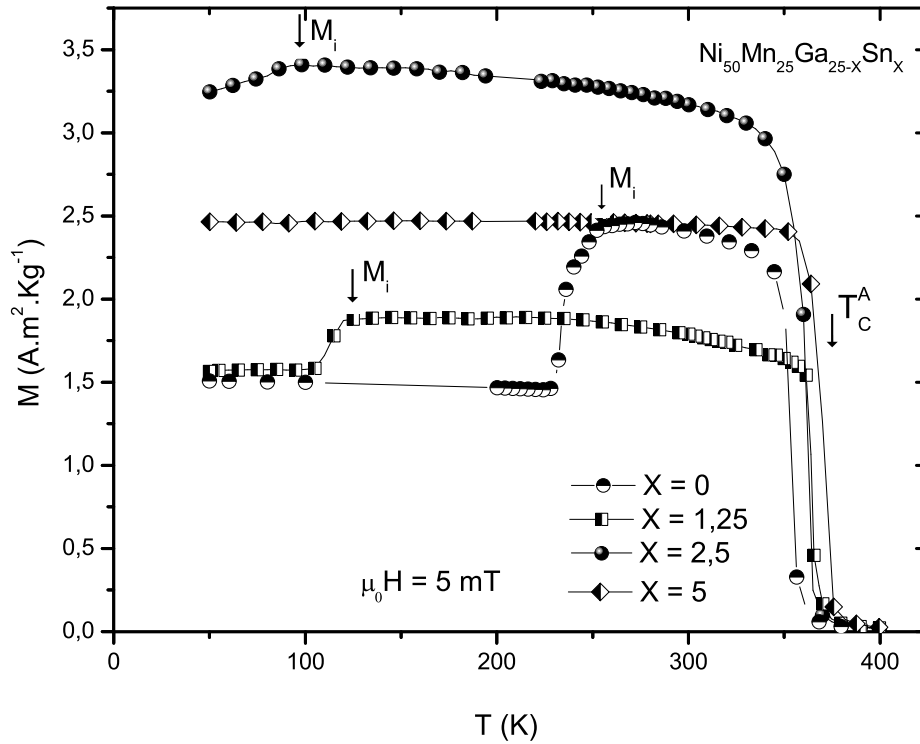


Figura 4.12: Magnetização em função da temperatura de  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  com  $X = 0; 1,25; 2,5$  e  $5$  obtida em campo magnético de  $5mT$  no protocolo FC.

perder efetividade quando a quantidade (e/a) aproxima-se de um valor igual a 7,55.

Antes de finalizarmos a discussão a respeito da TFM observadas no sistema  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , queremos ressaltar que a simetria cristalográfica é considerada outro fator essencial que influi diretamente nos valores de  $T_M$ [86], ou seja, qualquer mudança sutil na estrutura cristalina pode afetar diretamente a estrutura eletrônica e assim o comportamento da TFM. De acordo com o mecanismo de distorção da banda Jahn-Teller[85], a fase austenítica pode perder estabilidade quando o nível de Fermi é localizado próximo ao máximo da densidade de estados dos elétrons-d. No entanto, o aumento do parâmetro de rede das ligas  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ , apresentados na Fig. 4.6, pode resultar num aumento da estabilidade da fase austenítica e tal mudança no parâmetro de rede pode diminuir  $T_M$ . Em resumo, a substituição



de átomos de Sn por Ga diminui as distorções locais da célula cristalina da fase cúbica devido às diferenças nos raios atômicos de Sn e Ga, não favorecendo assim a TFM nas ligas com  $X > 2.5$ .

A concentração eletrônica desempenha um papel importante não só na estabilidade da estrutura austenítica das ligas Heusler, mas também nas ordens ferromagnética.

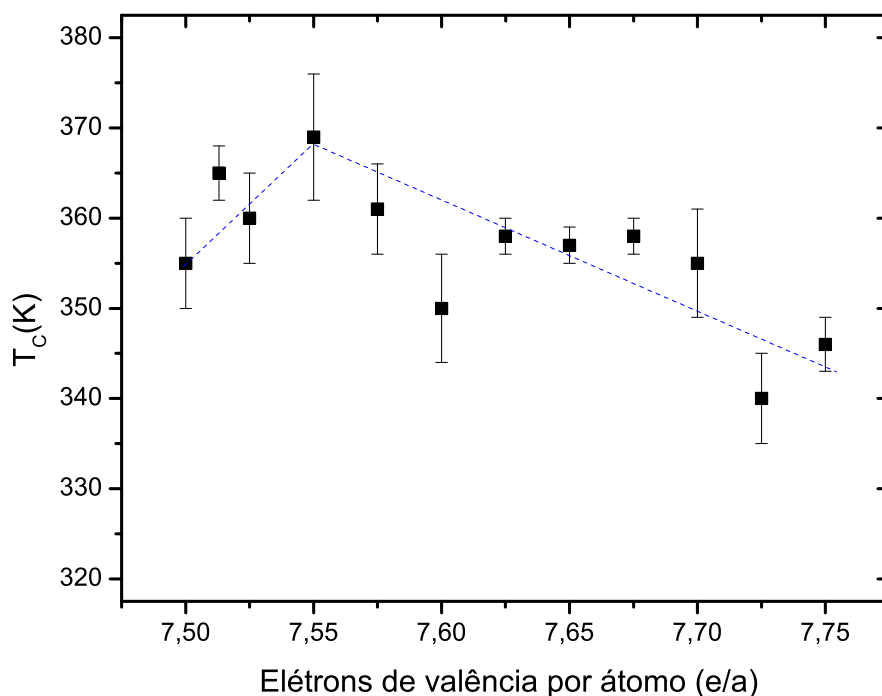


Figura 4.13: *Comportamento da temperatura de Curie em função da concentração de elétrons de valência por átomo.*

Na Fig. 4.13 apresentamos o comportamento de  $T_C$  em função da quantidade (e/a) para as ligas tipo Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , com  $0 \leq X \leq 25$ . Na faixa  $7,500 \leq (e/a) < 7,550$ , onde a TFM ocorre, os valores de  $T_C$  aparentemente aumentam com o aumento da quantidade (e/a), enquanto que os valores de  $M_i$  em temperatura diminuem. Além disso, conseguimos observar que  $M_i < T_C$ . Na faixa  $7,550 \leq e/a \leq 7,750$  (onde a TFM desaparece), a  $T_C$  tende ligeiramente a diminuir com o aumento da grandeza (e/a).

### 4.3.4 Medidas de magnetização em função do campo magnético $M(H)$

Na Fig. 4.14 apresentamos as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado  $M(H)$  tomadas em 300 K (dentro da fase  $L2_1$ ) para as amostras  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$  com  $0 \leq X \leq 25$ .

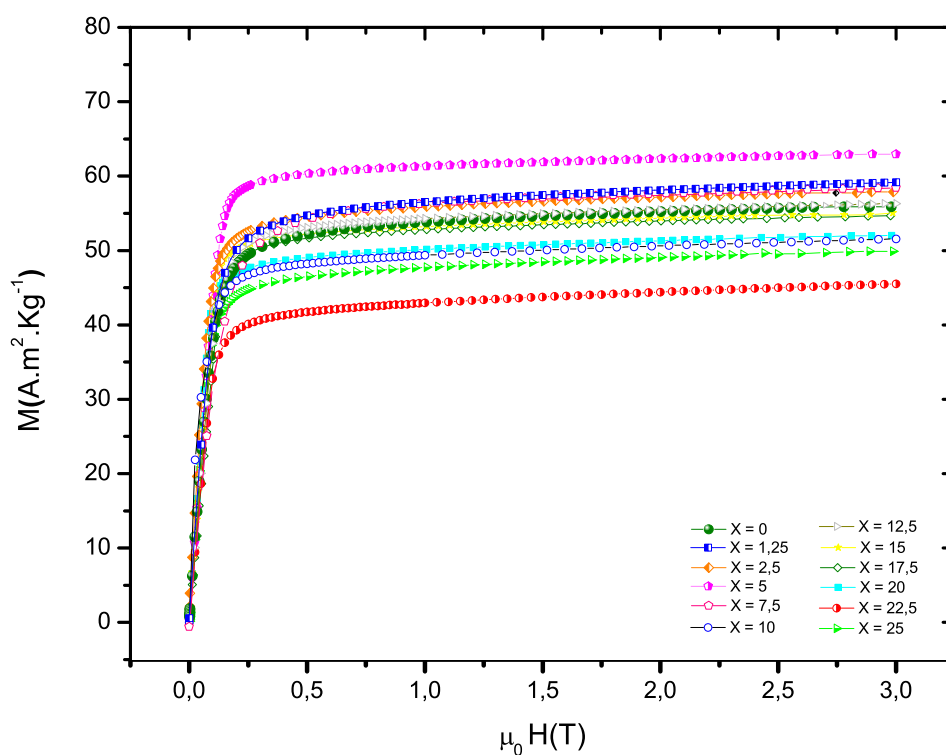


Figura 4.14: Curvas de magnetização em função do campo magnético  $M(H)$ , obtidas a 300 K e campo aplicado de até  $\mu_0 H = 3T$  para as ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25-X}Sn_X$ .

Observamos claramente um aumento rápido dos valores de magnetização para pequenos valores de campo magnético aplicado característico de um estado ferromagnético, como já tínhamos observado das curvas de  $M(T)$  anteriormente discutidas. Constatamos, entretanto, que as curvas  $M(H)$  não se apresentam em um estado de saturação da magnetização. Este fato pode estar relacionado com as interações FM-AFM presentes neste sistema, causadas devido a possíveis desordens químicas.

Na Fig. 4.15 apresentamos o comportamento do valor máximo de magnetização  $M_{Max}$ , obtidos das curvas  $M(H)$  em 3 T, em função da  $(e/a)$ .

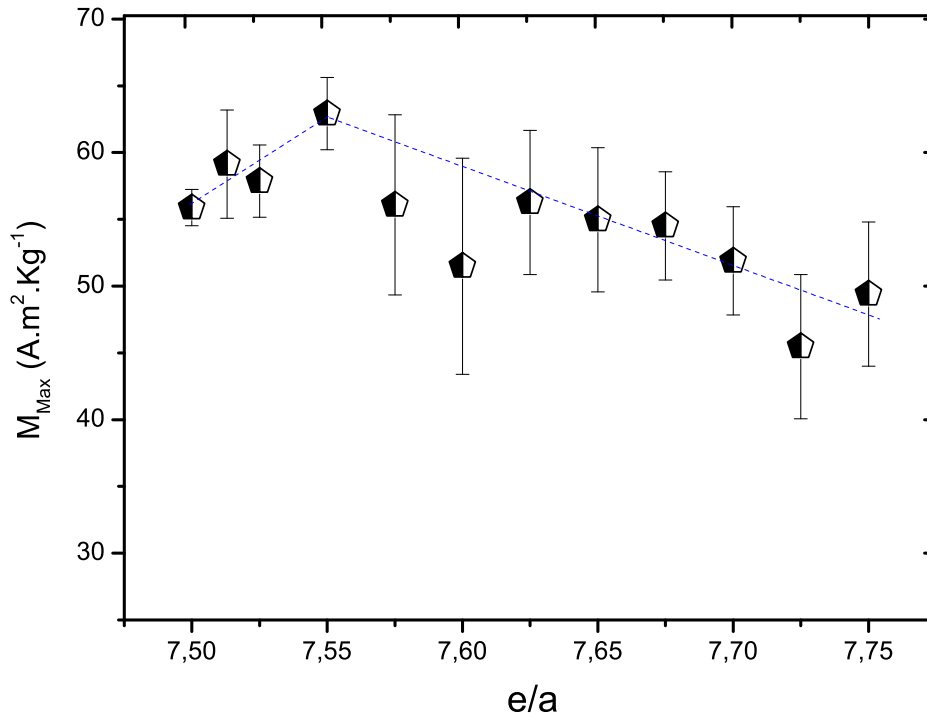


Figura 4.15: *Magnetização máxima ( $M_{Max}$ ) em função da concentração de elétrons de valência por átomo ( $e/a$ ).*

O comportamento aqui apresentado é muito similar ao observado para a grandeza  $T_C$  acima discutida. Especificamente, a magnetização parece aumentar quando a quantidade  $(e/a)$  aumenta nas amostras que apresentam TFM e depois decresce na região [em compostos com  $(e/a) \geq 7,550$ ] onde a TFM não é observada. Este comportamento está em comum acordo com o observado nas ligas Ni-Mn-Ga reportado na literatura [63] e demonstra claramente que a mudança na densidade eletrônica afeta diretamente as propriedades magnéticas das ligas tipo Heusler  $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25-X}Ga_X$  com  $0 \leq X \leq 25$ .

Para finalizar as propriedades magnéticas, devemos primeiramente citar que na liga tipo Heusler  $Ni_2MnZ$ , como  $Ni_{50}Mn_{25}Sn_{25}$  ou  $Ni_{50}Mn_{25}Ga_{25}$  a distância en-

tre os átomos vizinhos mais próximos de Mn é aproximadamente  $4\text{\AA}$  e que para esta distância a interação de troca indireta (modelo RKKY), através dos elétrons de condução, leva a um ordenamento puramente ferromagnético quando somente a fase  $L2_1$  é obtida (fase única). Além disto, a magnetização é principalmente dominada pelos átomos de Mn, com  $\approx 4.0 \mu_B$  por átomo. Entretanto ligas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , a substituição de átomos de Sn por Ga aumenta as distâncias entre os átomos de Mn. Portanto, tendo em conta que o momento magnético é basicamente atribuído aos átomos de Mn (contribuições dos momentos magnéticos de Ni, Sn e Ga são pequenas) e que não há variação na concentração de Mn nas ligas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25-X}\text{Sn}_X$ , esperaríamos que os valores dos momentos magnéticos (magnetização máxima) não mudassem significativamente como observamos. Então estas mudanças na magnetização estão diretamente associadas a possíveis dois fatores: (i) mudança da densidade eletrônica como discutimos e (ii) devido a não saturação da magnetização podemos ter interações AFM presentes favorecendo o comportamento observado. Cálculos de estrutura eletrônica estão sendo realizados no grupo do LEMAG para esclarecer a origem, por exemplo, do comportamento da magnetização acima observada.

## Capítulo 5

---

### Conclusões

---

Nesta dissertação de mestrado, investigamos o efeito da substituição gradual de Sn por átomos de Ga nas propriedades magneto-estruturais da liga ordenada Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ . Objetivamos, neste estudo, primeiro desenvolver novos materiais combinando duas ligas Heusler bem estudadas na literatura, que são aquelas a base de Ga e de Sn ocupando os sítios dos elementos Z. Em segundo lugar, investigar ligas com transição de fase martensítica e, portanto desenvolver novos materiais com potencial de aplicação tecnológica em dispositivos que necessitam de operar com valores grandes, por exemplo, do efeito magnetocalórico (altos  $\Delta S_M =$  variação de entropia magnética e  $\Delta T_{ad} =$  variação de temperatura adiabática).

Das medidas de difração de raios-X, após refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas, verificamos que todas as amostras possuem somente uma fase com estrutura cristalina cúbica tipo  $L2_1$  à temperatura ambiente. Constatamos ainda que as ligas estudadas possuem um alto ordenamento atômico, já que o parâmetro-S, que mede esta característica nos sistemas tipo Heusler, assume valores próximos ao da unidade ( $0,9 < S < 1, 1$ ). Ainda das medidas de difração de raios-X, observamos que a substituição de átomos de Ga por de Sn produz um aumento sistemático no parâmetro de rede, conseqüentemente um aumento gradual no volume da célula cúbica à medida que aumentamos a concentração de Sn. [87].

A partir de curvas  $M(T)$  obtidas à temperatura nos protocolos *Field-cooling* (FC) e *Field-Heating* (FH), verificamos que a transformação de fase martensítica (TFM), observada em nossas medidas por uma histerese térmica entre as curvas de  $M(T)$  obtidas em FC e FH, não está presente para as ligas com concentração de Sn  $> 2,5$ . Além disto, o parâmetro- $T_M$  (temperatura de transição martensítica) proposto na literatura aumentar com a concentração de elétrons de valência por átomo ( $e/a$ ) não segue esta tendência em nosso sistema, ou seja, à medida que a quantidade ( $e/a$ ) aumentou os valores de  $T_M$  diminuíram em nosso caso. Em geral, podemos dizer que ao aumentarmos a concentração de Sn (redução da concentração de Ga), existe uma redução nos valores de  $T_M$  e, portanto estamos sugerindo que isto se deve principalmente a uma expansão da célula cristalina, onde as interações AFM vão desaparecendo e, conseqüentemente a TFM também.

Das medidas de  $M(H)$ , sugerimos ainda que as magnetizações máximas ( $M_{Max}$ ), definidas para um campo de 3T, apresentam inicialmente uma tendência de aumento e depois uma redução gradual com o aumento da concentração da quantidade- $(e/a)$ , ou seja um pico em  $e/a \approx 7,55$ . Comportamento similar também observamos para a temperatura de transição de fase para-ferromagnética ( $T_C^A =$  temperatura de Curie da fase  $L2_1$  austenítica). Assim, concluímos que as propriedades magnéticas são influenciadas pela grandeza ( $e/a$ ). Além disso, a região de queda nos valores das grandezas  $T_C^A$  e  $M_{Max}$  [em função da quantidade ( $e/a$ )] se encontra no intervalo de concentração de Sn onde TFM não está presente.

Para as ligas com TFM, constatamos uma histerese não usual dentro do estado ferromagnético da fase austenítica ( $L2_1$ ), medida pela não reversibilidade dos valores de magnetização após os processos de FC e FH. Este efeito associamos a uma recuperação não completa/reversível da estrutura cristalina tipo ( $L2_1$ ) da amostra recém-preparada (em outros sistemas Heusler tipo Ni-Mn-Sn há uma reversibilidade da magnetização no estado ferromagnético austenítico, por exemplo no sistema  $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$  [88]).

Como conclusão geral, podemos afirmar que preparamos e caracterizamos

---

estrutural e magneticamente ligas tipo Heusler do sistema Ni-Mn-Ga/Sn com TFM em altas concentrações de Ga.

Como estudos futuros, propomos investigar os efeitos magnetocalórico e magnetorresistência neste sistema tanto para possíveis aplicações tecnológicas quanto do ponto de vista básico (por exemplo, estudar um possível desaparecimento da TFM após vários ciclos térmicos, já que em um ciclo térmico estado austenítico no aquecimento tem magnetização menor do que no resfriamento).

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] I. Galanakis and P. H. Dederichs. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66(174429), 2002. [cited at p. 1]
- [2] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J.S. Claydon, Y.B. Xu, G. van der Laan. Heusler alloy/semiconductor hybrid structures. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10(93-107), 2006. [cited at p. 1, 7]
- [3] T. Graf, S. P. Parkin, and C. Felser. Heusler compounds- A material class with exceptional properties. *IEEE Trans. Magn.*, 47(2), 2011. [cited at p. 1, 6, 8]
- [4] S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun, and M. Neumann; Yu. M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, E. I. Shreder and E. Z. Kurmaev, A. Wrona and A. Ślebarski. Local moments in Mn-based Heusler alloys and their electronic structures . *Phys. Rev. B*, 60(9):6428, 1999. [cited at p. 1, 7, 26, 89]
- [5] L. G. Nan, J. Y. Jiu. First-Principles Study on the Half-Metallicity of the Half Heusler Alloys: XYZ (X=Mn, Ni; Y=Cr, Mn; Z=As, Sb). *Chin. Phys. Lett.*, 26(10), 2009. [cited at p. 1]
- [6] R. A. Groot and F. M. Mueller, P. G. Van Engen and K. H. J. Buschow. New class of materials: Half-Metallic Ferromagnets. *App. Phys. Lett*, 50(25), 1983. [cited at p. 1]



- 
- [7] A. L. Alves, E. C. Passamani, V. P. Nascimento, A. Y. Takeuchi and C. Larica. Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  Heusler alloy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43(345001), 2010. [cited at p. 1, 3]
- [8] A. Planes. Controlling the martensitic transition in Heusler shape-memory materials. *Physics* 3, 36, 2010. [cited at p. 2]
- [9] S. E. Muthu, N. V. R. Rao, M. M. Raja, D. M. R. Kumar, D. M. Radheep and S. Arumugam. Influence of Ni/Mn concentration on the structural, magnetic and magnetocaloric properties in  $\text{Ni}_{50-X}\text{Mn}_{37+X}\text{Sn}_{13}$  Heusler alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43(425002), 2010. [cited at p. 2]
- [10] D. Aniruddha , M. Itou, and Y. Sakurai, N. Hiraoka and N. Sakai. Magnetic Compton scattering study of the  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  Heusler alloy: Experiment and theory. *Phys. Rev. B*, 63(064409), 2001. [cited at p. 2]
- [11] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, Mehmet Acet, Eberhard F. Wassermann . Martensitic transition and magnetic properties in Ni-Mn-X alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 438-440(911-915), 2006. [cited at p. 2]
- [12] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar and P. R. Sarode. Factors influencing the martensitic transformation in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ : an EXAFS study. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 20(015219), 2008. [cited at p. 2, 22, 23]
- [13] C. C. M. Campbell. Hyperfine field systematics in heusler alloys. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 5(1931), 1975. [cited at p. 2, 3]
- [14] V. V. Khovailo, T. Tagaki and J. Tani. Magnetic properties of  $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$  Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition. *Phys. Rev. B*, 65(092410), 2002. [cited at p. 2, 26]

- [15] Sahoo, Roshnee, Nayak, Ajaya K., Suresh, K. G., Nigam, A. K. Effect of Fe substitution on the magnetic, transport, thermal and magnetocaloric properties in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38-X}\text{Fe}_X\text{Sb}_{12}$  Heusler alloys. *J. Appl. Phys.*, 109(12):123904 – 1239046, 2011. [cited at p. 2]
- [16] T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann, X. Moya, Lluís Mañosa, and A. Planes. Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *Phys. Rev. B*, 73(174413), 2006. [cited at p. 3, 7]
- [17] T. Krenke, M. Acet, and F. 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. *Phys. Rev. B*, 72(014412), 2005. [cited at p. 3, 20, 22]
- [18] V. A. Chernenko. Compositional instability of  $\beta$ -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta. Mater.*, 40(5), 1999. [cited at p. 3, 21, 22, 66]
- [19] H. Xu, J. Wang, C. Jiang, Y. Li. Ni-Mn-Ga shape memory alloys development in China. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 9(319-325), 2005. [cited at p. 3, 7]
- [20] V. V. Kokorin, S. M. Konoplyuk, A. E. Perekos, Y. Semenova. Martensitic transformation temperature hysteresis narrowing and magnetocaloric effect in ferromagnetic shape memory alloys Ni-Mn-Ga. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321(782-785), 2009. [cited at p. 4]
- [21] N. Vasil'ev, V. D. Buchel'nikov, T. Takagi, V. V. Khovailo, É. I. Éstrin. Shape memory ferromagnets. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk, Russian Academy of Sciences*, 46(559-588), 2003. [cited at p. 4]
- [22] P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K-U Neumann, B. Ouladdiaf and K. R. A. Ziebeck. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 14(10159-10171), 2002. [cited at p. 4]

- 
- [23] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa. Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>14</sub>. *Appl. Phys. Lett*, 88(132505), 2006. [cited at p. 4]
- [24] I. D. Borisenko, V. V. Koledov, V. V. Khovailo, V. G. Shavrov. Martensitic and magnetic phase transitions in ternary ferromagnetic alloys Ni-Mn-Ga. *J. Magn. Magn. Mater.*, 300(e486-e488), 2006. [cited at p. 4, 25]
- [25] E. Bruck. Developments in magnetocaloric refrigeration. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38(R381-R391), 2005. [cited at p. 4]
- [26] J. Marcos, A. Planes, and L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, and A. Labarta, B. Martínez. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys. *Phys. Rev. B*, 66(224413), 2002. [cited at p. 4]
- [27] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, Y. Sutou, K. Oikawa, A. Fujita. Metamagnetic shape memory effect in a Heusler-type Ni<sub>43</sub>Co<sub>7</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> polycrystalline alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 88(192513), 2006. [cited at p. 4]
- [28] R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata and K. Ishida. Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys. *J. Mater. Chem.*, 18(1837-1842), 2008. [cited at p. 4]
- [29] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, and K. ishida. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys. *Metall & Mater. Trans. A*, 38A(760), 2007. [cited at p. 4]
- [30] S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar, S. K. De. Gaint magneto-caloric effect near room temerature in Ni-Mn-Sn-Ga alloys. *J. Phys.: Condens. Matter...*, 1(1003.6116), 2010. [cited at p. 5, 26]

- 
- [31] R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford Science publications, 1993. [cited at p. 5, 92, 94]
- [32] S. K. Bose, J. Kudrnovský and V. Drchal, I. Turek. Magnetism of mixed quaternary Heusler alloys:  $(\text{Ni,T})_2\text{MnSn}$  ( $\text{T}=\text{Cu,Pd}$ ) as a case study. *Phys. Rev. B*, 82, 2010. [cited at p. 6, 7, 88]
- [33] J. Klüber, A. R. Williams, C. B. Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 28(4), 1983. [cited at p. 6, 7, 89, 90, 91]
- [34] F. A. Hames. Ferromagnetic-Alloy Phases Near the Compositions  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGa}$ ,  $\text{Pd}_2\text{MnSb}$  and  $\text{PdMnSb}$ . *J. Appl. Phys.*, 31(370), 1960. [cited at p. 6, 9]
- [35] D. Erb, G. Nowak, K. Westerholt and H. Zabel. Thin Films of the Heusler Alloys  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  and  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ : Recovery of Ferromagnetism via Solid-State Crystallization from the X-Ray Amorphous State. *J. of Phys D.: Appl Phys*, 43(28), 2010. [cited at p. 6]
- [36] W. Zhang, Z. Qian, Y. Sui, Y. Liu, X. Huang, W. Su, M. Zhang, Z. Liu, G. Liu, G. Wu. Transport Properties and structural phase transition of the Heusler Alloys  $\text{Co}_2\text{TiAl}$  synthesized by the melt-spinning technique. *Physica B*, 367(205-209), 2005. [cited at p. 6]
- [37] P. H. Dederichs, I. Galanakis and P. Mavropoulos. Half-Metallic alloys: electronic structure, magnetism and spin polarization. *J. Electron. Microsc.*, 54:i53-i56, 2005. [cited at p. 7]
- [38] R. Coll, L. Escoda, J. Saurina, S. Llamazares, B. Hernando, J. J. Suñol. Martensitic transformation in Mn-Ni-Sn Heusler alloys. *J. Term. Anal. Calorim.*, 99(905-909), 2010. [cited at p. 7, 22]

- [39] M. Kogachi, N. Tadachi, Nakanishi. Structural properties and magnetic behavior in  $\text{CoFe}_{1-X}\text{Al}_X$  alloys. *Intermetallic*, 14(742-749), 2006. [cited at p. 7, 9]
- [40] 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 Alloys  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-X}\text{Fe}_X\text{Al}$ . *J. phys. D; Appl. Phys.*, 40(1524-1533), 2007. [cited at p. 9, 12]
- [41] G. D. Liu, X. F. Dai, S. Y. Yu, Z. Y. Zhu, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Zhu and John Q. Xiao. Physical and electronic structure and magnetism of  $\text{Mn}_2\text{NiGa}$ : Experiment and density-functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 74(054435), 2006. [cited at p. 9]
- [42] C. Paduani, R. G. Silveira, R. G. C. dos Santos, W. E. Pöttker, J. D. Ardisson, J. Schaf, A. Y. Takeuchi, M.I. Yoshida. Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric  $\text{Fe}_{2.5-X}\text{V}_{1+X}\text{Al}_{0.5}$  ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ) Heusler Alloys. *J. Alloys Compd.*, 457(24-28), 2007. [cited at p. 9]
- [43] M. B. Stearns. Hyperfine field and magnetic behavior of heusler alloys. *J. Appl. Phys.*, 50(3), 1979. [cited at p. 9, 88]
- [44] D. Aniruddha, N. Hiraoka, M. Itou, Y. Sakurai; M. Onodera; N. Sakai. Spin-dependent electron momentum density in the  $\text{Ni}_2\text{MnSn}$  Heusler alloy. *Phys. Rev. B*, 63(205115), 2001. [cited at p. 10]
- [45] I. Galanakis, and P. Mavropoulos. Spin-polarization and electronic properties of half-metallic Heusler Alloys calculated from first principles. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 19(315213), 2007. [cited at p. 10]
- [46] V. V. Khovailo, T. Tagaki, A. N. Vasil'ev, H. Miki, M. Matsumoto, and R. Kainuma. On Order-Disorder ( $\text{L2}_1 \rightarrow \text{B2}'$ ) Phase Transition in  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  Heusler Alloys . *J. Phys: Condens Matter*, 1(0209547), 2002. [cited at p. 11]

- [47] E. C. Passamani, V. P. Nascimento, C. Larica, A. Y. Takeuchi, A. L. Alves, J.R. Proveti, M.C. Pereirac, J.D. Fabris. The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$  Heusler-type alloy. *J. Alloys & Compd*, 509(7826-7832), 2011. [cited at p. 12]
- [48] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara. Analysis of  $L2_1$ -ordering in full-Heusler  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  alloy thin films formed thermal annealing. *J. Appl. Phys.*, 105(07B109), 2009. [cited at p. 12]
- [49] E. C. Passamani, C. Córdova, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica. Magnetic Studies of Fe-doped martensitic  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloys. *J. Phys.: Appl. Phys.*, 42(215006), 2009. [cited at p. 12]
- [50] S. Degeratu, P. Rotaru, G. Manolea, H. O. Manolea, A. Rotauro. Thermal characterisite of Ni-Ti SMA (shape memory alloys) actuators. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 97:695–700, 2009. [cited at p. 13]
- [51] S. Askoy. *Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems*. PhD thesis, Duisburg-Essen, April 2010. [cited at p. 13, 14, 19]
- [52] J. D. Santos, T. Sánchez, P. Alvarez, J. L. Sánchez Llamazares, and B. Hernandez. Ll. Escoda and J. Suñol. R. Varga. Microstructure and magnetic properties of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  Heusler alloy ribbons. *J. Appl. Phys.*, 103(07B326), 2008. [cited at p. 14]
- [53] G. D. Liu, Z. H. Liu, X. F. Dai, S. Y. Yu, J. L. Chen, G. H. Wu. Investigation on ferromagnetic shape memory alloys. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 6:772–777, 2005. [cited at p. 14]
- [54] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, P. Bruno. Magnetic phase diagram of the semi-Heusler alloys from first principles. *Appl. Phys. Lett.*, 89(222508), 2006. [cited at p. 14]

- [55] Y. Kuo, K. Sivakumar, H. C. Chen, J. Su and C. Lue. Anomalous thermal properties of the Heusler alloy  $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$  near the martensitic transition. *Phys. Rev. B*, 72(054116), 2005. [cited at p. 14]
- [56] A. Zheludev, S. M. Shapiro, and P. Wochner. Precursor effects and premartensitic transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Phys. Rev. B*, 54(21), 1996. [cited at p. 14]
- [57] L. Sandoval, H. M. Urbassek and P. Entel. The Bain versus Nishiyama-Wassermann path in the martensitic transformation of Fe. *New J.Phys.*, 11(103027), 2009. [cited at p. 14]
- [58] D. A. Porter, K. E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and alloys*. Chapman & Hall, 2nd edition, 1992. [cited at p. 15]
- [59] T. Mehaddene. *Interplay of structural instability and lattice dynamics in  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  shape memory alloys*. PhD thesis, Technische Universität München, 2007. [cited at p. 16]
- [60] A. Planes, L. Mañosa and M. Acet. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(233201), 2009. [cited at p. 16]
- [61] C. S. Campista. *Comportamento mecânico de ligas com efeito memória-relação do processamento termomecânico com a eficiência em tratamento ortodôntico*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. [cited at p. 19]
- [62] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, and K. Ishida. Magnetic and martensitic transformations of  $\text{NiMnX}$  ( $X=\text{In,Sn,Sb}$ ) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 85(19), 2004. [cited at p. 19, 20]
- [63] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S. M. Allen, and R. C. O’Handley. Empirical mapping of Ni-Mn-Ga properties with composition and valence electron concentration. *J. App. Phys.*, 91(10), 2002. [cited at p. 21, 27, 70]

- [64] R. Ranjan, S. Banik, S. R. Barman, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, and Dhananjai. Powder X-ray diffraction study of the thermoelastic martensitic transition in  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.05}\text{Ga}_{0.95}$ . *Phys. Rev. B*, 74(224443), 2 006. [cited at p. 22]
- [65] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak. Magnetic Order and phase transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . *Philos. Mag. B*, 49(3), 1984. [cited at p. 23, 53, 55, 66]
- [66] B. Wedel, M. Suzuki, Y. Murakami, C. Wedel, T. Suzuki, D. Shindo, K. Itagaki. Low temperature crystal structure of Ni-Mn-Ga alloys. *J. Alloys. Compd.*, 290(137-143), 1 999. [cited at p. 23]
- [67] V. A. Chernenko, E. Cesari, V. V. Kokorin, I. N. Vitenko. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system. *Scrip. Metall. Mater.*, 33(8), 1995. [cited at p. 24]
- [68] I. Babita, M. M. Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, S. Ram. Phase transformation and magnetic properties in Ni-Mn-Ga Heusler alloys. *J. Alloys Compd.*, 432(23-29), 2007. [cited at p. 25]
- [69] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullako and R. M. Nieminen. Structural properties of magnetic Heusler alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:2017–2026, 1999. [cited at p. 26]
- [70] A. Ślebarski, A. Wrona, and T. Zawada, A. Jezierski, A. Zygmunt, K. Szot. Electronic structure of some Heusler alloys based on aluminum and tin. *Phys. Rev. B*, 65(144430), 2002. [cited at p. 26]
- [71] C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, W. Wu, H. Xu. Composition dependence on the martensitic structures of the Mn-rich NiMnGa alloys. *Acta Mater.*, 52(2779-2785), 2004. [cited at p. 26]



- [72] K. Tsuchiya, A. Ohashi, D. Ohtoyo, H. Nakayama, M. Umemoto and P. G. McCormick. Phase transformations and Magnetotriction in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Mater. Trans., JIM*, 1(8):938–942, 2000. [cited at p. 27]
- [73] N. D. Mermin N. W. Ashcroft. *Solid State Physics*. 1976. [cited at p. 34, 35]
- [74] B. D. Cullity and S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 2nd edition, 1977. [cited at p. 35, 36, 38, 39]
- [75] T. M. Nakatani and A. Rajanikanth, Z. Geraci, Y. K. Takahashi, K. Inomata, and K. Hono. Strucute, magnetic property, and spin polarization of  $\text{Co}_2\text{FeAl}_X\text{Si}_{1-X}$  Heusler alloys. *J. of App. Phys.*, 102(033916), 2007. [cited at p. 38, 39]
- [76] R. A. Dunlap, R. H. March, and G. Stroink. Sn hyperfine field distributions in the Heusler alloys  $\text{XMnSn}$  and  $\text{X}_2\text{MnSn}$ . *Can. J. Phys.*, 59(1577), 1981. [cited at p. 39, 55]
- [77] A. Hirohata, H. Kurebayashi ans S. Okamura, M. Kikuchi, T. Masaki and Nozaki, N. Tezuka and K. Inomata. Strucutral and magnetic properties of epitaxial  $\text{L2}_1$ structured  $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$  films grown on  $\text{GaAs}(001)$  substrates. *J. of App. Phys.*, 97(103714), 2005. [cited at p. 39]
- [78] R. Visnoi and D. Kaur. Strucutral and magnetic properties of magnetron sputtered Ni-Mn-Sn ferromagnetic Shape memory alloy thin films. *J. of App. Phys.*, 107(103907), 2010. [cited at p. 39]
- [79] A. Y. Takeuchi. *Técnicas de medidas magnéticas*, volume 07. 1a. edition, 2010. [cited at p. 40]
- [80] R. J. Carvajal. *FULLPROF*. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), France. [cited at p. 44, 49, 54]

- [81] E. Prince. *International tables for crystallography*, volume C. Third edition, 2004. [cited at p. 50]
- [82] W. D. Callister, D. G. Rethwisch. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. 4th edition, 2011. [cited at p. 57]
- [83] P. Lázpita, J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, M. Richard, S. M. Allen and R. C. O’Handley. Magnetic and structural properties of non-stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 158:149–154, 2008. [cited at p. 60]
- [84] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano. Electronic Structure and Lattice Transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa and Co<sub>2</sub>NbSn. *J. Phys. Soc. Japan*, 58:3657–3665, 1989. [cited at p. 62]
- [85] P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K. U. Neumann and K. R. Ziebeck. Direct observation of aband Janh-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni<sub>2</sub>MnGa. *J. Phys.: Condens. Mater.*, 11(4715-4722), 1999. [cited at p. 62, 67]
- [86] B. Gao, J. Shen, F. X. Hu, J. Wang, J. R. Sun, B. G. Shen. Magnetic properties and magnetic entropy change in Heusler alloys Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sn<sub>15</sub>. *App. Phys. A*, 97, 2009. [cited at p. 67]
- [87] Galanakis and E. Şaşıoğlu. Structural-induced antiferromagnetism in Mn-based full Heusler alloys: The case of Ni<sub>2</sub>MnAl. *App. Phys. Lett*, 98(102514), 2011. [cited at p. 72]
- [88] F. Xavier. Influência da substituição de Mn por Fe sobre o Efeito Magneto-calórico inverso de ligas de Heusler tipo Ni-Mn-Sn. Master’s thesis, Universidade Federal do Espírito Santo, 2008. [cited at p. 73]
- [89] C. Zener. Interaction between the d Shells in the Transition Metals. *Phys. Rev.*, 81(4), 1951. [cited at p. 88]

- 
- [90] K. R. A. Ziebeck and P. J. Webster. Helical magnetic order in  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$ . *J. Phys. F: Metal Phys.*, 5(1756), 1975. [cited at p. 90]
- [91] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katssnelson and A. I. Lichtenstein. Majority-spin nonquasiparticle states in half-metallic ferrimagnet  $\text{Mn}_2\text{VAI}$ . *Phys. Rev. B*, 79(125123), 2009. [cited at p. 90]
- [92] H. Luo, G. Liu, F. Meng, S. Li, W. Zhu, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang. Electronic structure and magnetism of the Heusler alloy: A theoretical study of the shape memory behavior. *Physica B*, 405(3092-3095), 2010. [cited at p. 90]
- [93] R. A. Young, Allen C. L. and C. O. P. Santos. *Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns*. Program DBWS-9807a, 2000. [cited at p. 93]

## Apéndices

## Apêndices A

---

### Ordens magnéticas nas ligas Heusler

---

#### A.1 Ordenamento Ferromagnético

Nas ligas Heusler  $X_2YZ$ , os sistemas do tipo  $X_2MnZ$  estão, em sua maioria, ferromagneticamente ordenados. Neste caso, o Mn, com um momento magnético de aproximadamente  $\mu \approx 2.5\mu_B - 4.4\mu_B$  por célula unitária, é o átomo responsável pelo magnetismo. Por isto, as propriedades magnéticas destas ligas são fortemente determinadas pelas interações de troca entre os átomos de Mn. Outrora, a larga separação entre os átomos de Mn ( $> 4\text{Å}$ ), faz com que o ferromagnetismo seja mediado por uma interação de troca indireta, por meio dos elétrons de condução, entre os momentos localizados dos átomos de Mn, em vez da superposição direta de suas bandas  $d-d$ . Em outras palavras, esta elevada separação entre os átomos de Mn causa uma considerável redução na sobreposição dos seus orbitais  $d$ . Então, a ordem magnética pode ser discutida em termos de troca indireta, que é bem descrita pelo modelo proposto por Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) que, por sua vez, é mediado pelos elétrons livres do sistema. Todavia, alguns modelos mais complexos, como os de *Stern*[43, 32] e *Zenner*[89] tentam descrever, com mais detalhes, as interações magnéticas indiretas entre os átomos de Mn e os elétrons da banda de condução. Embora, estes modelos pareçam descrever todas as interações magnéticas

possíveis, eles não se aplicam em todas as ligas Heusler  $X_2MnZ$ [4].

Estudos recentes têm considerado as contribuições de cada elemento na liga completamente ordenada  $X_2MnZ$ , da seguinte forma: os átomos X determinam principalmente a constante de rede, enquanto que os átomos Z mediam a interação entre os orbitais  $d$  dos átomos Y. Assim, a escolha de X determina a separação entre os átomos de Mn, causando um aumento ou uma diminuição da sobreposição dos orbitais  $3d$  dos Mn. Em outras palavras, os átomos dos sítios X têm como conseqüência uma maior ou menor intensidade dos acoplamentos magnéticos entre os átomos de Mn, enquanto que a escolha dos elementos Z tem forte influência na polarização dos elétrons de condução dessas ligas. Logo, a escolha de Z pode influenciar o tipo de interação magnética entre os átomos de Mn (mudança na interação de troca)[33] e também modificar a quantidade física ( $e/a$ ) importante para definir a região em temperatura onde ocorre a TFM.

## A.2 Ordenamento Antiferromagnético

Dependendo da estrutura magnética se distinguem diferentes tipos de ordenamento AFM. Para uma estrutura CFC resultam dois tipos de ordenamentos AFM: Antiferromagnético tipo

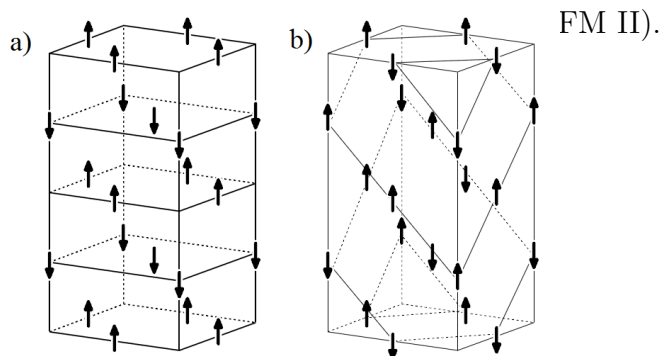


Figura A.1: Ordenamento antiferromagnético na estrutura CFC; a) estrutura tipo AFM I, b) estrutura tipo AFM II[33]

O ordenamento AF I é caracterizado pela alternância de planos paralelos ao plano (001), enquanto que o ordenamento AFM II pela alternância de planos para-

lelos ao plano (111) dos momentos Spin *up* e *down*[33]. Estes tipos de ordenamento são ilustrados na Fig. 2.14. A desordem estrutural do tipo B<sub>2</sub> na liga Heusler X<sub>2</sub>MnZ favorece uma ordem AFM, pois aproxima os átomos de Mn com a ocupação aleatória em sítios que deveria ser ocupados por átomos do tipo Z. Alguns exemplos reportados na literatura são de ligas Ni<sub>2</sub>MnAl, Co<sub>2</sub>MnAl, Pd<sub>2</sub>MnIn[90, 33]. Assim, desordens químicas locais tipo B<sub>2</sub> pode favorecer um AFM incipiente em uma matriz ferromagnética do tipo L2<sub>1</sub>, um ponto que deve também ser tratado quando estivermos estudando nosso sistema, ou seja, quando fizermos a substituição de átomos de Sn por Ga no sistema Ni<sub>2</sub>MnSn.

### A.3 Ordenamento Ferrimagnético

Em ligas completamente ordenadas, com fórmula estequiométrica X<sub>2</sub>YZ, os compostos nos quais o Mn assume a posição X (Mn<sub>2</sub>YZ) são muito raros. Um protótipo desta categoria é Mn<sub>2</sub>VAl, onde um grande número de pesquisas teóricas e experimentais foram realizadas[91]. Trabalhos experimentais baseados na difração de nêutron demonstraram a existência de um estado ferrimagnético com momento magnético para Mn de  $(1.5 \pm 0.3)\mu_B$ , enquanto o V possui momento magnético de  $-0.9 \mu_B$  (valor negativo indicando acoplamento antiparalelo). Outro exemplo reportado na literatura é o da liga Mn<sub>2</sub>NiAl, que é ferrimagnética em ambas fases, austenita e martensita[92].

### A.4 Formação de Momentos Magnéticos

Cálculos de estrutura de bandas nos compostos X<sub>2</sub>MnZ mostraram que a magnetização é, em sua maioria, localizada nos átomos de Mn, corroborando com as previsões experimentais. Estes estudos teóricos, que levam em consideração a estrutura de bandas, têm demonstrado que quando a interação magnética é mediada

pelos elétrons de condução do elemento X a liga é ferromagnética. Por outro lado, se a interação for mediada pelos elétrons de condução dos elementos Z, pode ocorrer outro tipo de interação magnética, dependendo da posição do nível de Fermi ( $E_F$ ) nos orbitais híbridos  $p-d$  do Mn-Z[33].

No estado ferromagnético, os elétrons de spin  $up$  de orbitais  $d$  do Mn estão hibridizados com os orbitais  $d$  de átomos X, formando uma banda comum  $d$ . Os átomos de Mn não interagem diretamente; no entanto, uma interação com os orbitais  $d$  dos átomos X delocaliza seus orbitais ocupados  $d$ , resultando em elétrons delocalizados na banda comum  $d$ . No caso dos elétrons de spin  $down$ , estes são completamente excluídos dos sítios de Mn. Assim, só existem momentos magnéticos completamente localizados sobre os átomos de Mn. Isto pode ser observado no esquema apresentado na Fig. 2.15, onde se ilustra um caso particular do ferromagnetism

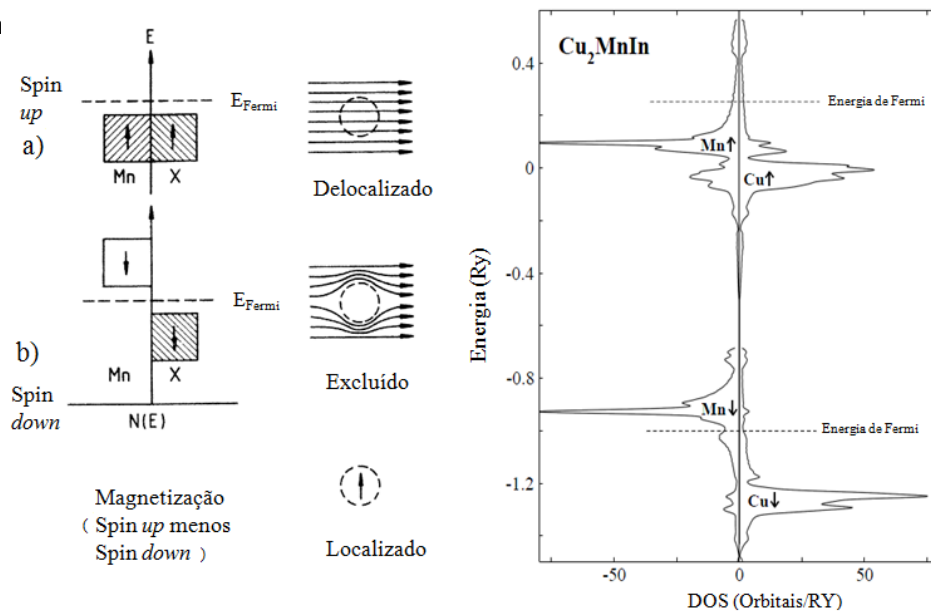


Figura A.2: Momentos magnéticos dos elétrons delocalizados. Representação esquemática dos eletrons de spin  $up$  e spin  $down$  in ligas Heusler  $X_2MnZ$ [33].



## Apêndices B

---

### Método Rietveld

---

#### B.1 Método Rietveld

O método Rietveld de refinamento de estruturas cristalinas consiste no ajuste dos dados obtidos pelo DRX e os dados calculados, pelo método de mínimos quadrados[31]. O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto do padrão de difração. A quantidade minimizada é dada pela equação  $S_Y$  abaixo, chamada função de minimização.

$$S_Y = \sum_i W_i (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (\text{B.1})$$

onde:

$W_i$  é o peso de cada intensidade dada por  $W_i = 1/Y_i$ .

$Y_i$  é a intensidade observada no  $i$ -ésimo passo.

$Y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos, reflexões individuais, cada um com: altura, posição e área de integração do pico proporcional à intensidade de Bragg,  $I_K$ , com  $K$ , o índice de Miller. Esta intensidade é a quantidade fundamental do refinamento estrutural de

difratograma. A intensidade  $I_K$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura,  $|F|^2$ .

Tipicamente, muitas reflexões de Bragg contribuem à intensidade  $Y_i$  observada em qualquer ponto,  $i$ , escolhido arbitrariamente no padrão. As intensidades calculadas  $Y_{ci}$  de uma fase no difratograma são determinadas pelo somatório do modelo estrutural  $|F|^2$ , a partir de modelos de estrutura que incluem contribuições calculadas na vizinhança, reflexões de Bragg mas a radiação de fundo ou "background":

$$Y_{ci} = s \sum_K L_K |F|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (\text{B.2})$$

Sendo:

$s$ : fator de escala.

$K$ : representa os índices de Miller,  $h, k, l$ , para a reflexão de Bragg.

$L_K$ : contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade.

$\phi$ : função perfil da reflexão.

$2\theta_i$ : ângulo do  $i$ -ésimo ponto no padrão

$2\theta_K$ : ângulo de Bragg calculado

$P_K$ : função orientação preferencial.

$A$ : fator de absorção.

$F_K$ : fator de estrutura da  $K$ -ésima reflexão de Bragg.

$Y_{bi}$ : intensidade da linha de base no  $i$ -ésimo passo.

Alguns das funções matemáticas disponíveis que definem adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg do perfil de difração são [93]:

$$\text{Gaussiana (G)} : \quad \frac{\sqrt{C_0}}{H_K \sqrt{\pi}} \exp(-C_0(2\theta_i - 2\theta_K)) \quad (\text{B.3})$$

$$\text{Lorentziana (L)} : \quad \frac{\sqrt{C_1}}{H_K \sqrt{\pi}} 1 / [1 + C_1 \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}] \quad (\text{B.4})$$

$$\text{Pearson VII : } \quad \frac{C_2}{H_K} [1 + 4(2^{1/m} - 1) \frac{(2\theta_i - 2\theta_K)^2}{H_K^2}]^{-m} \quad (\text{B.5})$$

$$\text{Pseudo Voigt (pV) : } \quad \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{B.6})$$

O parâmetro  $\eta$ , pode ser refinado como função linear de  $2\theta$  através das variáveis refináveis NA e NB:

$$\eta = \text{NA} + \text{NB}(2\theta)$$

O parâmetro  $m$ , pode ser refinado em função de  $2\theta$ :

$$m = \text{NA} + \text{NB} + \text{NC}/(2\theta)^2$$

As constantes C são:

$$C_0 = 4 \ln 2$$

$$C_1 = 4$$

$$C_2 = \frac{2\Gamma(m)(2^{1/m}-1)}{\sqrt{\pi}\Gamma(m-1/2)}$$

$H_K$  é a largura de linha a meia altura, FWHM(*full width at half maximum*), para a K-ésima reflexão de Bragg, que é definida por:

$$H_K^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$

Onde: U, V e W são parâmetros refináveis

Os criterios quantitativos para avaliar um boom ajuste são conhecidos como "criterios de ajuste" e são dados pelos "R-fatores", ou resíduos[31]:

- Fator estrutura ( $R_F$ ), dado por:

$$R_F = \frac{\sum |(I_K(\text{obs}))^{1/2} - (I_K(\text{cal}))^{1/2}|}{\sum (I_K(\text{obs}))^{1/2}} \quad (\text{B.7})$$

- Fator de Bragg ( $R_B$ ), dado por:

$$R_B = \frac{\sum |I_K(\text{obs}) - I_K(\text{cal})|}{\sum (I_K(\text{obs}))} \quad (\text{B.8})$$

- Fator de Perfil ( $R_P$ ), dado por:

$$R_P = \frac{\sum |Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{cal})|}{\sum (Y_i(\text{obs}))} \quad (\text{B.9})$$

- Perfil ponderado ( $R_{WP}$ ), dado por:

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum W_i (Y_i(obs) - Y_i(cal))^2}{\sum W_i (Y_i(obs))} \right\}^{1/2} \quad (B.10)$$

Nas Eqs. (3.20), (3.21), (3.22) e (3.23) de acima temos:

$I_K(obs)$ : intensidade observada para a K-ésima reflexão de Bragg.

$I_K(cal)$ : intensidade calculada para a K-ésima reflexão de Bragg.

$Y_i(obs)$ : intensidade observada para o i-ésimo ponto no padrão de difração.

$Y_i(cal)$ : intensidade calculada para o i-ésimo ponto no padrão de difração.

$W_i$ : valor ponderado das intensidades

$R_P$  e  $R_F$ , indica a qualidade dos parâmetros estruturais refinados.

$R_B$  é uma medida de concordância entre as intensidades de Bragg medidas e calculadas e esta relacionado com a estrutura cristalina.

$R_{WP}$ , considera o erro associado a cada valor da intensidade, utilizando o fator de ponderação  $W_i$ , já que o numerador é justamente o residuo  $S_Y$  de mínimos quadrados,  $R_{WP}$  é a que melhor indica a qualidade do refinamento.

## B.2 Método Profile Matching

Este procedimento que é conhecido também como ajuste Le Bail não necessita de qualquer informação estrutural, exceto as intensidades de reflexão de Bragg, o grupo espacial e os parâmetros de rede aproximados. Esta técnica utiliza o refinamento de todos os parâmetros pelo método de mínimos quadrados, exceto as intensidades integradas "observadas" as quais são estimadas pela fórmula iterativa de Rietveld.