

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CARLOS EDUARDO ALVES GUIMARÃES

**PRESSÃO QUÍMICA E DEFORMAÇÕES PLÁSTICAS EM LIGAS
HEUSLERIANAS À BASE DE *Fe*: EFEITOS DE ORDEM/DESORDEM
ATÔMICA**

VITÓRIA, ES

2018

CARLOS EDUARDO ALVES GUIMARÃES

**PRESSÃO QUÍMICA E DEFORMAÇÕES PLÁSTICAS EM LIGAS
HEUSLERIANAS À BASE DE *Fe*: EFEITOS DE ORDEM/DESORDEM
ATÔMICA**

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamai Caetano

Vitória-ES, 2018

CARLOS EDUARDO ALVES GUIMARÃES

**PRESSÃO QUÍMICA E DEFORMAÇÕES PLÁSTICAS EM LIGAS
HEUSLERIANAS À BASE DE *Fe*: EFEITOS DE ORDEM/DESORDEM
ATÔMICA**

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

Apresentado em 11 de outubro de 2018

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Dalber Ruben Sanchez Candela
Universidade Federal Fluminense

Prof^a. Dr^a. Elisa Maria Baggio Saitovitch
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Prof. Dr. Thiago Eduardo Pedreira Bueno
Universidade Federal do Espírito Santo

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

“O que é do gosto regala a vida.”

(Provérbio popular)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família pelo incondicional apoio. Em especial, aos meus filhos, amor maior: Alícia e Pedro.

Agradecimentos

Aos meus pais e à minha esposa por sempre estarem ao meu lado em todos os momentos, bons ou ruins, da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pela experiência passada e orientação.

Ao Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel, pelo apoio e colaboração dispensados para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha e aos demais alunos e servidores do LPT, pela disponibilidade no auxílio para utilização de equipamentos e importantes sugestões.

Aos demais professores integrantes do grupo LEMAG e colaboradores que foram muito importantes para a interpretação de resultados e amadurecimento, como Carlos Larica, Jorge Luís, José Rafael, Thiago Bueno e Valberto.

Ao grande amigo e técnico do LEMAG Rafael Oliari Muniz, pelo trabalho fundamental prestado para manter o funcionamento adequado dos equipamentos, sempre trabalhando com grande zelo e dedicação. E por estar sempre disposto a colaborar.

Aos amigos, alunos do LEMAG, Alisson, Anderson, Antônio, Carlos Henrique, Erik, Jhone, Tales e Wallace, pela amizade e por partilhar conhecimentos. E aos demais colegas do laboratório.

Ao Ifes/Campus Piúma por me apoiar através da licença concedida. E a todos colegas de trabalho pelo igual apoio (muitos para citar).

A Capes, Finep, CNPq, Fapes e Ufes pelas bolsas de estudos concedidas ao Programa de Pós - Graduação em Física e pelos patrocínios na compra de equipamentos de fundamental utilidade para a pesquisa em diversas áreas dessa Universidade.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Resumo

Neste trabalho, preparamos (por fusão arco-voltaica) e investigamos ligas policristalinas pseudo-Heusler $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ com $0 \leq x \leq 1$, objetivando entender as estruturas cristalinas e ordens magnéticas nas fases estequiométricas ($x = 0$ e 1). Estudamos ainda o papel de dois importantes efeitos sobre suas propriedades estruturais, hiperfinas e magnéticas: (i) o da deformação plástica do processo de laminação a frio, seguido por tratamentos térmicos e (ii) o de pressão química, quando se faz a substituição de átomos de Ga por de Al (átomos isoeletrônicos e de diferentes raios atômicos). Em geral, produzimos fitas de espessuras da ordem $100 \mu m$, que caracterizamos por difração de raios-X, medidas de magnetização (DC e AC) e espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Por um lado, determinamos que a liga ordenada Fe_2MnGa ($x = 0$) estabilizou-se na fase $L1_2$ após o tratamento térmico do material plasticamente deformado; este, por sua vez, tinha fase cúbica $A1$. Por outro lado, a liga ordenada Fe_2MnAl ($x = 1$) se apresentou com estrutura $L2_1$ e o material deformado na fase $A2$. As propriedades destes se mostraram sensíveis ao grau de ordem/desordem atômico. Enquanto a laminação induziu refinamento e textura nos grãos, defeitos e tensões na rede, levando a estados magnéticos distintos à temperatura ambiente (ferromagnético no caso de $x = 1$ e paramagnético em $x = 0$), os materiais ordenados atômicamente apresentaram comportamentos de sistemas com duas sub-redes magnéticas independentes em amplo intervalo de temperatura, mas que se acoplam em baixas temperaturas em estados de spins não colineares; tipo *sperimagnético*. Da substituição dos elementos, observamos uma redução significativa do volume da célula de 1,6%, que provocou a estabilização da fase $L2_1$, mudanças nos valores da magnetização, nas temperaturas críticas magnéticas e nas densidades de cargas e spins dos elétrons “s” nos átomos de Fe . Determinamos que ocorreu uma redução dos momentos magnéticos do Fe e do Mn , conforme cálculos de estrutura eletrônica, levando a um aumento da magnetização até $x = 0,5$ (efeito devido ao momento do Fe ter redução mais rápida do que o do Mn e pelo acoplamento antiparalelo entre as sub-redes). Após $x = 0,5$, há discrepância entre os resultados teóricos e experimentais para os momentos magnéticos; fato que pode ser explicado pelo estado não colinear de spins proposto (nos cálculos, usamos estados colineares).

Abstract

In this work, we prepared (by arc-voltaic melting technique) and studied the polycrystalline pseudo-Heusler $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ alloys, in the $0 \leq x \leq 1$ range, in order to understand the crystalline structures and magnetic orders in the stoichiometric phases ($x = 0$ and 1). We also investigated the role of two important effects in the structural, hyperfine and magnetic properties: (i) one of plastic deformation due to the cold-work and the subsequent annealing of the samples; and (ii) one of chemical pressure due to the substitution of Ga by Al (isoelectronic atoms with different atomic radii). Overall, we produced $100 \mu m$ thick ribbons which we characterized by X-rays diffraction, magnetization (DC and AC) measurements and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. On one hand, we determined that the ordered Fe_2MnGa ($x = 0$) alloy stabilized in the $L1_2$ phase after annealing from the as-cold-worked $A1$ -type structure. On the other hand, the ordered Fe_2MnAl ($x = 1$) alloy has shown an $L2_1$ pattern from the as-cold-worked $A2$ -type structure. Their properties are sensitive to the degree of atomic order/disorder. The lamination causes grain refinement, texture, defects and tensions in the crystal lattice, leading the alloys to different magnetic states at room temperature (the ferromagnetic $A2$ and the antiferromagnetic $A1$). The structurally ordered ribbons behaved as if they possessed two independent magnetic sublattices in a wide range of temperatures, but they coupled in the non-collinear (sperimagnetic) configuration at low temperatures. With the substitution of Ga by Al , we observed a significant reduction of 1,6% in the cell's volume which resulted in the $L2_1$ crystallization and changes in the following parameters: magnetization, magnetic order temperature and the spin and charge densities in Fe atoms. We determined the reduction of Fe and Mn magnetic moments by first principals calculations that causes the increase of the magnetization up to a concentration of $x = 0.5$ (due to faster reduction of Fe moment). Above a concentration of $x = 0.5$ there is a discrepancy between experimental and theoretical results, which can be explained by the non-collinear configuration of the spins (we performed the collinear state in the calculations).

Sumário

Dedicatória	V
Agradecimentos	VI
Resumo	VII
Abstract	VIII
Sumário	IX
Lista de abreviações	XI
Lista de figuras	XIII
Lista de tabelas	XIX
Capítulo 1	
1 - Introdução.....	1
Capítulo 2	
2 – Aspectos Teóricos e Práticos: Estruturas Heusler e Propriedades do Sistema Fe_2MnZ	8
2.1 – Propriedades Estruturais.....	8
2.1.1 – Superestrutura $L2_1$	8
2.1.2 – Superestrutura $L1_2$	12
2.2 – Propriedades Magnéticas.....	16
Capítulo 3	
3 – Materiais e métodos.....	26
3.1 – Preparações de amostras	26
3.1.1 – O Forno arco-voltaico	26
3.1.1.1 – Fusão de amostras	27
3.1.2 – Tratamento térmico.....	29

3.2 – Técnicas de análises.....	31
3.2.1 – Espectroscopia Mössbauer.....	31
3.2.2 – Medidas de DRX.....	36
3.2.3 – Medidas de microscopia de varredura eletrônica (MEV)	37
3.2.4 – Medidas de magnetização	39

Capítulo 4

4 – Resultados e discussões.....	42
4.1 – O sistema Fe_2MnGa	42
4.1.1 – O sistema Fe_2MnGa : amostra Ga-NT	43
4.1.2 – O sistema Fe_2MnGa : amostras tratadas	45
4.2 – Sistema Fe_2MnAl	54
4.2.1 – O sistema Fe_2MnAl : amostras não-tratadas.....	55
4.2.2 – O sistema Fe_2MnAl : amostras tratadas (Al-T).....	58
4.3 – O sistema $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$	73
4.2.1 – O sistema $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$: amostras não-tratadas	73
4.2.2 – O sistema $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$: amostras tratadas	77

Capítulo 5

5 – Conclusão	91
Apêndice A.....	95
Apêndice B.....	97
Apêndice C.....	101
Referências	105

Lista de abreviações

T_C – Temperatura de Curie ou temperatura de ordem magnética

T_C^{Fe} – Temperatura de Curie da sub-rede do *Fe*

T_C^{Mn} – Temperatura de Curie da sub-rede do *Mn*

H_{ap} – Campo magnético externo aplicado

μ_{Al} – Momento magnético do *Al*

μ_{Fe} – Momento magnético do *Fe*

μ_{Ga} – Momento magnético do *Ga*

μ_{Mn} – Momento magnético do *Mn*

μ_T – Momento magnético do total

ACMS – *AC Measurement System*

AFM – Antiferromagnético(a)

APB – *Anti-Phase Boundaries*

DFT – *Density Functional Theory*

DRX – Difractometria de Raios-X

EM – Espectroscopia Mössbauer

FC – *Field Cooling*

FEO – Fase Estrutural Ordenada

FH – *Field Heating*

FI – Ferrimagnético(a)

FM – Ferromagnético(a)

LH – Liga Heusler

PPMS – *Physical Properties Measurement System*

RKKY- Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

SG – *Spin-Glass*

SIF – *Strain-Induced Ferromagnetism*

TA – Temperatura Ambiente

TFM – Transformação de Fase Martensítica

TT – Tratamento Térmico

ZFC – *Zero Field Cooling*

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

CFC – Cúbica de Face Centrada

$M(H)$ – Magnetização em função do campo aplicado

$M(T)$ – Magnetização em função da Temperatura

δ – deslocamento isomérico

$\delta(x)$ – deslocamento isomérico em função da fração de *Al*

μ – Momento magnético

χ – Susceptibilidade magnética

$\chi(T, f)$ – Susceptibilidade magnética em função da Temperatura e da Frequência.

Lista de Figuras

- Figura 2.1 – Representação dos arranjos atômicos de uma liga X_2YZ (a) com a superestrutura $L2_1$ (Liga Heusler) e das duas principais desordens atômicas possíveis (b) $B2$ e (c) $A2$10
- Figura 2.2 – Padrão de difração de raios-X simulado para o sistema Fe_2MnAl tendo a superestrutura $L2_1$ e com parâmetro de rede $(5,816 \pm 0,002)\text{Å}$. O *inset* representa o arranjo atômico simulado da super-estrutura ordenada.....12
- Figura 2.3 – Representação dos arranjos atômicos de uma liga X_2YZ (a) com a superestrutura $L1_2$ (Liga Heusler) e das duas principais desordens atômicas possíveis (b) $B1$ e (c) $A1$13
- Figura 2.4 – Padrão de difração de raios-X simulado para o sistema Fe_2MnGa tendo a superestrutura $L1_2$ e parâmetro de rede $a = (3,697 \pm 0,002) \text{ Å}$. O *inset* representa o arranjo atômico simulado da super-estrutura ordenada.....15
- Figura 2.5 – Otimização do volume de Fe_2MnGa para estruturas do tipo $L2_1$ (225) e do tipo $L1_2$ (123).....17
- Figura 2.6 – (a) Magnetização em função da temperatura de fitas Fe_2MnAl para um campo aplicado de 50 *Oe* nos regimes ZFC e FC. (b) Curvas de FC e FH de $M(T)$ com diferentes campos aplicados para $\gamma - Fe_2MnGa$20
- Figura 2.7 – (a) Magnetização de saturação e (b) susceptibilidade recíproca em função da temperatura para amostra como tratada e laminada a frio (*cold-rolled*) de Fe_2AlMn21
- Figura 2.8 – (Lado esquerdo) Arranjo atômico de uma estrutura $L2_1$, indicando as direções de deslocamento dos planos para explicar o mecanismo de criação das *anti-phase boundaries* (APB), as quais

induzem <i>clusters</i> FM de <i>Fe</i> no caso da LH Fe_2MnAl	22
Figura 2.9 – Diferentes configurações possíveis para o sistema Fe_2MnAl . Ordenamentos: (1) FM, (2) AFM, (3) FI 1 e (4) FI 2.....	23
Figura 3.1 – Forno de Fusão a arco elétrico e seus componentes. (1) Haste móvel (eletrodo), (2) Refrigeração da haste e base, (3) Câmara de Fusão, (4) Vacuômetro, (5) Entrada de Argônio, (6) Entrada de Ar, (7) Bomba Mecânica (Vácuo), (8) Fonte de corrente DC, (9) Eletrodo da base.....	27
Figura 3.2 – Imagem da prensa hidráulica (foto do lado esquerdo), que amassou as amostras fundidas inicialmente e do laminador (foto do lado direito) que transformou a “esfera” amassada em fitas das ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$	29
Figura 3.3 – Imagem do Forno Mössbauer utilizado para tratamento térmico em temperaturas até 773 K (baixas temperaturas).....	30
Figura 3.4 – Criostato ciclo fechado de <i>He</i> (Janis) utilizado nas medidas em função da temperatura no intervalo de 15 a 300 K.....	35
Figura 3.5 – Difratorômetro de raios-X da marca Rigaku.....	37
Figura 3.6 – MEV e seus componentes: (1) detector, (2) coluna optoeletrônica, (3) câmara da amostra e (4) monitor para controle das imagens.....	38
Figura 3.7 – O sistema PPMS®. (1) cilindro de Hélio, o (2) sistema de controle de gás, o (3) sistema de controle eletrônico, o (4) <i>dewar</i> e o (5) VSM.....	39
Figura 4.1 – Padrão de DRX (linha preta) e o respectivo refinamento (linha vermelha), por Rietveld, para a amostra Ga-NT. A linha cinza é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste do padrão.....	44
Figura 4.2 – Representação esquemática do arranjo atômico da fase $L1_2$ e de alguns descolamentos planares, induzidos por deformações plásticas, responsáveis pela formação de <i>clusters</i> dos elementos	

- específicos da liga, neste caso Fe_2MnGa45
- Figura 4.3 – Padrões de DRX tomados a TA para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos. O padrão de DRX da amostra Ga-NT é incluído para comparação.....46
- Figura 4.4 – Padrões de DRX da amostra Ga-573 tratadas termicamente em diferentes intervalos de tempos (valores indicados). O *inset* traz o comportamento do tamanho de grão em função do tempo de TT.....48
- Figura 4.5 – (a) Esquema da energia livre de *bulk* como função do parâmetro de ordem. O sistema possui três fases com sucessivos mínimos de energia: fase matriz (azul), fase intermediária (laranja) e fase produto ou final (preto). Se começamos da fase de maior energia, nós podemos “pular” para a fase final de duas maneiras: diretamente da matriz para a final ou da matriz passando pela fase intermediária e da intermediária para o material final. (b) nucleação prossegue através do enchimento da cunha com o estágio intermediário.....49
- Figura 4.6 – Espectros Mössbauer, tomados a TA, da amostra Ga-573 tratada termicamente em diferentes intervalos de tempo, indicados na figura.....50
- Figura 4.7 – Curvas $M(T)$ obtidas com um campo de prova de 50 mT para a amostra Ga-573 tratada em diferentes intervalos de tempo. Apresentamos também a curva $M(T)$ da amostra Ga-NT.....51
- Figura 4.8 – Curvas $\chi(T, f)$ da amostra Ga-NT sob campo aplicado de 10 Oe e frequência entre 100Hz e 10 kHz. *Inset*: inverso de $\chi'(T)$53
- Figura 4.9 – Curvas $\chi(T, f)$ da amostra Ga-573/96 h sob campo aplicado de 10 Oe e frequência entre 100Hz e 10 kHz. *Inset*: inverso de $\chi'(T)$53
- Figura 4.10 – (a) Padrões de DRX para amostras: “pedaços” e fitas com diferentes espessuras, juntamente com o difratograma $L2_1$ simulado (lado esquerdo). (b) Espectros Mössbauer tomados a

- 300 K para fitas de diferentes espessuras.....56
- Figura 4.11 – (a) Padrões de DRX da fita 105 μm tratada em diferentes temperaturas (Al-T). O padrão de DRX simulado da estrutura ordenada também é apresentado. (b) Refinamento Rietveld para amostras Al-673 e Al-873 (as linhas em cinza são os residuais dos ajustes e as linhas verticais pontilhadas mostram as posições dos picos $L2_1$). O *inset* mostra o comportamento do tamanho de grão com a temperatura de TT (T_{an}).....60
- Figura 4.12 – Espectros Mössbauer das amostras Al-T tomados em duas diferentes temperaturas (a) a TA (300 K) e (b) a 15 K. O espectro Mössbauer da amostra não tratada tomado em 300 K também é reapresentado para comparação. Os subspectros, quando necessários, são apresentados.....61
- Figura 4.13 – Curvas $M(H)$ das amostras Al-T obtidos em (a) a 300 K e (c) a 15 K. Em (b), magnetização máxima para campo aplicado de 3 T em função da temperatura de tratamento.....64
- Figura 4.14 – Curvas de $M(T)$ obtidas nos regimes ZFC, FC e FH para um campo de prova de $\mu_0 H = 5,0 mT$ para as amostras Al-T (temperaturas de tratamentos indicadas).....66
- Figura 4.15 – Espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para amostra Al-673. Inset mostra o comportamento de $\langle B_{hf}(T) \rangle$. As linhas são guias azul e vermelha para os olhos.....68
- Figura 4.16 – Curvas de $M(T)$ tomadas da Al-673 para campos aplicados $\mu_0 H$ de 5,0 mT, 50 mT e 1,0 T.....69
- Figura 4.17 – Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra Al-673 sob campo aplicado de 10 Oe. *Insets*: (a) derivada primeira em T de χ e (b) inverso de χ onde estão destacadas as regiões de comportamentos da FG e de Curie-Weiss.....71

- Figura 4.18 – Padrões de DRX das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ não tratadas. No *inset*, temos o comportamento dos parâmetros de redes em função da concentração de *Al* para as fases *A1* e *A2*. A função que descreve os dados experimentais da fase *A2*, em Å, pode ser escrito como $a(x) = (3,710 \pm 0,007) - (0,06 \pm 0,02)x$. As linhas tracejadas verticais mostram as posições dos picos da fase *A2*.....74
- Figura 4.19 – Espectros Mössbauer tomados em 300 K das fitas das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ (a) não tratadas e (b) tratadas termicamente em 673 K.....76
- Figura 4.20 – (a) Padrões de DRX das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ tratadas termicamente, (b) Padrões de DRX simulados das respectivas concentrações com $a = 5,816\text{Å}$. *Inset* (a): parâmetros de redes teóricos e experimentais em função da concentração de *Al* com ajuste, em Å, $a(x) = (5,843 \pm 0,002) - (0,034 \pm 0,003)x$. *Insets na figura* (b) mostram as regiões ampliadas em 100x em torno dos picos (111) e (200).....78
- Figura 4.21 – Representação das fases cristalinas com os planos correspondentes: (a) $L1_2$ e (b) $L2_1$. Imagem produzida no *software* livre Vesta através das CIF (*Crystallographic Information Files*) disponíveis nos bancos de dados.....79
- Figura 4.22 – Esquema da transição estrutural proposta por Bain. No interior das células *CFC* existe uma estrutura *TCC* que dá origem à fase *CCC*. Esferas coloridas representando os diferentes átomos. Setas representam os deslocamentos.....81
- Figure 4.23 – Comportamento do deslocamento isoméricos δ em função da concentração de *Al* da liga pseudoternária $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$: bolas negras - amostras não tratadas e bolas azuis - amostras tratadas termicamente. Singlete associado *A1* e Sexteto devido *A2*.....83

- Figure 4.24 – Espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 15 K para as amostras $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ tratadas. No *inset* desta figura, apresentamos o comportamento $\langle B_{hf} \rangle$ em função da concentração de Al (adicionamos o dado da amostra na fase $L1_2$).....86
- Figura 4.24 – Curvas de $M(T)$ obtidas no protocolo FC em campo de prova $\mu_0 H = 5,0\text{ mT}$ para as amostras $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ tratadas.....87
- Figura 4.25 – Comportamento dos valores de $M_{m\acute{a}x(7T)}$ a 10 K e de T_C da série de amostras $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ tratadas. Adicionamos ainda os resultados teóricos, obtidos por DFT, que produzimos em colaboração.....88
- Figura 4.26 – Comportamento dos momentos magnéticos, obtidos pelo método de DFT, dos elementos constituintes das ligas $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ em função da concentração de Al90
- Figura A.1 – Espectro Mössbauer em temperatura ambiente para Ga-873.....95
- Figura A.2 – Medida de $M(H)$ em temperatura ambiente e a 300 K da fase hexagonal de Fe_2MnGa96
- Figura B.1 – Imagens de MEV com ampliação de $2000x$ das amostras (a) Al-NT, (b) Al-673, (c) Al-1073 e (d) Al-1073 lixada.....97
- Figura C.1 – Padrões de DRX de $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ com condições alternativas de TT.....101
- Figura C.2 – Medidas de DRX de (a) Fe_2MnIn em fita não tratada, (d) de Fe_2MnGe fundida forno arco-voltaico e (c) do pó não tratado e tratado de Fe_2MnGe produzido por moagem.....103

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Momentos magnéticos totais e parciais por fórmula unitária, densidade de estados no nível de Fermi para Fe_2MnGa em diferentes tipos de ordem cristalina e magnética, juntamente com parâmetros de rede calculados e experimentais.....	19
Tabela 2.2 – Momentos magnéticos calculados para Fe_2MnAl em diferentes trabalhos teóricos.....	24
Tabela B.1 – Resultados quantitativos das análises de EDS.....	100

Capítulo 1

1 – Introdução

Desde sua fabricação por Friedrich Heusler em 1903 [1], as Ligas Heusler (LHs) são materiais que sempre atraíram a atenção da comunidade científica, pois mesmo sendo inicialmente produzidas por metais não ferromagnéticos (Cu_2MnAl), se apresentam com ordem ferromagnética (FM) à temperatura ambiente (TA) [2, 3]. Além disso, há a questão do potencial das aplicações tecnológicas das LHs em dispositivos de spintrônica [2, 4], em sensores termoeletrônicos [5], em armazenagem magnética de dados [4], em optoeletrônica [6] e etc.

Generalizamos dizendo que as LHs possuem fórmula estequiométrica do tipo X_2YZ , onde X e Y são elementos com bandas d incompletas, enquanto os átomos Z possuem configurações eletrônicas do tipo $ns - np$. Esses materiais se cristalizam usualmente à TA, na forma cúbica do tipo corpo centrado (CCC), que se denomina estrutura $L2_1$ [2, 3]. Em particular, as LHs contendo Mn (X_2MnZ) são ricas do ponto de vista científico (entendimento dos modelos de magnetismo) e das aplicações tecnológicas, devido aos efeitos não convencionais de ordenamento de *spins* [7] e de transformações de fases estruturais e/ou magnéticas [8], quando esta classe de material X_2MnZ é submetida a variações de campos magnéticos aplicados (H_{ap}) e/ou de temperatura [2, 3, 8-12]. Os fenômenos magneto-estruturais dão origem aos efeitos de superelasticidade [8], de memória de forma [9], magnetocalórico gigante [10], magnetostrictivo gigante [12], semicondutividade [11], que fazem com que esses materiais possam ter uma grande gama de aplicações tecnológicas.

Em se tratando de LHs do tipo X_2MnZ , destacamos as LHs cujo elemento seja $X = Ni, Fe$ e Co [2, 13, 14]. No sistema Ni_2MnZ as temperaturas de Curie (T_C) ou de

ordem magnética¹ são próximas da TA e o *Mn* é o elemento que governa o magnetismo, assumindo valores de momento magnético (μ) em torno de $4\mu_B$ por átomo. Os átomos de *Ni* e os *Z* (*Ga, In, Sn, Al*) possuem momentos magnéticos muito baixos e/ou desprezíveis [15]. Para os casos em que $Z = Ga$ e *Al* (elementos isoeletrônicos), a literatura reporta transições de fases magneto-estruturais [16, 17], associadas à transformação de fase martensítica (TFM). Nesta transição de fase estrutural, o material passa de uma estrutura cúbica de alta simetria $L2_1$ para uma estrutura tetragonal, quando a temperatura da amostra atinge valores abaixo da TA. Adicionalmente, a TFM, no sistema Ni_2MnZ , pode ser induzida para qualquer outro elemento $Z(Sb, Sn, In)$, desde que se faça uma variação controlada nas concentrações dos átomos de *Mn* e de *Z* (fases fora da proporção 2:1:1) [8, 18- 20].

Outro sistema tão importante quanto o anterior são as LHs Co_2MnZ (*Si, Al, Ga, In, Sn*) [2, 13, 14, 21, 22]. Como principais características desse sistema Heusler, destacamos a ausência da TFM na composição estequiométrica, momentos magnéticos não desprezíveis para os átomos de *Mn* ($3\mu_B$) e de *Co* ($1\mu_B$) e valores de T_C acima da TA [21]. O principal interesse nesta classe de material é o seu emprego como polarizador de *spins*, para ser usado em tecnologias de spintrônica [2], pois cálculos de estrutura eletrônica indicam que o sistema ordenado atômica e magneticamente apresenta um caráter semimetálico e ordem FM a TA, com previsão teórica de 100 % de polarização dos *spins* [21]. Apesar da previsão destas propriedades (estado semimetálico e ordem FM), ainda não foi detectado experimentalmente o estado semimetálico para o subgrupo Co_2MnSi , já que as desordens atômicas, inerentes ao processo de síntese das amostras, destroem a semimetalicidade deste sistema [22].

Somando-se à família X_2MnZ ($x = Ni$ e *Co*) temos o sistema Fe_2MnZ , que vem sendo alvo de crescente interesse para a comunidade científica devido a diversas controvérsias do ponto de vista do ordenamento atômico, simetria da rede cristalina, ordem magnética, entre outras propriedades [23-56].

1 Designaremos para fins de simplificação T_C tanto para temperatura de Curie do acoplamento FM quanto para a temperatura de ordem magnética para as outras possíveis configurações de acoplamento, com exceção para o acoplamento antiferromagnético que será designado por T_N .

Como no sistema Co_2MnZ , a classe dos materiais Fe_2MnZ (Ga e Al) é também composta, em princípio, de dois elementos com momentos magnéticos não desprezíveis (Fe e Mn). Particularmente, em sua fórmula Fe_2MnGa (dentro e/ou fora da estequiometria), o sistema possui um comportamento magneto-estrutural complexo que pode apresentar fenômenos como transição metamagnética do estado FM para o antiferromagnético (AFM) [36], efeito de *exchange bias* gigante [43] e TFM [31] induzidas por H_{ap} . Por exemplo, o sistema Fe_2MnGa , com crescente número de publicações científicas nesta última década [39, 43, 44, 46, 51-54], apresentava controvérsias em relação à sua fase cristalina mais estável e seus comportamentos magnéticos em baixas temperaturas.

Há relatos de que o sistema se cristaliza com mistura de fases: do tipo cúbica de corpo centrado, CCC ($L2_1$) e cúbica de face centrada (CFC), denominada por $L1_2$ [39, 51, 52]. De fato, o estudo teórico sugere que, na proporção (2:1:1), as duas estruturas cristalinas podem coexistir à TA, devido a diferença entre as energias totais das fases CFC e CCC ser de apenas algumas dezenas de μeV [39]. Em trabalhos recentes [46, 54], há demonstração de que a fase produzida por fusão a arco voltaico é a $L1_2$ que, por sua vez, não apresenta TFM; transição esta que foi já observada na fase do tipo $L2_1$ deste material fora da composição estequiométrica 2:1:1 [31, 51]. Os resultados reportados ainda sugerem que a fase estequiométrica Fe_2MnGa , com estrutura CFC , apresenta comportamento magnético não convencional, no qual as duas sub-redes atômicas magnéticas Fe e Mn se comportam independentemente em um amplo intervalo de temperatura (não interagem magneticamente), ou seja, possuem diferentes temperaturas de ordenamentos magnéticos T_C s ($T_C^{Mn} > 300K$ e $T_C^{Fe} < 300K$), mas se acoplam magneticamente em uma configuração não colinear de *spins* do tipo sperimagnético [46, 54].

Por outro lado, há relatos da produção da fase CCC da LH Fe_2MnGa produzida por *melt-spinning* [44, 53]. Como principais resultados destes trabalhos [44, 53], destacamos que pequenas variações nos parâmetros de preparação das fitas (a temperatura da liga ejetada ou a velocidade de rotação) acarretam cristalização ou da fase $L1_2$ ou de mistura de fases ($L2_1$ e $L1_2$) [44], sendo mais uma evidência da dificuldade de produção e do aspecto metaestável do sistema Fe_2MnGa .

Esses parâmetros provocam diferentes graus de tensões internas, logo as tensões podem ser uma das origens do prevaletimento da fase $L2_1$ em detrimento da fase $L1_2$. Do ponto de vista do magnetismo, resultados teóricos preveem que o estado ferrimagnético (FI) é o acoplamento da fase $L2_1$, com um momento magnético líquido de $\mu = 2,15 \mu_B$ por fórmula unitária, além do caráter semimetálico mencionado [57].

Como dito acima, tensões internas podem ser as responsáveis pela ocorrência da fase $L2_1$ no sistema Fe_2MnGa com algum grau de desordem (este material tem valor de T_C da ordem de $170 K$) [44, 53]. Entretanto, os resultados sugerem que um aumento na desordem atômica provoca mudanças consideráveis; mudança na magnetização do estado FM para valores da ordem de $4 \mu_B/f.u.$ e “apagamento” do caráter semimetálico [53]. Os aspectos citados para o sistema Fe_2MnGa , principalmente a questão da fase $L2_1$ mostram a necessidade de se intensificar os estudos, pois ainda é um ponto que carece de investigações mais profundas. Como as tensões internas podem ser a origem da formação desta fase, o processo de pressão química, quando se troca um átomo maior por um menor, pode nos ajudar a estabilizar a fase $L2_1$.

Tão importante quanto a LH Fe_2MnGa , há o sistema Fe_2MnAl . Pois, apesar de não apresentar TFM, também é um material dúctil e tem resultados controversos (estrutura $L2_1$ pura e propriedades magnéticas) reportados na literatura [23-30, 35, 37, 56]. Do ponto de vista do magnetismo, os resultados mostram mudanças significativas nos valores de T_C que vão desde $150 K$ [37] até temperaturas acima da TA [29, 30, 35]. É comum, ainda, durante a produção e tratamentos térmicos (TTs) deste material em altas temperaturas (procedimentos usuais aplicados em LHs), surgirem fases cristalinas espúrias (secundárias), dificultando, por exemplo, o entendimento das propriedades físicas do sistema, principalmente as magnéticas [30, 35, 37].

Do ponto de vista teórico, existem também divergências em relação ao tipo de ordem magnética (possibilidade de diferentes configurações de acoplamento dos *spins*) e aos valores dos momentos magnéticos dos íons constituintes [21, 38, 49, 55]. Como exemplo, citamos que o momento magnético do Fe (μ_{Fe}) pode assumir valores próximos de zero [21, 38, 49, 55] até da ordem de $2 \mu_B$ [45, 48]; valores

estes que dependem da configuração dos acoplamentos dos *spins* dos átomos de *Fe* e *Mn* e talvez do modelo utilizado para os cálculos de estruturas eletrônicas pelo método de DFT (*Density Functional Theory*). Adicionalmente, há uma observação experimental feita por Liu *et al.* [37], que identificaram uma segunda transição magnética em torno de 50 K em fitas produzidas por *melt-spinning* (transição que não era compreendida na íntegra). Os autores observaram uma redução nos valores da magnetização do sistema Fe_2MnAl com a diminuição da temperatura; fato que guarda grande semelhança com a observação experimental do sistema Fe_2MnGa [46, 54], que tem acoplamento não colinear entre as sub-redes de *Fe* e *Mn*. Este fato, ainda não compreendido, requer estudos adicionais e pode estar ligado à questão do comportamento magnético independente das sub-redes de *Fe* e *Mn*, como no sistema Fe_2MnGa .

Ao contrário das LHs Ni_2MnZ (*Ga* e *Al*), que são materiais frágeis (quebradiços) e apresentam TFM, as LHs Fe_2MnZ (*Ga* e *Al*) são dúcteis e, portanto, se deformam com tensões mecânicas aplicadas através de deslocamentos de planos cristalinos - fato que favorece a ausência da TFM neste sistema [46, 54]. Desta forma, o cuidado na manipulação das LHs (dúcteis ou frágeis) é de extrema importância, já que mínimos esforços mecânicos podem levar a mudanças das propriedades magneto-estruturais [29, 58]. Surge, assim, a necessidade de trabalharmos dentro de um protocolo para que possamos compreender como os agentes externos mudam as propriedades desses sistemas sob a ação de tensões externas. Felizmente, as LHs Fe_2MnZ (*Ga* e *Al*), por serem materiais dúcteis, são usadas sob uma metodologia que viabiliza a produção de fitas desses materiais por laminação a frio [46, 54]. Estas deformações plásticas provocam mudanças de estrutura, mas TTs em baixas temperaturas podem retornar o sistema ao estado ordenado atômico. A necessidade de produção de fitas surge devido às técnicas de caracterização desses materiais que podemos aplicar para o entendimento das propriedades físicas dos materiais plasticamente deformados e aqueles com arranjos atômicos ordenados obtidos após TTs em temperaturas relativamente baixas (< 873 K).

Dito isto, neste trabalho de tese de doutorado, no intuito de melhor compreender as propriedades magneto-estruturais das fases $L2_1$ do sistema Fe_2MnZ ($Z = Ga$ ou Al), lançaremos mão da sua ductilidade para preparar ligas desses materiais, por fusão a

arco voltaico, produziremos fitas através da laminação a frio das “bolas” fundidas e aplicaremos TTs em baixas temperaturas, objetivando o entendimento da estabilização das fases cristalinas das LHs Fe_2MnGa e Fe_2MnAl , antes e após os TTs dos materiais plasticamente deformados. Adicionalmente, testaremos o efeito da substituição parcial de átomos de Ga por átomos de Al [formando as ligas pseudoternárias $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$] a fim de entender o papel da pressão química [Ga e Al são elementos isoeletrônicos, mas de diferentes raios atômicos ($r_{Al} < r_{Ga}$)] sobre as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas das ligas Fe_2MnGa e Fe_2MnAl , uma vez que Ga e Al , em princípio, possuem momentos magnéticos desprezíveis. Por Fe_2MnZ ($Z = Ga$ ou Al) possuírem Fe na sua composição natural o qual, por sua vez, é uma das sondas Mössbauer mais eficazes pela baixa largura de linha (resolução em energia), aplicaremos a técnica de espectroscopia Mössbauer (^{57}Fe) como uma das principais ferramentas para o entendimento dos processos de ordem-desordem dos arranjos atômicos das estruturas cristalinas formadas pela laminação a frio (deformações plásticas) e após o processo de TT controlado. Por estarmos medindo as interações hiperfinas, teremos uma informação direta do efeito da pressão química sobre as densidades de carga, através da medida do deslocamento isomérico, e de $spin$, por meio do campo magnético hiperfino, após a substituição gradual de átomos de Ga por Al .

Organizamos os capítulos da seguinte forma:

- No Capítulo 2 apresentamos aspectos teóricos e práticos relacionados às ligas Fe_2MnZ ($Z = Ga$ ou Al) e os resultados relevantes reportados na literatura sobre os sistemas.
- No Capítulo 3 trazemos os procedimentos experimentais utilizados na produção das ligas, assim como as técnicas de caracterização dos materiais produzidos.
- No Capítulo 4 mostraremos e discutiremos os resultados experimentais referentes aos sistemas estudados neste trabalho, com base nos dados obtidos por difratometria de raios-X (DRX), magnetização em função da temperatura [$M(T)$] e do H_{ap} aplicado [$M(H)$], susceptibilidade magnética (χ) e espectroscopia Mössbauer (EM) do ^{57}Fe .
- Destinamos o Capítulo 5 para as conclusões do presente trabalho.

- Nos apêndices disponibilizemos alguns dados complementares com sistemas e parâmetros alternativos de TT que obtivemos e que nos propiciaram chegar aos resultados desta tese de doutorado.

Capítulo 2

2 – Aspectos Teóricos e Práticos: Estruturas Heusler e Propriedades do Sistema Fe_2MnZ

2.1 – Propriedades Estruturais

Em geral, à temperatura ambiente, as LHs X_2MnZ , se cristalizam na estrutura cúbica ordenada chamada $L2_1$ [2, 21]. Contudo, há um debate recente na literatura sobre o tipo de estrutura cristalina que poderia ser formada no caso da composição Fe_2MnZ , pois alguns relatos indicavam estrutura do tipo $L2_1$ [23, 24, 44, 53] quando $Z = Al$ ou Ga . Mas há, por outro lado, relatos da cristalização estrutura $L1_2$ no caso de $Z = Ga$ [39]. De fato, trabalhos teóricos [39] e experimentais [39, 46, 51, 52, 54] demonstraram que a estrutura cristalina da estequiometria Fe_2MnGa deve ser do tipo $L1_2$, enquanto que para o sistema Fe_2MnAl o arranjo atômico é o encontrado na maioria das LHs, ou seja, a fase $L2_1$. Desta forma, faremos uma discussão breve das principais características das fases $L2_1$ e $L1_2$ (ordenamento e as desordens) e como podemos identificá-las com o uso da DRX.

2.1.1 – Superestrutura $L2_1$

O arranjo atômico que dá origem a superestrutura $L2_1$ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) pode ser pensado como uma interpenetração de quatro sub-redes cúbicas (A, B, C e D) de faces centradas (CFC), com posições Wyckoff A (0,0,0); B (1/4,1/4,1/4); C (1/2,

$1/2, 1/2$); $D (3/4, 3/4, 3/4)$ [4]. No caso das LHs X_2YZ , os átomos X devem ocupar as sub-redes A e C , enquanto os átomos Y e Z as sub-redes B e D , respectivamente, formando assim planos do elemento $X(Fe)$ intercalados por planos dos elementos $Y(Mn)$ e $Z(Al)$, conforme esquema da superestrutura ordenada representada na Fig. 2.1(a). Então, somente quando há um arranjo atômico com esta configuração (arranjo ideal) é que se pode garantir a formação da superestrutura $L2_1$, pois é este o arranjo atômico que define a LH (não sua simples estequiometria X_2YZ). Sendo assim, qualquer troca de ocupação atômica entre estes sítios (A, B, C e D) provoca desordens químicas [Fig. 2.1(b) e (c)] que, por sua vez, levam à perda da periodicidade atômica da rede. As desordens atômicas geram um material com diferentes propriedades físicas, principalmente as propriedades magnéticas, que são dependentes das distâncias interatômicas, superposição de orbitais, etc. Conseqüentemente, um dos grandes desafios dos cientistas experimentais é produzir ligas X_2YZ com controle dos arranjos atômicos, pois as desordens atômicas estão sempre presentes em todos os processos de preparação destes materiais (não há LH sem desordem química experimentalmente no material como um todo, mas é possível maximizar a quantidade de material da LH com regiões ordenadas). De um modo geral, é importante dizer que as desordens podem ser provocadas pelo próprio processo de fusão/fabricação, por esforços externos e/ou durante os TTs aos quais as ligas X_2YZ são submetidas.

Podemos descrever as desordens em três grupos, tomando como base a estrutura $L2_1$: (i) a desordem do tipo- $A2$, (ii) a desordem do tipo- $B2$ e (iii) a desordem do tipo- $D0_3$. De fato, as designações destas desordens fazem referência à nomenclatura *Strukturbericht* [59], onde $A2$ corresponde à estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com um átomo na base, $B2$, à CCC diatômica, com os dois elementos na mesma proporção e $D0_3$, à estrutura diatômica com dois elementos na proporção 3:1. Em particular, na desordem tipo- $A2$ [Fig. 2.1(d)] há uma distribuição aleatória dos átomos X, Y e Z nos diferentes sítios da matriz $L2_1$, mas com a preservação da simetria cúbica da rede convencional. Na desordem do tipo- $B2$ [Fig. 2.1(c)], os átomos Y e Z têm a mesma probabilidade de ocupar os sítios B e D da $L2_1$, acarretando na indistinguibilidade entre Y e Z nos referentes sítios. Como consequência, a liga ternária passa a ter características estruturais de ligas binárias quando observadas do ponto de vista da DRX, por exemplo. Assim, como na

desordem tipo-A2, os átomos X , Y e Z tem a mesma probabilidade de ocupar quaisquer sítios da rede, esta desordem reflete um padrão de DRX similar ao que encontramos em materiais monoatômicos com estrutura CCC . Por fim, na desordem $D0_3$ [Fig.2.1(b)], as trocas de posições ocorrem entre os átomos X e Y .

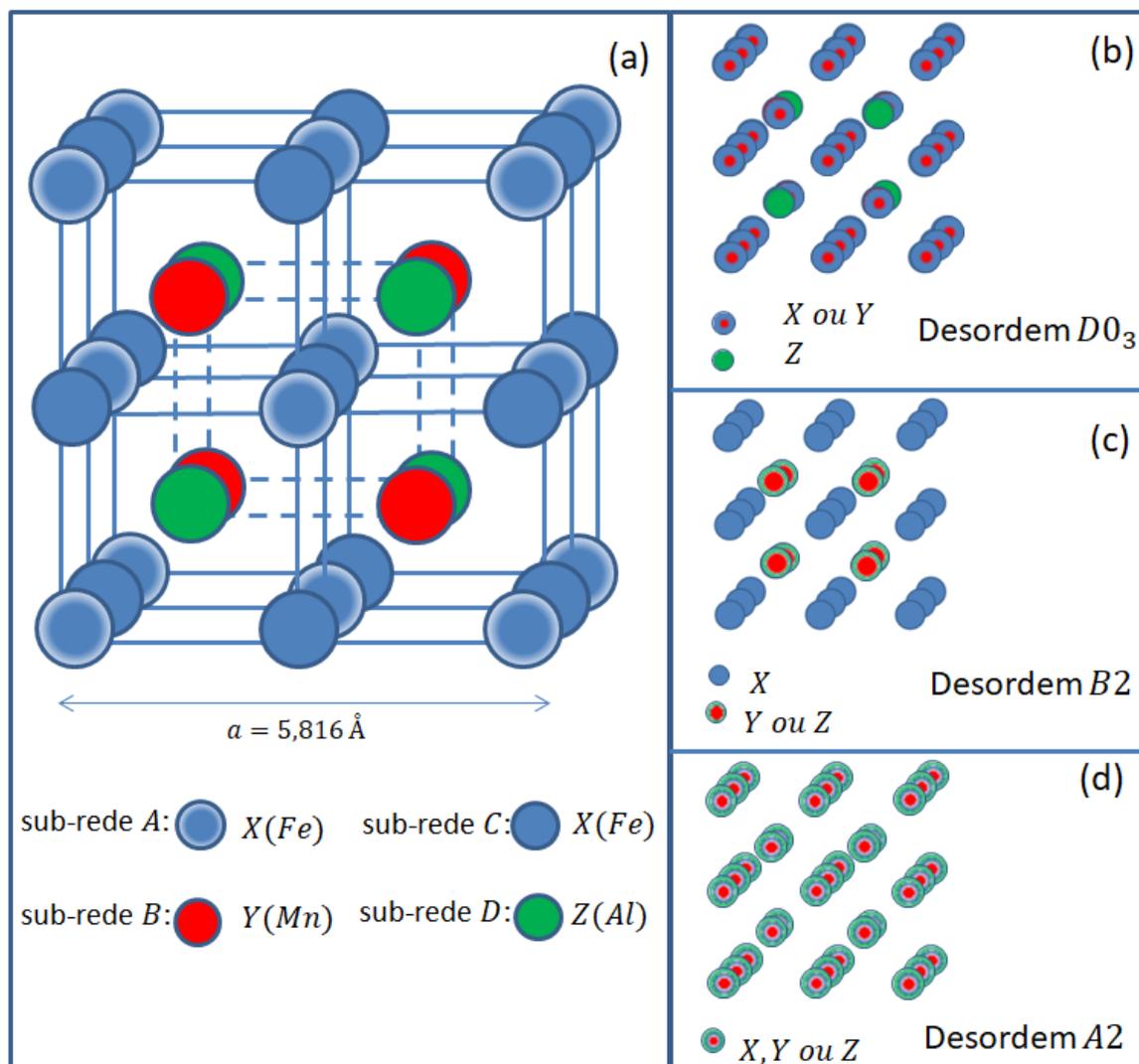


Figura 2.1 – Representação dos arranjos atômicos de uma liga X_2YZ (a) com a superestrutura $L2_1$ (Liga Heusler) e das três principais desordens atômicas possíveis (b) $D0_3$, (c) $B2$ e (d) $A2$.

A partir deste ponto, faremos uma breve discussão “quantitativa” sobre as principais características que devemos observar em um padrão de DRX das LHs. A intensidade relativa dos picos de um padrão de DRX é proporcional ao quadrado do fator de estrutura (F) que, por sua vez, para a $L2_1$, obedece às seguintes regras gerais para os índices de Miller [15, 60]:

(i) se h, k, l são ímpares: $F = 4|[(f_A - f_C)^2 + (f_B - f_D)^2]|^{1/2}$;

(ii) se $\frac{1}{2}(h + k + l)$ é ímpar: $F = 4|f_A - f_B + f_C - f_D|$;

(iii) se $\frac{1}{2}(h + k + l)$ é par: $F = 4|f_A + f_B + f_C + f_D|$.

Incluindo na fórmula os elementos *Fe* (sítios *A* e *C*), *Mn* (*B*) e *Al* (*D*), temos as seguintes relações para Fe_2MnAl :

(a) h, k, l são ímpares: $F = 4|f_{Mn} - f_{Al}|$;

(b) $\frac{1}{2}(h + k + l)$ é ímpar: $F = 4|2f_{Fe} - f_{Mn} - f_{Al}|$;

(c) $\frac{1}{2}(h + k + l)$ é par: $F = 4|2f_{Fe} + f_{Mn} + f_{Al}|$,

onde h, k e l são os índices de Miller dos planos e os f_i são os fatores de forma dos átomos *Fe* (*A* e *C*), *Mn*(*B*) e *D*(*Al*). Considerando as condições (a) e (b) e devido aos distintos valores f_{Mn} e f_{Al} , inferimos que os picos de difração de Bragg, com índices h, k, l ímpares, são a impressão digital da superestrutura $L2_1$, ou seja, a presença destes picos de Bragg garante a superestrutura; com um padrão igual ao simulado, utilizando o *software* livre Vesta [61], na Fig. 2.2. Já os picos de Bragg cuja metade da soma dos índices é ímpar [ex: (200), (222)] trazem informação sobre a desordem entre os sítios *A/B* e/ou *C/B*, ou seja, se estes picos estiverem ausentes no padrão de DRX, mas os picos da condição (a) estiverem presentes, é indício de que a desordem está ocorrendo entre os átomos *X* e *Y* e, conseqüentemente, a existência da desordem do tipo- $D0_3$. Para uma desordem tipo-*A2* somente os picos de Bragg na condição (c) estão presentes [ausências dos picos de Bragg vistos nas condições (a) e (b)].

Resumidamente, em um padrão de DRX a presença da desordem atômica tipo-*B2* é vista ou pela ausência ou diminuição das intensidades dos planos cujas somas dos índices de Miller levam a valores ímpares (desordem entre $Y = B$ e $Z = D$), enquanto que a desordem entre os átomos $X = (A \text{ ou } C)$ com $Y (= B)/D(= Z)$ se reflete nos picos (111), (311), (331), etc. Na estrutura com desordem tipo-*A2* (máxima desordem) tem-se somente os picos (220), (400) e (422); picos de maiores intensidades em um difratograma de amostra em forma de pó. Vale, entretanto, dizer que os efeitos acima considerados são para amostras em forma de pó (policristal),

sem efeito de textura cristalina induzida ou por deformação mecânica do material ou durante a preparação dos pós no porta-amostra antes da medida de DRX.

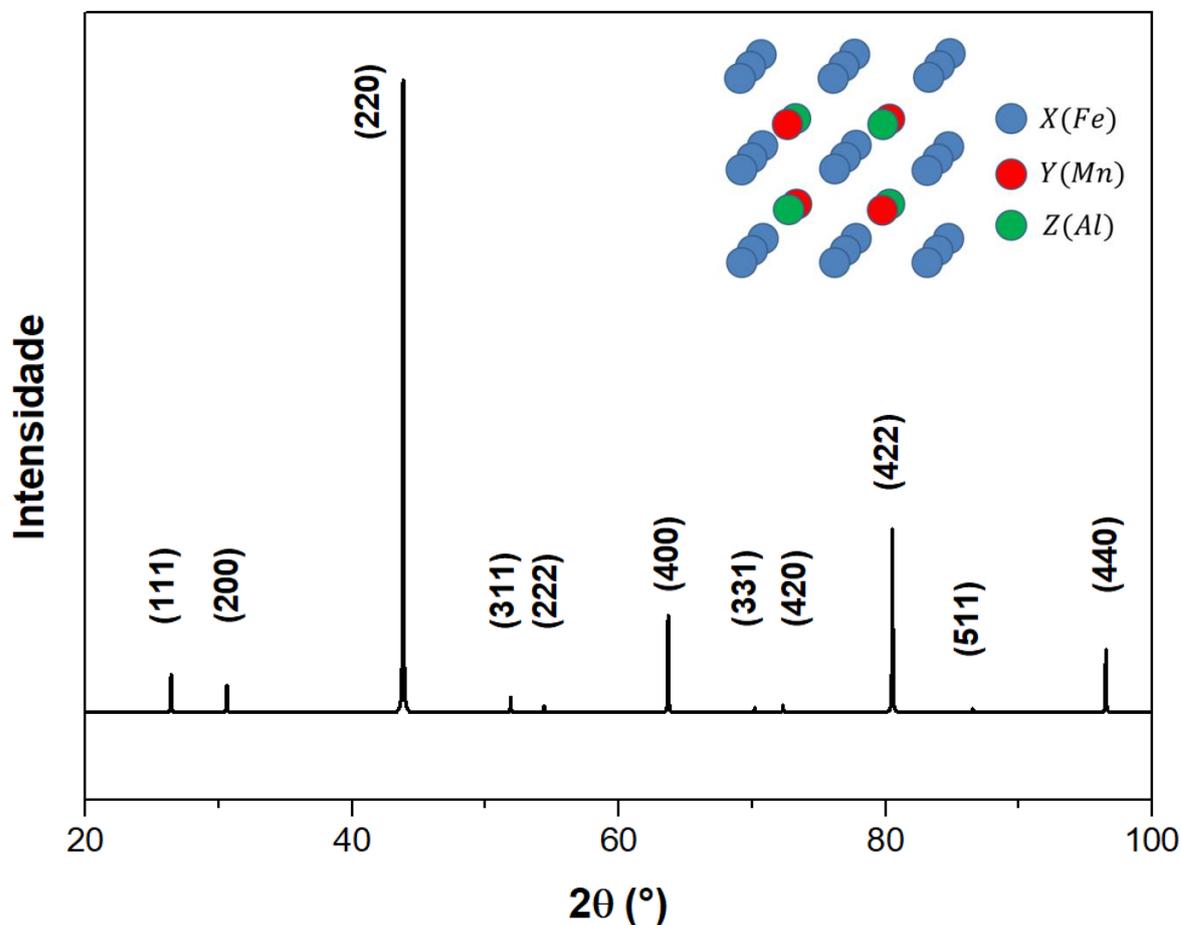


Figura 2.2 – Padrão de DRX simulado, com o *software* Vesta [61], para o sistema Fe_2MnAl tendo a superestrutura $L2_1$ e com parâmetro de rede $(5,816 \pm 0,002)\text{\AA}$. O *inset* representa o arranjo atômico simulado da superestrutura ordenada.

2.1.2 – Superestrutura $L1_2$

A estrutura $L1_2$ (grupo espacial $P4/mmm$) consiste também em uma superestrutura, compacta CFC e com átomos dispostos em quatro diferentes sítios: A ($1/2, 0, 1/2$); B ($0, 0, 0$); C ($0, 1/2, 1/2$) e D ($1/2, 1/2, 0$). No arranjo ordenado, os

átomos $X(Fe)$ também ocupam os sítios A e C , enquanto $Y(Mn)$ e $Z(Ga)$ assumem as posições B e D , respectivamente (Fig. 2.3). Desta forma, há a formação de planos inteiros do elemento X intercalados por planos de elementos Y e Z , analogamente ao que se observa para a superestrutura $L2_1$. Entretanto, as simetrias das estruturas $L1_2$ e $L2_1$ são completamente distintas.

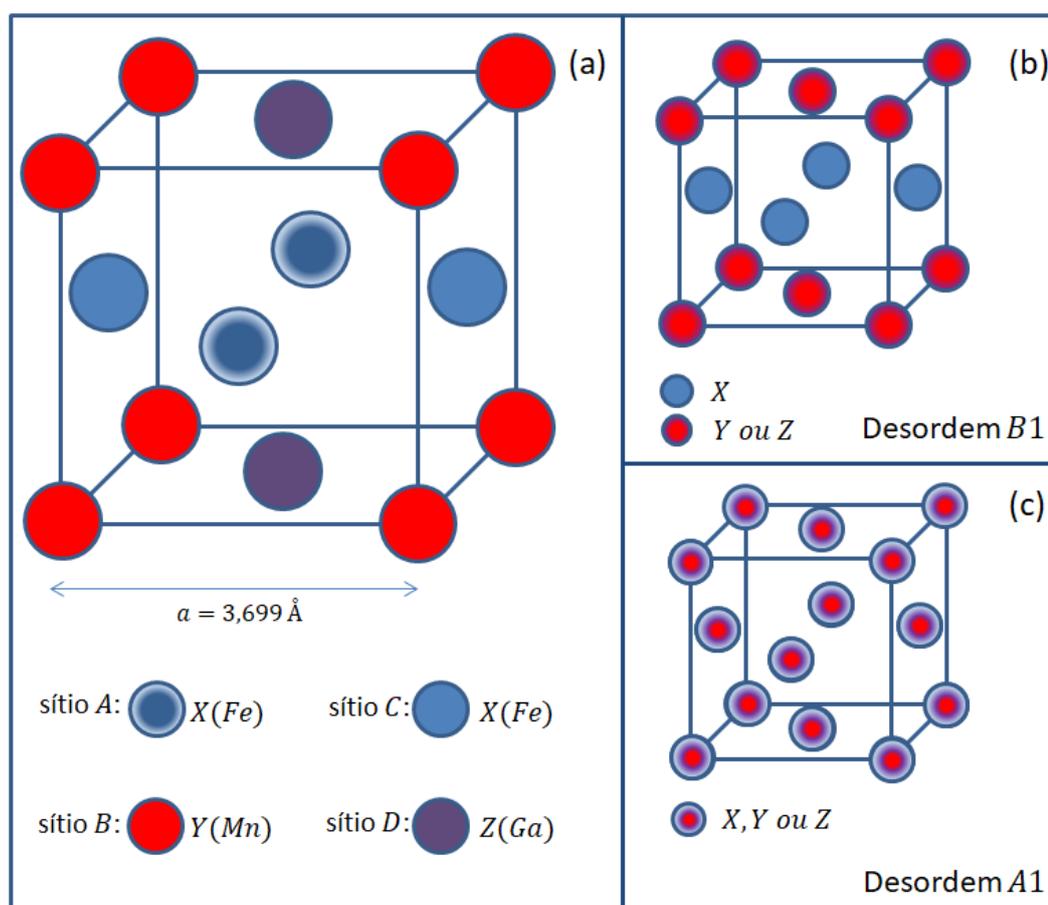


Figura 2.3 – Representação dos arranjos atômicos de uma liga X_2YZ (a) com a superestrutura $L1_2$ (Liga Heusler) e das duas principais desordens atômicas possíveis (b) B1 e (c) A1.

Segundo a nomenclatura *Strukturbericht* [59], as duas desordens na estrutura $L1_2$ são: A1 [Fig. 2.3(c)] que corresponde à estrutura *CFC* monoatômica e B1 [Fig. 2.3(b)] à *CFC* diatômica, com os dois elementos na mesma proporção. De modo semelhante que ocorre na estrutura $L2_1$, a desordem tipo-B1 ocorre quando há inversão dos sítios B e D , enquanto que a desordem tipo-A1 é devida a distribuição aleatória dos átomos X , Y e Z .

Então, do ponto de vista da ordem/desordens químicas, as expressões para os fatores de estrutura atômicos seguem a seguinte regra geral, se:

- (i) h, k e l têm mesma paridade, então $F = |f_A + f_B + f_C + f_D|$;
- (ii) h, k e l têm paridades diferentes e $h + k = \text{ímpar}$, então

$$F = |f_A - f_C + f_B - f_D|$$
;
- (iii) h, k e l têm paridades diferentes e $h + k = \text{par}$, então

$$F = |f_A + f_C - f_B - f_D|$$
;

Incluindo nas expressões acima os elementos Fe (sítios A e C), Mn (B) e Ga (D), temos as seguintes relações:

- (a) se h, k e l têm mesma paridade, então $F = |2f_{Fe} + f_{Mn} + f_{Ga}|$;
- (b) se h, k e l têm paridades diferentes, e $h + k = \text{ímpar}$, então

$$F = |f_{Mn} - f_{Ga}|$$
;
- (c) se h, k e l têm paridades diferentes, e $h + k = \text{par}$, então

$$F = |2f_{Fe} - f_{Mn} - f_{Ga}|$$
;

Como ocorre para a estrutura $L2_1$, a desordem atômica entre os átomos dos sítios B (Y) e D (Z) [Fig. 2.3 (b)] é medida quando há (i) diferença significativa entre os fatores de forma atômicos entre os átomos dos sítios B e D e (ii) o pico de difração cuja soma dos índices h e k ($h + k$) é um número ímpar [condição (b)]. Como exemplo, simulamos [61], o padrão de DRX da superestrutura $L1_2$ (Fig. 2.4) para a fase Fe_2MnGa com parâmetro de rede $a = (3,697 \pm 0,002) \text{ \AA}$. Nesse exemplo, notamos, de imediato, que os picos de Bragg, cuja soma $h + k$ é ímpar [(100), (210), (211), (300)], têm suas intensidades relativas [ao pico principal (111)] inferiores a 1,5%. Nota-se também uma diferença não significativa entre os fatores de forma atômicos para os átomos de Mn (f_B) e de Ga (f_D) (vide padrão de DRX da LH Fe_2MnGa [46, 54]), a existência de defeitos pontuais, tensões internas, textura e/ou desordens químicas na estrutura cristalina $L1_2$ também contribuem para a diminuição das intensidades destes picos [(100), (210), (211), (300)]; fatos que aumentam a dificuldade de mensurar (“desaparecimento” no *background* do padrão de DRX) a existência ou não das desordens atômicas, ou melhor, da existência de uma alta ordem química como requer a fase $L1_2$. Por outro lado, a presença destes

picos-chave [(100), (210), (211), (300)] em um padrão de DRX certamente indica um elevado grau de ordem atômica do material preparado.

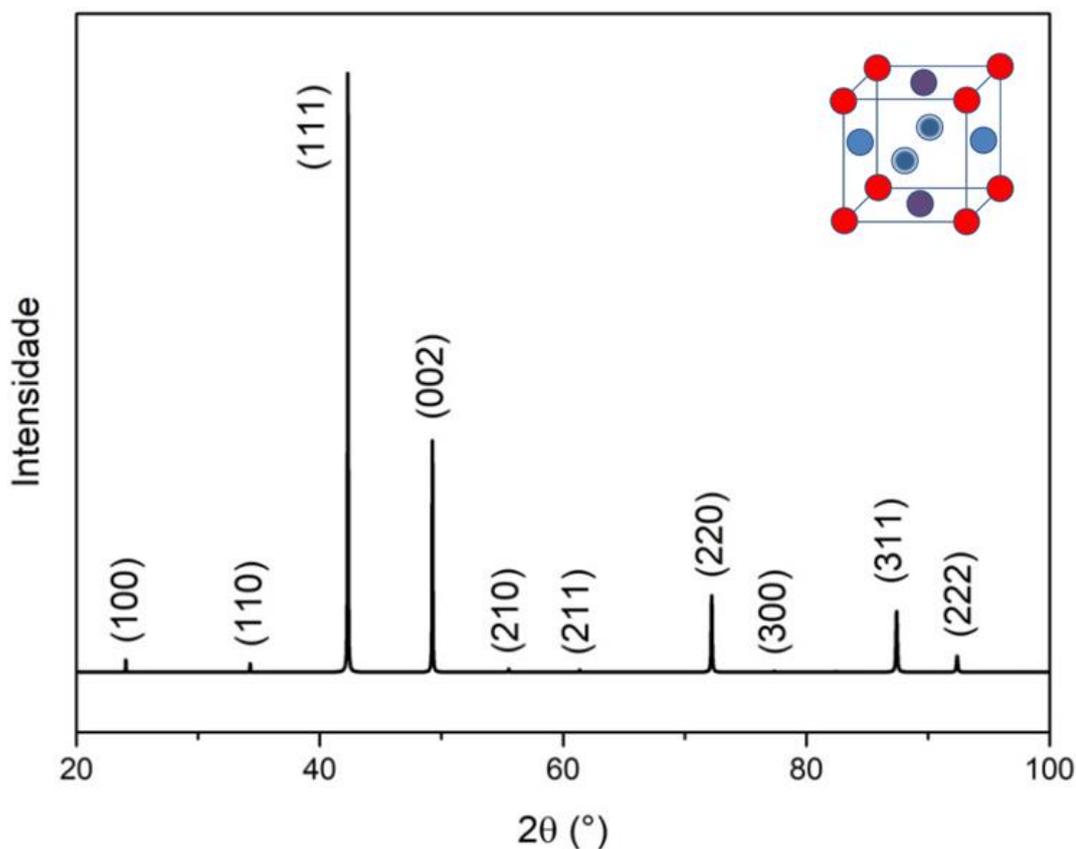


Figura 2.4 – Padrão de DRX simulado para o sistema Fe_2MnGa tendo a superestrutura $L1_2$ e parâmetro de rede $a = (3,697 \pm 0,002) \text{ \AA}$. O inset representa o arranjo atômico simulado, com o software Vesta [61], da superestrutura ordenada.

Devido às dificuldades acima mencionadas, ressaltamos que as desordens atômicas para fases X_2YZ com estrutura tipo $L1_2$ devem ser analisadas de outras formas. Por exemplo, avaliando a largura de linha dos picos de difração (ligando-os não somente ao tamanho de grão cristalino, mas também uma possível desordem química que leva a pequenas variações no parâmetro de rede do material).

Com o propósito de simplificação, adotaremos a seguinte notação:

I – estrutura $L2_1$ ordenada: $L2_1$;

II – estrutura $L2_1$ com desordem tipo-B2: $B2$;

III – estrutura $L2_1$ com desordem tipo-A2: $A2$;

IV – estrutura $L1_2$ ordenada: **$L1_2$** ;

V – estrutura $L1_2$ com desordem do tipo-B1: **$B1$** ;

VI – estrutura $L1_2$ com desordem do tipo-A1: **$A1$** .

2.2 – Propriedades Magnéticas:

Na secção anterior, discutimos brevemente a questão do arranjo atômico que leva à definição de uma LH. Sabemos, então, que há muitas décadas a comunidade científica vem demonstrando interesse no entendimento das propriedades magnéticas das LHs, pois estas são determinadas pelos seus arranjos atômicos [60]. Em particular, as LHs contendo Mn (estequiometria X_2MnZ), desde os primeiros estudos [1], são fonte de investigações continuadas, pois há grande potencial para o entendimento dos modelos de magnetismo (discussão dos modelos de magnetismo itinerante e localizado em metais $3d$) e também para aplicações tecnológicas, por exemplo, em dispositivos de spintrônica [62].

Em especial, a natureza localizada dos íons de Mn , no sistema X_2MnZ , favorece uma ordem FM que, por sua vez, se dá através da polarização dos elétrons sp , que fazem a intermediação de troca $Mn - Mn$, via interação RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*) [23]. Sabemos também que a interação RKKY é fortemente dependente do número de elétrons de condução e das distâncias interatômicas dos íons magnéticos (Mn) [23, 63], com isto, a ordem entre os momentos magnéticos das LH pode ser do tipo FM, AFM ou ainda competição entre estes dois estados, podendo favorecer uma configuração não colinear entre os momentos dependendo das anisotropias do sistema. No caso do sistema Ni_2MnZ [6, 10, 64], há vários trabalhos publicados que tratam da influência do excesso ou da carência de Mn sobre o tipo de ordenamento magnético [6, 10, 64], efeitos magneto-estruturais [6, 64], efeito de memória de forma [6], entre outros [2, 8, 10, 64]. Mais especificamente,

o sistema Ni_2MnZ tem interessado a comunidade científica desde os anos 2000, pois se cristaliza “facilmente” com um arranjo atômico do tipo $L2_1$, além de poder apresentar transição de fase estrutural induzida ou por temperatura ou por H_{ap} [2, 6, 8, 10, 64]. A transição de fase martensítica (TFM) pode ser encontrada no composto Ni_2MnZ ($Z = Al$ ou Ga), mas para outros Z ($= Sn, In, etc$), este fenômeno só ocorre com excesso ou carência de Mn devido à substituição por átomos Z .

Diferentemente do sistema Ni_2MnZ , onde os resultados são bastante lineares (sem grandes controvérsias), cresceu, na última década (2010), o interesse no sistema Fe_2MnZ ($Z = Ga$ ou Al) [35-56], pois além de controvérsias sobre propriedades magnéticas e estruturais [36, 39, 43, 44, 51, 52, 54], este sistema tem propriedades mecânicas, estruturais e magnéticas muito distintas daquelas encontradas no sistema Ni_2MnZ .

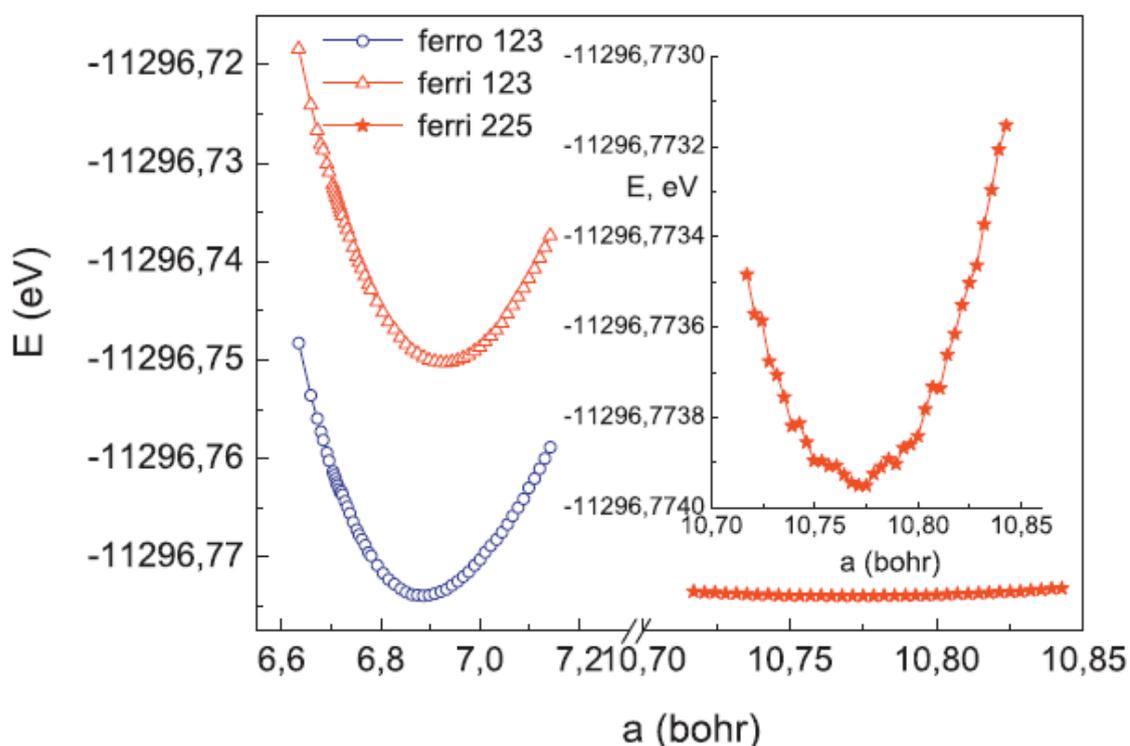


Figura 2.5 – Otimização do volume de Fe_2MnGa para estruturas do tipo $L2_1$ (225) e do tipo $L1_2$ (123) [39].

Em particular, estudos mostram que o sistema Fe_2MnGa é extremamente sensível a variações estequiométricas, podendo, por conta disto, se estabilizar em diversas

estruturas cristalinas [39, 44, 51, 52], que podem (ou não) apresentar TFM. Kudryavtsev *et al.* mostram [39] que mínimas variações na estequiometria do sistema levam a uma mistura de fases cristalinas ($CCC+CFC$). Os autores mostram ainda resultados de cálculos de estrutura eletrônica da composição heusleriana (Tabela 2.1), onde é possível verificar que os mínimos de energias das fases $L2_1$ e $L1_2$ estão muito próximos ($\sim\mu eV$), sendo a fase $L1_2$ a mais estável (vide Fig. 2.5). Porém, os resultados dos picos das curvas de densidades de estados, próximo da energia de Fermi, mostram a estrutura $L2_1$, com acoplamento antiparalelo entre os momentos dos átomos de Fe e Mn (FI) a mais estável.

Por outro lado, estudos mostram que é possível a cristalização da fase do tipo CCC pura ($B2$) e próxima da estequiometria de Fe_2MnGa por *melt-spinning* [44, 53]. No entanto, os mesmos estudos salientam que pequenas variações nos parâmetros de preparação das fitas (velocidade de rotação da superfície onde o líquido fundido é lançado, taxa de resfriamento, etc) podem acarretar na cristalização da fase $L1_2$ ou mistura de fases [44]. Teoricamente, o tipo de acoplamento previsto da fase CCC é o ferrimagnético (FI) com momento magnético total (μ_T) de $2,01\mu_B$ por fórmula unitária, além de apresentar um *gap* de energia em torno do nível de Fermi, que gera um caráter semimetálico do material [57], mas que ainda não foi experimentalmente detectado [44, 53].

Resultados experimentais também mostram que a liga Fe_2MnGa tem T_C da ordem de $170 K$ [44]. Xin *et al.* [53] identificaram dependência de algumas propriedades físicas no sistema Fe_2MnGa em função das desordens, tensões e defeitos na rede. Como exemplo, Xin *et al.* [53] mostraram que o μ_T medido experimentalmente é da ordem de $4\mu_B/f.u.$, ou seja, aproximadamente o dobro do previsto teoricamente [57]. Os autores [53], então, associaram esta divergência ao acoplamento FM que é induzido pelo Fe nos átomos de Mn quando os mesmos ocupam os outros sítios da rede cristalina devido à redução das distâncias $Fe - Mn$.

Em resumo: a fase magnética a ser estabilizada no sistema Fe_2MnGa ($L2_1$: FM ou FI ou $L1_2$: FM ou FI) não havia sido completamente definida até 2015, quando Passamani *et al.* [46] desenvolveram, na Ufes, uma metodologia para preparar este material em fase única $L1_2$ e caracterizaram o seu estado magnético [46, 54]. Nestes estudos foram também demonstrados que esforços mecânicos aplicados para a

transformação das esferas fundidas e tratadas em fitas de algumas dezenas de μm de espessura (através de laminação a frio) levava uma mudança significativa nas propriedades magnéticas. Do ponto de vista do magnetismo, esses trabalhos realizados na Ufes [46, 54] revelaram que: (i) as sub-redes dos átomos de Mn e de Fe têm diferentes valores de T_C ($T_C^{Mn} > 300 K$, enquanto que a sub-rede de Fe (T_C^{Fe}) abaixo de $300 K$), (ii) há uma forte competição entre interações $Mn - Mn$, $Fe - Fe$ e $Mn - Fe$ para temperaturas abaixo de T_C^{Fe} , levando a estados magnéticos não puramente antiparalelos entre os momentos dos átomos de Fe e Mn (estado magnético frustrado: competição das interações FM e AFM dos diferentes sítios), (iii) não há TFM, pois o material Fe_2MnGa é dúctil e (iv) esforços mecânicos produzem desordem química, que muda substancialmente as propriedades magnéticas deste sistema. Com relação ao estado magnético, a definição do estado não colinear se deu tomando a observação experimental de redução da magnetização com a diminuição da temperatura para valores abaixo de $300 K$ [Fig. 2.6 (b)] e o fato de que o EM do ^{57}Fe apresentava um estado paramagnético em $300 K$, enquanto a magnetização era não nula em $300 K$ e o trabalho teórico [39] que indicava fase FI da superestrutura $L1_2$ com $\mu_{Fe} = 1,8\mu_B$, $\mu_{Mn} = -3,1\mu_B$ e $\mu_{Ga} = -0,02\mu_B$. Um ponto interessante que ficou no material Fe_2MnGa com estrutura $L1_2$ foi à questão de ordens magnéticas distintas para as sub-redes de Fe e Mn , portanto assunto que deveria ser investigado em outros sistemas similares, por exemplo, Fe_2MnAl .

Tabela 2.1 – Momentos magnéticos totais (em μ_B por fórmula unitária) e individuais (em μ_B), densidade de estados no nível de Fermi e mínimos de energia para Fe_2MnGa em diferentes tipos de fase cristalina e estados magnéticos [51].

Structure	Magnetic order	μ_{tot} μ_B	μ_{Fe} μ_B	μ_{Mn} μ_B	μ_{Ga} μ_B	$N(E_F)$ (states/eV spin)	E_{tot} (eV)
Tetragonal	FM	6.355	2.231	2.101	-0.112	5.10	-11296.7456
Tetragonal	FI	0.201	-1.620	3.070	0.020	2.43	-11296.7621
$L2_1$	FI	2.010	-0.450	2.870	0.000	1.65	-11296.7502
$L1_2$	FM	6.130	1.980	2.290	-0.090	3.84	-11296.7666
$L1_2$	FI	0.480	-1.760	2.950	0.002	3.56	-11296.7424

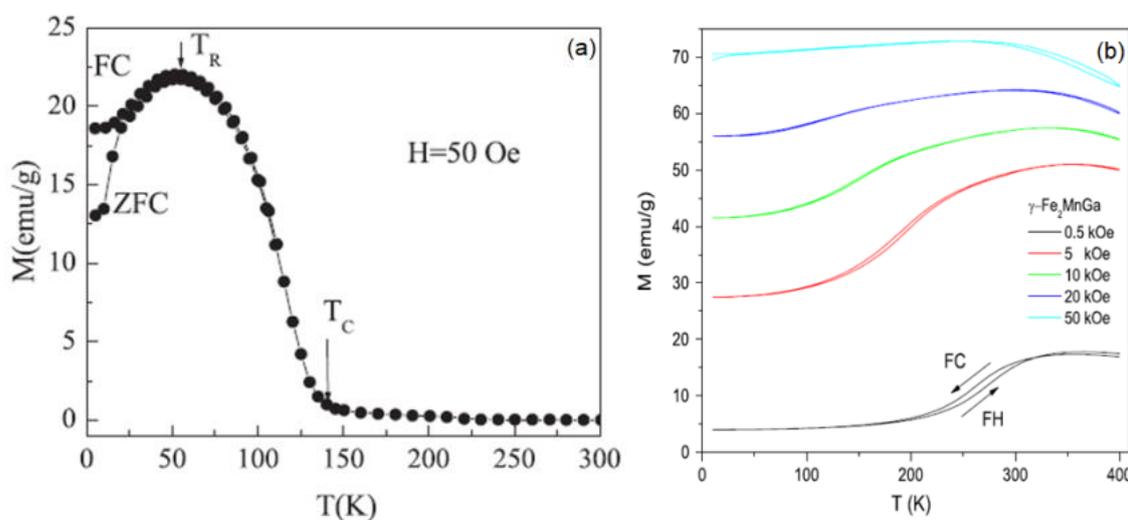


Figura 2.6 – (a) Magnetização em função da temperatura de fitas Fe_2MnAl para um campo aplicado de 50 Oe nos regimes ZFC e FC [37]. (b) Curvas de FC e FH de $M(T)$ com diferentes campos aplicados para $\gamma - Fe_2MnGa$ [54].

É importante lembrar que o sistema $Fe - Mn - Al$ (de estequiometrias arbitrárias) tem sido tema de estudos desde a década de 80 [65, 66] devido ao seu potencial de substituição de alguns aços inoxidáveis (boas propriedades mecânicas e baixo custo de produção). Por outro lado, a sua proporção heusleriana (Fe_2MnAl) é contemplada por diversos estudos que abordam os estados magnéticos dos sistemas desordenados e/ou fora da estequiometria, mas com discrepantes resultados [23-37]. Além disto, este é um sistema interessante para investigarmos a questão de distintos valores de T_C para as sub-redes de Fe e Mn , agora simplesmente mudando o tipo de estrutura cristalina.

Na literatura, podemos encontrar diversos métodos de preparação e de TT de amostras da LH Fe_2MnAl [23-37]. Dos muitos resultados reportados na literatura, há vários com a presença de fases espúrias [30, 35, 37], além de desordens químicas inerentes aos diferentes processos de preparação das amostras, o que tem trazido certa controvérsia com relação aos resultados publicados [23-37, 56]. Este sistema também se mostra sensível aos métodos de preparação [35, 37, 56] e tensões externas aplicadas [28, 29, 56]. Estes pontos levam a uma necessidade de aprofundamento das investigações para um melhor entendimento da LH Fe_2MnAl , bem como de suas propriedades magnéticas.

Especificamente, a depender do método de fabricação da LH Fe_2MnAl e do seu TT, observamos um ordenamento magnético ou à temperatura ambiente [30] ou em torno de 150 K [37], ou ainda, amostras com frações misturadas entre ordenadas e desordenadas magneticamente. Embora exista relato [34] da cristalização de fase *CFC*, em proporção fora da estequiometria, normalmente a LH Fe_2MnAl se cristaliza na estrutura $L2_1$, como observado no sistema Ni_2MnAl . Enquanto a LH Fe_2MnAl não apresenta TFM, na LH Ni_2MnAl há ocorrência.

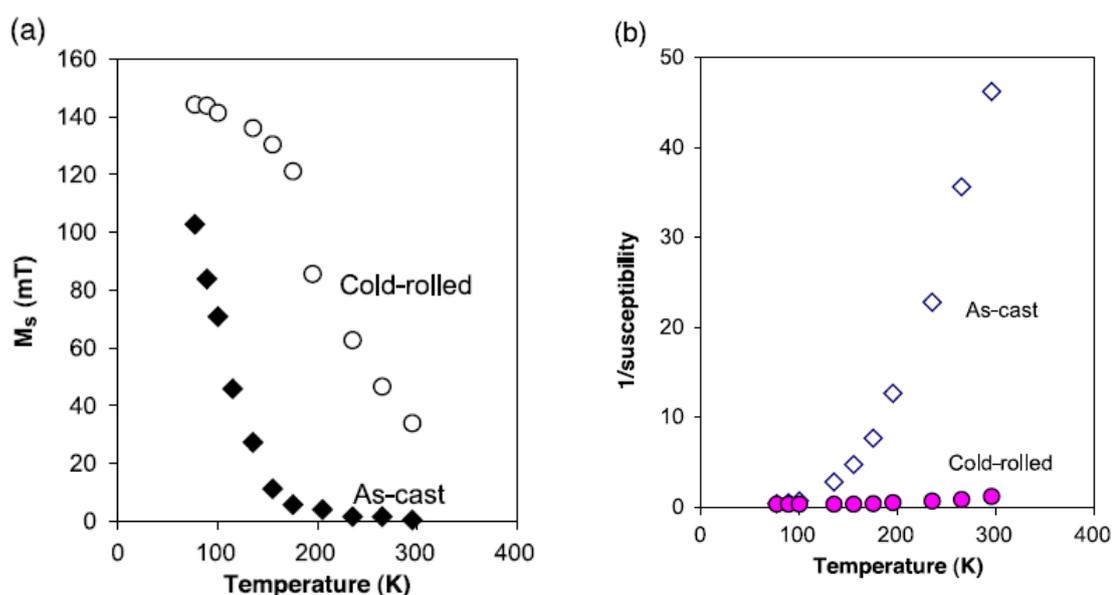


Figura 2.7 – (a) Magnetização de saturação e (b) susceptibilidade recíproca em função da temperatura para amostra como tratada e laminada a frio (*cold-rolled*) de Fe_2AlMn [29].

Em particular nos últimos anos, um conjunto de estudos [28, 29] foi realizado acerca dos efeitos relacionados a tensões mecânicas aplicadas na LH Fe_2MnAl levemente fora da estequiometria (transformação em lâminas). Foi então constatado, por meio de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que as tensões mecânicas induzem deslocamentos planares, criando regiões de discordâncias (*anti-phase boundaries* – APB) e, com medidas de magnetização nestas amostras antes e após as deformações, foi observado um ordenamento magnético a 300 K no material deformado, como mostra a Fig. 2.7. Esta ordem magnética foi explicada assumindo a formação de aglomerados de Fe . Este efeito, nomeado como *strain-induced ferromagnetism* (SIF) ou ferromagnetismo induzido por tensão (tradução livre), foi anteriormente explicado por Takahashi [68] estudando ligas binárias de $Fe - Al$.

Para melhor visualização da formação dos *clusters* FM, voltemos às propriedades estruturais do sistema. Na Fig. 2.8 apresentamos as possibilidades para os deslocamentos de planos na estrutura $L2_1$ de um material dúctil que podem levar a uma aproximação dos átomos magnéticos de *Fe* e/ou *Mn*, por exemplo, na LH Fe_2MnAl . De acordo com Wittmann *et al.* [28] estes deslocamentos devem ocorrer em duas famílias distintas de planos para a formação dos *clusters* FM: (i) planos (110) se deslocando de $a/4$ na direção $\langle 111 \rangle$ e (ii) planos (010) se movimentando de $a/2$ na direção $\langle 100 \rangle$. Desta forma, dependendo dos sucessivos deslocamentos dos planos, os átomos de *Fe* poderão ter números diferentes de primeiros vizinhos de *Fe* (Fig. 2.8 lado direito), com distâncias interatômicas menores nas ligas desordenadas em comparação com a LH $L2_1$, uma vez que alguns átomos de *Fe* podem assumir a posição centrada na rede cúbica, aumentando, assim, as forças de troca dos íons deste elemento.

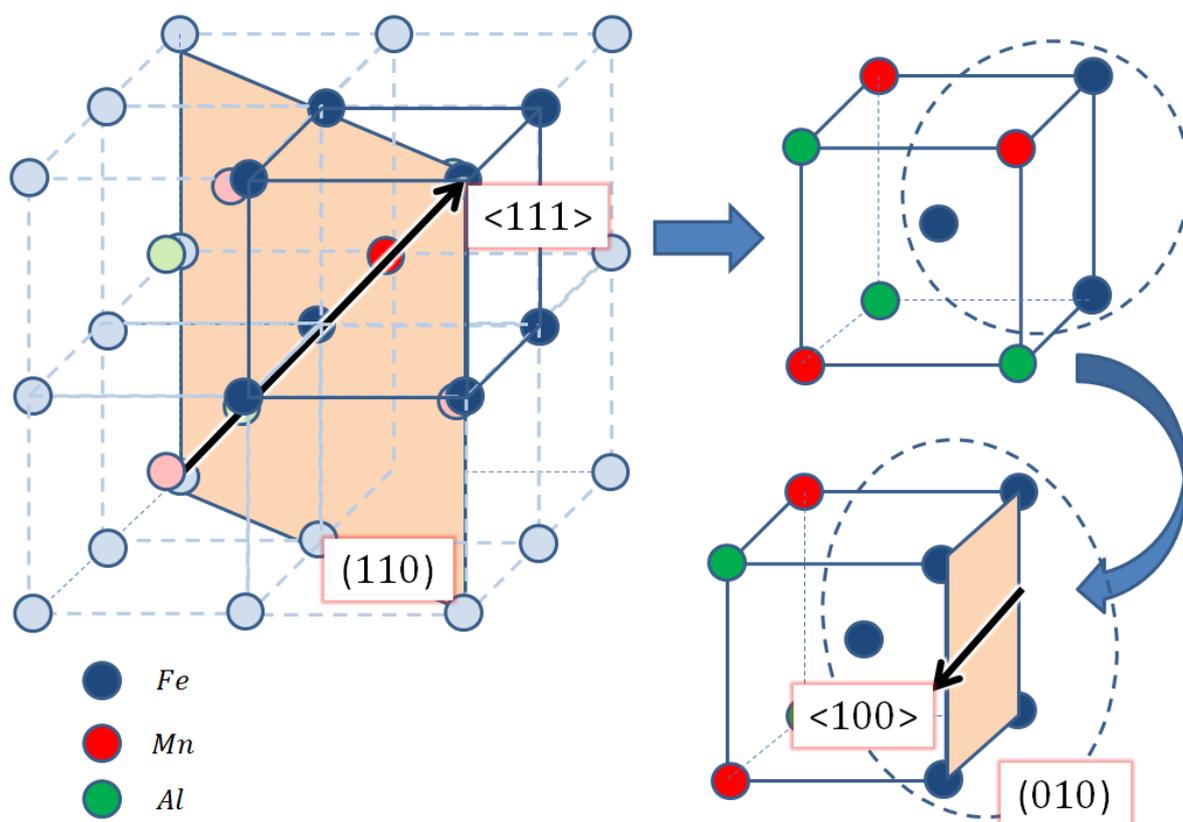


Figura 2.8 – (Lado esquerdo) Arranjo atômico de uma estrutura $L2_1$, indicando as direções de deslocamento dos planos para explicar o mecanismo de criação das *anti-phase boundaries* (APB), as quais induzem *clusters* FM de *Fe* no caso da LH Fe_2MnAl .

Em relação à LH Fe_2MnAl , Buchelnikov *et al.* [42, 45] realizaram cálculos de primeiros princípios com diferentes configurações possíveis para o sistema (Fig. 2.9) e sugerem que o seu estado fundamental é AFM. Porém, um estado FI é possível e compete com o AFM em termos de energia. Liu *et al.* [37] iniciaram o caminho para o entendimento do comportamento real do sistema através da fabricação de fitas produzidas por *melt-spinnig* e TT detectando a formação da estrutura tipo $L2_1$. Os dados das medidas de $M(T)$ do trabalho de Liu *et al.* [37] [vide Fig. 2.6(a)] sugerem uma ordem magnética abaixo da temperatura ambiente ($T_C < 150 K$), fato não convencional na maioria das LH (geralmente são materiais ferromagnéticos à temperatura ambiente na estrutura $L2_1$).

Adicionalmente, abaixo de $50 K$ [Fig. 2.6 (a)], Liu *et al.* observaram: (i) uma redução significativa da magnetização, similar, em certo grau, à observada no sistema Fe_2MnGa [vide Fig. 2.6(b)] e (ii) fenômenos anômalos de transporte inerentes a competições AFM e FM [37]. No entanto, as fitas, produzidas por *melt-spinning*, também apresentam fases segregadas (não identificadas no trabalho), fato este que dificulta descrever, com precisão, um comportamento magnético da LH Fe_2MnAl . Assim, considerando o fato de que a curva $M(T)$ da LH Fe_2MnAl , preparada por Liu *et al.* [37], apresenta aspecto semelhante às curvas $M(T)$ para Fe_2MnGa , temos um indício de que a LH Fe_2MnAl também pode se comportar como um sistema de duas sub-redes magnéticas independentes, como visto no sistema Fe_2MnGa .

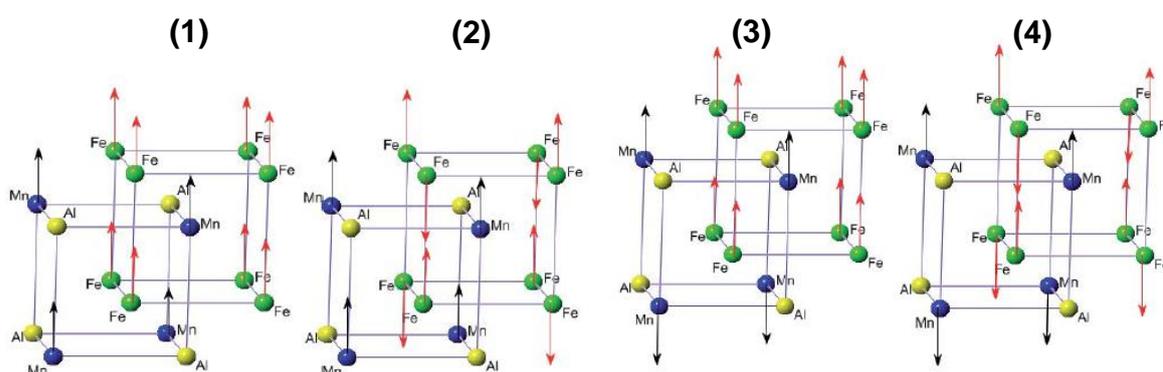


Figura 2.9 – Diferentes configurações possíveis para o sistema Fe_2MnAl . Ordenamentos: (1) FM, (2) FI 1, (3) FI 2 e (4) AFM [45].

Do ponto de vista teórico, há também divergências nos valores dos momentos magnéticos de cada elemento na LH Fe_2MnAl , conforme dados apresentados na

Tabela 2.2. Enquanto os valores dos momentos magnéticos do Mn (μ_{Mn}) e do Al (μ_{Al}) têm resultados coerentes entre os diferentes trabalhos, com valores médios em torno de $2,3 \mu_B$ e $-0,1 \mu_B$, respectivamente, os momentos μ_{Fe} assumem valores bastante discrepantes, variando de $-1,8 \mu_B$ [42, 48] até valores bem baixos de $-0,06 \mu_B$ [49]. Valores que foram obtidos pelo método do funcional da densidade (DFT), mas com diferentes “pacotes” de cálculo e configuração dos acoplamentos dos íons magnéticos da rede. A questão do valor μ_{Fe} talvez possa ser “elucidada” com auxílio da EM do ^{57}Fe aplicada na LH Fe_2MnAl .

Antes de finalizar a discussão e considerando a possibilidade do modelo de duas sub-redes magnéticas com distintos valores T_C , trazemos, em tela, a proposta teórica de Naoum Karchev [69] para descrever o magnetismo de sistemas magnéticos diônicos do tipo $MnCr_2S_{4-x}Se_x$ e talvez os sistemas Fe_2MnZ ($Z = Al$ e Ga).

Tabela 2.2 – Momentos magnéticos calculados para Fe_2MnAl em diferentes trabalhos teóricos.

Referência	Momento magnético (μ_B)		
	Fe	Mn	Al
Zagrebin <i>et al.</i> [48]	$\sim 1,8$	$\sim 2,2$	$\sim -0,19$
Buchelnikov <i>et al.</i> [45]	$\sim 1,75$	$\sim 2,15$	–
Galanakis <i>et al.</i> [21]	$-0,275$	$2,548$	$-0,019$
Azar <i>et al.</i> [38]	$-0,152$	$2,32$	$-0,015$
Jain <i>et al.</i> [55]	$-0,27$	$2,29$	$-0,01$
Belkhouane <i>et al.</i> [49]	$-0,06$	$2,06$	$-0,06$

Karchev [69] assume a teoria modificada de válvulas de *spin* e sugere a existência de um sistema magnético constituído de duas sub-redes magnéticas com diferentes *spins*. Esse sistema se comporta de tal maneira que suas sub-redes magnéticas sejam independentes e que a energia de troca entre estas sub-redes seja suficientemente pequena em relação à energia de acoplamento de íons intrassub-rede. Em outras palavras, segundo Karchev [69], em um sistema com duas sub-redes FIs, com *spin* S_{1i} na sub-rede *A* e S_{2i} na sub-rede *B*, a hamiltoniana do sistema pode ser descrita como:

$$H = -J_1 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle_A} S_{1i} \cdot S_{1j} - J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle_B} S_{2i} \cdot S_{2j} + J \sum_{\langle ij \rangle} S_{1i} \cdot S_{2j} \quad (1)$$

onde a soma se dá em todos os sítios da rede cúbica tridimensional, sendo $\langle ij \rangle$ os vizinhos mais próximos. Os dois primeiros termos descrevem interações FM de Heisenberg de trocas intrassub-redes, enquanto a natureza do terceiro termo é AFM. Karchev faz simulações de curvas de $M(T)$ tomando diferentes temperaturas de ordem para *Mn* e *Se*, e é capaz de explicar a queda da magnetização com a redução da temperatura que é observada experimentalmente no sistema $MnCr_2S_4-xSe_x$. Então, baseado no que já foi exposto até o presente momento sobre o sistema Fe_2MnZ ($Z = Al$ e Ga), podemos também assumir este modelo para buscar entender os dados do sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$, que será investigado nesta tese.

Portanto, considerando que: (i) a LH Fe_2MnGa foi amplamente estudada por pesquisadores da Ufes e que usamos uma metodologia de preparação da amostras em forma de lâminas [46, 54], (ii) *Ga* (4s4p) e *Al* (3s3p) têm raios atômicos distintos, mas são elementos isoeletrônicos e apresentam, do ponto de vista experimental, estruturas cristalinas diferentes nas LH Fe_2MnGa ($L1_2$) e Fe_2MnAl ($L2_1$), (iii) a LH Fe_2MnAl requer maiores investigações sobre questões do tipo: temperatura de TT, T_C , distintas temperaturas de ordens das sub-redes do *Fe* e do *Mn* e (iv) a existência dos resultados dissonantes a cerca das propriedades destes sistemas Fe_2MnZ , realizamos, nesta tese, um estudo sistemático da substituição de átomos de *Ga* por *Al* ($Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$), para melhor compreender a questão da estabilização das fases cristalinas $L1_2$ e $L2_1$ presentes nas LHs e suas propriedades magnéticas locais (EM) e volumétricas (medidas de magnetização e susceptibilidade) deste sistema bem como esclarecer pontos controversos publicados na literatura.

Capítulo 3

3 – Materiais e métodos

3.1 – Preparações das amostras

3.1.1. – O forno arco-voltaico

Composto por (i) uma base circular de cobre (*Cu*) maciça de aproximadamente 5 *cm* de espessura, onde há três depressões usadas para depositar os materiais a serem fundidos (em uma das depressões, um botão de titânio de 1*g* é sempre fundido antes da fusão dos metais das ligas para teste da atmosfera residual da câmara - *getter*), (ii) uma câmara pirex contendo, na sua parte interna, uma folha cilíndrica de *Cu* acoplada na base de *Cu* (favorece a dissipação de calor, reduzindo o aquecimento do pirex), (iii) um tampo circular em *Cu*, onde se encontra acoplado a um eletrodo móvel tubular (fixado via uma sanfona e vedada com *O-rings*) também em *Cu* arrefecido com água gelada mantida a 10 °C (água circula nas paredes internas do tubo de *Cu*), o forno arco-voltaico tem também sua base de *Cu* (arrefecida pela água do ciclo fechado) uma ponta de tungstênio (*W*) ligada a um gerador de corrente elétrica DC. Neste gerador (marca ESAB – LHE250), é regulada a intensidade de corrente entre 70 *A* e 110 *A*, dependendo do material a ser fundido (controla-se a potência do plasma para fusão dos metais). Maiores detalhes sobre o forno podem ser obtidos na Ref. [70]. A câmara de fusão do forno (Fig. 3.1) é ligada a um sistema de vácuo, cuja bomba mecânica pode produzir vácuo de aproximadamente 3,0 *kPa* (usamos uma bomba seca *Scroll* para evitar contaminação de vapor de óleo, que retorna das bombas mecânicas não secas – quando usamos uma bomba não seca, utilizamos uma serpentina de *Cu* mergulhada

em N_2 líquido para conter o óleo da bomba). Há também uma linha de argônio ultrapuro (5N pureza), de modo que combinarmos bombeamento e abastecimento com argônio na câmara de fusão. Este processo independente de abastecimento/bombeamento favorece redução de gases reativos durante a fusão de amostras, reduzindo assim a contaminação por impurezas da atmosfera residual da câmara de fusão durante o processo de fusão das amostras. O gás argônio final, com pressão abaixo da atmosfera na câmara de fusão, serve para gerar o plasma usado na fundição dos metais.

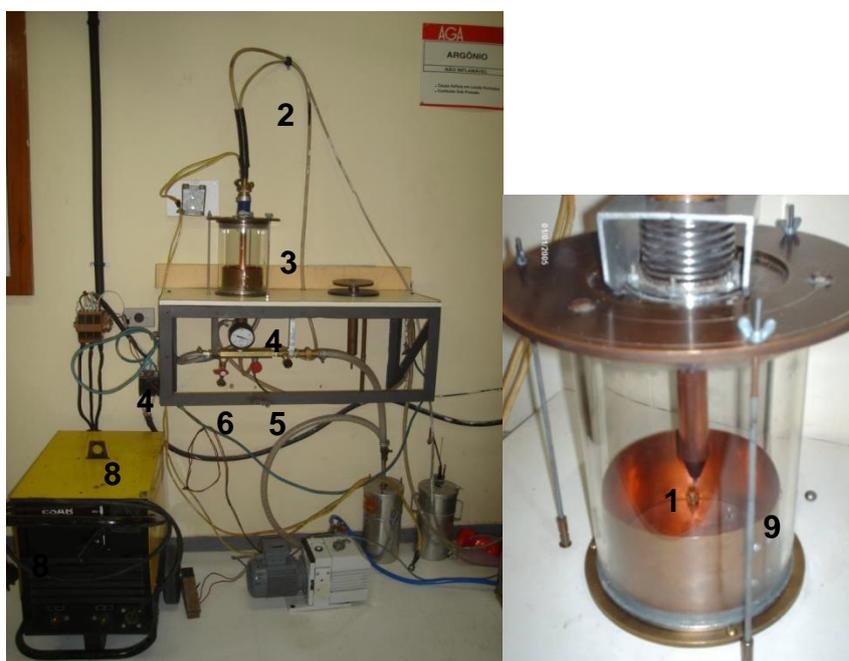


Figura 3.1 – Forno de Fusão a arco elétrico e seus componentes. (1) Haste móvel (eletrodo), (2) Refrigeração da haste e base, (3) Câmara de Fusão, (4) Vacuômetro, (5) Entrada de Argônio, (6) Entrada de Ar, (7) Bomba Mecânica (Vácuo), (8) Fonte de corrente DC, (9) Eletrodo da base.

3.1.1.1 – Fusão das Amostras

Para a obtenção das ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$, utilizamos o método de fusão, em forno arco-voltaico, de metais de alto grau de pureza (melhor do que 4N).

A fusão se deu usando uma metodologia desenvolvida há mais de três décadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (Lemag) da Ufes. Após os cálculos estequiométricos realizados, colocamos porções dos metais, constituintes das ligas [“pesados” em balança de precisão (0,001g) e já considerando as possíveis perdas pelas múltiplas fusões (cinco vezes)], dentro das depressões da câmara de fusão, juntamente com o *getter* de *Ti*, localizado em outra depressão da base em *Cu*. Fechamos a câmara de fusão, e uma atmosfera inerte de argônio foi produzida fazendo, pelo menos, cinco “lavagens” na câmara de fusão com argônio ultrapuro (lavagem = processo de bombeamento/vácuo e adição subsequente de argônio). Na última lavagem, a atmosfera de argônio é mantida para propiciar a formação do plasma térmico, responsável pela fusão dos metais. Sequencialmente, o *getter* é fundido para testar e/ou capturar o oxigênio residual da câmara de fusão; processo este que serve de avaliação da qualidade da atmosfera residual da câmara de fusão. Finalmente, os elementos são fundidos diversas vezes (cinco) com a finalidade de garantir a maior homogeneidade possível (após cada fusão e resfriamento do botão oval da amostra, o botão é rodado de cabeça para baixo e uma nova fusão, começando em seu lado oposto, é realizada). As amostras produzidas, de aproximadamente 1,0 g, tiveram perda inferiores a 2,0 % da massa total, sendo que o elemento que mais perdeu foi o *Mn*. Como dito, esta perda em massa foi compensada com excesso de *Mn*, previamente estabelecido com as fusões individuais dos metais constituintes das ligas (*Fe*, *Al* e *Ga* praticamente não tiveram suas massas alteradas durante as fusões consecutivas dos metais individuais). Produzidos os botões e considerando que as caracterizações necessitavam de medidas em processo de transmissão da radiação através da amostra e que o processo de pulverização nas LH à base de *Fe* era inviável (material dúctil), produzimos amostras em forma de fitas/lâminas. Ou seja, considerando que as ligas produzidas eram materiais dúcteis [diferente das ligas Heusler Ni_2MnZ ($Z = Al$ e Ga)], após sua fundição, os botões ovais foram submetidos a um processo de compressão (Fig. 3.2 – lado esquerdo), para maior achatamento. Após o achatamento adicional, a produção das fitas das ligas se deu através do processo de laminação a frio (Fig. 3.2 – lado direito). Neste processo, os materiais, obtidos por severas deformações plásticas consecutivas, apresentam-se

como tendo forma de fitas de espessura controlada da ordem de dezenas de micrometros (μm).



Figura 3.2 – Imagem da prensa hidráulica (foto do lado esquerdo), que amassou as amostras fundidas inicialmente e do laminador (foto do lado direito) que transformou a “esfera” amassada em fitas das ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$.

3.1.2 – Tratamento térmico:

Após a laminação das ligas pseudo-Heusler $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$, realizamos os TTs em atmosfera controlada, de distintas maneiras, obviamente levando em conta as peculiaridades que foram observadas durante os experimentos. Por exemplo, para a liga Fe_2MnAl , procedemos com o TT em dois protocolos. Na primeira rota de TT, tratamos pedaços das fitas no forno Mössbauer (Fig. 3.3)

acoplado a uma bomba mecânica seca, que garantiu um vácuo da ordem de $0,1 Pa$ durante as $15 h$ de TT. Escolhemos as temperaturas $T_0 = 373 K, 473 K, 573 K, 673 K$ e $773 K$ para o primeiro protocolo (o valor mais alto de T_0 neste protocolo já favorece a precipitação de Al da liga, como será discutido adiante). O resfriamento da amostra, em vácuo, seguiu a Lei de resfriamento Newton [$\Delta T = T_0 \exp(-\alpha t)$]. Em geral, após $24 h$ de resfriamento, amostra retornava a $300 K$ (não foi possível realizar o processo de TT com *quenching*).



Figura 3.3 – Imagem do Forno Mössbauer utilizado para tratamento térmico em temperaturas até $773 K$ (baixas temperaturas).

No segundo protocolo, um pedaço da fita foi encapsulado num tubo de quartzo, em vácuo ($10^{-5} Torr$), com pedaço de tântalo para absorver (função de *getter*) o oxigênio residual do tubo de quartzo. O encapsulamento foi feito de forma que o tântalo (Ta) não entrasse em contato direto com a amostra, evitando assim a contaminação da mesma por Ta (Ta reage com metais $3d$ da liga em T acima de $800 K$). Para isto, preparamos um tubo de quartzo com duas câmaras conectadas por um estrangulamento. Na primeira câmara, colocamos a amostra a ser tratada,

enquanto que na segunda, conectada à primeira por um estrangulamento, adicionamos o pedaço de Ta (*getter*). Com isto, fomos capazes de fazer um vácuo no tubo como um todo, com uma bomba turbo-molecular, e selando-o, com maçarico. Os valores de T_0 no Protocolo 2 foram 873 K e a 1073 K, respectivamente. O tempo de TT foi de três dias e o resfriamento dos tubos de quartzo (amostra) se deu em um banho de água gelada, quebrando o tubo de quartzo e fazendo com que a amostra entrasse em contato direto com a água do recipiente (*quenching*). No caso da liga Fe_2MnGa , realizamos os mesmos protocolos descritos para a liga Fe_2MnAl , entretanto, as temperaturas arbitradas foram de 573 e 673 K (Protocolo 1) com duração 24 h e, no Protocolo 2, 873 K e 1023 K durante 24 h, seguido de *quenching*. Nas ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$, as TT escolhidas foram 573 K e 673 K (Protocolo 1), com intervalos de tempo de 10 min, 3 h e 15 h (parâmetros que foram ajustados após a não observação de segregação dos elementos após o tratamento).

3.2 – Técnicas de Análise

3.2.1 – Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer é um fenômeno descoberto em 1958 por Rudolf Mössbauer [71], que envolve a emissão e absorção ressonante de radiação gama entre um núcleo fonte (emissor) e um núcleo absorvedor (amostra), sem que haja processo de recuo dos átomos no emissor e do absorvedor. Neste efeito, usa-se, em geral, um isótopo radioativo que decai ao estado fundamental passando por diferentes estados excitados, conseqüentemente emite radiação gama (raios- γ de energias maiores do que 10 keV). Em nosso trabalho, usamos fonte radiativa de ^{57}Co em matriz de Rh ($^{57}Co:Rh$). Cabe ainda ressaltar que as matrizes das fontes radiativas são escolhidas de tal forma que: (i) sejam paramagnéticas em todo o intervalo de temperatura de medida, (ii) apresentem uma estrutura cristalina cúbica (não tenha gradiente de

campo elétrico, que desdobraria os níveis nucleares com momento angular de *spins* maiores do que 1/2) e (iii) tenham um alto fator de Debye $f = \exp(-\varepsilon_\gamma / \langle x^2 \rangle)$, onde f é a probabilidade de emissão/absorção dos núcleos com fônons zero, ε_γ a energia da radiação emitida/absorvida e $\langle x^2 \rangle$ o deslocamento quadrático médio dos átomos na fonte/absorvedor durante o processo de emissão; este último intimamente ligado à temperatura de Debye da rede (θ_D), tal que, nestas condições e usando um detector a gás (geralmente gás nobre *Kr*, *Xe*, etc), tem-se um experimento praticamente com emissão de radiação gama “monocromática” no caso do $^{57}\text{Co}:Rh$, se usarmos um selecionador de energia. De fato, as emissões da fonte de $^{57}\text{Co}:Rh$ são fótons de energias iguais: 6,7 keV (emissão de raios-X da captura eletrônica), 14,4; 123 e 137 keV das transições eletrônicas dos estados 5/2, para 3/2 e para o 1/2 do ^{57}Fe . Então, com um selecionador de energia, chamado monocanal, ajusta-se a contagem dos fótons de 14,4 keV e o experimento pode ser considerado como de emissão monocromática.

Conseqüentemente, em um experimento Mössbauer os fótons de fontes radiativas (emissores) podem ser reabsorvidos por núcleos de mesmo isótopo nas amostras (absorvedores) por um processo chamado absorção ressonante nuclear, desde que a energia dos fótons emitidos tenha valor de energia igual à diferença de energia dos níveis similares dos núcleos do absorvedor (níveis isoméricos) [72-74]. Como, em geral, os átomos da fonte e do absorvedor estão em ambientes químicos distintos, as interações elétricas (cargas eletrônica e nuclear) e magnéticas (*spins* eletrônico e nuclear), chamadas de interações hiperfinas ($\sim 10^{-6} - 10^{-8} \text{ eV}$), produzem pequenas diferenças de energias entre os estados excitados e fundamentais da fonte e do absorvedor.

Então, para que a ressonância nuclear ocorra há necessidade de correção destas energias distintas entres os ambientes químicos dos átomos da fonte e do absorvedor. O método comumente usado para corrigir estas diferenças nas energias nucleares da fonte e do absorvedor é o efeito Doppler (movimento relativo entre fonte e absorvedor). Em nosso caso, optamos pelo movimento periódico da fonte de $^{57}\text{Co}:Rh$ com um motor (funcionando com uma onda triangular ou senoidal), enquanto a amostra ficou em “repouso”. Como os núcleos têm propriedades conhecidas, e o que muda, em geral, são os ambientes químicos das amostras

(fonte é sempre a mesma), medem-se, então, os campos elétricos e magnéticos do ambiente das amostras “sentido” pelos átomos sondas Mössbauer (somente alguns isótopos de toda a Tabela Periódica apresentam o efeito Mössbauer [72]). No caso do Fe , somente o isótopo ^{57}Fe (2,2 %) apresenta o efeito Mössbauer, portanto, estamos medindo as interações hiperfinas nos 2,2 % de ^{57}Fe existentes nas ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$.

Com relação às interações hiperfinas, maiores detalhes podem ser obtidos em vários livros textos [72-75], mas as principais grandezas que mediremos são: (i) o deslocamento isomérico, δ , que está intimamente ligado as diferentes densidades eletrônicas “ s ” nos núcleos da fonte e do absorvedor, nos informa sobre transferência de carga (as densidades eletrônicas em torno dos isótopos de ^{57}Fe nas amostras mudam para diferentes amostras, enquanto que na fonte o ambiente químico dos isótopos de ^{57}Fe é sempre o mesmo); (ii) o desdobramento quadrupolar, ΔQ , medido no núcleo dos isótopos de ^{57}Fe na amostra, nos dá informação a respeito das distintas simetrias (cúbicas ou não) em torno dos isótopos de ^{57}Fe na amostra (na fonte a rede tem simetria cúbica), ou seja, este parâmetro nos dá informações a respeito do tensor gradiente de campo elétrico das cargas da rede e/ou eletrônica não simétricas em torno dos isótopos de ^{57}Fe e finalmente (iii) o campo magnético hiperfino (\mathbf{B}_{hf}), que nos dá uma medida do efeito de polarização dos elétrons “ s ” pelos momentos magnéticos dos átomos de Fe (orbital $3d$).

Em relação ao parâmetro δ (medido entre posições relativas dos níveis de energias dos isótopos Mössbauer da fonte e do absorvedor), vale ressaltar que é uma grandeza resultado da soma de termos proporcionais à densidade dos elétrons “ s ” nos núcleos dos isótopos da fonte (S) e do absorvedor (A), tal que: $\delta = const. \{ |\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_B|^2 \}$, onde $|\Psi_s(0)_A|^2$ e $|\Psi_s(0)_B|^2$ são as densidades “ s ” do emissor e do absorvedor, respectivamente. Como a medida Mössbauer de um espectro Mössbauer requer o efeito Doppler, pelos motivos acima mencionados, quando fonte e absorvedor estão em temperaturas diferentes e em ambientes diferentes, há um termo adicional ao deslocamento, em relação à velocidade nula, do centro de gravidade do espectro, chamada de efeito Doppler de segunda ordem. Este fenômeno, que tem caráter relativístico e dependente da temperatura, surge da diferença de vibração dos núcleos Mössbauer na fonte e no absorvedor, tal que

exista um valor não nulo para a grandeza $\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2}$. Em outras palavras, existe um deslocamento, em relação à velocidade nula, das linhas Mössbauer dado por $\frac{\delta \varepsilon_\gamma}{\varepsilon_\gamma} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2}$, onde v é a velocidade quadrática média entre os isótopos Mössbauer da fonte e absorvedor causada por distintas temperaturas e c a velocidade da luz. Além disto, se houver efeito de pressão química relativa a um dado estado ou hidrostática, o volume, em que os elétrons “s” estão confinados, muda, ocasionando modificações no valor de velocidade do centro de gravidade do espectro Mössbauer [76]. De um modo geral, este termo pode ser expresso por $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = K \left(\frac{\partial |\Psi_s(0)|^2}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T$, onde v é frequência do fóton emitido/absorvido, K é a fração da frequência deslocada por unidade de densidade de carga, P é a pressão e V o volume. Então, de um modo geral, o centro de gravidade do espectro em velocidade, relativo à velocidade nula, está associado à soma do deslocamento isomérico propriamente dito, efeito Doppler de segunda-ordem e efeito de pressão.

Neste trabalho, os espectros Mössbauer do ^{57}Fe , no modo de transmissão (queda da contagem de fótons no detector durante a emissão e absorção ressonante), foram realizadas no espectrômetro cuja fonte $^{57}\text{Co}:Rh$ era de atividade 30 mCi . A mesma é movimentada por um transdutor eletromagnético de velocidade, responsável pelo efeito Doppler controlado, em um módulo simétrico. O transdutor é ligado a um gerador de funções, que transmite um determinado sinal de tensão na forma senoidal (ou triangular) a uma bobina motora, fazendo a varredura do intervalo de velocidades desejado no espectro. O principal “drive”/motor utilizado é o MRG-500 by *Wissel*, cuja montagem e o funcionamento detalhados podem ser acessadas em [73]. Para estabelecer intervalos adequados de velocidade, antes de realizar as medidas, fez-se a calibração (determinação da velocidade por canal de contagem da radiação) com folha de $\alpha - \text{Fe}$ mantida a 300 K (parâmetros hiperfinos $\delta_{\text{Fe}} = -0,114\text{ mm/s}$ relativo a uma fonte $30\text{ mCi } ^{57}\text{Co}:Rh$ e $B_{hf} = 33,0\text{ T}$). As escalas de velocidade variaram entre $5,48\text{ mm/s} - 8,08\text{ mm/s}$ e os valores de δ serão apresentados relativos ao $\alpha - \text{Fe}$. Nas medidas em função da temperatura, utilizamos o criostato de ciclo fechado da marca Janis (Fig. 3.4), que permite resfriar as amostras até uma temperatura mínima de 15 K . Neste aparato experimental, quando o sistema está refrigerado, a largura de linha obtida do ajuste do espectro

Mössbauer da folha de Fe é da ordem de $0,31\text{ mm/s}$; valor aproximadamente 3% superior ao obtido sem o sistema estar ligado ($0,30\text{ mm/s}$) e operando na velocidade de $8,08\text{ mm/s}$. As fitas foram fixadas em um porta-amostra, confeccionado com chapa de chumbo furada, onde se coloca a amostra e se permite que a radiação incidente atinja o detector após passar ou não (ressonância) pela amostra.

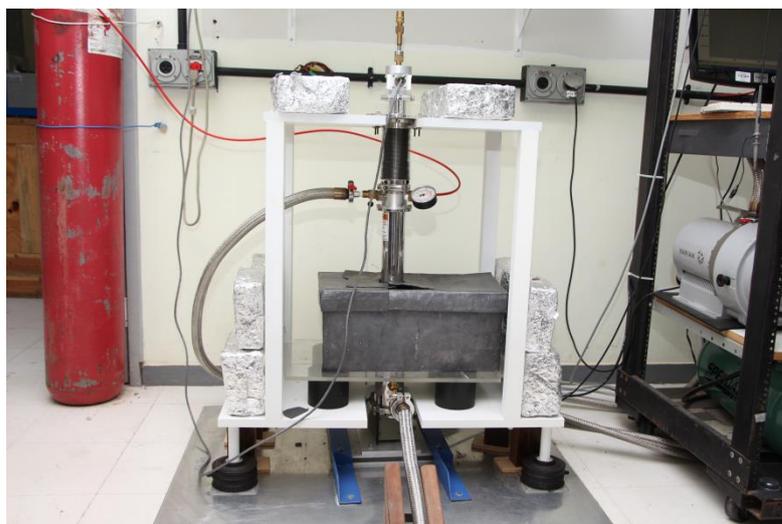


Figura 3.4 – Criostato ciclo fechado de He (Janis) utilizado nas medidas em função da temperatura no intervalo de 15 a 300 K.

Os dados foram coletados através do *software* Wissoft2003, que salva as contagens de pulsos no detector em arquivo de extensão *.ms5. Após a coleta de dados um espectro é obtido, ajustamos os espectros Mössbauer com o programa Normos-90 [77]. Para o ajuste foi necessário montar um modelo (número e tipo de componentes), onde parâmetros larguras de linhas, posições da linha em velocidade e separações entre elas, áreas etc foram introduzidas e com uso de um computador, após 60 segundos de processamento, um ajuste, pelo método dos quadrados mínimos, foi conseguido. Vale mencionar que a espessura ideal das amostras pode ser estimada pela fórmula $t = (f_a \cdot n_a \cdot \sigma_a)^{-1}$ [72-74], onde f_a é o fator de Debye da amostra, n_a é a densidade dos núcleos Mössbauer por cm^3 na amostra e σ_a é a seção transversal do núcleo Mössbauer em cm^2 . Considerando a composição de nossas amostras e o tamanho do porta-amostra, os valores de t para as nossas amostras estão em torno de $50\ \mu m$. Porém, por uma limitação experimental, as espessuras mínimas das fitas produzidas são de aproximadamente $100\ \mu m$. A consequência das dezenas de micrômetros adicionais provoca um aumento da

largura de linha dos espectros tomados [72-74]. Em nosso caso, este aumento da largura de linha não foi fundamental, pois não estávamos interessados em pequenas variações, por exemplo, do B_{hf} .

3.2.2 – Medidas de DRX

Após preparadas e tratadas termicamente, as fitas foram submetidas a medidas de DRX, com o objetivo de se obter informações das propriedades estruturais das várias etapas (após laminação e/ou TT) do processo de fabricação das ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$. Esta medida consiste no espalhamento elástico construtivo da radiação-X ($\sim 10 \text{ keV}$) pelas cargas da rede [78]. De um padrão de DRX, com uma radiação monocromática (nosso caso $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), é possível obter informações a respeito (i) da simetria da rede, (ii) do arranjo atômico de estruturas, como por exemplo, ordem/desordem de estrutura do tipo $L1_2$ e $L2_1$, conforme discutimos no capítulo 2, (iii) do efeito de textura cristalina (mudança das intensidades de difração de amostras laminadas quando comparadas com intensidades dos picos de amostras em forma de pó) provocado pelo processo de deformação mecânica, (iv) do tamanho de grãos, usando o método de Williamson-Hall (largura de linha inversamente proporcional ao tamanho do grão) [78], etc.

Neste trabalho, utilizamos o difratômetro Ultima-IV da empresa Rigaku (Fig. 3.5), operando com radiação $Cu - K_\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em temperatura ambiente, com o método $\theta - 2\theta$ acoplados, entre os ângulos de varredura 2θ entre 20° e 100° . A tomada das contagens se deu com o passo no deslocamento do fonte-detector de $0,05^\circ$ e um tempo de contagem por canal de 10 s . Os difratogramas foram inicialmente simulados utilizando o *software* livre *Vesta* [61]. Por outro lado, os padrões de DRX foram analisados usando o método de refinamento de Rietveld [79]. Entre os parâmetros importantes que foram considerados nos ajustes tem-se o fator de estrutura, a direção preferencial dos grãos, o tamanho de grão, entre outros.



Figura 3.5 – Difratorômetro de raios-X da marca Rigaku.

3.2.3 – Medidas de microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Nas medidas complementares acerca da dinâmica de segregação de fase que ocorre no sistema Fe_2MnAl , realizamos medidas de MEV que apresentaremos e discutiremos no Apêndice B.

A MEV utiliza feixes de elétrons acelerados por alta tensão, que é criado entre um filamento de tungstênio (W) e o anodo. Este feixe é guiado até a amostra por uma série de lentes eletromagnéticas, e ao interagir com a amostra produz elétrons e fótons que são coletados pelo detector e convertidos em sinal de vídeo. Dos sinais emitidos pela amostra, utilizamos os elétrons secundários (ES), resultando em imagens com informações topológicas e/ou retroespalhados (ER), que nos permite avaliar a composição da mesma. Os ES possuem baixa energia (em torno de 50 eV)

e emergem de profundidade entre 100 a 200 Å. Os ER são gerados por colisões elásticas, possuem maior energia e emergem de uma profundidade de 300 a 400 Å.

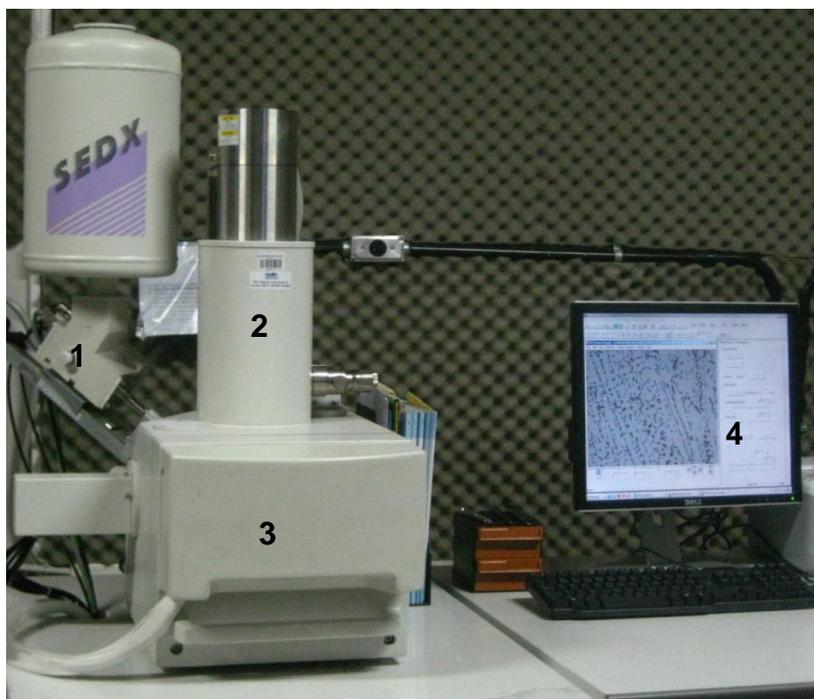


Figura 3.6 – MEV e seus componentes: (1) detector, (2) coluna optoeletrônica, (3) câmara da amostra e (4) monitor para controle das imagens.

O microscópio utilizado é o da marca SSX-550 (SHIMADZU), localizado nas instalações do LPT/Ufes. Composto de uma coluna optoeletrônica, uma câmara para a amostra, um sistema de controle eletrônico e de imagens. Ao MEV está acoplado o sistema EDS (*Energy Dispersive x-rays Detector*); um acessório que possibilita a análise qualitativa e quantitativa da composição química das amostras, a partir da emissão de raios-X em uma área selecionada e apresenta uma incerteza de 5% nas medidas de EDS. Os raios-X emitidos pela amostra são o resultado da interação da mesma com um feixe de elétrons de alta energia produzido pelo aparelho (tensão de aceleração de 15 – 30kV), cujos comprimentos de onda são característicos dos elementos constituintes da amostra. Os raios-X, então, são coletados pelo detector que gera pulsos elétricos, que são lidos por um *software* que constrói um mapa de

distribuição da radiação. Do cálculo da área da distribuição pode se extrair a composição da amostra [58].

3.2.4 – Medidas de magnetização

As medidas de $M(T)$, de $M(H)$ e de susceptibilidade magnética em função da temperatura e frequência [$\chi(T, f)$] foram obtidas através do sistema de medidas PPMS® *Quantum Design-Evercool II*, que nos possibilita variações de temperatura de 2 K até 1000 K e com campo magnético máximo $\mu_0 H_{ap}$ de 9,0 T (Fig. 3.5).



Figura 3.7 – O sistema PPMS®. (1) cilindro de Hélio, o (2) sistema de controle de gás, o (3) sistema de controle eletrônico, o (4) dewar e o (5) VSM.

Todo o funcionamento do PPMS-*Evercool-II*, inclusive as medidas, é controlado pelo software exclusivo PPMS® *MultiVu*, com o qual podem ser operadas sequências de medidas previamente estabelecidas (rotinas de medidas que desejar o operador).

Em particular, o PPMS-evercool-II possui um sistema de refrigeração à base de compressão de gás hélio. A estabilização da temperatura é feita através do balanço térmico entre o fluxo de gás hélio (que era liquefeito e bombeado através de um capilar e do “annulus”) e o sistema de aquecimento produzido pelos resistores, na região do porta-amostra, onde estão acoplados os termômetros para o controle de temperatura. Este sistema permite que sejam tomadas medidas com taxa de variação controlada, previamente programada pelo operador, de $0,01 - 6 K/min$.

Para as medidas de $M(T)$ e $M(H)$, usamos o módulo VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*), com o qual é possível a realização de medidas de magnetização DC com sensibilidade de $10^{-5} emu$ ($10^{-8} Am^2$). Neste sistema, a amostra, magnetizada por um H_{ap} de prova uniforme produzido pela bobina supercondutora, movimenta-se verticalmente e periodicamente com velocidade controlada entre duas bobinas de detecção (a amostra é centralizada/posicionada previamente no centro das duas bobinas sensoras, que estão enroladas opostamente). Então, a amostra vibra em torno de uma região de H_{ap} uniforme e constante com velocidades de aproximadamente $100 cm/s$. A tensão induzida nas bobinas sensoras, durante o deslocamento da amostra devida a variação do fluxo magnético (lei de Faraday), é detectada e integrada no tempo (a cada três ou quatro oscilações faz-se uma média das tensões induzidas na bobina e tem-se um valor da tensão). Para calibração da tensão relativa ao valor da magnetização de qualquer amostra, a tensão induzida na bobina é previamente calibrada com uma amostra de Pd (momento conhecido), conseqüentemente tem-se uma relação de proporcionalidade entre o valor da tensão induzida na bobina e a magnetização em emu . Desta forma, a variação do fluxo magnético (força eletromotriz nas bobinas sensoras) está diretamente relacionada com a magnetização da amostra, pois a constante de calibração é incluída na rotina do programa de medida de magnetização [80]. Nas medidas $M(T)$ realizadas neste trabalho, três protocolos padrões foram usados:

- (i) *Zero Field Cooling (ZFC)*: A amostra é resfriada desde uma temperatura inicial, sem a presença de um H_{ap} , até a temperatura mais baixa de medida ($\sim 10 K$). Em seguida, o H_{ap} de prova é então aplicado ($< 3 T$), e os dados de magnetização são adquiridos durante o processo de aquecimento da amostra (Protocolo 1);

- (ii) *Field-Cooled* (FC): Na presença de um valor de H_{ap} , em geral o mesmo do protocolo ZFC, os dados de magnetização são coletados durante o processo de resfriamento da amostra (Protocolo 2);
- (iii) *Field Heating* (FH): Após o Protocolo 2 (FC), em geral, os dados de magnetização são obtidos com o aquecimento da amostra em taxas de aquecimento definidas (Protocolo 3). Esse procedimento de medida é muito utilizado quando a amostra apresenta transição de fase de primeira ordem, onde aparece histerese térmica [19, 31, 32, 80]. Nas ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $0 \leq x \leq 1$ não observamos nenhuma histeresis térmica entre as curvas de FC e FH que pudessem estar associadas a transições de fase de 1ª ordem (com calor latente).

Utilizamos também, para algumas amostras, o módulo de medida chamado de ACMS (*Alternating Current Measurement System*) para medidas de $\chi(T, f)$ das amostras. Com este módulo, um H_{ap} AC de 10 Oe e frequência variável entre 100 Hz – 10 kHz é aplicado na amostra e bobinas sensoras medem uma força eletromotriz induzida pela variação do fluxo magnético em diferentes temperaturas (1.8 – 350 K).

A amostra encontra-se em repouso em uma região espacial entre as bobinas sensoras (enroladas opostamente) onde há um valor máximo de gradiente de campo magnético. Com isso, a variação do fluxo magnético nas bobinas é resultado da oscilação do H_{ap} AC da bobina primária (alimentada com uma fonte AC), que gera um valor de força eletromotriz que também é calibrada com o padrão de Pd a 300 K. Os resultados da medida χ apresentam dois termos: um em fase (χ'), que nos dá informações a respeito de transições de fase, tipos de interações magnéticas, etc e um fora de fase (χ''), contendo informações semelhantes às encontradas no termo em fase χ' , mas traz também informação adicional da parte dissipativa (absorção) da amostra submetida ao campo AC. As medidas de χ foram realizadas somente para as ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ com $x = 0$ e 1.

Capítulo 4

4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados das caracterizações realizadas concomitantemente com as discussões a respeito das propriedades magneto-estruturais das ligas produzidas.

4.1 – O sistema Fe_2MnGa

Em um trabalho de doutorado realizado no LEMAG [81], ficou em aberto uma questão primordial sobre a LH Fe_2MnGa : é possível estabilizar a fase $L2_1$? Essa pergunta permaneceu, pois a literatura [39] indica que as energias totais das fases $L2_1$ e $L1_2$ são próximas (diferença de alguns μeV), mas foi demonstrado [81] que o estado fundamental desse sistema tem estrutura cristalina $L1_2$ quando a amostra era tratada em altas temperaturas ($> 1000 K$). Na busca do entendimento da formação da fase $L2_1$ da LH Fe_2MnGa , trabalhamos previamente com a variação da temperatura de TT. Em altas temperaturas de TTs confirmamos a formação da fase $L1_2$ como sendo a mais estável. Em baixas temperaturas de TTs ($< 700 K$), observamos algumas particularidades com relação à formação de diferentes estruturas, que discutiremos ao longo deste capítulo e/ou nos apêndices. Frisamos que realizamos os TTs em pedaços laminados (deformados plasticamente) da liga Fe_2MnGa preparada no forno arco-voltaico, denominada de Ga-NT.

4.1.1 – O sistema Fe_2MnGa : amostra Ga-NT

Na Fig. 4.1, apresentamos o difratograma de raios-X da amostra não tratada (Ga-NT) tendo espessura mínima de aproximação dos rolos de laminação, ou seja, fita de espessura de $(100 \pm 5) \mu m$. O padrão de DRX foi refinado com o método Rietveld, assim como todos os padrões de DRX que apresentaremos neste trabalho. Como discutido no Capítulo 2, há uma dificuldade particular na determinação do grau ordem/desordem da liga mesmo se ela encontrar-se na estrutura da $L1_2$, pois os dois principais picos de definição da ordem cristalina apresentam baixa intensidade relativa. Entretanto, como mencionado há possibilidade de analisar outros parâmetros para indiretamente inferir sobre um possível grau de ordem do material. Podemos, por exemplo, avaliar as posições angulares dos picos, suas larguras de linha e intensidades relativas de outros picos característicos de Bragg de um padrão de DRX.

Podemos notar na Fig. 4.1 que os picos de Bragg da amostra Ga-NT estão relativamente alargados, assimétricos (notado pelos residuais em cada pico) e suas intensidades relativas alteradas em relação aos picos de um padrão de DRX da estrutura $L1_2$ simulada (vide Fig. 2.4, pág. 15); características estas que sugerem um alto grau de deformação plástica deste material. O alargamento dos picos de Bragg pode ser inicialmente associado à redução do tamanho dos grãos cristalinos, que foram calculados da ordem de $(41 \pm 4) nm$. Além do mais, o aumento da intensidade relativa do pico (220), em detrimento dos outros, indica que o processo de deformação plástica (laminação) induz uma direção preferencial (textura cristalina) dos grãos cristalinos ao longo de (220); efeito comum a materiais dúcteis submetidos a deformações de processos mecânicos a frio (*cold-work*).

Do ponto de vista da EM, o espectro da amostra Ga-NT é um singleto assimétrico alargado (*inset* da Fig. 4.1), com valor de δ próximo de zero, indicando vizinhança rica em Fe e estado paramagnético (PM) para os átomos de Fe em 300 K (TA). Esse resultado assemelha com o espectro reportado por Andrez *et al.* [54]. Este resultado aponta que, nesse sistema, apesar da laminação ter produzido um grau

maior de desordem, não há aparecimento do efeito de SIF, encontrado no sistema dúctil “irmão” Fe_2MnAl [28, 56, 68, 82].

Por se tratar de materiais dúcteis Fe_2MnGa e Fe_2MnAl , esforços mecânicos que produzem deformações plásticas, provocam desordens químicas por deslocamentos planares [28, 68, 82]. Estas desordens/deslocamentos de planos geram *clusters* dos elementos constituintes, que estão esquematizados na Fig. 4.2. Em particular, o mecanismo de deslocamento planar no sistema Fe_2MnGa pode ser entendido tomando certas famílias de planos, como por exemplo, no plano (111) na direção [011] com vetor de Burguer $\frac{1}{2}a[011]$, conforme sugerem os esquemas da Fig. 4.2. Os mecanismos completos de deslocamento são descritos por Chikazumi, onde o mesmo identifica a formação de pares de Mn em ligas binárias [82]. Por haver mudança de vizinhança química, após processo de deformação, medidas de magnetização indicam redução de valores, como discutiremos mais adiante.

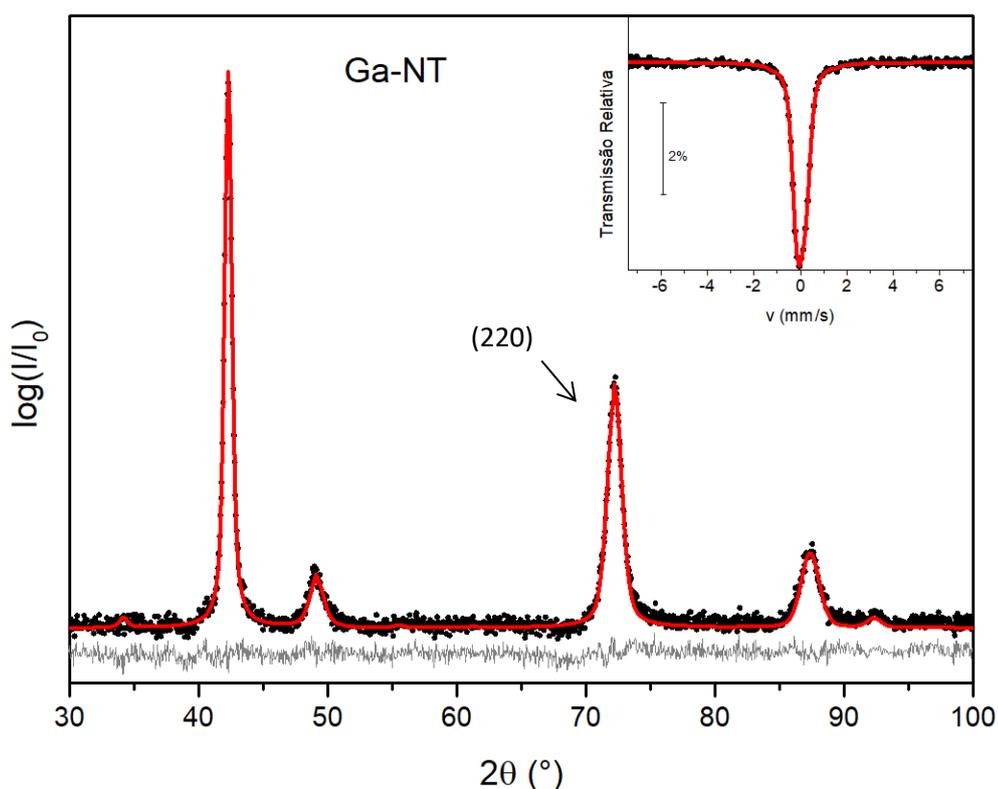


Figura 4.1 – Padrão de DRX em 300 K (linha preta) e o respectivo refinamento (linha vermelha), por Rietveld, para a amostra Ga-NT. A linha cinza é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste do padrão. *Inset*: Espectro Mössbauer de Ga-NT em 300 K

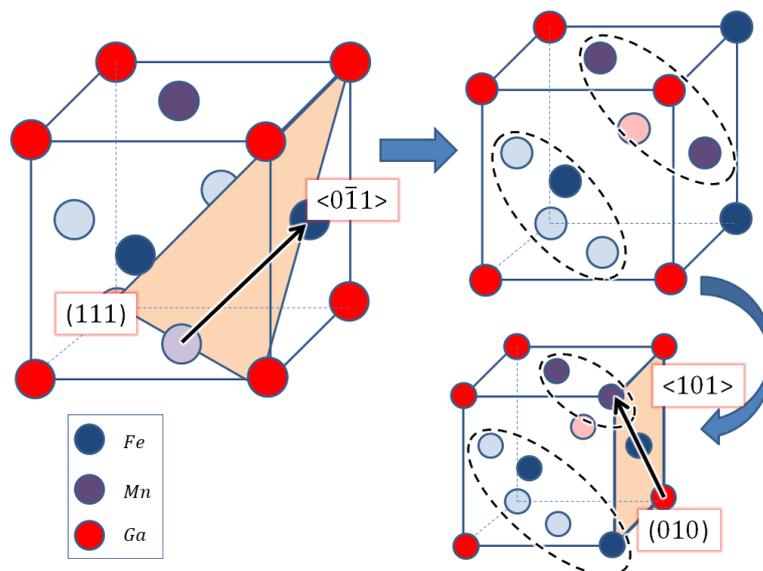


Figura 4.2 – Representação esquemática do arranjo atômico da fase $L1_2$ e de alguns descolamentos planares, induzidos por deformações plásticas, responsáveis pela formação de *clusters* dos elementos específicos da liga, neste caso Fe_2MnGa .

4.1.2 – O sistema Fe_2MnGa : amostras tratadas

Nas Figs. 4.3 e 4.4 apresentamos padrões de DRX obtidos após TT da amostra Ga-NT em diferentes temperaturas (valores indicados). As temperaturas arbitradas foram 573 K (dados na Fig. 4.4), 673 K e 873 K (dados na Fig. 4.3), portanto foram denominadas de Ga-573, Ga-673 e Ga-873, respectivamente. Diante dos dados obtidos, inferimos que o Ga-NT tratado em diferentes condições proporciona uma variedade de estruturas cristalinas, mostrando a complexidade das fases que podem ser obtidas. Assim, como na literatura só se discute a formação das fases $L2_1$ e $L1_2$ [39], nossos resultados indicam uma complexidade ainda maior quando se deseja tratar termicamente para obter uma fase de equilíbrio, a partir de uma fase desordenada quimicamente devido a processos de deformações mecânicas. Entre outras contribuições, este trabalho elucidará as condições de TT apropriadas para a formação de fases em equilíbrio, como veremos adiante.

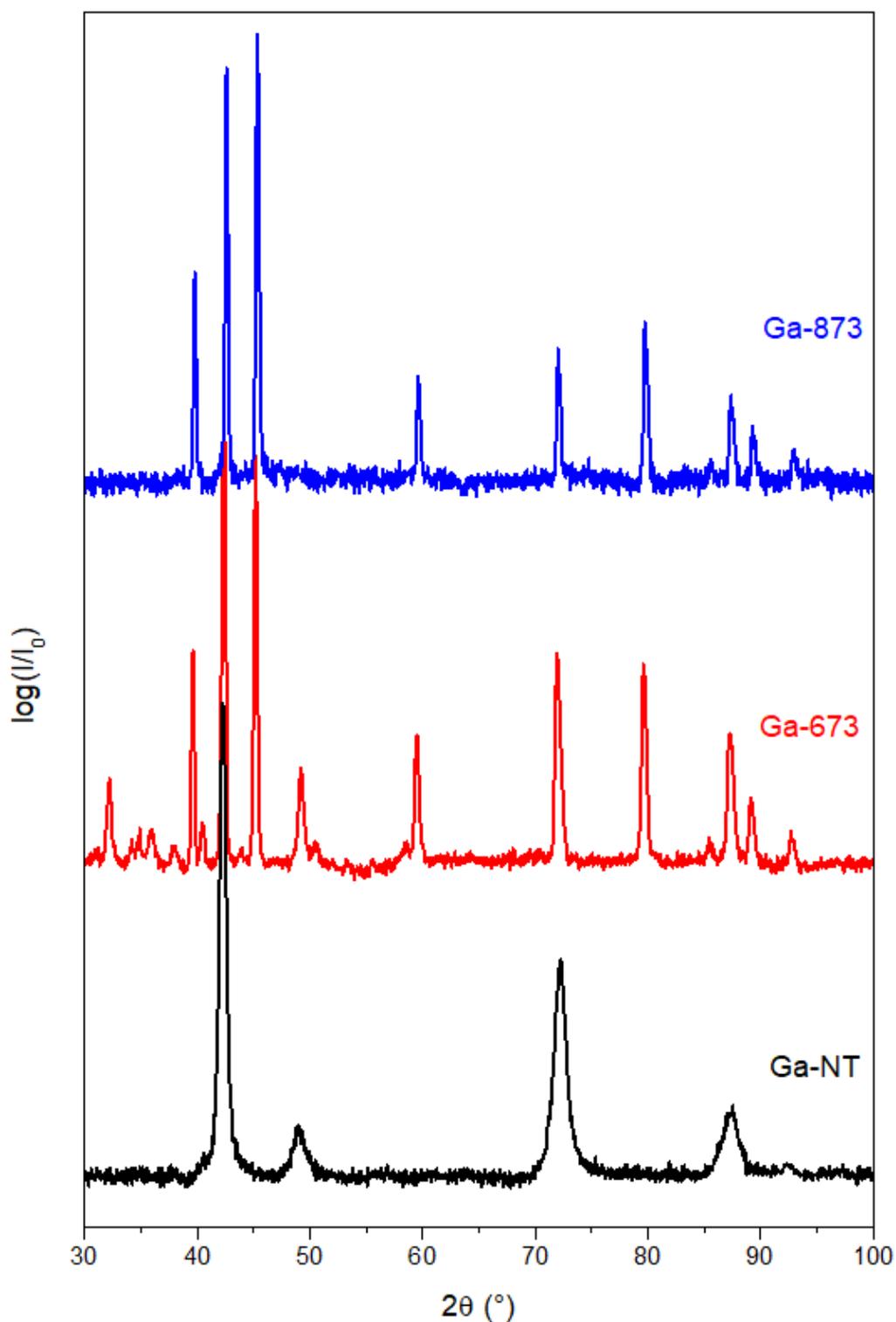


Figura 4.3 – Padrões de DRX tomados a TA para diferentes temperaturas de tratamentos térmicos. O padrão de DRX da amostra Ga-NT é incluído para comparação.

Para a amostra Ga-673 (Fig. 4.3), o difratograma sugere que o material deformado plasticamente e tratado termicamente sofre uma transformação estrutural e cristaliza em uma mistura de fases, que identificamos como: $L1_2$ + fase hexagonal + pequena

porção não identificada. Por outro lado, o padrão de DRX da amostra Ga-873 indica uma transformação estrutural completa para a fase hexagonal desordenada, que identificamos como sendo a fase DO_{19} , pertencente ao grupo espacial $P 6_3/mmc$ [$a = (5,245 \pm 0,005) \text{ \AA}$ e $b = (4,253 \pm 0,005) \text{ \AA}$].

Na Fig. 4.4 apresentamos padrões de DRX tomados a TA da amostra Ga-573 tratadas em diferentes intervalos de tempo (0,5; 24,48 e 96 h), novamente com o padrão da amostra Ga-NT, para fins de comparação. Em tempos de TT relativamente curtos, a amostra Ga-573 preserva os picos de Bragg da $L1_2$ desordenada, porém acrescida de novos picos de Bragg, quando tratada para tempos de 0,5 e 24 h. Os picos adicionais ao da fase $L1_2$ são associados a uma fase tetragonal DO_{22} encontrada em sistemas, entre outros, à base de Mn [83-87]. O surgimento dessa fase adicional é entendido como sendo uma “segregação de fase” que ocorre durante o aquecimento da amostra, devido uma severa distorção da rede cúbica [83-87]. A fase segregada foi identificada como a fase $DO_{22} P 4/mmm$ [$a = (2,82 \pm 0,01) \text{ \AA}$. e $c = (3,61 \pm 0,01) \text{ \AA}$], com os picos (assinalados com \blacklozenge) correspondentes (112), (103) e (200). Logo, durante a rampa de aquecimento do TT, parte do material cristaliza na estrutura tetragonal e outra parte na fase cúbica $L1_2$.

Por outro lado, conforme o tempo de TT da amostra Ga-NT aumenta, a estrutura cristalina sofre relaxação da sua rede e a proporção da fase segregada diminui linearmente com o aumento do tempo. Então, depois de 48 h de TT, a relaxação estrutural é completa e a amostra volta a ter a fase $L1_2$ pura, obtida por Andrez *et. al.* [54] ao tratar seu material em altas temperaturas ($\sim 1123 \text{ K}$) por três (3) dias. O *inset* da Fig. 4.4 traz informações do comportamento do tamanho de grão da fase $L1_2$ durante os diferentes tempos de TT e como pode ser notado, há um abrupto crescimento do tamanho de grão somente após 96 h de TT. Em resumo, a TT de 573 K é suficiente para produzir a fase pura $L1_2$, bastando manter o tratamento por mais do que 48 h.

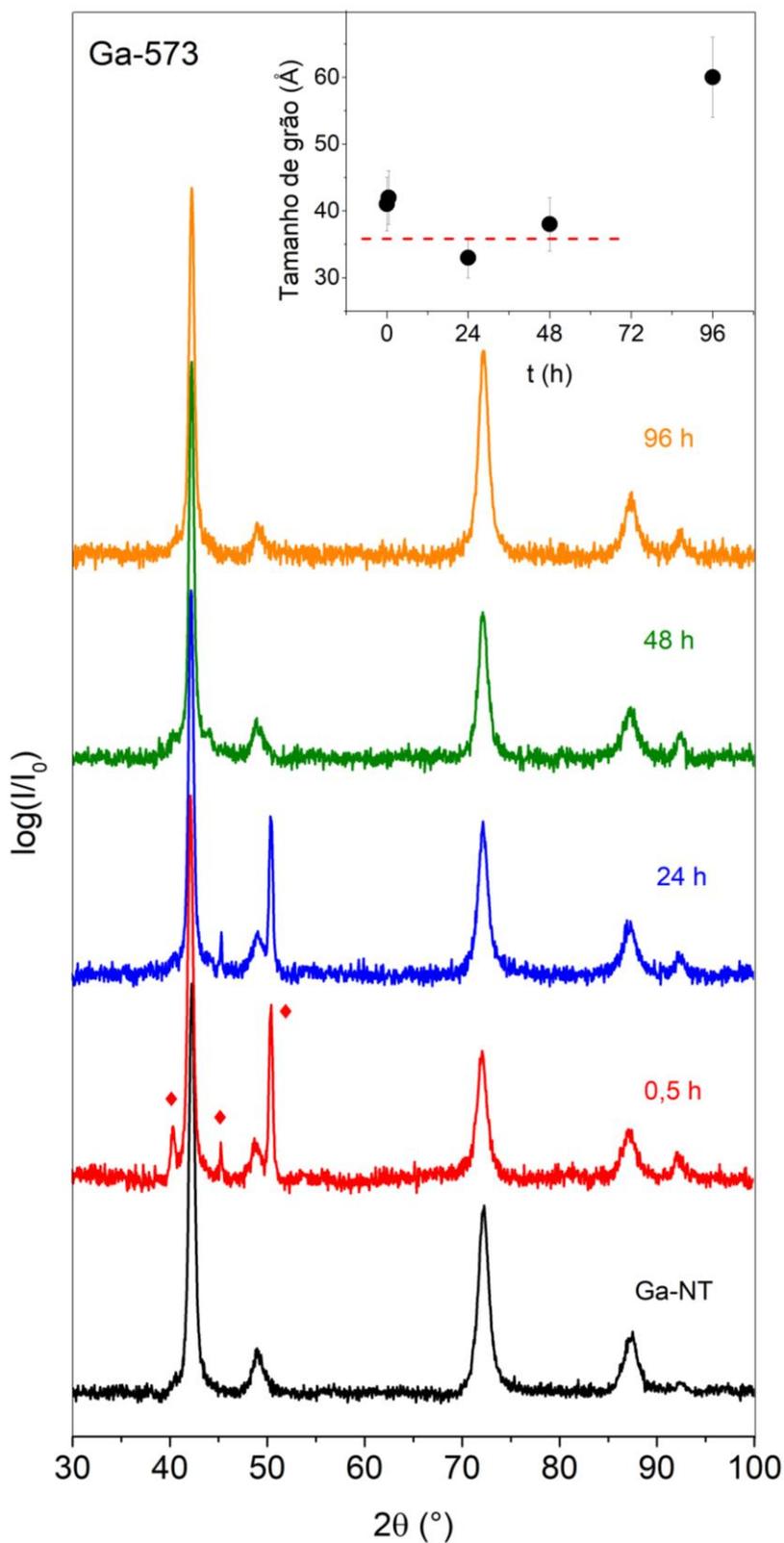


Figura 4.4 – Padrões de DRX da amostra Ga-573 tratadas termicamente em diferentes intervalos de tempos (valores indicados). O *inset* traz o comportamento do tamanho de grão em função do tempo de TT.

Sear [88], em seu modelo proposto para explicar a nucleação de uma fase líquida para a sólida em uma cunha, sugere que quando os mínimos de energia das fases metaestáveis são próximos, a transformação estrutural pode ocorrer em degraus passando por fases intermediárias antes de atingir fase final de equilíbrio, conforme esquematizado na Fig. 4.5. No caso do material deformado plasticamente Ga-NT, as distorções reversíveis ocorre de forma homogênea (com participação dos diferentes átomos), permitindo a relaxação da rede com o aumento do tempo de tratamento, conseqüentemente levando a um arranjo atômico de baixa energia, que é a fase $L1_2$. Infelizmente, não conseguimos, para TTs em temperaturas abaixo das reportadas na literatura [46, 54], produzir a fase $L2_1$ do sistema Fe_2MnGa . Entretanto, nossos resultados indicam que pressões podem propiciar a formação da fase $L2_1$, algo que investigaremos mais adiante quando formos trabalhar os dados da substituição de átomos isoeletrônicos (Ga por Al).

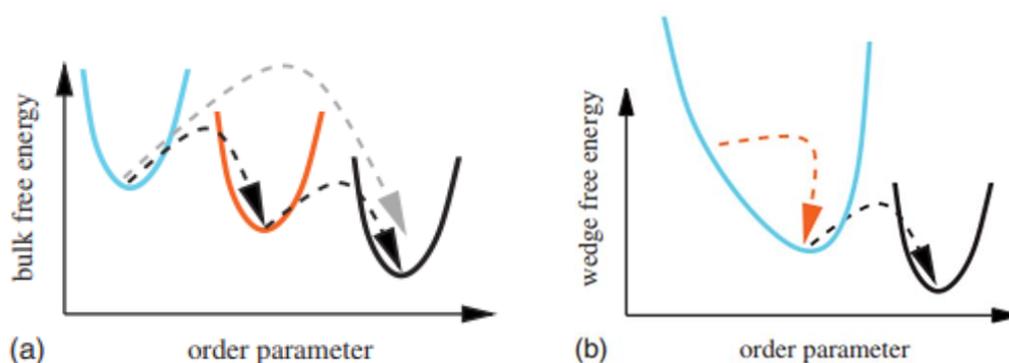


Figura 4.5 (a) Esquema da energia livre de *bulk* como função do parâmetro de ordem. O sistema possui três fases com sucessivos mínimos de energia: fase matriz (azul), fase intermediária (laranja) e fase produto ou final (preto). Se começarmos pela fase de maior energia, nós podemos “pular” para a fase final de duas maneiras: diretamente da matriz para a final ou da matriz passando pela fase intermediária e da intermediária para o material final. (b) nucleação prossegue através do enchimento da cunha com o estágio intermediário [88].

Apresentamos, na Fig. 4.6, os espectros Mössbauer tomados em TA para amostra Ga-573 tratada em diferentes tempos; indicados nessa figura. Notamos primeiramente que os espectros apresentam formas semelhantes, exceto pelo alargamento de linha. Destes espectros, inferimos que os átomos de Fe se encontram no estado PM. A partir dos ajustes dos espectros com linhas de absorções alargadas, verificamos pequenas mudanças nos parâmetros hiperfinos:

valores de δ próximos de zero (vizinhança rica em *Fe*). Em tempos intermediários há um aparente desdobramento quadrupolar, mas devemos lembrar que a DRX indica a presença de duas fases cristalinas. Então, para tempos até 48 h de tratamento a 573 K, os espectros são ajustados com duas componentes: singletos alargados. Esta característica (picos alargados) é consequência de vários fatores, entre eles: (i) desordens químicas provocadas inicialmente pelas deformações plásticas e que são reduzidas à medida que o tempo de tratamento térmico é aumentando, ou seja, as linhas de absorção dos espectros ficam mais estreitas e simétricas, (ii) o efeito de espessura do absorvedor (amostra), que é da ordem de dezenas de micrômetros (μm) [72] e (iii) devido aos ordenamentos atômicos, para altos tempos de tratamento, que levam a uma ordem magnética dos átomos de *Mn* (vide Fig. 4.7), consequentemente uma interação com os átomos de *Fe*.

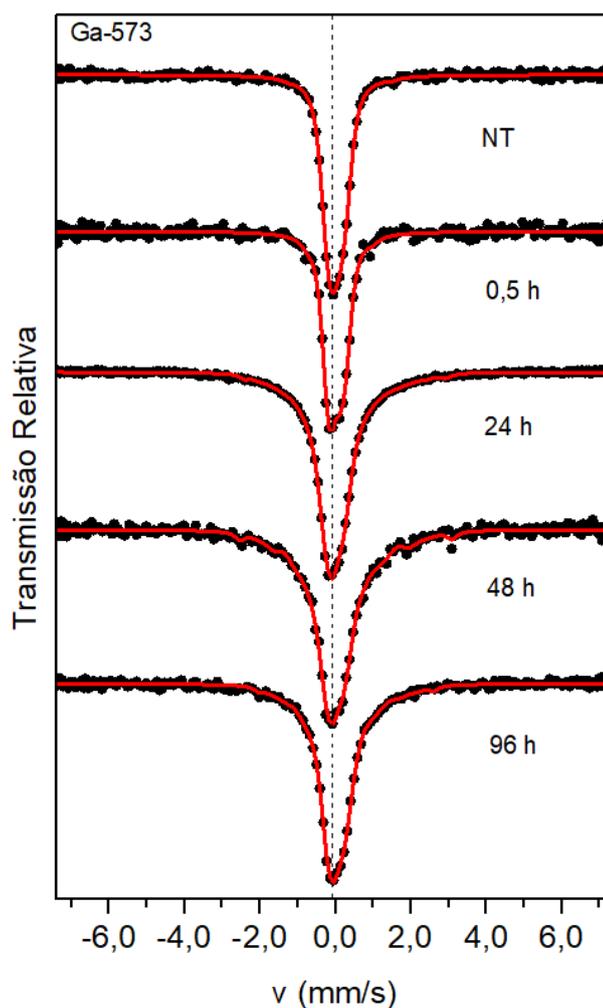


Figura 4.6 – Espectros Mössbauer, tomados a TA, da amostra Ga-573 tratados termicamente em diferentes intervalos de tempo, indicados na figura.

Na Fig. 4.7 apresentamos as curvas $M(T)$ obtidas com campo de prova de 50 mT para a amostra Ga-573 em diferentes tempos de TT (apresentamos a curva da amostra Ga-NT para comparação). A magnetização da amostra Ga-NT é baixa e com um pico alargado próximo de 150 K . O comportamento magnético da amostra deformada plasticamente (Ga-NT), conjuntamente com o modelo de formação de *clusters* pelo deslocamento de planos acima discutidos, sugere que a redução da magnetização observada se deve a efeito de frustrações no acoplamento FM dos íons de Mn que, por sua vez, reduz a magnetização e a temperatura de ordem magnética desta sub-rede (aproximando a temperatura de ordem da sub-rede de Fe [54]). Entretanto, à medida que aumentamos o tempo de TT em 573 K , observamos um aumento gradual do valor da magnetização e um deslocamento progressivo do ponto, em temperatura, onde ocorre o pico das curvas de $M(T)$. Vale frisar que o comportamento magnético [$M(T)$], reportado na literatura [43, 54], para a fase Fe_2MnGa é alcançado após 96 h de TT a 573 K . Entretanto, conforme reportado [54], mesmo após diferentes TTs, há sempre um grau de desordem atômica no material que proporciona pequenas mudanças nas propriedades magnéticas, pois este sistema é bastante sensível ao seu arranjo atômico.

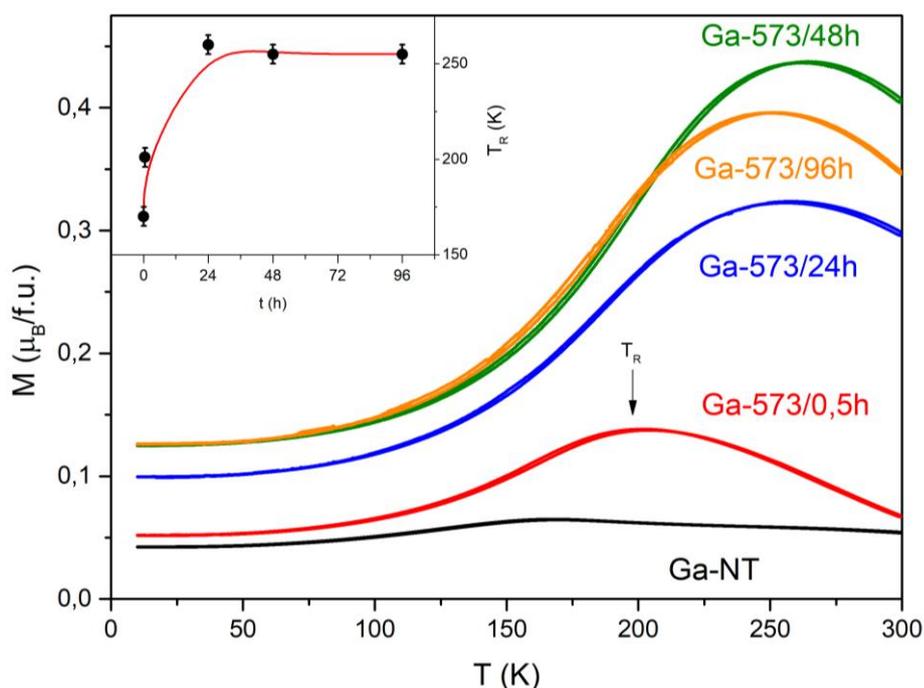


Figura 4.7 – Curvas $M(T)$ obtidas com um campo de prova de 50 mT para a amostra Ga-573 tratada em diferentes intervalos de tempo. Apresentamos também a curva $M(T)$ da amostra Ga-NT.

Por outro lado, enquanto o espectro Mössbauer do Fe desta amostra (Ga-573/96 h) apresenta-se como um singleto (fase paramagnética), a magnetização é não nula a 300 K, devido à sub-rede de Mn no estado ordenado. Adicionalmente, à medida que a temperatura diminui a magnetização também o faz. Como discutido previamente, estes dois principais fatores se devem ao fato de que as T_C^{Fe} e T_C^{Mn} são diferentes, e que há um acoplamento magnético quando ambas as sub-redes estão ordenadas [54].

Neste trabalho, apresentamos ainda uma contribuição adicional para a literatura relativa ao magnetismo do sistema Fe_2MnGa , pois realizamos medidas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$, com campo oscilante de 10 Oe em diferentes frequências (100 Hz – 10 kHz). Nas Figs. 4.8 e 4.9 temos as curvas de $\chi(T, f)$ das amostras Ga-NT e Ga-573 por 96h, respectivamente. Os dados de χ' da amostra Ga-NT sugerem um pico em torno de 170 K (100 Hz), que se desloca para baixas temperaturas à medida que a frequência do campo AC aumenta (com $\Delta T = 5$ K). Esse comportamento, juntamente com o fato de que a curva de $M(H)$ não apresenta saturação, são fortes indicativos de que este pico esteja associado a um estado do tipo *spin-glass* (SG) ou *cluster-glass*. Esse comportamento, mais uma vez, é entendido tomando em conta o fato de que os esforços mecânicos, empreendidos na fabricação das fitas, induzem defeitos e tensões na rede cristalina que frustram o acoplamento FM dos íons da rede de Mn , reduzindo a magnetização; e reduzindo, também, a temperatura de transição. Notamos ainda uma segunda transição abaixo de 50 K [vide dados da curva $\chi''(T, f)$], que ainda não está bem compreendida. Para a amostra Ga-573/96 h, as curvas $\chi'(T, f)$ apresentam um único pico, relativamente alargado, em torno de 270 K (Fig. 4.9). Enquanto, o termo da susceptibilidade em fase [$\chi'(T, f)$] é independente da frequência (associado a uma transição do tipo AFM entre as sub-redes de Fe e Mn), o termo fora de fase [$\chi''(T, f)$] é fracamente dependente da frequência, correspondendo as pequenas irreversibilidades da transição observadas nas curvas $M(T)$ [89]. Segundo Wu *et al.* [89], esta dependência do termo fora de fase sugere que o material o Ga-573/96 h não tem somente ordenamento de longo alcance do Mn , mas a interação de curto alcance com a sub-rede do Fe deve ser também levada em conta.

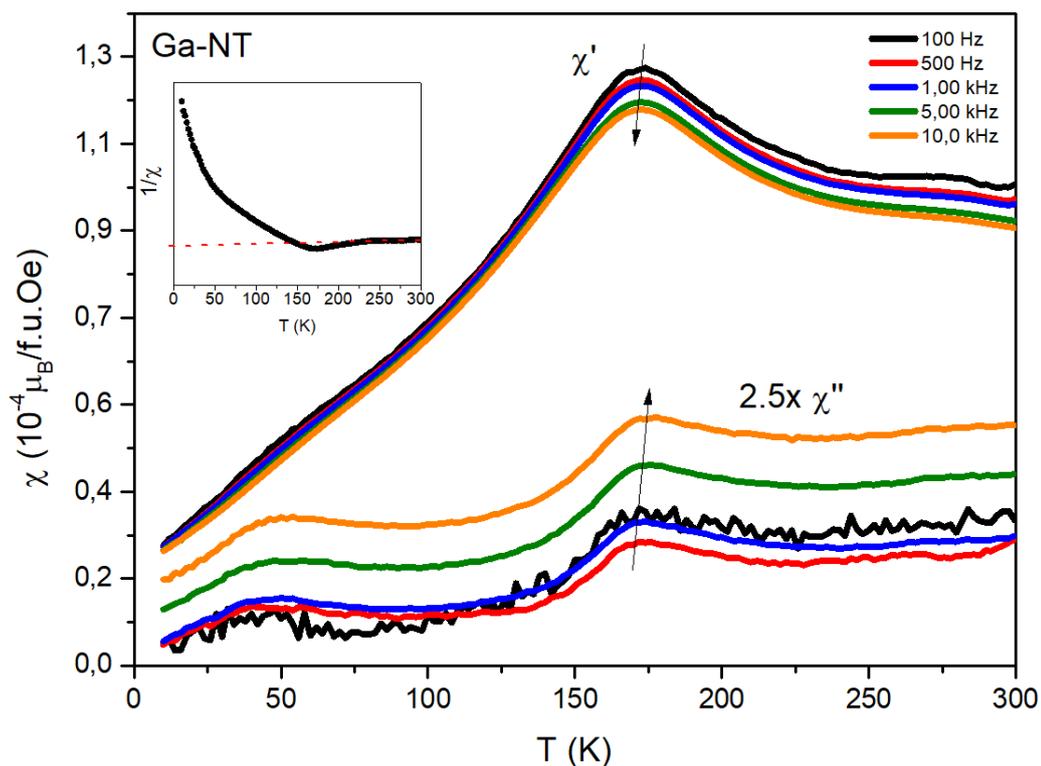


Figura 4.8 – Curvas $\chi(T, f)$ da amostra Ga-NT sob campo aplicado de $10 Oe$ e frequência entre $100 Hz$ e $10 kHz$. *Inset*: inverso de $\chi'(T)$.

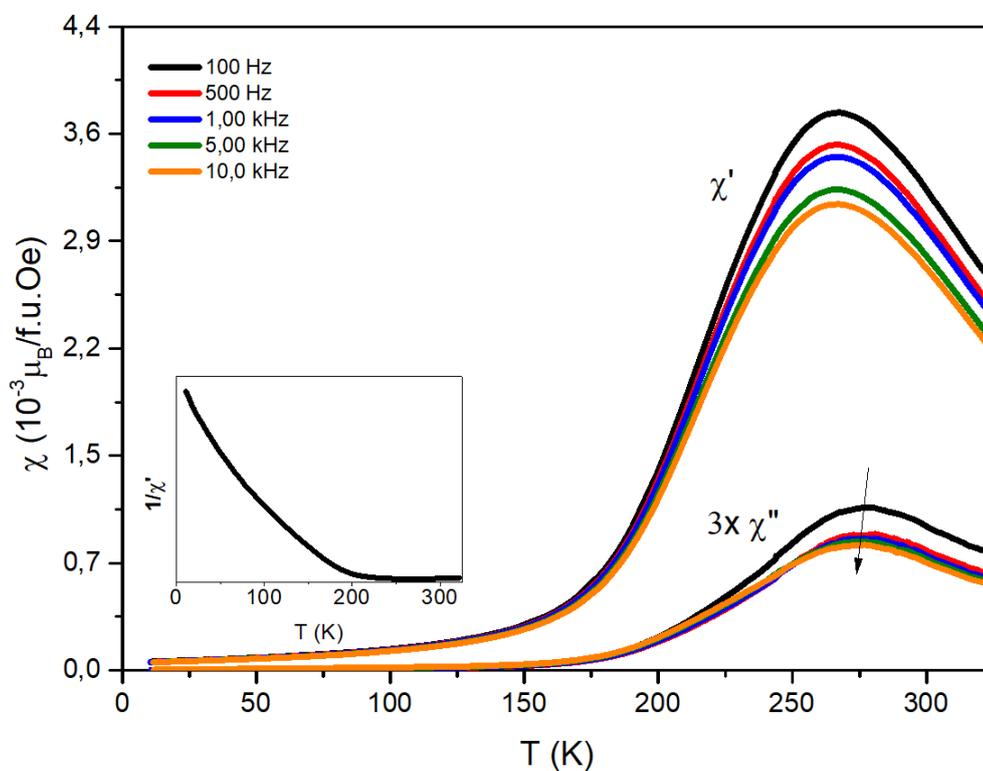


Figura 4.9 – Curvas $\chi(T, f)$ da amostra Ga-573/96 h sob campo aplicado de $10 Oe$ e frequência entre $100 Hz$ e $10 kHz$. *Inset*: inverso de $\chi'(T)$.

Medidas adicionais sobre o sistema Fe_2MnGa em diferentes temperaturas de TTs (Ga-673 e Ga-873) e, conseqüentemente, com diferentes fases cristalinas, apresentamos no Apêndice A.

4.2 – Sistema Fe_2MnAl

Um sistema parente do Fe_2MnGa é o Fe_2MnAl [isoeletrônico nos átomos Ga ($4s4p$) e Al ($3s3p$)], mas que também apresenta controvérsias, reportadas na literatura [30, 35, 37], com relação às melhores condições de preparação da fase estequiométrica pura e suas propriedades magnéticas (T_C , estado magnético, etc). Adicionalmente, a LH Fe_2MnAl também é dúctil e, portanto muito sensível aos esforços mecânicos (deslocamentos de planos) e as condições de TTs. Sendo assim, buscando entender mais profundamente o sistema Fe_2MnAl , realizamos um estudo sistemático dos efeitos do trabalho mecânico a frio e de TTs em baixas temperaturas ($< 900 K$) sobre a liga fundida Fe_2MnAl para a obtenção da FEO deste sistema em material na forma de fita que propiciasse, por exemplo, estudos por EM do ^{57}Fe . Iniciamos as investigações desse sistema realizando um estudo dos diferentes graus de desordens atômicas provocadas por deformações plásticas oriundas do processo de laminação em função da espessura da fita. Em um processo posterior à laminação, efetivamos TTs que, por sua vez, contribuíram para a melhora da cristalinidade das amostras. Com isto, determinamos também as condições de TTs (partindo de $373 K$ e aumentando a temperatura de tratamento em intervalos de $100 K$) a fim de evitar/reduzir a segregação de fases não desejadas, que são reportadas na literatura [30, 35, 37].

4.2.1 – O sistema Fe_2MnAl : amostras não-tratadas

Começamos nossa discussão apresentando os padrões de DRX [Fig. 4.10 (a)], com as respectivas análises com refinamento Rietveld (utilizando o programa Maud [90]), de quatro amostras obtidas a partir de Fe_2MnAl como fundida: uma com forma de pedaços (pó “grosso”) e outras três como fitas/lâminas de espessuras $(330 \pm 5) \mu m$, $(135 \pm 5) \mu m$ e $(105 \pm 5) \mu m$. Para comparação, mostramos também um padrão de DRX simulado da estrutura $L2_1$ deste material.

Das comparações das posições angulares dos picos, observamos, por um lado, que somente a amostra “pedaços” tem seus picos Bragg similares aos do padrão $L2_1$ simulado (com parâmetro de rede de $5,816 \text{ \AA}$). Por outro lado, os padrões de DRX das fitas não têm todos os picos de Bragg da fase $L2_1$. Adicionalmente, é possível observamos que os picos de Bragg são relativamente alargados e suas intensidades são modificadas quando comparadas com o padrão da fase $L2_1$ simulada. Esses efeitos sugerem que existam, pelo menos, dois fenômenos acontecendo com o processo de deformação plástica do material: refinamento de grão e/ou desordem química. Calculamos o tamanho de grão de $(40 \pm 3) \text{ nm}$ pelo método de Williamson-Hall [78], assumindo que todo alargamento do pico de Bragg fosse devido ao tamanho de grão. Calculamos também o parâmetro de rede da célula cúbica produzindo um valor de $a = (5,85 \pm 0,01) \text{ \AA}$, que é similar ao valor reportado na literatura para este sistema no estado desordenado [33]. Os padrões de DRX para as fitas sugerem ainda que: (i) há um aumento das desordens químicas pelas deformações plásticas, favorecendo mudança da estrutura cristalina de $L2_1$ para $A2$ do material laminado (como podemos evidenciar pela ausência dos picos (111) e (200) que estão presentes na DRX da amostra em pedaços) e (ii) há mudança na textura cristalina dos grãos, medidos através do maior alargamento e maior intensidade do pico (400) em comparação ao (220).

Estes resultados são similares aos obtidos por Vinesh *et al.* [33], que obtiveram “flocos” de $80 \mu m$ de espessura do material desordenado por processo de moagem em altas energias da liga fundida Fe_2MnAl . A mudança da textura cristalina, “vista” por DRX, indiretamente sugere que as deformações plásticas provocam também

deslocamentos de planos cristalinos com formação de tubos APB (*anti-phase boundary*), como reportado por Takahashi [68] e Baker *et al.* [29] em sistemas *Fe – Al* e *Fe – Mn – Al* não heuslerianos, respectivamente. Pequenas assimetrias também são observadas em alguns picos dos padrões de DRX das fitas [mais bem observado no pico (400)], que, por sua vez, estariam relacionadas à formação dos *clusters* dos elementos constituintes da liga [vide Fig. 4.2].

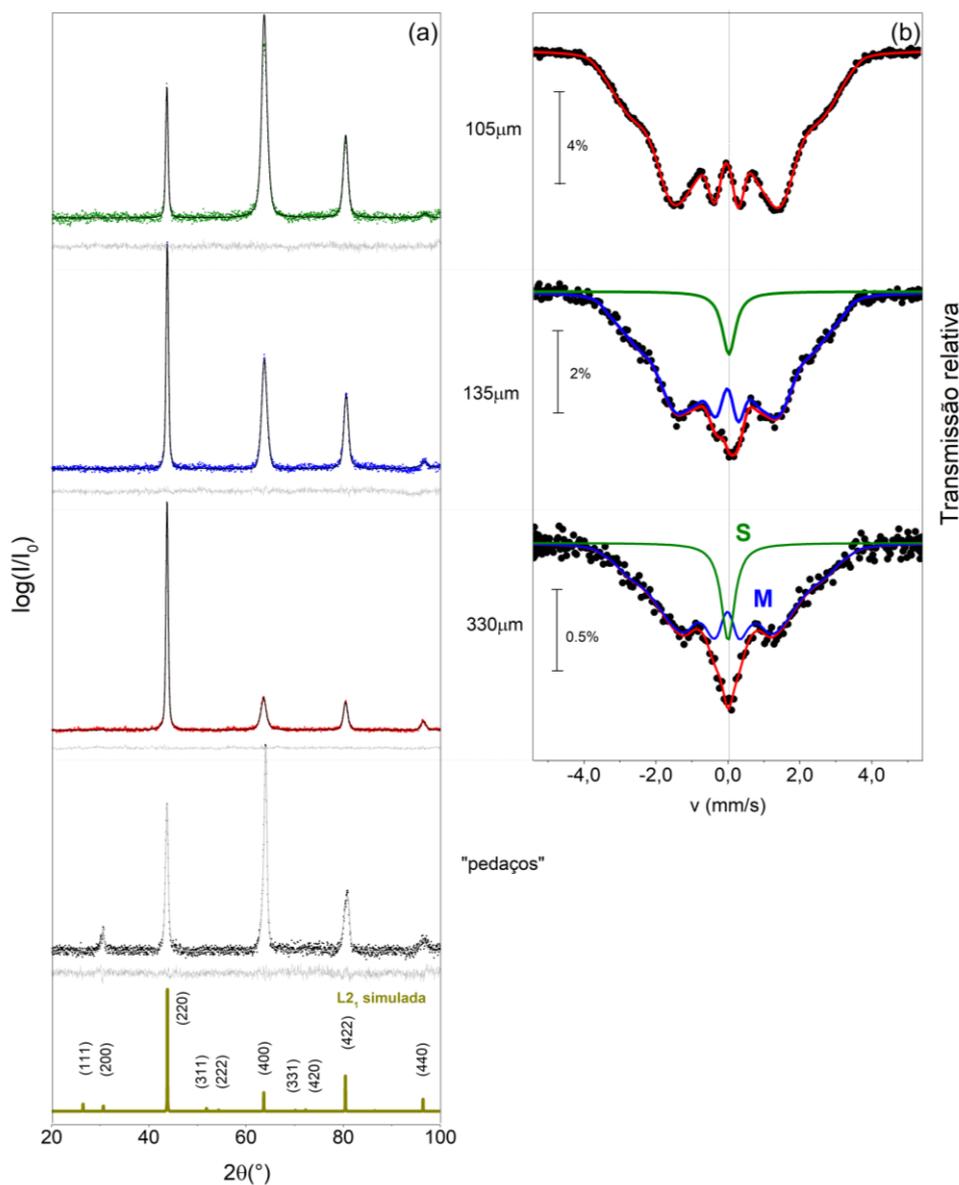


Figura 4.10 – (a) Padrões de DRX para amostras: “pedaços” e fitas com diferentes espessuras, juntamente com o difratograma $L2_1$ simulado (lado esquerdo). (b) Espectros Mössbauer tomados a 300 K para fitas de diferentes espessuras.

Os espectros Mössbauer de transmissão das três fitas foram mostrados na Fig. 4.10 (b). Os pedaços da amostra macerada são muito espessos para realizar a medida Mössbauer por transmissão. Como podemos notar dessa figura, os espectros Mössbauer das fitas possuem linhas alargadas de absorções, que são características de amostras magneticamente desordenadas devido aos múltiplos sítios não equivalentes dos átomos de *Fe* [25, 33, 35]. Ajustamos o espectro da fita de $330\ \mu\text{m}$ com duas componentes: uma distribuição de B_{hf} (M) e um singleto alargado (S); esse último componente S, com δ próximo de zero, indica uma fase rica em *Fe* (vizinhos de *Fe*). À medida que a espessura da fita é reduzida pela laminação (deformações plásticas), a fração da componente M aumenta à custa da redução da fração da componente S. Concomitantemente, os espectros Mössbauer vão apresentando seis linhas de absorções mais bem definidas, como a do espectro que observamos para a fita de $105\ \mu\text{m}$, onde o singleto (S) não é mais percebido.

Associamos a componente S aos átomos de *Fe* na matriz $L2_1$, uma vez que a literatura diz que para ligas, em que a base magnética é o manganês (X_2MnZ), o valor de T_c pode ser inferior a $300\ \text{K}$ [2]. Além do mais, Takahashi [68] reportou que o acoplamento FM, entre átomos de *Fe*, é favorecido por desordens atômicas nas ligas *Fe – Al* (SIF) que, em princípio, são paramagnéticas à TA. Considerando ainda que as medidas de DRX mostram uma gradual transformação da fase ordenada (existência dos picos da fase $L2_1$ para materiais mais espessos) para uma fase desordenada atômica e que à medida que aumentam as deformações plásticas a fração da componente M aumenta, atribuímos a componente M à estrutura $A2$, que se dá pela formação dos *clusters* de *Fe* oriundos dos deslocamentos planares citados (vide Fig. 2.8 – rerepresentada abaixo).

Como experimentalmente determinamos, a transformação estrutural $L2_1$ para $A2$, durante o processo de laminação, provoca o efeito denominado de SIF, levando o material de um estado PM para um estado ordenado magneticamente à TA. Inferimos, então, que o material que possuímos em diferentes espessuras (330 e $135\ \mu\text{m}$) é formado por uma fração PM com estrutura $L2_1$ diluída em uma matriz FM com estrutura $A2$. Das áreas relativas dos espectros Mössbauer, estimamos as porções $L2_1$ das fitas 330 e $135\ \mu\text{m}$ como sendo: 17% e 7%, respectivamente (não foi possível estimar essas frações pelos padrões de DRX).

Para a fita de $105 \mu m$, a ausência do singlete sugere que a transformação estrutural discutida está completa. Porém, ressaltamos uma possibilidade da existência de núcleos da fase $L2_1$ dentro da matriz $A2$, que não foram detectados pela EM (linhas alargadas e pequenas assimetrias).

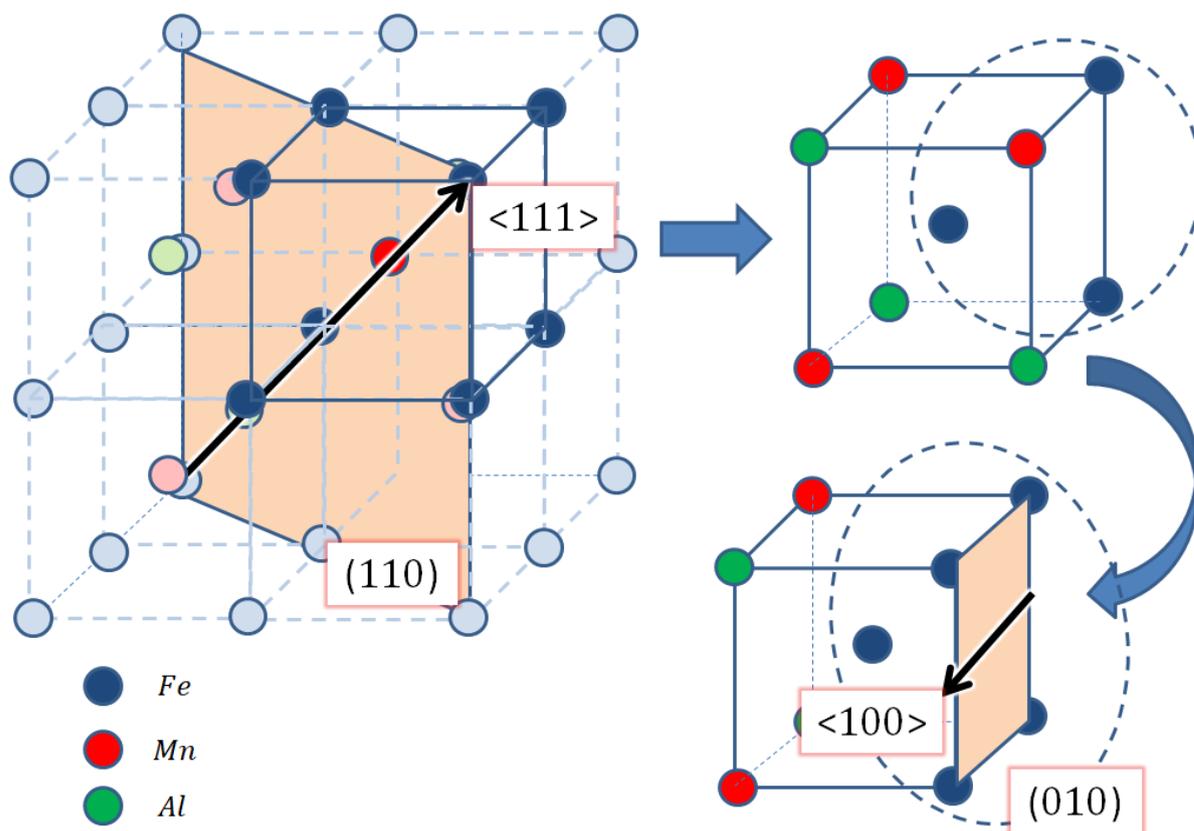


Figura 2.8 – Reapresentada: (Lado esquerdo) Arranjo atômico de uma estrutura $L2_1$, indicando as direções de deslocamento dos planos para explicar o mecanismo de criação das *anti-phase boundaries* (APB), as quais induzem *clusters* FM de Fe no caso da LH Fe_2MnAl .

4.2.2 – O sistema Fe_2MnAl : amostras tratadas (Al-T)

Como dito acima, há controvérsias [30, 35, 37] na literatura com relação às condições de TT e às propriedades magnéticas da fase ordenada estequiométrica da LH Fe_2MnAl . Na Fig. 4.11(a), apresentamos os padrões de DRX para a fita de $105\ \mu m$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Designamos as amostras pelas temperaturas de TT de tal modo que: Al-T (T em kelvin) e Al-NT se referem às fitas tratadas em uma temperatura específica T e a não tratada, respectivamente.

Dos padrões de DRX, notamos que mesmo em baixas de tratamento ($373 - 573\ K$), os principais picos de Bragg [(111) e (200)], que caracterizam a $L2_1$, reaparecem. Entretanto, observamos que ainda há alargamento considerável de todos os picos de Bragg e a relativamente baixa intensidade do pico (200) indicando grãos cristalinos pequenos da fase $L2_1$ e/ou coexistência da fase $L2_1$ com algum grau de desordem química $B2$ e/ou do tipo- $D0_3$. Aumentando a temperatura para $673\ K$, observamos que as intensidades dos picos (111) e (200) são aumentadas para os valores encontrados na $L2_1$ (vide padrão de DRX simulado) e os picos de Bragg do padrão de DRX se tornam mais estreitos em decorrência dos aumentos consideráveis nos tamanhos de grãos e melhor ordenamento atômico da fase $L2_1$.

Acima de $673\ K$, junto aos picos $L2_1$, os padrões de DRX apresentam um novo conjunto de picos de Bragg, sugerindo segregação de fase. Para elucidar a dinâmica de segregação em $773\ K$ (Al-773), fizemos testes para temperaturas superiores. Em $873\ K$ (Al-873), os picos de Bragg da fase espúria ficam mais intensos e são indicados na Fig. 4.11 (b) por \blacklozenge . Identificamos estes picos de Bragg (\blacklozenge) como sendo de uma fase rica em manganês, com estrutura da fase $\beta - Mn$ (grupo espacial $P4_132, a = 6,32\ \text{\AA}$). Nosso resultado de presença de fase espúria em temperaturas acima de $673\ K$ está de acordo com a literatura [30, 35, 37] que tem mostrado a presença de fases secundárias para temperaturas de tratamento acima de $973\ K$ (também fizemos testes de TTs em nossas amostras em $1173\ K$ e observamos maior fração segregada). Certamente, esta segregação cria um desbalanço na composição do material e afetará as propriedades hiperfinas e magnéticas destas

amostras, dificultando, portanto, a determinação das propriedades magnéticas (T_C , etc) da fase ordenada Fe_2MnAl .

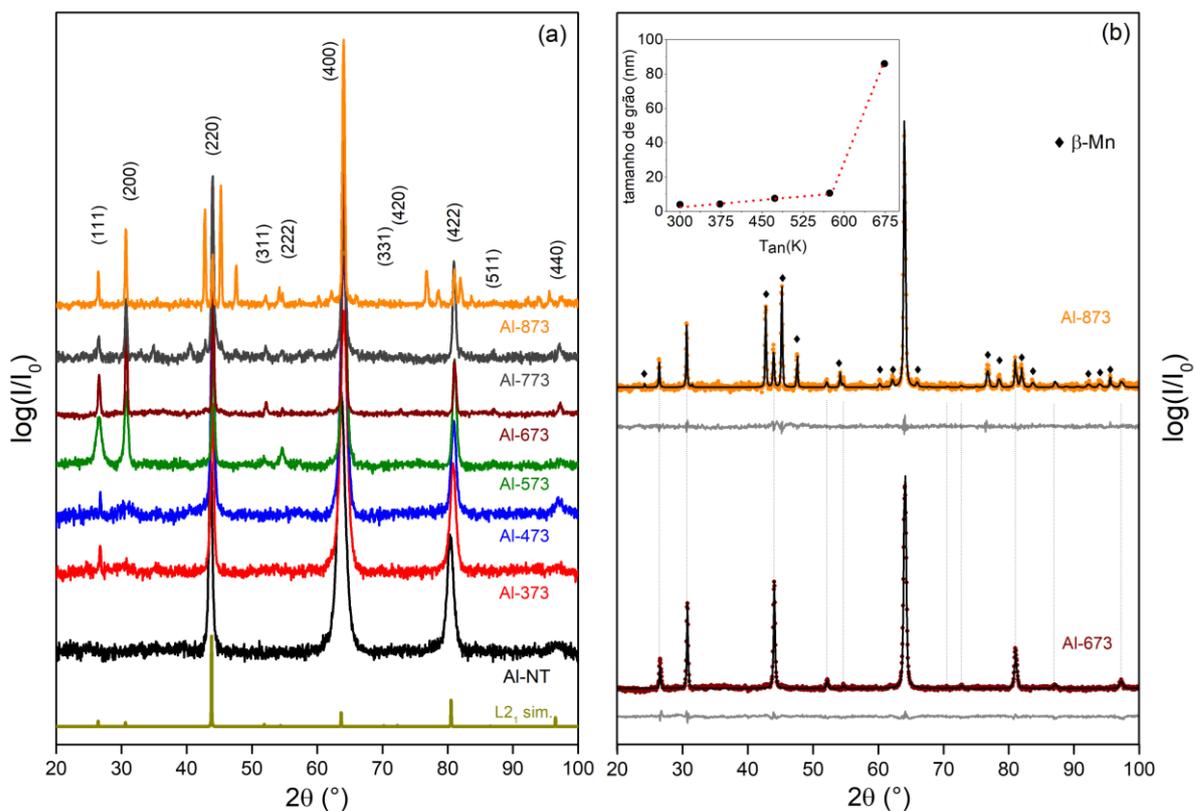


Figura 4.11 – (a) Padrões de DRX da fita $105 \mu m$ tratada em diferentes temperaturas (Al-T). O padrão de DRX simulado da estrutura ordenada também é apresentado. (b) Refinamento Rietveld para amostras Al-673 e Al-873 (as linhas em cinza são os residuais dos ajustes e as linhas verticais pontilhadas mostram as posições dos picos $L2_1$). O inset mostra o comportamento do tamanho de grão com a temperatura de TT (T_{an}).

Para mais detalhes, na Fig. 4.11 (b) mostramos os padrões de DRX para as amostras Al-673 e Al-873, respectivamente, refinados pelo método Rietveld. Para Al-673, realizamos o refinamento com uma única fase ($L2_1$), mas com a presença do efeito de textura cristalina. Usamos o método harmônico, que evidencia os grãos cristalinos alongados no plano (400), para levar em conta a textura cristalina da fita relativamente ao do pó (padrão de DRX simulado). Para a amostra Al-873, realizamos o refinamento por Rietveld considerando a presença de duas fases cristalinas na amostra: a $L2_1$ da estrutura Heusler e a $P4_132$ da fase $\beta - Mn$ e a proporção relativa da fase rica em Mn é de 46%. No inset da Fig. 4.11(b), temos o comportamento do tamanho de grão em função da temperatura de TT. Como

discutido acima, com o aumento da temperatura de tratamento ($T \geq 673K$) há uma tendência crescimento dos grãos com relaxamento das tensões e defeitos da rede. Porém, o crescimento dos grãos cristalinos não elimina a textura provocada durante o processo de deformação plástica por laminação. Para corroborar com esses resultados, realizamos medidas de MEV que apresentaremos no Apêndice B.

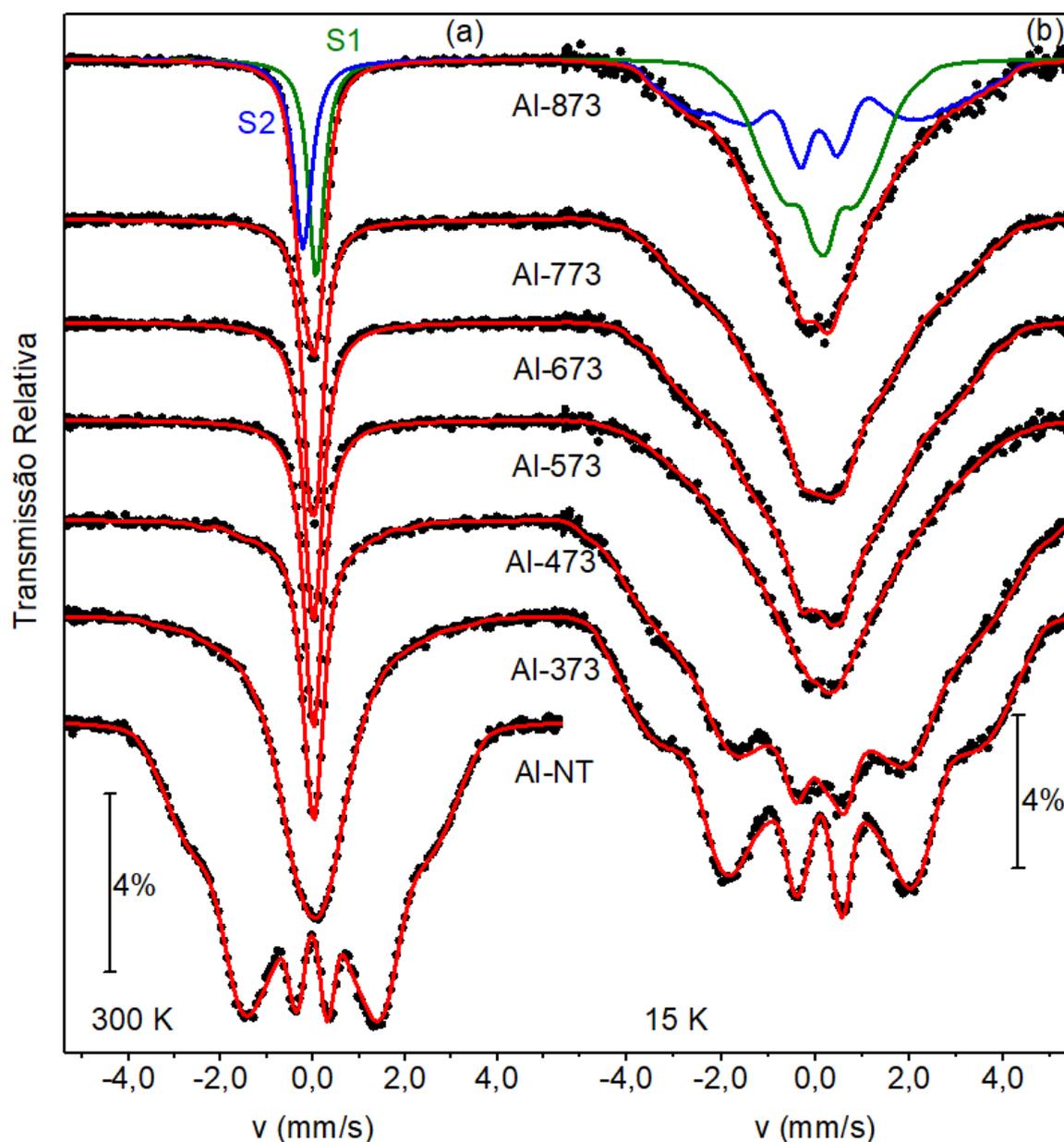


Figura 4.12 – Espectros Mössbauer das amostras Al-T tomados em duas diferentes temperaturas (a) a TA (300 K) e (b) a 15 K. O espectro Mössbauer da amostra não tratada tomado em 300 K também é reapresentado para comparação. Os subspectros, quando necessários, são apresentados.

Na Fig. 4.12(a), apresentamos o conjunto de espectros Mössbauer tomados a 300 K para a fita de 105 μm em diferentes temperaturas de TT (amostras Al-T). Para comparação, o espectro da fita não tratada é reapresentado e que nesta amostra o valor de $\langle B_{hf} \rangle$ é de 13 T. Mesmo em mais baixa temperatura de tratamento (373 K), uma drástica redução no valor de B_{hf} é observada. Cabe mencionar que o padrão de DRX da amostra Al-373 indica que uma fração do material apresenta certa ordem atômica do tipo $L2_1$, já que o pico (111) se encontra presente. No intervalo de 473 K a 673 K, os espectros Mössbauer possuem uma única linha com centro de gravidade (δ) próximo de zero. Ajustamos essas linhas de absorção Mössbauer com singletos cujos valores de δ são similares aos das fitas sem tratamento (330 μm e 135 μm). As larguras de linhas dos singletos se tornam menores à medida que a temperatura de TT aumenta, indicando melhor ordenamento atômico (menor largura para amostra Al-673). Entretanto, cabe ressaltar que devido às espessuras da ordem da centena de microns das amostras, há um alargamento adicional intrínseco das linhas de absorção Mössbauer (não associado às propriedades físicas do material). Em geral, para ligas metálicas o valor máximo esperado da largura de linha de absorção para uma fase ordenada de Fe seria da ordem de 0,30 mm/s, mas encontramos um valor de 0,38 mm/s para a amostra Al-673. Então, esse valor relativamente maior da largura de linha dos espectros de absorção está relacionado ao efeito de espessura do absorvedor (não físico) e/ou a desordem atômica do material (físico do ponto de vista da amostra).

Para tratamentos acima de 673 K (Al-773 e Al-873), existe um novo aumento nas larguras de linhas de absorções Mössbauer dos espectros, agora associada às fases desordenadas segregadas que também foram observadas por medidas de DRX. Ajustamos, então, os espectros das amostras Al-773 e Al-873 com duas componentes PM: um singleto associado à estrutura $L2_1$ (S1) e o singleto S2, que é atribuído à parte da amostra que tem deficiência de Mn (segregação de Mn). Do ajuste da amostra Al-873, determinamos que a proporção da componente S1 é de 49% (resultado coerente com os ajustes do padrão de DRX). Então, os átomos de Fe na fase não estequiométrica (pobre de Mn) apresenta também simetria cúbica e também estão no estado PM em 300 K. Porém, esses átomos estão em diferentes ambientes químicos, pois seus valores de δ são relativamente diferentes daqueles da fase $L2_1$. Sendo assim, para alcançarmos a fase $L2_1$ de Fe_2MnAl é necessário

que o material seja tratado em baixas temperaturas ($T \sim 673 K$), pois altas temperaturas de TT favorecem o processo de segregação do Mn , levando a uma mistura de fases no material: $L2_1$ da LH Fe_2MnAl e uma fase desordenada ($Fe_{2+\Delta}Mn_{1-x}Al_{1+x}$). Como dito anteriormente, a presença das multifases em uma amostra, em geral, complica qualquer análise das propriedades físicas que busca determinar. Neste caso, o principal interesse são as propriedades magnéticas do sistema ordenado Fe_2MnAl , pois a literatura tem mostrado controvérsias com relação aos resultados reportados [30, 35, 37].

Na Fig. 4.12(b), temos os espectros Mössbauer tomados em $15 K$ para as amostras Al-T (valores de T indicados). Os espectros apresentam linhas de absorção bastante alargadas proveniente das várias interações magnéticas dos átomos de $Fe - Fe$ e $Fe - Mn$. Então, utilizamos uma distribuição de B_{hf} , mesmo no estado ordenado atômicamente, por considerar as competições das interações de troca entre os momentos magnéticos $Fe - Fe$ e $Fe - Mn$. Um aspecto interessante a se observar é que o $\langle B_{hf} \rangle$ (de $11 T$ a $15 K$) do estado ordenado ($L2_1$) é menor que na liga desordenada (de $13 T$ a $300 K$); um efeito que pode estar relacionado com a estrutura magnética do Fe e do Mn a baixas temperaturas (discutiremos adiante esta questão). Para as amostras Al-773 e Al-873, ajustamos seus espectros com duas distribuições de B_{hf} : uma relacionada à fase $L2_1$ (verde - parâmetros de rede idênticos à da Al-673) e a outra devido à fase espúria contida na matriz ordenada (azul). As duas componentes magnéticas, usadas nos ajustes das amostras tratadas acima de $673 K$, correspondem aos dois singletos presentes no espectro tomado em $300 K$ e que se encontram ordenados magneticamente em $15 K$ (modelo corroborado com os dados de DRX destas amostras).

Na Fig. 4.13 (a) e (c), mostramos as curvas de $M(H)$, obtidas respectivamente em $10 K$ e $300 K$, para as amostras Al-T (valores de T indicados). Notamos que todas as curvas de $M(H)$ não saturam para o campo máximo de $3 T$ e apresentam características de materiais magnetomoles (ausência de campo coercivo); comportamentos similares aos reportados na literatura para este sistema [29, 30, 33, 35, 37]. Do comportamento dos valores máximos das magnetizações para H_{ap} máximo de $3 T$ em função da temperatura de TT (Fig. 4.13 (b)) observamos um

decréscimo com o aumento da temperatura; resultados estes similares aos resultados obtidos pela EM (magnetização da $L2_1$ é menor que da $A2$).

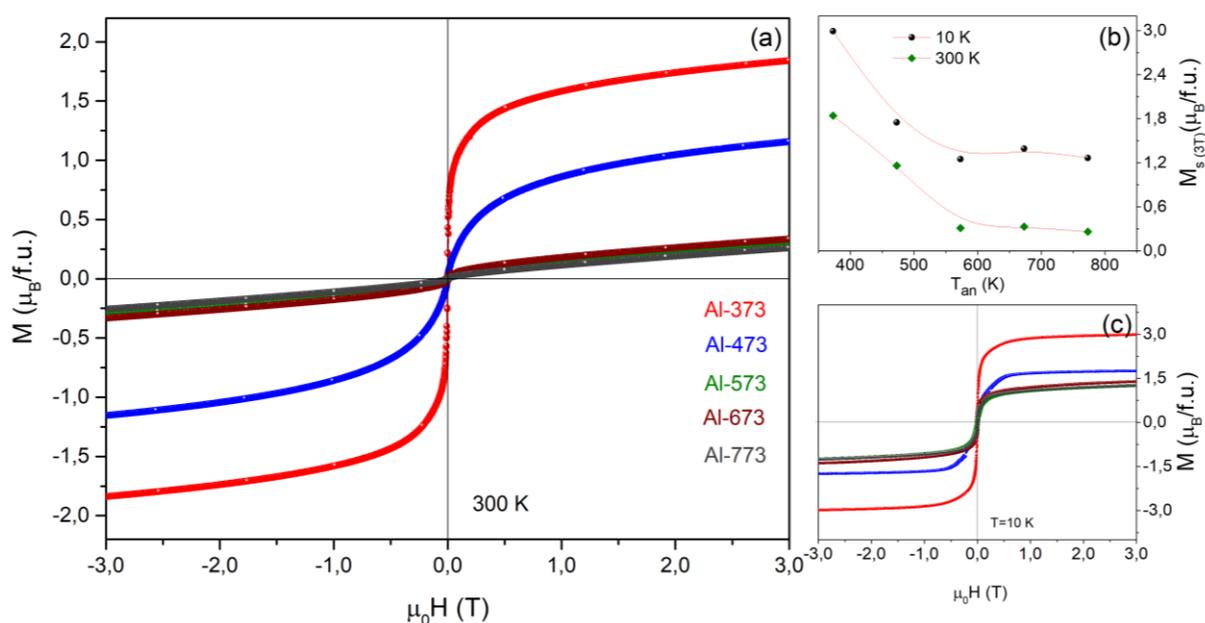


Figura 4.13 – Curvas $M(H)$ das amostras Al-T obtidas em (a) a 300 K e (c) a 15 K. Em (b), magnetização máxima para campo aplicado de 3 T em função da temperatura de tratamento.

As curvas de $M(T)$ obtidas nos regimes de ZFC, FC e FH com um campo de prova de 5,0 mT, apresentamos na Fig. 4.14. Enquanto as curvas $M(T)$ tomadas em FC e FH são relativamente similares para todas as amostras Al-T, as curvas $M(T)$ tomadas em ZFC e FC (ou FH) não são coincidentes. Vários fatores são responsáveis por esta diferença entre as curvas ZFC e FC, entre eles: (i) diferentes formações de domínios FMs nos processos de FC (ou FH) e ZFC (ZFC = os multidomínios destes materiais magnetomoles são formados para minimizar a energia magnetostática do sistema na ausência de um campo externo e no processo de FC a energia magnetostática não é mínima devido à presença do campo externo), (ii) presenças de interações antiferromagnéticas incipientes no material, que produzem complexa estrutura de domínios magnéticos de *spins* não colineares durante os resfriamentos com ou sem H_{ap} [91], entre outras.

Em particular, para a amostra Al-NT (estado atômicamente desordenado) T_C se encontra acima de 300 K; ordem magnética que está associada ao efeito SIF. Quando realizamos os TTs, notamos uma redução gradual nos valores de T_C do material. Isto indica que à medida que as tensões, induzidas pela laminação, são

reduzidas pelo TT [29], o efeito do SIF também é diminuído. O sistema busca sua configuração de menor energia, que é o estado onde há um melhor ordenamento atômico. Para a amostra Al-573, há, pelo menos, dois valores distintos de T_C : um em torno de 200 K (associado à Fe_2MnAl desordenada com SIF) e um segundo em torno de 120 K (atribuído à fase $L2_1$ – será mostrado mais adiante). Cabe mencionarmos que devido ao alargamento das linhas de absorção dos espectros Mössbauer e as pequenas diferenças nos valores de B_{hf} das duas configurações do Fe das fases presentes (não distinguidas por DRX), medidas dos espectros Mössbauer em função da temperatura não nos permitiu também resolver estas fases da amostra Al-573. Porém, a presença dos dois T_C s na curva de $M(T)$ nos possibilita inferir que a amostra Al-573 é um material compósito formado por uma fração $A2$ dispersa na matriz $L2_1$ (ou vice-versa – depende das frações).

Para a amostra Al-673, a curva $M(T)$ sugere um único T_C em torno de 120 K. Valor este que é um pouco menor que o reportado na literatura para a temperatura de transição magnética de fitas tratadas Fe_2MnAl [37]. No trabalho da literatura [37], é importante dizer que há a presença de uma fase secundária, não identificada, o que pode ter gerado um desbalanço na composição do material.

Considerando que o padrão de DRX da amostra Al-673 apresenta somente a fase $L2_1$, o espectro Mössbauer, somente uma componente (singleto) a 300 K (mais estreita das linhas de absorção da série das amostras tratadas) e a medida de magnetização também sugere uma única transição dos estados PM para FM ao baixarmos a temperatura da amostra, inferimos que a transição observada em 120 K se refere à fase $L2_1$ da LH Fe_2MnAl . No entanto, não descartamos um pequeno grau de desordem atômica na amostra Al-673, pois a desordem atômica é algo inerente em qualquer LH [54]. Para TTs acima de 673 K, quando surge uma fase desordenada $Fe - Mn - Al$ devido à segregação do Mn , notamos novamente um aumento gradual no valor de T_C do material. Do ponto de vista da EM, os espectros das amostras Al-773 e Al-873 possuem duas fases magnéticas: uma com baixo valor de T_C , que está associada à fase $L2_1$ e a outra com T_C mais alto, que se deve a fase não estequiométrica $Fe - Mn - Al$ (veja as duas componentes na Fig. 4.12(b)).

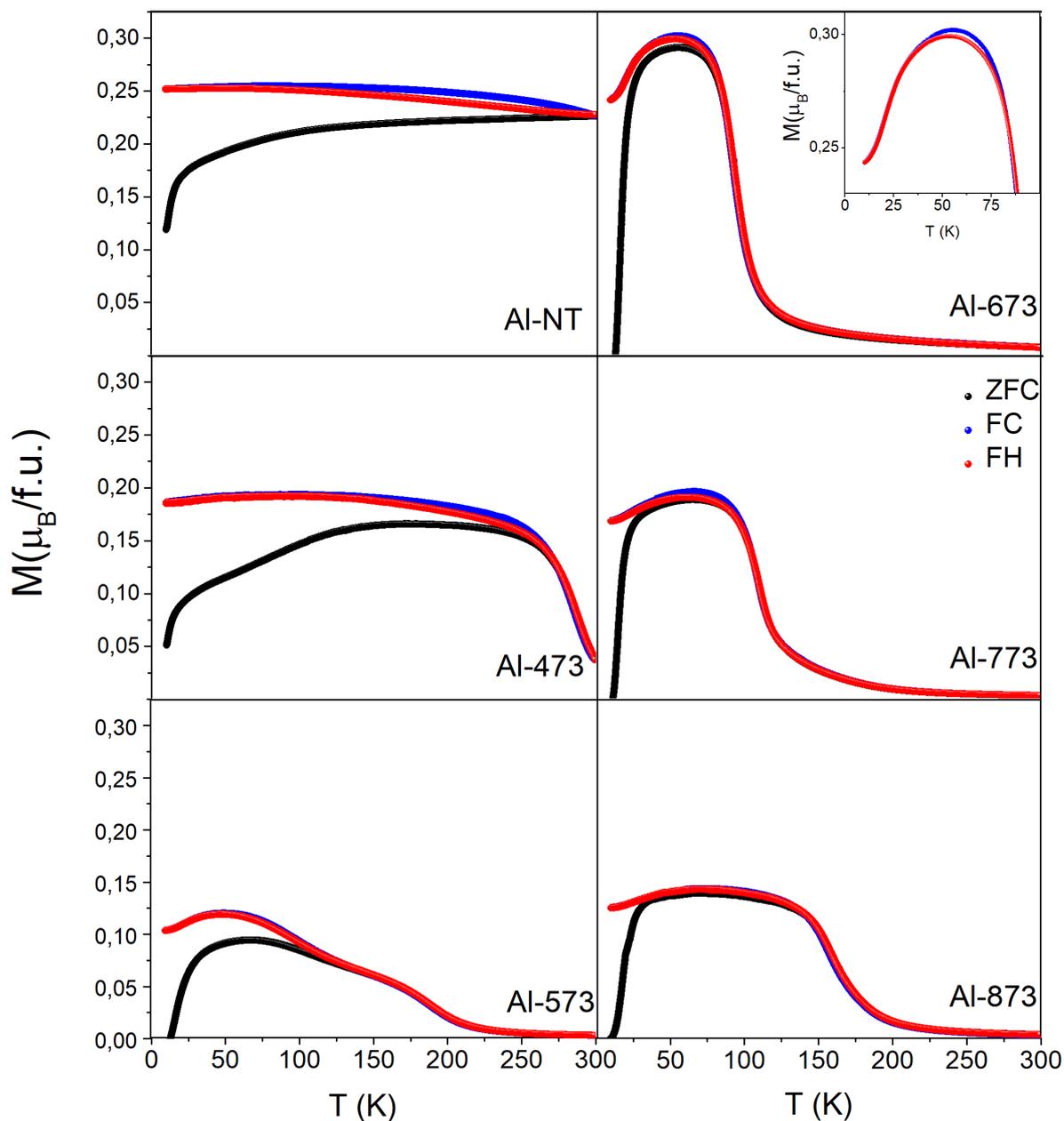


Figura 4.14 – Curvas de $M(T)$ obtidas nos regimes ZFC, FC e FH para um campo de prova de $\mu_0 H = 5,0$ mT para as amostras Al-T (temperaturas de tratamentos indicadas).

Considerando o exposto acima de que a amostra Al-673 corresponde à fase $L2_1$ da LH Fe_2MnAl , voltaremos a discutir um dos problemas iniciais observados no sistema Fe_2MnGa , ou seja, a questão do ordenamento diferente para as sub-redes de Fe e Mn e que talvez pudesse estar presente no sistema Fe_2MnAl . Ao observarmos as curvas $M(T)$ da Al-673, notamos que há uma evidente redução da magnetização em $T = 50$ K (protocolos FC e FH) à medida que a temperatura da amostra diminui [esta queda, mais acentuada, é esperada em curvas $M(T)$ no protocolo ZFC devido à

formação dos multidomínios acima descrito, mas não em curvas FC (ou FH)]. Frisamos ainda que esta redução da magnetização é também observada nas fitas bifásicas produzidas por *melt-spinning* [37]. Na literatura [69], uma queda da magnetização, em sistemas de duas sub-redes magnéticas, com a redução da temperatura foi explicada assumindo que as sub-redes tinham temperaturas distintas de ordenamentos magnéticos e que se acoplavam antiparalelamente. Do nosso ponto de vista, esta explicação, para o sistema Fe_2MnAl , é parcialmente válida, pois realmente os acoplamentos de trocas devem primeiro ocorrer em cada sub-rede (Fe e Mn), mas o estado magnético, após o acoplamento entre as sub-redes do Fe e do Mn , deve levar a uma configuração de *spins* não colinear do tipo estado sperimagnético. A frustração magnética, que dá origem ao estado sperimagnético, pode ser indiretamente medida por EM (Fig. 4.12) através das linhas de absorção Mössbauer não definidas (competições das interações que levam a um espectro alargado). Ou seja, se somente a sub-rede do Fe , com acoplamento FM colinear entre os átomos de Fe , contribuísse para o B_{hf} , esperaríamos linhas finas e bem definidas devido à simetria cúbica da matriz $L2_1$.

Para melhor compreensão da dinâmica de acoplamento dos íons magnéticos em Fe_2MnAl , apresentamos as medidas de EM para a amostra Al-673 em função da temperatura na Fig. 4.15. Em 150 K, notamos que a amostra se encontra no estado PM, devido ao singleto um pouco mais alargado do que o tomado a 300 K. Reduzindo a temperatura para abaixo de 120 K, a linha de absorção do espectro Mössbauer tem um alargamento mais mensurável (relativo ao do espectro tomado a 300 K), indicando que as interações magnéticas de longo alcance começam a ser tornar muito relevantes. Antecipamos informando que este ordenamento se deve a sub-rede de Fe ($T_C^{Fe} = 120 K$). No *inset* da Fig. 4.15, temos o comportamento do $\langle B_{hf} \rangle$ com a temperatura (as linhas pontilhadas vermelha e azul são guias para os olhos). Notamos que entre 50 e 120 K, o $\langle B_{hf} \rangle$ se comporta de maneira usual (segue uma função de Brillouin normal). Porém para temperaturas abaixo de 50 K, há um aparente aumento anômalo nos valores $\langle B_{hf} \rangle$. Esse efeito, também observado por Zamora *et al.* [92] em ligas desordenadas de $Fe - Mn - Al$, é atribuído ao reorientação dos momentos de íons PM, contribuindo assim para o aumento de $\langle B_{hf} \rangle$. Portanto, esta descontinuidade no comportamento do $\langle B_{hf} \rangle$,

observada em 50 K, possa ser atribuída ao acoplamento da sub-rede de Mn , que se ordena magneticamente nessa região de temperatura. Desta forma, considerando a redução da magnetização e aumento do campo magnético hiperfino do Fe com a diminuição da temperatura e ainda o modelo proposto por Karchev [69], inferimos que a LH Fe_2MnAl se comporta como formada por duas sub-redes magnéticas independentes até 50 K e abaixo deste valor se acoplam produzindo um estado magnético frustrado, que reduz a magnetização total do sistema.

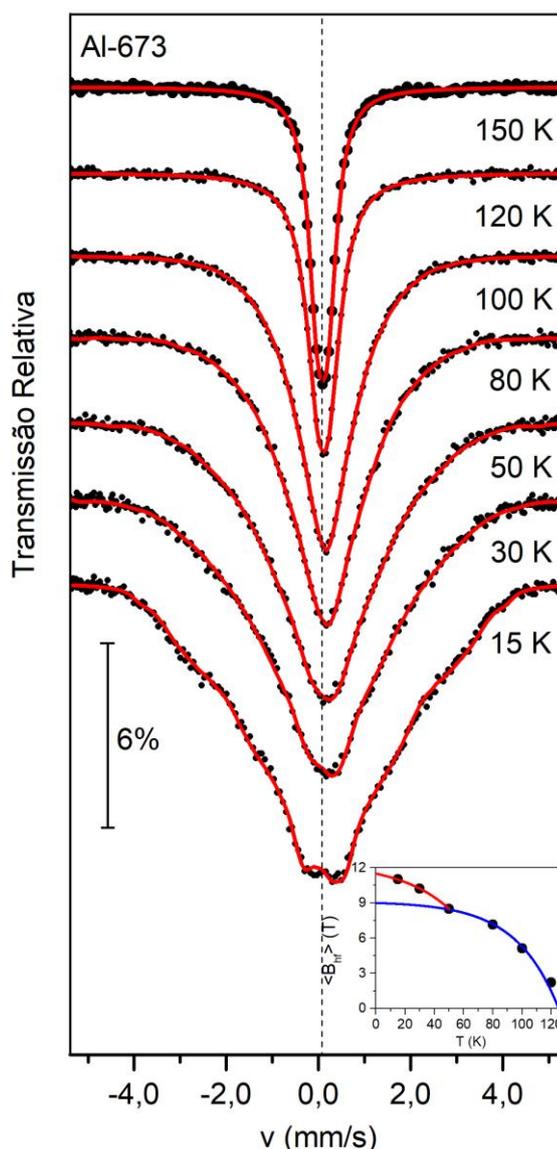


Figura 4.15 – Espectros Mössbauer tomados em função da temperatura para amostra Al-673. *Inset* mostra o comportamento de $\langle B_{hf}(T) \rangle$. As linhas são guias azul e vermelha para os olhos.

Buscando entender melhor esta redução da magnetização, realizamos medidas de $M(T)$ para diferentes campos magnéticos de provas (5 mT, 50 mT e 1 T) e os resultados apresentamos na Fig. 4.16. À medida que o valor de H_{ap} aumenta a segunda transição, observada em 50 K, se desloca paulatinamente para valores menores de temperatura e o valor da magnetização aumenta gradativamente (o efeito diminui drasticamente para o campo de prova de 1 T). Isso sugere que, sob um H_{ap} , as duas sub-redes magnéticas, que abaixo de 50 K estão acopladas, tendem a se alinhar com o H_{ap} . Contudo, a sub-rede do Fe apresenta forte “resiliência” em se alinhar com H_{ap} , devido à energia de troca com a rede do Mn (depois que esta se ordena). A competição entre a energia Zeeman e a energia de acoplamento das sub-redes magnéticas impede que a sub-rede do Fe se alinhe com H_{ap} , dificultando o processo de saturação da magnetização, como indicam os dados das curvas de $M(H)$ tomados em 3 T (vide Fig 4.13 – pág. 64).

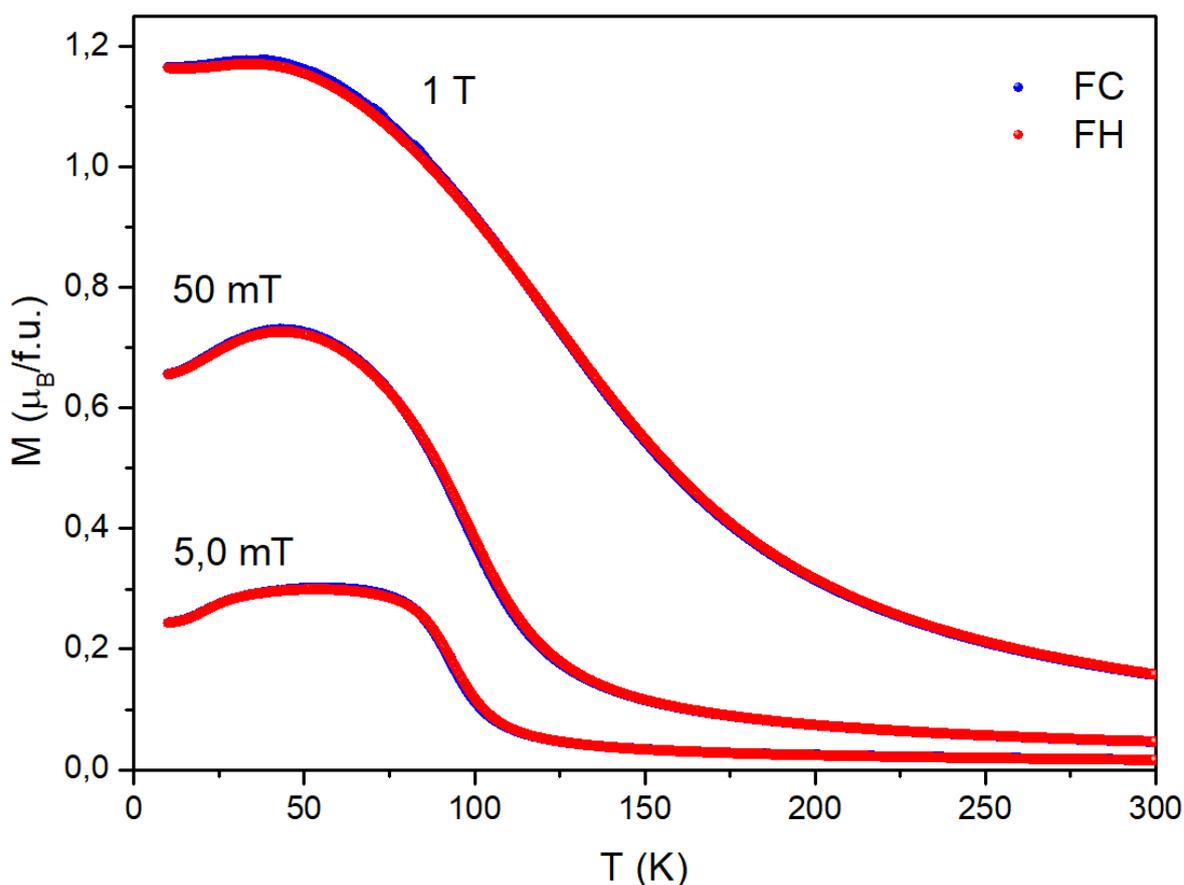


Figura 4.16 – Curvas de $M(T)$ tomadas da Al-673 para campos aplicados $\mu_0 H$ de 5,0 mT, 50 mT e 1,0 T.

Outra característica marcante comum em curvas $M(T)$ de materiais magnetomoles durante transições de fases é a “calda” alongada da magnetização não nula na região de temperatura em torno de T_c . Esse comportamento se dá porque, de acordo com Griffiths [93-95], quando ordens FMs de curto alcance (sub-rede do *Fe*) aparecem na matriz PM, ocorrem complexas competições entre os íons magnéticos da rede, dando origem à fase magnética de Griffiths (FG).

Uma forma mais clara de se detectar a FG é através de medidas de $\chi(T, f)$. Enquanto um paramagneto obedece à lei de Curie da susceptibilidade ($\chi^{-1} = T/C$) e um ferromagneto, a lei de Curie-Weiss ($\chi^{-1} = T - \theta/C$), a FG mostra um desvio da lei de Curie-Weiss acima de T_c . A susceptibilidade magnética da FG é dada por $1/\chi \propto (T - T_c^R)^{1-\lambda}$, onde T_c^R é a temperatura crítica do ferromagneto e λ é um fator que avalia a “força” da FG, isto é, o grau de desvio da lei de Curie-Weiss e deve ser menor que 1 [93-95]. Na Fig. 4.17, apresentamos as curvas de $\chi(T, f)$ da amostra Al-673 em diferentes frequências (100 Hz – 10 kHz) e com amplitude do \mathbf{H}_{ap} oscilante de 10 Oe (1,0 mT). Observamos que em torno de 120 K, χ' começa a aumentar significativamente, indicando que a amostra começa a se ordenar magneticamente (resultado similar ao encontrado por EM). Em 80 K, χ' tem o seu valor máximo, seguido de um platô alargado, decrescendo suavemente com a diminuição da temperatura, até aumentar a taxa de decréscimo em torno de 25 K. O termo fora de fase (χ''), por sua vez, apresenta um platô entre 80 e 30 K, onde há uma inversão das magnitudes de χ'' conforme da frequência aumenta. Como observamos, em $M(T)$, duas claras transições magnéticas (uma em 120 K e outra em 50 K), podemos concluir que esse alargamento dos picos de χ pode ser devido a dois fenômenos (i) o fator de demagnetização da amostra e (ii) à sobreposição dos picos das distintas transições magnéticas por apresentarem T_c s muito próximas. Essa sobreposição não ocorre quando as T_c s estão mais separadas como no sistema Mn_2PtGa [96], por exemplo. Essa conclusão é corroborada pelas curvas de $d\chi/dT$ (inset (a)), onde observamos claramente que a parte direita do pico se tem o máximo de $d\chi/dT$, em módulo, em torno de 80 K. Pico este, independe da frequência do \mathbf{H}_{ap} AC, característica de ordenamentos FMs (sub-rede do *Fe* com ordens magnéticas de curto alcance). Do lado esquerdo do platô (mais baixas temperaturas), notamos que o(s) máximo(s) de $d\chi/dT$ é (são) claramente

dependente(s) da frequência, que é uma assinatura de transições do tipo *spin-glass* (SG) ou *cluster-glass* sendo desenvolvidas. Observamos, ainda, uma possível terceira transição, evidenciada com mais distinção em $d\chi''/dT$, que podemos associar a uma transição *spin-glass* de reentrância (SG II), destacada pelas setas.

No *inset* (b) da Fig. 4.17, temos a curva de $1/\chi'$. Para temperaturas acima de 160 K, o comportamento da curva é característico de um PM (obedecendo a lei de Curie-Weiss); entre 100 K e 160 K, as medidas apresentam um comportamento não linear, característico da FG. Realizando o ajuste da região de acordo com a teoria de Griffiths, obtemos $T_C^R = 102$ K (temperatura de ordem segundo a teoria de Griffiths) e $\lambda = 0,182$ (desvio da lei de Curie-Weiss). Portanto, podemos inferir que a fase $L2_1$ da LH Fe_2MnAl apresenta um complexo comportamento magnético (múltiplas fases) com a temperatura: PM, FG, FM não colinear em matriz PM, SG e SG II (FI não colinear). Essa gama de diferenciados estados magnéticos pode ser encontrada, na literatura, para alguns sistemas [97-100].

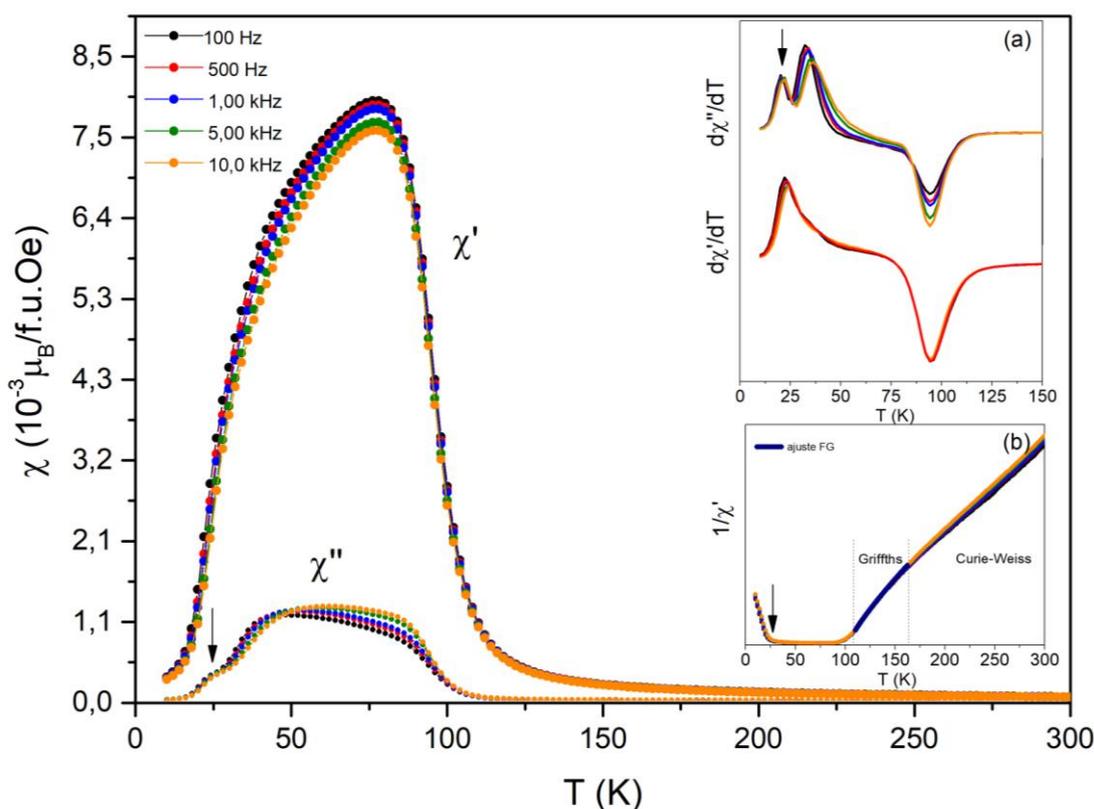


Figura 4.17 – Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra Al-673 sob campo aplicado de 10 Oe. *Insets*: (a) derivada primeira em T de χ e (b) inverso de χ onde estão destacadas as regiões de comportamentos da FG e de Curie-Weiss.

Chegamos ao momento de fazermos uma generalização dos resultados obtidos para o sistema Fe_2MnZ ($Z = Al$ ou Ga). Fazendo um paralelo entre os resultados dos dois sistemas cúbicos (Fe_2MnAl e Fe_2MnGa) e considerando os resultados dos efeitos de deformação plástica nos mesmos, concluímos que nas ligas de Ga (Ga-NT), a formação de *clusters* de elementos, por deslocamentos planares, induziriam a formação da fase AFM do Mn com $T_N = 160 K$ e o ordenamento dos átomos de Fe entre 200 e 300 K com alta frustração topológica (vide resultados de magnetização e de espectroscopia Mössbauer). Ou seja, na liga Fe_2MnGa desordenada a formação de APB origina uma complexa configuração magnética dos íons da rede, que conduz a um estado do tipo SG, ao contrário do efeito de SIF que observamos nas ligas Fe_2MnAl desordenadas.

Nossos resultados de espectroscopia Mössbauer, sugerem que o surgimento do efeito de SIF nas ligas Fe_2MnAl desordenadas é praticamente devido aos átomos de Fe , podendo os de Mn se encontrar ou estado PM ou no AFM. Com relação às ligas ordenadas (amostras tratadas), enquanto a LH Fe_2MnGa se estabiliza na estrutura $L1_2$, a LH Fe_2MnAl possui estrutura cristalina $L2_1$. Além da mudança das simetrias destas duas fases ($L1_2$ e $L2_1$), há também modificações nas intensidades das interações de troca entre $Mn - Mn$, $Fe - Fe$ e $Fe - Mn$, devido as diferentes distâncias entre os pares de átomos. Conseqüentemente, estes fatores levam a diferentes comportamentos para as temperaturas de ordenamentos magnéticos das sub-redes T_C^{Mn} e T_C^{Fe} destes dois compostos. Em resumo, os resultados aqui discutidos da LH Fe_2MnZ ($Z = Al$ ou Ga), juntamente aos previamente reportados na literatura [46, 54], sugerem que nestes sistemas as sub-redes de Fe e Mn se ordenam magneticamente em diferentes temperaturas (T_C^{Fe} e T_C^{Mn}), com diferentes simetrias locais e como sub-redes magnéticas independentes, acarretando em uma frustração magnética, que resulta numa estrutura magnética não colinear em baixas temperaturas. Tais frustrações são inerentes à estrutura Heusler ordenada Fe_2MnZ e não podem ser explicadas apenas por desordens químicas ou tensões aplicadas na rede, uma vez que já foi demonstrada que as deformações plásticas nestes materiais favorecem o SIF (Fe_2MnAl) e não a redução da magnetização (Fe_2MnGa). Enfim, vale ainda ressaltar que os valores de T_C^{Mn} e T_C^{Fe} são bem distantes nas ligas Fe_2MnGa [46, 54], sendo $T_C^{Mn} > 300 K$ e $T_C^{Fe} < 300 K$.

4.3 – O sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$

Vimos acima que o sistema Fe_2MnZ ($Z = Ga$ ou Al) são sistemas complexos e que precisavam de investigações adicionais, pois, por exemplo, a fase $L2_1$ da liga Fe_2MnGa não havia sido reportada. Considerando que Ga e Al são elementos isoeletrônicos, mas de raios atômicos distintos, resolvemos realizar um estudo dos efeitos da pressão química, quando a substituição parcial de átomos de Ga por de Al é realizada. Para isto, conforme dito na parte experimental, produzimos amostras, em forma de fitas de $100 \mu m$, pseudoternárias $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$, com $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9$ e 1 . Identificaremos as amostras pela concentração (x) de Al .

4.3.1 – O sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$: amostras não tratadas

Na Fig. 4.18 apresentamos os padrões de DRX das fitas das ligas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ deformadas plasticamente. Para os valores de $x = 0$ e $0,1$, os padrões de DRX são da estrutura $A1$ (não há evidência de picos que indica ordenamento atômico $L2_1$ ou outra fase cristalina nestes padrões). Para $x > 0,1$, porém notamos o surgimento de picos adicionais nos padrões de DRX, cujas posições angulares são similares a da fase $A2$; esta encontrada nas ligas deformadas com Al . Os picos referentes à fase $A2$ se tornam mais intensos e com maior área relativa à medida que a concentração de Al aumenta. Ou seja, o aumento da concentração de Al aumenta a estabilidade da fase $A2$ em detrimento da $A1$, sugerindo uma transição de estrutura/simetria com a substituição de Ga por átomos de Al . Para concentrações $x \geq 0,5$, o material está cristalizado na fase $A2$, não sendo possível, com estes padrões de DRX, detectar indícios de frações da fase $A1$. Em outras palavras, com $x \geq 0,5$ a transição de fase $A1$ para $A2$ se estabelece integralmente.

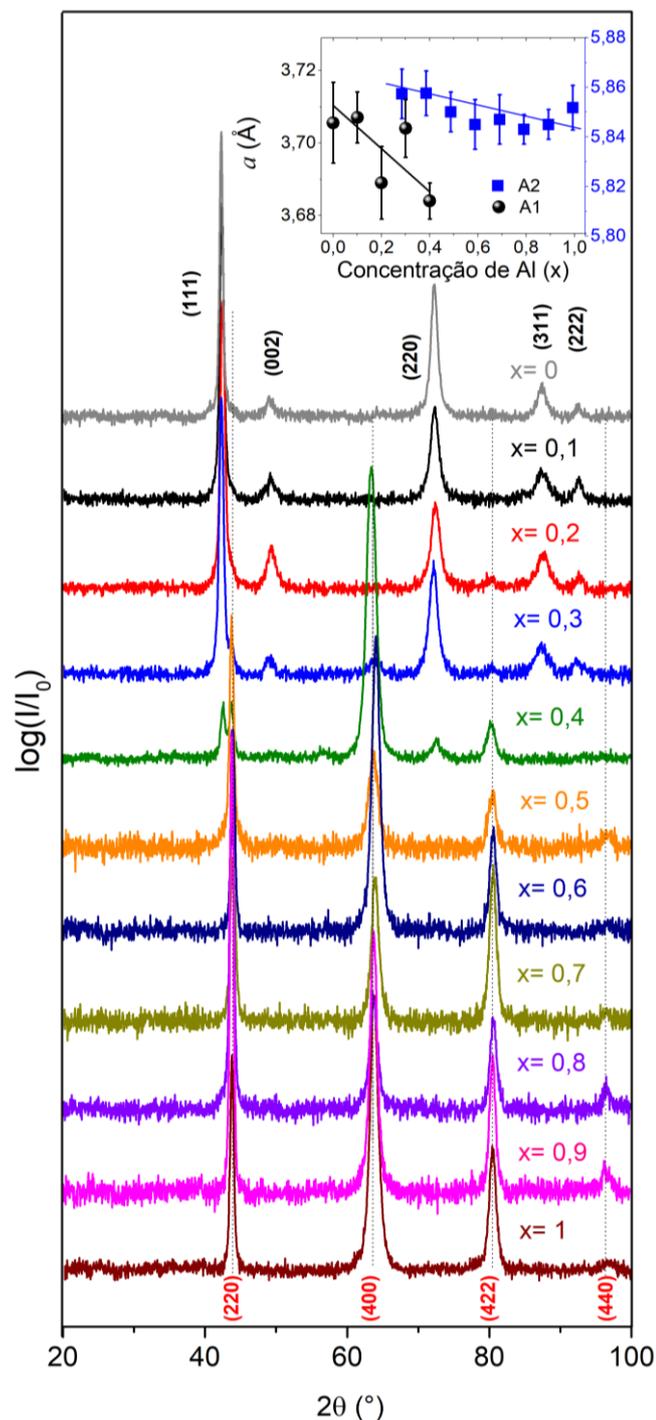


Figura 4.18 – Padrões de DRX das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ não tratadas. No *inset*, temos o comportamento dos parâmetros de redes em função da concentração de Al para as fases A1 e A2. A função que descreve os dados experimentais da fase A2, em Å, pode ser escrito como $a(x) = (3,710 \pm 0,007) - (0,06 \pm 0,02)x$. As linhas tracejadas verticais mostram as posições dos picos da fase A2.

No *inset* da Fig. 4.18 apresentamos o comportamento dos parâmetros de redes de cada uma das fases (A1 e A2) em função da concentração de Al. É possível de

notar que a substituição de *Ga* por átomos de *Al* provoca uma compressão química, que observamos pela leve tendência de redução dos parâmetros de redes destas fases com aumento da concentração de *Al*. Este efeito, por sua vez, diminui sua estabilidade, no sistema puro de *Ga*, da fase *A1*, que é o estado desordenado da fase $L1_2$ (*A2* é o estado desordenado atômico da $L2_1$).

Investigamos as propriedades hiperfinas e mudança de fases localmente medindo os espectros Mössbauer dos átomos de *Fe* das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ não tratadas. Esses, por sua vez, tomamos em 300 K e mostramos na Fig. 4.19. Nesta figura, apresentamos então os espectros Mössbauer das amostras não tratadas e tratadas termicamente das fitas das ligas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$. Para amostras deformadas plasticamente com $x \leq 0,3$, os espectros Mössbauer mostram uma única linha de absorção alargada, sugerindo que os átomos de *Fe* encontram-se no estado PM à TA. Os singletos relativamente alargados evidenciam o aspecto desordenado atômico da estrutura cristalina nas fitas deformadas plasticamente. Além disto, estes espectros apresentam assimetrias nas suas linhas, indicando o surgimento de uma distribuição quadrupolar dos campos elétricos à medida que se aumenta a concentração de *Al* no sistema de Fe_2MnGa . Esse aumento no gradiente de campo elétrico pode estar associado às distorções da rede cristalina com a substituição dos elementos *Ga* por *Al*, fato que é corroborado com a redução do parâmetro de rede discutido acima (*inset* da Fig. 4.18).

Já em $x = 0,4$ ajustamos o espectro com duas componentes: um singlete e uma distribuição magnética. Relacionamos a componente singlete com a fase *A1*, enquanto a componente magnética (distribuição de campos magnéticos hiperfinos) com a fração dos átomos de *Fe* na fase *A2*. Como visto para o sistema Fe_2MnAl desordenado, há uma ordem magnética à TA ($B_{hf} \geq 13T$) devido ao efeito de SIF. Ou seja, de acordo com os resultados dos sistemas puros (Fe_2MnAl e Fe_2MnGa), inferimos que na fase *A2*, que está desordenada atômico, os átomos de *Fe* estão ordenados magneticamente pelo efeito de SIF da mesma forma na qual ocorrem Fe_2MnAl , enquanto os átomos de *Fe* na fase *A1* permanece no estado PM, assim como discutimos em Fe_2MnGa , após a laminação das amostras. Então, para $x \geq 0,5$ só a fase *A2* encontra-se presente nos espectros, similar aos resultados que mostramos das medidas de DRX. A influência da substituição de *Ga* por *Al* no

campo hiperfino $\langle B_{hf} \rangle$ é de redução, ou seja, para $x = 0,5$, o valor de $\langle B_{hf} \rangle$ é $(17,0 \pm 0,8) T$ e cai para $(12,0 \pm 0,8) T$ com $x = 1$ (o deslocamento isomérico δ não é muito sensível neste caso, pois o efeito principal da substituição é a distorção da rede que gera o gradiente de campo elétrico).

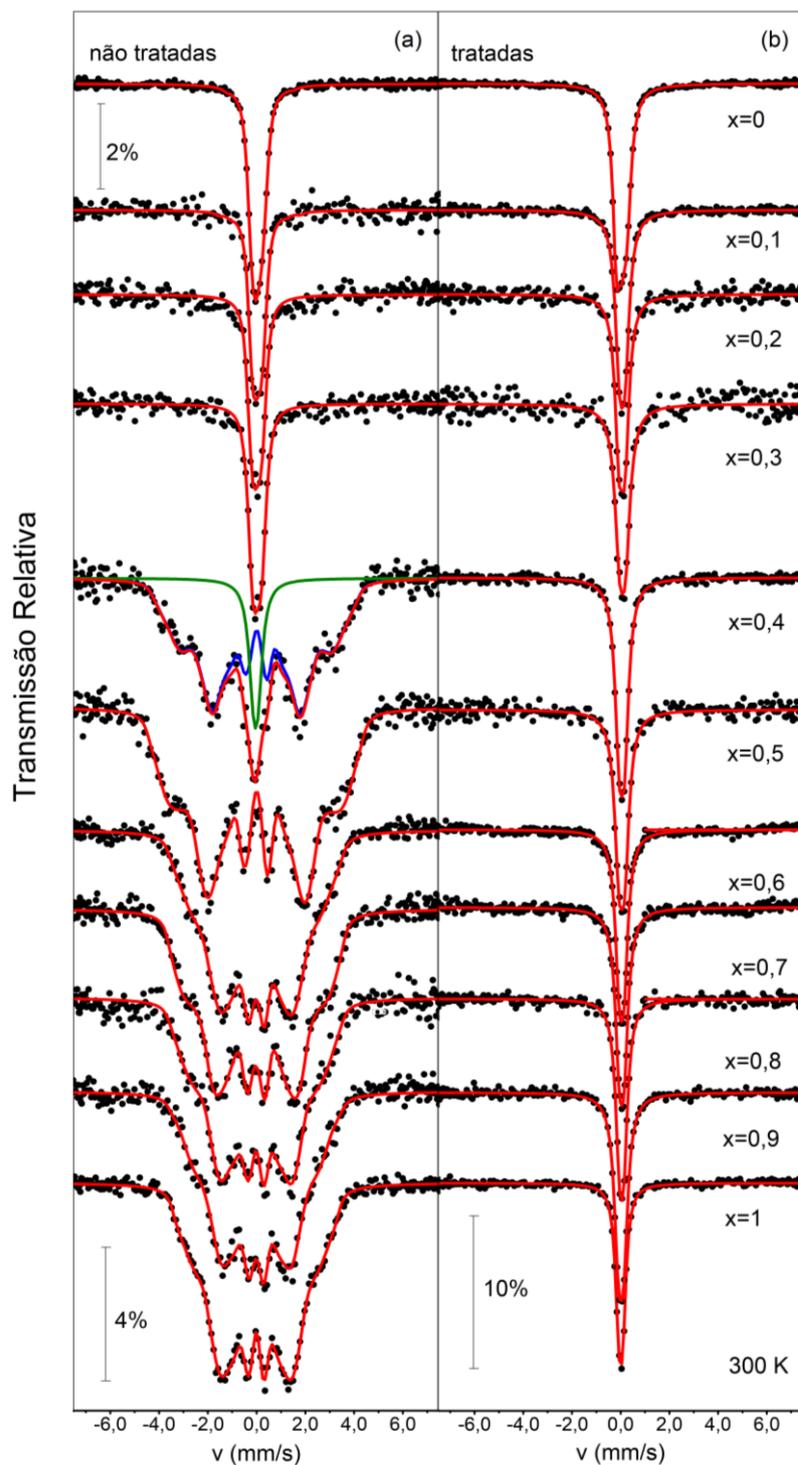


Figura 4.19 – Espectros Mössbauer tomados em 300 K das fitas das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ (a) não tratadas e (b) tratadas termicamente em 673 K.

4.3.2 – O sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$: amostras tratadas

Desejamos enfatizar, antes de tudo, que: (i) determinamos experimentalmente os valores das temperaturas e tempos de TT de cada uma das ligas do sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ para evitarmos segregação de fases, como ocorreu nos sistemas puros/originais e (ii) repetimos o TT de algumas amostras para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Para $x \leq 0,4$, submetemos as amostras à temperatura de 673 K durante 10 minutos, enquanto que para $x \geq 0,5$, realizamos o TT feito no sistema Fe_2MnAl ($x = 1$): 673K por 15 h. Como o interesse é em discutirmos as propriedades das ligas com fase única nesta seção, mostraremos os resultados dos padrões de DRX dos diferentes TT no Apêndice C. Cabe ainda mencionar, que o processo de substituição gradual de átomos de *Ga* por *Al*, provoca uma desordem atômica natural no sistema, que não podemos controlar.

Em primeiro lugar, comparando os espectros Mössbauer da Fig. 4.19 (a – não tratadas) e (b – tratadas termicamente), observamos drásticas mudanças nos espectros Mössbauer para $x \geq 0,1$: estreitamento das linhas de absorção e transição de estado ordenado (não tratadas) para desordenado magneticamente (tratadas). Ou seja, para todas as concentrações inferimos diretamente que o TT induz um rearranjo atômico para um estado mais ordenado atômica, exceto para $x = 0$, onde o padrão de DRX da amostra tratada ainda mantém a fase $L1_2$, conforme sugere a Fig. 4.20. Nesta figura, apresentamos os padrões de DRX (a) das amostras tratadas somadas com os resultados dos sistemas puros, Fe_2MnGa ($x = 0$) e Fe_2MnAl ($x = 1$) com o propósito de comparação e (b) os difratogramas simulados das estruturas policristalinas totalmente ordenadas. Sendo assim, analisaremos estes dados em três grupos: (**Grupo-I**) $x = 0,1$ e $0,2$ (**Grupo-II**) $x = 0,3$ e $0,4$ e (**Grupo-III**) $x \geq 0,5$.

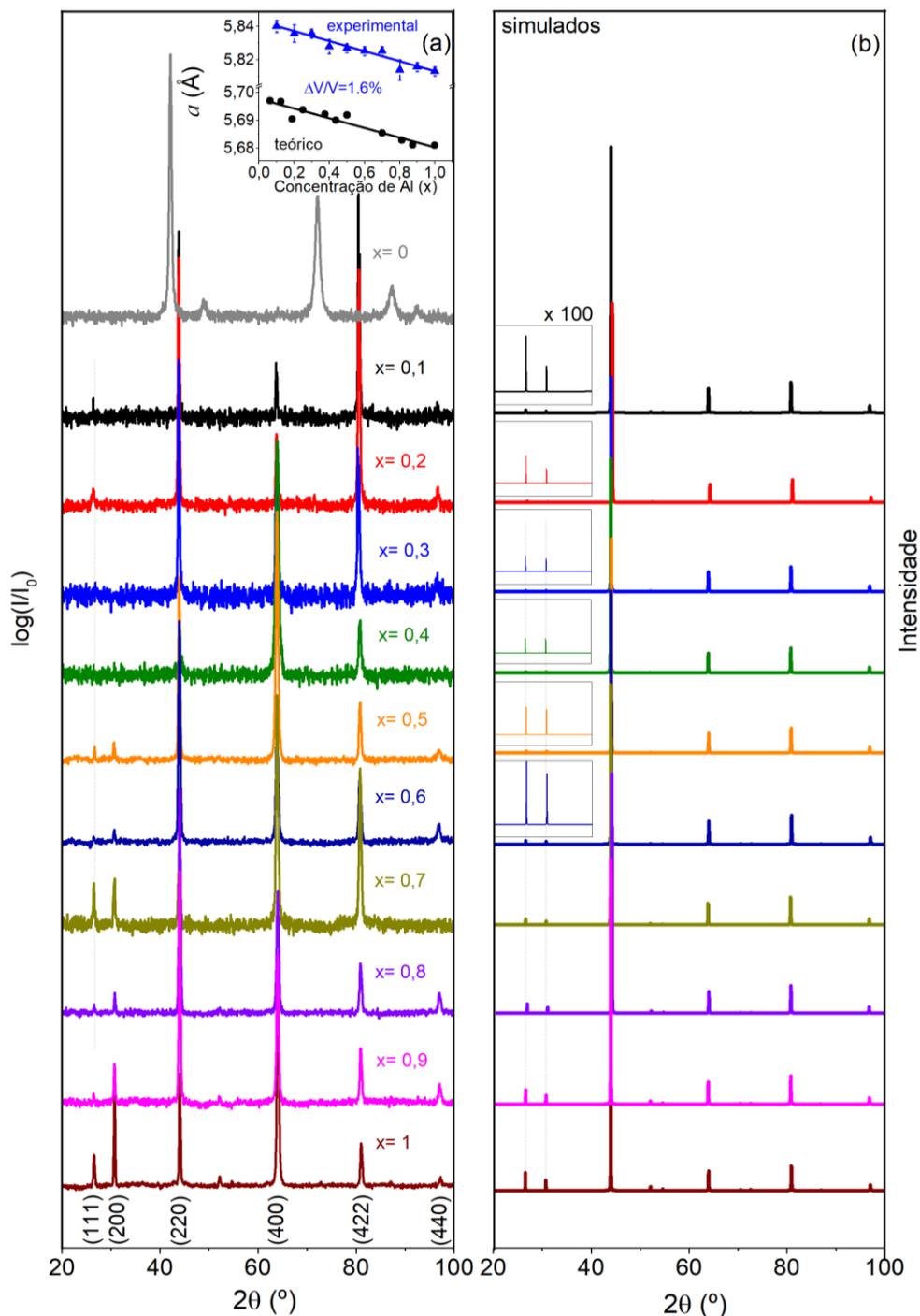


Figura 4.20 – (a) Padrões de DRX das fitas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ tratadas termicamente, (b) Padrões de DRX simulados das respectivas concentrações com $a = 5,816\text{Å}$. *Inset* (a): parâmetros de redes teóricos e experimentais em função da concentração de Al com ajuste, em Å, $a(x) = (5,843 \pm 0,002) - (0,034 \pm 0,003)x$. *Insets na figura* (b) mostram as regiões ampliadas em $100x$ em torno dos picos (111) e (200).

(i) Os resultados do **Grupo-I** sugerem que o sistema antes de tratado termicamente, essencialmente $A1$, realiza a transformação de fase para o sistema $L2_1$ ordenado

após o TT, verificado pela presença dos picos (111) nos padrões de DRX e pelo estreitamento dos picos cristalinos, que confere às amostras grãos cristalinos volumétricos (maiores que 1000 Å) e tensões desprezíveis na rede. Notamos um forte efeito de textura cristalina devido à grande intensidade do pico (422) quando comparado com o padrão simulado para esta composição de *Ga* e *Al* (valor de *x*). A textura cristalina destas amostras se mostra diferente da textura verificada no sistema Fe_2MnAl , onde a textura ocorre no plano (400).

Isso ocorre devido ao fato de que a textura criada no **Grupo-I** tem origem produzida durante a laminação das amostras não tratadas nas quais a textura é provocada nos planos $(220)_{L1_2}$ da fase mãe *A1* [Fig. 4.21 (a)]. Os planos $(422)_{L2_1}$ da fase produto, no caso, são os que possuem a mesma orientação dos planos $(220)_{L1_2}$. Em outras palavras, textura do plano $(220)_{L1_2}$ da fase *A1* é “transferida” para $(422)_{L2_1}$. A mudança de textura equivale a uma rotação de 30° em torno do eixo $[\bar{1}11]$ entre os planos (220) e (422) da $L2_1$, como representamos na Fig. 4.21 (b), preservando, assim, a textura originada durante o processo de *cold-work*.

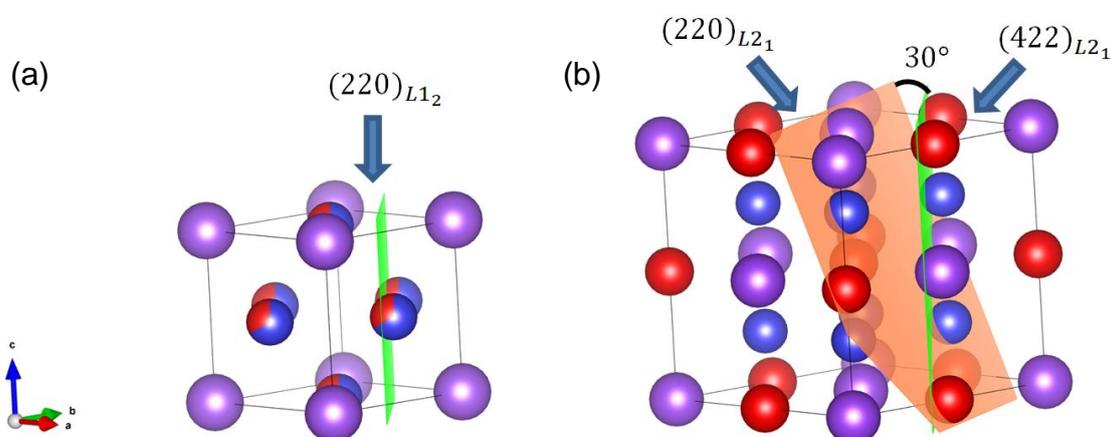


Figura 4.21 – Representação das fases cristalinas com os planos correspondentes: (a) $L1_2$ e (b) $L2_1$. Imagem produzida no software livre Vesta [61] através das CIF (*Crystallographic Information Files*) disponíveis em bancos de dados.

Vale ressaltar que a ausência dos picos (200) e de outros de menor intensidade se dá devido à presença do *Ga* no sistema, que diminui sua intensidade, pois o fator de forma (proporcional ao número atômico *Z*) do *Ga* ser mais próximo dos fatores do *Mn* e do *Fe* em comparação com o fator de forma do *Al* (há necessidade, como

demonstrado no Capítulo 2, que os fatores de forma atômicos sejam diferentes para os átomos de $Y(Mn)$ e $Z(Ga \text{ ou } Al)$). Como podemos evidenciar as intensidades relativas dos picos (200), para as os difratogramas das estruturas policristalinas simuladas (sem efeito de textura), são menores que 0,5% no sistema com Ga .

(ii) No **Grupo-II**, a presença dos picos (111) – impressão digital da estrutura ordenada – não pode ser notada. No entanto, este fato não pode ser argumento taxativo para descartar a presença da fase ordenada durante o TT destas concentrações, uma vez que as intensidades relativas dos mesmos são menores do que 0,3% [vide padrões simulados para material policristalinos Fig. 4.20 (b)]. Somando-se a este fato, ainda temos o efeito da textura cristalina, defeitos, desordem química provocada pela substituição de Ga por Al na rede que tornam difícil a detecção dos picos que poderiam indicar a ordem atômica desejada. No entanto, os picos de difração são estreitos, conferindo tamanhos de grãos da ordem de 700 Å. Outra constatação relevante é que, com o aumento da concentração de Al , a textura cristalina do sistema reduz no plano (422) e aumenta no plano (400) à medida que a porção da fase $A2$ nas ligas desordenadas aumenta. Ou seja, nas concentrações onde há uma fração substancial da $A2$, dentro da matriz $A1$ nas amostras não tratadas, os efeitos de textura cristalina parecem se desenvolver de forma independente para cada fração cristalina: fase $A1$, textura em (220) e fase $A2$, textura em (400).

(iii) No **Grupo-III** ($x \geq 0,5$) observamos novamente o ressurgimento dos picos (111) e (200) que mostram a formação da fase $L2_1$. Notamos que os padrões de DRX se assemelham ao do sistema puro ordenado Fe_2MnAl , com a diferença na intensidade dos picos acima citados. O reaparecimento dos picos se torna evidente, pois agora suas intensidades são maiores do que para concentrações menores do que 0,5 de Al (em torno de 1% para o sistema policristalino simulado). Para o sistema puro Fe_2MnAl , as intensidades têm valores em torno de 5%.

Com relação ao parâmetro de rede da fase cúbica, assumindo que as amostras tratadas estão ordenadas atômica, no geral, a substituição de Ga por Al reduz o parâmetro de rede de maneira linear similarmente, conforme sugerem os dados experimentais obtidos dos ajustes dos padrões de DRX e/ou dos resultados calculado por DFT que apresentamos no *inset* da Fig.4.20. A adição de Al no

sistema provoca uma variação relativa do volume da célula cúbica de 1,6 %, ou seja, essa substituição provoca efetivamente uma compressão química no sistema quando as ligas estão no estado ordenado atômicamente.

O mecanismo das transformações estruturais observadas nas nossas medidas pode ser entendido a partir da proposta de Bain [101-103], que explica a transformação martensítica. A transformação martensítica é uma transformação estrutural não-difusional, por exemplo, entre as fases *CFC* e *CCC* de um dado sistema. Bain mostrou, em 1934, que a fase *CCC*, denominada bainita [104], pode ser originada de uma fase *CFC* com um mínimo deslocamento atômico entre os átomos e uma mínima extensão do parâmetro de rede. Como podemos observar da Fig. 4.22, onde está representado um esquema das células *CFC*, dentro das células *CFC* há uma estrutura tetragonal de corpo centrado (*TCC*), destacada em preto no esquema.

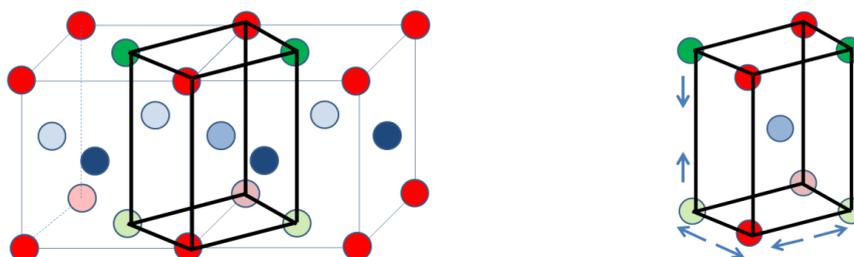


Figura 4.22 – Esquema da transição estrutural proposta por Bain [104]. No interior das células *CFC* existe uma estrutura *TCC* que dá origem à fase *CCC*. Esferas coloridas representando os diferentes átomos. Setas representam os deslocamentos.

Então, para a transformação ser possível, seria necessário que os deslocamentos atômicos ocorressem de forma que a estrutura se contraísse em 20 % ao longo do eixo *z* e expandisse de 12 % nos eixos *x* e *y* para a célula *TCC* atingir a simetria *CCC* da bainita. Com relação aos nossos dados de DRX, verificamos uma contração de volume de 22 % e 11 %, em média, para as nossas amostras não tratadas para as tratadas. A proposta de Bain não envolve difusão atômica, os movimentos atômicos devem ser simultâneos e envolvendo deslocamentos de planos cristalinos inteiros. Contudo, as nossas amostras partem de estruturas *CFC* (*A1*) extremamente desordenadas para sistemas com alto grau de ordem atômica (*L2₁*), quando a concentração de *Al* é baixa ($x < 0,4$). Considerando que os átomos nas amostras não tratadas estão distribuídos de forma aleatória nos sítios da rede, então, para as ligas alcancem a estrutura ordenada (cada elemento no seu sítio correspondente)

deve ocorrer difusão atômica entre os átomos, em concomitância aos deslocamentos atômicos durante a transformação de fase. Importante acrescentarmos que o mecanismo de Bain não é um modelo completo e não explica, por exemplo, o cisalhamento que ocorre nas transformações martensíticas e nem as relações de orientação, mas ajuda a entender os efeitos de tensões associados às deformações das redes [101-103]. Ou seja, é um modelo ainda aceito para explicar as transformações martensíticas e suas conjugações.

Do ponto de vista da análise do arranjo cristalino, constatamos que a pressão química, aplicada ao sistema Fe_2MnGa pela substituição parcial de Ga por Al até na mínima proporção estudada (0,1 de Al), se mostrou eficaz na estabilização da fase $L2_1$. Como a fase cristalina mais estável de Fe_2MnAl é a $L2_1$, inferimos que a substituição de Ga por Al no sistema Fe_2MnGa cria regiões de núcleos de $A2$ na matriz $A1$ ($x = 0,1$) nas amostras não tratadas, mesmo que a fração $A2$ não seja observada durante as análises dos padrões de DRX. Este modelo é consistente com o favorecimento da cristalização integral das amostras na fase $L2_1$ para as composições maiores nas ligas quaternárias durante o TT.

Para analisar as interações hiperfinas “sentidas” pelos átomos de Fe durante o processo de substituição de Ga por Al no sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$, retomamos aos espectros Mössbauer tomados a 300 K (amostras tratadas – Fig. 4.19), que apresentam linhas únicas de absorção Mössbauer (fases de Fe no estado PM). Um fato interessante é que a largura de linha dos espectros diminui à medida que a concentração de Al cresce, indicando que há uma melhoria no ordenamento atômico e melhor estabilização da fase $L2_1$, sugerida pelas medidas de DRX. Essa observação da redução da largura de linha com aumento da concentração de Al corrobora para a conclusão de que os efeitos de desordens atômicas em nossos materiais são devidos, essencialmente, à desordem química proveniente da substituição de Al por Ga . Enquanto que para as amostras não tratadas o comportamento do deslocamento isomérico $\delta(x)$ apresenta uma descontinuidade (regiões onde os padrões de DRX apresentaram características das fases $A1$ e $A2$), os valores de $\delta(x)$ das amostras tratadas diminuem linearmente com o aumento de Al (Fig. 4.23), seguindo a tendência do comportamento de $a(x)$ que mostramos na Fig. 4.20 (b).

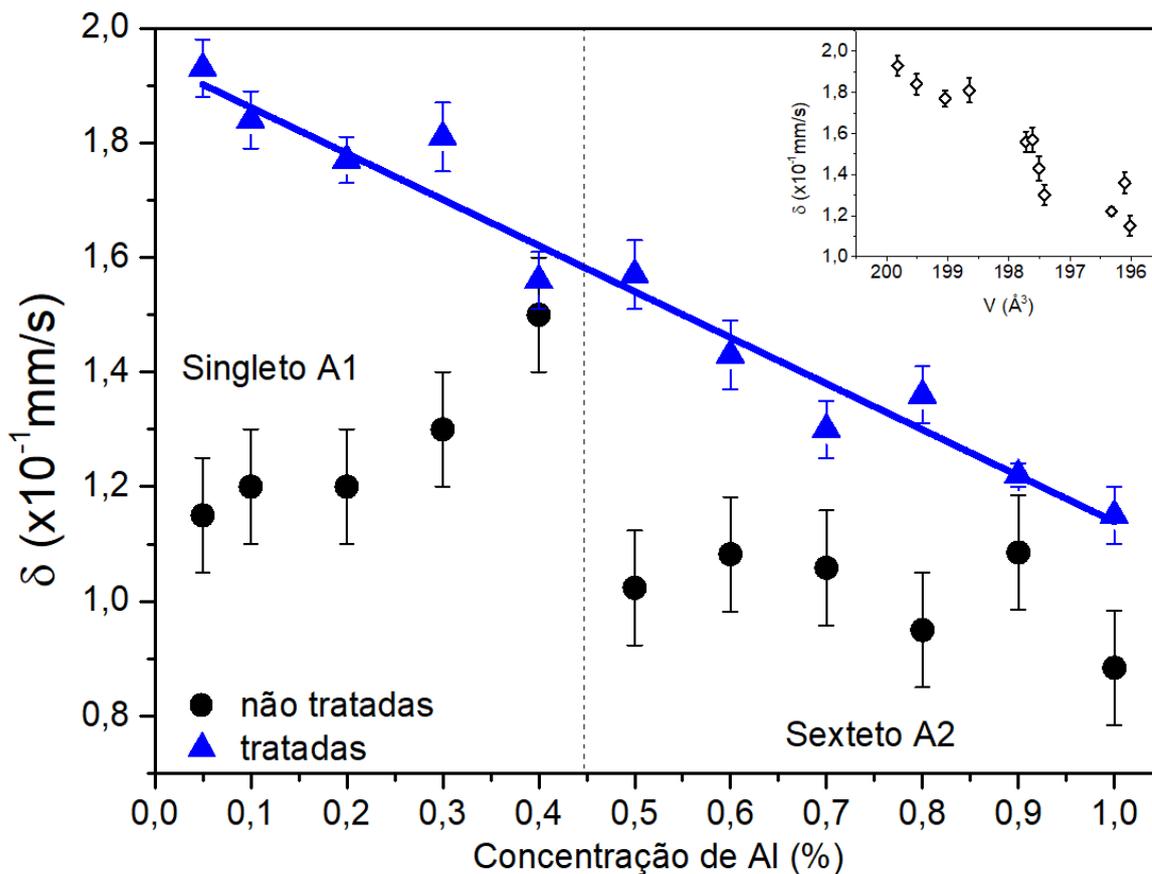


Figure 4.23 – Comportamento do deslocamento isoméricos δ em função da concentração de Al da liga pseudoternária $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$: bolas negras - amostras não tratadas e triângulos azuis - amostras tratadas termicamente. Singleto associado A1 e Sexteto devido A2. Inset: δ das amostras tratadas em função do volume da célula convencional.

A redução no valor de $\delta(x)$ com aumento da concentração de Al pode ser basicamente atribuída à redução do volume de Wigner-Seitz em torno dos átomos de Fe, que provoca um aumento a densidade de elétrons “s” nos núcleos de Fe. Desta forma, este comportamento de $\delta(x)$ podemos entender como sendo devido à compressão química, que pode ser pensada como equivalente à aplicação de pressão hidrostática do sistema, como já demonstrado na literatura para outros sistemas a base de Fe [105-107].

De um modo geral, o centro de gravidade dos espectros Mössbauer, que denominamos de δ , podem ser escritos como a soma de dois termos. O primeiro proporcional às diferenças de densidades de elétrons “s” nos núcleos da fonte (constante) e do absorvedor (amostra - variável); termo este denominado de deslocamento isomérico. O segundo termo é devido ao efeito Doppler de segunda

ordem, pois fonte e absorvedor podem ou terem temperaturas de Debye bastante diferentes e/ou estarem em diferentes temperaturas durante o processo de medida [72]. Ambos os termos podem ser afetados por efeito de pressão, sendo o primeiro o que é mais sensível a este agente externo (interno no nosso caso), já que as temperaturas das amostras e da fonte são as mesmas. Assim, definiremos o coeficiente de pressão, à TA, como sendo [76]:

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T = K \left(\frac{\partial |\Psi_s(0)|^2}{\partial \ln V} \right)_T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (4.1)$$

onde ν é frequência dos fótons absorvidos, P é a pressão hidrostática aplicada, K é a fração de deslocamento por unidade de densidade eletrônica, $|\Psi_s(0)|^2$ é a densidade de elétrons “s” no núcleo Mössbauer e V é o volume da amostra.

Se considerarmos que $V \propto [a(x)]^3$ (dados de DRX), podemos escrever:

$$V(x) = \varepsilon(m - nx)^3 \quad (4.2)$$

Onde ε é uma constante e m e n são os coeficientes da reta do ajuste de $a(x)$.

Dessa forma, escrevemos:

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial x} \right)_T = \frac{-3n}{m - nx} \quad (4.3)$$

Se considerarmos ainda, sob-hipótese, que o os efeitos elásticos da compressão química tem efeitos similares ao da compressão hidrostática, definiremos um coeficiente de compressão química dado por:

$$\beta_Q = \frac{-1}{V} \frac{\partial V}{\partial P_Q} \quad (4.4)$$

Substituindo (4.2), (4.3) e (4.4) em (4.1), temos que:

$$\frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial P_Q} (x) \right)_T = \frac{K \beta_Q V}{3n \varepsilon (m - nx)^2} \left(\frac{\partial |\Psi_s(0)|^2}{\partial x} \right)_T \quad (4.5)$$

Como $\frac{nx}{m} \ll 1$ em todas as concentrações e assumindo, em primeira ordem, que $\frac{\partial |\Psi_s(0)|^2}{\partial x}$ é constante (elementos isoeletrônicos) no intervalo de substituição, e expandindo em x :

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P_Q} (x) \right)_T = \frac{K\beta_Q m}{3n} \left(\frac{\partial |\Psi_s(0)|^2}{\partial x} \right)_T \left(1 + \frac{2nx}{m} \right) \quad (4.6)$$

Assumindo ainda, por fim, que $K < 0$, assim como para o $Fe - CCC$ [76], temos que o efeito da compressão química, em termos qualitativos, desloca linearmente $\delta(x)$ para valores menores com o aumento de x . Comportamento coerente com nossas medidas e com as realizadas em outro sistema cúbico não heusleriano [$Y(Fe_xAl_{1-x})_2$] [105]. Vale frisar que o comportamento de $\delta(x)$ das amostras tratadas pode sofrer efeito de transferência de elétrons “s” do Fe para o Al (assim como nas amostras não tratadas), mas este efeito é pequeno comparado com a compressão química [105].

No *inset* da Fig. 4.23, temos o comportamento de δ em função do volume da célula convencional, onde extraímos o valor da grandeza $(\partial\delta/\partial \ln V)$ de $(3,9 \pm 0,3)$, que é superior a valores reportados para o $\alpha - Fe$ (em torno de 1,4) [75]. Isso evidencia que a contração volumétrica pelo aumento da concentração de Al exerce uma maior influência sobre as propriedades magnéticas e hiperfinas no sistema pseudoternário quando comparado com $\alpha - Fe$.

Apresentamos, na Fig. 4.24, os espectros Mössbauer, tomados em 15 K, das amostras tratadas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$. O *inset* mostra o comportamento de $\langle B_{hf} \rangle$ em função de V . Ajustamos os espectros com uma única distribuição de B_{hf} . Esta distribuição de campos magnéticos hiperfinos além de levar em consideração competições de troca entre $Fe - Fe$ e $Fe - Mn$ (como nos sistemas estequiométricos) também considera a desordem química natural provocada pela substituição parcial de Ga por Al . Com o aumento da concentração de Al (redução de V), observamos que o valor de $\langle B_{hf} \rangle$ reduz gradualmente, indicando alterações nas direções e magnitudes dos momentos dos Fe . Adicionalmente, em sistemas a base de Fe , resultados reportados na literatura sugerem que tanto os valores de $\langle B_{hf} \rangle$ quanto os valores de T_C reduzem com o aumento da pressão hidrostática aplicada na amostra. Em alguns sistemas se observa um comportamento de $\langle B_{hf} \rangle$ e/ou T_C do tipo linear, em outros materiais uma tendência de redução não linear (polinomial) [106]. Os dados de $\langle B_{hf} \rangle$ em função da concentração de Al sugerem um comportamento do tipo não linear no sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$. No

entanto, ao relacionarmos $\langle B_{hf} \rangle$ com V , obtemos um comportamento linear, onde a taxa de compressão $\left(\frac{\partial \ln B_{hf}}{\partial \ln V}\right) = 13 \pm 2$. Sendo assim, concluímos que a pressão química da substituição de *Ga* por *Al* provoca diretamente modificações tanto na distribuição de carga [medida pelo $\delta(x)$] quanto na distribuição de *spins* (medida pelo $\langle B_{hf}(x) \rangle$) dos elétrons “s” dos átomos de *Fe*.

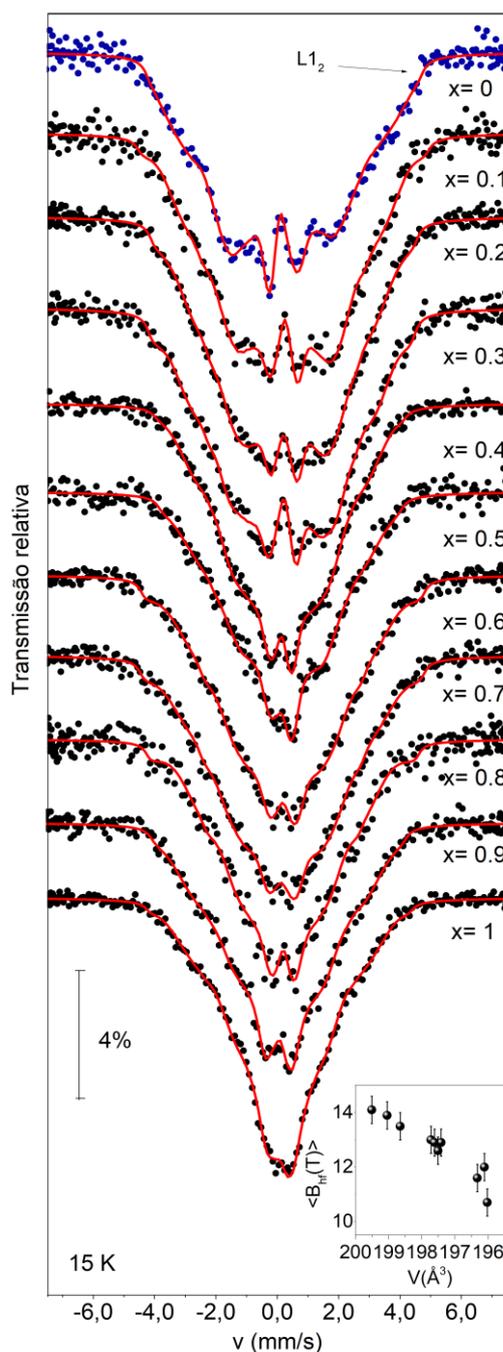


Figura 4.24 – Espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 15 K para as amostras $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ tratadas. No *inset* desta figura, apresentamos o comportamento $\langle B_{hf} \rangle$ em função do volume da célula convencional.

Os resultados das curvas $M(T)$, medidas no protocolo FC com campo de 50 Oe ($\mu_0 H = 5,0 \text{ mT}$), para as amostras $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ tratadas apresentamos na Fig. 4.25. De um modo geral, os valores de T_C são dependentes da concentração de Al , mas não tem uma dependência simples devido as desordens químicas inerentes do processo de substituição dos elementos. Esta desordem afeta as interações magnéticas entre as sub-redes de Fe e Mn , aumentando a complexidade do sistema. Assim, podemos sugerir que as amostras com $x \leq 0,5$ apresentaram T_C s acima de 200 K , enquanto que para concentrações superiores há uma tendência de diminuição em seus valores.

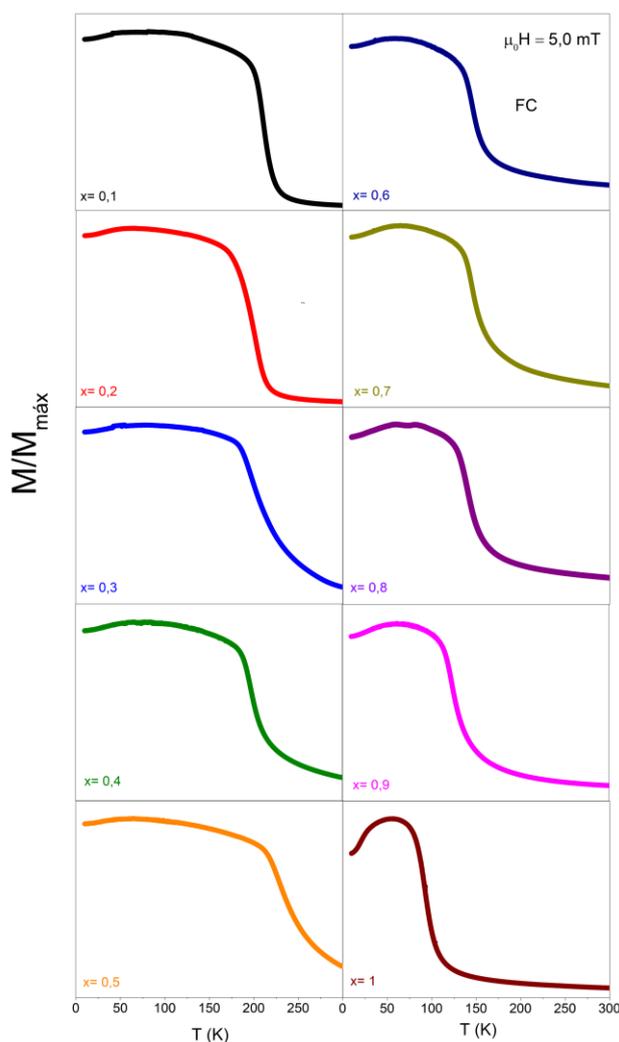


Figura 4.25 – Curvas de $M(T)$ obtidas no protocolo FC em campo de prova $\mu_0 H = 5,0 \text{ mT}$ para as amostras $\text{Fe}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Al}_x$ tratadas.

O interessante é que o fenômeno de queda da magnetização, observada na LH Fe_2MnAl , com a diminuição da temperatura de medida está presente em todas as amostras com Al , com a queda mais ou menos pronunciada e em temperaturas da ordem de 60 K . Isto mostra que as energias de troca entre as sub-redes de Fe e Mn , no sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ pseudo-heusleriano, aumentam quando comparadas com as da LH Fe_2MnAl , ou seja, em regiões de menores concentrações de Al ($x \leq 0,5$) há uma tendência para um estado de acoplamento magnético do tipo ferrimagnético (FI) convencional, pois as interações de trocas entre as sub-redes de Mn e Fe crescem. Os valores de T_c , que extraímos das curvas $M(T)$ por extrapolação, estamos mostrando junto com os valores de magnetizações máximas ($M_{\max(7T)}$ s) de medidas de $M(H)$ com campo máximo $\mu_0 H = 7\text{ T}$ na temperatura de 10 K , na Fig. 4.26.

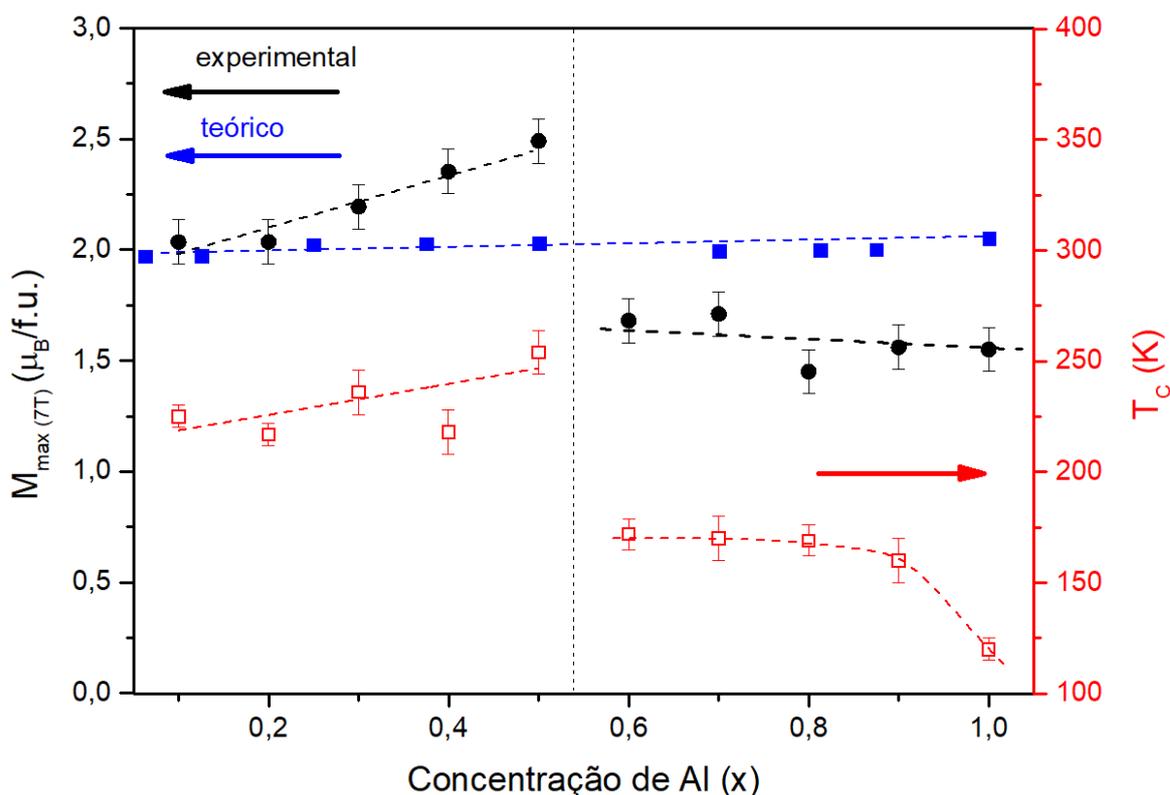


Figura 4.26 – Comportamento dos valores de $M_{\max(7T)}$ a 10 K e de T_c da série de amostras $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ tratadas. Adicionamos ainda os resultados teóricos, obtidos por DFT, que produzimos em colaboração [108].

Vale ressaltar que existe uma dificuldade de se estabelecer os valores de T_c reais devido à existência das “caldas” longas nas curvas $M(T)$ em decorrência da

existência da fase FG [93-95]. Da Fig. 4.26, observamos que os valores de T_C aumentam quase linearmente com o aumento de Al até $x = 0,5$. Este comportamento se repete para os valores de $M_{m\acute{a}x(7T)}$ que, para $x = 0,1$; tem seu valor de $(1,94 \pm 0,1) \mu_B/f.u.$, similar ao valor da fase $L2_1 - Fe_2MnGa$ FI [57]. Tomando o fato de que o campo magnético hiperfino ($\langle B_{hf} \rangle$ - inset da Fig. 4.24) do Fe decai progressivamente com a diminuição do volume (o aumento da concentração de Al) e que, em alguns casos, esta queda pode ser relacionada diretamente com mudanças nos valores dos momentos magnéticos dos átomos de Fe , a observação experimental do aumento da magnetização para $x \leq 0,5$ é explicado como sendo devido à redução do μ_{Fe} que tem seus momentos acoplados antiparalelos com os do Mn , conforme sugerem os cálculos de estrutura eletrônica (DFT) obtidos da colaboração científica do grupo [108] e que apresentamos na Fig. 4.27.

Além do mais, é esperado que a redução de $\langle B_{hf} \rangle$ induzida pela redução do volume ($\frac{\partial \ln B_{hf}}{\partial \ln V} = 13 \pm 2$) seja comparável à redução dos momentos magnéticos dos *spins* [109]. Essa comparação pode ser obtida através da variação volumétrica da magnetização ($\frac{\partial \ln M}{\partial \ln V}$). Extraímos os valores de $\frac{\partial \ln M}{\partial \ln V}$ da Fig. 4.26 e, para concentrações $x \leq 5$, $\frac{\partial \ln M}{\partial \ln V} = -20 \pm 3$; valor que, a princípio, é incoerente com o comportamento de $\langle B_{hf} \rangle$, mas é esperado devido à configuração FI neste concentração (magnetização aumenta com a redução de μ_{Fe}). Para $x > 5$, o valor de $\frac{\partial \ln M}{\partial \ln V}$ é de 16 ± 4 , valor este que se aproxima de $\frac{\partial \ln B_{hf}}{\partial \ln V}$, efeito da reconfiguração dos *spins* da rede para essa faixa de concentração.

Na Fig. 4.27 temos os comportamentos dos momentos magnéticos de cada elemento e o momento total μ_T das ligas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ pseudo-heuslerianas para a configuração FI. Enquanto os momentos magnéticos do Al e do Ga têm valores desprezíveis em todo o intervalo de concentração de Al , os momentos magnéticos dos átomos de Mn (μ_{Mn}) e dos de Fe (μ_{Fe}) tendem a reduzir com aumento de Al , produzindo uma tendência de crescimento do μ_T devido ao acoplamento antiparalelo, conforme experimentalmente previsto para concentrações de Al até 0,5.

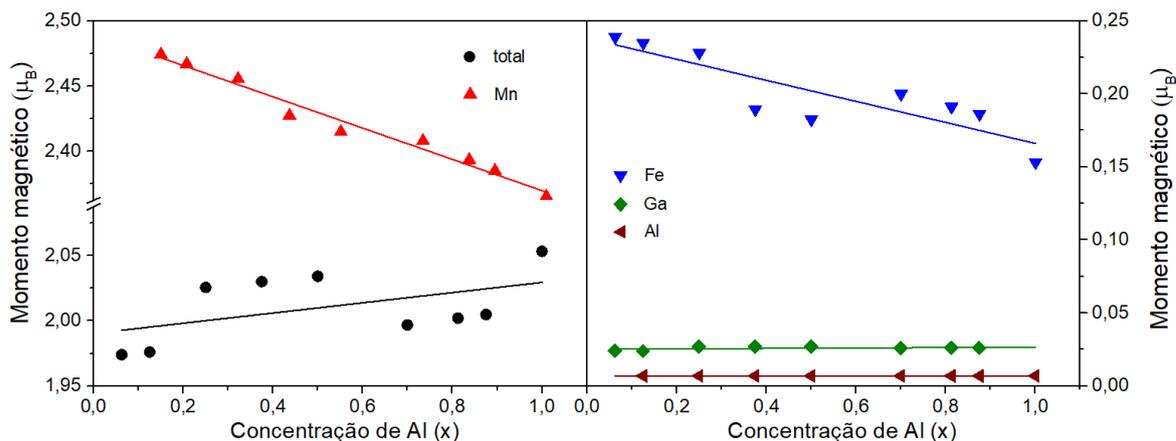


Figura 4.27 – Comportamento dos momentos magnéticos, obtidos pelo método de DFT, dos elementos constituintes das ligas $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ em função da concentração de Al [108].

Comparando os valores da magnetização [$M_{m\acute{a}x(7T)}$] e do μ_T teórico, que giram em torno de $\mu_T = 2 \mu_B/f.u.$, observamos discrepâncias dos valores absolutos. Uma das explicações às discrepâncias ou está no modelo simplificado tomado para realizar os cálculos que fizemos (algumas interações que não levamos em conta e que estão presentes nas amostras, por exemplo, interação de Dzyaloshinskii-Moriya) ou ainda devido ao fato de que uma desordem no material provocar aumento dos valores de μ_T , como experimentalmente observado (para $x \leq 0,5$). O importante a se dizer é que os valores de aproximadamente $\mu_T = 2 \mu_B/f.u.$ sugerem uma boa ordem atômica em nosso sistema, pois grandes desordens atômicas favorecem acoplamento FM e altos valores dos momentos magnéticos dos átomos de Mn [53]. Para valores superiores de Al ($x > 0,5$), existe uma forte divergência entre os valores da $M_{m\acute{a}x(7T)}$ e de T_C relativamente os resultados teóricos (Fig. 4.26), fato que pode estar associado a uma grande frustração das interações magnéticas que levam a um estado não colinear entre os momentos magnéticos das sub-redes de Fe e Mn (a compressão reduz as distâncias interatômicas dos íons magnéticos do sistema que aumenta a competição entre as interações FM e AFM, levando a um estado FI frustrado e não colinear entre os *spins*, conforme observamos para o sistema Fe_2MnAl).

Capítulo 5

5 – Conclusão

Neste trabalho de tese de doutorado estudamos as fases estabilizadas nas ligas heuslerianas do tipo Fe_2MnZ ($Z = Ga_{1-x}Al_x$) em um amplo intervalo de concentração de Al . Para isto preparamos, por fusão no forno arco-voltaico, ligas policristalinas do material acima mencionado e transformamos em fitas através de um processo de laminação a frio do “botão” da liga fundida. O material Fe_2MnZ ($Z = Ga_{1-x}Al_x$) é dúctil e o processo de deformação plástica induziu deslocamento de planos, que mudaram significativamente as propriedades estruturais e magnéticas, como resumiremos abaixo.

Inicialmente foram investigados os materiais estequiométricos (Fe_2MnGa e Fe_2MnAl), pois existiam controvérsias e/ou pontos abertos na literatura sobre estrutura e propriedades magnéticas. No sistema Fe_2MnGa , um ponto em aberto era a questão da estabilização da estrutura $L2_1$ para o composto ordenado. De fato, a literatura mostra que as fases $L1_2$ e $L2_1$ possuem energias muito próximas (diferença da ordem de algumas dezenas de μeV), e trabalhos experimentais demonstram que, quando preparadas corretamente as amostras (fase única), a estrutura cristalina de menor energia é a $L1_2$. Na busca pela obtenção da fase $L2_1$ desse composto estequiométrico realizamos tratamentos térmicos em baixas temperaturas, relativas às reportadas na literatura maiores do que $1100 K$. Constatamos que, durante a rampa de aquecimento até $573 K$, ocorre uma distorção parcial da rede cristalina onde se dá origem à fase tetragonal $D0_{22}$. Essa transformação de fase é reversível com o tempo de tratamento e dois dias foram necessários para a relaxação da rede e o material voltar a ter características magnéticas da estrutura $L1_2$. Não observamos efeitos magnéticos relevantes da presença da fase tetragonal na faixa de temperatura medida. Para temperaturas acima de $573 K$, o sistema realiza uma nova transformação de fase e, em $873 K$, o mesmo se estabiliza na fase hexagonal FM denominada $D0_{19}$. Então, demonstramos

que no sistema Fe_2MnGa , quando tratado termicamente em baixas temperaturas, possui transições múltiplas de fases e a fase $L1_2$, sempre foi obtida no TT final em temperaturas superiores a $573 K$ por mais de um dia.

Os resultados das propriedades estruturais e magnéticas do sistema Fe_2MnGa foram similares aos previamente reportados na literatura, onde demonstraram que as sub-redes de Mn e Fe têm temperaturas de ordenamentos magnéticos distintos, sendo a $T_C^{Fe} < 300 K$, enquanto que T_C^{Mn} acima de $300 K$, no composto ordenado (amostra tratada termicamente). No material Fe_2MnGa deformado plasticamente, devido aos deslocamentos dos planos e formação de *clusters* de átomos de Mn no estado antiferromagnético, a magnetização do sistema diminuía significativamente. As deformações plásticas também provocam mudanças substanciais no sistema Fe_2MnAl , mas diferentemente do sistema Fe_2MnGa , o que se observa é que os *clusters* formados são de átomos de Fe , provocando um ordenamento ferromagnético dos átomos de Fe à temperatura ambiente, dando origem ao efeito de *strain-induced ferromagnetism* (SIF) pela formação de *anti-phase boundaries* (APB). Sendo assim, enquanto na liga Fe_2MnAl desordenada, as regiões de discordâncias provocam o SIF, no sistema Fe_2MnGa , as deformações plásticas da laminação provocam o SIAF (*strain-induced antiferromagnetism*) do Mn , com temperatura de ordem próxima às fases estáveis do Mn puro, enquanto a temperatura de ordenamento magnética dos átomos de Fe (sub-rede do Fe) no sistema Fe_2MnGa permanece inalterada (entre $200 K$ e $300 K$), conforme demonstraram nossos resultados de espectroscopia Mössbauer do Fe . Adicionalmente, constatamos que as deformações plásticas provocam uma frustração magnética das interações devido à mudança do arranjo atômico do sistema desordenado quando comparado com o sistema ordenado atômicamente.

Com relação à fase estrutural ordenada do sistema Fe_2MnAl , nossos resultados indicam que existe uma temperatura ideal de TT para estabilização de fase única $L2_1$ no sistema Fe_2MnAl , que é $673 K$. Acima deste valor de temperatura de TT, existe segregação de fases ricas em Mn , criando um desbalanço da composição química do material, ou seja, gerando um material multifases. Essa segregação ainda mantém a fase $L2_1$ do material, mas com frações de composições diferentes, consequentemente provocando os resultados discrepantes das propriedades

magnéticas reportados na literatura. Ainda para a FEO do sistema Fe_2MnAl , observamos a queda da magnetização com a redução da temperatura, fato que nos deu um indicativo que o sistema Fe_2MnAl se comporta semelhante ao sistema Fe_2MnGa do ponto de vista das interações magnéticas das sub-redes de Fe e Mn , ou seja, o ordenamento magnético primeiro se dá dentro de cada sub-rede, em temperaturas distintas, e posteriormente aos ordenamentos magnéticos individuais há um acoplamento magnético mais fraco entre as sub-redes, de tal modo que o sistema ordenado sempre buscará um estado de menor energia magnética com a configuração de *spins* não colineares, tipo sperimagnético.

Finalmente, com o intuito de entender melhor a estabilização da fase $L2_1$ na fase estequiométrica Fe_2MnGa e ao mesmo tempo estudar a influência da pressão química, através da substituição de um átomo maior (Ga) por um isoeletrônico menor (Al), sobre as propriedades estruturais e magnéticas dos compostos ordenados (Fe_2MnGa e Fe_2MnAl) preparamos e caracterizamos ligas pseudoternárias Fe_2MnZ ($Z = Ga_{1-x}Al_x$) com $0 \leq x \leq 1$, usando a mesma metodologia (fusão do “botão” e transformação por laminação a frio para fitas com espessuras da ordem de centenas de μm). Em todo intervalo de composição de Al ($x \neq 0$), estabilizamos um composto ordenado (exceto pela desordem atômica natural da substituição de átomos de Ga por Al) na fase $L2_1$. O sistema Fe_2MnZ ($Z = Ga_{1-x}Al_x$) não apresentou TFM, indicando alta estabilidade das fases cúbicas. As transformações ocorridas foram difusionais por mecanismo conhecido por APB. Em particular, nossos resultados para as fitas deformadas plasticamente mostraram que à medida que a porção de Al é aumentada, o sistema “migra” da estrutura $A1$ (que corresponde a $L1_2$ desordenada) para a $A2$ (que corresponde a $L2_1$ desordenada atômica). Durante o TT apropriado (as temperaturas e tempos foram ajustados neste trabalho), ocorre a transformação estrutural na qual todas as ligas se cristalizam na fase $L2_1$. Verificamos teórica (cálculos de DFT realizados em colaboração) e experimentalmente que a substituição de átomos de Ga por de Al provoca a redução linear no volume da célula cúbica convencional, produzindo uma variação relativa de volume de 1,6 %. Esta mudança de volume provocou mudanças nas propriedades hiperfinas dos átomos de Fe , ou seja, um aumento na densidade de carga dos elétrons “s” nos núcleos dos átomos de Fe , medido através da variação do deslocamento isomérico do espectro Mössbauer e também modificação (redução)

na densidade de *spins* responsável pelo campo magnético hiperfino médio $\langle B_{hf} \rangle$ “sentido” pelos átomos de *Fe*. A redução do valor do momento magnético do *Fe* com aumento da concentração de *Al* foi verificada também por cálculos de DFT, que também demonstrou redução dos valores dos momentos magnéticos do *Mn*, mas de tal maneira que o momento magnético total das ligas $Fe_2Mn(Ga_{1-x}Al_x)$ tende a aumentar com a concentração de *Al*. Do ponto de vista experimental, observamos que há realmente uma tendência de aumento dos valores de magnetização e da temperatura de ordem magnética até concentração de *Al* igual a 0,5, mas os valores absolutos experimentais dos momentos magnéticos são relativamente superiores aos valores teóricos. Para valores de concentração acima de 0,5 de *Al*, há uma descontinuidade no comportamento tanto da magnetização quanto do T_C , enquanto os valores teóricos não demonstram tal comportamento. Este é um ponto que ainda necessita de esclarecimentos adicionais, e uma proposta é que se inclua no modelo teórico, por exemplo, a interação de Dzyaloshinskii-Moriya, que produza estruturas de *spins* não colineares, como experimentalmente sugerimos em nosso modelo.

Apêndice A

Amostra Ga-873

Apresentaremos neste tópico os comportamentos magnéticos volumétrico (magnetização) e local (EM) da fase hexagonal de Fe_2MnGa cristalizada pelo TT em temperatura de 873 K cujas propriedades estruturais foram abordadas anteriormente no Capítulo 4.

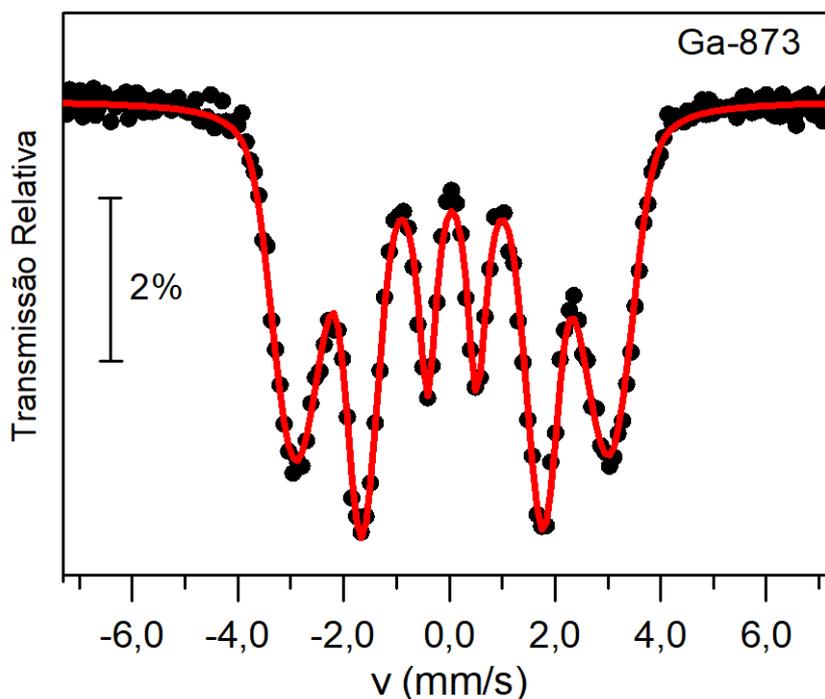


Figura A.1 – espectro Mössbauer em temperatura ambiente para Ga-873.

O espectro Mössbauer (Fig. A.1) da fase hexagonal (Ga-873) mostra uma distribuição de B_{hf} com valor médio de $(17,7 \pm 0,1)T$, mostrando que na temperatura ambiente os átomos de Fe já estão ordenados. Na fase hexagonal desordenada, os elementos da liga estão dispostos aleatoriamente. Dessa forma, a formação de *clusters* dos elementos é inerente o que pode ser a origem do ordenamento do Fe .

Além do mais, há múltiplos sítios equivalentes devido à frustração topológica da rede cristalina.

Podemos analisar o comportamento volumétrico da magnetização pelas medidas de $M(T)$ e $M(H)$. Na Fig. A.2 apresentamos as medidas de $M(H)$ para Ga-873, nas temperaturas de 10 K e 300 K, que mostram o comportamento típico de um material FM magnetomole. No entanto, a magnetização não satura devido às frustrações topológicas citadas. O que pode ter origem em acoplamento do tipo SG que surgem das desordens atômicas. No *inset* da figura apresentamos o comportamento de $M(T)$ para campo aplicado de 50 Oe, mostrando que todo o material já está com magnetização espontânea à temperatura ambiente e, somado às medidas de $M(H)$ e EM, podemos concluir que, diferentemente da fase $L1_2$ da liga, o sistema hexagonal não apresenta transformação estrutural ou transição magnética na faixa de temperatura estudada.

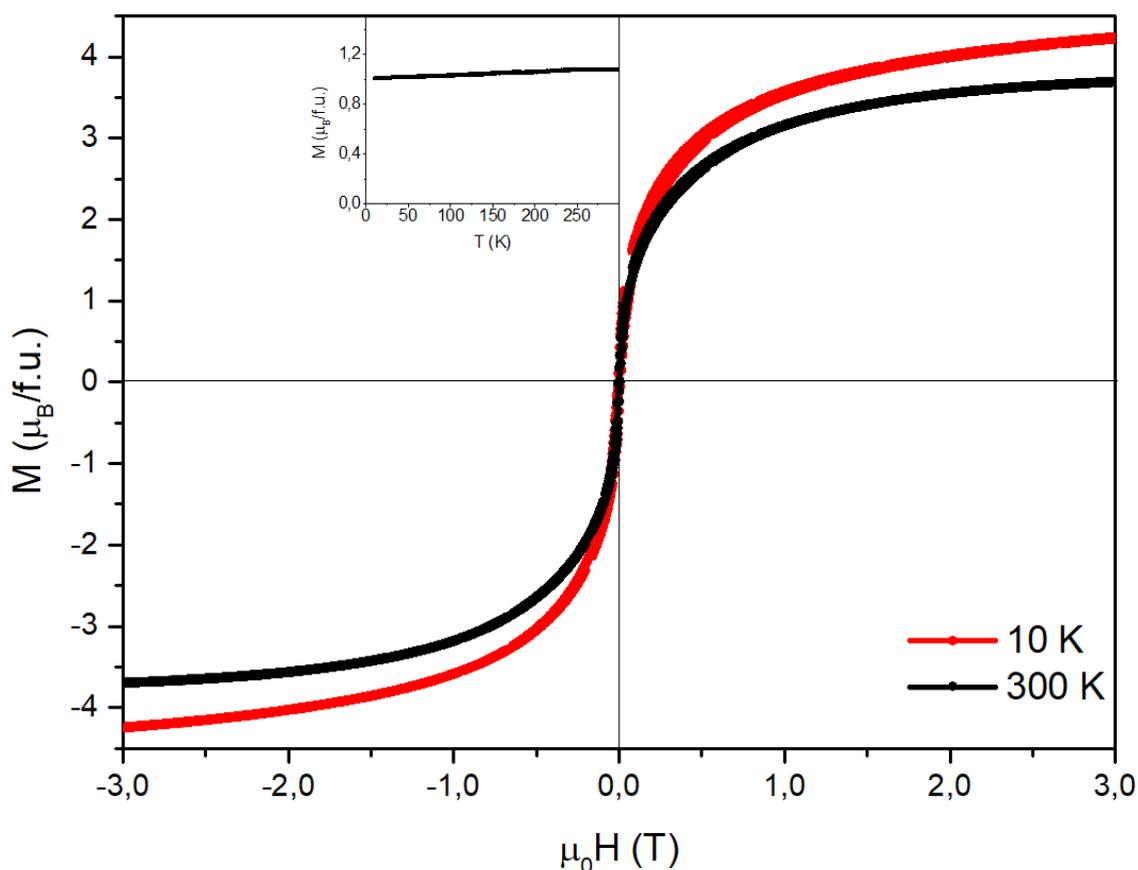


Figura A.2 – Medida de $M(H)$ em temperatura ambiente e a 300 K da fase hexagonal de Fe_2MnGa .

Apêndice B

Medidas de MEV

Para melhor embasamento dos argumentos apresentados nos padrões de DRX, realizamos medidas complementares de MEV e de EDS para as amostras não tratada e tratadas de Fe_2MnAl em 673 K (Al-673) e 1023 K com o objetivo de obter informações adicionais a respeito da formação da liga e da dinâmica de segregação de fase. Os resultados colhidos foram micrografias por ES e ER que trazem informações sobre a composição da amostra; e resultados quantitativos sobre a composição de certas regiões das amostras por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).

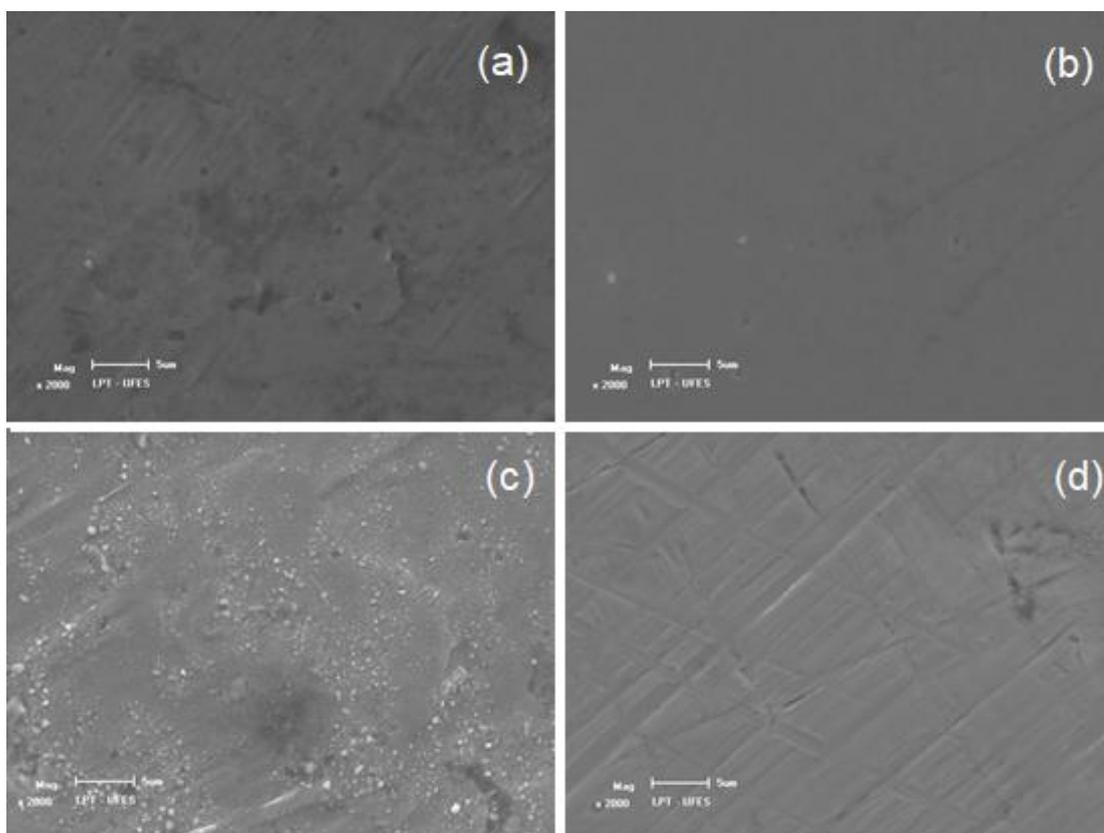


Figura B.1 – Imagens de MEV com ampliação de 2000x das amostras (a) Al-NT, (b) Al-673, (c) Al-1073 e (d) Al-1073 lixada.

Na Figura B.1 estão apresentadas as micrografias, com aumento de $2000\times$, de regiões das amostras. A amostra Al-NT apresenta, a olho nu, um aspecto prateado e homogêneo. Na micrografia da mesma, como podemos notar, a superfície é relativamente homogênea (cinza clara) com algumas regiões escurecidas (cinza escura). As regiões cinza escura podem ser indício de região com composição diferenciada do restante da fita, aderida à superfície da amostra devido à evaporação de elementos durante a fabricação do material. Para solucionarmos essa questão, realizamos medida quantitativa por meio de EDS das duas regiões da amostra. Na parte cinza claro foi utilizado o modo EDS-*window* e na parte cinza escura foi realizada no modo EDS-*point*. Os resultados estão apresentados na Tabela B.1 em percentuais atômicos. Os resultados foram obtidos após serem descontados os elementos extras que não fazem parte da composição da liga. Podemos notar que a composição da fita está satisfatoriamente próxima da composição Heusler, uma vez que a incerteza da medida é de aproximadamente 5%. A região cinza escura, por sua vez, tem uma composição com concentração de alumínio levemente alta em relação à estequiometria. Podemos concluir que as cinzas escuras são regiões onde ocorreram precipitações de *Mn* durante a fusão da liga, pelo *Mn* possuir uma grande pressão de vapor.

Já a amostra Al-673 apresenta um tom metálico a olho nu. Nas imagens podemos observar um aumento da homogeneidade da amostra, com poucas regiões divergentes da matriz cinza clara, indicando que durante o processo, o TT proporciona a difusão dos elementos constituintes da liga de maneira uniforme. Eventuais e vestigiais “ilhas” brancas de material se sedimentaram em sua superfície que indica que o prolongamento do tempo de TT pode também provocar segregação de fase. No entanto, a densidade superficial dessas ilhas é menor que 0,03% da área estudada, não sendo suficiente para a mudança composicional da amostra.

Com o intuito de melhor compreensão da formação das “ilhas” de compostos na superfície das ligas realizamos tratamento de um pedaço de fita em 1073 K para induzir maior segregação. Podemos notar na imagem que o aumento das ilhas de compostos. Em relação à composição da fita (EDS-*window*) como um todo, há uma significativa redução da percentagem de *Mn* na fita relacionada com a sublimação

de Mn durante o tratamento. As regiões destoantes (cinza escura e branca) revelam compostos fora da estequiometria Heusler proveniente do desbalanço químico produzido pela carência de Mn . Em particular, a região cinza escura com maior carência desse elemento.

Ainda em relação a esta amostra, realizamos um lixamento manual na superfície da mesma com o objetivo de retirar a crosta de material segregado para analisarmos a parte da fita que se manteve íntegra durante o tratamento. A amostra recupera seu aspecto metálico e notamos que as ilhas de material depositado foram removidas na ação mecânica e, ainda, a homogeneidade da superfície, mostrando que as camadas internas da fita são constituídas predominantemente de fase única. Além disso, resultados de EDS mostram a fase com composição fora da heusleriana com um excesso de Fe que não precipitou. Vale ressaltar que esforços mecânicos aplicados durante a lixação alteram as propriedades magnéticas significativamente, pois induzem a formação de APBs por surgimento de tensões, defeitos e difusão atômica, sendo inviável a utilização da fita lixada na caracterização magnética do sistema Fe_2MnAl .

Esses resultados, então, reforçam os padrões de DRX uma vez que elas mostram que para temperaturas acima de 573 K , a segregação de fase ocorre em função da separação de átomos de Mn da liga que, a princípio, se cristalizam na estrutura $\beta - Mn$, majoritariamente na superfície da liga. Isso induz a formação de compostos não estequiométricos que virão a “mascarar” o comportamento magnético real do sistema Fe_2MnAl .

Tabela B.1 – Resultados quantitativos das análises de EDS.

Regiões formadas	Composição atômica das regiões formadas (%at)		
	Elementos Componentes		
	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Al</i>
Al-NT: cinza clara (matriz)	49	24	27
Al-NT: cinza escura	48	22	30
Al-673: cinza clara (matriz)	51	24	26
Al-1073: cinza clara (matriz)	52	19	29
Al-1073: cinza escura	42	15	43
Al-1073: branca	57	23	20
Al-1073: lixada	55	21	24

Apêndice C

Resultados complementares (notas de laboratório)

Neste apêndice, apresentaremos resultados de TTs alternativos e as tentativas de se investigar outros sistemas Fe_2MnZ : Fe_2MnIn e Fe_2MnGe .

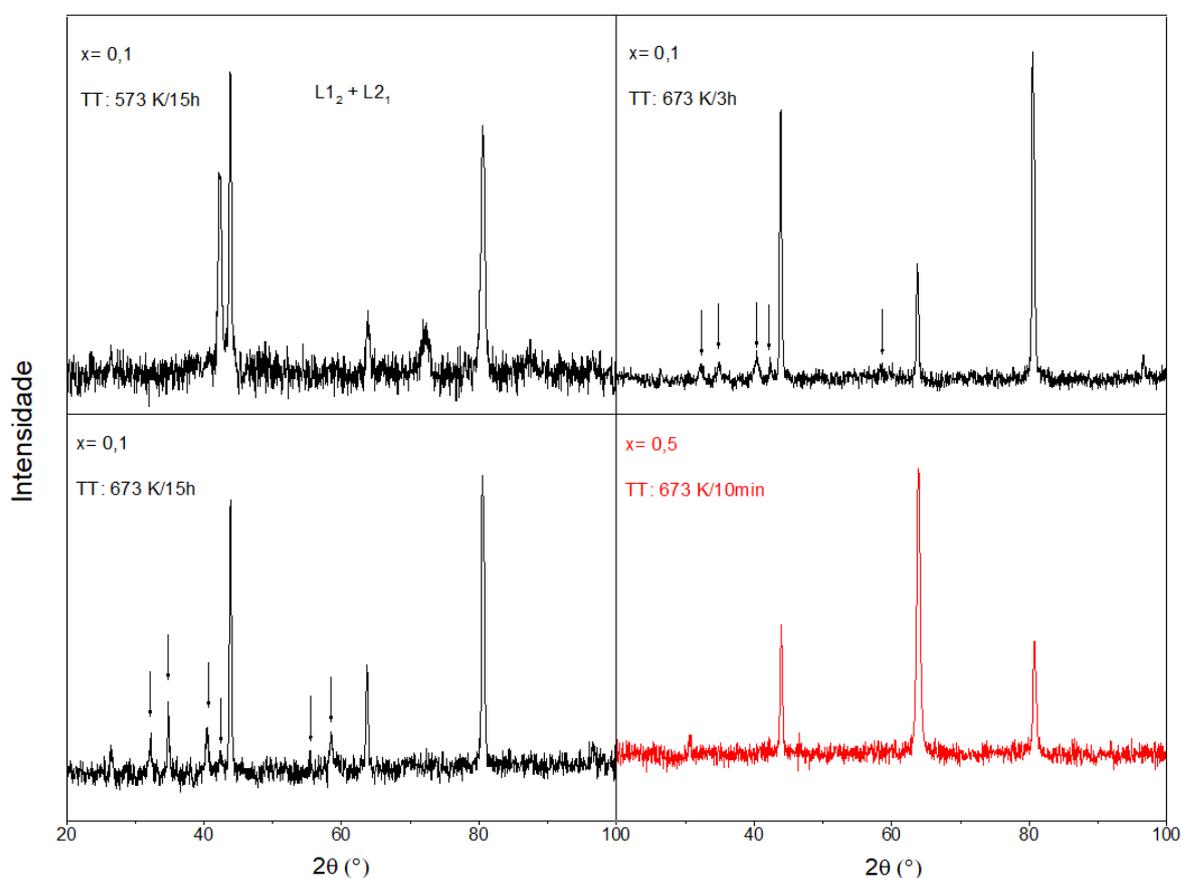


Figura C.1 – Padrões de DRX de $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$ com condições alternativas de TT.

Na Figura C.1 mostramos os resultados de TTs diversos nos padrões de DRX que nos possibilitaram encontrar as condições ideais para atingirmos a cristalização da fase $L2_1$ única. Para a amostra $x = 1$ do sistema $Fe_2MnGa_{1-x}Al_x$, TTs abaixo de 673 K não foram suficientes para promover a transformação estrutural completamente. Podemos notar que após TT de 573 K por 15 h o difratograma

mostra a existência das duas fases cúbicas. De outro lado, intervalos de tempo maiores de TT a 673 K favorecem a segregação de fases espúrias.

Para $x \geq 0,5$, as concentrações das ligas não tratadas apresentam apenas a fase A2, períodos curtos de TT não são suficientes para melhorar a cristalinidade das amostras. Resultado que pode ser conferido na Figura C.1 (d) onde podemos notar a ausência do pico (111), que está presente na amostra quando tratada por 15h e que apresentamos no Capítulo 4.

Com foco inicial de investigar o sistema Fe_2MnZ , fizemos tentativas de cristalizar as fases Fe_2MnIn e Fe_2MnGe e determinar se as características únicas que o sistema $Fe_2Mn(Ga, Al)$ apresenta são propriedades gerais de Fe_2MnZ .

Desse modo, tentamos preparar Fe_2MnIn e Fe_2MnGe por fusão em forno arco-voltaico para posterior laminação e TT. No entanto, a liga Fe_2MnIn , apesar de propiciar a formação da fita, os resultados de DRX, que apresentamos na Figura C.2 (a), mostram picos bem definidos característicos do *In* puro. Isto mostra que o *In* não tem solubilidade na matriz Fe_2Mn .

Por outro lado, a amostra Fe_2MnGe apresentou ser quebradiça, não possibilitando a fabricação de fitas. Porém, na análise do pó, verificamos a existência de duas fases cristalinas [Figura C.2 (b)].

Em suma, o método convencional de fusão em forno arco-voltaico não se mostrou eficaz na cristalização de Fe_2MnZ ($Z = In$ ou Ge).

Haja vista que é reportada [110] a cristalização da fase cúbica de Fe_2MnGe por moagem, tentamos reproduzir este sistema utilizando a técnica descrita, porém sem sucesso. A moagem é uma técnica relativamente simples e barata para se alcançar a síntese de diversos materiais. No entanto, existem diversos parâmetros que variam de equipamento para equipamento no tocante às suas dimensões e ao funcionamento, e os resultados desta técnica se mostram susceptíveis a tais.

Utilizamos o moinho da marca Laarman modelo Lab Wizz 320 e variamos a frequência do movimento dos braços do moinho e o tempo de moagem. Atingimos uma solução amorfa com sucesso utilizando frequência de vibração de 20 Hz e

intervalo de tempo de moagem de 50h. No entanto, a fase cristalina não se desenvolveu durante o TT.

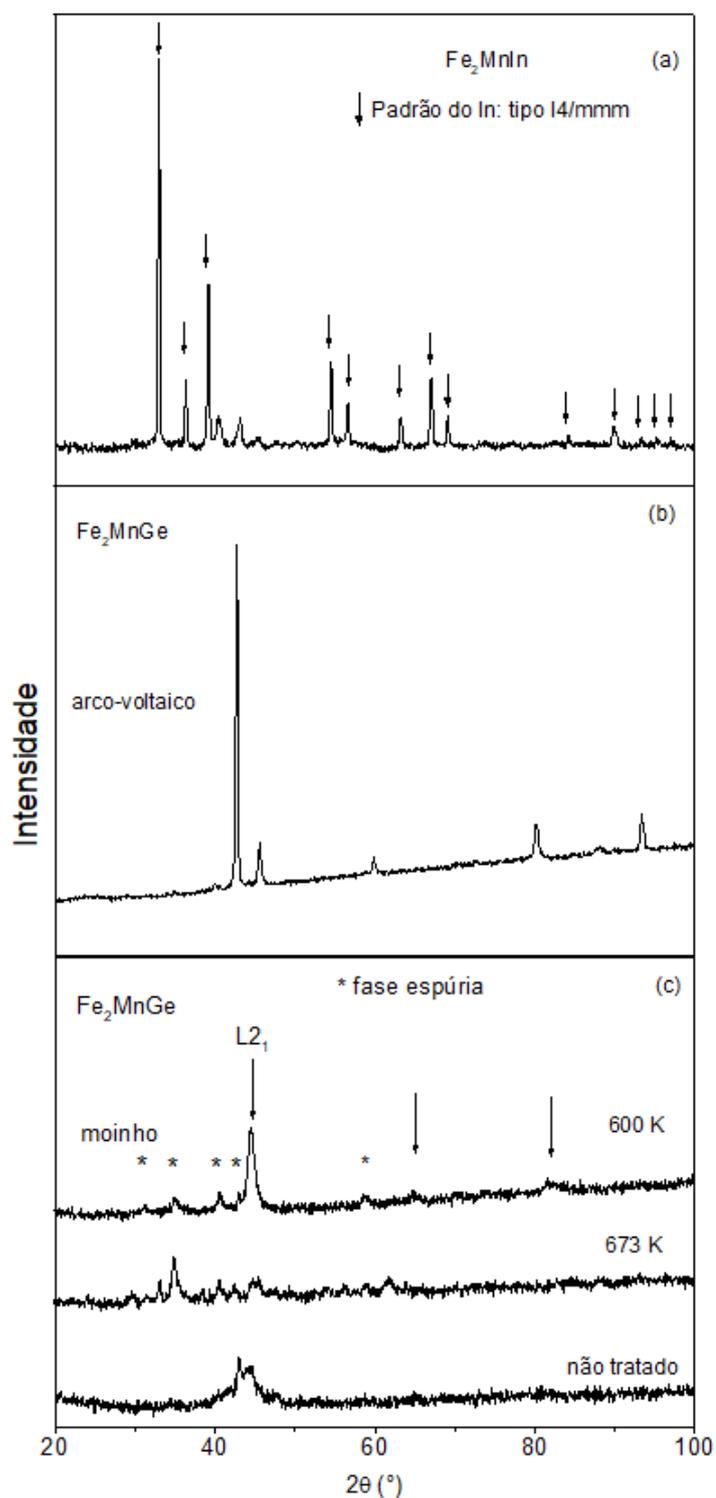


Figura C.2 – Padrões de DRX de (a) Fe_2MnIn em fita não tratada, (d) de Fe_2MnGe fundida forno arco-voltaico e (c) do pó não tratado e tratado de Fe_2MnGe produzido por moagem.

Nas tentativas feitas, os seguintes parâmetros, com razão bola/massa: 10:3, foram utilizados: (i) frequência 20 Hz, tempo 20 h; (ii) frequência 20Hz, tempo 50h e (iii) frequência 30 Hz, tempo 15h.

Em relação aos TTs, realizamo-los nas seguintes temperaturas: 573 K, 600 K, 673 K e 773 K. Temperaturas dentro do intervalo onde deveria ocorrer a cristalização da fase cúbica [109]. A temperatura de TT que se aproximou da cristalização foi a de 673 K, porém juntamente à fase cúbica, ocorreu-se a formação de uma fase espúria. Na Figura C.2 (c) apresentamos os resultados para algumas temperaturas de TT.

Como observação final, devido ao insucesso de se obter a fase $L2_1$ nos sistemas acima, não realizamos análises mais detalhadas acerca das estruturas observadas nos padrões de DRX e tampouco seus comportamentos magnéticos.

Referências

- [1] **F. Heusler**, *Verhandlungen der deutschen physikalischen gesellschaft* (in German), **12** 219 (1903).
- [2] **C. Felser and A. Hirohata**. (Eds), Heusler alloys: properties, growth, applications. *Springer Series in Materials Science*, **222** (2016).
- [3] **H. P. J. Wijn** (Ed.). Magnetic properties of metal: d-elements, alloys and compounds. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* (1991).
- [4] **T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin**. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, **39** 1 (2011).
- [5] **A. Planes, L. Manosa and M. Acet**. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **21** 233201 (2009).
- [6] **A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti and A.K. Kushwaha**. First principles study of structural and optoelectronic properties of Li based half Heusler alloys. *Computational Condensed Matter*, **14** 55 (2018).
- [7] **V. Srivastava, X. Chen and R. D. James**. Hysteresis and unusual magnetic properties in the singular Heusler alloy $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$. *Applied Physics Letters*, **97** 014101 (2010).
- [8] **T. Krenke, E. Duman, M. Acet and E. F. Wassermann**. Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In, *Physical Review B*, **75** 104414 (2007).
- [9] **H. Jiang, X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, J. Ruan, S. Yang, C. Wang, X. Liu and R. Kainuma**. Martensitic transformation and shape memory effect at high temperatures in off-stoichiometric Co_2VSi Heusler alloys. *Materials Science & Engineering A*, **676** 191 (2016).

- [10] **A. Y. Takeuchi, C. E. Guimarães, E. C. Passamani and C. Larica.** Enhancement of magnetocaloric properties near room temperature in Ga-doped $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ Heusler-type alloys. *Journal of Applied Physics*, **111** 103902 (2012).
- [11] **A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, J.S. Claydon, Y.B. Xu, G. van der Laan.** Heusler alloy/semiconductor hybrid structures. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **10** 93 (2006).
- [12] **K. Ullakko.** Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **5 N° 1**, 405 (1996).
- [13] **Y. Kurtulus, M. Gilleßen and R. Dronskowski.** Electronic structure, chemical bonding, and finite-temperature magnetic properties of full Heusler alloys. *Journal of Computational Chemistry*, **27 N° 1** 90 (2005).
- [14] **S. Sanvito, C. Oses, J. Xue, A. Tiwari, M. Zic, T. Archer, P. Tozman, M. Venkatesan, M. Coey and S. Curtarolo.** Accelerated discovery of new magnets in the Heusler alloy family. *Science Advances*, **3** e1602241 (2017).
- [15] **P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town and M. S. Peak.** Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa . *Philosophical Magazine Part B*, **49:3** 295 (1984).
- [16] **K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner and R. C. O'Handley.** Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, **69** 1966 (1996).
- [17] **E. C. Passamani, E. Lozano, C. Larica, C. A. C. Marcelo, W. L. Scopel, I. Merino, A. L. Alves, A. Y. Takeuchi, and V. P. Nascimento.** Influence of chemical pressure in Sn-substituted Ni_2MnGa Heusler alloy: Experimental and theoretical studies. *Journal of Applied Physics*, **112** 073921 (2012).
- [18] **T. Krenke, M. Acet and E. F. Wassermann.** Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-In alloys. *Physical Review B*, **73** 174413 (2006).
- [19] **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, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, **38A** 729 (2007).

[20] **C. M. Hurd and S.P. McAlister**. Galvanomagnetic properties of Ni_2MnIn , Ni_2MnSn and Ni_2MnSb Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **61** 114 (1986).

[21] **I. Galanakis and P. H. Dederichs**. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys *Physical Review B*, **66** 174429 (2002).

[22] **K. Özdoğan, I. Galanakis**. Effect of order on the half-metallic gap in Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, **110** 076101 (2011).

[23] **K. H. J. Buschow and P. G. van Engen**. Magnetic and magneto-optical properties of heusler alloys based on aluminium and gallium. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **25** 90 (1981).

[24] **K. H. J. Buschow, P. G. van Engen and R. Jongebreur**. Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **38** 1-22 (1983).

[25] **G. A. Perez Alcazar, J. A. Plascak, and E. Galvao da Silva**. Magnetic properties of Fe-Mn-Al alloys in the disordered phase. *Physical Review B*, **38** 4 (1988).

[26] **H. Bremers, C. Jarms, J. Hesse, S. Chadjivasiliou, K. G. Efthimiadis and I. Tsoukalas**. Magnetic properties of FeMnAl alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **140-144** 63 (1995).

[27] **A. Osorio, L. E. Zamora and G. A. Perez Alcazar**. Theoretical study of Fe-Mn-Al alloys in the fcc disordered phase. *Physical Review B*, **53** 13 (1996-1).

[28] **M. Wittmann and I. Baker**. The structure and mechanical properties of Fe_2AlMn single crystals. *Philosophical Magazine*, **84** N° 29, 3169 (2004).

[29] **I. Baker, D. Wu, M. Wittmann and P.R. Munroe**. Observation of strain-induced ferromagnetism in off-stoichiometric Fe_2AlMn single crystals. *Materials Characterization*, **52** 209 (2004).

- [30] **C. Paduani, A. Migliavacca, W. E. Pöttker, J. Schaf, J. C. Krause, J. D. Ardisson, C. A. Samudio Pérez, A. Y. Takeuchi and M. I. Yoshida.** A study of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys: Structural and magnetic properties. *Physica B*, **398** 60 (2007).
- [31] **W. Zhu, E. K. Liu, L. Feng, X. D. Tang, J. L. Chen, G. H. Wu, H. Y. Liu, F. B. Meng and H. Z. Luo.** Magnetic-field-induced transformation in FeMnGa alloys *Applied Physics Letters*, **95** 222512 (2009).
- [32] **T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma and K. Ishida.** Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Fe–Mn–Ga shape memory alloy *Applied Physics Letters*, **95** 082508 (2009).
- [33] **A. Vinesh, H. Bhargava, N. Lakshmi and K. Venugopalan.** Magnetic anisotropy induced by high energy ball milling of Fe_2MnAl . *Journal Of Applied Physics*, **105** 07A309 (2009).
- [34] **K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida.** Ferromagnetic to weak-magnetic transition accompanied by bcc to fcc transformation in Fe–Mn–Al alloy. *Applied Physics Letters*, **95** 212504 (2009).
- [35] **C. Paduani, C. A. Samudio Pérez · J. Schaf, J. D. Ardisson, A. Y. Takeuchi and M. I. Yoshida.** A Mössbauer effect study of the $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ Heusler alloys. *Hyperfine Interact*, **195** 199 (2010).
- [36] **X. D. Tang, W. H. Wang, W. Zhu, E. K. Liu, G. H. Wu, F. B. Meng, H. Y. Liu, and H. Z. Luo.** Giant exchange bias based on magnetic transition in $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ melt-spun ribbons. *Applied Physics Letters*, **97** 242513 (2010).
- [37] **Z. Liu, X. Ma, F. Meng and G. Wu.** Magnetic and anomalous transport properties in Fe_2MnAl . *Journal of Alloys and Compounds*, **509** 3219 (2011).
- [38] **S. M. Azar, B. A. Hamad, J. M. Khalifeh.** Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Z}$ (Z= Al, Ge, Sb) Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **324** Is. **10** 1776 (2012).
- [39] **Y. V. Kudryavtsev, N. V. Uvarova, V. N. Iermolenko, I. N. Glavatskyy and J. Dubowik.** Electronic structure, magnetic and optical properties of Fe_2MnGa Heusler alloy. *Acta Materialia*, **60** 4780 (2012).

- [40] **Y. Liao and I. Baker.** Study of yield stress anomaly of Fe₂MnAl single crystal by in situ TEM straining. *Philosophical Magazine*, **92** № 8, 959 (2012).
- [41] **Y. Liao, Q. Zeng and I. Baker.** Giant strain-induced ferromagnetism in Fe₅₉Mn₁₇Al₂₄ *Philosophical Magazine*, **92** № 7, 849 (2012).
- [42] **V. D. Buchelnikov, M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy, I. A. Taranenko.** Investigations Of Crystal And Magnetic Properties Of Fe-Mn-Al Alloys From First Principles Calculations. *Вестник Челябинского государственного университета*. **25** 316. *Физика. Вып, 18*. С. 9 (2013).
- [43] **T. Gasi, A. K. Nayak, M. Nicklas and Claudia Felser.** Structural and magnetic properties of the Heusler compound Fe₂MnGa. *Journal of Applied Physics*, **113** 17E301 (2013).
- [44] **H. Okumura, E. Hashiba and K. Nagata.** The effect of melt-spinning processing parameters on crystal structure and magnetic properties in Fe-Mn-Ga alloys. *Intermetallics*, **49** 65 (2014).
- [45] **V. D. Buchelnikov, M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy, I. A. Taranenko, and A. T. Zayak.** Investigation of structural and magnetic properties of Heusler Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al alloys by first principles method. *Physica Status Solidi C*, **11** 979 (2014).
- [46] **E. C. Passamani, C. Larica, G. Viali, J. R. Andrez, A. Y. Takeuchi, V. P. Nascimento, V. A. P. Rodriguez, C. Rojas-Ayala and E. Baggio-Saitovitch.** In γ -Fe₂MnGa Heusler alloy do Fe and Mn sublattices magnetically couple parallel or antiparallel at low temperatures? *Journal of Alloys and Compounds*, **628** 164 (2015).
- [47] **N. I. Kourov, V. V. Marchenkov, A. V. Korolev, L. A. Stashkova, S. M. Emel'yanova and H. W. Weber.** Specific features of the properties of half-metallic ferromagnetic Heusler alloys Fe₂MnAl, Fe₂MnSi, and Co₂MnAl. *Physics Of The Solid State*, **57** Is. 4 700 (2015).
- [48] **M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov and M. A. Klyuchnikova.** First principles investigation of magnetic properties of Fe-Ni-Mn-Al Heusler alloys. *Physics Procedia*, **75** 1427 (2015).

- [49] **M. Belkhouane, S. Amari, A. Yakoubi, A. Tadjer, S. Méçabih, G. Murtaza, S. B. Omran and R. Khenata.** First-principles study of the electronic and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi , $\text{Fe}_2\text{MnSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **377** 211 (2015).
- [50] **M. Yin, P. Nash, S. Chen.** Enthalpies of formation of selected Fe_2YZ Heusler compounds. *Intermetallics*, **57** 34 (2015).
- [51] **Y. V. Kudryavtsev, A. E. Perekos, N. V. Uvarov, M. R. Kolchiba, K. Synoradzki, and J. Dubowik.** Mixed structural face-centered cubic and body-centered cubic orders in near stoichiometric Fe_2MnGa alloys. *Journal of Applied Physics*, **119** 205103 (2016).
- [52] **Yu. V. Kudryavtsev, A. O. Perekos, I. N. Glavatsky, J. Dubowik and Yu. B. Skirta.** Neutron diffraction study of Fe_2MnGa Heusler alloys. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38** № 1, 53 (2016).
- [53] **Y. Xin, Y. Ma, H. Luo, F. Meng, H. Liu.** Magnetic properties and atomic ordering of BCC Heusler alloy Fe_2MnGa ribbons. *Physica B* **489** 51 (2016).
- [54] **J. R. Andrez, E. C. Passamani, A. Y. Takeuchi, C. Larica and A. Biondo.** Wasp waisted-like hysteresis loops observed in the $\gamma\text{-Fe}_2\text{MnGa}$ compound. *Journal of Alloys and Compounds*, **701** 366 (2017).
- [55] **V. K. Jain, N. Lakshmi, R. Jain, V. Jain, A. R. Chandra and K. Venugopalan.** Electronic structure, magnetic and optical properties of quaternary $\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ Heusler alloys. *Journal of Materials Science*, **52** 6800 (2017).
- [56] **C. E. A. Guimarães J. R. C. Proveti V. P. Nascimento, A. Biondo, C. Larica and E. C. Passamani.** Plastic deformation inducing ferromagnetism in Fe_2MnAl : probing Fe magnetism. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **458** 225 (2018).
- [57] **A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo and M. Acet.** Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys. *Physical Review B*, **72** 054113 (2005).

- [58] **E. C. Passamani, C. Córdoba, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica, A. Y. Takeuchi, and A. Biondo.** Magnetic studies of Fe-doped martensitic Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}-type Heusler alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42** 215006 (2009).
- [59] **C. Hermann, P. P. Ewald.** Strukturbericht 1913-1928: Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. *Akademische Verlagsgesellschaft* (1931).
- [60] **P. J. Webster.** Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal Physical Chemistry of Solids*, **32** 1221 (1971).
- [61] **VESTA**, Visualization for Electronic and Structural Analysis. *Software livre*. Endereço: <http://jp-minerals.org/vesta/en/> (acessado em 01/06/2017).
- [62] **T. R. McGuire and R. I. Potter.** Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys *IEEE Transactions On Magnetics*, **MAG 11 Nº 4**, 1018 (1975).
- [63] **S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche.** Oscillations in exchange coupling and magnetoresistance in metallic superlattice structures: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr. *Physical Review Letters*, **64** 2304 (1990).
- [64] **X. Xu, M. Nagasako, W. Ito, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, R. Kainuma.** Magnetic properties and phase diagram of Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x ferromagnetic shape memory alloys. *Acta Materialia*, **61** 6712 (2013).
- [65] **J. C. Benz and H. W. Leavenworth, Jr.** An Assessment of Fe-Mn-Al Alloys as Substitutes for Stainless Steels. *Journal Of Metals*, **36** March (1985).
- [66] **J. Han, S. Kang, S. Lee, M. Kawasaki, H. Lee, D. Ponge, D. Raabe and Y. Lee.** Superplasticity in a lean Fe-Mn-Al steel, *Nature Communications* **8:751** 1 (2017).
- [67] **A. L. Alves, E. C. Passamani, V. P. Nascimento, A. Y. Yoshihaki and C. Larica.** Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** 345001 (2010).

- [68] **S. Takahashi**. Local environment effects in cold-worked Fe-Al alloys. *Journal of Magnetism And Magnetic Materials*, **54-57** 1065 (1986).
- [69] **N. Karchev**. Towards the theory of ferrimagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** 325219 (2008).
- [70] **A. Biondo Filho**. Efeito da moagem severa nas propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas do composto intermetálico GdFe₂. Dissertação de mestrado em Física. *Universidade Federal do Espírito Santo* (1996).
- [71] **R. L. Mössbauer**. Kernresonanzfluoreszenz von gammastrahlung in Ir¹⁹¹. *Zeitschrift für Physik, Bd. 151* 124 (1958).
- [72] **N. N. Greenwood and T. C. Gibb**. Mössbauer Spectroscopy. *Ed. Chapman and Hall. London* (1971).
- [73] **P. Gütlich, E. Bill and X. T. Alfred**. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. *Springer, New York* (2010).
- [74] **B. Fultz**. Mössbauer Spectroscopy. in *Characterization of Materials*. Elton Kaufmann (Ed.) *John Wiley, New York* (2011).
- [75] **G. K. Shenoy and F. E. Wagner** (Eds.). Mössbauer Isomer Shifts. *North-Holland Publishing Company, Amsterdam* (1978).
- [76] **R. V. Pound, G. B. Benedek and R. Drever**. Effect of hydrostatic compression on the energy of the 14.4-keV gamma ray from Fe⁵⁷ in iron. *Physical Review Letters*, **7 N° 11**, 405 (1961).
- [77] **R. A. Brand**. Normos-90 Mössbauer fitting program guide. *User guide* (1994).
- [78] **B. D. Cullity**. Elements of x-ray diffraction. 2nd Edition. *Addison-wesley publishing company inc.* (1978).
- [79] **H. M. Rietveld**. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, **2** 65 (1969).
- [80] **A. Y. Takeuchi**. Técnicas de medidas magnéticas. Coleção Tópicos de Física. São Paulo, Ed. Livraria da Física. CBPF. 1ª Edição (2010).

- [81] **J. R. Andrez.** Propriedades Estruturais e magnéticas da Liga $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Ga}_{25}$. Tese de doutorado em Física. *Universidade Federal do Espírito Santo* (2017).
- [82] **C-W. Chen.** Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials. *North Holland Publications Co.*, (1977).
- [83] **H. Masumoto, K. Watanabe and M. Mitera.** Equilibrium diagram of Mn-Ga binary alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, **19** 395 (1978).
- [84] **M. Jahnátek, M. Krajčí and J. Hafner.** Response of fcc metals and L_{12} and D_{022} type trialuminides to uniaxial loading along [100] and [001]: ab initio DFT calculations. *Philosophical Magazine*, **91** N° 4, 491 (2011).
- [85] **H. Kurt, N. Baadji, K. Rode, M. Venkatesan, P. Stamenov, S. Sanvito, and J. M. D. Coey.** Magnetic and electronic properties of $\text{D}_{022}\text{-Mn}_3\text{Ge}$ (001) films. *Applied Physics Letters*, **101** 132410 (2012).
- [86] **A. Köhler, I. Knez, D. Ebke, C. Felser and S. S. P. Parkin.** Loss of anisotropy in strained ultrathin epitaxial L_{10} Mn-Ga films. *Applied Physics Letters*, **103** 162406 (2013).
- [87] **D. H. Ryan, M. Yue, C. B. Boyer, X. B. Liu, Q. Lu, H. Zhang, C. Li, M. Wang and Z. Altounian.** The magnetic and crystal structure of Mn_xGa ($1.15 \leq x \leq 1.8$) alloys. *Scientific Reports*, **7** 646 (2017).
- [88] **R. P. Sear.** Nucleation via an unstable intermediate phase. *Journal of Chemical Physics*, **131** 074702 (2009).
- [89] **J. Wu and C. Leighton.** Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ *Physical Review B*, **67** 174408 (2003).
- [90] **MAUD (Materials Analysis Using Diffraction).** Disponível em <http://maud.radiographema.eu/>. Acesso em: Março de (2018).
- [91] **C. V. Stager and C. C. M. Campbell.** Antiferromagnetic order in the Heusler alloy, $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Mn}_x\text{Sn}_{1-x})$. *Canadian Journal of Physics*, **56** 674 (1978).

- [92] **L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, V. F. Rodríguez, J. A. Tabares, and A. Bohórquez.** Spin glass behavior in some Fe–Mn–Al disordered alloys. *Journal of Applied Physics*, **81** 5267 (1997).
- [93] **A. J. Bray.** Nature of the Griffiths phase. *Physical Review Letters*, **59** N°5 586 (1987).
- [94] **H. G. Zhang, L. Xie, X. C. Liu, M. X. Xiong, L. L. Cao and Y. T. Li.** The reversal of the spontaneous exchange bias effect and zero-field-cooling magnetization in $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{MnO}_6$: the effect of Fe doping. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19** 25186 (2017).
- [95] **J. P. Palakkal and C. R. Sankar.** Multiple magnetic transitions, Griffiths-like phase, and magnetoresistance in $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$. *Journal Of Applied Physics*, **122** 073907 (2017).
- [96] **A. K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, C. Shekhar, Y. Skourski, J. Winterlik and C. Felser.** Large zero-field cooled exchange-bias in bulk Mn_2PtGa *Physical Review Letters*, **110** 127204 (2013).
- [97] **C. C. Chou, C. L. Huang, S. Mukherjee, Q. Y. Chen, H. Sakurai and A. A. Belik.** Multiple magnetic transitions in multiferroic BiMnO_3 . *Physical Review B*, **80** 184426 (2009).
- [98] **Y. Chen, Y. Cui, C. Cheng and Y. Zhao.** Multiple magnetic transitions in SmCoAsO . *American Institute of Physics Advances*, **1** 042134 (2011).
- [99] **A. Koeba, T. Shima and M. Doi.** Observation of hyperfine structure of $\text{D0}_{22}\text{-Mn}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Ga}$ by Mössbauer effect. *Japanese Journal of Applied Physics*, **55** 07MC04 (2016).
- [100] **D. Betto, Y. C. Lau, K. Borisov, K. Kummer, N. B. Brookes, P. Stamenov, J. M. D. Coey and K. Rode.** Structure, site-specific magnetism, and magnetotransport properties of epitaxial D0_{22} -structure $\text{Mn}_2\text{Fe}_x\text{Ga}$ thin films. *Physical Review B*, **96** 024408 (2017).

- [101] **M. Kato**. Simple criteria for epitaxial relationships between f.c.c, and b.c.c. crystals. *Materials Science and Engineering*, **A146** 215 (1991).
- [102] **Q. M. Wei, X.-Y. Liu and A. Misra**. Observation of continuous and reversible bcc–fcc phase transformation in Ag/V multilayers. *Applied Physics Letters*, **98** 111907 (2011).
- [103] **C. Cayron**. One-step model of the face-centred-cubic to body-centred-cubic martensitic transformation. *Acta Crystallographica*, **A69** 498 (2013).
- [104] **W. D. Callister Jr.** Materials science and engineering: an Introduction, 7^a Ed. *Techbooks/GTS*, York, PA. (2007).
- [105] **W. Steiner, M. Reissner, J. Moser and G. Will**. Volume dependence of the ⁵⁷Fe isomer shift in Y(Fe,Al)₂. *Physica B*, **149** 329 (1988).
- [106] **M. M. Abd-Elmeguid and H. Micklitz**. Magnetism at high pressure in FCC Fe-based alloys. *Physica B*, **161** 17 (1989).
- [107] **F-S.Li, J-J. Sun, C-L. Yang, D-S. Xue, B-G Shen, M. M. Abd-Elmeguid and H. Micklitz**. A ⁵⁷Fe high pressure Mössbauer study of the ferromagnetic intermetallic compound Gd₂Fe₁₇. *J. Phys.: Condens. Matter*, **5** L577 (1993).
- [108] **W. L. Scopel**. Resultados preliminares de cálculos de primeiros princípios realizados em colaboração com o prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel por método de DFT que serão usados em futura publicação. *Comunicação privada, Ufes* (2018).
- [109] **C. L. Yang, M. M. Abd-Elmeguid, H. Micklitz, G. Michels, J. W. Otto, Y. Kong, D. S. Xue and F. S. Li**. Pressure effects on the electronic properties and the magnetic ground state of γ' -Fe₄N. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **151** L19 (1995)
- [110] **L. Zhang, E. Brück, O. Tegus, K. H. J. Buschow and F. R. de Boer**. The crystallization of amorphous Fe₂MnGe powder prepared by ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, **352** 99 (2003).