

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

Fábio Xavier

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE Mn POR Fe
SOBRE O EFEITO MAGNETOCALÓRICO
INVERSO DE LIGAS DE HEUSLER TIPO Ni-Mn-Sn**

Vitória

2008

Fábio Xavier

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE Mn POR Fe
SOBRE O EFEITO MAGNETOCALÓRICO
INVERSO DE LIGAS DE HEUSLER TIPO Ni-Mn-Sn**

Dissertação 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 Mestre em Ciências Físicas.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Larica

Vitória

2008

Fábio Xavier

**INFLUÊNCIA DA SUBSTITUIÇÃO DE Mn POR Fe SOBRE O
EFEITO MAGNETOCALÓRICO INVERSO DE LIGAS DE
HEUSLER TIPO Ni-Mn-Sn**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física, na área de concentração Materiais Magnéticos e Propriedades Magnéticas.

Apresentado em 30 de Maio de 2008.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Pedro Jorge Von Ranke Perlingeiro
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

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

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

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ana Rosa Xavier e Manoel Getulio Xavier, por apoiar-me em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

- A instituição Capes por financiar este projeto.
- A instituição Finep pelo financiamento do equipamento PPMS.
- Aos professores Carlos Larica, Edson Passamani Caetano, Armando Yoshihaki Takeuchi e Emmanuel Favre-Nicolin, pelo suporte concedido durante este trabalho.
- Ao Prof. Dr. Rubem Luis Sommer pelas medidas de difração de raios-X realizadas no CBPF.
- Ao Prof. Dr. Ângelo Márcio Gomes pelas medidas de magnetização realizadas na UFRJ.
- Aos colegas de laboratório Aline, André, Breno, Cecília, Célio, Farley, Isabel, Paulo, Masiolo, Miguel, Rodrigo e Thiago pela amizade e colaboração neste trabalho.
- Ao meu amigo Maurício, por me apresentar esse trabalho.
- Aos meus amigos e familiares, pelo companheirismo.
- Aos técnicos alunos e professores que colaboraram direta ou indiretamente na realização de medidas apresentadas neste trabalho.

"Aquilo que você mais sabe ensinar, é o que você mais precisa aprender..."

(Richard Bach)

RESUMO

Neste trabalho, observou-se experimentalmente a variação da entropia magnética nas ligas Heusler $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ com $x = (0; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75)$ (série A) e $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com $x = (0; 0,03; 0,07; 0,10; 0,15)$ (série B). A caracterização estrutural dessas ligas foi obtida por medidas de difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. As propriedades magnetocalóricas foram quantificadas com auxílio de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. A análise dos difratogramas de raios-X, evidenciou para todas as amostras, uma fase cúbica com estrutura $L2_1$, à temperatura ambiente. As medidas de magnetização para as amostras da série A, demonstraram comportamento ferromagnético. Entretanto, o aumento da concentração de Fe nessas amostras resultou em uma redução na temperatura de ordenamento magnético (T_C) de 330 K para 290 K. As medidas de magnetização para as amostras da série B demonstraram a presença de uma transição de fase estrutural do tipo martensítica até concentrações de 7% de Fe. O aumento da concentração de Fe nessas amostras resultou no aumento do T_C de 302 para 325 K e na redução da temperatura de transição de fase estrutural de 290 para 160 K. O efeito magnetocalórico inverso foi observado nas amostras da série B com transição de fase estrutural do tipo martensítica-austenítica. A variação de entropia magnética observada nessas amostras, foi de aproximadamente 10 J/kg.K, para um campo magnético aplicado de 5 T, em temperaturas próximas às temperaturas de transição fase.

ABSTRACT

In this work, the magnetic entropy change was observed experimentally in the Heusler alloys $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ with $x = (0; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75)$ (series A) and type $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ with $x = (0; 0,03; 0,07; 0,10; 0,15)$ (series B). The structural characterization of these alloys was carried by measurements of X-Ray diffraction and Electronic Microscopy. The magnetocaloric properties had been quantified by magnetization measurements in function of the temperature and applied magnetic field. The X-Ray diffraction patterns evidences a cubic phase type L21 for all samples at room temperature. The magnetization measurement for samples of series A, exhibited a ferromagnetic behavior. However, the increase of Fe concentrations in these samples resulted in a decrease of the Curie temperature (T_C) from 330 K to 290 K. The magnetization measurement for samples of series B, had demonstrated the presence of a structural phase transition until contents of 7% of Fe. The increase of iron content in these samples has resulted in an increase of the T_C of 302 to 325 K and a reduction in the structural phase transition temperature of 290 to 160 K. The inverse magnetocaloric effect was observed in samples of series B with structural transition of type martensitic-austenitic. The magnetic entropy change observed next to the structural transition temperatures was of 10 J/kg.K approximately, in an applied magnetic field of 5 T.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação dos elementos que constituem as Ligas Heusler na Tabela Periódica (Nanomag - Riken).	4
Figura 2.2 - Estruturas <i>Full</i> -Heusler ($L2_1$) e <i>Half</i> -Heusler ($C1_b$).....	6
Figura 2.3 - Estruturas A2 e B2, desordens estruturais observadas em ligas Heusler (Nanomag - Riken).	7
Figura 2.4 - Etapas em uma Transformação Martensítica, (a) Célula convencional, (b) Transformação de Bain, (c) Escorregamento e (d) Macla.....	11
Figura 2.5 - Etapas em uma Transformação Martensítica no caso da liga Ni_2MnGa , projeção dos planos na direção $[0,0,1]$, (a) Célula convencional, (b) Transformação de Bain, (c) Estrutura Pré-Martensítica (3M) (d) Estrutura Martensítica (7M) (Brown, et al., 2002).	12
Figura 2.6 – Isotermas magnéticas em função do campo magnético aplicado.	16
Figura 2.7 - Diagrama de fase magnético para o sistema $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$, em função da porcentagem de Sn no sistema. (Para A) Paramagnético Austenítico, (Para M) Paramagnético Martensítico, (Ferro A) Ferromagnético Austenítico, (Ferro M) Ferromagnético Martensítico (Brown, et al., 2006).....	18
Figura 2.8 - Medidas de Magnetização para os sistemas $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com $x = 0,13$ e $0,15$. Parte superior, medidas de $M(T)$ para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de ZFC, FCC e FH. Parte inferior ampliação das curvas de $M(T)$ na região de transição de fase martensítica. Os índices M_s , M_f , A_s , e A_f representam respectivamente as temperaturas de início e término da transição para o estado martensítico e austenítico (Krenke, et al., 2005).	18
Figura 2.9 - Variação de entropia magnética em função da temperatura do sistema $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com $x = 0,13$ e $0,15$, para diversos campos magnéticos aplicados (Krenke, et al., 2005).	19
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.....	24
Figura 3.2 - Esquema do Difratorômetro de raios-X RIGAKU utilizado para estudo da amostras.....	25

Figura 3.3 - Área de trabalho do programa PowderCell versão 2.4, onde é visualizada, a simulação de um DRX obtida para a estrutura Ni_2MnSn e a estrutura da célula unitária tipo L2_1 .	27
Figura 3.4 – Aparelhagem do sistema de medidas PPMS. Da esquerda para direita, bomba de vácuo, módulo de medidas e <i>Dewar</i> . (1) Bomba de Vácuo, (2) Módulo de controle, (3) <i>Dewar</i> (4) Compressor de He (5) Servo-Motor.	30
Figura 3.5 – (a) <i>Dewar</i> corte frontal, (b) <i>insert</i> ACMS e (c) ampliação do conjunto de bobinas do <i>insert</i> ACMS. (6) Liquefação de He, (7) Reservatório de He, (8) Bobina supercondutora (Quantum Design).	30
Figura 3.6 – Balança de Faraday, utilizada em algumas medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras da série B. (1) Eletroímã, (2) Termopar, (3) Aquecedor, (4) Haste e porta amostra, (5) Sistema de vácuo e gás.	32
Figura 4.1 - Difractogramas de raios-X dos compostos da série A comparados com o difratograma da estrutura tipo L2_1 simulado com parâmetro de rede reportado por Webster et al. (1983). Na amostra com 25% de Mn os símbolos (*) representam fases ricas em Ni, Mn e Sn.	34
Figura 4.2 - Parâmetro de rede do sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$, em função da concentração de Fe.	36
Figura 4.3 - Medidas da magnetização em função da temperatura para os compostos da série A obtidas para um campo aplicado de 5 mT nos regimes de FCC e ZFC.	37
Figura 4.4 - Comportamento da temperatura de Curie (T_C) em função da concentração de Fe nas amostras da série A.	38
Figura 4.5 - Isotermas Magnéticas em função do campo magnético aplicado para amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{Sn}$.	39
Figura 4.6 - Variação de entropia magnética em função da temperatura, para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{Sn}$ em um campo magnético variando de 0 a 5 T.	40
Figura 4.7 - Difractogramas de raios-X das amostras da série B. O primeiro difratograma (de cima para baixo) é obtido pela simulação da estrutura teórica L2_1 com o programa PowderCell . Os símbolos (*) representam fases ricas em $\alpha\text{-Fe}$, enquanto que os símbolos ($^\circ$) representam fases ricas em $\alpha\text{-Fe}(\text{Mn})$.	41
Figura 4.8 - Parâmetro de rede do sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da concentração de Fe.	43

Figura 4.9 – Micrografia com ampliação de 1500 vezes obtidas por MEV para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$.	44
Figura 4.10 - Micrografia com ampliação de 1500 vezes obtidas por MEV para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$.	44
Figura 4.11 - Medidas da magnetização em função da temperatura para os compostos da série B. As curvas de magnetização desta série foram obtidas com campo aplicado de 50 mT.	45
Figura 4.12 - Comportamento da temperatura de Curie (T_C) em função da concentração de Fe no composto da série B.	46
Figura 4.13 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, em um campo magnético de 50 mT.	47
Figura 4.14 - Isotermas magnéticas em função do campo magnético aplicado para amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. As setas indicam o aumento/redução da magnetização, entre cada faixa de temperatura.	49
Figura 4.15 - Variação de entropia magnética (ΔS_m) para a amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da temperatura e do campo magnético aplicado.	51
Figura 4.16 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, para um campo magnético de 50 mT.	52
Figura 4.17 - Isotermas Magnéticas em função do campo magnético aplicado, para amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. As setas indicam o aumento/redução da magnetização, entre cada faixa de temperatura.	54
Figura 4.18 - Variação de entropia magnética para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da temperatura e do campo magnético aplicado.	56
Figura 4.19 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, para um campo magnético de 50 mT.	57
Figura 4.20 - Isotermas magnéticas em função do campo magnético aplicado, para amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. As setas indicam o aumento/redução da magnetização, entre cada faixa de temperatura.	59
Figura 4.21 - Variação de entropia magnética para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da temperatura e do campo aplicado.	60
Figura 4.22 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em um campo de 50 mT. As setas indicam possíveis transições martensíticas.	61

Figura 4.23 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em um campo de 50 mT.	62
Figura 4.24 - Diagrama de fase magnético, para o conjunto de amostras da série B, em função da concentração de Fe. A curva representada por (T_M^I) representa as temperaturas de transição para o estado martensítico, a curva representada por (T_C^A) representa as temperaturas de transição para o estado austenítico.	63
Figura 6.1 - Entropia de um sistema em função do campo magnético aplicado. Sem a influência das entropias de rede e eletrônica (linha contínua) com influência das entropias de rede e eletrônica (linha tracejada) (Pecharsky, et al., 2001).	67
Figura 7.1 - Difratogramas de raios-X das amostras da série C, comparados com estrutura teórica $L2_1$. Os símbolos (*) fases ricas em $\alpha\text{-Fe(Mn)}$	70
Figura 7.2 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em um campo de 50 mT.	71
Figura 7.3 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, em um campo de 50 mT.	72

Lista de Abreviações

UV - Ultra Violeta

CFC - Cloro Flúor Carboneto

HFC - Hidro Flúor Carboneto

HCFC - Hidro Cloro Flúor Carboneto

EMC - Efeito Magnetocalórico

EMCI - Efeito Magnetocalórico Inverso

PM – Paramagnético ou Paramagnética

FM – Ferromagnético ou Ferromagnética

AF – Antiferromagnético ou Antiferromagnética

FI - Ferrimagnético

T_{Ai} - Temperatura de início da transição de fase para o estado austenítico

T_{Af} - Temperatura de término da transição de fase para o estado austenítico

T_{Mi} - Temperatura de início da transição de fase para o estado martensítico

T_{Mf} - Temperatura de término da transição de fase para o estado martensítico

T_C^A - Temperatura crítica do estado austenítico FM para o estado austenítico PM

T_C^M - Temperatura crítica do estado martensítico FM para o estado martensítico PM

MSM - Memória de Forma Magnética (Magnetic Shape Memory).

CFC - Cúbica de Face Centrada

BCT - Tetragonal de Corpo Centrado

BCC - Cubica de Corpo Centrado

RKKY- Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

ZFC - Zero Field Cooling

FCC - Field Cooling Cooling

FW e FH - Field Warming e Heating

ΔS_m - Variação de entropia magnética

ΔT_{ad} - Variação de temperatura adiabática

T_c - Temperatura de Curie ou Temperatura de Ordenamento Magnético

PPMS – Physical Properties Measurement System

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Electronic Dispersion Scattering

Sumário

Capítulo 1	1
1 - Introdução.....	1
Capítulo 2.....	4
2 - Aspectos Teóricos	4
2.1 - Ligas Heusler	4
2.1.1 - Definição e Características.....	4
2.1.2 - Propriedades Estruturais	5
2.1.3 - Propriedades Magnéticas.....	8
2.2 - Transformação Martensítica	9
2.2.1 - Transformação Pré-Martensítica	11
2.2.1.1 - Efeito de Memória de Forma Magnética (MSM)	13
2.3 - Efeito Magnetocalórico.....	13
2.3.1 - Método Direto	14
2.3.2 - Método Indireto.....	15
2.4 - Efeito Magnetocalórico Inverso	16
2.5 - Ligas Heusler tipo Ni-Mn-Sn	17
Capítulo 3.....	21
3 - Aspectos Experimentais	21
3.1 - Preparação das Amostras.....	21
3.1.1 - Forno de Fusão a Arco Elétrico	23
3.2 - Análises Experimentais.....	25
3.2.1 - Difração de raios-X (DRX).....	25
3.2.2 - Simulação da Estrutura L ₂₁ e Cálculo do Parâmetro de Rede	26
3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
3.2.4 - Magnetometria.....	28

3.2.4.1 - PPMS.....	28
3.2.4.2 - Curvas de ZFC, FCC e FW.....	31
3.2.4.3 - Isotermas Magnéticas.....	31
3.2.4.4 - Balança de Faraday.....	32
Capítulo 4.....	33
4 - Resultados e Discussão.....	33
4.1 - Sistema $Ni_2(Mn_{1-x}Fe_x)Sn$ (Série A).....	34
4.1.1 - Difractometria de raios-X.....	34
4.1.2 - Medidas de Magnetização.....	37
4.1.3 - Efeito Magnetocalórico.....	39
4.2 - Sistema $Ni_2(Mn_{1-x}Fe_x)_{1,44}Sn_{0,56}$ (Série B).....	41
4.2.1 - Difractometria de raios-X.....	41
4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.2.3 - Medidas de Magnetização e Efeito Magnetocalórico.....	45
4.2.3.1 - Amostra $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$	47
4.2.3.2 - Amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,03})_{1,44}Sn_{0,56}$	52
4.2.3.3 - Amostra $Ni_2(Mn_{0,93}Fe_{0,07})_{1,44}Sn_{0,56}$	57
4.2.3.4 - Amostras $Ni_2(Mn_{0,90}Fe_{0,10})_{1,44}Sn_{0,56}$ e $Ni_2(Mn_{0,85}Fe_{0,15})_{1,44}Sn_{0,56}$	61
Capítulo 5.....	64
5 - Conclusões.....	64
Apêndices.....	66
6 - Apêndice A.....	66
Efeito Magnetocalórico.....	66
7 - Apêndice B.....	70
Amostras $Ni_2(Mn_{0,75}Fe_{0,25})_{1,44}Sn_{0,56}$ e $Ni_2(Mn_{0,50}Fe_{0,50})_{1,44}Sn_{0,56}$ (Série C).....	70

Capítulo 1

1 - Introdução

Questões como aquecimento global e o buraco na camada de ozônio vêm preocupando a sociedade por causarem diversos problemas como, por exemplo, o degelo de camadas polares e a maior incidência de raios UV. Entre os fatores que provocaram estes problemas se destacam a liberação na atmosfera de gases como CFC, HFC e HCFC usados como líquidos refrigerantes nos sistemas de refrigeração atualmente existentes. A comunidade científica procura proporcionar um melhor bem estar da sociedade desenvolvendo alternativas para a substituição desses materiais refrigerantes, de modo a reduzir os danos produzidos ao meio ambiente. Entre essas alternativas, a refrigeração magnética surge como uma opção à refrigeração convencional baseada na compressão dos gases acima citados.

Processos de refrigeração magnética são baseados no Efeito Magnetocalórico (EMC) descoberto por Emil Warburg (Warburg, 1881). Esse efeito representa o aumento de temperatura verificado na maioria dos materiais, quando submetidos a uma variação de campo magnético externo. Entretanto, as primeiras aplicações do efeito magnetocalórico, somente aconteceram no começo do século XX, quando Giauque em 1926 e Debye em 1927 sugeriram independentemente, processos de desmagnetização adiabática de sais paramagnéticos com propósito de alcançar temperaturas inferiores a 1 K (Zemansky, et al., 1981). Particularmente, as pesquisas no desenvolvimento e caracterização de materiais que podem ser usados como refrigerantes magnéticos à temperatura ambiente, avançaram muito nas últimas décadas (Reis, 2005). Entretanto, entre os materiais atualmente propostos como refrigerantes magnéticos à temperatura ambiente são encontradas diversas limitações tecnológicas, como, por exemplo, o custo envolvido na manufatura, a

fragilidade dos mesmos com relação a repetitivos ciclos de refrigeração e/ou a necessidade de aplicação de campos magnéticos relativamente altos (~ 5 T). Portanto, o desenvolvimento de novos materiais que apresentem o EMC perto da temperatura ambiente, torna-se necessário, tendo em vista o emprego da técnica de refrigeração magnética em detrimento do método de refrigeração convencional.

Os processos de refrigeração magnética, atualmente conhecidos utilizam o mesmo método proposto por Giauque e Debye, ou seja, a refrigeração é obtida quando o material é desmagnetizado adiabaticamente. Recentes pesquisas sugeriram um processo de refrigeração magnética, onde a redução de temperatura do sistema é obtida por magnetização adiabática ao invés de desmagnetização adiabática. Em tais sistemas, a variação de campo magnético externo produziria uma redução de temperatura do material utilizado como refrigerante magnético, ou seja, um efeito magnetocalórico inverso (EMCI). Essa característica foi reportada em sistemas com transições de fase magnéticas de primeira ordem, do tipo antiferromagnético-ferromagnético (AF/FM) ou antiferromagnético-ferrimagnético (AF/FI) (Nikitin, et al., 2003) (Zhang, et al., 2004).

O EMCI também foi observado em ligas Heusler do tipo Ni-Mn-Sn (Krenke, et al., 2005). Nesse sistema foi verificado que a alteração das concentrações de Mn e Sn induzia o aparecimento de transições de fase de primeira ordem do tipo martensítica, em temperaturas próximas à ambiente. Entretanto, muito pouco ainda se sabe sobre o comportamento dessas ligas, com relação à substituição de um dos seus componentes (Ni, Mn e Sn) por outro metal, como por exemplo, os metais de transição 3d. Portanto, este trabalho teve como objetivo, o estudo das propriedades magnetocalóricas de ligas Heusler do tipo Ni-Mn-Sn, quando é feita a substituição parcial de Mn por Fe nos sistemas $Ni_2(Mn_{1-x}Fe_x)Sn$ e $Ni_2(Mn_{1-x}Fe_x)_{1,44}Sn_{0,56}$.

Os assuntos referentes a esses sistemas, assim como os procedimentos experimentais e os resultados obtidos, serão apresentados nesta dissertação da seguinte forma:

- No Capítulo 2 serão apresentados alguns dos aspectos teóricos relacionados às ligas Heusler e os resultados relevantes reportados na literatura sobre as ligas Heusler do tipo Ni-Mn-Sn.
- No Capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na produção e análise dos sistemas citados.

- No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos, os resultados experimentais referentes aos sistemas estudados neste trabalho, com base nos dados obtidos por medidas de Difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado.
- No Capítulo 5 será apresentada uma conclusão referente à análise dos resultados obtidos nesta dissertação.

Capítulo 2

2 - Aspectos Teóricos

2.1 - Ligas Heusler

2.1.1 - Definição e Características

Ligas Heusler são compostos ternários obtidos da mistura de três elementos metálicos, onde são estabilizadas fases do tipo X_2YZ e/ou XYZ , com X,Y e Z representando respectivamente:

X - Elementos com os orbitais $3d,4d$ ou $5d$ mais que meio cheios, ou seja, metais de transição com mais do que 5 elétrons no orbital d mais externo.

Y - Elementos com os orbitais $3d,4d$ ou $5d$ menos que meio cheios, ou seja, metais de transição com até 5 elétrons no orbital d mais externo.

Z - Elementos do tipo $s-p$, ou seja, metais com os orbitais $3d, 4d$ ou $5d$ completos.

H																				He
Li	Be												B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg			Y					X				Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
Fr	Ra																			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figura 2.1 - Representação dos elementos que constituem as Ligas Heusler na Tabela Periódica (Nanomag - Riken).

Essas fases foram descobertas por Friedrich Heusler (Químico Alemão 1866 - 1947) (Heusler, et al., 1903) e denominadas como:

- *Full-Heusler* ou Heusler Completamente Ordenada, no caso em que os elementos X, Y e Z encontram-se nas proporções definidas pela fórmula estequiométrica X_2YZ .
- *Half-Heusler* ou Heusler Semi-Ordenada, no caso em que os elementos X, Y e Z encontram-se nas proporções definidas pela fórmula estequiométrica XYZ .

Especificamente, as ligas Heusler são geralmente caracterizadas por possuírem estrutura cristalina do tipo cúbica e temperatura de ordenamento magnético acima da temperatura ambiente (Webster, et al., 1983). As propriedades magnéticas e estruturais dessas ligas são extremamente dependentes da concentração eletrônica, e como será observado mais adiante, as alterações/mudanças na estequiometria dessas liga induzem o aparecimento de novos efeitos como, por exemplo, a transformação martensítica. Além disso, essas ligas se tornaram muito atrativas do ponto de vista tecnológico, pois a descoberta do efeito de Magnetorresistência Gigante e o desenvolvimento da spintrônica criaram uma grande demanda por sistemas dependentes do estado de spin, assim como algumas ligas Heusler (*Half-Metals*) (de Groot, et al., 1983). Algumas ligas Heusler apresentam também outras características interessantes como o efeito de memória de forma magnética (*Magnetic Shape-Memory Effect*) e o efeito de Exchange Bias (Ullakko, et al., 1996) (Khan, et al., 2007).

2.1.2 - Propriedades Estruturais

As ligas Heusler possuem estruturas cristalinas cúbicas do tipo:

- $L2_1$ quando o sistema é do tipo *Full-Heusler*.
- $C1_b$ quando o sistema é do tipo *Half-Heusler*.

A estrutura $L2_1$ pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, e pode ser descrita pela interpenetração de quatro redes cúbicas de face centrada (CFC), representadas pela ocupação dos sítios cristalinos X_1 , X_2 , Y e Z (Tabela 2.1).

A estrutura $C1_b$ pertence ao grupo espacial $F\bar{4}3m$ e pode ser descrita pela interpenetração de três redes CFC, representadas pela ocupação de três sítios cristalinos X_2 , Y e Z (Tabela 2.1). A estrutura $C1_b$ também pode ser representada

similarmente à estrutura $L2_1$ pela ausência (vacância) de um dos sítios cristalinos (X_1) (Figura 2.2).

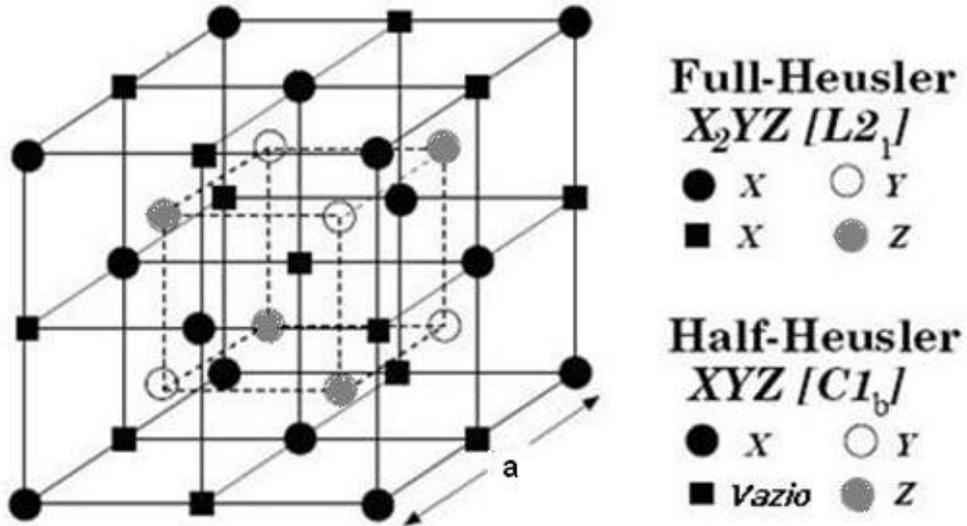


Figura 2.2 - Estruturas *Full-Heusler* ($L2_1$) e *Half-Heusler* ($C1_b$).

Algumas propriedades cristalográficas das ligas *Half* e *Full* Heusler são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Características Estruturais das Ligas *Full* e *Half-Heusler*.

Tipo	$L2_1$	$C1_b$
Composição	X_2YZ	XYZ
Ordem	Completa	Completa com Vacâncias
Grupo Espacial	$Fm3m$ (# 225)	$F43m$ (# 216)
Parâmetro de Rede	a (~ 6 Å)	~ a
Sítios Cristalinos e Wyckoff		
X_1	$(1/4, 1/4, 1/4)$ 8(c)	Sítio Vazio
X_2	$(3/4, 3/4, 3/4)$ 8(c)	$(3/4, 3/4, 3/4)$ 8(c)
Y	$(0, 0, 0)$ 4(a)	$(0, 0, 0)$ 4(a)
Z	$(1/2, 1/2, 1/2)$ 4(b)	$(1/2, 1/2, 1/2)$ 4(b)

Cabe ressaltar que ligas obtidas por “pequenas” alterações na estequiometria das fases Heusler, também são consideradas como ligas Heusler.

Ligas Heusler são muito sensíveis quanto aos processos utilizados em sua fabricação, pois desordens químicas entre os átomos de X, Y e Z podem ocasionar o aparecimento de outras fases com estruturas do tipo A_2 e B_2 (Khovailo, et al., 2002).

Quando a desordem ocorre entre os elementos X e Y ou X e Z, parte da liga apresenta uma estrutura cristalina do tipo A_2 . Esse tipo de desordem é geralmente verificado quando o material é resfriado lentamente do estado líquido após fusão, levando a uma ocupação arbitrária de todos os sítios cristalinos.

Quando a desordem ocorre entre os elementos Y e Z parte da liga apresenta uma estrutura cristalina do tipo B_2 . Esse tipo de desordem é verificado quando o material é resfriado lentamente do estado líquido após fusão, levando a uma ocupação arbitrária dos sítios cristalinos de Y e de Z.

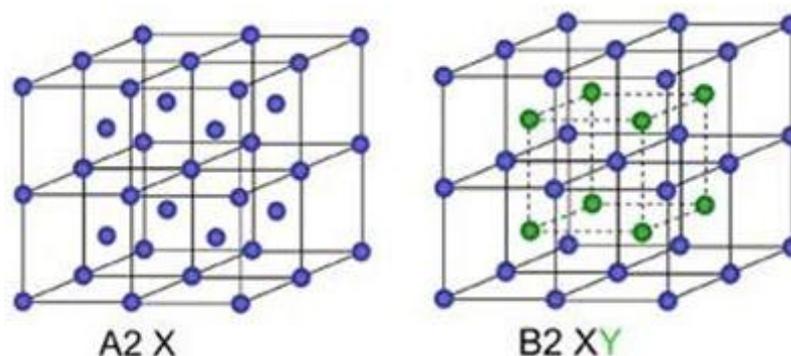


Figura 2.3 - Estruturas A_2 e B_2 , desordens estruturais observadas em ligas Heusler (Nanomag - Riken).

O processo empregado na produção de ligas Heusler como, por exemplo, o de fusão dos materiais pode influenciar na formação dessas fases. Portanto, tratamentos térmicos são efetuados de maneira a reduzir possíveis não homogeneidades presentes nessas ligas. As temperaturas de transição de fase, das fases A_2 e B_2 para as fases *Full-Heusler* variam entre 800 e 1000 K dependendo dos elementos escolhidos como X, Y e Z e da estequiometria empregada, conseqüentemente o tratamento térmico desses sistemas é efetuado entre essas temperaturas (Yanling, 2007).

2.1.3 - Propriedades Magnéticas

Nesta seção, o estudo das propriedades magnéticas de ligas Heusler, será resumido aos sistemas do tipo X_2MnZ , os quais geralmente são ferromagnéticos (FM) e possuem temperatura de ordenamento magnético (T_C) acima da temperatura ambiente (Webster, et al., 1983).

Ao contrário do magnetismo de elétrons itinerantes encontrado na maioria das ligas metálicas (sobreposição dos orbitais d), as ligas Heusler apresentam um caráter magnético de momento localizado similar ao encontrado em sistemas baseados em elementos terras-raras (separação entre os orbitais $4f$) (Guimarães, 1996).

Nessas ligas é observada uma larga separação espacial entre os átomos de X, Mn e Z na fase cúbica. Essa elevada separação tem influência direta sobre as interações magnéticas, pois causa uma considerável redução na sobreposição dos orbitais d . Era de se esperar, que devido a essa menor sobreposição dos orbitais d , não ocorresse ordem magnética nessas ligas. Entretanto, verifica-se que assim como nos terras-raras, a ordem magnética é obtida indiretamente, pela polarização dos elétrons de condução (elétrons $4s$) via interação RKKY (Sasioglu, et al., 2007) (Kübler, et al., 1983).

Nessas ligas, geralmente se observa que o caráter de momento localizado é associado aos átomos de Mn, pois os cinco elétrons desemparelhados no orbital $3d$ desse átomo (regra de Hund - átomo livre) lhe proporcionam um elevado momento magnético ($5 \mu_B$), enquanto para os átomos de X (Ni) e Z (Sn) são observados momentos magnéticos inferiores ao do átomo de Mn. Especificamente, medidas de magnetização para várias ligas Heusler indicam um momento magnético de aproximadamente $4 \mu_B$ por célula unitária associado aos sítios de Mn, enquanto para os outros sítios são encontrados valores significativamente menores, como por exemplo, o sítio de Ni onde o valor do momento magnético é de aproximadamente $0,3 \mu_B$ (Webster, et al., 1983).

Alterações de parâmetros tais como o campo magnético aplicado e/ou a temperatura no material podem induzir variações na distância entre os átomos de Mn, que por sua vez, podem gerar mudanças em alguns acoplamentos magnéticos do sistema, como por exemplo, o surgimento de interações antiferromagnéticas (AF) entre átomos de Mn.

Como citado, a interação entre os átomos de Mn em ligas Heusler ocorre indiretamente, por polarização eletrônica dos elétrons de condução. Portanto, é esperado que alterações na estequiometria (concentração eletrônica) desses compostos causem consideráveis mudanças nas interações magnéticas dessas ligas. Assim, quanto à influência nas propriedades magnéticas das ligas Heusler tipo X_2MnZ , se pode sumarizar as contribuições de cada elemento da seguinte forma:

- Os metais usados como X tem forte influência no parâmetro de rede dessas ligas, ou seja, a escolha de X determina a separação entre os átomos de Mn, causando o aumento ou a diminuição da sobreposição dos orbitais 3d de Mn. Portanto, a escolha de X tem como consequência, uma maior ou menor intensidade dos acoplamentos magnéticos entre os átomos de Mn.
- Os metais escolhidos como Z tem forte influência na polarização dos elétrons de condução dessas ligas. Portanto, a escolha de Z pode influenciar o tipo de interação magnética entre os átomos de Mn (mudança na interação de troca).

2.2 - Transformação Martensítica

Nesta seção serão abordados os aspectos relacionados às transformações martensíticas que, como será discutido mais adiante, tem grande influência no EMC de ligas Heusler.

A concentração eletrônica (elétrons por átomos) é um dos parâmetros mais importantes na determinação da estabilidade de um cristal, variações neste parâmetro podem provocar distorções na estrutura cristalina (parâmetro de rede) e ocasionalmente transições de fase como, por exemplo, a transformação martensítica. As transformações martensíticas foram descobertas por Adolf Martens (Engenheiro Metalúrgico Alemão 1850-1914) e ficaram conhecidas no processo de endurecimento de aço. Essas transformações são definidas como transições de fase de primeira ordem do tipo sólido para sólido.

Transformações martensíticas representam o processo no qual a variação de energia térmica em determinados sistemas, resulta em uma transformação

estrutural, de uma fase com estrutura cúbica de alta simetria para uma fase com estrutura tetragonal ou hexagonal de baixa simetria e vice-versa. A fase com estrutura cúbica ou de alta simetria é conhecida como Austenítica, enquanto a fase com estrutura tetragonal ou hexagonal é conhecida como Martensítica (Yanling, 2007). Ao contrário da maioria das transições de fase estruturais, onde a mudança de fase ocorre por difusão atômica, a transformação martensítica ocorre por um processo de cooperação, onde pequenos deslocamentos de planos atômicos alteram a estrutura cristalina do material. Apesar de a transformação martensítica envolver apenas pequenos deslocamentos entre os planos atômicos, o efeito macroscópico associado à mudança estrutural é bem pronunciado, podendo ocorrer variações volumétricas de até 3% entre as fases austenítica e martensítica (Brown, et al., 2002).

O processo de transformação do estado austenítico para o estado martensítico ocorre da seguinte forma:

- (i) A célula convencional da fase cúbica sofre uma transformação de Bain, onde os planos são contraídos na direção $[0,0,1]$, e expandidos na direção $[1,1,0]$ (de a para b na Figura 2.4). O vetor $[1,1,0]$ é definido como o vetor de propagação da transformação martensítica.
- (ii) A estrutura obtida pela transformação de Bain não é estável, pois proporciona uma tensão muito grande à estrutura cristalina do sistema. Então o sistema passa por outra transformação, onde o reagrupamento dos planos leva o sistema a um estado de menor energia (de b para c ou d na Figura 2.4).
- (iii) O estado de menor energia é alcançado pelo intercrescimento ordenado entre os planos atômicos (Twinning - Macla). (c na Figura 2.4)
- (iv) O estado de menor energia é alcançado pelo deslocamento ordenado entre os planos atômicos (Slipping – Deslizamento). (d na Figura 2.4)

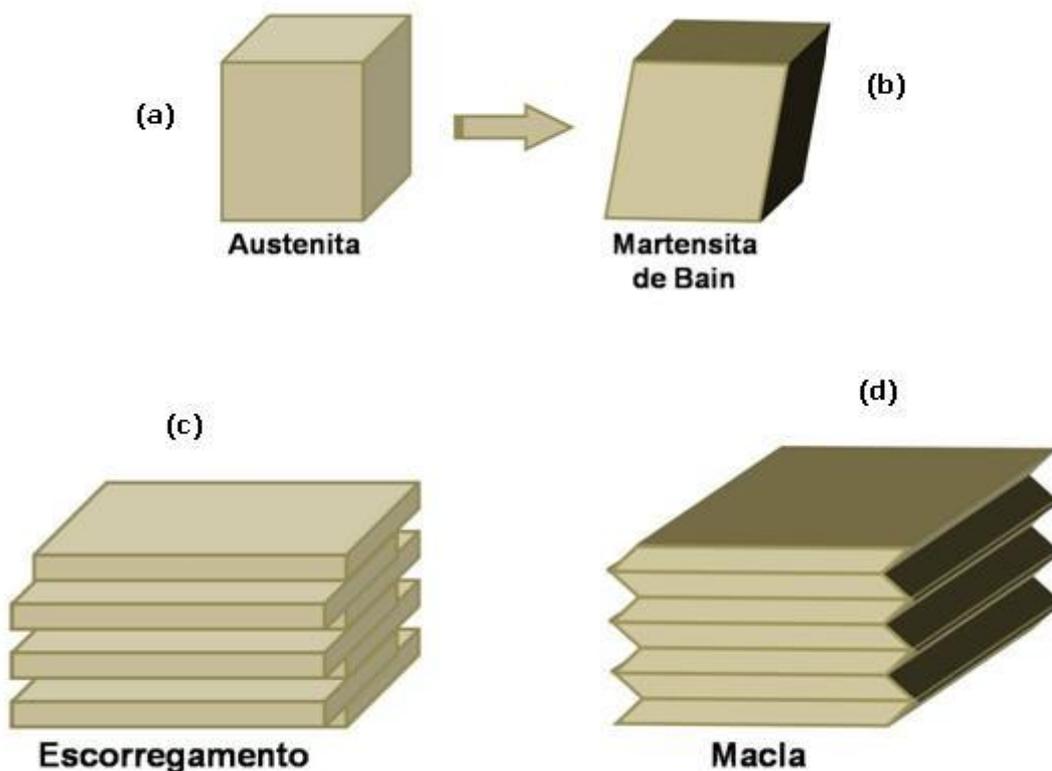


Figura 2.4 - Etapas em uma Transformação Martensítica, (a) Célula convencional, (b) Transformação de Bain, (c) Escorregamento e (d) Macla.

Em ligas Heusler se define a fase com estrutura cúbica do tipo $L2_1$ como austenítica, enquanto a fase com estrutura tetragonal ou hexagonal verificada nos casos onde ocorre transição de fase estrutural é definida como martensítica.

Nas ligas Heusler, a transformação para o estado martensítico causa relevantes mudanças nas interações magnéticas do sistema, pois a aproximação ou separação dos átomos promove alterações nas interações magnéticas dessas ligas, e como consequência são observados diferentes comportamentos magnéticos entre os estados austenítico e martensítico.

2.2.1 - Transformação Pré-Martensítica

Alguns materiais possuem transições de fases estruturais entre diferentes estados martensíticos, que são chamadas de estados pré-martensíticos (Planes, et al., 1997). As fases pré-martensítica e martensítica são relacionadas à estrutura formada na transformação de Bain, por múltiplos inteiros do vetor de propagação da

transformação $[1,1,0]$, ou seja, a estruturas formadas nos estados martensítico e pré-martensítico são modulações da estrutura formada na transformação de Bain. Como exemplo, pode se citar a liga Heusler Ni_2MnGa , onde a transição de fase do estado austenítico para o estado martensítico é precedida por uma estrutura intermediária. Nessa liga verifica-se que a estrutura martensítica é obtida por um de vetor de propagação da transformação do tipo $[1/7,1/7,0]$, ou seja, a estrutura martensítica é formada pelo agrupamento de 7 células obtidas na transformação de Bain (Figura 2.5). Entretanto, verifica-se que antes desse estado martensítico ser alcançado o material apresenta uma estrutura pré-martensítica que é caracterizada por uma modulação do vetor de propagação da transformação do tipo $[1/3,1/3,0]$, ou seja, formada pelo agrupamento de 3 células obtidas na transformação de Bain (Figura 2.5). As estruturas formadas no estado martensítico e pré-martensítico são nomeadas conforme sua modulação, por exemplo, os estados pré-martensítico e martensítico da liga Ni_2MnGa são denominados respectivamente como 3M e 7M.

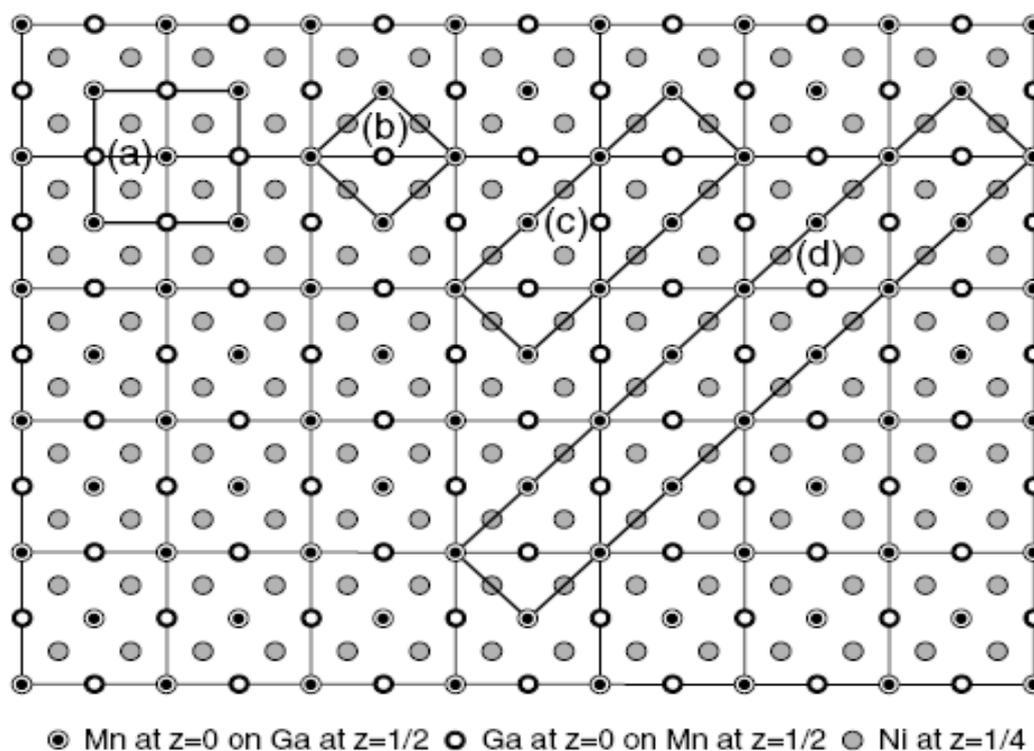


Figura 2.5 - Etapas em uma Transformação Martensítica no caso da liga Ni_2MnGa , projeção dos planos na direção $[0,0,1]$, (a) Célula convencional, (b) Transformação de Bain, (c) Estrutura Pré-Martensítica (3M) (d) Estrutura Martensítica (7M) (Brown, et al., 2002).

A intensidade das interações magnéticas do sistema tem fundamental importância na magnitude da modulação das estruturas martensíticas formadas, ou seja, variações na intensidade do acoplamento magnético do sistema levam a diferentes agrupamentos estruturais, ou em outras palavras, diferentes estruturas martensíticas.

2.2.1.1 - Efeito de Memória de Forma Magnética (MSM)

O estado martensítico proporciona ao material um caráter de super elasticidade, onde tensões relativamente altas podem ser aplicadas sem que o material perca sua coesão. O material pode ser deformado em um estado martensítico e recuperar sua forma original, quando aquecido novamente até o estado austenítico. Este efeito é conhecido como memória de forma e tem grande aplicabilidade na área cirúrgica (Nitinol).

Foi reportado também, que a transformação martensítico pode ser induzida por um campo magnético, estimulando a reorientação entre as fases pré-martensítica e martensítica como, por exemplo, de 3M para 7M (Ullakko, et al., 1996). Este efeito é conhecido como MSM (*Magnetic Shape Memory*) e tem grande aplicabilidade tecnológica como, por exemplo, a construção de dispositivos que operem como sensores e/ou atuadores magneto-mecânicos.

2.3 - Efeito Magnetocalórico

Uma abordagem mais detalhada do EMC é apresentada no Apêndice A.

O EMC representa a variação na temperatura de um material (usualmente positiva) após este ser exposto a um campo magnético externo. Este efeito pode ser explicado, considerando que a entropia total do sistema é uma combinação de entropias.

$$S = S_m + S_r + S_e$$

Equação 2.1

S_m - Representa a entropia magnética, relacionada ao ordenamento dos spins do sistema.

S_r - Representa a entropia de rede, relacionada ao estado vibracional do sistema.

S_e - Representa a entropia eletrônica, relacionada ao movimento dos elétrons de condução no sistema.

Na maioria dos materiais é verificado que, se aplicando um campo magnético adiabaticamente ($dS = 0$), se promove simultaneamente uma diminuição da entropia magnética e um aumento da entropia de rede. Em outras palavras se diz que, em um sistema isolado adiabaticamente, o ordenamento dos spins em uma determinada direção devido à aplicação de campo magnético, promove uma maior vibração dos átomos da rede cristalina (aumento da entropia de rede), ou seja, uma variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). Quanto à entropia eletrônica, geralmente se observa que esta grandeza não varia tanto quanto às entropias de rede e magnética, durante a aplicação de campo magnético, portanto a sua contribuição com relação ao EMC geralmente é desprezada (Tegusi, 2003).

Como citado o EMC depende diretamente da variação de entropia do sistema. Também é bem conhecido que materiais que apresentam transições de fases de primeira ordem possuem grande variação de entropia, portanto materiais como algumas ligas Heusler, com transição de fase estrutural do tipo martensítica, são bons candidatos a apresentarem elevado EMC.

O EMC pode ser verificado experimentalmente de maneira indireta, analisando a variação de entropia magnética (ΔS_m) com o auxílio de medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, ou diretamente, verificando a variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}) com o auxílio de medidas de capacidade térmica em função do campo magnético aplicado.

2.3.1 - Método Direto

Existem diversas dificuldades em medir o EMC diretamente como, por exemplo, o isolamento adiabático do sistema e o elevado tempo necessário pra se obter medidas de capacidade térmica (calor específico) em função de diversos campos magnéticos aplicados (Gschneidner, et al., 2000).

2.3.2 - Método Indireto

Como citado, o EMC de um material é caracterizado pela variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}), em um determinado campo magnético aplicado. Entretanto, geralmente o EMC é quantificado pela variação de entropia magnética (ΔS_m), pois como reportado na literatura, existe uma relação de proporção entre essas grandezas (Apêndice A).

A variação da entropia magnética de um sistema está relacionada à sua magnetização pela seguinte relação de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S_m(T, H)}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_{H,p}$$

Equação 2.2

Que pode ser reescrita na forma integral como:

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, \Delta H)}{\partial T}\right)_{H,p} dH$$

Equação 2.3

A Equação 2.3 é aproximada, experimentalmente, pelo cálculo da área entre duas isotermas magnéticas (vide Figura 2.6), dividido pelo intervalo de temperatura entre essas isotermas (ΔT). Cabe ressaltar que quanto maior o intervalo de temperatura entre as isotermas, maior será a incerteza nos valores de ΔS_m . Portanto, intervalos de até 2 K são escolhidos próximos às temperaturas de transição de fase, tendo em vista que foi reportado na literatura que esse intervalo pode gerar erros de até 10% no valor da ΔS_m (Gschneidner, et al., 2000).

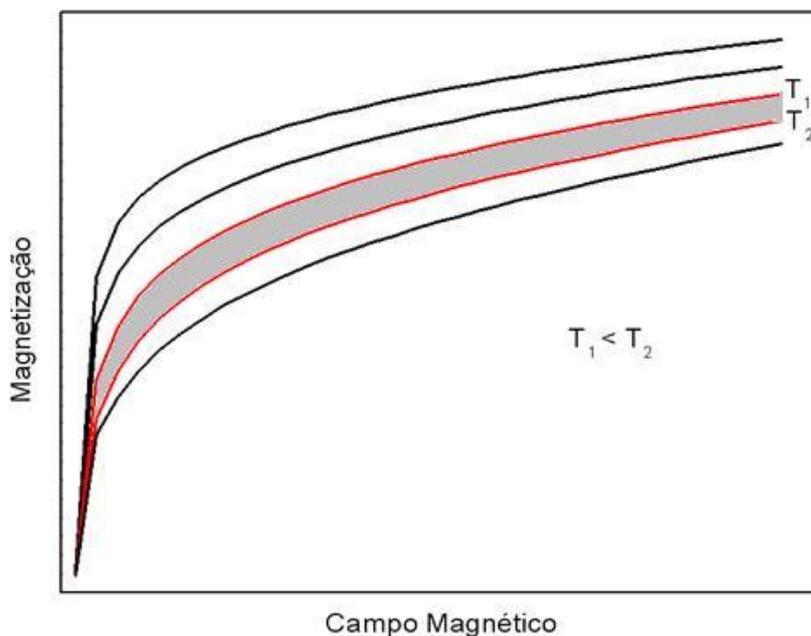


Figura 2.6 – Isotermas magnéticas em função do campo magnético aplicado.

2.4 - Efeito Magnetocalórico Inverso

O efeito magnetocalórico inverso (EMCI) ocorre em sistemas que apresentam transições entre o estado ferromagnético e o antiferromagnético em função da variação de temperatura. Esse efeito pode ser descrito considerando que a interação magnética entre diferentes sub-redes desse material dependem fortemente de parâmetros como a temperatura e o parâmetro de rede e que a energia de anisotropia nesses materiais contribui é menor que a energia necessária para uma deformação estrutural devido à aplicação de campo magnético (magnetostricção), favorecendo assim uma transição de fase de primeira ordem entre os estados citados (Joenk, 1963) (Kittel, 1960). Esse efeito foi observado em diversos sistemas como, por exemplo, $\text{Fe}_{0.49}\text{Rh}_{0.51}$ (Nikitin, et al., 2003), $\text{Mn}_{1.82}\text{V}_{0.18}\text{Sb}$ (Zhang, et al., 2004) e RNi_5 (von Ranke, et al., 2004). A aplicação de campo magnético adiabaticamente ($dS = 0$) nesses sistemas promovendo simultaneamente o desordenamento da estrutura magnética (aumento da entropia magnética), associado ao desalinhamento dos spins durante a transição de fase entre os

estados AF e FM e como consequência uma diminuição da entropia de rede, ou seja, uma menor vibração dos átomos da rede cristalina de maneira a manter a entropia total constante.

As ligas Heusler compostas pelo binário Ni-Mn possuem transição de fase estrutural do tipo martensítica, associado ao processo de ordenamento estrutural entre os estado martensítico (AF) e austenítico (FM) dessas ligas é observado o EMCI. Os métodos utilizados na quantificação do EMC são também utilizados na quantificação do EMCI. Cabe ressaltar que sistemas que apresentam o EMCI também podem ser usados no processo de refrigeração por desmagnetização adiabática (em conjunto com materiais com elevado EMC), aumentando assim a taxa de transferência de calor, e elevando a eficiência do ciclo de refrigeração magnética (Krenke, et al., 2005).

2.5 - Ligas Heusler tipo Ni-Mn-Sn

Foi reportado na literatura que a liga Ni_2MnSn apresenta um alto padrão de ordenamento estrutural do tipo $L2_1$ com parâmetro de rede de 6,053 Å. Além disso, foi também observado que essa liga apresentava ordenamento ferromagnético em temperaturas inferiores a 344 K (Webster, et al., 1983).

Krenke et al. estudaram o sistema Ni_2MnSn alterando a estequiometria dos elementos Mn e Sn, produzindo assim ligas do tipo $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ (que equivale ao sistema $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}$). Esses autores mostraram que os sistemas binários Ni-Mn e Ni-Sn possuem transição de fase estrutural do tipo martensítica, e que esta transformação estrutural permanece nos sistemas ternários Ni-Mn-Sn, onde são adicionados concentrações de até 15% de Sn ou de Mn com relação aos binários de Ni-Mn e Ni-Sn respectivamente. De um modo geral, as amostras do sistema $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ apresentam um rico diagrama de fase magnético conforme visto na Figura 2.7. Nesse diagrama, observa-se que: (i) entre 5 e 10 % de Sn, o sistema passa do estado austenítico PM para o estado martensítico PM, (ii) entre 10 e 15 % de Sn, o sistema “pode” passar do estado austenítico PM para o estado martensítico PM e/ou martensítico FM e/ou austenítico FM e (iii) entre 15 e 25% de Sn, o sistema passa do estado austenítico PM para o estado austenítico FM.

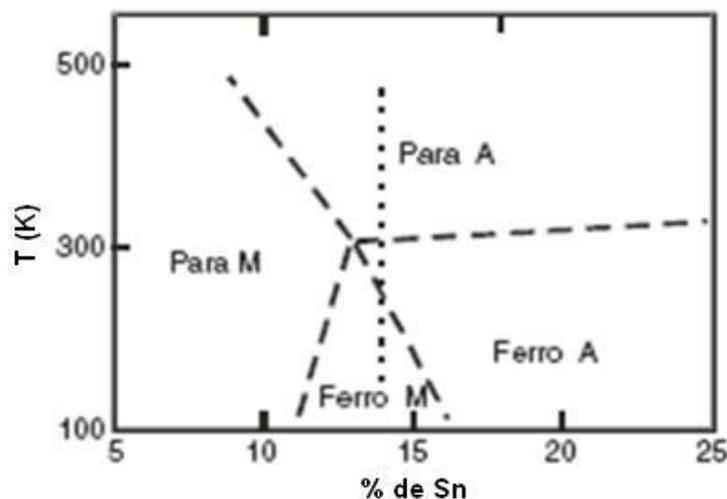


Figura 2.7 - Diagrama de fase magnético para o sistema $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$, em função da porcentagem de Sn no sistema. (Para A) Paramagnético Austenítico, (Para M) Paramagnético Martensítico, (Ferro A) Ferromagnético Austenítico, (Ferro M) Ferromagnético Martensítico (Brown, et al., 2006).

Visto que entre as concentrações de 10 e 15 % de Sn, o sistema apresenta ambas as transições de fase magnética e estrutural, Krenke et al. estudaram o comportamento da magnetização em função da temperatura, nas concentrações de 13 e 15 % de Sn, e observaram os comportamentos expostos na Figura 2.8.

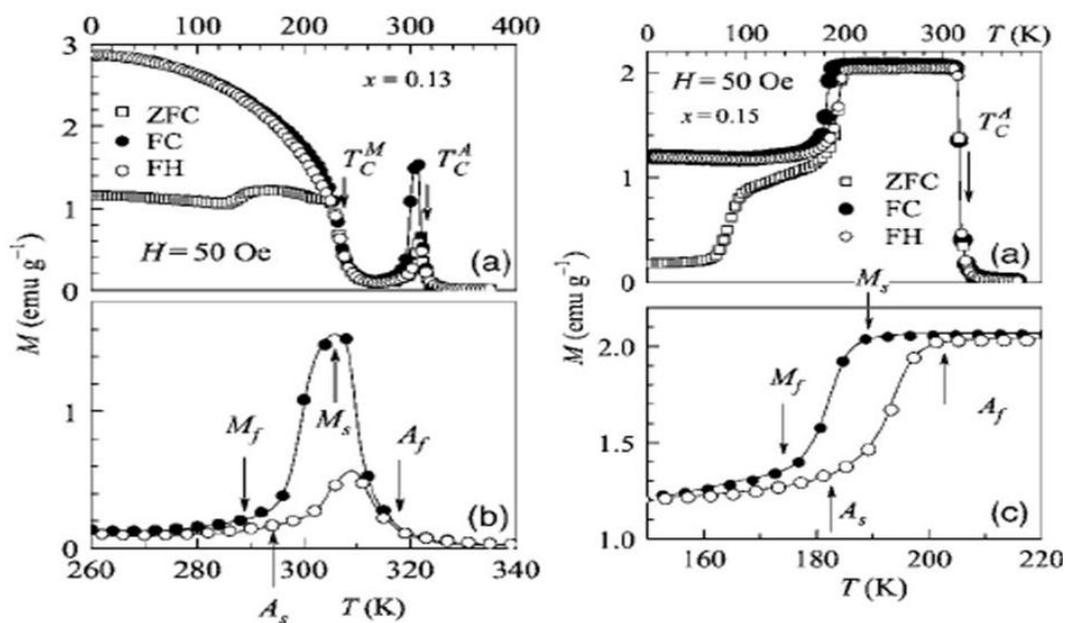


Figura 2.8 - Medidas de Magnetização para os sistemas $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ com $x = 0,13$ e $0,15$. Parte superior, medidas de $M(T)$ para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de ZFC, FC e FH. Parte inferior ampliação das curvas de $M(T)$ na região de transição de fase martensítica. Os índices M_s , M_f , A_s , e A_f representam respectivamente as temperaturas de início e término da transição para o estado martensítico e austenítico (Krenke, et al., 2005).

Analisando o comportamento apresentado pelas curvas de magnetização desses sistemas em baixos campos magnéticos (50 Oe) verifica-se que:

- A amostra com concentração de 13% de Sn apresenta três transições de fase. Reduzindo a temperatura a partir do estado austenítico observa-se que, (i) o sistema muda do estado austenítico PM para o FM (T_C^A), (ii) depois muda do austenítico FM para o martensítico PM e finalmente (iii) muda do estado martensítico PM para o FM (T_C^M).
- A amostra com concentração de 15% de Sn apresenta duas transições de fase. Reduzindo a temperatura a partir do estado austenítico observa-se que, (i) o sistema muda do estado austenítico PM para o austenítico FM (T_C^A) e depois (ii) muda do estado austenítico FM para o estado martensítico FM.

O EMC desses sistemas foi estimado pelo cálculo da ΔS_m , os resultados obtidos por Krenke et al. são apresentados na Figura 2.9

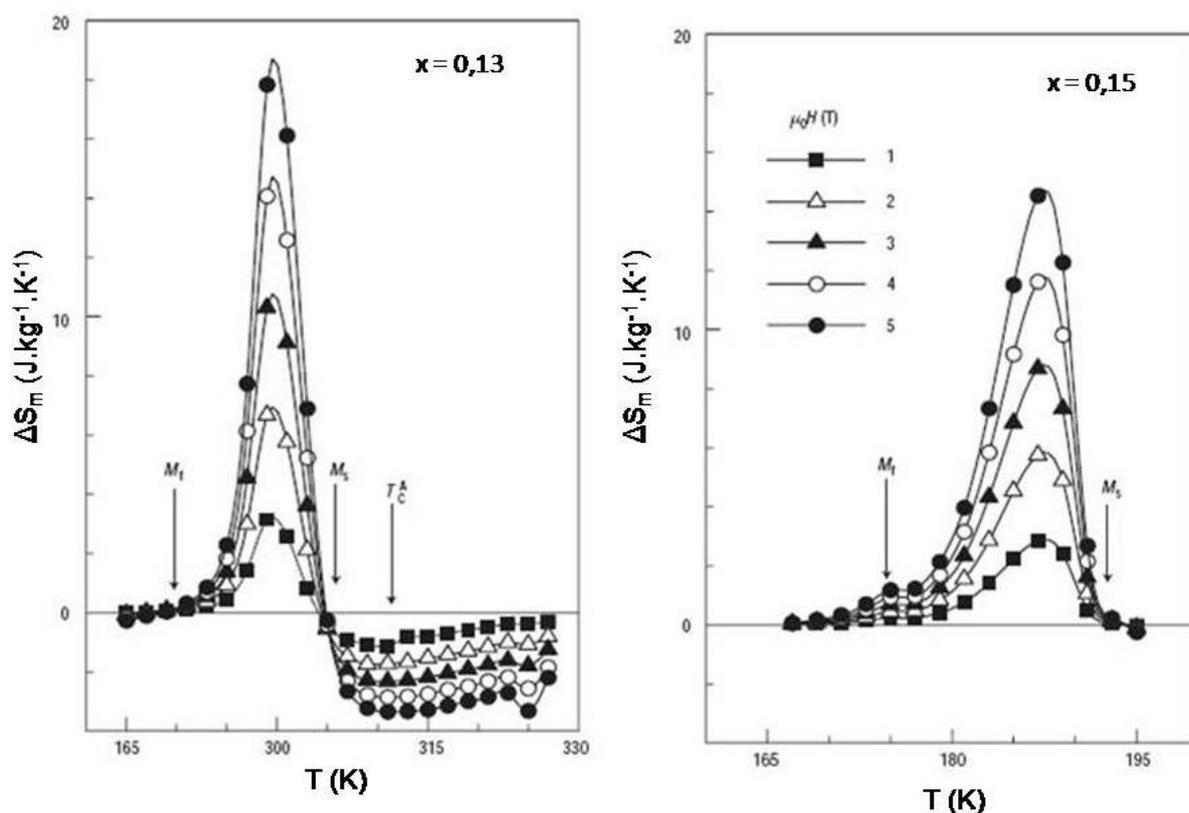


Figura 2.9 - Variação de entropia magnética em função da temperatura do sistema $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com $x = 0,13$ e $0,15$, para diversos campos magnéticos aplicados (Krenke, et al., 2005).

Analisando o comportamento da ΔS_m verificado nesse sistemas observa-se que:

- A amostra com 13% de Sn apresenta o EMCI (ΔS_m positiva) entre as temperaturas de 285 e 305 K, onde ocorre a transição de fase entre os estados martensítico PM e austenítico FM. Nessa amostra também foi observado o EMC (ΔS_m negativa) associado a transição de fase magnética acima da temperatura ambiente.
- A amostra com 15% de Sn apresenta o EMCI (ΔS_m positiva) entre as temperaturas de 170 e 195 K, onde ocorre a transição de fase entre os estados martensítico FM e austenítico FM.

Os valores encontrados para a ΔS_m dessas amostras (13%, e 15% de Sn) são comparáveis em intensidade, aos valores verificado em sistemas como $Gd_5Si_2Ge_2$, que possuem o EMC gigante (Gschneidner, et al., 2000).

Considerando as intrigantes propriedades magnetocalóricas encontradas nos sistemas $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com x entre 0,13 e 0,15, foi efetuado um estudo das propriedades magnetocalóricas do composto intermediário ($x = 0,14$)*, e de uma série de amostras baseadas na substituição de átomos de Mn por átomos de Fe neste composto, formando assim os sistemas $Ni_2(Mn_{1-x}Fe_x)_{1,44}Sn_{0,56}$. O sistema com $x = 0,25$ ** , $Ni_2(Mn_{1-x}Fe_x)Sn$ (*Full-Heusler*), também foi estudado, tendo em vista que suas propriedades magnetocalóricas ainda não tinham sido reportadas na literatura.

* $Ni_{0,50}Mn_{0,36}Sn_{0,14}$ que equivale a $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$.

** $Ni_{0,50}Mn_{0,25}Sn_{0,25}$ que equivale a Ni_2MnSn .

Capítulo 3

3 - Aspectos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os processos utilizados na fabricação e caracterização dos sistemas abordados no final do Capítulo 2.

3.1 - Preparação das Amostras

Este trabalho teve como objetivo o estudo da influência da substituição de Mn por Fe nas propriedades magnetocalóricas dos sistemas Ni_2MnSn e $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. Neste intuito foram preparadas séries de amostras com diferentes concentrações de Fe entre os sistemas $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ e $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$.

As séries de amostras produzidas durante este trabalho são apresentadas da seguinte forma:

- (i) Série A, amostras com estequiometria $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$, onde $x = (0; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75)$.
- (ii) Série B, amostras com estequiometria $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ onde $x = (0,03; 0,07; 0,10; 0,15)$.
- (iii) Série C, amostras com estequiometria $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ onde $x = (0; 0,25; 0,50)$.

A apresentação dos resultados referentes às amostras das séries A e B será feita no Capítulo 4. Os resultados referentes às amostras da série C serão apresentados no Apêndice B.

Ligas metálicas com aproximadamente 1g foram preparadas pela fusão de metais de alta pureza (4N no mínimo) em forno de fusão a arco elétrico. Todo processo de fusão foi realizado em atmosfera inerte de argônio (ultra-puro 4N) a

uma pressão de 30 mbar. O processo de fusão foi repetido entre 3 a 5 vezes para cada liga, visando obter uma melhor homogeneização das amostras.

Antes do processo de fusão das amostras foi efetuado um processo de fusão de cada um dos metais (Ni, Mn, Fe e Sn), com intuito de determinar a perda de massa destes elementos por evaporação durante a fusão. Após algumas fusões foi verificado que as perdas percentuais variavam em torno de 0,5% em massa para os metais Ni e Fe, 2,5% para o Sn e 5% para o Mn. Estes valores foram utilizados em correções efetuadas na estequiometria apresentadas acima, visando minimizar o desvio da concentração nominal desejada durante o processo de fusão. Após o processo de fusão, as ligas obtidas foram repesadas e uma perda percentual de massa menor que 2% foi verificada, estes valores foram considerados razoáveis levando em conta as correções efetuadas previamente nas estequiometrias.

Antes de serem submetidas a tratamento térmico as amostras foram envoltas em folhas de Tântalo e seladas em tubo de quartzo previamente evacuado (~ 1 mbar). A folha de tântalo foi utilizada com intuito de aumentar a absorção e distribuição de calor durante o processo de tratamento térmico.

Todas as séries de amostras foram submetidas a tratamento térmico em forno de resistência elétrica. Os tratamentos foram realizados entre períodos de 3 a 5 dias, e à temperatura de 950 K. Esses tratamentos foram efetuados a fim de reduzir eventuais desordens químicas e tensões residuais presentes na amostra após a fusão. As variações de temperatura em torno de um patamar desejado para o tratamento térmico nesse forno foram de aproximadamente 5 K. A perda percentual de massa após o tratamento térmico variou entre 0,5 e 1% nas séries de amostras estudadas.

Todas as séries de amostras foram submetidas a um processo de *quenching* (resfriamento rápido) em água gelada após o tratamento térmico. Esse processo foi realizado com objetivo de se obter a cristalização da maior fração possível da amostra na estrutura desejada ($L2_1$), considerando que a formação de estruturas como A_2 e B_2 podem ser beneficiada durante o resfriamento lento dessas ligas.

Cabe ressaltar que entre as amostras produzidas algumas possuíam características de extrema fragilidade como no caso das amostras com transição martensítica e outras possuíam característica de extrema dureza como no caso das amostras com alta concentração de Fe. As amostras foram guardadas e

manipuladas em atmosfera ambiente e não apresentaram oxidação superficial durante o período em que foram estudadas (6 meses).

Também cabe ressaltar que o processo de fusão dessas amostras não é simples, após a primeira fusão a liga formada possui um elevado grau de imperfeições e tensões residuais. A realização de subseqüentes fusões teve de ser feita com extrema cautela, pois a aplicação inadequada do arco elétrico sobre essas ligas resultava na fragmentação (explosão) das mesmas. Esta dificuldade foi contornada com o pré-aquecimento do envoltório do forno onde se encontravam as amostras.

3.1.1 - Forno de Fusão a Arco Elétrico

O forno de fusão a arco elétrico utilizado na preparação das amostras teve sua construção nas dependências do laboratório LEMAG/UFES. Esse forno é constituído por:

- (i) Uma base de cobre em formato circular. Nessa base, se encontram pequenas depressões arredondadas, onde os materiais que se deseja obter fusão são depositados. Nessa base também se encontra uma ponta de tungstênio ligada a uma fonte de corrente.
- (ii) Uma tampa de latão em formato circular. Nessa tampa, se encontra um eletrodo móvel com ponta de tungstênio, o qual também é ligado à fonte de corrente elétrica.
- (iii) Um câmara de pirex em formato de cilindro. Essa câmara é acoplada termicamente com a base e a tampa do forno, e isola as amostras da atmosfera ambiente. Essa câmara, também é ligada a um sistema de vácuo (bomba mecânica 30 mbar) e de bombeamento de gás argônio comercial e ultra-puro com 3N e 4N de pureza respectivamente.

Neste forno tanto a base de cobre quanto o eletrodo móvel são refrigerados com água gelada. As temperaturas alcançadas durante a fusão dos metais são maiores do que 3000 K.

Todo o procedimento de fusão dos metais é efetuado em atmosfera controlada de argônio, para evitar possíveis oxidações da amostra. Após a inserção dos metais na câmara de fusão, são realizados sucessivos processos de limpeza do

sistema, no quais repetidas lavagens da atmosfera são feitas com argônio puro (3 a 4 lavagens) e argônio ultra puro (1 a 2 lavagens).

Os eletrodos encontrados na tampa e na base, são ligados a um gerador de corrente contínua (marca ESAB – LHE250 utilizada em máquinas de solda convencionais), o qual proporciona ao sistema uma corrente elétrica entre 70 e 110 A. O arco elétrico (plasma formado na ionização do argônio) é formado pelo contato do eletrodo móvel da tampa com o eletrodo fixado na base. Antes da fusão dos compostos é feita uma fusão de um getter de Titânio (botão de aproximadamente 7 g de Titânio cujo ponto de fusão vale aproximadamente 2000 K), para absorção de possível oxigênio residual da câmara (teste da atmosfera de trabalho).

As sucessivas fusões das ligas são feitas tendo o cuidado de modificar suas posições, de modo a obter uma melhor homogeneização das amostras.

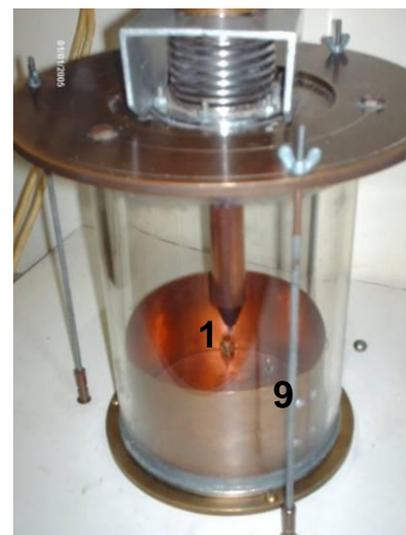
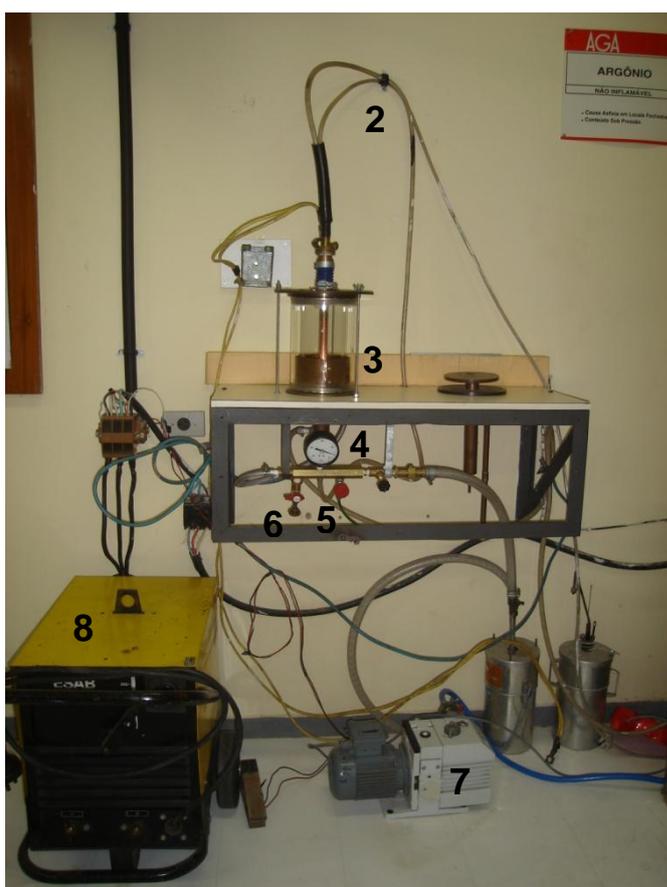


Figura 3.1 - Forno de Fusão a arco elétrico e seus componentes. (1) Haste móvel (eletrodo), (2) Refrigeração da haste e base, (3) Câmara de Fusão, (4) Vacuômetro, (5) Entrada de Argônio, (6) Entrada de Ar, (7) Bomba Mecânica (Vácuo), (8) Fonte de corrente DC, (9) Eletrodo da base.

3.2 - Análises Experimentais

3.2.1 - Difração de raios-X (DRX)

A técnica difratometria de raios-X foi usada para se obter informações a respeito das fases formadas após a fusão, tratamento térmico e subsequente *quenching* das amostras.

As medidas de DRX para as amostras das séries A e C foram feitas em um difratômetro instalado nas dependências do Centro de Ciências Exatas (CCE/UFES), marca Rigaku modelo 4053-A3. O comprimento de onda médio ($Cu - K_{\alpha(médio)}$) da radiação utilizada foi de $1,5418 \text{ \AA}$ ($k_{\alpha1}; k_{\alpha2}$). As medidas de DRX para as amostras da série B foram feitas em um difratômetro instalado nas dependências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF/RJ), o comprimento de onda da radiação $Cu - K_{\alpha(médio)}$ utilizado foi o mesmo das amostras da série A. Todas as medidas de difração foram efetuadas com uma faixa angular de varredura entre 20° e 120° .

As medidas de difração foram feitas com base no princípio de reflexão da radiação emitida na amostra policristalina (Kittel, 1976). Um esquema ilustrando a geometria do equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.2.

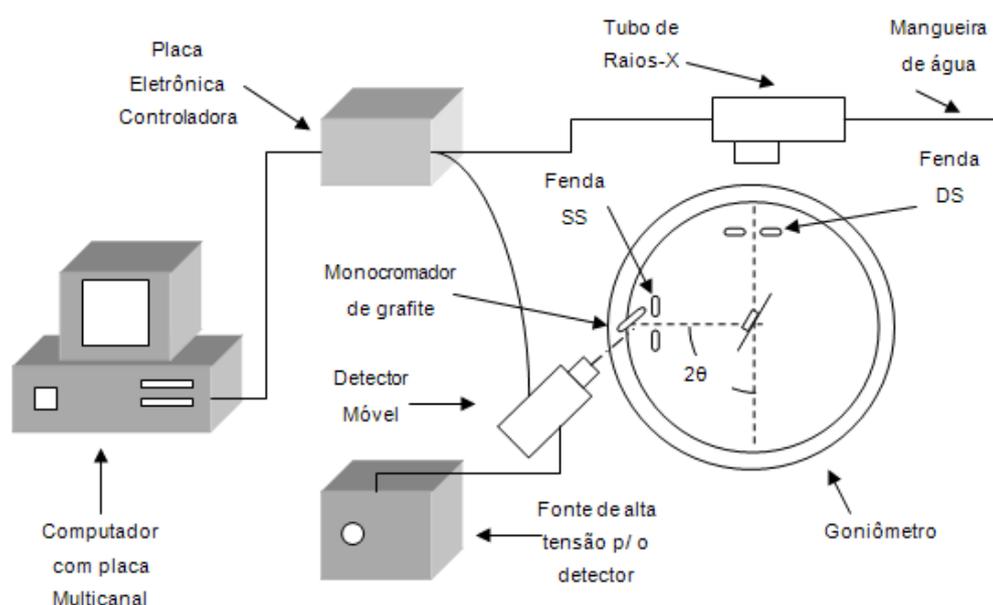


Figura 3.2 - Esquema do Difratômetro de raios-X RIGAKU utilizado para estudo da amostras.

3.2.2 - Simulação da Estrutura L2₁ e Cálculo do Parâmetro de Rede

Uma simulação do difratograma de raios-X, referente à estrutura L2₁ dos sistemas Ni₂MnSn e Ni₂Mn_{1,44}Sn_{0,56}, foi utilizada na caracterização dos difratogramas experimentais referentes às séries de amostras A, B e C. Essa simulação foi gerada em um programa de computador conhecido como *PowderCell* (*Software livre*) (Kraus, et al., 2000). A simulação do difratograma nesse programa necessita de dados como o parâmetro de rede e a ocupação dos sítios cristalinos (Wyckoff), ambos citados no Capítulo 2 para o sistema Ni₂MnSn. No sistema Ni₂Mn_{1,44}Sn_{0,56} a simulação levou em consideração que o excedente de átomos de Mn ocupava sítios vazios de Sn, ou seja, 0,44Mn+0,56Sn no sítio (4b) de Sn (Brown, et al., 2006).

No conjunto de amostras pertencentes às séries A e B foi efetuado um cálculo do parâmetro de rede, utilizando a expressão abaixo, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação Cu:K α utilizada e θ corresponde aos picos de difração verificados experimentalmente e associados a determinados índices de Miller (h,k,l) pelo difratograma simulado.

$$d = \lambda \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin(\theta/2)}$$

Equação 3.1

Cabe ressaltar que a expressão acima na verdade representa a distância entre planos de uma rede cristalina. Entretanto no caso de uma rede cúbica, o parâmetro de rede pode ser calculado diretamente por essa fórmula que representa a lei de Bragg para difração em sólidos (Ashcroft, et al., 1976).

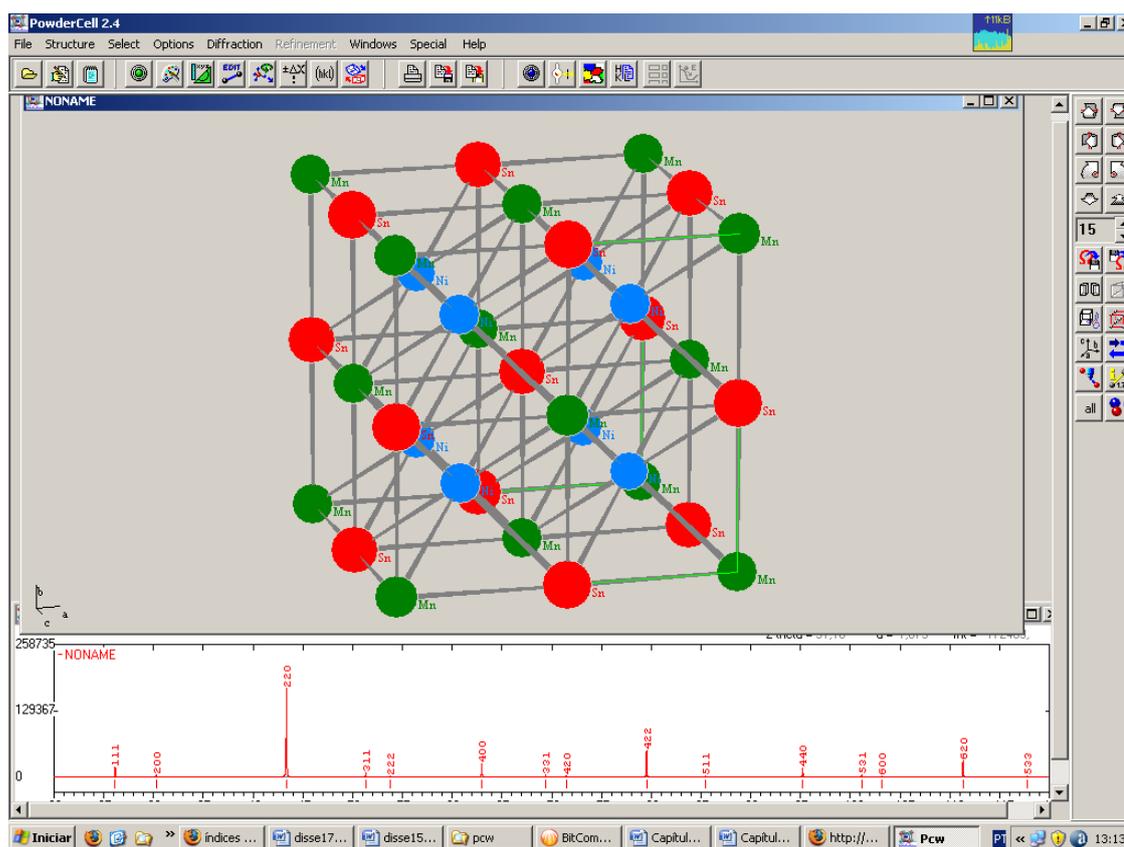


Figura 3.3 - Área de trabalho do programa PowderCell versão 2.4, onde é visualizada, a simulação de um DRX obtida para a estrutura Ni_2MnSn e a estrutura da célula unitária tipo L2_1 .

3.2.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Em vista de obter informações a cerca de fases formadas em detrimento a fase desejada (Heuler completamente ordenada com estrutura L2_1) foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura. Essa técnica permite a ampliação óptica da estrutura cristalina de determinado material, em até 300.000 vezes. A utilização dessa técnica traz algumas vantagens como imagens topográficas com alta profundidade de foco. A junção dessa técnica com a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) possibilita a averiguação das diferentes fases presentes em um determinado material.

Nesse tipo de medida um feixe de elétrons de alta energia (tensão de aceleração de 15–30 kV) interage com a superfície da amostra e dessa interação são produzidos fótons de raios-X cujos comprimentos de onda são característicos dos elementos químicos que sofreram interação com o feixe de elétrons incidentes. Os raios-X produzidos são capturados por um detector de Si, onde pulsos elétricos

são então gerados, e enviados a um *software* (programa) que gerencia o experimento, gerando uma figura relacionada à estrutura do material analisado. O ambiente onde se encontra a amostra, o feixe de elétrons e o detector de Si é mantido sobre ultra-alto vácuo.

A técnica de EDS foi utilizada em algumas amostras da série B, com o objetivo de analisar a composição atômica de algumas fases formadas, que apareciam com pouca intensidade (pequena fração relativa) nos difratogramas de raios-X. As análises foram realizadas em um microscópio de marca SSX – 550 (SHIMADZU).

Antes da realização das medidas de EDS, as amostras foram submetidas a um processo de polimento superficial, realizado no Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFETES/ES). Este processo de polimento tende a reduzir a formação de óxidos na superfície e, portanto promove maior clareza nas distinções das fases formadas no volume da amostra.

3.2.4 - Magnetometria

As medidas de magnetização em função da temperatura para os compostos das séries A foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), localizado nas dependências do centro de física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS/RS). As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, para essa série de amostras foram feitas em um sistema de medidas do tipo PPMS, localizado nas dependências do CBPF/RJ.

As medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado para os compostos das séries B e C foram obtidas em um sistema de medidas do tipo PPMS, localizado nas dependências do CCE/UFES. Medidas complementares de magnetização em função da temperatura para essa série de amostras foram realizadas em uma balança de Faraday, também localizado nas dependências do CCE/UFES.

3.2.4.1 - PPMS

O sistema de medidas PPMS [(*Physical Properties Measurement System* - (Quantum Design))] utilizado nas medidas de magnetização das amostras das séries

B e C foi adquirido no ano de 2007 por pesquisadores do LEMAG/UFES com recursos das instituições FAPES e FINEP.

Esse equipamento é um sistema integrado de medidas, onde é possível a averiguação de várias propriedades físicas como, por exemplo, resistividade, calor específico e magnetização, em função de parâmetros como a temperatura e o campo magnético aplicado.

O equipamento PPMS utilizado nas medidas de magnetização das amostras das séries B e C possui um sistema de refrigeração baseado na compressão do gás de He até o estado líquido, tornando possível a realização de medidas dos parâmetros citados entre as temperaturas de 2 e 310 K. Cabe ressaltar que o equipamento utilizado é auto-suficiente quanto à renovação do gás He evaporado durante o processo de medida (aquecimento do sistema).

A averiguação dos diferentes parâmetros físicos citados é obtida pela inserção de diferentes sistemas de medidas (*inserts*) em uma câmara selada em ultra-alto vácuo (*dewar*) e refrigerada pelo sistema acima citado. Esta câmara também acomoda uma bobina supercondutora, capaz de fornecer ao sistema campos magnéticos de até 7 T.

Entre os diferentes sistemas de medidas que acompanham o equipamento PPMS, foi utilizado o *insert* do tipo ACMS “AC Measurement System”, onde é possível a realização de medidas de magnetização DC com sensibilidade entre 10^{-5} e 5 emu (10^{-8} a 10^{-3} Am²) e de susceptibilidade AC com sensibilidade de até 10^{-8} emu (10^{-11} Am²).

O *insert* ACMS consiste em um conjunto de bobinas detectoras capazes de captar um sinal produzido por uma variação de fluxo magnético (lei de Faraday). O método utilizado nas medidas de magnetização foi o de extração, no qual a amostra é retirada de uma região de campo magnético com velocidades de aproximadamente 100 cm/s (*Servo-Motor*), produzindo assim uma variação de fluxo magnético no local. Essa variação de fluxo magnético produz um sinal (corrente elétrica) nas bobinas detectoras do *insert* ACMS. Posteriormente, este sinal é convertido pela eletrônica do equipamento em um gráfico representando a magnetização do sistema.

Cabe ressaltar que o *insert* ACMS também possui um conjunto de bobinas responsáveis pela produção de campos magnéticos alternados, utilizados em

medidas de susceptibilidade magnética e um conjunto de bobinas responsáveis pelo isolamento do sistema, de possíveis campos externos.



Figura 3.4 – Aparelhagem do sistema de medidas PPMS. Da esquerda para direita, bomba de vácuo, módulo de medidas e Dewar. (1) Bomba de Vácuo, (2) Módulo de controle, (3) Dewar (4) Compressor de He (5) Servo-Motor.

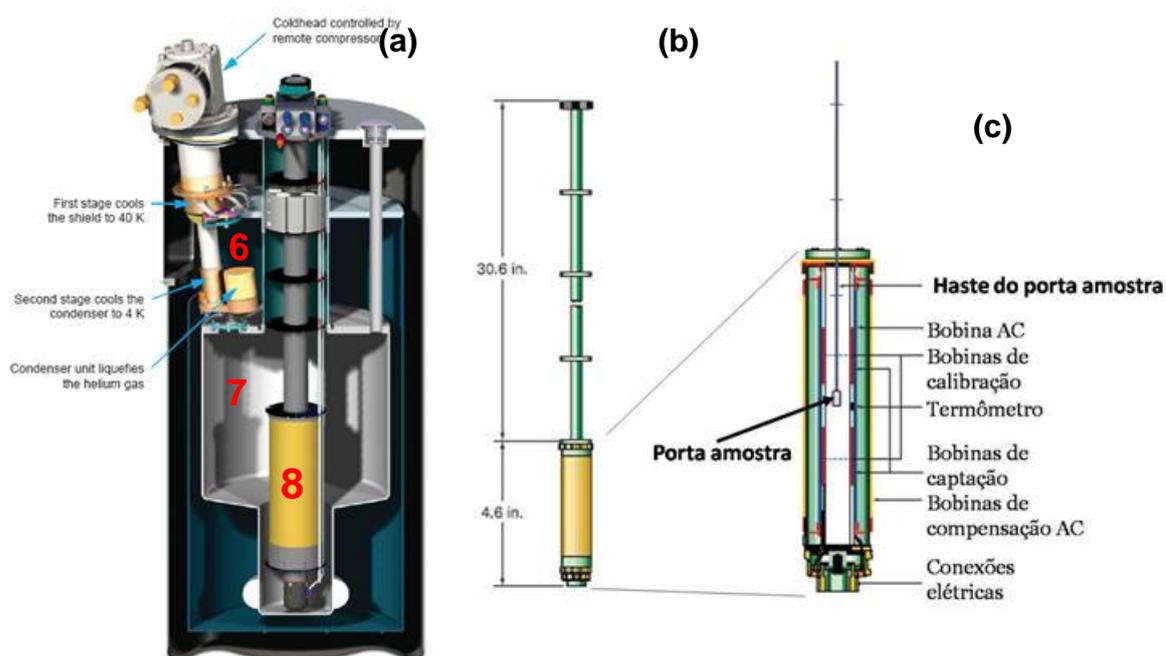


Figura 3.5 – (a) Dewar corte frontal, (b) *insert* ACMS e (c) ampliação do conjunto de bobinas do *insert* ACMS. (6) Liquefação de He, (7) Reservatório de He, (8) Bobina supercondutora (Quantum Design).

3.2.4.2 - Curvas de ZFC, FCC e FW

As medidas da magnetização em função da temperatura foram obtidas utilizando os seguintes processos:

ZFC - Primeiramente a amostra é refrigerada até uma determinada temperatura onde se deseja efetuar a medida. Este processo é realizado com campo magnético nulo. Em seguida, aplica-se um campo magnético e mede-se a magnetização do sistema elevando a temperatura até o valor desejado.

FCC - Após alcançar a temperatura desejada no processo de ZFC, mantém-se o campo magnético aplicado e mede-se a magnetização do sistema reduzindo a temperatura até o valor desejado.

FW – A amostra é resfriada com campo magnético aplicado até uma determinada temperatura. Mantendo o campo magnético aplicado, se mede a magnetização do sistema elevando a temperatura até a temperatura desejada.

3.2.4.3 - Isotermas Magnéticas

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, para diferentes temperaturas, foram obtidas da seguinte forma:

- (i) O material é refrigerado até a temperatura onde se deseja realizar a medida, sem campo magnético aplicado.
- (ii) Um campo magnético é aplicado na amostra, e a magnetização é medida à temperatura constante em função deste campo aplicado.
- (iii) Em seguida, retira-se o campo magnético aplicado, e eleva-se a temperatura até outro patamar desejado. Então se reinicia o processo de medida da magnetização em função do campo magnético aplicado, neste novo patamar de temperatura.

3.2.4.4 - *Balança de Faraday*

Nesse equipamento, são realizadas medidas de magnetização em função da temperatura, submetendo a amostra a um gradiente de campo magnético, e desta forma induzindo uma força magnética na mesma (força na haste da balança). Nessa balança, são efetuadas medidas de magnetização entre as temperaturas de 300 e 1000 K, em função de campos magnéticos aplicados de até 0,6 T, com sensibilidade de aproximadamente 10^{-5} emu (10^{-7} A.m²).

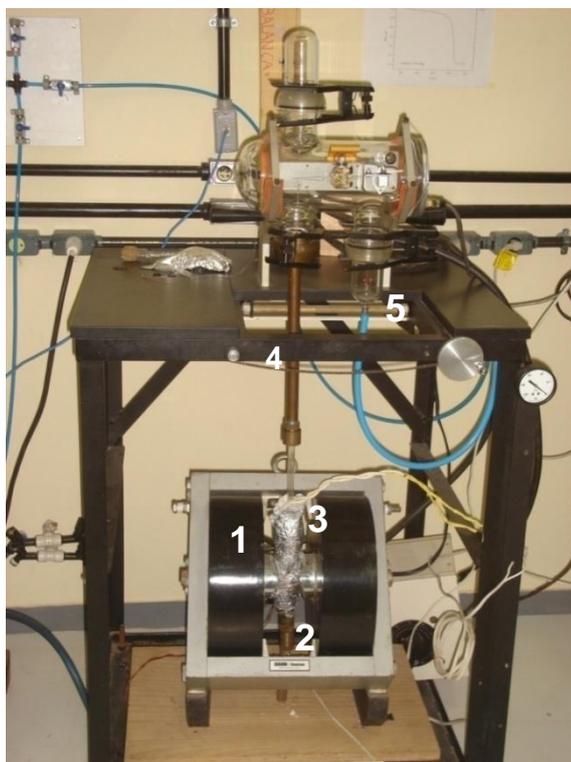


Figura 3.6 – Balança de Faraday, utilizada em algumas medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras da série B. (1) Eletroímã, (2) Termopar, (3) Aquecedor, (4) Haste e porta amostra, (5) Sistema de vácuo e gás.

Cabe ressaltar que as propriedades inerentes à magnetização podem variar em diferentes medidas efetuadas em um mesmo material. Fatores como o histórico térmico e magnético e a geometria da amostra (fator de desmagnetização) têm de ser considerados em medidas realizadas em diferentes equipamentos. Portanto, as medidas de magnetização obtidas nesse equipamento e apresentadas em conjunto com as medidas obtidas no equipamento PPMS no Capítulo 4 serão tratadas como uma extrapolação do comportamento magnético dessas amostras para altas temperaturas.

Capítulo 4

4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes às amostras das séries A e B descritas no Capítulo 3. Os resultados referentes às amostras da série C serão apresentados no Apêndice B.

As amostras das séries A e B produzidas neste trabalho são apresentadas na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 – Séries A e B, referentes as ligas Ni_2MnSn e $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com substituição parcial de Mn por Fe.

Série A	Série B
$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$	$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$
Ni_2MnSn	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$
$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})\text{Sn}$	$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$
$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})\text{Sn}$	$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$
$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})\text{Sn}$	$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$
$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{Sn}$	$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$

Em ambas as séries, os resultados serão apresentados com relação à proporção de Fe, ou seja, a proporção de átomos de Mn substituída por átomos de Fe.

4.1 - Sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ (Série A)

4.1.1 - Difratomia de raios-X

Pequenas quantidades das amostras da série A, foram submetidas a um processo de maceração até a qualidade de pó ($\sim 100 \mu\text{m}$). Esses pós foram caracterizados por difratometria de raios-X à temperatura ambiente, com varredura angular de $2\theta = 20^\circ$ a 120° , conforme apresentados na Figura 4.1. Os difratogramas obtidos foram comparados com um difratograma da estrutura $L2_1$ simulado no programa de computador PowderCell (Kraus, et al., 2000). O parâmetro de rede utilizado na simulação da estrutura $L2_1$, foi o de $6,053 \text{ \AA}$, reportado na literatura para a liga Ni_2MnSn (Webster, et al., 1983).

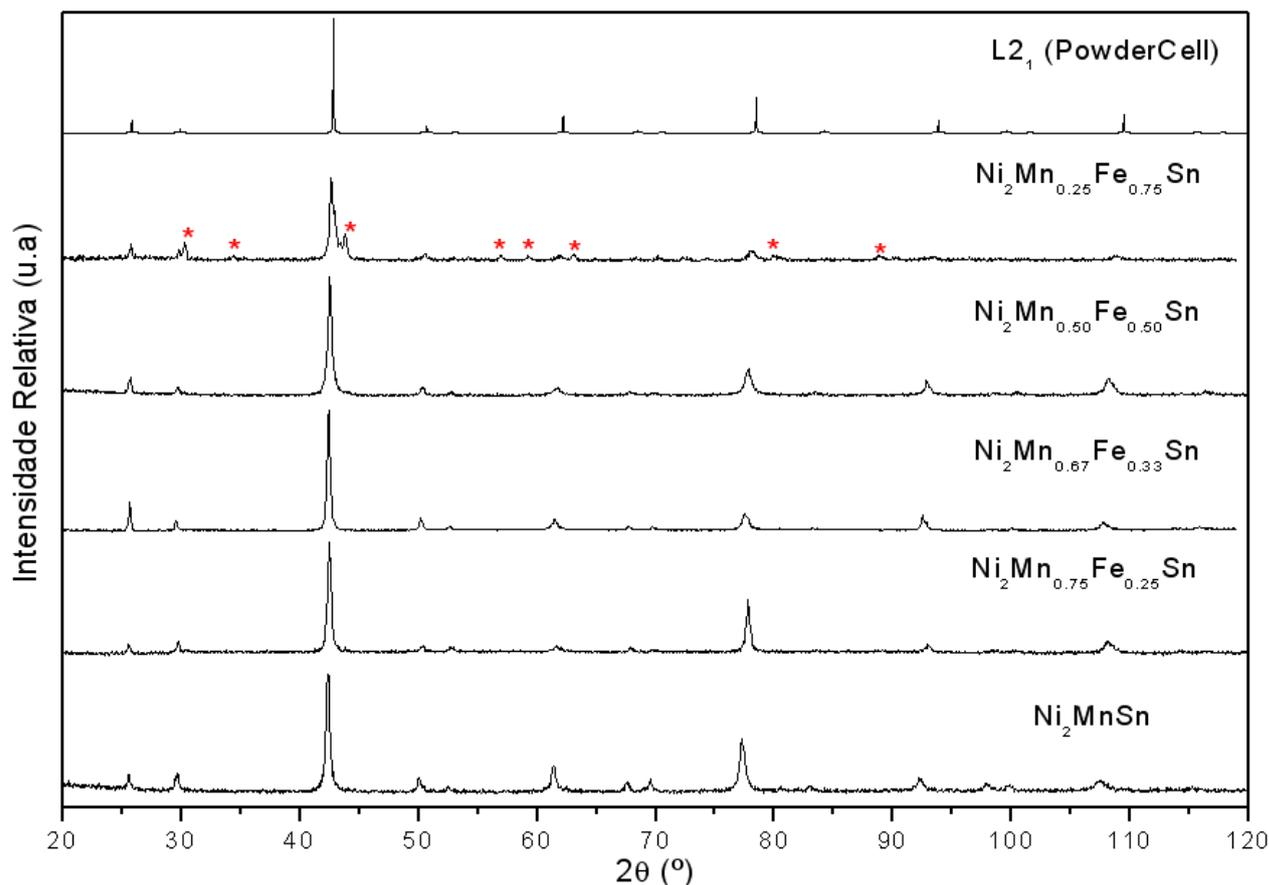


Figura 4.1 - Difratomogramas de raios-X dos compostos da série A comparados com o difratograma da estrutura tipo $L2_1$ simulado com parâmetro de rede reportado por Webster et al. (1983). Na amostra com 25% de Mn os símbolos (*) representam fases ricas em Ni, Mn e Sn.

A similaridade entre os picos de difração de Bragg de maior intensidade presentes no difratograma simulado para a estrutura $L2_1$, e os picos de difração observados nas amostras da série A, indica que a fase predominante nessas ligas é do tipo *Full-Heusler*, ou seja, fases com estrutura cristalina cúbica do tipo $L2_1$. Especificamente na amostra com 75% de Fe, observou-se o surgimento de picos de difração de Bragg associados à formação de outras fases, em detrimento da fase *Full-Heusler*. Este resultado sugere um limite de solubilidade com relação à substituição de Mn por Fe, nesse sistema. A análise dos picos de difração que não correspondiam à fase *Full-Heusler* nessa liga ($2\theta \sim 30,3^\circ, 43,8^\circ$ e $56,9^\circ$) indicou que estes poderiam ser associados à precipitação de fases como, por exemplo, Ni_3Sn_2 e $MnSn_2$ (PCPDFWIN, 1996)

Por outro lado, uma comparação entre os picos de difração mais intensos observados em cada difratograma das amostras da série A, revelou que a substituição de Mn por Fe resultava em um deslocamento dos picos difração para posições angulares maiores. Os índices de Miller da estrutura $L2_1$ simulada pelo programa PowderCell (Kraus, et al., 2000), foram usados em conjunto com as posições angulares dos picos de difração mais intensos de cada amostra, de modo a obter o comportamento do parâmetro de rede para as amostras da série A. A amostra Ni_2MnSn apresentou parâmetro de rede de $(6,051 \pm 0,004)$ Å, similar ao valor reportado na literatura (Webster, et al., 1983). Entretanto, nas amostras com substituição de Mn por Fe foi verificada uma tendência de redução do parâmetro de rede (redução do volume da célula cúbica) com o aumento da concentração de Fe (redução de Mn). Esse efeito teve influência nas propriedades magnéticas dos compostos da série A, conforme será visto adiante.

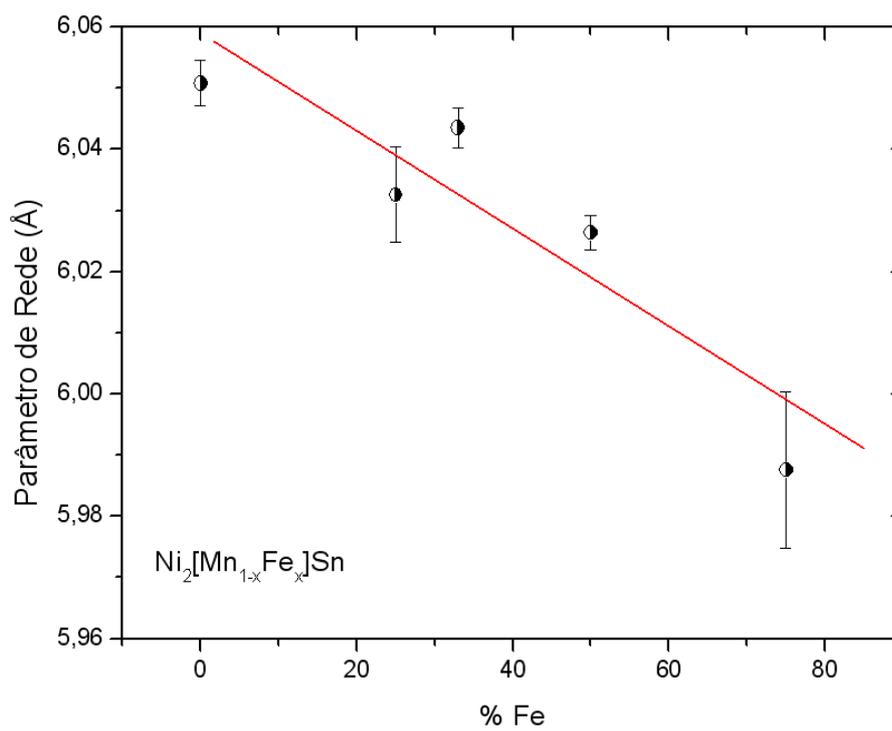


Figura 4.2 - Parâmetro de rede do sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$, em função da concentração de Fe.

4.1.2 - Medidas de Magnetização

Medidas de magnetização em função da temperatura ($M(T)$) para as amostras da série A, são apresentadas na Figura 4.3. Essas medidas foram realizadas em amostras de aproximadamente 20 mg, utilizando os processos de ZFC e FCC descritos no Capítulo 3. O campo magnético aplicado nessas medidas foi de 5 mT (50 Oe).

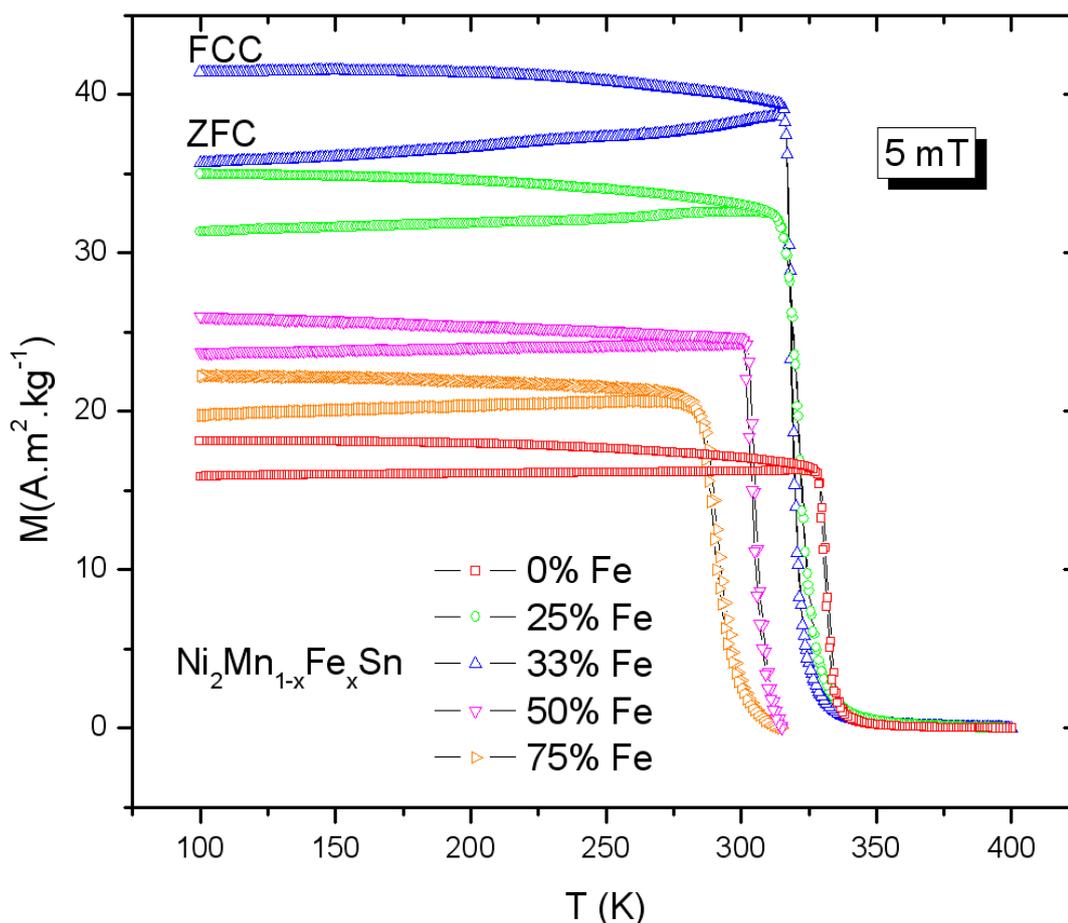


Figura 4.3 - Medidas da magnetização em função da temperatura para os compostos da série A obtidas para um campo aplicado de 5 mT nos regimes de FCC e ZFC.

As amostras da série A, apresentaram o comportamento ferromagnético verificado na maioria das ligas Heusler. Nessas amostras também foi observado que a substituição de Mn por Fe proporcionava uma redução gradativa da temperatura de ordenamento magnético (T_C) nesses compostos. Atribui-se a redução do T_C aos seguintes fatores:

- (i) A redução do parâmetro de rede com o aumento da concentração de Fe pode permitir o aparecimento de interações antiferromagnéticas (AF) entre vizinhos Mn-Mn.
- (ii) O aumento da concentração de Fe nessas amostras, concomitante com a redução do parâmetro de rede pode permitir o aparecimento de interações antiferromagnéticas (AF) entre os átomos de Mn e Fe, ou seja, a substituição de Mn por Fe reduz as interações de troca responsáveis pela ordem magnética.

Cabe ressaltar que nas medidas de $M(T)$, as amostras não se encontravam no estado de saturação. Portanto, o comportamento “aleatório” da intensidade da magnetização observado a altos campos na Figura 4.3, não pode ser associado em primeira instância, à quantidade de Fe adicionado nesse sistema.

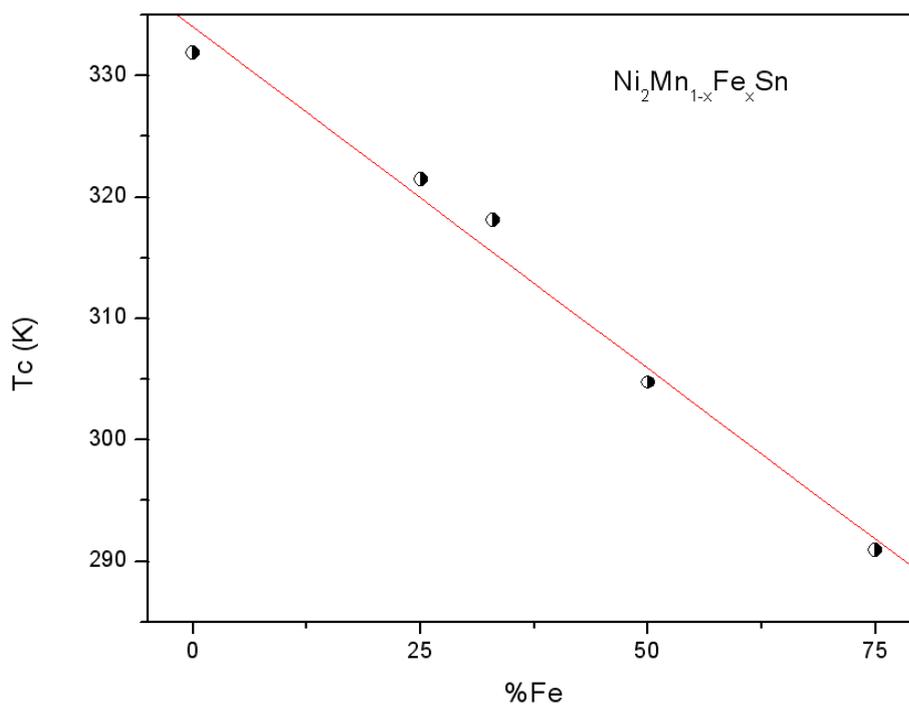


Figura 4.4 - Comportamento da temperatura de Curie (T_c) em função da concentração de Fe nas amostras da série A.

4.1.3 - Efeito Magnetocalórico

O EMC das amostras da série A foi quantificado utilizando o processo descrito no Capítulo 2. Contudo, a variação de entropia magnética (ΔS_m) encontrada nessas amostras foi muito pequena (menor do que 1 J/kg.K – vide Figura 4.6), mesmo em campos magnéticos aplicados elevados (~ 5 T). Portanto, nesta seção apenas o resultado referente à amostra com 75% de Fe será apresentado, a título de comparação com os resultados obtidos para as amostras da série B, que serão apresentados nas seções posteriores.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M(H)$), para a amostra $Ni_2(Mn_{0,75}Fe_{0,75})Sn$, são apresentadas na Figura 4.5 abaixo. O intervalo de temperatura entre duas isotermas consecutivas foi de 2 K. Todavia para melhor visualização dos dados de $M(H)$, apenas algumas isotermas são apresentadas na Figura 4.5. As isotermas magnéticas dessa amostra demonstram um comportamento típico de um material ferromagnético, entretanto sem atingir o estado de saturação da magnetização, indicando a presença de interações AF nessa amostra.

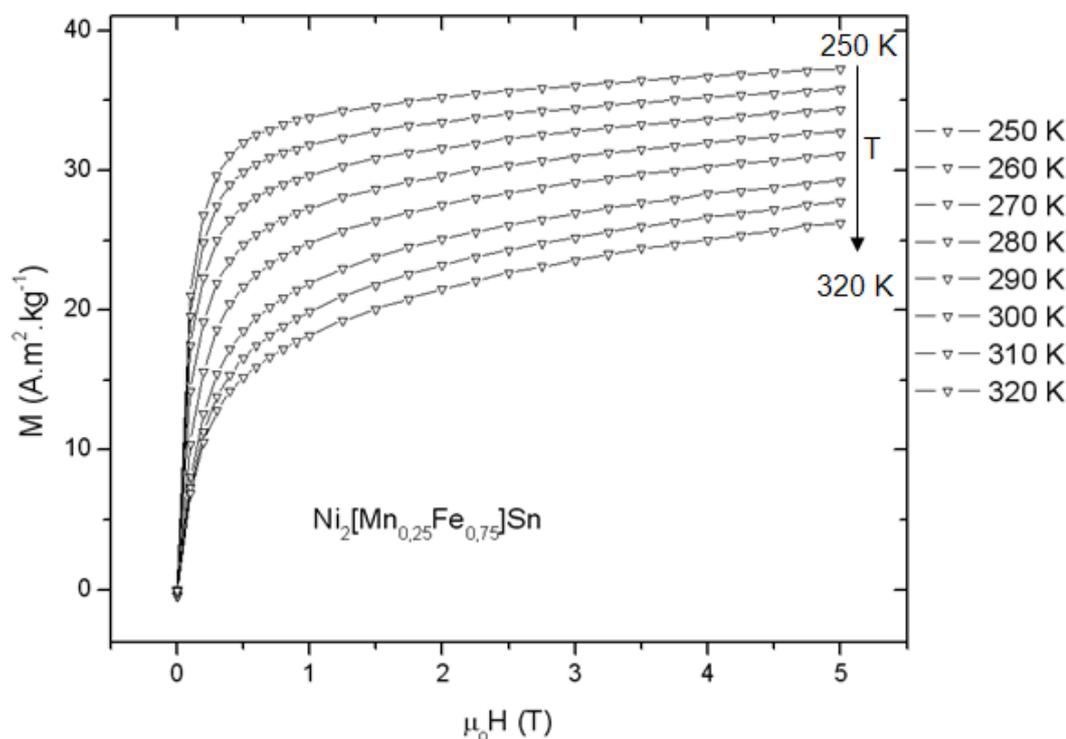


Figura 4.5 - Isotermas Magnéticas em função do campo magnético aplicado para amostra $Ni_2(Mn_{0,25}Fe_{0,75})Sn$.

Na Figura 4.6, observa-se que variação de entropia magnética (ΔS_m) da amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{Sn}$ não apresenta considerável variação, mesmo na região de transição de fase magnética (entre 290 e 300 K).

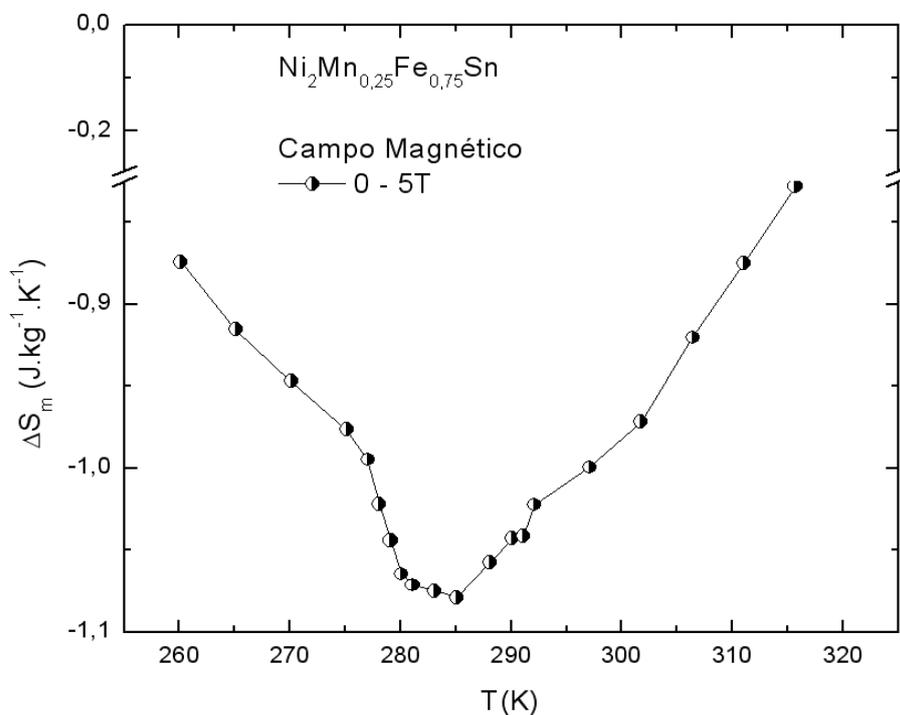


Figura 4.6 - Variação de entropia magnética em função da temperatura, para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})\text{Sn}$ em um campo magnético variando de 0 a 5 T.

4.2 - Sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ (Série B)

4.2.1 - Difractometria de raios-X

Como no caso da série A, as amostras da série B foram submetidas a um processo de maceração das ligas fundidas até a qualidade de pó, os resultados da difração de raios-X são apresentados na Figura 4.7. Novamente o difratograma teórico simulado com dados da literatura é também mostrado nesta figura. Entretanto, o parâmetro de rede utilizado nessa simulação da estrutura $L2_1$, foi o de 5,967 Å reportado para a liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,46}$ (Brown, et al., 2006).

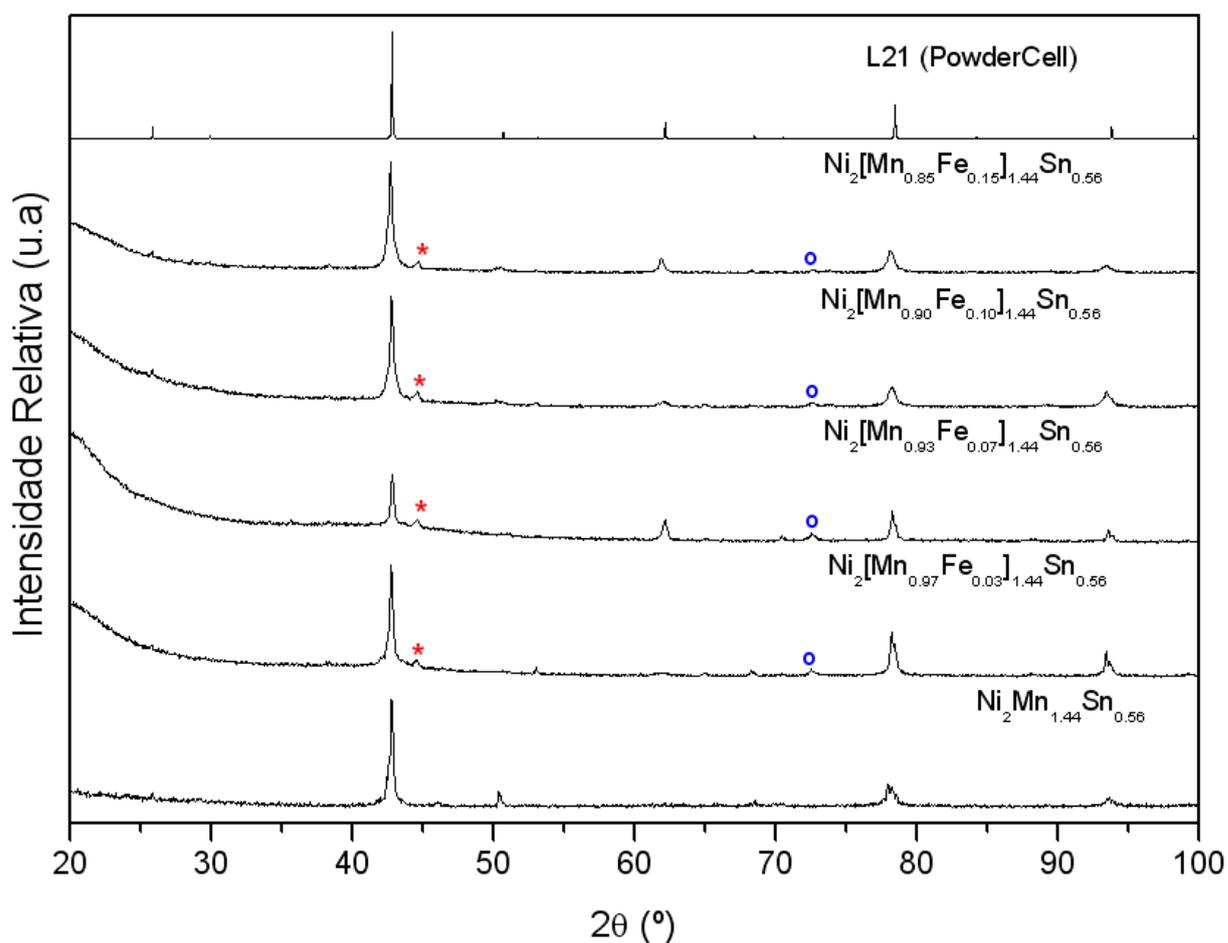


Figura 4.7 - Difratomogramas de raios-X das amostras da série B. O primeiro difratograma (de cima para baixo) é obtido pela simulação da estrutura teórica $L2_1$ com o programa PowderCell. Os símbolos (*) representam fases ricas em $\alpha\text{-Fe}$, enquanto que os símbolos (°) representam fases ricas em $\alpha\text{-Fe(Mn)}$.

A similaridade entre os picos de difração de Bragg de maior intensidade presentes no difratograma simulado para a estrutura $L2_1$, e os picos de difração observados nas amostras da série B, novamente indica que a fase predominante nessas amostras também é do tipo *Full Heusler* com estrutura cristalina tipo $L2_1$.

Nessa série de amostras foi observado que a substituição de Mn por Fe induzia o aparecimento de outras fases em detrimento à fase *Full-Heusler*. A análise dos picos de difração que não correspondiam à fase *Full-Heusler* nessas ligas ($2\theta \sim 44,6^\circ$ e $72,5^\circ$) indicou que estes poderiam ser associadas à formação de outras fases como, por exemplo, α -Fe e α -Fe(Mn) (PCPDFWIN, 1996).

Os índices de Miller da estrutura $L2_1$ simulada pelo programa PowderCell (Kraus, et al., 2000) foram usados em conjunto com as posições angulares dos picos de difração mais intensos de cada amostra da série B, para se determinar o comportamento do parâmetro de rede, para essa série de amostras. A amostra $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ apresentou parâmetro de rede de $(6,001 \pm 0,006)$ Å maior que o reportado na literatura (Brown, et al., 2006). Nas amostras com substituição de Mn por Fe, aparentemente existe uma tendência de redução do parâmetro de rede até a concentração de 7% de Fe, como será visto em seções posteriores esta característica pode estar associada ao aparecimento de interações AF nessas amostras. Também se observa que acima da concentração de 7% de Fe, o parâmetro de rede apresenta uma tendência crescente, e como será visto posteriormente, esta característica pode estar relacionado ao desaparecimento da transição martensítica nessa série de amostras.

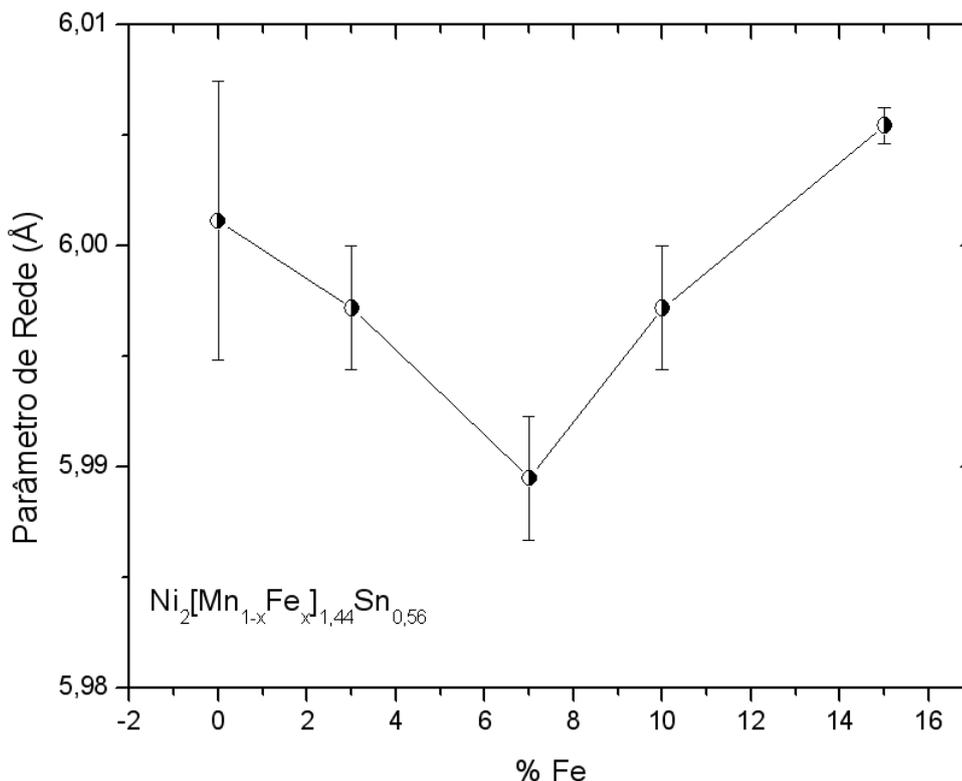


Figura 4.8 - Parâmetro de rede do sistema $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da concentração de Fe.

4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras que inicialmente tinham formato esférico foram cortadas aproximadamente na diagonal, possibilitando investigação da superfície cortada em uma extensa região, ou seja, desde sua borda até seu interior/centro. A região da imagem escolhida para análises de EDS, em cada amostra, foi definida com sendo aquela onde um maior número de fases podia ser facilmente observado e diferenciado. Nas bordas foi possível observar regiões com fases similares as das regiões centrais, porém em proporções diferentes.

As medidas de MEV foram realizadas nas amostras com concentrações de 3 e 7% de Fe. Nessas amostras foi possível observar distintas fases através das suas diferentes colorações. Da análise de EDS foi possível constatar que as regiões mais escuras são ricas em Fe e Mn e ausentes em Ni e Sn (dentro da resolução do equipamento), e as regiões mais claras correspondem à liga de Heusler. Entretanto, verifica-se a proporção das fases ricas em Mn e/ou Fe, é significativamente menor do que a fase *Full-Heusler*.

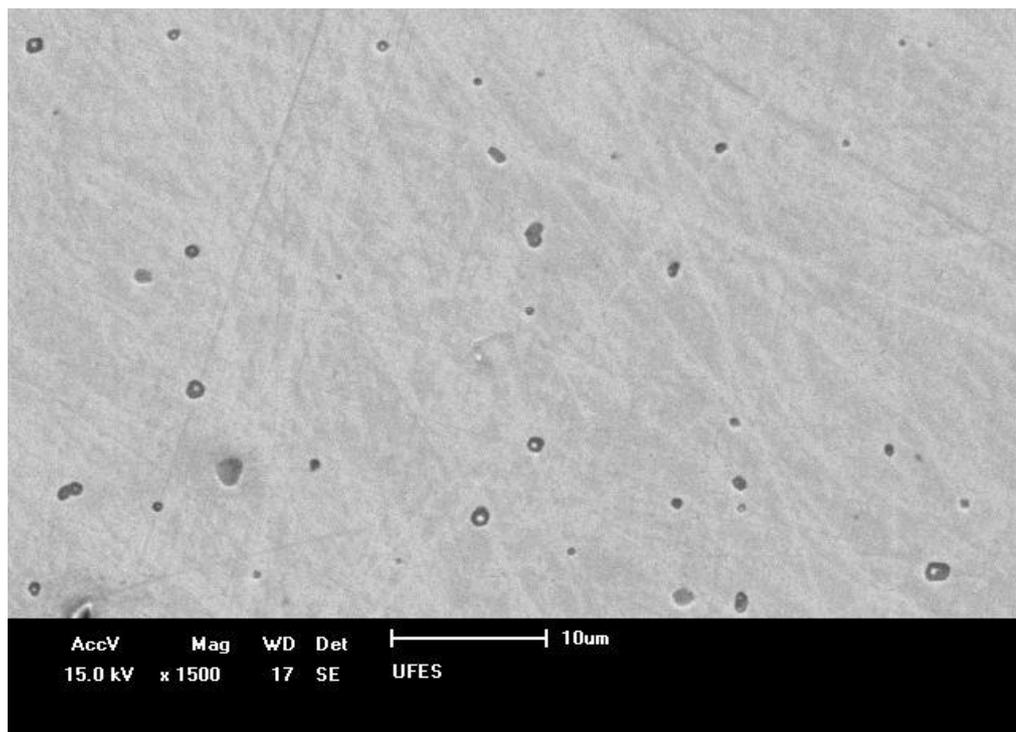


Figura 4.9 – Micrografia com ampliação de 1500 vezes obtidas por MEV para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$.

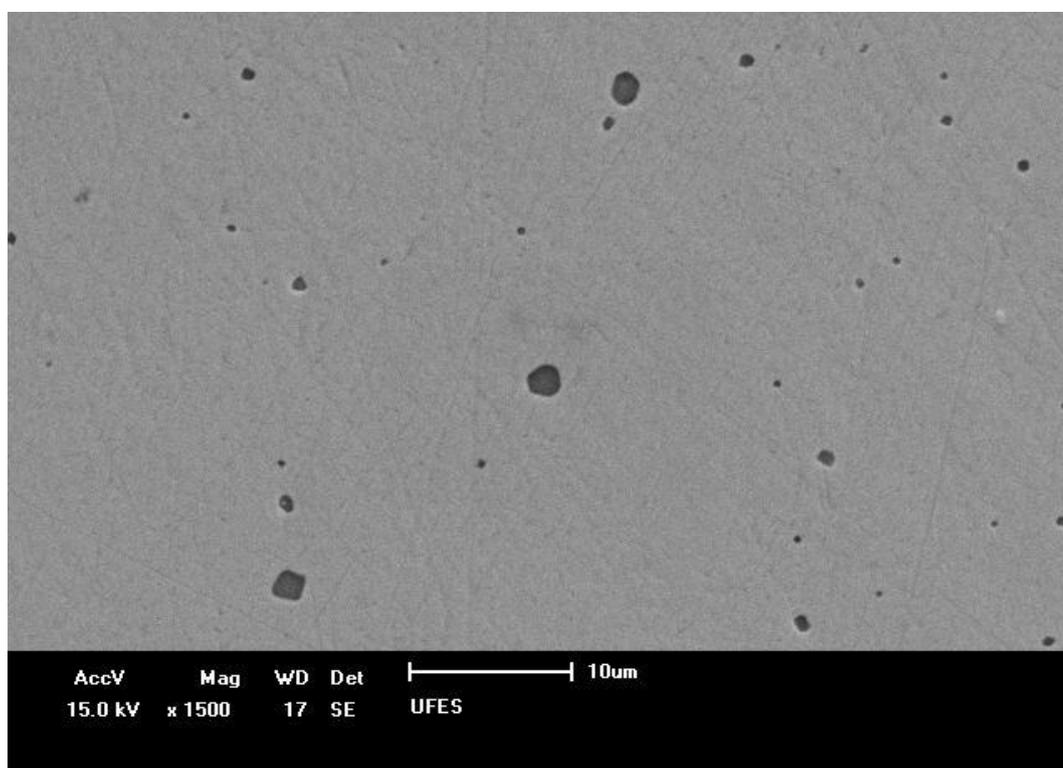


Figura 4.10 - Micrografia com ampliação de 1500 vezes obtidas por MEV para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$.

Em resumo, corroborando com os dados de difração de raios-X, e os resultados de MEV, se sugere que: (i) que as fases segregadas ricas em Fe e/ou Mn, podem sugerir um limite de solubilidade com relação à substituição de Fe nessas amostras (vide Apêndice B); (ii) o comportamento não linear observado no parâmetro de rede dessa série de amostras (vide Figura 4.8), pode estar associado a não substituição “total” dos átomos de Mn por átomos de Fe na estrutura $L2_1$.

4.2.3 - Medidas de Magnetização e Efeito Magnetocalórico

Novamente as medidas de magnetização em função da temperatura ($M(T)$) foram realizadas em pedaços de aproximadamente 20 mg, utilizando os processos de ZFC e FCC descritos no Capítulo 3. O campo magnético aplicado nessas medidas foi de 50 mT (500 Oe).

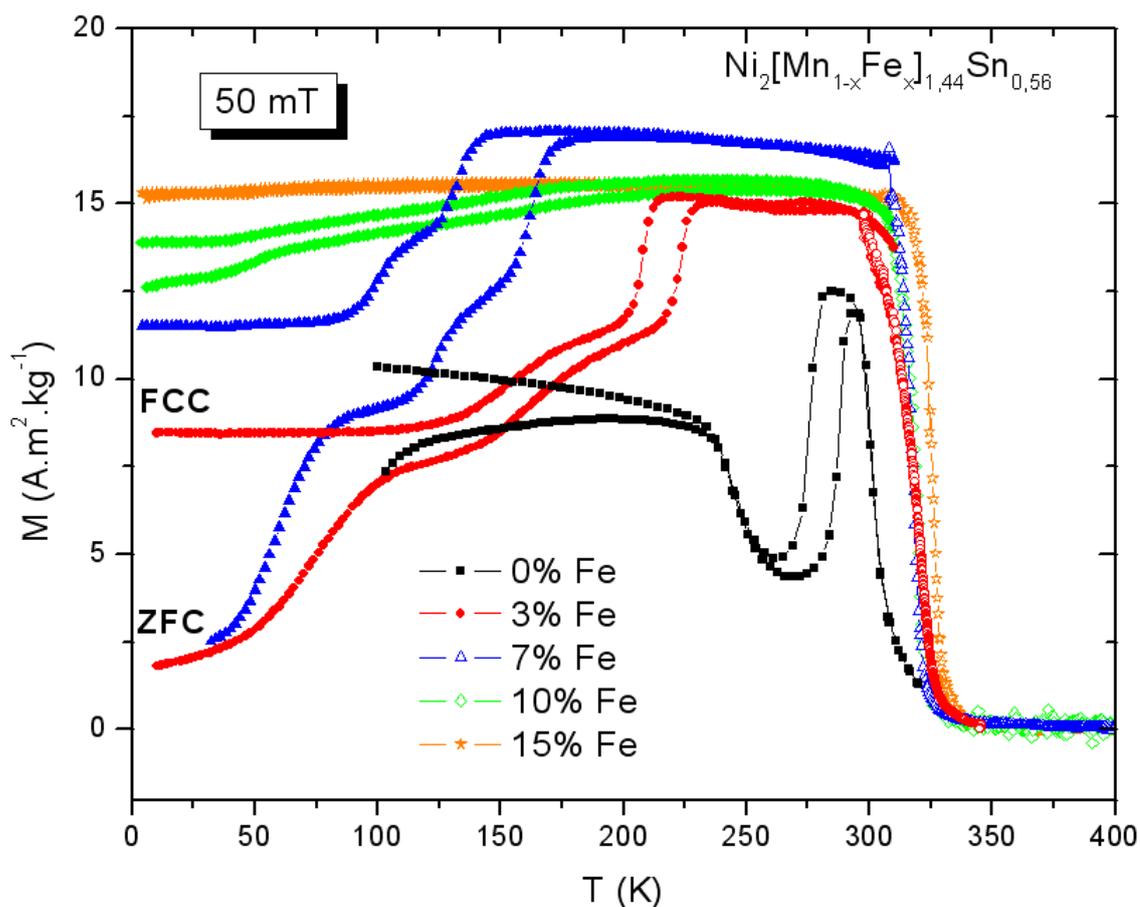


Figura 4.11 - Medidas da magnetização em função da temperatura para os compostos da série B. As curvas de magnetização desta série foram obtidas com campo aplicado de 50 mT.

Uma discussão mais detalhada com relação às medidas de $M(T)$ para cada amostra será apresentada nas próximas seções. Todavia é possível antecipar que, nas medidas de $M(T)$, para amostras com concentração de até 7% de Fe, foi verificado transição de fase estrutural do tipo martensítica (transição de primeira ordem com histerese térmica na magnetização), enquanto para concentrações superiores de Fe (10 e 15%) observou-se que a transição de fase estrutural foi suprimida. Nessa série de amostras também se observou que a substituição de Mn por Fe proporcionava um aumento da temperatura de Curie de 302 K na amostra sem Fe para 325 K na amostra com 15% de Fe (Figura 4.12).

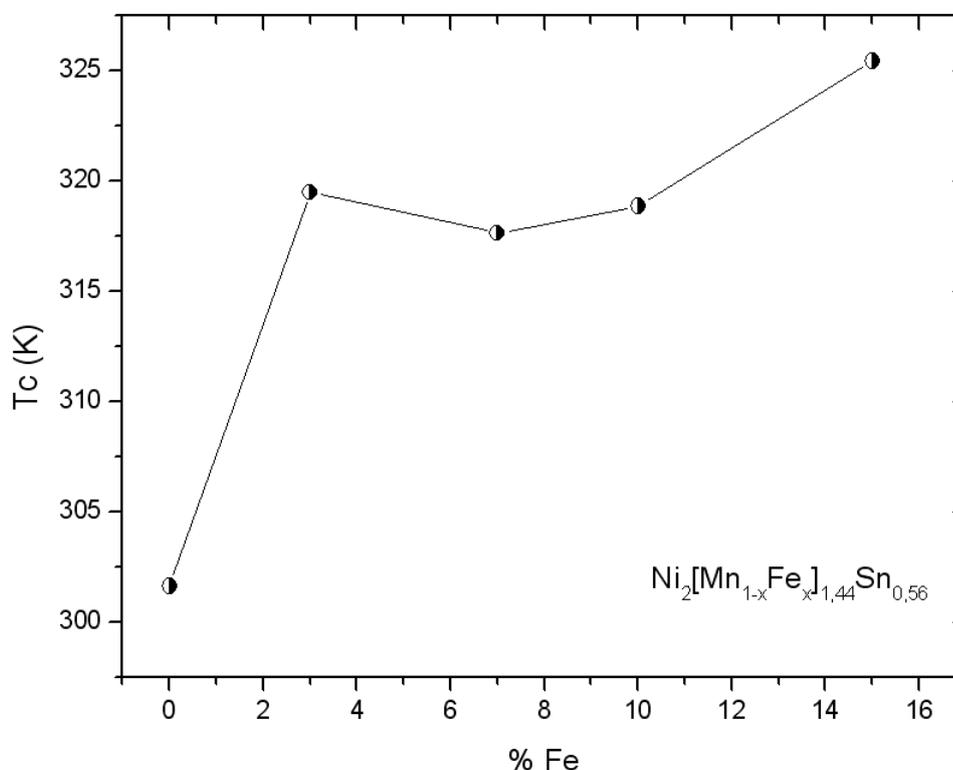


Figura 4.12 - Comportamento da temperatura de Curie (T_c) em função da concentração de Fe no composto da série B.

4.2.3.1 - Amostra $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$

Medidas de $M(T)$ em regimes de ZFC e FCC para amostra $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ são apresentadas na Figura 4.13. A interpretação de alguns resultados dessa amostra é auxiliada pela visualização do diagrama de fase apresentado no Capítulo 2.

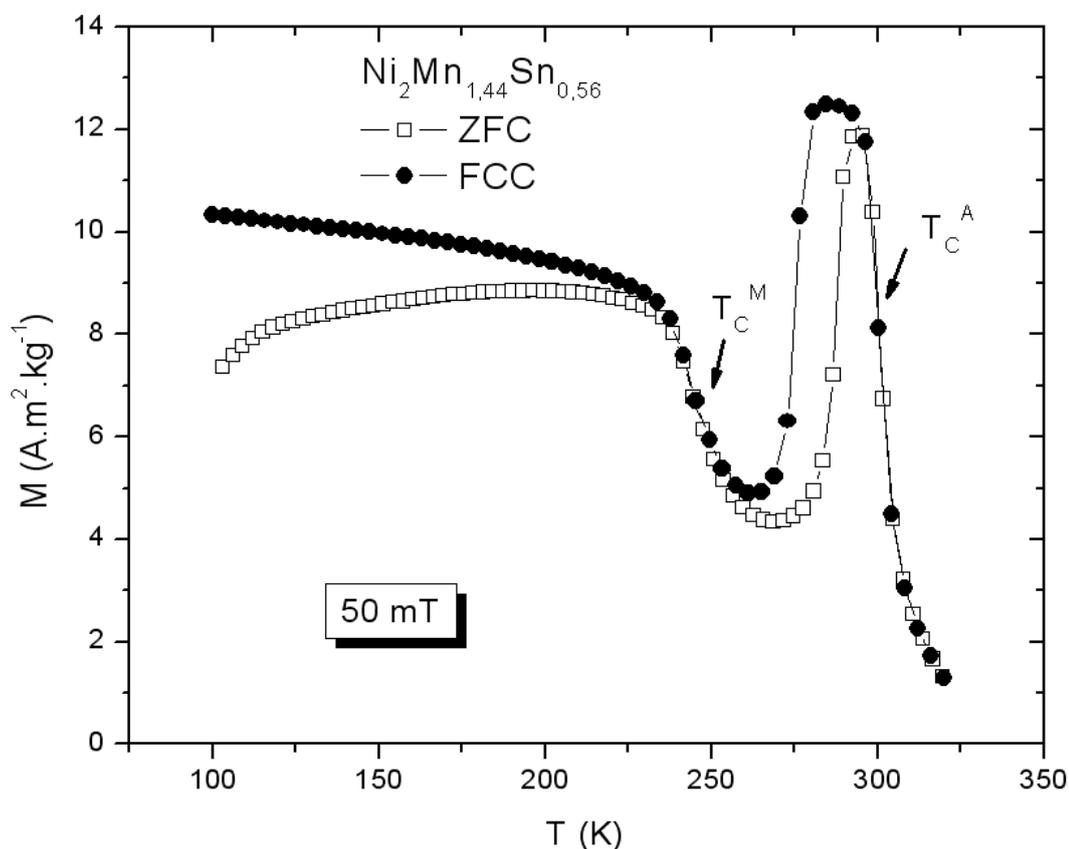


Figura 4.13 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$, em um campo magnético de 50 mT.

De um modo geral, a curva de $M(T)$ em regimes de ZFC e FCC apresenta os seguintes comportamentos: (a) ferromagnético, em temperaturas inferiores a 260 K; (b) aumento abrupto da magnetização entre 260 e 300 K; (c) transição de fase do tipo ferro-paramagnético, para temperaturas maiores que 300 K. Portanto, é possível inferir a existência de pelo menos três transições de fase nessa amostra (duas magnéticas e uma estrutural).

Particularmente, a curva de $M(T)$ obtida em regime de FCC, sugere as seguintes transições:

(i) Austenítico-Paramagnético para Austenítico-Ferromagnético

Acima de 325 K, a amostra se encontra no estado austenítico PM. Entre as temperaturas de 325 e 285 K, a amostra se ordena ferromagneticamente, passando do estado austenítico PM para o estado austenítico FM.

(ii) Austenítico-Ferromagnético para Martensítico-Paramagnético

Entre as temperaturas de 285 e 261 K, a amostra sofre uma transição de fase estrutural entre o estado austenítico FM e o estado martensítico PM. Entretanto, nessa etapa não é observado o total desordenamento dos spins, pois antes de ser alcançado totalmente o estado martensítico PM, acontece outra transição magnética.

(iii) Martensítico-Paramagnético para Martensítico-Ferromagnético.

Entre as temperaturas de 261 e 234 K, a amostra novamente se ordena ferromagneticamente, passando do estado martensítico PM para o estado martensítico FM.

As temperaturas críticas (T_C^A e T_C^M) associadas respectivamente às transições de fase magnética em (i) e (iii), foram obtidas pela verificação do ponto de inflexão das curvas de $M(T)$. O valor encontrado para T_C^A foi de aproximadamente 302 K, enquanto que o valor encontrado para T_C^M foi de aproximadamente 245 K.

A diferença em temperatura (histerese térmica) verificada entre as curvas de ZFC e FCC na transição do estado martensítico para o estado austenítico e vice-versa foi de aproximadamente 10 K. Essa histerese térmica sugere uma transição de fase do tipo de primeira ordem (mudança de estrutura), conforme discutido anteriormente.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M(H)$) para a amostra $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ são apresentadas na Figura 4.14. O processo utilizado na medida de $M(H)$ foi citado no capítulo anterior. O intervalo de temperatura entre as isotermas consecutivas foi de 2 K. Novamente, para melhor visualização dos dados de $M(H)$ apenas algumas isotermas são apresentadas. Nessa figura, observa-se a influência da transição martensítica no comportamento das isotermas magnéticas. De um modo geral observa-se também nessas isotermas magnéticas que o comportamento de redução da magnetização com o acréscimo de temperatura verificado na maioria dos materiais ferromagnéticos, é substituído por

um abrupto aumento da magnetização entre as temperaturas de transição de fase estrutural.

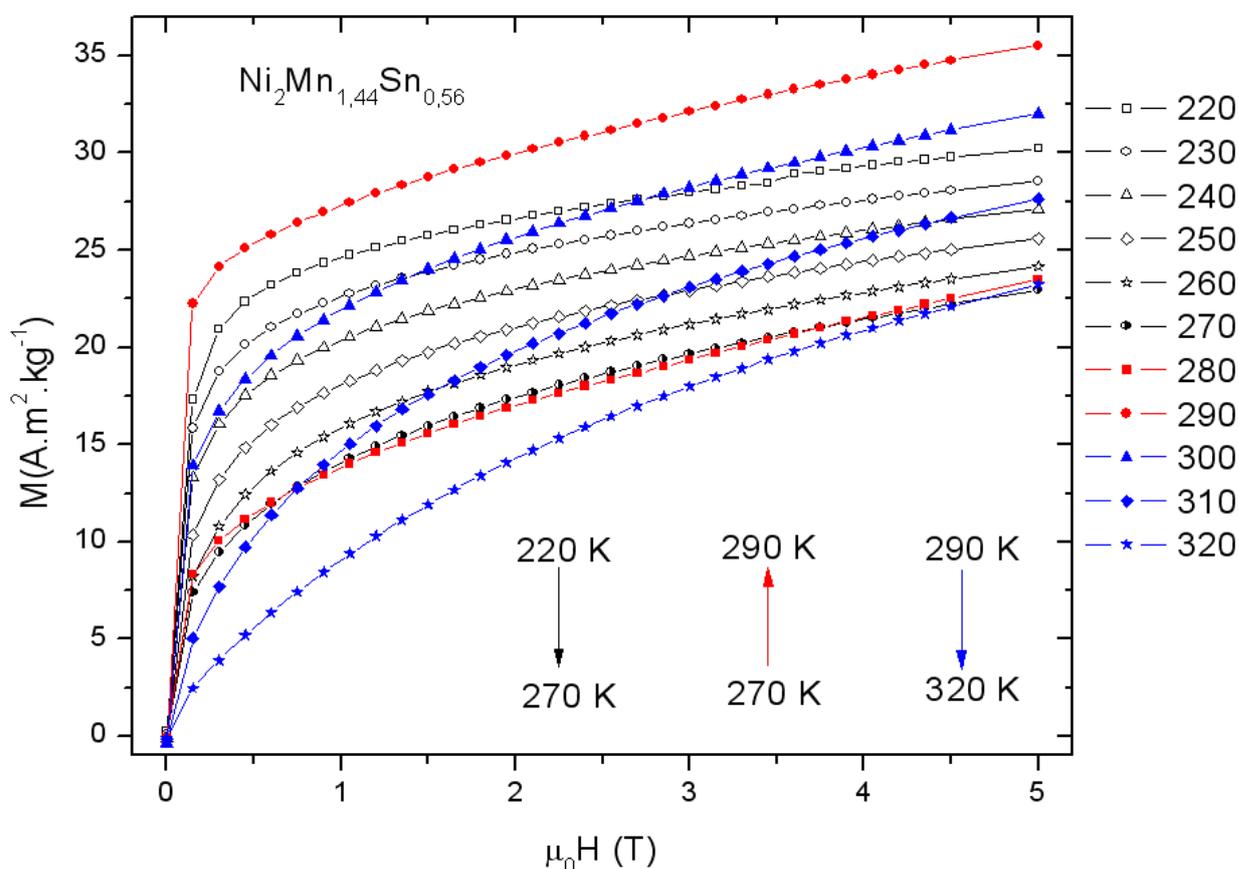


Figura 4.14 - Isotermas magnéticas em função do campo magnético aplicado para amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. As setas indicam o aumento/redução da magnetização, entre cada faixa de temperatura.

O comportamento anômalo verificado nas isotermas magnéticas dessa amostra pode ser entendido da seguinte forma:

- (i) Entre 220 e 270 K, a amostra se encontra entre os estados martensíticos FM e PM, respectivamente. A transição de fase magnética entre esses estados não modifica consideravelmente o comportamento das isotermas magnéticas, portanto o material apresenta o mesmo comportamento verificado na amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,75}\text{Sn}$ da série A, nessa faixa de temperatura.

Entre 270 e 290 K, a amostra se encontra entre os estados martensítico PM e austenítico FM. Devido à transição de fase estrutural (histerese térmica em T_C) é observado um aumento na magnetização, associado à maior magnetização do estado austenítico FM.

- (ii) Entre 290 e 320 K, a amostra se encontra entre os estados austenítico FM e PM, respectivamente. Assim como em (i), o comportamento é similar ao de um material ferromagnético comum.

Cabe ressaltar que entre as isotermas magnéticas feitas no intervalo de temperatura de 220 a 320 K, não foi observado à saturação da magnetização. Essa característica poder sugerir à coexistência de interações antiferromagnéticas incipientes na matriz ferromagnética da fase Heusler, levando a não saturação da magnetização mesmo a campos magnéticos elevados (5 T).

O processo de quantificação do EMC, citado no Capítulo 2, foi usado nessas isotermas de modo a averiguar a magnitude da ΔS_m em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Como citado no Capítulo 2, a ΔS_m é proporcional à variação da magnetização em função da temperatura ($\partial M/\partial T$), portanto a diferença entre duas isotermas magnéticas consecutivas determina o sinal da ΔS_m .

Na amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ foi verificado uma região com $\partial M/\partial T > 0$ ($\Delta S_m > 0$) entre as temperaturas de 270 K e 290 K, associada ao aumento da magnetização na transição entre os estados martensítico PM e austenítico FM. Nessa amostra também foi verificado uma região com $\partial M/\partial T < 0$ ($\Delta S_m < 0$) entre as temperaturas de 290 e 320 K, associada à transição entre os estados austenítico FM e austenítico PM.

Conforme pode ser observado na Figura 4.15, o máximo valor de ΔS_m (EMCI) foi verificado entre as temperaturas de 280 e 290 K que, por sua vez, encontra-se na região onde ocorre a transição de fase estrutural dessa amostra. Particularmente, os valores de ΔS_m mais intenso variaram entre 3 e 12 J/kg.K para campos magnéticos aplicados de 1 a 5 T, respectivamente. Além disso, entre as temperaturas de 290 e 320 K, onde ocorre à transição de fase magnética do estado austenítico (FM-PM), verifica-se o EMC, os valores de ΔS_m mais intensos associados a este efeito estão entre -1 e -3 J/kg.K para campos magnéticos aplicados entre 1 e 5 T, respectivamente.

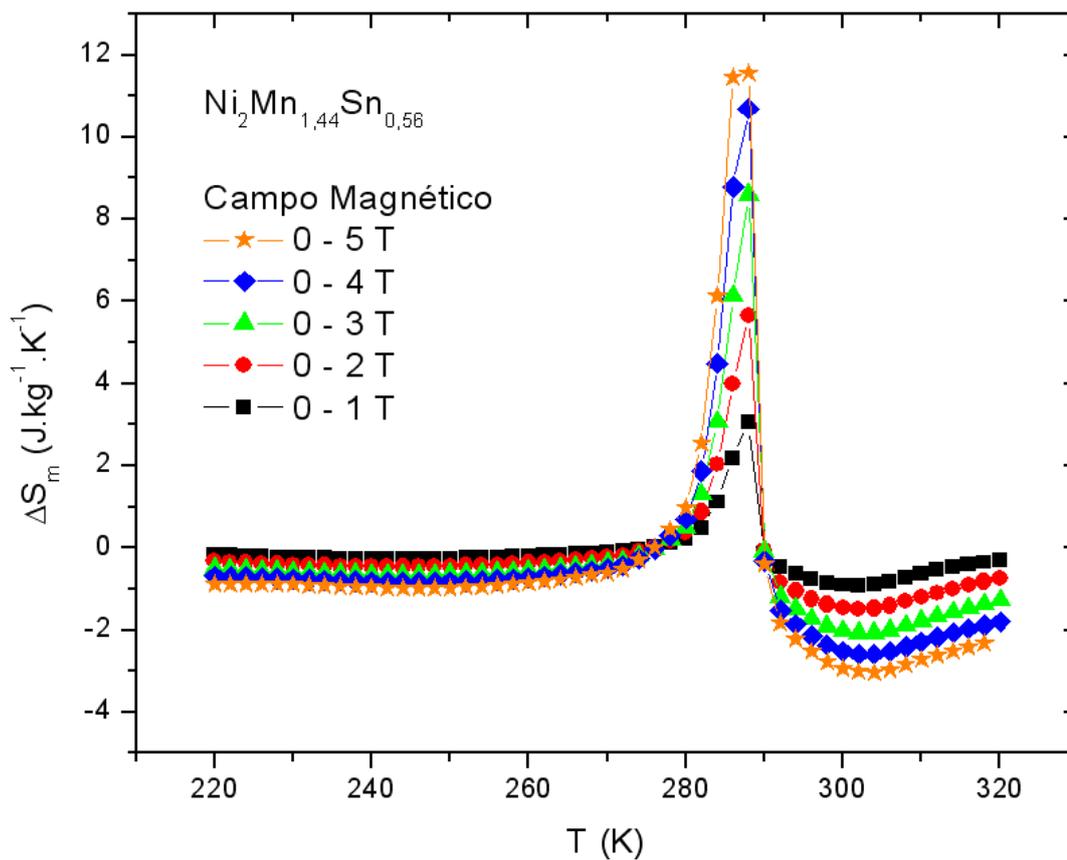


Figura 4.15 - Variação de entropia magnética (ΔS_m) para a amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

4.2.3.2 - Amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,03})_{1,44}Sn_{0,56}$

Medidas de $M(T)$ para da amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,03})_{1,44}Sn_{0,56}$ foram realizadas no PPMS ($T < 300$ K) e na Balança de Faraday ($T > 300$ K).

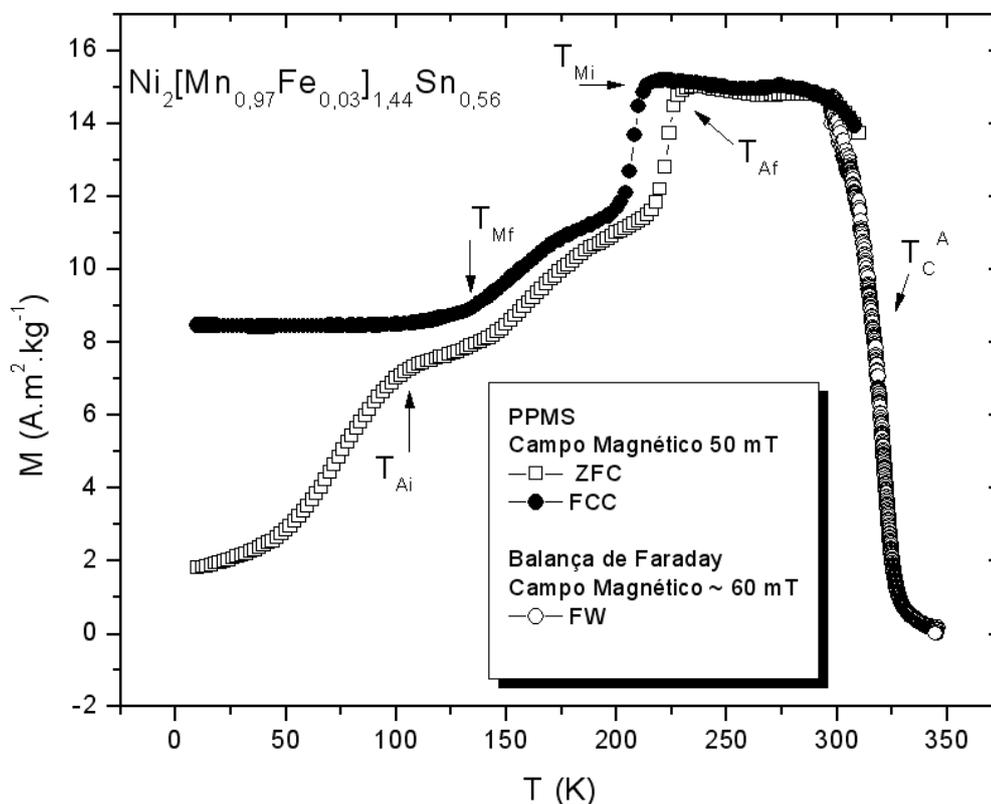


Figura 4.16 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,03})_{1,44}Sn_{0,56}$, para um campo magnético de 50 mT.

Comparando as Figuras 4.16 e 4.13, constata-se que a substituição parcial de Mn por Fe (3%) tem grande influência quanto ao comportamento da transformação martensítica nessa amostra. Todavia, se observa duas transições de fases, uma magnética em temperaturas próximas à ambiente, e outra estrutural entre as temperaturas de 200 e 230 K. Particularmente para as medidas de $M(T)$ obtidas em regime de FCC, pode-se destacar:

(i) Austenítico-Paramagnético para Austenítico-Ferromagnético

Em temperaturas superiores a 330 K, a amostra se encontra no estado austenítico PM. Entre as temperaturas de 330 e 295 K, a amostra se ordena ferromagneticamente, passando do estado austenítico PM para o FM. Comparando

com os resultados da amostra $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ (sem Fe), é possível inferir que essa amostra não apresentou a transição para o estado martensítico PM.

(ii) Austenítico-Ferromagnético para Martensítico-Ferromagnético

Na temperatura de 215 K (T_{Mi}), a amostra sofre uma transição de fase estrutural do estado austenítico FM para o estado martensítico FM. O “degrau” observado antes da estabilização da fase martensítica FM na temperatura de 134 K (T_{Mf}) pode estar indicando a presença de fases pré-martensíticas nessa amostra. Esse degrau também foi verificado na curva de ZFC. Entretanto, nesse caso as temperaturas de transição entre os estados martensítico FM (T_{Ai}) e austenítico FM (T_{Af}) foram de 104 e 228 K, respectivamente. Novamente, a histerese térmica verificada entre as curvas de ZFC e FCC na transição do estado martensítico para o austenítico e vice-versa foi de aproximadamente 16 K (característico de transição de fase de primeira ordem). Como anteriormente definido, a temperatura crítica (T_C^A), associada à transição de fase magnética em (i), foi obtida pela verificação do ponto de inflexão da curva de $M(T)$. O valor encontrado para a T_C^A foi de aproximadamente 319 K.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M(H)$) para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ são apresentadas na Figura 4.17. O intervalo de temperatura entre duas isotermas consecutivas foi de 2 K, entretanto para melhor visualização dos dados somente algumas isotermas são apresentadas na Figura 4.17. Assim como na amostra sem Fe, observa-se que as isotermas magnéticas dessa amostra, apresentam uma grande variação na magnetização nas temperaturas de transição de fase estrutural.

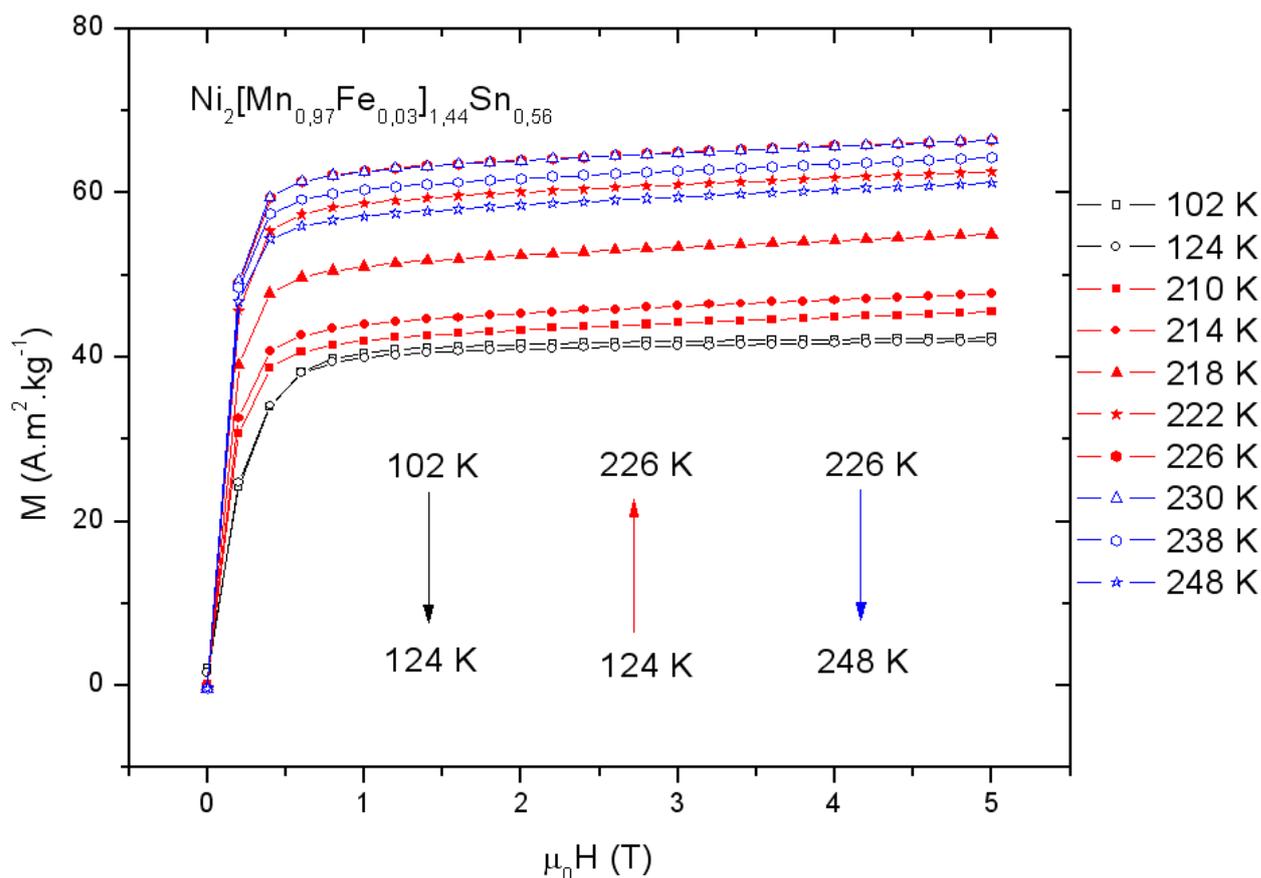


Figura 4.17 - Isothermas Magnéticas em função do campo magnético aplicado, para amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. As setas indicam o aumento/redução da magnetização, entre cada faixa de temperatura.

Os diferentes comportamentos verificados nas curvas de $M(H)$ da amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, pode ser entendido da seguinte forma:

- (i) Entre 102 e 124 K, a amostra se encontra no estado martensítico FM. O comportamento é similar ao de um material ferromagnético comum.
- (ii) Entre 124 e 226 K, a amostra se encontra entre os estado martensítico FM e austenítico FM. Devido à transição de fase estrutural entre esses estados, é observado um aumento na magnetização, associado à maior magnetização do estado austenítico FM.
- (iii) Entre 226 e 248 K, a amostra está no estado austenítico FM. Nessa faixa de temperatura a magnetização apresenta novamente redução. Entretanto, a variação da magnetização entre cada isoterma ($\partial M/\partial T$) foi muito maior do que em (i).

Assim como na amostra sem Fe, não foi observada a saturação da magnetização, entre as isotermas magnéticas feitas no intervalo de temperatura de 210 a 248 K. Novamente essa característica poder sugerir à coexistência de interações antiferromagnéticas incipientes na matriz ferromagnética da fase Heusler, levando a não saturação da magnetização mesmo a campos magnéticos elevados (5 T). Por outro lado, foi observada a saturação da magnetização para algumas isotermas em campos menores que 1 T (exemplo $T = 102$ K).

Na amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ foi verificado uma região onde $\partial M/\partial T > 0$ ($\Delta S_m > 0$) entre as temperaturas de 124 e 226 K, que está intimamente correlacionado com a transição entre os estados FM martensítico e austenítico. Nessa amostra também foi verificado uma considerável $\partial M/\partial T < 0$ ($\Delta S_m < 0$), entre as temperaturas de 226 e 248 K, que pode estar indicando uma mudança nas interações magnéticas dessa amostra, esta característica será melhor estudada em trabalhos posteriores.

A considerável ΔS_m (EMCI) verificada entre as temperaturas de 210 e 230 K, foi associada à transição de fase estrutural verificada nessa amostra. Os valores de ΔS_m mais intensos nessa faixa de temperatura, variaram entre 2 e 11 J/kg.K, para campos magnéticos aplicados de 1 a 5 T respectivamente.

Entre as temperaturas de 226 e 248 K, foi observado um EMC, que pode estar relacionado à característica citada acima. Os valores de ΔS_m mais intensos nessa faixa de temperatura, variaram entre zero e - 2 J/kg.K, para campos magnéticos aplicados de 1 a 5 T respectivamente.

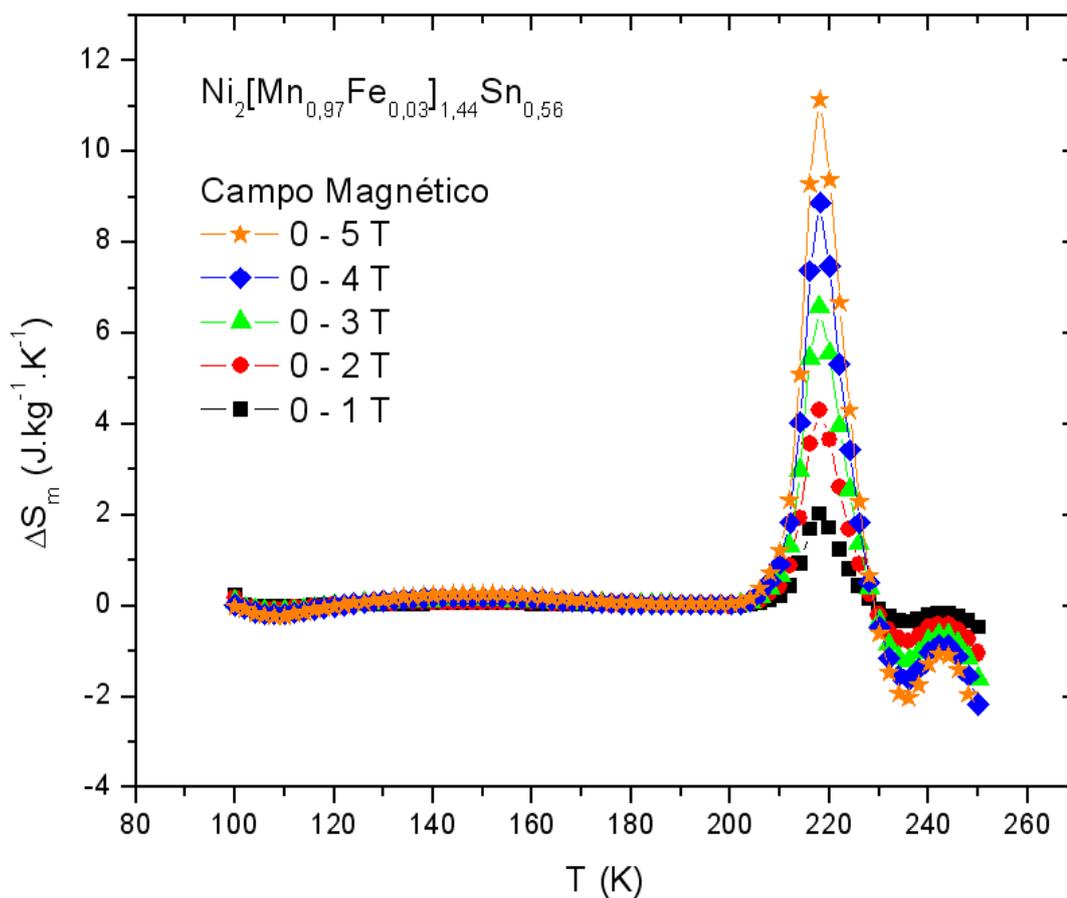


Figura 4.18 - Variação de entropia magnética para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

4.2.3.3 - Amostra $Ni_2(Mn_{0,93}Fe_{0,07})_{1,44}Sn_{0,56}$

Medidas de $M(T)$ para a amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,07})_{1,44}Sn_{0,56}$ foram realizadas no PPMS ($T < 300$ K) e na Balança de Faraday ($T > 300$ K).

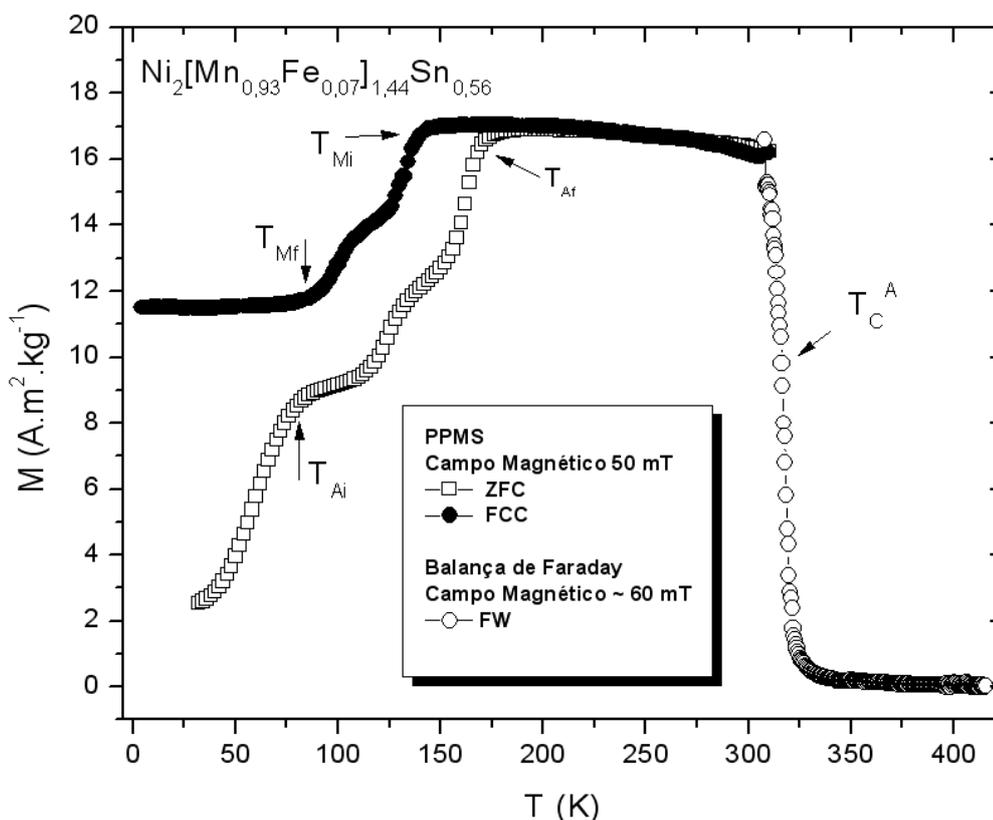


Figura 4.19 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $Ni_2(Mn_{0,93}Fe_{0,07})_{1,44}Sn_{0,56}$, para um campo magnético de 50 mT.

Similar aos resultados reportados anteriormente para a amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,03})_{1,44}Sn_{0,56}$, na amostra $Ni_2(Mn_{0,93}Fe_{0,07})_{1,44}Sn_{0,56}$ também são observadas transições pré-martensíticas e martensítica-austenítica, agora em temperatura diferentes, indicando que o aumento da concentração de Fe produz modificações significativas nas temperaturas onde estas transições ocorrem. Por outro lado, as medidas $M(T)$ feitas reduzindo a temperatura (FCC) sugerem as seguintes transições:

- (i) Austenítico-Paramagnético para Austenítico-Ferromagnético

Em temperaturas superiores a 325 K, a amostra se encontra no estado austenítico PM. Entre as temperaturas de 325 e 308 K, a amostra se ordena ferromagneticamente, passando do estado austenítico PM para o austenítico FM.

(ii) Austenítico-Ferromagnético para Martensítico-Ferromagnético

Na temperatura de 144 K (T_{Mi}), a amostra sofre uma transição de fase estrutural do estado austenítico FM para o estado martensítico FM. Assim como na amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,03})_{1,44}Sn_{0,56}$ foi observado um “degrau” antes da estabilização da fase martensítica FM na temperatura de 86 K (T_{Mf}), este fato sugere a presença de fases pré-martensíticas nessa amostra, como mencionado anteriormente, este “degrau” também foi verificado na curva de ZFC. Entretanto, no caso da medida de ZFC, as temperaturas de transição entre os estados martensítico FM (T_{Ai}) e austenítico FM (T_{Af}) foram de 80 e 170 K, respectivamente. A histerese térmica verificada entre as curvas de ZFC e FCC na transição dos estados martensítico para o austenítico e vice-versa foi de aproximadamente 32 K.

Como citado anteriormente, a temperatura crítica (T_C^A), associada à transição de fase magnética em (i), foi obtida pela verificação do ponto de inflexão da curva de $M(T)$ e o valor encontrado foi de aproximadamente 318 K.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M(H)$) para a amostra $Ni_2(Mn_{0,93}Fe_{0,07})_{1,44}Sn_{0,56}$ são apresentadas na Figura 4.20. O intervalo de temperatura entre duas isotermas consecutivas foi novamente de 2 K. Assim como na amostra sem Fe, observa-se que as isotermas magnéticas dessa amostra, apresentam uma grande variação na magnetização nas temperaturas de transição de fase estrutural.

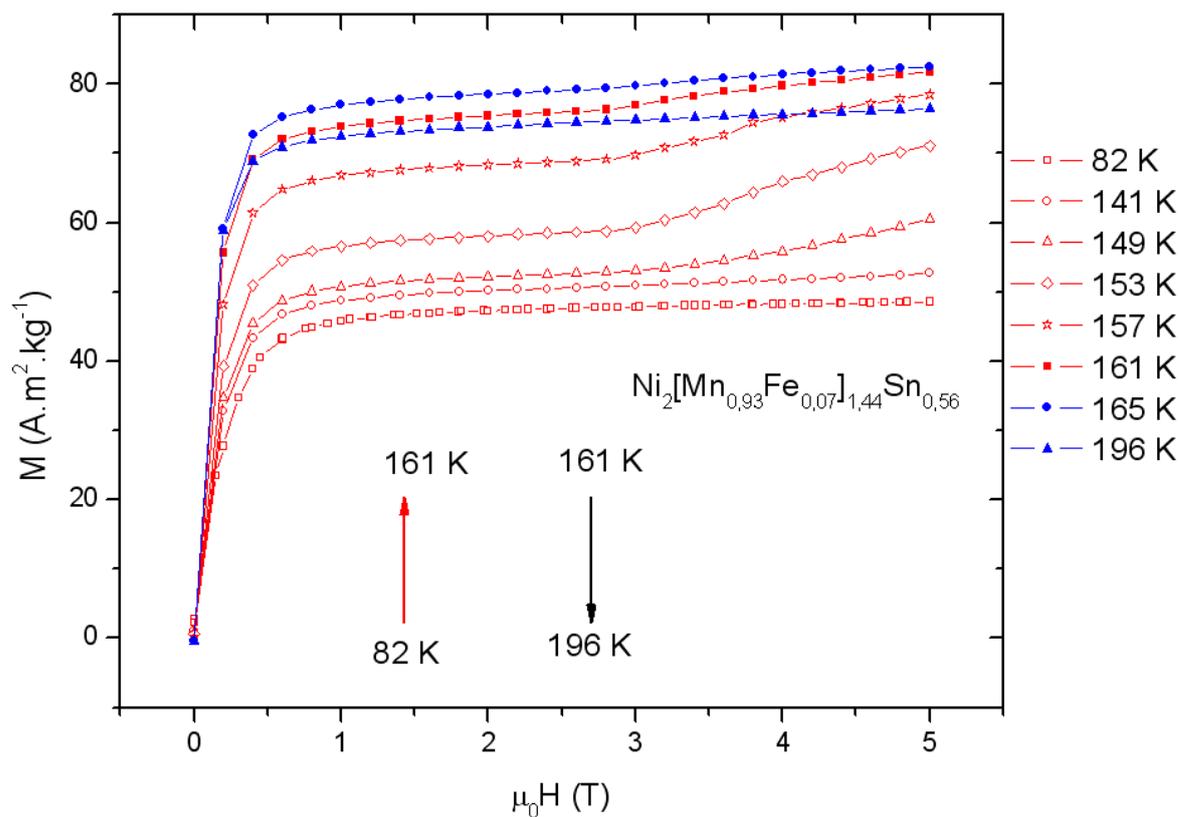


Figura 4.20 - Isothermas magnéticas em função do campo magnético aplicado, para amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. As setas indicam o aumento/redução da magnetização, entre cada faixa de temperatura.

O comportamento atípico verificado nas curvas de $M(H)$ da amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, pode ser entendido da seguinte forma:

- (i) Entre 82 e 161 K, a amostra se encontra entre o estado martensítico FM e o estado austenítico FM. Devido à transição de fase estrutural entre esses estados, é observado um aumento na magnetização, associado à maior magnetização do estado austenítico FM.
- (ii) Entre 161 e 196 K, a amostra encontra-se no estado austenítico FM, e novamente a magnetização apresenta redução com o aumento da temperatura.

Além disso, entre as temperaturas de 149 e 161 K foi observado um aumento anômalo nas curvas de $M(H)$ para campos magnéticos aplicados acima de 3 T. As possíveis explicações para essa característica seriam as de que:

- (i) O campo magnético aplicado estaria promovendo a transição de fase entre estados pré-martensíticos e martensíticos (transformação pré-martensítica).
- (ii) O campo magnético aplicado estaria promovendo uma transição de fase metamagnética (AF-FM) dentro do estado martensítico, devido à presença de interações antiferromagnéticas incipientes na matriz ferromagnética da fase Heusler.

Com relação ao EMC, na amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, observa-se novamente uma $\partial M/\partial T > 0$ ($\Delta S_m > 0$) entre as temperaturas de 140 e 160 K (Figura 4.21), associada à transição entre os estados martensítico FM e o austenítico FM. Os valores de ΔS_m (EMCI) observados entre as temperaturas de 140 e 160 K (transição de fase estrutural) são de 1 e 11 J/kg.K para campos magnéticos aplicados de 1 a 5 T, respectivamente.

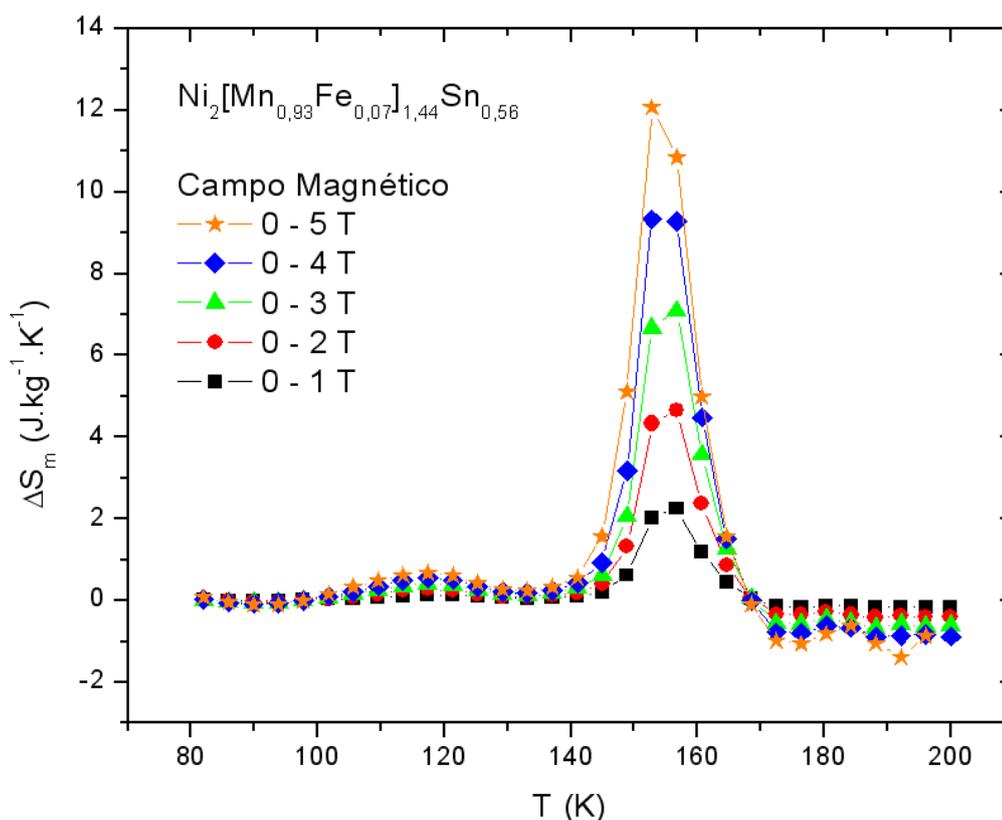


Figura 4.21 - Variação de entropia magnética para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em função da temperatura e do campo aplicado.

4.2.3.4 - Amostras $Ni_2(Mn_{0,90}Fe_{0,10})_{1,44}Sn_{0,56}$ e $Ni_2(Mn_{0,85}Fe_{0,15})_{1,44}Sn_{0,56}$

Medidas de $M(T)$ para a amostra $Ni_2(Mn_{0,97}Fe_{0,10})_{1,44}Sn_{0,56}$ foram realizadas no PPMS ($T < 300$ K) e na Balança de Faraday ($T > 300$ K), conforme mostradas nas Figuras 4.22 e 4.23.

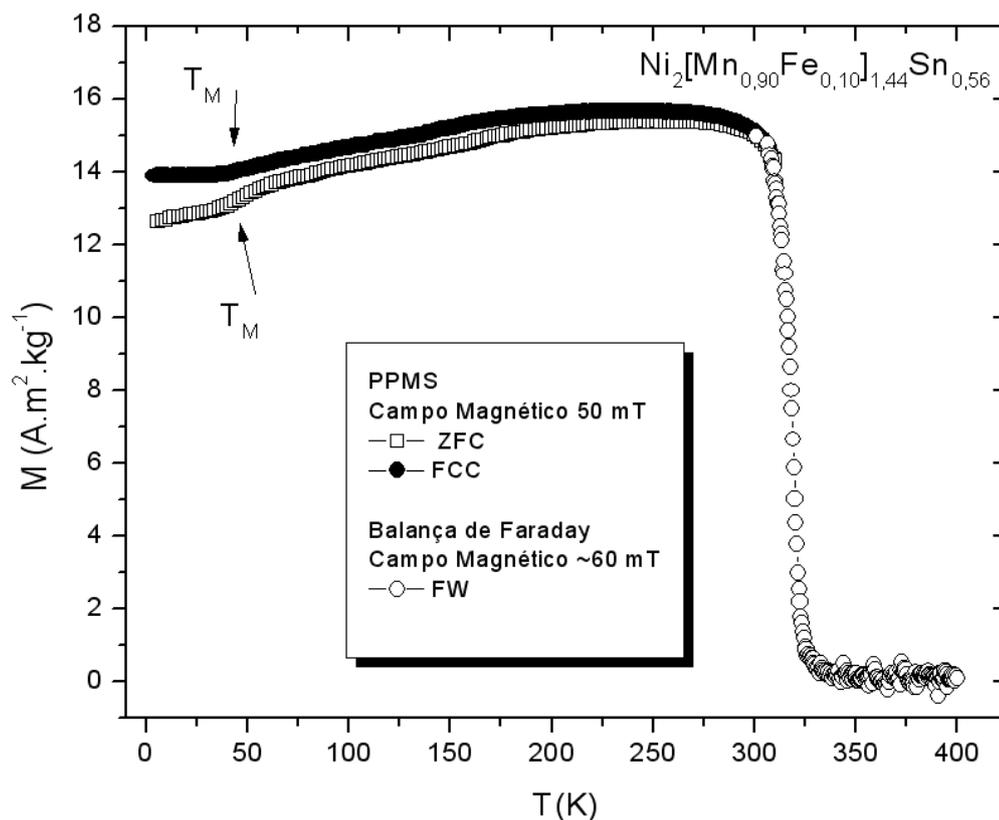


Figura 4.22 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $Ni_2(Mn_{0,90}Fe_{0,10})_{1,44}Sn_{0,56}$ em um campo de 50 mT. As setas indicam possíveis transições martensíticas.

Para a amostra $Ni_2(Mn_{0,90}Fe_{0,10})_{1,44}Sn_{0,56}$ é possível observar resquícios da transição martensítica ($T_M \sim 50$ K). Entretanto, tal substituição de Mn por Fe inibe quase que por completo essa transformação estrutural. A temperatura crítica associada à transição de fase magnética nessa amostra foi de aproximadamente 319 K.

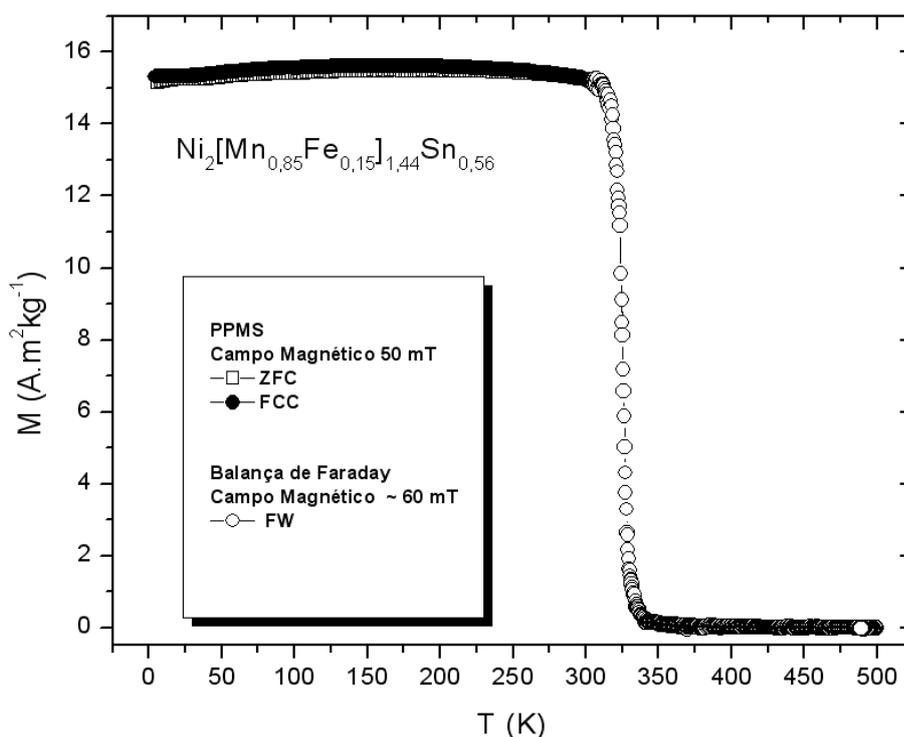


Figura 4.23 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em um campo de 50 mT.

Para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,85}\text{Fe}_{0,15})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ as transições pré-martensítica e martensítica não são observadas (Figura 4.23), indicando que a substituição de Mn por Fe (15 % de Fe) produz o “desaparecimento” da transição de fase estrutural nessa liga Heusler. A temperatura crítica associada à transição de fase magnética nessa amostra foi de aproximadamente 319 K, relativamente maior do que os valores verificados nas amostras com menor concentração de Fe.

Como as amostras $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ e $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,90}\text{Fe}_{0,15})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ não apresentam valores significativos de variação de magnetização relacionados à transição de fase estrutural, não foi realizado o estudo da ΔS_m .

Os diferentes comportamentos magnéticos observados nessa série de amostras podem ser resumidos na Figura 4.24, onde se observa que a substituição de Mn por Fe nessas amostras tem caráter de redução da temperatura de transição martensítica até concentrações de 7% de Fe, e de “inibição” da transformação martensítica para concentrações acima de 7% de Fe.

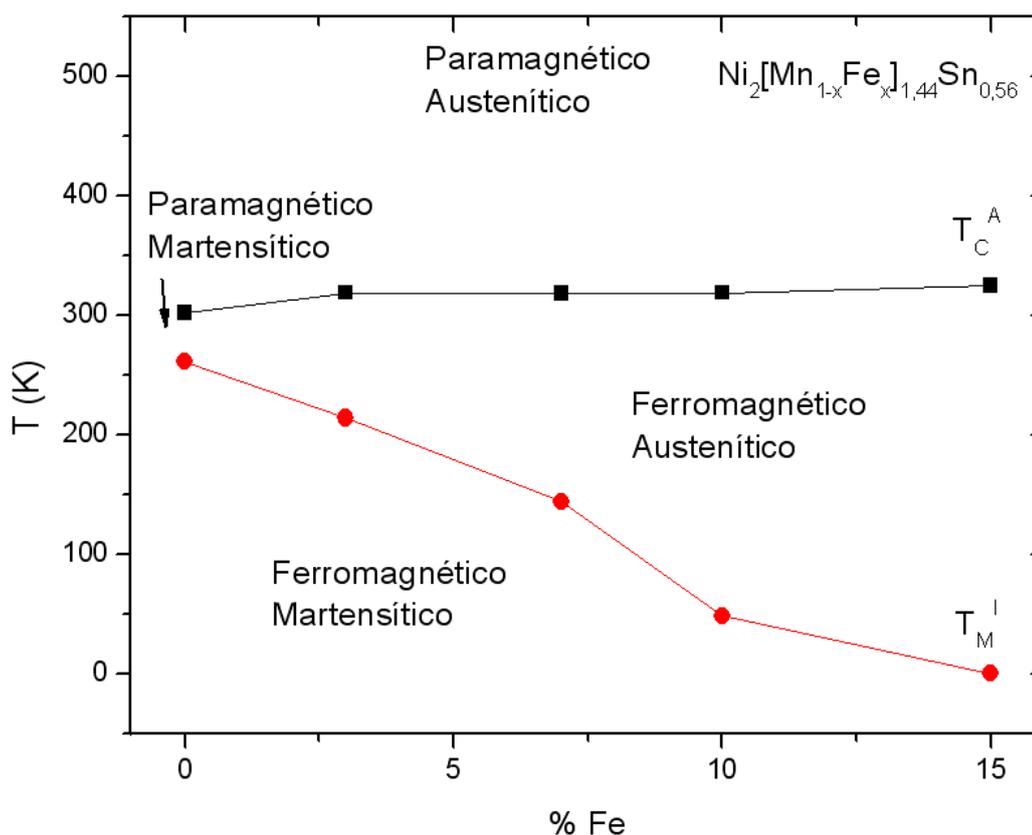


Figura 4.24 - Diagrama de fase magnético, para o conjunto de amostras da série B, em função da concentração de Fe. A curva representada por (T_M^I) representa as temperaturas de transição para o estado martensítico, a curva representada por (T_C^A) representa as temperaturas de transição para o estado austenítico.

Capítulo 5

5 - Conclusões

Neste trabalho foi estudado o efeito magnetocalórico de ligas Heusler do tipo $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Sn}$ com $x = (0; 0,25; 0,33; 0,50; 0,75)$ (série A) e $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com $x = (0; 0,03; 0,07; 0,10; 0,15)$ (série B).

Nas amostras da série A foi observado que a substituição de Mn por Fe resultou em uma gradual redução da temperatura de ordenamento magnético. Além disso, não se observou considerável variação de entropia magnética ($\sim 1 \text{ J/kg.K}$) nessas amostras, mesmo a campos magnéticos aplicados de 5 T.

Por outro lado, nas amostras da série B com concentrações de até 7% de Fe, foi observado um efeito magnetocalórico inverso ($\Delta S_m > 0$), associado à transição de fase estrutural do tipo martensítica-austenítica. A variação de entropia magnética associada a essas amostras foi de aproximadamente 11 J/kg.K em campos magnéticos aplicados de 5 T. Além disso, verifica-se que a substituição de Mn por Fe nessa série de amostras tem efeito de diminuir a temperatura de transformação martensítica (de 290 para 155 K) e conseqüentemente de deslocar o EMCI para temperaturas mais baixas. Entretanto, para concentrações superiores a 10 % de Fe verifica-se que essa transformação estrutural é “inibida”.

De um modo geral, é observado que nas amostras da série B, a substituição de Mn por Fe resulta em uma redução do parâmetro de rede até a concentração de 7% de Fe. Como citado anteriormente, essa característica pode estar associada ao aparecimento de interações antiferromagnéticas nessas amostras, que são evidenciadas pela não saturação da magnetização mesmo a campos magnéticos aplicados de 5 T.

Na amostra $\text{Ni}_2[\text{Mn}_{0,93}\text{Fe}_{0,07}]\text{Sn}_{0,56}$, observou-se um aumento atípico na magnetização para campos magnéticos aplicados maiores que 3 T, o qual pode estar associado à transição de fase entre estados pré-martensíticos e martensíticos e/ou uma transição de fase do tipo metamagnética (AF- FM). Em trabalhos futuros, pretende-se determinar o mecanismo responsável por essa mudança na magnetização, realizando-se outras medidas como, por exemplo, difração de raios-X em diferentes temperaturas. Pretende-se estudar também, o efeito de Exchange-Bias nessas amostras, comprovando assim, efeitos relacionados à presença de interfaces do tipo FM e AF.

Futuramente também se pretende estudar as interações hiperfinas desses compostos por espectroscopia Mössbauer, onde os parâmetros hiperfinos relacionados aos sítios de Sn e Fe, poderão ajudar na compreensão e determinação das diferentes interações magnéticas, verificadas entre os estados austenítico e martensítico.

Apêndices

6 - Apêndice A

Efeito Magnetocalórico

Em sistemas de momento localizado como as ligas Heusler, a entropia total pode ser definida como uma combinação de três entropias.

$$S(T, B, p) = S_m(T, B, p) + S_l(T, B, p) + S_e(T, B, p)$$

Equação 6.1

Onde S_m representa a entropia magnética associada ao acoplamento dos spins no sistema, S_l representa a entropia de rede associada a vibração dos átomos na rede cristalina e S_e representa a entropia eletrônica associada aos elétrons de condução.

Nos materiais com magnetismo itinerante essa decomposição de entropia não ocorre diretamente, entretanto com relação a uma variação de campo magnético, se pode dizer que tanto a entropia de rede quanto a eletrônica não sofrem grandes alterações, enquanto a entropia magnética é relativamente alterada.

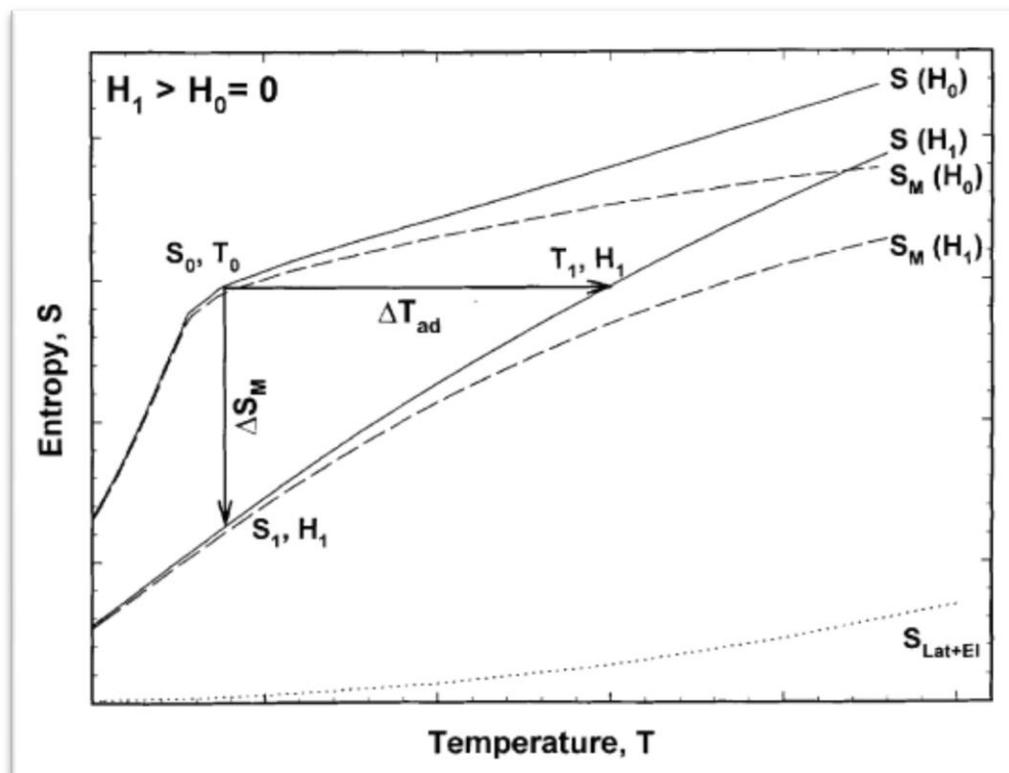


Figura 6.1 - Entropia de um sistema em função do campo magnético aplicado. Sem a influência das entropias de rede e eletrônica (linha contínua) com influência das entropias de rede e eletrônica (linha tracejada) (Pecharsky, et al., 2001).

Define-se como variação de entropia magnética ΔS_m , a diferença encontrada entre duas curvas de entropia com diferentes campos magnéticos aplicados, em uma determinada temperatura.

Define-se como variação de temperatura adiabática ΔT_{ad} , como sendo a diferença de temperatura entre duas curvas de entropia com diferentes campos magnéticos aplicados a um determinado valor de entropia.

A termodinâmica de um sistema pode ser determinada pela energia livre de Gibbs,

$$G = U - TS + pV - MH$$

Equação 6.2

Portanto, a entropia desse sistema é definida como sendo derivada da energia livre de Gibbs com relação à temperatura,

$$S(T, H, p) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H, p}$$

Equação 6.3

A segunda derivada da energia livre de Gibbs com relação à temperatura determina a dependência com relação ao calor específico do material.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{H, p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} = \frac{c_p(T, H)}{T}$$

Equação 6.4

A entropia de um sistema é definida como uma função de estado.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H, p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H, T} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} dH$$

Equação 6.5

Em um processo isobárico e isotérmico ($dp=0$ e $dT=0$) a variação de entropia total do sistema é dada em função da variação de entropia magnética.

$$dS = \left(\frac{\partial(S_m + S_l + S_e)}{\partial H} \right)_{T, p} dH$$

Equação 6.6

Considerando que as entropias de rede e eletrônica não variam consideravelmente em função de um campo magnético aplicado.

$$dS = \left(\frac{\partial S_m}{\partial H} \right)_{T, p} dH$$

Equação 6.7

De acordo com a relação de Maxwell temos que a variação de entropia magnética é igual à variação da magnetização em função da temperatura.

$$\left(\frac{\partial S_m}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$$

Equação 6.8

Obtemos assim a variação de entropia magnética,

$$\Delta S_m = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH$$

Equação 6.9

Em um processo isobárico e adiabático a variação de entropia total é nula ($dS=0$) portanto,

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH$$

Equação 6.10

Substituindo o primeiro termo se obtém,

$$\frac{c_p(T, H)}{T} dT = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH$$

Equação 6.11

Invertendo os termos e usando a relação de Maxwell obtemos,

$$dT = -\frac{T}{c_p(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH$$

Equação 6.12

Integrando a expressão obtemos a variação de temperatura adiabática

$$\Delta T_{ad} = -\int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{c_p(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}\right) dH$$

Equação 6.13

7 - Apêndice B

Amostras $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ e $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ (Série C)

As amostras da série C foram submetidas aos mesmos processos de caracterização das amostras da série B.

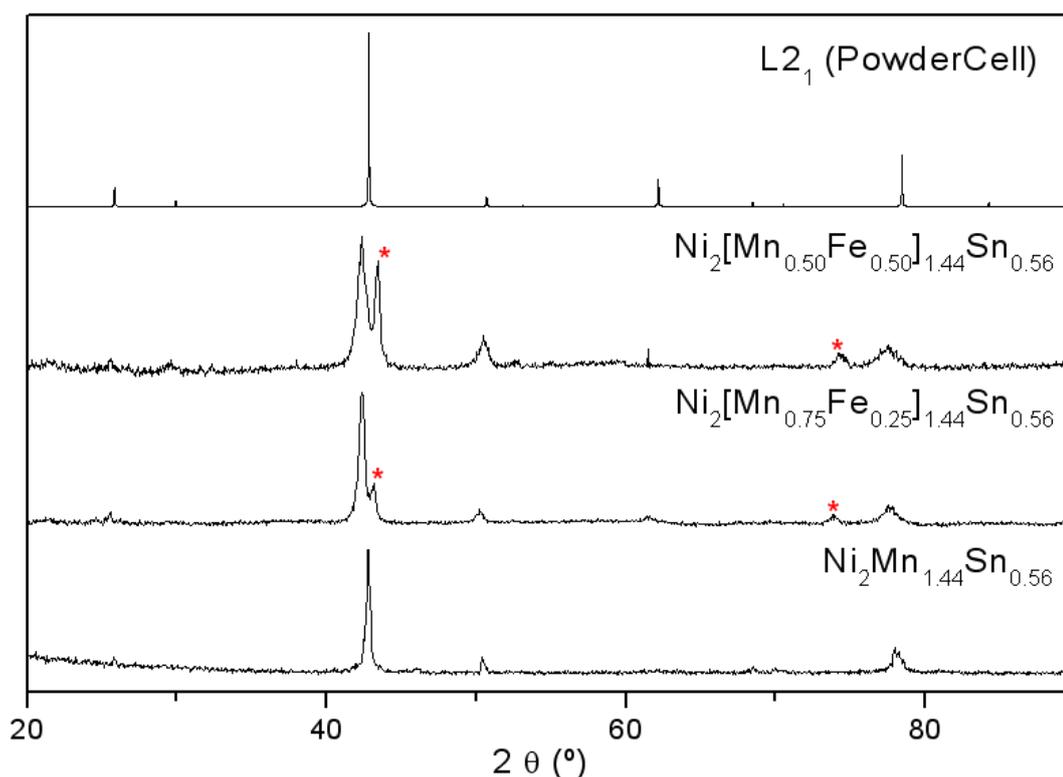


Figura 7.1 - Difratomogramas de raios-X das amostras da série C, comparados com estrutura teórica $L2_1$. Os símbolos (*) fases ricas em $\alpha\text{-Fe(Mn)}$.

Assim como nas amostras da série B, foi verificada a formação de outras fases em detrimento à fase Heusler nessa ligas. A grande quantidade de ruído verificado no difratograma da amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, sugere um limite de solubilidade com relação à substituição de Mn por Fe, nesse sistema.

Nas medidas de magnetização em função da temperatura para essas amostras não foi verificada transição de fase estrutural, assim como nas amostras com concentração acima de 7% de Fe da série B. As medidas de MxT foram feitas em um campo de 50 mT, e amostras utilizadas em cada medida possuíam massa de aproximadamente 20 mg.

Embora não tenha sido averiguada a temperatura crítica dessas ligas, observa-se que a curva de $M \times T$, apresenta comportamento de queda em temperaturas inferiores às encontradas nas amostras da série B com alta concentração de Fe. Um considerável aumento no valor da magnetização foi observado na amostra com 50% de Fe, a grande quantidade de fases segregadas nessa amostra, pode ser um dos motivos para esse comportamento inusitado.

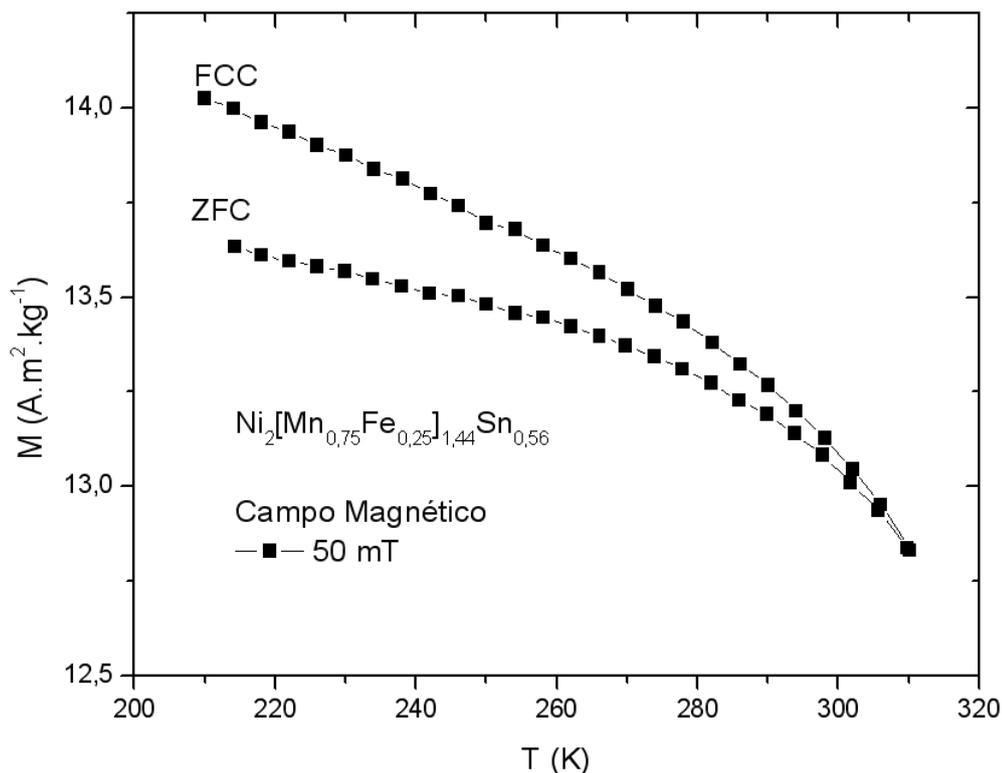


Figura 7.2 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ em um campo de 50 mT.

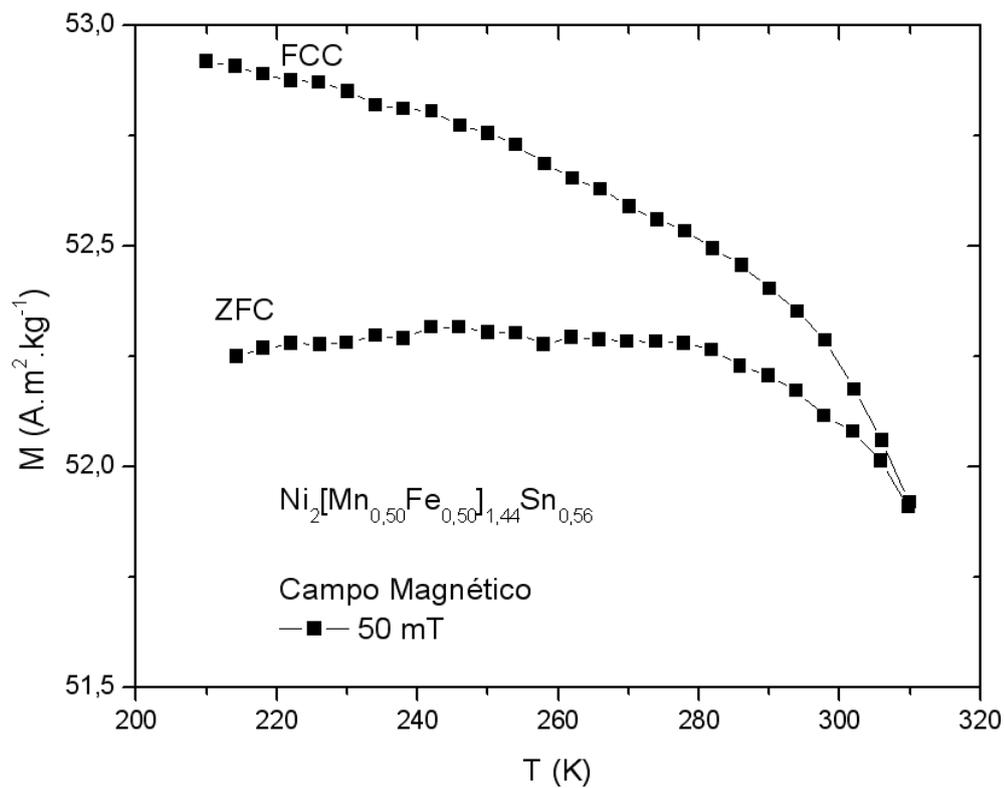


Figura 7.3 - Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_2(\text{Mn}_{0,50}\text{Fe}_{0,50})_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, em um campo de 50 mT.

Referências

- Ashcroft, N W and Mermin, D N. 1976.** *Solid State Physics*. 2ª edição. s.l. : Thomson Learning, 1976.
- ASM. 1992.** *Alloy Phase Diagrams*. s.l. : ASM International, 1992.
- Brown, P J, et al. 2002.** The Crystal Structure and Phase Transitions of the Magnetic Shape Memory Compound Ni₂MnGa. *Journal of Physics: Condens. Matter* 14 (2002) 10159–10171. 2002, Vol. 14, pp. 10159–10171.
- Brown, P J, et al. 2006.** The Magnetic and Structural Properties of the Magnetic Shape Memory Compound Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}. *Journal Of Physics: Condensed Matter*. Fevereiro 02, 2006, Vol. 18, pp. 2249-2259.
- de Groot, R A, et al. 1983.** New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*. Junho 20, 1983, Vol. 50, 25, pp. 2024-2027.
- Gschneidner, K A and Perchinsky, V K. 2000.** The Influence of Magnetic Field on the Thermal Properties of Solids. *Material Science and engineering A*. 2000, Vol. A287, pp. 301-310.
- Guimarães, A P. 1996.** *Introduction to Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. 2ª edição. Rio de Janeiro : s.n., 1996.
- Hames, F A. 1960.** Ferromagnetic-Alloy Phases Near the Compositions Ni₂MnIn, Ni₂MnGa, Co₂MnGa, Pd₂MnSb, and PdMnSb. *Journal of Applied Physics*. 1960, Vol. 31, 5.
- Hed, A Z. 1992.** *Magnetic Heat Pumps Using the Inverse Magnetocaloric Effect*. *United States Patent 5091361* Estados Unidos, Fevereiro 25, 1992. <http://www.freepatentsonline.com/5091361.html>.
- Heusler, F, et al. 1903.** *Vehr. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 1903, Vol. 219.
- Joenk, R J. 1963.** Adiabatic Magnetization of Antiferromagnets. *Journal of applied Physics* . 1963, Vol. 34.
- Khan, M, et al. 2007.** Exchange Bias in Bulk Mn Rich Ni–Mn–Sn Heusler Alloys. *Journal of Applied Physics*. Dezembro 11, 2007.
- Khan, M, et al. 2007.** Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni₅₀Mn_{37+x}Sb_{13-x} Heusler Alloys. *Journal of Applied Physics*. Março 15, 2007, Vol. 101.

- Khoi, L D, et al. 1982.** The Ferromagnetic to Antiferromagnetic Transition in the Heuler alloy series $\text{Pd}_2\text{MnSn}_x\text{In}_{1-x}$. *Journal of Physics*. 1982, Vol. 12, pp. 2055-2063.
- Khovailo, V V, et al. 2002.** On Order-Disorder (L_{21} - $B_{2'}$) Phase Transition in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ Heusler Alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Setembro 2002.
- Kittel, C. 1976.** *Introduction to Solid State Physics*. Rio de Janeiro, Brasil : Guanabara Dois S.A., 1976. Vol. 5.
- . **1960.** Model of Exchange-Inversion Magnetization. *Physical Review*. 1960.
- Kraus, W and Nolze, G. 2000.** *PowderCell for Windows*. Berlim, Alemanha : Federal Institute for Material Reserch and Testing Rudower Chaussee, 2000.
- Krenke, T, et al. 2007.** Effect of Co and Fe on the Inverse Magnetocaloric Properties of Ni-Mn-Sn. *Journal of Applied Physics*. Agosto 02, 2007, Vol. 102.
- Krenke, T, et al. 2005.** Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys. *Nature Materials*. Maio 15, 2005, Vol. 4, pp. 450 - 454.
- Krenke, T, et al. 2005.** Martensitic Transitions and the Nature of Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic states of Ni-MnSn Alloys. *Physical Review B*. Julho 05, 2005, Vol. 72.
- Kübler, J, Williams, A R and Sommers, C B. 1983.** Formation and Coupling of Magnetic Moments in Heusler Alloys. *Physical Review B*. 4, Agosto 15, 1983, Vol. 28, pp. 1745-1756.
- Marcos, J, et al. 2002.** Magnetic Field Induced Entropy Change and Magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga Alloys. *Physical Review B*. Dezembro 18, 2002, Vol. 66.
- Marcos, J, et al. 2003.** Multiscale Origin of the Magnetocaloric Effect in Ni-Mn-Ga Shape-Memory Alloys. *Physical Review B*. Setembro 3, 2003, Vol. 68.
- Nanomag - Riken.** *Riken*. [Online] Riken. http://www.riken.jp/lab-www/nanomag/research/heusler_e.html.
- Nikitin, S A e al., et. 2003.** The Magnetocaloric Effect in $\text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}$ Compound. *Physics Letters*. 2003, Vol. 148, pp. 303-307.
- NIMS.** National Institute for Materials Science. *Magnetic Materials Center*. [Online] <http://www.nims.go.jp/apfim/halfmetal.html>.
- Oliveira, I e Jesus, V. 2005.** *Introdução à Física do Estado Sólido*. 1ª edição . s.l. : Livraria da Física, 2005.
- PCPDFWIN. 1996.** *PCPDFWIN*. Setembro 1996. JCPDS-ICDD.

- Pecharsky, V K, et al. 2001.** Thermodynamics of the Magnetocaloric Effect. *Physical Review B*. Setembro 17, 2001, Vol. 64, pp. 64-77.
- Planes, A, et al. 1997.** Premartensitic Transition Driven by Magnetoelastic Interaction in BCC Ferromagnetic Ni₂MnGa. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997.
- Quantum Design.** Quantum Design. *Quantum Design*. [Online] Quantum Design. <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.
- Reis, M. 2005.** Reinvenção da Geladeira. *Scientificamerican Brasil*. Março de 2005, Vol. 44.
- Sasioglu, E, et al. 2007.** Role of the Conduction Electrons in Mediating Exchange interactions in Heusler Alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Dezembro 2007.
- Sutou, Y, et al. 2004.** Magnetic and Martensitic Transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) Ferromagnetic Shape Memory Alloys. *Applied Physics Letters*. Setembro 2, 2004, Vol. 85, 19.
- Takeuchi, A Y, et al. 2006.** Magnetocaloric Properties of the Ni₂Mn_{1-x}(Cu,Co)_xGa Heusler Alloys. *Journal of Applied Physics*. 2006, Vol. 99.
- Tegus, O, et al. 2002.** Magnetic-Phase Transitions and Magnetocaloric Effects. *Physica B*. Março 18, 2002, Vol. 319, pp. 174-192.
- Tegus, O, et al. 2002.** Transition-Metal-Based Magnetic Refrigerants for Room-Temperature Applications. *Nature*. 2002, Vol. 415, pp. 150-152.
- Tegusi. 2003.** Novel Material for Magnetic Refrigeration. 2003.
- Ullakko, K, et al. 1996.** Large Magnetic Field Induced in Ni₂MnGa Single Crystals. *Applied Physics Letters*. 1996, Vol. 69, pp. 1966-1968.
- Venkateswaran, S P, et al. 2007.** Anti-Phase Boundaries and Magnetic Domain Structures in Ni₂MnGa-type Heusler Alloys. *Acta Materialia*. 8 de Fevereiro de 2007, Vol. 55, pp. 2621-2636.
- von Ranke, P J, et al. 2004.** Magnetocaloric effect in the RNi₅ (R= Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er). *Physical Review B*. 2004, Vol. 70.
- Warburg, E. 1881.** *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)*. 1881, Vol. 13, p. 141.
- Webster, P J and Ramadan, M R. 1977.** Magnetic Order in Palladium-Based Heusler Alloys Part I: Pd₂MnIn_{1-x}Sn_x and Pd₂MnSn_{1-x}Sb_x. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Março 1977, Vol. 5, 1, pp. 51-59.

Webster, P J and Ziebeck, K R. 1983. The Paramagnetic Properties of Heusler Alloys Containing Iron. *Physics Letters A*. Outubro 1983, Vol. 98, pp. 51-53.

Webster, P J, et al. 1983. Magnetic Order and Phase Transformation in Ni₂MnGa. *Philosophical Magazine B*. Outubro 27, 1983, Vol. 49, 3, pp. 295-310.

Wirth, S, et al. 1997. Structural and magnetic properties of Ni₂MnGa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1997, Vol. 167.

Yanling, G. 2007. *The Crystal and Magnetic Microstructure of Ni-Mn-Ga Alloys*. 2007.

Zemansky and Mark, W. 1981. Temperatures Very Low and Very High . 1981, Vol. 50.

Zhang, Y Q e Zhang, Z D. 2004. Giant Magnetoresistence and Magnetocaloric Effects of the Mn_{1,82}V_{0,18}Sb Compound. *J. Alloys compounds*. 2004, Vol. 365, pp. 35-38.