

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

**INFLUÊNCIA DA REDUÇÃO DO GRÃO
CRISTALINO E FATORES DE DESORDEM
QUÍMICA NA TRANSIÇÃO DE FASE DE
PRIMEIRA ORDEM DA LIGA TIPO
HEUSLER $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$**

**André Luiz Alves
Doutorado em Ciências Físicas
Universidade Federal do Espírito Santo
2011**

ANDRÉ LUÍZ ALVES

**INFLUÊNCIA DA REDUÇÃO DO GRÃO
CRISTALINO E FATORES DE DESORDEM
QUÍMICA NA TRANSIÇÃO DE FASE DE
PRIMEIRA ORDEM DA LIGA TIPO
HEUSLER $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$**

Tese realizada sob orientação do professor doutor Edson Passamani Caetano e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Ciências Físicas.

Universidade Federal do Espírito Santo
Programa de Pós - Graduação em Física
Vitória - ES, 2011

Ficha catalográfica

DEDICATÓRIA

Dedico este Trabalho em especial à minha mãe Alaíde Cândida Alves por toda atenção e apoio concedido durante minha vida acadêmica e à minha esposa Héliida Karla pelas orações, confiança e o amor que vem concedendo em nossas vidas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pela persistência e sabedoria concedida.

Ao meu orientador Edson Passamani Caetano, pela orientação, dedicação, apoio e paciência com que me orientou e, pelo exemplo de um profissional dedicado.

À minha mãe Alaíde Cândida Alves, que dedicou grande parte de sua vida por minha saúde e educação.

À minha esposa Héliida Karla Cruz Costa, pela confiança que depositou em mim, pelo amor, cuidado que vem me concedendo e pela felicidade implantada em nossas vidas.

À minha sogra Marluz pela fé e orações e, ao meu sogro Hélio pela confiança.

Ao meu co - orientador Professor Valberto Pedruzzi Nascimento, pelas discussões dos dados experimentais, amizade e companheirismo.

Aos professores Armando Takeuchi e Carlos Larica, pela amizade, atenção e instruções na construção deste trabalho.

Ao Professor José Rafael Cápua Proveti, pelo companheirismo durante as medidas de XAS no Laboratório Nacional de Luz Síncrontron.

Aos meus amigos e possíveis colegas de trabalho Rodrigo Dias Pereira e Paulo Sérgio Moscon, pela amizade, incentivos e, por mostrarem que, a persistência e dedicação no trabalho levam a recompensas.

Aos meus amigos Carlos Eduardo, Breno Segatto, Gustavo Vialli por estarem ao meu lado durante bons e maus momentos e, pela excelência de um bom companheirismo.

Aos meus amigos Peruanos Isabel Liz Castro, César Abraham e Evel Elizabeth pela amizade e exemplo de pessoas dedicadas e estudiosas.

Aos alunos de IC Thales e Jhoni pela amizade e oportunidade de “co-orientação”.

Ao Professor Alfredo Cunha Gonçalves e, os amigos Miguel e Cleiton Kenup, pela ajuda durante o tratamento térmico de algumas amostras e apoio experimental durante este trabalho.

À FAPES pelo apoio financeiro concedido (bolsa de estudos), à CAPES, FINEP, CNPq e UFES pelas bolsas de estudos concedidas ao Programa de Pós - Graduação em Física e pelos patrocínios na compra de equipamentos de fundamental utilidade para a pesquisa em diversas áreas dessa Universidade.

À todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta para este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, investigamos a influência da redução dos tamanhos dos cristalitos e do efeito de desordem química, induzido pela moagem em altas energias sobre a transformação martensítica da liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com e sem dopagem de Fe nos sítios cristalográficos da estrutura tipo $L2_1 - B_2$. Usamos a difração de raios - X para estimar o tamanho do grão em função do tempo de moagem e medimos a magnetização DC para estudarmos as propriedades magnéticas e a transformação martensítica desta liga. Determinamos que o aumento no tempo de moagem produz redução dos grãos cristalinos, aumentando significativamente as regiões de contornos de grãos, que possuem alto grau de desordem química e topológica e que favorecem estados magneticamente frustrados de spins. Usamos medidas de espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn e do ^{57}Fe para caracterizarmos as frações magnéticas desses átomos na estrutura $L2_1$ e acompanharmos localmente o magnetismo e correlacioná-lo com as propriedades de volume medidas por magnetização DC. Como principais resultados, das desordens induzida pela moagem, observamos um aumento no efeito de *Exchange Bias* e um decréscimo das propriedades magnetocalóricas da liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, quando aumentamos o tempo de moagem. O aumento no campo de *Exchange Bias*, explicamos pelo crescimento da fração das regiões de contornos de grãos com estados magnéticos tipo vidro de spin (ou/e antiferromagnético) relativamente à fração de átomos no grão ferromagneticamente ordenada. Por outro lado, concluímos que a queda na entropia magnética (efeito magnetocalórico) se deve a redução na variação nos valores de magnetização das fases austenítica e martensítica (mudança relativa nas magnetizações durante a transformação martensítica). Redução esta, da magnetização, que associamos com o crescimento das regiões de contornos de

grãos, que é magneticamente morta e não tem a transformação martensítica. Da dopagem com Fe nos diferentes sítios cristalográficos da estrutura $L2_1$ da liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$, demonstramos que as diferentes formas e propriedades/características nas curvas de magnetização durante a transformação martensítica se devem as diferentes frações de átomos de ^{57}Fe com acoplamento ferromagnético com Mn. Por fim, observamos que um posterior tratamento térmico na liga moída restaura a estrutura cristalina do tipo $L2_1$, melhorando algumas das propriedades magnéticas relacionadas com a transformação de fase estrutural denominada de martensítica.

ABSTRACT

In this work, we investigated the influence of the grain refinement and the effect of chemical disorder induced by high energy milling on the martensitic transformation of the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ Heuler-type alloy with and without Fe doping in the different crystallographic sites of the L2_1 -type structure. We used X-ray diffraction to estimate the grain size as a function of milling time and DC magnetization to study the magnetic properties and the martensitic transformation of this alloy. We determined that the increasing of milling time induces a grain size reduction, enhancing substantially the grain boundary regions, which have high chemical and topological disorder degrees and favoring magnetically frustrated spin configurations. We applied Mössbauer spectroscopy of ^{119}Sn and of ^{57}Fe to characterize the different magnetic fractions and to follow locally the magnetism of this alloy. The main results caused by the disorders induced by milling are the increasing of the *Exchange Bias* Field and a significant reduction of the magnetocaloric properties of the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ Heusler-type alloy when the milling time is increased. The enhancement of the *Exchange Bias* Field, we have explained based on the increasing of the fractions of the antiferromagnetic and/or frustrated spin of the grain boundary regions relatively to the ferromagnetic grain core fraction when the milling time is increased. On the other hand, we conclude that the decrease of the magnetic entropy change (magnetocaloric effect) is due to the magnetization changes during the martensitic phase transformation, which depends on the fractions of the grain cores. Therefore, this reductions is correlated to the increase of the grain boundary regions, which have low magnetization and has not martensitic phase transformation. From the Fe doping effect on different crystallographic sites of the L2_1 - B_2 - type structure of the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ Heusler-type alloy, we demonstrated

that the distinct shapes and features/properties of the magnetization curves are due to the different fractions of Fe ferromagnetically coupled with Mn at room temperature. We also shown that a heat treatment on the milled alloy restores the $L2_1 - B_2$ -type structure and improves the mains magnetic properties related to the structural phase transformation called as martensitic.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
SUMÁRIO.....	XI
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XX
CAPÍTULO 1	1
1 - Introdução.....	1
CAPÍTULO 2	8
2 - Aspectos Teóricos.....	8
2.1 - Ligas de Heusler	8
2.1.1 - Definições e Características.....	8
2.1.2 - Estruturas Cristalinas e Desordens Químicas	9
2.1.3 - Transformação de Fase Martensítica em Ligas Tipo Heusler Ni _{0,50} Mn _{0,50-x} Sn _x	12
2.1.4 - Propriedades Magnéticas	13
2.1.5 - Desordem nas Ligas Heusler Ni _{0,50} Mn _{0,50-x} Sn _x	16
2.1.6 - A Transformação de Fase Martensítica (TFM) e sua Influência sobre o Magnetismo	17
2.1.7 - O Efeito de <i>Exchange Bias</i> (EB) e o Estado Vidro de Spin Reentrante (VSR) em Ligas Heusler Ni _{0,50} Mn _{0,50-x} Sn _x	19
2.1.8 – A Mecanossíntese Aplicada às Ligas de Heusler Ordenada Ni ₂ MnSn.....	24
CAPÍTULO 3	29
3 – Introdução.....	29
3.1 – Preparação das Amostras	29
3.1.1 – Fusão	29
3.1.2 – Tratamento Térmico	30
3.1.3 – Moagem em Altas Energias (MAE)	31
3.2 – Técnicas de Análise.....	32
3.2.1 – Difração de Raios - X	33
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36

3.2.3 – Espectroscopia Mössbauer (EM).....	37
3.2.4 - Magnetometria	40
CAPÍTULO 4	43
4 Resultados e Discussões.....	43
4.1 - Influência da Desordem e da Redução de Tamanho de Grão sobre as Propriedades Estruturais e Magnéticas	43
4.1.2 – Efeito da Redução do Tamanho de Grão e da Desordem Química sobre a Transição Martensítica: Curvas M(T)	54
4.1.3 – Estudo Local da Desordem Química Via Espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn da Liga 0% ^{57}Fe	60
4.2 - Efeito da Moagem sobre o Fenômeno de <i>Exchange Bias</i> (EB) e Magnetocalórico (EMC).....	64
4.2.1 - Efeito de <i>Exchange Bias</i> (EB)	65
4.2.2 - Efeito Magnetocalórico (EMC)	70
4.3 - Desordem Química Induzida pela Dopagem de ^{57}Fe nos Diferentes Sítios da Estrutura $L2_1$	74
4.4 – Redução do Tamanho de Grão e a Influência da Desordem Química Induzida pela Moagem nas Ligas 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$	81
4.5 - Efeito do Tratamento Térmico sobre a Desordem Química na Fase $L2_1$ Induzida por Mecanossíntese	99
CAPÍTULO 5	105
5. Conclusão	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
APÊNDICE A.....	121
Efeito de <i>Exchange Bias</i> (EB).....	121
APÊNDICE B.....	127
O Efeito Magnetocalórico (EMC)	127
APÊNDICE C.....	132
Artigos Publicado	132
ANEXO A	148
Campos Hiperfinos nas Ligas Heusler: Modelos Teóricos	148

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - (a) Representação esquemática da estrutura $L2_1$. A rede consiste de 4 sub-redes CFC inter-penetrantes. (b) Representação esquemática da estrutura $C1_b$ idêntica a $L2_1$, mas com as vacâncias nos sítios X_2 [WEB84, GALA02].....10
- Figura 2.2 - Representação de três (I, II e III) possíveis desordens atômicas do tipo B_2 entre átomos Y e Z encontradas nas ligas de Heusler do tipo X_2YZ [SASI75, NANOMAG].....11
- Figura 2.3 - (a) Representação esquemática da densidade de orbitais eletrônicos para as ligas Heusler X_2MnZ , (b) Densidade de estados dos orbitais d para a liga ferromagnética Cu_2MnIn [BROW87].....15
- Figura 2.4 - (a) Curvas $M(T)$ para a liga $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com $x = 0,15$. Parte superior, curva $M(T)$ para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de *zero-field-cooling* (ZFC), *field-cooling* (FC) e *Field-heating* (FH), (b) Ampliação das curvas $M(T)$ na região da TFM. Os índices M_s , M_f , A_s , e A_f representam respectivamente as temperaturas de início e término da transição para os estados martensítico e austenítico, (c) Medidas de calorimetria diferencial de varredura para $120\text{ K} < T < 480\text{ K}$ [KREN05]..... 18
- Figura 2.5 - Curvas de magnetização em função do campo magnético nos processos ZFC e FC para ligas tipo Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$, obtidas com campo de resfriamento $\mu_0H = 5T$ na temperatura $T = 5\text{ K}$ [KHAN07].....20
- Figura 2.6 - (a) Campo de Exchange Bias (H_{EB}) e (b) Campo Coercivo H_C , ambos em função da temperatura para as ligas Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com diferentes valores de x [KHAN07].....22
- Figura 2.7 - (a) Parte real e (b) parte imaginária de susceptibilidade magnética (χ) AC medidas a diferentes frequências aplicadas na liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,36}Sn_{0,64}$. Em (b) a temperatura T_f é a temperatura abaixo do qual ocorre um degrau anômalo nas curvas de $M(T)$ [CHAT09].....23
- Figura 2.8 - (a) Espectro Mössbauer obtido a 80K da liga $Ni_{50}Mn_{36,5}^{57}Fe_{0,5}Sn_{13}$, (b) distribuição de B_{hf} obtidos a 80 K [UMET08].....24

- Figura 2.9 - Espectro Mössbauer a $T = 300$ K (esquerda) e 80 K (meio) para a liga de Heusler Ni_2MnSn após TT em valores de 773 K, 973 K e 1073 K. na parte inferior da Figura estão os EM da liga moída por 2h. À direita dos espectros são mostradas as curvas de probabilidades de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}), para os valores tomados de temperatura de TT de 80 K [CAËR02].....26
- Figura 2.10 - (a) DRX para as amostras Cu_2MnAl obtidas para tempos de moagem de 1h, 4h e 48h. (b) tamanho típico da partícula obtida pela moagem dos pós-elementares de 4h [ROBI95].....27
- Figura 2.11 - Difratoograma de raios-X da amostra Cu_2MnAl moída por 48 h e TT a 973 K por 5 minutos [ROBI95].....27
- Figura 4.1 - Micrografias, com ampliações entre 400 e 3000 vezes, obtidas no MEV para as ligas: (a) 0% ^{57}Fe , (b) 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, (c) 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e (d) 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. As fases presentes nas amostras, indicamos através das letras (A) e (B) nas suas respectivas micrografias.....44
- Figura 4.2 - Micrografia da amostra 0% ^{57}Fe , com as regiões de contorno de grão reveladas pelo ataque químico com a solução de Oberhoffer.....46
- Figura 4.3 - Micrografias, com ampliações de 800 vezes, obtidas no MEV para a liga 0% ^{57}Fe : (a) não moída (NM) e (b) moída por 90 s.....47
- Figura 4.4 - Difratoogramas de raios - X tomados a 300 K para a amostra 0% ^{57}Fe moída por diferentes tempos. Indicamos os tempos de moagem (t_m) na parte direita de cada difratograma. NM designa a amostra não moída. O difratograma inferior desta figura corresponde ao simulado para a estrutura $L2_1$ - ordenada da liga Heusler Ni_2MnSn . As figuras inseridas, na parte esquerda de cada difratograma, representam ampliações na faixa angular dos picos correspondentes aos planos (111) e (200).....49
- Figura 4.5 - Comportamento para o tamanho de grão (D) (em nm) e do parâmetro de rede (a) da estrutura cúbica (em Å) em função do tempo de moagem para a amostra 0% ^{57}Fe51

Figura 4.6 - Ilustração de um cristal que apresenta estruturas tipo mosaico. As linhas mais escuras representam o contorno de grão, quando observados por MEV. Dentro de cada um destes grãos, encontram as estruturas de mosaico. As setas vermelhas são perpendiculares a direção dos planos com índices de miller ($h_i k_i j_i$) com $i = 1, 2$ e 3 . Note o pequeno desvio angular das estruturas de mosaico com relação a direção dos planos designados por ($h_i k_i l_i$).....52

Figura 4.7 - Ilustração do efeito da moagem sobre os grãos cristalinos da estrutura tipo $L2_1$. Em (a), os grãos cristalinos antes do processo de moagem (b) os grãos começam a se partir, devido ao processo de moagem. Em (c) a moagem começa a induzir defeitos sobre a estrutura cristalina, partindo os grãos em pedaços cada vez menores.....52

Figura 4.8 - Curvas de $M(T)$ para a liga $0\%_{-57}\text{Fe}$ obtidas para diferentes tempos de moagem, com campo aplicado de 5 T , nos modos FH (símbolo \bullet) e FC (símbolo \square). Os parâmetros mostrados na figura, indicados por setas, caracterizam a curva $M(T)$ desta liga e, serão descritos no texto. A linha tracejada vertical nos ajuda a visualizar o efeito (inclinação) na transição de fase martensítica (forma da curva), devido ao processo de moagem e serve como referência, em relação a amostra não moída (NM), para visualizarmos o comportamento da temperatura de transformação martensítica (T_M) em função do tempo de moagem (t_m).....55

Figura 4.9 - Comportamento dos parâmetros definidos no texto a partir das curvas $M(T)$ obtidas nos modos FC e FH para a liga $0\%_{-57}\text{Fe}$ moída por diferentes tempos (t_m). Em (a) M_A , M_M^{10K} e em (b) $\Delta M/M_A$, ambos em função de t_m57

Figura 4.10 - Temperaturas de Curie da fase austenítica (T_C^A , símbolo \bullet) e temperatura de transformação martensítica (T_M , símbolo \circ) em função do t_m para a liga $0\%_{-57}\text{Fe}$. As linhas passando pelos dados experimentais servem de guia para os olhos.....59

Figura 4.11 - Curvas de $M(T)$ obtidas em campo de 5 T (esquerda) e respectivos espectros Mössbauer do ^{119}Sn obtidos em 300 K para a liga $0\%_{-57}\text{Fe}$ moída em diferentes tempos (direita).....64

Figura 4.12 - Ciclos de $M(H)$ (esquerda) tomados a 10 K para a liga Heusler tipo $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,36}$ ($0\%_{-57}\text{Fe}$) moídas em diferentes tempos (t_m), após resfriamento de

320 K até 10 K na presença de um campo aplicado de 2T dos pós compactados. As inserções mostram a parte central dos ciclos de histerese para uma melhor visualização do deslocamento horizontal.....66

Figura 4.13 - Variação dos valores de H_{EB} (símbolo ■) e H_C (símbolo o), obtidos a partir da curva de $M(H)$ obtidas em FC em um campo aplicado 2 T, em função do t_m para a liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ (0% ^{57}Fe).....67

Figura 4.14 - Comportamento do campo de *exchange bias* (H_{EB}) em função da temperatura para as ligas 0% ^{57}Fe (NM) (escala da esquerda e símbolo ●) e, moída por 90 s (escala da direita e símbolo □).....68

Figura 4.15 - Comportamento do campo coercivo (H_C) em função da temperatura para as ligas $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ (0% ^{57}Fe) NM e moída por 90 s.....70

Figura 4.16 - Dependência com a temperatura da variação de entropia magnética sob a variação do campo magnético de 50 kOe [ΔS_m (T, 50 kOe)] para a liga 0% ^{57}Fe e, diferentes tempos de moagem.....72

Figura 4.17 - Comportamento da variação de entropia magnética máxima (ΔS_m^M) em função do t_m para a liga 0% ^{57}Fe . O campo aplicado foi de $\mu_0 H = 5$ T.....73

Figura 4.18 - À direita: curvas de $M(T)$ obtidas em campo de 5 T para a liga (de cima para baixo) 0% ^{57}Fe , 1% ^{57}Fe -Ni, 1% ^{57}Fe -Mn e 1% ^{57}Fe -Sn, nos modos em FH (símbolo ●) e FC (símbolo □). À esquerda: respectivos difratogramas de raios - X obtido a 300 K. Em cada difratograma, mostramos ampliações dos picos de difração (111), que são únicos da fase $L2_1$76

Figura 4.19 - Espectros Mössbauer, tomados a 300 K, do ^{57}Fe (esquerda) e do ^{119}Sn (direita) para as ligas 1% ^{57}Fe -Ni, 1% ^{57}Fe -Mn e 1% ^{57}Fe -Sn. Os sub - espectros em azul representam uma fase magnética, enquanto os sub - espectros em vermelho representam fases não magnéticas.....78

Figura 4.20 - Comparação entre os espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as ligas 1% ^{57}Fe -Ni, 1% ^{57}Fe -Mn e 1% ^{57}Fe -Sn medidos em 20 K (painel da esquerda) e em 300 K (painel da direita).....81

Figura 4.21 - Difratomogramas de raios - X para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes tempos. Indicamos os tempos de moagem na parte direita de cada difratograma. As figuras inseridas na parte esquerda de cada difratograma são picos de Bragg dos planos (111) e (200).....82

Figura 4.22 - Difratomogramas de raios - X para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída por diferentes tempos. Indicamos os tempos de moagem na parte direita de cada difratograma. As figuras inseridas na parte esquerda de cada difratograma são picos de Bragg dos planos (111) e (200).....83

Figura 4.23 - Comportamento para os tamanhos de grãos (D) (em nm) e parâmetros de rede (a) (em Å) em função do tempo de moagem para as ligas 1% ^{57}Fe -Ni (a) e 1% ^{57}Fe -Sn (b).....84

Figura 4.24 - Curvas de magnetização obtidas nos modos FC e FH em campo aplicado de 50 mT, para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes t_m . As linhas, nas cores verde e rosa, são referências com relação à amostra NM, que mostram a tendência nas variações da temperatura de transição martensítica, T_M e a temperatura de Curie, T_C , respectivamente, em função do t_m86

Figura 4.25 - Temperatura de Curie austenítica (T_C^A) em função do tempo de moagem para a liga 1% ^{57}Fe -Ni. Estimamos estes valores por extrapolação das curvas de $M(T)$ em campo de 50 mT durante a transição FM - PM no estado austenítico (definido para valor onde a magnetização é nula).....87

Figura 4.26 - Espectros Mössbauer tomados em 300 K (painel à esquerda) e em 20 K (painel central) para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes tempos. No painel à direita, os gráficos de $P(B_{hf})$ correspondentes à distribuição de B_{hf} dos espectros tomados em 20 K. As linhas nas cores azuis e vermelhas são os sub - espectros que usamos para ajustar estes espectros. Usamos cores distintas para se referir aos átomos de Fe nas fases A (300 K) e M (20 K), respectivamente.....90

Figura 4.27 – Comportamento dos deslocamentos isoméricos da distribuição de B_{hf} (δ^{DIST} , símbolo ●) e do singlete (δ^{SING} , símbolo o) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída em diferentes tempos.....91

Figura 4.28 - Comportamento das áreas das componentes magnética (A^{DIST} , símbolo ●) e não magnética (A^{SING} , símbolo o) obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída em diferentes tempos.....91

Figura 4.29 - Curvas de $M(T)$ para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída por diferentes tempos e obtidas nos modos FC e FH para um campo aplicado 50 mT. As linhas nas cores verde e rosa são referências, com relação à amostra NM, que mostram a tendência nas variações das temperaturas de transição martensítica, T_m , e de Curie, T_c , respectivamente, em função do t_m95

Figura 4.30 - Temperatura de Curie austenítica (T_C^A) em função do tempo de moagem para a liga 1% ^{57}Fe -Sn. Determinamos estes valores diretamente das curvas $M(T)$ para valores nulos de magnetização.....96

Figura 4.31 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe (painel da esquerda) obtidos em 300K para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída em diferentes tempos. No centro do painel, os espectros obtidos para esta liga pulverizada (NM) e moída por 130 s, acompanhados dos respectivos gráficos de $P(B_{hf})$. Indicamos os tempos de moagem no painel da esquerda. As linhas vermelhas representam singletos, as azuis a distribuição de B_{hf} para as medidas em 300 K e, as marrons, a distribuição de B_{hf} para as medidas realizadas em 20 K.....98

Figura 4.32 - Comportamento do deslocamento isomérico, δ , da componente singlete obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída por diferentes tempos.....99

Figura 4.33 - À esquerda, difratogramas de raios - X obtidos em 300 K. À direita, as curvas de $M(T)$ nos processos FC e FH (para um campo de 50 mT) para a liga 1% ^{57}Fe -Mn não moída (NM), moída por 220 s (M_{220}) e moída por 220 s com um posterior

tratamento (M_220TT). As figuras inseridas no lado esquerdo de cada difratograma, são ampliações dos picos de Bragg referentes aos planos (111) e (200).....100

Figura 4.34 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe não moída (NM), moída por 220 s (M_220) e moída por 220 s com posterior TT a 1023 K (M_220TT). Os sub-espectros que usamos para os ajustes são: uma componente magnética (linha azul) e um singleto (linha vermelha). Do lado direito desta figura plotamos as respectivas curvas de distribuição de B_{hf}103

Figura A.1 - Diagrama esquemático da configuração do spin nas camadas FM e AF antes e depois do processo de FC [NOGU05].....123

Figura A.2 - Diagrama esquemático da configuração dos spins nas camadas FM e AF ao longo do laço de histerese magnético (em diferentes estágios da magnetização) de um sistema com [NOGU05].....124

Figura B.1 - Comportamento característico da entropia total versus temperatura para dois diferentes valores de campo magnético. O EMC está associado à variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} (seta B) e à variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} (seta BC). O ciclo fechado A' - B' - C' - D' é o ciclo de Carnot para um material refrigerante magnético.....131

Figura AN.1 - Variação do CMH em função do número atômico (Z) de impurezas em matriz de Fe [RAO75].....153

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composições obtidas por EDS para as Fases (A) e (B) das ligas 0% ^{57}Fe , 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. Os números são dados em % atômica de cada elemento.	45
Tabela 4.2 - Índices de Millër e posições angulares do padrão de difração de uma estrutura L21 simulada pelo programa POWDER CELL, com parâmetro de rede igual a 6 Å.....	50
Tabela 4.3 - Parâmetros hiperfinos (campo magnético hiperfino- B_{hf} ; deslocamento isomérico - δ ; largura de linha - Γ ; desdobramento quadrupolar - Qua e área relativa de cada sub-espectro - Área, obtidos dos espectros Mössbauer do ^{119}Sn tomados em 300K para a amostra 0% ^{57}Fe para diferentes t_m	61
Tabela 4.4 - Parâmetro de rede (a) e tamanho de grão (D) da estrutura tipo L2 ₁ (T = 300K) determinados a partir dos difratogramas de raios - X das amostras 0% ^{57}Fe , 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$	75
Tabela 4.5 - Parâmetros definidos nas curvas M(T) da Figura 4.12. Nas colunas da esquerda para a direita temos a magnetização martensítica máxima a 70K ($M_M^{70\text{K}}$), a magnetização máxima no estado austenítico (M_A), a variação relativa da magnetização no estado austenítico ($\Delta M/M_A$), a temperatura onde ocorre a TFM (T_M) e a histerese térmica na TFM (ΔT).....	75
Tabela 4.6 - Parâmetros hiperfinos (δ , Γ , B_{hf} , Qua e Área) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe e do ^{119}Sn tomados a 300K para as ligas 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. Os respectivos sub - espectros são uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e um singleto.....	79
Tabela 4.7 - Parâmetros definidos das curvas M(T) ($M_M^{20\text{K}}$, M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT) obtidas em um campo de 50 mT para a liga 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$ moída até 100 s.	88
Tabela 4.8 - Parâmetros físicos $M_M^{20\text{K}}$, M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT obtidos das medidas de M(T) da liga 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$ moída em diferentes tempos em um campo de 50 mT.	96

Tabela 4.9 - Valores da magnetização a 20 K na fase martensítica, (M_M^{20K}), magnetização máxima na fase austenítica (M_A), variação relativa de magnetização obtido na TFM ($\Delta M/M_A$) e histerese térmica (ΔT) obtidos das curvas $M(T)$ em campo de 50 mT e, os parâmetros de rede da fase cúbica (a) e tamanhos de grãos (D) obtidos dos difratogramas a 300 K das amostras não moída (NM), moída 220s (M_{220}) e moída por 220s com posterior TT a 1023 K (M_{220TT})..... 101

Tabela 4.10 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Mn não moída, moída por 220 s e moída por 220 s com posterior TT. 104

CAPÍTULO 1

1 - Introdução

Grande parte dos minerais magneticamente ordenados encontrados na natureza apresenta o ferro como um dos seus constituintes, e até o início do século XX, todos os materiais ferromagnéticos sintetizados nos laboratórios continham, pelo menos, um dos metais de transição 3d ferromagnéticos à temperatura ambiente (Fe, Co, Ni) [SILV79]. Em 1903, Friedrich Heusler demonstrou o ferromagnetismo, acima da temperatura ambiente, em ligas Cu_2MnAl e Cu_2MnSn , que são constituídas de metais não ferromagnéticos. Estas ligas despertam até a atualidade enorme interesse da comunidade científica, já que as teorias do magnetismo podem ser testadas e confrontadas com dados experimentais [FRIE62, GELD70, CAMP75, SILV79]. Estudos destas ligas e de outras posteriormente fabricadas nesta estequiometria mostraram que as propriedades estruturais e magnéticas estão intimamente ligadas ao ordenamento no arranjo atômico dos constituintes e, principalmente que o magnetismo é devido aos átomos de Mn [KÜBL86].

As ligas Heusler ordenadas são, portanto, aquelas que possuem fórmula estequiométrica X_2YZ , onde X e Y são metais de transição interna (elementos *d* da Tabela Periódica) e Z um metal/semimetal com configuração eletrônica *sp* [KREN05a, GALA08]. Adicionalmente, elas devem se cristalizar, à temperatura ambiente, na fase cúbica de face centrada (CFC), com estrutura cristalina do tipo L2_1 [KREN05a]. Esta estrutura tipo L2_1 é formada por oito sub-redes cúbicas com dois átomos formando a base (estrutura do CsCl - tipo B_2) [BROW06].

As ligas Heusler X_2YZ constituem um dos melhores exemplos de sistemas magnéticos relativamente diluídos e, que têm um metal tipo *d* comportando-se com

magnetismo tipo localizado [KÜBL86]. Com isto, inúmeros trabalhos teóricos e experimentais vêm buscando explicar o mecanismo que dá origem ao magnetismo nestas ligas e, então, propiciando um conhecimento dos diversos fenômenos estruturais e magnéticos observados [PLOG99, BROW07].

Especificamente para ligas Heusler X_2MnZ tem-se uma vasta quantidade de trabalhos reportados na literatura [POTT29, BRAD33, GELD70, KHOY78, SILV79, BETH79, GAVR95, AYUE99, BROW06, CHAT10]. Como principais resultados destes estudos, têm - se o consenso de que quando os átomos de Ni e Sn ocupam os sítios de X [8(c)] e Z [4(b)] respectivamente da estrutura $L2_1$, formando a liga Ni_2MnSn , o estado ferromagnético (FM) é governado pelos átomos de Mn, que contribuem com um momento magnético da ordem de 3,5 a 4,0 μ_B /átomo [AYUE99]. Os átomos de Ni possuem um momento magnético da ordem de 0,2 μ_B e o Sn não têm momento magnético. Além disso, esta liga possui temperatura de Curie (T_C) da ordem de 344 K, e não possui transição de fase estrutural induzida por temperatura e/ou por campo magnético aplicado [CHAT10].

Por outro lado, quando a estequiometria da liga Heusler Ni_2MnSn é alterada com um excesso de átomos Mn ocupando sítios dos átomos Sn [$Ni_2Mn_{2-y}Sn_y$ ou equivalentemente $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$], o material passa a apresentar ricas propriedades estruturais e magnéticas [KREN05a]. Especificamente, estas ligas ($Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$) apresentam uma transição de fase estrutural denominada de transformação martensítica (TFM), quando a concentração de Sn encontra-se no intervalo $0,11 \leq x \leq 0,16$ [KREN05a, BROW06, PASS09]. A TFM modifica, relativamente à fase de altas temperaturas ($L2_1$), as distâncias inter-atômicas e, conseqüentemente, afeta as interações magnéticas de troca. Esta transformação tem características de uma transição de fase de primeira ordem e ocorre dentro do estado sólido, sem difusão atômica. Em outras

palavras, o processo de transformação ocorre pela re-acomodação de planos inteiros de átomos, quando a amostra sofre resfriamento e, portanto passa de uma estrutura cristalina tipo $L2_1$ (altas temperaturas) para uma fase de menor simetria, por exemplo, tetragonal ou ortorrômbica no resfriamento e na transformação estrutural inversa no aquecimento da amostra [KREN05a, BROW06].

É importante ressaltarmos que este excesso de Mn proporciona um arranjo desordenado quimicamente devido às ocupações aleatórias nos sítios de Mn [4(a)] e Sn [4(b)]. Todavia, a estrutura cristalina ainda permanece com uma ordem do tipo $L2_1$, mas com desordem na sub-rede B_2 , que então designamos por estrutura $L2_1-B_2$ [SASI75]. Esta desordem química $L2_1-B_2$ pode ser ocasionada ou por diferentes condições experimentais (temperatura e tempo de tratamento térmico da amostra) [SASI75] ou pela quebra da estequiometria do composto X_2YZ [BHOB08]. Ela pode ser estimada qualitativamente através de medidas de difração de raios-X, onde no difratograma observa-se uma redução na intensidade relativa do plano cristalino (111) [ou um decréscimo das intensidades relativas de planos com índices de Miller ímpares] relativamente ao da liga ordenada Ni_2MnSn [CARB92, VADA08]. Do ponto de vista magnético, o excesso provoca alterações nas interações magnéticas de troca dos átomos de Mn, conseqüentemente podendo favorecer acoplamentos antiferromagnéticos (AF) entre átomos de Mn de distintas sub-redes ou ainda estados tipo vidro de spin (VS) devido à competição entre as interações FM e AF existente em uma mesma sub-rede das ligas Heusler ricas em Mn [CHAT09].

De fato, um estudo recente demonstrou que as desordens nas sub-redes B_2 ($L2_1-B_2$), causadas pelo excesso de Mn, provocam uma desigualdade entre as distâncias de Ni-Mn(Y) (Mn nos sítios Y [4(a)]) e Ni-Mn(Z) (Mn nos sítios Z [4(b)]) [BHOB08]. Esta desordem química influencia na hibridização dos orbitais $d-d$ dos átomos de Ni e

Mn que, por sua vez, leva a uma distorção estrutural do tipo Jahn–Teller [BHOB08], sugerida como sendo a origem da TFM.

Em geral, tem-se observado que a TFM nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$, com $0,11 \leq x \leq 0,16$, está intrinsecamente relacionada com as seguintes observações experimentais: (i) Efeito de Memória de Forma (EMF), (ii) Efeito Magnetoelástico e Magnetostrictivo, (iii) Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG), (iv) Efeito de Polarização de Troca ou *Exchange Bias* (EB), dentre outros [OTSU98, AKSO07, LI07, KAIN08].

O efeito magnetocalórico convencional, ou simplesmente, efeito magnetocalórico (EMC) representa um aumento de temperatura verificado na maioria dos materiais magnéticos quando os mesmos são submetidos à presença de campo magnético externo [PECH99]. Entretanto, em alguns materiais magnéticos, como, por exemplo, nas ligas Heusler com TFM, há uma redução na temperatura quando estes materiais são submetidos à aplicação de campo magnético. Neste último caso, o fenômeno é dito Efeito Magnetocalórico Inverso (EMCI) [KREN05b, KREN07].

Outro fenômeno físico interessante que aparece nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$, relacionado com suas propriedades magnéticas, é o efeito de Polarização de Troca, ou *Exchange Bias* (EB) [LI07, KHAN07]. O efeito de EB nas ligas tipo Heusler é observado pelo deslocamento do laço de histerese magnética ao longo do eixo do campo magnético, quando a liga é resfriada na presença de campo magnético a partir da fase austenítica (estrutural $L2_1$) [KHAN07]. É importante dizermos que nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$, com $0,11 \leq x \leq 0,16$, o efeito de EB está relacionado ao acoplamento magnético entre spins interfaciante de estados FM e AF, ou ainda entre spins de estados FM e VS, que ocorrem no estado martensítico à

baixas temperaturas devido as desordens químicas [UMET08, CHAT09, PASSA09, ALVE10].

Com relação às propriedades mecânicas das ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$, vem sendo reportado na literatura a sua alta fragilidade para o intervalo de composição de Sn de $0,11 \leq x \leq 0,16$ [KREN05(a), ALVE10]. Aliado a este fato, estas ligas, em processos cíclicos de transformação estrutural (TFM), podem ter a desordem química aumentada, alterando significativamente suas propriedades magnéticas e reduzindo a eficiência deste material, por exemplo, como um sólido refrigerante em refrigeradores magnéticos [SHAMB09, HECZ00]. Portanto, é fundamental que entendamos o processo de indução de desordem química nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$. Para isto temos que encontrar um mecanismo de indução de desordens de maneira controlada. A técnica apropriada dentro de nosso conhecimento é a Moagem em Altas Energias (MAE), eficaz para preparar materiais nano-estruturados com desordem química “controlada” pelo tempo de moagem [BENJ29, SURY01]. De fato, a MAE já foi utilizada para um estudo comparativo da desordem química provocada ou por tratamento térmico e/ou por MAE na liga Heusler Ni_2MnSn [CAËR02] ou ainda para provocar desordem química na liga tipo Heusler $\text{Ni}_{0,52}\text{Mn}_{0,24}\text{Ga}_{0,24}$, e demonstrar que o ordenamento atômico pode ser re-ativado após tratamento térmico em temperaturas inferiores a de fusão dos constituintes [BING07].

Nesta tese de doutorado, optamos pelo estudo da liga tipo Heusler na composição $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, pois trabalhos preliminares [IZAB09, PASSA09] mostraram que as transformações de fase estrutural e magnética ocorrem em temperaturas próximas, o que enriquece as propriedades magnéticas deste material [BROW06, KREN05(a), PASS09]. Além disso, a transformação de fase estrutural ocorre próxima à temperatura ambiente, fazendo com que esta liga venha ser

investigada para ser empregada como um sólido refrigerante, já que apresenta o efeito magnetocalórico gigante [KREN05b, HAN07, SHAR07]. Particularmente, estudamos a influência da desordem atômica na sub-rede B_2 da liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$, induzida pela dopagem com átomos de ^{57}Fe nos diferentes sítios da estrutura $L2_1 - B_2$ e também pela aplicação da técnica de MAE na liga ordenada (fundida e tratada termicamente). Por um lado, objetivamos usar a MAE para induzir defeitos nos grãos de maneira “controlada”, já que o tempo de moagem é um parâmetro físico ajustável. Estes defeitos induzidos, em tempos pré-determinados, nos ajudam a entender a perda de eficiência deste material devido às mudanças nas suas propriedades magnéticas. Por outro lado, objetivamos usar a substituição por ^{57}Fe para buscar melhorar as propriedades mecânicas desta liga e também servir de átomos sonda para estudar a desordem química localmente, via medição das interações hiperfinas nos diferentes sítios. Investigamos, portanto as interações hiperfinas pela técnica de Espectroscopia Mössbauer dos átomos de ^{119}Sn (constituente natural da liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$) e nos distintos sítios dos átomos de ^{57}Fe que substituem parcialmente os átomos de Ni, Mn e Sn. Correlacionamos as medidas de interações hiperfinas com as propriedades estruturais e magnéticas de volume obtidas para as amostras não moídas (NM) e moídas em tempos pré-determinados.

Realizamos o seguinte desenvolvimento para esta tese:

- No Capítulo 2, faremos uma breve revisão sobre as propriedades estruturais e magnéticas de ligas Heusler, especificamente para aquelas à base de Mn.
- No Capítulo 3, apresentaremos as técnicas experimentais utilizadas para produção e caracterização das ligas aqui estudadas.

- No Capítulo 4, apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais provenientes da moagem, dopagem e do tratamento térmico, ressaltando suas influências sobre as propriedades magnéticas da liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$.
- No Capítulo 5, apresentaremos nossas conclusões.
- Nos APÊNDICES A e B, faremos uma breve revisão do EMC e do efeito de EB.
- No APÊNDICE C, mostraremos o artigo publicado com este trabalho de doutoramento.
- Por fim, no ANEXO A, discutiremos as interações hiperfinas e faremos um breve apanhado sobre os principais modelos, que buscam descrever as interações magnéticas nas ligas Heusler.

CAPÍTULO 2

2 - Aspectos Teóricos

2.1 - Ligas de Heusler

2.1.1 - Definições e Características

A descoberta das ligas de Heusler se deu em 1903 pelo químico e engenheiro de minas Friedrich Heusler, que ao adicionar metais com configuração eletrônica tipo sp (Al, In, Sn, Sb e Bi) à liga Cu-Mn favorecia o aparecimento de um estado FM acima da temperatura ambiente, mesmo que seus elementos constituintes isoladamente, não fossem ferromagnéticos. Após alguns estudos de difração de raios - X e dispersão anômala, Bradley e Rodgers [BRAD34, SASI75] concluíram que no sistema Cu-Mn-Al, a estrutura cristalina é formada pela combinação de ordem tipo B2 de dois compostos binários XY e XZ. Estes binários possuem estrutura cristalina cúbica simples tipo a do CsCl (dois átomos na base) e, a combinação dos compostos CuMn e CuAl produzem assim, a liga Heusler Cu_2MnAl . O difratograma de raios - X (DRX) sugeriu que a estrutura cristalina era de fato formada por oito sub-redes cúbicas do tipo B_2 , designadas por estrutura $L2_1$. Dessa forma, as ligas Heusler são compostos ternários, obtidos da mistura de três elementos metálicos, em geral, por metais de transição e elementos sp, estabilizados por fases com fórmulas estequiométricas do tipo X_2YZ . Há entretanto, a possibilidade de reduzir em uma unidade o elemento X, favorecendo a estequiometria XYZ. [PLOG99, GALA02]. Em geral, podemos agrupar os elementos da Tabela periódica aos constituintes X, Y e Z, das ligas Heusler, tais que:

- X - São elementos com os orbitais *d* mais que meio cheios ($n > 5$ elétrons). Os elementos X mais freqüentemente usados são Fe, Co, Ni, Cu e Pd [KLÜB83];

- Y - São elementos com os orbitais d menos que meio cheios ($n < 5$ elétrons).
Uma das ligas Heusler com propriedades magnéticas mais interessantes é aquela em que o elemento Y é o Mn [PLOG99, KLÜB83]. É importante ressaltar que os compostos onde Mn assume a posição X são muito raros. Dentro de nosso conhecimento, apenas dois sistemas deste tipo foram estudados experimentalmente: Mn_2VAl e Mn_2VGa ; [SASI75]
- Z - São elementos com configuração eletrônica sp , ou seja, metais com os orbitais d completos ou vazios ($n = 10$ ou zero, respectivamente). Os elementos mais usuais são: Al, Ga, Si, Sn, Sb e In [PLOG99, GALA02].

As ligas Heusler de estequiometria X_2YZ são chamadas de Heusler completamente ordenada, ou *Full Heusler*, e possuem estrutura cristalina do tipo $L2_1$ [BETH79, GAVR96, BRAD34]. Já as ligas Heusler de estequiometria XYZ são conhecidas como Heusler semi-ordenadas, ou *Half Heusler*, e possuem estrutura cristalina do tipo $C1_b$ [GALA02, GALA05]. Apresentaremos os detalhes destas estruturas na próxima secção.

2.1.2 - Estruturas Cristalinas e Desordens Químicas

As ligas Heusler X_2YZ ordenadas com estrutura cristalina tipo $L2_1$, estão representadas na Figura 2.1 (a), com oito átomos X ocupando sítios 8c (esferas vermelhas), quatro átomos Y ocupando posições 4a (esferas azuis) e quatro átomos Z localizados nas posições 4b (esferas verdes), de acordo com a notação Wyckoff [WEBS84, GALA02]. A disposição dos átomos Y e Z nesta estrutura é tal que os átomos idênticos estão em posições diametralmente opostas no mesmo plano e com inversão dos átomos entre dois planos adjacentes, ou seja, os átomos idênticos do mesmo plano estão rotacionados de 90° com relação aos planos adjacentes. Somente

com este arranjo atômico a estrutura é dita tipo $L2_1$ ordenada. Qualquer outro arranjo entre os átomos gera uma desordem atômica como veremos adiante.

A estrutura $L2_1$ pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (simetria cristalográfica nº: 225), e pode ser descrita pela correlação de quatro sub-redes cúbicas de faces centradas (CFC) inter-penetrantes, representadas pela ocupação dos sítios cristalinos X, Y e Z. A célula unitária é a de uma rede CFC com 4 átomos formando a base, sendo que dois átomos X se localizam em X_1 (0 0 0) e X_2 ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$); um átomo Y em ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$) e um átomo Z em ($\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$) [WEBS84, GALA02]. A liga Heusler XYZ de estrutura tipo $C1_b$ pode ser descrita por três sub-redes CFC, representadas pela ocupação de três sítios cristalinos X₁, Y e Z. Esta estrutura é similar ao da estrutura $L2_1$, exceto pela ausência de átomos X, que ocupam os sítios cúbicos X_2 . A ausência dos átomos X é representada por quadrados vermelhos na Figura 2.1 (b)

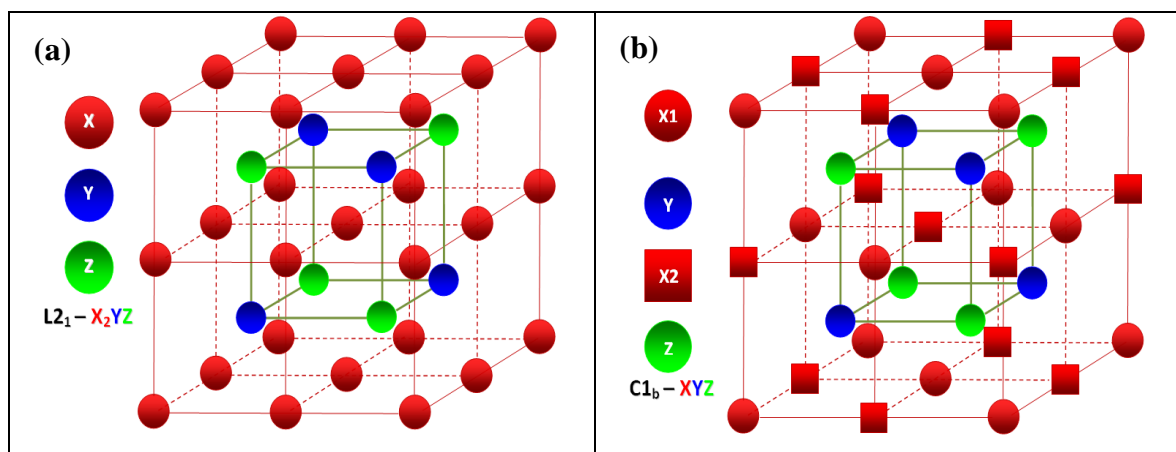


Figura 2.1 - (a) Representação esquemática da estrutura $L2_1$. A rede consiste de 4 sub-redes CFC inter-penetrantes. (b) Representação esquemática da estrutura $C1_b$, idêntica a $L2_1$, mas com as vacâncias nos sítios X_2 [WEB84, GALA02].

Existem duas formas simplificadas de desordem química na estrutura tipo $L2_1$: as do tipo A_2 e B_2 . É bastante comum encontrar a desordem química produzida durante o processo de fabricação das ligas Heusler X_2YZ . Assim, quando a desordem química envolve átomos dos sítios de X e Z (e também X e Y), a estrutura cristalina continua

cúbica, mas agora de corpo centrado, grupo espacial $Im\bar{3}m$, dita do tipo A_2 . Quando a desordem atômica envolve átomos dos sítios de Y e Z, ou seja, entre as sub-redes cúbicas simples do tipo CsCl (grupo espacial $Pm\bar{3}m$) tem - se uma desordem na sub - rede B_2 . Nas ligas Heusler X_2YZ há uma grande chance de ocorrer desordem química do tipo B_2 , proveniente do processo de fabricação (fusão e tratamento térmico) [SASI75].

O processo de moagem pode induzir tanto desordens do tipo B_2 [CAËR02, BING07], quanto possivelmente do tipo A_2 . Na Figura 2.2 ilustramos as possíveis desordens nas sub-redes B_2 entre os átomos Y e Z. Esta desordem química tipo B_2 muda a distância entre os átomos Y responsáveis pelo magnetismo, consequentemente favorecendo mudanças nas propriedades magnéticas [SASI75, NANOMAG].

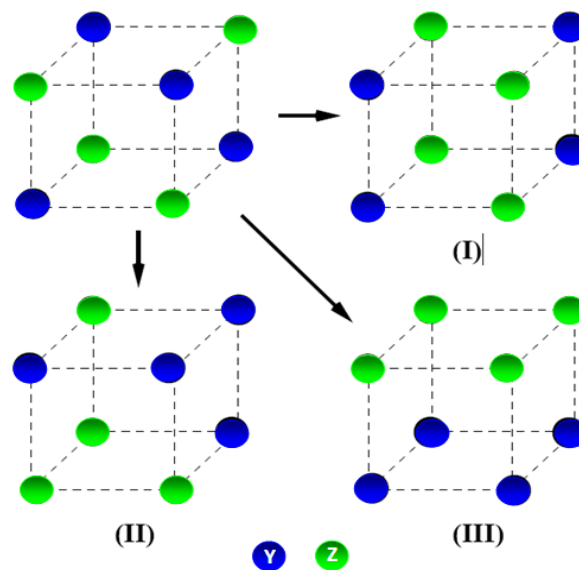


Figura 2.2 - Representação de três (I, II e III) possíveis desordens atômicas do tipo B_2 entre átomos Y e Z encontradas nas ligas de Heusler do tipo X_2YZ [SASI75, NANOMAG].

2.1.3 - Transformação de Fase Martensítica em Ligas Tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$

A liga Heusler Ni_2MnGa possui a transformação de fase martensítica (TFM), enquanto que essa só é favorecida na liga Ni_2MnSn , quando há um excesso de Mn no sítio de Sn, produzindo uma desordem química do tipo B_2 . Neste caso, a TFM ocorre na composição nominal $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ e, para o intervalo $0,11 \leq x \leq 0,16$ [KREN05a]. Particularmente, tem sido reportado na literatura que cerca de 60 % e 40% são as respectivas ocupações por átomos de Mn e Sn nos sítios Z [4(b)] no caso das ligas $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ com $x = 0,14$ [BHOB08].

A transformação de fase martensítica (TFM) é uma transição estrutural com calor latente (característica de uma transição de 1ª ordem), que ocorre no estado sólido através de uma alteração no comprimento ou na direção das ligações químicas entre os íons da rede cristalina (escorregamento ou macla entre planos adjacentes), sem contudo causar o rompimento das ligações primárias [NISH78, SARD08]. Tal transformação estrutural ocorre sem que haja difusão dos íons da estrutura. Normalmente, sob resfriamento, uma fase de alta simetria (fase austenítica ou CFC) se transforma em uma fase de menor simetria, tipo tetragonal ou ortorrômbica, quando o material é levado de altas para baixas temperaturas [KREN05a, SARD08]. A TFM faz com que as ligas Heusler adquiram propriedades interessantes, como as descritas no Capítulo 1 e, que podem apresentar amplas aplicações tecnológicas, tais como: em sistemas de válvulas de spin, sensores magnéticos, materiais magnetocalóricos e outros [KREN05b]. Particularmente, para a liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ [$\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ com $x = 0,14$], a TFM ocorre em temperaturas da ordem de 230 K [BROW06], onde acima desta temperatura o material se encontra na fase austenítica (estrutura $L2_1$ com parâmetro de rede $a \sim 6,002$ Å) e abaixo desta, na fase martensítica com estrutura cristalina tipo ortorrômbica e,

parâmetros de rede $a = 8,5837 \text{ \AA}$, $b = 5,6021 \text{ \AA}$ e $c = 4,3621$ [BROW06]. Durante a TFM a estrutura cristalina e, as distâncias inter-atômicas mudam e, com isto, as interações magnéticas de troca são também modificadas. Estes fatos, por sua vez, favorecem um enriquecimento das propriedades físicas do material, como veremos abaixo [KREN05a, UMET08].

2.1.4 - Propriedades Magnéticas

Em famílias similares de ligas Heusler, existem sistemas que apresentam magnetismo de caráter localizado e também aquelas com caráter de magnetismo itinerante e, devido a isso, os mais diversos estados magnéticos podem ser encontrados nestes materiais. Entre os estados magnéticos já observados, destacamos: FM, AF, ferrimagnético (FI), helimagnetismo e paramagnetismo de Pauli [WEBS88, SASI75, PIER97].

2.1.4.1 – Ferromagnetismo

A maioria das ligas Heusler se ordena ferromagneticamente e tem um baixo campo de anisotropia magnética (material magneticamente mole). Estudos de difração de nêutrons mostram que nas ligas ordenadas X_2MnZ , o estado FM deve-se basicamente aos átomos de Mn com um momento magnético na faixa de 3,5 a $4\mu_B/\text{átomo}$, enquanto que os átomos X e Z quase não contribuem para o magnetismo do sistema [HELM87, SASI75, AYUE99]. Desde então, vários estudos experimentais e teóricos têm sido realizados para prever a contribuição magnéticas dos elementos X (orbitais 3d) e Z (orbitais sp) nas ligas Heusler [BJEN70, KUBL83, SASI75, BROW06, UMET08]. Tem sido demonstrado que a concentração de elétrons sp tem importância primária na estabilidade das propriedades magnéticas, influenciando no tipo da ordem magnética.

Por outro lado, os metais usados como X têm forte influência no parâmetro de rede destas ligas. Em geral, a escolha de X determina a separação entre os átomos de Mn, causando um aumento ou uma diminuição da interação indireta entre os átomos de Mn [KÜBL83]. A sobreposição de orbitais 3d dos átomos de Mn vizinhos não se dá de forma direta, mas sim por meio dos elétrons dos átomos Z, que acoplam seus orbitais p, com os orbitais d dos átomos Y (Mn) magnéticos, através de uma interação de troca, que indiretamente acoplam os átomos de Mn [BJEN70, KÜBL83]. Logo, a escolha de X tem como consequência, uma maior ou menor intensidade dos acoplamentos magnéticos entre os átomos de Mn. Em resumo, trabalhos experimentais têm demonstrado que em ligas Heusler X_2MnZ ambos os átomos em sítios de X e Z possuem papéis fundamentais na estabilização das propriedades magnéticas [SASI75, WEBS88, ISHI95].

2.1.4.2 - Antiferromagnetismo (AF) e Ferrimagnetismo (FI)

Embora a maioria das ligas Heusler possua ordem FM, há casos de ordem AF. A ordem AF é observada nas ligas com estruturas tipo $C1_b$, $L2_1$ e B_2 [KÜBL83, WEBS88]. Em princípio, a ordem AF é favorecida quando ocorre desordem química do tipo B_2 na estrutura cristalina $L2_1$, pois os átomos de Mn apresentam menores distâncias entre si, e o estado AF é o fundamental. Alguns exemplos reportados na literatura são de ligas Cu_2MnSb e Pd_2MnIn com desordem B_2 [KÜBL83, WEBS88].

Em casos peculiares, onde átomos de Mn comportam - se como átomos do tipo X (sítio 8c da fase $L2_1$) podem ocorrer situações onde acoplamento ferrimagnético (FI) é o mais estável. Como exemplo, o momento magnético do átomo X na liga Mn_2VAl , é alto e da ordem de $\pm 1,5 \mu_B$, enquanto o Vanádio (V) tem momento de $0,9 \mu_B$ e, se acopla antiparalelamente ao átomo Mn (ferrimagnetismo) [WEBS88]. Cabe ressaltar que o

estado FI é relativamente raro de ser encontrado nas ligas Heusler e até o momento tem sido reportado para as ligas Heusler CoMnSb com estrutura $C1_b$, Mn_2VAI e Mn_2VGA com desordem B_2 [KÜBL83, WEBS88].

2.1.4.3 – Origem do Magnetismo nas Ligas Heusler tipo X_2MnZ

Cálculos de estrutura de banda da liga Heusler Cu_2MnIn , realizados por Kübler e cols [KÜBL83], trouxeram informações sobre os detalhes da formação e acoplamentos dos momentos magnéticos nas ligas Heusler à base de Mn.

Estes cálculos de estrutura de banda mostraram que o momento magnético está basicamente confinado aos átomos de Mn, conforme experimentalmente obtido [HELM87]. Particularmente, no estado FM, os elétrons de spins *up* de orbitais *d* do Mn estão hibridizados com orbitais *d* de átomos X, formando uma banda comum *d*. Todavia, os elétrons de orbitais *d* dos átomos X e dos átomos de Mn da banda de spin *down* não possuem esta hibridização, pois o orbital *3d down* do Mn está vazio, conforme esquema de banda representado na Figura 2.3 (a).

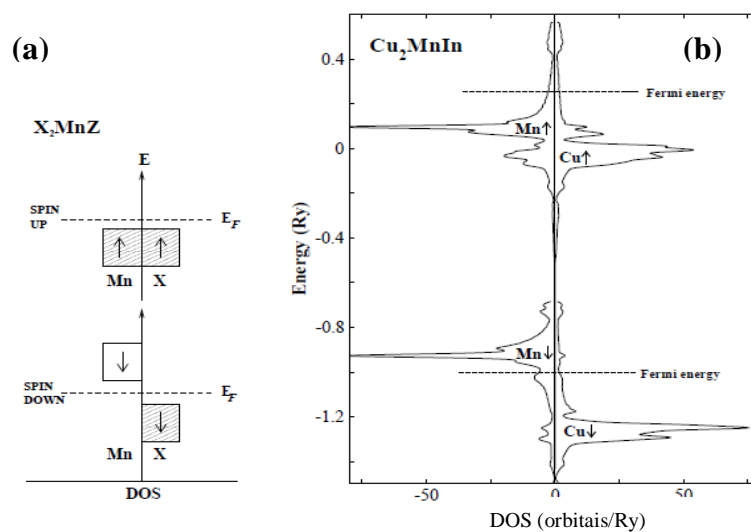


Figura 2.3 - (a) Representação esquemática da densidade de orbitais eletrônicos para as ligas Heusler X_2MnZ , (b) Densidade de estados dos orbitais *d* para a liga ferromagnética Cu_2MnIn [BROW87].

Como as bandas *up e down* dos elementos X ficam praticamente cheias, estas, por sua vez, geram um momento magnético líquido quase nulo, enquanto que a banda 3d dos átomos de Mn possuem um valor não nulo. Desta forma, o momento magnético das ligas Heusler X_2MnZ se localizam exclusivamente sobre os átomos de Mn. Uma vez que o magnetismo destas ligas tem caráter localizado, devido a grande separação entre os átomos de Mn vizinhos, a ordem magnética entre os átomos de Mn é intermediada por uma interação de troca indireta, com polarização dos elétrons da banda de condução [DUNL90]. Esta interação de troca via polarização dos elétrons de condução *s*, é observada com medidas de campo magnético hiperfino transferido em sítios com átomos sem momento, por exemplo, nos sítios dos átomos de Sn na liga Heusler Ni_2MnSn . Assim, modelos tais como o de Ruderman-Kasuya-Kittel-Yosida (RKKY) [WATS67] e o de Campbell e Blandim [CAMP75] para a polarização dos elétrons de condução vêm explicando razoavelmente os diversos estados magnéticos ordenados presentes nas variadas ligas Heusler.

2.1.5 - Desordem nas Ligas Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$

Conforme mencionamos anteriormente, devido ao processo de preparação (fusão e tratamento térmico) as ligas Heusler recém-preparadas mostram tendências em possuir desordem envolvendo os sítios de Y e Z (desordem química tipo B_2). Mesmo na composição estequiométrica X_2YZ há relatos de desordens do tipo B_2 [SASI75, CAËR02]. Os efeitos de desordem química B_2 se tornam ainda mais óbvios, quando há excessos de átomos Y substituindo átomos Z na fórmula estequiométrica X_2YZ , conforme proposto por Krenke e cols. [KREN05a]. Estes autores estudaram o sistema Ni_2MnSn alterando sua composição de tal forma que as ligas passaram a ter a seguinte estequiometria $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$. O excesso de átomos de Mn faz variar aleatoriamente

as distâncias relativas dos átomos de Mn, provocando flutuações nas interações magnéticas de troca [KREN05a, PASSA09]. Conseqüentemente, estas desordens químicas do tipo B_2 , provocadas por excesso de Mn, influenciam nas propriedades magnéticas do material [KREN05a]. Particularmente, este trabalho mostrou que no intervalo de $x = 0,25$ a $0,18$, os materiais são FM e somente para $x = 0,25$, a saturação da magnetização é alcançada para campos da ordem de 20 kOe. Para outras composições, por exemplo, $x = 0,20$ e $0,18$ não há saturação da magnetização, nem mesmo para campos de 50 kOe. Adicionalmente, à medida que se aumenta a concentração de Mn na liga, ocorre uma redução no valor da magnetização obtida em 50 kOe. Estes dois fatos (redução da magnetização e falta de saturação) são evidências de que o excesso de Mn introduz interações AF que, por sua vez, pode levar para algumas composições de Mn a ocorrência de estados não colineares de spin [UMET08]. Além disso, é creditada à desordem química do tipo B_2 , ocasionada pelo excesso de Mn, a presença da TFM e o fenômeno de *Exchange Bias* nas ligas Heusler a base de Mn [KHAN07, LI07, BHOB08].

2.1.6 - A Transformação de Fase Martensítica (TFM) e sua Influência sobre o Magnetismo

Krenke e cols. [KREN05] estudaram o comportamento das curvas de magnetização $M(T)$, da liga $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$, nas concentrações de Sn com $x = 0,13$ e $0,15$, e observaram duas transições de fases magnéticas. Especificamente para $x = 0,15$, o comportamento da curva de $M(T)$ está mostrado na Fig. 2.4. Notamos que para $x = 0,15$, a liga apresenta TFM em temperaturas da ordem de 190 K. Então, ao resfriar a amostra, a partir de sua fase austenítica em $T = 320$ K, a liga sofre inicialmente uma transição de fase magnética, passando de um estado PM austenítico para um estado FM

austenítico, definindo assim a temperatura de Curie austenítica (T_C^A), conforme mostrado na Figura 2.4 (a).

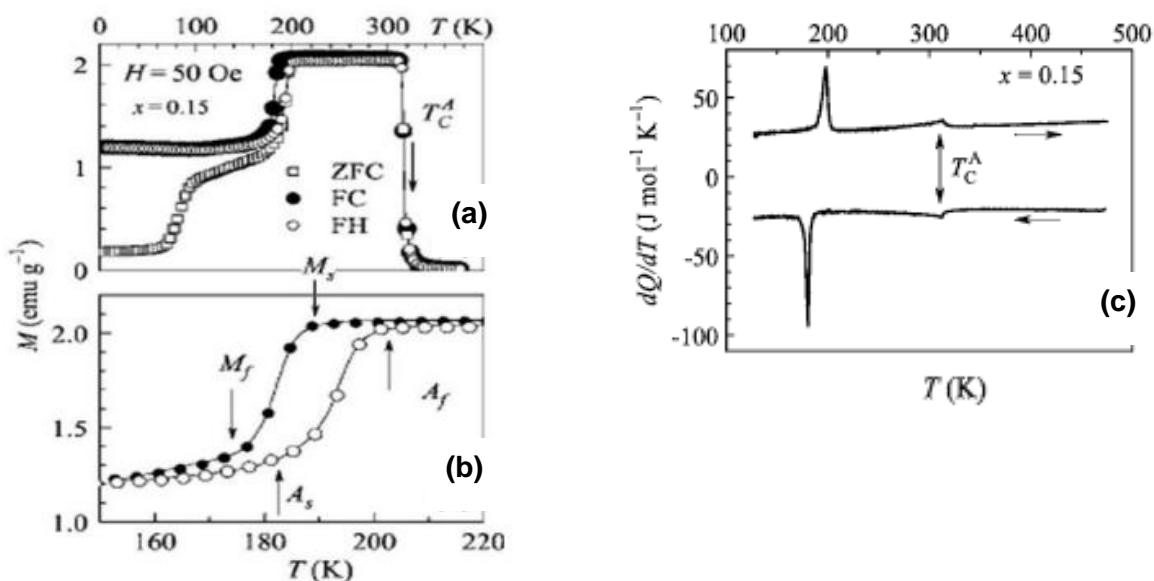


Figura 2.4 - (a) Curvas $M(T)$ para a liga $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ com $x = 0,15$. Parte superior, curva $M(T)$ para um campo magnético aplicado de 50 Oe nos processos de *zero-field-cooling* (ZFC), *field-cooling* (FC) e *Field-heating* (FH), (b) Ampliação das curvas $M(T)$ na região da TFM. Os índices M_s , M_f , A_s , e A_f representam respectivamente as temperaturas de início e término da transição para os estados martensítico e austenítico, (c) Medidas de calorimetria diferencial de varredura para $120 \text{ K} < T < 480 \text{ K}$ [KREN05].

Esta transformação magnética também pôde ser evidenciada pelas curvas de calorimetria diferencial de varredura [Figura 2.4-(c)]. Em $T = 190 \text{ K}$, a magnetização da amostra muda abruptamente e sugere uma transição de fase estrutural, já que a magnetização reduz com a redução da temperatura. Além disso, a queda da magnetização ocorre praticamente à temperatura constante, indicando que há uma transição de fase do tipo 1^a ordem. Esta mudança na magnetização ocorre devido à transformação de fase estrutural (TFM), já mencionada anteriormente. A temperatura de transição martensítica (T_M) separa então, nesta liga com $x = 0,15$, os estados FM autenítico do FM martensítico. Há relatos na literatura de que as interações AF, nas ligas $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ são aumentadas em temperaturas abaixo da TFM [KREN05a,

UMET08]. A constatação deste efeito pode estar relacionado as observações do efeito de EB no estado martensítico das ligas a base de Mn [KHAN07, LI07].

As possíveis causas da TFM têm sido explicadas por Bhobe e cols [BHOB08], através de medidas de XAS [RAVE02] nas bordas de absorção do Ni e do Mn tanto nas fases martensítica quanto na austenítica $N_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$. Como principais conclusões dos dados obtidos, os autores sugerem que as desordens estão localizadas nos sítios de Y e Z, favorecendo uma forte hibridização entre os orbitais $3d$ dos átomos de Ni (8c) e de Mn (4b) nos sítios Z. Este fenômeno resulta em uma atração entre os átomos de Ni (8c) e Mn (4b) nos sítios Z e, uma repulsão entre os átomos de Ni (8c) e Mn (4a). Os efeitos de repulsão e atração entre os átomos de Ni e Mn dos diferentes sítios cristalográficos levam a uma distorção estrutural do tipo Jahn-Teller [BHOB08], levando a uma transformação de fase martensítica na liga $N_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$.

2.1.7 - O Efeito de *Exchange Bias* (EB) e o Estado Vidro de Spin Reentrante (VSR) em Ligas Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$

O fenômeno de *Exchange Bias* (EB) caracteriza - se pelo deslocamento ao longo do eixo dos campos magnéticos da curva de histerese magnética $M(H)$ [NOGU99]. Geralmente, em amostras contendo mais de uma fase magnética (FM/AF ou FM/VS ou AF/VS, etc.), surge uma anisotropia unidirecional gerada pela interação magnética de troca, que é induzida pelo resfriamento em campo magnético aplicado entre os spins interfaciais das fases presentes na amostra [MEIK56, MEIK57]. Tomando como exemplo, uma amostra onde as fases magnéticas são FM e AF, o efeito é observado ao se resfriar esta amostra na presença de campo magnético partindo de temperaturas onde o estado FM está ordenado ($T < T_C$, onde T_C é a temperatura de Curie) e a fase AF se encontra no estado paramagnético (vide APÊNDICE A). Em outras palavras,

$T_N < T < T_C$, onde T_N é a temperatura de Néel da fase AF. Nos casos onde a fase magnética coexistindo com a FM é uma do tipo vidro de spin (VS), no experimento de resfriamento com campo, é tomado temperaturas superiores a de congelamento da fase VS (T_{VS}) para aplicar o campo magnético e resfriar a amostra [MEIK56, MEIK57].

Khan e cols [KHAN07] reportaram o fenômeno de EB em ligas Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ com $x = 0,12 < x < 0,17$, conforme mostram as curvas de $M(H)$ obtidas para campos de varredura de -0,2 até 0,2 T nos processos ZFC (linha vermelha) e FC (azul). As curvas $M(H)$ obtidas no processo FC estão deslocadas da origem, sugerindo coexistência de estados FM e AF interfaciaentes. O fenômeno de EB não foi observado na liga com $x = 0,17$, que poderia significar que o acoplamento das fases FM e AF e/ou VS na fase martensítica é fraco para o surgimento da EB.

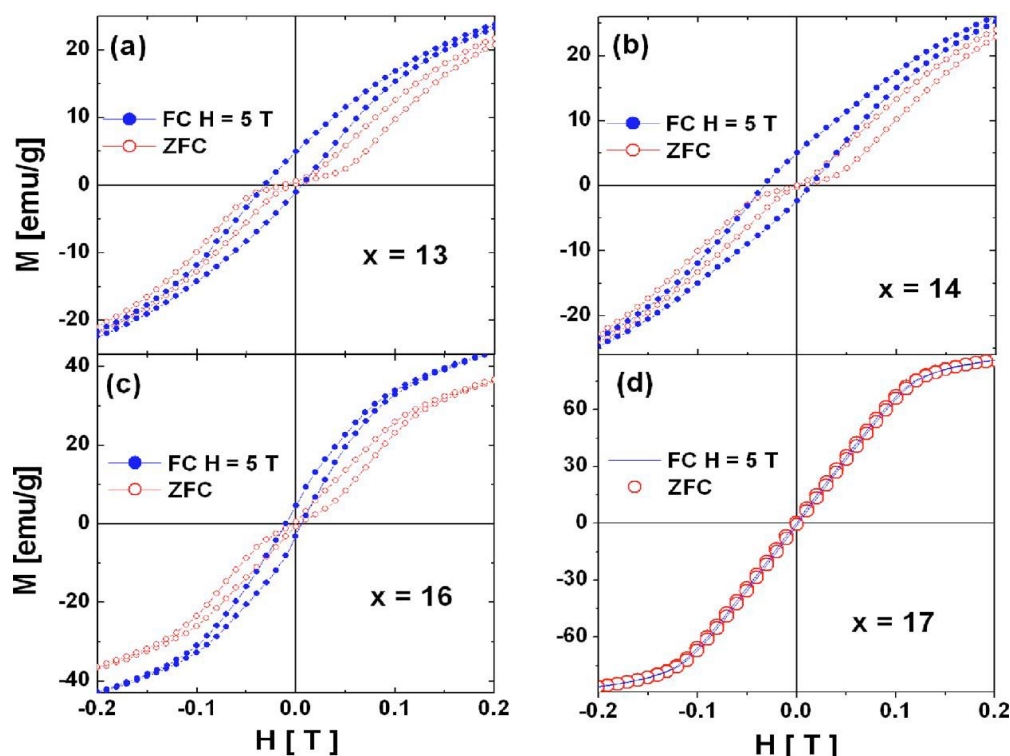


Figura 2.5 - Curvas de magnetização em função do campo magnético nos processos ZFC e FC para ligas tipo Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$, obtidas com campo de resfriamento $\mu_0 H = 5T$ na temperatura $T = 5 K$ [KHAN07].

Na Figura 2.6 (a) e (b) é apresentado o comportamento do campo de EB (H_{EB} : distância, em Oesterd (Oe) ou Tesla (T), do centro de gravidade da curva de $M(H)$ ao longo do eixo do campo) e o campo coercivo (H_C metade da largura da histerese, em Oe ou T, medida a partir do centro de gravidade da curva $M(H)$ corrigida em relação à origem) em função da temperatura das ligas tipo Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$, respectivamente. Em geral, é observado um decréscimo usual nos valores de H_{EB} com aumento da temperatura, até H_{EB} tornar - se nulo, onde se define a temperatura de bloqueio do efeito de EB (T_B). À medida que a concentração de Mn aumenta, ocorre um aumento em T_B e nos valores de H_{EB} , indicando um aumento na fração AF da liga devido ao aumento na desordem química dos sítios 4(a) e 4(b). Por outro lado, os valores de H_C inicialmente aumentam (até as proximidades de T_B) e, logo depois, diminuem com o aumento da temperatura, este último comportamento é o esperado para um material FM convencional. O pico na curva de $H_C(T)$ praticamente coincide com o valor onde $H_{EB}(T)$ vai a zero, com aumento da temperatura. Este fato indica o valor da T_B do efeito de EB deste sistema. Assim, para temperaturas inferiores a T_B , os spins da interface estão acoplados e contribuem pouco para o campo coercitivo (H_C) em baixas temperaturas. À medida que aumenta a temperatura do sistema, mais spins da interface vão se desacoplando e contribuindo para o campo coercitivo, reduzindo assim o campo de troca (H_{EB}). Esta é uma tendência geral neste sistema.

Para esclarecer a ordem magnética a baixas temperaturas e a origem do efeito de EB nas ligas tipo Heusler $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$, Chatterjee e cols. [CHAT09] realizaram medidas de susceptibilidade AC acima da temperatura de congelamento da fração não magnética na liga $Ni_2Mn_{1,36}Sn_{0,64}$. O comportamento da curva de $M(T)$, obtida por estes autores, é similar ao apresentado na Figura 2.4(a) para a liga com $x = 0,15$.

Os autores investigaram o efeito de EB, realizando laços de histerese, para as amostras resfriadas a partir de $T = 300$ K, 80 K e 40 K, ou seja, acima e abaixo do degrau anômalo observado em 95 K [Figura 2.4 (a)] (característica sempre observada nas medidas de $M(T)$ em baixos campos, $H < 100$ Oe). A amostra resfriada a partir de

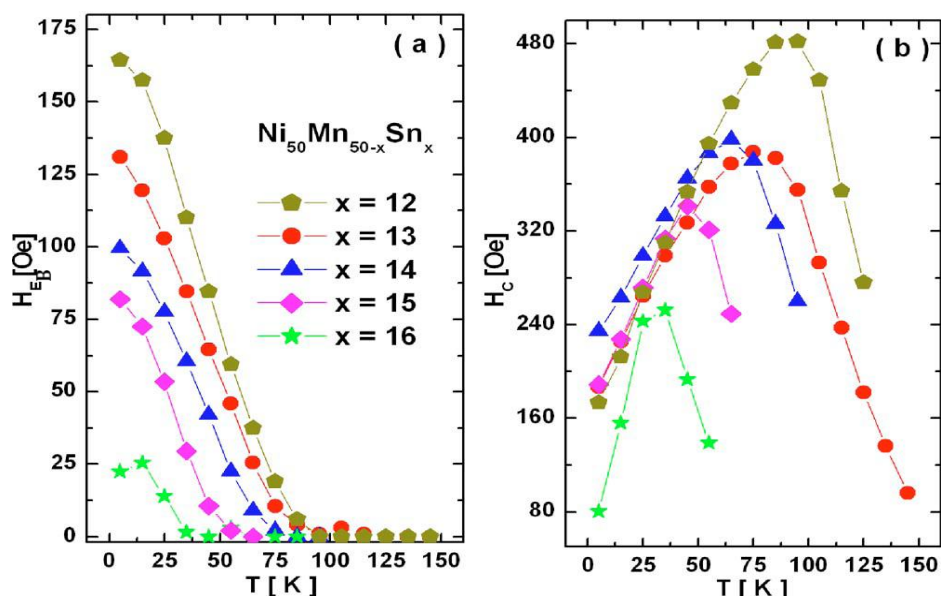


Figura 2.6 - (a) Campo de Exchange Bias (H_{EB}) e (b) Campo Coercivo H_C , ambos em função da temperatura para as ligas Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ com diferentes valores de x [KHAN07].

95 K até $T = 5$ K, apresenta o efeito de EB. As medidas de susceptibilidade AC (χ), em função da temperatura para distintas frequências são mostradas na Figura 2.7 (a). As medidas foram realizadas no intervalo de $T = 60$ K a $T = 165$ K, de tal forma que englobe a região do degrau anômalo na curva ZFC de $M(T)$ em temperaturas próximas a 95 K e a região onde ocorre a TFM.

O material sai de um estado FM austenítico, entra no estado FM martensítico e somente depois, propicia dentro do estado martensítico, um estado de spin não colinear que é sensível a frequência externa. Este último estado chamado de vidro de spin (VS) só é acionado em temperaturas abaixo daquela onde ocorre variação anômala da magnetização observada na curva $M(T)$ obtida no modo ZFC.

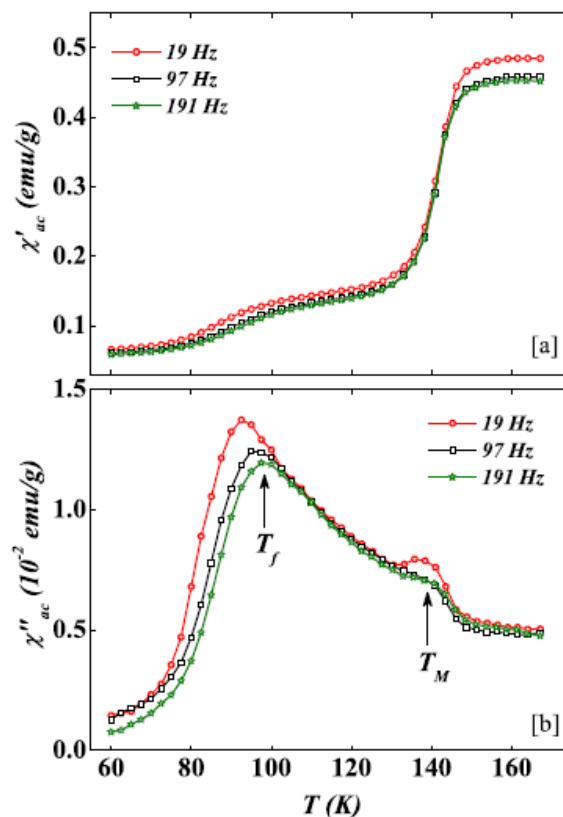


Figura 2.7 - (a) Parte real e (b) parte imaginária de susceptibilidade magnética (χ) AC medidas a diferentes frequências aplicadas na liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.36}\text{Sn}_{0.64}$. Em (b) a temperatura T_f é a temperatura abaixo do qual ocorre um degrau anômalo nas curvas de $M(T)$ [CHAT09].

A forte dependência da susceptibilidade em $T_f \sim 95$ K (temperatura característica do surgimento da fase VS) mostra um comportamento típico de fase tipo VS nesta amostra, já que o pico na curva χ'' (T) se desloca para altas temperaturas à medida que a frequência aumenta. Neste caso, os autores reportam que o estado tipo VS é característico de um VS reentrante (VSR). Dessa forma, tanto o efeito de EB e o degrau anômalo observado nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$, com excesso de Mn, podem ser explicados pela interação magnética entre estados FM e no estado martensítico. Finalmente, é importante criar, controlar e entender as desordens químicas nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.50-x}\text{Sn}_x$, pois levará a um melhor entendimento da TFM, das novas

propriedades magnéticas induzidas e, conseqüentemente pode melhorar a aplicação tecnológica destes materiais. No caso de sistemas magnéticos quimicamente desordenados é relevante ter uma técnica local de investigação para obter informações locais sobre o magnetismo dos diferentes sítios da estrutura $L2_1$.

Um trabalho importante, que merece nossa atenção, foi realizado por Umetsu e cols. [UMET08]. Estes autores procuraram investigar localmente o magnetismo da fase martensítica (fase de baixas temperaturas) na liga tipo Heusler $Ni_{50}Mn_{36.5}^{57}Fe_{0.5}Sn_{13}$. Neste trabalho, os autores usaram a técnica de espectroscopia Mössbauer (EM), onde os átomos de ^{57}Fe funcionam como sondas locais nos sítios dos átomos de Mn.

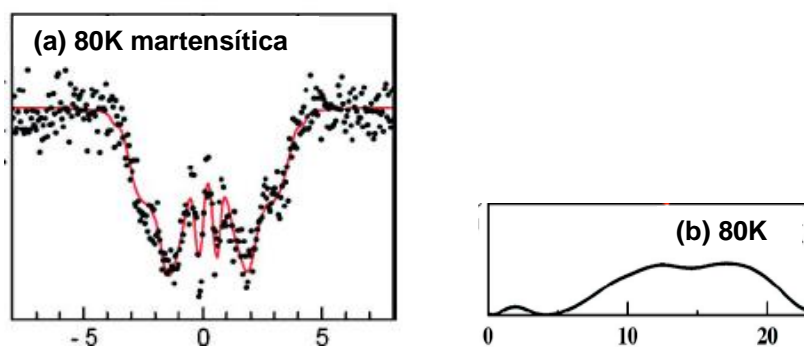


Figura 2.8 - (a) Espectro Mössbauer obtido a 80K da liga $Ni_{50}Mn_{36.5}^{57}Fe_{0.5}Sn_{13}$, (b) distribuição de B_{hf} obtidos a 80 K [UMET08].

O EM mostrado na Figura 2.8 (a) consiste basicamente de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, apresentada em (b). Devido ao caráter de sítios não equivalentes, ou seja, ao amplo intervalo de campos hiperfinos não nulos (entre 12 e 18 T), os autores sugerem a possibilidade de coexistência de diversas fases magnéticas tipo: FM, AF, FI e VS [UMET08].

2.1.8 – A Mecanossíntese Aplicada às Ligas de Heusler Ordenada Ni_2MnSn

A moagem em altas energias (MAE) foi aplicada a liga Heusler basicamente por três motivos: i) Estudar fatores de desordem; ii) Reproduzir ligas sintetizadas

mecanicamente; iii) Mostrar a reversibilidade no processo de transformação da fase quimicamente desordenada induzida pela moagem para a estrutura $L2_1$ ordenada após tratamento térmico (TT) do material moído.

O efeito de desordem química em ligas Heusler X_2MnSn ($X = Ni, Co$ e Cu) foi estudado via EM do ^{119}Sn por Le Caër e cols. [CAËR02]. Dois fatores de desordem foram estudados pelos autores: (i) a fusão da liga com posterior TT e (ii) moagem da liga após a fusão. Mostraremos os resultados, em particular, para a liga Ni_2MnSn , preparada pelo método convencional da fusão [SARD07] e TT nas temperaturas de $T_a = 773 K, 973 K$ e $1073 K$ e aqueles obtidos da amostra moída por 12 horas.

Os espectros Mössbauer, medidos em 300 K, são reproduzidos na Figura 2.9. Destes espectros notamos que à medida que temperatura de TT é aumentada, a estrutura magnética de seis linhas é perdida e os espectros vão se estreitando, sugerindo redução nos valores dos campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}). Particularmente, a liga tratada a 773K tem um valor de campo de B_{hf} mais provável de 90 kG, característico de uma liga com alto grau de ordem química.

O aumento da temperatura de TT implica em um aumento da probabilidade de B_{hf} para baixos valores de campo, indicando aumento no grau de desordem química. Por outro lado, medidas de magnetização mostraram que estas amostras possuem um comportamento típico de um FM mole. A amostra moída por 2 h (parte inferior da figura) possui espectros Mossbauer bem distintos e, o gráfico de probabilidade de B_{hf} difere completamente dos demais. Neste caso, nenhum pico, em torno de 90 kG é observado.

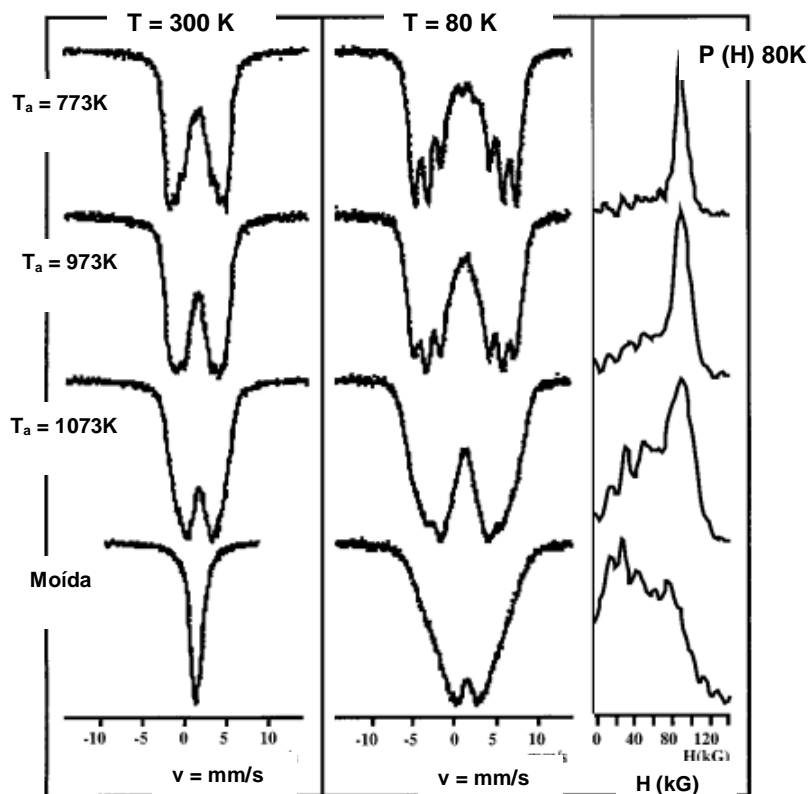


Figura 2.9 - Espectro Mössbauer a $T = 300$ K (esquerda) e 80 K (meio) para a liga de Heusler Ni_2MnSn após TT em valores de 773 K, 973 K e 1073 K. na parte inferior da Figura estão os EM da liga moída por 2h. À direita dos espectros são mostradas as curvas de probabilidades de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}), para os valores tomados de temperatura de TT de 80 K [CAËR02].

A distribuição de B_{hf} é bastante alargada e com valores baixos de B_{hf} , indicando alto grau de desordem atômica. Em resumo, é fácil constatar que a desordem que ocorre por tratamento térmico difere daquela induzida por deformação (moagem), pelo menos, para estes tempos de moagem.

Outro trabalho utilizando a moagem foi realizado por Robinson e cols [ROBI95], que sintetizaram a liga Cu_2MnAl . Os autores partiram dos pós-elementares de Cu, Mn e Al na proporção 2:1:1, com a mecanossíntese sendo realizada num moinho SPEX8000, em atmosfera de argônio, por até 48h. Posteriormente, os pós foram colocados para serem TT por tempos previamente determinados. Os resultados dos DRX dos pós antes do TT para tempos de 1h, 4h e 48h são mostrados na Figura 2.10 (a). Também, na parte

(b) da Figura 2.10, é mostrado o tamanho da partícula moída por 4h por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

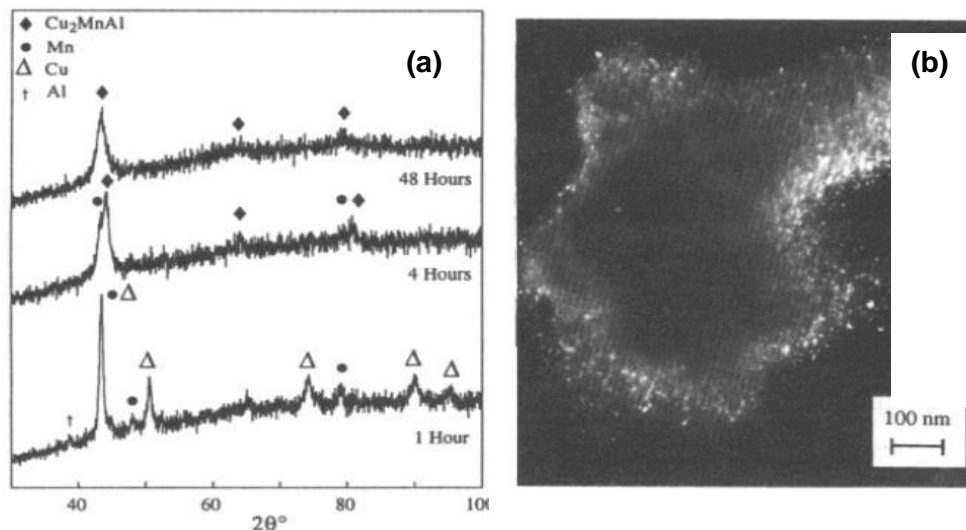


Figura 2.10 - (a) DRX para as amostras Cu_2MnAl obtidas para tempos de moagem de 1h, 4h e 48h. (b) tamanho típico da partícula obtida pela moagem dos pós-elementares de 4h [ROBI95].

No difratograma obtido da amostra moída por 4h, picos referentes a uma estrutura cúbica do tipo B_2 , são observados. Os autores julgam ser uma fase tipo β - Cu_2MnSn , com estrutura tipo B_2 . A estrutura cúbica do tipo $L2_1$ somente é obtida quando os pós-moídos por 48h são submetidos a um TT de $T = 973$ K, por um período de 5 minutos, já que os picos de Bragg (111) e (200), característico da fase cúbica $L2_1$, são nitidamente observado na Figura 2.11.

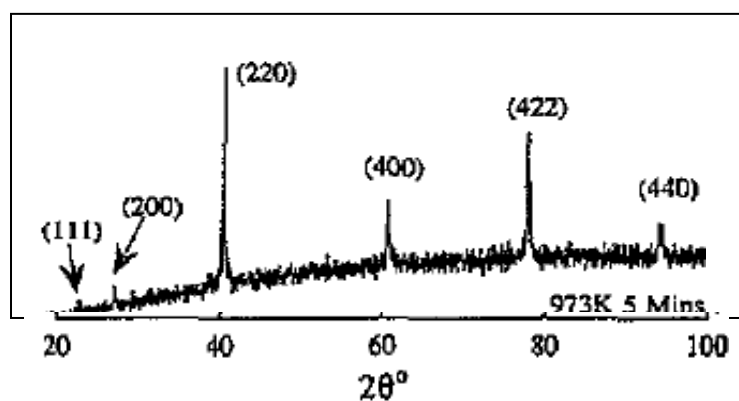


Figura 2.11 - Difratograma de raios-X da amostra Cu_2MnAl moída por 48 h e TT a 973 K por 5 minutos [ROBI95].

Os autores comentam que a liga produzida desta forma, em relação às amostras preparadas pelo método convencional de fusão em forno a arco voltaico, apresentam algumas diferenças em suas propriedades magnéticas. Dentre as principais diferenças eles ressaltam: baixo campo coercivo e baixa magnetização remanente, que pode estar associado a um maior grau de ordem em sua estrutura cristalina.

Recentemente, Pugaczowa e cols. [PUGA09] estudaram o efeito da desordem química no sistema Ni_2MnSn , pela alteração das concentrações de Mn e Sn e, pela dopagem por Ge nos sítios de Sn. Este estudo é puramente teórico e está baseado em cálculos de estrutura de banda por *ab initio*. Como principal resultado da desordem entre Mn e Sn, os autores reportam grande redução no momento magnético da liga.

É possível afirmar com os dados anteriormente apresentados e reportados na literatura que, a desordem química tem influência marcante sobre as propriedades estruturais e magnéticas das ligas Heusler ordenadas (X_2YZ). Todavia, o entendimento do efeito de desordem química nas ligas Heusler ricas em Mn, $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ ainda requer um estudo sistemático, principalmente investigando localmente a ocupação e o magnetismo dos diferentes sítios da fase L2_1 (austenítica) de altas temperaturas. Assim, investigamos nesta tese de doutoramento, a desordem química ocasionada pela mecanossíntese e pela dopagem de ^{57}Fe nos distintos sítios atômicos da liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ e, sua influência sobre a TFM.

CAPÍTULO 3

3 – Introdução

Neste capítulo realizamos uma descrição das principais ferramentas usadas na preparação e caracterização das amostras de composição nominal $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, com e sem dopagem de ^{57}Fe (1% atômico) nos sítios da estrutura L_{21} , ou seja, Ni [8(c)], Mn [4(a)] e Sn [4(b)].

3.1 – Preparação das Amostras

3.1.1 – Fusão

Para a fusão dos metais, utilizamos o forno a arco voltaico de confecção do próprio laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da UFES. Neste equipamento, produzimos ligas com pontos de fusão de até 3200 K, onde efetuamos todo o procedimento em atmosfera controlada de gás de argônio ultra-puro, que serve tanto para a produção do plasma como para minimizar possíveis oxidações que venham a ocorrer na amostra durante o processo de fusão e resfriamento.

Devido às perdas percentuais em massa dos elementos usados na preparação das ligas [XAVI08] adicionamos 2,5 % em massa para o elemento Sn e 5% em massa para o Mn. Não adicionamos massa para os elementos Ni e Fe, visto estes que apresentam perdas inferiores a 0,1%, quando realizamos repetidas fusões nos metais puros, para testes de perda em massa. Com isso, minimizamos o desvio da concentração nominal desejada durante o processo de fusão.

O forno a arco, onde fundimos as amostras, consiste de uma base circular de Cu (ânodo) refrigerada por um fluxo contínuo de água gelada (280 K), que evita o seu superaquecimento durante o processo de fusão. O cátodo é um bastão de tungstênio fixo

a uma haste de Cu, que é móvel e também refrigerada com o sistema de água gelada que funciona no LEMAG, em ciclo fechado. Visualizamos os eletrodos e o material a ser fundido, através de um cilindro de pirex.

Colocamos então no interior da câmara de fusão os elementos químicos, que possuem pureza de 99,99 %. Purgamos inicialmente a câmara do forno, pelo menos, três vezes purgada com argônio comercial (99,95 %) e no processo final efetuamos a purgagem, também três vezes, com argônio ultra - puro (99,99 %). Este processo visa reduzir a concentração de O₂ da atmosfera residual dentro da câmara de fusão. Realizamos o processo de purgagem com bombeamento da câmara de fusão e a inserção do gás argônio. Antes da fusão dos elementos da amostra, fundimos uma esfera de titânio com pureza de 98 %, visando diminuir a presença de O₂ na câmara de fusão.

Finalmente, fundimos as amostras, pelo menos, três vezes a fim de propiciar uma maior homogeneização dos seus constituintes. A perda em massa durante o processo de fusão foi, no máximo, 1,0 % da massa total para todas as ligas preparadas. As amostras obtidas têm massa próxima de 1g, e com denominações de onde os átomos de ⁵⁷Fe são ajustados para entrar na estequiometria da liga (nos sítios da estrutura L2₁). Usamos, então, a seguinte nomenclatura para as amostras fundidas e tratadas termicamente:

- 0% ⁵⁷Fe: representa a liga Ni₂Mn_{1,44}Sn_{0,56}.
- 1% ⁵⁷Fe-Ni: representa a liga (Ni_{99%}⁵⁷Fe_{1%})₂Mn_{1,44}Sn_{0,56}.
- 1% ⁵⁷Fe-Mn: representa a liga Ni₂Mn(Mn_{99%}⁵⁷Fe_{1%})_{1,44}Sn_{0,56}.
- 1% ⁵⁷Fe-Sn: representa a liga Ni₂Mn_{1,44}(Sn_{99%}⁵⁷Fe_{1%}).

3.1.2 – Tratamento Térmico

O tratamento térmico sobre a liga busca reduzir eventuais desordens locais e minimizar as tensões residuais da rede cristalina, produzidas durante o resfriamento das

amostras após as mesmas serem fundidas. Antes de serem submetidas ao tratamento térmico, enrolamos as amostras em folhas de Tântalo (Ta) de 0,005 mm de espessura. O Ta, em altas temperaturas, tem a capacidade de capturar o oxigênio residual, inibindo uma oxidação das superfícies das amostras durante o tratamento térmico. Encapsulamos as amostras recobertas com Ta em ampolas de quartzo, sendo que selamos o tubo de quartzo após um bombeamento usando um sistema de ultra-alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ torr), composto de uma bomba turbo molecular acoplada a uma bomba mecânica.

Efetuamos o tratamento térmico em um forno resistivo de cantal (10Ω), construído nas dependências do Departamento de Física/UFES, cuja temperatura máxima é de aproximadamente 1400 K. Obtivemos o valor da temperatura usando um termopar tipo K, acoplado na região central do forno e no centro do tubo de quartzo, onde estavam as amostras.

Após um período de três dias de tratamento térmico a 1173 K, retiramos as amostras do forno e as submetemos a um processo de resfriamento rápido em água gelada (*quenching*). Fizemos este processo com objetivo de obter a liga com maior ordenamento químico possível, ou seja, com a melhor estrutura $L2_1$, já que a formação de estruturas tipo A_2 e B_2 são, em geral, induzidas durante o processo de fusão e cristalização lenta [KHOV02].

3.1.3 – Moagem em Altas Energias (MAE)

A MAE ou mecanossíntese é um processo que consiste nos choques entre ferramentas de alta dureza e os pós-elementares (ou compostos ordenados) a serem moídos. Durante os choques, os grãos cristalinos são deformados, quebrados e o número de defeitos aumentado tanto nas superfícies dos grãos (contornos de grãos) quanto no seu interior (núcleo do grão). Então, um aumento no tempo de moagem leva a uma

considerável redução no tamanho do grão cristalino, podendo gerar ligas amorfas e/ou materiais nanoestruturados [SCHU89, SURY01]. Dependendo da fragilidade da amostra, a inclusão de defeitos pode se dar muito rapidamente, como é no caso das ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, que é extremamente quebradiça [KREN05a, ALVE10].

Utilizamos, como principal idéia neste trabalho, a mecanossíntese sobre as ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$, com e sem dopagem de ^{57}Fe (produzidas por fusão), para aumentar o número de defeitos (vacâncias, antisítios e distorções da rede cristalina), e reduzir o tamanho de grão do cristal. Para o processo de mecanossíntese, utilizamos um moinho de marca SPEX-8000 e um vial (recipiente de moagem), juntamente com uma única esfera de aço em seu interior (ferramenta de moagem). Durante o processo de mecanossíntese, em intervalos de tempo pré-definidos, retiramos parte dos pós das amostras para análise. Deixamos o restante do material no interior do vial, para continuação da moagem. Devido esta liga ser extremamente frágil, necessitamos de tempos de moagem muito curtos (no máximo 150 s) para gerarmos modificações substanciais nas suas propriedades estruturais e magnéticas. Entretanto, devemos frisar que em outras amostras moídas em tempos longos ($t_m > 180$ s) observamos segregação dos constituintes da liga.

3.2 – Técnicas de Análise

Usamos quatro técnicas para a caracterização das amostras produzidas neste Trabalho. São elas: (i) a difração de raios - X pelo método do pó; (ii) a magnetometria DC variando temperatura e campo magnético, (iii) a espectroscopia Mössbauer (EM) com fontes radioativas de $^{57}\text{Co}:\underline{\text{Rh}}$ (30 mCi) e $^{119}\text{Sn}:\text{BaSnO}_3$ (7mCi) e (iv) a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o modo composicional e espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Discutimos, nesta ordem, como estas

técnicas podem distinguir e/ou quantificar as fases existentes em cada uma das amostras produzidas.

3.2.1 – Difração de Raios - X

Utilizamos a difratometria de raios - X para obtermos informações a respeito da estrutura cristalina das fases formadas nas amostras fundidas e tratadas termicamente e também nas amostras submetidas ao processo de moagem. Realizamos estas medidas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com uma lâmpada de Cu de 2 kW (potência máxima de 50 kV – 40 mA), mas operamos com 60% de sua potência (1,2 kW). Usamos o comprimento de onda médio (λ_m) de 1,5418 Å da radiação $Cu - K\alpha$, provenientes das radiações $k_{\alpha 1}$ e $k_{\alpha 2}$. Efetuamos as medidas à temperatura ambiente usando o método de pó, ou seja, distribuimos o material sobre o porta-amostra sem o pressionar, evitando assim possíveis efeitos de textura [KIT76]. Efetuamos esta medida em uma faixa angular de varredura entre 10° a 110°, com passo de varredura de $2\theta = 0,05^\circ$.

Estimamos o valor do parâmetro de rede usando a lei de Bragg para difração em sólidos [ASCH76], com o conhecimento prévio dos índices de Miller ($h k l$) dos picos e o tipo de rede cristalina a eles associados (estrutura cúbica do tipo $L2_1$). Portanto, calculamos o parâmetro de rede usando a Equação (4.1) para uma estrutura cúbica [ASCH76].

$$a = \lambda \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \text{sen}(\theta)} \quad (3.1)$$

Utilizamos também o programa de computador PWC (*Software* livre) para uma simulação teórica dos padrões de difração gerados pelas estruturas cúbicas do tipo $L2_1$, B_2 e A_2 [POWD00]. Tivemos que informar o grupo espacial à que pertence à rede

crystalina (simetria da rede de Bravais), o parâmetro de rede da estrutura, inicialmente estimados com a Equação (4.1) e a posição relativa dos átomos dentro das distintas estruturas cúbicas acima mencionadas [MOZE00].

3.2.1.1 - Cálculo do Tamanho do Grão Cristalino

Existem vários métodos para se obter o tamanho médio dos grãos cristalinos a partir de medidas de difração de Raios - X. Dentre eles destacamos: (i) a relação de Scherrer, (ii) a relação de Stokes e Wilson, (iii) o gráfico de Williamson e Hall e (iv) o método de ajuste utilizando a função de Voigt [HERN85, MAND99, VIVE04, MITT08]. Neste trabalho, usamos o pico principal de difração da estrutura $L2_1$, e calculamos sua área e a largura de linha, através do ajuste de uma função Voigt, onde usamos o programa de computador Origin [ORIG06], para o ajuste. A função Voigt consiste na convolução de uma função de Cauchy (ou Lorentziana) com uma função Gaussiana [KEIJ82, VIVE04]. Neste caso, a largura de linha da função Lorentziana é atribuída ao tamanho de cristalito, enquanto a contribuição Gaussiana é associada à deformação na rede [HERN85, KATH09]. Ressaltamos, entretanto que o ajuste com uma função Voigt fornece valores intermediários para o tamanho de cristalito (D), ou seja, acima do valor previsto pela equação de Scherrer (que atribui todo o alargamento de um pico de difração devido ao tamanho de cristalito) e abaixo do valor médio obtido pelo gráfico de Williamson-Hall [VIVE04]. Enfatizamos que o tamanho de grão (D) não deve ser encarado como valor isolado e exato, quando obtido por medidas de difração de raios - X, mas é uma avaliação útil para uma análise comparativa entre tamanhos de grãos, por exemplo, obtidos de amostras submetidas ao processo de MAE, onde a redução do grão ocorre com o aumento do tempo de moagem. Esta análise pode sugerir, com boa exatidão, o comportamento/tendência para o tamanho de grão em diferentes amostras moídas.

Portanto, após a análise da área e largura de linha do pico principal de difração da estrutura $L2_1$ com a função Voigt, usamos a relação Wilson [VIVE04, MITT08], que fornece um tamanho de grão (D) através da expressão [HERN85, VIVE04]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

onde K é uma constante próxima da unidade ($K \sim 0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada (1,5418 Å) e θ o ângulo de Bragg correspondente à difração pelos planos (h k l). Nesta expressão, $\beta = A/I_0$ (A é a área e I_0 é a altura do pico em questão) possui duas contribuições: uma devido à redução do tamanho de grão [$\beta = \beta_L$ (Lorentz)] e a outra, associada às deformações na rede cristalinas [$\beta = \beta_G$ (Gauss)], onde o parâmetro de deformação máxima da rede cristalina é dado por:

$$e = \frac{\beta_g}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (3.3)$$

Como mencionamos anteriormente, obtivemos os valores de β_L e β_G ajustando o pico principal de difração da estrutura $L2_1$ (com uma função Voigt), onde obtivemos primeiramente os valores de ω_G e ω_C (larguras à meia altura associadas às funções Gaussiana e Lorentziana, respectivamente). Posteriormente, calculamos os valores de β_G e β_L usando as relações $\beta_G = 2\omega_G/0,93949$ e $\beta_L = 2\omega_L/0,63662$ [MAND99].

Usando, portanto, as Equações (4.2) e (4.3), calculamos os valores do tamanho do cristalino (D) e da deformação da rede (e) para cada tempo de moagem, sempre analisando dados de uma mesma amostra particular. Através dos cálculos dos valores dos parâmetros de deformação e , observamos que estes variavam entre 0,2 % e 0,3 % e não seguiam uma sistemática em função do tempo de moagem. Ao contrário deste, o

comportamento do tamanho do grão (D) em função do tempo de maagem (t_m) foi o de decrescer, como esperado.

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), que temos na UFES, em princípio, permite ampliações de até 300.000 vezes, além do acréscimo na resolução e na profundidade de foco. A utilização desta técnica traz ainda algumas outras vantagens como imagens topográficas com profundidade de foco muito superior ao da microscopia ótica, imagens pela detecção de elétrons retroespalhados e secundários, advindos das amostras [SHIM], e também, a possibilidade de obter a concentração de cada elemento químico na superfície da amostra, usando o modo de espectroscopia por dispersão de energia, conhecida como EDS. No modo de medida de EDS [XAVI08], 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 características dos elementos químicos que interagiram com o feixe de elétrons incidentes. Obtivemos os resultados de medidas de EDS, de algumas amostras, com o objetivo de analisar a composição atômica das fases formadas nas amostras fundidas e tratadas e também de algumas moídas.

Realizamos estas análises no microscópio SSX - 550, de fabricação da empresa SHIMADZU. Antes de efetuarmos as medidas de EDS, realizamos polimento das superfícies das amostras, no Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), possibilitando assim maior regularidade superficial e, melhorando a topologia, favorecendo a uma melhor distinção entre as diferentes fases da amostra após o ataque químico de sua superfície. Para realizarmos o polimento, tivemos primeiramente que cortar as amostras nos centros dos botões (no caso das amostras fundidas e tratadas termicamente) e

embuti-las em resina. Após a secagem da resina, em uma politriz, efetuamos o procedimento de polimento, com pasta de diamante, usando lixas de diferentes granulometria, começando com a de 200 até atingir a de 1000. Após este processo, efetuamos um ataque químico com uma solução de Oberhoffer (1g de CuCl_2 , 30g de FeCl_3 , 0,5g de SnCl_2 , 42ml HCl , 500ml H_2O e 500ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) [KREN05a], para que a região de contorno de grão fosse revelada, possibilitando assim uma observação direta dos tamanho de grão cristalino obtidos por MEV. No caso das amostras em forma de partículas (pós moídos), dispersamos o pó, sobre uma fita dupla face de carbono e, inserimos diretamente no MEV para obtenção das imagens de topografia e de análise química por EDS.

3.2.3 – Espectroscopia Mössbauer (EM)

A espectroscopia Mössbauer (EM) é baseada no efeito descoberto por Rudolf. L. Mössbauer [GREE71]. É o fenômeno de emissão (fonte) e absorção (absorvedor) de uma radiação eletromagnética [fótons de raios - γ (gama)] sem perda de energia para a rede cristalina (sem excitação/aniquilação de fônons nas redes da fonte e do absorvedor). O efeito Mössbauer é observado em 100 transições nucleares de alguns 40 elementos [GREE71].

Neste trabalho, utilizamos a radiação provida do isótopo ^{57}Fe de 14,4 keV, que envolve a transição entre os estados nucleares fundamental ($I = 1/2$) e excitado ($I = 3/2$), para obter o efeito Mössbauer nas amostras dopadas com ^{57}Fe . Utilizamos a radiação gama 23,88 keV do isótopo ^{119}Sn , que possuem as mesmas transições nucleares do ^{57}Fe . O ^{57}Fe possui largura de linha natural (Γ) de 0,192 mm/s, enquanto que para o ^{119}Sn , esta grandeza física tem o valor de 0,626 mm/s. Na presença de um campo magnético hiperfino (B_{hf}), os estados excitado ($3/2$) e fundamental ($1/2$) se desdobram em $(2m_I + 1)$ níveis para cada valor de I (efeito Zeeman nuclear) [GREE71], ou seja, os

autovalores de energia desta interação puramente magnética é dada por: $E = -g_n^i \mu_n B_{hf} m_I$, onde g_n^i é o fator giromagnético nuclear do estado excitado (e) ou fundamental (f), μ_n é o magneton nuclear e m_I é o número quântico da componente z do momento angular de spin nuclear (I). Nestes casos (^{57}Fe e ^{119}Sn), os espectros Mössbauer são caracterizados por seis linhas de absorção ressonante, pois as transições devem ocorrer para $\Delta m_I = 0, \pm 1$ (fóton tem momento igual a unidade). Essas linhas se tornam visíveis e definidas no caso do ^{57}Fe , devido aos fatores g_n^i , pequenas larguras de linha natural (Γ) e valores, em geral, altos de B_{hf} em ligas metálicas contendo átomos de Fe (grande contribuição do termo contato de Fermi para sítios onde Fe tem momento). Pela similaridade entre as transições nucleares do ^{57}Fe e ^{119}Sn , é de se esperar que o espectro magnético do ^{119}Sn em ligas metálicas também tenha seis linhas definidas. Todavia, em geral neste caso, as seis linhas de absorção ressonante não são bem definidas em princípio, tornando o espectro magnético um pouco mais complexo. A falta de definição do espectro surge por, pelo menos, três fatos distintos: (i) os fatores giromagnéticos dos estados fundamentais e excitados serem superiores ao do ^{57}Fe , (ii) o grande valor para Γ e (iii) valores baixos para o B_{hf}^T (campos magnético transferido, já que o Sn não tem momento atômico).

A EM é uma técnica de alta resolução (sua precisão é estimada a partir da razão entre a largura de linha do estado excitado, responsável pela emissão da radiação e a energia de transição E_0), possibilitando obter informações a respeito das interações hiperfinas (interações entre a distribuição de carga e spin nuclear com a distribuição de carga e spin eletrônico) de um dado átomo sonda. Neste caso, estudaremos as interações hiperfinas nos átomos de ^{57}Fe e ^{119}Sn , trazendo assim informações locais tais como: transferência de carga (deslocamento isomérico, δ), gradiente de campo elétrico (desdobramento quadrupolar, QUA, V_{zz}) e campo magnético hiperfino (B_{hf}), em torno

do sítio dos átomos Mössbauer (^{57}Fe e ^{119}Sn) [GREE71]. No caso das ligas Heusler, a estrutura é cúbica, logo deveríamos esperar um V_{zz} nulo para átomos de Fe e Sn em todos os sítios. Por outro lado, devemos esperar campos magnéticos nos sítios de Mn para os átomos de ^{57}Fe e campos nulos ou baixos nos sítios de Ni e Sn, já que na estrutura $L2_1$ estes átomos não governam o magnetismo [BJEN70]. Por outro lado, os átomos de Sn, por não possuírem momentos magnéticos atômicos, devem sentir a presença de um campo magnético hiperfino transferido (campo transferido pelos elétrons da banda de condução) quando estiverem próximos aos átomos de Mn em estados FM ou campos nulos (ou baixos) quando tiverem vizinhos somente de Ni e Sn, ou ainda de Mn em estados desordenados, já que o momento magnético atômico dos Mn é substancialmente diminuído, quando desordem química aparece na estrutura $L2_1$ [BROW06].

Realizamos as medidas de EM do ^{57}Fe e ^{119}Sn usando espectrômetros que operam no modo de aceleração constante e na geometria de transmissão [GREE71, PASS96]. Tomamos os espectros do Fe com 512 canais no LEMAG e com 1024 canais no Instituto de Química da UFMG. Ajustamos os espectros, na sua maioria, com as duas versões de programa Normos [a versão para sítios definidos (versão SITE) e a versão para sítios não equivalentes dos átomos de Fe ou Sn (versão DIST)] [BRAN92]. Fornecemos os deslocamentos isoméricos (δ) no caso das medidas para o ^{57}Fe , em relação a uma folha de ^{57}Fe com $\delta_{\text{Fe}} = -0,114$ mm/s ($\delta = \delta_{\text{MEDIDO}} - \delta_{\text{Fe}}$), pois usamos uma fonte de ^{57}Co em matriz de Ródio ($^{57}\text{Co}:\text{Rh}$). Para o ^{119}Sn , medimos os valores de δ em relação ao BaSnO_3 e, neste caso valor de δ é nulo, com relação a este padrão, já que a fonte é ^{119}Sn em matriz de BaSnO_3 ($^{119}\text{Sn}:\text{BaSnO}_3$). Em geral, analisamos os espectros do ^{57}Fe e do ^{119}Sn com a versão para distribuição de campos magnético hiperfinos mais uma componente paramagnéticas definida (singleto). Maiores informações sobre o

programa Nomos que usamos para os ajustes dos espectros Mössbauer estão descritos nas Refs. [RODR95; PASS96]. Efetuamos medidas Mössbauer do ^{57}Fe , em baixas temperaturas, com auxílio de um criostato de ciclo fechado de He, de marca APD e modelo DMX20 MÖSSBAUER, num intervalo de temperatura de 20 K a 300 K (fonte a temperatura ambiente, procurando efeito sobre de segunda ordem sobre os valores de deslocamentos isoméricos quando a amostra encontrava-se a diferentes temperaturas com relação a da fonte). Por outro lado, só conseguimos tomar espectros Mössbauer do ^{119}Sn à temperatura ambiente (dentro da fase L_{21}) no Departamento de Química da UFMG/Belo Horizonte.

3.2.4 - Magnetometria

Analizamos as propriedades magnéticas e quantificamos o efeito magnetocalórico, realizando medidas de magnetização em função da temperatura $[M(T)]$ e do campo magnético $[M(H)$ - laço de histeresis magnética]. Efetuamos as medidas no equipamento PPMS® fabricado pela empresa Quantum Design e Modelo 6000, com o módulo P500 AC/DC *Magnetometry System* (ACMS).

O PPMS® é dotado de uma bobina supercondutora, cujo campo máximo é de 7 T, sendo capaz de fazer medidas de $M(T)$ e $M(H)$ e também medidas de suscetibilidade magnética AC num intervalo de temperatura de 2 K até 320 K.

Obtivemos curvas de $M(T)$ com campos de prova ou de 50 mT ou de 5 T no intervalo de temperatura (T) entre 10 K e 320K. Tomamos estas medidas usando dois protocolos diferentes:

- 1) – Protocolo I – regime FC (do inglês *Field Cooling*): Após a amostra atingir 320 K (acima de T_C da fase L_{21}), um campo aplicado ou de 50 mT (ou de 5 T) é ligado e

tomados os valores de magnetização à medida que a temperatura da amostra diminuía, até atingir a mais baixa temperatura desejada (grande parte em 10 K).

2) Protocolo II – regime FH (do inglês *Field Heating*): Após última medida de magnetização do Protocolo I (10 K), se mantinha o campo magnético de prova (50 mT ou 5 T), em seguida, aquecíamos a amostra tomando os valores de magnetização até atingir temperatura desejada (320 K).

Quando o campo aplicado é suficiente para obter um estado saturado de magnetização de uma amostra que não possui transição de fase estrutural, as curvas de $M(T)$ em FC e FH são completamente reversíveis em todo o intervalo de temperatura. Todavia, havendo mudança de estrutura cristalina com a variação de temperatura, como por exemplo TFM, as curvas de $M(T)$, além de apresentarem comportamento anômalo em torno da temperatura onde ocorre a transformação estrutural, apresentam também histerese térmica (ΔT) entre as curvas $M(T)$ obtidas nos Protocolos I (FC) e II (FH), visto que, microscopicamente, o processo de mudança de estrutura do estado austenítico (A) para o martensítico (M) não é completamente reversível, pois, por exemplo, as barreiras energias devidos aos defeitos não são as mesmas no aquecimento ($M \rightarrow A$) e no resfriamento ($A \rightarrow M$). Desta forma, usamos as medidas de $M(T)$ nos modos FC e FH para acompanhar a influência da desordem e redução do tamanho de grão sobre a transformação martensítica (TFM) das ligas tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ com e sem dopagem de Fe e moídas em diferentes tempos.

Realizamos também, medidas de curvas de $M(H)$ no regime de *zero-field cooling* (ZFC) em um intervalo de temperatura onde ocorre a TFM, com objetivos de acompanhar a influência dos fatores de desordem química e tamanho de grão sobre o efeito magnetocalórico, determinado através do cálculo da variação de entropia magnética (ΔS_M). Finalmente, com o objetivo de estudar o efeito de EB nestas amostras,

obtivemos curvas de $M(H)$ nos modos ZFC, onde as amostras são resfriadas a partir do estado austenítico (320 K) até o estado martensítico (10 K) na ausência de campo e também curvas usando o Protocolo I (FC), com a amostra sendo resfriada na presença de campo externo de 320 K até 10 K. Associamos assim, os deslocamentos relativos das curvas de $M(H)$, obtidas em ZFC e FC, ao longo do eixo de campo, ao efeito de EB, descrito no APÊNDICE A.

CAPÍTULO 4

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos das ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com e sem dopagem de 1% de ^{57}Fe nos diferentes sítios da estrutura $L2_1$. Faremos as discussões com base na análise dos dados das amostras submetidas ao processo de moagem e das amostras dopadas por ^{57}Fe nos diferentes sítios (ver nomenclatura das amostras na Seção 3.1.1).

Pulverizamos as amostras (em botões metálicos das ligas fundidas e tratadas termicamente) em um grau de ágata e as designamos como não moídas (NM), indicando que não usamos o processo de moagem de altas energias. Buscamos descrever os resultados baseados nas caracterizações estruturais e, em seguida discutimos as propriedades magnéticas das ligas pulverizadas e moídas em diferentes tempos t_m .

4.1 - Influência da Desordem e da Redução de Tamanho de Grão sobre as Propriedades Estruturais e Magnéticas

4.1.1 - Caracterização Estrutural: MEV e DRX

Inicialmente apresentamos os dados obtidos pelas medidas de MEV sobre a superfície sólida e polida das ligas 0% ^{57}Fe , 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. Posteriormente, correlacionamos estas medidas com aquelas obtidas pela técnica de difração de raios - X. Por fim, discutimos o efeito da moagem, sobre as amostras fundidas e tratadas, do ponto de vista da difratometria de raios - X.

Como mencionamos anteriormente, cortamos as amostras de formato inicialmente esférico (tipo botões) ao meio e, em seguida fizemos um embutimento em resina e realizamos um polimento usando técnicas de metalografia, para obtermos uma

superfície mais polida possível. Apresentamos na Figura 4.1, as imagens micrográficas, que obtivemos com o MEV/SSX - 550, nos modos de composição e com amplificação de até 3000 vezes. Observamos que, de um modo geral, existe basicamente duas fases presentes nas amostras caracterizadas por distintas tonalidades: A fase de cor clara, que designamos por Fase (A), e a fase escura, denominada por Fase (B). Na Tabela 4.1, mostramos os resultados obtidos pelas análises de EDS das Fases (A) e (B) encontradas nas amostras 0% ^{57}Fe ; 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$; 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$; 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$.

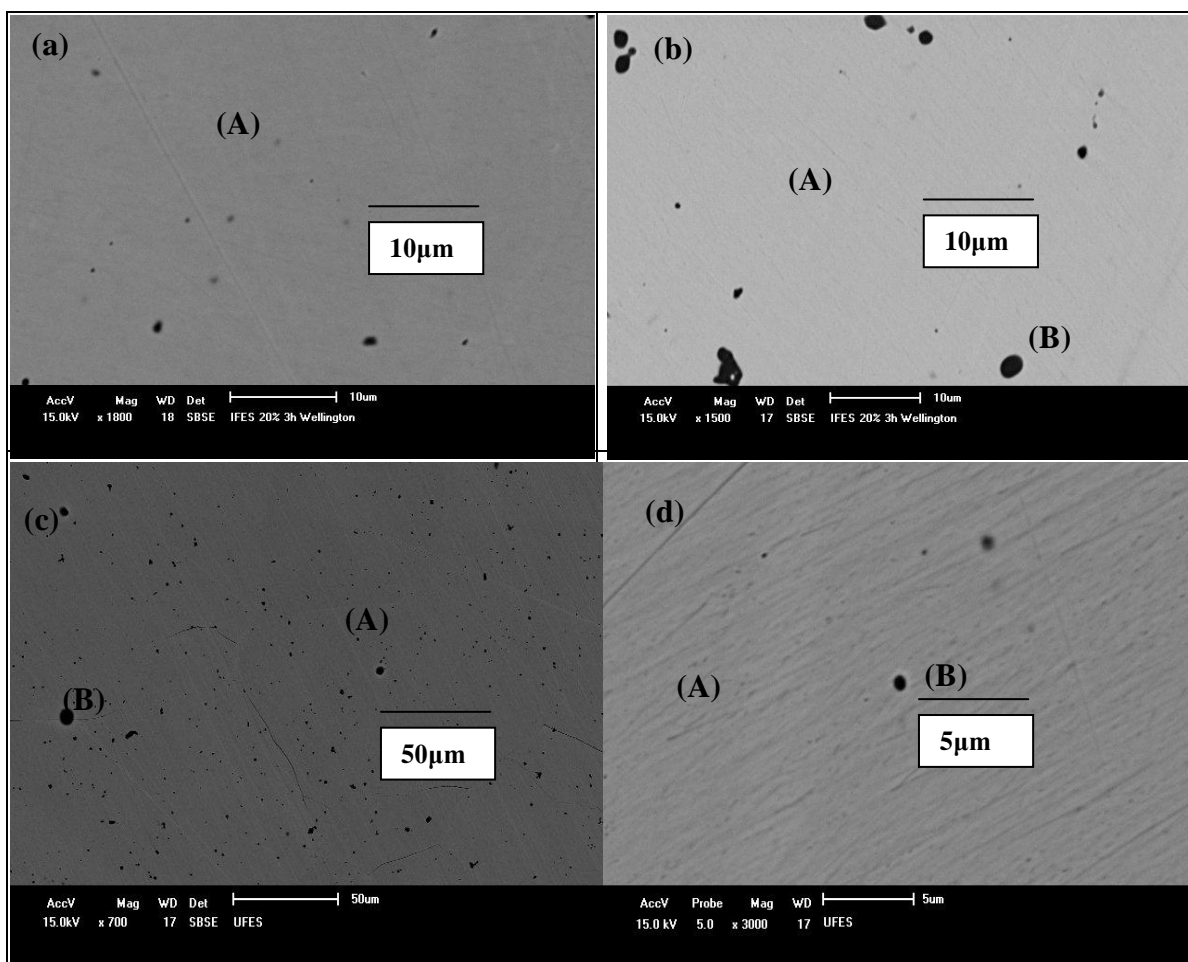


Figura 4.1 - Micrografias, com ampliações entre 400 e 3000 vezes, obtidas no MEV para as ligas: (a) 0% ^{57}Fe , (b) 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, (c) 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e (d) 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. As fases presentes nas amostras, indicamos através das letras (A) e (B) nas suas respectivas micrografias.

Tabela 4.1 - Composições obtidas por EDS para as Fases (A) e (B) das ligas 0% ^{57}Fe , 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. Os números são dados em % atômica de cada elemento.

Liga	Fase (A)	Fase (B)
0 % ^{57}Fe	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$	$\text{Ni}_3\text{Mn}_{96}\text{Sn}_1$
1% $^{57}\text{Fe-Ni}$	$\text{Ni}_{49}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{15}$	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{95}\text{Sn}_2$
1% $^{57}\text{Fe-Mn}$	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$	$\text{Ni}_2\text{Mn}_{98}$
1% $^{57}\text{Fe-Sn}$	$\text{Ni}_{51}\text{Mn}_{34}\text{Sn}_{15}$	$\text{Ni}_1\text{Mn}_{98}\text{Sn}_1$

O valor da incerteza do MEV/550X é de aproximadamente 5% sobre a composição de cada constituinte da amostra [SHIM]. Em nenhuma das amostras dopadas com 1% atômico de ^{57}Fe , conseguimos distinguir o sinal EDS do Fe. Isto se deve a baixa concentração relativa deste elemento, cuja composição (1% atômico) é menor do que a sensibilidade do equipamento (5%).

Dentro da incerteza experimental, as análises composicionais por EDS das Fases (A) e (B) mostraram-nos que: (i) na Fase A os átomos de Ni, Mn e Sn estão distribuídos uniformemente e sua composição é próxima da nominal ($\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ ou equivalentemente $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$) e (ii) a Fase (B) é essencialmente rica em Mn, com alguns átomos de Ni e Sn distribuídos na matriz. Krenke e cols [KREN05a] mostraram também que devido a imperfeições, causadas pelo polimento, surgem “pontos escuros” semelhantes à Fase (B). De maneira geral, os resultados destas análises sugerem boa distribuição atômica (dentro da resolução e incerteza do equipamento MEV/550X, fabricado pela empresa Shimadzu) e podemos assumir, sem perda de generalidade, que as ligas são de fase única, ou seja, Fase A e que está na região de composição que dá origem a estrutura cristalina do tipo $L2_1 - B_2$.

Obtemos também o tamanho do grão, visto por MEV, para amostras sólidas volumétricas. Para exemplificar, na Figura 4.2 apresentamos a micrografia da amostra

0% ^{57}Fe . Notamos que as regiões de contorno de grão têm reação química, com a solução de Oberhoffer [KREN05a], diferentemente daquelas do grão propriamente dito, criando assim um contraste visto por MEV. Desta forma, “enxergamos” os contornos de grãos dos cristais e diretamente obtemos a ordem de grandeza do grão cristalino na faixa de 100 μm a 400 μm . Pelo fato de este material ser extremamente frágil, é difícil de conseguir um polimento adequado, sem riscos na superfície, o que dificulta distinguir com clareza os reais tamanhos de grãos vistos por MEV. Todavia, enfatizamos que o processo de polimento que usamos é similar ao empregado na literatura para esta liga [KREN05a], mostrando tamanhos de grãos na mesma faixa ($\sim 100 \mu\text{m}$)

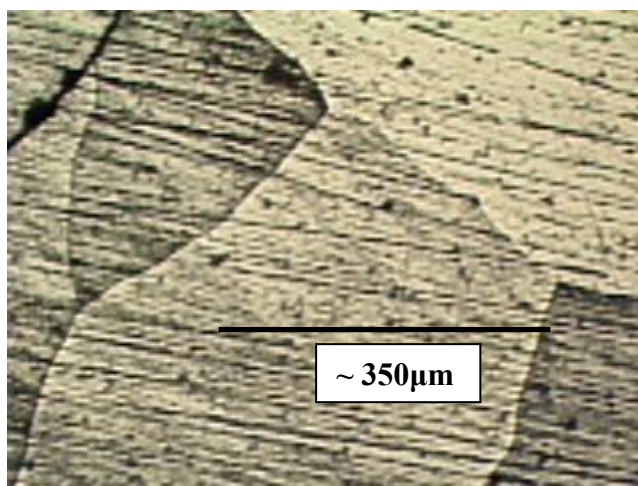


Figura 4.2 - Micrografia da amostra 0% ^{57}Fe , com as regiões de contorno de grão reveladas pelo ataque químico com a solução de Oberhoffer.

Para estudar a morfologia dos pós submetidos à moagem (no caso específico da amostra moída por 90 s), realizamos um estudo comparativo e qualitativo através das micrografias obtidas pelo MEV para a amostra com 0% ^{57}Fe não moída (NM) e moída por 90 s. Apresentamos, na Figura 4.3, as micrografias destas amostras obtidas no modo elétrons secundários [SHIM], com ampliação de 800 vezes.

Uma vez que os pós se encontram na mesma escala de ampliação (20 μm), fazemos as seguintes observações: (i) a amostra NM (pulverizada em grau de ágata) possui formas geométricas de polígonos regulares e com imperfeições em sua superfície; (ii) após 90 s de moagem, notamos que as partículas, que compõem a amostra, são menores e têm formas geométricas mais arredondadas. Em suas superfícies, observamos várias imperfeições oriundas da quebra das partículas pelo processo moagem e, devido fragilidade deste material.

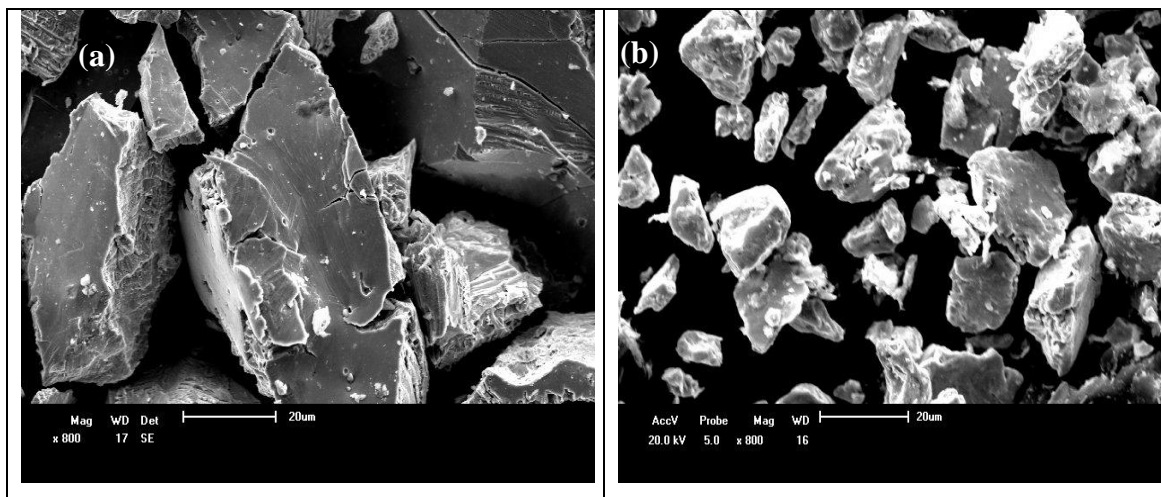


Figura 4.3 - Micrografias, com ampliações de 800 vezes, obtidas no MEV para a liga 0% ^{57}Fe : (a) não moída (NM) e (b) moída por 90 s.

Sugerimos de início, que essas deformações e redução no tamanho dos pós (partículas), ocasionados por colisões durante o processo de moagem, também possui influência na disposição atômica interna, ocasionando desordens advindas da geração de antisítios e vacâncias. A questão da redução do tamanho dos grãos, concomitantemente com a inserção de defeitos na estrutura cristalina tipo $L2_1 - B_2$, após a moagem, fica mais clara, quando analisamos os difratogramas de raios - X (DRX) para os diferentes t_m (de 0 a 90 s). Portanto, estudamos este fenômeno através de medidas de difração de raios - X realizadas a 300 K para a amostra 0% ^{57}Fe não moída (NM) e moída por 10 s;

20 s; 40 s; 60 s e 90 s. Na Figura 4.4 apresentamos os difratogramas de raios - X (DRX's) das amostras moídas em diferentes t_m . Para comparação, inserimos nesta figura, o DRX simulado pelo programa POWDER CELL [KRAU00], para a estrutura $L2_1$ - ordenada assumindo uma liga Heusler Ni_2MnSn .

A estrutura $L2_1$ simulada pelo POWDER CELL, com parâmetro de rede da ordem de 6 Å [KREN05a, XAVI08], possui picos de difração de Bragg em posições angulares apresentados na Tabela 4.2.

Notamos da Figura 4.4 que o padrão de difração da amostra NM é similar ao DRX simulado para a estrutura $L2_1$. Esta concordância ocorre principalmente pelas posições angulares mostradas na Tabela 4.2. Observamos, entretanto, um decréscimo na intensidade do pico (111) para a amostra NM, relativamente a este pico para o padrão simulado. Por exemplo, visualizamos melhor este decréscimo (descartando o efeito de textura, pois os pós não foram pressados), usando a ampliação na região $2\theta = 22^\circ$ a 33° (a esquerda dos difratogramas), onde o pico (111) da amostra NM tem intensidade menor do que o (200) desta amostra, enquanto para o padrão simulado observa-se o inverso. De fato, o pico de Bragg (111) é uma “impressão digital” da fase $L2_1$ ordenada [CARB92]. Logo, o efeito de decréscimo na intensidade deste pico é uma boa indicação para a desordem do tipo B_2 , que ocorre na liga NM devido ao excesso de Mn nos sítios do Sn ($L2_1$ - B_2 type disorder) se comparado com da amostra padrão ordenada Ni_2MnSn [SASI75]. Ao aumentarmos o t_m , observamos um decréscimo pronunciado na intensidade do pico (111), indicando um aumento maior ainda, em relação à amostra NM, do efeito de desordem cristalina (veja figuras inseridas nos DRX's).

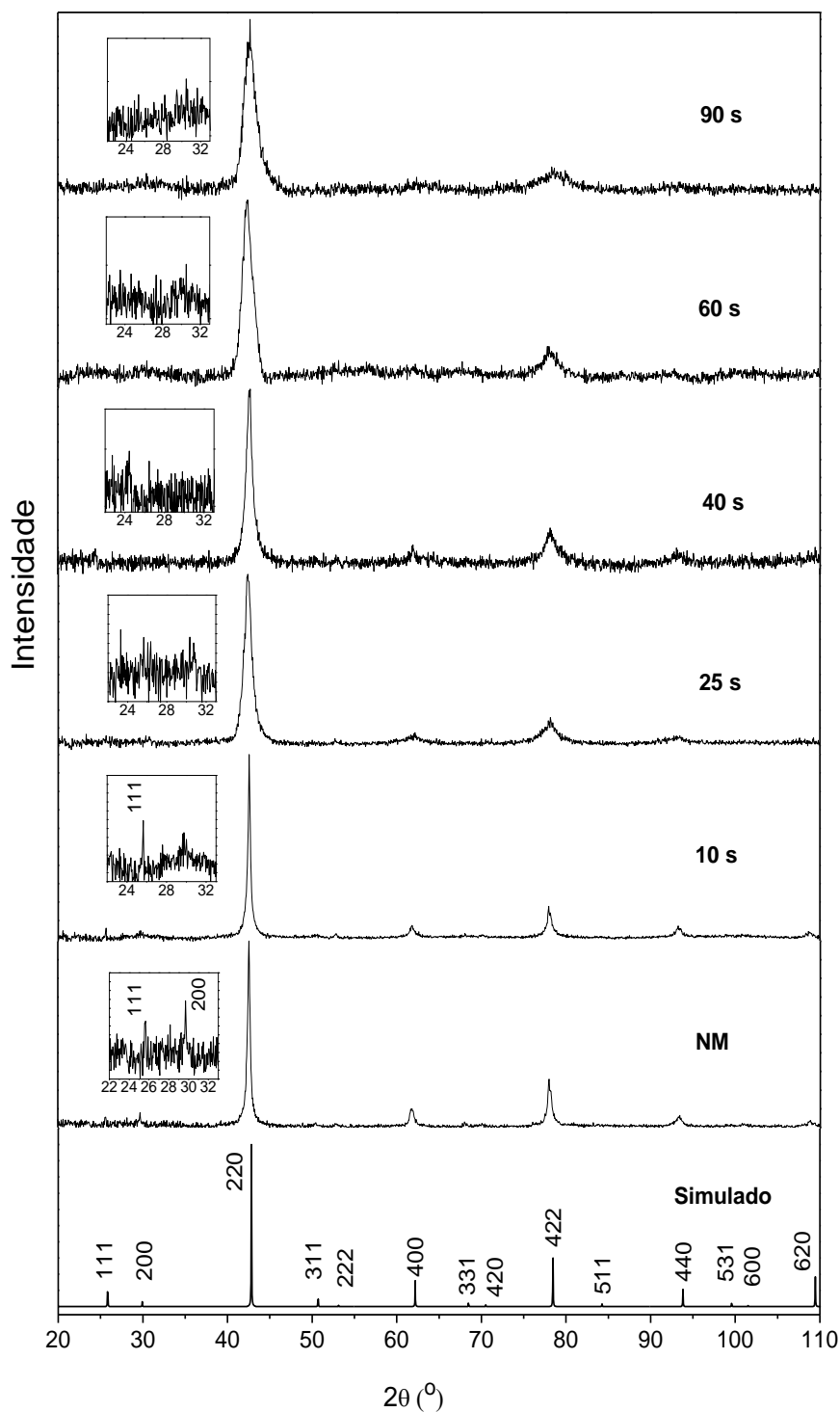


Figura 4.4 - Difratoogramas de raios - X tomados a 300 K para a amostra 0% ^{57}Fe moída por diferentes tempos. Indicamos os tempos de moagem (t_m) na parte direita de cada difratograma. NM designa a amostra não moída. O difratograma inferior desta figura corresponde ao simulado para a estrutura $L2_1$ - ordenada da liga Heusler Ni_2MnSn . As figuras inseridas, na parte esquerda de cada difratograma, representam ampliações na faixa angular dos picos correspondentes aos planos (111) e (200).

Tabela 4.2 - Índices de Millër e posições angulares do padrão de difração de uma estrutura L21 simulada pelo programa PODER CELL, com parâmetro de rede igual a 6 Å.

Índices de Millër	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)	(420)	(422)	(511)	(440)	(531)
2 θ (Graus)	25,72	29,78	42,62	50,44	52,86	61,85	68,12	70,14	78,02	83,77	93,29	98,95

Todavia, inferimos das medidas de difração de raios - X, que o aumento no t_m , não prejudica integralmente o arranjo cristalino que dá origem a estrutura cristalina do tipo L2₁ para t_m até 90 s. Consequentemente, dentro da incerteza, o parâmetro de rede mantém-se praticamente constante (Figura 4.5). Por outro lado, ocorre uma diferença marcante com respeito as larguras de linha dos difratogramas experimentais que, por sua vez, ficaram mais alargadas à medida que o t_m aumenta. Este efeito está associado a, pelo menos, duas fontes: (i) uma devido a redução do tamanho do grão cristalino (D) e a outra (ii) devido ao aumento na desordem B₂, que pode favorecer ao aumento nas tensões internas do grão. Apresentamos, na Figura 4.5, os comportamentos do tamanho de grão (D), estimados dos alargamentos do pico principal (220) da fase L2₁ - B₂ e, do parâmetro de rede (a) da fase cúbica em função do t_m .

Estimamos o tamanho do grão (D) seguindo os critérios descritos na Seção 3.2.1.1. Com base no comportamento do tamanho de grão (Figura 4.5), verificamos que o processo de moagem reduz os grãos cristalinos da fase L2₁ com desordem B₂ e também produz defeitos pontuais na estrutura L2₁ - B₂ que, por sua vez, favorecem um aumento de desordem química nos sítios de Mn e Sn. Portanto, este processo leva no final, a um material com grãos cada vez menores e com uma grande fração de átomos nas regiões de contorno de grãos.

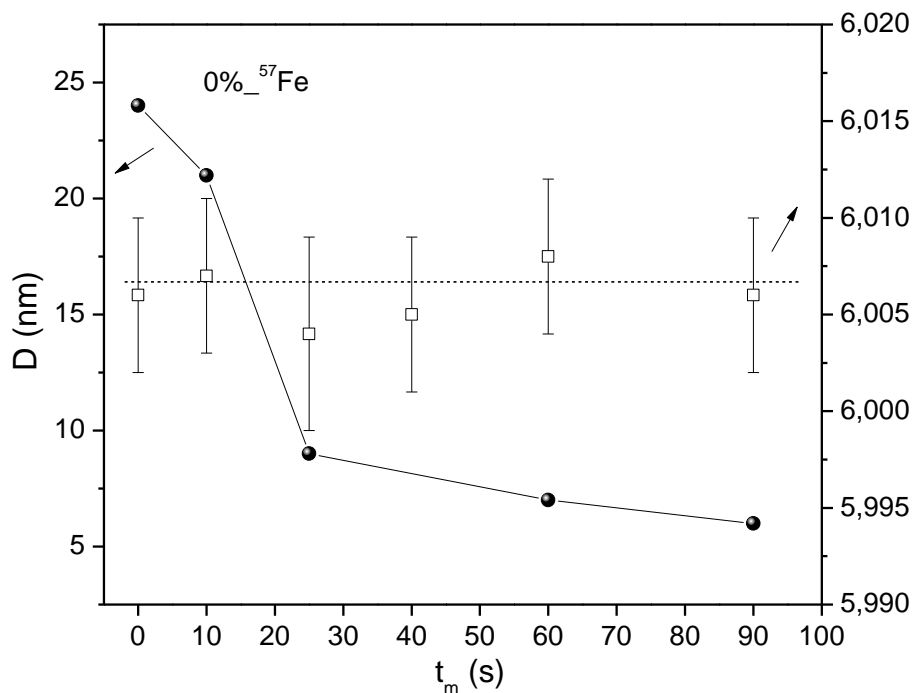


Figura 4.5 - Comportamento para o tamanho de grão (D) (em nm) e do parâmetro de rede (a) da estrutura cúbica (em Å) em função do tempo de moagem para a amostra 0% ^{57}Fe .

Aparentemente, há uma inconsistência entre as medidas dos tamanhos de grãos obtidas por imagens de MEV e aquelas obtidas por difração de raios - X, pois a primeira sugere grãos da ordem de micrometros (Figura 4.2) e a segunda de nanômetros (Figura 4.5). Na verdade, cada grão cristalino visto por MEV é constituído de “sub - grãos”, formando estruturas tipo mosaicos [CULL77]. A estrutura tipo mosaico é formada por grãos que possuem pequenas rotações entre grãos adjacentes em uma dada direção do cristal, conforme esquematizamos na Figura 4.6. Em outras palavras, cada um dos conjuntos de planos cristalinos, que possuem um pequeno desvio angular em sua direção, estão agrupados em estruturas tipo miniblocos e, que constituem o mosaico [CULL77]. Nesta ilustração, as setas vermelhas são perpendiculares a direção ($h_i k_i l_i$) do grão compreendido pelas linhas mais espessas. Podemos observar que cada estrutura de mosaico apresenta um pequeno desvio angular com relação às setas definindo assim os “sub - grãos”. Logo, estas regiões de desvios de planos não são atacadas quimicamente durante o processo de metalografia e, por isso, leva a essa aparente

contradição entre as técnicas de DRX e MEV (não tem o contraste necessário para ser observada por MEV). Agora, quando o pó frágil da liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ é submetido ao processo de moagem, cada um dos grãos constituintes da estrutura de mosaico será subdividido em grãos cada vez menores e com alto grau de imperfeição em suas superfícies, conforme visto por medidas de MEV para as partes externas das partículas/pós do material moído e que representamos na Figura 4.7.

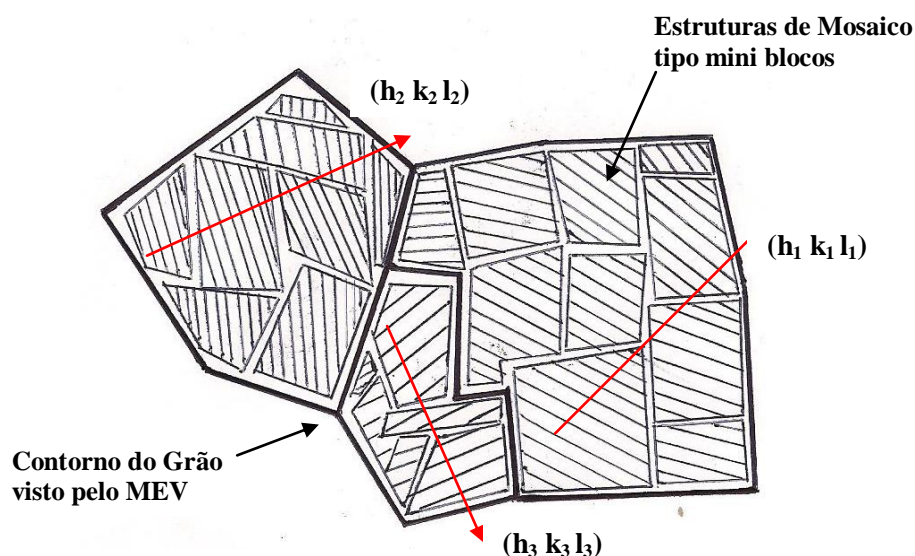


Figura 4.6 - Ilustração de um cristal que apresenta estruturas tipo mosaico. As linhas mais escuras representam o contorno de grão, quando observados por MEV. Dentro de cada um destes grãos, encontram as estruturas de mosaico. As setas vermelhas são perpendiculares a direção dos planos com índices de miller $(h_i k_i j_i)$ com $i = 1, 2$ e 3 . Note o pequeno desvio angular das estruturas de mosaico com relação a direção dos planos designados por $(h_i k_i l_i)$.

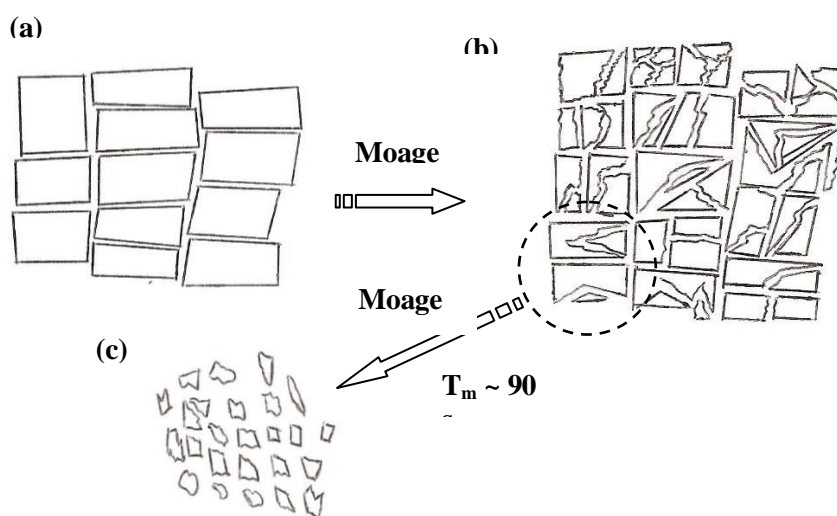


Figura 4.7 - Ilustração do efeito da moagem sobre os grãos cristalinos da estrutura tipo $L2_1 - B_2$. Em (a), os grãos cristalinos antes do processo de moagem (b) os grãos começam a se partir, devido ao processo de moagem. Em (c) a moagem começa a induzir defeitos sobre a estrutura cristalina, partindo os grãos em pedaços cada vez menores.

Na Figura 4.7, ilustramos a quebra dos grãos induzida pela moagem. Em (a) os grãos não quebrados estão bem definidos, pelas regiões de seus contornos e visto para a amostra NM. Com o aumento no tempo de moagem [parte (b)], começa a haver a quebra destes grãos cristalinos e novas regiões de contornos de grãos vão crescendo devido à redução dos grãos pela moagem. Representamos na parte (c) desta figura, o fato de que a moagem severa reduz consideravelmente o tamanho do grão cristalino da estrutura $L2_1$, aumentando assim a área superficial relativa à fração de volume. Conseqüentemente, podemos analisar o material moído através do modelo *core/shell* [NOGU05, MAND09], onde os grãos cristalinos nanométricos (*core* = núcleo) estão ligados por uma camada de átomos na região de contorno de grão (*shell*), esta última fração de átomos está crescendo à medida que o t_m aumenta. Logo, o aumento da fração *shell* relativa a fração do *core* provoca um maior número de átomos nas superfícies dos grãos respondendo diferentemente para as propriedades físicas do material, conforme veremos com as modificações nas propriedades magnéticas da liga tipo Heusler obtida em diferentes t_m . Particularmente, nas superfícies/contornos de grãos, devido à quebra de simetria, ocorrem desordens químicas e topológicas, fazendo com que as ligas Heusler à base de Mn apresentem estados magnéticos frustrados e/ou com baixos momentos magnéticos para os átomos de Mn nesta região, conforme reportado na literatura [BROW06]. O modelo *core-grão/shell-contorno de grão* proposto esta baseado também em dados que apresentaremos nas próximas seções.

4.1.2 – Efeito da Redução do Tamanho de Grão e da Desordem Química sobre a Transição Martensítica: Curvas M(T)

Na Figura 4.8, apresentamos as curvas de M(T) obtidas nos Protocolos I (FC) e II (FH), com um campo de 5 T, para a amostra 0%⁵⁷Fe moída por diferentes tempos. Para facilitar a discussão, traçamos uma linha vertical tracejada em torno da temperatura de 200 K em ambos os lados do painéis desta figura. Definimos alguns parâmetros relevantes observados nas curvas M(T) usando a amostra NM como referência, facilitando assim discutirmos o efeito da moagem sobre as propriedades magnéticas da liga 0%⁵⁷Fe.

A curva M(T) da amostra 0%⁵⁷Fe NM apresenta uma queda nos valores da magnetização (em T ~ 220 K) à medida que a temperatura diminui. No aquecimento desta amostra, ocorre um aumento da magnetização à medida que a temperatura aumenta. Este aumento da magnetização não ocorre no mesmo valor de temperatura, onde ocorre uma queda nos valores da magnetização no resfriamento, ocasionando assim uma histerese térmica (ΔT) de aproximadamente 10 K. Aos efeitos de queda/aumento de magnetização e histerese térmica, associamos com uma transformação martensítica (TFM), que tem característica de uma transição de fase do tipo 1^a ordem (calor latente - coexistências de fases FM austenítica e FM martensítica para uma dada temperatura). Como a TFM ocorre em temperaturas distintas, no aquecimento e no resfriamento da amostra com campo aplicado (FC e FH), rotulamos as fases resultantes da seguinte maneira: a letra A para fase austenítica em altas temperaturas (estrutura tipo L2₁) e, letra M para a fase martensítica, obtida em baixas temperaturas. Além disso, observando que a transição de fase se estende ao longo de um intervalo de temperatura relativamente amplo e, portanto caracterizamos a TFM pelas temperaturas iniciais T_{Ai} (ou T_{Mi}) e final T_{AF} (ou T_{MF}). Indicamos, por setas na Figura

4.8, as temperaturas martensíticas inicial e final (T_{Mi} , T_{MF}) e austenítica inicial e final (T_{Ai} , T_{AF}). Definimos estas temperaturas usando as curvas $M(T)$ obtidas nos modos FC e FH, respectivamente. Adicionalmente, rotulamos os valores das magnetizações máximas em cada fase cristalina obtida com o valor da magnetização em 10 K na fase M, como M_M^{10K} e, no pico da fase A, como M_A . Para caracterizar a magnitude da queda da magnetização entre os estados A e M, definimos a grandeza $\Delta M/M_A = [(M_A - M_M)/M_A]$, onde M_A e M_M definimos como o máximo e o mínimo dos valores de magnetização dos estados A e M, respectivamente

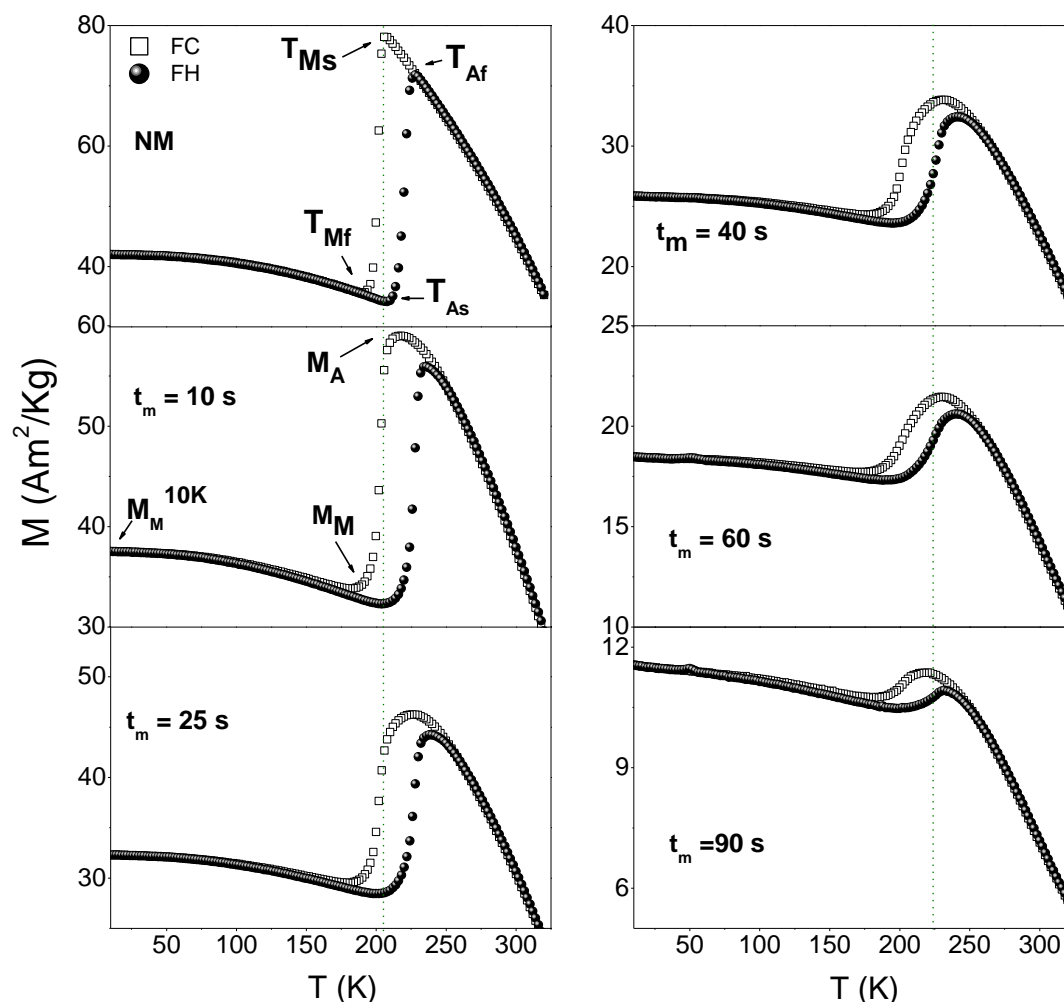


Figura 4.8 - Curvas de $M(T)$ para a liga 0% ^{57}Fe obtidas para diferentes tempos de moagem, com campo aplicado de 5 T, nos modos FH (símbolo \bullet) e FC (símbolo \square). Os parâmetros mostrados na figura, indicados por setas, caracterizam a curva $M(T)$ desta liga e, serão descritos no texto. A linha tracejada vertical nos ajuda a visualizar o efeito (inclinação) na transição de fase martensítica (forma da curva), devido ao processo de moagem e serve como referência, em relação a amostra não moída (NM), para visualizarmos o comportamento da temperatura de transformação martensítica (T_M) em função do tempo de moagem (t_m).

Notamos da curva de $M(T)$, uma mudança relativamente abrupta nos valores da magnetização na região da TFM, indicando que a temperatura de TFM está bem definida (pequena largura na transição) para a amostra NM. Por outro lado, à medida que o t_m aumenta ocorre um aumento na faixa de temperatura onde ocorre a TFM. Confirmamos isto, observando três efeitos distintos nas curvas de $M(T)$ das amostras moídas. Primeiro, a queda da magnetização passa por uma mudança relativamente abrupta para uma queda mais suave. Segundo as extremidades das curvas, onde ocorre a TFM, se tornam mais arredondadas à medida que o t_m aumenta e finalmente que há uma tendência de inclinação da queda da magnetização, indicando um aumento da largura da TFM em temperatura (melhor visualizada, usando a linha vertical na Figura 4.8 em torno de 200 K como referência).

Na Figura 4.9, graficamos, em função de t_m , as variações de M_A e M_M^{10K} em (a) e de $\Delta M/M_A$ em (b), para a liga 0% ^{57}Fe . É conhecido da literatura que a temperatura da TFM (T_M) é dependente da concentração de Mn nas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ [KREN05a]. Além disso, assumimos que a desordem química entre os átomos de Mn e Sn em ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ preparadas por fusão e tratadas em diferentes condições experimentais é a responsável pelos valores ligeiramente diferentes de T_M reportados na literatura. Portanto, os comportamentos observados nas curvas $M(T)$ descritos acima e os decréscimos nos valores de M_M^{10K} , M_A , $\Delta M/M_A$ (Figura 4.9) e aumento de ΔT e T_M (como veremos adiante), nos ajudam a afirmar que estes parâmetros estão intimamente correlacionados com o efeito de desordem química que aumenta com o aumento de t_m . Citamos, como exemplo, a geração de um anti-sítio, no processo de moagem, onde um átomo de Mn passa a ocupar a posição de um átomo de Sn. Neste caso, a interação magnética entre dois átomos de Mn pode ser do tipo AF, visto que a polarização dos elétrons de condução, com esta nova distância entre estes

átomos pode favorecer esta nova ordem magnética (anteriormente FM). Portanto, o efeito de desordem faz aparecer estados FM e AF próximos, conseqüentemente levando a estados magneticamente frustrados com estrutura magnética não-colinear [KREN05a, UMET08].

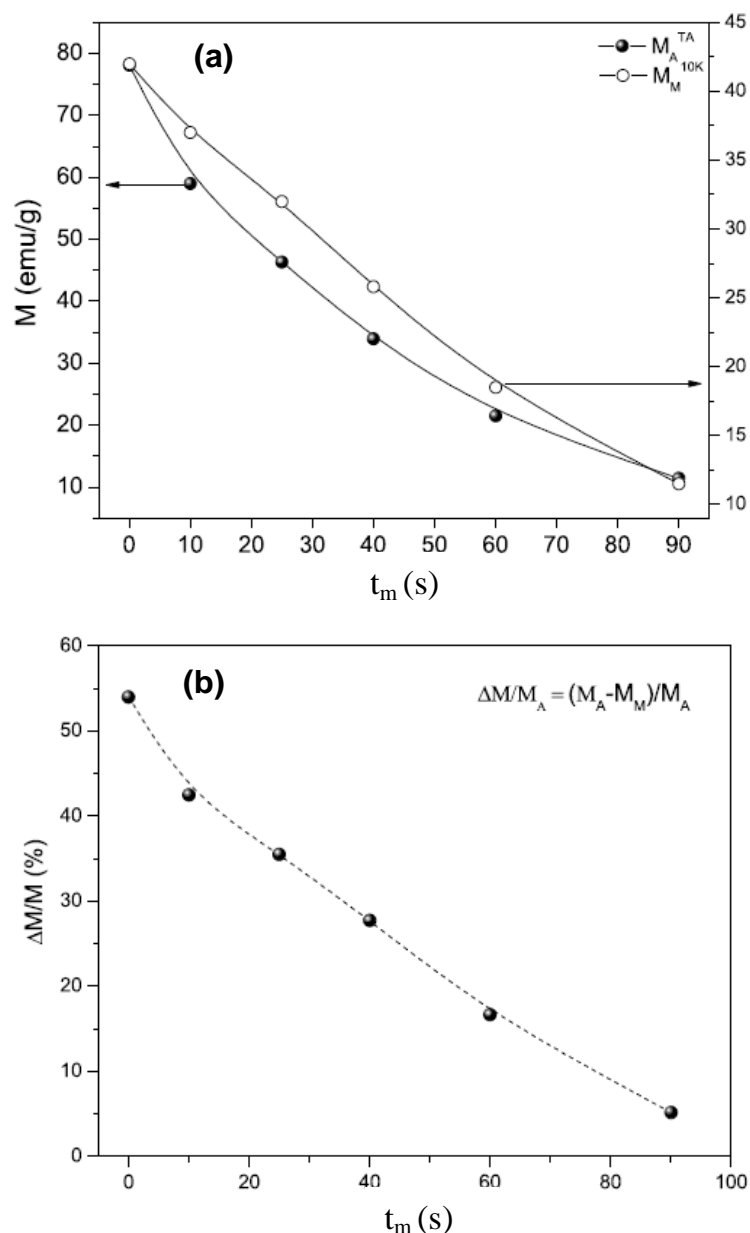


Figura 4.9 - Comportamento dos parâmetros definidos no texto a partir das curvas $M(T)$ obtidas nos modos FC e FH para a liga 0% ^{57}Fe moída por diferentes tempos (t_m). Em (a) M_A , M_M^{10K} e em (b) $\Delta M/M_A$, ambos em função de t_m .

Inferimos, portanto que as quedas acentuadas nos valores de magnetização dos estados A e M e a redução na grandeza $\Delta M/M_A$ (Figura 4.9), entre outras estão

intimamente associadas à redução significativa dos grãos cristalinos durante o processo de moagem, levando portanto a um aumento nas contribuições de superfície/interfaces dos grãos relativamente as contribuições do núcleo (caroço). Os átomos dos grãos e os da superfície terão estados frustrados e/ou AF devido a desordem química, sendo o estado frustrado mais marcante para a região de contorno de grão devido à quebra de simetria e que tem sua fração aumentada à medida que t_m cresce. Além disso, devemos lembrar que a desordem química (grão e do contorno de grão) produz nos átomos de Mn, responsáveis pelo FM da fase A, uma redução em seus momentos magnéticos conforme reportado na literatura [BROW06, PUGA08, KULK09].

Verificamos que a desordem química induzida pela moagem provoca um aumento na histerese térmica (ΔT) e neste caso, o aumento desta desordem se deve à contribuição do grão, já que assumimos que na região de contorno de grão não há TFM devido a estequiometria desta fase [KREN05a]. Ainda nesta direção, na Figura 4.10, graficamos os valores da temperatura de Curie austenítica (T_C^A) e de temperatura de transformação martensítica (T_M), para a liga 0% ^{57}Fe moída por diferentes t_m , obtidas das curvas $M(T)$ com um campo de prova de 50 mT. Para as medidas de T_C^A , usamos o valor de temperatura obtido através da extrapolação da curva de magnetização no ponto onde a magnetização vai a zero, já que no PPMS a temperatura de medida máxima para magnetização é inferior ao valor de T_C^A da liga estudada. Definimos os valores de T_M como sendo o ponto nas curvas $M(T)$ onde se inicia a TFM, medida a partir da fase A (resfriamento da amostra). Notamos desta figura que: (i) a T_C^A , considerando a sua incerteza, permanece praticamente constante com o aumento do t_m , enquanto (ii) os valores de T_M parece aumentar com o tempo de moagem (Figura 4.10), indicando que a desordem B_2 induzida pela moagem afeta os valores de T_M através da mudança local

dos átomos de Mn no interior do grão (o valor de T_M depende da concentração local de Mn [KREN05a]).

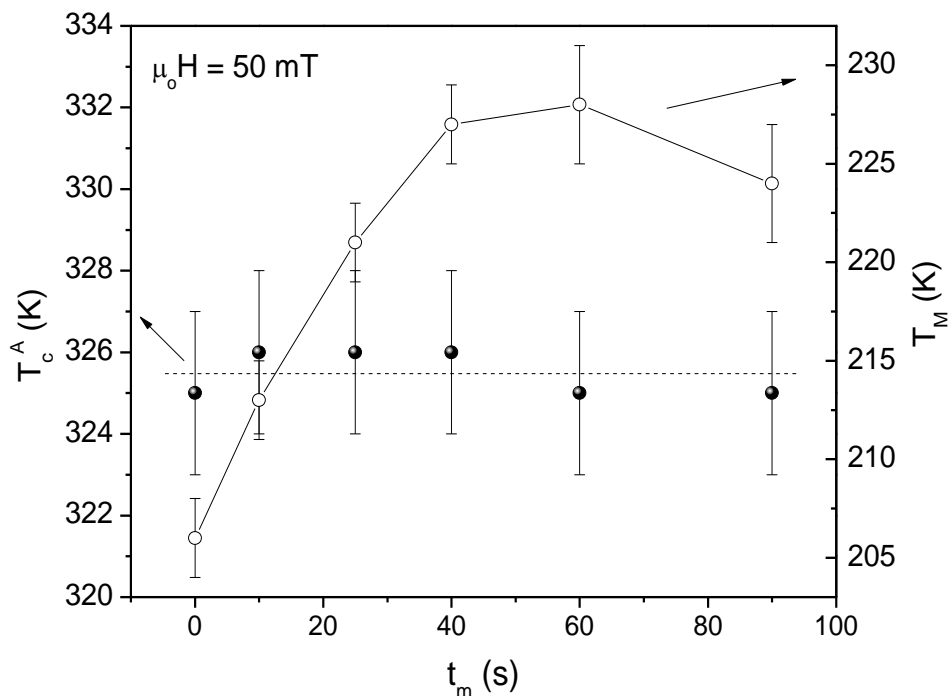


Figura 4.10 - Temperaturas de Curie da fase austenítica (T_C^A , símbolo ●) e temperatura de transformação martensítica (T_M , símbolo ○) em função do t_m para a liga 0% $_{57}\text{Fe}$. As linhas passando pelos dados experimentais servem de guia para os olhos.

Os valores contantes de T_C^A com o aumento do t_m , aparentemente, estão em contradição com a observação de que as propriedades magnéticas da fase $L2_1 - B_2$ mudam, com a moagem. Explicamos esta aparente contradição tomando em conta uma redução drástica nos tamanhos de grão, conseqüentemente levando a um aumento nas distribuições da desordem oriunda das interfaces/superfícies dos grãos, que reduz a magnetização total, mas mantém a ordem ferromagnética local no interior dos grãos. Em resumo, no modelo *core-grão/shell-contorno de grão*, os grãos têm seus núcleos magneticamente ordenados definindo um valor de T_C , enquanto os átomos nos contornos de grãos estão em um estado magneticamente desordenado de baixo valor de

magnetização, fazendo com que a magnetização total da amostra reduza com o aumento da fração de contorno de grão (aumenta com o tempo de moagem devido a redução nos tamanhos dos grãos). Por este motivo, sugerimos que os valores de T_C são governados pelo núcleo do grão e o de T_M pela disposição dos átomos de Mn no interior de cada grão, enquanto as demais grandezas físicas M^A ; M_M^{10K} e $\Delta M/M_A$ são descritas pelo aumento da fração relativa dos átomos de superfície/contorno de grão com o aumento nos valores de t_m .

4.1.3 – Estudo Local da Desordem Química Via Espectroscopia Mössbauer do ^{119}Sn da Liga 0% ^{57}Fe

Na Figura 4.11, painel da direita, apresentamos os espectros Mössbauer (EM's) do ^{119}Sn tomados em 300 K para a liga 0% ^{57}Fe moída por diferentes t_m . Para uma melhor discussão dos dados, no painel da esquerda, replotamos algumas das curvas $M(T)$ obtidas em 5 T. Estes EM's são compostos por duas componentes. Uma destas componentes é oriunda da interação Zeeman nuclear devido a um campo magnético hiperfino transferido (B_{hf}^T), já que o Sn não tem momento magnético atômico (seis linhas de absorção ressonantes = sexteto) [BROO74] e a outra componente (uma linha de absorção na parte central do espectro = singleto) é proveniente de regiões com átomos de Sn em B_{hf}^T e gradiente de campo elétrico (V_{zz}) nulos. Ajustamos estes espectros com uma componente paramagnética (singleto, sub-espectro vermelho) e uma componente magnética (distribuição de campos magnéticos hiperfinos, sub-espectro azul). A componente singleto corresponde aos átomos de Sn em uma vizinhança com simetria cúbica e com B_{hf}^T nulo. A componente magnética, ajustada com uma distribuição de B_{hf} é relativamente assimétrica, sugerindo V_{zz} não nulo em torno dos átomos de Sn, que “sentem” uma vizinhança magnética. À medida que o t_m aumenta, observamos que a fração da componente singleto cresce à custa da fração magnética; a

primeira componente dominando o espectro Mössbauer da amostra moída por 90 s. Na Tabela 4.3, apresentamos os parâmetros hiperfinos que retiramos dos ajustes dos espectros da Figura 4.11.

Tabela 4.3 - Parâmetros hiperfinos (campo magnético hiperfino- B_{hf} ; deslocamento isomérico - δ ; largura de linha - Γ ; desdobramento quadrupolar - Qua e área relativa de cada sub-espectro - Área, obtidos dos espectros Mössbauer do ^{119}Sn tomados em 300K para a amostra 0% ^{57}Fe para diferentes t_m .

Subspectros	Parâmetros	NM	10 s	40 s	90 s
Distribuição (B_{hf})	B_{hf} (Tesla)	$2,6 \pm 0,1$	2,7	—	—
	δ (mm/s)	$1,48 \pm 0,03$	$1,40 \pm 0,03$		
	Qua (mm/s)	(-) 0,2	(-) 0,2		
	Área (%)	82	82		
Singlete	Γ (mm/s)	0,9	0,9	1,2	1,2
	δ (mm/s)	$1,52 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,03$
	Área (%)	18	18	100	100

Notamos que o deslocamento isomérico (δ) de cada componente praticamente não se altera para diferentes t_m , se tomarmos as respectivas incertezas. Os valores de δ são diferentes para os sub - espectros singlete e distribuição de B_{hf} , refletindo os diferentes ambientes químicos para os átomos de Sn das duas componentes. Portanto, associamos o singlete aos átomos de Sn vizinhos de átomos de Ni e Sn (baixos momentos magnéticos), mas afastados dos átomos de Mn com acoplamento FM. Logo, como os resultados de DRX indicam que os grãos são da ordem de nanômetros (\sim nm), mesmo na amostra NM, os átomos nas superfícies destes grãos apresentam uma grande desordem (quebra de simetria), favorecendo uma ordem magnética nula e/ou redução acentuada do momento magnético dos átomos de Mn nesta região [BROW06, MAND09]. Este modelo explica as medidas de EM no ^{119}Sn , já que o aumento do tempo de moagem leva a uma redução mais acentuada dos grãos, favorecendo crescimento da desordem química das frações grãos e contornos de grãos, consequentemente levando a um crescimento da fração do singlete. Explicamos o efeito

de alargamento de linha (Γ) do singlete com o aumento do tempo de moagem, pelo aumento da desordem e pela falta de resolução nos espectros (superposição de fases) nas configurações atômicas em torno dos átomos de Sn, que após $t_m = 90$ s são bem diferentes, se comparado com a amostra NM. Diferentemente do singlete, atribuímos à componente distribuição de B_{hf} aos átomos de Sn próximos aos de Mn com acoplamentos FM (maioria dos átomos, já que a matriz da fase $L2_1$ é FM), que geram uma magnetização resultante e que polariza os elétrons de condução (B_{hf}^T não nulo sentido nos átomos de Sn). Os valores de B_{hf}^T para a amostra 0% ^{57}Fe NM e moída por 10 s são similares aqueles reportados por Le Caër e cols. [CAËR02] para a liga Ni_2MnSn com desordem química B_2 induzida por tratamento térmico. Estes autores também mostraram que a moagem favorece a uma desordem que, por sua vez, reduz drasticamente o momento magnético do Mn. Assim, o efeito da desordem sobre os átomos de Sn é levar campos hiperfinos transferido (B_{hf}^T) nulos devido à desordem química.

Estas observações estão de acordo com as medidas de magnetização. Por exemplo, se tomarmos a temperatura de 300 K, vemos que os valores da magnetização [$M(T) = 5$ T; $T = 300$ K] da liga 0% ^{57}Fe diminui com o aumento do t_m como já discutimos acima, tomando em conta o modelo *core-shell*. Como as medidas de magnetização sugerem $T_C \sim (323 \pm 3)$ K para as amostras moídas e o aumento da fração singlete se deve ao crescimento relativo da desordem em estados FM de Mn (redução dos momentos magnéticos de Mn - diminuindo o valor de B_{hf}^T para um patamar não mensurável), concluímos que as amostras moídas ainda mantêm estados FM nos grãos pois T_C é não nulo. É importante frisarmos que com estas medidas Mössbauer, não fomos capazes de distinguir os átomos de Sn no interior do grão (*core*) daqueles situados nas regiões de contorno de grãos (*shell*). Para distinguir estas frações

sugerimos medidas Mössbauer com campo magnético e/ou em baixas temperaturas, pois os átomos de Sn nos grãos e nos contorno de grãos, teriam comportamento diferentes na presença de campo magnético, por exemplo. Assim, a fase de contorno de grão é magneticamente mais dura enquanto os átomos nos grãos são magneticamente moles, tendo, portanto comportamentos magnéticos distintos na presença de campo magnético.

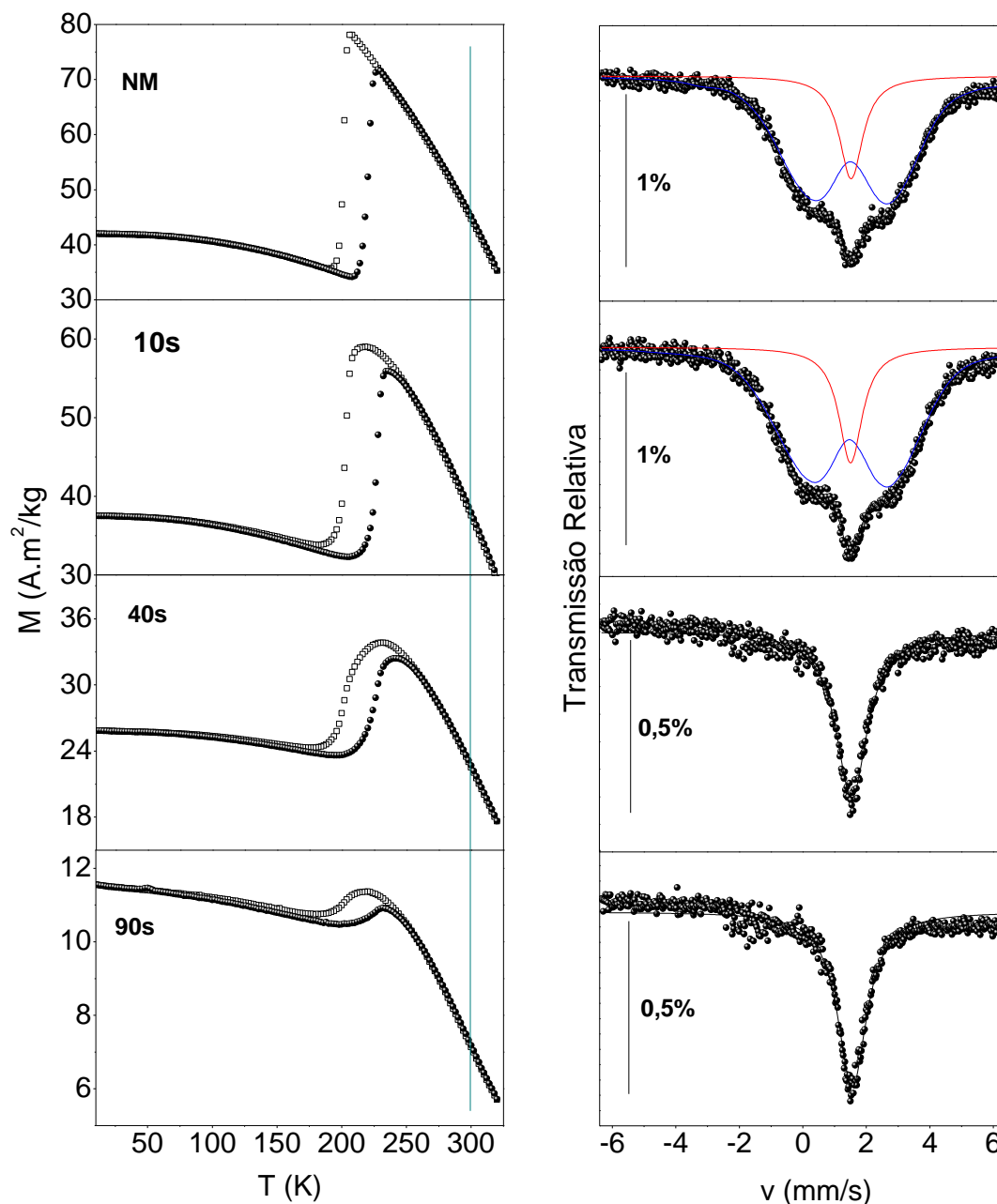


Figura 4.11 - Curvas de $M(T)$ obtidas em campo de 5 T (esquerda) e respectivos espectros Mössbauer do ^{119}Sn obtidos em 300K para a liga 0% ^{57}Fe moída em diferentes tempos (direita).

4.2 - Efeito da Moagem sobre o Fenômeno de *Exchange Bias* (EB) e Magnetocalórico (EMC)

Nesta seção, veremos que o aumento da desordem induzido pela moagem, produz mudanças significativas nas quantidades físicas que definem os efeitos de EB e magnetocalórico da liga 0% ^{57}Fe .

4.2.1 - Efeito de *Exchange Bias* (EB)

O efeito de EB nas ligas Heusler tipo $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ tem sido reportado na literatura [CHAT09, KHAN07, UMET08]. Sua explicação tem sido dada pelo surgimento da anisotropia unidirecional de interfaces FM/AF (FM da matriz e AF incipiente), ou até mesmo entre FM/VS, ao se resfriar a liga na presença de um campo magnético aplicado até temperaturas abaixo das temperaturas de ordenamentos dos estados AF (VS).

Na Figura 4.12 temos as curvas $M(H)$ obtidas em 10 K usando o Protocolo I (FC) para a amostra 0% ^{57}Fe moída para diferentes t_m . Resfriamos a amostra a partir de 320 K sob um campo de 2 T até 10 K, onde tomamos os laços de histerese [curva $M(H)$]. Plotamos a região central das curvas $M(H)$ para visualização dos deslocamentos dessas curvas ao longo do eixo dos campos aplicados. Estimamos os valores de H_{EB} e H_C destas curvas usando a metodologia descrita no APÊNDICE A. Observamos primeiramente que a curva de $M(H)$ da amostra NM apresenta saturação da magnetização para o campo magnético aplicado de 2 T. O aumento no tempo de moagem para $t_m = 25$ s provoca uma tendência de não saturação da magnetização para campo aplicado de 2 T, cujo efeito é aumentado à medida que t_m cresce. Além disso, notamos que os valores de magnetização remanente M_{R+} (valor positivo da magnetização em campo zero) e M_{R-} (valor negativo da magnetização em campo zero) se tornam assimétrico com o aumento do t_m . Este, por sua vez, provoca assimetria vertical (eixo da magnetização) no laços de histerese. Portanto, os efeitos de não saturação da magnetização e deslocamento vertical das curvas de $M(H)$ com o aumento do tempo de moagem são as primeiras evidências experimentais de um aumento de estados AF e/ou VS nas amostras moídas, cuja origem é a desordem química tanto dos grãos como das regiões de contorno de grãos. Particularmente, assumimos que esta

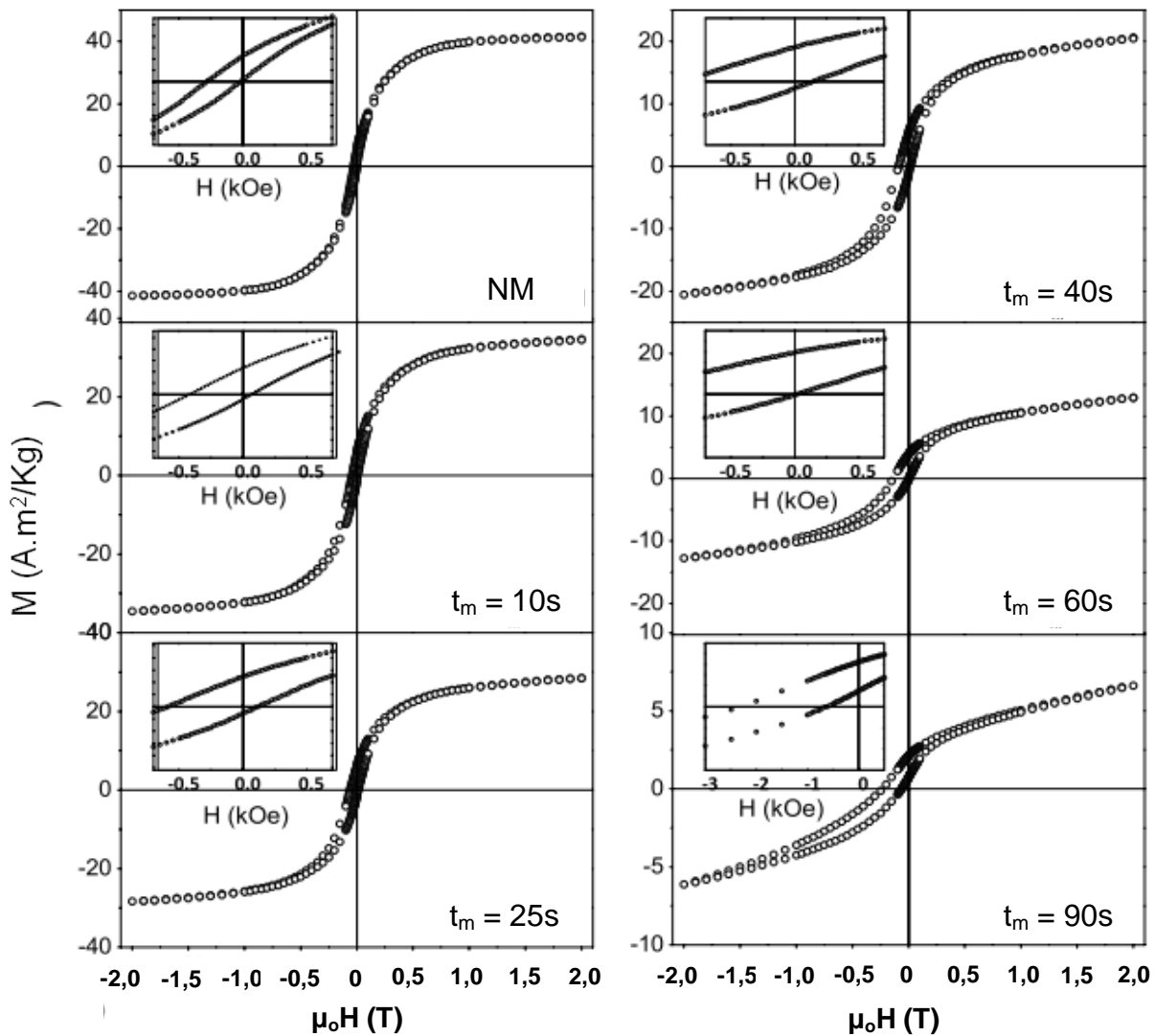


Figura 4.12 - Ciclos de $M(H)$ (esquerda) tomados a 10 K para a liga Heusler tipo $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,36}$ (0% ^{57}Fe) moídas em diferentes tempos (t_m), após resfriamento de 320 K até 10 K na presença de um campo aplicado de 2T dos pó compactados. As inserções mostram a parte central dos ciclos de histerese para uma melhor visualização do deslocamento horizontal.

desordem é maior na região de contorno de grão, que cresce com a redução do grão provocada pela moagem. Notamos também, como já discutimos, a redução pronunciada da magnetização máxima (em 2 T) à medida que o tempo de moagem cresce, cuja origem já apresentamos anteriormente baseada no modelo *core-shell*.

Apresentamos na Figura 4.13, os valores de campo de H_{EB} e H_C obtidos das curvas de $M(H)$ em função do t_m . Observamos dessa figura que o valor de H_{EB} aumenta substancialmente com o aumento do t_m . Ressaltamos inicialmente que os valores de H_{EB}

e H_c obtidos para t_m superiores a 40 s são muito maiores do que os já reportados por Khan e cols no sistema $Ni_{0,50}Mn_{0,50-x}Sn_x$ [KHAN07].

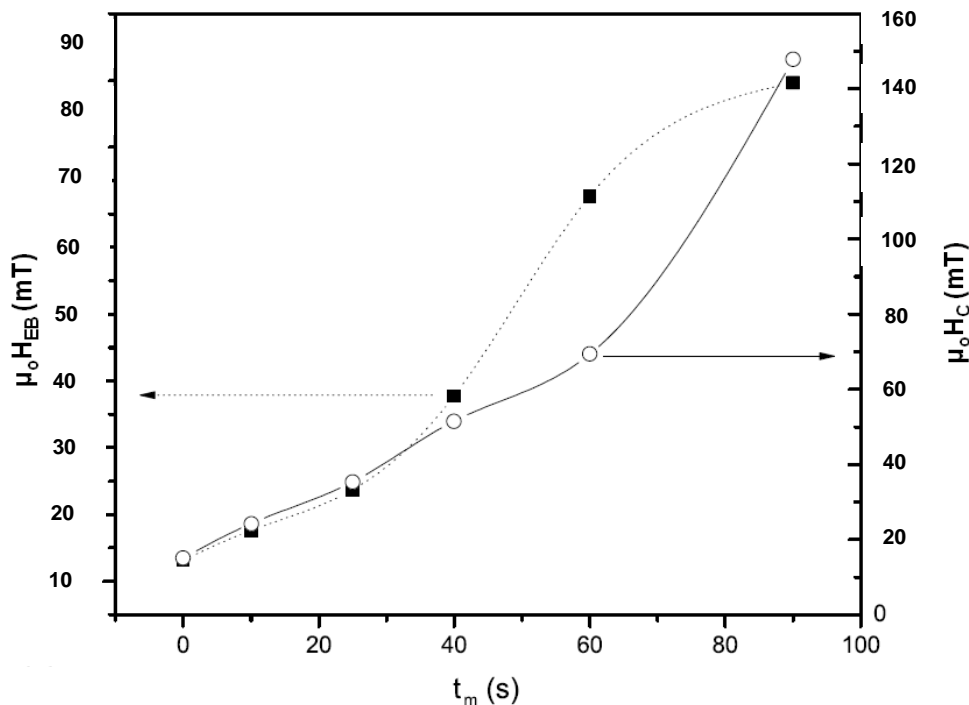


Figura 4.13 - Variação dos valores de H_{EB} (símbolo ■) e H_C (símbolo ○), obtidos a partir da curva de $M(H)$ obtidas em FC em um campo aplicado 2 T, em função do t_m para a liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ (0% ^{57}Fe).

Associamos este aumento substancial de H_{EB} e H_C com o aumento da fração magneticamente desordenada, que cresce com a redução do tamanho de grão (aumento relativo da região de contorno de grão). O aumento da fração de interface, em princípio, pode ser confirmado pelo aumento da fração do singleto à medida que t_m cresce (Seção 4.1.3). Neste modelo, o aumento da fração de região de contorno de grão está relacionado ao fato de que os valores de magnetização medidos a 10 K (M_M^{10K}) para um campo de 2 T (Figura 4.12) decrescem com o aumento do t_m . Em outras palavras, devido ao aumento da fração desordenada de contorno de grãos cada vez mais interações frustradas aparecem nesta região, fazendo com que a saturação da

magnetização fique cada vez mais difícil para ser alcançada, para um mesmo valor de campo de varredura.

Particularmente, escolhemos as amostras NM e moída por $t_m = 90$ s (máximo efeito de EB) para um estudo sistemático do comportamento dos campos de H_{EB} e H_C em função da temperatura (T). Apresentamos nas Figuras 4.14 e 4.15, os comportamentos dos campos $H_{EB}(T)$ e $H_C(T)$ para as amostras NM e a moída por 90 s, respectivamente

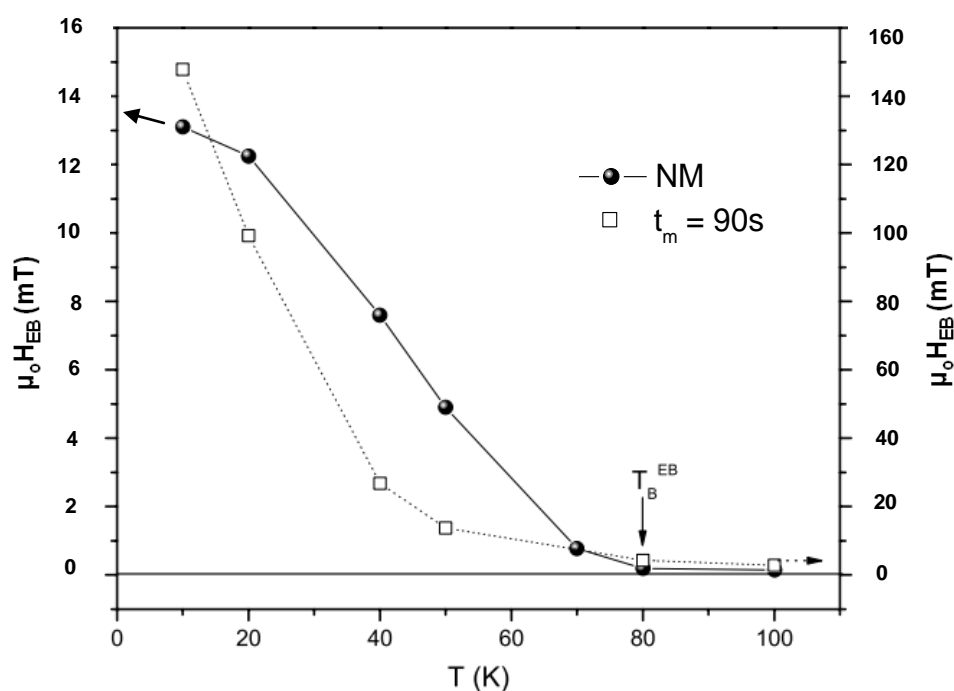


Figura 4.14 - Comportamento do campo de *exchange bias* (H_{EB}) em função da temperatura para as ligas 0% ^{57}Fe (NM) (escala da esquerda e símbolo \bullet) e, moída por 90s (escala da direita e símbolo \square).

Da Figura 4.14, notamos que tanto a amostra NM quanto a amostra moída por 90 s apresentam comportamentos semelhantes e uma queda do tipo exponencial com o aumento da temperatura T , semelhantemente ao comportamento observado em outros sistemas com *Exchange bias* [PASS10]. Acima da temperatura de 80 K, os valores de H_{EB} para ambas amostras desaparecem. Definimos, então esta temperatura como sendo aquela onde os estados magnéticos AF ou VS, encontram - se no estado PM, ou seja, a

temperatura de bloqueio (T_B) do efeito de EB [MEIK57]. Ressaltamos, todavia que estamos assumindo aqui T_B com sendo as temperaturas de ordens magnéticas dos estados AF e VS, mas isto nem sempre é verdade [PASS10]. Por outro lado, o comportamento de $H_C(T)$ (Figura 4.15) para estas duas amostras são completamente diferentes. Enquanto os valores de $H_C(T)$ da amostra moída por $t_m = 90$ s simplesmente decrescem com o aumento de t_m , o valor de $H_C(T)$ da amostra NM apresenta um máximo em $T \sim 70$ K e depois decresce, sendo praticamente nula em $T = 100$ K. Este comportamento de $H_C(T)$ da amostra NM sugere que conforme a temperatura é aumentada, parte dos spins não compensados na interface mudam suas direções (podendo sofrer rotações), durante os ciclos de histerese, levando a um aumento no valor de H_C [MEIK57, KHAN07]. Acima de 80 K, onde $H_{EB} \sim 0$, o $H_C(T)$ tem comportamento de queda similar ao encontrado para um material magneticamente convencional.

Dos resultados aqui apresentados, concluímos que o aumento na desordem química e a redução dos grãos cristalinos da liga 0% ^{57}Fe favorecem a um aumento da fração de interface FM/AF e/ou FM/VS, que são refletidas pelo aumento dos campos H_{EB} e H_C com o aumento do t_m e, pelo decréscimo da magnetização no estado martensítico à $T = 10$ K (M_M^{10K}), por exemplo.

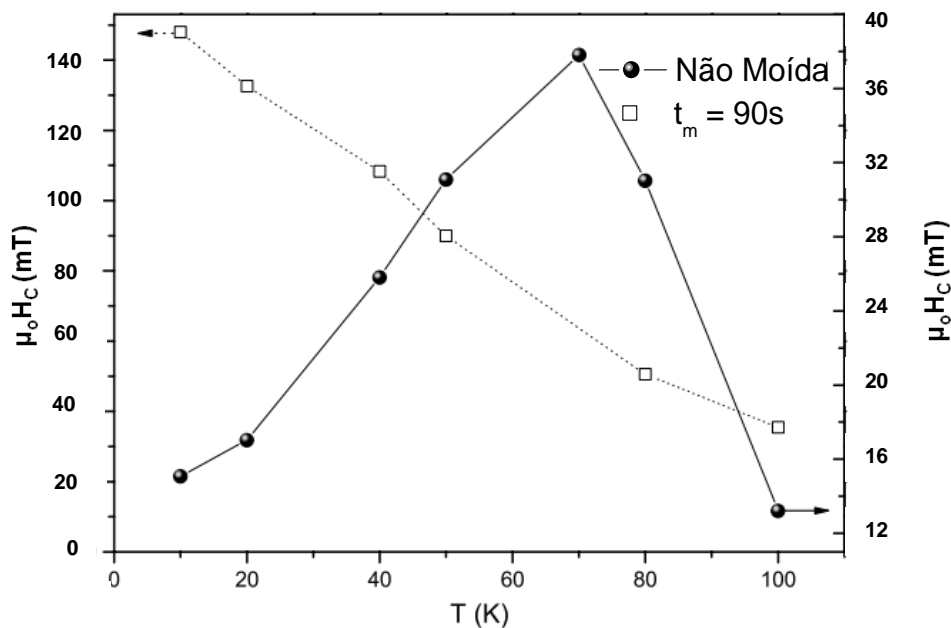


Figura 4.15 - Comportamento do campo coercivo (H_C) em função da temperatura para as ligas $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ (0% ^{57}Fe) NM e moída por 90s.

Além disso, o aumento de t_m provoca um aumento das frustrações magnéticas, gerando estado tipo VS que dificulta a saturação da magnetização. Como nesta amostra moída há interfaces do tipo FM da matriz e VS da região de contorno de grão, não devemos chamar simplesmente o campo de Exchange bias (H_{EB}) e sim campo efetivo de H_{EB} [PASSA10], pois não houve saturação dos laços de histeresis magnética na curvas usando Protocolo I.

4.2.2 - Efeito Magnetocalórico (EMC)

A liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ possui transformação martensítica que, por sua vez, ocasiona o Efeito Magnetocalórico Gigante Inverso (EMCGI) [KREN05b, KREN07]. Este efeito ocorre basicamente pela mudança abrupta (redução no resfriamento e aumento no aquecimento) da magnetização em um curto intervalo de temperatura.

Estudamos as propriedades magnetocalóricas (MC) da liga 0% ^{57}Fe moída para diferentes t_m através do cálculo da variação de entropia magnética [$\Delta S_m(T, \Delta H) = S_m$

$(T, 0) - S_m(T, H)]$ como função da temperatura (na região entre 190 K a 250 K, onde ocorre a TFM) e com campos aplicado de até 5 T ($\Delta H = 5$ T). Usamos, portanto a forma indireta para calcular as propriedades MC por meio dos valores de $\Delta S_m(T, \Delta H = 5$ T) que são calculados usando relações de Maxwell, conforme descrevemos no Apêndice C deste trabalho. Em geral, temos:

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, \Delta H)}{\partial T} \right)_{H,P} dH \quad (4.1)$$

Logo, a partir das curvas $M(H, T)$ (1^o quadrante do laço) obtidas para diferentes amostras, calculamos os valores de ΔS_m para os diferentes tempos de moagem, usando a Equação (4.1). Para efeito de cálculo de ΔS_m , usamos a seguinte aproximação: realizamos cálculo da área entre duas isotermas de $M(H)$ dividido pelo intervalo de temperatura entre essas isotermas (ΔT) [TEGU02], tal que ΔT seja o menor possível (geralmente entre 1 ou 2 K). De fato, efetuamos os cálculos de ΔS_m usando um programa de ajustes de funções desenvolvido no LEMAG com base no *Scipy Python Library* [JHON01]. Este programa interpola as curvas $M(H, T)$ usando funções suaves que ajustam os dados experimentais das curvas $M(H, T)$. Essas funções suaves são usadas para reduzir erros de derivação e, portanto diminuir erros nos cálculos dos valores de ΔS_m . Ressaltamos que quanto maior o intervalo de temperatura entre as isotermas, maior será a incerteza nos valores de ΔS_m . Portanto, escolhemos intervalos de, no máximo, 2 K próximos às temperaturas de transição de fase, para efeito de medidas e posteriores cálculos de ΔS_m . Na literatura é reportado que esse intervalo de 2 K gera erros de até 10 % no valor da ΔS_m . [KREN07].

Apresentamos na Figura 4.16, a dependência típica de ΔS_m com a temperatura T , quando um campo magnético de até 5 T é aplicado nas amostras da liga 0% ^{57}Fe obtidas para diferentes valores de t_m .

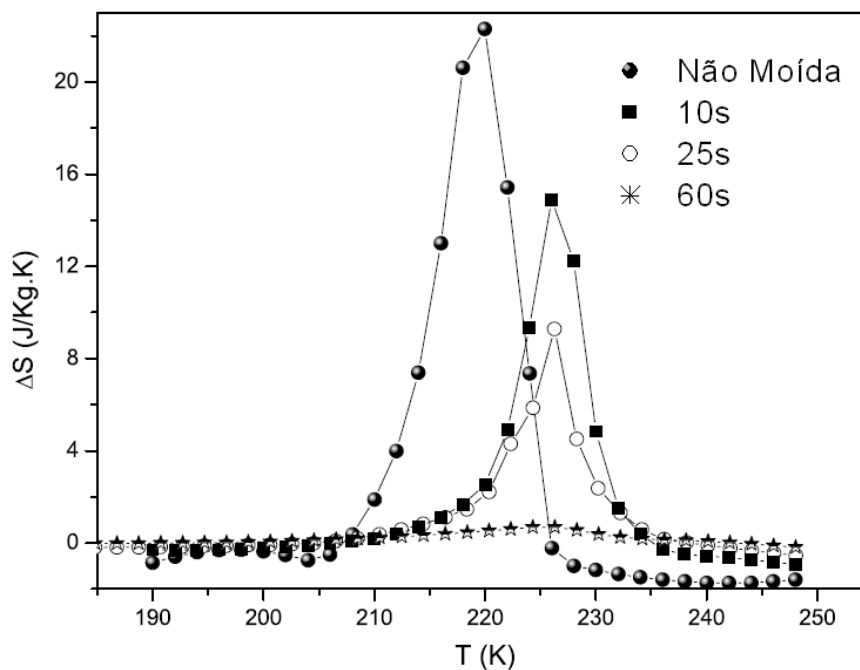


Figura 4.16 - Dependência com a temperatura da variação de entropia magnética sob a variação do campo magnético de 50 kOe [$\Delta S_m(T, 50 \text{ kOe})$] para a liga 0% ^{57}Fe e, diferentes tempos de moagem

Observando esta figura, vemos inicialmente um deslocamento em temperatura do pico das curvas de $\Delta S_m(T)$ da amostra NM e moída por 25 s, ou seja, inicialmente o pico de $\Delta S_m(T)$ se encontrava em 220 K para a amostra NM e se deslocou para 228 K para as amostras moídas, similar ao aumento no valor de T_M anteriormente discutido. Entretanto, a variação da entropia magnética máxima (ΔS_m^M) diminuiu consideravelmente com o aumento do t_m (Figura 4.17), indicando que cada vez os grãos, detentores da TFM, contribuem para o EMC proveniente da TFM.

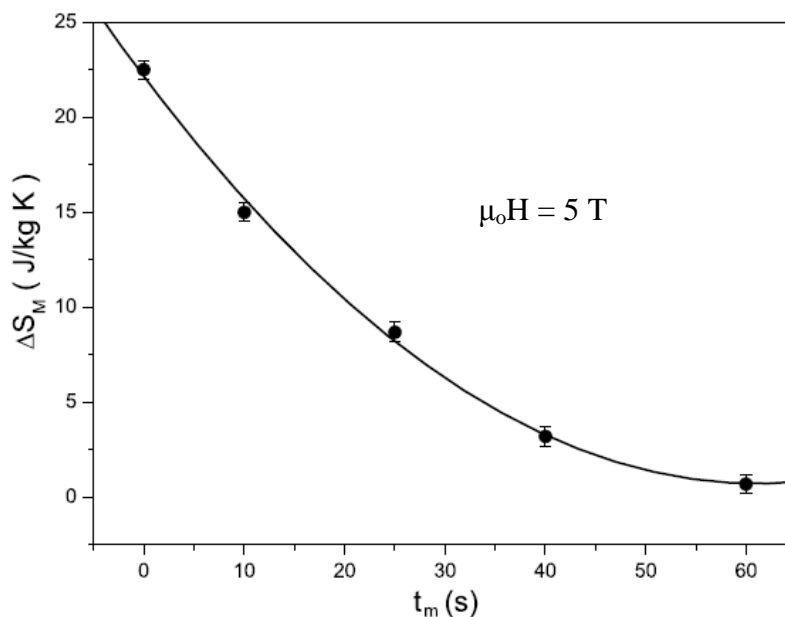


Figura 4.17 - Comportamento da variação de entropia magnética máxima (ΔS_m^M) em função do t_m para a liga 0% ^{57}Fe . O campo aplicado foi de $\mu_0 H = 5$ T.

Algumas características importantes merecem ser destacados a partir das Figuras 4.16 e 4.17: (i) Associamos também os valores positivos de ΔS_m (T, H) com o EMCI observado na TFM dessas ligas tipo Heusler $\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,50-x}\text{Sn}_x$ [KREN07] e (ii) A área abaixo da curva de ΔS_m (proporcional ao poder de troca de calor [ARIA06]) reduz drasticamente com o aumento do t_m . Estes efeitos mostram claramente que, curtos tempos de moagem provocam alterações significativas nas propriedades magnetocalóricas da liga 0% ^{57}Fe .

Podemos entender o decréscimo do EMCI observado, tomando por base o aumento na desordem, gerada durante o processo de moagem. Um aumento no t_m faz com que os grãos diminuam de tamanho e aumentem as regiões de contornos de grãos, que estão fortemente desordenadas (baixo valor de magnetização). Conseqüentemente, os valores de magnetização das fases martensítica e austenítica decrescem em função do t_m . Logo, a quantidade $\Delta M/M_A$, que governa a TFM, diminui drasticamente, implicando na redução de ΔS_m , conforme experimentalmente observado.

4.3 - Desordem Química Induzida pela Dopagem de ^{57}Fe nos Diferentes Sítios da Estrutura $L2_1$

Discutimos nesta seção os principais efeitos da dopagem de ^{57}Fe nos diferentes sítios da estrutura $L2_1$ da liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. Pelo fato de ^{57}Fe ser um isótopo Mössbauer, estudamos as interações hiperfinas, buscando correlacionar as ocupações e magnetismo local dos átomos de ^{57}Fe (95 % enriquecido) com as propriedades vinculadas a TFM. Assim, investigamos a influência da desordem química, provocada pela dopagem, sobre as propriedades magnéticas ligadas a TFM.

Na Figura 4.18, apresentamos os resultados obtidos por difração de raios - X (esquerda) tomados a 300 K para as ligas 0% ^{57}Fe , 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$ e as respectivas curvas $M(T)$ (direita). Notamos que os difratogramas de raios - X (DRX) possuem características da estrutura tipo $L2_1$ ordenada, pois os picos de difração estão em similares posições angulares e mais ainda, a “impressão digital” da fase $L2_1$ [pico de Bragg referente ao plano (111)] está presente nos DRX desta figura.

Observamos também que a largura de linha dos picos de Bragg, que está relacionada com o tamanho de grão e tensões internas, aumenta, na sequência, à medida que realizamos a substituição de ^{57}Fe nos sítios de Sn, Mn e de Ni. Estimamos, então que, os tamanhos de grãos (D) se encontram no intervalo de 24 nm para a amostra sem dopagem e de até 15 nm com a dopagem no sítio do Ni (na Tabela 4.4). Vemos ainda desta tabela que o parâmetro de rede da fase cúbica (a) praticamente não muda, dentro da resolução obtida pelos DRX aqui apresentados.

Tabela 4.4 - Parâmetro de rede (a) e tamanho de grão (D) da estrutura tipo L2₁ (T = 300K) determinados a partir dos difratogramas de raios - X das amostras 0% ⁵⁷Fe, 1% ⁵⁷Fe-Ni, 1% ⁵⁷Fe-Mn e 1% ⁵⁷Fe-Sn.

Liga	a (Å)	D (nm)
1% ⁵⁷ Fe-Ni	6,005 +/- 0,004	15
1% ⁵⁷ Fe-Mn	6,010 +/- 0,004	14
1% ⁵⁷ Fe-Sn	6,004 +/- 0,004	19
0% ⁵⁷ Fe	6,005 +/- 0,004	24

Tabela 4.5 - Parâmetros definidos nas curvas M(T) da Figura 4.12. Nas colunas da esquerda para a direita temos a magnetização martensítica máxima a 70K (M_M^{70K}), a magnetização máxima no estado austenítico (M_A), a variação relativa da magnetização no estado austenítico ($\Delta M/M_A$), a temperatura onde ocorre a TFM (T_M) e a histerese térmica na TFM (ΔT).

Liga	M _M ^{70K} (A.m ² /Kg)	M _A (A.m ² /Kg)	$\Delta M/M_A$ (%)	T _M (K)	ΔT (K)
1% ⁵⁷ Fe-Ni	29,2 ± 0,1	44,3 ± 0,2	36	195 ± 2	26 ± 2
1% ⁵⁷ Fe-Mn	36,3 ± 0,1	54,0 ± 0,2	37	223 ± 2	19 ± 2
1% ⁵⁷ Fe-Sn	39,1 ± 0,1	55,2 ± 0,2	49	254 ± 2	15 ± 2
0% ⁵⁷ Fe	38,2 ± 0,1	59,8 ± 0,2	47	220 ± 2	25 ± 2

Por um lado, devemos inicialmente ressaltar que para a amostra com maior tamanho de grão (0% ⁵⁷Fe) (Tabela 4.4), obtemos o maior valor da variação relativa da magnetização ($\Delta M/M_A$) durante a TFM, indicando que o tamanho de grão pode realmente governar a TFM. Por outro lado, observando as curvas de M(T) da Figura 4.18 (direita), vemos que a dopagem por ⁵⁷Fe nos diferentes sítios da liga Ni₂Mn_{1,44}Sn_{0,56} leva, a pelo menos, três modificações importantes: (i) mudança na forma das curvas e nas temperaturas onde a TFM ocorre, (ii) nos parâmetros definidos anteriormente (M_M^{70K}, M_A, $\Delta M/M_A$, T_M, ΔT) para caracterizar a TFM e (iii) nos valores de magnetização definidos em 70 K, já na fase M (estrutura ortorrômbica). Apresentamos estes parâmetros obtidos das curvas de M(T) destas amostras na Tabela 4.5.

Devemos ressaltar que a temperatura (T_M), onde a TFM ocorre, muda, sugerindo que os átomos de ⁵⁷Fe entram, pelo menos, com diferentes frações nos sítios da

estrutura $L2_1$. Enfatizamos então que os diferentes parâmetros obtidos das curvas de $M(T)$ são basicamente oriundos da desordem ocasionada pela dopagem do ^{57}Fe nos diferentes sítios atômicos da liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. Esta desordem possui influência marcante sobre momento magnético do Mn, conforme constatado com os diferentes valores de magnetização para uma dada temperatura (exemplos: $M_M^{70\text{K}}$, Tabela 4.5).

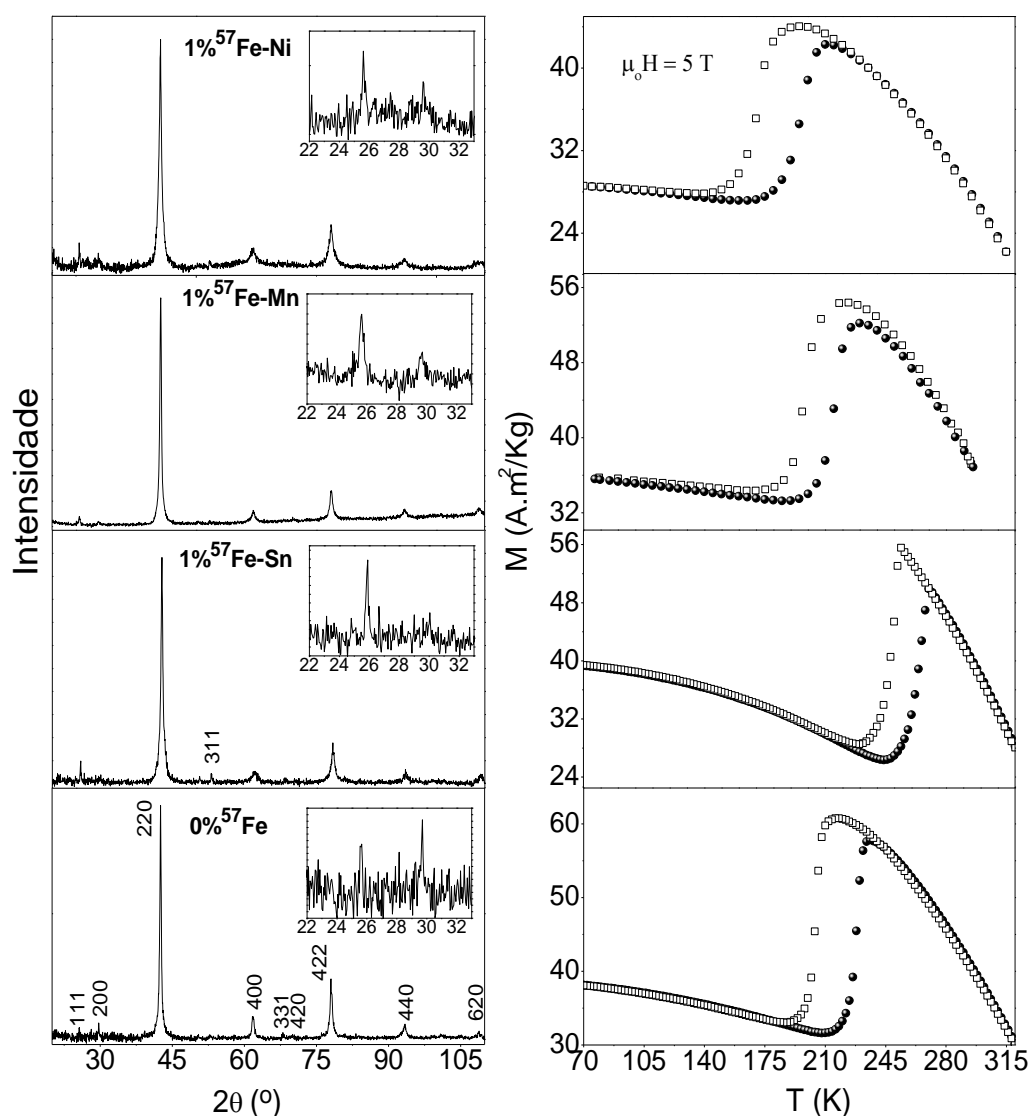


Figura 4.18 - À direita: curvas de $M(T)$ obtidas em campo de 5 T para a liga (de cima para baixo) 0% ^{57}Fe , 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$, nos modos em FH (símbolo \bullet) e FC (símbolo \square). À esquerda: respectivos difratogramas de raios - X obtido a 300 K. Em cada difratograma, mostramos ampliações dos picos de difração (111), que são únicos da fase $L2_1$.

Na Figura 4.19, apresentamos os espectros Mössbauer dos átomos de ^{57}Fe e de ^{119}Sn obtidos em 300 K. Como estas ligas possuem dois isótopos Mössbauer, realizamos medidas de EM nos átomos de ^{57}Fe em 300 K (fase A) e em 20 K (fase M) e, também nos átomos de ^{119}Sn a 300 K (fase A).

Ajustamos estes espectros assumindo (i) uma distribuição de B_{hf} para a parte magnética (seis linhas) e a associamos, as regiões das amostras com ordem magnética (FM) e (ii) um singleto, onde atribuímos aos átomos de ^{57}Fe em uma vizinhança com átomos de Ni e Sn e/ou, possivelmente a uma configuração onde os átomos de ^{57}Fe estão acoplados AF com átomos de Mn. Sugerimos também que a região (ii) estaria associada com átomos de Mn em excesso nos sítios de Sn, visto que a literatura reporta momentos magnéticos $0,5 \mu_{\text{B}}$ para o Mn nestes sítios [BROW06]. Os espectros do ^{119}Sn destas ligas são também distintos entre si e também os ajustamos com as componentes magnéticas (distribuição de B_{hf}) e paramagnética (singleto), que já discutimos para a amostra 0% ^{57}Fe .

Na Tabela 4.6, apresentamos os parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros de ^{57}Fe e de ^{119}Sn das ligas 1% ^{57}Fe -Ni e 1% ^{57}Fe -Mn e 1 % ^{57}Fe -Sn (Figura 4.19). Observando os parâmetros hiperfinos da componente magnética (distribuição de B_{hf}) dos átomos sonda de ^{57}Fe nas ligas 1% ^{57}Fe -Ni e 1% ^{57}Fe -Mn, notamos valores similares de B_{hf} e δ , indicando que estes átomos de Fe encontram - se em vizinhanças químicas e magnéticas semelhantes na fase $L2_1$. A diferença marcante está nas frações desta componente distribuição (singleto) para cada liga, ou seja, a fração da componente distribuição é de 60 % para a liga 1% ^{57}Fe -Ni e 51 % para a liga 1% ^{57}Fe -Mn. No caso da liga 1% ^{57}Fe -Sn, vemos que somente a componente singleto existe. Este é um indicativo de que esta dopagem com ^{57}Fe nos sítios do Sn faz com que estes átomos de Fe possuem “somente” Ni e/ou Sn como vizinhos mais próximos. O

alto valor da largura de linha da componente singleto ($\Gamma \sim 0,6$ mm/s) dos espectros no ^{57}Fe é um indicativo da desordem química dos átomos ^{57}Fe , nas vizinhanças de Ni e Sn. É importante frisarmos que não houve segregação de átomos de ^{57}Fe , visto que não há campos hiperfinos próximos de 30 T (da ordem de grandeza do sentido pelo ^{57}Fe em uma matriz de Fe no estado FM) ou de partículas pequenas de $\alpha\text{-Fe}$, já que os valores de δ são diferentes do esperado para esta fase. Em resumo, podemos afirmar que os átomos de ^{57}Fe encontram em sítios distintos da estrutura tipo $L2_1$, provocando as modificações nas propriedades magnéticas observadas.

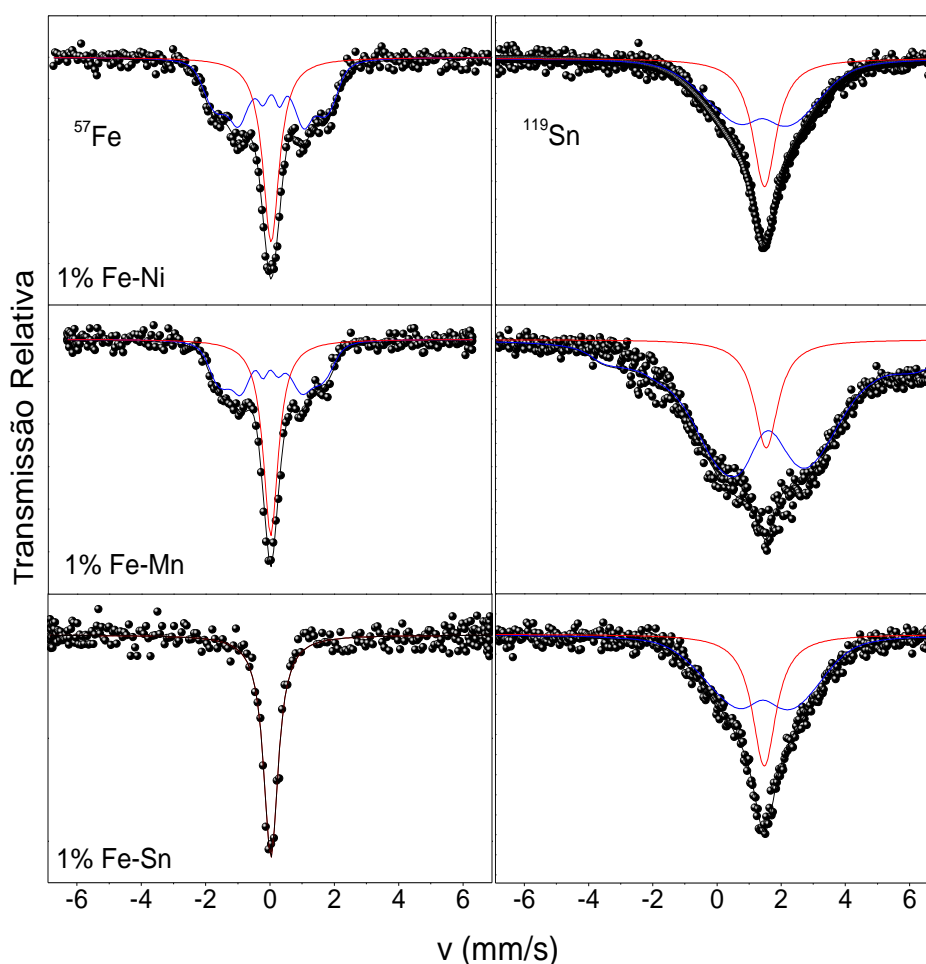


Figura 4.19 - Espectros Mössbauer, tomados a 300 K, do ^{57}Fe (esquerda) e do ^{119}Sn (direita) para as ligas 1% ^{57}Fe -Ni, 1% ^{57}Fe -Mn e 1% ^{57}Fe -Sn. Os sub - espectros em azul representam uma fase magnética, enquanto os sub - espectros em vermelho representam fases não magnéticas.

Por outro lado, notamos que os valores dos parâmetros hiperfinos que interage com os átomos sondas de ^{119}Sn na estrutura $L2_1$ são diferentes para as duas fases (Tabela 4.6). Temos que enfatizar que os átomos de ^{119}Sn , que “sentem um campo magnético transferido”, estão em uma simetria não cúbica, já que incluímos a interação quadrupolar ($Q_{\text{ua}} = -0,2$ mm/s) para realizar o ajuste destes espectros.

Tabela 4.6 - Parâmetros hiperfinos (δ , Γ , B_{hf} , Q_{ua} e Área) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe e do ^{119}Sn tomados a 300K para as ligas 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. Os respectivos sub - espectros são uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e um singleto.

Mössbauer no ^{57}Fe (T = 300 K)			
Distribuição (B_{hf})	1% $^{57}\text{Fe-Ni}$	1% $^{57}\text{Fe-Mn}$	1% $^{57}\text{Fe-Sn}$
	Área (%): 60	Área (%): 51	—
	B_{hf} (Tesla): 11	B_{hf} (Tesla): 10	
	δ (mm/s): 0,15	δ (mm/s): 0,14	
Singleto	Área (%): 40	Área (%): 49	Área (%): 100
	δ (mm/s): 0,15	δ (mm/s): 0,14	δ (mm/s): 0,14
	Γ (mm/s): 0,62	Γ (mm/s): 0,58	Γ (mm/s): 0,55
Mössbauer no ^{119}Sn (T = 300K)			
Distribuição (B_{hf})	1% $^{57}\text{Fe-Ni}$	1% $^{57}\text{Fe-Mn}$	1% $^{57}\text{Fe-Sn}$
	Área (%): 63	Área (%): 85	Área (%): 65
	B_{hf} (Tesla): 1,5	B_{hf} (Tesla): 2,2	(Tesla): 2,0
	δ (mm/s): 1,41	δ (mm/s): 1,57	δ (mm/s): 1,42
	Q_{ua}(mm/s): -0,2	Q_{ua} (mm/s): -0,2	Q_{ua} (mm/s): -0,2
Singleto	Área (%): 37	Área (%): 15	Área (%): 35
	δ (mm/s): 1,48	δ (mm/s): 1,53	δ (mm/s): 1,47
	Γ (mm/s): 0,9	Γ (mm/s): 0,9	Γ (mm/s): 0,9

*Incerteza em δ : $\Delta\delta = \pm 0,02$ mm/s

**Incerteza em B_{hf} : $\Delta B_{\text{hf}} = \pm 1$ T para (^{57}Fe) e $\Delta B_{\text{hf}} = \pm 0,3$ T para o ^{119}Sn

Das medidas de espectroscopia Mössbauer, observamos que principalmente os átomos sonda de ^{57}Fe ocupam diferentes frações quando dopados nos sítios da estrutura tipo $L2_1$. Particularmente para as dopagens nos sítios de Ni e de Mn, observamos que

diferentes frações da componente distribuição (Fe na vizinhança FM dos átomos de Mn), provocam mudanças significativas em T_M . Concluímos, portanto, que estas diferentes frações de átomos de ^{57}Fe nos sítios de Ni, Mn e Sn são responsáveis por “diferentes” configurações de desordem na liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ que, por sua vez, mudam a forma das curvas $M(T)$, os valores de T_M e os demais parâmetros relacionadas as suas propriedades magnéticas, como discutimos anteriormente para a amostra 0% ^{57}Fe .

Para uma abordagem sobre a estrutura cristalina na fase M ($T = 20\text{ K}$), realizamos medidas de EM nos átomos de ^{57}Fe das amostras com 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$, 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$. Apresentamos estes espectros, medidos a 20 K, na Figura 4.20. Para efeito de comparações qualitativas, mantivemos, no lado direito desta figura, os espectros medidos a 300 K. Observamos que os espectros Mössbauer são diferentes daqueles obtidos em 300 K, principalmente devido a dois fatores: (i) a componente central dos espectros tomados em 20 K apresenta - se bastante alargada e assimétrica, sugerindo-nos que os átomos de Fe nesta configuração tem ordem tipo AF e/ou VS (baixo valores de campos magnéticos) e (ii) a distribuição de campos magnéticos hiperfinos atinge valores superiores aos obtidos em 300 K. Discutiremos em mais detalhes os espectros tomados em 20 K (fase M), quando apresentarmos, na próxima seção, o efeito da moagem sobre as ligas 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$.

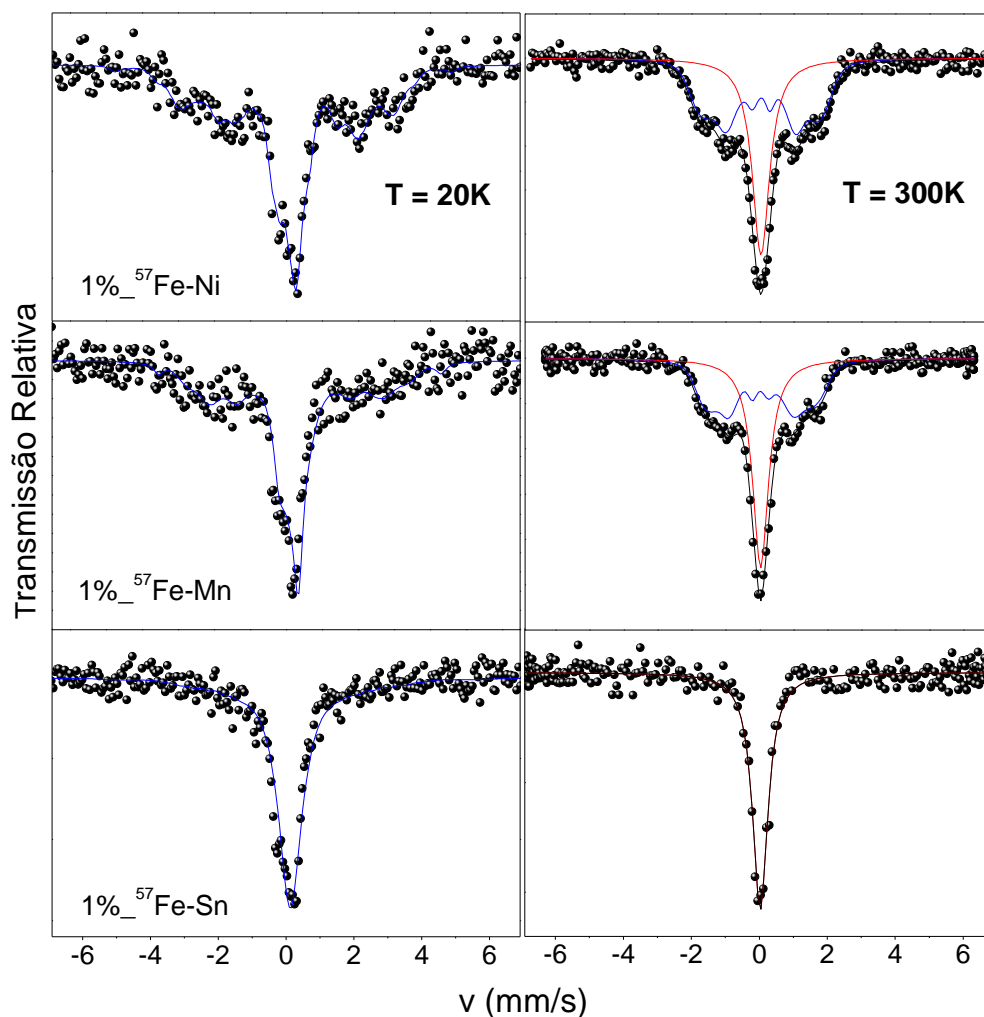


Figura 4.20 - Comparação entre os espectros Mössbauer do ^{57}Fe para as ligas 1% ^{57}Fe -Ni, 1% ^{57}Fe -Mn e 1% ^{57}Fe -Sn medidos em 20 K (painel da esquerda) e em 300 K (painel da direita).

4.4 – Redução do Tamanho de Grão e a Influência da Desordem Química Induzida pela Moagem nas Ligas 1% ^{57}Fe -Ni e 1% ^{57}Fe -Sn

Nas Figuras 4.21 e 4.22 mostramos os DRX, obtidos a 300 K, para as amostras 1% ^{57}Fe -Ni e 1% ^{57}Fe -Sn, respectivamente. O comportamento que notamos nos DRX destas ligas com adição de ^{57}Fe , é similar aos já discutidos para a liga sem adição de ^{57}Fe (Figura 4.4). Então, inferimos que: (i) a estrutura é cúbica para todos os t_m ; (ii) os alargamentos dos picos de Bragg e a aparente ausência de alguns picos de Bragg (111), por exemplo, indicam decréscimo nos tamanhos de grãos e inclusão de defeitos na rede

cúbica; e (iii) a redução da intensidade do pico de Bragg com aumento no t_m reflete o aumento da desordem química tipo B_2 .

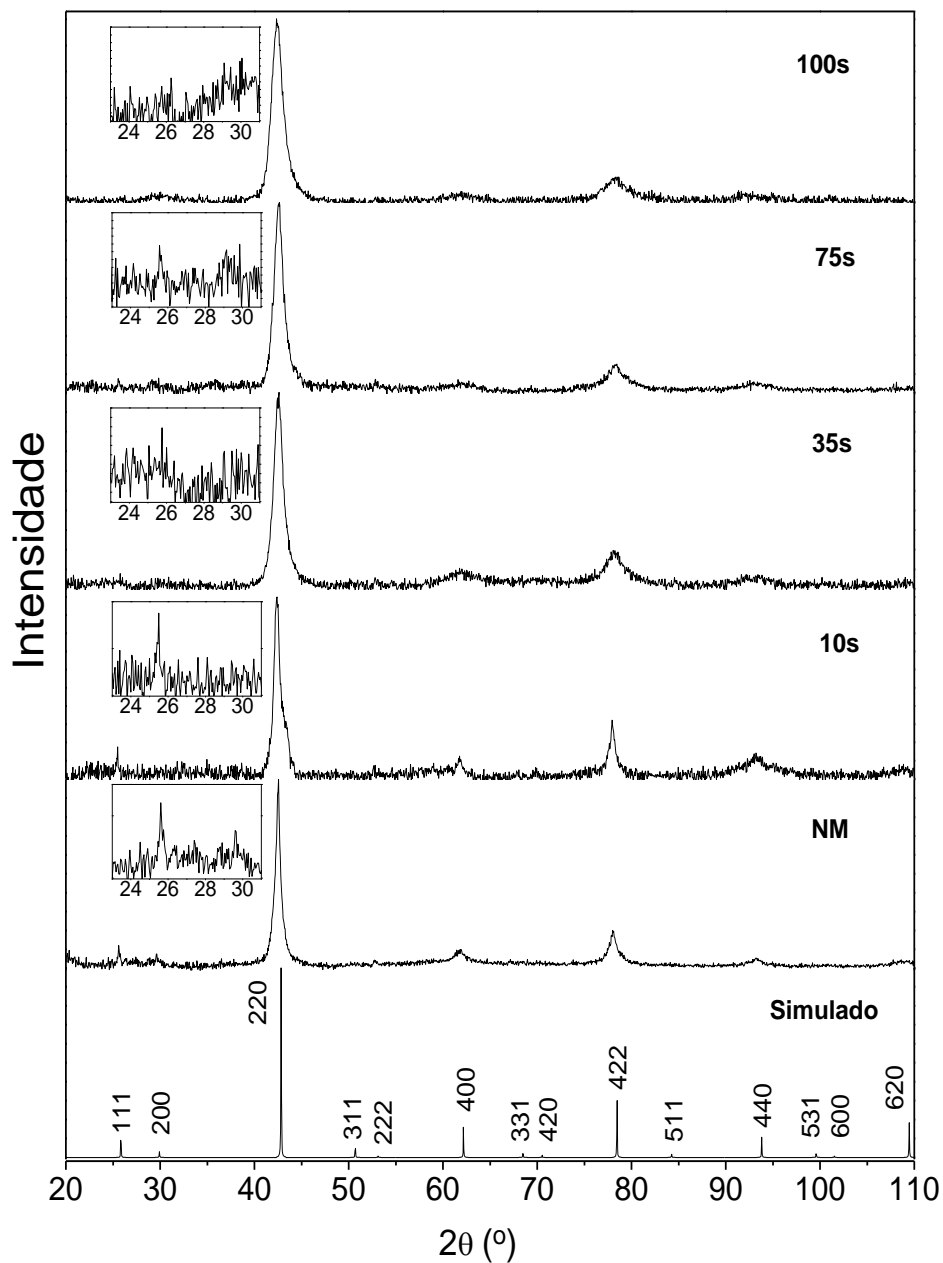


Figura 4.21 - Difratoogramas de raios - X para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes tempos. Indicamos os tempos de moagem na parte direita de cada difratograma. As figuras inseridas na parte esquerda de cada difratograma são picos de Bragg dos planos (111) e (200).

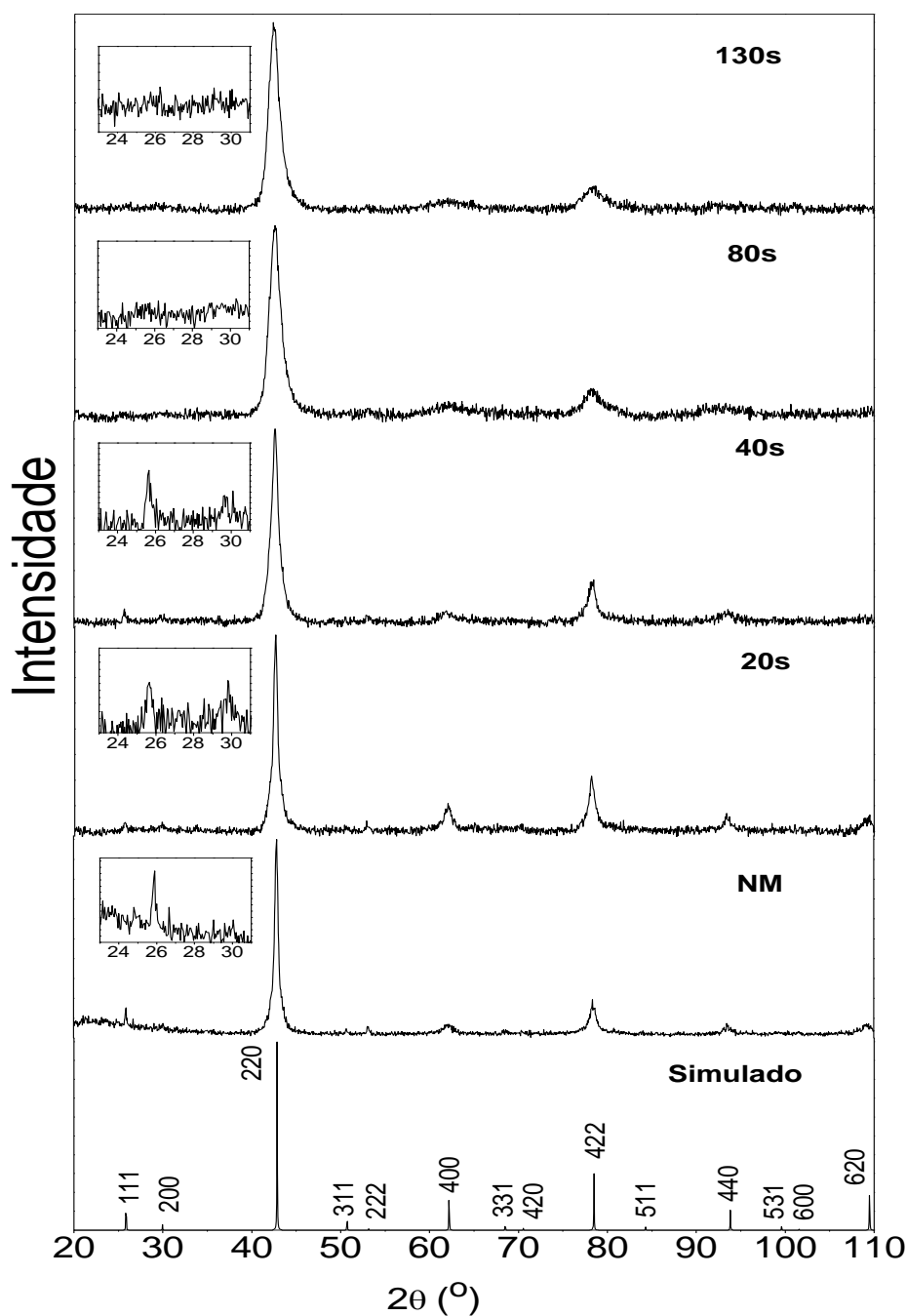


Figura 4.22 - Difratoogramas de raios - X para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída por diferentes tempos. Indicamos os tempos de moagem na parte direita de cada difratograma. As figuras inseridas na parte esquerda de cada difratograma são picos de Bragg dos planos (111) e (200).

Apresentamos na Figura 4.23 (a) e (b) o comportamento do tamanho de grão, (D , em nm) e do parâmetro de rede (a , em Å) em função do t_m para as amostras 1% ^{57}Fe -Ni e 1% ^{57}Fe -Sn, respectivamente.

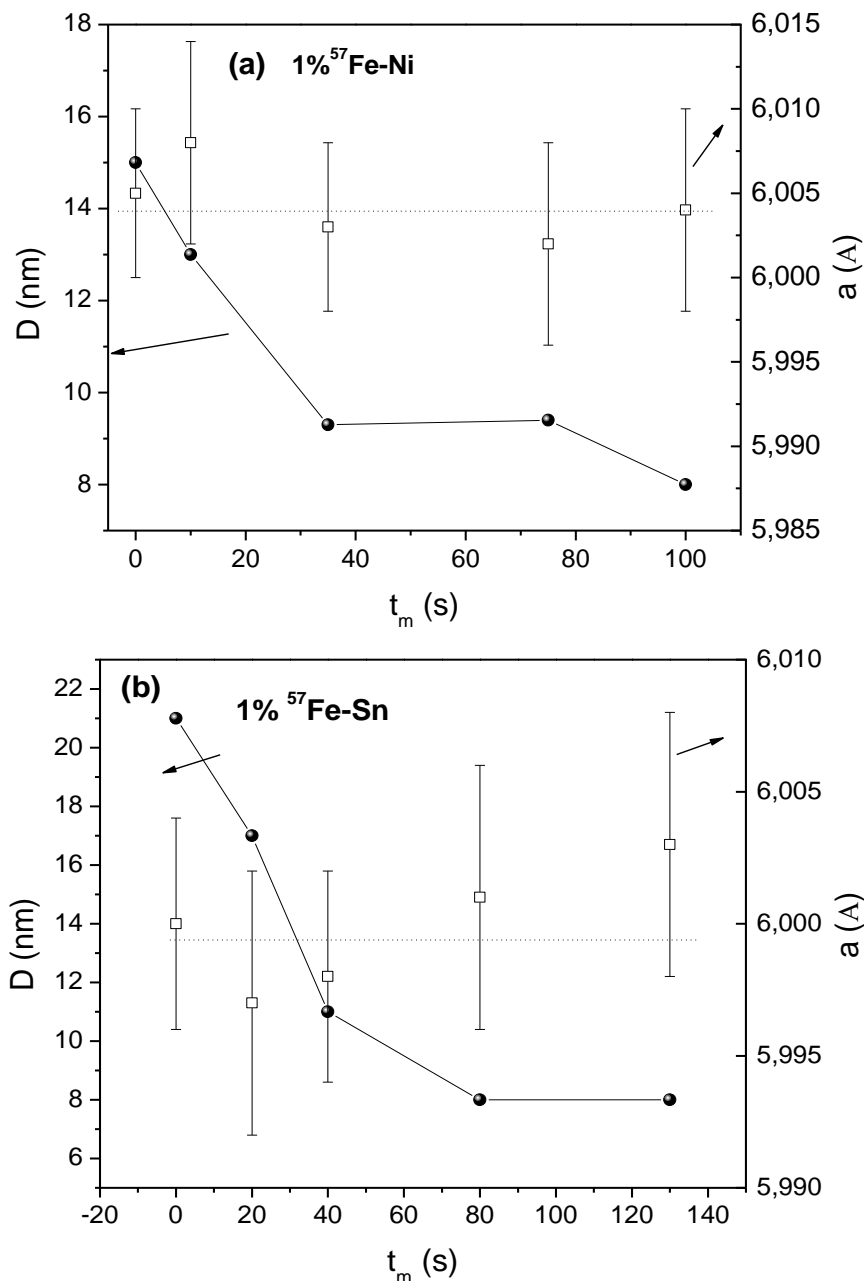


Figura 4.23 - Comportamento para os tamanhos de grãos (D) (em nm) e parâmetros de rede (a) (em Å) em função do tempo de moagem para as ligas 1% ⁵⁷Fe-Ni (a) e 1% ⁵⁷Fe-Sn (b).

Como já discutimos, ajustamos os picos principais dos DRX das amostras moídas por diferentes t_m , por uma função do tipo Voight, onde separamos a contribuição da largura de linha, para o cálculo estimado do tamanho do grão (D) em função do t_m . Os resultados mostrados nas Figuras 4.23 (a) e (b) refletem os comportamentos similares aos encontrados para a liga 0% ⁵⁷Fe, onde o tamanho do grão (D) decresce rapidamente

em magnitude com o aumento de t_m e o parâmetro de rede permanece praticamente inalterado com o aumento do t_m . A diferença se dá nos valores de tamanhos de grãos das ligas aqui estudadas.

Liga 1% ^{57}Fe -Ni

Para um melhor entendimento do efeito da moagem sobre as propriedades magnéticas da liga 1% ^{57}Fe -Ni, apresentamos os resultados de magnetização [curvas $M(T)$] e em seguida as análises de Mössbauer tomadas a 300 K e 20 K.

Na Figura 4.24 temos as curvas $M(T)$, obtidas nos Protocolos I (FH) e II (FC) para um campo de 50 mT, no caso da liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes t_m . Na Figura 4.25, apresentamos os resultados dos valores T_C^A estimados pela extrapolação das curvas de $M(T)$ [$M(T_C^A) = 0$], usando o programa Origin. Mais uma vez, observamos valores praticamente constantes de T_C^A em função do t_m , indicando que a ordem FM da matriz dos grãos encontra-se presente para este intervalo de tempo de moagem. Na Tabela 4.7, mostramos os parâmetros M_M^{10K} , M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT definidos das curvas $M(T)$.

As curvas $M(T)$ obtidas para diferentes valores do t_m possuem comportamentos similares aos obtidos para a liga 0% ^{57}Fe moída, ou seja, a curva vai se tornando mais “abaulada” e com maior valor de histerese térmica ΔT , enquanto os valores de M_A , M_M^{10K} e $\Delta M/M_A$ decrescem em função do t_m (Tabela 4.7). O aumento de ΔT , associamos ao aumento da desordem química no interior do grão com estrutura tipo $L2_1$. Particurlamente, para este intervalo de t_m , notamos uma redução menos pronunciada nos valores de $\Delta M/M_A$ relativamente ao da liga 0% ^{57}Fe moída, indicando que a substituição de Fe favorece a TFM.

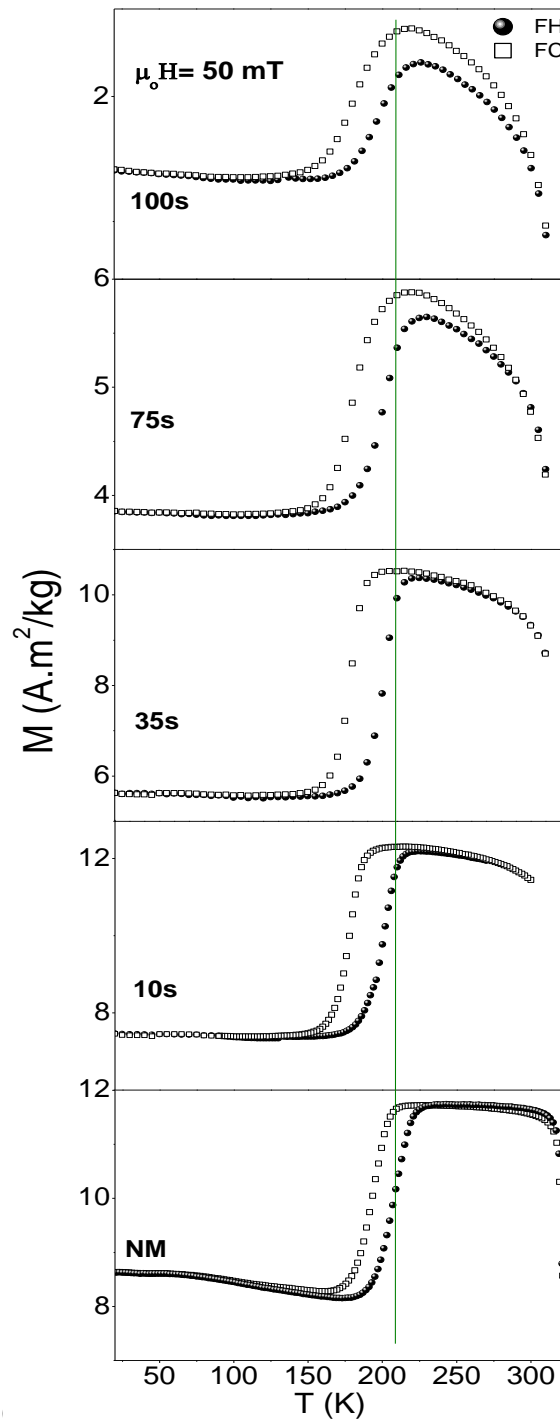


Figura 4.24 - Curvas de magnetização obtidas nos modos FC e FH em campo aplicado de 50 mT, para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes t_m . As linhas, nas cores verde e rosa, são referências com relação à amostra NM, que mostram a tendência nas variações da temperatura de transição martensítica, T_M e a temperatura de Curie, T_C , respectivamente, em função do t_m .

Este fato pode ser explicado assumirmos maior ductibilidade dos grãos da fase $L2_1$ dopados com Fe, similar ao encontrado para a liga Cu_2MnSn que é ductil. Observamos também que a irreversibilidade entre as curvas nos modos FC e FH

(histerese térmica) começa a ocorrer para valores maiores de temperatura, ou seja, para valores antes da temperatura onde definimos a TFM. Isto sugere que a desordem química está modificando as interações magnéticas na fase $L2_1$, possivelmente gerando estados frustrados, agora em altas temperaturas.

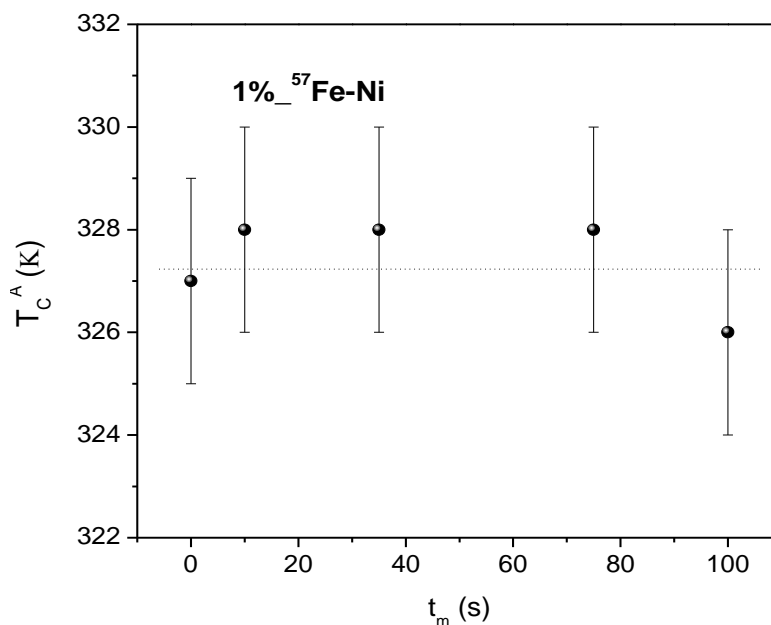


Figura 4.25 - Temperatura de Curie austenítica (T_C^A) em função do tempo de moagem para a liga 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$. Estimamos estes valores por extrapolação das curvas de $M(T)$ em campo de 50 mT durante a transição FM - PM no estado austenítico (definido para valor onde a magnetização é nula).

Observamos caráter similar do comportamento de T_M e T_C^A com aumento do t_m , ou seja, enquanto T_M tem um comportamento médio de aumento com o aumento do t_m , os valores de T_C^A tomam valores praticamente constantes (ver Seção 4.1.2). Isto sugere que os grãos governam as interações ferromagnéticas, enquanto que as outras propriedades magnéticas são governadas basicamente pelas contribuições magnéticas dos átomos superfícies/contornos de grãos, que tem sua área aumentada com o aumento de t_m (veja discussão na Seção 4.1.2).

Tabela 4.7 - Parâmetros definidos das curvas $M(T)$ (M_M^{20K} , M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT) obtidas em um campo de 50 mT para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída até 100 s.

t_m (s)	M_M^{20K} ($\text{A.m}^2/\text{Kg}$)	M_A ($\text{A.m}^2/\text{Kg}$)	$\Delta M/M_A$ (%)	T_M (K)	ΔT (K)
NM	$8,8 \pm 0,1$	$11,8 \pm 0,2$	30	210 ± 1	15 ± 2
10 s	$7,7 \pm 0,1$	$12,2 \pm 0,2$	38	194 ± 2	22 ± 2
35 s	$5,8 \pm 0,1$	$10,4 \pm 0,2$	40	197 ± 2	22 ± 2
75 s	$3,8 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,3$	32	213 ± 3	22 ± 2
100 s	$1,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,3$	31	214 ± 3	21 ± 2

Investigamos localmente como a estrutura magnética se modifica em função do t_m , realizando medida de EM nos átomos de ^{57}Fe em temperaturas de 300 K (fase A) e em 20 K (fase M) para a amostra 1% ^{57}Fe -Ni moída em diferentes t_m . Ilustramos na Figura 4.26 (painel da esquerda), as medidas de EM tomadas em 300 K e no painel central, as respectivas medidas em 20 K. No painel da direita, apresentamos os gráficos de probabilidade de campo magnético hiperfino [$P(B_{\text{hf}})$] obtidos das medidas realizadas em 20 K.

O aumento de ΔT , associamos ao aumento da desordem química no interior do grão com estrutura tipo $L2_1$. Particularmente, para este intervalo de t_m , notamos uma redução menos pronunciada nos valores de $\Delta M/M_A$ relativamente ao da liga 0% ^{57}Fe moída, indicando que a substituição de Fe favorece a TFM.

Apresentamos nas Figuras 4.27 e 4.28, os valores das áreas e deslocamentos isoméricos em 300 K, da distribuição de B_{hf} (δ^{DIST} ; A^{DIST}) e do singletos (δ^{SING} ; A^{SING}), para diferentes tempos de moagem. Os valores de δ^{DIST} e δ^{SING} são similares, dentro da incerteza experimental, e possuem comportamentos semelhantes com o aumento do tempo de moagem. Por outro lado, observamos que, conforme aumentamos o t_m , a área da componente da distribuição de B_{hf} (linha azul), com valores de $B_{\text{hf}} \sim (10 \pm 1)$ T, diminui, enquanto a área relativa ao singletos (linha vermelha) se torna dominante para $t_m = 100$ s. Inferimos portanto que o aumento da desordem química, induzida com a

moagem, faz com que: (i) os átomos de Mn com acoplamentos FM passam para estados do tipo AF e/ou VS; (ii) os átomos de ^{57}Fe aumentam suas vizinhanças com átomos de Ni e Sn e também, (iii) haja um aumento da fração de átomos nas regiões de contorno de grão com átomos de Mn vizinhos. Associamos ao comportamento observado para estes espectros, as respectivas curvas de $M(T)$ (Figura 4.24), onde notamos que a magnetização em 300 K cai abruptamente com o aumento no t_m e, atinge um valor menor que $1 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ para $t_m = 100 \text{ s}$. Isto reforçaria a evidência de que: (i) a fração de átomos de Fe na região de contorno de grão é aumentada e (ii) as interações AF e/ou frustradas entre Fe e Mn crescem com o aumento do t_m . A existência de estados frustrados pode ser melhor entendido, levando em conta dados de $M(H)$ discutidos para a amostra 0% ^{57}Fe moída e também como os resultados que apresentaremos abaixo para os espectros Mössbauer tomados em 20 K (fase M) [Figura 4.26 – painel central].

Observando qualitativamente os espectros obtidos em 20 K (fase M - painel central da Figura 4.26), vemos que a forma dos espectros é bem diferente daquele da fase A ($T = 300 \text{ K}$). Além disso, estes espectros mudam continuamente, conforme o t_m é aumentado. Ao contrário das medidas realizadas em 300 K, que apresentavam duas fases bem definidas (singleto e distribuição), os espectros tomados em 20 K sugerem estrutura magnética bem distinta para os diferentes valores de t_m . Como já discutimos, devido à redução do tamanho do grão cristalino [Figura 4.32 (a)] assumimos que possa haver uma grande contribuição de átomos de ^{57}Fe na superfície dos grãos, cujas propriedades magnéticas são distintas e são modificadas diferentemente daquelas do interior do grão. Como sugerimos na Seção 4.1.2, para explicar o comportamento de T_C em função do t_m , as frações magnéticas da superfície dos grãos, em 300 K, se encontram em um estado magneticamente desordenado, mas os grãos estão FM ordenado.

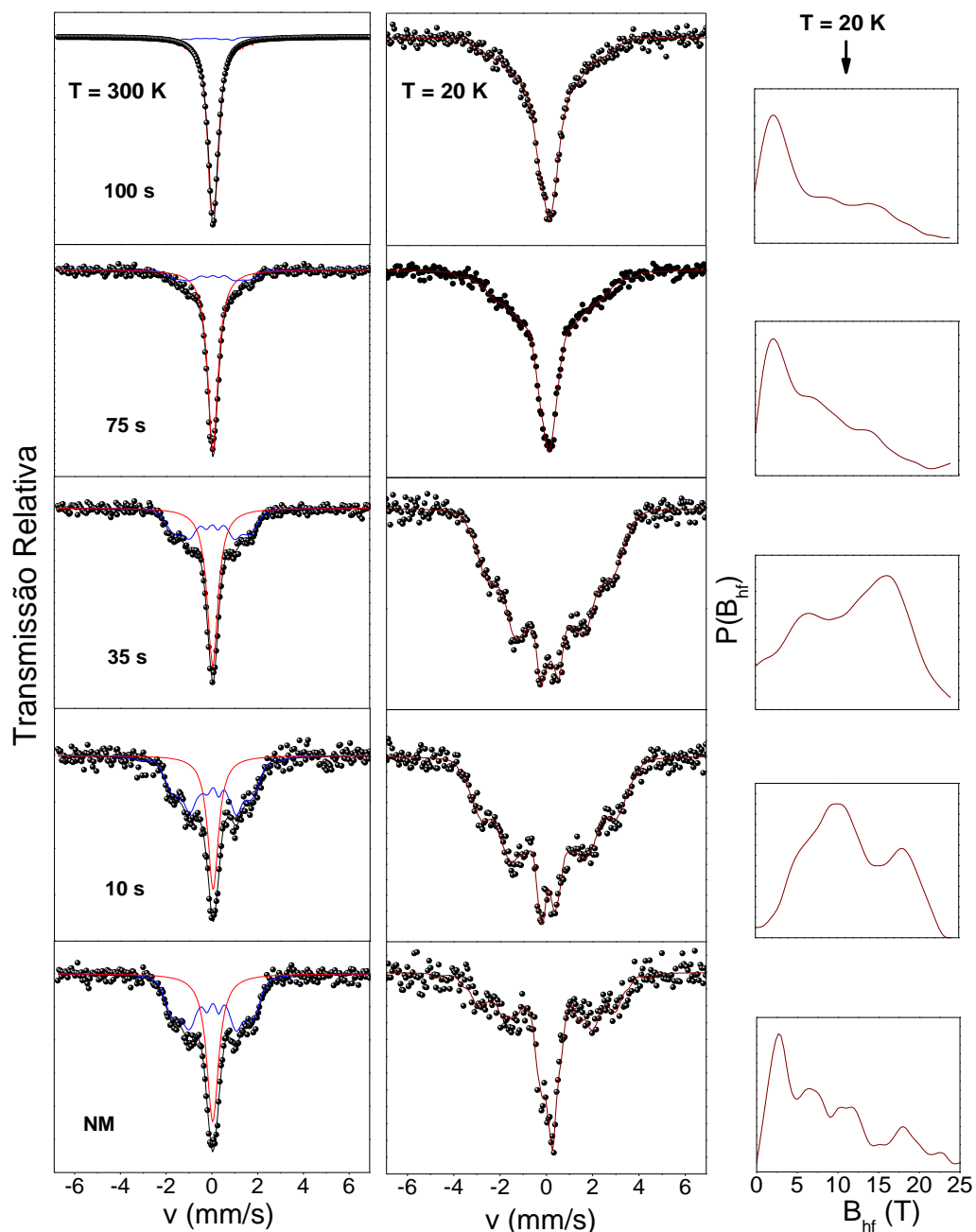


Figura 4.26 - Espectros Mössbauer tomados em 300 K (painel à esquerda) e em 20 K (painel central) para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída por diferentes tempos. No painel à direita, os gráficos de $P(B_{\text{hf}})$ correspondentes à distribuição de B_{hf} dos espectros tomados em 20 K. As linhas nas cores azuis e vermelhas são os sub - espectros que usamos para ajustar estes espectros. Usamos cores distintas para se referir aos átomos de Fe nas fases A (300 K) e M (20 K), respectivamente.

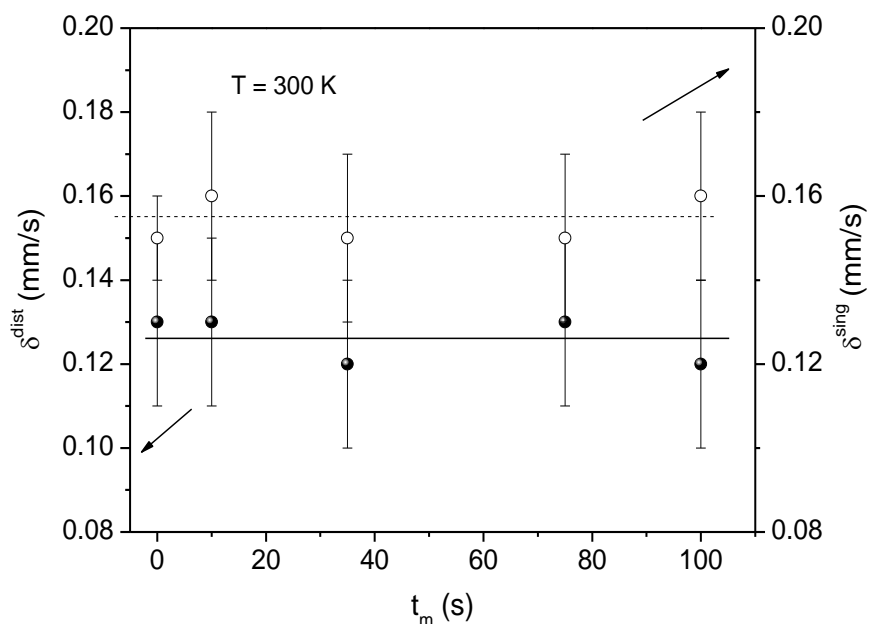


Figura 4.27 – Comportamento dos deslocamentos isoméricos da distribuição de B_{hf} (δ^{DIST} , símbolo ●) e do singlete (δ^{SING} , símbolo ○) obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída em diferentes tempos.

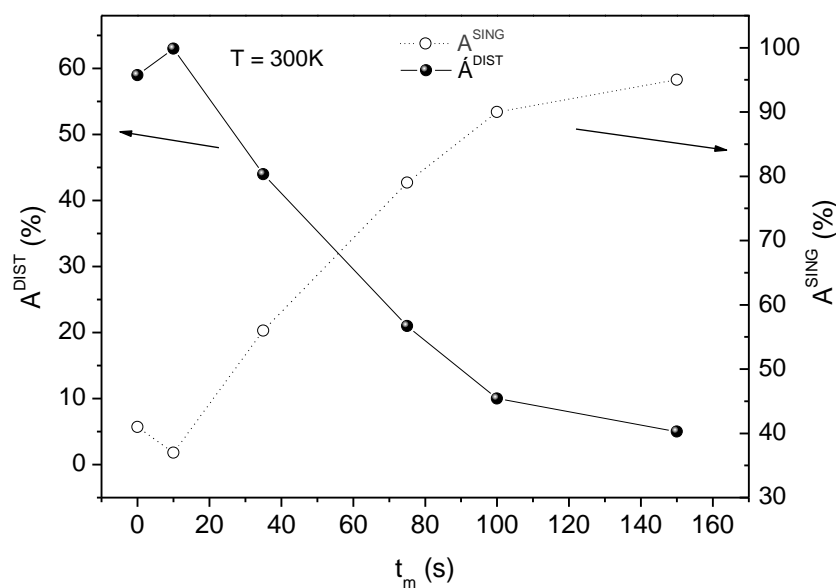


Figura 4.28 - Comportamento das áreas das componentes magnética (A^{DIST} , símbolo ●) e não magnética (A^{SING} , símbolo ○) obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Ni moída em diferentes tempos.

Portanto, as propriedades magnéticas da liga são governadas pelas frações relativas entre as contribuições dos grãos (*core*) e dos contornos de grãos (*shell*), que variam com o tempo de moagem. Se em 300 K, grandes frações dos átomos encontram-

se em uma fase magneticamente desordenada, ao resfriarmos a amostra até 20 K, mesmo após a TFM, diferentes ordens magnéticas aparecem devido às desordens química e topológica das superfícies dos grãos, proporcionando ao espectro Mössbauer uma estrutura magnética bastante complexa e com valores de B_{hf} variando de campos baixos (estados VS e/ou AF) até campos altos, onde se tem ordem FM (> 10 T). Além da desordem da superfície, temos que tomar em conta o fato de que durante a TFM as interações FM, no grão cristalino, decrescem à custa do surgimento de fases AF durante a TFM [KREN05a KREN05b, BROW06], dificultando ainda mais a análise da estrutura magnética da liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$. Resumindo, as desordens químicas dos grãos e dos contornos de grãos favorecem um aumento na competição entre estados FM e AF, provocando um aumento na desordem magnética em baixas temperaturas (fase M), conforme relatado na literatura para o sistema $Ni_2Mn_{1,5}Sn_{0,5}$ [UMET08, CHAT09].

Seguimos, entretanto, uma discussão dos espectros obtidos em 20 K, sem fazer distinção das contribuições superficiais e internas aos grãos, da liga NM até valores de $t_m = 100$ s. Os valores de campos hiperfinos, obtidos dos gráficos de $P(B_{hf})$ para a liga NM, mostram duas regiões com valores mais prováveis de B_{hf} : uma região de baixos campos ($B_{hf} < 7$ T) cujo valor de δ é de da ordem de 0,30 mm/s e, uma região com campos entre 7 e 18 T, e cujos valores de δ vão desde 0,25 mm/s a 0,14 mm/s, respectivamente. À componente com valor mais provável de B_{hf} da ordem de 3 T, associamos novamente a região de átomos de ^{57}Fe em estados frustrados com interações com vizinhos de Ni, Sn e Mn com baixo momento magnético (estas vizinhanças se assemelham àquelas da fase A em termos de vizinhança). Os diferentes valores de δ medidos da fase M relativa à fase A estão relacionados ao: (i) efeito doppler de 2ª ordem [GREE71], devido a fonte estar em 300 K e a amostra a $T = 20$ K e, (ii) as mudanças nas vizinhanças dos átomos de ^{57}Fe , pois agora a estrutura é de menor

simetria (ortorrômbica). Conforme aumentamos o t_m até 35 s, observamos que a região de campos hiperfinos muda para uma faixa de 10 a 18 T. Isto sugere que átomos de ^{57}Fe migram dentro das fases grãos/contorno de grãos e se espalham pelos sítios não equivalentes de Mn, acoplando - se magneticamente. Observamos ainda que para $t_m > 35$ s, os valores de B_{hf} tornam - se cada vez menores, até que em $t_m = 100$ a fase dominante do espectro tomado em 20 K tenha valores baixíssimos de campo ($B_{hf} \sim 3$ T e $\delta \sim 0,20$ mm/s), indicando que o estado frustrado magneticamente é favorecido para longos tempos de moagem. Este estado ocorre tanto nos grãos (TFM) como nos contornos de grãos. É importante dizermos, que a parte central do espectro tomado em 20 K para a amostra moída em 100 s é similar ao da amostra NM tomado a mesma temperatura, indicando que o processo de moagem induziu modificações drásticas na estrutura magnética em tempos intermediários de moagem ($10 \text{ s} \leq t_m \leq 35\text{s}$), mas a região de baixos campos ($B_{hf} < 5\text{T}$) é a de menor energia do sistema. Por outro lado, a região de campos altos é distinta para as amostras NM e moída por 100 s, o que justifica as modificações observadas nas medidas de $M(T)$ referente à TFM.

Liga 1%_ ^{57}Fe -Sn

Apresentamos na Figura 4.29, as medidas de $M(T)$ obtidas em campo aplicado de 50 mT para a liga 1%_ ^{57}Fe -Sn em função do t_m . Comparando inicialmente os dados para as amostras NM das ligas 1%_ ^{57}Fe -Sn e 1%_ ^{57}Fe -Ni, ressaltamos que: (i) o “patamar” que compreende o estado FM autêntico é mais curto na liga 1%_ ^{57}Fe -Sn, (ii) a liga 1%_ ^{57}Fe -Sn apresenta uma transição de fase magnética do estado FM austenítico, para um estado do tipo PM martensítico em 265 K e (iii) finalmente os valores de T_M , como discutido anteriormente são diferentes devido ao efeito de desordem química dos átomos de Mn (T_M depende da fração de Mn na fase $L2_1$ – [KREN05a]). Como vimos

na Seção 4.1.3, estas diferentes formas das curvas $M(T)$ estão associadas às diferentes frações de ocupação dos átomos de ^{57}Fe em diferentes sítios da liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ (diferentes “estados” de desordem química). Marcamos, então, nesta figura duas linhas de referências, com relação à amostra NM, sendo que uma mostra a possível evolução da T_M em função do t_m (linha verde) e a outra (linha rosa) indica a evolução da T_C^A em função do t_m . Na Figura 4.30, apresentamos o comportamento da T_C^A em função do t_m e, na Tabela 4.8 resumimos o comportamento dos parâmetros físicos M_M^{20K} , M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT , que determinamos a partir das curvas de $M(T)$.

A temperatura de Curie autêntica (T_C^A), determinada diretamente da curva $M(T)$ (observar a linha rosa que serve como referência), repete o comportamento semelhante aos que já discutimos para as ligas 1% ^{57}Fe -Ni e 0% ^{57}Fe , ou seja, T_C^A permanece praticamente constante com o aumento no t_m .

Mais uma vez, notamos os mesmos comportamentos magnéticos já discutidos para as outras ligas, ou seja, os parâmetros M_M^{20K} , M_A e $\Delta M/M_A$ decrescem consideravelmente com o aumento no t_m , enquanto os valores de T_M e ΔT tendem a aumentar para este intervalo de tempo de moagem.

Passamos então, a investigar localmente o comportamento da estrutura magnética, via EM para a liga 1% ^{57}Fe -Sn em função do t_m , tomando espectros Mössbauer em 300 K (fase A) e em 20 K (fase M). Ilustramos na Figura 4.31, no painel da esquerda, as medidas de EM do ^{57}Fe tomadas em 300 K. Nos painéis da direita, as medidas realizadas em 20 K, e seus respectivos gráficos de $P(B_{hf})$, para as amostras NM e moída por 130 s.

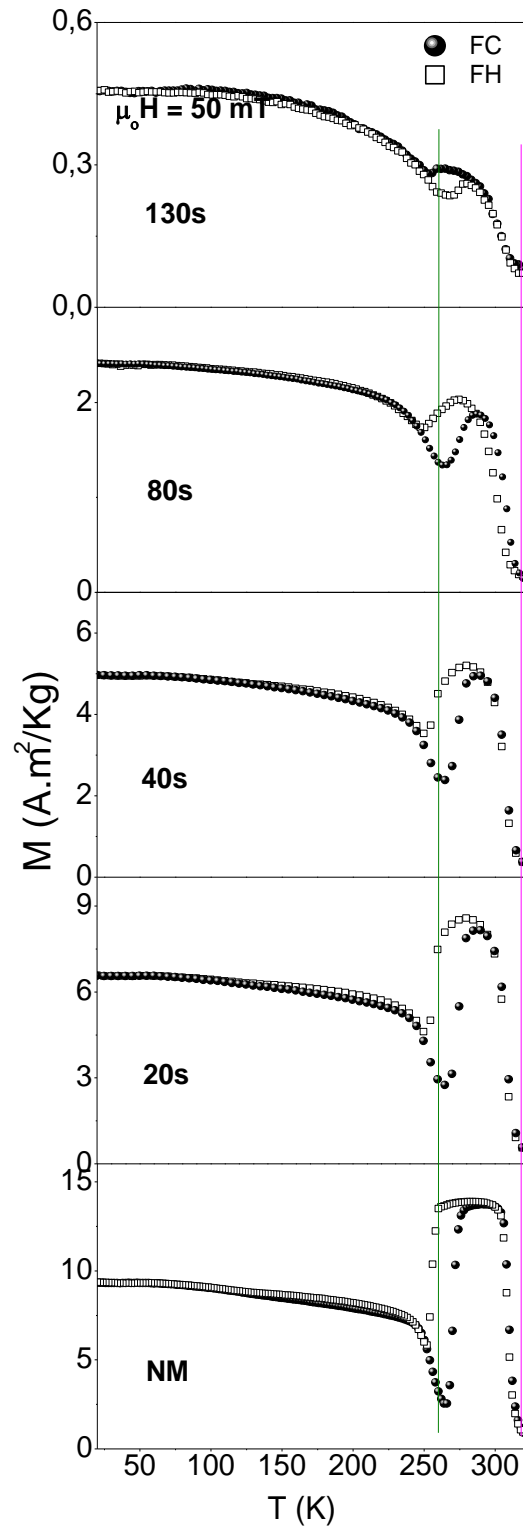


Figura 4.29 - Curvas de $M(T)$ para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída por diferentes tempos e obtidas nos modos FC e FH para um campo aplicado 50 mT. As linhas nas cores verde e rosa são referências, com relação à amostra NM, que mostram a tendência nas variações das temperaturas de transição martensítica, T_m , e de Curie, T_c , respectivamente, em função do t_m .

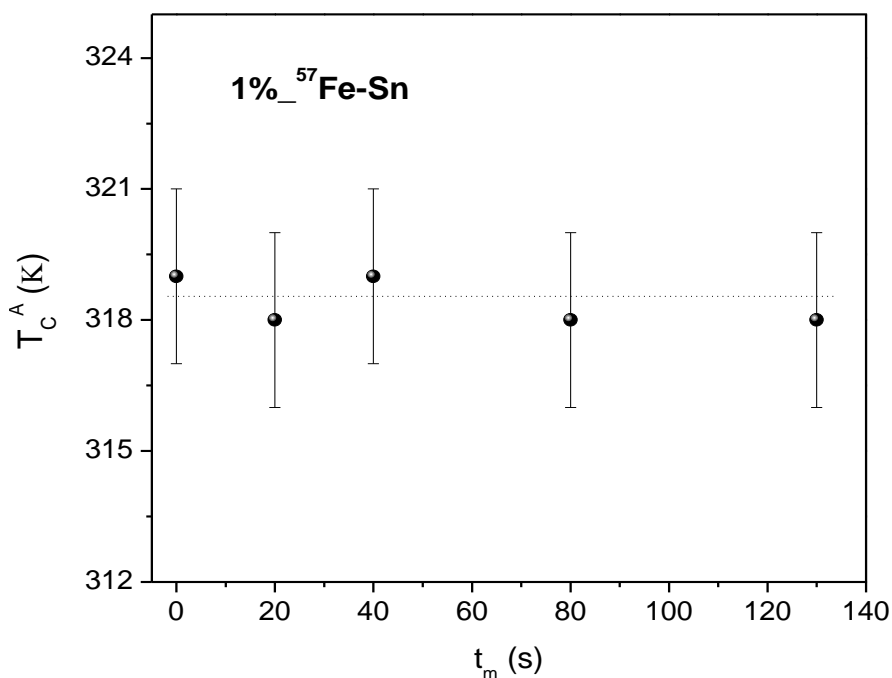


Figura 4.30 - Temperatura de Curie austenítica (T_C^A) em função do tempo de moagem para a liga 1% ⁵⁷Fe-Sn. Determinamos estes valores diretamente das curvas $M(T)$ para valores nulos de magnetização.

Tabela 4.8 - Parâmetros físicos M_M^{20K} , M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT obtidos das medidas de $M(T)$ da liga 1% ⁵⁷Fe-Sn moída em diferentes tempos em um campo de 50 mT.

t_m (s)	M_M^{20K} (A.m ² /Kg)	M_A (A.m ² /Kg)	$\Delta M/M_A$ (%)	T_M (K)	ΔT (K)
NM	9,4 ± 0,1	13,5 ± 0,2	57	258,8 ± 1	15 ± 2
20 s	6,6 ± 0,1	8,5 ± 0,2	46	265,4 ± 2	17 ± 2
40 s	5,0 ± 0,1	5,2 ± 0,2	33	272,0 ± 2	19 ± 2
80 s	2,4 ± 0,1	2,0 ± 0,2	18	271 ± 3	22 ± 2
130 s	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,2	15	270 ± 3	25 ± 2

Usamos para os ajustes dos espectros obtidos em 300 K, as mesmas duas componentes já discutidas anteriormente: a distribuição de B_{hf} e o singlete. Para as medidas em $T = 20$ K, usamos somente a distribuição de B_{hf} .

Os singletos usados nos ajustes em 300 K possuem larguras de linhas (Γ) compreendidas na faixa de 0,5 a 0,6 mm/s, refletindo a desordem química dos átomos de Fe nesta simetria cúbica. Os deslocamentos isoméricos (δ) são da ordem de 0,10 a

0,16 mm/s, similar aos valores de deslocamento isomérico observado para os singletos da liga 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$ (Figura 4.27). Esta observação sugere que os átomos de Fe estão em simetrias e vizinhanças químicas, nas ligas 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$ e 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$, similares e, portanto, podemos realmente associá-los aos vizinhos de Ni e/ou Sn na estrutura $L2_1$. Por outro lado, quando moemos a liga 1% $^{57}\text{Fe-Sn}$ até um $t_m = 20$ s, surge uma componente magnética, com $B_{hf} \sim 7$ T, (30 % da área do espectro), a qual associamos aos átomos de ^{57}Fe acoplados FM com Mn, após moagem. Observamos que ao aumentarmos o t_m para valores maiores que 40 s a componente paramagnética inicial (singlete), é quem permanece e ainda que o valor de δ é praticamente constante se considerarmos as incertezas em função do t_m (Figura 4.32).

Os espectros Mössbauer tomados em 20 K (Figura 4.31, painel central), para as amostras NM e moída por 130 s são bastante similares nos seus formatos, e parecem também com o respectivo espectro obtido em 20 K para a amostra 1% $^{57}\text{Fe-Ni}$ moída por 100 s. Estes espectros apresentam duas regiões de B_{hf} : uma com valores de B_{hf} menores que 5 T e $\delta \sim 0,13$ mm/s e outra com B_{hf} entre 9 e 20 T e $\delta \sim 0,11$ mm/s. Estas componentes refletem átomos de Fe em diferentes vizinhanças e com distintas interações magnéticas, e como já discutimos podemos atribuir aos átomos de Fe em estado FM onde esperamos $B_{hf} > 9$ T e para estados AF e VS com valores de $B_{hf} < 9$ T.

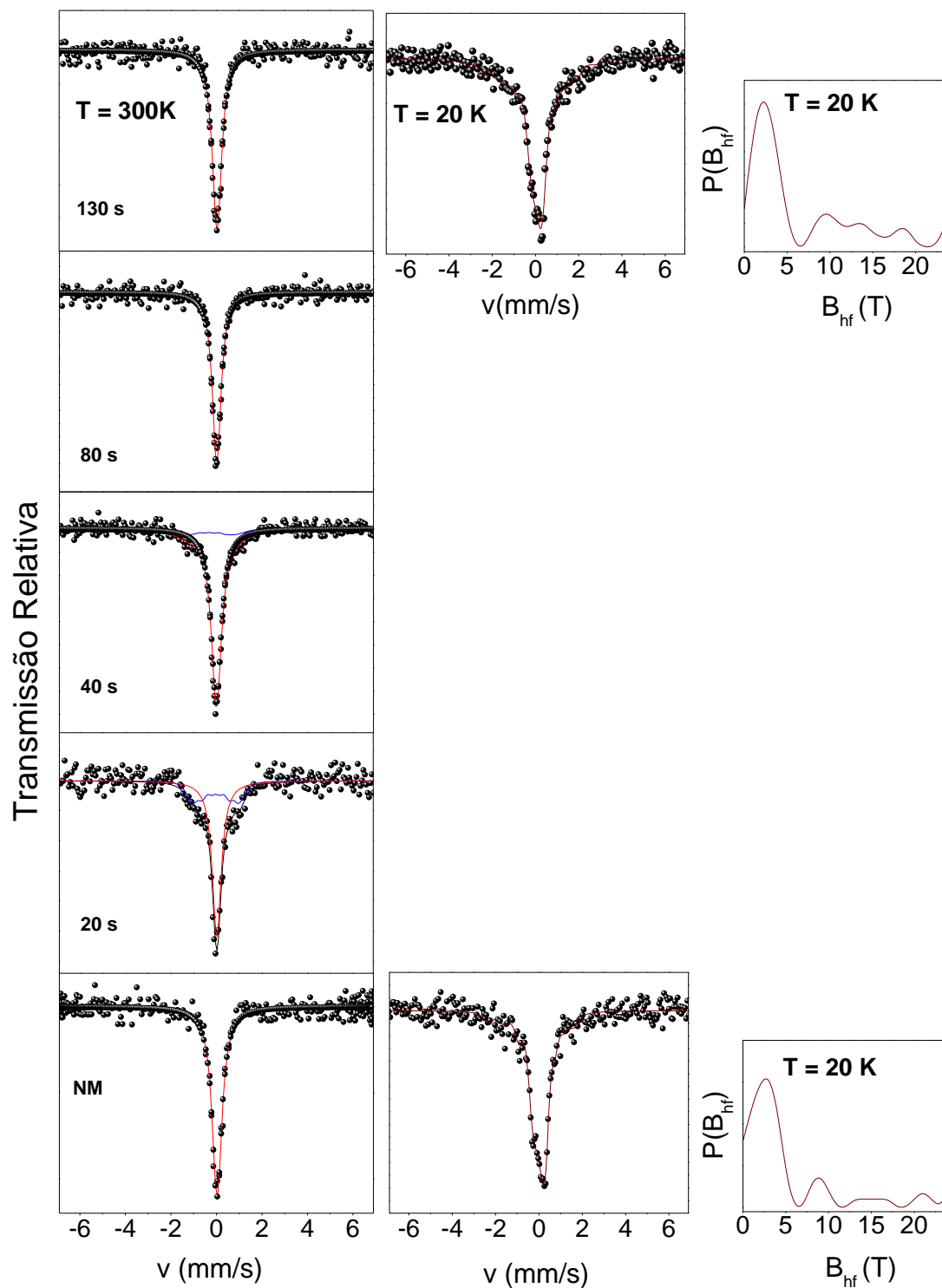


Figura 4.31 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe (painel da esquerda) obtidos em 300K para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída em diferentes tempos. No centro do painel, os espectros obtidos para esta liga pulverizada (NM) e moída por 130 s, acompanhados dos respectivos gráficos de $P(B_{\text{hf}})$. Indicamos os tempos de moagem no painel da esquerda. As linhas vermelhas representam singletos, as azuis a distribuição de B_{hf} para as medidas em 300 K e, as marrons, a distribuição de B_{hf} para as medidas realizadas em 20 K.

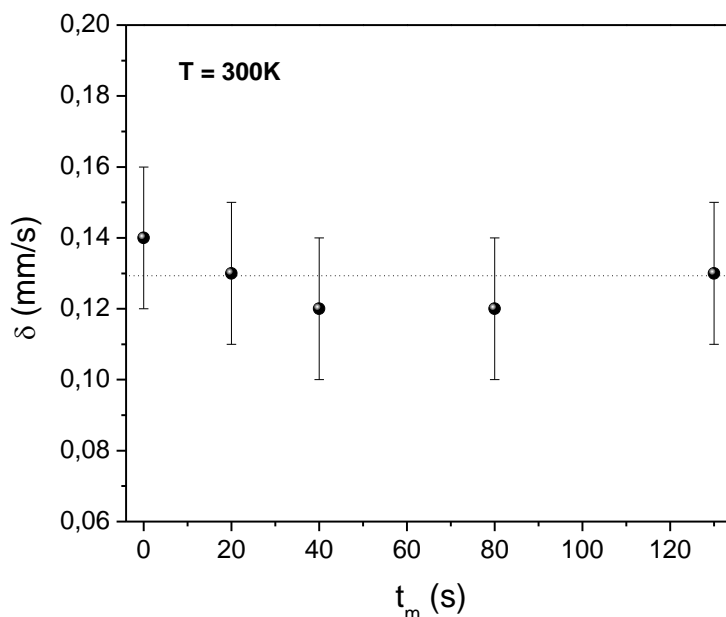


Figura 4.32 - Comportamento do deslocamento isomérico, δ , da componente singlete obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe -Sn moída por diferentes tempos.

4.5 - Efeito do Tratamento Térmico sobre a Desordem Química na Fase $L2_1$ Induzida por Mecanossíntese

Robinson e cols. [ROBI95] estudaram a influência da desordem química (ocupação cristalina dos átomos de Mn e Sn) nas ligas Heusler $X_2\text{MnSn}$ ($X = \text{Ni}, \text{Co}$ e Cu) provocada pela moagem. Os autores mostraram que a estrutura $L2_1$ era reativada após tratamento térmico (TT) da amostra moída por 48 h a 1023 K. Discutiram também que a estrutura tipo $L2_1$ obtida após TT, ainda continha desordem química, e que acarretavam propriedades magnéticas distintas daquelas observadas nas ligas produzidas pelo método convencional.

Investigamos, nesta última parte da tese, a influência da moagem em altas energias e posterior TT sobre a liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com dopagem de ^{57}Fe nos sítios de Mn (1% ^{57}Fe -Mn). Ressaltamos que as propriedades magnéticas que discutimos até agora para diferentes tempos de moagem para as outras ligas são similares a da liga 1% ^{57}Fe -Mn e, portanto, não as discutiremos em detalhes aqui.

Moemos esta liga até 220 s e depois realizamos um TT por 2 dias a 1023 K. Procuramos assim caracterizar os fatores de desordem usando os parâmetros M_A , M_M^{20K} , $\Delta M/M_A$ e histerese térmica (ΔT) obtidos das curvas de $M(T)$ e, também, os parâmetros estruturais (tamanho de grão e parâmetro de rede) obtidos dos DRX. Estudamos a ocupação dos átomos de ^{57}Fe na fase $L2_1$ ($T = 300 \text{ K}$) por EM. Na Figura 4.33, plotamos à direita, as curvas $M(T)$ obtidas nos Protocolos I (FC) e II (FH) em um campo de 5 T. À esquerda desta figura, temos os respectivos resultados de DRX para a liga 1% ^{57}Fe -Mn não moída (NM), moída por 220 s (M_220) e moída por 220s com posterior TT a 1023 K (M_220TT).

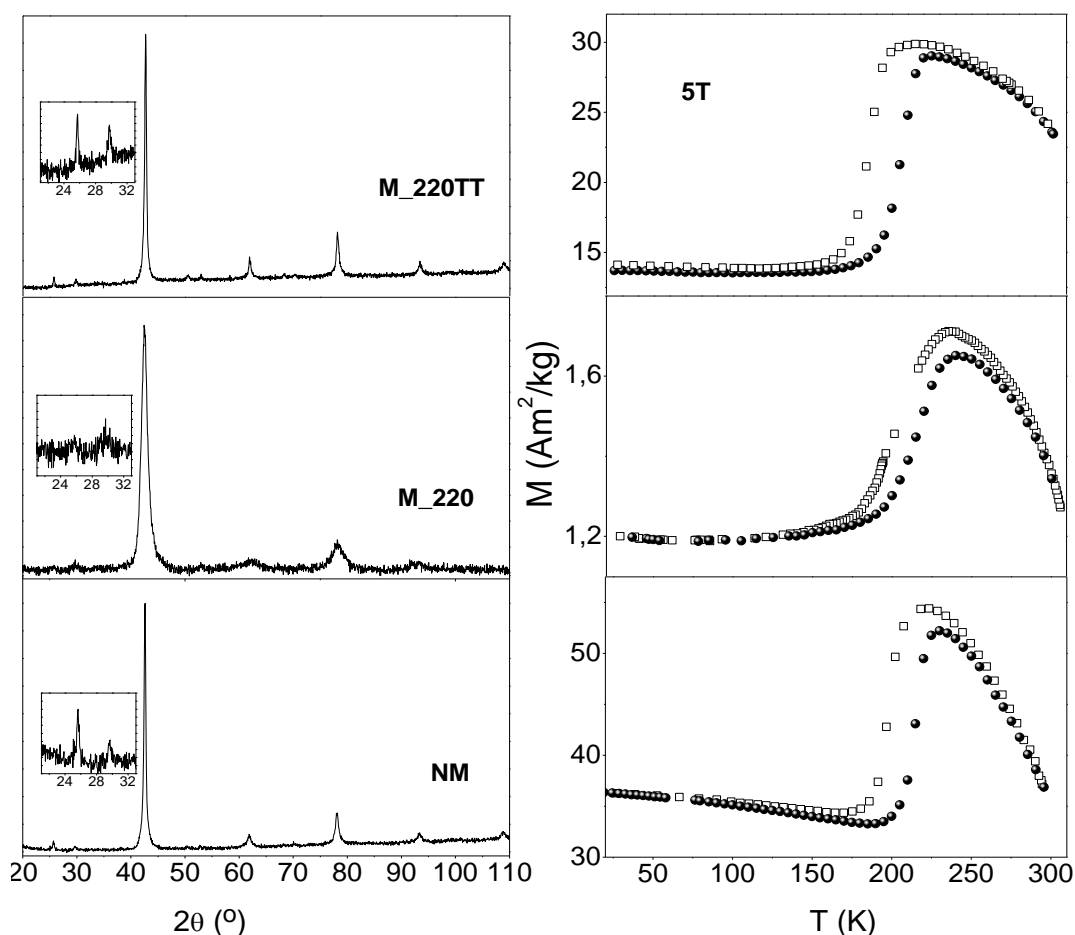


Figura 4.33 - À esquerda, difratogramas de raios - X obtidos em 300 K. À direita, as curvas de $M(T)$ nos processos FC e FH (para um campo de 5 T) para a liga 1% ^{57}Fe -Mn não moída (NM), moída por 220 s (M_220) e moída por 220 s com um posterior tratamento (M_220TT). As figuras inseridas no lado esquerdo de cada difratograma, são ampliações dos picos de Bragg referentes aos planos (111) e (200).

Notamos que as curvas de $M(T)$ se diferem pelo formato e pelos valores dos parâmetros magnéticos M_A , M_M^{20K} e $\Delta M/M_A$, anteriormente definidos. Nos DRX, observamos diferentes larguras de linhas dos picos de Bragg, quando os distintos difratogramas são comparados. Como antes, associamos o efeito de alargamento dos picos de Bragg, principalmente aos tamanhos de grãos. A ausência do pico de Bragg referente ao plano (111) na amostra M_220 indica um alto grau de desordem do tipo B_2 para esta amostra. Na Tabela 4.9, mostramos os parâmetros obtidos das curvas de $M(T)$, assim como os valores de tamanhos de grãos (D) e parâmetro de rede da fase cúbica (a) obtidos das análises dos DRX para a liga 1%_Fe-Mn nos diferentes processos.

Tabela 4.9 - Valores da magnetização a 20 K na fase martensítica, (M_M^{20K}), magnetização máxima na fase austenítica (M_A), variação relativa de magnetização obtido na TFM ($\Delta M/M_A$) e histerese térmica (ΔT) obtidos das curvas $M(T)$ em campo de 50 mT e, os parâmetros de rede da fase cúbica (a) e tamanhos de grãos (D) obtidos dos difratogramas a 300 K das amostras não moída (NM), moída 220s (M_220) e moída por 220s com posterior TT a 1023 K (M_220TT).

Processos	M_M^{20K}	M_A	$\Delta M/M_A$ (%)	ΔT (K)	a (Å)	D (nm)
M_220TT	$14,0 \pm 0,1$	$30,0 \pm 0,2$	51	21	$5,815 \pm 0,004$	31
M_220	$1,2 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	26	15	$6,003 \pm 0,005$	8
NM	$36,0 \pm 0,1$	$54,0 \pm 0,2$	38	17	$5,993 \pm 0,004$	26

Comparando os resultados das amostras NM e M_220, observamos uma mudança significativa nos parâmetros obtidos de $M(T)$, exceto pelos fatos de que ΔT permanece praticamente inalterado (presença da TFM). Observamos também que a derivada da curva $M(T)$ se torna menor na região onde ocorre a TFM devido a estados magnéticos não ordenados, induzidos por defeitos. Além disso, ocorre uma redução considerável no tamanho do grão, D , induzido pela moagem, o que modifica os valores de magnetização conforme já discutimos. Após o TT na amostra moída por 220 s (M_220TT), notamos que os valores de M_M^{20K} e $\Delta M/M_A$ novamente se tornam relevantes. Particularmente, o valor de $\Delta M/M_A$ da amostra M_220TT é maior do que o

da amostra NM. Do ponto de vista da difração de raios - X há um aumento no tamanho de grão e redução no valor do parâmetro de rede (a) da amostra M_220TT. Esta redução de a , relativo às demais amostras, associamos a uma maior ordem atômica na estrutura L2₁, devido à redução de tensões residuais da rede cúbica responsáveis por possíveis contribuições no alargamento dos picos de Bragg.

Dos fatos descritos acima, inferimos que a desordem química, causada pela moagem modifica as propriedades magnéticas, porém um posterior TT, na liga moída por 220 s, leva a uma melhoria nas propriedades magnéticas relacionadas à TFM (M_A , M_M^{20K} e $\Delta M/M_A$), exceto pelo aumento da histerese térmica (ΔT) desta transição.

Como já mostramos, a desordem induzida modifica substancialmente as propriedades magnéticas da liga 1% ⁵⁷Fe-Mn. Portanto, analisamos, via EM do ⁵⁷Fe, as ocupações dos átomos de ⁵⁷Fe, visando descrever as mudanças nas propriedades magnéticas anteriormente discutidas. Estudamos, então, a questão da desordem/ordem local através dos espectros do ⁵⁷Fe tomados em 300 K (fase A) para as amostras NM, M220 e M220TT (Figura 4.34). Novamente ajustamos estes espectros com duas componentes: o singlete (sub - espectro vermelho) e a distribuição de B_{hf} (linha azul). Apresentamos os parâmetros hiperfinos de cada componente (sub - espectro) na Tabela 4.10.

Notamos, ao compararmos as amostras NM e M_220TT, que os respectivos parâmetros hiperfinos δ e B_{hf} são similares, exceto pelas áreas relativas da distribuição de B_{hf} e do singlete que mudam. Conseqüentemente, esta mudança nas frações e no parâmetro de rede são as responsáveis pelas diferentes propriedades magnéticas observadas nas curvas de $M(T)$ e anteriormente discutidas. Concluimos então que a moagem com posterior tratamento térmico ajuda a eliminar efeitos de tensões e desordens locais, conseqüentemente diminuindo o parâmetro de rede e favorecendo a

TFM medida através do parâmetro $\Delta M/M_A$ na liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$. Além disso, a adição de Fe nos diferentes sítios da estrutura $L2_1$ favoreceu a TFM em processos de moagem mais longos do que na amostra sem Fe, indicando que esta substituição modifica as propriedades mecânicas (ductibilidade), consequentemente ajuda a transição de fase martensítica quando este material vier a ser aplicado como sólido refrigerante.

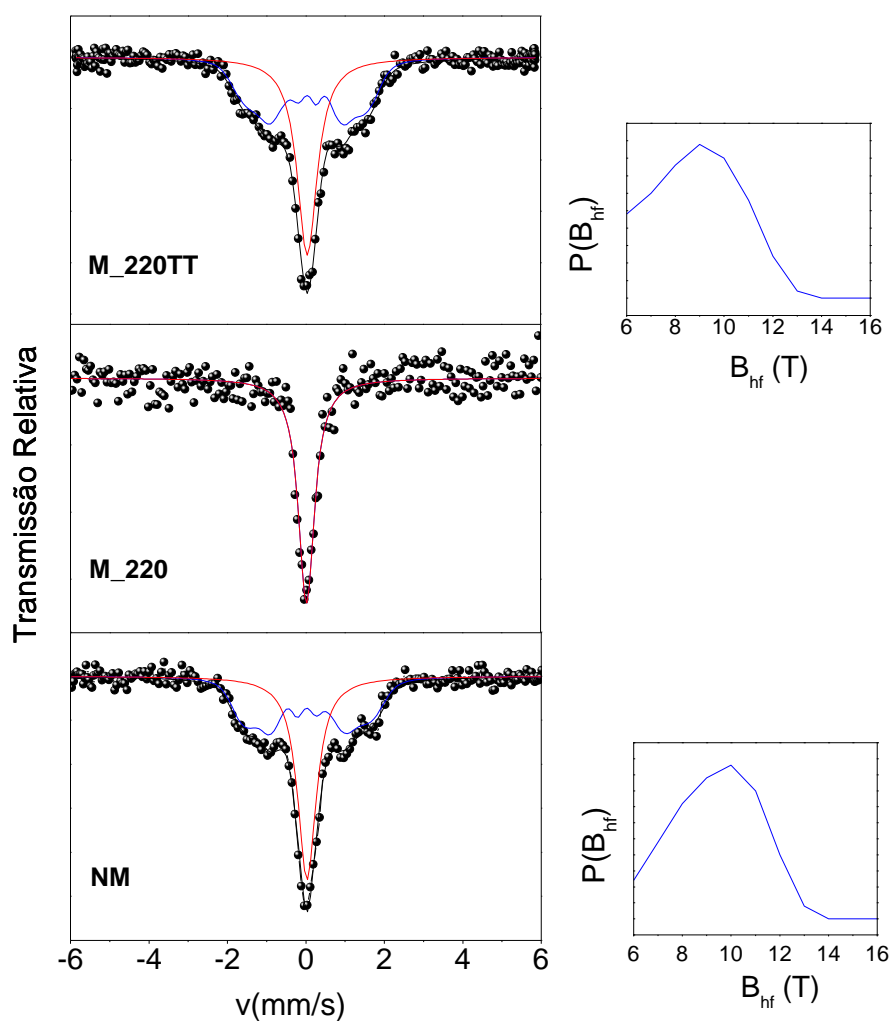


Figura 4.34 - Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos em 300 K para a liga 1% ^{57}Fe não moída (NM), moída por 220 s (M_220) e moída por 220 s com posterior TT a 1023 K (M_220TT). Os subespectros que usamos para os ajustes são: uma componente magnética (linha azul) e um singlete (linha vermelha). Do lado direito desta figura plotamos as respectivas curvas de distribuição de B_{hf} .

Tabela 4.10 - Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe tomados em 300 K para a liga 1% $^{57}\text{Fe-Mn}$ não moída, moída por 220 s e moída por 220 s com posterior TT.

Processos	Fases Magnéticas	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
NM	Distribuição (B_{hf})	10	$0,17 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,1$	52
	Singleto	—	$0,17 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,1$	48
M_220	Distribuição (B_{hf})	—	—	—	—
	Singleto	—	$0,16 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	100
M_220TT	Distribuição (B_{hf})	10	$0,18 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,1$	55
	Singleto	—	$0,18 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	45

CAPÍTULO 5

5. Conclusão

No presente trabalho, estudamos o efeito conjugado da desordem e da redução do grão promovido pela moagem sobre as propriedades estruturais e magnéticas da liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ com e sem dopagem (1% atômico) de átomos de ^{57}Fe nos diferentes sítios da estrutura $L2_1$. Demonstramos que podemos descrever nossos resultados usando o modelo *core-shell*, constituído pelos grãos cristalinos (cristalitos - *core*) e por regiões de contornos de grãos (*shell*), que alto grau de desordem química e topológica.

Especificamente, com medidas de difração de raios - X mostramos que o tamanho de grão da estrutura $L2_1$ é reduzido quando a liga é submetida ao processo de moagem. Este processo gera grãos com alta desordem interna do tipo B_2 , e favorece o aumento das regiões de contorno de grãos, que são química e topologicamente desordenadas. Estas desordens, nos grãos e nos contornos de grãos, levam ao aumento de estados magneticamente frustrados, diminuindo drasticamente a transformação de fase martensítica (TFM), para curtos tempos de moagem. Por outro lado, a desordem química dos átomos de Mn, induzida pela moagem no interior dos grãos, leva a um aumento na temperatura onde ocorre a TFM (T_M), porém, não acarreta em mudanças significativas nos valores da temperatura de Curie austenítica (T_C^A).

Do ponto de vista microscópico, as medidas de espectroscopia Mössbauer (EM) nos sítios de Fe e Sn indicam distintas fases magnéticas oriundas da desordem induzida pela moagem. Por outro lado, investigamos também o papel da desordem induzida pela substituição parcial de átomos constituintes da liga tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ por átomos de ^{57}Fe nos diferentes sítios da estrutura tipo $L2_1$. Esta dopagem com 1% de ^{57}Fe nos distintos sítios da estrutura $L2_1$ não muda drasticamente as propriedades

estruturais, exceto o tamanho médio dos cristalitos. Todavia, ela muda substancialmente a forma da curva de $M(T)$ e os parâmetros magnetização máxima na fase M (M_M), magnetização máxima na fase A (M_A), variação relativa de magnetização na TFM ($\Delta M/M_A$), temperatura onde ocorre a TFM (T_M) e a histerese térmica (ΔT) da TFM. Usamos a técnica de espectroscopia Mössbauer (EM), com êxito, para caracterizar as mudanças locais que ocorrem no processo de moagem da liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ com e sem dopagem por Fe. Demonstramos através das medidas de EM, nesta dopagem, que as diferentes frações de ^{57}Fe “ocupando os sítios de Ni, Mn e Sn” são as responsáveis pelas mudanças nas propriedades magnéticas (M_M , M_A , $\Delta M/M_A$, T_M e ΔT) da liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ durante a TFM.

Mostramos ainda que quando as ligas com e sem dopagem de Fe são submetidas ao processo de moagem, tem suas fases A e M drasticamente modificadas. Observamos dos espectros Mössbauer tomados a 300 K para as ligas moídas em “longos tempos” ($t_m \geq 90$ s) a predominância de uma fase magneticamente desordenada (singleto) à temperatura ambiente, indicando uma redução na fração dos átomos com interação ferromagnética que aumenta com o aumento no tempo de moagem. Os respectivos espectros Mössbauer destas ligas tomados em 20 K mostram fases magnéticas distintas, sendo que a fração dominante do espectro (60 % de área) possui baixos valores de campos magnéticos hiperfinos ($B_{hf} < 7$ T) e que associamos a um estado com acoplamento antiferromagnético com Mn ou ainda devido a estados magneticamente frustrados dos átomos de Fe. A outra componente, com altos valores de B_{hf} (faixa de 9 a 18 T), associamos a estado ferromagnético com átomos de Mn no interior do grão, responsável pela ordem ferromagnética acima de 300 K observada por medidas de magnetização (medidas obtidas com campos externos).

Ainda em nossos estudos, mostramos que a moagem com um posterior tratamento térmico faz com que a liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ tenha sua TFM aumentada em relação as ligas preparadas pelo método convencional de forno a arco voltaico. Porém, a melhoria nas propriedades (M_M , M_A , $\Delta M/M_A$, T_M) de uma liga com TFM é parcial, pois houve um aumento no valor da histerese térmica para a amostra tratada termicamente.

Por fim, o aumento da desordem, provocada pela moagem, favorece um aumento da anisotropia unidirecional, devido ao aumento relativo das frações de interfaces do tipo FM/AF e FM/(estados frustrados), que provocam o efeito de *Exchange Bias*. Por outro lado, o aumento nas frações das fases AF e frustradas leva ao decréscimo da TFM, principalmente na grandeza $\Delta M/M_A$, conseqüentemente reduz drasticamente o efeito magnetocalórico na liga tipo Heusler liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ submetida a moagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[AKSO07] S. Aksoy, T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa e A. Planes; *Magnetization Easy Axis in Martensitic Heusler Alloys Estimated by Strain Measurements under Magnetic Field*. *Applied Physics Letters*, **91**, 251915 (2007).

[ALVE10] A. L. Alves, E. C. Passamani, V. P. Nascimento, A. Y. Takeuchi e C. Larica; *Influence of Grain Refinement and Induced Crystal Defects on the Magnetic Properties of $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$ Heusler Alloy*. *Journal of physics D: Applied Physics*, **43**, 355001 (2010).

[ARIA06] Ariana de Campos. *Estudo do Efeito Magnetocalórico em Compostos de $MnAs_{1-x}A_x$, $A = P, Sb, Te$ e $Mn_{1-x}Fe_xAs$* . 2006. Tese de Doutorado em Ciências Físicas. Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2006).

[ASCH76] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. *Solid State Physics*. 2ª edição: Thomson Learning, 1976.

[AYUE99] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko e R. M. Nieminen; *Structural Properties of Magnetic Heusler Alloys*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **11**, 2017 (1999).

[BENJ29] J. S. Benjamin e T. E. Volin; *The Mechanism of Mechanical Alloying*. *Metalurgical and Materials Transactions B*, **5**, 1 (1929).

[BETH79] M. Beth; *Hyperfine Field and Magnetic Behavior of Heusler Alloys*. *Journal of Applied Physics*, **50**, 3 (1979).

[BHOB08] P. A. Bhoje, K. R. Priolkar, P. R. Sarode; *Factors Influencing the Martensitic Transformation in $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$: an EXAFS Study*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, 2219 (2008).

[BJEN70] B. Bjensjö, B. Solly e P. Wikefeldt; *Mössbauer Spectroscopy of ^{57}Fe as a Magnetic Impurity in Heusler Alloys*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **31**, 12 (1970).

[BING07] T. Bing, C. Feng e Z. Yu - Feng; *Effect of Post Annealing on Phase Transformation of Ni - Mn - Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy Particles Prepared by Ball Milling*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, 630 (2007).

[BITT31] F. Bitter; *Magnetization and the Magneto- Caloric Effect*. *Physical Review*, **38**, 528 (1931).

[BORI07] P. Borisov, T. Eimüller, A. Fraile-Rodríguez, A. Hochstrat, X. Chen e W. Kleemann; *Application of the Magnetoelectric Effect to Exchange Bias*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, 2313 (2007).

[BLUN09] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford, Reino Unido: Oxford University Press, 2009.

[BRAD33] A. J. Bradley, J. W. Rodgers; *The Crystal Structure of the Heusler Alloys*. *JSTOR*, **8**, 340 (1933).

[BRAD34] A. J. Bradley e J. W. Rogers; *The Crystal Structure of the Heusler Alloys*. *Proceedings of the Royal Society A*, **144**, 340 (1934).

[BRAN92] R. A. Brand. 1992. *Normos Programs*. Laboratorium für Angewandte Physik, universität Duisburg, Alemanha (1992).

[BROO74] J. S. Brooks e J. M. Williams; *Mössbauer Determination of the Magnitude and Sign of Hyperfine Fields at ^{119}Sn nuclei in Heusler Alloys*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **4**, 2033 (1974).

[BROW06] P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K. U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf e K. R. A. Ziebeck; *The Magnetic and Structural*

Properties of the Magnetic Shape Memory Compound Ni₂Mn_{1,44}Sn_{0,56}. Journal of Physics: Condensed Matter, 18, 2249 (2006).

[CAËR02] L. Cäer, E. A. Leonocva, P. Delcroix, S. D. Kaloshkin e Y. V. Baldokhin; *Reordering of a Ni₂MnSn heusler Alloy After Disordering in a Planetary Ball Mill. Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 15, 239 (2002).*

[CAMP69] I. A. Campbell; *Hyperfine Fields on Impurities in Ferromagnetic Metals. Journal of Physics C: Solid State Physics, 2, 1338 (1969).*

[CAMP75] C. C. M. Campbell; *Hyperfine field Systematics in Heusler Alloys. Journal of Physics F: Metal Physics, 5, 1931 (1975).*

[CARB92] Artur Wilson Carbonari. *Estudo do Campo Hiperfino Magnético no ¹⁸¹Ta no Sítio Y das Ligas Heusler Co₂YZ (Y = Ti, Nb, V e Z = Si, Ge, Sn e Ga). 1992. Tese de Doutorado em Tecnologia Nuclear, Autarquia Associada a universidade de São Paulo, São Paulo (1992).*

[CARO66] B. Caroli e A. Blandin; *Champs Hyperfine dans les Alliages d'Heusler. Journal Physics Chemistry Solids, 27, 503 (1966).*

[CHAT10] S. Chatterjee, S. K. Giri, S. K. De e S. Majumdar; *Ferromagnetic/Antiferromagnetic Exchange Coupling in Ni₂MnSn - derived Magnetic Shape Memory Alloys. Journal of Physics: Conference Series, 200, 32011 (2010).*

[CHAT09] S. Chatterjee, S. Giri, S. K. De e S. Majumdar; *Reentrant - Spin - Glass State in Ni₂Mn_{1,36}Sn_{0,64} Shape - Memory Alloy. Physical Review B, 79, 9 (2009).*

[CULL77] B. D. Cullity. *Elements of X - Ray Diffraction*. Notre Dame, Indiana, EUA: Prentice Hall, 1977.

[DANG77] K. Dang, P. Veillet e I. A. Campbell; *NMR study of the Doped Heusler Alloys Co₂MnSi and Co₂VGa. Physica B + C, 86, 413 (1977).*

[DANI63] E. Daniel e J. Friedel. *Sur la Polarisation de Spin des Electrons de Conductibilité 'Dans les Métaux Ferromagnétiques*. *Journal of Physics Chemistry Solids*, **24**, 1601 (1963).

[DUNL81] R. A. Dunlap, H. Marcha e G. Stroink; *Sn Hyperfine Field Distributions in the Heusler Alloys $X\text{MnSn}$ and $X_2\text{MnSn}$* . *Journal of Physics Canada*, **59**, 1577 (1981).

[DUNL84] R. A. Dunlap, S. Jha e G. M. Julian; *Sn Hyperfine Field Systematics in Rh_2MnZ Heusler Alloys*. *Journal of Physics*, **62**, 396 (1984).

[DUNL] R. A. Dunlap; *Magnetic Properties of Heusler Alloys*. Dalhousie University, Nova Scotia, Canadá: Halifax, 1983.

[DUNL82] R. A. Dunlap, D. F. Jones; *Mossbauer - Effect Study of Sn - Impurity - Site Hyperfine Fields in the Heusler Alloys Co_2MnZ ($Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$)*. *Physical Review B*, **26**, 6013 (1982).

[FRIE54] J. Friedel; *Advanced Physics*, **3**, 446 (1954).

[FRIED62] J. Friedel; *Sur la Structure Électronique et les Propriétés Magnétiques des Métaux et Alliages de Transition*. *Journal of Physics*, **23**, 501 (1962).

[GELD70] D. J. W. Geldart e P. Ganguly; *Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , and Cu_2MnSn* . *Physical Review B*, **1**, 3101 (1970).

[GAVR95] A.G. Gavriiliuk, G. N. Stepanov e A. Sidorov; *Hyperfine Magnetic and Curie temperature in Heusler Alloy Ni_2MnSn at Hight Pressure*. *Journal of Applied Physics*, **79**, 2609 (1995).

[GALA02] I. Galanakis, P. H. Dederichs e N. Papanikolaou; *Slater-Pauling Behavior and Origin of the Half-Metallicity of the Full Heusler Alloys*. *Physical Review B*, **66**, 174429 (2002).

[GALA08] I. Galanakis, E. Sasioglu e K. Özdoğan; ***Magnetic phase transition in Half - Metallic CoMnSb and NiMnSb Semi-Heusler Alloys upon Cu doping: First-Principles Calculations.*** *Physics Review B*, **77**, 214417 (2008).

[GORL75] E. A. Gorlich, R. Kmiec, K. Latka, T. Matlak, K. Ruebenbauer e A. Szytula; ***Transferred Hyperfine Fields at the Tin site in the Heusler-Type Alloys Co₂YSn (Y = Ti, Zr, Hf, V).*** *Physics Status Solidi*, **30**, 765 (1975).

[GREE71] N. N. Greenwood e T. C. Gibb; ***Mössbauer Spectroscopy.*** 1st Edition. London: Chapman and Hall Ltd, 1971.

[HAN07] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, B. X. Gu e Y. W. Du; **Low-Field Inverse Magnetocaloric Effect in Ni_{50-x}Mn_{39+x}Sn₁₁ Heusler Alloys.** *Applied Physics Letters*, **90**, 42507 (2007).

[HECZ00] O. Heczko, A. Sozinov e K. Ullakko; **Giant Field - Induced Reversible Strain in Magnetic Shape Memory NiMnGa Allo.** *IEEE Transactions on Magnetics*, **36**, 3266 (2000).

[HELM87] R. B. Helmholtz, K. H. J. Buschow; **Crystallographic and Magnetic Structure of Ni₂MnSn and NiMn₂Sn.** *Journal of the Less Common Metals*, **128**, 167 (1987).

[HERN85] L. Hernán, J. Morales, J. L. Tirado; ***Crystallite Size and Microstrains of Co₃O₄ Derived from CoOOH and Co(OH)₂.*** *Journal of Solid State Chemistry*, **59**, 388 (1985).

[ISAB09] Isabel Liz Castro Merino. ***Polarização de Troca na Liga Martensítica AFM Incipiente Ni₂Mn₃₆Sn₁₄ com Substituição de Mn por Fe.*** 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória (2009).

[ISHI95] S. Ishida, S. Kashiwagi, S. Fujii e S. Asano; *Magnetic and half-metallic Properties of new Heusler alloys Ru_2MnZ ($Z = Si, Ge, Sn$ and Sb)*. *Physica B: Condensed Matter*, **210**, 140 (1995).

[JENA74] P. Jena e D. J. W. Geldart; *Interpretation of Hyperfine Fields in Concentrated Ferromagnetic Alloys*. *Solid State Commun*, **15**, 139 (1974).

[JHA85] S. Jha, H. M. Seyoum, M. Marco, G. M. Julian, G. K. Shenoy e R. A. Dunlap; *Hyperfine Magnetic Field Measurements in Heusler Alloy Ni_2MnGa* . *Physical Review B*, **32**, 6104 (1985).

[JING07] Z. Li, C. Jing, J. Chen, S. Yuan, S. Cao e J. Zhang; *Observation of Exchange Bias in the Martensitic State of Heusler Alloys*. *Applied Physics Letters*, **91**, 112505 (2007).

[JONE01] E. Jones; *SciPy: Open Source Scientific Tools for Python*; <http://www.scipy.org> (2001).

[KAIN08] R. Kainuma, K. Oikawa, W. Ito, Y. Sutou, T. Kanomata e K. Ishida; *Metamagnetic Shape Memory Effect in $NiMn$ - Based Heusler-Type Alloys*. *Journal of Materials Chemistry*, **18**, 1837 (2008).

[KAWA87] M. Kawakami, Y. Kasamatsu e H. Ido; *Temperature and Pressure Dependence of NMR Frequencies in Ferromagnetic Heusler Alloys Containing Cobalt and Manganese*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; **70**, 265 (1987).

[KEIJ82] H. Keijsers, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer e A. B. P. Volges; *Use of the Voigt Function in a Single Line Method for Analysis of X - ray Diffraction Line Broadening*. *Journal Applied Crystal*, **15**, 308 (1982).

[KHAN07] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler and N. Ali; *In Bulk Mn Rich Ni - Mn - Sn Heusler Alloys*. *Journal of Applied Physics*, **102**, 113914 (2007).

[KHAT09] R. K. Khatirkar; *Structural Developments in Plastically Deformed Ti-IF Steel*. *Transactions of The Indian Institute of Metals*, **62**, 567 (2009).

[KHOI78] L. D. Khoi, P. Veillet e I. A. Campbell; *NMR and Magnetic Coupling in Heusler Alloys*. *Hiperfine Interactions*, **4**, 379 (1978).

[KHOV02] V. V. Khovailo, T. Takagi, A. N. Vasil'ev, H. Miki, M. Matsumoto e R. Kainuma; *On Order-Disorder L₂₁ - B₂ Phase Transition in Ni_{2+x}Mn_xGa Heusler Alloys*. *Applications and Materials Science*, **183**, 1 (2002).

[KIT76] C. Kittel, 1976. *Introduction to Solid State Physics*. Rio de Janeiro, Brasil : Guanabara Dois S.A (1976).

[KRAU00] W. Kraus, G. Nolze, *Powder Cell version 2.4*. Disponível em http://www.chemistry.wustl.edu/courses/spring_06/465_06.htm. Powder Cell Software (2000).

[KREN05a] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa e A. Planes; *Martensitic Transitions and the Nature of Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic states of Ni - Mn - Sn Alloys*. *Physical Review B*, **72**, 014412 (2005).

[KREN05b] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa e A. Planes; *Inverse Magnetocaloric Effect in Ni - Mn - Sn Ferromagnetic Alloys*. *Nature Materials*, **4**, 450 (2005).

[KREN07] T. Krenke, E. Duman e M. Acet; *Effect of Co and Fe on the Inverse Magnetocaloric Properties of Ni - Mn - Sn*. *Journal of Applied Physics*, **102**, 33903 (2007).

[KUBL83] J. Kubler, A. R. William e C. B Sommers; *Formation and Coupling of Magnetic Moments in Heusler Alloy*. *Physical Review B*, **28** (1983).

[LAKS02] N. Lakshmi, A. Pandey e K. Venugopalan; *Hyperfine Field Distributions in Disordered Mn₂NiSn Heusler Alloys*. *Bull Mater Science*, **25**, 309 (2002).

[LEIP76] W. Leipert, C. Blaauws, G. R. MacKay e F. W. D. Woodhams; *Mössbauer Determination of the Gold Hyperfine Field in the Heusler Alloy Au₂MnAl*. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **6**, 2191 (1976).

[MAND99] H. Mändar, J. Felsche, V. Mikli e T. Vajakas. *AXES 1.9: New Tools for Estimation of Crystallite size end Shape by Williamson - Hall Analysis*. *Journal Applied Crystal*, **32**, 345 (1999).

[MAND09] S. Mandal, S. Banerjee e Krishnakumar S. R. Menon; *Core - Shell Model of the Vacancy Concentration and Magnetic Behavior for Antiferromagnetic Nanoparticle*. *Physical Review B*, **80**, 214420 (2009).

[MEIK56] W. H. Meiklejohn e C. P. Bean; *New Magnetic Anisotropy*. *Physical Review*, **102**, **5** (1956).

[MEIK57] W. H. Meiklejohn e C. P. Bean; *New Magnetic Anisotropy*. *Physical Review*, **105**, **3** (1957).

[MIBU10] K. Mibu, D. Gondo, T. Hori, M. A. Tanaka, K. Kondou e S. T. Kasai; *Local Magnetism of Co₂MnSn Heusler Alloy Films and Magnetoresistance of Co₂MnSn-Based Magnetic Tunnel Junctions*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **200**, 62012 (2010).

[MITT08] E. J. Mittemeijer e U. Welzel; *The “State of the Art” of the Diffraction Analysis of Crystallite Size and Lattice Strain*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **21**, 552 (2008).

[MIZU03] U. Mizutani; 2003. *Introductions to the electron Theory of Metals*. Volume 2 (2003).

[MIZU10] S. Mizuzaki, A. Douzono, T. Ohnishi e Nagata; *Appearance of Ferromagnetism in Heusler Alloy Ru₂Mn_{1-x}V_xGe*. *Journal of Physics: Conference Series*, **200**, 1 (2010).

- [MOZE00] O. Moze, W. Kockelmann, J. P. Liu, F. R. Boer e K. H. J. Buschow; ***Magnetic Structure of LaFe_{10.8}Al_{2.2} and LaFe_{10.8}Al_{2.2}N₃ Cluster Compounds***. *Journal of Applied Physics* 87, 5284 (2000).
- [MONO74] C. Monohar e V. K. Kelkar; ***Effects of Three - Body Interactions on Hyperfine Fields***. *Physics Status Solidi*, **73**, 735 (1976).
- [NANO] Nanomag – Riken.
http://www.riken.jp/labwww/nanomag/research/heusler_e.html. [Online] Riken.
- [NISH78] Z. Nishiyama; ***Martensitic Transformation***. *New York : Academic Press*, **74**, 108 (1978).
- [NOGU99] J. Nogués, I. K. Schuller e ***Exchange Bias***. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **192**, 203 (1999).
- [NOGU05] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J. S. Muñoz e M. D. Baró; ***Echange Bias in Nanoestrutures***. *Physics Reports*, **422**, 65 (2005).
- [OTSU98] K. Otsuka e C. M. Wayman; ***Shape Memory Materials***. Cambridge University Press (1998).
- [ORIG06] Origin Lab Corporation, Versão 75 E, (1991 - 2006).
- [PASS96] Edson Passamani Caetano. ***Estudo das Propriedades Magnéticas de Filmes Finos, sob Forma de Ligas e Multicamadas, através da Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e do ¹⁵¹Eu***. 1996. Tese de Doutorado em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1996.
- [PASS09] E. C. Passamani, C. Córdova, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica, A. Y Takeuchi e A. Biondo; ***Magnetic Studies of Fe - Doped Martensitic Ni₂Mn_{1,44}Sn_{0,56} - Type Heusler Alloy***. *Journal of Applied Physics*, **42**, 00000 (2009).
- [PASS10] E. C. Passamani, B. R. Segatto, C. Larica, R. Cohen, J. M. Greneche; ***Magnetic Hysteresis Loop Shift in NiFe₂O₄ Nanocrystalline Powder with Large***

Grain Boundary Fraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, **332**, 3907 (2010)

[PAUGA09] M. pugaczosa - Michalska, A. Jezierski, J. Dubowik e J. Kaczkowski; **Electronic Structure and Magnetic Properties of $Ni_2MnGa_{1-x}Ge_x$ and Disordered Ni_2MnSn Heusler Alloys**. *Acta Physica Polonica A*, **115**, 241 (2009).

[PECH99] V. K. Pecharsky e K. A. Gschneidner Jr; **Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration**. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**, 44 (1999).

[PEGO08] Vitor Cezar Broetto Pegoretti. **Estudo do Comportamento Magnético de Ligas Heusler X_2YZ (L21) $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, $T = Cr, V$ e Mn e do Sistema $Fe_{1-x}Ru_x$** . Dissertação de Mestrado em Química. 2008. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2008).

[PIER97] J. Pierre, R. V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat e E. Lelièvre - Berna; **Properties on Request in Semi - Heusler Fase**. *Journal of Alloys Compounds*, **262**, 101 (1997).

[PLOG99] S. Plogmann, Schlathölter., J. Braun e M. Neumann; **Local Moments in Mn - Based Heusler Alloys and Their Electronic Structure**. *Physical Review B*, **60** (1999).

[POTT29] H. H. Potter; **The X-ray Structure and Magnetic Properties of Single Crystals of Heusler Alloy**. *Proceedings of the Physical Society*, **41**, 135 (1929).

[RAO75] G. N. Rao; **Dilute - Impurity Hyperfine Fields in Fe, Co, Ni and Gd**. *Atomic Data Nuclei Data Table*, **76**, 553 (1975).

[RAVE02] B. Ravel; **Introduction to XAS Theory**. <ftp://varuna.who.edu/pub/users/pjlam/EXAFS/Ravel-IntroEXAFStheoryFEFF.pdf>, Online, Versão 01 (2002).

[ROBI95] J. S. Robinson, P. G. Mc. Cormick, R. Street; *Structure and Properties of Cu_2MnAl Synthesized by Mechanical Alloying*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **7**, 4257 (1995).

[RODR95] V. A. P. Rodríguez. 1995. *Síntese de Soluções sólidas Metálicas por Processamento Mecânico e por Congelamento de Vapor*. Tese de Doutorado em Ciências Físicas. Centro Brasileiro de pesquisas Físicas, Rio de Janeiro (1995).

[SASI75] H. E. Sasioglu. *First - Principles Study of the Exchange Interactions and Curie Temperature in Heusler Alloys*. 1975. Tese de Doutorado, Mathematisch - Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät der Martin - Luther - Universität Halle - Wittenberg (1975).

[SARD08] F. C. Sardinha. *O Efeito Magnetocalórico nas Ligas Heusler $\text{Ni}_2[\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$* . 2008. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória (2008).

[SCHU89] R. Schulz, M. Trudeau, J. Y. Huot e A. Van Neste; *Interdiffusion During the Formation of Amorphous Alloys by Mechanical Alloying*. *Physical Review Letters*, **62**, 2849 (1989).

[SHAM09] P. J. Shamberger e F. S. Ohuchi; *Hysteresis of the Phase Transition in Magnetocaloric - Effect Ni - Mn - Sn Alloys*. *Physical Review B*, **79**, 144407 (2009).

[SHAR07] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, R. Kumar, T. Ganguli, P. Tiwari e S. B. Roy; *Magnetocaloric Effect in Heusler Alloys $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{Sn}_{16}$* . *Journal of Physics: Condensed Matter*, **19**, 496207 (2007).

[SHIM] Shimadzu Corporation; *Instruction Manual*. Scanning Electron Microscope. Superscan SS - 550, Kyoto Japan.

[SHIN70] T. Shinohara; *Nuclear Magnetic Resonance in Heusler Alloys: Ni_2MnSn , Co_2MnSn and Ni_2MnSb* . *Journal of the Physical Society of Japan*, **28**, 313 (1970).

[SILV79] R. Silva. *O campo Hiperfino no Sítio do ^{181}Ta nas Ligas de Heusler Co_2HfAl e Co_2HfGa* . 1979. Tese (Doutorado em Ciências Físicas). Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1979.

[STER73] M.B. Sterns; *On the Origin of Ferromagnetic and the Hyperfine Fields in Fe, Co and Ni*. *Physical Review B*, **8**, 4383 (1973).

[STER 79] M. B. Sterns; *Hyperfine Field and Magnetic Behavior of Heusler Alloys*. *Journal of Applied Physics*, **50**, 2060 (1979).

[STYC78] B. Styczen, W. Walus, A. Szytula; *Hyperfine Field at 1MCd Nuclei in Heusler Alloys*. Editores: R. S. Raghavan, D, E. Murnick. *Hyperfine interactions IV* (1978).

[SURE98] K. G. Suresh, S. D. Mahanti, K. V. S. R. Rao; *Curie temperature of $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ compounds - A Friedel model approach*. *Solid State Communications*, **106**, 379 (1998).

[SURY01] C. Suryanarayana; *Mechanical Alloying and Milling*. *Progress in Materials Science*, **46**, 1 (2001).

[TEGU02] O. Tegus; *Magnetic - Phase Transitions and Magnetocaloric Effects*. *Physica B*, **319**, 174 (2002).

[TENH80] M. Tenhover, P. Boolchand, J. Wang; *Magnetic Hyperfine Interactions and Compositional Short Range Order in the Heusler Alloys Cu_2MnIn* . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **20**, 158 (1980).

[UMET08] R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa, and K. Ishida; *Mössbauer Study on Martensite Phase in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36.5}^{57}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{13}$ Metamagnetic Shape Memory Alloy*. *Applied Physics Letters*, **93**, 042509 (2008).

[WARB81] E. G. Warburg; *Magnetische Untersuchungen*. *Annalen der Physik*, **249**, 141 (1881).

[VADA08] M. Vadalá. 2008. *Structural and Magnetic Characterization of Ferromagnet/ Insulator Multilayers*. Tese de Doutorado - Ruhr Universität Bochum, Germany (2008).

[VIVE04] S. Vives, E. Gaffet e C. Meunier; *X-ray Diffraction Line Profile Analysis of Iron Ball Milled Powders*. Materials Science e Engineering, **A366**, 229 (2004).

[WATS61] R. E. Watson e A. J. Freeman; *Origin of Effective Fields in Magnetic Materials*. *Physical Review B*, **123**, (1961).

[WATS67] R. E. Watson; *Conduction Electron Charge and Spin Density Effects due to Impurities and Local Moments in Metals*. *Hyperfine interactions*, **65**, 413 (1967).

[WEBS84] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town e M.S. Peak; *Magnetic Order and Phase Transformation in Ni₂MnGa*. *Philosophical Magazine Part B*, 49, 295 (1984).

[WEBS88] P. J. Webster e K. R. A. Ziebeck; *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*. *Springer Link*, **19**, 75 (1988).

[WILL96] Willi Pendl Junior. *Estudo do campo Hiperfino Magnético no Ta no Sítio Y das Ligas de Heusler Co₂YAl (Y = Ta, Cr) e Co₂Y^{1-*x*}Y^{2-*x*}Z (Y = Ti, V, Nb, Cr e Z = Al, Sn)*. 1996. Tese de Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, (1996).

[XAVI08] Fabio Xavier. *Influência da Substituição de Mn por Fe Sobre o Efeito Magnetocalórico Inverso de Ligas de Heusler tipo Ni - Mn - Sn*. 2008. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória (2008).

APÊNDICE A

Efeito de *Exchange Bias* (EB)

A.1 - Efeito de *Exchange Bias* (EB)

O efeito de *Exchange Bias* (EB) ou Polarização de Troca é caracterizado pelo deslocamento ao longo do eixo de campo magnético, das curvas de histereses magnéticas $M(H)$. Este efeito foi primeiro observado por Meiklejohn e Bean [MEIK56, MEIK57] quando estudavam partículas finas FM de Co, que tiveram suas superfícies parcialmente oxidadas (CoO). O CoO é uma fase AF com temperatura de Neél T_N da ordem de 293K. Para obter o efeito, Meiklejohn e Bean resfriaram as partículas de Co parcialmente oxidadas (em forma de pó), de forma controlada na presença de um campo magnético (modo FC) desde uma temperatura T , onde o CoO se encontrava em seu estado PM ($T > T_N$), mais o caroço de Co ainda estava em seu estado FM ($T < T_C$), até uma temperatura T onde o CoO agora está em seu estado AF ($T < T_N$). O efeito de EB é então atribuído uma anisotropia unidirecional, gerada pela interação entre os spins das fases FM e AF na interface Co/CoO. Esta anisotropia resulta da interação de troca entre fases FM e AF do material e, ela foi então denominada de polarização de troca ou *Exchange Bias*.

Em geral, o efeito de EB ocorre em sistemas que apresentem interfaces entre, pelo menos, dois tipos de ordenamentos magnéticos, com distintas temperaturas de transição magnética. Assim, o efeito de EB pode ser originado através de uma interação na interface entre um estado FM e um AF ou FI; ou ainda entre um estado FM e um VS [NOGU99, NOGU05]. Em termos simples, esta interação atua como um campo efetivo que muda o comportamento do FM sobre um campo magnético aplicado.

Um modelo intuitivo das configurações dos spins, para um acoplamento do tipo FM/AF, foi descrito por Nogués e Schuller, [NOGU99] que fizeram uso do modelo proposto por Meiklejohn e Bean. Neste modelo o material em forma de filmes finos é

composto por duas camadas FM, uma, na porção superior, e a outra AF, na posição inferior.

Na Figura A.1, apresentamos esquematicamente a configuração dos spins nas camadas FM e AF, antes e depois do processo de FC. Segue-se então da seguinte forma: a bicamada esta na presença de um campo magnético estático H , em uma temperatura T , tal que o AF esteja na fase PM; enquanto que, a camada FM está ordenada magneticamente. Assim, a uma temperatura T , a bicamada é colocada na presença do campo magnético, satisfazendo a condição $T_N < T < T_C$. Ao resfriar a bicamada até uma temperatura $T < T_N$ na presença do campo, os spins da camada AF se ordenam, de forma que aqueles próximos à interface FM/AF alinham-se paralela ou antiparalelamente, dependendo da magnitude do campo aplicado, aos spins da camada FM, devido à interação de troca na interface. De acordo com este modelo, para campos magnéticos baixos ($H < 50$ kOe), o alinhamento entre os spins FM e AF, na interface será FM. Dessa forma, os planos de spins da fase AF mais afastados da interface seguem a ordem AF (estrutura compensada), tal que a magnetização líquida AF continua sendo nula (Figura A.1).

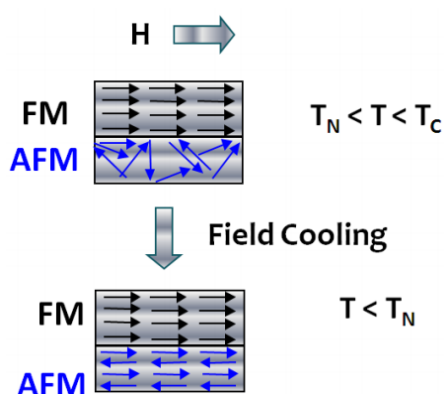


Figura A.1 - Diagrama esquemático da configuração do spin nas camadas FM e AF antes e depois do processo de FC [NOGU05].

Na Figura A.2, apresentamos as etapas do laço de histerese, partindo da configuração, onde na interface das duas camadas o acoplamento é do tipo FM a $T < T_N$ [A.2 (a)]. O material inicialmente foi submetido ao processo de FC e a $T_N < T < T_C$.

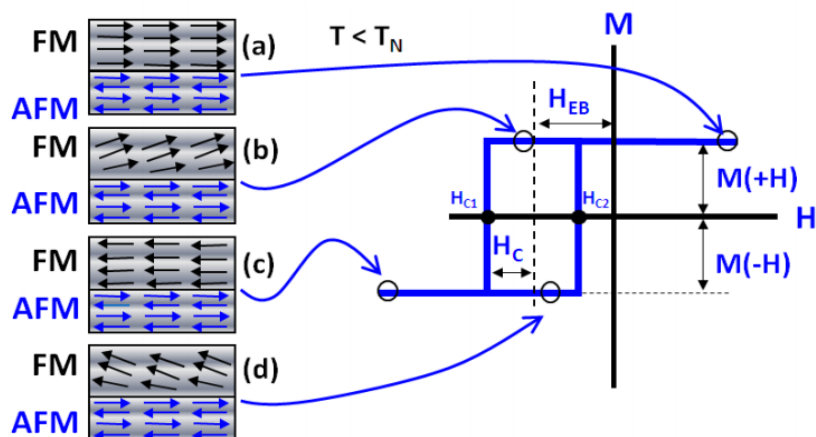


Figura A.2 - Diagrama esquemático da configuração dos spins nas camadas FM e AF ao longo do laço de histerese magnético (em diferentes estágios da magnetização) de um sistema com [NOGU05].

Seguimos então as etapas para a obtenção dos campos H_{EB} e H_C .

- Após o processo de FC, o campo magnético é reduzido do valor máximo até valores que levam a inversão do seu sentido (campo é invertido), os spins FM tendem a girar para se alinharem com o sentido do campo, devido à energia de interação de troca direta entre os spins. Os spins da interface AF permanecerão inalterados devido à forte anisotropia magnetocristalina do AF, que é bem maior do que o do FM, conforme disposto na Figura A.2.
- Os spins interfaciais do estado AF exercem um torque microscópico (uma força) sobre os spins da interfase FM tentando mantê-los na sua posição original de congelamento, ou seja, com a configuração na interface produzida pelo campo de resfriamento. Portanto, para inverter os spins, será necessário fornecer uma energia mínima que supere a anisotropia unidirecional que está sendo responsável por gerar o

torque. Assim, em outras palavras, será necessário aplicar um campo magnético extra para suprir o torque (campo de anisotropia unidirecional), para que os spins girem e cheguem à saturação no sentido oposto [Figura A2 (c)]. Desta forma, haverá um deslocamento no campo coercitivo H_{C1} , para a qual a magnetização de varredura negativa seja nula;

- Se o campo é invertido para sua direção inicial, os spins da interface FM giram, e precisarão de um campo menor, devido à interação com os spins AF da interface (que agora exerce um torque no mesmo sentido do campo aplicado, vide Figura A.2 (d)). O acoplamento na interface voltará à configuração inicial em H_{C2} , campo coercitivo de varredura positiva e para o qual a magnetização também é nula. Desta forma, é claro o fato de que o laço de $M(H)$ no modo FC será deslocado ao longo do eixo dos campos se comparado com aquele obtido no modo ZFC.

Na Figura A.2 definimos as expressões para o cálculo do campo de EB (H_{EB}) e o campo coercivo (H_C).

O campo H_{EB} é definido pela expressão:

$$H_{EB} = \frac{(H_{C1} + H_{C2})}{2} \quad (\text{A.1})$$

E o campo H_C é definido pela expressão:

$$H_{EB} = \frac{(H_{C1} - H_{C2})}{2} \quad (\text{A.2})$$

Onde H_{C1} e H_{C2} são os valores de varredura negativa e positiva do campo, respectivamente, onde a magnetização é nula.

O efeito de EB tem sido estudado em uma grande variedade de sistemas físicos (partículas, filmes finos) em diferentes condições experimentais, variando-se a

rugosidade, cristalinidade e tamanho de grão na interface; a espessura da camada ferromagnética, interfaces AF compensadas e não-compensadas, etc. Neste trabalho de tese, usa - se um modelo de partícula, que possui uma estrutura chamada *core - shell* (núcleo-grão/ superfície-grão) para explicar o efeito de EB, que se torna cada vez mais pronunciado quando se aumenta a região de superfície do grão.

As principais aplicações práticas do efeito de EB são as válvulas de spin, estruturas combinadas de EB e magneto-resistência gigante para aplicações em cabeças leitoras de HD e, memórias magnéticas de acesso randômico (MRAM) [BORI07].

APÊNDICE B

O Efeito Magnetocalórico (EMC)

B.1 - Efeito Magnetocalórico (EMC)

Por volta de 1881, o físico alemão Emil Gabriel Warburg [WARB81] descobriu que, ao serem submetidas a um campo magnético, amostras feitas com ligas de ferro começavam imediatamente a absorver calor e, quando o campo era removido, elas passavam a emitir calor, ou seja, a uma dada variação do campo magnético, obtinha-se uma variação da energia térmica da amostra. Tal efeito foi verificado em outras substâncias magnéticas e ficou conhecido como efeito magnetocalórico (EMC).

O EMC pode ser explicado, considerando que a entropia total do sistema é uma soma da entropia de rede (S_r), relacionada ao estado vibracional do sistema, da entropia magnética (S_m), relacionada ao ordenamento do spin do sistema, e da entropia eletrônica (S_e), relacionada ao movimento dos elétrons de condução do sistema. As duas primeiras são as que possuem maiores contribuições para o EMC [ARIA06, SARD08]. Ao aplicarmos um campo magnético em um material magnético, num processo adiabático (impondo esta condição), o efeito será o de alinhar os momentos magnéticos dos átomos, diminuindo a entropia magnética. Desta forma, impondo que a entropia total deva ser mantida constante (aplicação adiabática do campo magnético), a entropia de rede deverá aumentar na mesma proporção, gerando assim um aumento na temperatura do sistema. Especificamente, dá - se a este efeito, o nome de EMC convencional. Protótipos de geladeiras magnéticas, baseadas neste efeito, têm sido sugeridos por Ericsson e Brayton [SARD08].

Das relações de Maxwell [ARIA06, SARD08], na termodinâmica, a variação da entropia magnética é dada por:

$$\left(\frac{\partial S_m(T, H)}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (\text{B.1})$$

Que pode ser reescrita na forma:

$$\Delta S_m(T, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, \Delta H)}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad (\text{B.2})$$

Onde a expressão entre parênteses representa a variação da magnetização com a temperatura a campo magnético e pressão constante.

Das relações de Maxwell, também é possível obter a variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}), que é definido a partir da Figura B.1:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_0}^H \frac{T}{C} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right) dh \quad (\text{B.3})$$

Onde C é a capacidade térmica da amostra magnética, que por sua vez é função da temperatura e do campo magnético aplicado $C = C(T, \mu_0 H)$.

O cálculo da variação de entropia magnética (Equação B.2) de um sistema, é aproximadamente, igual a área entre duas isotermas magnéticas, dividido pelo intervalo de temperatura entre essas duas isotermas (ΔT) (método indireto de medir o EMC). No caso da variação de temperatura adiabática (Equação B.3) deve - se conhecer o valor da capacidade térmica para cada campo aplicado e, em todo o intervalo de temperatura. Observamos então que, a entropia magnética é maior onde a variação da magnetização com a temperatura é maior e isso ocorre na transição de fase magnética. Procuramos então, sistemas que apresentem transição de fase estrutural, acompanhada de uma transição magnética, pois a combinação desta, pode acarretar em grandes valores da derivada da magnetização com a temperatura, como é o caso da transformação de fase martensítica (TFM) em algumas Ligas de Heusler.

Observamos na Equação B₂, que o EMC é diretamente proporcional a derivada da magnetização com a temperatura e, se em um processo adiabático, esta derivada toma valor negativo, como no caso de uma transição do tipo ferromagnético (FM) para o

paramagnético (PM), a entropia de rede deve aumentar, como é o caso do EMC convencional. Entretanto, se em uma transição magnética, o sinal da derivada na Equação B_2 , toma valor positivo, como é o caso de algumas ligas Heusler, que apresentam transição de fase estrutural, haverá uma diminuição na temperatura, se o processo for realizado adiabaticamente. A isto, dá - se o nome de Efeito Magnetocalórico Inverso (EMCI) [KREN05a].

A liga tipo Heusler $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$, apresenta transição de fase estrutural entre os estados FM martensítico (FM - M) e FM autenítico (FM - A), quando há um aumento, nesta região de transformação (TFM), da temperatura do sistema. Ocorre que os valores de magnetização desta liga na fase FM - M são inferiores ao da fase austenítica FM - A, o que acarreta em um sinal positivo da derivada da magnetização com a temperatura, quando esta é aumentada (Equação B_2). Logo, impondo um processo adiabático, a aplicação de um campo magnético, nesta liga, durante a transição dos estados FM - M para o FM - A, promoverá uma diminuição de temperatura e, assim a liga $Ni_2Mn_{1,44}Sn_{0,56}$ apresentará o EMCI. O EMCI, também pode ser observado entre transições magnéticas do tipo vidro de spin (VS) para FM, AF para FM ou ferrimagnético (FI), dentre outros [KREN05a].

O EMC convencional pode ser analisado através do gráfico apresentado na Figura B.1, onde aparece a curva de entropia total do sistema magnético em função da temperatura para campo magnético externo nulo e campo magnético aplicado. Ainda, nesta Figura, a seqüência de processos A' - B - C' - D representam o ciclo de Carnot para um refrigerante magnético. Mais detalhes deste, e outros ciclos, o leitor poderá consultar as referências: [ARIA06, SARD08, XAVI08].

No ponto A, da Figura B.1, o sistema magnético encontra - se na temperatura T_H sem campo aplicado. Quando aplicamos um campo magnético, em um processo

isotérmico (houve troca de calor), o sistema evolui para o estado B, diminuindo a entropia total do sistema. Em seguida, removemos o campo magnético (em um processo adiabático) e o sistema evolui para o estado C, atingindo a temperatura T_F . A variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} (seta AB) e a variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} (seta BC) caracterizam o potencial magnétocalórico do sistema.

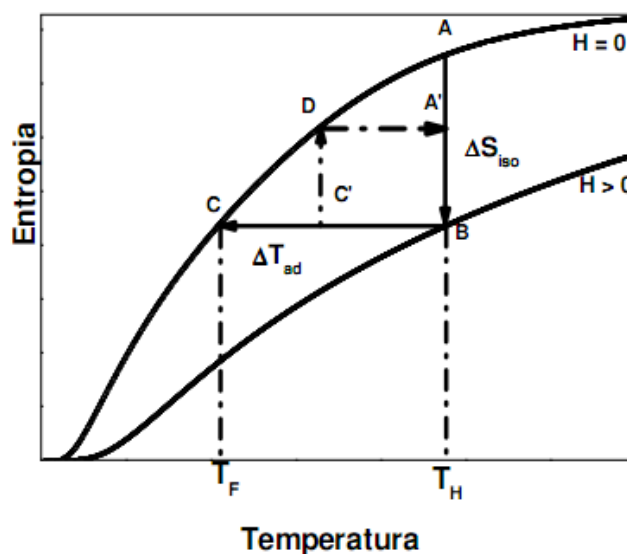


Figura B.1 - Comportamento característico da entropia total versus temperatura para dois diferentes valores de campo magnético. O EMC está associado à variação isotérmica da entropia ΔS_{iso} (seta B) e à variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} (seta BC). O ciclo fechado A' - B' - C' - D' é o ciclo de Carnot para um material refrigerante magnético.

Podemos o EMC diretamente da seguinte forma: através de técnicas de contato (em que o medidor de temperatura entra em contato com a amostra) e através de técnicas de não-contato (em que o medidor não entra em contato com a amostra). Ambas as técnicas medem as temperaturas inicial e final da amostra quando ela é submetida a uma rápida variação adiabática de um campo magnético externo. Portanto, esta técnica só permite a medida da variação de temperatura adiabática (ΔT_{ad}). A precisão destas formas de medida está em torno de 5% a 10% [ZHAN04, TEGU02, KREN05b, ARIA06].

APÊNDICE C

Artigos Publicados

Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler alloy

A L Alves, E C Passamani¹, V P Nascimento, A Y Takeuchi and C Larica

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

E-mail: edson@cce.ufes.br

Received 13 May 2010, in final form 8 July 2010

Published 9 August 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysD/43/345001

Abstract

The effect of high energy ball milling on the structural, magnetic and magnetocaloric properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy has been studied. X-ray diffraction results have revealed a reduction in the crystalline grain size concomitantly with defect inclusions in the crystalline lattice, favouring a chemical disorder effect that transforms the L2₁-B2-type disordered structure to a simple cubic B2-type structure for increasing milling time. From magnetometry and Mössbauer spectroscopy results, a decrease in the ferromagnetic exchange interaction contribution, an enhancement of the effective exchange bias field and a significant reduction in the magnetic entropy change of the milled alloy are observed.

1. Introduction

Ni₂MnZ-based Heusler alloys (Z = Sn, In, Ga, etc) often exhibit a shape memory effect associated with the martensitic phase transformation (MPT) that occurs from a highly symmetrical parent cubic L2₁ structure (*Fm3m*) to a lower symmetric structure (*Pmma*). These types of Heusler alloys have very rich structural and magnetic phase diagrams and have their magnetic properties intrinsically related to the Mn magnetic moments, which strongly depend on the Mn–Mn distance and Mn nearest neighbour species, since Ni and Z atoms, in general, have small or negligible magnetic moments in their crystallographic sites [1–20].

Particularly, in Mn-rich Ni₅₀Mn_{50–y}Sn_y compounds, the excess of Mn replacing some Sn atoms results in a disorder in the bcc sublattices (B2 sublattices). Then, partial occupation of Mn atoms in Sn sublattices leads to a L2₁-B2-type disordered structure [18]. In this case, the inter-atomic distances between Mn atoms are smaller favouring local antiferromagnetic (AF) couplings [1, 16]. Similar structural results were found for Mn₂V_{1+x}Al_{1-x} Heusler-type alloys, where the L2₁-type structure is found for $-0.3 \leq x < 0.2$. However, for $x \geq 0.2$ a transformation from the L2₁ to a simple cubic B2-type structure was found due to a chemical disorder between V and Al [19, 20].

Therefore, the unusual magnetic properties found in Mn-rich NiMnSn Heusler-type alloys have recently attracted special attention from the scientific community concerning their basic and technological aspects [1–20]. Specifically, in the Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy, which has a MPT at about $T_M \approx 230$ K [10, 11], the ferromagnetic (FM) austenitic state is stable above T_M and has a cubic L2₁-B2-type chemically disordered structure, with a lattice parameter $a \approx 6$ Å [1, 11]. Below T_M , in the martensitic phase, a FM orthorhombic four-layered structure is formed with a , b and c lattice parameters equal to 4.3 Å, 2.9 Å and 8.4 Å, respectively. In the L2₁-B2-type disordered structure, the Mn moments at 4(a) and 4(b) sites are found, in principle, to be ferromagnetically aligned and their values are $1.9\mu_B/\text{Mn}$ and $0.5\mu_B/\text{Mn}$, respectively [11]. However, an incipient AF ordering has also been reported for this alloy [1, 16]. Thus, some of the most remarkable magnetic properties observed in Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloys are (i) the exchange bias (EB) effect, which is characterized by a shift of the hysteresis loop centre away from the zero field value (horizontal shift of the hysteresis gravity centre— H_{EB}) due to a unidirectional anisotropy [21–24] and (ii) the magnetocaloric (MC) effect, which is a phenomenon intrinsically correlated with temperature changes in a magnetic material when it is subjected to a magnetic field variation [25, 26].

On the other hand, since changes in the Mn–Mn distances and the Mn neighbourhood (anti-sites, vacancy,

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

etc) may induce significant modifications on the magnetic properties of the Mn-rich NiMnSn-Heusler-based alloys, high energy milling emerges as an experimental technique that permits grain refinement as well as defect inclusions, favouring systematic modifications in the above-described magnetic properties. Consequently, we present a study on the influence of grain refinement and inclusion of defects produced by a milling process on the magnetic properties of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy, including the EB and MC effects. This study was done based on the experimental results obtained from x-ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy and magnetization measurements.

2. Experimental procedures

Mn-rich NiMnSn Heusler-type alloys, such as $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ (hereafter named Fe-0) and $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}^{57}\text{Fe}_1\text{Sn}_{14}$ (hereafter named Fe-1), were prepared in an arc furnace from chemically pure components (better than 4N) of Ni, Mn, Sn and ^{57}Fe metal (95% enriched). The purpose of using ^{57}Fe instead of natural Fe is to improve the absorption signal in Mössbauer spectroscopy measurements. The obtained pellets were homogenized in vacuum at 1000°C for 48 h. Then, they were independently sealed under high purity argon atmosphere in a hard steel vial and were clamped in a commercial vibrating frame machine (SPEX 8000). The milling tool used was a ball of the same material as the container (similar hardness). The ball-to-sample mass ratio was about 7 : 1. The milling process was extended up to 100 s for the Fe-0 sample; but for times longer than 90 s no MPT is observed and new phases start to precipitate (this observation was made for two sets of samples). More details on the milling tools and experimental procedures are given in the literature [27]. Milled powders of the Fe-0 sample were collected at pre-defined milling times (t_m), with the manipulation being performed in a glove box kept under a positive pressure of high purity argon atmosphere to prevent sample oxidation. Two powder samples of Fe-1 were obtained, one by grinding the pellets under acetone (unmilled sample) and the other by milling up to 80 s.

Room temperature (RT) XRD data were recorded using a Rigaku diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). RT x-ray patterns for the unmilled (ground in an agate mortar and pestle under liquid acetone and sieved using a 250 mesh) and milled Fe-0 samples are displayed in figure 1(a) for different t_m . For comparison a simulated x-ray pattern for the L_{2_1} -type structure is also added for comparison, (b) behaviour of the grain size (D) and lattice parameter (a) as a function of milling time.

A Shimadzu SSX 550 scanning electron microscope (SEM) was also used, at RT, to check the phase formation as well as its composition, using energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) from polished flat pieces cut from the central part of the annealed pellets. As previously reported for other set of samples [16], more than 99% of the area, from the SEM images, can be associated with a single phase, which can be related to the L_{2_1} -B2-type disordered structure observed in XRD results. The grain size obtained by SEM (not shown) in this bulk sample varies in the range $100\text{--}400 \mu\text{m}$, in agreement with the results reported for a similar NiMnSn alloy [1]. The EDX confirms, within the error bars, that these grains have the alloy nominal

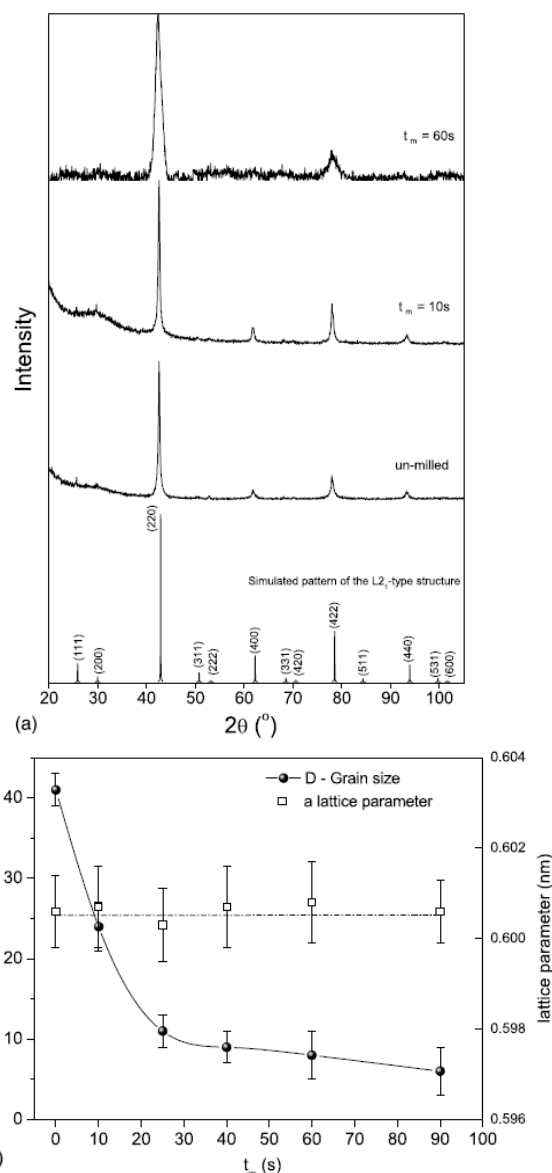


Figure 1. (a) X-ray patterns of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy (Fe-0 sample) milled for different times. Simulated x-ray pattern for the L_{2_1} -type structure is also added for comparison, (b) behaviour of the grain size (D) and lattice parameter (a) as a function of milling time.

composition. In opposition, the average particle size of the powdered sample (unmilled) is about $20 \mu\text{m}$, also obtained from the SEM micrograph. Mössbauer experiments were carried out with a standard constant acceleration spectrometer, under transmission geometry, using a ^{57}Co : Rh source of about 25 mCi. The powder samples were sealed in a sample holder that was subsequently adapted to an APD cryogenics set-up for measurements at 22 and 300 K. The Mössbauer radioactive source was always kept at 300 K and the isomer shift (δ) values will be given relative to metallic Fe obtained at RT, without the second order Doppler shift correction (δ^{SODS}).

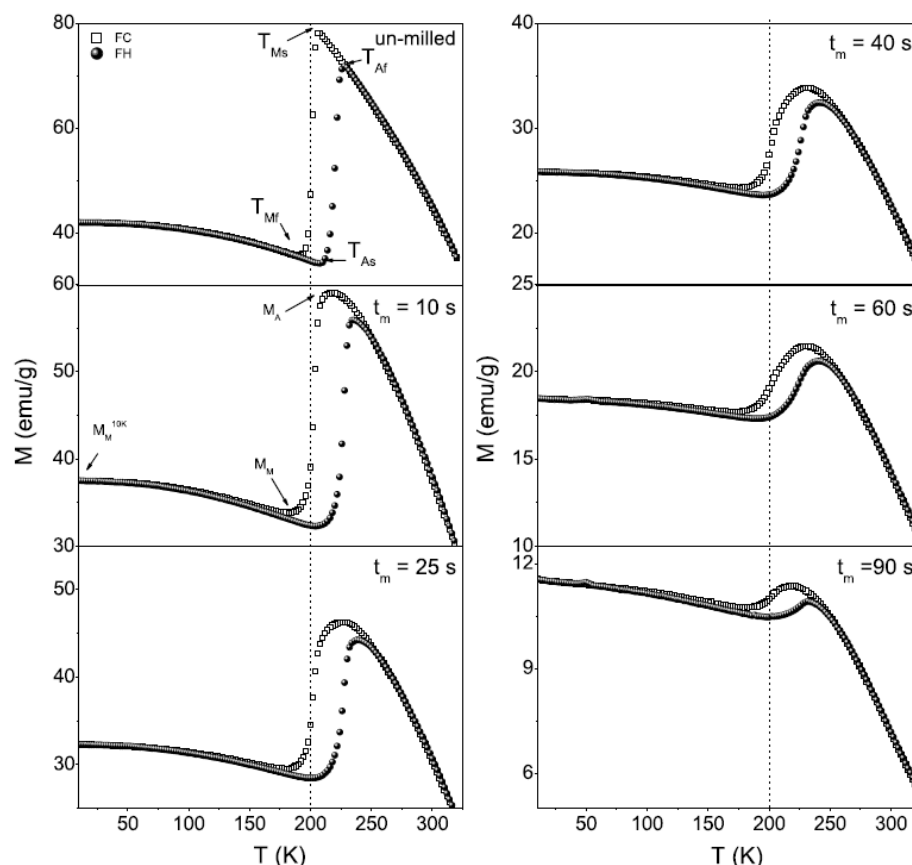


Figure 2. $M(T)$ curves for the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy (Fe-0 sample) milled for different times. These curves were recorded with a probe field of 50 kOe in FH and FC modes. T_{Ms} and T_{Mf} (or T_{As} and T_{Af}) are the martensitic (or austenitic) start and final temperatures. M_M^{10K} and M_A are the magnetization maximum values of each crystalline phase recorded at 10 K in the martensitic (M) and at the peak in the austenitic (A) state. M_M is the minimum magnetization value of the M state. The vertical dashed line helps the reader to visualize the (tilt) effect on the MPT due to the milling process.

Field cooled (FC) and field heated (FH) magnetization versus temperature [$M(T)$] curves were recorded between 10 and 320 K, using a commercial physical property measurement system (Quantum Design PPMS) coupled in an Evercool model cryostat and under an applied dc magnetic field up to 50 kOe. These curves were obtained using protocols described elsewhere [16, 17]. As previously reported, any thermal hysteresis observed between FC and FH $M(T)$ curves can directly be associated with the first-order character of the MPT. Additionally, the $M(H)$ isothermal hysteresis curves were recorded between 0 and 50 kOe from 150 to 320 K to estimate the magnetic entropy change (ΔS_M) quantity. For the EB studies, the $M(H)$ curves were obtained after cooling the samples from 320 to 10 K either in zero-field cooling (ZFC) or FC modes, the latter under a magnetic field of 20 kOe.

3. Results and discussions

The XRD pattern of the unmilled sample (figure 1(a)) displays Bragg peaks at angular positions similar to those of a simulated $L2_1$ -type structure, also shown in this figure. However, (1 1 1) reflection intensity is reduced when compared with the

simulated $L2_1$ -type structure, an effect already expected due to the Mn excess in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Sn}_y$ alloys ($y = 14$), i.e. this Mn excess promotes a B2-type disorder, leading to a $L2_1$ -B2-type disordered structure, as discussed in the literature [18]. As milling is achieved, the Bragg peak related to the (1 1 1) reflection seems to disappear, within the signal-to-noise ratio, indicating that a structural transformation from a $L2_1$ -B2-type structure to a simple B2 disordered structure may occur as t_m increases (Ni positions are kept fixed). The average lattice parameter (a) of the cubic structure is practically constant for different t_m values, as shown in figure 1(b).

Now, it should be pointed out that mechanical attrition of solid phases has been found to refine crystalline grain size to the nanoscale [28]. The milling time necessary to achieve the minimum grain size is dependent upon the milling conditions and the mechanical properties of the materials [28]. The grain size reduction in the crystalline structure is attributed to a combination of point defects and dislocations introduced by the plastic deformation during the milling process. The average crystalline grain size is often determined using the main Bragg peak of an x-ray diffraction pattern. Thus, in milled materials, the XRD line broadening effect is attributed to two

main contributions: lattice strain and/or crystalline grain size reduction. It is usually accepted that for a diffraction peak with Lorentzian shape the main source of broadening is the reduced grain size [29, 30]. On the other hand, a Gaussian-shaped diffraction peak indicates a broadening dominated by lattice strain [29, 30]. Then, we have used a Voigt curve (convolution of Lorentzian and Gaussian curves) to fit the main Bragg peak of the milled samples. Following the criterion above, it was observed that the contribution of lattice strain reaches a value of about 0.2%. Therefore, from the x-ray results it can be assumed that the milling process has substantially reduced the size of the crystalline grains (see the grain size behaviour shown in figure 1(b)) and it has also produced point defects in the initial L2₁-B2-type disordered structure, which favour an enhancement of chemical disorder in the B2 sublattice. The chemical disorder effect will be supported by Mössbauer spectroscopy results discussed later on.

The drastic reduction in grain size in a short milling time observed in this work is attributed to our milling conditions and the brittle characteristic of the Mn-rich NiMnSn Heusler-type alloys. The grain size range (from the SEM images of bulk and unmilled samples), which agrees with that reported in the literature for similar alloys [1], seems to be in contradiction to the value obtained from the line broadening of the x-ray pattern of the unmilled powder. At least three main effects have to be taken into account concomitantly to explain this apparent contradiction: (i) the line broadening effect of an x-ray pattern gives us the minimum crystalline grain size of the sample; (ii) the x-ray pattern was obtained from powder samples sieved in a 250 mesh after grinding under acetone in an agate mortar and (iii) each crystal grain of the SEM image may be formed by a set of crystal mosaic-like structures [31]. The latter is often found in crystal grains of polycrystalline usually not observed by SEM images (it will depend on the equipment conditions and the surface etching process).

FC and FH $M(T)$ curves of the Fe-0 sample milled for different times are displayed in figure 2. The essential parameters discussed here are defined relative to the unmilled Fe-0 sample, considered as the reference sample. It should be first noted that the MPT temperature is different when cooling or heating the sample. Consequently, this transformation is labelled according to the resulting phase: A for austenitic phase and M for martensitic phase. Also, observing that the transition extends over a relative broad temperature interval, the MPT is characterized by starting T_{As} (or T_{Ms}) and final T_{Af} (or T_{Mf}) temperatures. As indicated by arrows in figure 2, martensitic (T_{Ms} , T_{Mf}) and austenitic (T_{As} , T_{Af}) start and final temperatures are defined from FC and FH curves, respectively. The magnetization maximum values of each crystalline phase obtained under an applied field of 50 kOe, recorded at 10 K in M and at the peak in the A state, are labelled M_M^{10K} and M_A , respectively. To characterize the step-like variation of magnetization at the martensitic transition, an additional parameter is defined as $\Delta M/M_A = [(M_A - M_M)/M_A]$, where M_A and M_M are, respectively, the maximum and minimum magnetization values of the A and M states. The Curie temperature of the A phase (T_C^A) was estimated from the

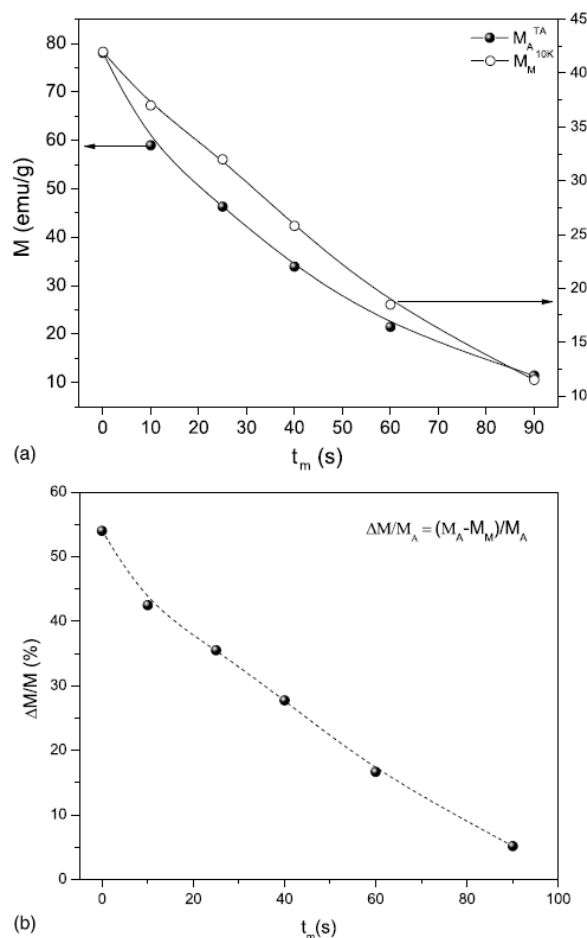


Figure 3. Behaviour of important parameters defined from the FC and FH $M(T)$ curves of the Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy (Fe-0 sample) milled for different times: (a) M_M^{10K} and M_A^{TA} and (b) $\Delta M/M_A$.

inflection point of the $M(T)$ curves recorded in a Faraday balance with a probe field of 500 Oe.

Figure 2 shows that the FC and FH $M(T)$ curves are modified with an increase in t_m . Particularly, the unmilled Fe-0 $M(T)$ curves display a sharp magnetization change in the MPT region, whereas a slightly tilted magnetization variation is observed for the milled cases (see the vertical dashed line in figure 2). This behaviour of the milled samples suggests an enhancement in the Mn chemical disorder effect (the temperature where the MPT occurs is dependent on the Mn concentration [1]). Additionally, the reduction in both M_M^{10K} and M_A quantities (figure 3(a)) or $\Delta M/M_A$ (figure 3(b)) with increasing t_m can be intrinsically correlated with changes in the Mn neighbourhood (Mn–Mn FM exchange interactions), grain size reduction and induced crystalline defects. In contrast, while the ferro-to-paramagnetic (FM–PM) transition temperature (T_C^A) remains nearly constant (~ 317 K), the transition becomes broader for the samples obtained in the referred milling time range (the transition width has broadened from 4 K of the unmilled sample to about 17 K

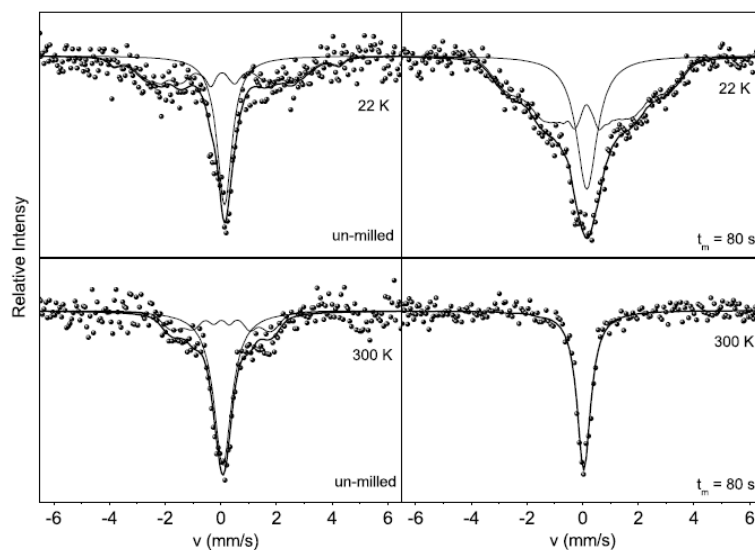


Figure 4. ^{57}Fe Mössbauer spectra of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}^{57}\text{FeSn}_{14}$ Heusler-type alloy (Fe-1 sample) obtained at 22 and 300 K and at different t_m (zero and 80 s).

Table 1. Hyperfine parameters (average magnetic hyperfine field (B_{hf}), isomer shift (δ) and relative absorption area) obtained from the fittings of the Mössbauer spectra (recorded at 22 and 300 K) of the unmilled and 80 s milled Fe-1 alloy. The δ values are given relative to the α -Fe value recorded at 300 K.

Milling time	Temperature (K)	Subspectra	δ (mm s^{-1})	B_{hf} (T)	Área (%)
Unmilled	22	Singlet	0.25	—	46
		Distribution	0.18	16	54
	300	Singlet	0.18	—	70
		Distribution	0.13	11	30
80 s	22	Singlet	0.26	—	32
		Distribution	0.25	14	68
	300	Singlet	0.06	—	100

for the 90 s sample). This observation also supports the Mn chemical disorder effect.

The influence of milling on the magnetism of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy was locally investigated, by preparing an alloy with 1 at% of ^{57}Fe replacing Mn atoms to perform Mössbauer spectroscopy. The spectra of the Fe-1 sample are presented in figure 4 for the indicated t_m and temperature values. The influence of Fe substitution on the magnetic properties of this alloy has previously been reported in the literature [16, 17]. Whereas the RT spectrum of the unmilled Fe-1 sample has two broad components (a singlet and a sextet), the spectrum of the 80 s Fe-1 sample is basically a broad single absorption line (line width (Γ) $\sim 0.6 \text{ mm s}^{-1}$). At 22 K, both spectra display a very broad distribution of hyperfine magnetic fields plus a single line absorption component. The fittings of these spectra were therefore performed with two components in accord with the literature [17]: a distribution of hyperfine magnetic fields and a broad singlet, suggesting that the Fe environments are disordered and chemically different. The hyperfine parameters obtained from these fittings are shown in table 1. For the unmilled Fe-1 sample, the singlet is attributed to the Fe atoms either in the Ni sites (3d element in the 8(c) sites has a nearly zero magnetic moment) or in the AF

Mn sites, while the magnetic distribution component is due to the Fe atoms in the FM Mn sites.

First, it is worth emphasizing that Fe addition in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy induces an increase in T_C^A [16, 17]. In fact, the T_C^A value for the 90 s Fe-0 sample is about 317 K, while for the 80 s Fe-1 sample its value is approximately 321 K. However, the RT spectrum of the 80 s sample is composed mainly of a broad singlet with an isomer shift (δ) value different from that of the unmilled sample singlet. Therefore, the apparent contradiction related to the magnetic ordering temperature observed in the milled sample can be understood assuming either small particle behaviour associated with a grain size reduction or an enhancement of Fe occupation in the sites where AF interaction occurs. The latter is supported by the singlet line broadening effect of the spectrum recorded at 22 K ($\Gamma \sim 0.9 \text{ mm s}^{-1}$) when compared with that obtained at RT ($\Gamma \sim 0.6 \text{ mm s}^{-1}$). Small differences in δ values and in magnetic fractions due to the milling procedure reflect induced modifications in the Fe environments (table 1). The above effects are direct evidence that the milling process plays an important role in the chemical disorder as well in the crystalline grain size.

Figure 5(a) displays the FC $M(H)$ curves recorded for the milled Fe-0 sample. Firstly, the $M(H)$ curve shape changes

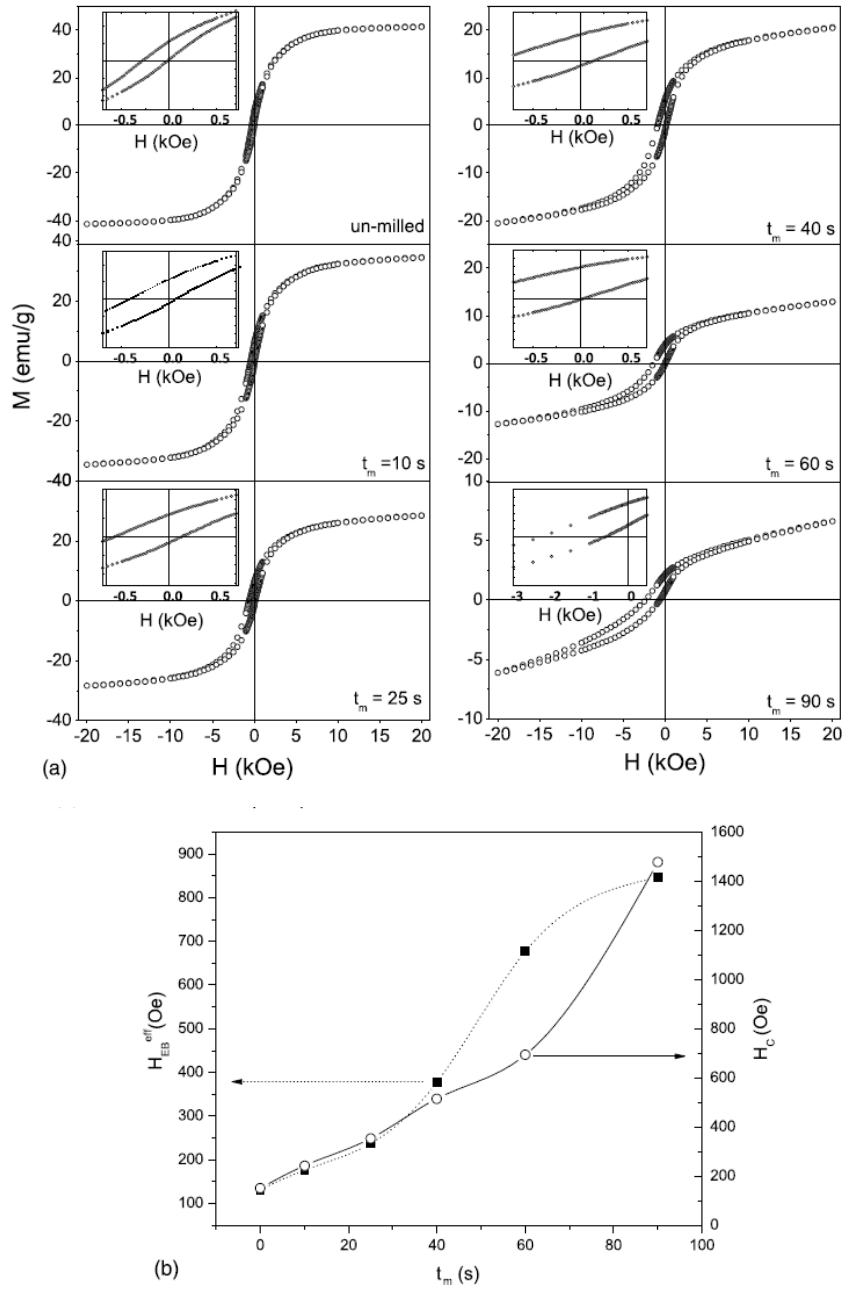


Figure 5. (a) $M(H)$ loops recorded at 10 K for the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy (Fe-0 sample) milled for different milling times (t_m), after the compacted powders were cooled from 320 to 10 K under an applied field of 20 kOe. The insets show the central part of the hysteresis loops to better visualize the loop horizontal shift; (b) $H_{\text{EB}}^{\text{eff}}$ and H_C field values obtained at 10 K (H_{FC} field of 20 kOe) are also displayed.

from that of a soft magnet (unmilled) to that of a non-zero coercive field as t_m increases. Secondly, the shifting in the field axis increases with t_m . The horizontal loop shift effect in the unmilled sample is associated with the EB phenomenon [16], which is a consequence of misplaced Mn atoms in the solid due to the Mn excess or/and lattice defects, favouring the formation of AF regions dispersed in the FM matrix. Consequently, a unidirectional exchange interaction can be

induced during the FC process at the AF/FM interfaces of the Mn-rich NiMnSn Heusler-type alloys [16]. However, since no magnetization saturation is reached in some milled samples, the hysteresis loop shift will be considered as due to an effective EB field ($H_{\text{EB}}^{\text{eff}}$).

Figure 5(b) presents the $H_{\text{EB}}^{\text{eff}}$ and H_C (coercive) fields, calculated following the description reported in the literature [24], as a function of t_m . As mentioned above, the $H_{\text{EB}}^{\text{eff}}$ field

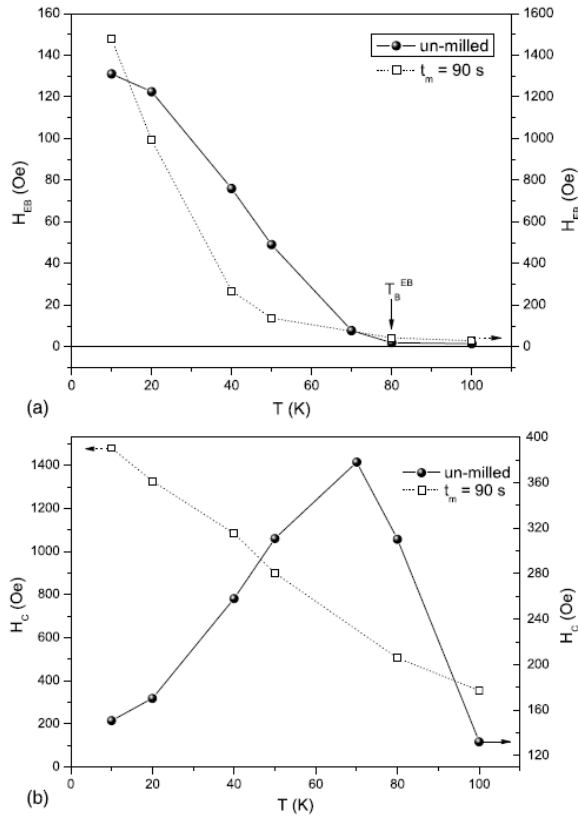


Figure 6. (a) Effective EB (H_{EB}^{eff}) and (b) coercive (H_C) fields, obtained from FC loops recorded at different temperatures, for the un-milled sample and for the sample milled for 90 s. The H_{EB}^{eff} and H_C fields were obtained following the procedure described in [26].

values substantially enhance as t_m increases. This observation supports the assumption that the AF fraction is increased in the milled alloy in opposition to the reduction in the FM fraction [21, 22]. The hypothesis of FM exchange interaction reduction in the milled material is also supported by the magnetization data, which show a significant reduction in magnetization in the A and M states as t_m evolves. On the other hand, from figure 6(a) it can be observed that the $H_{EB}^{eff}(T)$ values of the un-milled and 90 s samples have an exponential-like behaviour and go to zero in the same temperature intervals, indicating, for example, that the EB blocking temperature value (T_B^{EB} —temperature above which the biasing effect vanishes) does not change after the milling procedure ($T_B^{EB} \sim 80$ K). In contrast, the $H_C(T)$ fields for these two samples are completely different. The un-milled Fe-0 sample has a pronounced maximum in the $H_C(T)$ curve, which suggests that when the temperature is increased a part of uncompensated spins of the EB interfaces rotates during the field cycles, yielding an increase in the H_C value. Above a critical temperature (at ~ 70 K), the $H_C(T)$ field decreases as expected for conventional magnetic materials. An ordinary $H_C(T)$ field behaviour is observed for the 90 s Fe-0 sample, as also displayed in figure 6(b).

The present results indicated that the increase in the chemical disorder does not favour the structural MPT since the $\Delta M/M_A$ parameter decreases as t_m increases. However, it enhances the H_{EB}^{eff} field mainly due to the increase in the AF/FM relative fraction.

The MC properties of the milled Fe-0 sample were studied by estimating the magnetic entropy change [$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, 0) - S_M(T, H)$] as a function of temperature (around the observed MPT) and applied magnetic field up to 50 kOe. The $\Delta S_M(T, H)$ values were numerically obtained from the isothermal $M(H)$ curves using a self-consistent routine that interpolates the $M(H, T)$ surface by a smooth bivariate B-spline using the SciPy Python Library [32]. The smooth surface obtained from a full series of $M(H)$ curves is used to reduce derivation errors and thus to decrease the errors in the values of the isothermal entropy variation obtained using the Maxwell relation,

$$\Delta S(T, H) = \mu \int_0^H \frac{\partial M}{\partial T} dH \quad (1)$$

The temperature step between two consecutive measurements of $M(H)$ curves was about 2 K near the MPT. Typical temperature dependence of the magnetic entropy changes (ΔS_M versus T curves), when the applied magnetic field variation (ΔH) is equal to 50 kOe, is plotted in figure 7(a) for the milled Fe-0 samples. As previously reported, the average magnetic entropy change of the austenite phase, associated with the second-order-type magnetic transition (PM–FM state) and also calculated using equation (1), was estimated to be $-2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. From figure 7(a), it can be seen that the peak of the ΔS_M curves shift to higher temperatures for the 10 s Fe-0 sample and then it seems to be unchanged for larger t_m . Figure 7(b) resumes the behaviour of the ΔS_M intensity, obtained at the peak of the $\Delta S_M(T)$ curves, as a function of t_m .

Some important features are worth highlighting from figure 7: (i) the maximum of ΔS_M strongly decreases with an increase in t_m ; (ii) a positive broad ΔS_M maximum associated with the inverse MC effect is observed for the MPT, as reported in the literature [4] and (iii) the area below the $\Delta S_M(T)$ curves (proportional to heat exchange power) drastically reduces with t_m . These three effects have clearly shown that the milling process causes significant modifications on the MC properties of the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy, even for this short milling time range.

4. Conclusion

Annealed $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy subjected to a high-energy ball milling process was investigated by XRD, Mössbauer spectroscopy and magnetometry. Short milling times were enough to induce changes in the magnetic properties of the brittle NiMnSn-based Heusler alloy. Specifically, XRD patterns reveal that the cubic $L2_1$ –B2-type disordered structure may be changed to a simple cubic B2 disordered structure during the 90 s of milling. However, the Bragg peak broadening effect indicates a reduction in the crystalline grain size and the formation of point defects, which causes strains in the crystalline lattice for increasing milling

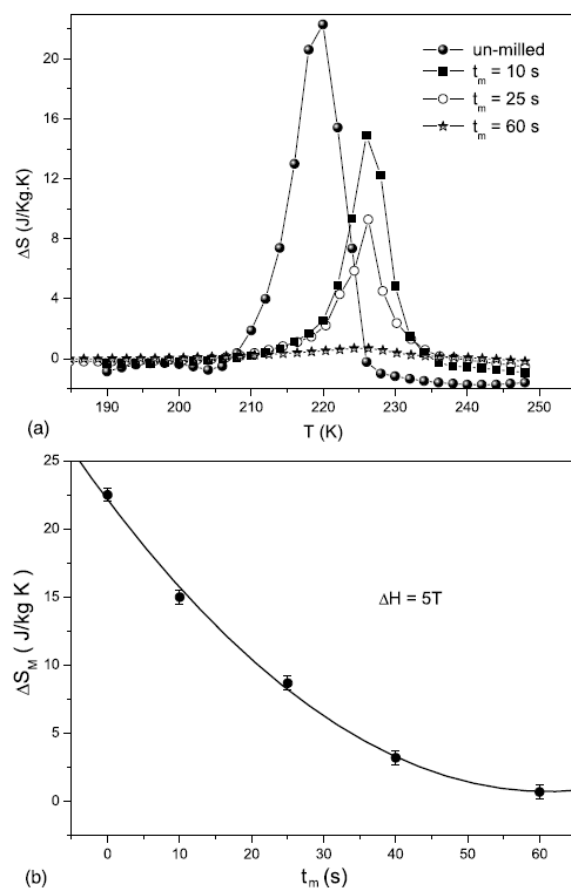


Figure 7. (a) Temperature dependence of the magnetic entropy change under magnetic field variation of 50 kOe [$\Delta S_M(T, 50 \text{ kOe})$] for the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler-type alloy milled for different times, as indicated. (b) The $\Delta S_M(50 \text{ kOe})$ peak value behaviour as a function of milling time for the Fe-0 sample.

time. These effects are responsible for the reduction in the alloy net magnetization (changes in Mn–Mn FM exchange interaction) as well as the magnetization variation associated with the MPT in the $M(T)$ curves. The magnetization and Mössbauer data clearly indicate that the FM interactions are being reduced due to the increasing chemical disorder. These results are in good agreement with the $M(H)$ analysis, where the $H_{\text{EB}}^{\text{eff}}$ field enhances as the milling time increases, confirming the reduction in the FM coupling and increase in FM/AF interfaces. The magnetic entropy change decreases with increasing milling time, following the reduction in the magnetization step-like behaviour at the MPT, which is directly related to the intensity of the MC property of this material. The Mn chemical disorder effect causes a broadening in the temperature region where the MPT occurs as well as in the para-to-ferromagnetic transition of the cubic structure. Therefore, chemical disorder and crystalline grain refinement cause pronounced modifications on the magnetic and MC properties of NiMnSn-based Heusler alloys. However, since for milling times longer than 25 s the grain refinement does

not change substantially, the Mn chemical disorder is the main source for the changes observed in the magnetic properties of the studied alloy.

Acknowledgments

The authors would like to thank CAPES, FINEP, FAPES, CNPq/MCT and UFES for financial support and also the ArcelorMittal for supplying liquid nitrogen.

References

- [1] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L and Planes A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014412
- [2] Galanakis I, Şaşıoğlu E and Özdoğan K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 214417
- [3] Otsuka K and Wayman C M (ed) 1998 *Shape Memory Materials* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [4] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L and Planes A 2005 *Nature Mater.* **4** 450
- [5] Marcos J, Mañosa L, Platas A, Casanova F, Batlle X and Labarta A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094401
- [6] Krenke T, Duman E, Acet M, Moya X, Mañosa L and Planes A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033903
- [7] Kainuma R, Oikawa K, Ito W, Sutou Y, Kanomata T and Ishida K 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 1837
- [8] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L and Peak M S 1984 *Phil. Mag. B* **49** 295
- [9] Şaşıoğlu E, Sandratskii L M and Bruno P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064417
- [10] Koyama K, Kanomata T, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K and Watanabe K 2006 *Physica B* **383** 24
- [11] Brown P J, Gandy A P, Ishida K, Kainuma R, Kanomata T, Neumann K-U, Oikawa K, Ouladidaf B and Ziebeck K R A 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 2249
- [12] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K and Oikawa K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4358
- [13] Kainuma R *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 192513
- [14] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C and Kokorin V V 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1966
- [15] Aksoy S, Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L and Planes A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 251915
- [16] Passamani E C, Xavier F, Favre-Nicolin E, Larica C, Takeuchi A Y, Castro I L and Proveti J R 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 033919
- [17] Passamani E C, Córdova C, Alves A L, Moscon P S, Larica C, Takeuchi A Y and Biondo A 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 215006
- [18] Vadalá M 2008 Structural and magnetic characterization of ferromagnet/insulator multilayers *Doctor's Dissertation* Ruhr-Universität Bochum, Germany
- [19] Özdoğan K, Galanakis I, Sasioglu E and Aktas B 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 2905
- [20] Jiang C, Venkatesan M and Coey J M D 2001 *Solid State Commun.* **118** 513
- [21] Meiklejohn W H and Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1413
- [22] Nogue J and Schuller I K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203
- [23] van der Zaag P J, Ijiri Y, Borchers J A, Feiner L F, Wolf R M, Gaines J M, Erwin R W and Verheijen M A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 6102
- [24] Passamani E C, Larica C, Takeuchi A Y, Marques C, Proveti J R and Favre-Nicolin E 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **314** 21
- [25] Gschneidner K A Jr, Pecharsky V K and Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479

- [26] Tegus O, Brück E, Buschow K H J and de Boer F R 2002 *Nature* **415** 150
- [27] Larica C, Passamani E C, Nunes Filho E, Orlando M T D, Baggio-Saitovitch E and Alves K M B 1998 *J. Alloys Compounds* **274** 23
- [28] Suryanarayana C 2001 *Prog. Mater. Sci.* **46** 1
- [29] Langford J I 1978 *Appl. Crystal.* **11** 10
- [30] de Keijser H, Langford J I, Mittemeijer E J and Vogels A B P 1982 *J. Appl. Crystallogr.* **15** 308
- [31] Cullity B D 1978 *Elements of X-ray Diffraction* (Reading, MA: Addison-Wesley) p 102
- [32] Jones E *et al* 2001 *SciPy: Open Source Scientific Tools for Python*; <http://www.scipy.org>

Magnetic studies of Fe-doped martensitic $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloy

E C Passamani¹, C Córdova, A L Alves, P S Moscon, C Larica, A Y Takeuchi and A Biondo

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

E-mail: edson.passamani@pq.cnpq.br

Received 22 June 2009, in final form 19 August 2009

Published 13 October 2009

Online at stacks.iop.org/JPhysD/42/215006

Abstract

Localization and magnetism of Fe replacing either Mn or Ni in the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloy have been systematically investigated using magnetization, scanning electron microscopy and Mössbauer spectroscopy. It has been shown that the addition of Fe either in Mn or in Ni sites reduces the fraction of the Mn-rich NiMnSn-type Heusler alloys that has short-range antiferromagnetic interactions; consequently it reduces the martensitic–austenitic transition temperature and increases the thermal hysteresis width due to an increase in atomic disorder caused by Fe replacements. The Fe atoms in Mn sites have two magnetic configurations with magnetic moments of $0.8\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ and $1.4\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ in the martensitic orthorhombic structure, while Fe in Ni sites have magnetic moments smaller than $0.1\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$. These results indicate that the Fe atoms are distinctly substituting either Mn or Ni and the decrease in the martensitic phase transition temperature for increasing Fe content can be mainly attributed to the Fe atoms in the Mn sites in both cases.

1. Introduction

Ni_2MnZ Heusler alloys ($Z = \text{Sn, In, Ga}$) have attracted special attention in the last five years due to their rich magnetic phase diagrams and their potential for technological applications, which are mainly associated with their observed martensitic phase transformations (MPTs) [1–17]. In these alloys, the magnetic properties are practically governed by the Mn magnetic moments, since Ni atoms are assumed to have a small or negligible moment [8, 11, 16, 17]. On the other hand, in Mn rich NiMnSn-based Heusler alloys the MPT can be related to the presence of short-range antiferromagnetic (AFM) ordering between Mn atoms in the martensitic phase [2, 5, 7].

Specifically, the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloy has a MPT around $T^{\text{M}} \approx 240 \text{ K}$ [10, 11] and the ferromagnetic (FM) austenitic (A) phase, above T^{M} , has a cubic L_{21} -type Heusler structure with lattice parameter $a \approx 5.9 \text{ \AA}$ [11]. Below T^{M} , in the martensitic (M) phase, a FM orthorhombic four-layered structure is formed with a , b and c lattice parameters equal to 4.3 \AA , 2.9 \AA and 8.4 \AA , respectively [11]. Furthermore, in the L_{21} -type structure, the Mn moments were found to be ferromagnetically aligned and their values are about

$1.9\mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ at the $4(a)$ sites and $0.5\mu_{\text{B}}/\text{Mn}$ at the $4(b)$ sites. In a previous work, it has been shown that replacing Mn by Fe atoms in the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ alloy the T^{M} gradually decreases, the MPT, observed by magnetization measurements, being absent for samples with Fe content higher than 3.6 at% [5]. In addition, the substitution of Fe atoms in Ni sites has also been reported to reduce the temperature where the MPT occurs [1]. Therefore, the localization and magnetism of these substituted Fe atoms play an important role in the properties of the alloy and it lacks further investigation. Thus, this work presents a study on the magnetic properties of the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ Heusler alloy influenced by ^{57}Fe atoms partially replacing either Mn or Ni. The effect of this substitution on the AFM fraction observed in the Mn-rich NiMnSn-type Heusler alloys will be discussed and related to the reduction in the MPT phenomenon. The magnetic moment values of the Fe atoms at different crystallographic sites of the martensitic state will also be estimated.

2. Experimental procedures

$\text{Ni}_2(\text{Mn}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ ($x = 0; 0.07$ and 0.15) and $(\text{Ni}_{1-x}^{57}\text{Fe}_x)_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloys ($x = 0.01$)

¹ Author to whom any correspondence should be addressed.

were prepared in an arc-furnace from chemically pure components (better than 4N) of Ni, Mn and Sn and using ^{57}Fe metal, 95% isotope enriched to improve the Mössbauer absorption signal. The prepared alloys will be denoted as either $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-y$ or $\text{Ni}^{57}\text{Fe}-y$, where y is related to the atomic fraction of Fe replacing Mn or Ni in the alloy. More details about sample preparation can be found in Passamani *et al* (2009). Room temperature (RT) structural characterization has been done using a Rigaku x-ray diffractometer and a Shimadzu SSX 550 scanning electron microscope (SEM); the latter method was used to check the phase formation as well as its composition using energy dispersive x-ray (EDX) spectroscopy from polished flat pieces cut from the central part of the annealed pellets. Zero-field cooled (ZFC), field cooled (FC) and field heated (FH) magnetization versus temperature (10 and 320 K) were recorded using a commercial physical property measurement system (Quantum Design PPMS) with applied dc magnetic fields up to 5 T. These three curves were recorded using the following protocols: the sample was cooled from 320 to 10 K in the absence of an applied

field. From 10 K, a probe field of 5 T was applied and the magnetization data were acquired during the sample heating, forming the ZFC curve. Subsequently, without removing the probe field, another set of data was recorded by decreasing the sample temperature down to 10 K, resulting in the FC curve. The last branch of data was again obtained without removing the probe field while increasing the temperature, forming the FH curve. With this set of procedure, any thermal hysteresis (ΔT), observed between FC and FH of the $M(T)$ curves, can be directly associated with the 1st order character of the MPT. Mössbauer experiments were carried out with a standard constant acceleration spectrometer, under transmission geometry, using a $^{57}\text{CoRh}$ source of about 50 mCi. The $\text{Ni}^{57}\text{Fe}-y$ or $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-y$ powder samples were put in a sample holder that was subsequently adapted to an APD cryogenics set-up for the measurements at 14 and 300 K. The Mössbauer radioactive source was always kept at 300 K and the isomer shift (δ) values will be given relatively to metallic Fe obtained at RT, without the second order Doppler shift correction ($\Delta\delta^{\text{SODS}}$).

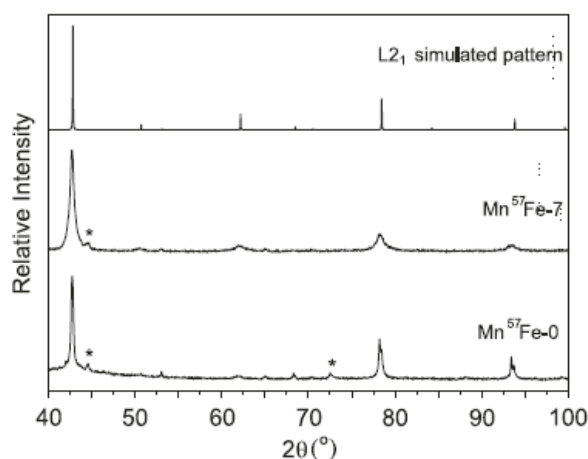


Figure 1. X-ray patterns of the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-0$ and $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-7$ samples recorded at 300 K. The simulated L_{21} -structure pattern is also displayed in order to compare the phases. The * symbols in this figure are attributed to the Mn-rich phase.

3. Results and discussions

RT x-ray patterns, as shown in figure 1 for the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-0$ and $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-7$ samples, confirm the results reported in the literature [2, 5] that the samples have the L_{21} -type structure, as suggested by the simulated L_{21} -type structure pattern also displayed in the same figure. Additionally, no martensitic-type structure was observed, but a small quantity of Mn-rich phase was detected by x-ray (figure 1) and SEM (figure 2). Particularly, the SEM micrographs of the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-y$ samples with $y \leq 7$ (figure 2—left for $y = 0$) are practically single phase, but the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-15$ sample (figure 2—right) clearly presents two Ni–Mn–Sn phases, indicating that for the $y = 15$ a segregation process has taken place. Within the technique uncertainty ($\sim 5\%$), the EDX results of the main phase indicate that the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-y$ samples for $y \leq 7$ have composition close to the nominal one, as displayed in table 1. Thus, while the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-y$ ($y \leq 7$) samples have chemical compositions in the range where a MPT is expected for the NiMnSn-type Heusler alloy [2], the observed composition of the L_{21} -type phase

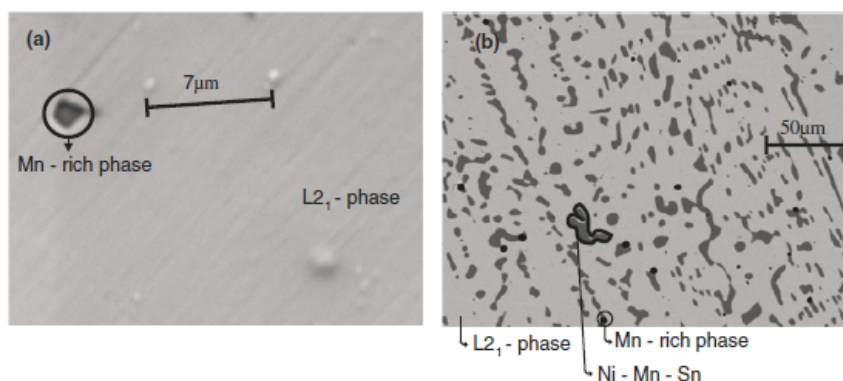


Figure 2. SEM micrographs of the $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-0$ (left) and $\text{Mn}^{57}\text{Fe}-15$ (right) samples. The EDX data of each phase (A-type is due to the $\text{Ni}_2(\text{Mn}, \text{Fe})_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$, B-type is related to the Ni–Mn–Sn phase and C-type is attributed to the Mn-rich phase) are shown in table 1.

(main contribution of figure 2) in the Mn⁵⁷Fe-15 sample is far from that region [2]; consequently no MPT is expected to be observed in the Mn⁵⁷Fe-15 sample, as will be confirmed below by magnetization data.

ZFC, FC and FH $M(T)$ curves of the Mn⁵⁷Fe- y samples are presented in figures 3(a)–(c). While the $M(T)$ curve of the Mn⁵⁷Fe-15 sample (figure 3(c)) has an ordinary FM behaviour, the $M(T)$ curves of the Mn¹⁵Fe- y ($y \leq 7$ figures 3(a) and (b)) samples show a non-conventional feature, with an abrupt increase (decrease) in the magnetization values for increasing (decreasing) temperature. The $M(T)$ curves in figures 3(a) and (b) also display thermal hysteresis when cooling and

heating the samples. Thus, those features can be associated with the MPT [5]. The temperature where an abrupt change in the magnetization occurs, when the sample temperature is reduced, is named as T^M , whereas the ΔT is used for the width of the thermal hysteresis due to the MPT. The ΔT parameter is defined as $\Delta T = (T_s^A + T_f^A)/2 - (T_s^M + T_f^M)/2$, where the A and M label the temperatures according to the resulting phases (A and M for resulting austenitic or martensitic phases, respectively) and the s and f subscripts indicate the beginning and the ending of the phase transformation.

First of all, figure 3(a) shows that the observed T^M for the Mn⁵⁷Fe-0 sample (270(6) K) is higher than the value reported in the literature for a similar alloy (240 K), an effect that can be attributed to small fluctuation of the excess of Mn atoms occupying sites 4(b) of Sn, i.e. the T^M is shown to be sensitive on the Mn–Mn AFM fraction in the NiMnSn-type Heusler alloy [2]. The present T^M value is similar to that previously reported for another set of samples [5]. Secondly, T^M shifts down to 103(9) K when ~ 2.5 at% of Fe (Mn⁵⁷Fe-7) replaces Mn in the NiMnSn-type Heusler alloy, while the respective ΔT value increases from 14 K (Mn⁵⁷Fe-0) to 24 K (Mn⁵⁷Fe-7). Therefore, the addition of Fe induces an increase in the thermal hysteresis width (ΔT) and shifts T^M to lower temperatures, as we recently reported for a similar system prepared with natural Fe [5]. As observed in figure 3, and supported from $M(H)$

Table 1. Chemical compositions of the phases observed in the Mn⁵⁷Fe- y samples (see figure 2). A-type phase has chemical composition in the range where L₂₁-type structure is expected, while the C-type phase is basically a Mn-rich phase. B-type phase is due to the Ni–Mn–Sn phase.

Samples	A-type phase	B-type phase	C-type phase
Mn ⁵⁷ Fe-0	Ni ₂ Mn _{1.44} Sn _{0.56}	—	Mn
Mn ⁵⁷ Fe-7	Ni ₂ Mn _{1.41} Fe _{0.03} Sn _{0.56}	—	Mn
Mn ⁵⁷ Fe-15	Ni ₂ Mn _{1.20} Fe _{0.08} Sn _{0.72}	Ni ₂ Mn _{1.08+z} Fe _{0.54+z} Sn _{0.08+p}	Mn

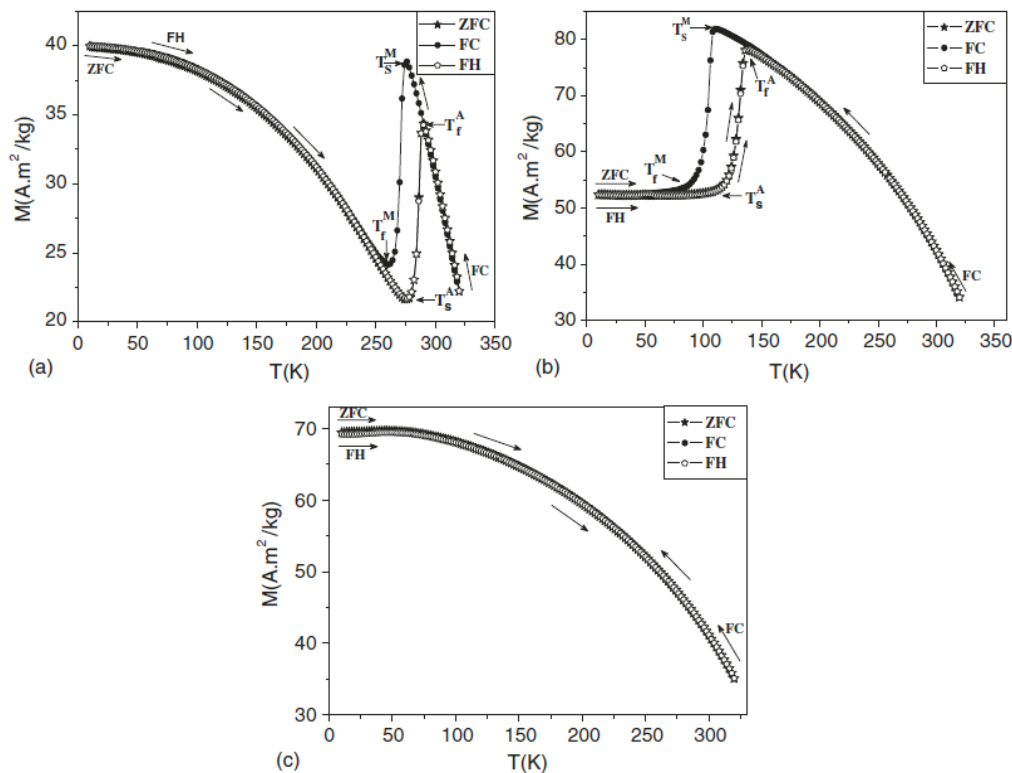


Figure 3. $M(T)$ curves, recorded at 5 T, for the Mn⁵⁷Fe- y samples, where y is (a) $y = 0\%$, (b) $y = 7\%$ and (c) $y = 15\%$. T_s^A (T_f^A) and T_s^M (T_f^M) are the beginning (ending) temperatures for the austenitic (A) and martensitic (M) phases.

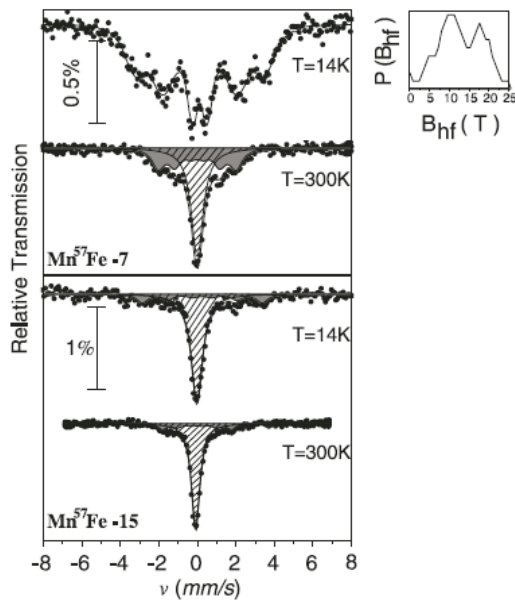


Figure 4. Left: Mössbauer spectra of the Mn⁵⁷Fe- y (y values are indicated in the figure) alloys obtained at 14 and 300 K. The full circles are the experimental data, while the full lines passing to the experimental points are the final fittings. The subspectra (sextet or singlet) are also shown in the figure. Right: probability [$P(B_{\text{hf}})$] versus magnetic hyperfine field (B_{hf}).

curves (not shown), the martensitic saturation magnetization at $\mu_0 H = 5$ T and $T = 10$ K increases with substitution of Mn by Fe, suggesting that FM interactions are being favoured when Fe replaces Mn at the 4(b) sites at the expense of the Mn–Mn AFM short-range fraction [2, 5]. It is also supported by the fact that the T_C of austenitic phase slightly increases when Fe atoms substitute Mn sites [5]. Therefore, these results indirectly confirm that the MPT of these alloys is strongly correlated with the occurrence of Mn–Mn AFM interactions, in accordance with the literature results [2, 5, 7].

In order to study locally the magnetism of Fe and its influence on the magnetic properties of the NiMnSn-type Heusler alloys, Mössbauer spectroscopy has been performed at two different temperatures, i.e. at 14 K in martensitic (M) state for Mn⁵⁷Fe- y ($y \leq 7$) and at 300 K for the austenitic (A) state. The Mössbauer spectra of the Mn⁵⁷Fe- y samples are shown in figure 4 for the indicated y and temperature values. Whereas the RT (300 K) spectra of the Mn⁵⁷Fe- y samples ($y = 7$ and 15) have two broad components (a singlet and a sextet), the corresponding spectra recorded at 14 K are different; being the spectrum of the Mn⁵⁷Fe-7 sample magnetically ordered (sextet distribution), while the one of the Mn⁵⁷Fe-15 has features similar to the one recorded at 300 K. The fittings of these spectra were therefore performed with two components: a distribution of magnetic hyperfine field and a broad singlet, suggesting that the Fe environments have chemical disorder. The results obtained from the fittings are displayed in table 2.

The δ values are numerically close for both components of the Mn⁵⁷Fe-7 sample, indicating that the Fe chemical environments are similar at 14 and 300 K. According to the

magnetization data, at 300 K this sample is in the A state and FM below its Curie temperature ($T_C < 320$ K). Therefore, the two components at 300 K with similar δ values may be related to the occupation of Fe in the 4(a) and 4(b) sites of the L2₁-type structure (Fe atoms in the 4(a) and 4(b) sites of the L2₁-type structure have different magnetic interactions). Consistently, at 14 K, in the M state revealed by $M(T)$ data, the Mössbauer spectrum has magnetic hyperfine field distribution components with two main peaks at 10 and 18 T (see distribution curve in right hand side of figure 4), also having similar δ values. The two sites attribution in the M state can be supported by the fact that the MPT is a diffusionless process, keeping similar Fe environments at the sites. In addition, assuming that the Fe atoms have 3d spins localized character, like the Mn has in NiMnSn-based alloy [9], and using the acceptable empirical (13 T/ μ_B) relation between the Fe magnetic hyperfine field ($B_{\text{hf}}^{\text{Fe}}$) and its magnetic moment (μ^{Fe}) [18], one estimates moment values of about 0.8 μ_B /Fe and 1.4 μ_B /Fe, respectively, for the two sites in the M state.

In contrast, the spectra of the Mn⁵⁷Fe-15 sample have two components (singlet and magnetic distribution) at 14 and 300 K, but with different δ values (table 2), confirming, at least, two different Fe chemical environments as also suggested by the SEM/EDX data. The magnetic distribution component has hyperfine parameters that help us to attribute it to the Ni₂Mn_{1.20}Fe_{0.08}Sn_{0.72} phase, while the singlet can be associated with the Ni₂Mn_{1.08+ ϵ} Fe_{0.54+ ϵ} Sn_{0.08+ ρ} . Furthermore, because the isomer shift (δ) is related to the s -electron densities at about ⁵⁷Fe nucleus, it can estimate the change in the isomer shift ($\Delta\delta^{\text{MPT}}$) associated with the orthorhombic–cubic phase transition (MPT) of the NiMnSn-type Heusler alloys based on the fact that since the Mn⁵⁷Fe-15 sample has a phase with L2₁-type structure but it does not display MPT, the δ^{MPT} in the Mn⁵⁷Fe-7 sample can be estimated to be about +0.12 mm s⁻¹ using the following relation: $\Delta\delta^{\text{MPT}} = [\delta_{\text{I}}^{\text{A}}(300 \text{ K}) - \delta_{\text{I}}^{\text{M}}(14 \text{ K})] - [\delta_{\text{II}}^{\text{A}}(300 \text{ K}) - \delta_{\text{II}}^{\text{A}}(14 \text{ K})]$, where it was considered similar second order Doppler shift $\{\Delta\delta_{\text{I}}^{\text{SODS}} = \Delta\delta_{\text{II}}^{\text{SODS}} = [\delta_{\text{II}}^{\text{A}}(300 \text{ K}) - \delta_{\text{II}}^{\text{A}}(14 \text{ K})]\}$ when cooling Mn⁵⁷Fe-7 (I) and Mn⁵⁷Fe-15 (II) samples from 300 to 14 K. This $\Delta\delta^{\text{MPT}}$ value needs to be confirmed by calculations of the electronic structure.

As mentioned above and also reported in the literature [1], the T^{M} value also reduces when Fe atoms replace Ni. In order to confirm such effect, a NiMnSn-based Heusler alloy with ⁵⁷Fe atoms partially replacing Ni was prepared and investigated. The results of the (Ni_{1- x} ⁵⁷Fe _{x})₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}-type Heusler alloy ($x = 0.01$), named as Ni⁵⁷Fe-1 sample, are shown in figure 5. SEM micrographs of un-doped (figure 2—left hand side) and the Ni⁵⁷Fe-1 samples (figure 5—right bottom) are very similar, showing basically a single phase and composition close to the nominal value. The dark phase (minority) observed in figures 2 and 5 is due to the segregated Mn-rich phase, as discussed above. Comparing the $M(T)$ data, doping Fe in Ni sites also yields $\Delta T \sim 20$ K and a reduction in the T^{M} to 169(8) K, similar to the effect observed in the Mn⁵⁷Fe- y samples and consistent with the literature for Fe substituting Ni sites [1].

Mössbauer spectra, obtained at 300 and 14 K, for the Ni⁵⁷Fe-1 sample, are shown in figure 5—left hand side.

Table 2. Hyperfine parameters (peak magnetic hyperfine field (B_{hf}), isomer shift (δ), line width (Γ) and relative absorption area) obtained from the fittings of the Mössbauer spectra of the Mn ^{57}Fe - y alloys ($y = 7$ and 15) recorded at 14 and 300 K. The δ values are not corrected with respect to the second order Doppler shift effect ($\Delta\delta^{\text{SDS}}$); therefore the values are given relative to the α -Fe value recorded at 300 K.

T (K)	Samples	Sextet		Singlet		Relative area (%)	
		B_{hf} (T)	δ (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	δ (mm s^{-1})	Sextet	Singlet
300 K	Mn ^{57}Fe -7 austenitic	11 (1)	0.11 (2)	0.6 (1)	0.11 (2)	44	56
	Mn ^{57}Fe -15 austenitic	11 (1)	0.10 (3)	0.6 (1)	0.03 (3)	19	81
	Ni ^{57}Fe -1 austenitic	10 (1)	0.12 (1)	0.5 (1)	0.31 (3)	60	40
14 K	Mn ^{57}Fe -7 martensitic	10 (1) ^a 18 (1)	0.23 (3)	—	—	100	—
	Mn ^{57}Fe -15 austenitic	17 (1)	0.34 (2)	0.5 (1)	0.10 (1)	24	76
	Ni ^{57}Fe -1 martensitic	16 (1)	0.24 (2)	0.8 (1)	0.18 (8)	60	40

^a The two values of B_{hf} are due to the two peaks observed in the magnetic hyperfine field distribution curve of the Mn ^{57}Fe -7 sample measured at 14 K.

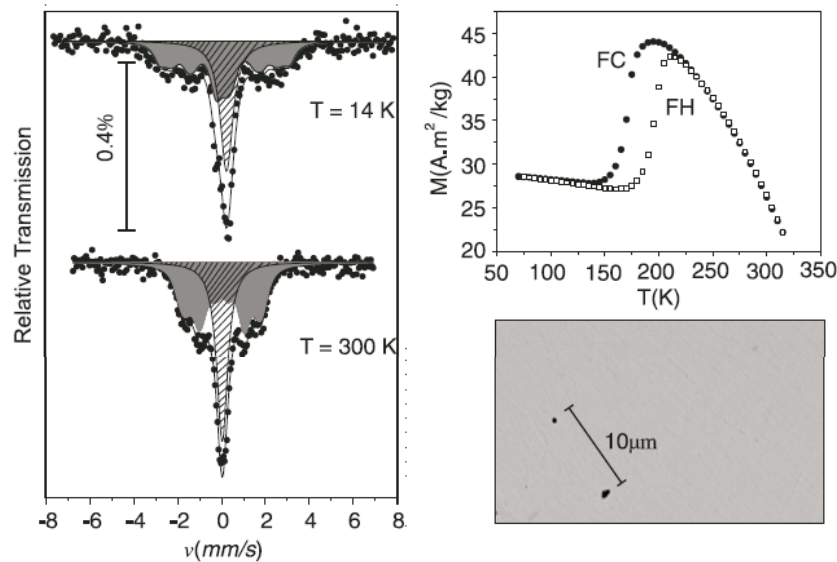


Figure 5. Left: Mössbauer spectra of the Ni ^{57}Fe -1 sample recorded at 14 and 300 K. The full circles are the experimental data, while the full lines passing through the experimental points are the final fittings. The subspectra (sextet or singlet) are also shown in the figure. Right: (top) $M(T)$ curve recorded under 5 T in FC and FH regimes and (bottom) SEM micrograph of the Ni ^{57}Fe -1 alloy.

Both spectra have similar components, but the considerable difference observed is the broadening of the singlet absorption line when the temperature is reduced. Indeed, the fittings of these spectra are also done using two components: one component with a magnetic hyperfine field and one broad singlet. The hyperfine parameters obtained from the fittings of the spectra are also displayed in table 2. Particularly, at low temperature (14 K), the distribution component has $\delta = 0.24 \text{ mm s}^{-1}$ and a B_{hf} peak value of 16 (1) T, which roughly agree with the hyperfine parameters observed for the $^{57}\text{FeMn}$ -7 sample, suggesting that part of the substituting Fe atoms prefers to be in the Mn instead of the Ni sites. Conversely, the

fraction of ^{57}Fe atoms (40% of the spectra) that occupies at the Ni sites can be related to the broad singlet with an average δ of $0.18(8) \text{ mm s}^{-1}$ at 14 K. Furthermore, the noted broadening observed in the singlet absorption line when the temperature is reduced can be associated with a magnetic ordering of this component, which allows us to estimate magnetic moments smaller than $0.1\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ in Ni sites in accordance with the results reported in the literature for Ni magnetic moments in the L2₁-type structure [8, 11, 17].

In resume, since 300 K SEM image of the Ni ^{57}Fe -1 sample shows a single phase L2₁-type structure, it can be said that the singlet at 14 K is due to Fe atoms in Ni site with small

magnetic moment value whereas the magnetic distribution component is due to Fe atoms in Mn sites. The latter may be responsible for the reduction in the Mn–Mn AFM short-range regions in the Mn-rich NiMnSn-based Heusler alloys, consequently reducing the T^M value, as previously observed. Additionally, the observed broad absorption Mössbauer lines, even at 300 K, of the Mn ^{57}Fe -7 and Ni ^{57}Fe -1 samples reflect a chemical disorder effect and it is assumed to be the mechanism responsible for the observed increase in ΔT when Mn atoms are partially replaced by Fe in the NiMnSn-based Heusler alloy.

4. Conclusion

In this study, the use of Mössbauer spectroscopy to probe local hyperfine properties of NiMnSn-based Heusler alloys has given light to understand the reduction in the MPT temperature observed when Fe atoms are added in the alloy replacing either Mn or Ni, while the width of the thermal hysteresis increases. It has been shown that the decrease in the MPT temperature is governed by the increase in the Fe–Mn FM interactions at the cost of the Mn–Mn AFM regions. On the other hand, the increase in the thermal hysteresis width may be attributed to the occupation of Sn sites (4(b) sites) by Fe atoms, since originally the excess of Mn occupying these sites produces the observed MPT. The present results have also shown that there is a solubility limit of Fe (3 at%) in the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}\text{L}_{21}$ -type structure. Above this solubility range, phase segregation occurs and the resulting L_{21} -type structure phase has a Mn concentration out of the range where the MPT occurs [2]. Considering similar second order Doppler shift of the austenitic phases of the Mn ^{57}Fe -7 and Mn ^{57}Fe -15 samples, when cooling from 300 to 14 K, the Mössbauer results allowed us to estimate isomer shift difference occasioned by the MPT in the Mn ^{57}Fe -7 sample to be about $+0.12 \text{ mm s}^{-1}$. Finally, in the martensitic state the Fe atoms are assumed to occupy two sites in the $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.41}^{57}\text{Fe}_{0.03}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloy, with magnetic moments of about $0.8\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ and $1.4\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$, while in the Ni sites the Fe magnetic moment has a value smaller than $0.1\mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ in the $(\text{Ni}_{0.98}^{57}\text{Fe}_{0.01})_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$ -type Heusler alloy.

Acknowledgments

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

References

- [1] Krenke T, Duman E, Acet M, Moya X, Mañosa L and Planes A 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 033903
- [2] Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L and Planes A 2005 *Phys. Rev. B* **72** 014412
- [3] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L and Planes A 2005 *Nature Mater.* **4** 450
- [4] Galanakis I, Şaşıoğlu E and Özdoğan K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 214417
- [5] Passamani E C, Xavier F, Favre-Nicolin E, Larica C, Takeuchi A Y, Proveti J R and Merino I L 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 033919
- [6] Marcos J, Mañosa L, Planes A, Casanova F, Batlle X and Labarta A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094401
- [7] Kainuma R, Oikawa K, Ito W, Sutou Y, Kanomata T and Ishida K 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 1837
- [8] Webster P J, Ziebeck K R A, Town S L and Peak M S 1984 *Phil. Mag.* **B 49** 295
- [9] Şaşıoğlu E, Sandratskii L M and Bruno P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064417
- [10] Koyama K, Kanomata T, Kainuma R, Oikawa K, Ishida K and Watanabe K 2006 *Physica B* **383** 24
- [11] Brown P J, Gandy A P, Ishida K, Kainuma R, Kanomata T, Neumann K U, Oikawa K, Ouladdiaf B and Ziebeck K R A 2006 *J. Phys.: Condens. Matter* **18** 2249
- [12] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K and Oikawa K 2004 *App. Phys. Lett.* **85** 4358
- [13] Kainuma R, Imano Y, Ito W, Morito H, Sutou Y, Oikawa K, Fujita A, Ishida K, Okamoto S, Kitakami O and Kanomata T 2006 *App. Phys. Lett.* **88** 192513
- [14] Krenke T, Moya X, Aksoy S, Acet M, Entel P, Mañosa L I, Planes A, Elerman Y, Yücel A and Wassermann E F 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 2788
- [15] Ullakko K, Huang J K, Kantner C, O'Handley R C and Kokorin V V 1996 *App. Phys. Lett.* **69** 1966
- [16] Aksoy S, Krenke T, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Mañosa L and Planes A 2007 *App. Phys. Lett.* **91** 251915
- [17] Islam Z, Haskel D, Lang J C, Lee Y, Harmon B N, Goldman A I, Schlager D L and Lograsso T A 2006 *J. Magn. Magn. Mater.* **303** 20
- [18] Nishihara Y and Yamaguchi Y 1983 *J. Phys. Soc. Japan* **52** 3630

ANEXO A

Campos Hiperfinos nas Ligas Heusler: Modelos Teóricos

AN. Interações Hiperfinas

A compreensão das interações hiperfinas nas ligas Heusler é de fundamental importância, pois fornece uma melhor compreensão local do magnetismo nos diferentes sítios da fase $L2_1$ e trazem informações que ajudam a entender o magnetismo volumétrico medido, por exemplo, por magnetização DC. Faz - se então, neste ANEXO, uma breve discussão sobre as origens dos campos magnéticos hiperfinos em íons magnéticos e não magnéticos. Com isto, apresentaremos alguns modelos simples, visando uma melhor compreensão do magnetismo nas ligas Heusler.

AN1 - Origem e Modelos para Ligas de Heusler X_2MnZ

Cada núcleo dos átomos presentes em um sólido ferromagnético sofre a ação do campo magnético causado, principalmente pelos momentos magnéticos de spin dos elétrons que os circundam. Tais campos são chamados de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e são gerados pelos elétrons do “próprio” átomo. Materiais paramagnéticos não produzem B_{hf} , pois os momentos magnéticos flutuam muito rapidamente produzindo uma média nula no tempo [GREE71]. Portanto, B_{hf} 's são encontrados em materiais ordenados e indicam um valor médio, no tempo, do grau de polarização magnética dos elétrons próximos ao núcleo sonda em questão [GREE71]. Conseqüentemente, se os núcleos envolvidos pertencem a uma determinada sub-rede do cristal, o B_{hf} pode fornecer, em alguns casos, uma medida relativa do momento magnético espontâneo da sub-rede em questão.

Se um átomo possui um núcleo com momento de dipolo magnético nuclear μ_N , então a hamiltoniana de interação magnética (H) com o B_{hf} se escreve:

$$\hat{H} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_{hf} \quad (\text{AN.1})$$

E os alto-valores de energia são dados por:

$$E_{m,I} = -g_I \mu_N m_I B_{hf} \quad (\text{AN.2})$$

Onde: g_I é o fator giromagnético nuclear; μ_N é o magnéton nuclear e m_I é o número quântico magnético nuclear na direção do eixo de quantização, determinada pela direção do B_{hf} .

O B_{hf} tem contribuições do momento angular orbital e de spin dos elétrons de um dado átomo e, no átomo isolado cada um desses termos tem as seguintes contribuições para o B_{hf} total [WATS61, GREE71]:

- 1) O movimento orbital dos elétrons nos íons é responsável por uma densidade de corrente eletrônica capaz de gerar um campo magnético no centro da órbita, onde se encontra o núcleo sonda (B_{hf} - orbital). Para os elementos magnéticos 3d esta contribuição é, em geral, muito pequena [da ordem de 10 kG (~ 1 T)] se comparada com outras que discutiremos adiante. Isto basicamente ocorre devido a contribuição do momento angular eletrônico orbital ser apagado pelo forte campo cristalino nas redes cúbicas dos metais 3d. Por outro lado, para os elementos 4f, onde o campo cristalino é somente uma perturbação na hamiltoniana de interação, esta contribuição é significativa e da ordem de $B_{hf} \sim 10^3$ kG (~ 100 T) [WATS61].
- 2) O fato de os elétrons terem spins leva a uma interação hiperfina com o momento de dipolo magnético do núcleo. Esta contribuição para o B_{hf} tem duas fontes:
 - a) Contribuição B_{hf} - dipolar devida ao momento de dipolo de spins dos elétrons da camada incompleta que, por sua vez, interagem com o momento magnético nuclear (interação dipolo-dipolo). Esta contribuição B_{hf} - dipolar é pequena e tem

sentido contrário a contribuição B_{hf} - orbital. Em redes cúbicas, seu valor é da ordem de 10 kG (~ 1 T) [WATS61, PASS96].

b) Contribuição devida à interação de contato de Fermi (B_{hf} - CF), existente entre o momento de dipolo magnético do núcleo e a densidade de magnetização de spin eletrônico no sítio nuclear. Esta interação aparece devido a um efeito de polarização pelo momento magnético dos íons nos elétrons que têm suas funções de ondas finitas próximas à região nuclear, ou seja, para todos os elétrons s e $p_{1/2}$. Assim, a interação devido ao termo de contato de Fermi pode ter as seguintes contribuições:

- Dos elétrons s de camadas mais internas do átomo, denominadas de camadas do caroço e que, em geral, não participam das ligações químicas. Nos metais $3d$, esses elétrons são os $1s$, $2s$ e $3s$ [WATS61];
- Dos elétrons que fazem parte da banda de condução. No grupo do Fe, os elétrons $4s$ [WATS61].

Descrevemos, neste momento, o mecanismo de polarização do caroço, já que, em primeira aproximação, os elétrons s do caroço não produzem B_{hf} 's nos núcleos (elétrons estão emparelhados). Assim, a polarização surge devido aos elétrons de uma camada incompleta (ex: elétrons $3d$) interagirem, via força de troca, com elétrons de camadas s , fazendo com que haja uma maior permanência, próxima a região nuclear, de elétrons com *spin-down* do que os com *spin-up* [CARB92]. Isto leva a uma maior densidade de spin negativa no núcleo que, por sua vez, produz uma contribuição negativa para o B_{hf} em metais $3d$. Outros mecanismos que também provocam densidades de spins diferentes de zero no núcleo são os efeitos de superposição de banda [PEGO08]. Geralmente, neste caso ocorre transferência de B_{hf} de íons magnéticos para os não-magnéticos por meio de superposição de orbitais, ou seja, elétrons polarizados dos íons

magnéticos "passam certo tempo" nos orbitais dos íons não-magnéticos e induz B_{hf} não nulo.

O que medimos experimentalmente então são as várias contribuições para o campo magnético "sentido" pelo núcleo que, portanto deve ser denominado de campo magnético efetivo (B_{ef}). Dentre estas diversas contribuições, destacamos àquela oriunda dos campos magnéticos externos, e em materiais ferromagnéticos, as contribuições devido ao campo de demagnetização e ao de Lorentz [WATS61, SILV79, CARB92]. Assim, o B_{ef} pode ser dado por:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_{hf-orb} + \vec{B}_{hf-dip} + \vec{B}_{hf-CF} + \vec{B}_{dem} + \vec{B}_{Lor} + \vec{B}_{ext} \quad (\text{AN.3})$$

O termo de contato de Fermi é a principal contribuição em cristais cúbicos constituídos de elementos 3d, pois os valores do campo magnético efetivo (B_{ef}) ou do B_{hf} assumem patamares da ordem de 300 - 500 kG (30 - 50 T). Portanto, a contribuição de contato de Fermi, que possui duas contribuições distintas, será tratada aqui como o principal termo para o campo hiperfino em ligas Heusler, sem perda de generalidade [SILV79, BJEN70]. Consequentemente, a determinação experimental dos valores de B_{hf} 's em ligas Heusler é de fundamental importância na investigação das interações de troca e do seu papel na existência das ordens magnéticas. Os tratamentos teóricos que descrevem esta questão envolvem vários parâmetros físicos, e a medida do B_{hf} é um teste essencial para as diferentes versões teóricas [SILV79, CAMP75, BJEN70, DUNL83, HA85, LAKS02, MIBU10].

Em geral, as contribuições para a interação de contato de Fermi não podem ser separadas experimentalmente. No entanto, os experimentos para determinação de B_{hf} 's contribuem bastante para o entendimento dos mecanismos de polarização magnética e origem local do magnetismo dos sólidos [GREE71, SHIN70, DUNL83]. Um exemplo,

deste entendimento foi à determinação do sinal negativo para o B_{hf} do Fe [GREE71, WATS61].

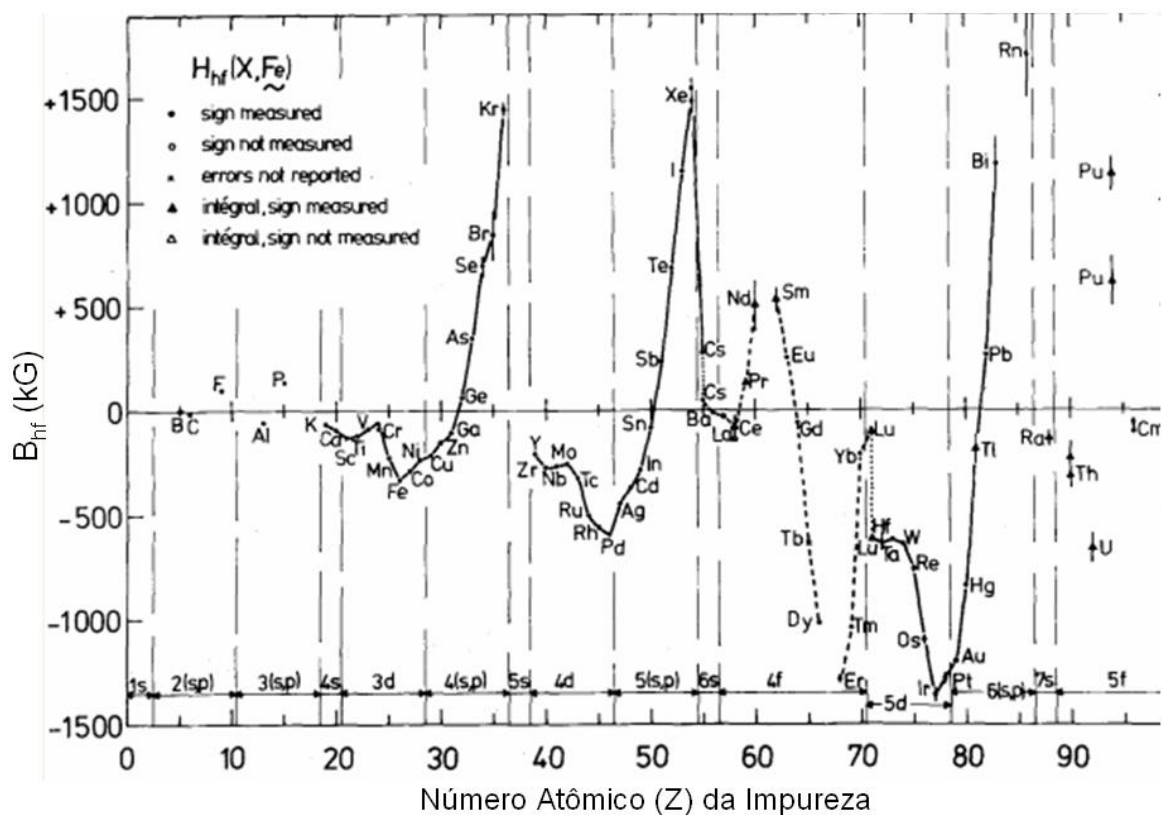


Figura AN.1 - Variação do CMH em função do número atômico (Z) de impurezas em matriz de Fe [RAO75].

Geralmente, o entendimento dos valores de B_{hf} e suas origens ocorrem através de medidas de B_{hf} 's em núcleos de diversas impurezas em matrizes de Fe, Co, Ni e Gd [RAO75, SILV79], conforme mostramos na Figura AN.1. Nesta figura, têm - se os resultados experimentais das medidas de B_{hf} atuando em núcleos de diversas impureza na matriz de Fe, utilizando diversas técnicas: efeito Mössbauer , ressonância magnética nuclear, correlação angular perturbada; compiladas por [RAO75]. Os B_{hf} 's medidos são negativos para todas as impurezas $3d$, $4d$ e $5d$ diluídas no Fe, Co e Ni . A única exceção encontrada é o Y ($Z = 89$) na matriz de Fe. Os campos para as impurezas sp são negativos até a primeira metade onde os campos mudam de sinal, tornando-s e intensos e positivos na segunda metade da série sp .

Campos negativos para os metais de transição d podem ser explicados pelo mecanismo de polarização do caroço no qual os elétrons internos s da impureza são polarizados pelo momento magnético local dos elétrons d do mesmo átomo [RAO75, SILV79]. Por outro lado, como os átomos das impurezas sp , não têm momento magnético, espera-se que o B_{hf} tenha sua origem, no momento magnético dos átomos da matriz via polarização dos elétrons de condução e/ou superposição das nuvens eletrônicas dos átomos da matriz e da impureza. As causas das variações do B_{hf} na região sp ainda não estão completamente definidas [RAO75, SILV79]. Entretanto, o comportamento do B_{hf} em função do número atômico da impureza (Figura AN.1) sugere que as propriedades locais das impurezas (tamanho dos íons, distorções locais da banda de condução, distorções locais na rede cristalina etc.) não podem ser desprezadas. Sendo assim, é necessário o estudo dos B_{hf} em outros ambientes magnéticos. Um excelente ambiente deste tipo constitui-se das ligas de Heusler X_2YZ .

Especificamente, para o sistema X_2MnZ , que tem sido muito pesquisado, devido ao momento localizado do Mn, as medidas existentes de B_{hf} no sítio do Mn mostram valores da ordem de -300 kG (-30 T), ou seja, de mesmo sinal e ordem de grandeza dos campos medidos sobre o Mn nas matrizes de Fe, Co e Ni [KHOI78]. Quanto aos sítios na posição X (Ni), a literatura reporta B_{hf} da ordem de - 160 kG (-16 T) [KAWA87]. Na posição Z, os valores de B_{hf} 's são similares àqueles encontrados em sistemas FM simples, ou seja, há uma mudança no sinal do campo à medida que a valência do átomo é modificada [SILV79], sugerindo que se podem formular modelos baseados na dopagem de sistemas ferromagnéticos por impurezas de átomos diluídos nesta matriz ferromagnética, como o representado na Figura AN.1, para o caso de uma matriz de Fe. Para explicar a sistemática dos valores de B_{hf} experimentalmente observados para as ligas Heusler, existem duas abordagens/modelos distintas: (i) os modelos do Tipo I, que

estão associados ao efeito de blindagem de carga, ou seja, modelos de Daniel e Friedel [DANI63, FRIE54, FRIE62] e o modelo do Tipo II, o modelo de Stern, que leva em conta a superposição de volume [STER73, STER79]. Ambos os modelos, nos trazem informações sobre a polarização de spins dos elétrons de condução no determinado sítio estudado. [SILV79, CAMP75, BJENJ70, DUNL83].

Nos primeiros tipos de modelo, supõe-se uma matriz FM (ou não magnética) na qual é inserida uma impureza não magnética (ou FM, se a matriz não for não magnética). Por exemplo, no modelo de Blandin e Campbell [CAMP69, CAMP75], usado para descrever a Liga de Heusler Cu_2MnZ , é assumido um sistema formado por uma impureza de Mn dissolvida em uma matriz de Cu_2Z . Nestes modelos (nos quais incluem os modelos de Caroli e Blandin [CARO66], Blandin e Campbell e o Jena e Geldart [JENA74]) é assumido que o átomo da impureza produz uma perturbação de carga tão forte que as contribuições ao B_{hf} não podem ser separadas. Esta polarização de spin do átomo da impureza é proveniente de um espalhamento dependente do spin dos elétrons de condução gerados por uma perturbação da carga no sítio da impureza. Nos modelos do Tipo II é considerado que as perturbações nas densidades de carga e de spin da matriz pelo átomo da impureza são pequenas e que, portanto, as contribuições do B_{hf} dos átomos da matriz e da impureza são separáveis e se somam. As questões básicas são se as contribuições ao B_{hf} , provenientes dos átomos da impureza e da matriz, podem ser separadas e se a perturbação introduzida pela impureza é causada por uma perturbação da carga ou uma transferência de B_{hf} .

Assim, as ligas Heusler constituem um excelente sistema para o estudo sistemático do B_{hf} em sólidos, pois são compostos intermetálicos, geralmente FM, de estrutura cúbica dentro do quais as posições dos átomos que compõem estas ligas podem ser conhecidas. Por outro lado, o efeito de desordem química na estrutura $L2_1$

provoca mudanças substanciais nos valores de B_{hf} 's nos diferentes sítios. Estas mudanças nos valores de B_{hf} podem ser medidos diretamente, via Mössbauer do ^{119}Sn ou pela substituição parcial dos constituintes da liga $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1,44}\text{Sn}_{0,56}$ por ^{57}Fe , como no caso deste trabalho de tese.