

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

CARLOS EDUARDO ALVES GUIMARÃES

**Otimização das propriedades magnetocalóricas das ligas de Heusler
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}\text{In}_{15,5}$ pela adição de Ga**

VITÓRIA
2011

CARLOS EDUARDO ALVES GUIMARÃES

**Otimização das propriedades magnetocalóricas das ligas de Heusler
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}\text{In}_{15,5}$ pela adição de Ga**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Físicas do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Físicas.

Orientador: Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi

VITÓRIA

2011

CARLOS EDUARDO ALVES GUIMARÃES

**Otimização das propriedades magnetocalóricas das ligas de Heusler
 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}\text{In}_{15,5}$ pela adição de Ga**

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

Apresentado em 16 de Dezembro de 2011.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Mario de Souza Reis Junior
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Valberto Nascimento Pedruzzi
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
Universidade Federal do Espírito Santo

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos Neucy, Lauro, Glaucielen e David. E a minha esposa Rúbia, por apoiar-me em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Armando Yoshihaki Takeuchi, pelo aprendizado, orientação, apoio e conselhos.
- Ao professor Edson Passamani Caetano, pela paciência dispensada, aprendizado e apoio durante este curso e durante a graduação.
- À minha esposa, pelo amor, pela dedicação e por estar ao meu lado me apoiando em todas as decisões que tenho tomado.
- À minha família, minha eterna morada.
- Aos professores, Carlos Larica e Valberto Pedruzzi Nascimento, pelo suporte concedido durante este trabalho.
- Aos meus amigos André e Breno pelo companheirismo e colaboração neste trabalho.
- Aos colegas de laboratório Cecília, Cesar, Evil, Isabel, Jhoni, Paulo, Gustavo e Thales pela amizade e por partilhar seus conhecimentos.
- A CAPES, FINEP, CNPq, FAPES e UFES pelas bolsas de estudos concedidas ao Programa de Pós - Graduação em Física e pelos patrocínios na compra de equipamentos de fundamental utilidade para a pesquisa em diversas áreas dessa Universidade.
- A todos aqueles que contribuíram de forma direta e indireta para este trabalho.

"Quando se pega na rabiça do arado, deve-se ir até o fim do rego."
(ditado gaúcho)

RESUMO

Neste trabalho, observamos experimentalmente a variação da entropia magnética nas ligas Heusler não-estequiométricas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$ com $x = (0; 0,015; 0,03; 0,05; 0,075)$. A caracterização estrutural dessas ligas, obtemos por medidas de difração de raios-X. As propriedades magnetocalóricas foram quantificadas com auxílio de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado. As medidas de magnetização demonstraram um comportamento complexo onde se verificou a presença de transformações magnetoestruturais em todas as concentrações. O aumento da concentração de Ga nessas amostras resultou em um aumento na temperatura de transição martensítica, porém sem alteração significativa na temperatura de ordenamento ferromagnético da fase austenítica. As medidas de magnetização em função do campo magnético apresentam uma transição metamagnética. O efeito magnetocalórico inverso foi observado em todas as amostras na região de transição de fase estrutural do tipo martensítica-austenítica. A variação de entropia magnética observada nessas amostras teve variações significativas com a concentração de Ga, com um valor máximo de 36 J/kg.K, para a amostra com $x=0,03$ e campo magnético aplicado de 30 kOe, em temperaturas próximas à temperatura ambiente, o que torna estes materiais, bons candidatos para aplicações tecnológicas como um refrigerante sólido.

ABSTRACT

In this work, the magnetic entropy change was observed experimentally in the non-stoichiometric Heusler alloys $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$ with $x = (0; 0,015; 0,03; 0,05; 0,075)$. The structural characterization of these alloys was carried by X-ray diffractometry. The magnetocaloric properties have been quantified by magnetization measurements as a function of the temperature and applied magnetic field. Magnetization measurement has shown a complex behavior due to the existence of the magneto-structural transitions in all Ga concentrations studied. The increasing of Ga concentrations in these samples resulted in an increase of the martensitic temperature, however, with no significant changes in the Curie temperature of austenite phase. The magnetization measurements as a function of the magnetic field have indicated the presence of metamagnetic transition. The inverse magnetocaloric effect was observed in all samples with structural transition of martensitic-austenitic type. Large magnetic entropy values observed for $x=0,03$ (36 J/kg.K) in an relatively low magnetic applied field (30 kOe) make the Ga-doped alloys good candidates for technological application as a solid refrigerant.

Lista de Figuras

Figura 2-1 Representação dos elementos que constituem as Ligas Heusler na Tabela Periódica (Nanomag – Riken [11]).....	7
Figura 2-2 Ilustração das estruturas cúbicas do tipo <i>Full</i> -Heusler ($L2_1$) e <i>Half</i> -Heusler ($C1_b$).	8
Figura 2-3 Ilustração das estruturas cúbicas do tipo A_2 (a, b e c) e B_2 (d) (Nanomag – Riken)[11].	9
Figura 2-4 Representação das estruturas martensíticas: (a): plano da base – plano $\{1,1,0\}$, (b) estrutura 10M e (c) estrutura 14M [18].....	11
Figura 2-5 Correspondência de Bain para a transformação $\alpha \rightarrow \alpha'$	12
Figura 2-6 Representação das mudanças de forma de naturezas (a) magnetostrictiva, (b) de memória de forma e (c) magneto induzida [24].	14
Figura 2-7 a) Magnetização em função da temperatura, sob os regimes Zero Field Cooling (ZFC), FC e FH da amostra $x = 0,16$ em campo aplicado de 50 Oe, b) região ampliada das transições estrutural e magnética. M_s é a temperatura de início da transição austenítica-martensítica e A_f é a temperatura de término da transição martensítica-austenítica [6].....	17
Figura 2-8 Temperaturas de transição magnética e martensítica das amostras (a) $Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$, (b) $Ni_{50}Mn_{50-y}Sn_y$ e (c) $Ni_{50}M_{50-y}Sb_y$, onde Para e Ferro significam paramagnético e ferromagnético, respectivamente, e A e M indicam as fases austenítica e martensítica, respectivamente [28].....	18
Figura 2-9 Diagrama S-T (entropia <i>versus</i> temperatura): Representação da variação da entropia total de um sistema para uma variação de campo aplicado de H_0 a H_1 , explicitando as contribuições magnética (S_M), de rede e eletrônica (S_{Lat+El}) [8].....	23
Figura 3-1 Forno de Fusão a arco elétrico e seus componentes. (1) Haste móvel (eletrodo), (2) Refrigeração da haste e base, (3) Câmara de Fusão, (4) Vacuômetro, (5) Entrada de Argônio, (6) Entrada de Ar, (7) Bomba Mecânica (Vácuo), (8) Fonte de corrente DC, (9) Eletrodo da base.	30
Figura 3-2 Aparelhagem do sistema de medidas PPMS. Da esquerda para direita, bomba de vácuo, módulo de medidas e <i>Dewar</i> . (1) Bomba de Vácuo, (2) Módulo de controle, (3) <i>Dewar</i> (4) Servo-Motor.	33

Figura 3-3 (a) Dewar corte frontal, (b) insert ACMS e (c) ampliação do conjunto de bobinas do insert ACMS. (5) Liquefação de He, (6) Reservatorio de He, (7) Bobina supercondutora (Quantum Design).....	33
Figura 4-1 Difratoograma de raios-X das amostras: b) Ga0%, c) Ga1,5%, d) Ga3,0%, e) Ga5,0% e f) Ga7,5%, à temperatura ambiente comparado com (a) difratograma da estrutura L21 simulado com parâmetro de rede 0,604 nm. No canto superior direito de c), d), e) e f) mostram de forma expandida a região do pico 220.	36
Figura 4-2 Difratoograma de raios-X das amostras Ga0%, à temperatura ambiente comparado com o difratograma da estrutura L21 simulado com parâmetro de rede 0,604 nm.....	37
Figura 4-3 Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra Ga0% e Ga1,5% (campo magnético aplicado de 0,05 T (500 Oe)) nos regimes FC e FH e Temperatura de Curie do estado austenítico (T_c^A).....	39
Figura 4-4 Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra Ga0% (campo magnético aplicado de 5 T (50 kOe)) nos regimes FC e FH.....	40
Figura 4-5 Medidas da magnetização em função da temperatura para um campo aplicado de 0,05 T (500 Oe) realizadas nas amostras Ga3,0%, Ga5,0% e Ga7,5% nos regimes FC e FH.	41
Figura 4-6 – Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra Ga0% (a), Ga1,5%(b), Ga3%(c), Ga5%(d), Ga7,5%(e) na região da transformação martensítica.	42
Figura 4-7 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC, FC e FH para Ga0% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.....	44
Figura 4-8 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC, FC e FH para Ga1,5% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.	46
Figura 4-9 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes FC e FH para Ga3,0% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.....	48

Figura 4-10 Diagrama de Arrott para Ga3% no intervalo de temperatura da transição martensítica.	49
Figura 4-11 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes FC e FH para Ga5,0% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.....	50
Figura 4-12 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes FC e FH para Ga7,5% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.....	51
Figura 4-13 Parâmetros das transições magnetoestruturais em função da concentração de Ga.....	53
Figura 4-14 Largura da histerese térmica (ΔT) em função da concentração de Ga na transição de primeira ordem.	53
Figura 4-15 Medida de magnetização em função do campo magnético para Ga3,0%, na faixa de temperatura da transição martensítica, explicitando a área entre as duas isotermas que é proporcional a entropia magnética.	56
Figura 4-16 Variação da entropia magnética na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga0% para variações de campo de até 5 T.....	57
Figura 4-17 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga1,5% para variações de campo de até 5 T.....	57
Figura 4-18 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga3,0% para variações de campo de até 5 T.....	58
Figura 4-19 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga5,0% para variações de campo de até 5 T.....	59
Figura 4-20 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga7,5% para variações de campo de até 5 T.....	60
Figura 4-21 Variação da entropia magnética em função da temperatura para as concentrações 0-7,5%, para uma variação de campo magnético de $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe).....	60

Figura 4-22 Máximos de variação de entropia com relação ao campo magnético e a concentração de Ga para variação de campos de $\mu_0H=1$ T-5 T.....	62
Figura 4-23 Capacidade refrigerante em função da concentração de Ga na região de transição martensítica a campo aplicado de $\mu_0H=3$ T e 5 T.	63
Figura 4-24 Temperaturas de transição magnética e martensítica das amostras $Ni_{50}Mn_{50-y}In_y$, onde Para e Ferro significam paramagnético e ferromagnético, respectivamente, e A e M indicam as fases austenítica e martensítica, respectivamente [28].....	64
Figura 4-25 Magnetização em função da temperatura para a amostra $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ em campos aplicados $\mu_0H=0,05, 3, 5, 8, 10$ e 12 T [49].	65
Figura 4-26 Magnetização em função da temperatura da amostra $Ni_{50}Mn_{34.3}^{57}Fe_{0.5}In_{15.2}$ em um campo aplicado $\mu_0H=0,05$ T [38].	66
Figura 4-27 À esquerda: espectro Mössbauer de $Ni_{50}Mn_{34.3}^{57}Fe_{0.5}In_{15.2}$ medidas na temperatura indicadas durante o aquecimento da amostra tomadas a 200 K e 300 K. À direita: distribuição de campo hiperfino $P(H_{hf})$ [38].	67
Figura 4-28 Diagrama esquemático das transições de fase em torno da concentração crítica para o sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ proposta no presente trabalho.....	68

Lista de Abreviações

HFC - Hidrofluorocarbono

CFC - Clorofluorocarbono

PFC – Perfluorocarbono

SF₆ - Hexafluoreto de enxofre

EMC - Efeito Magnetocalórico

RM – Refrigeração Magnética

EMCI - Efeito Magnetocalórico Inverso

PM – Paramagnético ou Paramagnética

FM – Ferromagnético ou Ferromagnética

AF – Antiferromagnético ou Antiferromagnética

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

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

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

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

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

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

TMI – Transformação de fase Magneticamente Induzida

cfc - Cúbica de Face Centrada

tcc - Tetragonal de Corpo Centrado

ccc - Cúbica de Corpo Centrado

RKKY- Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

ZFC - Zero Field Cooling

FC - Field Cooling

FH – Field Heating

ΔS_M - Variação de entropia magnética

ΔT_{ad} - Variação de temperatura adiabática

T_C - Temperatura de Curie ou Temperatura de Ordenamento Magnético

PPMS – Physical Properties Measurement System

ACMS – AC Measurement System

M(T) – Magnetização em função da temperatura

M(H) – Magnetização em função do campo aplicado

Sumário

Capítulo 1.....	1
1 - Introdução.....	1
Capítulo 2.....	6
2 - Ligas de Heusler e o Efeito Magnetocalórico	6
2.1 - Ligas Heusler	6
2.1.1 - Definição e Características.....	6
2.1.2 - Estrutura das Ligas de Heusler:	7
2.1.3 - Transformação de Fase Martensítica:	9
2.1.4 - As ligas do Tipo Ni ₂ MnIn	15
2.2 - Efeito Magnetocalórico.....	19
2.2.1 - Teoria:	20
2.2.2 - Capacidade Refrigerante.....	26
2.2.3 - Efeito Magnetocalórico Inverso	27
Capítulo 3.....	28
3 - Métodos e Procedimentos Experimentais	28
3.1 - Preparação das Amostras.....	28
3.1.1 - O Forno Arco Voltaico:	29
3.2 - Análises Experimentais.....	31
3.2.1 - Difractometria de raios-X – DRX	31
3.2.2 - Magnetização em função da temperatura e do campo aplicado	31
Capítulo 4.....	35
4 - Resultados e Discussão	35
4.1 - Medidas de difratometria de raios-X	35
4.2 - Medidas de Magnetização	38
4.2.1 - Apresentação dos resultados	38
4.2.2 - Discussão dos Resultados	42

Capítulo 5.....	69
5 - Conclusão.....	69

Capítulo 1

1 - Introdução

O protocolo de Kyoto [1] é o resultado de um tratado internacional com compromissos rígidos para a redução de gases poluentes que provocam o aumento do efeito estufa que, segundo investigações científicas, é a causa antropogênica do aquecimento global. O protocolo entrou em vigor assim que a Rússia o ratificou em fevereiro de 2005. Ele propõe um calendário, onde os países membros têm a obrigação de reduzir a emissão de gases que causam o efeito estufa em, pelo menos, 5,2 % em relação aos níveis de 1990 até o ano de 2012.

Entre os gases causadores do efeito estufa estão o hidrofluorcarbono (HFC) e outros gases que são utilizados como substitutos do clorofluorocarbono (CFC). O CFC foi desenvolvido pelo Dr. Thomas Midgley em 1928 para substituir a amônia, gás refrigerante de refrigeradores elétricos [2]. Também foi usado como solvente na indústria eletrônica, propulsores de aerosol, agentes de extinção de incêndios e detergentes domésticos. Entretanto, o Prof. Mario Molina (Universidade da Califórnia), em estudo publicado em 1974, concluiu que o CFC estava destruindo a camada de ozônio da atmosfera [3]. Os substitutos do CFC como os HFC, PFC (perfluorocarbono) e SF₆ (hexafluoreto de enxofre) não destroem a camada de ozônio, mas são gases que provocam o efeito estufa. Seus potenciais para o aquecimento global estão entre 2.000 e 20.000 vezes o do gás carbônico. Portanto, há um grande empenho dos países membros das Nações Unidas em diminuir a emissão desses gases que causam o efeito estufa na atmosfera. Esta ação leva à busca por novos materiais, substitutos dos gases acima citados, nos processos de refrigeração que tragam menos danos ao meio ambiente. Como características, ainda, devem ter baixo custo energético e oferecer menos danos à saúde e ao ambiente de maneira geral. Com isto, surgem alternativas que descartam o uso desses gases, baseados na refrigeração magnética e que tem como princípio básico o efeito magnetocalórico [4].

Nesse aspecto, a refrigeração magnética, devido a seus recentes resultados, tem se mostrado um dos recursos mais viáveis para o futuro próximo dos sistemas de refrigeração, uma vez que é uma tecnologia limpa, segura e sustentável. Com o desenvolvimento de materiais comercialmente viáveis, a comunidade científica especula que, em poucos anos, as primeiras geladeiras magnéticas com até 25 % mais eficiência que as convencionais poderão ser comercializadas [5].

O princípio da refrigeração magnética (RM) é baseado no Efeito Magnetocalórico (EMC). O EMC é a característica de todos os materiais magnéticos de apresentarem resposta térmica a uma variação de campo magnético aplicado. Este efeito foi primeiramente observado pelo físico alemão Emil Warburg, em 1881, quando percebeu que um material magnético pode absorver ou emitir calor ao ser aproximado de um forte ímã. Sob condições adiabáticas, um campo magnético pode resfriar ou aquecer um material como resultado da variação de sua energia interna.

A RM não agride o meio ambiente porque não utiliza substâncias degradantes da camada de ozônio (CFC), materiais tóxicos (como amônia) ou gases do efeito estufa (hidroclorofluorcarbonos e hidrofluorcarbonos). Refrigeradores magnéticos usam refrigerantes sólidos (geralmente na forma de esferas ou filmes finos) e fluidos de transferência de calor comuns (água, solução de água e álcool, ar ou gás Hélio) sem causar graves efeitos ao meio ambiente. Uma grande diferença entre a refrigeração convencional e a magnética está na quantidade de energia perdida durante o ciclo termodinâmico. As unidades comerciais mais avançadas trabalham bem abaixo da eficiência teórica máxima (ciclo de Carnot) e os avanços tecnológicos não conseguem mudar este fato. A RM, no entanto, está rapidamente se tornando competitiva com a tecnologia de compressão de gás porque oferece uma considerável economia de energia, eliminando o componente mais ineficiente do refrigerador: o compressor. Por exemplo, a eficiência dos refrigeradores protótipos que trabalham com Gd têm apresentado 60% do ciclo de Carnot, comparado com 40% dos refrigeradores a gás [8]. Porém, essa alta eficiência ocorre apenas em campos magnéticos altos, em torno de 5 T. Portanto, as pesquisas por novos materiais magnéticos que apresentam EMC maiores, que podem ser operados a campos magnéticos relativamente mais baixos têm se mostrado muito importantes.

Dos diferentes materiais desenvolvidos e pesquisados podemos destacar alguns exemplos como o Gadolínio e suas ligas, as ligas de lantanídeos com semimetais ou

metais de transição, semimetais com metais de transição sem lantanídeos e as manganitas:

- O Gadolínio, assim como suas ligas, seria excelente material para refrigeradores domésticos, pois seu EMC tem valor máximo em temperaturas próximas à ambiente com variação de 5,6 °C em um processo adiabático. Porém, o Gadolínio tem um custo alto, além do fato dos metais lantanídeos oxidarem com facilidade.
- As ligas de lantanídeos com semimetais ou metais de transição apresentam problemas semelhantes ao do Gadolínio, porém, com um custo relativamente mais baixo.
- A mistura de semimetais com metais de transição sem lantanídeos tem custo inferior (três vezes menos que o Gd e suas ligas), tem excelente eficiência em torno da temperatura ambiente, mas sua temperatura varia apenas 2°C em torno do EMC máximo. As ligas de Heusler se incluem nesse grupo.
- As manganitas são óxidos que têm como principal vantagem o baixo custo, apresentam outras características magnéticas interessantes, mas, por outro lado, seu poder de resfriamento é cerca de metade do obtido para o Gd puro.

A refrigeração a temperaturas pouco abaixo da ambiente (250 K – 290 K) é de particular interesse devido ao potencial de impacto na economia de energia e preservação ambiental. Como será descrito com mais detalhes nos próximos capítulos, materiais que podem ser utilizados na RM devem ter as seguintes propriedades:

I – Uma transição de fase de primeira ordem induzida por campo magnético em torno da temperatura de trabalho, associada à variação da entropia.

II – Capacidade refrigerante alta (q): quantidade de calor por unidade de massa que pode ser transferida da fonte quente para fonte fria num ciclo termodinâmico. A capacidade refrigerante é um importante parâmetro na comparação de materiais magnetocalóricos.

III – Pouca histerese magnética para se evitar perdas de energia durante a rotação dos momentos magnéticos.

IV – Baixa capacidade térmica. Com um valor grande de capacidade térmica da rede, observa-se um aumento na carga térmica e mais energia é exigida para aquecer a própria amostra, havendo perda de entropia.

V- Baixo custo e ecologicamente correto. Nestes termos, ligas com metais de transição 3d e outros materiais acima citados, são boas alternativas para diminuir o custo do produto.

Este trabalho visa desenvolver e caracterizar material derivado das ligas Heusler que apresenta transformação estrutural de 1ª ordem (com calor latente de transformação). Nesta transformação o material passa de uma fase cúbica de alta simetria (fase austenítica de estrutura cristalina do tipo $L2_1$) para uma fase de menor simetria (martensítica de estrutura cristalina ortorrômbica ou tetragonal) [6,7]. Nestes materiais, a fase austenítica é geralmente paramagnética a altas temperaturas e apresenta uma transição para a fase ferromagnética, próximo a temperatura ambiente. Estudos mostram que o EMC é aumentado na região de temperatura onde a transição estrutural situa se próximo a transição magnética. Assim, com a escolha adequada dos componentes e da concentração que formam a liga, podemos sintonizar estas temperaturas de modo a maximizar o efeito. Trabalhos realizados nas ligas de Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ indicam que próximo a concentração de $x=16$, as duas temperaturas de transição se encontram muito próximas e o diagrama de fase magneto-estrutural apresenta comportamentos interessantes.

Neste trabalho propomos estudar os mecanismos responsáveis pela transformação de fase martensítica e a variação de entropia magnética com aplicação de campo nas ligas de Heusler não-estequiométrica $Ni_{50}Mn_{34,5}In_{15,5}$, com o átomo de Ga substituindo o In parcialmente. Particularmente, Krenke *et al.* [6], reportou na literatura que a amostra $Ni_{50}Mn_{34,5}In_{15,5}$ apresenta transição de fase estrutural e magnética e também EMC grande o bastante para aplicações tecnológicas. Por outro, as ligas de Heusler à base de Ga apresentam também EMC grande e com temperaturas de transição próximas a temperatura ambiente. Assim, preparamos amostras substituindo frações do elemento In pelo elemento isoeletrônico Ga de modo que podemos reescrever experimentalmente a mesma da seguinte forma: $Ni_{50}Mn_{34,5}(In_{1-x}Ga_x)_{15,5}$. Objetivamos caracterizar estruturalmente as amostras e também investigar os fenômenos magnéticos em função da temperatura e campos aplicados; estudar o efeito magnetocalórico apresentado pelas amostras e buscar um melhor entendimento dos fenômenos físicos apresentados pelas mesmas devido à contribuição de Ga na estequiometria do material.

Apresentaremos os assuntos abordados em relação a esse sistema, assim como os procedimentos experimentais e os resultados obtidos nessa dissertação da seguinte forma:

- No Capítulo 2 serão apresentados alguns aspectos teóricos relacionados às ligas de Heusler estequiométricas e não-estequiométricas e os resultados relevantes reportados na literatura sobre os sistemas do tipo NiMnIn.

- No Capítulo 3 serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados na produção das ligas e na obtenção dos dados a serem analisados.
- No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes aos sistemas estudados neste trabalho, com base nos dados obtidos por difratometria de raios-X e magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado.
- Destinamos o Capítulo 5 às conclusões do presente trabalho.

Capítulo 2

2 - Ligas de Heusler e o Efeito Magnetocalórico

2.1 - Ligas Heusler

2.1.1 - *Definição e Características*

As ligas de Heusler foram primeiramente estudadas pelo engenheiro de minas e químico alemão Friedrich Heusler que começou a investigar, em 1898, as propriedades de uma nova classe de compostos ternários intermetálicos se concentrando mais nas ligas Cu_2MnAl e Cu_2MnSn [9]. Apesar dos elementos empregados nestas ligas serem, geralmente, considerados não ferromagnéticos, estudos posteriores mostraram que tais compostos apresentam propriedades ferromagnéticas à temperatura ambiente [10]. Estas propriedades estão relacionadas com sua estrutura química e à ordem magnética dos átomos de manganês em sua estrutura cúbica.

Essas ligas apresentam, ainda, características importantes como: superelasticidade, efeito de memória de forma, efeito magnetoestrictivo gigante, ferromagnetismo e etc. Estas características variam significativamente com a estequiometria do composto formado de modo que, a cada dia, surgem novos compostos que apresentam as características citadas e novas investigações sobre as mesmas são desenvolvidas, transformando os estudos das ligas de Heusler numa área de grande interesse científico.

2.1.2 - Estrutura das Ligas de Heusler:

Existem dois principais arranjos para a estrutura cristalina do tipo cúbica das ligas Heusler: $L2_1$ (fórmula química X_2YZ , conhecida como *Full-Heusler*) e $C1_b$ (fórmula química XYZ , também conhecida como *Half-Heusler* ou *Semi-Heusler*), conforme representamos na Figura 2.1.

Em geral, temos a seguinte caracterização para os átomos constituintes das ligas de Heusler:

- X, metal nobre ou de transição (3d, 4d ou 5d) com a camada externa mais que meio cheia (Fe, Co, Ni e etc.).
- Y, metal de transição com a camada externa menos que meio cheia (exemplos: Cr, Mn, Ti e outros).
- Z, metal s-p (Al, Si, In, Ga, Sb e outros).

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

Figura 2-1 Representação dos elementos que constituem as Ligas Heusler na Tabela Periódica (Nanomag – Riken [11])

A estrutura $L2_1$ pode ser interpretada com uma interpenetração de quatro subredes cúbicas de faces centradas (*ccf* de Bravais), A, B, C e D, cujas coordenadas são dadas por A = (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2) e (1/2,1/2,0); B = (1/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,3/4) e (3/4,3/4,1/4); C = (1/2,1/2,1/2), (1/2,0,0) (0,1/2,0) e (0,0,1/2); D = (3/4,3/4,3/4), (3/4,1/4,1/4), (1/4,3/4,1/4) e (1/4,1/4,3/4).

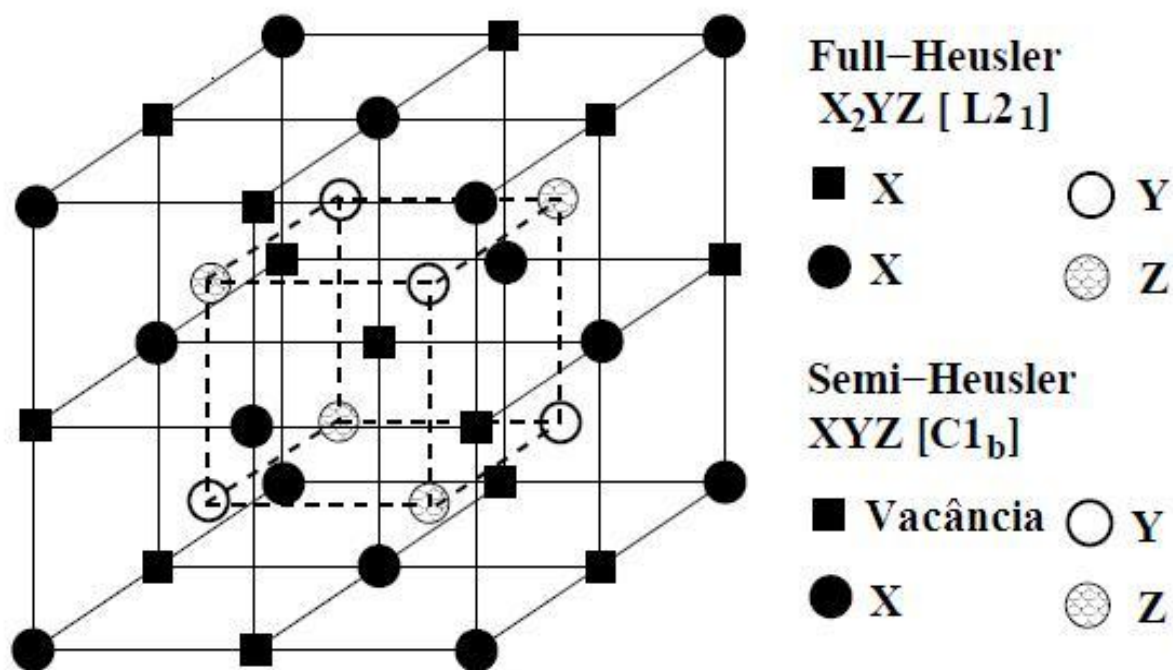


Figura 2-2 Ilustração das estruturas cúbicas do tipo *Full-Heusler* ($L2_1$) e *Half-Heusler* ($C1_b$).

A estrutura *Full-Heusler* pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225, onde os átomos X, Y e Z ocupam as posições 8c, 4a e 4b (números de Wyckoff), respectivamente. Portanto, cada átomo Y e Z se encontra rodeado por 8 átomos X, observado na Figura 2-2.

A composição estequiométrica do tipo XYZ das ligas de *Heusler* é de fase cristalina (Cb_1). Esta fase é, também, *fcc* e pertencente ao grupo $F43m$, número 216, com parâmetro de rede ligeiramente diferente da liga *Full-Heusler*. Também pode ser descrita por quatro sub-redes *fcc* interpenetráveis. Estas subredes podem ser descritas similarmente às da fase $L2_1$, exceto pelo fato das posições X_1 estarem desocupadas, de modo que, a disposição atômica fica: X_1 (vacante), X_2 ($3/4,3/4,3/4$), Y ($0,0,0$) e Z ($1/2,1/2,1/2$), representado na Figura 2-2.

O principal papel dos átomos X nas ligas de Heusler é determinar o parâmetro de rede que o material irá assumir nas distâncias interatômicas. Estes átomos X têm preferência em assumir os sítios ($0,0,0$) e ($1/2,1/2,1/2$) e exercem grande influência na magnetização e no controle da estrutura eletrônica, assim como, na densidade de spins e no caráter semi metálico das ligas [12]. Os átomos Z ocupam o sítio ($3/4,3/4,3/4$) e influenciam diretamente na polarização dos elétrons de condução e, conseqüentemente,

na intensidade da interação indireta entre os átomos Y que ocupam a posição $(1/4, 1/4, 1/4)$.

Na preparação da amostra, pode acontecer de átomos se disporem com estruturas de ordenamentos A_2 (Figura 2.3(a), (b) e (c)), onde os átomos Y e Z passem a ocupar as posições A e C na rede cristalina, enquanto os átomos X ocupam as posições B e D; e B_2 onde os átomos de Ni formam a estrutura de grade enquanto os demais elementos ocupam posições arbitrárias (Figura 2.3(d)). Para se evitar o surgimento dessas fases é necessário um tratamento térmico adequado, haja vista que a formação das fases A_2 e/ou B_2 , é beneficiada pelo resfriamento lento das amostras e que a temperatura de transição entre as fases B_2 e $L2_1$ varia de acordo com a composição química da amostra [13].

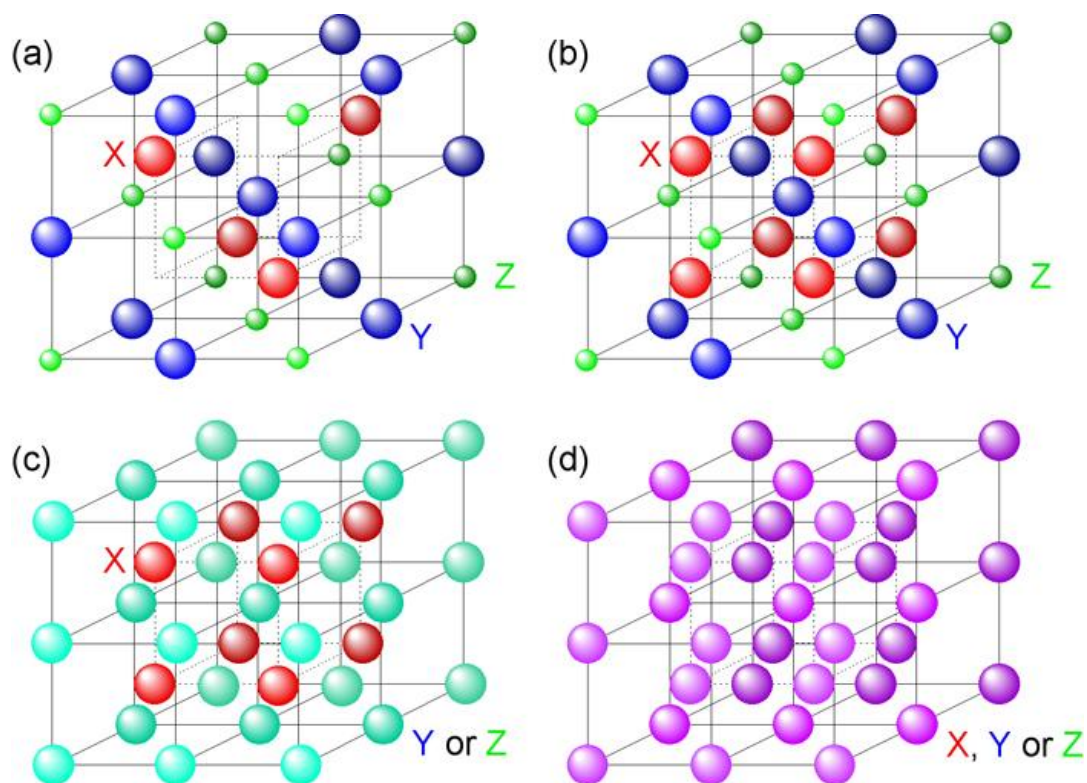


Figura 2-3 Ilustração das estruturas cúbicas do tipo A_2 (a, b e c) e B_2 (d) (Nanomag – Riken)[11].

2.1.3 - Transformação de Fase Martensítica:

As fases martensíticas são resultado de uma distorção da fase inicial $L2_1$ onde a simetria cúbica é desfeita para o surgimento de uma nova fase tetragonal ou ortorrômbica. É reportado na literatura que as amostras de composição não-estequiométrica NiMnIn podem apresentar estruturas martensíticas de cinco camadas chamadas 5M (10M na

nova notação) e sete camadas denominadas 14M (nova notação). O tipo de estrutura martensítica de cada amostra depende fortemente da estequiometria da liga e da temperatura onde esta se apresenta [6, 14 e 15]. Essas estruturas consistem em conjuntos de planos atômicos que se deslocam uns com relação aos outros. A estrutura martensítica de cinco camadas consiste em 10 planos atômicos que se deslocam uns com relação aos outros nas direções $[1,-1,0]$ paralelamente ao plano compacto. A cada quinto plano $(1,1,0)$ a posição original é restabelecida. Aos 10 planos atômicos, usa-se a nomenclatura 10M. Esta é mais aceita devido ao fato desta estrutura ter simetria monoclinica e de sua célula unitária consistir em 10 planos atômicos, permitindo, assim, descrever sua estrutura cristalina com mais precisão. De modo análogo, a 14M consiste em 14 planos atômicos que se deslocam. Por este motivo, essas estruturas também são chamadas de empilhamentos ordenados de longo alcance.

As diferentes estruturas de camadas são geralmente construídas através de empilhamentos de planos paralelos à direção diagonal derivadas do plano $\{110\}$ da austenítica, ou do plano $\{111\}$ da $L1_0$. A célula unitária é descrita como uma rede monoclinica com os eixos cristalográficos alinhados ao longo dos eixos $[110]$ (eixo-a), $[001]$ (eixo-b) e $[110]$ (eixo-c) da fase austenítica.

Tanto as fases martensíticas 10M quanto as 14M podem ser ou não moduladas. As modulações são desvios de planos em forma de ondas estacionárias unidimensionais com polarização na direção $[1,-1,0]$ e propagação na direção $[1,1,0]$ em relação à $L2_1$, como está representado na Figura 2-4, reportado por W. Ito *et al.* [18]. Dessa forma, também são interpretadas como embaralhamentos periódicos de pacotes de planos derivados dos planos $\{110\}$ da austenítica [16, 17].

A transição de fase martensítica consiste em uma transformação de fase de primeira ordem do tipo sólido-sólido não difusional da fase austenítica [19]. Esta transformação é caracterizada por uma movimentação cooperativa de um grande número de átomos, nos quais existe apenas um ligeiro deslocamento em cada átomo em relação aos seus vizinhos, onde não há rompimento das ligações primárias e, sim, alterações em suas distâncias e/ou direções. O resultado é a formação de uma nova fase e, conseqüentemente, com características diferentes da fase matriz. Normalmente, uma fase com alto grau de simetria cúbica (denominada austenítica) em alta temperatura é resfriada a baixas temperaturas e se transforma numa fase com baixa simetria (tetragonal ou hexagonal), denominada martensítica. A fase martensítica foi descoberta pelo

engenheiro metalúrgico alemão Adolf Martens (1850-1914) durante o processo de endurecimento do aço [20].

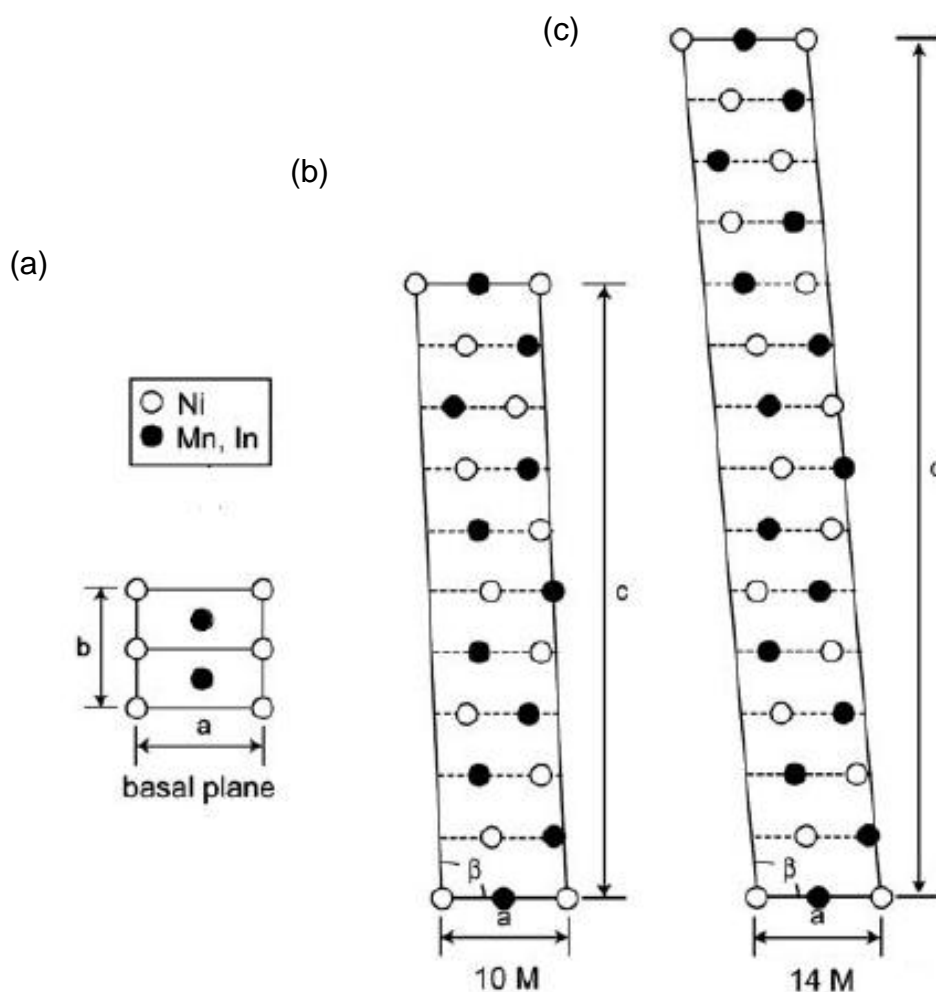


Figura 2-4 Representação das estruturas martensíticas: (a): plano da base – plano $\{1,1,0\}$, (b) estrutura 10M e (c) estrutura 14M [18].

Uma vez que não ocorre a difusão na transformação martensítica, ela ocorre quase que instantaneamente; os grãos da fase martensítica se nucleiam e crescem a uma taxa muito rápida (à velocidade do som na matriz austenítica). Dessa forma, para fins práticos, a transformação é independente do tempo [19].

Esta transição estrutural provocada pelos pequenos deslocamentos dos átomos trás consequências a nível macroscópico. É observado em algumas ligas um aumento em suas dimensões como nas ligas de Ni_2MnGa em que foram constatados 10% de deformação, por exemplo. Este efeito está associado ao efeito de memória de forma [21]. Para um melhor entendimento dos mecanismos que envolvem a transformação martensítica, vamos discutir a transição de fase característica entre as fases *cfc* (cúbica

de face centrada) e *tcc* (tetragonal de corpo centrado) proposta por Bain em 1924 [22]. Bain demonstrou como uma rede *tcc* (tetragonal de corpo centrado) pode ser obtida de uma estrutura *cfc* com um mínimo deslocamento atômico e uma mínima extensão nos parâmetros de rede. Para ilustrar isto, iremos usar a definição que *x*, *y* e *z* e *x'*, *y'* e *z'* representam os eixos iniciais e finais da *cfc* e *tcc*. Como mostrada na Figura 2-5, um alongamento da célula unitária da *tcc* pode ser obtida de duas células *cfc*. A transformação de uma *tcc* é descrita como contração de 20% na direção *z* e expansão de 12% ao longo dos eixos *x* e *y*.

O fato interessante é que a deformação de Bain envolve um mínimo deslocamento de átomos na geração da *tcc* originada da *cfc*. Examinando a Figura 2-5, conclui-se que a deformação de Bain resulta nas correspondências de planos e direções:

$$(1,1,1)_\gamma \Rightarrow (0,1,1)_\alpha$$

$$(\bar{1},0,1)_\gamma \Rightarrow (\bar{1},\bar{1},1)_\alpha$$

$$(1,\bar{1},0)_\gamma \Rightarrow (1,0,0)_\alpha$$

$$(1,1,\bar{2})_\gamma \Rightarrow (0,1,\bar{1})_\alpha$$

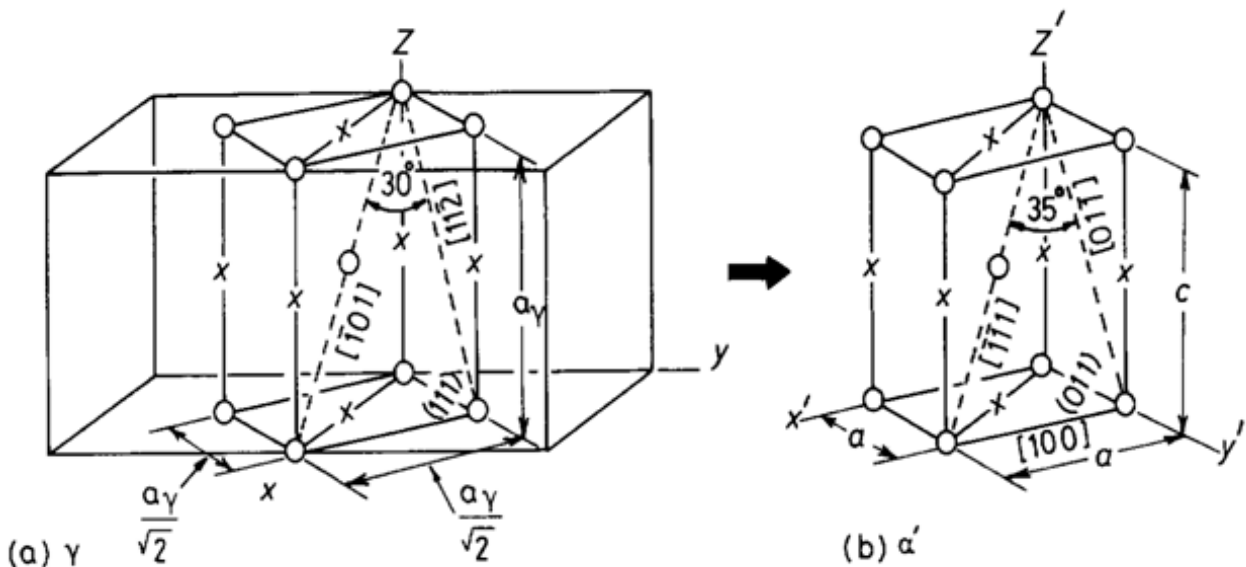


Figura 2-5 Correspondência de Bain para a transformação $\alpha \rightarrow \alpha'$.

As amostras com memória de forma exibem propriedades termomecânicas únicas originadas das transformações martensíticas, estes materiais são superelásticos e podem voltar a sua forma original depois de uma transformação bruta (Efeito de memória de forma). Estes efeitos foram primeiramente descobertos por Chang e Read [22], e depois publicados com a descoberta das ligas Ti-Ni por Buehler *et al.* Outras ligas apresentaram

os mesmos efeitos, como In-Ti, Cu-Zn e Cu-Al-Zn, associados a uma grande dilatação não-linear. Estas duas propriedades têm sido usadas em várias aplicações como acoplamentos de tubulações em aparelhos elétricos, aplicações em telefonia móvel, antenas para telefones celulares, implantes médicos, fios-guia, sensores, etc. Estes efeitos aparecem com a reorientação de um campo magnético induzido nas variantes martensíticas e na anisotropia magnética do cristal. A transformação se origina na diferença das energias Zeeman ao redor das variantes martensíticas [23].

2.1.3.1 - Transformação Magneticamente Induzida

Recentemente, investigações por materiais que apresentam mudança de forma têm sido de grande interesse da comunidade científica devido ao desenvolvimento de atuadores e à sua grande aplicabilidade no ramo da robótica, dispositivos eletrônicos, sensores e etc [24].

Existem três tipos mais importantes de atuadores: cerâmicas piezoelétricas, materiais magnetostrictivos e materiais com memória de forma:

- Cerâmicas piezoelétricas: desenvolvem deformação mecânica quando submetidos a um campo elétrico;
- Materiais magnetostrictivos: são tensionados quando expostos a um campo magnético externo (Figura 2-6(a)). Este fenômeno é causado pela rotação dos domínios magnéticos do material, que estão orientados aleatoriamente quando não estão sob efeito de um campo externo. A orientação dos domínios magnéticos resulta no surgimento de uma tensão. Quanto maior o campo, mais domínios são reorientados na direção deste campo, e a tensão aumenta até atingir a saturação;
- Efeito de memória de forma: ao aplicar uma tensão τ no material (Figura 2-6(b)), algumas células unitárias podem aumentar e outras diminuir para se adaptarem à transformação, uma das células unitárias gêmeas pode se deslocar resultando numa movimentação das camadas causando mudança na forma do material;

Alguns materiais podem apresentar transformação de fase magneticamente induzida (TMI). São materiais com memória de forma nos quais a movimentação das células unitárias é causada por um campo magnético externo aplicado; o campo magnético externo \vec{B} orienta a célula unitária de uma interface gêmea (*twin boundary*) e causa

mudança na forma do material. Assume-se que o eixo de fácil magnetização é paralelo à direção de orientação da célula unitária. Em materiais cristalinos ferromagnéticos, os vetores de magnetização repousam sobre eixos cristalográficos definidos, chamados eixos de fácil magnetização, na ausência de campo externo aplicado. A energia de anisotropia cristalina é uma energia que direciona a magnetização nestas direções. Quando um campo externo é aplicado, a magnetização tende a se orientar dos eixos de fácil magnetização para a direção do campo aplicado. Se a energia de anisotropia é alta, a força magnética requerida para girar a magnetização também é alta e se, ao mesmo tempo, a energia para o movimento dos planos das células é pequena o suficiente, a magnetização pode girar as células unitárias na direção do campo magnético aplicado para se preservar em seu eixo de fácil magnetização, como está ilustrado na Figura 2-6(c). Como consequência, a orientação de alguns átomos na direção do campo magnético leva planos inteiros a se reorientarem numa mesma direção, originando novas posições interplanares, o que gera o efeito macroscópico de mudança de forma. A condição que torna isto possível pode ser explicada pela expressão:

$$U_K > E_t + W + E_0 \quad (2.1)$$

onde U_K é a energia de anisotropia, E_t é a energia de movimentação das interfaces gêmeas (*twin boundary*), W é o trabalho realizado pelo material e E_0 inclui tensões internas e outros termos de energia.

Efeitos causados pelo campo externo também pode causar movimentação nas interfaces de duas fases martensíticas ou nas interfaces entre as fases austenítica e martensítica, quando o material apresenta mais de uma fase, análoga ao movimento entre as interfaces gêmeas.

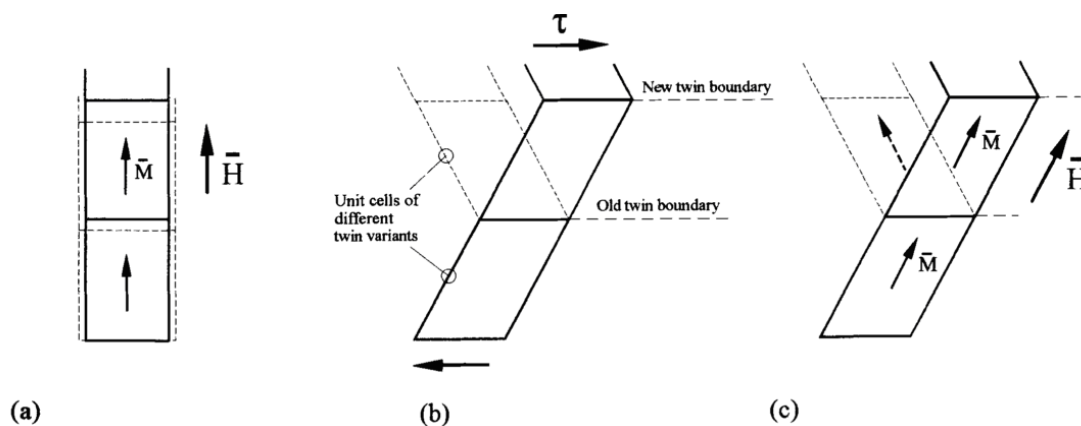


Figura 2-6 Representação das mudanças de forma de naturezas (a) magnetoestrictiva, (b) de memória de forma e (c) magneto induzida [24].

2.1.4 - As ligas do Tipo Ni_2MnIn

As ligas X_2MnZ têm conquistado um papel de destaque nas pesquisas sobre as estruturas cristalinas devido aos fenômenos apresentados. Normalmente, são ferromagnéticas e apresentam temperatura de ordenamento magnético (T_c) acima da temperatura ambiente [6]. A separação entre os átomos de Mn nas estruturas destas ligas exerce influência direta nas interações magnéticas. A larga separação interatômica entre os átomos de Mn reduz a superposição dos orbitais 3d, fazendo que o magnetismo da amostra tenha um caráter localizado e a interação magnética ocorrendo de forma indireta devido a polarização dos elétrons da banda de condução (4s) via interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), assim como a terras-raras [6,7].

Nas ligas Heusler estequiométricas e não-estequiométricas, os momentos magnéticos estão localizados principalmente nos átomos de Mn, com momento magnético de $4\mu_B$ por átomo de Mn, assumindo que os átomos de X e Z possuem momentos desprezíveis [6], [25], [26]. A interação de troca depende fortemente das distâncias Mn-Mn, quaisquer mudanças nestas distâncias causadas por modificações nas configurações cristalográficas podem alterar as forças das interações levando a diferentes interações de troca em cada fase.

Descobriu-se que as ligas do tipo Ni-Mn-Ga com estequiometrias próximas da fórmula Ni_2MnGa realizam a transformação martensítica e que aplicações de campos magnéticos podem provocar tensões em torno de 10 % de seu volume [21]. A partir de então, estão sendo desenvolvidos novos materiais sob a fórmula Ni-Mn-Z, onde Z são elementos pertencentes às famílias IIIA e IVA.

Krenke *et al.* e Pathak *et al.* apresentaram, independentemente, estudos de materiais sob a fórmula Ni_2MnIn variando-se a fórmula estequiométrica $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$. Verificaram que o excesso de Mn nos sites de In, em diferentes concentrações, pode gerar acoplamentos magnéticos de naturezas diferentes em uma determinada temperatura. Os autores concluíram que as propriedades estruturais e magnéticas sofrem grandes mudanças de acordo com a estequiometria do material. As ligas Heusler Ni_2MnIn possuem grande interesse científico devido a seu potencial como amostras de memória de forma ferromagnéticas [24]. Resultados de medidas de magnetização sugerem que a transição de fase martensítica-austenítica pode ser induzida tanto pela mudança de temperatura quanto de campo magnético aplicado.

Na fórmula química $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$, os autores mostraram que as amostras com $16 < x \leq 25$ apresentaram um comportamento ferromagnético com temperatura de ordenamento magnético próxima da temperatura ambiente. Nestas amostras não foram observadas transições estruturais e apresentaram estrutura cristalina do tipo $L2_1$ em suas redes cristalinas. Quanto às amostras com concentrações de Índio $x < 15$, também os autores não observaram transformação estrutural, mas o caráter magnético dominante da liga é paramagnético e sua estrutura cristalina é a 10M correspondente à temperatura ambiente.

Constataram, também, que amostras com concentração $15 \leq x \leq 16$ apresentam transformações de fase martensíticas com temperaturas próximas a ambiente e que as fases austeníticas e martensíticas são ferromagnéticas separadas por diferentes temperaturas de Curie (T_c 's). Na Figura 2-7, as curvas de magnetização em função da temperatura indicam que as amostras são paramagnéticas a temperaturas acima da ambiente. Com a diminuição da temperatura, as amostras se ordenam magneticamente, mostrando um caráter ferromagnético a partir de uma temperatura crítica, T_c . Porém, ao passo que a temperatura continua a diminuir, a magnetização de cada amostra, ao invés de tender a estabilizar ou aumentar, a mesma começa a diminuir, a partir de um valor M_s indicado na Figura 2-7, sugerindo a tendência das ligas de voltarem ao comportamento paramagnético. Com o contínuo decréscimo da temperatura, as curvas voltam a apresentar o ordenamento ferromagnético característico.

A segunda transição magnética, a partir de M_s , acompanhada de uma histerese térmica, observada no desdobramento das curvas *Field Cooling* (FC) e *Field Heating* (FH), revela que esta transformação magnética está sendo acompanhada de uma transformação estrutural de primeira ordem da fase de alta simetria cúbica para a fase martensítica. Resultados de difratometria de raios-X reportados na literatura confirmam tal hipótese [6,15]. Devido à redução da simetria do estado martensítico, o número de eixos de fácil magnetização diminui que, em contrapartida, pode ser acompanhada de um aumento na anisotropia magnética. Krenke *et al.* e Pathak *et al.* observaram também que algumas destas ligas apresentavam uma transição magneticamente induzida e que a variação da entropia magnética (ΔS_M) podia atingir 40 J/kgK (para campos de 5 T). Estas ligas apresentaram perdas de energia por histerese e capacidade refrigerante de 280 J/kg para a amostra $x=0.16$, em torno da temperatura ambiente, com variação de campos de 0–5 T (na transição de primeira ordem), de acordo com a Tabela 2.1 apresentada por

Pathak *et al.* [15]. Contudo, no trabalho destes autores não há uma especificação do intervalo de temperatura adotado para fazermos comparações, haja vista que, segundo Gschneidner [27], é essencial que os intervalos de temperatura (entre a fonte fria e quente) sejam iguais para que possamos comparar as capacidades refrigerantes de diferentes materiais.

Tabela 2-1 Parâmetros cristalográficos (a , b e c), temperaturas de transição (T_C =crítica da fase FM e T_M = da transformação martensítica) e parâmetros magnetocalóricos (RC = capacidade refrigerante e ΔS_M = variação da entropia magnética) para $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ na região das transições de primeira e segunda ordem a uma variação de campo aplicado de 5 T [6].

x	Crystal type	Lattice parameter (Å)			T_C (K)	T_M (K)	ΔS_M at T_C (J/kg K)	RC at T_C (J/kg)	ΔS_M at T_M (J/kg K)	RC at T_M (J/kg)	Net RC at T_M (J/kg)
		a	b	c							
15	$Pmm2$	18.068	10.713	4.615	316	311	-5.7	123	35.8	167	57
15.05	Ortho+cubic	3.000	3.000	3.000	328	282	-6.6	240	23	260	165
15.2	$Pm3m$	3.003	3.003	3.003	328	212	-7	224	13	236	196
16	$Pm3m$	3.006	3.006	3.006	325	143	-6.8	280	5.3	50	47.7

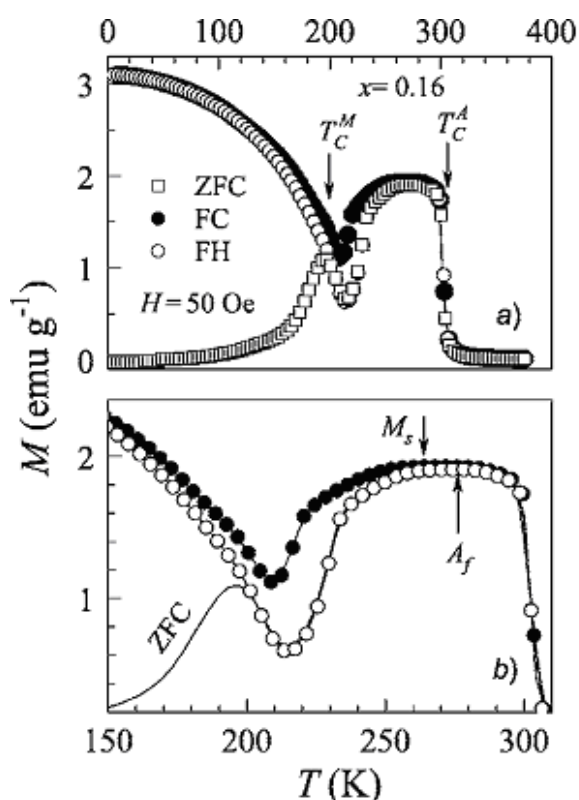


Figura 2-7 a) Magnetização em função da temperatura, sob os regimes Zero Field Cooling (ZFC), FC e FH da amostra $x = 0,16$ em campo aplicado de 50 Oe, b) região ampliada das transições estrutural e magnética. M_s é a temperatura de início da transição austenítica-martensítica e A_f é a temperatura de término da transição martensítica-austenítica [6].

De um modo geral, as amostras do sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ apresentam um rico diagrama de fase magnético, reportado por Sutou *et al.* [28], conforme visto na Figura 2-8. Nesse diagrama, observa-se que: (i) entre 10 e 15 % de In, o sistema passa do estado austenítico PM para o estado martensítico PM, (ii) entre 15 e 16 % de In, o sistema “pode” passar do estado austenítico PM para o estado martensítico PM e/ou martensítico FM e/ou austenítico FM e (iii) entre 15 e 25 % de In, o sistema passa do estado austenítico PM para o estado austenítico FM.

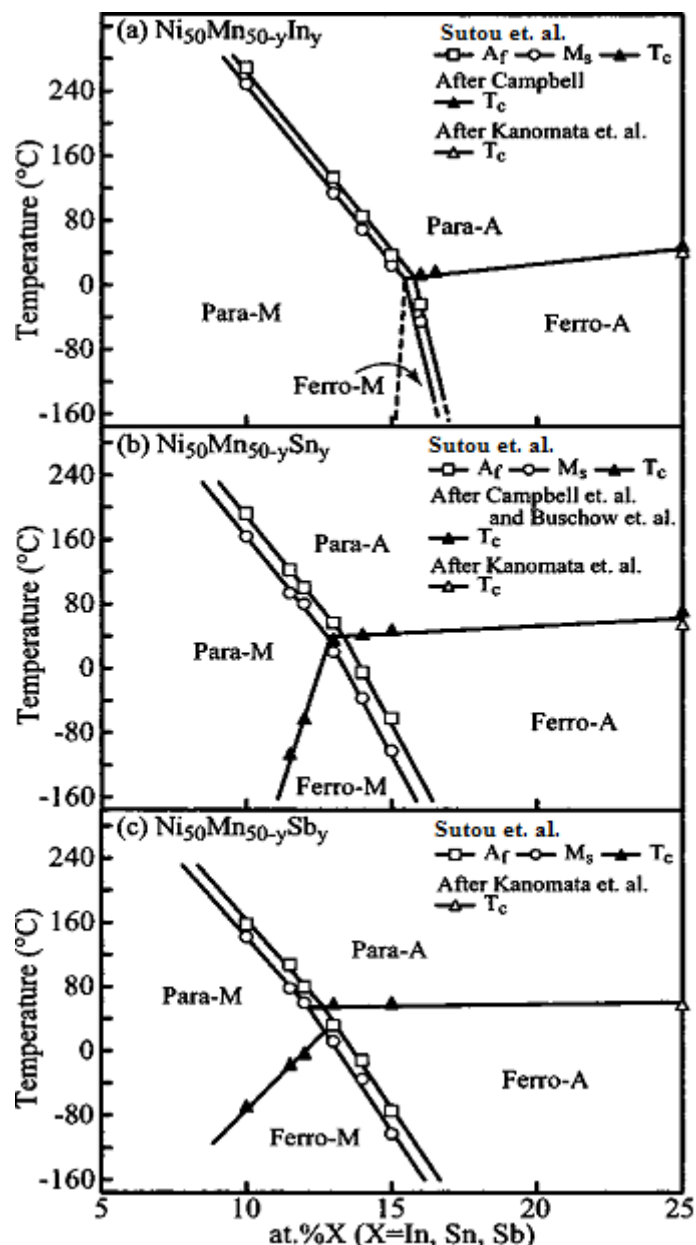


Figura 2-8 Temperaturas de transição magnética e martensítica das amostras (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$, (b) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Sn}_y$ e (c) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{Sb}_y$, onde Para e Ferro significam paramagnético e ferromagnético, respectivamente, e A e M indicam as fases austenítica e martensítica, respectivamente [28].

No intervalo onde a transformação de fase martensítica e a magnética estão presentes ($15 \leq x \leq 16$), observamos, também, que o aumento da concentração de In leva numa diminuição nos valores da temperatura de transição martensítica (T_M), enquanto T_c permanece relativamente constante [15]. Estudos mais recentes indicam que estas fases descritas no diagrama de Sutou *et al.* [28] são muito mais complexas e a natureza exata ainda não é totalmente conhecida. Mais detalhes sobre estas fases serão discutidas posteriormente junto com os resultados do nosso sistema.

As ligas apresentadas neste trabalho são do tipo NiMnIn não-estequiométrica, variando-se a fórmula $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}\text{In}_{15,5}$ que apresenta a transição de fase martensítica para $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$ com substituição parcial de In por Ga isoeletrônico. Estudos realizados no sistema Ni_2MnGa indicam que a substituição gradual de Ga por In provoca uma diminuição dos valores de T_M e T_c que, segundo os autores, é devida ao aumento do volume de célula [29]. No nosso caso, a substituição de Ga nos sítios de In resulta na diminuição das distâncias Mn-Mn, logo se espera que a ocupação do Ga nos sítios de In leve a um aumento de T_M enquanto T_c não sofra grandes alterações. O objetivo é obter regiões de concentração específica onde T_M e T_c praticamente coincidam (lim. $T_M \rightarrow T_c$) já que estudos mostram que nesta região de temperatura o Efeito Magnetocalórico Inverso (EMCI) é aumentado.

2.2 - Efeito Magnetocalórico

O Efeito Magnetocalórico (EMC) é uma resposta de um material a um campo magnético aplicado que se manifesta como uma mudança na temperatura [30]. Emil Gabriel Warburg observou que amostras de ligas metálicas (contendo ferro) ao serem submetidas a um campo magnético começavam a emitir calor e, quando o campo era removido, as amostras passavam a absorver calor. Ou seja, a variação na entropia magnética de uma liga provoca a variação da entropia térmica. Este efeito é observado em todos os metais de transição e elementos da série Lantanídeos e diversas ligas metálicas [5]. Os princípios fundamentais da dinâmica do EMC foram sugeridos, independentemente, por Debye em 1926 e Giaque em 1927. Por volta do ano 2000, foram construídos os primeiros protótipos de refrigeradores magnéticos utilizando o Gd

como material refrigerante [30] que mostraram a viabilidade desta técnica ser comercializada.

2.2.1 - Teoria:

Para a descrição dos efeitos termomagnéticos nos materiais que apresentam EMC, é necessário considerar a entropia total do sistema [30], que é uma combinação de entropias:

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_R(T) + S_E(T) \quad (2.2)$$

onde:

S_M representa a entropia magnética associada ao ordenamento dos spins do sistema;

S_R representa a entropia de rede, relacionada com o estado de vibracional do sistema; e

S_E , representa a entropia eletrônica, relacionada ao movimento dos elétrons de condução no sistema.

Devemos também considerar as energias livres Helmholtz (F) e de Gibbs (G) do sistema.

O campo magnético aplicado H é usado como parâmetro externo das energias F e G . Deste modo, de acordo com a energia livre de Gibbs (função de T , p e H), usada para sistemas sob pressão constante, a termodinâmica do sistema pode ser determinada por:

$$G = U - TS + pV - MH \quad (2.3)$$

Com a forma diferencial total:

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad (2.4)$$

E a energia livre F (função de T , V e H), usada para sistemas com volume constante, é definida como:

$$F = U - TS - MH \quad (2.5)$$

Com a forma diferencial:

$$dF = -SdT - pdV - MdH \quad (2.6)$$

Os parâmetros internos de F : S , p e M , conjugadas com as variáveis externas T , V e H , podem ser determinadas pelas seguintes equações:

$$S(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{H, V} \quad (2.7)$$

$$M(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V, T} \quad (2.8)$$

$$p(T, H, V) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{H, T} \quad (2.9)$$

Analogamente, para a energia livre de Gibbs:

$$S(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{H, p} \quad (2.10)$$

$$M(T, H, p) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T, p} \quad (2.11)$$

$$V(T, H, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{H, T} \quad (2.12)$$

Se a magnetização (M) é escolhida em G como sendo uma variável externa, ao invés do campo magnético (H), então:

$$H = -\left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T, p} \quad (2.13)$$

Podemos obter as equações de Maxwell derivando as Equações:

I - Derivando as Equações 2.10 e 2.11 temos:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial H} \right)_{T,p} &= - \left(\frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p} \right)_{T,p} \\ \left(\frac{\partial M(T, H, p)}{\partial T} \right)_{H,p} &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T,p} \right)_{H,p} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial H \partial T} \right)_{H,T,p} \\ \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial H} \right)_{H,T,p} \end{aligned} \right. \\
& \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p}
\end{aligned} \tag{2.14}$$

II - Derivando as Equações 2.10 e 2.12 temos:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S(T, H, p)}{\partial p} \right)_{T,p} &= - \left(\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{H,p} \right)_{T,H} \\ \left(\frac{\partial V(T, H, p)}{\partial T} \right)_{H,p} &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,p} \right)_{H,p} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,T} &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right)_{H,T,p} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p} &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right)_{H,T,p} \end{aligned} \right. \\
& \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,H} = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{H,p}
\end{aligned} \tag{2.15}$$

III - Derivando as Equações 2.10 e 2.13 temos:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S(T, M, p)}{\partial M} \right)_{T,p} &= - \left(\frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{M,p} \right)_{T,M} \\ \left(\frac{\partial H(T, M, p)}{\partial T} \right)_{M,p} &= - \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial M} \right)_{M,T} \right)_{M,p} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M \partial T} \right)_{M,p,T} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p} &= - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial M} \right)_{M,T,p} \end{aligned} \right. \\
& \therefore \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{M,p}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

A entropia é definida como função de estado e podemos escrevê-la na forma diferencial como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{H,T} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,p} dH \tag{2.17}$$

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

$$dS = \left(\frac{\partial (S_M + S_R + S_E)}{\partial H} \right)_{T,p} dH \tag{2.18}$$

Na presença de um campo magnético aplicado, a entropia magnética do sistema pode ser alterada, assim como a temperatura e outros parâmetros termodinâmicos. Geralmente, as três contribuições de entropia são funções do campo aplicado e da temperatura, deste modo, não podem ser claramente dissociadas. Porém, para uma primeira aproximação, podemos considerar que S_R e S_E são funções apenas da temperatura em materiais que apresentam magnetismo itinerante [31,32]. Portanto, a variação da entropia total do sistema provocada por um campo aplicado é devida a variação da entropia magnética sofrida pelo sistema.

Na Figura 2-9 apresentamos o diagrama da entropia de um material FM próxima à temperatura de Curie, em função da temperatura, evidenciando a contribuição magnética e as contribuições de rede e eletrônica. A entropia total é exibida para um campo magnético externo aplicado, H_1 , e para um campo zero, H_0 . A parcela magnética da entropia também está evidenciada [32].

Levando em conta que a as entropias de rede e eletrônicas não sofram variações significantes em função do campo aplicado:

$$dS = \left(\frac{\partial S_M}{\partial H} \right)_{T,p} dH \quad (2.19)$$

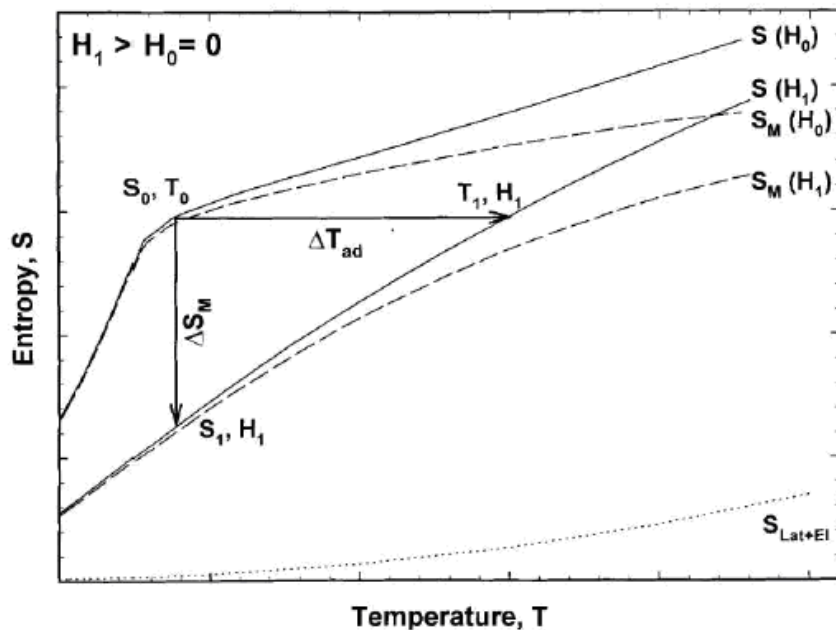


Figura 2-9 Diagrama S-T (entropia versus temperatura): Representação da variação da entropia total de um sistema para uma variação de campo aplicado de H_0 a H_1 , explicitando as contribuições magnética (S_M), de rede e eletrônica (S_{Lat+El}) [8].

De acordo com as relações de Maxwell temos que a variação da entropia magnética em função do campo aplicado é igual à variação da magnetização em função da temperatura:

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (2.20)$$

Obtemos, assim, a variação da entropia magnética:

$$\Delta S_M = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} dH \quad (2.21)$$

Em um processo isobárico-adiabático, a capacidade térmica de um corpo a um parâmetro x constante é definida por:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \quad (2.22)$$

Onde δQ é a quantidade de calor trocada pelo sistema num intervalo de temperatura dT .

Usando a segunda Lei da Termodinâmica:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.23)$$

A capacidade térmica pode ser representada por:

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{C_x}{T} \quad (2.24)$$

Ainda no mesmo processo adiabático ($dS = 0$) a pressão constante, logo:

$$0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad (2.25)$$

Substituindo o primeiro termo:

$$\frac{c_p(T, H)}{T} dT = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH \quad (2.26)$$

Usando a relação de Maxwell (Equação 2.20) e integrando a Equação 2.26 obtemos a variação da temperatura adiabática:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{T}{c_p(T, H)} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H, p} \right) dH \quad (2.27)$$

De acordo com Pecharsky *et al.* [30], as Equações 2.21 e 2.27 falham ao descrever o EMC durante uma transição de fase de primeira ordem, quando há uma descontinuidade na curva de magnetização e, portanto, $\partial M / \partial T$ não existe. Analiticamente é impossível a integração das Equações 2.21 e 2.27, tanto da magnetização quanto da capacidade térmica, pois ambas são fortemente dependentes do tipo de material e funções desconhecidas de T e H . A Equação 2.21 pode ser integrada numericamente e a Equação 2.27 é muito mais difícil de ser integrada, pois os detalhes exigidos da dependência da capacidade térmica com a temperatura e campo aplicado não são conhecidos. Porém, a variação da temperatura adiabática pode ser medida diretamente.

Apesar da aplicação da Equação 2.21 ser mais apropriada em transições de segunda ordem, esta equação tem sido empregada para calcular a variação da entropia na vizinhança de transformações de primeira ordem onde não estão presentes problemas de descontinuidade na transição de fase [33]. No nosso caso, as amostras, apesar de sofrerem transformações de primeira ordem, não apresentaram descontinuidade na curva de magnetização em função da temperatura.

O EMC de um material pode ser medido basicamente de duas maneiras: direta e indiretamente.

O método direto consiste em medir a variação de temperatura do material (ΔT_{ad}), através de um processo adiabático onde a amostra é submetida a uma rápida variação de campo magnético. ΔT_{ad} , então, é calculado através da diferença das temperaturas finais e iniciais. Nas técnicas de contato, o medidor é colocado em contato com a amostra. Nas técnicas de não-contato, o medidor não entra em contato com a amostra. As dificuldades de se obter uma leitura precisa dependem da precisão do termômetro e do campo aplicado, da qualidade do isolamento térmico (isto se torna uma grande fonte de erros quando o EMC é grande e, portanto, compromete a condição adiabática) e o esquema de compensação do efeito da variação do campo magnético na leitura do sensor de temperatura. A precisão destes métodos de medida está em torno de 5 % a 10 %.

O método indireto, mais comumente usado, permite o cálculo de ΔT_{ad} e ΔS_M (medidas de capacidade térmica) ou simplesmente ΔS_M (medidas de magnetização). Medidas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado fornecem ΔS_M com a integração numérica da Equação 2.18 e tem sido apontada como instrumento útil na rápida detecção de eventuais materiais magnetocalóricos. A precisão deste método depende da precisão das medidas de magnetização, da temperatura e do campo aplicado. Devido a integração numérica envolvida os diferenciais dM , dT e dH são substituídos, respectivamente, por ΔM , ΔT e ΔH . A precisão do método está em torno de 3 % a 10 % para um intervalo de temperatura de 2 K, como reportado na literatura [27].

2.2.2 - Capacidade Refrigerante

O cálculo do ΔS_M é o método mais comum utilizado por físicos e engenheiros para comparar o EMC dos materiais. Porém, para uma melhor comparação podemos usar outros parâmetros. Um importante parâmetro na caracterização de um material magnetocalórico é a capacidade refrigerante que indica quanto calor pode ser transferido entre a fonte fria e a fonte quente em um refrigerador trabalhando em ciclo termodinâmico ideal [27].

$$q = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_M (T)_{\Delta H} dT \quad (2.28)$$

Onde T_2 e T_1 são as temperaturas da fonte quente e da fonte fria, respectivamente. É observado na literatura que a maioria dos materiais com temperatura crítica, T_c , de aproximadamente 298 K, tem um valor de q mais alto que o valor encontrado para o Gd. Para comparar a capacidade refrigerante de diferentes materiais é necessário que se faça comparação num mesmo intervalo de temperatura, ΔT , e este não deve ser maior de 25 K em torno da temperatura de transição [33]. Caso contrário, tal comparação não é válida na medida em que ΔS_M é fortemente dependente da temperatura. O mesmo raciocínio se segue para q .

2.2.3 - Efeito Magnetocalórico Inverso

Em alguns materiais nos quais ocorre a transição de fase de primeira ordem do tipo FM austenítico/PM martensítico, foi encontrado o efeito magnetocalórico inverso (EMCI), ou seja, o material se resfria ou invés de se aquecer na presença de um campo magnético aplicado. Este efeito é observado em sistemas como, por exemplo, NiMnIn (Krenke, *et al.*, 2007[25], e Pathak, *et al.* [15]), NiMnSn (Krenke, *et al.*) [35] e Gd₅(Si₂Ge₂) (Pecharsky, *et al.*) [36]. A aplicação de um campo magnético nessas amostras promove um reordenamento da estrutura magnética, associado à mudança do acoplamento dos spins durante a transição de fase entre os estados acima citados. Ao aplicar um campo magnético, em condição adiabática ($dS = 0$), este promove simultaneamente um aumento da entropia magnética e uma diminuição da entropia de rede. Cabe ressaltar que sistemas que apresentam EMCI também podem ser utilizados no processo de refrigeração por desmagnetização adiabática, aumentando, assim, a taxa de transferência de calor e elevando a eficiência dos materiais [31,33,34].

Capítulo 3

3 - Métodos e Procedimentos Experimentais

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

3.1 - Preparação das Amostras

Para a obtenção das ligas metálicas de estequiometrias $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$, onde $x = 0, 0,015, 0,03, 0,05$ e $0,075$, estudadas neste trabalho, foram utilizados elementos de alta pureza:

- Ni – com pureza 4N, fornecido em hastes de 6,35mm de diâmetro;
- Mn – com pureza 4N, fornecido em flocos;
- Ga – com pureza 6N, fornecido em lingotes de 10g.
- In – com pureza 6N, fornecido em lingotes de 10g.

Na produção das ligas, estes materiais foram cortados e suas massas em balança de alta precisão de acordo com as estequiometrias de modo a obtermos amostras de aproximadamente 800mg, prevendo que durante o processo haveria perdas de massas no processo de fusão dos materiais. Verificamos essas perdas, fundindo, separadamente, uma determinada quantidade de cada metal. Verificamos que os elementos Ni, In e Ga sofreram perdas em torno de 0,5 % e o elemento Mn sofreu uma perda em torno de 5 %. Em seguida, a combinação dos elementos foi fundida em forno arco-voltaico sob atmosfera controlada de argônio inerte (ultra-puro 4N). Antes, porém, fundimos o *getter* para capturar o oxigênio residual. O processo foi repetido por mais 5 vezes para evitar defeitos na formação das ligas. As ligas formadas apresentaram perdas de massa em torno de 3% por evaporação durante o processo de fusão.

Após o processo de fusão, cada liga foi envolvida em folhas de Tântalo, encapsulada em vácuo (~1 mbar) num tubo de quartzo, e levada para tratamento térmico em um forno de resistência elétrica durante um período de 24h em temperatura de 850 °C. A folha de Tântalo foi utilizada com o intuito de capturar o oxigênio residual e aumentar a absorção e a distribuição do calor nas amostras. O forno resistivo apresenta variações de temperatura em torno do patamar desejado de aproximadamente 5 °C.

Todas as amostras foram submetidas a um processo de *quenching* (resfriamento rápido em água gelada) imediatamente após o tratamento térmico. Este procedimento foi realizado com o objetivo de obtermos a cristalização da maior fração possível da amostra na estrutura desejada (L₂₁), minimizando a formação de outras fases que são beneficiadas pelo processo de resfriamento lento das amostras (fases A₂ e B₂).

Ao final do processo, as amostras apresentaram certa fragilidade com aparência interna fibrosa e, durante o período de manipulação que durou 6 meses, não apresentaram oxidação superficial aparente.

3.1.1 - O Forno Arco Voltaico:

O forno arco voltaico (Figura 3.1) é composto de uma base circular de Cobre onde há pequenas depressões (onde ficam os metais para serem fundidos), uma câmara de pirex (Figura 3.1(3)) onde se encaixa um tampo acoplado a um eletrodo móvel (Figura 3.1(1)).

Na base do forno também se encontra uma ponta de Tungstênio ligada a um gerador de corrente elétrica DC (marca ESAB – LHE250) (Figura 3.1(8)) com intensidade que podemos regular entre 70A a 110A.

A câmara do forno é ligada, ainda, a um sistema de vácuo (Figura 3.1(7)). Este utiliza uma bomba mecânica que produz vácuo de aproximadamente 30mbar há também um sistema de bombeamento de Argônio comercial (3N de pureza) e Argônio ultrapuro (4N de pureza) (Figura 3.1(5)), de modo que podemos criar, dentro da câmara, uma atmosfera controlada de Argônio com finalidade de evitar a contaminação da amostra por oxigênio e outras impurezas.

A atmosfera de argônio é preenchida e evacuada repetindo esta operação 3 vezes com argônio comercial e 3 vezes com argônio ultra puro para o procedimento de limpeza da câmara.

A fusão ocorre devido ao arco elétrico, formado pelo contato do eletrodo móvel com a ponta de tungstênio, onde se podem alcançar temperaturas suficientemente altas para fundir os elementos. Devido a esta alta temperatura, o forno tem um sistema de resfriamento com água gelada na base e no eletrodo móvel.

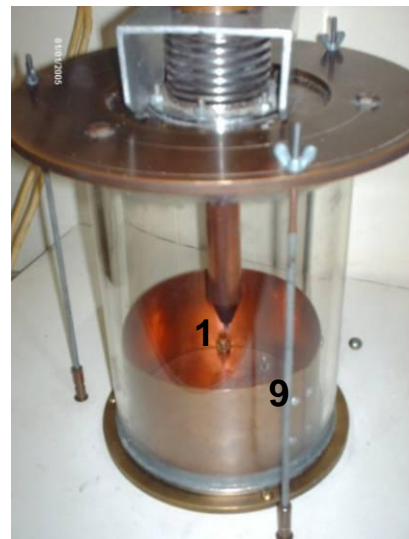


Figura 3-1 Forno de Fusão a arco elétrico e seus componentes. (1) Haste móvel (eletrodo), (2) Refrigeração da haste e base, (3) Câmara de Fusão, (4) Vacuômetro, (5) Entrada de Argônio, (6) Entrada de Ar, (7) Bomba Mecânica (Vácuo), (8) Fonte de corrente DC, (9) Eletrodo da base.

3.2 - Análises Experimentais

3.2.1 - Difractometria de raios-X – DRX

Após a preparação e o tratamento térmico das amostras, estas foram submetidas à difratometria por raios-X (DRX) com o objetivo de se obter informações das fases formadas após a formação das ligas. O método utilizado foi a difração de raios-X em pó (θ - 2θ acoplados) onde cada amostra sofreu uma maceração em grau de ágata, até se tornar um pó de fina granulação.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, entre os ângulos de varredura 2θ de 20° e 100° , utilizando radiação Cu-K α , com comprimento de onda médio de $1,5418 \text{ \AA}$. As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro instalado nas dependências do CCE/UFES da marca Rigaku modelo Ultima IV.

As medidas de difração são baseadas no princípio de reflexão da radiação emitida pela amostra policristalina. Os raios refletidos de planos paralelos se interferem construtivamente formando imagens de difração [37]. O parâmetro de rede da estrutura cúbica foi obtido utilizando a Equação 3.1, onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação Cu-K α utilizada, θ corresponde ao ângulo em que ocorre um pico de difração associado aos índices de Miller (h,k,l) e a é parâmetro de rede da célula unitária. Neste trabalho, o difratograma foi simulado utilizando o *software* livre Powdercell.

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

3.2.2 - Magnetização em função da temperatura e do campo aplicado

3.2.2.1 - O PPMS® (Physical Property Measurement System)

As medidas de magnetização em função da temperatura foram obtidas através do sistema de medidas PPMS® Quantum Design Modelo 6000 (Figuras 3.2 e 3.3), com

módulo P500 *AC/DC Magnetometry System* (ACMS) localizado nas dependências do LEMAG CCE/UFES que nos possibilita variações de temperatura de 2 K até 400K e com campo magnético máximo fornecido por uma bobina supercondutora em torno de 70 kOe. Podem ser obtidas, no PPMS®, medidas de grandezas como: calor específico, suscetibilidade magnética AC, magnetização em função da temperatura e do campo magnético, resistividade elétrica AC e DC, entre outros. O sistema é controlado pelo *software* exclusivo PPMS® MultiVu com o qual pode se operar sequências de medidas, lançando mãos de diversas técnicas.

O equipamento possui um sistema de refrigeração à base de compressão de gás Hélio (Figura 3.3(5)) até o estado líquido e é auto-suficiente quanto à renovação do gás He evaporado durante os processos de medida. A estabilização da temperatura é feita através do balanço térmico entre o gás He (frio) e o sistema de aquecimento produzido pelos resistores que estão acoplados ao controlador de temperatura. Este sistema permite que sejam tomadas medidas com taxa de variação controlada, previamente programada pelo operador (0,01K/min – 6K/min).

O *insert* utilizado nas medidas de magnetização foi o do tipo ACMS (Figura 3.3(b)), onde é possível a realização de medidas de magnetização DC com sensibilidade de 10^{-5} emu (10^{-8} Am²). Neste sistema, a amostra magnetizada por um campo magnético uniforme produzido pela bobina supercondutora (Figura 3.3 (c)) sofre um deslocamento (e não um movimento periódico como no VSM), denominado extração, dentro das bobinas de detecção. A amostra é retirada de uma região de campo magnético constante com velocidades de aproximadamente 100 cm/s. A tensão induzida nas bobinas durante o deslocamento da amostra devida a variação do fluxo magnético (lei de Faraday) é detectada e integrada no tempo. Esta variação do fluxo magnético está diretamente relacionada com a magnetização da amostra.

O PPMS® possui, ainda, um conjunto de bobinas responsáveis pela produção de campos magnéticos alternados, utilizados em medidas de suscetibilidade magnética.



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

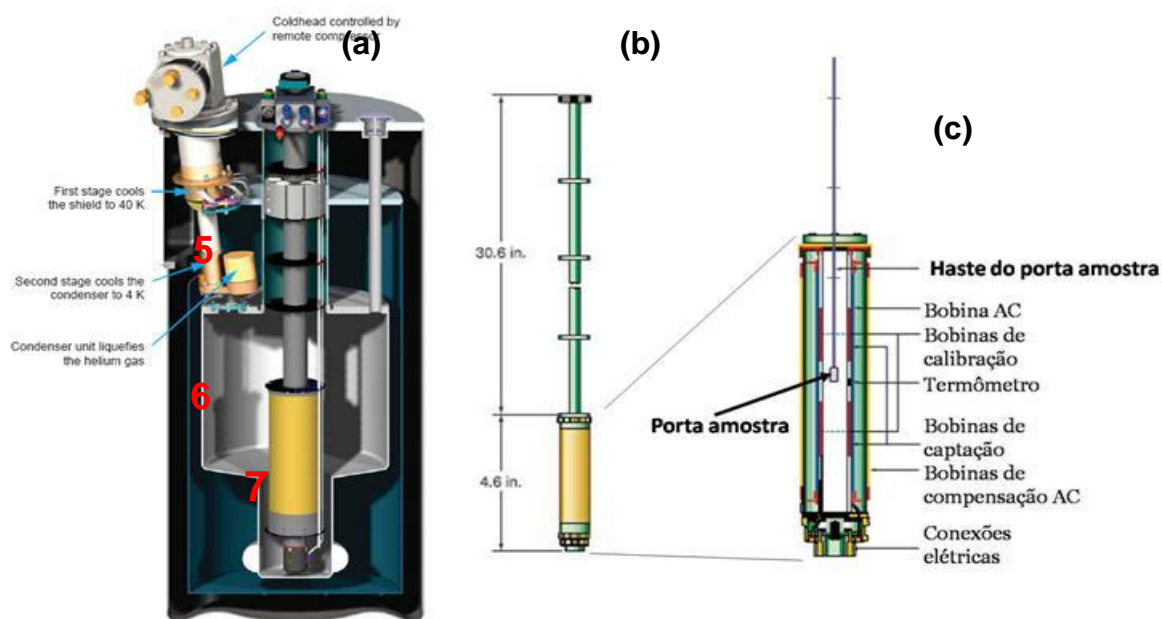


Figura 3-3 (a) Dewar corte frontal, (b) *insert* ACMS e (c) ampliação do conjunto de bobinas do *insert* ACMS. (5) Liquefação de He, (6) Reservatório de He, (7) Bobina supercondutora (Quantum Design).

3.2.2.2 - Protocolos de Medidas

Para medidas $M(T)$ e magnetização em função do campo aplicado $M(H)$, a amostra a ser estudada é colocada no porta-amostra fixado por uma haste e inserido dentro do *dewar* onde fica localizada a bobina supercondutora, como está representado na Figura 3-3. Foram realizadas no PPMS® medidas de magnetização em função da temperatura utilizando os protocolos de medidas denominados de ZFC (*Zero Field Cooling*), FC (*Field Cooling*) e FH (*Field Heating*). Explicitamente:

- ZFC: a amostra é resfriada desde alta temperatura na ausência de campo magnético, até uma determinada temperatura em que se deseja iniciar as medidas. Atingida tal temperatura, aplica-se campo magnético de prova e, então, iniciam-se as medidas de magnetização, tomando os dados durante o aumento de temperatura em intervalos pré-estabelecidos (2 K) até a temperatura máxima desejada (no caso, 320 K).
- FC: Após atingir a temperatura máxima desejada (320 K neste caso), a amostra é resfriada novamente com o mesmo campo magnético de prova, tomando as medidas de magnetização à medida que a temperatura diminui.
- FH: A amostra é inicialmente resfriada desde alta temperatura com um campo magnético de prova aplicado até a temperatura mínima desejada, e então, os dados da magnetização são tomados durante o aquecimento da amostra até a temperatura máxima desejada.

Também foram obtidas curvas isotérmicas da magnetização em função do campo aplicado na seguinte sequência:

- A amostra é inicialmente resfriada até a temperatura em que se deseja o início das realizações das medidas, sem campo aplicado;
- Campos magnéticos de 0 a 50 kOe com intervalos de 1 kOe, é aplicado no material. A cada campo é realizada a medida da magnetização em função deste campo;
- Em seguida, retira-se o campo aplicado e eleva-se a temperatura até o próximo patamar desejado e, então, inicia-se novamente as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado.

Capítulo 4

4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentaremos os resultados referentes à série de amostras $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$ para $x = 0; 0,015; 0,03; 0,05$ e $0,075$, nomeadas aqui como Ga0%, Ga1,5%, Ga3,0%, Ga5,0% e Ga7,5%, respectivamente. Estas amostras foram preparadas, segundo as condições especificadas anteriormente. Serão discutidos os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético externo aplicado, bem como da variação da entropia obtida a partir destas curvas, ressaltando as principais propriedades que estas amostras apresentam.

4.1 - Medidas de difratometria de raios-X

Os difratogramas obtidos, com varredura $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, de todas as amostras estudadas, apresentadas na Figura 4.1, foram comparados com um difratograma do espectro simulado da estrutura $L2_1$, obtido através do *software* PowderCell e apresentado na Figura 4-1(a), com seus picos mais representativos indicados pelos números de seus planos cristalinos.

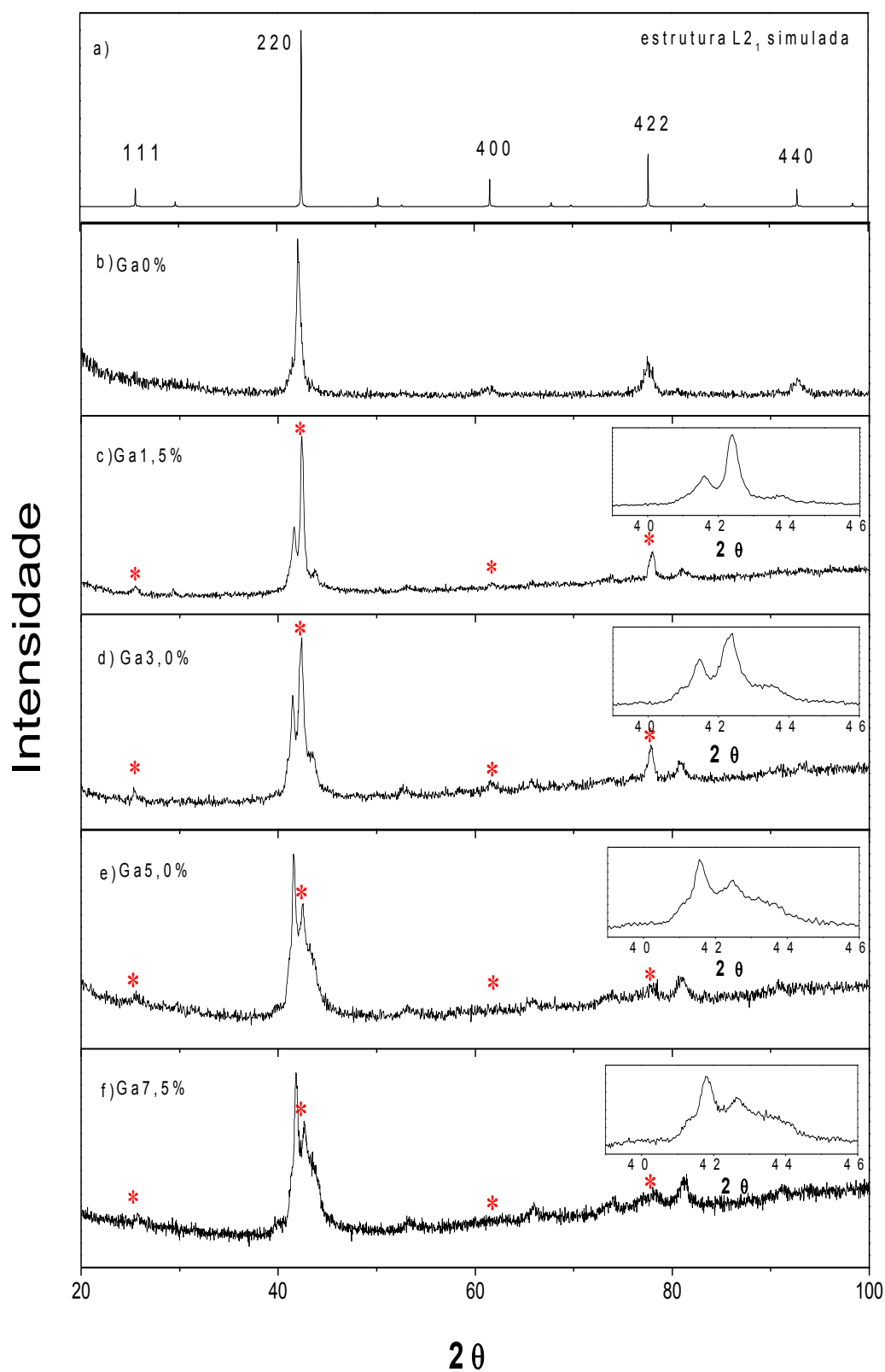


Figura 4-1 Difratoograma de raios-X das amostras: b) Ga0%, c) Ga1,5%, d) Ga3,0%, e) Ga5,0% e f) Ga7,5%, à temperatura ambiente comparado com (a) difratograma da estrutura L21 simulado com parâmetro de rede 0,604 nm. No canto superior direito de c), d), e) e f) mostram de forma expandida a região do pico 220.

Para a amostra Ga0%, a coincidência dos padrões de raios-X mostrados na Figura 4-2, indica que a amostra está na fase austenítica e que possui uma estrutura cristalina L2₁ Heusler, pertencente ao grupo espacial Fm3m. Observamos também que os picos são ligeiramente alargados devidos, provavelmente, à desordem química, já que a amostra nesta concentração está fora da estequiometria ideal X₂YZ. Neste trabalho não foi realizado nenhum estudo sistemático sobre o tipo de desordem predominante nestas ligas (totalmente ordenado, B₂, DO₃ ou A₂). O parâmetro de rede utilizado na simulação, considerando a estrutura L2₁ ($a=0,604$ nm) é semelhante ao obtido pelo programa PowderCell em conjunto com as posições angulares dos picos de difração mais intensos $a=0,606$ nm (Figura 4-2) e também similar aos reportados na literatura.

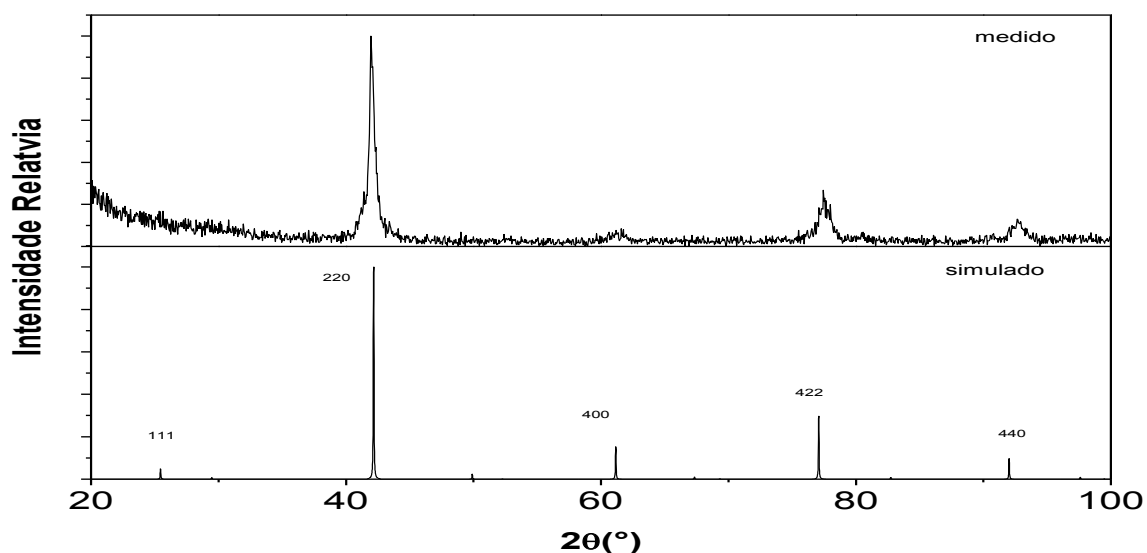


Figura 4-2 Difratoograma de raios-X das amostras Ga0%, à temperatura ambiente comparado com o difratograma da estrutura L2₁ simulado com parâmetro de rede 0,604 nm.

Nas Figuras 4-1(c) e (d) apresentamos os difratogramas de raios-X das amostras Ga1,5% e Ga3% com varredura $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ à temperatura ambiente. No canto superior direito destas Figuras, apresentamos a ampliação em torno do pico principal. Podemos observar que os picos característicos da estrutura cristalina L2₁ estão presentes também nestas figuras (marcados com *). Entretanto, notamos o aparecimento de novos picos de difração além destes atribuídos à estrutura austenítica. Sabemos que sistemas como o Ni₂MnIn e o Ni₂MnGa, estequiométricas, possuem uma estrutura cristalina L2₁ à temperatura ambiente, e que ambas sofrem transição estrutural de primeira ordem, transformando-se numa estrutura tetragonal de corpo centrado (ou ortorrômbica) e também que é dependente de sua estequiometria. Sendo que para as ligas formadas a

partir da Ni_2MnIn , essa transição ocorre a uma temperatura, T_M , entre 264 K e 309 K e as ligas Ni_2MnGa , entre 200 K e 220 K. Assim, o aparecimento de uma fase martensítica misturada à fase principal poderia ser possível já que a temperatura de transformação austenítica-martensítica nestas ligas se encontra próximo à temperatura ambiente onde os difratogramas de raios-X foram obtidos. A principal dificuldade para distinguir esta fase é que a ocorrência angular dos picos de difração da fase austenítica e martensítica é muito similar. Entretanto, podemos observar nos destaques em forma de insertos na Figura 4-2, que existem vários picos satélites em torno do pico principal. Segundo alguns autores [15,38], estes padrões são característicos de uma fase cristalina martensítica modulada (14M,10M,2M,etc.).

Nas Figuras 4-1(e) e 4.1(f) apresentamos os difratogramas das amostras Ga5% e Ga7,5%. Nos insertos, apresentamos em destaque o pico mais intenso com os seus satélites. Podemos observar nestes difratogramas que a intensidade dos picos característicos da fase $L2_1$ (marcados com *) vai diminuindo gradativamente e, concomitantemente, há o aparecimento de novos picos. Assim como no espectro com menor concentração de Ga, o difratograma apresenta o pico principal, rodeado de satélites, característico da fase martensítica modulada. Resultados recentes da literatura de microscopia eletrônica de transmissão também evidenciaram a existência de uma fase martensítica modulada, à temperatura ambiente, em sistemas similares [15,38]. Dos espectros do difratograma de raios-X podemos concluir que a fase $L2_1$, que existe à temperatura ambiente na amostra sem Ga, vai evoluindo gradativamente com a adição de Ga para uma estrutura ortorrômbica modulada. A descrição da estrutura modulada pode ser encontrada no Capítulo 2. Além disso, a substituição de In por Ga provoca uma ligeira contração da rede, pois o Ga possui um raio atômico menor que o In.

4.2 - Medidas de Magnetização

4.2.1 - Apresentação dos resultados

As medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras Ga0% e Ga1,5%, para um campo aplicado de 500 Oe, estão apresentadas na Figura 4-3.

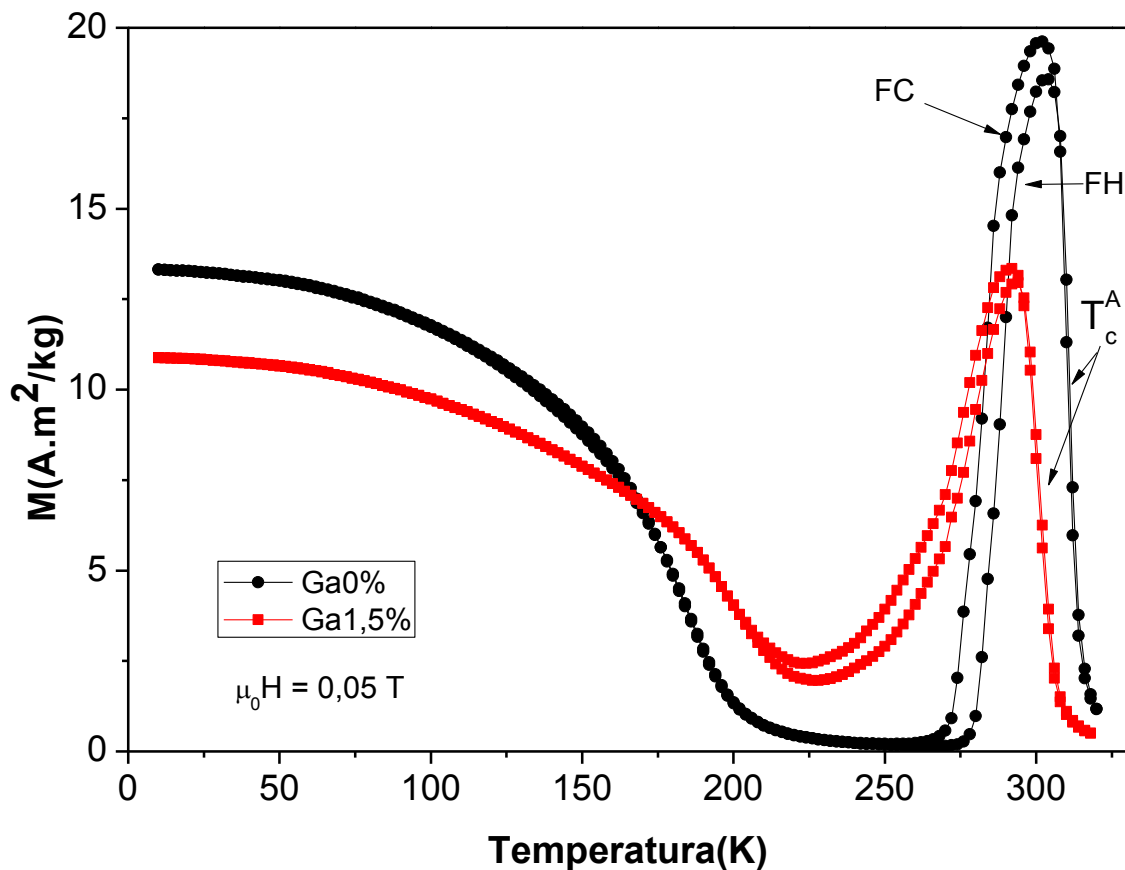


Figura 4-3 Medidas de magnetização em função da temperatura para a amostra Ga0% e Ga1,5% (campo magnético aplicado de 0,05 T (500 Oe)) nos regimes FC e FH e Temperatura de Curie do estado austenítico (T_c^A).

As curvas de magnetização foram obtidas utilizando os protocolos FC e FH, descritos no Capítulo 3, e refletem as transições estruturais e magnéticas que estas ligas apresentam em função da temperatura. Conforme descrito no diagrama de fase magneto-estrutural (Capítulo 2) do $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$, nesta faixa de concentração estudada, a liga apresenta uma estrutura cristalina austenítica com um ordenamento paramagnético a altas temperaturas e, à medida que diminuimos a temperatura, esta estrutura se ordena magneticamente tornando-se ferromagnética em T_c^A (temperatura de Curie da fase austenítica). Nesta região de temperatura a curva $M(T)$ começa a aumentar abruptamente, como resultado do ordenamento magnético. Quando diminuimos mais a temperatura, ocorre uma transição estrutural para uma simetria mais baixa denominada martensítica, já citada nos capítulos anteriores, e a magnetização diminui novamente. Esta transição estrutural é histerética em temperatura, característica de uma transição de fase de primeira ordem. Isto é, as curvas de magnetização realizadas utilizando os protocolos FC e FH não coincidem nesta região. O tipo de ordenamento magnético da

fase martensítica que estas ligas apresentam depende da faixa de temperatura. A curva de $M(T)$ com campo aplicado mais alto (Figura 4-4) indica que o momento magnético na fase martensítica é menor que na fase ordenada austenítica e, além disso, a temperatura onde ocorre a mudança estrutural diminui para este campo maior. As temperaturas indicadas, T_{Mi} e T_{Mf} , são as temperaturas em que a transição martensítica se inicia e finda, respectivamente. De modo análogo, T_{Ai} e T_{Af} são as temperaturas de transição austenítica inicial e final, respectivamente.

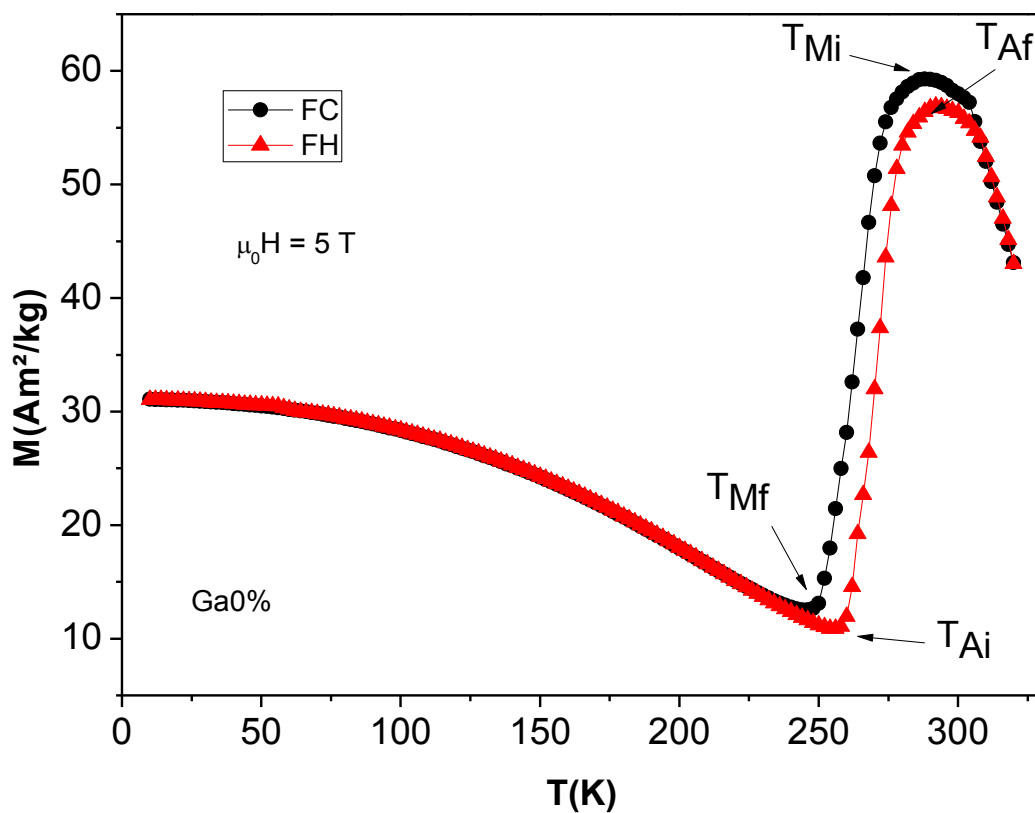


Figura 4-4 Medida de magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ga}0\%$ (campo magnético aplicado de 5 T (50 kOe)) nos regimes FC e FH.

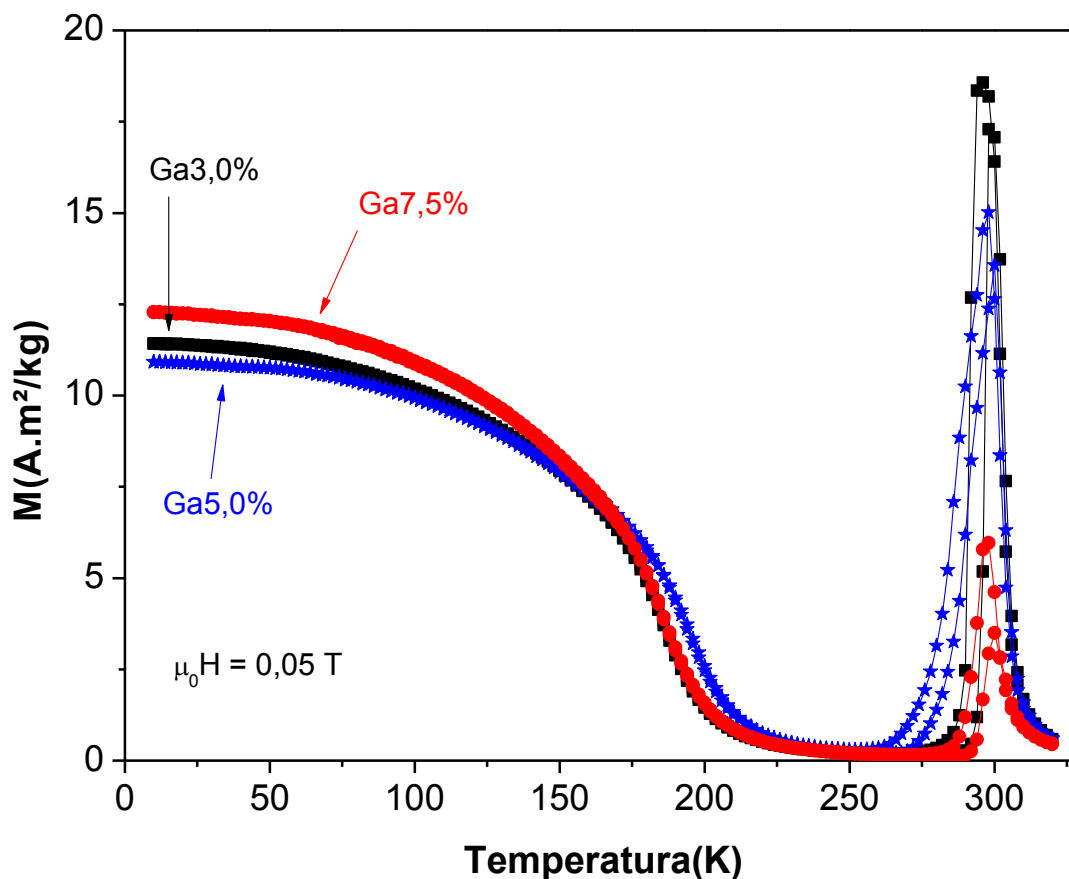


Figura 4-5 Medidas da magnetização em função da temperatura para um campo aplicado de 0,05 T (500 Oe) realizadas nas amostras Ga3,0%, Ga5,0% e Ga7,5% nos regimes FC e FH.

Apresentamos na Figura 4-5 as medidas de magnetização em função da temperatura para um campo aplicado de 500 Oe para as demais amostras (Ga3,0%, Ga5,0% e Ga7,5%). Observamos que estas amostras apresentam comportamentos similares aos já descritos anteriormente para as amostras Ga0% e Ga1,5%, preservando todas as características relevantes das curvas FC e FH exceto a diminuição da largura do pico na transição austenítica paramagnético-ferromagnético e também a diminuição da altura do pico, com a concentração de Ga.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado foram tomadas no intervalo de temperatura de 2 K e para um campo aplicado máximo de $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe). O intervalo de temperatura escolhido para estas medidas foi balizado na utilização destes dados para a obtenção do efeito magnetocalórico, que é mais acentuado na região de transição estrutural austenítica-martensítica. Na Figura 4-6 estão apresentadas as isotermas das medidas de $M(H)$ nesta região de temperatura onde a transição martensítica ocorre para todas as amostras. Observamos, que nesta faixa de temperatura medida, as curvas de magnetização não apresentam saturação. Além disso, elas

apresentam transições metamagnéticas induzidas pelo campo magnético que são mais acentuadas em algumas concentrações e em determinadas faixas de temperatura.

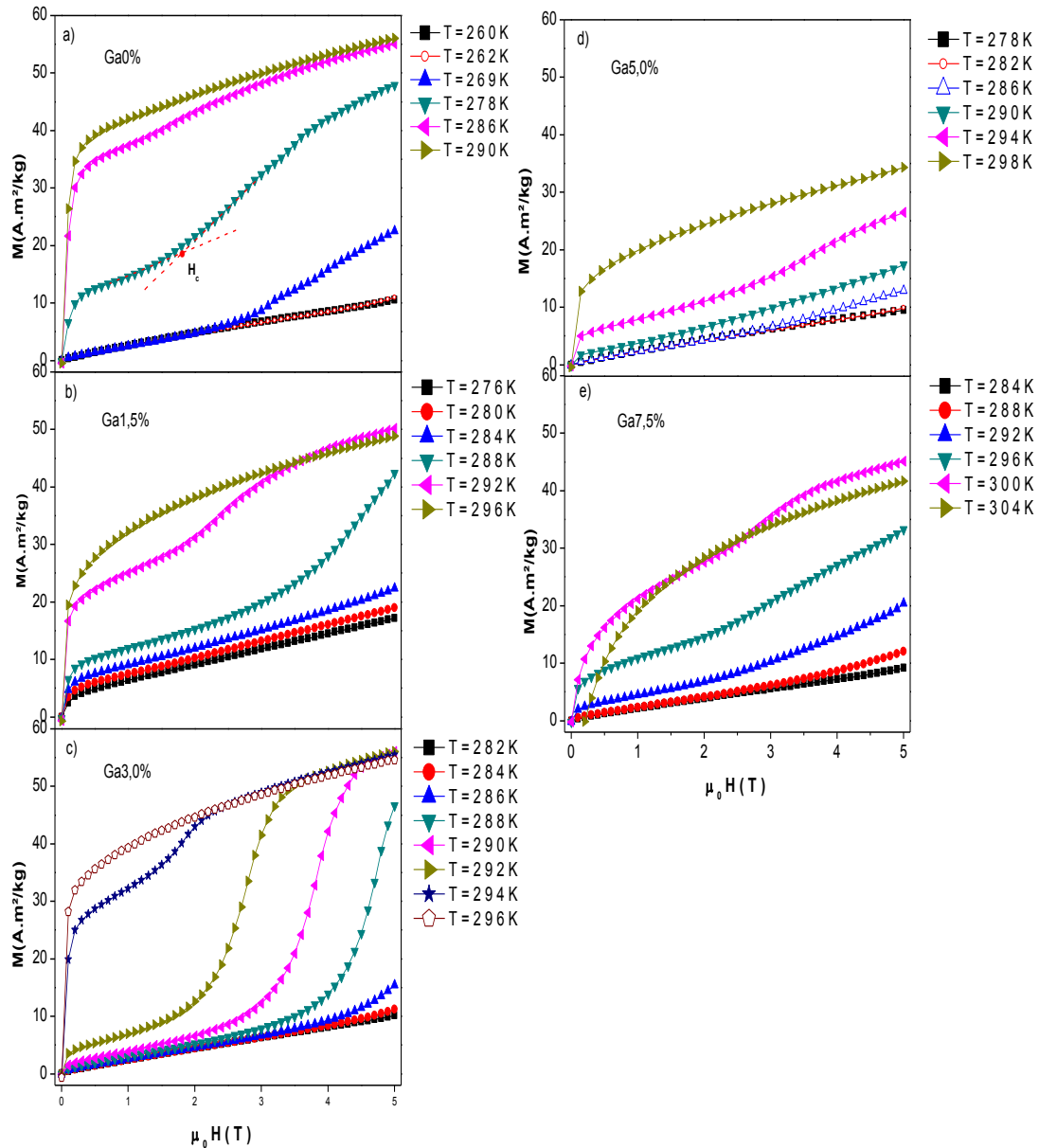


Figura 4-6 – Medida de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra Ga0% (a), Ga1,5%(b), Ga3%(c), Ga5%(d), Ga7,5%(e) na região da transformação martensítica.

4.2.2 - Discussão dos Resultados

Estudos realizados em $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ [39] indicam que quando o Sn é substituído por Mn, os átomos de Mn em excesso ocupam o sítio do Sn. Nesta nova configuração, os átomos de Mn têm como vizinhos mais próximos na direção [1,1,0] o próprio Mn. Neste caso, o espaçamento entre Mn-Mn é menor do que no composto estequiométrico e,

portanto podem introduzir uma interação antiferromagnética (AF) incipiente, produzindo uma estrutura de spin não colinear que pode travar os domínios FM em diferentes configurações dependendo se a amostra é resfriada com campo externo, ou não, durante o processo de medida. Estas diferentes configurações provocam a separação das curvas de magnetização versus temperaturas (FC e ZFC) a baixas temperaturas. Este fenômeno macroscópico pode ser originado pela existência do fenômeno de Polarização de Troca (Exchange bias) entre acoplamentos FM e AF, coexistentes na fase martensítica. Os átomos de Mn que excedem a composição estequiométrica $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$, ocupam a fração de In na estrutura austenítica no cristal. Como dissemos anteriormente, abaixo de certa temperatura T^* (vide Figura 4.7), as distâncias interatômicas dos átomos de Mn que ocupam os sítios de In e aqueles que ocupam a posição regular nos sítios de Mn, podem gerar um acoplamento AF, uma vez que as interações de troca são fortemente dependentes das distâncias interatômicas de Mn, de acordo com a teoria RKKY [38] e [40]. A possível existência de um ordenamento AF junto com a ocorrência de uma menor simetria estrutural na fase martensítica é responsável pela redução da magnetização. No caso da liga com Sn, este mesmo comportamento foi observado para concentrações de Sn abaixo $x=0,15$. Acima desta concentração o composto se ordena ferromagneticamente a baixas temperaturas.

Na Figura 4-7(a,b) apresentamos novamente as medidas de magnetização em função da temperatura, adicionada da curva de ZFC onde podemos observar o mesmo comportamento nas curvas de $M(T)$ da amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}\text{In}_{15,5}$ ou Ga0% para campo externo aplicado de 500 Oe. Podemos observar ainda que a curva da magnetização ZFC tem um comportamento similar a FH para temperaturas acima de uma temperatura característica T^* .

Observamos também que as curvas $M(T)$ são coincidentes quando a amostra é resfriada acima de T_c^A em um campo magnético externo ou não (FH ou FC) exceto na região de temperatura onde ocorre a transição estrutural. Definimos nesta curva, a temperatura de ordenamento ferromagnético-paramagnético da fase martensítica como T_M através do ponto de inflexão. Apresentamos de forma ampliada esta região de transição estrutural para definir alguns parâmetros relevantes para a discussão.

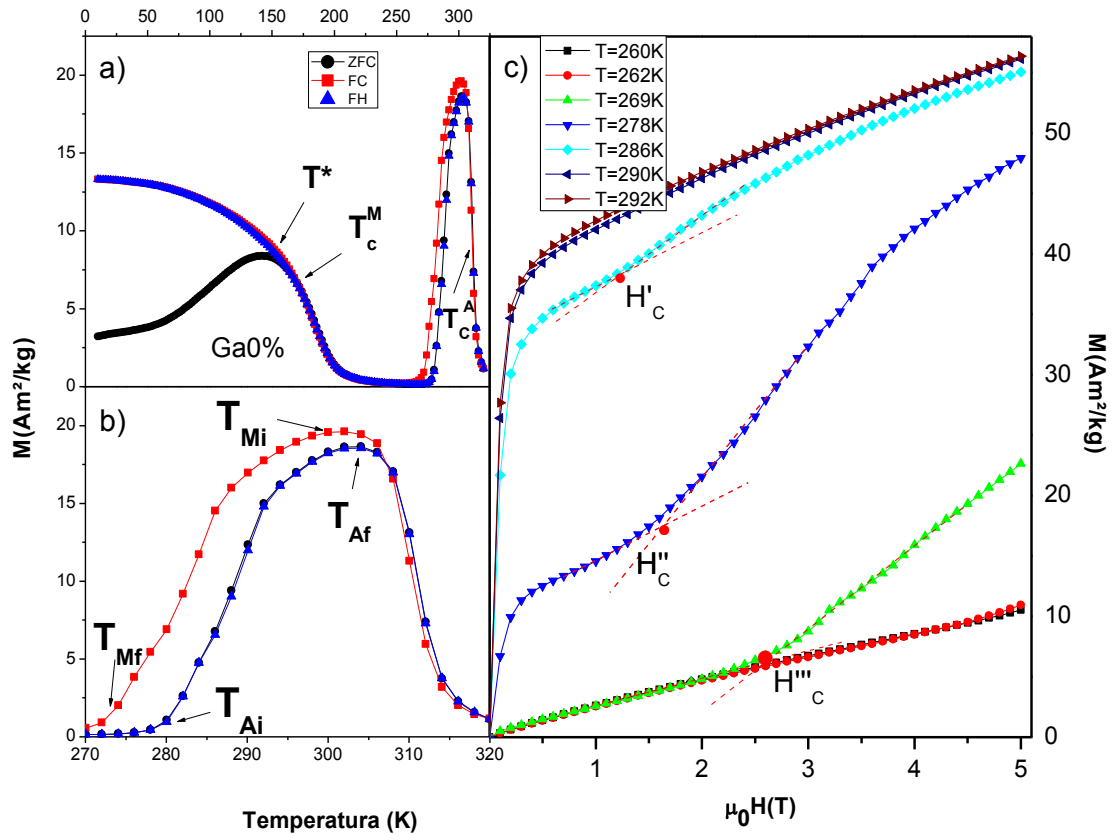


Figura 4-7 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC, FC e FH para Ga0% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.

A curva da magnetização apresenta histerese térmica à qual associamos a transformação martensítica que tem característica de uma transição de fase de primeira ordem onde coexistem as fases austenítica e martensítica. Como esta transformação acontece em temperaturas distintas quando aquecemos ou resfriamos a amostra, utilizaremos a letra “A” para denominar a fase austenítica e a letra “M” para designar a fase martensítica que ocorre em temperaturas inferiores. Assim, a temperatura da fase austenítica está associada à curva FH enquanto que a martensítica à FC (ponto de inflexão). Além disso, como esta transição ocorre em certo intervalo de temperatura, utilizaremos a letra “i” e “f” para designarmos o início e o fim da transformação estrutural, respectivamente. Por exemplo, T_{Mi} e T_{Af} representam a temperatura onde a transformação martensítica inicia e a temperatura onde a transformação austenítica termina, respectivamente. Por outro lado, as curvas de $M(H)$, para uma restrita faixa de temperatura selecionada na região de transformação estrutural, indicam que a magnetização não alcança a situação de saturação plena para este campo máximo de

medida. Em temperaturas mais baixas, o comportamento da magnetização é linear com o campo aplicado, típico de uma resposta paramagnética. A existência desta fase não foi prevista no diagrama de fase magneto estrutural inicialmente proposto por Sutou *et al.*, portanto, voltaremos a discutir à parte, sobre o aparecimento desta nova fase posteriormente. Além disso, observamos o aparecimento de transições magnéticas induzidas pelo campo aplicado, caracterizadas pelos saltos abruptos nesta curva. Estas transições são mais acentuadas em certas concentrações e podem apresentar uma ou duas transições. Uma análise mais cuidadosa será realizada em uma amostra representativa da série (Ga3%), posteriormente.

Na Figura 4-7(c) apresentamos, novamente, a magnetização em função do campo aplicado para a amostra Ga0%. Em temperaturas inferiores a 262 K, as curvas mostram o mesmo comportamento paramagnético da fase martensítica, com a magnetização da ordem de 10 Am²/kg para $\mu_0 H=5$ T (50 kOe). À medida que a temperatura aumenta, observamos um elevado aumento da magnetização, com algumas isotermas tendendo para valores em torno de 50 Am²/kg em $\mu_0 H=5$ T (50 kOe), nas curvas a partir de um determinado campo característico H_c , determinado pelo ponto de encontro das porções lineares das curvas [25]. Trabalhos realizados por R.Y. Umetsu *et al.* [49] na amostra Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ mostram que a temperatura de transformação martensítica diminui gradativamente com o aumento de campo magnético externo, e para campo crítico acima de $\mu_0 H=12$ T (120 kOe) a transformação não ocorre mais. Neste caso, a transformação em um determinado campo aplicado (menor que o campo crítico) na curva de magnetização em função da temperatura é “aprisionada cineticamente” (*kinetically arrested*) em uma determinada temperatura e as duas fases (não magnética e ferromagnética) estão congeladas abaixo desta temperatura. Assim, pela similaridade observada no comportamento das nossas ligas, podemos inferir, então, que este mesmo fenômeno acontece nestas amostras. Ou seja, para medidas realizadas com campo magnético relativamente baixo na faixa de temperatura em que a amostra se encontra na fase martensítica não ordenada, o aumento deste campo pode reconduzir a uma fase austenítica de magnetização mais elevada a partir de um campo crítico. Para medidas realizadas abaixo deste campo, a transformação metamagnética da fase martensítica para austenítica não pode ser completada.

Comparando a Figuras 4-7(a) com a 4-8(a) constatamos que a substituição parcial de 1,5 % de Ga no sítio do Índio preserva as características das curvas de M(T)

considerando as transformações magnéticas. A T_c^A e T_c^M (temperatura de Curie da fase martensítica) não sofrem grandes mudanças e seus valores são de aproximadamente 305 K e 170 K. A transição estrutural ocorre entre as temperaturas 220 K e 300 K. Na evolução da curva FC da $M(T)$ podemos destacar que: (i) - em temperaturas acima de 310 K a amostra se encontra no estado austenítico paramagnético e entre 300 K e 310 K, a amostra se ordena ferromagneticamente, passando do estado austenítico PM para o FM. (ii) – entre as temperaturas 300 K e 220 K ocorre a transição estrutural austenítica FM para martensítica não ordenado. (iii) – a partir de 170 K a liga na fase martensítica se ordena ferromagneticamente.

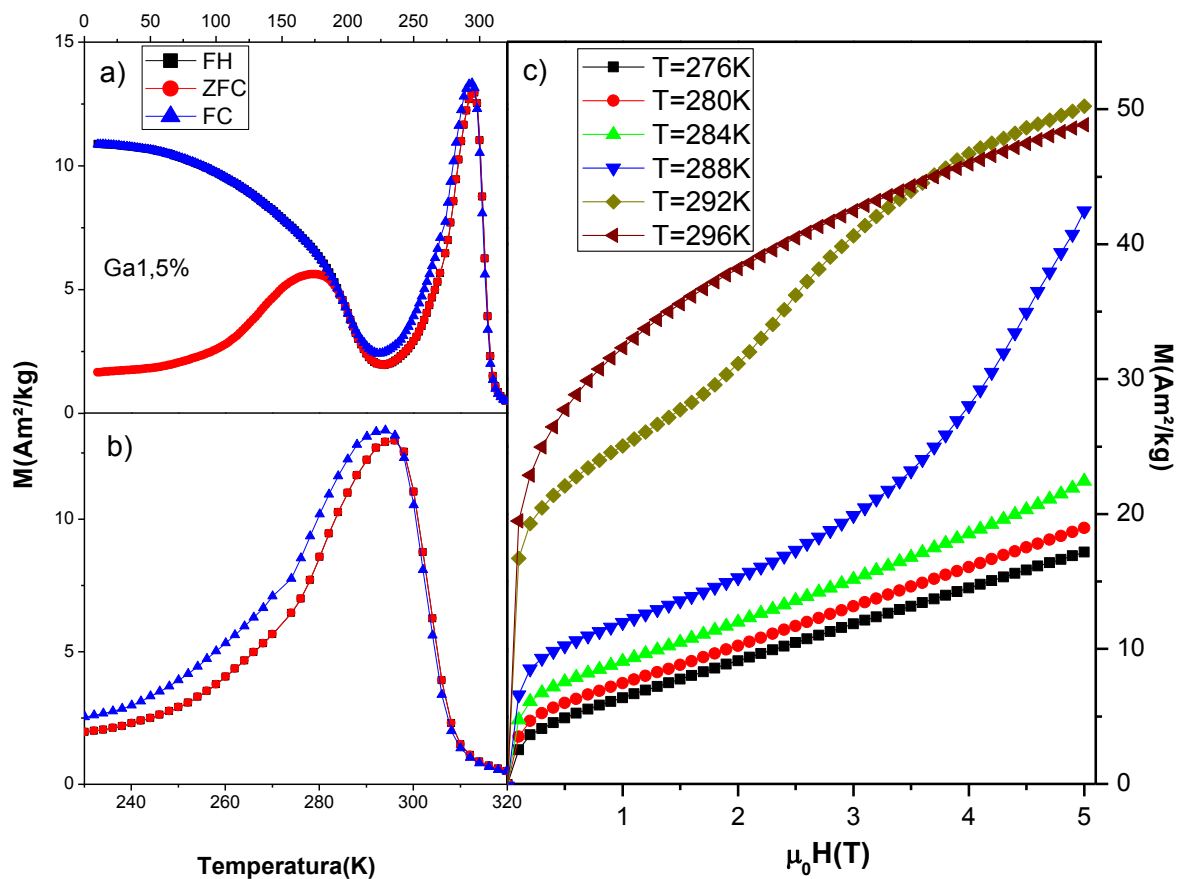


Figura 4-8 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes ZFC, FC e FH para Ga1,5% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.

Algumas isotermas em função do campo aplicado na região da transformação martensítica estão apresentadas na Figura 4-8(c). Assim como na amostra Ga0%, observamos uma grande variação na magnetização nas temperaturas de transição estrutural e seu comportamento é característico de transição magneto-induzida. As

diferentes formas apresentadas pelas isotermas podem ser descritas da seguinte forma: (i) – em temperaturas abaixo de 284 K a amostra se encontra no estado martensítico não magnético com magnetização atingindo valores máximos em torno de 20 Am²/kg para campo de $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe). O comportamento é similar a de um material PM usual. (ii) – entre as temperaturas 284 K e 296 K a amostra se encontra entre os estados martensítico não magnético e austenítico FM. Devido à transição magneto-induzida, é observado o aumento na magnetização acompanhada de “saltos”, indicando que a evolução do estado austenítico é potencializada pelo campo magnético aplicado como no caso da concentração anterior. (iii) – acima de 296 K a amostra está no estado austenítico FM, indicando que a transição está completa, com magnetização atingindo patamares em torno de 50 Am²/kg.

Assim como na amostra Ga0%, não foi observada a saturação da magnetização para campos magnéticos de até $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe), entre as isotermas magnéticas feitas no intervalo de temperatura medido. Novamente essa característica pode sugerir à coexistência de interações antiferromagnéticas incipientes na matriz ferromagnética da fase martensítica, levando a não saturação da magnetização.

Medidas de magnetização em função da temperatura (processos de FC e FH) para campo de 500 Oe e em função do campo aplicado para a amostra Ga3,0% estão apresentadas na Figura 4-9. As características principais das curvas de M(T) das amostras apresentadas anteriormente estão presentes para esta concentração. A temperatura de ordenamento da fase austenítica é de aproximadamente 303 K, mantendo-se próxima a temperatura ambiente como nas outras concentrações. Observamos também que a T_c^M praticamente não muda e seu valor é aproximadamente 167 K.

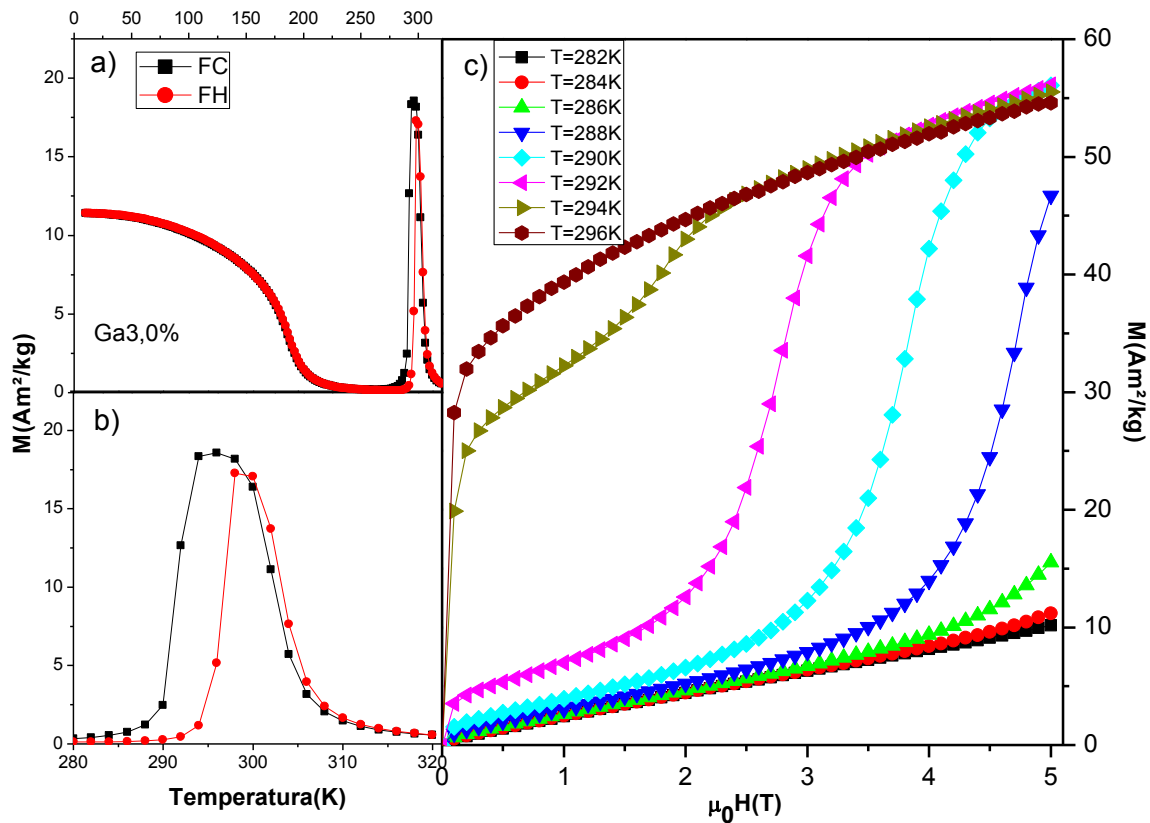


Figura 4-9 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes FC e FH para Ga3,0% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.

Analisando a curva $M(T)$ no processo FC da Figura 4.9(b), as temperaturas na transição martensítica são $T_{Mf}=288$ K e $T_{Mi}=296$ K. Constatamos que a transição ocorre num intervalo relativamente estreito de temperatura ($\Delta T= 8$ K). Entre 296 K e 165 K a fase martensítica apresenta comportamento de um sistema paramagnético ou não ordenado.

As isotermas apresentadas na Figura 4-9(c) exibem variações na magnetização mais acentuadas a partir de certos campos magnéticos, sendo que algumas isotermas atingem os patamares de uma curva FM a campos relativamente baixos. Em temperaturas inferiores a 286 K, a fase martensítica apresenta comportamento característico de um material PM com as magnetizações da ordem de 10 Am²/kg para $\mu_0 H=5$ T, entre 286 K e 296 K ocorre a transição magnética induzida pelo campo (TMI) e a partir de 296 K a transição está completa e a amostra é austenítica FM, com a magnetização máxima atingindo valores próximos a 55 Am²/kg para campo magnético aplicado de $\mu_0 H=5$ T (50 kOe). Entretanto, assim como na amostra Ga0% a saturação completa não é observada.

Na faixa de temperatura onde a transformação estrutural austenítica e a martensítica ocorrem, notamos o aparecimento de uma transição magnética induzida pelo campo em H_c (campo característico). Este campo crítico aumenta com a diminuição de temperatura e para temperaturas inferiores a $T=282$ K, nenhuma transição magnética induzida pelo campo de até $\mu_0 H=5$ T, pode ser notada. Este comportamento é similar ao encontrado na liga $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ e realizado por R.Y. Umetsu *et al.* [49].

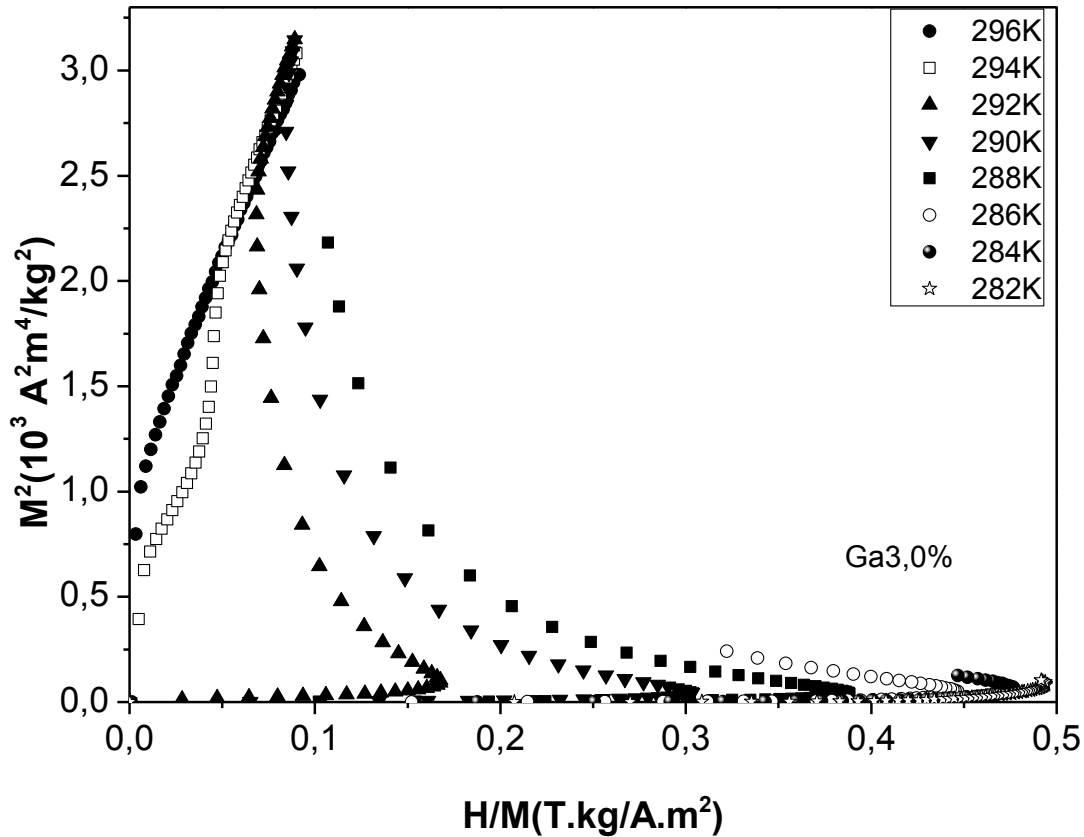


Figura 4-10 Diagrama de Arrott para Ga3% no intervalo de temperatura da transição martensítica.

Para melhor analisarmos a ordem desta transição, realizamos o gráfico de Arrott conforme apresentado na Figura 4-10 para a amostra Ga3%. O critério de Arrott se baseia no tratamento da teoria de Weiss-Brillouin para o campo molecular. Dentro desta proposta, é possível expandir o campo magnético H em potências ímpares da magnetização M [41- 43]:

$$\frac{H}{M} = a_0 + a_1 M^2 + a_2 (M^2)^2 + \dots$$

(4.1)

onde a_i são constantes, e graficar os dados em $M^2 \times H/M$. Este critério é baseado na premissa que a temperaturas próximas a T_c , a energia livre (F) pode ser expandida em uma série de potências da magnetização. É um método útil para obtenção de T_c . O uso deste método tem crescido nos últimos anos para estabelecer a presença de uma transição de primeira ordem. Como podemos observar na Figura 4-10, as curvas em forma de “S” para temperaturas inferiores a $T = 292$ K são assinaturas de uma transição metamagnética induzida pelo campo de primeira ordem, de acordo com o critério de Arrott.

Seguindo com o aumento da concentração de Ga nas amostras, apresentamos as medidas de $M(T)$ a 500 Oe e as isotermas $M(H)$ na Figura 4-11, para a Ga5,0% próximas da transição magneto-estrutural. Novamente as características das transições magnéticas e magneto-estruturais se conservam nesta concentração. Não é observada mudança significativa da temperatura de ordenamento da fase austenítica que permanece em torno de 303K. O mesmo ocorre com a T_c^M que gira em torno de 170K.

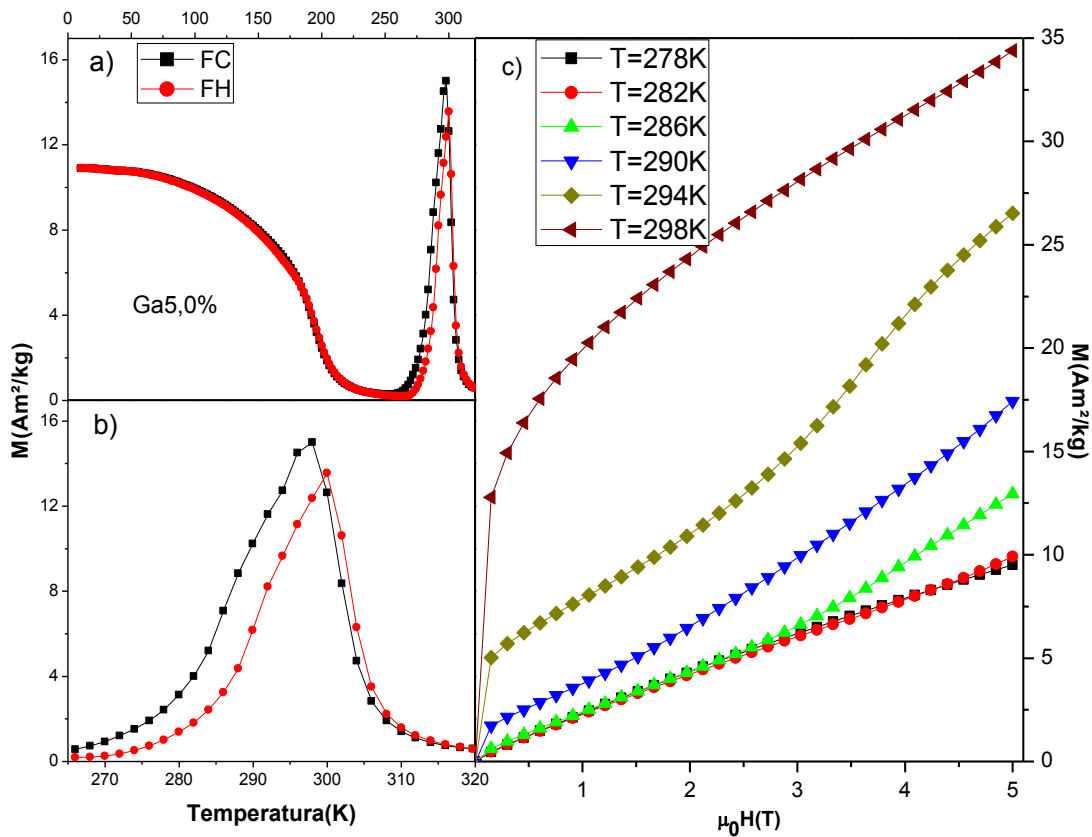


Figura 4-11 a) Magnetização em função da temperatura nos regimes FC e FH para Ga5,0% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.

Analisando a curva da magnetização FC da Figura 4-11(a), podemos observar que as temperaturas de transição são: $T_{Mi}=298$ K, $T_{Mf}=270$ K, $T_{Ai}=274$ K e $T_{Af}=301$ K. Entre a faixa de temperatura entre 270 K e 170K a fase martensítica tem um comportamento de um material paramagnético. Além disso, podemos notar que o intervalo entre T_{Mi} e T_{Mf} para esta concentração aumentou para 28 K.

Os saltos da transição magneto-induzida mostradas na Figura 4-11(c) estão mais suaves em comparação com as concentrações anteriores. Os comportamentos das isotermas até 282 K são de sistemas paramagnéticos (martensítica PM ou não magnética). Na faixa de temperatura entre 282 K e 298 K ocorre a TMI (martensítica PM + austenítica FM). Para temperaturas superiores a 298 K podemos observar um ordenamento ferromagnético da fase austenítica. As isotermas da austenítica FM atingem valores de magnetização em torno de 35 Am²/kg, o que comparativamente representa uma significativa redução em relação às concentrações anteriores. Aqui, novamente constatamos que não ocorre a saturação da magnetização, mesmo para campos de até $\mu_0 H=5$ T (50 kOe).

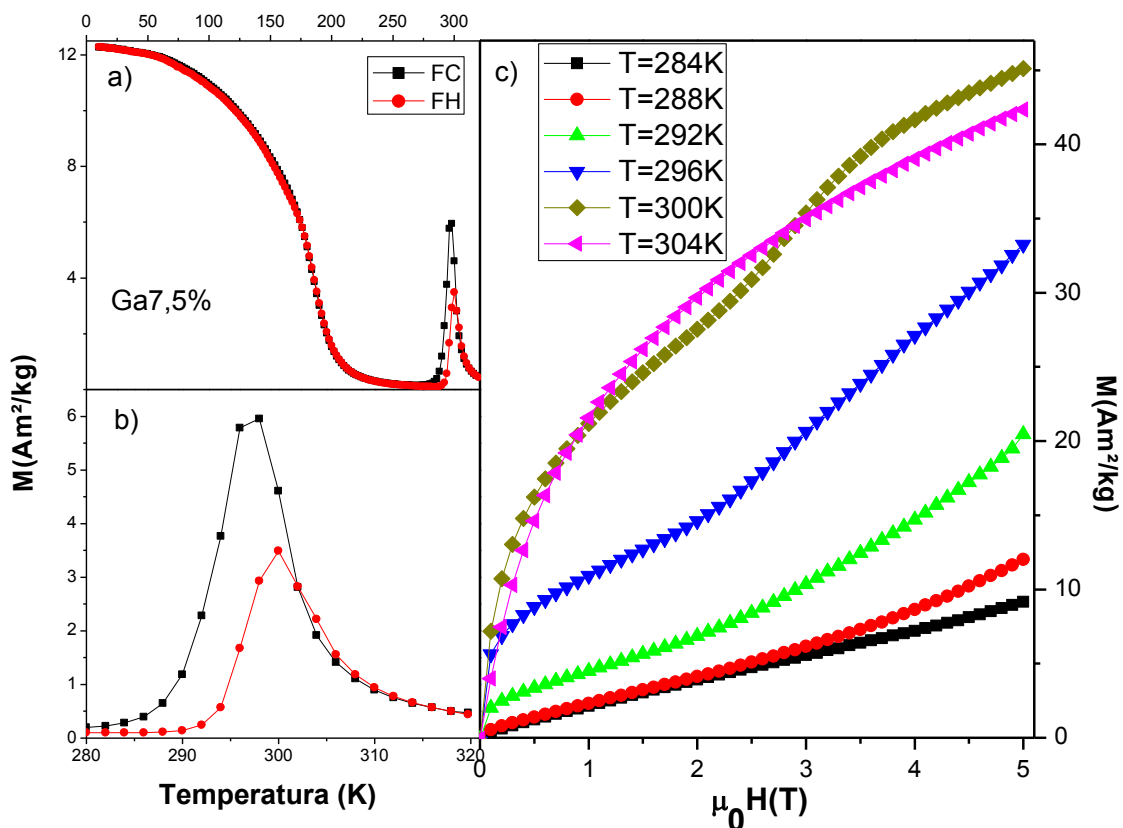


Figura 4-12 – a) Magnetização em função da temperatura nos regimes FC e FH para Ga7,5% a campo aplicado de 0,05 T, b) ampliação de a) no intervalo da transição estrutural e c) Magnetização em função do campo aplicado na região da transição estrutural.

Ainda para a substituição de 7,5% de Ga nos sítios do In, as curvas de magnetização em função da temperatura obtidas usando os protocolos de FC e FH, apresentadas na Figura 4-12(a) e 4-12(b), mantêm os aspectos característicos das demais concentrações. Observamos que todas as transições magnéticas e magneto-estruturais estão presentes. Com foco na curva de FC, notamos que o ordenamento FM da fase austenítica ocorre a 301 K e está muito próximo da temperatura de transição estrutural martensítica de $T_M = 298$ K que concorre e, conseqüentemente, a transição estrutural ocorre antes que a transição FM da austenítica se desenvolva completamente.

Seguindo a análise da curva de magnetização FC, as temperaturas das transições são: $T_{Mi} = 298$ K, $T_{Mf} = 285$ K, $T_{Ai} = 292$ K e $T_{Af} = 300$ K. Como nas outras concentrações a temperatura de ordenamento FM da fase martensítica não sofre mudança significativa tendo seu valor em torno de 170 K. Entre a faixa de temperatura entre 285 K e 170 K a fase martensítica também tem o comportamento de um paramagnético. Entre o intervalo de temperatura de 284 K a 300 K ocorre a TMI (martensítica PM + austenítica FM). A partir de 300 K a transição se completa (austenítica FM). As isotermas da austenítica FM atingem valores de magnetização em torno de 45 Am²/kg para $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe). Como em todas as outras concentrações, não ocorre a saturação da magnetização.

Na Figura 4-13 estão apresentados os parâmetros das temperaturas de transições magnetoestruturais extraídas das curvas de M(T) e M(H) para todas as concentrações de Ga estudadas. Os resultados mostram que, assim como as temperaturas T_c^A e T_c^M , as temperaturas T_{Mi} e T_{Af} também não variam significativamente. Em contrapartida, T_{Mf} e T_{Ai} dependem fortemente das concentrações de Ga, de forma que com o aumento de Ga nas amostras, estas temperaturas também aumentam. A redução do intervalo de temperatura entre a transição estrutural e a magnética pode acarretar mudanças no EMC do sistema.

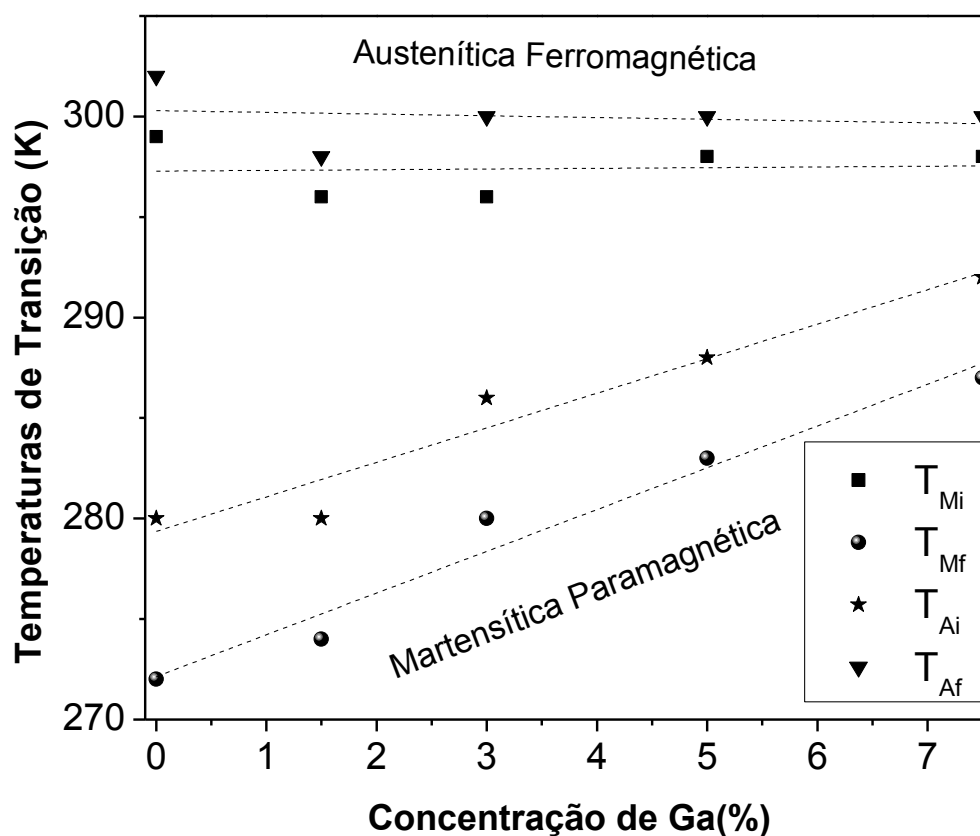


Figura 4-13 Parâmetros das transições magnetoestruturais em função da concentração de Ga.

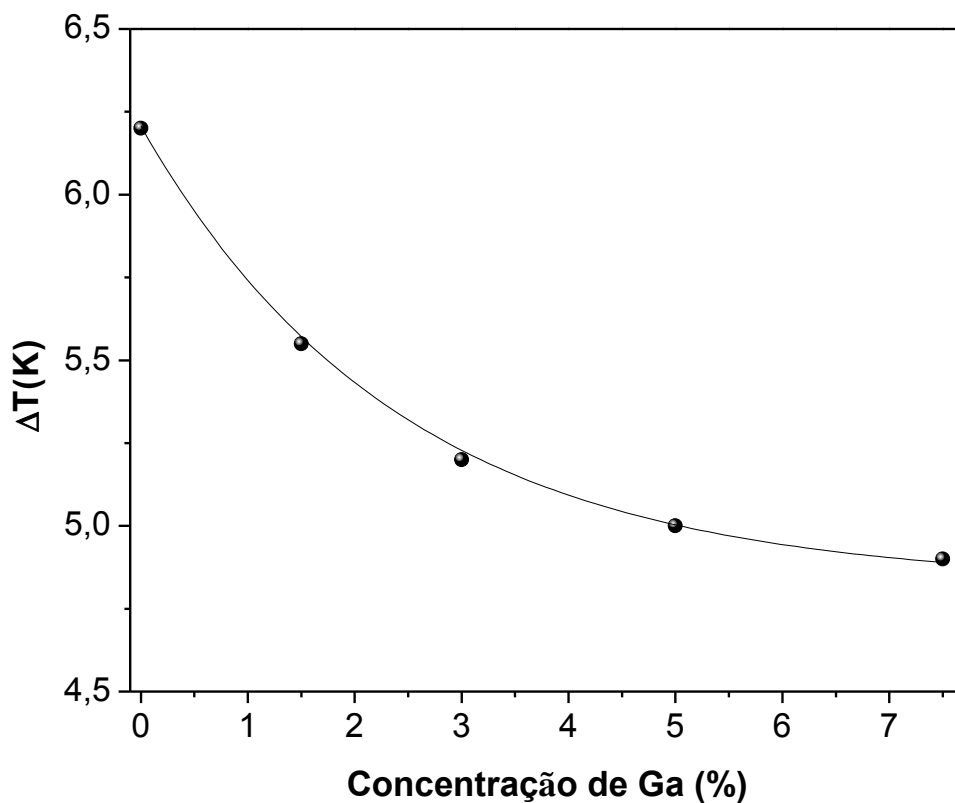


Figura 4-14 Largura da histerese térmica (ΔT) em função da concentração de Ga na transição de primeira ordem.

A influência da desordem química na liga pode ser estimada definindo a quantidade ΔT (largura da histerese térmica) como $(T_{Mi} + T_{Mf})/2 - (T_{Ai} + T_{Af})/2$, que foram tomadas das curvas M(T). Os resultados assim estimados estão representados na Figura 4.14 para as concentrações de Ga estudadas e sugerem uma enorme redução neste parâmetro que representa uma ótima propriedade para aplicações tecnológicas, haja vista que esta redução também reduz a perda de energia por histerese.

4.2.2.1 - Efeito Magnetocalórico (EMC)

A variação da entropia magnética, neste trabalho, foi obtida utilizando a relação de Maxwell da termodinâmica aplicada às curvas de M(H). A aplicação desta fórmula é questionada por alguns autores para materiais que apresentam transição de fase magnética de primeira ordem, como neste caso [44,45]. Em sistemas com transição de segunda ordem, onde podemos transformar o conjunto de curvas M(T) em M(H) e vice-versa, resultaria em um ΔS_M equivalente, o que não acontece com os de primeira ordem. Por outro lado, Gschneider *et al.*[27,33], utilizando vários argumentos fenomenológicos e dados experimentais confirmaram que a relação de Maxwell pode ser aplicada independente da ordem da transição em que as curvas não apresentam problemas de descontinuidade como nas transições não ideais. Assim, neste trabalho, optamos por utilizar esta relação consciente das limitações impostas pelo modelo, e o cálculo de ΔS_M desta forma nos fornece o potencial relativo de aplicação destes materiais como refrigerantes magnéticos embora autores como Liu *et al.*[44,45] e outros contestem a utilização deste procedimento para sistemas que apresentam transições metamagnéticas induzidas pelo campo externo. Para a avaliação real na utilização destes materiais para aplicações práticas, necessitaríamos da variação da temperatura adiabática, o que só é possível medindo diretamente a variação de temperatura adiabática ou com a obtenção do calor específico com e sem campo aplicado. Além disso, não levamos em conta, para o cálculo da variação da entropia, as perdas histeréticas, mas um sistema que apresenta uma grande variação de entropia com certeza, já se apresenta como candidato a utilização como refrigerantes magnéticos.

Na Figura 4-15 apresentamos novamente as curvas de magnetização em função do campo aplicado de até 50 kOe, para a amostra Ga3% como curvas representativas do sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$ com a finalidade de ilustrar o procedimento utilizado na obtenção da variação de entropia magnética em um certo intervalo de temperatura. O processo utilizado nas medidas de $M(H)$ foi citado no Capítulo 3. Para melhor visualização dos dados de $M(H)$ apenas algumas isotermas são apresentadas. Como as medidas de magnetização foram feitas para intervalos discretos de temperatura e campo magnético, fizemos um cálculo aproximado da variação da entropia utilizando a fórmula abaixo. Na Figura 4-15 a área hachurada entre as duas isotermas de magnetização tem o seu valor calculado considerando-se uma temperatura média $T_m = (T_u + T_l)/2$ sendo que duas isotermas foram medidas em T_u e em T_l para uma variação de campo magnético dada por $\Delta H = H_f - H_i$ a um passo constante δH . Integrando numericamente a Equação 2.22 temos:

$$\Delta S_M(T_M, \Delta H) = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T_M, H)}{\partial T} \right)_H dH = \frac{1}{2\delta T} \left(\delta M_1 \delta H_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k \delta H_k + \delta M_n \delta H_n \right) \quad (4.2)$$

Por motivos práticos, fazendo δH constante:

$$\Delta S_M(T_M, \Delta H) = \frac{\delta H}{2\delta T} \left(\delta M_1 + 2 \sum_{k=2}^{n-1} \delta M_k + \delta M_n \right) \quad (4.3)$$

Onde delta $\delta T = T_u - T_l$ é a diferença de temperatura entre as duas isotermas de magnetização, n é o número de pontos medidos em cada isoterma com o campo variando de $H_1 = H_i$ até $H_n = H_f$ a um passo de $H = \frac{\Delta H}{n-1}$ e $\delta M = [M(T_u)_k - M(T_l)_k]$ é a diferença de magnetização entre T_u e T_l para cada passo de campo magnético de 1 até n .

Na determinação da variação da entropia em compostos que apresentam transição metamagnética induzida pelo campo magnético aplicado e apresentam a coexistência de fases paramagnéticas e ferromagnéticas, segundo Liu *et al.*, apenas a contribuição da parte ordenada deve ser considerada.

A presença dos saltos na magnetização indica a coexistência das duas fases (martensítica PM com baixa magnetização e austenítica FM com alta magnetização) e

sugere a existência de uma transição magneticamente induzida em campos maiores de H_c .

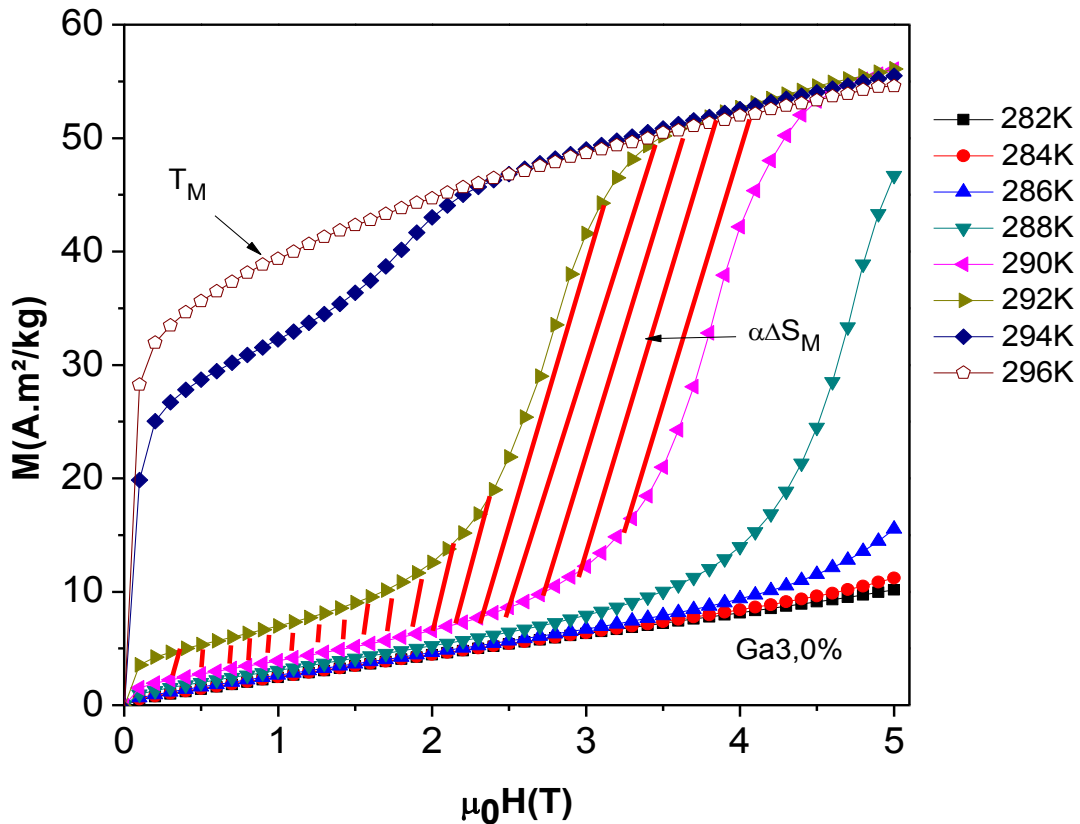


Figura 4-15 Medida de magnetização em função do campo magnético para Ga3,0%, na faixa de temperatura da transição martensítica, explicitando a área entre as duas isothermas que é proporcional a entropia magnética.

Na Figura 4-16 apresentamos a variação da entropia magnética para a amostra Ga0% em função da temperatura e do campo aplicado com a finalidade de ilustrar o comportamento geral da ΔS_M para a série estudada. Observamos uma dependência quase linear da ΔS_M com o campo magnético, com picos em torno da temperatura de 280 K. Para um campo de $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ (50 kOe), a variação atingiu o pico com máximo de 14 J/kgK , coerente com resultados reportados anteriormente para outras composições de NiMnIn. Como dito anteriormente, a origem da enorme variação da entropia magnética nas ligas NiMnIn reside no salto considerável na magnetização que provoca a transição martensítica-austenítica ao aquecer a amostra.

Os valores de ΔS_M , apresentados na Figura 4-17 para a amostra Ga1,5% em função do campo aplicado encontra seu valor máximo para um campo de $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ (50 kOe), de $21 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, o que corresponde a um notável aumento em relação a amostra sem Ga.

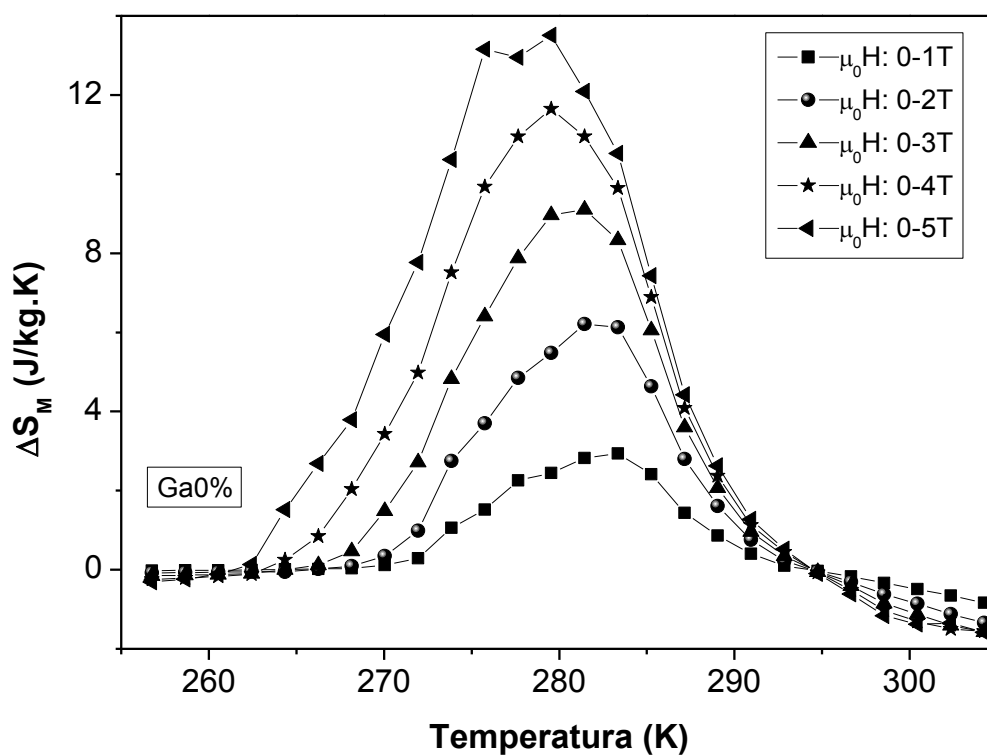


Figura 4-16 Variação da entropia magnética na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga0% para variações de campo de até 5 T.

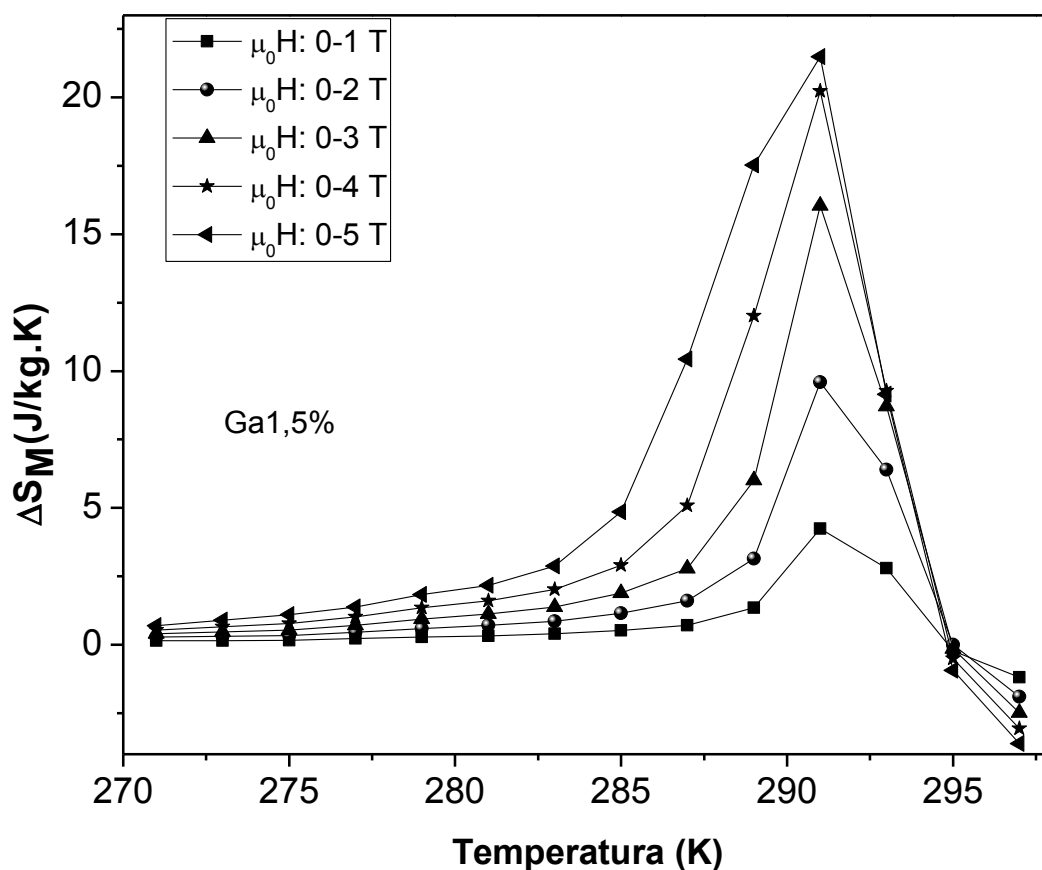


Figura 4-17 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga1,5% para variações de campo de até 5 T.

A variação da entropia magnética para a amostra Ga3,0%, estão apresentadas na Figura 4-18, e exibem um comportamento peculiar quando notamos que ΔS_M atinge, na vizinhança de 293 K, seu valor máximo de aproximadamente 36 J/kg.K para campo aplicado de $\mu_0 H=3$ T (30 kOe). Este resultado corresponde a um aumento pelo fator de 2,5 em relação ao valor de ΔS_M da amostra sem Ga e com campo máximo de $\mu_0 H=5$ T (50 kOe). Como a magnitude do EMC é proporcional a ΔS_M , podemos esperar que, para esta composição, a aplicação de campos relativamente baixos (em torno de 30 kOe) é suficiente para obter a máxima eficiência do material.

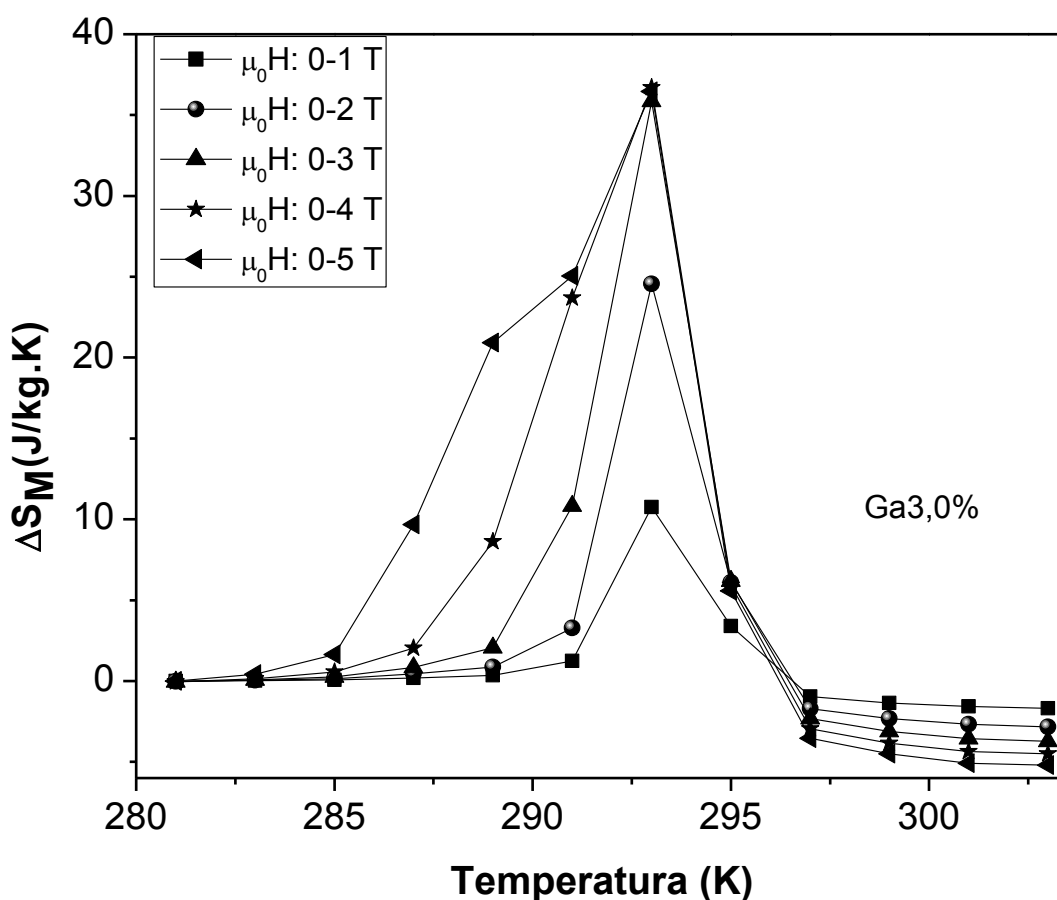


Figura 4-18 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga3,0% para variações de campo de até 5 T.

Segundo Gschneidner, somente cálculos de ΔS_M não são suficientes para descrever as propriedades magnetocalóricas dos materiais. De acordo com os mesmos, um importante parâmetro na caracterização do material é a capacidade refrigerante que será discutida mais adiante neste mesmo capítulo.

Os valores calculados de ΔS_M entre 282 K e 301 K para a amostra Ga5,0% são decorrentes da transição de primeira ordem verificada na mesma. Os valores, apresentados na Figura 4-19, dependentes do campo aplicado encontra seu valor máximo de 20 J/kg.K para um campo de $\mu_0 H=5$ T (50 kOe) e temperatura de 299 K, o que corresponde a um decréscimo em comparação com os valores da concentração de 3,0%, conseqüência do alto valor de campo magnético crítico para esta faixa de temperatura. Ou seja, o campo máximo de $\mu_0 H=5$ T (50 kOe) aplicado neste caso não conclui toda a transformação magnética.

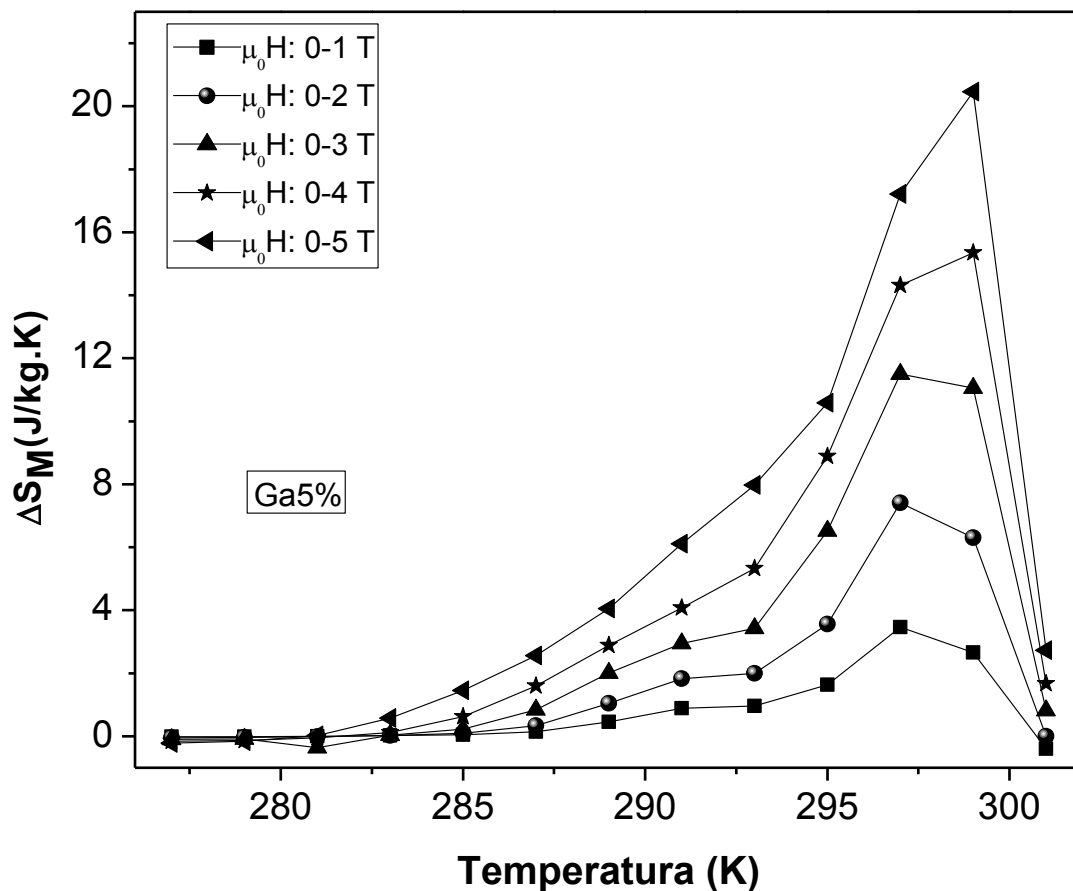


Figura 4-19 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga5,0% para variações de campo de até 5 T.

Os resultados de ΔS_M para uma concentração maior mostram que os valores continuam a diminuir como podemos observar na Figura 4-20. Para campo aplicado de 50 kOe, a ΔS_M tem seu máximo de 16 J/kg.K, a temperatura de 297 K como no caso anterior.

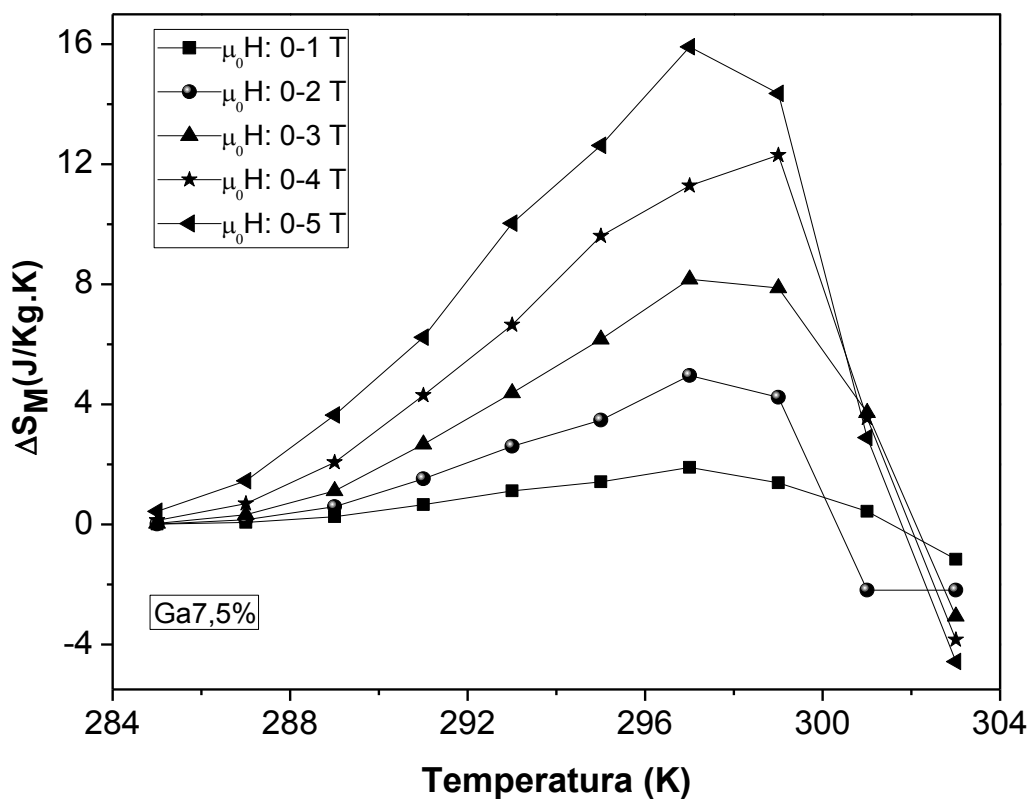


Figura 4-20 Variação da entropia magnética em função da temperatura e do campo aplicado na vizinhança da transição martensítica para a amostra Ga7,5% para variações de campo de até 5 T.

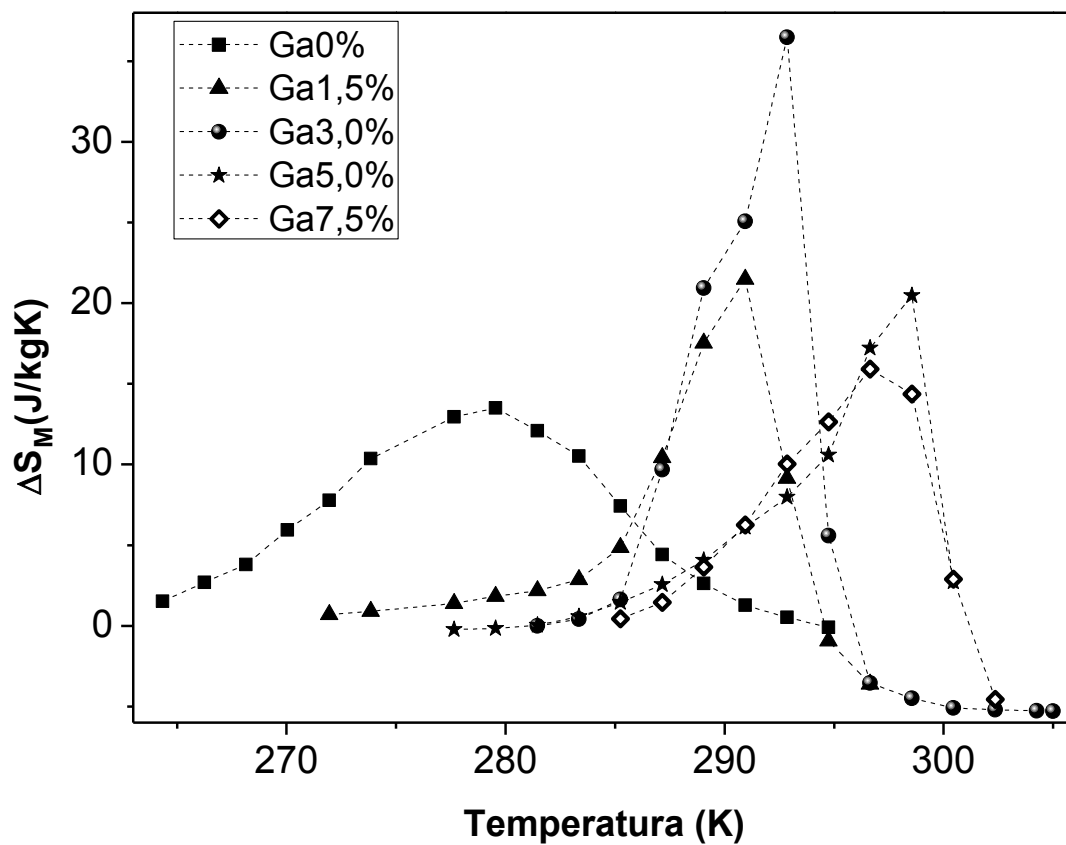


Figura 4-21 Variação da entropia magnética em função da temperatura para as concentrações 0-7,5%, para uma variação de campo magnético de $\mu_0 H = 5 T$ (50 kOe).

Na Figura 4-21 apresentamos os cálculos de ΔS_M a campo de $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe). Como podemos observar, apresentam máximos de variação de entropia magnética que são comparáveis a outras ligas de Heusler com exceção para Ga3,0%. Observamos claramente que a largura a meia altura para a variação de entropia magnética das amostras dopadas com Ga é menor que a da amostra não dopada que é da ordem de 15 K. Podemos ressaltar, também, uma dependência da temperatura em que ocorre o pico da ΔS_M com as diferentes concentrações. Considerando a concentração de elétrons de valência (e/a) é um importante parâmetro na determinação da T_M , é natural esperar que a temperatura onde ocorre a máxima variação da entropia também não sofra grandes alterações pelo fato de In e Ga serem elementos isoeletrônicos. Porém, as temperaturas dos picos apresentam forte dependência com a concentração de Ga. Vale ressaltar que esta dependência também foi encontrada na literatura para sistemas Ni-Mn-Ga [29] em relação à temperatura de transição martensítica, como foi discutido anteriormente no Capítulo 2. Foi reportado na literatura que a aplicação de uma pressão hidrostática em Ni₂MnGa resulta numa redução das distâncias Mn-Mn, o que causa a diminuição de T_M [46]. No nosso caso, o aumento da substituição de In por Ga resulta também na diminuição das distâncias Mn-Mn devido ao raio atômico do Ga ser menor que o do In, o que causa o aumento da temperatura do pico. Através do cálculo de banda, Ayueta *et al.* [10] concluíram que a energia livre da fase martensítica depende da razão (c/a) dos parâmetros de rede. Baseado nesses estudos e nas nossas observações, nós propomos que a diminuição do volume da célula unitária da fase austenítica resulta no aumento da estabilidade da fase martensítica devido ao desvio de c/a de seu valor ideal ($c/a = 1$).

Na Figura 4-22, descreve-se a variação dos máximos de ΔS_M para campos aplicados de $\mu_0 H = 1$ T (10 kOe) a $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe), onde observamos comportamentos semelhantes com exceção para Ga3,0%. Para Ga3,0%, as variações atingem os maiores valores que as demais e, a partir de $\mu_0 H = 3$ T (30 kOe), demonstra a tendência da variação máxima de permanecer constante. Como a magnitude do EMC é proporcional a ΔS_M , pode-se esperar que, para esta composição, a aplicação de campos relativamente baixos (em torno de 30 kOe) é suficiente para obter a máxima eficiência do material. Porém, também analisaremos um importante parâmetro: a capacidade refrigerante.

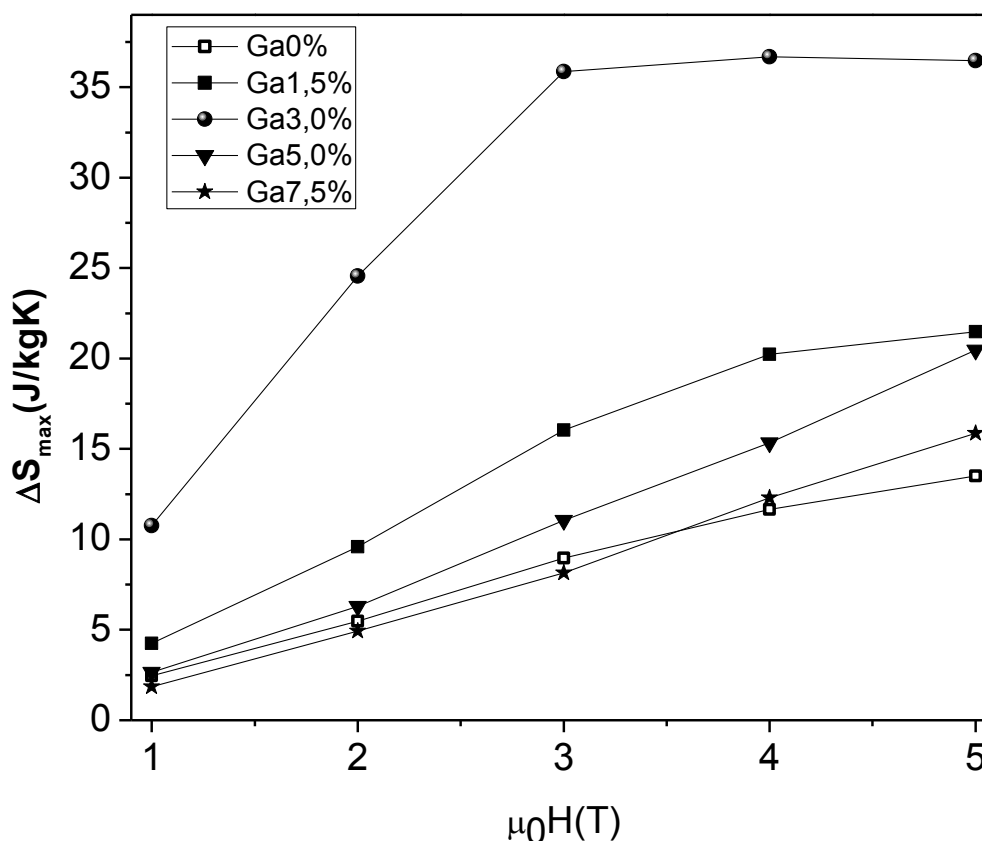


Figura 4-22 Máximos de variação de entropia com relação ao campo magnético e a concentração de Ga para variação de campos de $\mu_0 H=1$ T-5 T.

Na Figura 4-23 apresentamos os cálculos da capacidade refrigerante para as diferentes concentrações estudadas. O intervalo de temperatura escolhido foi de ± 8 K em torno da temperatura onde a variação da entropia magnética máxima a campo de $\mu_0 H=5$ T (50 kOe) para cada amostra. Como podemos observar claramente, os valores obtidos se encontram num mesmo patamar de 120 J/kg a 140 J/kg, o que corrobora com resultados reportados pra outros sistemas NiMnIn [47,48] com exceção da concentração Ga3% que apresentou um resultado de 195 J/kg, acréscimo acerca de 47% na média do rendimento das demais, consequência das maiores variações da magnetização em função do campo aplicado para esta.

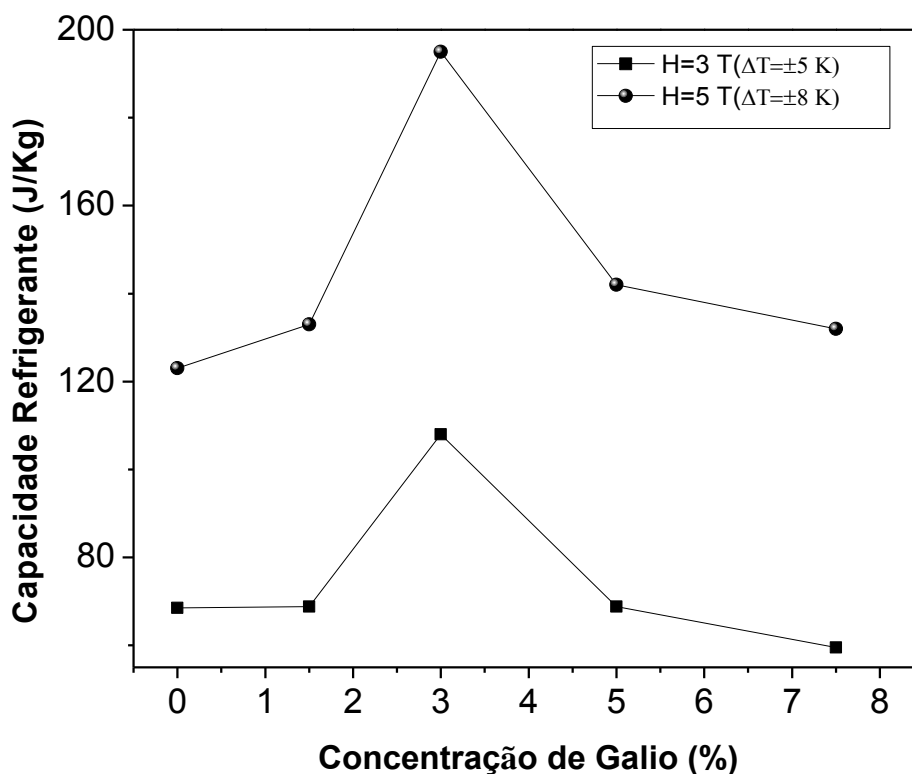


Figura 4-23 Capacidade refrigerante em função da concentração de Ga na região de transição martensítica a campo aplicado de $\mu_0 H=3$ T e 5 T.

Ainda analisando a Figura 4-23, mesmo para Ga3%, na qual a transformação magneto-induzida se completa a partir de campos de $\mu_0 H=3$ T (30 kOe), a capacidade refrigerante aumenta com o aumento do campo magnético. Sobre este resultado, podemos interpretar que, apesar de a transformação magneto induzida “se mostrar” estar completa a 30 kOe, nem todos os momentos da amostra estão alinhados, o que está evidenciado pela não saturação de $M(H)$ até 50 kOe com o campo. O aumento do campo aplicado ocasiona um maior número de momentos magnéticos deslocados e alinhados com o mesmo, proporcionando maiores variações da magnetização das isotermas e, conseqüentemente, maior variação da entropia magnética, fonte do EMCI.

4.2.2.2 - Diagrama de fase do sistema Ni_2MnIn

O diagrama de fase magnética e estrutural das ligas de Heusler $Ni_{50}Mn_{50-x}X_x$ ($X=$ In, Sb, Sn) foram inicialmente descritas por Sutou *et al.* utilizando resultado das medidas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) e de medidas de magnetização. Todos estes sistemas apresentam uma estrutura cúbica $L2_1$ conhecida como fase austenítica a altas

temperaturas e sofre uma transformação estrutural tetragonal (ou ortorrômbica) quando diminuimos a temperatura. Particularmente, no caso em que $X = \text{In}$, esta transformação estrutural pode ser acompanhada de uma transição de fase magnética e podem apresentar, segundo Sutou *et al.* em função da temperatura, uma fase Paramagnética Austenítica, Paramagnética Martensítica, Ferromagnética Austenítica e Ferromagnética Martensítica, dependendo da concentração. Além disso, estudos mostram que em determinadas concentrações todas estas fases estruturais e magnéticas são muito sensíveis ao tratamento térmico e também ao procedimento de fabricação que podem resultar em diferentes transições de fase. Particularmente em $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ esta concentração crítica esta em torno de $x = 16$ conforme mostra a Figura 4-24 transcrita do diagrama de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$) proposto por Sutou *et al.*

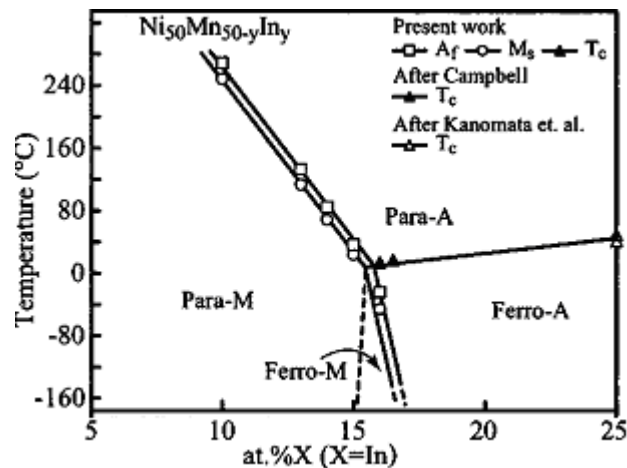


Figura 4-24 Temperaturas de transição magnética e martensítica das amostras $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-y}\text{In}_y$, onde Para e Ferro significam paramagnético e ferromagnético, respectivamente, e A e M indicam as fases austenítica e martensítica, respectivamente [28].

Entretanto, resultados mais recentes indicam que a descrição dessas fases neste diagrama é muito simplificada e detalhes mais complexos sobre os tipos de ordenamentos magnéticos são relatados. Além disso, em certas concentrações aparecem descrições na literatura de transições que não são contempladas neste diagrama. O estudo nestes sistemas indicam que o conhecimento detalhado das fases envolvidas são muito importantes já que estas afetam profundamente as propriedades estruturais (efeito de memória de forma) e magnéticas (efeito magnetocalórico). Por exemplo, na Figura 4-25 apresentamos os resultados de magnetização em função da temperatura realizados por R.Y. Umetsu *et al.* [49] em ligas de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$. Como podemos observar, a curva de $M(T)$ para medidas realizadas com campo magnético de prova relativamente

pequeno (0,05 T) apresenta uma transição de uma fase paramagnética austenítica a altas temperaturas para uma fase ferromagnética austenítica quando a temperatura é diminuída. Para temperaturas ainda mais baixas, estas medidas mostram uma transição estrutural de primeira ordem para a fase martensítica, caracterizada pela existência de uma histerese térmica nesta região. Podemos observar que abaixo desta temperatura ($T < 180$ K) a magnetização total observada é praticamente nula, indicando que nesta fase martensítica, a liga se apresenta no estado não magnético ou paramagnético. Podemos observar nesta curva que a temperatura em que a transição estrutural ocorre, diminui linearmente com a aplicação do campo magnético externo, e para campos maiores que 12 T esta transição desaparece. Isto é, a curva de magnetização em função da temperatura não apresenta nenhuma histerese térmica. Como consequência, as curvas de magnetização em função do campo nesta região de temperatura apresenta uma transição metamagnética induzida pelo campo aplicado. Assim, segundo os autores, ao analisarmos a curva de magnetização em função da temperatura para diversos campos magnéticos aplicado, concluímos que a transformação martensítica nesta liga é cineticamente aprisionada (*kinetically arrested*) em campos magnéticos. Por exemplo, para medidas realizadas com campo de 5 T nesta liga observamos que em temperaturas abaixo de 150 K a fase austenítica ferromagnética junto com a austenítica não magnética estão congeladas. A sequência de transições que esta liga apresenta a campo baixo (Paramagnético austenítica - Ferromagnética austenítica - não magnética martensítica) não pode ser descrito no diagrama proposto por Sutou *et al.*

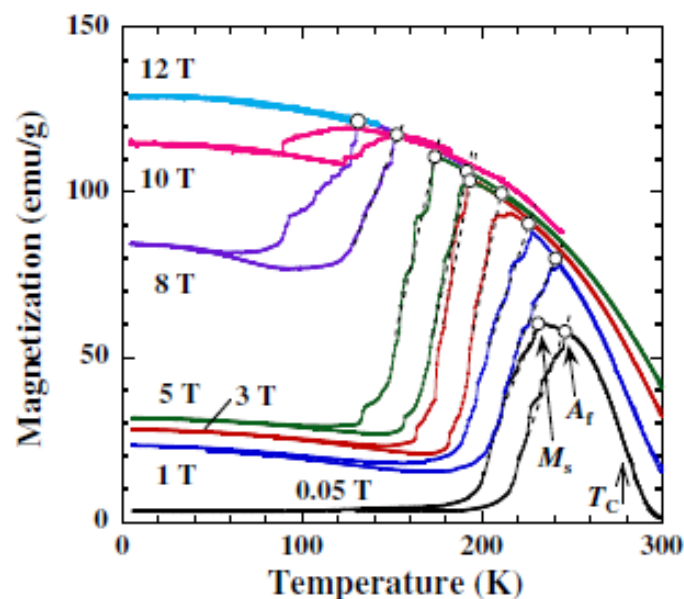


Figura 4-25 Magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ em campos aplicados $\mu_0 H = 0,05, 3, 5, 8, 10$ e 12 T [49].

Além disso, os resultados de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado obtidos nesta dissertação (Figura 4-3 e Figura 4-5), em toda a faixa de concentração de Ga estudada, apresentam uma sequência de transições de fase não usual. Assim como no sistema anterior realizado por R.Y. Umetsu *et al.*, a fase austenítica paramagnética que domina a altas temperaturas, se ordena, seguida de uma transição magnetoestrutural martensítica não ordenada, quando diminuimos a temperatura. As curvas de $M(H)$ (Figura 4-6) realizadas nesta faixa de temperatura, apresentam um comportamento linear, típico de um paramagneto. Entretanto, quando diminuimos ainda mais a temperatura, esta fase martensítica se ordena novamente, e a magnetização aumenta novamente e como consequência a curva $M(T)$ é caracterizado pela existência de um vale. Esta sequência de transições também não é prevista no diagrama original de Sutou *et al.* Conforme já discutido anteriormente, esta fase ferromagnética a baixas temperaturas é acompanhada de algumas interações antiferromagnéticas incipientes que dão origem a efeitos como Polarização de Troca. Resultado similar foi encontrado por V.V. Khovaylo *et al.* nas ligas de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.3}^{57}\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{15.2}$ (Figura 4-26). Neste trabalho, os autores realizaram medidas de espectroscopia Mossbauer sem campo magnético aplicado para caracterizar a região não magnética martensítica onde se situa o vale nas curvas de magnetização.

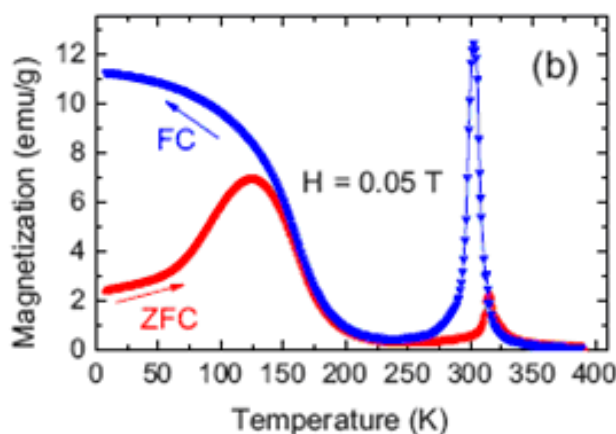


Figura 4-26 Magnetização em função da temperatura da amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.3}^{57}\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{15.2}$ em um campo aplicado $\mu_0 H = 0,05$ T [38].

O espectro Mossbauer (Figura 4-27), obtido a $T=200$ K na suposta fase paramagnética, apresenta um único pico, excluindo o cenário de um ordenamento, por exemplo, antiferromagnético, e sem ambiguidade aponta para a existência de uma fase paramagnética nesta faixa de temperatura. Além disso, os espectros

Mossbauer realizadas a baixas temperaturas comprovaram ainda a ocorrência de um ordenamento magnético não trivial (não mostrado), com a coexistência de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas a baixas temperaturas, evidenciado pela diferença nas curvas de magnetização em protocolos ZCF e FC e existência de deslocamento do centro do laço de histerese nas curvas $M(H)$.

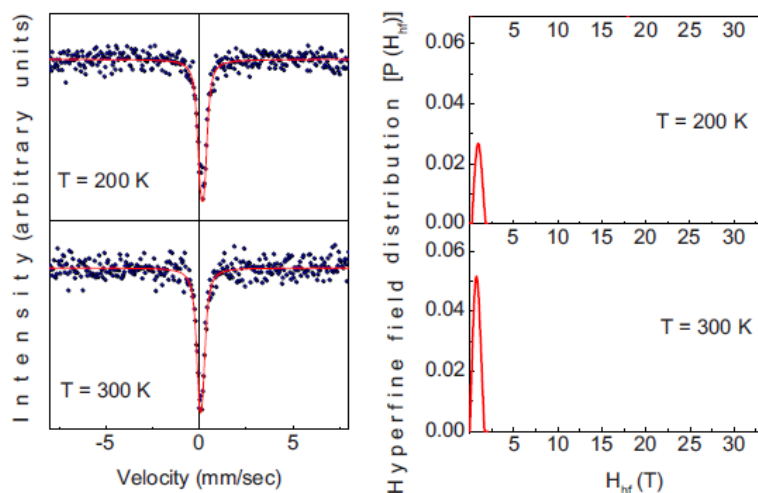


Figura 4-27 À esquerda: espectro Mössbauer de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.3}^{57}\text{Fe}_{0.5}\text{In}_{15.2}$ medidas na temperatura indicadas durante o aquecimento da amostra tomadas a 200 K e 300 K. À direita: distribuição de campo hiperfino $P(H_{\text{hf}})$ [38].

Para levar em conta todas estas transições magnéticas e estruturais, propomos na Figura 4-28 um diagrama de fase mais detalhado, porém esquemático descrevendo as fases magneto-estruturais a campo nulo para as ligas de Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$, em torno da concentração crítica. Das observações anteriores podemos resumidamente atribuir neste diagrama ao ordenamento descrito como Ferro-M como sendo uma fase predominantemente ferromagnética, porém com misto de interações antiferromagnéticas. Segundo W.Ito *et al.* [18] esta fase magnética poderia ser descrita como sendo Ferrimagnética. Além disso, podemos inferir a fase designada Para-M no diagrama de fases como sendo os estados congelados ou cineticamente presos da fase austenítica não magnética junto com a fase austenítica ferromagnética. Segundo W.Ito *et al.* esta fase foi identificada como sendo antiferromagnética martensítica.

A linha vertical **A** nesta figura correspondem às transições descritas por R.Y. Umetsu *et al.* e contempla a transição austenítica paramagnética a altas temperaturas para a fase não ordenada martensítica a mais baixas temperaturas. A linha vertical **B** neste diagrama representa as transições estudadas nesta dissertação e também no trabalho

realizado por V.V. Kovaylo *et al.* Esta concentração apresenta uma sequência de transições não usual dada por: austenítica paramagnética - austenítica ferromagnética – martensítica paramagnética - martensítica ferromagnética. Lembrando que diferente do comportamento descrito pela linha vertical **A**, nestas ligas foram comprovadas a existência de um ordenamento com propriedades paramagnéticas em temperaturas intermediárias na estrutura martensítica.

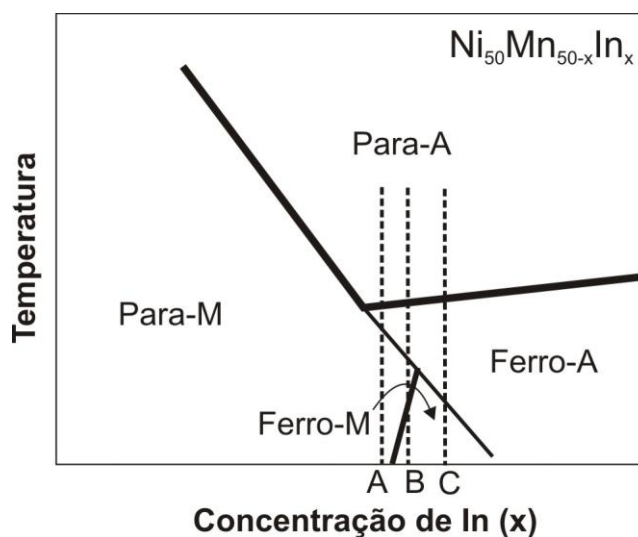


Figura 4-28 Diagrama esquemático das transições de fase em torno da concentração crítica para o sistema $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ proposta no presente trabalho.

Resumindo, podemos concluir que a natureza exata destas transições são ainda objeto de estudo de vários autores.

Capítulo 5

5 - Conclusão

Neste trabalho foi estudado o Efeito Magnetocalórico de ligas do tipo Heusler não-estequiométricas sob a fórmula $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,5}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{15,5}$, com $x = (0; 0,15; 0,03; 0,05; 0,075)$.

Nessas amostras foi observado que a substituição de In por Ga não altera significativamente a temperatura de ordenamento ferromagnético das mesmas. Por outro lado, as características da Transformação Martensítica sofrem mudanças significativas com tal substituição.

A substituição parcial dos átomos de In por até 7,5% de átomos de Ga, reduz as distâncias interatômicas entre os átomos de Mn causando uma maior estabilidade da fase martensítica e produz um aumento da temperatura de transição magneto-estrutural de primeira ordem, T_M , até valores próximos a temperatura ambiente observada em todas as amostras. As variações da entropia magnética apresentam valores positivos ($\partial M/\partial T > 0$) durante a transição estrutural, denunciando o EMCI. Os valores dos picos da ΔS_M sofrem um aumento até a concentração Ga3,0% em 36 J/kg.K em campos aplicados de $\mu_0 H = 5$ T (50 kOe), correspondendo a um aumento de 2,5 do valor da amostra não dopada e, em seguida, os valores dos picos da ΔS_M sofrem reduções até a concentração de 7,5%.

As isotermas da magnetização em função do campo aplicado apresentaram saltos a partir que um campo característico H_c , evidenciando a existência de uma transformação metamagnética, onde observamos um maior efeito para Ga3,0%. Ainda observamos que as isotermas das fases ferromagnéticas não atingem a saturação devido a coexistência de interações antiferromagnéticas incipientes na matriz FM.

Cabe ressaltar que ΔS_M das amostras apresentam um comportamento linear com o campo aplicado com exceção da concentração de 3,0% onde aparentemente atinge seu valor máximo para um campo relativamente baixo de $\mu_0 H = 3$ T (30 kOe) e permanece constante.

REFERÊNCIAS:

- [1]. **United Nations Framework Convention on Climate Change – Secretariat.** Kyoto Protocol Reference Manual on Accounting of Emissions and Assigned Amounts. *United Nations Framework Convention on Climate Change*. [Online] Fevereiro 2007. [Cited: Novembro 6, 2007.] http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php.
- [2]. **Goudie, A. 1997** The Human Impact Reader: readings and case studies/ edited by Andrew Goudie, United Kingdom, Blackwell Publishers, 1997.
- [3]. **Molina, M. J. and Rowland, F. S.** Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*. 1974, Vol. 249, nº 5460, pp. 810-812.
- [4]. **Yu, F. B., Gao, Q., Zhang, B., Meng, X. Z. and Chen, Z.** Review on research of room temperature magnetic refrigeration, *International Journal of Refrigeration*. 2003, Volume 26, Issue 6, pp. 622-636.
- [5]. *A reinvenção da geladeira.* **Reis, M.** 34, s.l. : Duetto, 2005, Scientific American - Brasil, pp. 44-49.
- [6]. **Krenke T, Acet, M and Wasserman, E. F.** Ferromagnetism in the austenitic states of Ni-Mn-In alloys, *Physical Review B*, Volume 73, Issue 17, pp. 174413-174423 (2006).
- [7]. **Yu, S. Y., Liu, Z. H., Liu, G. D., Chen, J. L., Cao, Z. X., Wu, G. H., Zhang, B. and Zhang, X. X.** Large magnetoresistance in single-crystalline Ni₅₀Mn_{50-x}In_x alloys (x=14–16) upon martensitic transformation, *Applied Physics Letters*. 2006, Volume 89, Issue 16, pp. 162503 - 162503-3
- [8]. **Pecharsky and, V. K. and Gschneidner, Jr K. A.** Magnetic refrigeration materials (invited) , *Journal of Applied Physics*. 1999, Volume 85, Issue 8, pp. 5365–5368.
- [9]. **Stephenson, E. B.,** Magnetic properties of Heusler alloys. *University Illinois Bulletin*. 1910, Volume 8, nº 47.
- [10]. **Ayuela, A., Enkovaara, J., Ullakko, K. and Nieminem, R. M.** Structural properties of magnetic Heusler alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999, Volume 11 pp. 2017-2026.
- [11]. **Nanomag - Riken.** *Riken*. [Online] Riken. http://www.riken.jp/lab-www/nanomag/research/heusler_e.html. Data: 10/10/2011, hora: 14:30h.
- [12]. **Maeda, Y., Hiraiwa, Y., Narumi, K., Kawasuso, A., Terai, Y., Ando, Y., Ueda, K., Sadoh, T., Hamaya, K., and Miyao, M.** Site Preference of Atoms in Heusler Alloys Fe₃Si

and Fe₂MnSi Grown on Ge(111) toward Realization of Ge Channel Spin Transistors, *Materials Research Society Symposium. Proceedings*. 2009, Vol. 1119E, 1119-L05-02.

[13]. **Overholser, R.W., Wuttig, M. and Neumann, D.A.** Chemical ordering in Ni-Mn-Ga Heusler alloys. *Scripta Materialia*. 1999, Volume 40, pp. 1095-1102.

[14]. **Pons, J., Chernenko, V. A., Santamarta, R. and Cesari, E.** Martensitic phases in Ni-Mn-Ga. *Acta Materialia*. 2000, Volume 48, pp. 3027-3038.

[15]. **Pathak, A. K., Khan, M., Dubenko, I., Stadler, S. and Ali, N.** Large magnetic entropy change in Ni₅₀Mn_{50-x}In_x Heusler alloys, *Applied Physics Letters*. 2007, Volume 90, pp. 262504-262506.

[16]. **Pons, J., Santamarta, R., Chernenko, V. A. and Cesari, E.** Long-period martensitic structures of Ni-Mn-Ga alloys studied by high-resolution transmission electron microscopy, *Journal of Applied Physics*. 2005, Volume 97, 083516.

[17]. **Martynov, V. V. and Kokorin, V. V.** The crystal structure of thermally- and stress-induced Martensites in Ni₂MnGa single crystals, *Journal de Physique III*. 1992, Volume 2, pp. 739-750.

[18]. **Ito, W., Imano, Y., Kainuma, R., Sutou, Y., Oikawa, K. and Ishida K.** Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. 2007, Volume 38A, pp. 729-766.

[19]. **Calister, Jr., William D.** *Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução*/ William D. Calister Jr.; tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

[20]. **Czichos, H.** Adolf Martens and the Research on Martensite, *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)*. 1945, D-1000.

[21]. **Sozinov, A., Likhachev, A. A., Lanska, N. and Ullakko, K.** Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. *Applied Physics Letters*. 2002, Volume 80, pp. 1746-1748.

[22]. **Otsuka, K., Wayman, C. M.** *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press. 1998.

[23]. **Ayuela, A., Enkovaara, J. and Nieminen, R. M.** *Ab initio* study of tetragonal variants in Ni₂MnGa alloy *Journal Of Physics: Condensed Matter*. 2002, Volume 14, pp. 5325–5336.

[24]. **Ullakko, K.** Magnetically controlled shape memory alloys: A new class of actuator materials, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 1996, Volume 5, Number 3, pp. 405-409.

- [25]. **Krenke, T., Duman, E., Acet, M. and Wassermann, E. F.** Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In, *Physical Review B*. 2007, Volume 75, 104414.
- [26]. **Chatterjee, S., Singh, V. R., Deb, A. K., Giri, S., De S. K., Dasgupta, I. and Majumdar, S.** Magnetic properties of Ni_{2+x}Mn_{1-x}In Heusler alloys: Theory and experiment, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010, Volume 322, pp. 102-107.
- [27]. **Gschneidner Jr., K. A. and Pecharsky, V. K.** Magnetocaloric Materials, *Annual Review of Materials Science*. 2000, Volume 30, pp. 387–429.
- [28]. **Sutou, Y., Imano, Y., Koeda, N., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K. and Oikawa, K.** Magnetic and martensitic transformations of NiMnX. X=In,Sn,Sb ferromagnetic shape memory alloys, *Applied Physics Letters*. 2004, Volume 85, number 19, pp. 4358-4360.
- [29]. **Khan, M., Dubenko, I., Stadler, S. and Ali, N.** Magnetic and structural phase transitions in Heusler type alloys Ni₂MnGa_{1-x}In_x, *Journal of Physics Matter: Condensed Matter*. 2004, Volume 16, number 29, pp. 5259-5266.
- [30]. **Tishin, A. M. and Spichkin, Y. I.** *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. 2003, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, USA.
- [31]. **Pecharsky, V. K., Gschneidner Jr., K. A., Pecharsky, A. O. and Tishin, A. M.** Thermodynamics of the magnetocaloric effect, *Physical Review B*. 2001, Volume 64, Issue 14, pp. 144406-144419.
- [32]. **Pecharsky, V. K. and Gschneidner Jr., K. A.** Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999, Volume 200, Issues 1-3, pp. 44-56.
- [33]. **Gschneidner Jr., K. A., Pecharsky, V. K. and Tsokol, A. O.** Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*. 2005, Volume 68, pp. 1479-1539.
- [34]. **Krenke, T., Duman, E., Acet, M., Wassermann, E. F., Moya, X., Mañosa, L. and Planes A.** Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys, *Nature Materials*. 2005, Volume 4, pp. 450-454.
- [35]. **Krenke, T., Duman, E. and Acet. M.** Effect of Co and Fe on the inverse magnetocaloric properties of Ni-Mn-Sn, *Journal of Applied Physics*. 2007, Volume 102, pp. 033903-1/5.
- [36]. **Pecharsky, V. K. and Gschneidner, K. A.** Giant Magnetocaloric Effect in Gd₅(Si₂Ge₂), *Physical Review Letters*. 1997, Volume 78, number 23, pp. 4494-4497.

- [37]. **Kittel, C.** *Introduction to Solid State Physics*. Rio de Janeiro, Brasil : Guanabara Dois S.A., 1976. Vol. 5.
- [38]. **Khovaylo, V. V., Kanomata, T., Tanaka, T., Nakashima, M., Amako, Y., Umetsu, R. Y., Morito, H. and Miki, H.** Magnetic properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.8}\text{In}_{15.2}$ by Mössbauer spectroscopy, *Physical Review B*. 2009, Volume 80, pp. 144409-1/7.
- [39]. **Khan, M., Dubenko, I., Stadler, S. and Ali, N.** Magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sb}_{25-x}$ Heusler alloys, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008, Volume 20, pp. 235204-1/8.
- [40]. **Sánchez Llamazares, J. L., Hernando, B., Garcia, C., González, J., Ecoda, L. I. and Suñol, J. J.** Martensitic transformation in $\text{Ni}_{50.4}\text{Mn}_{34.9}\text{In}_{14.7}$ melt spun ribbons, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, Volume 42, pp. 045002-1/5.
- [41]. **Takeuchi, A. Y.** *Técnicas de Medidas Magnéticas – Coleção CBPF – Tópicos de Física*: São Paulo. 2010, Editora Livraria da Física: Rio de Janeiro.
- [42]. **Vašek, P., Svoboda, P., Novák, V., Výborný, Z., Jurka, V. and Smrčka, L.** Experimental Determination of the Curie Temperature for Ga(Mn)As, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2011, Volume 24, Numbers 1-2, pp. 805-808.
- [43]. **Hadimani, R. L., Melikhov, Y., Snyder, J. E. and Jiles, D. C.** Determination of Curie Temperature by Arrott plot technique in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ for $x > 0.575$, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2008, Volume 320, Issue 20, pp. e696-e698.
- [44]. **Liu, G. L., Sun, J. R., Shen, J., Gao, B., Zhang, H. W., Hu, F. X. and Shen, B. G.** Determination of the entropy changes in the compounds with a first-order magnetic transition, *Applied Physics Letters*. 2007, Volume 90, Issue 3, pp. 032507-032509.
- [45]. **Carvalho, A. Magnus G., Coelho, A. A., von Ranke, P. J. and Alves C. S.** The isothermal variation of the entropy (ΔS_T) may be miscalculated from magnetization isotherms in some cases: MnAs and $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$ compounds as examples, *Journal of Alloys Compounds*. 2011, Volume 509, pp. 3452-3456.
- [46]. **Kanomata, T., Shirakawa, K. and Kaneko, T.** Effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Ni_2MnZ ($Z = \text{Al, Ga, In, Sn}$ and Sb), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1987, Volume 65, Issue 1, pp. 76-82.
- [47]. **Sharma, V. K., Chattopadhyay and Roy, S. B.** Large inverse magnetocaloric effect in $\text{Ni}_{50}\text{In}_{34}\text{In}_{16}$, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007, Volume 40, pp. 1869-1873.
- [48]. **Zhang, X., Zhang, B., Yu, S., Liu, Z., Xu, X., Liu, G., Chen, J., Cao, Z. And Wu, G.** Combined giant inverse and normal magnetocaloric effect for room-temperature Magnetic cooling, *Physical Review B*. 2007, Volume 76. Issue 13, pp. 132403-1/4.

[49]. **Umetsu, R. Y., Ito, W., Ito, K., Koyama, K., Fujita, A., Oikawa, K., Kanomata, T., Kainuma, R. and Ishida, K.** Anomaly in entropy change between parent and martensite phases in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ Heusler alloy, *Scripta Materialia*. 2009, Volume 60, Issue 1, pp. 25-28.