

Cesar Abraham Castañeda Marcelo

Cálculos de Propriedades Eletrônicas e
Magnéticas de ligas tipo Heusler
 $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

Vitória
2012

Cesar Abraham Castañeda Marcelo

Cálculos de Propriedades Eletrônicas e
Magnéticas de ligas tipo Heusler
 $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

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

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

Vitória
2012

Aluno, Cesar Abraham Castañeda Marcelo.

Cálculos de Propriedades Eletrônicas e Magnéticas
de ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

63 páginas

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-
Graduação em Física.

1. Palavra-chave

2. Palavra-chave

3. Palavra-chave

I. Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Nome

Prof. Dr.
Nome

Dedico este trabalho a Deus; Aos meus pais, José e Olga, aos meus irmãos, José Carlos, Olga Lucila e Elena Lucila, à minha sobrinha Fabiana e a todos meus amigos.

Masa

Al fin de la batalla,
y muerto el combatiente, vino hacia él un hombre
Y le dijo: «No mueras, te amo tanto!»
Pero el cadáver ¡ay! Siguió muriendo.
Se le acercaron dos y repitiéronle:
«No nos dejes! ¡Valor! ¡Vuelve a la vida!»
Pero el cadáver ¡ay! Siguió muriendo.
Acudieron a él veinte, cien, mil, quinientos mil,
clamando: «Tanto amor, y no poder nada contra la muerte!»
Pero el cadáver ¡ay! Siguió muriendo.
Le rodearon millones de individuos,
Con un ruego común: «¡Quédate hermano!»
Pero el cadáver ¡ay! Siguió muriendo.
Entonces, todos los hombres de la tierra
Le rodearon; les vió el cadáver triste, emocionado;
incorporose lentamente,
si Abrazó al primer hombre; echóse a andar.

César Vallejo Mendoza

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me guiar por todo este caminho e sempre estar ao meu lado se pondo a frente das dificuldades. Obrigado Senhor, que eu possa te servir em todos os momentos de minha vida e que possa ser sua imagem e semelhança perante as pessoas, transmitindo seu amor a todos.

Aos meus pais, José e Olga, que em todos os momentos de dificuldades penso em vocês e, por vocês, busco avançar cada estágio dando um passo de cada vez, mas sempre olhando para trás e agradecendo por tudo que fazem e fizeram por mim. Eu dedico estas conquistas especialmente a vocês, e por todas as outras que virão, que saibam que vocês são os maiores responsáveis por todas elas.

Ao meu orientador, Prof. Edson Passamani Caetano, pelo exemplo de pesquisador.

Ao Prof. Wanderlã Luis Scopel, pelo apoio neste trabalho de pesquisa e por adestramento na gestão dos programas que foram utilizados neste trabalho ele dedicou grande parte de seu tempo na discussão dos resultados. Sem sua ajuda, o meu futuro poderia ser incerto. Muito obrigado.

Aos Professores Carlos Larica, Armando Yoshihaki Tackeuchi e Valberto Pedruzzi pelo incentivo e pelo convívio no laboratório.

Aos amigos do laboratório LEMAG: Gustavo, Evel, Thales, Jhone. Em especial a Isabel porque ela me ajudou e incentivou.

Aos meus amigos Jorge, Jhon, Zui, David, Cristofher e o Salva só por estarem presentes.

Aos amigos Breno e André, pelos momentos inesquecíveis no LEMAG.

Ao secretário da Pós-Graduação em Física, José Carlos Cruz pela sua boa vontade em ajudar e por sua amizade, muito obrigado Zé.

À CNPq, à FAPES e UFES pela ajuda financeira para a Execução deste trabalho.

Há muitas pessoas a quem agradecer. A todos aqueles que, embora não citados aqui, me ajudaram e me apoiaram com seu apoio em diversos momentos e por suas presenças afetivas, o meu reconhecido e carinhoso muitos obrigado.

Resumo

Usando o método Teoria do Funcional da Densidade (DFT – Density Functional Theory), realizamos um estudo sistemático das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do composto Ni_2MnGa quando átomos de Ga são substituídos gradativamente por átomos de Sn. Como principais resultados, observamos que nas ligas Heusler $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), a substituição de Sn influencia diretamente no volume da célula da fase cúbica L2_1 . Particularmente, observamos que, do ponto de vista de uma única célula convencional, há uma distorção tipo tetragonal da célula unitária devido ao tamanho do átomo de Sn, mas, em média (em todas as direções de ocupações), o que observamos é um aumento linear do parâmetro de rede (ou do volume da célula L2_1) reduzindo as tensões internas, responsáveis pela transformação de fase martensítica observada na liga Heusler Ni_2MnGa . A substituição de Sn favorece, por um lado, um aumento no momento magnético dos átomos de Mn nos sítios 4(a) da fase L2_1 , mas, por outro lado, leva a uma diminuição dos momentos magnéticos dos átomos de Ni. Esses comportamentos dos momentos magnéticos do Ni e do Mn geram uma redução gradual no momento magnético total das ligas Heusler $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ em acordo com a observação experimental de que a magnetização da fase L2_1 decresce com o aumento da concentração de Sn. Levando em conta efeitos de desordens químicas entre os átomos de Mn e Ga (ou Sn) nos compostos puros Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}$ ou Sn), determinamos a configuração de spins mais provável para os estados antiferromagnéticos (AF-BII). Além disso, demonstramos que na liga Heusler Ni_2MnGa os estados antiferromagnéticos são energeticamente mais favoráveis do que no composto Ni_2MnSn , explicando talvez a existência da transformação de fase martensítica observada no composto com Ga e ausência no composto com Sn.

- **Palavras-chave:** 1. Transformação Martensítica, 2. Efeito de pressão química, 3. Liga Heusler Ni_2MnZ .

Abstract

Using Density Functional Theory method, we performed a systematic study on structural, electronic and magnetic properties of the Ni_2MnGa Heusler alloy when Ga-atoms are gradually substituted by Sn. As main results, we observed that in the $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ Heusler-type alloys ($0 \leq x \leq 1$), the Sn-substitution leads to a linear increase of the lattice parameter of the $L2_1$ -type cell, which reduces its internal stress. The Sn-substitution also favors, on the one hand, an increasing of Mn-magnetic moments, but, on the other hand, it provokes a reduction of Ni-moments. These magnetic moment behaviors lead to a gradual reduction of the total magnetic moments of the $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ Heusler-type alloys, in agreement with experimental observations that suggest a decreasing of the magnetization of the $L2_1$ -phase with the increase of the Sn-content. Taking into account chemical disorders among Mn and Ga (or Sn) atoms in pure Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}$ or Sn) Heusler alloys, we determined the most favorable energetic spin configurations, when antiferromagnetic interactions are present in these alloys. In addition, we demonstrated that in the Ni_2MnGa Heusler alloy, antiferromagnetic states are more energetically favorable than that in the Ni_2MnSn compound; a result that may explain the existence of martensitic phase transformation in pure Ga- compound since these interactions are responsible for the structural transformation.

Keywords: 1. Martensitic Transformation, 2. Chemical pressure effect, Ni_2MnZ Heusler Alloys.

Lista de Figuras

2.1	A célula convencional da estrutura cristalina ordenada tipo $L2_1$, com quatro átomos distintos.	2
2.2	Estruturas do tipo $L2_1$ mostrando as posições A e B ocupados por átomos de mesma espécie	3
2.3	Estrutura da liga $L2_1$ com uma que desordem do tipo B2.	3
2.4	Localização do momento magnético para os átomos de $Mn^{[1]}$	7
3.1	Ciclo de autoconsistência da solução da equação de <i>Kohn-Sham</i>	17
4.1	Possíveis tipos de ordenamentos magnéticos presentes nos sítios B2 das ligas Ni_2MnZ ($Z=Sn, Ga$). Os círculos pretos representam os átomos de Mn e círculos brancos os átomos de Z ($Z=Sn, Ga$). Cada um destes átomos (Mn ou Z) estão rodeados por 8 átomos de Ni, que não são aqui mostrados.	29
4.2	Variação da energia da fase $L2_1$ em função do parâmetro de rede para o sistema Ni_2MnGa	31
4.3	Variação da energia da fase $L2_1$ em função do parâmetro de rede para o sistema Ni_2MnSn	31
4.4	Densidades de estados para a liga Ni_2MnGa . Em (a) densidade total, em (b) parcial dos orbitais d e em (c) a contribuição devido aos orbitais sp. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).	32

4.5	Densidades de estados para a liga Ni_2MnSn . Em (a) densidade total, em (b) parcial dos orbitais d e em (c) a contribuição devido aos orbitais sp. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).	33
4.6	Densidades de estados totais de elétrons tipo d para a liga Ni_2MnGa : em (a) total; em (b) Mn e em (c) para o Ni. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).	34
4.7	Densidades de estados totais de elétrons tipo d para a liga Ni_2MnSn : em (a) total; em (b) Mn e em (c) para o Ni. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).	34
4.8	Comportamento do parâmetro de rede teórico (círculos brancos) e experimental (quadrados pretos) para a estrutura $L2_1$ do sistema $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ com valores de x definidos no eixo horizontal desta figura. A linha passando pelos dados teóricos e experimentais serve de guia para os dois.	36
4.9	Configurações atômicas para as ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	37
4.10	Momento magnético total μ_{total} das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ (a) e momento magnético do átomo de Mn μ_{Mn} (b) em função da concentração de átomos de Sn ($(0 \leq x \leq 1)$) As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.	39
4.11	Densidade de estados total para as concentrações na liga $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$	39
4.12	Densidades de estados tipo-d dos átomos de Mn para as diferentes concentrações de Sn nas ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Alinha vertical tracejada define a energia de Fermi E_F	40
4.13	Densidades de estados tipo-d dos átomos de Ni para as diferentes concentrações de Sn nas ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Alinha vertical tracejada define a energia de Fermi E_F	41

4.14	Esferas negras representam átomos de Mn e as esferas brancas os átomos Z (Z= Ga, Sn) na fase $L2_1$ das ligas <i>Heusler</i> Ni_2MnZ . Em (a), temos a configuração atômica e de spins (setas nas esferas negras) para os compostos ordenados e em (b - d) os três tipos de configurações atômicas e de spins ocasionadas pela desordem B2.	43
4.15	Densidade de estados total para a liga Ni_2MnGa :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I , (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III	45
4.16	Densidade de estados total para a liga Ni_2MnSn :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III	45
4.17	Densidade de estados total para a liga Ni_2MnGa :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III	48
4.18	Densidade de estados total para a liga Ni_2MnGa :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III	49

Lista de Tabelas

4.1	Tabela de energia dos estados com configurações de spins FM e AF para os átomos de Mn no sistema Ni_2MnGa . Valores dos momentos magnéticos μ por átomos para estas configurações magnéticas também são apresentados.	30
4.2	Tabela de energia dos estados com configurações de spins FM e AF para os átomos de Mn no sistema Ni_2MnSn . Valores dos momentos magnéticos μ por átomos para estas configurações magnéticas também são apresentados.	30
4.3	Parâmetros de rede da fase L2_1 para os compostos Ni_2MnGa e Ni_2MnSn obtidos teoricamente. Distâncias entre Mn-Mn ($d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$), Mn-Ni ($d_{\text{Mn}-\text{Ni}}$) e Mn-Ga (ou Mn-Sn) ($d_{\text{Mn}-\text{Z}(\text{Ga},\text{Sn})}$) também são apresentadas em Angstroms (\AA).	31
4.4	Valores do parâmetro de rede, momento magnético total μ_{Total} e momentos magnéticos dos átomos de Mn (μ_{Mn}) e Ni (μ_{Ni}) para as ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) ferromagneticamente ordenadas.	38
4.5	Energias de formação para as três configurações AF's das ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn relativas ao estado FM com ordem química do tipo L2_1	47

Sumário

1	Introdução	1
2	Ligas de Heusler	1
2.1	Introdução	1
2.2	Propriedades Estruturais	1
2.2.1	Desordem química	2
2.2.2	Transição de fase martensítica	4
2.3	Propriedades Magnéticas	4
2.3.1	Ferromagnetismo	4
2.3.2	Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo	5
2.3.3	Magnetismo Localizado versus Itinerante	5
2.4	Cálculo da Estrutura de Bandas	6
2.4.1	Formação de momentos localizados nos átomos de Mn das ligas Ni ₂ MnZ	6
2.4.2	Ferromagnetismo em semi-metais	7
2.5	Ligas Heusler Ni ₂ MnZ (Z = Ga, Sn)	7
3	Teoria do Funcional da Densidade	9
3.1	Método Hartree-Fock	11
3.2	A aproximação de Thomas-Fermi-Dirac como um exemplo de um funcional	11
3.3	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	13
3.4	Equações de <i>Kohn-Sham</i>	13

3.5	Equações de <i>Kohn-Sham</i> para sistemas polarizados	18
3.6	Funcionais para as interações de troca e correlação eletrônicas	19
3.6.1	Aproximação de Densidade Local Spin (LSDA)	19
3.6.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	20
3.7	Ondas planas	20
3.8	Pseudopotencial	21
3.8.1	Conservação da norma	22
3.8.2	Ultrasuave	23
3.8.3	Projeter de ondas planas aumentadas	24
3.9	O código VASP	24
4	Resultados	26
4.1	Cálculo de estrutura eletrônica das ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn	28
4.1.1	Cálculo de estabilidade e da ordem magnética nos compostos ordenados	28
4.1.2	Cálculo do parâmetro de rede	30
4.1.3	Cálculo da densidade de estados	32
4.1.4	Localização dos momentos magnéticos	33
4.2	Cálculo do parâmetro de rede das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	35
4.2.1	Cálculos dos momentos magnéticos das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	36
4.2.2	Cálculos das densidades de estados das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	38
4.2.3	Localização dos momentos magnéticos das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)	40
4.3	O estado AF nas ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn	41
4.3.1	O Estado AF nas ligas Heusler estequiométricas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn	43
5	Conclusões	51

Capítulo 1

Introdução

As ligas *Heusler*^[2-4] são sistemas ternários intermetálicos, que, em geral, apresentam magnetismo do tipo localizado para os átomos 3d, tradicionalmente descritos pelo modelo de magnetismo itinerante. Estas ligas possuem fórmula estequiométrica X_2YZ , sendo X e Y elementos de metais de transição e Z pertencentes aos átomos do grupo III – V da Tabela Periódica (elementos com configuração eletrônica tipo sp Al, Ga, Sn, etc)^[5,6]. As ligas *Heusler* se cristalizam à temperatura ambiente em fase tipo cúbica de face centrada (FCC), ou seja, com uma estrutura cristalina do tipo $L2_1$ ^[5,7]. Esta estrutura tipo FCC é conhecida como fase austenítica (A).

Além disso, as ligas *Heusler*, que normalmente são sistemas metálicos, também pode exibir comportamento semi-metálico^[8], além dos efeitos de memória de forma e magnetocalórico gigante associados a transformação de fase estrutural denominada de martensítica (TFM). Atualmente, as ligas *Heusler* mais estudadas na literatura possuem Ni(X) e Mn(Y) entre seus constituintes, ou seja, são ligas do tipo Ni_2MnZ . Os principais estudos reportados na literatura sugerem que os átomos de Ni e Mn ocupam respectivamente as posições de *Wyckoff* $X[8(c)]$ e $Y[4(a)]$ na estrutura $L2_1$. Em geral, o magnetismo das ligas Ni_2MnZ é governado pelos átomos de Mn^[1,9].

Particularmente, a liga *Heusler* Ni_2MnSn possui uma temperatura de Curie (T_C) de 344 K, e não apresenta transição de fase estrutural martensítica induzida por tempera-

tura ou por campo magnético externo^[10]. Todavia, quando a composição estequiométrica da Ni_2MnSn é alterada, colocando excesso de átomos de Mn ocupando os sítios dos átomos de Sn [Z(4b)] (composição estequiométrica $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x$), o material modifica suas propriedades estruturais e magnéticas^[5], dando origem a TFM^[5,7,11]. O excesso de Mn modifica as propriedades da fase L2_1 (A), variando as distâncias interatômicas entre átomos de Mn e afetando as interações de troca entre eles, favorecendo assim a observação da TFM. Esta transição ocorre pela re-acomodação de planos de átomos inteiros a partir da fase tipo L2_1 levando a uma fase M (martensítica) de menor simetria (tetragonal ou ortorrômbica) quando o material é resfriado e no processo inverso quando o material é aquecido. Cabe mencionar-mos que o excesso de Mn proporciona um arranjo desordenado quimicamente, devido a distribuição aleatória entre os sítios 4(a) do Mn e 4(b) do Sn. A liga ainda conserva a ordem estrutural L2_1 ; embora com uma desordem na rede interna formada pelos átomos de Mn e Sn. Este tipo de desordem é conhecida como do tipo B2. Em geral, a desordem tipo B2 está presente tanto na liga com excesso de Mn (processo natural) quando na liga estequiométrica Ni_2MnSn , devido as condições experimentais de preparação.

Outros importantes compostos intermetálicos são aqueles onde os átomos Z são de Ga^[12] ou de Al; pois em ambos os casos os materiais possuem TFM no composto estequiométrico. Especificamente, ressaltamos que a liga *Heusler* Ni_2MnGa tem recebido bastante atenção devido suas ricas propriedades magneto-estruturais ocasionadas pela TFM^[13]. Este material possui a TFM, quando é resfriada, em torno de 200 K (T_M). Na fase L2_1 (austenítica), o material encontra-se no estado ferromagnético (FM), com um valor de $T_C = 376$ K^[14]. Adicionalmente estudos experimentais, para a composições fora da estequiométrica ($\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$), revelam que ambas temperaturas, T_M e T_C , são muito sensíveis a mudanças na composição química^[15-17]. Estes trabalhos sugerem que existe um aumento no valor de T_M e uma diminuição em T_C por um excesso de Ni (aumento da concentração eletrônica por átomo).

Temos também que frisar que a liga estequiométrica Ni_2MnAl é de natureza isoele-

trônica com a liga Ni_2MnGa e também apresenta TFM. Entretanto, o sistema Ni_2MnAl se ordena atômica e na fase B2 em altas temperaturas^[18], com um ordenamento do tipo L2_1 em baixas temperaturas^[19]. Neste sistema, é assumido que a desordem química entre átomos de Mn e Al é a responsável pela TFM.

Experimentalmente medidas difração de raios-X e magnetização mostram que, devido ao processo de fabricação, há uma ocorrência de co-existência das fases B2 e L2_1 à temperatura ambiente. A mistura de fase estrutural favorece a co-existência das fases ferromagnética (FM - L2_1) e antiferromagnética (AF - B2) na liga Ni_2MnAl , sendo a fase AF assumida ser a responsável pela TFM^[20].

Recentemente tem sido reportado resultados das ligas tipo *Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)$. O objetivo principal do estudo foi misturar as propriedades mecânicas e eletrônicas dos sistema Ni_2MnAl e a facilidade de obter a ordem da estrutura L2_1 da liga Ni_2MnGa ^[21]. Por outro lado, exceto pela recente dissertação de Mestrado experimental apresentada no Programa de Pós-Graduação em Física da UFES, nenhum trabalho é reportado na literatura sobre o sistema *Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ ^[22]. Então, nesta dissertação de Mestrado, optamos pelo estudo, mediante cálculos de primeiros princípios, das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das ligas tipo *Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Sn}_x)$ com $0 \leq x \leq 1$, objetivando entender os resultados reportados experimentalmente. Como principais resultados experimentais temos que:(1) foi observado, através de medidas de difração de raios X, um aumento do parâmetro de rede em função do aumento na concentração de átomos de Sn e que a estrutura cristalina das ligas é do tipo L2_1 ; (2) a magnetização máxima da fase L2_1 , obtida em 300 K, apresentou um comportamento decrescente nos valores de magnetização à medida que houve a substituição de átomos de Ga por Sn e (3) a TFM ocorre para $x < 0,20$. Assim pretendemos entender, por cálculos de estrutura eletrônica, a influência da substituição de átomos de Ga por Sn sobre as propriedades magnéticas e eletrônicas deste sistema. Como as ligas ricas em Ga apresentam TFM e esta, por sua vez, está ligada a ocorrência da fases AF, realizamos cálculos assumindo também desordens químicas do tipo B2 para verificar, por

exemplo, diferenças de energia entre o estado fundamental FM das ligas ordenadas e das desordens químicas do tipo B2. Com isto, poderemos sugerir os estados AF mais estáveis, quando a desordem química entre átomos Y e Z estiver presente nos compostos experimentalmente preparados.

No Capítulo 2, apresentaremos informações sobre as ligas *Heusler*, particularmente resultados relativos aos sistemas Ni_2MnZ ($Z=Sn$ e Ga). No Capítulo 3, daremos alguns conceitos sobre a Teoria do Funcional da densidade. No Capítulo 4, apresentamos e discutiremos nossos dados teóricos e confrontaremos, quando fora o caso, com dados experimentais obtidos no LEMAG^[22]. Finalmente, no Capítulo 5, teceremos nossas conclusões.

Capítulo 2

Ligas de Heusler

2.1 Introdução

O engenheiro e químico alemão Friedrich Heusler, em 1903, descobriu que a adição de elementos tipo Z ($Z = \text{Al, Sn, Sb, Bi, In}$) na liga binária CuMn favorece uma ordem ferromagnética (FM); embora os elementos constituintes sejam de natureza paramagnética (PM), diamagnética (DM) ou antiferromagnética (AF)^[2]. Estas ligas têm recebido bastante atenção da comunidade científica devido seu forte potencial de aplicação tecnológica, visto que estes materiais possuem, por exemplo, efeitos magnetocalórico gigante (GMCE) e de memória de forma no estado ferromagnético (FSME).

2.2 Propriedades Estruturais

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos. Atualmente, dois grupos de ligas são chamadas de Heusler: (i) a semi-Heusler representada pela fórmula química XYZ e (ii) a liga Heusler completamente ordenada representada pela fórmula estequiométrica X_2YZ . A estrutura cristalina da liga X_2YZ completamente ordenada é do tipo $L2_1$ e está representada na Figura 2.1. A célula convencional X_2YZ está composta de 8 cúbicas simples, com dois átomos na base; similar ao da estrutura CsCl (grupo espacial $221, Pm\bar{3}m$)^[23]. Na fase $L2_1$, os sítios A e B são ocupados pelos átomos X e os sítios da

célula de corpo centrado, B e C, são ocupados pelos átomos Y e Z. As fases A2, B2 e L2₁ possuem a mesma célula cúbica convencional com diferentes distribuições atômicas sobre os sítios A, B, C e D. A fase A2 é formada em altas temperaturas^[24]; onde os átomos X, Y e Z são distribuídos aleatoriamente (desordem) nos sítios da estrutura cristalina do tipo L2₁^[24]. Cabe dizer que a fase A2, em geral, ocorre devido a falhas experimentais no processo de fabricação das amostras (erro no tratamento térmico, por exemplo). Uma ordem química entretanto pode ocorrer através de uma transição de fase de A2 para B2, ou seja, num estágio intermediário de desordem (desordem parcial), onde os átomos X ocupam as posições A e B, enquanto os átomos Y e Z são distribuídos de forma aleatória entre os sítios C e D. Estas desordens A2 e B2 causam mudanças substanciais nas propriedades magneto-estruturais das ligas tipo Heusler X₂YZ.

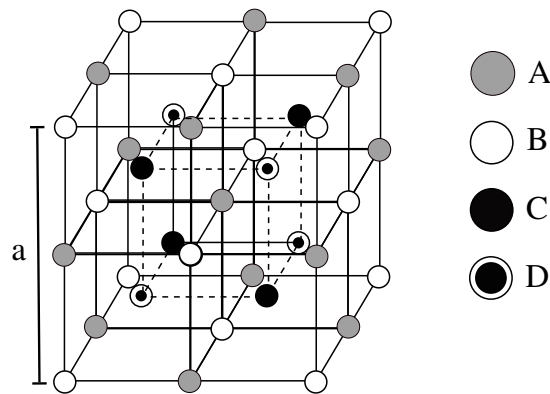


Figura 2.1: A célula convencional da estrutura cristalina ordenada tipo L2₁, com quatro átomos distintos.

2.2.1 Desordem química

Como dito acima, a desordem química na estrutura tipo L2₁ gera dois outros tipos de redes cúbicas, as do tipo A2 e B2. É bastante comum encontrar a desordem química B2 durante o processo de fabricação das ligas Heusler X₂YZ^[25], e a partir estas desordens químicas podem ser estimadas. Para isto se define um parâmetro α , que mede as amplitudes relativas dos picos de *Bragg* de uma fase completamente ordenada tipo X₂YZ. Para ligas ordenadas do tipo L2₁, o parâmetro α é definido como a fração de átomos

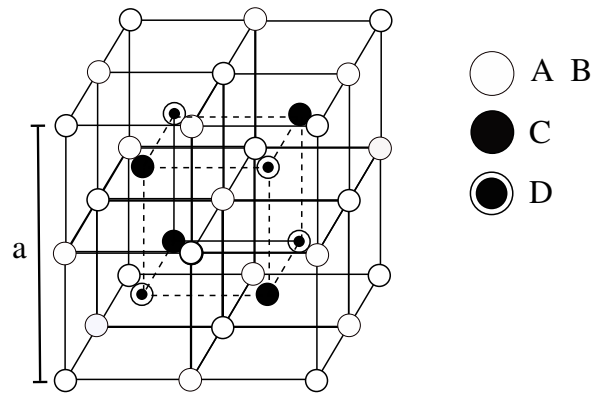


Figura 2.2: Estruturas do tipo $L2_1$ mostrando as posições A e B ocupados por átomos de mesma espécie

Y ou Z que não ocupam suas posições corretas e que favorecem o desaparecimento dos picos de *Bragg* com intensidades ímpares, por exemplo o pico principal ímpar (111) da fase $L2_1$. Então, uma ocupação parcial de átomos Y e Z sobre cada uma das outras sub-redes, dá origem a um desordem denominada $L2_1$ -B2. A estrutura do tipo B2 pode ser obtida, permitindo que a metade dos átomos Y e Z troquem suas posições atômicas dentro da fase $L2_1$. É importante dizer que a razão entre as estruturas $L2_1$ /B2 depende do tratamento térmico feito na amostra. Devido as curtas distâncias interatômicas entre os átomos que ocupam os sítios Y e Z, quando há desordem do tipo B2, um ordenamento antiferromagnético pode ser favorecido, ocasionando assim o aparecimento da TFM material ferromagnética (FM) com regiões AF.

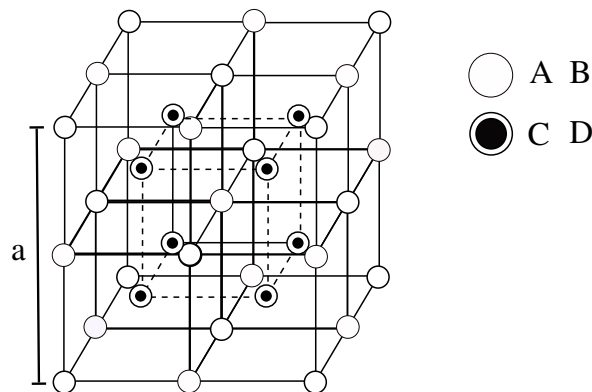


Figura 2.3: Estrutura da liga $L2_1$ com uma que desordem do tipo B2.

2.2.2 Transição de fase martensítica

A baixas temperaturas, um grande número das ligas Heusler (Ni_2MnAl , Ni_2MnGa , $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_x$ etc) apresenta a TFM, que ocorre de uma estrutura com alta simetria (fase austenítica) para uma de mais baixa simetria (fase martensítica) ao mudarmos a temperatura do material. Ao contrário de uma transição ordem-desordem de carácter atômico, a transição de fase martensítica é causada por ausência de movimento cooperativo de difusão entre átomos no cristal^[26]. Tem sido sugerido que a TFM ocorre por um mecanismo distorção de *Jahn-Teller*^[27]. Resultados experimentais de espalhamento de nêutrons mostram que a transição de uma fase cúbica a uma tetragonal é acompanhada de uma transferência de momento magnético dos átomos de Mn para os de Ni^[28,29]. No caso em que as ligas de Heusler apresentam ordenamento ferromagnético na fase martensítica, elas podem exibir também o efeito de memória de forma, e portanto são chamadas de materiais ferromagnéticos de memória de forma (Ferromagnetic shape memory material FSMM)^[30-34]. É importante ressaltar que em algumas ligas Heusler, um campo magnético externo pode também induzir grandes deformações quando o material está no estado martensítico, provocando uma transição para a fase austenítica^[35]. Na fase martensítica da liga Ni_2MnGa , um campo aplicado da 1T induz deformações de até 10%^[36,37] no volume da célula da fase M, o que leva para a fase A. Em resumo, as ligas *Heusler* com TFM apresentam um rico diagrama de fase magneto-estrutural com temperatura e campo magnético aplicado, favorecendo uma ampla aplicação tecnológica.

2.3 Propriedades Magnéticas

2.3.1 Ferromagnetismo

As ligas *Heusler* são, na sua maioria, materiais ferromagnéticos e apresentam saturação da magnetização para campos magnéticos fracos (< 1 T). Caso não haja desordem química nos sítios 4a e 4b, o momento magnético é atribuído basicamente aos átomos de

Mn. Estes compostos (metálicos) apresentam magnetismo do tipo localizado e tornam-se ideais para o estudo da influência de efeitos de desordem e da variação da concentração eletrônica sobre suas propriedades magnéticas. Buscando revelar a influência dos orbitais $3d(X)$ e $sp(Z)$ sobre as propriedades magnéticas das ligas *Heusler*, um conjunto de medidas magnéticas tem sido tomadas sobre ligas *Heusler* quaternárias^[35]. Como principais resultados têm sido demonstrado que a concentração de elétrons dos orbitais sp influenciam de forma direta nas propriedades magnéticas das ligas *Heusler*, favorecendo um ordenamento ferromagnético^[1].

2.3.2 Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Embora a maioria das ligas de Heusler a base de $Mn(Y)$ é ferromagnética (FM), algumas delas se ordenam antiferromagneticamente (AF). Em particular, aqueles compostos que contêm elementos $3d$ ocupando aleatoriamente os sítios $4a$ e $4b$ da fase $L2_1$ favorece o antiferromagnetismo (em uma desordem do tipo B2, a distância de separação entre os átomos de Mn é diminuída e as interações passam a ser AF^[35]). Nas ligas *semi-Heusler* a distância de separação entre os átomos de Mn é maior, e o antiferromagnetismo é mediado pelos átomos X e Z^[1]. A ordem ferrimagnética nas ligas Heusler é rara e acontece por um acoplamento AF entre os elementos X e Y. O ferrimagnetismo^[35] foi detectado, dentro de nosso conhecimento, nas ligas $CoMnSb$, Mn_2VAl e Mn_2VGa ^[38].

2.3.3 Magnetismo Localizado versus Itinerante

As ligas *Heusler* estão dentro da categoria de sistemas ordenados. Nestes sistemas, os átomos que portam momentos magnéticos estão bastante afastados um dos outros (ausência da superposição da banda $3d$ dos átomos de Mn, por exemplo) por átomos de momentos magnéticos praticamente nulos. Acredita-se que os átomos $3d$ carregam um momento magnético local bem definido. Por exemplo, nas ligas a base de Mn têm sido sugerido um valor de $\sim 4\mu_B$ para o momento magnético dos átomos de Mn no sítio $4(a)$. Uma evidencia qualitativa para o comportamento do momento magnético localizado

destas ligas pode ser obtida comparando o momento magnético no estado fundamental do átomo isolado de Mn (p_0) com o que pode ser extraído a partir da inclinação da curva da susceptibilidade recíproca p , a saber, $p_{ef} = \sqrt{p(p + 2\mu_B)}$. Uma relação $p/p_0 \sim 1$ é esperado para sistemas localizados, enquanto que $p/p_0 > 1$ para o magnetismo itinerante. Para as ligas *Heusler* a base de Mn (Y), a razão próxima da unidade é obtida, revelando a natureza localizada do magnetismo destes sistemas.^[35,39,40]

2.4 Cálculo da Estrutura de Bandas

Cálculos de estrutura de banda e propriedades eletrônicas das ligas *Heusler* foram iniciadas por Ishida e colaboradores^[41,42] na década de oitenta. Em 1983, Kübler e colaboradores fizeram um estudo detalhado da formação e acoplamento do momento magnético das ligas *Heusler* usando o método *Augmented spherical wave (ASW)*^[1]. No mesmo ano, Groot e colaboradores^[8] descobriram o ferromagnetismo nas ligas semi-metálicas NiMnSn e PtMnSb.

2.4.1 Formação de momentos localizados nos átomos de Mn das ligas Ni₂MnZ

Um estudo sistemático feito por Kübler e colaboradores^[1] sobre o mecanismo microscópico responsável da formação e localização da magnetização mostrou um confinamento do magnetismo sobre os átomos de Mn. No estado ferromagnético, os elétrons tipo d dos átomos de Mn com spin para cima se hibridizam com os átomos X e formam uma banda d comum, mais os elétrons tipo d com spin para baixo são completamente excluídos dos sítios dos átomos de Mn (veja representação das bandas na Fig. 2.4). Uma discussão similar é válida para o magnetismo nas ligas *semi-Heusler*.

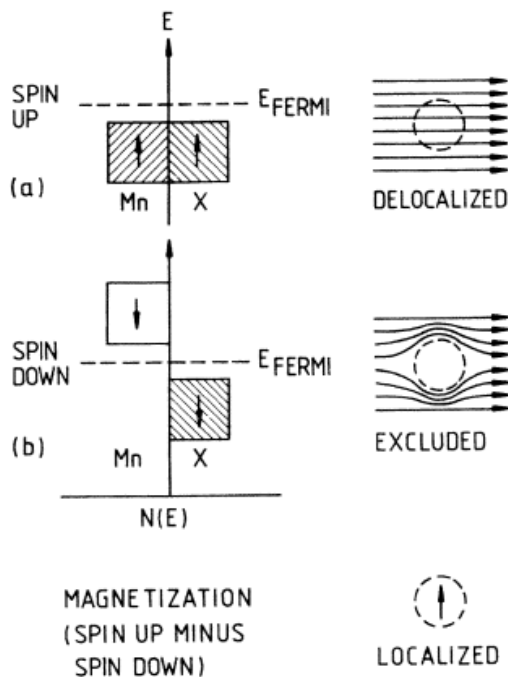


Figura 2.4: Localização do momento magnético para os átomos de Mn^[1]

2.4.2 Ferromagnetismo em semi-metais

O conceito de ferromagnetismo em semi metais foi introduzido por *Groot* e colaboradores sobre as bases de cálculo de estrutura de bandas em ligas semi-*Heusler* NiMnSb e PtMnSb ^[8]. Nestas ligas uma das sub-bandas de spin é metálica, enquanto o nível de Fermi cai em uma lacuna da outra sub-banda. Em função destes cálculos teóricos descrevem o carácter semi-metálico de novas ligas, então e novos compostos foram sugeridos.

2.5 Ligas Heusler Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$)

As propriedades magnéticas das ligas Ni_2MnZ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$) são, em sua maioria, atribuídas aos átomos de Mn. Esta interação entre os átomos de Mn acontece de maneira indireta, através da polarização eletrônica dos elétrons de condução. Então, é de esperar que alterações na estequiometria nestas ligas causem consideráveis mudanças nas interações magnéticas dos compostos. Os trabalhos experimentais têm demonstrado que a

TFM ocorre nas ligas Ni_2MnGa , inexistindo nas ligas Ni_2MnSn ^[29]. O Efeito magnetocalórico gigante (EMCG), associado a TFM nas ligas Ni_2MnGa , foi observado também em ligas de memória de forma de composição $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.36}\text{Sn}_{0.64-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.24, 0.28, 0.32$). Neste sistema, *Chatterjee* e colaboradores^[43] mostraram que T_M varia fortemente com a concentração de Ga. Dos estudos de magnetização em função do campo $M(H)$ a $T = 5$ K, os autores observaram que o momento magnético de saturação (M_S) diminui com o aumento da concentração de Ga e demonstraram que a T_M das amostras aumenta com o aumento da concentração de Ga. Estes comportamentos de T_M e M_S são explicados levando em conta modificações na concentração de elétrons por átomo (e/a)^[44,45].

Capítulo 3

Teoria do Funcional da Densidade

Teoria do Funcional da Densidade ou DFT (da sigla em Inglês *Density Functional Theory*) tem sido o principal elemento de cálculos de estrutura eletrônica em Física do Estado Sólido, Química Quântica e Biologia. Hoje, a abordagem da funcional proporciona um equilíbrio entre precisão e custo computacional, o que nos permite tratar sistemas mais complexos que os métodos tradicionais *ab-initio*, por exemplo, da Química Quântica, mantendo a precisão nos resultados. Métodos tradicionais que baseiam a sua solução na função de onda utilizando qualquer abordagem variacional ou perturbativa podem ser usados para achar soluções de pequenos sistemas ($N \ll 10^{23}$ átomos/cm³), proporcionando uma referência para o desenvolvimento de novas funcionais, que podem ser aplicadas aos sistemas mais complexos. A DFT é um método altamente eficiente para lidar com sistemas de muitos corpos interagentes; além de ser uma maneira diferente de resolver a equação de Schrödinger ou ainda para parametrizar resultados empíricos. A descrição quântica não relativística de um sistema físico de muitos corpos interagentes é descrita pelo Hamiltoniano descrito abaixo:

$$\hat{H}_{total} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.1)$$

onde os elétrons são indicados por letras minúsculas e núcleos, de carga Z_I e massa

M_I , denotados com letras maiúsculas. Utilizando a aproximação de *Born-Oppenheimer* ($\frac{1}{M_I} < \frac{1}{m_e}$), o termo energia cinética correspondente aos núcleos, assim como o termo de interação núcleo-núcleo podem ser desprezados na Eq.(3.1) sem alterar o resultado final. Assim, devemos resolver a seguinte equação de Schrödinger estacionária, onde definimos as unidades atômicas $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$:

$$\left\{ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \quad (3.2)$$

A função de onda para um sistema de N elétrons possui $3N$ coordenadas espaciais mais N coordenadas de spin. A solução da Eq.(3.2) é bastante complicada e demanda um grande tempo computacional, já que os elétrons estão acoplados por uma interação repulsiva de tipo eletrostática (isto inviabiliza o desacoplamento das funções de onda dos elétrons). No método DFT é assumido um sistema de elétrons que não-interagem. Estes elétrons são sujeitos a um potencial efetivo $V_{ef}(\vec{r})$, que é escolhido de tal maneira que possa representar o sistema eletrônico real. Desconsiderando as interações entre elétrons, as coordenadas eletrônicas podem-ser desacopladas e a função de onda do sistema pode ser construída como uma combinação linear dos orbitais atômicos de um elétron; ou seja, teremos o seguinte problema para resolver:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ef}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.3)$$

Neste caso, temos que resolver uma equação em três dimensões; em vez de uma equação $3N$ -dimensional, diminuindo assim o tempo computacional. O problema fundamental é como obter um sistema sem interação eletrônica, mas que é uma aproximação do sistema real, ou seja, determinar o potencial efetivo que melhor representa a distribuição de carga do sistema a ser estudado. Com isto temos que encontrar as funções de onda do sistema.

3.1 Método Hartree-Fock

Uma abordagem para obter esta função de onda (solução da Eq.(3.3)) foi proposta por *Hartree-Fock*, que incluiu o princípio de exclusão de *Pauli* (caráter Fermiônico dos elétrons). Ou seja, a função de onda total foi construída tomando uma combinação linear de orbitais atômicos (determinante de *Slater*) e usando a minimização da energia. Com isto foi possível escrever o potencial efetivo de Hartree $V_{\text{ef}}^{\text{HF}}(\tilde{\mathbf{r}})$ ^[46] como:

$$V_{\text{ef}}^{\text{HF}}(\vec{r}) = V_{\text{ex}}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (3.4)$$

Como podemos observar da Eq.(3.4), o potencial $V_{\text{ef}}^{\text{HF}}$ busca corrigir o potencial externo V_{ex} com o termo de acoplamento dos elétrons (último termo). Em geral, a inserção do potencial $V_{\text{ef}}^{\text{HF}}$ na equação de *Schrödinger* proporciona um potencial o qual depende da densidade eletrônica que, por sua vez, é calculado a partir da solução da mesma equação. Este processo é chamado de *auto-consistência*. Às vezes, o método de *Hartree-Fock* é tradicionalmente discutido de maneira independente do método DFT. Uma das diferenças é que o método de *Hartree-Fock* não trabalha desde o início com a densidade eletrônica. Em lugar disto, temos que resolver uma equação integro-diferencial para obtenção da função de onda, que permite definir a densidade eletrônica. Uma limitação bem conhecida deste método é que não há uma *receita* para calcular a energia de correlação dos elétrons.

3.2 A aproximação de Thomas-Fermi-Dirac como um exemplo de um funcional

A teoria original da funcional da densidade para um sistema quântico foi proposto em 1927 por Thomas^[47] e Fermi^[48]. Embora atualmente este método proposto em 1927 não é muito bom para cálculos de estrutura eletrônica, essa aproximação mostra como a teoria do funcional da densidade funciona. No método original de Thomas-Fermi a

energia cinética do sistema é aproximada como uma funcional explícita da densidade de partículas ($n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$), supondo elétrons não interagentes em um gás homogêneo, cuja densidade é igual à densidade local em cada ponto. Ambos, *Thomas* e *Fermi*, desprezam os termos das interações de troca e correlação entre os elétrons. Todavia, em 1930 *Dirac* formulou a aproximação local incluindo a interação de troca. Desta forma, a funcional da energia para os elétrons em um potencial externo é dada pela seguinte expressão^[46]

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{5/3} + \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + C_2 \int d^3\vec{r} n(\vec{r})^{4/3} + \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.5)$$

onde o primeiro termo refere-se a aproximação para energia cinética com $C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2.871$ (unidades atômicas). O terceiro termo é a interação de troca local com $C_2 = -\frac{3}{4}(\frac{3}{\pi})^{1/3}$ e o último termo é a energia clássica eletrostática de *Hartree*. A densidade de energia no estado fundamental pode ser calculada através da minimização do funcional Eq.(3.5) sujeita à restrição do número total de elétrons, ou seja,

$$\int d^3\vec{r} n(\vec{r}) = N \quad (3.6)$$

Usando o método dos multiplicadores de Lagrange, a solução pode ser encontrada por uma minimização irrestrita do funcional

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int d^3r n(\vec{r}) - N \right\} = 0 \quad (3.7)$$

onde o multiplicador de Lagrange μ é a energia de Fermi. Para pequenas variações da densidade $\delta n(\vec{r})$, a condição para um ponto estacionário é^[46]:

$$\int d^3\vec{r} \left\{ \frac{5}{3} C_1 n(\vec{r})^{2/3} + V(\vec{r}) - \mu \right\} \delta n(\vec{r}) = 0 \quad (3.8)$$

na Eq.(3.8) $V(\vec{r})$ é o potencial total e tem a forma $V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_x(\vec{r})$. Como a Eq.(3.8) deve ser satisfeita para qualquer função $\delta n(\vec{r})$, segue-se que o funcional

é estacionário se e somente se a densidade e o potencial satisfazem a relação^[46]:

$$\frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3} n(\vec{r})^{2/3} + V(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (3.9)$$

Extensões para contabilizar efeitos da heterogeneidade foram propostos por muitos pesquisadores, sendo o mais conhecido a correção *Weizsaker*^[49].

3.3 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

A aproximação de *Hohenberg e Kohn* e a formulação da teoria do funcional da densidade, por serem teorias exatas, podem ser aplicadas para sistemas de muitos corpos. Em outras palavras, esta formulação se aplica a qualquer sistema de interação de partículas em um potencial externo, incluindo qualquer problema de elétrons e núcleos fixos. Portanto, a teoria do funcional da densidade é baseada em dois teoremas provados por *Hohenberg e Kohn* (veja abaixo os teoremas)^[50].

- **Teorema 1:** O potencial externo $V(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é univocamente determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n(\vec{r})$.
- **Teorema 2:** A energia do estado fundamental é o mínimo global do funcional da energia $E[n(\vec{r})]$ e a densidade que minimiza esse funcional é a densidade exata do estado fundamental $n(\vec{r})$.

3.4 Equações de *Kohn-Sham*

Conceitualmente, as equações de *Kohn-Sham*^[51], consistem em mapear o problema de partículas interagentes num problema de partículas independentes sujeitas a um potencial efetivo, o qual incorpora os efeitos de troca e correlação. Impondo que a densidade do estado fundamental do sistema interagente seja igual a do sistema não

interagente, a equivalência entre eles é garantida. Por tanto em princípio, a solução do sistema auxiliar determina todas as propriedades do sistema original^[46]. Matematicamente, podemos expressar esse ideia da seguinte forma: dado um sistema de partículas não interagentes, existe um potencial fictício, $V_s(r)$, tal que a densidade desse sistema auxiliar é igual à densidade do sistema real, ou seja, $n_s(r) = n(r)$. Esquemáticamente, temos que

$$\exists V_s(r) \Rightarrow \hat{H}_s \Rightarrow \Psi_s(r) \Rightarrow n_s(r) = n(r) \Rightarrow \{N, V(r)\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi \quad (3.10)$$

Podemos escrever o funcional universal $F[n]$, explicitando os funcionais $T[n]$ e $U[n]$ da seguinte maneira,

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (3.11)$$

O termo $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema de partículas não interagentes e T_c é a energia cinética adicional devido à correlação eletrônica. Embora o termo $T_s[n]$ não seja conhecido exatamente como um funcional da densidade eletrônica, ele pode ser escrito como um funcional do conjunto de orbitais de uma partícula Ψ_i , os quais são funcionais de $n(r)$ ^[52]. Logo

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (3.12)$$

De forma similar, o funcional $U[n]$ pode ser decomposto em duas partes,

$$U[n] = U_s[n] + U_{xc}[n] \quad (3.13)$$

onde $U_s[n]$ é a energia de Coulomb (termo de Hartree), que será escrito agora como $U_H[n]$, e o termo $U_{xc}[n]$ (xc significa exchange correlation) que contém a energia de troca e parte de energia de correlação. Logo, $F[n]$ torna-se

$$F[n] = T_s[n] + T_c[n] + U_H[n] + U_{xc}[n] \quad (3.14)$$

$$F[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.15)$$

O ultimo termo de Eq.(3.14), $E_{xc}[n] = T_c[n] + U_{xc}[n]$, é a energia de troca e correlação. Desta forma, usando Eq.(3.14), o funcional da energia é reescrito como

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] + \int n(r)V(r)dr \quad (3.16)$$

A energia do estado fundamental é obtida minimizando-se o funcional $E[n]$ em relação à densidade eletrônica, sujeita ao vínculo de o numero de partículas ser fixo. Matematicamente, tem-se

$$\delta E[n] = 0 \quad e \quad \int n(\vec{r})d^3\vec{r} = N \quad (3.17)$$

$$\delta \left\{ E[n] - \epsilon_i \left[\int n(\vec{r})d^3\vec{r} - N \right] \right\} = 0 \quad (3.18)$$

Em Eq.(3.17), ϵ_i é o multiplicador de *Lagrange*, interpretado como o potencial químico do sistema, ou seja, mede a tendência dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio^[53].

Usando a definição da variação de um funcional, obtemos

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \frac{\delta E[n]}{\delta n} - \epsilon_i \right\} d^3\vec{r} = 0 \quad (3.19)$$

Escrevendo $n(\vec{r})$ como

$$n(\vec{r}) = \sum_i^N \Psi_i^* \Psi_i \quad (3.20)$$

usando Eq.(3.16) e lembrando que $\frac{\delta n}{\delta \Psi_i^*} = \Psi_i$, Eq.(3.19) torna-se

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*} + \left[\frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} + V(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.21)$$

como

$$\frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \Psi_i \quad (3.22)$$

e

$$\frac{\delta U_H}{\delta n} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (3.23)$$

a Eq.(3.21) pode ser escrita da seguinte forma

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + v(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.24)$$

ou

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{KS}[n] \right] \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (3.25)$$

onde

$$V_{KS}[n] = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' + v(\vec{r}) + V_{xc}[n] \quad (3.26)$$

é o potencial efetivo de *Kohn-Sham*, e

$$V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (3.27)$$

é o potencial de troca e correlação. A Eq.(3.25) é conhecida como a equação de *Kohn-Sham*. Para resolver a a equação de *Kohn-Sham* é preciso conhecer o potencial efetivo $V_{KS}[n]$, o qual depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, cuja determinação só é possível se os orbitais Ψ_i forem conhecidos. Portanto, trata-se de um procedimento auto consistente. A Fig. 3.1 mostra o ciclo auto consistente de *Kohn-Sham* (KS-SCF).

Esse ciclo funciona da seguinte forma: primeiro, propõe-se um valor inicial para a densidade eletrônica $n^I(\vec{r})$. A partir de $n^I(\vec{r})$, constrói-se o potencial efetivo $V_{KS}[n]$. O

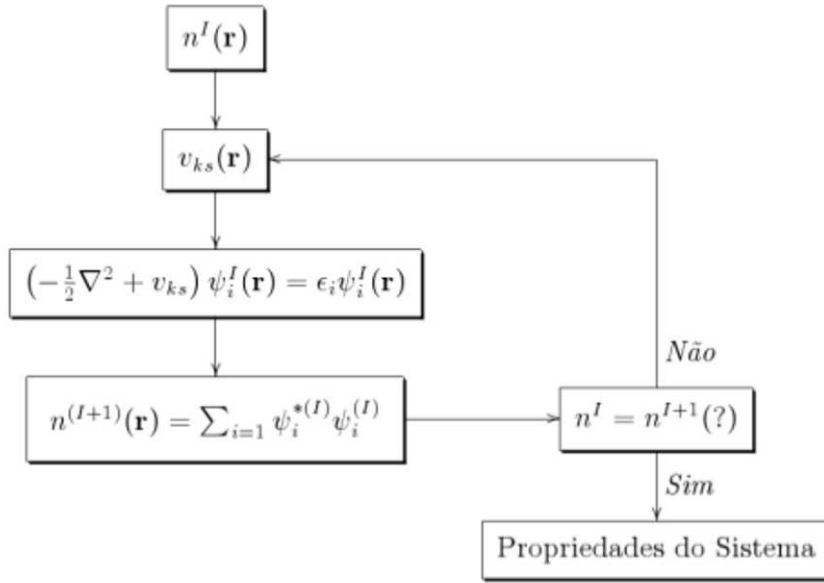


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência da solução da equação de *Kohn-Sham*.

próximo passo é resolver a equação de *Kohn-Sham*, determinando as funções de $\Psi_i^I(r)$. Das funções $\Psi_i^I(\vec{r})$, determina-se uma nova densidade eletrônica $n^{I+1}(\vec{r})$. Em seguida, compara-se a nova densidade com a densidade anterior. Se $n'(\vec{r})=n^{I+1}(\vec{r})$ é a densidade procurada; se não, o ciclo recomeça utilizando $n^{I+1}(r)$ como a densidade inicial. O processo é repetido até que o critério de convergência seja satisfeito.

A energia eletrônica do sistema em função dos autovalores ϵ_i é dada pela seguinte expressão

$$E[n] = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + \int \{\epsilon_{xc}[n] - V_{xc}[n]\} n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (3.28)$$

onde $\epsilon_{xc}[n]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo com densidade $n(\vec{r})$. A energia obtida de Eq.(3.28) é exata, pois nenhuma aproximação foi realizada até o momento. Entretanto, para utilizarmos esse formalismo na investigação de propriedades físicas de materiais, é fundamental conhecer o termo de troca e correlação E_{xc} . Como a sua forma funcional exata não é conhecida, é necessário fazer aproximações para este termo.

3.5 Equações de *Kohn-Sham* para sistemas polarizados

A formulação da DFT discutida até aqui é para densidade eletrônica não polarizada, logo ela não descreve bem, por exemplo, sistemas magnéticos, nos quais a polarização é uma grandeza fundamental^[54]. Por isso, para investigar esse tipo de sistema, foi desenvolvida a teoria do funcional da densidade com polarização de spin (SDFT-Spin Density Functional Theory). Na SDFT, as variáveis fundamentais são as densidades de carga eletrônica de spin *up* e *down*, os quais denotaremos por α e β , respectivamente. Nesse caso, a densidade total e a magnetização do sistema são escritas como segue

$$n(\vec{r}) = n^\alpha(\vec{r}) + n^\beta(\vec{r}) \quad (3.29)$$

$$m(\vec{r}) = n^\alpha(\vec{r}) - n^\beta(\vec{r}) \quad (3.30)$$

Assim, temos duas equações de *Kohn-Sham*, uma para cada componente de spin, ou seja,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{KS}[n]^\sigma \right] \Psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \Psi_i^\sigma(\vec{r}) \quad (3.31)$$

com σ representando as componentes de spin α ou β . O potencial efetivo de *Kohn-Sham* é definido da seguinte forma

$$V_{KS}^\sigma[n] = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + v^\sigma(\vec{r}) + \frac{E_{xc}[n^\alpha, n^\beta]}{\delta n^\sigma} \quad (3.32)$$

Todos os teoremas e procedimentos apresentados anteriormente continuam válidos na SDFT^[53].

3.6 Funcionais para as interações de troca e correlação eletrônicas

A funcional de troca e correlação E_{xc} pode ser aproximada como uma funcional local da densidade. Isso significa que a energia E_{xc} pode ser expressada na forma^[46]

$$E_{xc}[n] = \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}([n], \vec{r}) \quad (3.33)$$

onde $\epsilon_{xc}([n], \vec{r})$ é a energia por elétron no ponto \vec{r} , que depende unicamente da densidade $n(\vec{r}, \sigma)$ em algum ponto vizinho de \vec{r} . Apenas a densidade total aparece porque a interação coulombiana é independente do spin. Em um sistema de spin polarizado, $\epsilon_{xc}([n], \vec{r})$ incorpora a informação da densidade de spin.

3.6.1 Aproximação de Densidade Local Spin (LSDA)

Os efeitos de troca e correlação são de caráter local e propõe uma aproximação da densidade local (LSDA) para a energia de troca. Nesta aproximação da densidade de energia de troca e correlação é assumido um gás de elétrons homogêneo (assume-se que o eixo de quantização do spin é o mesmo em todo ponto do espaço), tal que^[46]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) \\ &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) [\epsilon_x^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) + \epsilon_c^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (3.34)$$

Onde E_{xc} é a energia de troca e correlação e ϵ_{xc} é a densidade de energia de troca e correlação. Na aproximação de densidade local, em sistemas não polarizados, assume-se que

$$n^\uparrow(\vec{r}) = n^\downarrow(\vec{r}) = n(\vec{r})/2 \quad (3.35)$$

tal que:

$$\varsigma = \frac{n^\uparrow(\vec{r}) - n^\downarrow(\vec{r})}{n(\vec{r})} \quad (3.36)$$

3.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A aproximação GGA (*generalized gradient approximation*) propõe a seguinte forma para o funcional de troca e correlação^[46]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |n^{\nabla\uparrow}|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &= \int d^3\vec{r} n(r) \epsilon_{xc}^{hom}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2}[E_x[2n^\uparrow] + E_x[2n^\downarrow]] \quad (3.38)$$

onde substituímos por uma função que depende não só de $n(\vec{r})$, mas também do gradiente de $n(\vec{r})$. A escolha da função $F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots)$ pode definir diferentes GGAs. Atualmente, o GGA mais popular entre os físicos é o PBE, funcional proposto em 1996 por Perdew, Burke and Ernzerhof^[55].

3.7 Ondas planas

As funções de *Bloch* podem ser expandidas mediante uma combinação linear de funções de uma base completa. Esta expansão pode ser efetuada usando uma base localizada atômica, no entanto, uma alternativa mais adequada, do ponto de vista computacional, é a utilização de ondas planas. Para o estudo de sistemas estendidos é necessário aplicar condições de contorno periódicas, e qualquer função periódica pode ser representada como uma soma infinita de ondas planas. Portanto, as funções eletrônicas podem ser expandidas de acordo com a expressão

$$\Psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad (3.39)$$

A soma é efetuada ao longo de todos os vetores de espaço recíproca, \vec{G} , e o vetor de onda \vec{K} determina um ponto na primeira zona de *Brillouin*. Os coeficientes $C_{n, \vec{K} + \vec{G}}$, serão próximos a zero, para valores altos da energia cinética das ondas planas, $\frac{1}{2}|\vec{K} + \vec{G}|^2$. Isto sugere que o número de ondas planas na expansão Eqs.(3.38) pode ser truncado, incluindo apenas aqueles abaixo de um certo limite superior de energia, que deve ser especificado em cada cálculo. Este procedimento permite a obtenção de uma base finita e, portanto, computacionalmente manejável. Uma das razões pelas quais as ondas planas são usados para sistemas estendidos é que a estrutura eletrônica de muitos sólidos podem ser representadas razoavelmente bem com um modelo de elétrons livres, cujas funções são ondas planas. Além disso, também há razões de eficiência computacional. Por exemplo, pode-se facilmente estudar a convergência com a base usada para expandir os orbitais, apenas aumentando o valor do limite superior da energia cinética que truncam a expansão de ondas planas da base. Apesar do exposto acima, a resolução da equação de *Schrödinger* é impossível porque os elétrons de um sólido infinito são tratados com um número infinito de vetor de onda \vec{k} . Mais detalhes sobre como resolver este problema está nos dois pontos seguintes dedicados ao espaço recíproco.

3.8 Pseudopotencial

A utilização de pseudo potenciais emerge como uma solução para o alto custo computacional que pode ter o estudo dos sistemas com muitos elétrons, por exemplo, quando do tratamento de metais de transição. A ideia é que os elétrons do núcleo não são praticamente afetados por uma alteração no ambiente químico de um átomo, principalmente devido à forte atração entre estes elétrons do núcleo e núcleos atômicos. Depois, você pode descrever o efeito produzido por ambos por um potencial efetivo, assumindo que os estados eletrônicos não são afetados. Esta abordagem é conhecida como elétrons congelados, ou *frozen elétrons*. Além disso, o potencial eficaz é construído de modo a suavizar as flutuações na função de onda de elétrons congelados, minimizando a necessi-

dade de ondas planas e, portanto, o custo computacional. Esta abordagem foi proposta por *Fermi* e *Hellmann* simultaneamente de forma independente e no ano de 1930, mas efetivamente desenvolvido na década de 80 com os pseudo potenciais que preservam a norma, e na década de 90 com pseudo potenciais ultra suaves e o método de projeção das ondas planas aumentadas. No que diz respeito às funções de onda de elétrons de valência, todas as abordagens mencionadas têm em comum definir um raio de *core*, Ω_c , e resolver a equação de *Schrödinger* para um átomo de caráter radial (simetria esférica), em geral isolado, obtendo funções de onda radiais funções de *Bessel*^[56]

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \Psi_{n,l}(r)) + \frac{l(l+1)}{r^2} \Psi_{n,l}(r) + V_{sc} \Psi_{n,l}(r) = \epsilon_{nl} \Psi_{n,l}(r) \quad (3.40)$$

Dentro deste raio Ω_c as funções de onda $\Psi_{n,l}(r)$ são substituídas por pseudo funções de onda $\tilde{\Psi}_{n,l}(r)$, tal que $\Psi_{n,l}(r)$ é igual a $\tilde{\Psi}_{n,l}(r)$, na região exterior a Ω_c . A peculiaridade dessas $\tilde{\Psi}_{n,l}(r)$ é que ele não contém nós, reduzindo assim o custo computacional. Deve também ser notado que os efeitos relativísticos, que ocorrem em especial nos elétrons de *core* como eles são os que têm maior energia cinética, são mascarados dentro do pseudo potencial. Abaixo estão os pseudo potenciais mais comuns.

3.8.1 Conservação da norma

Os potenciais que retem a norma (*norm-conserving pseudopotentials*) foram historicamente os primeiros e foram desenvolvidos por *Hamann* e colaboradores^[57] em 1979. Estes pseudo potenciais satisfazem as seguintes condições:

- Para um dado átomo, as pseudo funções de onda $\tilde{\Psi}_{n,l}(r)$ e nas funções de onda parciais incluem todos os elétrons $\Psi_{n,l}(r)$, tem que coincidir exatamente fora do raio Ω_c :

$$\tilde{\Psi}_{n,l}(r) = \Psi_{n,l}(r) \quad ; \forall \quad r \geq \Omega_c \quad (3.41)$$

- A derivada logarítmica da pseudofunção de onda e da função todos os elétrons devem ser iguais para $r = \omega_c$.

$$\left[\frac{d}{dr}\ln\tilde{\Psi}_{n,l}(r)\right]_{\Omega_c} = \left[\frac{d}{dr}\ln\Psi_{n,l}(r)\right]_{\Omega_c} \quad (3.42)$$

- Os autovalores de energia ϵ_i , obtidos para os estados de valência devem ser idênticos aos autovalores ϵ_i^{PS} obtidos com o pseudopotencial.
- A norma é conservada entre as autofunções de ondas parciais e as de todos os elétrons. Isto é, ele fornece uma solução para a equação de *Schrödinger* que integra a mesma carga como a solução para todos os elétrons

$$4\pi \int_0^{\Omega_c} |\Psi_{n,l}(r)|^2 r^2 dr = 4\pi \int_0^{\Omega_c} |\tilde{\Psi}_{n,l}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.43)$$

Em geral, os pseudo potenciais que conservam a norma funcionam bem para todos os elementos, mais são pouco eficientes com aqueles que possuem orbitais de valência muito localizados, como ocorre com os átomos do primeiro período na tabela periódica dos metais de transição *3d*.

3.8.2 Ultrasuave

Embora os pseudopotenciais de norma conservada tenham promovido um grande avanço na investigação teórica das propriedades físicas dos materiais, sistemas contendo metais de transição ou elementos da segunda coluna da Tabela Periódica, requerem uma grande expansão em ondas planas, exigindo, portanto, um enorme custo computacional. Este problema foi superado com o desenvolvimento dos pseudopotenciais ultrasuaves propostos por *Vanderbilt*^[58]. Nessa proposta, não há conservação de norma, o que permite o aumento de raio de corte, mantendo, entre tanto, a transferibilidade.

3.8.3 Projetor de ondas planas aumentadas

O método do projetor de ondas planas aumentadas (*Projector Aumented Wave, PAW*) foi desenvolvido por *Blöchl*^[59] e faz uma descrição precisa dos elétrons de *core*, assemelhando-se a um cálculo de todos os elétrons.

As funções de onda possuem comportamentos distintos em cada região do espaço. Esse comportamento é a fonte das dificuldades dos métodos computacionais para descrever todas as regiões com um alto nível de precisão. Por um lado as funções de onda são suaves em regiões distantes da ligação do núcleo, mas ao estar perto deste oscilam rapidamente por causa do enorme potencial eletrônico nuclear. O método *PAW* tem por objectivo resolver este problema, dividindo as funções de onda em duas regiões, uma das regiões de ligação e uma para a região de *core*. A primeira parte é resolvida usando funções expandidas em ondas planas ou outra base adequada. A segunda região é resolvido através da expansão da função de onda em funções parciais de onda esférica centrada e impondo condição de continuidade da função e sua derivada, na fronteira entre as regiões.

3.9 O código VASP

Neste trabalho, os cálculos de estrutura eletrônica foram feitos utilizando o código VASP *Viena Ab-initio Simulation Package*^[60–63]. O programa aplica a teoria do funcional da densidade (*Functionaly Theory DFT*) a sistemas periódicos, resolvendo as equações de *Kohn-Sham* de forma auto consistente com uma base de ondas planas. Decidiu-se utilizar os potenciais ultra suaves e a aproximação GGA-PW91 para as funcionais de troca e correlação. Os parâmetros importantes vinculados com as aproximações utilizadas são:

- Os números de pontos K (KPOINTS)
- A energia de corte para a base de ondas planas (E_{CUT})

Em cada sistema estudado, ele deve chegar a um acordo entre os parâmetros que levam à convergência das propriedades do sistema e do custo computacional.

Capítulo 4

Resultados

Apresentamos neste capítulo, os resultados do estudo teórico de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas das ligas tipo *Heusler* $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$, no estado fundamental (x representa a concentração dos átomos de Sn e variou $0 \leq x \leq 1$). Resultados experimentais recentes obtidos das ligas tipo *Heusler* $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ^[22] mostram que a 300 K a fase estrutural destas ligas é do tipo L2_1 (cúbica de face centrada). Indicam também que o parâmetro de rede da fase cúbica L2_1 aumenta linearmente com a substituição de átomos de Ga por Sn. Do ponto de vista magnético, este trabalho determinou que o estado fundamental da fase L2_1 é ferromagnético (FM). A autora assumiu que o magnetismo das ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ é fundamentalmente devido aos átomos de Mn. Portanto, os átomos de Ni e Ga (ou Sn) não contribuem para a magnetização total. Particularmente, os resultados de magnetização em função da concentração de Sn sugerem que os valores de magnetização em campos de 3 T (M_{max}) flutuam com tendência de redução nos valores à medida que a concentração de Sn aumenta. Além disso, a autora mostrou que o comportamento da temperatura de Curie (T_C) da fase L2_1 em função da concentração de Sn é similar ao comportamento observado para a magnetização máxima. Portanto, como o parâmetro de rede cresce linearmente com a substituição de átomos de Ga por de Sn, isto sugere que os átomos Mn se distanciam à medida que átomos de Sn são adicionados na rede. Devemos, então, buscar entender

o motivo pelo qual há ocorrência na flutuação com tendência na redução dos valores de M_{max} , já que a adição de Sn provoca aumento concomitantemente no parâmetro de rede e na concentração de elétrons por átomo (razão e/a). Adicionalmente, há uma necessidade de se entender a origem da transição de fase martensítica (TFM), que ocorre em amostras com concentrações ricas em Ga ($x < 80$ at. %). É sabido da literatura que nestes materiais a TFM está associada à presença de ordenamento antiferromagnético (AF) entre átomos de Mn que, por sua vez, só pode surgir caso haja átomos de Mn ocupando sítios dos átomos de Ga (ou Sn), ou seja, caso ocorra desordem química entre os sítios 4a e 4b da fase $L2_1$. Então, nesta primeira parte, estudamos, através de cálculos de primeiros princípios, a formação da liga $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ para as duas composições limites $x = 0$ e 1 . Nestas duas ligas [$x = 0(Ga)$ e $1(Sn)$] analisamos duas possíveis configurações magnéticas para os estados quimicamente ordenados: (i) o estado FM e (ii) o estado AF. Como principal resultado confirma-se que o estado energeticamente mais favorável é o da fase FM em ambos os casos [Fig. 4.1(a)]. Determinamos também que os momentos magnéticos dos átomos de Mn assumem valores de 3,3 e 3,4 μ_B para as ligas de Ga e Sn, respectivamente. Na segunda parte deste capítulo, analisamos como a variação na concentração de átomos de Sn (aumento no número de elétrons sp) e tamanho do átomo influenciam na variação do momento magnético dos átomos de Mn, de Ni e no momento magnético total das ligas $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$. Mais especificamente, tomamos em conta como a natureza das espécies atômicas (configuração eletrônica) e a configuração estrutural afetam a interação de troca entre os momentos magnéticos dos átomos de Mn. Finalmente, na última parte deste trabalho, investigamos os possíveis tipos de desordens químicas nos sítios B2 da fase $L2_1$, que podem ser responsáveis por interações AF, e conseqüentemente pela TFM. Usamos o mesmo critério para energia de formação das configurações de desordens, tomando a energia de referência como a do estado-FM ordenado. Tomando este critério como válido, sugerimos algumas possíveis desordens presentes na liga $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ e como eles podem afetar as propriedades magnéticas e eletrônicas das amostras.

4.1 Cálculo de estrutura eletrônica das ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn

4.1.1 Cálculo de estabilidade e da ordem magnética nos compostos ordenados

Nesta seção, primeiramente trabalharemos com as ligas *Heusler* ordenadas a base de Ga ou de Sn, ou seja, Ni_2MnGa ($x=0$) e Ni_2MnSn ($x=1$). Suporemos que a estrutura L2_1 é estabilizada em 0 K para efeito de cálculo. Nesta estrutura cristalina, as posições atômicas na célula convencional, segundo notação de *Wyckoff* do grupo espacial $225^{[23]}$, são os átomos de Ni posicionando-se nos sítios A (0,0,0) e B (1/2,1/2,1/2); os átomos de Mn nos sítios C (1/4,1/4,1/4) e finalmente os átomos de Ga (ou Sn) nos sítios D (3/4,3/4,3/4) não equivalentes. É conhecido experimentalmente que a distância entre os átomos de Mn ($d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$), é de 4,112 ÅAngstroms para o composto a base de Ga e de 4,267 ÅAngstroms para o composto ordenado $\text{Ni}_2\text{MnSn}^{[5,22]}$. Assumindo inicialmente os valores experimentais dos parâmetros de rede da fase L2_1 dos compostos a base de Ga (ou de Sn), calculamos os dois estados magnéticos (FM e AF) para estas duas ligas ordenadas. Como os átomos de Mn são assumidos serem responsáveis pelo magnetismo destas ligas, tomamos as seguintes configurações de spin para a estrutura L2_1 : (i) a fase FM é tal que a orientação dos momentos magnéticos dos átomos de Mn, na célula convencional, é paralela ao eixo-Z, conforme esquematização de spins mostrado na Fig. 4.1(a) (magnetização resultante não nula por célula); (ii) a fase AF é tomada de tal modo que a orientação dos momentos magnéticos dos átomos de Mn num mesmo plano é paralela entre si e antiparalela entre plano adjacentes, conforme ilustrado na Fig. 4.1(b) (magnetização nula por célula convencional).

O estado fundamental das ligas ordenadas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn é FM, conforme mostram os dados apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. A energia do estado fundamental é usada como referência e tem os seguintes valores: $E_{\text{Ni}_2\text{MnGa}}^{\text{FM}} =$

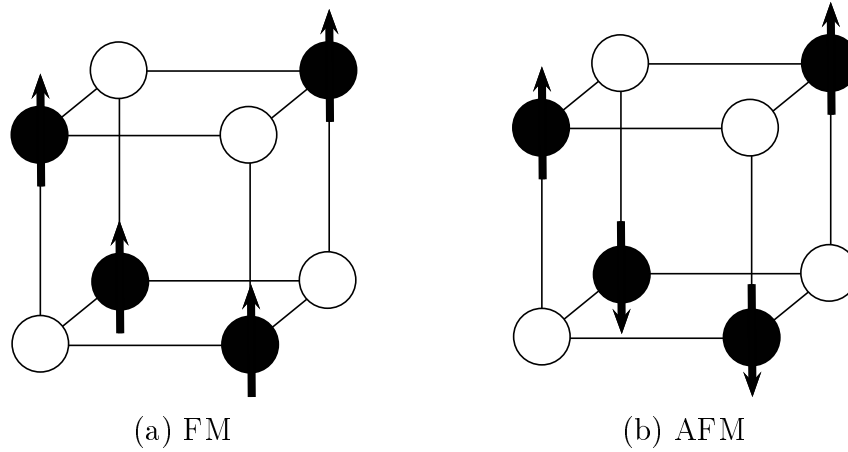


Figura 4.1: Possíveis tipos de ordenamentos magnéticos presentes nos sítios B2 das ligas Ni_2MnZ ($Z=\text{Sn}, \text{Ga}$). Os círculos pretos representam os átomos de Mn e círculos brancos os átomos de Z ($Z=\text{Sn}, \text{Ga}$). Cada um destes átomos (Mn ou Z) estão rodeados por 8 átomos de Ni, que não são aqui mostrados.

$-95,4$ eV e $E_{\text{Ni}_2\text{MnSn}}^{\text{FM}} = -97,2$ eV. A variação de energia $\Delta E = E - E_{\text{Ni}_2\text{MnZ}}^{\text{FM}}$ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$) é definida entre as energias dos estados FM e AF foram calculados pelo programa VASP^[60-63]. Valores de momentos magnéticos dos constituintes das ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn também são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2 (os valores dos momentos magnéticos entre barras podem ser positivos ou negativos dentro da célula convencional). Como podemos observar, realmente os átomos de Mn governam o magnetismo destas ligas, pois apresentam os maiores valores de momentos magnéticos. Todavia, valores significativos de momentos magnéticos também são obtidos para os átomos de Ni (lembrando que existem dois átomos de Ni para cada átomo de Mn na fase L2_1). Além disso, o momento magnético dos átomos de Mn (μ_{Mn}) no composto Ni_2MnGa é menor do que no composto Ni_2MnSn ; opostamente é observado um aumento do momento magnético dos átomos de Ni (μ_{Ni}) quando comparado estes compostos. Este fato sugere que o menor parâmetro de rede da liga Ni_2MnGa ($a = 5,8023\text{\AA}$ ^[22]) provoca redução nos valores μ_{Mn} e aumento em μ_{Ni} , enquanto que o efeito oposto nos momentos magnéticos é observado no composto Ni_2MnSn , que tem maior parâmetro de rede ($a = 6,0517\text{\AA}$ ^[22]). Esta mudança não ocorre na mesma proporção de redução do parâmetro de rede e aumento/diminuição dos valores de momentos; como veremos

adiante.

Tabela 4.1: Tabela de energia dos estados com configurações de spins FM e AF para os átomos de Mn no sistema Ni₂MnGa. Valores dos momentos magnéticos μ por átomos para estas configurações magnéticas também são apresentados.

Ordem	$\Delta E(\text{eV})$	$\mu_{Ni}(\mu_B)$	$\mu_{Mn}(\mu_B)$	$\mu_{Ga}(\mu_B)$
FM	0,000000	0,329	3,302	-0,069
AF	0,295145	0,003	3,294	0,040

Tabela 4.2: Tabela de energia dos estados com configurações de spins FM e AF para os átomos de Mn no sistema Ni₂MnSn. Valores dos momentos magnéticos μ por átomos para estas configurações magnéticas também são apresentados.

Ordem	$\Delta E(\text{eV})$	$\mu_{Ni}(\mu_B)$	$\mu_{Mn}(\mu_B)$	$\mu_{Sn}(\mu_B)$
FM	0,000000	0,212	3,485	-0,071
AF	0,346889	0,010	3,474	0,014

4.1.2 Cálculo do parâmetro de rede

Após estabelecido que o estado fundamental para as duas ligas é o FM, calculamos o parâmetro de rede da célula convencional tomando em conta a relaxação estrutural. Nestes cálculos, assumimos, baseados em dados experimentais, que a simetria cúbica dos compostos Ni₂MnGa e Ni₂MnSn é mantida. Então, determinamos a variação da energia da configuração atômica em função do parâmetro de rede (configuração FM), conforme mostrado na Fig. 4.3. No valor de menor energia, definimos o parâmetro de rede teórico da liga. Na Tabela 4.3, apresentamos os valores de energia, os parâmetros de rede e as distâncias entre os constituintes d_{Mn-Mn} , d_{Mn-Ni} e d_{Mn-Z} onde $Z = \text{Ga, Sn}$) para as ligas Ni₂MnGa e Ni₂MnSn, respectivamente. Temos também que ressaltar que determinamos os parâmetros de rede (a) usando a equação de estado de Birch-Murnaghan^[64,65]. Estes valores de parâmetro de rede são consistentes com os dados experimentais reportados anteriormente na literatura^[5,14,22].

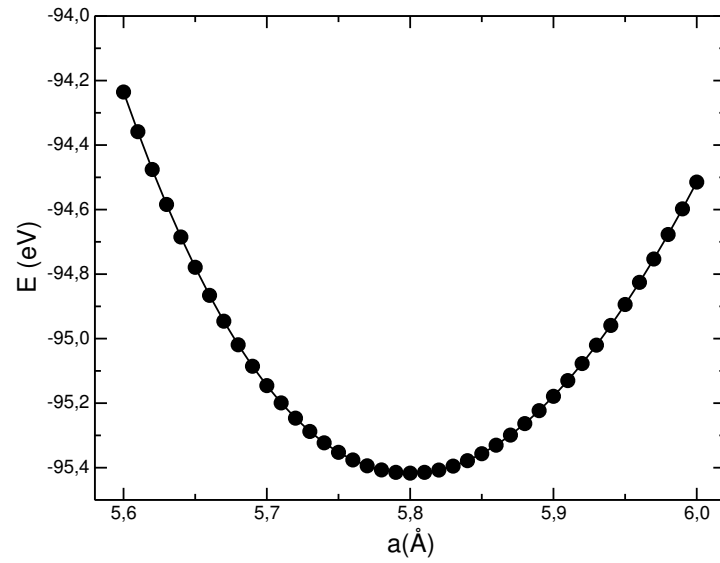


Figura 4.2: Variação da energia da fase $L2_1$ em função do parâmetro de rede para o sistema Ni_2MnGa .

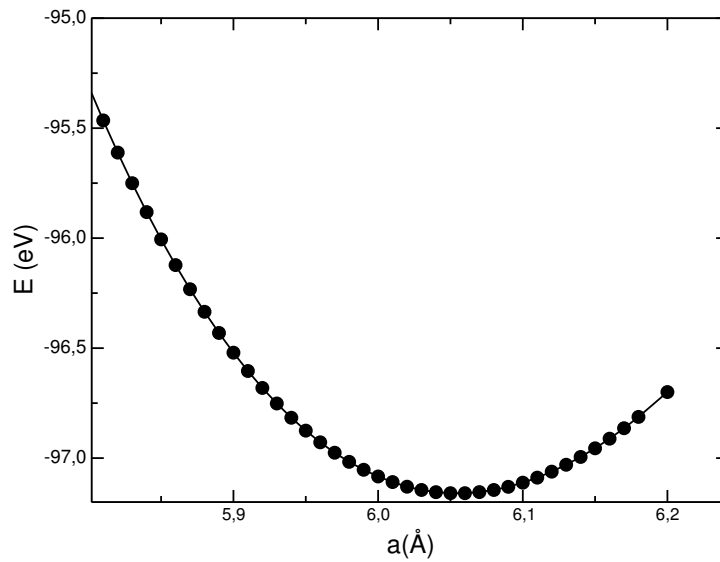


Figura 4.3: Variação da energia da fase $L2_1$ em função do parâmetro de rede para o sistema Ni_2MnSn .

Tabela 4.3: Parâmetros de rede da fase $L2_1$ para os compostos Ni_2MnGa e Ni_2MnSn obtidos teoricamente. Distâncias entre Mn-Mn (d_{Mn-Mn}), Mn-Ni (d_{Mn-Ni}) e Mn-Ga (ou Mn-Sn) ($d_{Mn-Z(Ga,Sn)}$) também são apresentadas em Angstroms (Å).

Composto	E^{FM} (eV)	a (Å)	d_{Mn-Mn} (Å)	d_{Mn-Ni} (Å)	d_{Mn-Z} (Å)
Ni_2MnGa	-95,4	5,8023	4,1028	2,5124	2,9012
Ni_2MnSn	-97,2	6,0517	4,2791	2,6204	3,0258

4.1.3 Cálculo da densidade de estados

Apresentamos nas Figs. 4.4 e 4.5 as densidades de estados eletrônicos para os estados fundamentais das duas ligas ordenadas (fase do tipo L21) Ni_2MnGa e Ni_2MnSn , respectivamente. Temos que lembrar que o número de átomos por célula convencional é dezesseis (16), sendo quatro (4) átomos de Mn, oito (8) de Ni e quatro (4) átomos tipo Z [$Z = \text{Ga}$ ($x = 0$) ou Sn ($x=1$)]. Para melhor compreendermos as contribuições de cada orbital/constituente das ligas, apresentamos nestas figuras as densidades de estados totais, parciais dos orbitais d e dos orbitais sp. Como já discutimos, constatamos que: (i) a maior contribuição para as densidades de estados provém dos elétrons tipo d para ambas as ligas; (ii) a densidade de estados total para os elétrons com spin para cima (*up*) é maior que a de spin para baixo (*down*), favorecendo um caráter FM para o estado fundamental.

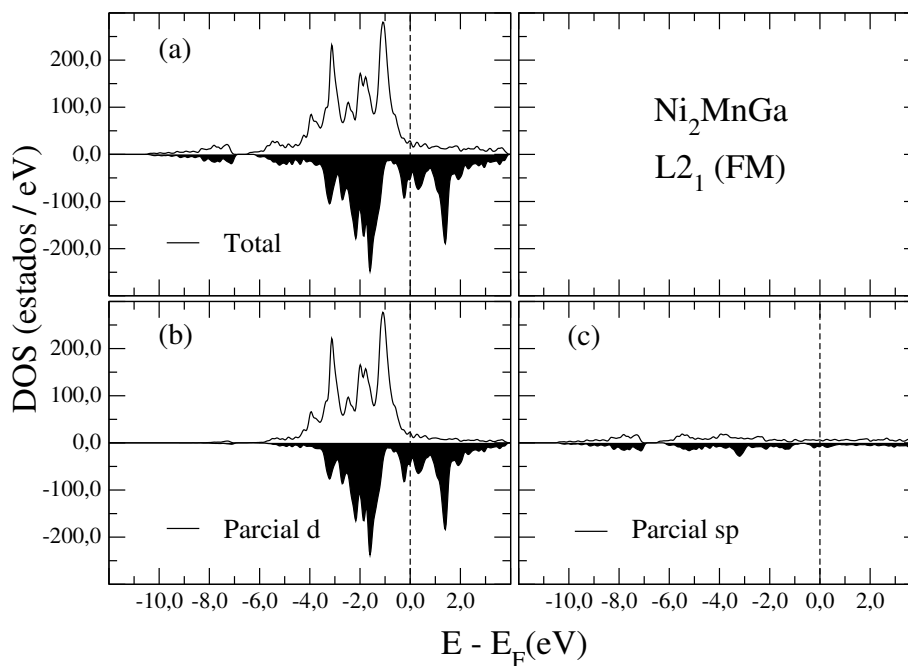


Figura 4.4: Densidades de estados para a liga Ni_2MnGa . Em (a) densidade total, em (b) parcial dos orbitais d e em (c) a contribuição devido aos orbitais sp. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).

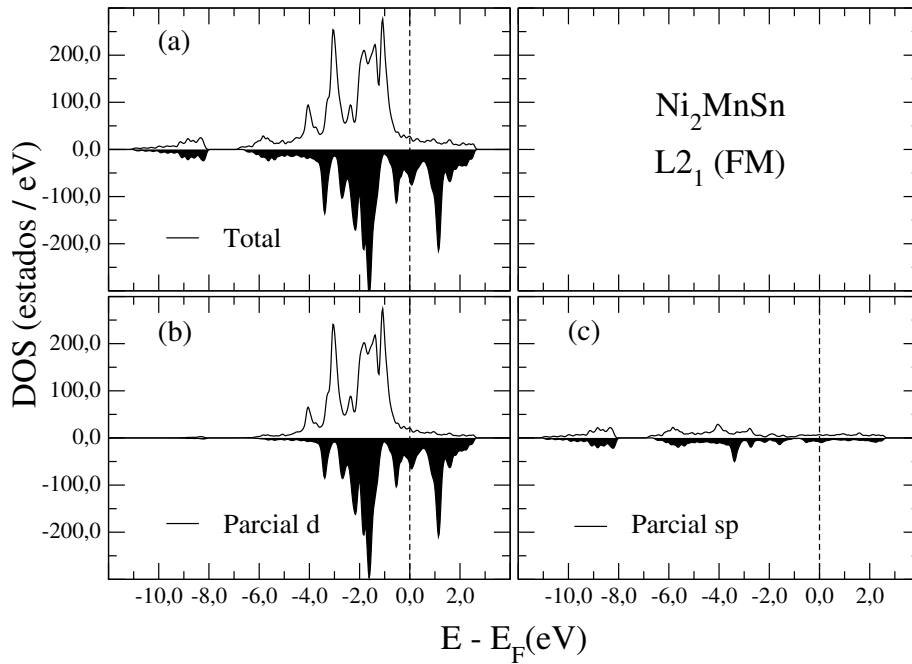


Figura 4.5: Densidades de estados para a liga Ni₂MnSn. Em (a) densidade total, em (b) parcial dos orbitais d e em (c) a contribuição devido aos orbitais sp. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).

4.1.4 Localização dos momentos magnéticos

Nas Figs. 4.6 e 4.7, apresentamos as densidades parciais individuais dos elétrons-d referentes aos átomos de Mn (4-átomos) e de Ni (8-átomos) por célula convencional. Enquanto os orbitais 3d dos átomos de Ni (spins *up* e *down*) são levemente simétricos (resultando em um pequeno momento magnético resultante para os átomos de Ni), os orbitais 3d dos átomos de Mn são significativamente assimétricos (grande momento magnético líquido). Podemos então concluir que são os átomos de Mn e Ni são os responsáveis pelo magnetismo destas ligas, devido a grande fração de elétrons-d desemparelhadas. Os valores dos momentos magnéticos para os átomos de Mn estão em torno de $3,4\mu_B$ e são apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.2. Este valor de μ_{Mn} é bem inferior ao valor obtido para o átomo isolado de Mn, cuja configuração eletrônica do estado fundamental é $3d^5$ ($L=0$, $S=5/2$, $J=5/2$ e $\mu = g[j(j+1)]^{1/2}\mu_B = 5,9 \mu_B$).

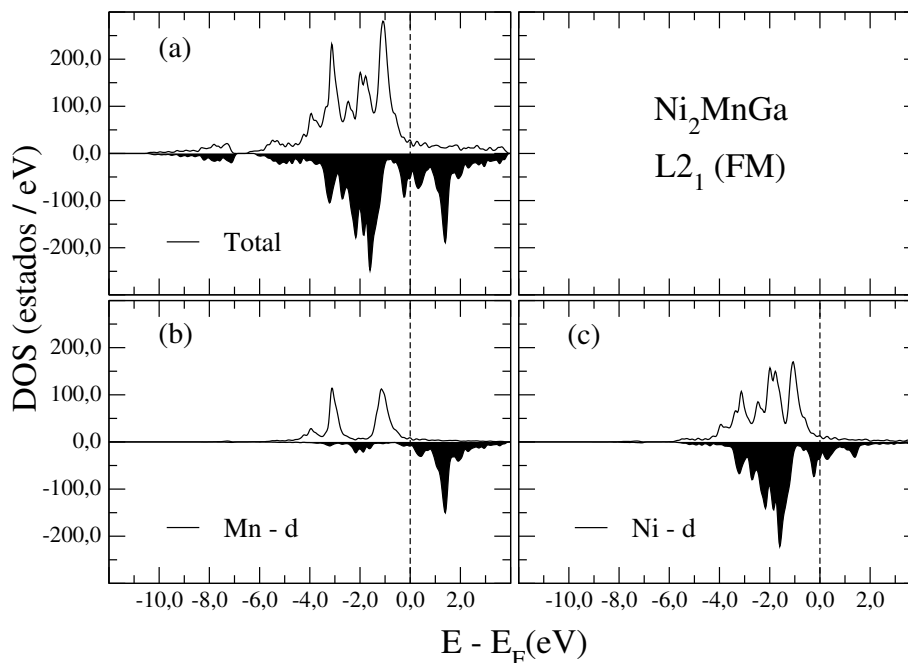


Figura 4.6: Densidades de estados totais de elétrons tipo d para a liga Ni_2MnGa : em (a) total; em (b) Mn e em (c) para o Ni. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).

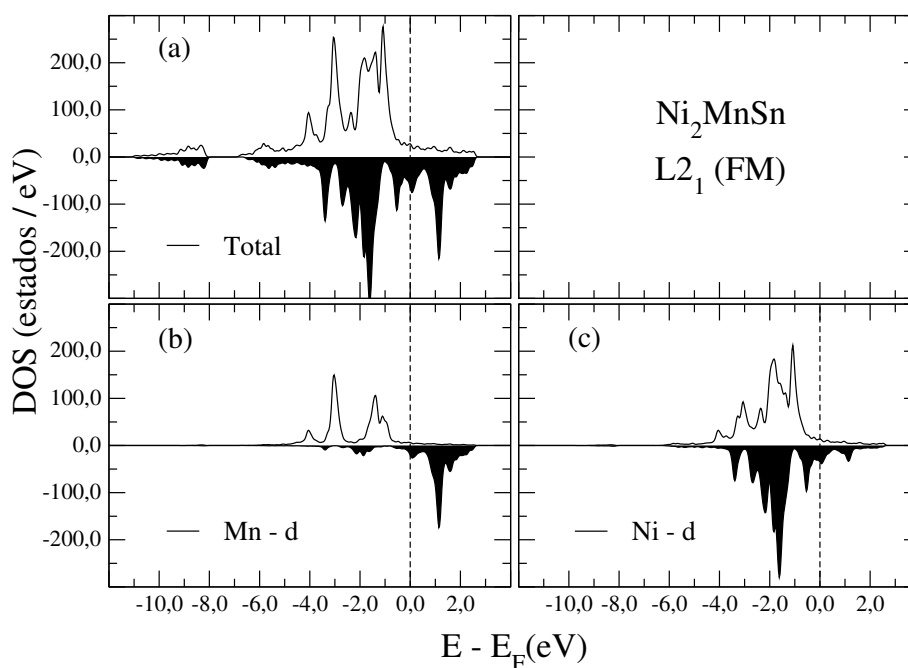


Figura 4.7: Densidades de estados totais de elétrons tipo d para a liga Ni_2MnSn : em (a) total; em (b) Mn e em (c) para o Ni. E_F é a energia de Fermi, definida pela linha tracejada vertical (marcando o ponto zero de energia).

4.2 Cálculo do parâmetro de rede das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

Conforme mencionado anteriormente, há um estudo experimental realizado em 2012 no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da UFES sobre o sistema $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)^[22], que buscou entender experimentalmente a influência da separação entre os átomos de Mn na fase $L2_1$ e o aumento da concentração eletrônica com a adição de átomos de Sn no lugar de átomos de Ga no composto ordenado Ni_2MnGa . Especificamente, calculamos o comportamento do parâmetro de rede da fase $L2_1$ em função da concentração de Sn e comparamos com os dados experimentais^[22]. Os parâmetros de rede das ligas substituídas com Sn foram determinados tomando em consideração as configurações atômicas apresentadas na Fig. 4.9 (a-e). Adicionalmente, assumimos que nas ligas houvessem configurações, para cada composição, com uma distribuição aleatória na substituição de Ga por Sn e fizemos uma média dos valores nas três dimensões (consideramos também ausência da desordem tipo B2). Enfatizamos também que esta figura representa a parte central da fase $L2_1$ que é ocupada por átomos de Mn (esferas negras), Ga (esferas brancas) e/ou Sn (esferas cinzas); ou seja, átomos de Ni não são apresentados. Na Fig. 4.8 mostramos o comportamento do parâmetro de rede calculado (bolas negras) neste trabalho e o comportamento do parâmetro de rede experimental (bolas brancas) do trabalho de Mestrado do LEMAG em função da concentração de Sn. É nítida a concordância entre os valores experimentais e teóricos para o parâmetro de rede. Em geral, é observado que ao aumentar a concentração de Sn há um crescimento linear no parâmetro de rede (volume da célula cúbica), fato atribuído basicamente ao aumento do raio atômico do Sn comparado com o do Ga ($R_{\text{Sn}} > R_{\text{Ga}}$). Este aumento no parâmetro de rede provoca um aumento nos valores da quantidade $d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$ que, por sua vez, poderia levar a uma redução na interação de troca magnética entre os átomos de Mn (maior localização do momento). Por outro lado, há também um aumento na concentração de elétrons sp ao aumentarmos a concentração de Sn. Estes

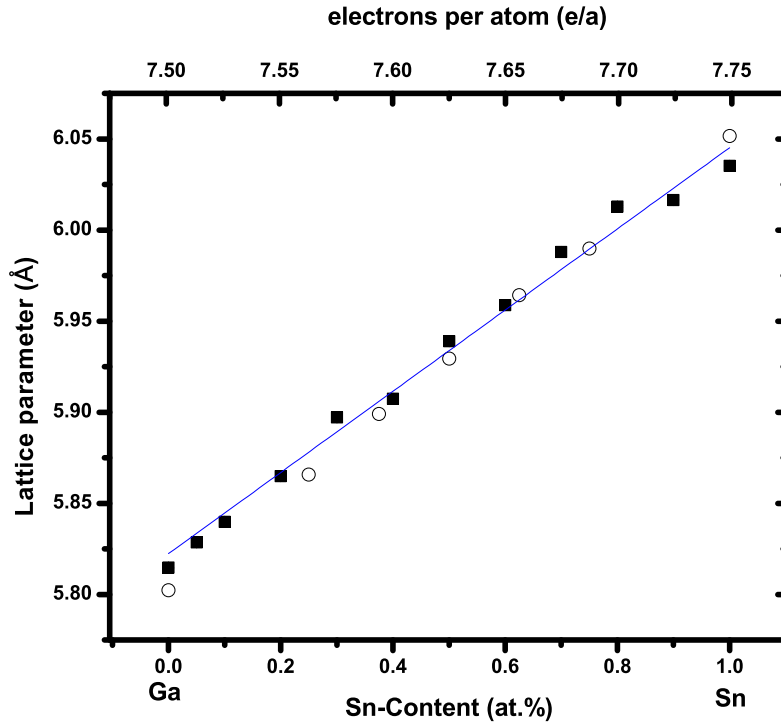


Figura 4.8: Comportamento do parâmetro de rede teórico (círculos brancos) e experimental (quadrados pretos) para a estrutura $L2_1$ do sistema $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ com valores de x definidos no eixo horizontal desta figura. A linha passando pelos dados teóricos e experimentais serve de guia para os dois.

elétrons de valência, por sua vez, são os responsáveis pela interação indireta entre os átomos de Mn. Lembramos que o estado FM no sistema Ni_2MnSn tem energia menor do que no sistema Ni_2MnGa , ou seja, o aumento da distância d_{Mn-Mn} favorece estado FM e inibe estados AF, que são responsáveis pela TFM nas ligas *Heusler* a base de Ni-Mn.

4.2.1 Cálculos dos momentos magnéticos das ligas $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$

$$(0 \leq x \leq 1)$$

Na Tabela 4.4 (segunda coluna) apresentamos os valores do parâmetro de rede \mathbf{a} , em Ångström (Å), calculado com o VASP para cada uma das concentrações, o momento magnético total (terceira coluna), o momento magnético dos átomos de Mn (quarta coluna) e o momento magnético dos átomos de Ni (quinta coluna); todos eles em unidades

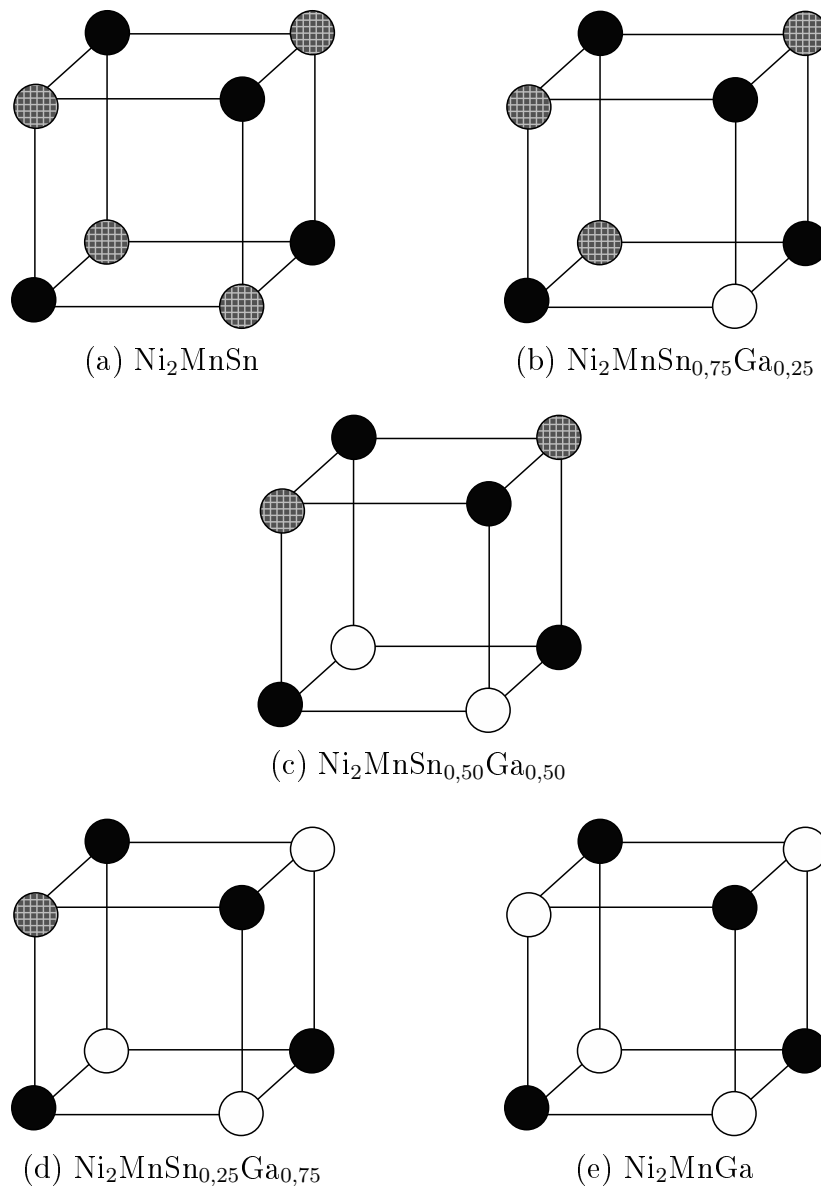


Figura 4.9: Configurações atômicas para as ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

de μ_B . Observamos uma diminuição do momento magnético total à medida que a concentração de Sn é aumentada. Este comportamento está associado com o aumento da distância de separação entre átomos de Mn. Observamos, por outro lado, um aumento nos valores de μ_{Mn} à medida que aumentamos a substituição de Sn na liga Ni_2MnGa . Em princípio, o crescimento de μ_{Mn} segue a tendência do comportamento do parâmetro de rede, ou seja, aumenta com o aumento de Sn. Este aumento no parâmetro de rede localiza os momentos 3d dos átomos de Mn, mas contrariamente há uma redução nos

valores de μ_{Ni} , fazendo com que os valores μ_{Total} reduzam com o aumento de Sn. Este comportamento de localização dos momentos 3d dos átomos de Mn (maior distância) favorece estados ferromagnéticos. Estes comportamentos para μ_{Total} e μ_{Mn} são observados na Fig. 4.10[(a),(b)]. Na Tabela 4.4 não são apresentados os momentos do Ga e Sn, por que eles não mudam, ou seja, são pouco sensíveis as mudanças provocadas pelo aumento da célula convencional $L2_1$.

Tabela 4.4: Valores do parâmetro de rede, momento magnético total μ_{Total} e momentos magnéticos dos átomos de Mn (μ_{Mn}) e Ni (μ_{Ni}) para as ligas $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 1$) ferromagneticamente ordenadas.

Liga $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$	a(Å)	$\mu_{Total}(\mu_B)$	$\mu_{Mn}(\mu_B)$	$\mu_{Ni}(\mu_B)$
Ni_2MnGa	5,8023	3,891	3,302	0,329
$Ni_2MnGa_{0,75}Sn_{0,25}$	5,8658	3,912	3,292	0,274
$Ni_2MnGa_{0,625}Sn_{0,375}$	5,8990	3,869	3,371	0,283
$Ni_2MnGa_{0,50}Sn_{0,50}$	5,9295	3,875	3,353	0,290
$Ni_2MnGa_{0,375}Sn_{0,625}$	5,9642	3,865	3,401	0,266
$Ni_2MnGa_{0,25}Sn_{0,75}$	5,9899	3,849	3,431	0,244
Ni_2MnSn	6,0517	3,838	3,485	0,212

4.2.2 Cálculos das densidades de estados das ligas $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

As ligas $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ apresentam uma ordem FM para o estado fundamental e este estado é atribuído aos átomos de Mn e Ni. Desta forma na Fig. 4.11 só mostraremos as densidades de estados totais dos orbitais 3d para diferentes concentrações de Sn.

Observamos então que as densidade de estados com spin para baixo (área na cor preta) são menores do que as densidades de estados com spin para cima (área na cor branca) favorecendo estado FM. Para $x = 0,5$, a densidade de estados total (medida pela área) para elétrons com spin para cima e com spin para baixo é a mais alta de toda a série de amostras. Na seção seguinte, apresentamos a contribuição dos momentos magnéticos dos átomos de Mn e Ni e a influência nos valores da densidade de estados

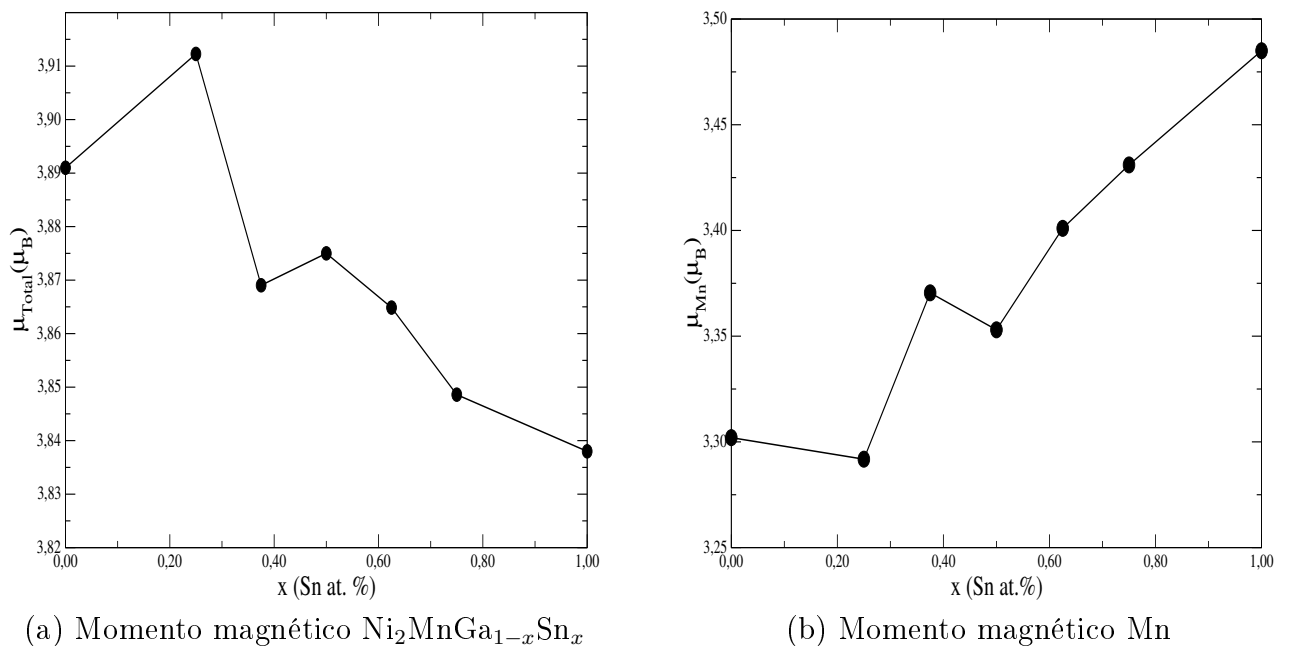


Figura 4.10: Momento magnético total μ_{total} das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ (a) e momento magnético do átomo de Mn μ_{Mn} (b) em função da concentração de átomos de Sn ($0 \leq x \leq 1$). As linhas conectando os pontos são guias para os olhos.

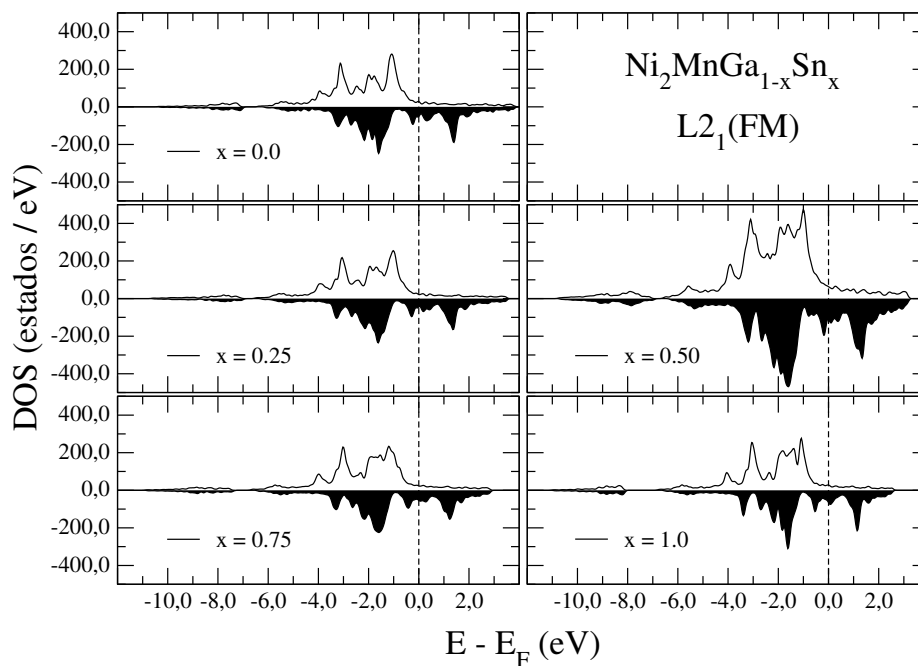


Figura 4.11: Densidade de estados total para as concentrações na liga $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$

como uma função do aumento da concentração de átomos de Sn.

4.2.3 Localização dos momentos magnéticos das ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$

$$(0 \leq x \leq 1)$$

Nesta seção, apresentaremos as densidades de estados (Figs. 4.12 e 4.13) dos orbitais atômicos tipo d para os átomos de Mn e Ni, para a série de amostras estudadas. Na Fig. 4.13 que corresponde aos átomos de Mn, observamos um aumento nos estados acessíveis tipo d dos elétrons com spin para cima, em função do aumento na concentração de Sn no sistema $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$. De maneira similar, notamos que os estados com spin para baixo são deslocados para esquerda em relação a energia de Fermi E_F (área na cor preto) favorecendo a localização dos momentos magnéticos do Mn (orientação positiva). O efeito resultante é uma ordem FM que, por sua vez, está em bom acordo com medidas experimentais^[22].

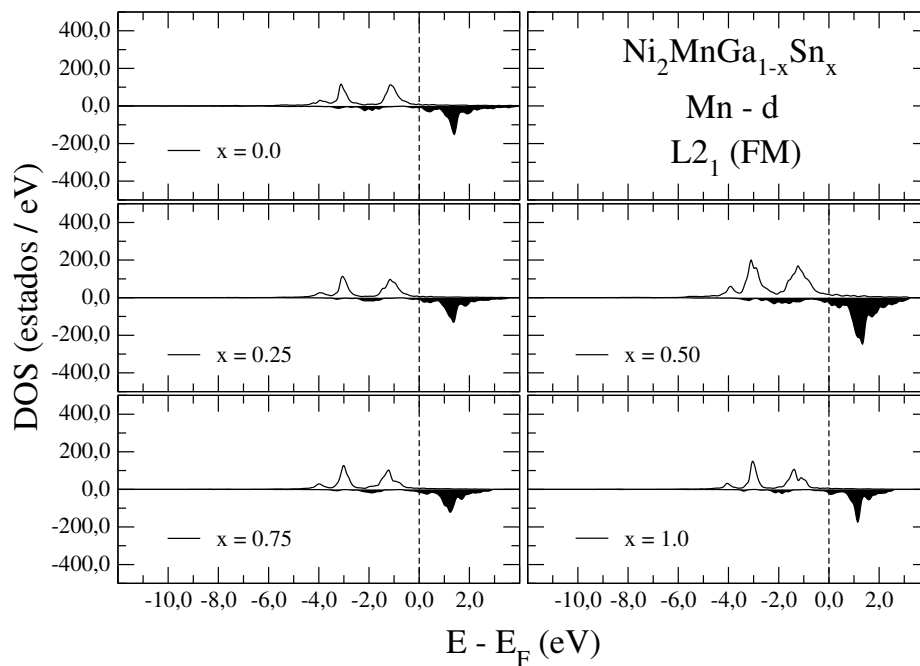


Figura 4.12: Densidades de estados tipo-d dos átomos de Mn para as diferentes concentrações de Sn nas ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Alinha vertical tracejada define a energia de Fermi E_F

Nas densidades de estados para os orbitais tipo-d dos átomos de Ni (Fig. 4.13), constatamos uma diminuição dos valores dos momentos magnéticos. Entretanto, verificamos um aumento das densidades de estados tipo d com spin para baixo. Este efeito produz

um o momento líquido para os átomos de Ni. Em ambas Figs. 4.12 e 4.13, notamos que para na concentração $x = 0,5$ a densidade de estados d é mais pronunciada (maior área), que para as demais concentrações veja também a (Tabela 4.4). O momento magnético devido as contribuições dos átomos de Mn e Ni (concentração atômica na célula) sugere, como foi discutido, ligas FMs.

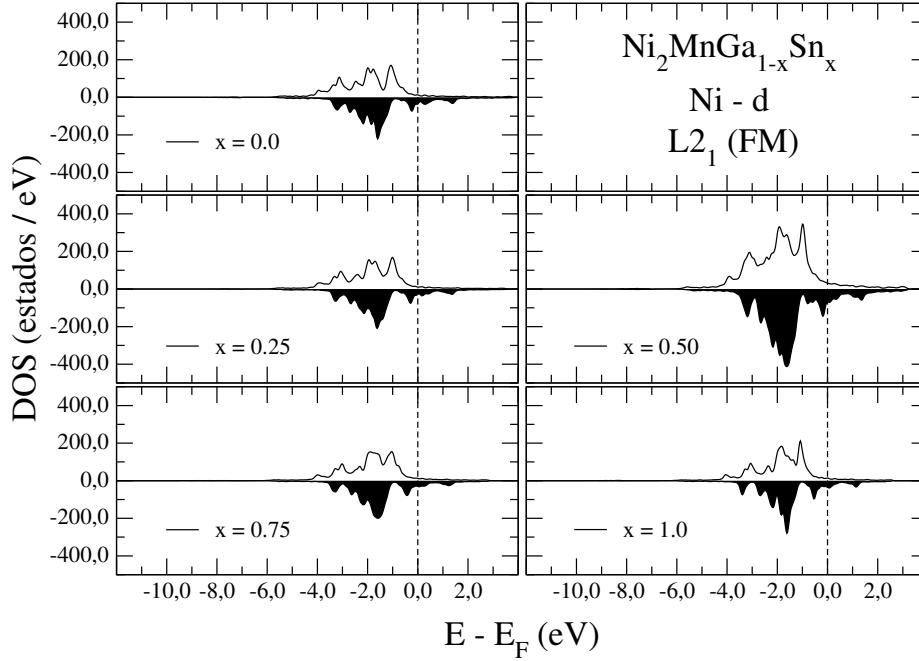


Figura 4.13: Densidades de estados tipo-d dos átomos de Ni para as diferentes concentrações de Sn nas ligas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Alinha vertical tracejada define a energia de Fermi E_F

4.3 O estado AF nas ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn

Na formação das ligas de *Heusler* X_2YZ , é possível, em princípio, ir diretamente de uma fase completamente desordenada A2, onde as três espécies atômicas são distribuídas de forma aleatória sobre todos os sítios da rede, a uma fase completamente ordenada do tipo $L2_1$. Há uma grande probabilidade de ocorrência de fases parcialmente ordenadas tipo B2^[66] Como discutido no Capítulo 2, esta desordem B2 ocorre quando os átomos de Mn e Z (Z = Ga, Sn) ocupam aleatoriamente os sítios 4a e 4b da estrutura tipo $L2_1$. Estes tipos de ordenamento devem de incluir a informação dos momentos magnéticos em

relação com cada uma das espécies atômicas que compõem as ligas por célula unitária (μ_{Ni} , μ_{Mn} , μ_{Sn} e μ_{Ga}). Esta informação permite de maneira direta, achar a estrutura mais estável para nossas ligas como se viu na seção 4.1; onde estas ligas apresentavam um caráter FM, evidência experimental mostram a presença de uma fase AFM na preparação das ligas. Estas fases AFM estão associadas com a sub-rede interna dos átomos de Mn-Z (Z=Sn, Ga), onde os diferentes tipos de configurações magnéticas estão associados com os átomos de Mn (μ_{Mn}), ordenados em função da distância de separação entre eles d_{Mn-Mn} (por serem eles os que dominam a magnetização destas ligas), a magnitude da magnetização por célula deve ser igual a zero para todas as possíveis configurações AFM.

Em cada uma das ligas de trabalho Ni_2MnSn e Ni_2MnGa foi calculado o parâmetro de rede das ligas tendo em conta o ordenamento magnético dos átomos de Mn, as configurações apresentam energias de formação maiores em relação ao estado FM, ainda tendo energias de formação maiores, existe a probabilidade não nula de ocorrência de um estado AFM. Deve-se notar que a probabilidade de ocorrência de uma destas configurações da fase AFM se acha estreitamente vinculada com energia de formação para cada uma delas. Para achar a relação da probabilidade de ocorrência dos estados AFMs se emprega a diferença de energias de formação relativas o estado FM (mais estável).

Estes ordenamentos AFM são apresentados na Fig. 4.14 com relação a o estado FM para ambas ligas, só é apresentada a célula que contem aos átomos de Mn e Z(Ga, Sn) que para o caso AFM inclui o desordem do tipo B2, como pode ser visto, há uma diminuição da distância de separação entre os átomos de Mn-Mn (d_{Mn-Mn}^{AFM-B2}) para cada um dos estados AFM em relação com a distância de separação dos mesmos átomos no estado FM ($d_{Mn-Mn}^{FM-L2_1}$). É esta diminuição da distância entre átomos de Mn-Mn ($d_{Mn-Mn}^{AFM-B2} < d_{Mn-Mn}^{FM-L2_1}$) que favorece a presença de uma ordem AFM.

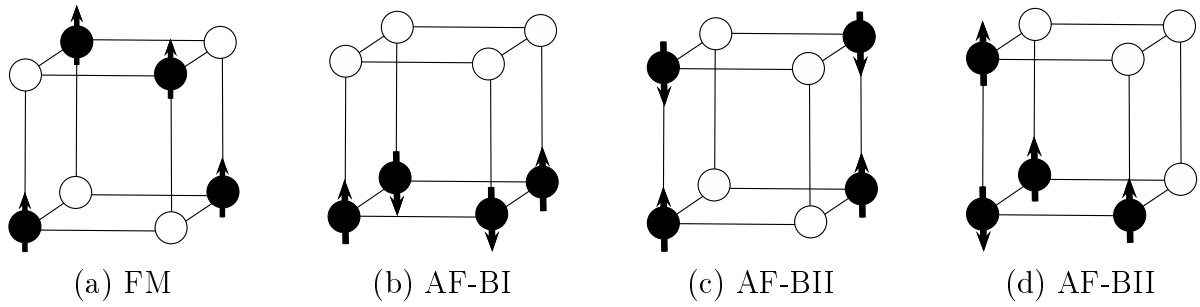


Figura 4.14: Esferas negras representam átomos de Mn e as esferas brancas os átomos Z ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$) na fase $L2_1$ das ligas *Heusler* Ni_2MnZ . Em (a), temos a configuração atômica e de spins (setas nas esferas negras) para os compostos ordenados e em (b - d) os três tipos de configurações atômicas e de spins ocasionadas pela desordem B2.

4.3.1 O Estado AF nas ligas Heusler estequiométricas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn

Nesta seção, buscaremos discutir os possíveis estados magnéticos que surgem nas ligas Heusler Ni_2MnGa e Ni_2MnSn , quando consideramos somente a desordem química entre os átomos ocupantes dos sítios 4(a) e 4(b) da estrutura tipo $L2_1$, ou seja, desordem do tipo B2. Portanto, nem os efeitos de desordens químicas tipo A2 entre os átomos de Ni e Mn e nem a desordem química que surge ao substituirmos átomos de Ga por átomos de Sn no composto Ni_2MnGa trataremos neste trabalho. O principal motivo por não tratarmos estas desordens e suas influências nos estados magnéticos das ligas *Heusler*. Todavia, tem sido reportado na literatura que é exatamente a desordem do tipo B2 a principal responsável pelo aparecimento de interações AF's que, por sua vez, favorecem a TFM nas ligas *Heusler* $\text{Ni}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Sn}_x$ ricas em Mn^[67] e também no composto estequiométrico Ni_2MnAl ^[14]. Portanto, é a desordem B2, que vamos tratar neste trabalho, para tentarmos entender o motivo pelo qual o composto Ni_2MnGa possui TFM com $T_M \sim 200\text{K}$, enquanto que o composto Ni_2MnSn não apresenta esta transformação de fase estrutural. Portanto, faremos uma avaliação das energias dos estados magnéticos dos compostos ordenados Ni_2MnGa e Ni_2MnSn relativamente as suas possíveis configurações de desordens químicas tipo B2, que são representadas na Fig. 4.14. Por um lado, consideramos o estado FM (Fig. 4.14b) para os compostos ordenados, já que este

é o estado fundamental dos compostos como já vimos. Por outro lado, três são as possíveis configurações atômicas (Fig. 4.14 b-d) provenientes da desordem atômica tipo B2 (oito átomos de Ni, não mostrados, rodeiam os átomos de Mn e Sn (Ga)). Como nestas configurações atômicas para os átomos de Mn e Sn (ou Ga) ocupando os sítios 4(a) e 4(b), os átomos de Mn estão mais pertos em algumas situações, o ordenamento que surge é do tipo antiparalelo entre os momentos magnéticos de Mn, ou seja, interações AF's. Sendo assim, nestas células, sugerimos as seguintes configurações atômicas e de spins (as setas sobre as esferas indicam a orientação relativa dos spins dos átomos de Mn):

- AF tipo BI (Fig. 4.14b): Todos os átomos de Mn ocupando o plano com interações FM ao longo da diagonal da face e AF entre as diagonais;
- AF tipo BII (Fig. 4.14c): Todos os átomos de Mn ocupam o plano diagonal da célula interna B2, sendo ferromagneticamente acoplados no mesmo plano e antiferromagneticamente entre planos adjacentes;
- AF tipo BIII (Fig. 4.14d): Dois átomos de Mn ocupam as posições da diagonal de uma das faces, produzindo um acoplamento FM entre si, mas AF com os dois outros átomos de Mn aos seus lados.

É importante começarmos dizendo que em todas estas configurações atômicas e de spins, como a magnetização vem basicamente dos átomos de Mn. A magnetização total governada pelos dos átomos de Mn é nula (os átomos de Ni não estão representados, já que estamos tratando somente dos átomos dos sítios 4(a) e 4(b)). A magnetização da liga ainda pode ser não nula já que os átomos de Ni, mesmo com momentos pequenos como mostrados anteriormente, ainda contribuem para a magnetização dos compostos *Heusler* Ni_2MnGa e Ni_2MnSn .

Nas Figs. 4.15 e 4.16 apresentamos as densidades de estados total (DOS = density of states) com polarização de spins (para cima e para baixo) para as ligas Ni_2MnGa e Ni_2MnSn ordenadas (a de cada figura) e desordenadas (b-d), onde levamos em conside-

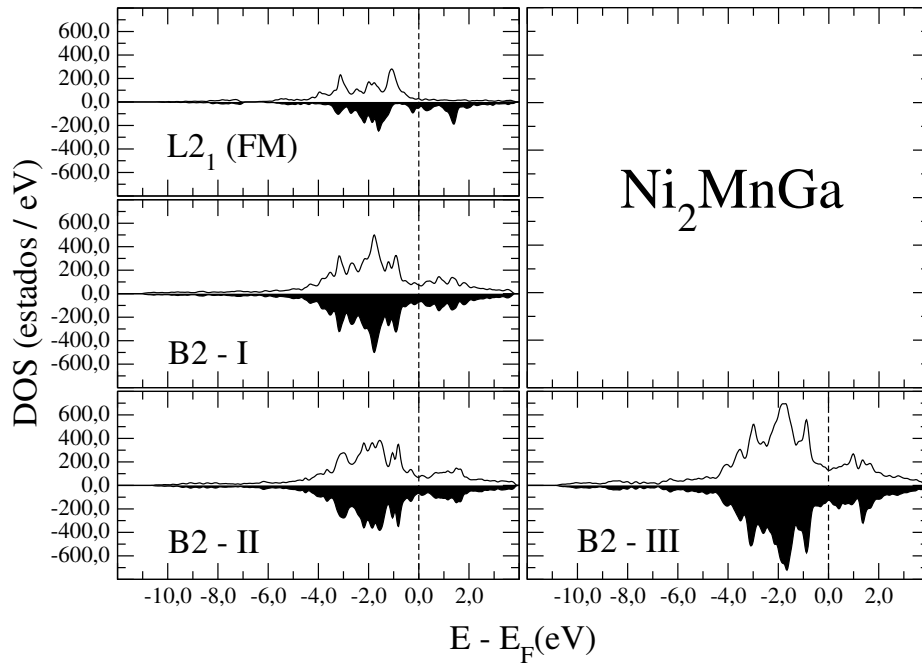


Figura 4.15: Densidade de estados total para a liga Ni_2MnGa :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III

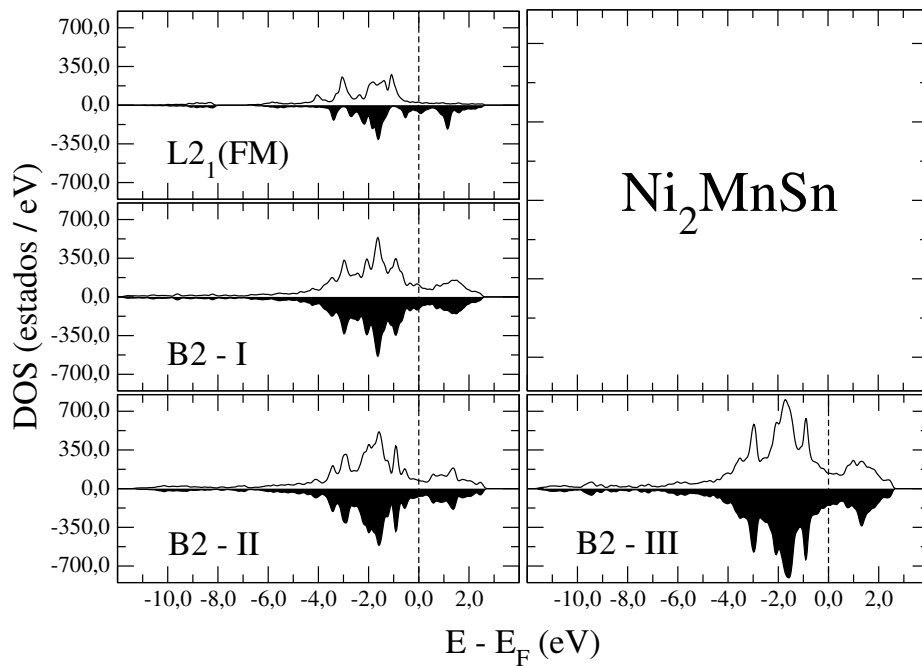


Figura 4.16: Densidade de estados total para a liga Ni_2MnSn :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III

ração as desordens BI, BII e BIII acima apresentadas. Como já vimos para o caso da substituição de átomos de Ga por Sn no composto ordenado Ni_2MnGa , a mudança nas distâncias entre os átomos de Mn-Mn e Ni-Mn e Ni-Ni modificam os valores de seus momentos magnéticos, e isto é comprovado observando as DOS mostradas nas Figs. 4.15 e 4.16. Enquanto que nos estados ordenados dos compostos a DOS dos átomos de Mn apresentam o fato de que a banda com spin para cima está completamente cheia, enquanto que a banda com spin para baixo ainda está vazia, resultando em uma magnetização líquida não nula; nos estados desordenados as curvas de DOS são diferentes daquelas dos respectivos estados ordenados. Além disso, são simétricas em termos de ocupação eletrônica, favorecendo, portanto magnetização nula para as sub-redes de Mn, como discutido acima.

Comparando a densidade total estados (DOS) para um dado composto com desordem química (ex: Fig. 4.15), constatamos que:

- (i) Para cada configuração com desordem no sítio B2, levando em consideração as contribuições com spins para cima e para baixo, temos uma magnetização nula como devíamos esperar para as contribuições dos átomos de Mn;
- (ii) As DOS com spins para cima, próximo ao nível de Fermi, para os estados AF (desordens BI, BII e BIII) são maiores do que a DOS de spin para cima do estado FM [$\text{DOS}_{FM, \text{ para cima}}(E_F) < \text{DOS}_{AF, \text{ para cima}}(E_F)$]. Por outro lado, as respectivas DOS para os spins para baixo são menores do que a do caso do estado FM próximo ao nível de Fermi [$\text{DOS}_{FM, \text{ para baixo}}(E_F) > \text{DOS}_{AF, \text{ para baixo}}(E_F)$];
- (iii) O perfil das DOS totais dos spins para cima e para baixo nos estados AF's são, em módulo, maiores para valores menores de energia que a energia de Fermi do sistema [$\text{DOS}_{AF, \text{ para baixo}}(E < E_F) < \text{DOS}_{FM, \text{ para baixo}}(E < E_F)$] desordem BIII é a de maior energia (menos favorável), enquanto BI e BII são relativamente similares;

- (iv) Para a configuração AF-BI, a quebra de simetria espacial e magnética (Fig. 4.14b) dá origem a um aumento na DOS quando comparada com o estado FM para valores de energia abaixo da do nível de Fermi.
- (v) Para a configuração AF-BII, onde uma boa simetria é mantida entre os átomos de Mn (Fig. 4.14c), mas com ordem atômica quebrada se comparado com o estado FM, a DOS também é maior;
- (vi) Finalmente na configuração AF-BIII (Fig. 4.14d), observamos, devido à quebra completa de simetria atômica e magnética, um aumento significativo das energias da DOS relativamente aos estados ordenados (FM) e desordenados (AF-BI e AF-BII), sendo esta configuração a menos provável de ser encontrada nas ligas *Heusler* Ni₂MnZ.

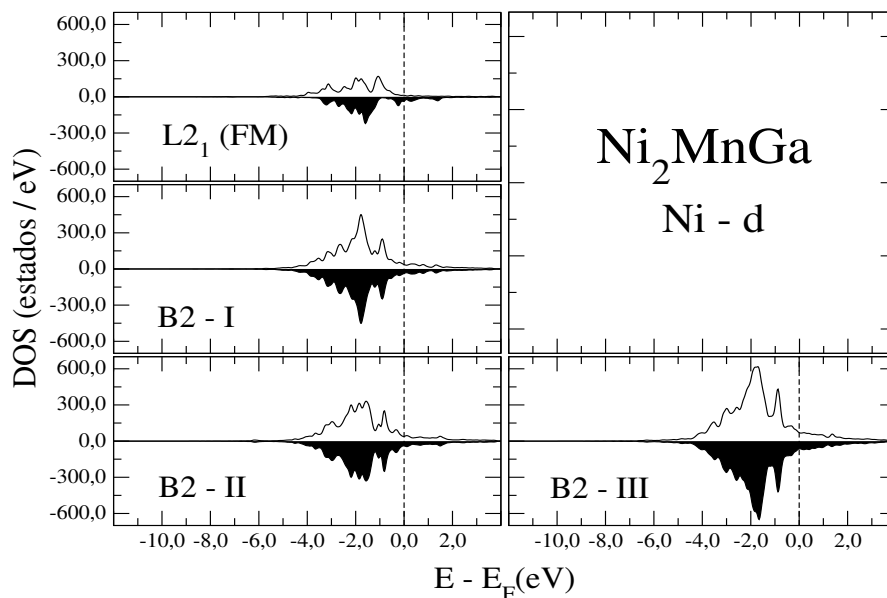
Na Tabela 4.5 os valores de energias das configurações AF-BI; AF-BII e AF-BIII relativamente ao estado FM das ligas *Heusler* Ni₂MnGa e Ni₂MnSn. A partir desta análise e das DOS podemos inferir quais são as configurações de spins para o caso da existência de estados desordenados nas ligas *Heusler*. Como observamos desta tabela a configuração AF mais provável é a AF-BII, seguida pela AF-BI e por último a configuração AF-BIII [$p =$ probabilidade de ocorrência das configuração de spins $p(E_{AF-BII}) > p(E_{AF-BI}) > p(E_{AF-BIII})$].

Tabela 4.5: Energias de formação para as três configurações AF's das ligas Ni₂MnGa e Ni₂MnSn relativas ao estado FM com ordem química do tipo L2₁

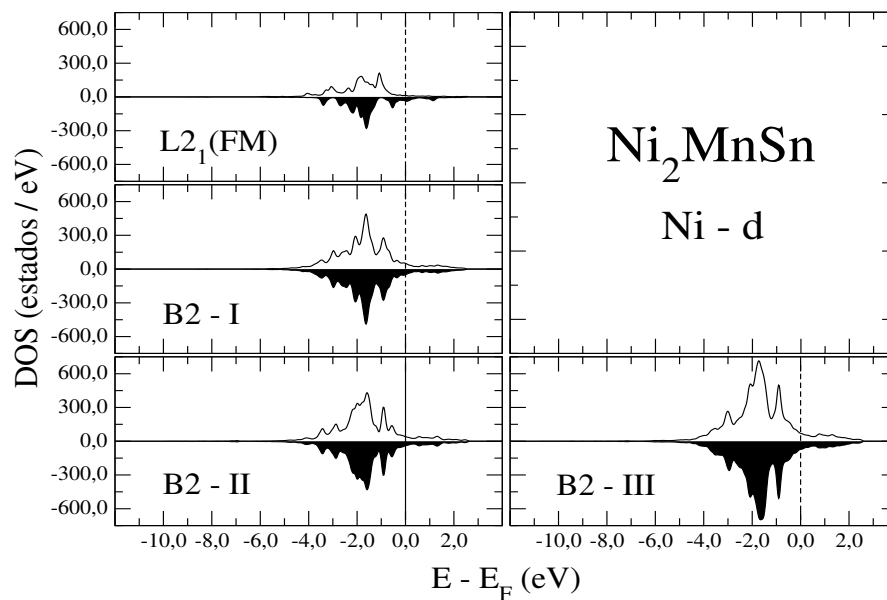
Composto	E^{AF-BI} (eV)	E^{AF-BII} (eV)	$E^{AF-BIII}$ (eV)
Ni ₂ MnGa	0.882	0.718	0.822
Ni ₂ MnSn	2.460	1.370	1.857

Finalmente vamos agora analisar a DOS dos orbitais-d dos átomos de Ni e Mn separadamente, já que estes átomos são os que dominam o magnetismo das ligas *Heusler* Ni₂MnZ e também mostram modificações significantes nos seus momentos magnéticos quando desordens químicas estão presentes. Nas Figs. 4.17 e 4.18, apresentamos as

DOS dos átomos de Ni e Mn respectivamente, com polarização de spins, para as configurações das ligas de *Heusler* Ni_2MnZ nos estados ordenado (FM - $L2_1$) e desordenados (AF - B1, AF - BII e AF - BIII).

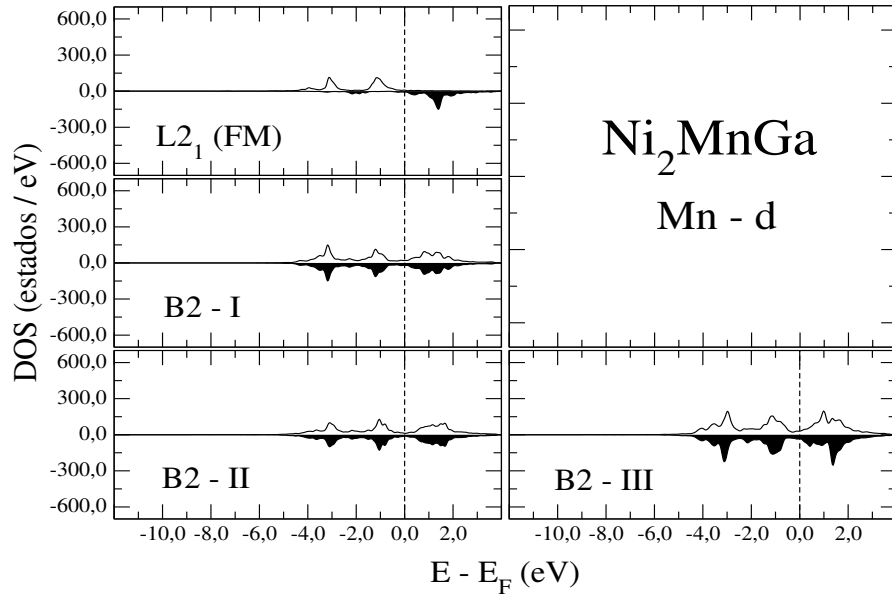


(a) Mn-d

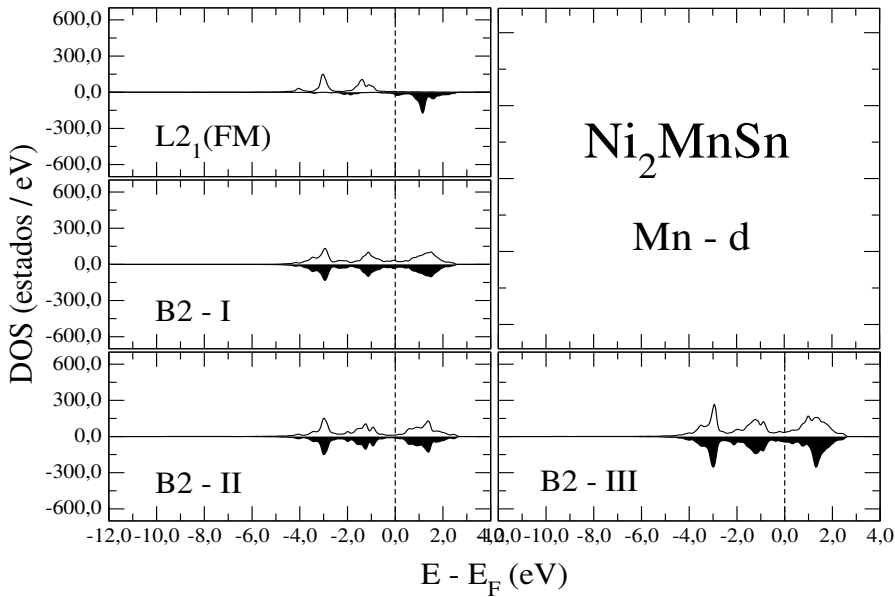


(b) Ni-d

Figura 4.17: Densidade de estados total para a liga Ni_2MnGa :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III



(a) Mn-d



(b) Ni-d

Figura 4.18: Densidade de estados total para a liga Ni_2MnGa :(a) no estado FM ordenado, (b) no estado AF com uma desordem do tipo B2-I, (c) no estado AF com uma desordem do tipo B2-II e (d) no estado AF com uma desordem do tipo B2-III

No caso do orbital d do Ni, enquanto que no estado FM os orbitais com spins para cima estão completos para $Z = \text{Ga}$ e Sn , no caso das desordens as DOS com spins para cima e para baixo se tornam relativamente simétricas reduzindo o momento magnético líquido (em alguns casos é nulo também). A simetria e não localização

das DOS nos estados AF são ainda maiores para os orbitais de Mn, que levam a uma magnetização nula como discutido acima. Concluimos então, usando os dados da Tabela 4.5, que do fato de esperarmos a desordens tipo AF-BII como sendo a mais provável nos compostos *Heusler* Ni_2MnZ . Na liga com $Z = \text{Ga}$ o estado AF-BII tem maior probabilidade de ocorrência na liga Ni_2MnGa , portanto, como as interações AF tem uma baixa possibilidade de ocorrência para o sistema com $Z = \text{Sn}$, infere-se isto pela ausência da TFM na liga Ni_2MnSn , conforme é experimentalmente observado^[22].

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho de mestrado, realizamos um estudo teórico, usando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Em particular, investigamos a influência da substituição dos átomos de Ga por Sn na liga *Heusler* Ni_2MnGa , que apresenta transição de fase estrutural martensítica em torno de 200 K^[22]. Como principais objetivos, escolhemos entender: (i) as propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas quando a substituição de Ga por Sn é realizada sistemática e gradualmente no composto $(\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x)$, onde $0 \leq x \leq 1$, já que estudos experimentais, realizados no grupo da UFES^[22], mostraram que o volume da célula convencional da fase cúbica austenítica $L2_1$ aumentava com a adição de Sn e, em contrapartida, a magnetização das ligas substituídas $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ diminuía gradativamente com aumento de x e finalmente, (ii) a origem física pelo qual o composto de Ga apresenta a transformação martensítica, enquanto no composto com Sn (Ni_2MnSn) essa transformação estrutural não é observada.

Em primeiro lugar, observamos teoricamente que a substituição de Ga por átomos de Sn provoca uma distorção nos sítios 4(b) da fase $L2_1$, dando origem a uma estrutura tipo tetragonal distorcida na direção do sítio substituído. Entretanto, os dados experimentais mostram um crescimento linear do parâmetro de rede da fase $L2_1$ quando átomos de Sn substituíam os de Ga nos sítios 4(b). Então, realizamos uma média, supondo uma

distorção isotrópica nos sítios 4(b) [ou seja, em todas as direções cristalográficas 4(b)], já que o valor do parâmetro de rede obtido de uma medida de difração de raios-X refere-se a uma média dos parâmetros de rede de várias células convencionais $L2_1$ com a distorção acima mencionada. Com este procedimento, observamos uma excelente concordância dos nossos valores calculados para o parâmetro de rede da célula cúbica $L2_1$ com os experimentalmente obtidos de medidas de difração de raios-X das ligas *Heusler* $Ni_2MnGa_{1-x}Sn_x$ ($0 \leq x \leq 1$), ou seja, a substituição gradual de Sn provoca um aumento linear do parâmetro de rede da fase $L2_1$, conseqüentemente leva a um aumento no volume da célula convencional.

Este aumento do volume da célula da fase $L2_1$ reduz as tensões internas que existem no composto puro Ni_2MnGa e que são responsáveis pela transformação de fase martensítica e interações antiferromagnéticas. O aumento do parâmetro de rede é facilmente entendido se tomarmos em conta o maior raio atômico do Sn se comparado com o do Ga.

Em segundo lugar, buscamos entender o comportamento magnético observado para a fase $L2_1$ quando da substituição de Sn. Investigamos inicialmente os estados fundamentais magnéticos dos compostos Ni_2MnGa e Ni_2MnSn . Mostramos, então que os seus estados fundamentais são ferromagnéticos, onde o magnetismo é governado principalmente pelos átomos de Ni e de Mn, sendo os últimos os que apresentavam os maiores valores para os momentos magnéticos das ligas. É relevante mencionar que existe sim um pequeno momento magnético induzidos nos átomos de Sn ou Ga, mas ficam dentro da incerteza obtida para os momentos magnéticos calculados para os átomos de Ni e Mn. Dos cálculos usando o método DFT, por um lado, constatamos que o momento magnético do átomo de manganês aumentava significativamente com o aumento do parâmetro de rede da fase $L2_1$. Por outro lado, calculamos que os momentos magnéticos dos átomos de Ni diminuía durante a substituição de Sn. Portanto, como na fase $L2_1$ existem dois átomos de Ni para um átomo de Mn, o momento magnético total da fase $L2_1$ diminuía com o aumento da concentração de átomos de Sn, considerando flutuações

nos valores do momento magnético total. Estes resultados corroboram com os dados experimentais obtidos para as ligas *Heusler* $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), onde a autora^[22] mostra que a magnetização total obtida na fase L2_1 (determinada à temperatura ambiente a partir de curvas de $M(H)$ obtidas com 3 T) decrescia gradativamente com a substituição de Sn. Em geral, cabe dizer que:

- (i) realizamos os cálculos de DFT levando em conta a polarização de spins e os átomos que mais apresentaram sensibilidade, do ponto de vista do magnetismo, para esta substituição de Sn foram os de Ni e os de Mn, que possuíam os maiores valores de momentos magnéticos e governavam o magnetismo destas ligas e
- (ii) à medida que o sistema *Heusler* muda do composto puro com Ga para o de Sn, os momentos magnéticos dos átomos de Mn têm um caráter mais localizados devido ao aumento da distância Mn-Mn e o estado FM se torna mais energeticamente favorável.

Em terceiro lugar, temos que mencionar o estudo que realizamos sobre a questão da desordem química entre os sítios 4(a) e 4(b) da fase L2_1 ; desordem esta que dá origem a interações antiferromagnéticas entre os átomos de Mn que, por sua vez, provocam tensões internas na rede e levam a transição de fase martensítica. Não consideramos, neste trabalho, desordens químicas entre os átomos de Mn e de Ni, por exemplo, pelo tempo de máquina que necessitaríamos e ao mesmo tempo nossa limitação de tempo para execução deste trabalho. Temos que mencionar que a desordem entre átomos de Ni e Mn também pode provocar interações antiferromagnéticas na fase tipo L2_1 , que levariam a transição de fase martensítica observada no composto *Heusler* de Ga, por exemplo. O problema é que o tamanho do sistema (aglomerados de átomos) deveria ser, pelo menos, quatro vezes o tamanho que usamos em nossos cálculos. Portanto, não teríamos máquina para realizar tais cálculos em um tempo finito com uma dissertação de mestrado. Conseqüentemente, nos concentramos nas possíveis desordens entre os átomos de Mn [sítios 4(a)] e Ga ou Sn [sítios 4(b)] dos compostos puros para determinamos

os estados de energias e configurações de spins mais prováveis, quando esta desordem química estiver presente. Foram tomadas três configurações de spins, que denominamos de antiferromagnética com desordem nos sítios B2 tipo I (AF-BI) e assim por diante: AF-BII e AF-BIII. De um modo geral, os estados AF possuem energias maiores do que o estado fundamental FM (ferromagnético) dos compostos. Comparando os resultados de energias mínimas considerando as desordens para as ligas *Heusler* Ni_2MnSn e Ni_2MnGa , concluímos que o composto com Ga apresenta menores valores de energias em todas as configurações antiferromagnéticas, conseqüentemente neste composto estas interações podem contribuir para a ocorrência da transição de fase martensítica observada experimentalmente no composto Ni_2MnGa .

Resumindo, a substituição dos átomos de Ga por átomos de Sn provoca modificações:

- (i) nos parâmetros de rede da fase $L2_1$ reduzindo tensões internas intrínsecas,
- (ii) nos momentos magnéticos dos átomos de Ni e de Mn, reduzindo a magnetização geral do sistema e
- (iii) a desordem química tipo BII pode ser encontrada no sistema com Ga e, portanto, poderia ser a responsável pela transformação martensítica detectada neste composto.

Como continuidade de trabalho neste sistema, podemos sugerir:

- 1.- Realizar cálculos das constantes de acoplamentos magnéticos J_1 e J_2 entre primeiros e segundos vizinhos dos átomos de Mn para determinarmos/estimarmos a temperatura de *Curie* (T_C) das ligas *Heusler* $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), já que o estudo experimental mostra um comportamento de T_C similar ao da magnetização em função da substituição de Sn;
- 2.- Realizar cálculos com células/aglomerados atômicos maiores para tomar em conta outras desordens químicas e compararmos quais são as configurações mais estáveis, ou seja, as desordens (a) entre Mn e Ga (ou Sn) ou (b) as desordens químicas

entre Ni e Mn. Neste caso, poderíamos incluir efeitos de temperaturas e também determinarmos a temperatura de transição da fase martensítica.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Kübler, A. R. William and C. B. Sommers. Formation and Coupling of Magnetic Moments in Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, 28:1745, 1983.
- [2] F. Heusler. Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5, 1903.
- [3] P. J. Webster. Heusler alloys. *Contemporary Physics*, 10, 1969.
- [4] C. C. M. Campbell. Hyperfine field systematics in Heusler alloys. *Journal of Physics F*, 5, 1975.
- [5] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa and A. Planes . Martensitic Transitions and The Nature of Ferromagnetism in The Austenitic and Martensitic States of Ni-Mn-Sn alloys. *Phys. Rev. B*, 72:014412, 2005.
- [6] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu and K. Özdoğan. Magnetic Phase Transition in Half-metallic CoMnSb and NiMnSb Semi-Heusler Alloys Upon Cu doping: First-principles Calculations. *Phys. Rev. B*, 77:214417, 2008.
- [7] P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf and K. R. A. Ziebeck. The Magnetic and Structural Properties of The Magnetic Shape Memory Compound $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.44}\text{Sn}_{0.56}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(7):2249, 2006.
- [8] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. Engen and K. H. J. van and Buschow . New

- Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50:2024–2027, 1983.
- [9] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R. M. Nieminen. Structural Properties of Magnetic Heusler Alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(8):2017, 1999.
- [10] S Chatterjee, S. Giri, S. K. De and S. Majumdar. Ferromagnetic / Antiferromagnetic Exchange Coupling in Ni₂MnSn- Derived Magnetic Shape Memory Alloys. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(3):032011, 2010.
- [11] E. C. Passamani, C. Córdova, A. L. Alves, P. S. Moscon and C. L. Larica, A. Y. Takeuchi and A. Biondo. Magnetic Studies of Fe-doped Martensitic Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}-Type Heusler Alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(21):215006, 2009.
- [12] F. Albertini, F. Canepa, S. Cirafici, E.A Franceschi, M. Napoletano, A. Paoluzi, L. Pareti and M. Solzi. Composition Dependence of Magnetic and Magnetothermal Properties of Ni–Mn–Ga Shape Memory Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004.
- [13] L. Pareti, M. Solzi, F. Albertini and A. Paoluzi. Giant Entropy Change at The Co-occurrence of Structural and Magnetic Transitions in the Ni_{2.19}Mn_{0.81}Ga Heusler alloy. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 32:303, 2003.
- [14] I. Galanakis and E. Şaşıoğlu. Structural-Induced Antiferromagnetism in Mn-based full Heusler Alloys: The case of Ni₂MnAl. *Applied Physics Letters*, 98(10):102514, 2011.
- [15] A. N. Vasilév, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, and J. Tani. Structural and Magnetic Phase Transitions in Shape-Memory Alloys Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga. *Phys. Rev. B*, 59:1113, 1999.

- [16] V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, T. Takagi, S. V. Taskaev and A. N. Vasiliev. Phase Transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a High Ni Excess. *Phys. Rev. B*, 72:224408, 2005.
- [17] S. Banik, A. Chakrabarti, U. Kumar, P. K. Mukhopadhyay, A. M. Awasthi, R. Ranjan, J. Schneider, B. L. Ahuja and S. R. Barman. Phase Diagram and Electronic Structure of $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$. *Phys. Rev. B*, 74:085110, 2006.
- [18] S. Morito and K. Otsuka. Electron Microscopy of New Martensites with Long Period Stacking Order Structures in $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ Alloys I. Structures and Morphologies. *Materials Science and Engineering: A*, 208(1):47, 1996.
- [19] F. Gejima, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida. Magnetic Transformation of Ni_2AlMn Heusler-type Shape Memory Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30:2721, 1999.
- [20] C. Paduani, A. Migliavacca, M.L. Sebben, J.D. Ardisson, M.I. Yoshida, S. Soriano and M. Kalisz. Ferromagnetism and Antiferromagnetism in $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_{1-y}$ Alloys. *Solid State Communications*, 141(3):145, 2007.
- [21] H. Ishikawa, R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida. Atomic Ordering and Magnetic Properties in $\text{Ni}_2\text{MnGa}_x\text{Al}_{1-x}$ Heusler Alloys. *Acta Materialia*, 56(17):4789, 2008.
- [22] Evel Elizabeth Lozano Meza. Influência da Substituição de Ga por Sn nas Propriedades Magneto- Estruturais da Liga Heusler Ni_2MnGa . *Dissertação de Mestrado*, Março 2012.
- [23] T. Hahn. *International Tables for Crystallography. Volume A, Space-Group Symmetry*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [24] A.G. Khachaturyan. Ordering in Substitutional and Interstitial Solid Solutions. *Progress in Materials Science*, 22(1-2), 1978.

- [25] G.B. Johnston and E.O. Hall. Studies on The Heusler Alloys—I. Cu_2MnAl and Associated Structures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(2):193, 1968.
- [26] M. Nishiyama. *Martensitic Transformation*. Academic Press, New York, 1978.
- [27] S. Fujii, S. Ishida and S. Asano. Electronic Structure and Lattice Transformation in Ni_2MnGa and Co_2NbSn . *Journal of the Physical Society of Japan*, 58(10):3657–3665, 1989. cited By (since 1996) 79.
- [28] P. J Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K-U. Neumann and K. R. A. Ziebeck. Direct Observation of a Band Jahn-Teller effect in The Martensitic Phase Transition of Ni_2MnGa . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11(24):4715, 1999.
- [29] V. V. Khovailo, T. Takagi, J. Tani, and R. Z. Levitin, A. A. Cherechukin, M. Matsumoto and R. Note. Magnetic Properties of $\text{Ni}_{2.18}\text{Mn}_{0.82}\text{Ga}$ Heusler Alloys with a Coupled Magnetostructural Transition. *Phys. Rev. B*, 65:092410, Feb 2002.
- [30] A. Dannenberg, M. Siewert, M. E. Gruner, M. Wuttig and P. Entel. Competing Structural Ordering Tendencies in Heusler-Type Alloys with high Curie Temperatures: $\text{Fe}_2\text{CoGa}_{1-x}\text{Zn}_x$ Studied by First- Principles Calculations. *Phys. Rev. B*, 82:214421, 2010.
- [31] S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, S. S. Kulkov and V. A. Skripnyak. Ab initio Investigations of Magnetic Properties of Thin Film Heusler Alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 481–482(0):209, 2008. <ce:title>Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006</ce:title>.
- [32] M. Siewert, M. E. Gruner, A. Dannenberg, A. Hucht, S. M. Shapiro, G. Xu, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso and P. Entel. Electronic Structure and Lattice dynamics of The Magnetic Shape-Memory Alloy Co_2NiGa . *Phys. Rev. B*, 82:064420, 2010.
- [33] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, M. Acet and E. F. Wassermann. Martensitic Transition and Magnetic Properties in Ni– Mn–X Alloys. *Materials*

- Science and Engineering: A*, 438–440(0):911, 2006. <ce:title>Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations</ce:title>.
- [34] V. D. Buchelnikov, P. Entel, S. V. Taskaev, V. V. Sokolovskiy, A. Hucht, M. Ogura, H. Akai, M. E. Gruner and S. K. Nayak. Monte carlo study of the influence of antiferromagnetic exchange interactions on the phase transitions of ferromagnetic Ni–Mn–X alloys ($x = \text{In, Sn, Sb}$). *Phys. Rev. B*, 78:184427, 2008.
- [35] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck. *Crystallographic Structure in Heusler Alloys*, volume 19c Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, 2001.
- [36] S. J. Murray, M. Marioni, S. M. Allen, R. C. O’Handley and T. A. Lograsso. 6% Magnetic-Field-Induced Strain by Twin-Boundary Motion in Ferromagnetic Ni–Mn–Ga. *Applied Physics Letters*, 77(6):886, 2000.
- [37] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska and K. Ullakko. Giant Magnetic-Field-Induced Strain in NiMnGa Seven-Layered Martensitic Phase. *Applied Physics Letters*, 80(10):1746, 2002.
- [38] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi and N. Kazama N. Neutron Diffraction Study of Heusler Type Alloy $\text{Mn}_{0.47}\text{V}_{0.28}\text{Al}_{0.25}$. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 24(5):265, 1983. cited By (since 1996) 12.
- [39] Y. Ishikawa and Y. Noda. Neutron Spin-Wave Scattering from a Heusler Alloy Pd_2MnSn . *Solid State Communications*, 15(5):833, 1974.
- [40] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Dynamic Magnetic Properties of Ferromagnetic and Antiferromagnetic Heusler Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 50(1), 1985.
- [41] S. Ishida, Y. Kubo, J. Ishida and S. Asano. Electronic Structures of The Fer-

- romagnetic Heusler Alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 48(3):814, 1980.
- [42] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano and J. Yamashita. Band Calculation of Cu_2MnAl . *Journal of the Physical Society of Japan*, 45(4):1239, 1978.
- [43] S. Chatterjee, S. Giri, S. Majumdar and S. K. De . Giant Magneto-Caloric Effect near Room Temperature in Ni-Mn-Sn-Ga Alloys. *ArXiv e-prints*, 2010.
- [44] X. Jin, M. Marioni, D. Bono, S. M. Allen, R. C. O’Handley and T. Y. Hsu. Empirical Mapping of Ni–Mn–Ga Properties with Composition and Valence Electron Concentration. *Journal of Applied Physics*, 91(10):8222, 2002.
- [45] C. Jiang, Y. Muhammad, L. Deng, Wei Wu and H. Xu. Composition Dependence on The Martensitic Structures of The Mn- Rich NiMnGa Alloys. *Acta Materialia*, 52(9):2779, 2004.
- [46] Martin, Richard M. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, April 2004.
- [47] Thomas, L. H. The Calculation of Atomic Fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05):542, 1927.
- [48] E. Fermi. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell’Atomo. *Rend. Accad. Naz. dei Lincei Cl. Sci. Fis., Mat. E Mat.*, page 602, 1927.
- [49] C. F. von Weizsäcker. *Z. Phys.*, 96:431, 1935.
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [51] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, Nov 1965.

- [52] J. D. M. Vianna, S. Canuto and A. Fazio. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [53] N. H. Morgon e K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [54] G. M. Dalpian. *A Natureza de Defeitos em Bulk e em Superfície de Semicondutores*. Instituto de Física, São Paulo, 2003.
- [55] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, Oct 1996.
- [56] G. B. Arfken, H. J. Weber and F. Harris. *Mathematical Methods for Physicists, Sixth Edition: A Comprehensive*. Academic Press, 6 edition, July 2005.
- [57] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494, Nov 1979.
- [58] D. Vanderbilt. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892, Apr 1990.
- [59] P. E. Blöchl. Projector Augmented-Wave Method. *Phys. Rev. B*, 50:17953, Dec 1994.
- [60] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of Ab-initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational Materials Science*, 6(1):15, 1996.
- [61] G. Kresse, and J. Furthmüller. Efficient Iterative Schemes for *Ab initio* Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54:11169, Oct 1996.
- [62] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 47:558, Jan 1993.

- [63] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* Molecular-Dynamics Simulation of The Liquid- Metal- Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251, May 1994.
- [64] Birch, Francis. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.*, 71:809, Jun 1947.
- [65] F. D. Murnaghan. The Compressibility of Media Under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244, 1944.
- [66] R. McCormack and D. de Fontaine. First-principles Study of Multiple Order-disorder Transitions in Cd_2AgAu Heusler Alloys. *Phys. Rev. B*, 54:9746, 1996.
- [67] Cecilia López Córdova. O Efeito da Substituição Parcial de Sn por metais 3d na Transição de fase de Primeira Ordem de Ligas Heusler NiMnSn. *Dissertação de Mestrado*, 2009.