

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JHONE RAMSAY ANDREZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DAS LIGAS

HEUSLER $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$

VITÓRIA-ES

2013

JHONE RAMSAY ANDREZ

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DAS LIGAS

HEUSLER $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$

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

VITÓRIA-ES

2013

JHONE RAMSAY ANDREZ

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DAS LIGAS
HEUSLER $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$**

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.

Apresentado em 12 de março de 2013.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Flávio Garcia
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Prof. Dr. Wanderlã Luiz Scopell
Universidade Federal do Espírito Santo

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

Dedicatória

**Á minha mãe Rosangela Rosa
Andrez e à meu pai Antônio Jose
Andrez, por todo apoio prestado.**

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Armando Yoshihaki Takeuchi, pela orientação, incentivo, apoio e dedicação a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Wanderlã Luis Scopel, pela atenção e paciência que foi muito importante para interpretação dos resultados.

Aos professores Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, Dr. Carlos Larica e Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento, pela atenção e conselhos concedidos ao longo deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Gustavo, Isabel, Tales, Thiago, Jaime, Victor, Hamilton e Alisson pela amizade e companheirismo.

Aos colegas do LPT Miguel e Gustavo, pela colaboração nas medidas realizadas no TG-A, e Cleiton, pela ajuda com os programas de simulação de estruturas.

CAPES, FINEP, CNPq, FAPES e UFES pelas bolsas de estudos concedidas e pelo financiamento dos equipamentos de fundamental utilidade para a pesquisa em diversas áreas dessa Universidade.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades magneto-estruturais das ligas Heusler tipo $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, com $x = 10, 14, 15, 16, 18, 20, 22,5$ e 25 . Para a realização deste estudo, as amostras foram preparadas por fusão a arco voltaico e posteriormente, tratadas termicamente por 4 dias à 835 K em um tubo de quartzo em vácuo. A difratometria de raios-X (DRX), realizada à temperatura ambiente, foi utilizada para determinar a estrutura cristalina das amostras. As propriedades magnéticas foram estudadas através do VSM (Vibrating Sample Magnetometer) e um equipamento de análise termogravimétrica (TG-A), que foi adaptado com um ímã permanente para determinar transições magnéticas. Foi utilizado também um DSC (Differential scanning calorimetry) para obter informações de temperaturas de transição estrutural de primeira ordem. A partir do VSM, foram realizadas medidas de magnetização DC em função do campo aplicado $[M(H)]$ e da temperatura $[M(T)]$, enquanto que o TG-A foi utilizado para observar a dependência da temperatura crítica com a substituição de In por Mn e para comparar com os valores obtidos no VSM. Através dos difratogramas de raios-X, foi observado que as amostras com $10 \leq x \leq 16$ são formadas por uma mistura de fases martensítica e austenítica ($L2_1$). Para o intervalo $18 \leq x \leq 25$, as amostras se estabilizaram na estrutura $L2_1$. A partir das curvas $M(T)$, é possível observar a redução de T_C à medida que se substitui átomos de In por Mn no intervalo $18 \leq x \leq 25$. Devido à presença de duas fases cristalinas para as concentrações $14 \leq x \leq 16$, foi observado duas transições magnéticas, associadas com a fase martensítica e austenítica. Para a amostra com $x = 10$, apenas uma transição magnética é observada e está associada com a fase martensítica, como pode ser observado através dos dados de DRX. Transições de primeira ordem não foram observadas nas medidas obtidas por DSC no intervalo de $300\text{-}600\text{ K}$. Das curvas $M(H)$ obtidas para diferentes temperaturas e para campos máximos ($\mu_0 H$) de 5 T , observa-se que todas as amostras possuem um comportamento de um material ferromagnético mole, com pequeno campo coercivo e baixo valor de campo aplicado para atingir a saturação da amostra.

Abstract

In this work, we have investigated the magneto-structural properties of the $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$ ($x = 10, 14, 15, 16, 18, 20, 22,5 \text{ e } 25$) Heusler-type alloys. The studied samples were prepared by arc-melting furnace and were annealed at 835 K for 4 days in a evacuated quartz tube. X-ray diffraction (XRD), recorded at room temperature, was used to determine the sample crystalline structures. Magnetic properties were recorded by both VSM and a modified TG-A (thermogravimetric analysis) adapted to determine magnetic transitions using a permanent magnet. DSC was also applied to get information from the structural transition temperatures (first order phase features). From VSM method, it was measured DC magnetization as a function of applied magnetic field $[M(H)]$ and temperature $[M(T)]$, while with thermogravimetric analysis it was checked the temperature dependence of the magnetic transition temperatures (T_C) and compare with VSM method. X-rays data have shown that the samples with $10 \leq x \leq 16$ are stabilized with a mixture of a martensitic and austenitic ($L2_1$) structures. For the In interval $18 \leq x \leq 25$, the samples have $L2_1$ -type crystalline structure (single phases). From the $M(T)$ curves, it was observed a continuous reduction of T_C by replacing Mn atoms by In at the interval $18 \leq x \leq 25$. Due to a presence of two crystalline phases for In concentration range $14 \leq x \leq 16$, two magnetic transition temperatures, associated with the austenitic and martensitic phases, were defined. For the sample with $x = 10$, only one magnetic transition temperature is detected and it was associated with the martensitic phase seen by XRD. No first order phase transitions were observed by DSC measurements at the temperature interval 300-600 K for the studied samples. The $M(H)$ curves collected at different temperatures and for maximum field of 5 T indicate that the studied samples have a conventional soft ferromagnetic behavior, with low coercive field and high saturation magnetization at low fields.

Sumário

Dedicatória	IV
Agradecimentos	V
Resumo	VI
Abstract	VII
Sumário	VIII
Lista de Abreviações	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabelas	XXI
Capítulo 1	1
1 – Introdução.....	1
Capítulo 2	3
2 – Ligas Heusler.....	3
2.1 – Introdução.....	3
2.2 – Estrutura Cristalina.....	5
2.3 – Transformação de Fase Martensítica (TFM).....	10
2.3.1 – Efeito Memória de Forma (EMF).....	14
2.4 – Propriedades Magnéticas das Ligas Heusler.....	15
2.4.1 – Ordenamento Magnético.....	15
2.4.2 – Efeito Magnetocalórico (EMC).....	19
2.4.3 – Ligas Heusler ferromagnéticas e semi-metálicas.....	20
2.5 – Diagrama de Fase.....	22
Capítulo 3	25
3 – Técnicas Experimentais.....	25
3.1 – Processos de Fabricação.....	25
3.1.1 – Estequiometria.....	25

3.1.2 – Fusão: O Forno a Arco Voltaico.....	27
3.1.3 – Tratamento Térmico.....	30
3.2 – Técnicas de Análise.....	31
3.2.1 – Difração de Raios X.....	31
3.2.2 – Magnetometria.....	33
3.2.2.1 – PPMS (Physical Property Measurement System)...	33
3.2.2.2 – TG-A (Thermogravimetric Analysis) Adaptado.....	37
3.2.2.3 – DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	39.
I – DSC com compensação de energia.....	39
II – DSC por fluxo de calor.....	40
3.2.2.3 - Protocolos de Medidas.....	42

Capítulo 4

4 – Resultados e Discussões.....	44
4.1 – Difractometria de Raios-X (DRX).....	44
4.1.1 – Amostras na estrutura $L2_1$	44
4.1.2 – Amostras na estrutura Martensítica.....	47
4.2 – Magnetometria.....	49
4.2.1 – Amostra $Cu_{50}Mn_{25}In_{25}$	49
4.2.2 – Amostra $Cu_{50}Mn_{27,5}In_{22,5}$	51
4.2.3 – Amostra $Cu_{50}Mn_{30}In_{20}$	53
4.2.4 – Amostra $Cu_{50}Mn_{32}In_{18}$	54
4.2.5 – Amostra $Cu_{50}Mn_{34}In_{16}$	56
4.2.6 – Amostra $Cu_{50}Mn_{35}In_{15}$	58
4.2.7 – Amostra $Cu_{50}Mn_{36}In_{14}$	59
4.2.8 – Amostra $Cu_{50}Mn_{40}In_{10}$	61
4.2.9 – Curvas de Magnetização em função do campo aplicado...	63

4.2.9 - Diagrama de Fase.....	65
Capítulo 5	
5 – Conclusão.....	68
Apêndice A	70
A - Instrumentos de Medidas de Magnetização.....	70
A.1 – VSM (Vibrating Sample Magnetometer).....	70
A.2 – Magnetômetro de Extração.....	72
A.3 – Balança de Faraday.....	73
Apêndice B	75
B – Curvas de Magnetização.....	75
B.1 – Domínios Magnéticos.....	75
B.2 – Curvas de Magnetização.....	76
Apêndice C	81
C – Interações magnéticas.....	81
C. 1 – Troca Direta.....	81
C.2 – Interação de Supertroca.....	82
C.3 - Interação <i>RKKY</i>	84
Referências	86

Lista de abreviações

AFM	Antiferromagnético
A_i	Temperatura de transição austenítica inicial
A_f	Temperatura de transição austenítica final
CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EMC	Efeito Magnetocalórico
EMG	Efeito Magnetocalórico Gigante
EMF	Efeito Memória de Forma
FC	Field Cooling
FH	Field Heating
FM	Ferromagnético
FM-A	Ferromagnético Austenítico
HMF	Half-metallic Ferromagnetic
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante
M_i	Temperatura de transição martensítica inicial
M_f	Temperatura de transição martensítica final
PM	Paramagnético
PM-A	Paramagnético Austenítico
RKKY	Ruderman – Kittel – Kasuya – Yoshida

T_C	Temperatura de Curie
T_C^A	Temperatura de Curie Austenítica
T_C^M	Temperatura de Curie Martensítica
TCC	Tetragonal de Corpo Centrada
TFM	Transformação de Fase Martensítica
TG-A	Thermogravimetric Analysis
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
ZFC	Zero Field Cooling

Lista de Figuras

- Figura 2.1 Representação dos elementos que podem ocupar as posições X, Y e Z para constituir uma Liga Heusler. Abaixo do símbolo de cada elemento são dados seus valores de eletronegatividade..... 4
- Figura 2.2 Representação esquemática da estrutura $L2_1$. A rede consiste de 4 sub-redes CFC interpenetrantes. A célula unitária é de uma rede CFC com 4 átomos como base, sendo 2 do elemento X nas posições $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. O elemento Y ocupa a posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e o elemento Z está situado em $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 6
- Figura 2.3 Estrutura $L1_2$ para a liga Heusler Fe_2MnGa . Os átomos de Fe estão localizados nas posições $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, enquanto os átomos de Mn estão na posição $(0, 0, 0)$, e os átomos de Ga estão na posição $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. A letra α representa o parâmetro de rede..... 7
- Figura 2.4 Representação esquemática da estrutura $C1_b$. A rede consiste de 4 sub-redes inter-penetrantes. A célula unitária é a de uma rede CFC com 3 átomos formando a base, sendo um do elemento X em $(0, 0, 0)$, o sítio $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ é vacante, 1 átomo do elemento Y em $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e o elemento Z em $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. A letra α representa o parâmetro de rede..... 8
- Figura 2.5 (a) Representação da estrutura $L2_1$. (b) Esquema da sub-rede YZ. 9
- Figura 2.6 Representação das estruturas (a) B2, (b) A2, (c) DO_3 e (d) B32a... 9
- Figura 2.7 Esquema da TFM. a) Estrutura na fase austenita (cúbica). b) A célula convencional da fase cúbica sofre uma transformação de Bain, onde os planos são contraídos na direção $[0,0,1]$, e expandidos na direção $[1,1,0]$. A estrutura obtida pela transformação de Bain não é estável, pois proporciona uma

	tensão muito grande à estrutura cristalina do sistema, então o sistema passa por outra transformação, onde o reagrupamento dos planos leva o sistema a um estado de menor energia através de um processo de c) escorregamento e d) maclagem dos planos.	11
Figura 2.8	Difratograma de raios-X obtidos para uma estrutura modulada (a) 14M e (b) 10M.....	12
Figura 2.9	Estrutura austenita e martensítica para a liga Heusler Ni ₂ MnGa. (a) Relação da estrutura L21 com a célula unitária tetragonal. (b) A célula unitária tetragonal é mostrada separadamente. (c) Célula unitária tetragonal vista de cima. (d) Modulação 10M e (e) 14M.....	12
Figura 2.10	M(T) para uma liga Heusler Ni-Mn-Z onde é possível ver a transformação de fase martensítica, além das transições de fase magnética.....	13
Figura 2.11	Representação esquemática do efeito memória de forma. Quando a martensita é induzida por temperatura ela é conhecida como martensita maclada, e quando a martensita é induzida por uma tensão é chamada de não-maclada.....	14
Figura 2.12	(a) Diagrama esquemático dos elétrons <i>spins up</i> e <i>down</i> da banda <i>d</i> para as ligas Heusler X ₂ MnZ. (b) Densidades de estados dos orbitais <i>d</i> para a liga Heusler Cu ₂ MnAl.....	16
Figura 2.13	Configuração antiferromagnética do primeiro tipo (a) e do segundo tipo (b) para uma rede CFC. Os <i>Spins up</i> e <i>down</i> dos átomos de Mn estão representados, assim como os orbitais <i>p</i> do átomo Z para a estequiometria X ₂ MnZ.....	17
Figura 2.14	Esquema dos processos adiabático e isotérmico.....	19
Figura 2.15	Esboço da densidades de estados dos <i>spins up</i> e <i>down</i> com um <i>gap</i> de energia no nível de Fermi para os <i>spins down</i>	21
Figura 2.16	Calculos de densidades de estados para o sistema Co ₂ MnZ, onde Z constitui os elementos Al, Ga, Si e Ge. Todos possuem baixa	

	densidade de estados para os <i>spins down</i> em torno no nível de Fermi.....	22
Figura 2.17	(a) Curva M(T) para a amostra Ni ₅₀ Mn ₃₄ In ₁₆ na presença de um campo aplicado ($\mu_0 H$) de 500 mT. (b) Diagrama de fase para o sistema Ni ₅₀ Mn _(50-y) In _y	23
Figura 2.18	(a) Curvas M(T) e o (b) diagrama de fase obtido para os sistemas Ni ₅₀ Mn _(50-y) Sn _y e Ni ₅₀ Mn _(50-y) Sb _y	24
Figura 3.1	No foto superior é possível visualizar os componentes do forno. (1) Sistema de refrigeração à água, (2) eletrodo, (3) folha de cobre, (4) câmara de pirex, (5) gerador de corrente, (6) bomba de vácuo, (7) garrafa térmica que está acoplada a bomba de vácuo, (8) vacuômetro, (9) sistema de válvulas. Na figura de baixo, pode-se visualizar a base do forno, onde é mostrado o getter, as pontas de tungstênio da base e do eletrodo, assim como as depressões onde as amostras são fundidas.....	29
Figura 3.2	Representação de feixes de raios X sendo refletidos por dois planos sucessivos de forma especular.....	31
Figura 3.3	Sistema de medidas PPMS. Na figura é possível ver onde está localizado o sistema de controle de gás, o sistema de controle eletrônico, o DEWAR e o VSM.....	34
Figura 3.4	(a) Corte transversal do DEWAR. (b) PPMS Probe e ampliação da região onde fica as bobinas supercondutoras.....	35
Figura 3.5	Esquema da (a) porta de acesso, onde é possível ver o conector eletrônico e (b) a visão da porta de acesso acoplado com o VSM...	36
Figura 3.6	Esquema da (a) haste, onde é possível ver o conector eletrônico para porta de acesso e para (b) o aquecedor da amostra.....	37
Figura 3.7	Fotografia do TG-A e o aparato montado para realizar as medidas para obter a temperatura crítica. Na figura da esquerda é mostrado o ímã, que é colocado embaixo da balança onde está a	

	amostra, o forno, e a mangueira para saída de gás. Na figura da direita é possível visualizar o cadinho em que a amostra é colocada e o termopar.....	38
Figura 3.8	Esquema de um DSC com compensação de energia. A amostra e a referencia são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos.....	39
Figura 3.9	Representação de um DSC por fluxo de calor.....	40
Figura 3.10	(a) Vista de frente do DCS. (b) Vista de cima da região onde fica a amostra e a referência.....	41
Figura 3.11	Curva obtida de um DSC para a liga Heusler $Ni_{50}Mn_{34.5}In_{15.5}$	41
Figura 4.1	Difratograma de raios-X para as amostras que estão cristalizadas na fase austenítica à temperatura ambiente.....	45
Figura 4.2	Difratograma de raios X para as amostras que estão cristalizadas na fase martensítica à temperatura ambiente, com a figura inferior sendo a simulação de uma estrutura tetragonal (β) junto com a $L2_1$ (α).....	48
Figura 4.3	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $Cu_{50}Mn_{25}In_{25}$	50
Figura 4.4	Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT ($\mu_0 H$), usando os protocolos ZFC e FC.....	51
Figura 4.5	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $Cu_{50}Mn_{27,5}In_{22,5}$	52
Figura 4.6	Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	52

Figura 4.7	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$	53
Figura 4.8	Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	54
Figura 4.9	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{18}$	55
Figura 4.10	Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	55
Figura 4.11	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. A amostra apresentou duas transições magnéticas.....	56
Figura 4.12	Curva obtida do TG-A, onde as duas quedas na massa indicam as transições de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	57
Figura 4.13	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$	58
Figura 4.14	Curva obtida do TG-A, onde as duas quedas na massa indicam as transições de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	59
Figura 4.15	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$	60
Figura 4.16	Curva obtida do TG-A, onde as duas quedas na massa indicam as transições de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	61
Figura 4.17	Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$	62

Figura 4.18	Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica a transição de fase. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.....	62
Figura 4.19	Curvas $M(H)$ para liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$. As curvas foram obtidas com campo aplicado $\mu_0 H$ de até 5 T, à 300 K.....	63
Figura 4.20	Curva da magnetização máxima (M_{Max}) da liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, em função da concentração de In obtida à 300 K.....	64
Figura 4.21	Diagrama de fase da liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, onde é possível ver a dependência de T_C com a concentração de In. T_C^A e T_C^M representam as temperaturas críticas da fase austenítica e martensítica, respectivamente.....	65
Figura 4.22	Curvas obtidas do DSC para as amostras com $10 \leq x \leq 16$	67
Figura A.1	Diagrama esquemático de um Magnetômetro de Amostra Vibrante: (1) Dispositivo eletrônico de recuperação de sinal (LIA-amplificador “lock-in”), (2) Fonte de alimentação, (3) Sistema de aquisição de dados, (4) Um vibrador mecânico, (5) Bobina captadora, (6) O eletroímã, (7) Sensor de campo, (8) Polo Magnético, (9) Haste com a amostra.....	71
Figura A.2	Exemplos de geometria transversal. A amostra se desloca no eixo z.....	72
Figura A.3	Diagrama do magnetômetro de extração.....	72
Figura A.4	Corpo magnetizado em um campo não uniforme.....	73
Figura A.5	Diagrama dos polos magnéticos para produção de gradiente de campo.....	74
Figura B.1	Representação da divisão dos domínios magnéticos. Na figura da esquerda temos um único domínio, e esse monodomínio é dividido em dois, e em seguida é dividido em quatro domínios, minimizando ainda mais a energia magnetostática.....	75
Figura B.2	Representação da rotação da magnetização por (a) Bloch e (b) Néel.....	76

- Figura B.3 Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva BD'E' é seguida se H decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C)..... 77
- Figura B.4 Representação esquemática do efeito de um campo magnético aplicado sobre a estrutura de domínios de um material ferromagnético; (a) antes da aplicação do campo; (b) com o campo aplicado, os domínios com magnetização paralela a \vec{H} aumentam a custa dos outros domínios; (c) saturação da amostra, que se torna praticamente um único domínio; (d) para campos mais altos, a magnetização do domínio gira. Em c e d os retângulos pontilhados representam regiões microscópicas da amostra (não os domínios)..... 79
- Figura B.5 Curvas de histerese para uma amostra magnética dura e uma amostra magnética mole. O material magnético mole tem baixo valor de campo coercivo, além de ser mais fácil de saturar a magnetização (Menores valores de campo aplicado \vec{H}). Já o material magnético duro tem um maior valor de campo coercivo, e é necessário maiores valores de \vec{H} para o material atingir a magnetização de saturação..... 80
- Figura C.1 Energia de troca direta em função da distância interatômica r dividido pelo raio da camada d r_d . O valor negativo da energia de troca resulta em um estado antiferromagnético, enquanto os valores positivos leva a um acoplamento ferromagnético dos *spins*. A curva é conhecida como curva de Bethe-Slater..... 82
- Figura C.2 Esquema da interação de supertroca entre dois átomos de Mn mediado pelo átomo de O..... 83
- Figura C.3 Simples esquema da supertroca. Aqui, o orbital no sítio central é diferente dos orbitais nos lados. Tipicamente, no centro há um orbital p do átomo de oxigênio acoplado a dois orbitais d . Para spins antiparalelos sobre os orbitais d há duas maneiras com dois

	processos consecutivos de salto. Para spin paralelo, o princípio de Pauli suprime o segundo processo salto.....	83
Figura C.4	Dependência com a distância da integral de troca na interação indireta em metais, de acordo com o modelo RKKY.....	84

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Coordenadas das sub-redes CFC da estrutura $L2_1$	6
Tabela 2.2	Algumas ligas Heulser e suas respectivas ordens magnéticas e estrutura cristalina.....	18
Tabela 4.1	– Comparação entre os valores do parâmetro de rede calculado e o obtido através do ajuste, com relação à concentração de In.....	46
Tabela B.1	Parâmetros derivados da curva de histerese com seus respectivos símbolos e unidades.....	78
Tabela C.1	Alguns comprimentos relevantes no magnetismo e suas magnitudes características.....	85

Capítulo 1

1– Introdução

As ligas Heusler despertam há anos um grande interesse na comunidade científica devido as suas propriedades estruturais e magnéticas [1,2]. Muitas dessas propriedades de interesse estão vinculadas ao fato dessas ligas apresentarem a transformação de fase martensítica (TFM), que é uma transição de 1º ordem (calor latente), mas sem difusão atômica de longo alcance, onde a liga sai de uma estrutura de alta simetria (cúbica), denominada fase austenítica, para uma estrutura de menor simetria (Tetragonal, Monoclínica ou Ortorrômbica), denominada fase martensítica. A TFM muda a estrutura e o magnetismo dessas ligas, gerando efeitos bastante interessantes. Por exemplo, o efeito memória de forma (EMF) que algumas dessas ligas apresentam, possibilita muitas aplicações tecnológicas, tais como: atuadores, sensores, transdutores, dentre outros [3-5]. Outra característica que desperta o interesse no estudo dessas ligas é o fato de algumas apresentarem o Efeito Magnetocalórico (EMC), que é a variação da temperatura da amostra quando ela está na presença de um campo magnético, o que as tornam com potencial para construção de refrigerantes magnéticos, principalmente aquelas que exibem o Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG), já que essa tecnologia de resfriamento oferece uma maior eficiência [6,7]. Atualmente cogita-se também a utilização de algumas ligas Heusler com caráter semi-metálico em spintrônica [8].

As ligas Heusler são compostos intermetálicos ternários que se dividem basicamente em dois grupos com relação à composição estequiométrica: X_2YZ , chamada *Full-Heusler*, e XYZ , chamada *Half-Heusler*. Uma característica importante dessas ligas é o fato da maioria é ferromagnética (FM) à temperatura ambiente, mesmo se nenhum dos componentes (quando na forma metálica) se ordenarem ferromagneticamente [1-7].

As ligas tipo *Full-Heusler* são muito estudadas, principalmente por apresentarem os efeitos de maior interesse (TFM, EMF, dentre outros). Para as ligas

Heusler do tipo X_2MnZ , as propriedades magnéticas são fortemente determinadas pelas interações de troca entre os átomos de Mn, que possuem momento magnético da ordem de $4\mu_B$. Como as distâncias interatômicas são muito maiores que o raio da camada $3d$ dos átomos de Mn, o magnetismo é do tipo localizado, e a interação entre os átomos de Mn é explicada pelo modelo *RKKY*, que é um tipo de interação de troca indireta (ver Apêndice C), onde o acoplamento magnético entre os átomos de Mn se dá pela polarização dos elétrons *sp* [9].

O objetivo deste trabalho é estudar e caracterizar experimentalmente as propriedades estruturais e magnéticas da liga $Cu_{50}Mn_{(50-x)}In_x$, nas concentrações com x entre 10 e 25, e posteriormente construir um diagrama de fase em função da concentração de In. Para esta caracterização, foram utilizadas diversas técnicas experimentais, como a difratometria de raios-X, para determinar a estrutura à temperatura ambiente, medidas de magnetometria, para obtenção das curvas $M(H)$ e $M(T)$. Foi utilizado também um equipamento de análise termogravimétrica (TG-A) acoplado com um ímã para obter valores de temperatura crítica (T_C), além de um DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Essa dissertação está organizada da seguinte forma: No Capítulo 2 serão abordados aspectos teóricos relevantes sobre as ligas Heusler, como suas propriedades estruturais e magnéticas, e efeitos com a TFM, EMF e EMC. No Capítulo 3 serão abordados os procedimentos experimentais para produção e caracterização das amostras que foram produzidas. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais de difração de raios-X e magnetização referentes ao sistema $Cu_{50}Mn_{(50-x)}In_x$. No Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões.

Capítulo 2

2 – Ligas Heusler

2.1 – Introdução

As ligas Heusler foram descobertas em 1903 pelo Engenheiro e Químico alemão Friedrich Heusler. Ele encontrou que a liga Cu_2MnAl se tornava ferromagnética, apesar de nenhum dos constituintes (na forma metálica) serem ferromagnéticos [1].

As ligas Heusler são compostos ternários, com composição estequiométrica geral X_2YZ ou XYZ , onde a primeira estequiometria é conhecida como Heusler completamente ordenada, ou *Full-Heusler*, e a segunda como Heusler semi-ordenada, ou *Half-Heusler*. Os elementos X, Y e Z têm como características principais:

X: Elementos com os orbitais $3d$, $4d$ ou $5d$ mais que meio cheios, ou seja, metais de transição com mais do que 5 elétrons no orbital d mais externo. Exemplos de elementos X usuais são: Cu, Fe, Co, Ni, e Pd [2].

Y: Em geral um metal de transição com o orbital d menos que meio cheio, ou seja, metais de transição com até cinco elétrons no orbital d . O elemento Mn é um dos mais utilizados para ocupar esta posição. Existe um pequeno número de Ligas Heusler em que o elemento Y é uma terra-rara, e em contraste com as ligas Heusler tradicionais, a maioria delas se ordenam no estado antiferromagnético [3].

Z: É um elemento com configuração eletrônica sp , ou seja, metais com os orbitais d completos ou vazios, pertencentes ao grupo B da Tabela Periódica. Exemplos de elementos Z usuais são Sn, Ga, Al, In, Si, e Ge [2].

Na Figura 2.1 está representada a disposição dos elementos X (verde), Y (rosa) e Z (azul) na Tabela Periódica.

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn	
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figura 2.1 - Representação dos elementos que podem ocupar as posições X, Y e Z para constituir uma Liga Heusler. Abaixo do símbolo de cada elemento são dados seus valores de eletronegatividade [1].

Embora a maioria dessas ligas seja composta apenas por elementos que, quando na forma metálica, são paramagnéticos ou diamagnéticos, em geral a liga se ordena ferromagneticamente depois de submetida a um tratamento térmico adequado [4]. O processo de fabricação dessas ligas tem grande influência sobre suas propriedades estruturais e magnéticas. Além disso, algumas dessas ligas apresentam transformação de fase martensítica e transformação de fase magnética. O acoplamento das propriedades magnéticas e estruturais nesses materiais leva a um peculiar comportamento magnético-mecânico bem como magnético-térmico, o que torna esses materiais com grande potencial tecnológico [5]. Dentre dessas propriedades pode-se destacar o Efeito Memória de Forma (EMF) e o Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG) [6, 7]. A estrutura das ligas Heusler se tornou também um bom modelo para o estudo do magnetismo localizado [9].

Apesar das ligas Heusler terem sido descobertas há muitos anos, o interesse nessas ligas persiste por já estar bem estabelecido que as propriedades desses

materiais podem ser bastante alteradas pela mudança do grau ou do tipo de ordenamento químico, assim como pela substituição de um elemento por outro [10].

2.2 – Estrutura Cristalina

As propriedades das ligas Heusler dependem fortemente da estrutura atômica, e pequenas distorções na distribuição dos átomos na rede causam mudanças na estrutura eletrônica, e conseqüentemente altera suas propriedades magnéticas [10, 11].

Abaixo serão descritos separadamente os grupos *Full Heusler* e *Half-Heusler*.

Full Heusler: Também chamadas de Heusler completamente ordenada, tem fórmula estequiométrica X_2YZ , e se ordenam em sua grande maioria na estrutura cristalina $L2_1$, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225, onde os átomos X ocupam posições Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), tendo como seus vizinhos mais próximos quatro átomos Y, ocupando a posição Wyckoff 4a (0, 0, 0), e quatro átomos Z, ocupando a posição Wyckoff 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) [12].

A estrutura Heusler completamente ordenada pode ser também descrita como uma interpenetração de quatro sub-redes cúbicas de face centrada, A, B, C e D, cujas coordenadas são dadas na Tabela 2.1, e a estrutura é mostrada na Figura 2.2 [12].

	A	B	C	D
Coordenadas Espaciais	0 0 0	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$0 0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} 1$
	$0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} 0 0$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$

Tabela 2.1 - Coordenadas das sub-redes CFC da estrutura $L2_1$

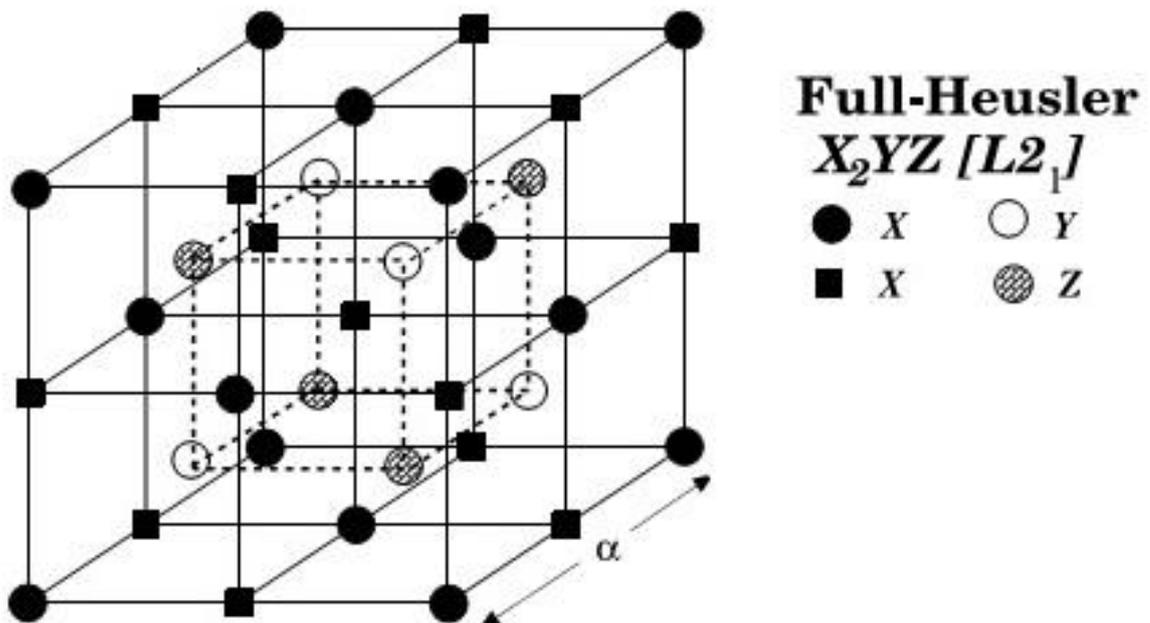


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura $L2_1$. A rede consiste de 4 sub-redes CFC interpenetrantes. A célula unitária é de uma rede CFC com 4 átomos como base, sendo 2 do elemento X nas posições $(0, 0, 0)$ e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. O elemento Y ocupa a posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ e o elemento Z está situado em $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. A letra α representa o parâmetro de rede [12].

Algumas ligas Heusler com a estequiometria X_2YZ podem se cristalizar em estruturas diferentes da $L2_1$, como é o caso da liga Fe_2MnGa , que se estabiliza na estrutura $L1_2$, grupo espacial de número 123 [13, 14].

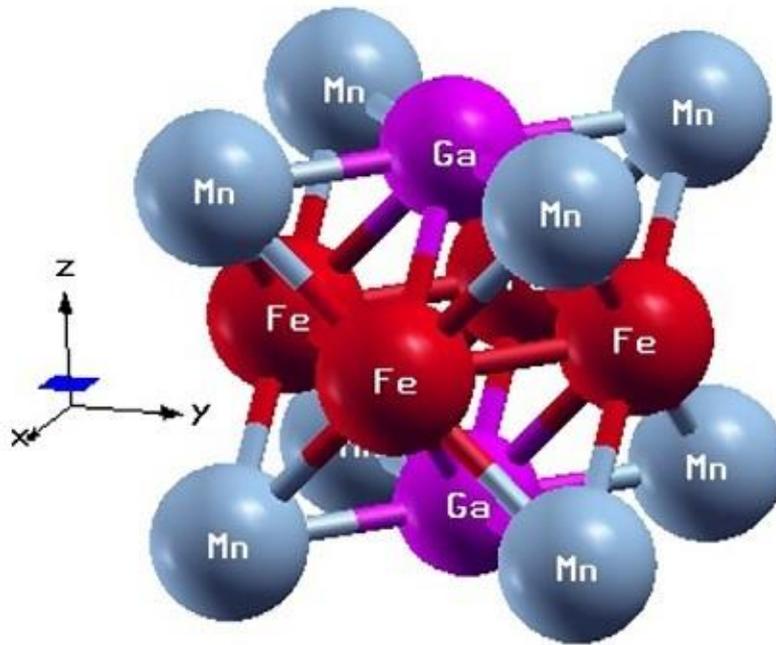


Figura 2.3 – Estrutura $L1_2$ para a liga Heusler Fe_2MnGa . Os átomos de Fe estão localizados nas posições $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, enquanto os átomos de Mn estão na posição $(0, 0, 0)$, e os átomos de Ga estão na posição $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ [13].

As Ligas Heusler completamente ordenadas foram e são mais frequentemente estudadas devido a diversos fenômenos magnéticos, principalmente pelas transições de um estado ferromagnético para um antiferromagnético [12].

Half-Heusler: Conhecidas como Ligas Heusler semi-ordenada, tem composição estequiométrica XYZ, e se ordenam na estrutura cristalina $C1_b$, pertencente ao grupo espacial $F43m$, número 216. Assim como na *Full Heusler*, também pode ser descrita como 4 sub-redes cúbica de face centrada (CFC) interpenetrantes, onde um dos sítios é vacância, como representado na Figura 2.4 [12].

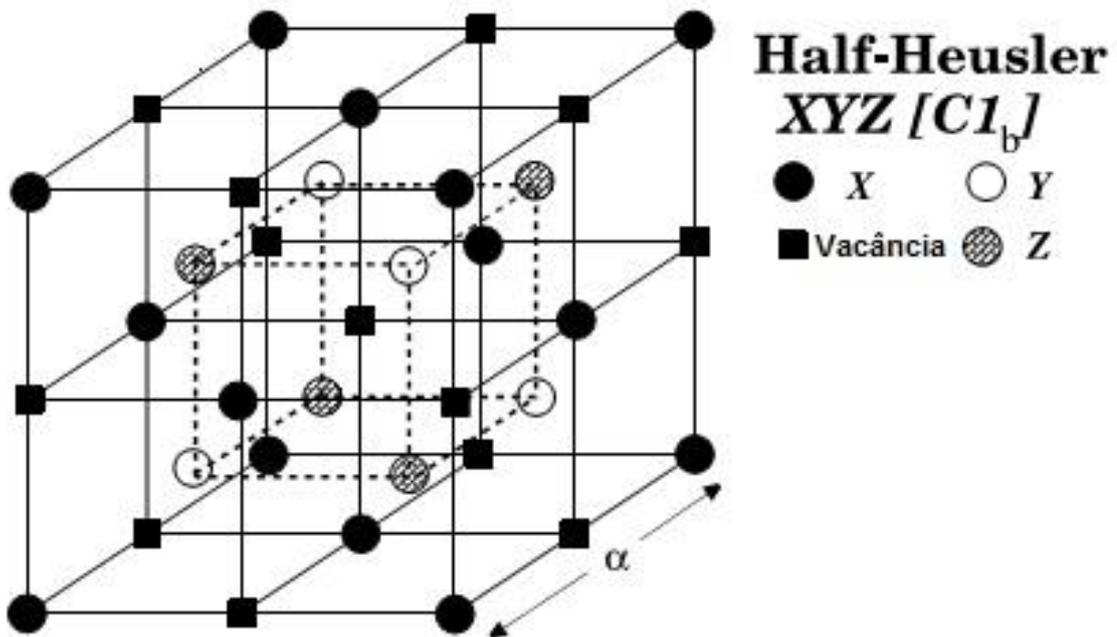


Figura 2.4 - Representação esquemática da estrutura C1_b. A rede consiste de 4 sub-redes interpenetrantes. A célula unitária é a de uma rede CFC com 3 átomos formando a base, sendo um do elemento X em (0, 0, 0), o sítio (1/2, 1/2, 1/2) é vacante, 1 átomo do elemento Y em (1/4, 1/4, 1/4) e o elemento Z em (3/4, 3/4, 3/4). A letra α representa o parâmetro de rede [12, 15].

No processo de fabricação das amostras, outras estruturas cúbicas podem se formar e coexistir com, por exemplo, as estruturas cristalinas L2₁, L1₂ e C1_b. Isto está associado às diferentes condições empregadas na preparação destas ligas, e essas desordens são geralmente verificadas quando o material é resfriado lentamente do estado líquido após a fusão, levando a uma ocupação arbitrária dos sítios cristalinos [16]. As desordens mais comuns são as do tipo A2, B2, DO₃ e B32a [2].

Quando a sub-rede YZ é aleatoriamente ocupada pelos átomos Y e Z, a ordem estrutural é reduzida para o tipo B2 (desordenamento Y-Z). É considerada uma desordem parcial, possui grupo espacial $Pm\bar{3}m$, número 221. Quando a desordem é entre os átomos X e a sub-rede YZ, a ordem estrutural é reduzida para o tipo A2 (desordenamento X-YZ). É considerada uma desordem completa, possui grupo espacial $Im\bar{3}m$, número 229 [10, 117]. É possível encontrar as desordens do tipo DO₃, que acontece quando há uma ocupação aleatória entre os átomos X e Y,

com os átomos Z permanecendo na posição fixa. Possui grupo espacial $Fm\bar{3}m$, número 225. Já a desordem do tipo B32a acontece quando há uma ocupação aleatória entre os átomos X com Y e X com Z. Possui grupo espacial $Fd\bar{3}m$, número 227 [2]. Na Figura 2.5 é mostrado a sub-rede YZ para a estrutura L2₁, e na Figura 2.6 é possível visualizar todas as desordens mencionadas.

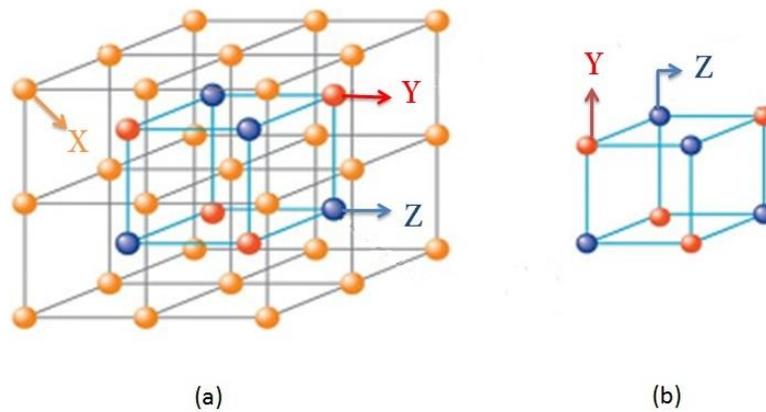


Figura 2.5 – (a) Representação da estrutura L2₁. (b) Esquema da sub-rede YZ [17].

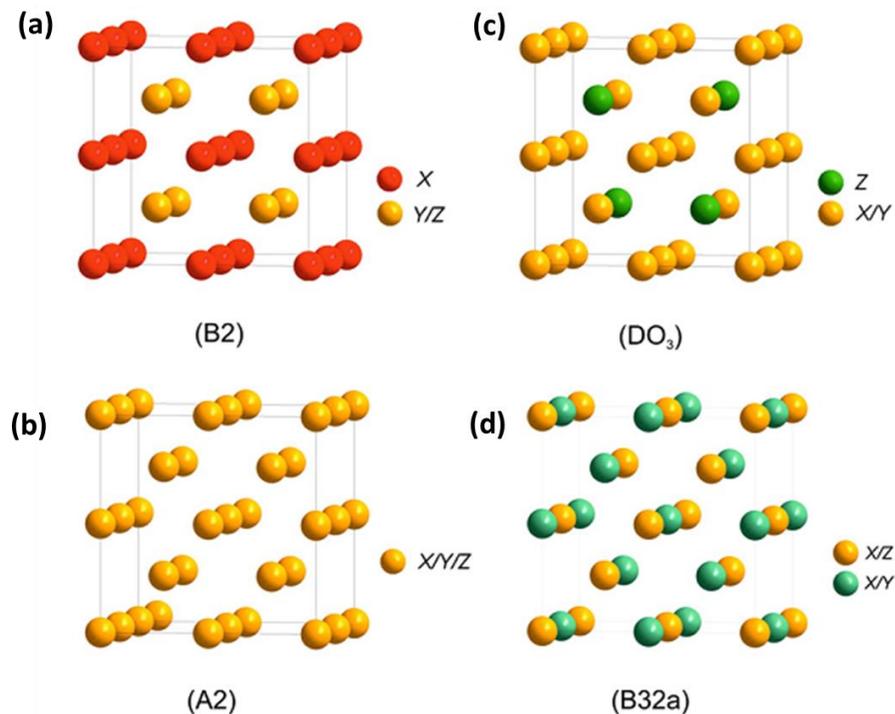


Figura 2.6 – Representação das estruturas (a) B2, (b) A2, (c) DO₃ e (d) B32a [2].

Devido às propriedades das ligas Heusler serem sensíveis aos arranjos atômicos é de se esperar que com essas possíveis desordens, as propriedades estruturais e magnéticas sofram mudanças. Isso de fato acontece, levando a alterações como no parâmetro de rede, na magnetização de saturação, na temperatura de transformação de fase martensítica, na temperatura de Curie, dentre outras [18, 19, 20].

2.3 – Transformação de Fase Martensítica (TFM)

A transformação de fase martensítica é uma transição de primeira ordem que ocorre no estado sólido e sem difusão atômica. A TFM tem grande influência nas propriedades das ligas Heusler, tanto estruturais como magnéticas, além de ser a origem do Efeito Memória de Forma [21].

A transformação de fase martensítica ocorre em um processo de resfriamento do material, que passa de uma estrutura cúbica de alta simetria, denominada austenita, para uma fase de menor simetria, denominada martensita, que pode ser, por exemplo, tetragonal, monoclínica ou ortorrômbica. Sendo assim, a fase austenítica ocorre em temperaturas mais altas, enquanto que a martensítica em temperaturas mais baixas. Durante a transformação estrutural, que ocorre ao resfriar o material, planos se deslocam mudando a simetria da rede, mas não existe difusão atômica de longo alcance para esse processo. Essa transformação tem caráter de transição de primeira ordem, ou seja, a transformação ocorre com temperatura constante (calor latente) [21, 22].

A fase martensítica se forma com um mínimo de movimentação atômica: os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo do tipo cisalhamento sem alterar a composição química da matriz, e são rearranjados em uma nova estrutura cristalina mais estável. Após definir a célula CFC (austenítica), a transformação para uma tetragonal de corpo centrado (TCC) é descrita como uma contração de 21% na direção z e expansão de 12% ao longo dos eixos x e y [23]. Na Figura 2.7 está representado um esquema do processo em que uma estrutura passa de uma fase austenítica para uma fase martensítica [21].

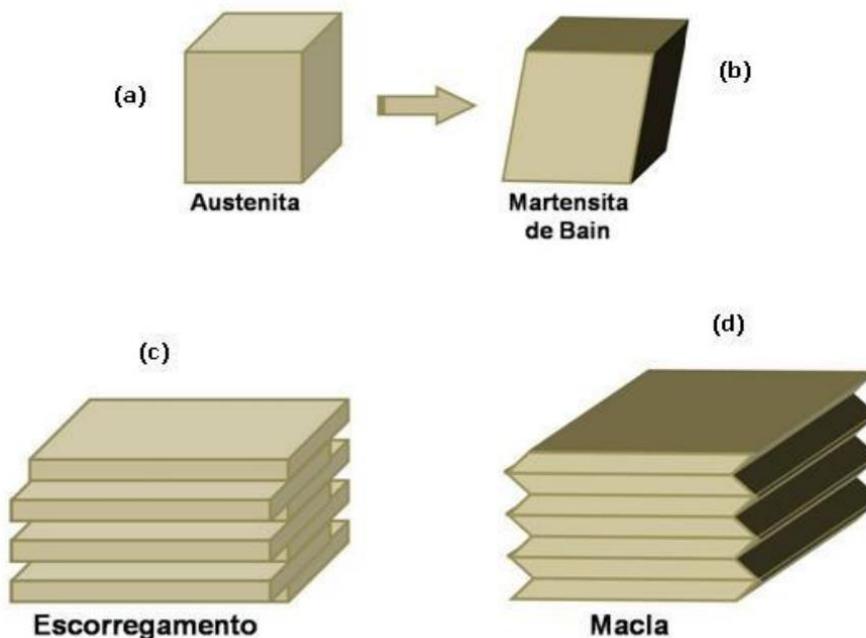


Figura 2.7 - Esquema da TFM. a) Estrutura na fase austenítica (cúbica). b) A célula convencional da fase cúbica sofre uma transformação de Bain, onde os planos são contraídos na direção $[0,0,1]$, e expandidos na direção $[1,1,0]$. A estrutura obtida da transformação de Bain não é estável, pois proporciona uma tensão muito grande na estrutura cristalina do sistema, e então o sistema passa por outra transformação, onde o reagrupamento dos planos leva o sistema a um estado de menor energia através dos processos de c) escorregamento e d) maclagem dos planos cristalinos [21].

Este processo de cisalhamento pode ser descrito como uma onda de modulação na qual a estrutura martensítica é refinada através dos dados de difração de raios-X. Modulações comuns encontradas na literatura são a 10M e a 14M. Na estrutura 10M, o plano da estrutura martensítica sofre um deslocamento periódico na direção $[1 \bar{1} 0]$, enquanto cada quinto plano permanece em sua posição original. Na estrutura 14M, o plano da estrutura martensítica também sofre um deslocamento periódico na direção $[1 \bar{1} 0]$, enquanto cada sétimo plano permanece em sua posição original. As modulações 10M e 14M são também referidas como 5M e 7M [21].

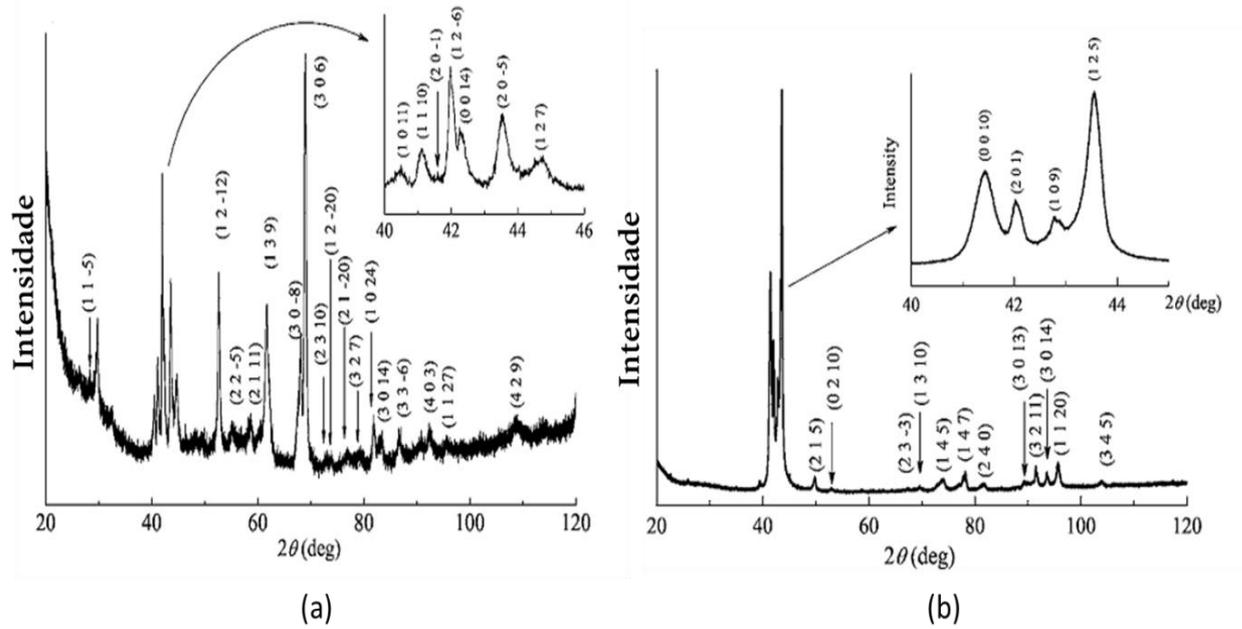


Figura 2.8 – Difratoograma de raios-X obtidos para uma estrutura modulada (a) 14M e (b) 10M [22].

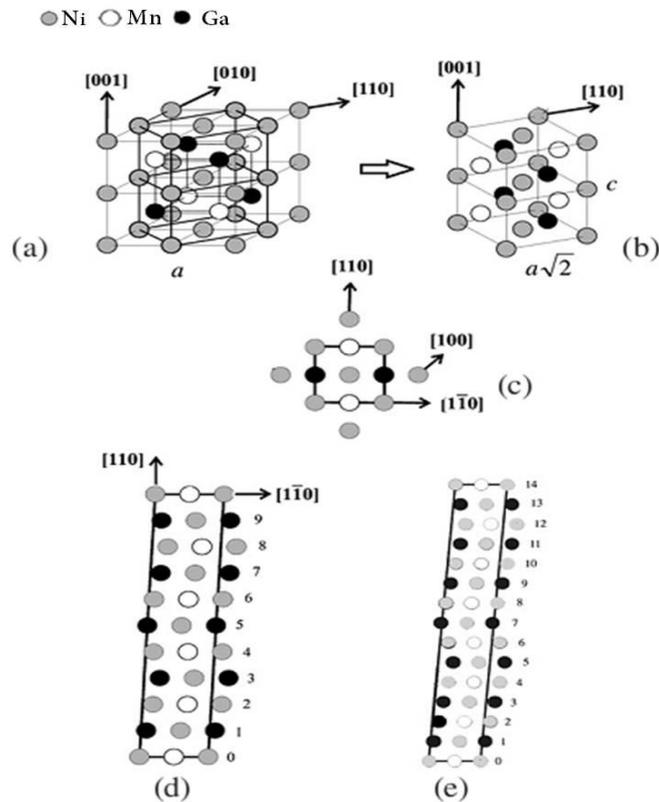


Figura 2.9 - Estrutura austenita e martensítica para a liga Heusler Ni_2MnGa . (a) Relação da estrutura $L2_1$ com a célula unitária tetragonal. (b) A célula unitária tetragonal é mostrada separadamente. (c) Célula unitária tetragonal vista de cima. (d) Modulação 10M e (e) 14M [24].

Na Figura 2.8 está representado um difratograma de raios-X para uma estrutura modulada 10M e 14M [21], e na Figura 2.9 expressa a relação entre a estrutura $L2_1$ e a estrutura tetragonal para a liga Ni_2MnGa [24].

Na Figura 2.10 é mostrada uma curva de magnetização em função da temperatura para uma amostra de $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ onde é possível identificar as temperaturas que caracterizam a TFM, que são a temperatura martensítica inicial (M_s), temperatura martensítica final (M_f), temperatura austenítica inicial (A_s), e temperatura austenítica final (A_f). Quando a amostra é resfriada a partir de 370K (FC), a magnetização sobe abruptamente em torno de 300K, indicando uma transição de fase magnética, representado por T_C^A . Diminuindo ainda mais a temperatura, a magnetização começa a cair a partir de M_s , que é onde a TFM se inicia, e termina quando a curva $M(T)$ atinge um mínimo local, em M_f . É possível visualizar ainda que para temperaturas mais baixas a partir de M_f , ocorre um ordenamento FM no estado martensítico, que na Figura está representado por T_C^M . A transformação reversa (austenítico-martensítico) ocorre de maneira similar: aquecendo a amostra (FH), a transição começa em A_s e termina em A_f [22,24].

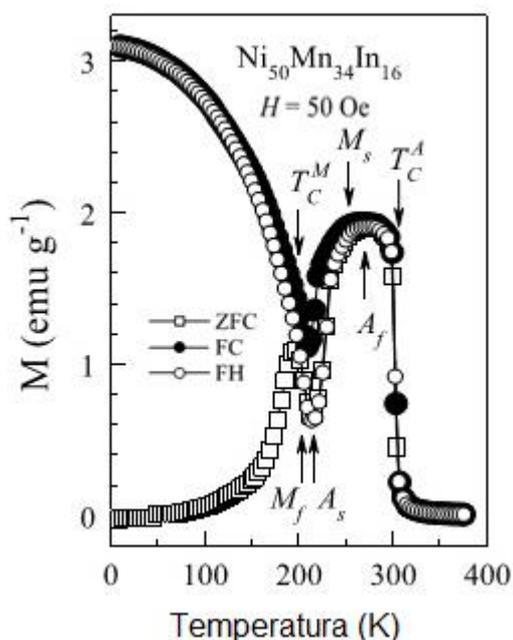


Figura 2.10 – $M(T)$ para uma liga Heusler Ni-Mn-In onde é possível ver a transformação de fase martensítica, além das transições de fase magnética [24].

2.3.1 – Efeito Memória de Forma (EMF)

Existem materiais que tem a propriedade de se restaurar após uma deformação quando aquecidos acima de uma certa temperatura. Esta propriedade que alguns materiais exibem de recuperar a forma original que tinha antes de serem deformados é chamada de Efeito Memória de Forma, e a origem deste fenômeno é a TFM entre a fase austenita e a fase martensita. A temperatura do material é reduzida abaixo da temperatura de mudança de fase cristalina, e no processo inverso quando a temperatura é aumentada acima de A_f , a liga volta para a fase cúbica com a correspondente reversão da fase austenítica, de modo que a forma é recuperada. É uma propriedade de bastante aplicabilidade tecnológica e materiais que exibem este efeito têm sido bastante investigados. Podem ser usado como sensores, instrumentos microcirúrgicos, micro-válvulas, dentre outras aplicações [24].

Na Figura 2.11 é mostrado um esquema com o mecanismo do EMF. Quando a amostra é resfriada abaixo de M_s , começa a ocorrer uma mudança na estrutura e, em geral, não há uma mudança macroscópica muito perceptível entre a fase austenítica e martensítica, devido à pequena diferença no volume da célula unitária. A aplicação de uma tensão resulta numa mudança macroscópica, e durante o aquecimento acima da temperatura de transição (A_f), a liga volta para a estrutura cúbica de tal modo que a forma original é recuperada [24].

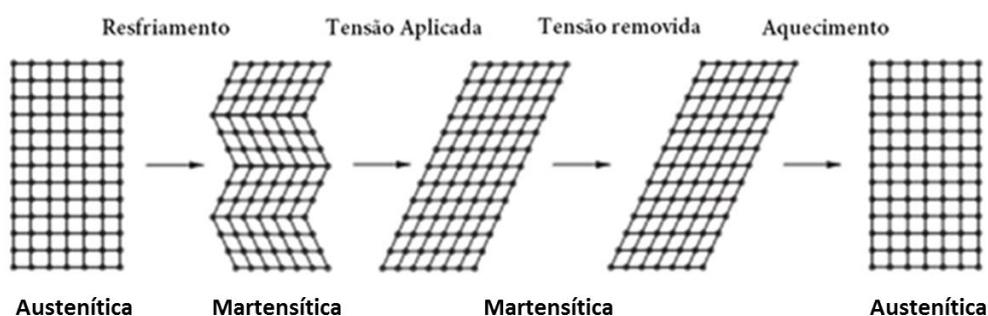


Figura 2.11 – Representação esquemática do efeito memória de forma [24].

2.4 - Propriedades Magnéticas das Ligas Heusler

As ligas Heusler possuem diversas propriedades magnéticas, o que as tornam muito atrativas do ponto de vista científico e tecnológico. São observados fenômenos como ferromagnetismo, antiferromagnetismo, magnetismo itinerante e localizado, efeito magnetocalórico, dentre outros. As propriedades citadas serão voltadas para as ligas Heusler com estequiometria X_2MnZ , ou seja, com o Mn no sítio Y.

2.4.1 – Ordenamento Magnético

As ligas Heusler quando na forma estequiométrica X_2MnZ , são de estrutura cúbica e geralmente ferromagnéticas, com T_C acima da temperatura ambiente [24]. O Mn é o átomo responsável pelo magnetismo, que depende fortemente do número de elétrons de condução *sp*, sua polarização de *spin* e a posição dos estados *3d* não ocupados do Mn com respeito ao nível de Fermi [25]. Para essas ligas os átomos de Mn ficam separados por uma distancia espacial considerada elevada (próximas de 4,5 Å), sendo muito maior que o raio da camada *d*, e os estados *3d* dos diferentes átomos de Mn não se sobrepõe consideravelmente. Portanto, o magnetismo é do tipo localizado e a interação de troca indireta desempenha um papel fundamental no acoplamento entre os átomos de Mn. A ordem magnética é obtida indiretamente, pela polarização dos elétrons de condução via interação RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida), como acontece nas terras-raras. Nessas ligas se observa também que apenas o Mn possui momento, que é em torno de $4\mu_B$. Além disso, esse sistema é tradicionalmente ideal para o estudo do magnetismo localizado [27- 30].

Esse resultado foi comprovado por calculo de estrutura de bandas, e está apresentado na Figura 2.12 [9]. Os elétrons com *spins up* dos orbitais *d* dos átomos de Mn e dos átomos X formam uma banda *d* comum. Já os elétrons de orbitais *d* dos átomos X e dos átomos de Mn da banda de *spin down* não formam esta banda comum, já que o orbital *3d down* do Mn está vazio. As bandas *up* e *down* dos elementos X ficam praticamente cheias, gerando assim um momento magnético

líquido quase nulo, enquanto que a banda $3d$ dos átomos de Mn possuem um valor não nulo devido aos *spins* não compensados. Desta forma, o momento magnético das ligas Heusler do tipo X_2MnZ se localizam exclusivamente sobre os átomos de Mn [9].

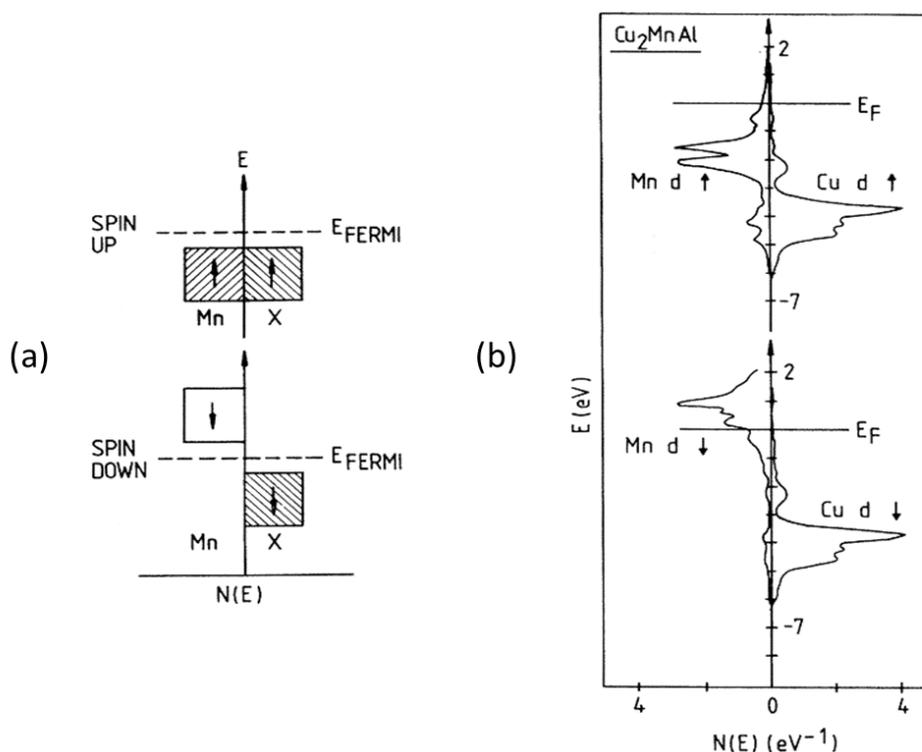


Figura 2.12 – (a) Diagrama esquemático dos elétrons *spins up* e *down* da banda d para as ligas Heusler X_2MnZ . (b) Densidades de estados dos orbitais d para a liga Heusler Cu_2MnAl [9].

Os elementos X e Z influenciam nas propriedades magnéticas basicamente da seguinte forma:

- Elemento X: Tem forte influência no parâmetro de rede, e assim determinando a separação entre os átomos de Mn, causando um aumento ou a diminuição da superposição dos orbitais $3d$ dos Mn [9].
- Elemento Z: Tem configuração eletrônica sp , e o magnetismo das ligas X_2MnZ dependem fortemente do número de elétrons de condução sp , por mediar a interação dos orbitais d dos átomos Mn através da interação de troca, dando a ordem magnética da liga. [226].

As ligas Heusler do tipo Cu_2MnZ , onde Z é Al, In ou Sn, são fortemente ferromagnéticas [31].

Apesar da maioria das ligas Heusler estarem ordenadas ferromagneticamente, é possível encontrar também as ligas Heusler com ordenamento antiferromagnético e ferrimagnético, este último sendo mais raro. Para os sistemas X_2MnZ , quando os átomos de Mn estão mais próximos, o acoplamento tende a ser antiferromagnético. Desordens estruturais e dopagens em um sistema FM com algum outro elemento podem favorecer essa aproximação, e consequentemente favorecer um ordenamento AFM.

Na literatura pode-se encontrar o ordenamento AFM dividido em dois grupos para uma rede CFC: o antiferromagnético tipo I (AFM I), e o antiferromagnético tipo II (AFM II), que podem ser visto na Figura 2.13, e que basicamente se diferenciam com relação à disposição dos *spins up* e *down*: o ordenamento AFM I se caracteriza pela alternância entre planos paralelos ao plano (001), enquanto que o ordenamento AFM II se caracteriza pela alternância entre planos paralelos ao plano (111) dos momentos de *spin* [9].

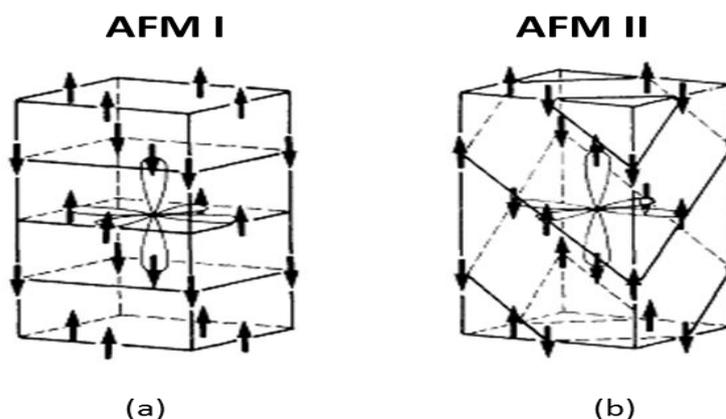


Figura 2.13 – Configuração antiferromagnética do primeiro tipo (a) e do segundo tipo (b) para uma rede CFC. Os *spins up* e *down* dos átomos de Mn também está representado, assim como os orbitais p do átomo Z para a estequiometria X_2MnZ [9].

Na Tabela 2.2 é possível encontrar vários tipos de ligas Heusler, assim como seu tipo de ordenamento magnético e sua estrutura cristalina [32].

Y	X	Z	Ordem Magnética	Estrutura Cristalina
V	Mn	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Si	PM	L2 ₁
	Co	Al, Ga, Sn	FM	L2 ₁
Cr	Co	Al, Ga	FM	L2 ₁
	Fe	Al, Ga	FM	L2 ₁
Mn	Cu	Al, In, Sn	FM	L2 ₁
	Cu	Sb	AFM	C1 _b
	Ni	Al	AFM	B2
	Ni	Sb	FM	C1 _b
	Ni	Al, Ga, In, Sn, Sb	FM	L2 ₁
	Co	Al, Si, Ga, Ge, Sn	FM	L2 ₁
	Co	Sb	FM	C1 _b
	Fe	Al, Si	FM	L2 ₁
	Pd	Al	AFM	B2
	Pd	In	AFM	L2 ₁ -B2
	Pd	Ge, Sn, Sb	FM	L2 ₁
	Pd	Sb	FM	C1 _b
	Pd	Te	AFM	C1 _b
	Rh	Al, Ga, In	FM	B2
	Rh	Ge, Sn, Pb	FM	L2 ₁
	Rh	Sb	FM	C1 _b
	Ru	Ga	FM	C1 _b
	Au	Zn, Cu	AFM	B2
	Au	Al, Ga, In	AFM	L2 ₁
	Au	Sb	FM	C1 _b
Pt	Al, Ga	AFM	L2 ₁	
Pt	Ga	FM	C1 _b	
Ir	Al	AFM	L2 ₁	
Ir	Ga	AFM	C1 _b	
Fe	Fe	Al, Si	FM	D0 ₃
	Co	Al, Si, Ga	FM	L2 ₁
Co	Fe	Ga	FM	L2 ₁
Ni	Fe	Al, Ga	PM	L2 ₁

Tabela 2.2: Algumas ligas Heusler e suas respectivas ordens magnéticas e estrutura cristalina [32].

2.4.2 – Efeito Magnetocalórico (EMC)

O EMC foi originalmente reportado pelo físico alemão Emil Gabriel Warburg em 1881, ao submeter ligas de ferro na presença de um campo magnético, e observar uma mudança de temperatura. O efeito foi verificado em outros materiais magnéticos, como nas ligas Heusler, e ficou conhecido como Efeito Magnetocalórico (EMC).

O EMC ocorre em alguns materiais devido à interdependência entre as propriedades térmicas e magnéticas, e é comumente induzido devido à aplicação ou remoção de um campo magnético externo, onde é possível observar como a temperatura muda com a presença deste campo em um processo adiabático, ou como a entropia muda em um processo isotérmico [24]. Na Figura 2.14 está representado um esquema dos processos adiabático e isotérmico [33].

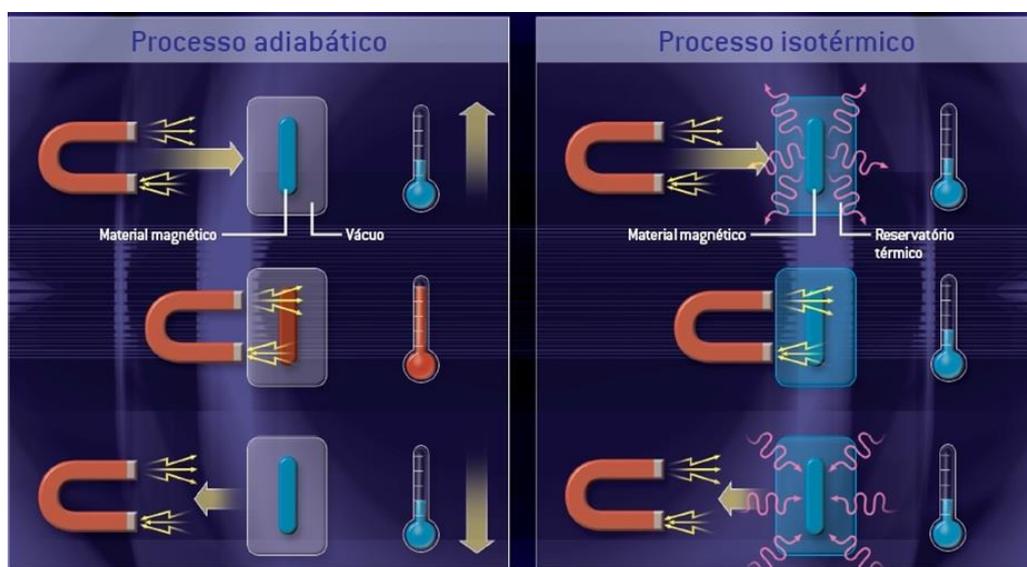


Figura 2.14 – Esquema dos processos adiabático e isotérmico [33].

Considere que a entropia total do sistema dependa da soma da entropia magnética e da entropia de rede. Quando a amostra é submetida a um campo magnético aplicado, a entropia magnética vai à zero, e para que a entropia total permaneça constante, a entropia de rede aumenta (aumentado à temperatura).

Removendo-se o campo magnético, a entropia magnética é restaurada, e a entropia de rede diminui, para que a entropia total permaneça constante. Quando o processo é isotérmico, quando a amostra é submetida a um campo magnético, todo o calor é dissipado para o reservatório de calor. Quando o campo é removido, o reservatório cede calor para a amostra.

Uma interpretação baseada na termodinâmica para o EMC, sugerindo a possibilidade do resfriamento por desmagnetização adiabática foi comprovada experimentalmente por Giauque e MacDougall [32]. Com a descoberta do Efeito Magnetocalórico Gigante (EMCG), houve um grande estímulo e interesse no desenvolvimento de novos materiais que pudessem ser utilizados como base para refrigeração magnética à temperatura ambiente, como uma alternativa à tecnologia de compressão de gás. O EMC pode ser otimizado quando a TFM e a transição de fase magnética ocorrem uma próxima da outra [24, 35].

Para medir o EMC existem duas formas distintas: Diretamente, medindo-se a variação da temperatura final (T_F) e inicial (T_0) da amostra ($\Delta T_{ad} = T_F - T_0$), enquanto ela é submetida a uma variação adiabática da temperatura devido à aplicação de um campo magnético externo H . Ou indiretamente, através de medidas de capacidade térmica em função da temperatura, para diferentes campos [35]. Pode-se também medir indiretamente através de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo aplicado, obtendo a variação da entropia magnética através da integração numérica da equação [21]:

$$\Delta S_M(T, \Delta H) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH$$

2.4.3 – Ligas Heusler ferromagnéticas e semi-metálicas

Materiais semi-metálicos são caracterizados por apresentarem de um comportamento metálico e isolante, dependendo da direção do spin [37, 38]. O conceito de semi-metais ferromagnéticos (half-metallic ferromagnet - HMF) foi introduzido por Groot e colaboradores [39]. Eles estudaram a liga Heusler NiMnSb e observaram um caráter metálico para os elétrons da banda com *spins up*, mas um

caráter de isolante dos elétrons da banda *down*, possibilitando os *spins* serem completamente polarizados no nível de Fermi. Os materiais que exibem esta característica são considerados ideais para serem aplicados na spintrônica [8].

A ausência de *spins down* no nível de Fermi implica na existência de um *gap* Δ para uma única direção do *spin*, como está apresentado na Figura 2.15 [8].

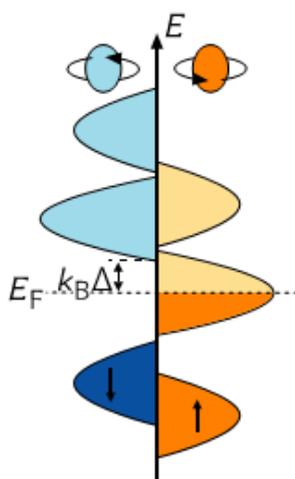


Figura 2.15 – Esboço da densidade de estados dos *spins up* e *down* com um *gap* de energia no nível de Fermi para os *spins down* [8].

Formalmente, a polarização de 100% dos *spins* dos portadores de cargas é uma situação hipotética que pode ser apenas tratada no limite em que a temperatura vai a zero, e desconsiderando a interação spin-órbita. No entanto, para baixas temperaturas comparadas com a temperatura crítica desses materiais, as propriedades físicas mudam consideravelmente com relação a um material convencional, e o tratamento como uma categoria especial é justificada [40]. A origem do HMF pode ser distinta para diferentes materiais, e ela deve ser discutida em termos da estrutura cristalina e da composição química do sólido.

Apesar dos estudos iniciais do HMF terem sido feitos para uma liga do tipo *Half-Heusler*, este comportamento também é observado para ligas do tipo *Full-Heusler* [41-43]. Na Figura 2.16 está apresentado o cálculo de densidade de estados para algumas ligas do tipo *Full-Heusler* que apresentam o HFM [41].

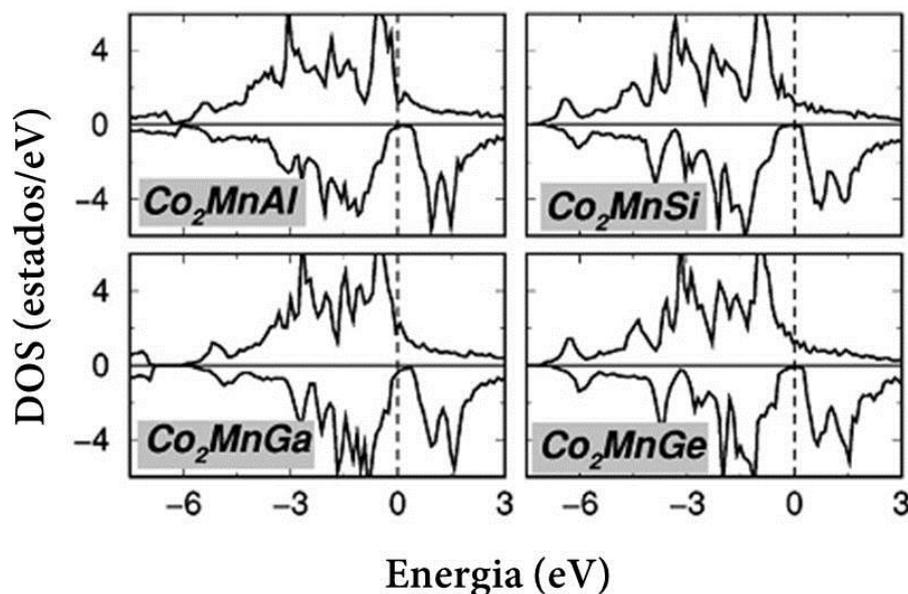


Figura 2.16 – Cálculos de densidades de estados para o sistema Co_2MnZ , onde Z constitui os elementos Al, Ga, Si e Ge. Todos possuem baixa densidade de estados para os *spins down* em torno no nível de Fermi [41].

2.5 – Objetivos

É muito comum no estudo de ligas Heusler fazer uma caracterização de como varia as propriedades magnéticas quando se muda a estequiometria da liga. A partir deste estudo, é possível construir um diagrama de fase para uma análise, por exemplo, de como varia a temperatura crítica (T_C) ou temperatura da TFM com a mudança da estequiometria.

Sutou e colaboradores fizeram um estudo do sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{X}_y$ onde X eram os elementos In, Sn e Sb [44]. Através de análises no DSC (Differential Scanning Calorimetry) e VSM (Vibrating Sample Magnetometry), os autores obtiveram valores de T_C e as temperaturas que caracterizam a TFM, que foram discutidas neste Capítulo. Na Figura 2.17 é apresentada uma curva $M(T)$ de uma das amostras que foram analisadas por Sutou e colaboradores, além do diagrama de fase do sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y$.

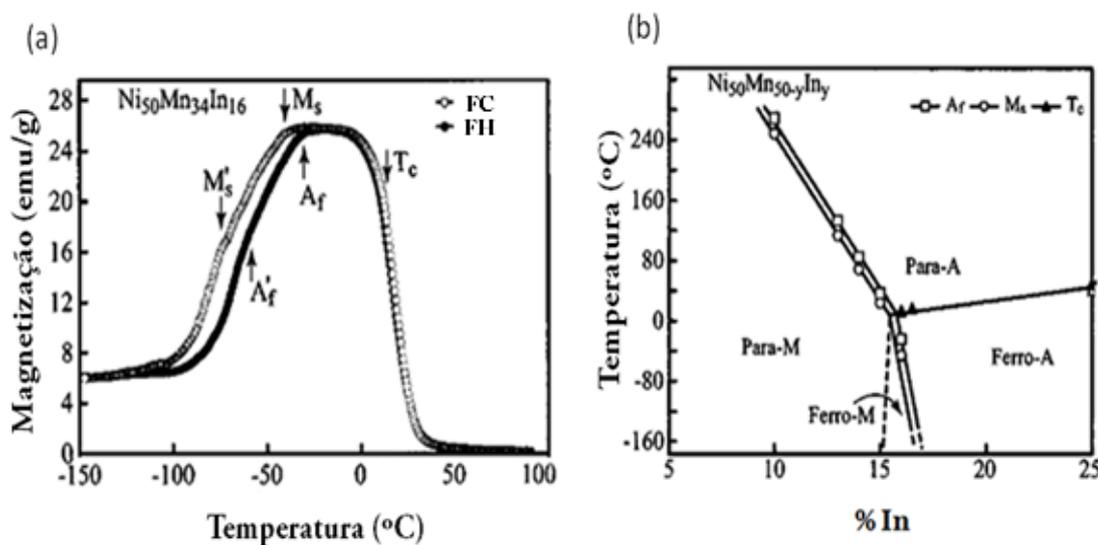


Figura 2.17 – (a) Curva $M(T)$ para a amostra $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ na presença de um campo aplicado ($\mu_0 H$) de 50 mT. (b) Diagrama de fase para o sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y$ [44].

Na Figura 2.17-a é possível visualizar a temperatura que ocorre a transição magnética (T_C) e a temperatura onde a TFM se inicia M_S (austenítica-martensítica) e a temperatura da transformação reversa A_f (martensítica-austenítica). Depois da transformação martensítica e antes da transformação reversa, é possível observar uma pequena mudança na curva de magnetização, que pode estar indicando uma transformação martensítica-martensítica, que foram designadas por M'_S e A'_f [44].

Na Figura 2.17-b está apresentado o diagrama de fase para o sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{In}_y$, onde é possível ver a dependência de (T_C), (M_S) e (A_f), com relação a variável y , que representa a concentração de In na liga. A_f e M_S diminuem com o incremento de In. É também possível notar que a dependência composicional de T_C da fase austenítica é pequena comparada ao T_C da fase martensítica, que depende fortemente da concentração de In, e diminui drasticamente com o incremento de In. O mesmo comportamento foi observado por Ito e colaboradores [45], estudando os sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$ e $\text{Ni}_{(50-y)}\text{Co}_y\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$. Na Figura 2.18 é possível visualizar o comportamento obtido para os sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{Sn}_y$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{Sb}_y$ também estudados por Sutou e colaboradores, tendo obtido resultados semelhantes [44].

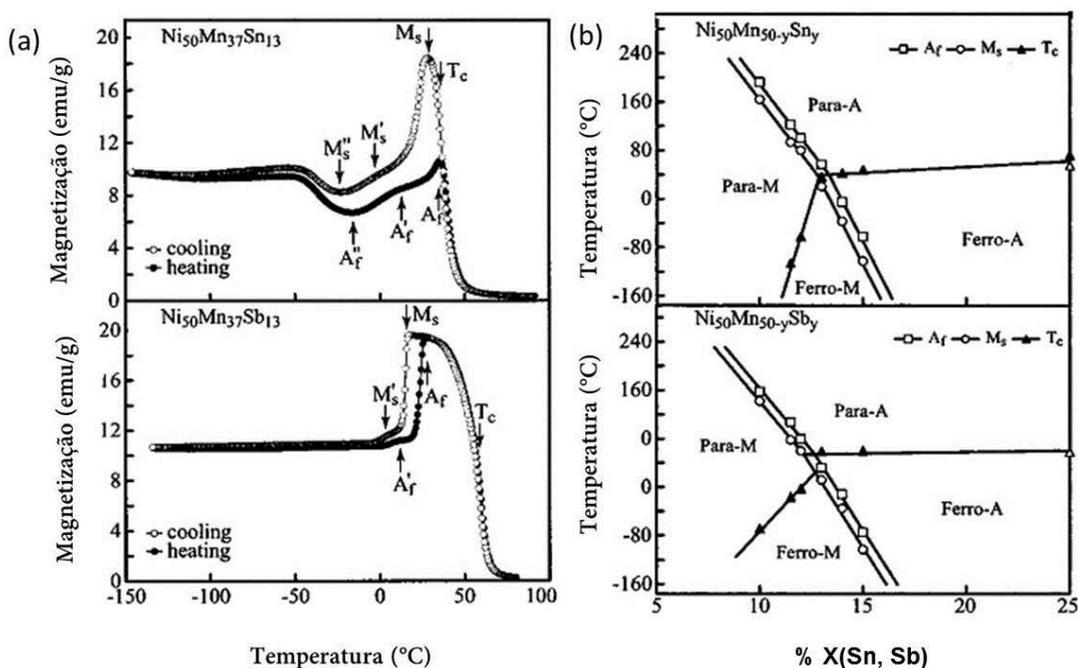


Figura 2.18 – (a) Curvas $M(T)$ e o (b) diagrama de fase obtido para os sistemas $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{Sn}_y$ e $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-y)}\text{Sb}_y$.

Na seção 2.4.1 foi discutido o modelo que explica o ordenamento ferromagnético do sistema X_2MnZ , e como cada elemento influencia nas propriedades deste sistema. O elemento X tem forte influência no parâmetro de rede, o Mn é o responsável pelo magnetismo (possui momento magnético não nulo), e o elemento Z tem configuração eletrônica sp , que são os elétrons responsáveis por intermediar as interações entre os Mn. As propriedades do sistema Ni_2MnZ são explicadas por este modelo, com o Ni ($3d^8$) tendo uma pequena contribuição no momento magnético do sistema (aproximadamente $0,3\mu_B$). Nesta dissertação, o Ni foi substituído pelo Cu ($3d^9$), que é um elemento com o orbital d mais externo praticamente cheio, não contribuindo com o momento magnético da liga, influenciando somente no parâmetro de rede do sistema. Já o In foi mantido como elemento Z. O objetivo deste trabalho foi observar como variava as propriedades magnéticas e estruturais do sistema $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, construindo um diagrama de fase e compara-lo com os resultados obtidos por Sutou no sistema $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$.

Capítulo 3

3 – Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão apresentadas as ligas que foram estudadas neste trabalho, juntamente com a metodologia adotada para produzi-las e caracteriza-las.

3.1 – Processos de fabricação

3.1.1 – Estequiometria

Para o cálculo das massas de cada elemento para formar a liga, foi utilizado o seguinte procedimento, como sugerido na literatura:

Suponha uma liga com a estequiometria $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$, com massas atômicas de cada elemento dadas por:

$$M_X^A, M_Y^A \text{ e } M_Z^A \quad (3.1)$$

O número total de átomos N é dado por:

$$N = \alpha + \beta + \gamma \quad (3.2)$$

Calculando agora a densidade de cada átomo com relação número total de átomos N :

$$\eta_X = \frac{\alpha}{N} \quad (3.3)$$

$$\eta_Y = \frac{\beta}{N} \quad (3.4)$$

$$\eta_Z = \frac{Y}{N} \quad (3.5)$$

Construindo agora um fator M, que é dado por:

$$M = \sum_i \eta_i M_i^A \quad (3.6)$$

Onde i representa o elemento i . Para a liga $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$, M fica:

$$M = \eta_X M_X^A + \eta_Y M_Y^A + \eta_Z M_Z^A \quad (3.7)$$

Definindo um fator K que depende da massa da amostra m_A que se quer produzir:

$$K = \frac{m_A}{M} \quad (3.8)$$

Obtendo os valores das massas de cada elemento i da liga com a seguinte expressão:

$$m_i = K \eta_i M_i^A \quad (3.9)$$

Para a estequiometria $X_\alpha Y_\beta Z_\gamma$, as massas de cada elemento ficam:

$$m_X = K \cdot \eta_X \cdot M_X^A \quad (3.10)$$

$$m_Y = K \cdot \eta_Y \cdot M_Y^A \quad (3.11)$$

$$m_Z = K \cdot \eta_Z \cdot M_Z^A \quad (3.12)$$

Foram preparadas amostras de aproximadamente 1g, com composição estequiométrica $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, com $x=10, 14, 15, 16, 18, 20, 22,5$ e 25 , onde os elementos químicos utilizados são de alta pureza [Cu (5N), Mn (4N), In(5N)].

3.1.2 – Fusão: O Forno a Arco Voltaico

O forno a arco voltaico é um equipamento muito utilizado para fabricação de ligas metálicas. Nas instalações do LEMAG existe um forno a arco voltaico de confecção do próprio LEMAG/UFES. Neste equipamento é possível produzir ligas que possuem altos pontos de fusão. A atmosfera é controlada por um gás inerte, que além de servir para a produção do plasma, minimiza possíveis oxidações que venham a ocorrer na amostra durante o processo de fusão e resfriamento. O gás inerte utilizado foi o argônio.

A foto do forno está mostrada na Figura 3.1, e é constituído dos seguintes componentes:

- Uma base de cobre em formato circular, com depressões arredondadas, onde são colocados os elementos que serão fundidos. Nesta base também se encontra uma ponta de tungstênio, que está ligada a uma fonte de corrente;
- Uma tampa de latão em formato circular, que está acoplado com um eletrodo móvel com uma ponta de tungstênio, também ligado à fonte de corrente elétrica. As pontas de tungstênio da base e do eletrodo móvel servem para fechar o contato e criar o plasma, com a base sendo o ânodo, e o eletrodo sendo o catodo;
- Uma câmara de pirex cilíndrica, acoplado com a base de cobre e a tampa de latão. É envolvida ainda uma folha cilíndrica de cobre na parte interna da câmara para evitar superaquecimento de pirex, além de prevenir uma maior dispersão da amostra no interior da câmara, no caso de um possível espalhamento no processo de fusão da mesma;
- Um sistema de vácuo, que é composto de uma bomba mecânica e uma garrafa térmica, que está acoplado à bomba mecânica e funciona como uma bomba criogênica, evitando que o óleo da bomba e os

gases removidos da câmara retornem para a mesma. A garrafa térmica é preenchida com nitrogênio líquido.

- Sistema de válvulas e linhas de gás, que permite o bombeamento do gás argônio comercial (99,95 %) e argônio ultra-puro (99,999 %) para dentro da câmara.
- Um sistema de refrigeração à água para a base de cobre e para o eletrodo móvel, a fim de evitar um aquecimento que pode ocasionar uma contaminação da amostra.
- Um gerador de corrente contínua da marca ESAB – LHE250, que pode gerar ao sistema uma corrente elétrica entre 70 e 110 A.

Após os metais terem sido colocados dentro da câmara de fusão, são realizados sucessivos processos de limpeza da atmosfera dentro da câmara de fusão, utilizando a bomba de vácuo e o argônio. Inicialmente se faz vácuo dentro da câmara, e depois ela é preenchida com o argônio comercial. Este procedimento é efetuado no mínimo três vezes. A seguir se faz o mesmo procedimento com o argônio ultra puro, para garantir que a concentração de oxigênio e de impurezas da atmosfera residual dentro da câmara de fusão seja minimizada. Antes da fusão dos compostos é fundido um *getter* de titânio (de aproximadamente 10g) que absorve as moléculas de oxigênio residual.

O arco voltaico, que é o plasma formado na ionização do argônio, será formado pelo contato da ponta do eletrodo móvel com o eletrodo fixado na base de cobre do forno. O *getter* é então fundido, e depois são realizadas sucessivas fusões da liga, com a amostra sendo virada após cada fusão, de modo a obter uma melhor homogeneização. As amostras foram fundidas seis vezes (três vezes de cada lado).

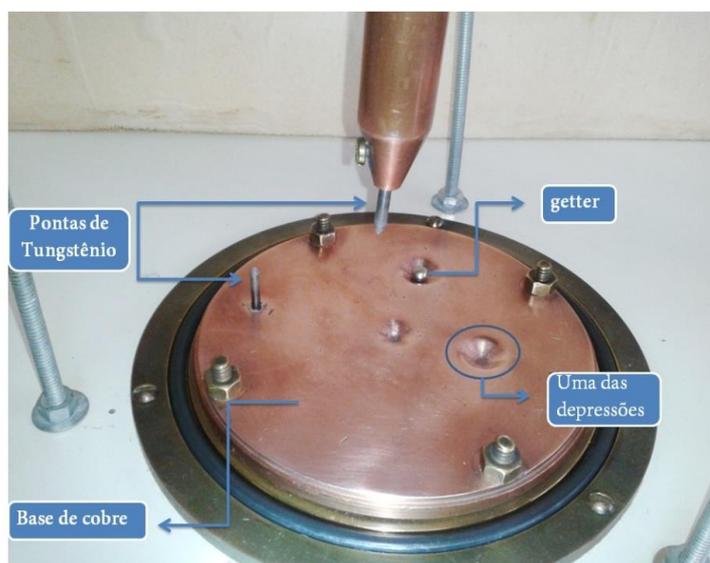
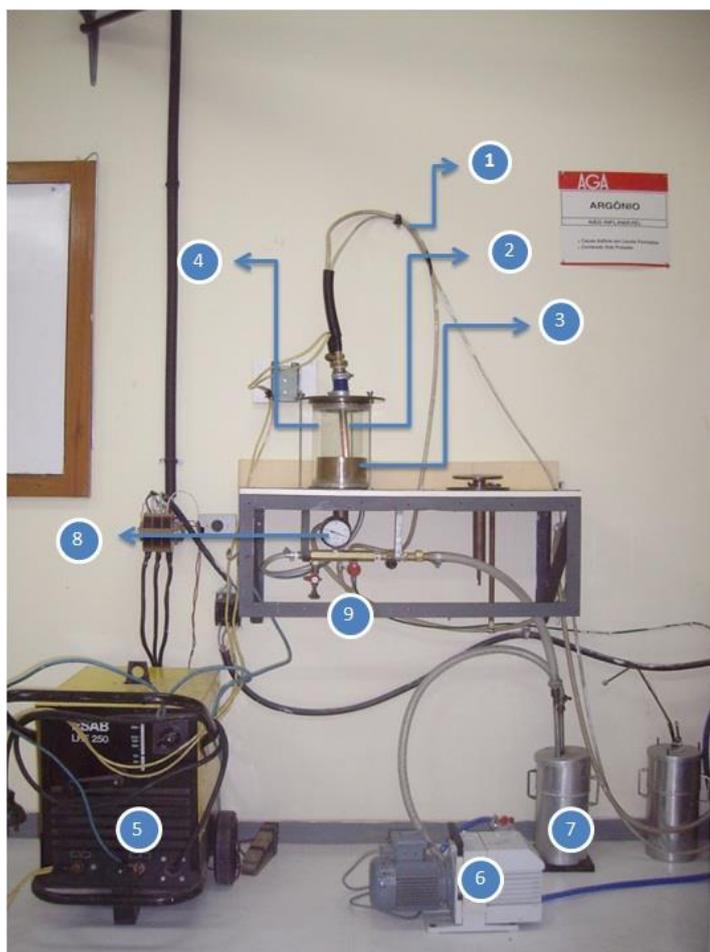


Figura 3.1 – Na foto superior é possível visualizar os componentes do forno. (1) Sistema de refrigeração à água, (2) eletrodo, (3) folha de cobre, (4) câmara de pirex, (5) gerador de corrente, (6) bomba de vácuo, (7) garrafa térmica que está acoplada à bomba de vácuo, (8) vacuômetro, (9) sistema de válvulas. Na Figura de baixo está a base do forno, onde é mostrado o *getter*, as pontas de tungstênio da base e do eletrodo, assim como as depressões onde as amostras são fundidas.

3.1.3 – Tratamento Térmico

O tratamento térmico é a última etapa do processo de fabricação, porém é um dos mais importantes e irá afetar diretamente nas propriedades estruturais e magnéticas da liga. O tratamento térmico tem a finalidade de reduzir eventuais desordens químicas e tensões internas residuais presentes nas amostras após o processo de fusão.

As amostras foram envolvidas em folhas de Tântalo (Ta) de 0,005 mm de espessura e então colocadas dentro de um tubo de quartzo selado, onde foi efetuado previamente um vácuo da ordem de 10^{-5} torr, usando um sistema de alto vácuo, composto de uma bomba turbo molecular acoplada a uma bomba mecânica. Este procedimento é necessário para evitar qualquer tipo de reação química entre a superfície da amostra e possíveis impurezas, como o oxigênio. O Ta em altas temperaturas tem a capacidade de capturar o oxigênio residual, reduzindo a oxidação da superfície das amostras durante o processo de tratamento térmico. Além disso, o fato da amostra estar envolvida em uma folha de Ta cria uma maior uniformidade na distribuição do calor, evitando gradientes de temperatura durante o tratamento térmico, que pode gerar algum tipo de anisotropia. As ligas utilizadas neste trabalho foram tratadas com uma temperatura de 560°C, por um período de 96h, com base na literatura [31]. Após este período, o tubo de quartzo com as amostras é removido do forno, e mergulhado numa mistura de água com gelo (0°C) para realizar um resfriamento rápido, de modo a manter as amostras no alto grau de cristalinidade alcançado.

3.2 – Técnicas de Análise

Neste tópico serão apresentados alguns conceitos e técnicas utilizadas para análise dos resultados obtidos nesta dissertação.

3.2.1 – Difração de Raios X

A difratometria de raios-X é uma das técnicas mais utilizadas para determinação da estrutura cristalina da amostra. A partir de um difratograma de raios-X é possível conhecer a estrutura, e ainda obter informações do parâmetro de rede e tamanho de grão.

Para que ocorra um pico intenso de radiação espalhada, a diferença de caminho entre dois raios refletidos por planos atômicos sucessivos é $2d\sin(\theta)$, onde θ é o ângulo de incidência e d é a distância entre dois planos sucessivos. Para que ocorra interferência construtiva, essa diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimento de onda.

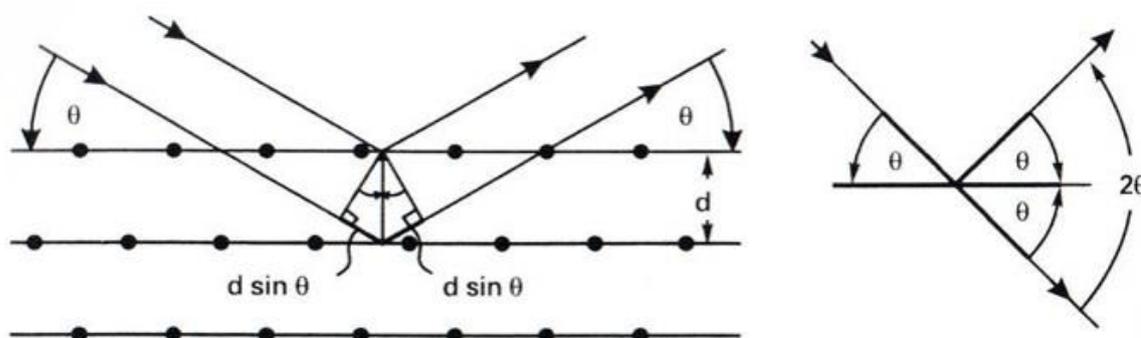


Figura 3.2 – Representação de feixes de raios X sendo refletidos por dois planos sucessivos de forma especular [46].

Essa condição é conhecida como Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.13)$$

Onde n é um número inteiro, θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano de incidência e λ é o comprimento de onda da radiação espalhada e d é a distância interplanar (distância entre dois planos sucessivos), onde o espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede da célula unitária e dos índices de Miller h , k e l , e para um sistema cúbico esta relação é:

$$d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3.14)$$

Combinando as equações (3.13) e (3.14), temos:

$$a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (3.15)$$

Em geral, o ângulo θ que aparece nos difratogramas de raios-X é o dobro do ângulo θ da lei de Bragg, pois o ângulo que aparece nos difratogramas é o ângulo de espalhamento do feixe de raios-X, e não o ângulo do feixe com o plano. Existem diversas geometrias utilizadas para gerar um difratograma, e a que foi utilizada neste trabalho é o método do pó (θ - 2θ acoplados).

As medidas foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV com um alvo de cobre com potência máxima de 2 kW (potência máxima de 50 W - 40 mA). O comprimento de onda da radiação é de 1,5418 Å. Foi realizada uma varredura angular entre 20° e 100°, com passos de 0,02° e com um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.2.2 – Magnetometria

Nesta seção serão discutidos os equipamentos utilizados para as medidas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura, além dos protocolos de medidas utilizados, e técnicas de análise térmica.

3.2.2.1 – PPMS (Physical Property Measurement System)

O PPMS é um sistema que permite realizar diversas medidas magnéticas, como calor específico, suscetibilidade magnética AC, magnetização em função da temperatura ou do campo magnético, e resistividade elétrica AC e DC. Este equipamento é fabricado pela Quantum Design, e está nas dependências do LEMAG (modelo 6000). O equipamento opera em um amplo intervalo de temperatura (2 K até 1000 K para o VSM) e campo magnético ($\mu_0 H$ de até 9 T), que é fornecido por uma bobina supercondutora. O *software* utilizado para controlar o sistema é o PPMS MultiVu, onde pode-se criar as sequências de medida que controla a operação do sistema. Os parâmetros do sistema podem também ser controlados manualmente, tais como o campo magnético e temperatura.

A visão da parte externa do PPMS é mostrada na Figura 3.3. É possível visualizar o sistema de controle de gás, que é constituído de uma bomba de vácuo tipo *Scroll* (Modelo SH – 110), válvulas e medidores de pressão e temperatura, além do sistema de controle eletrônico, o *Dewar* e a parte superior onde está acoplado o VSM.

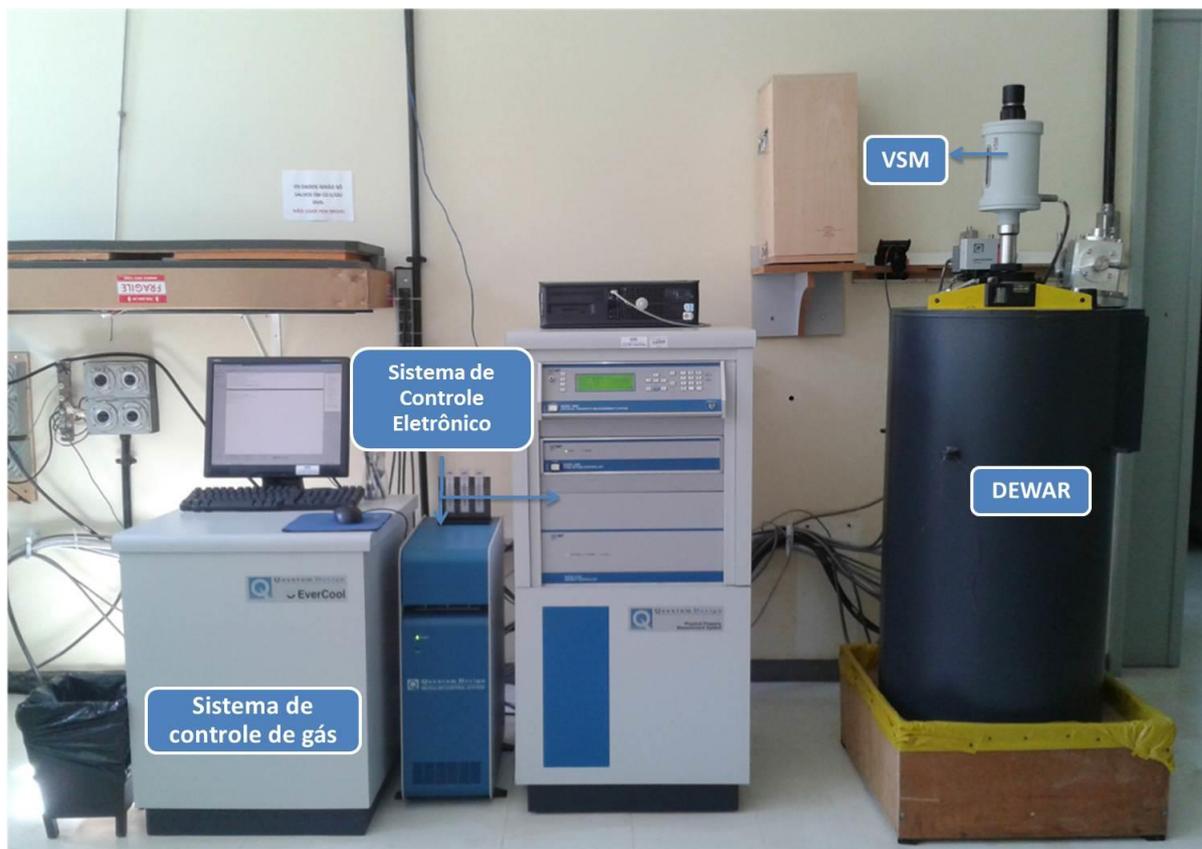


Figura 3.3 – Sistema de medidas PPMS. Na figura é possível ver onde está localizado o sistema de controle de gás, o sistema de controle eletrônico, o *DEWAR* e o *VSM*.

Dentro do *dewar* existe um sistema de liquefação do gás Hélio (He) (*Evercool*) que mantém o tanque de Hélio líquido com uma capacidade entre 68% e 75% da sua capacidade máxima. O sistema de controle eletrônico possui todos os equipamentos eletrônicos necessários para o funcionamento do PPMS e controla suas medidas. A bomba de vácuo é utilizada para fazer vácuo dentro do PPMS *Probe*. Na Figura 3.4 é apresentada uma visão mais detalhada do interior do *dewar* [2].

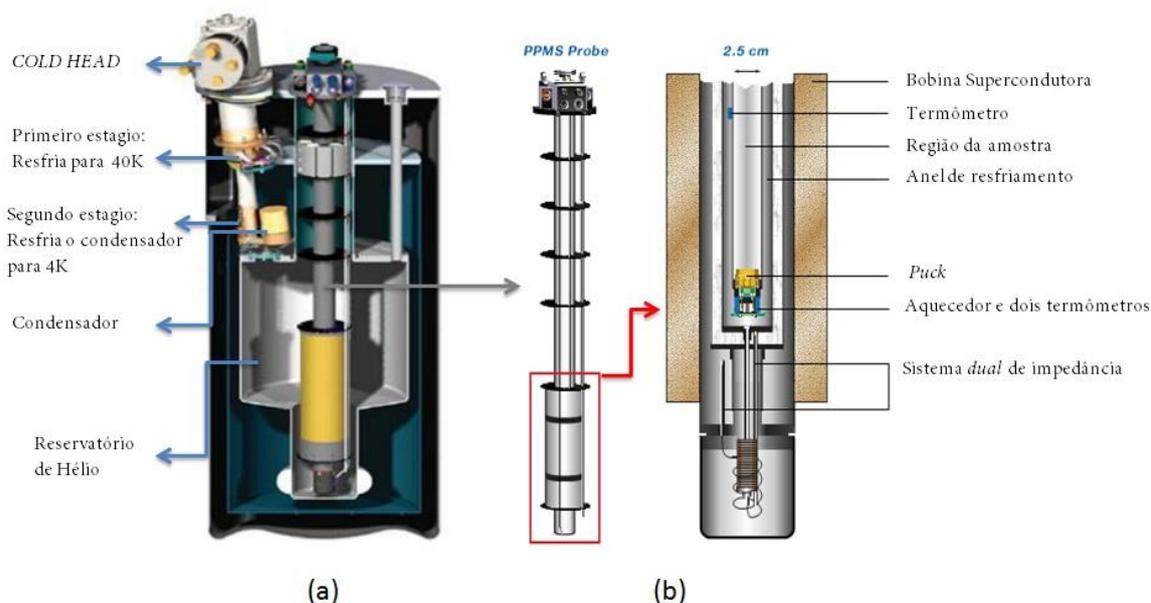


Figura 3.4 – (a) Corte transversal do DEWAR. (b) PPMS Probe e ampliação da região onde ficam as bobinas supercondutoras [47].

O PPMS Probe fica dentro do tanque de gás He líquido, e é possível visualizar vários dispositivos para o funcionamento do PPMS, como as bobinas supercondutoras, os termômetros, o aquecedor, além do sistema tipo capilar, que permite passagem de He (líquido ou gasoso) para produzir uma redução de temperatura do adaptador (*puck*), onde são conectados os diferentes módulos de medidas.

Na parte superior do PPMS Probe é conectado o módulo que dependerá do tipo de medida que será realizado. Temos disponíveis nas dependências do LEMAG o AC/DC Magnetometry System (ACMS), modelo P500 e o Vibrating Sample Magnetometer (VSM), em português chamado de Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV). O princípio de funcionamento do VSM está discutido no apêndice A.

O VSM trabalha em dois módulos de medidas: VSM Standard, que opera em baixas temperaturas (abaixo de 300K) e o VSM Oven, que opera em altas temperaturas (300-1000K). Para trabalhar em altas temperaturas, a cabeça vibradora do VSM tem que ser conectada a uma porta de acesso, que é constituído de um orifício onde a haste com a amostra será inserida, e um conector eletrônico. O esquema pode ser visualizado na Figura 3.5 [47].

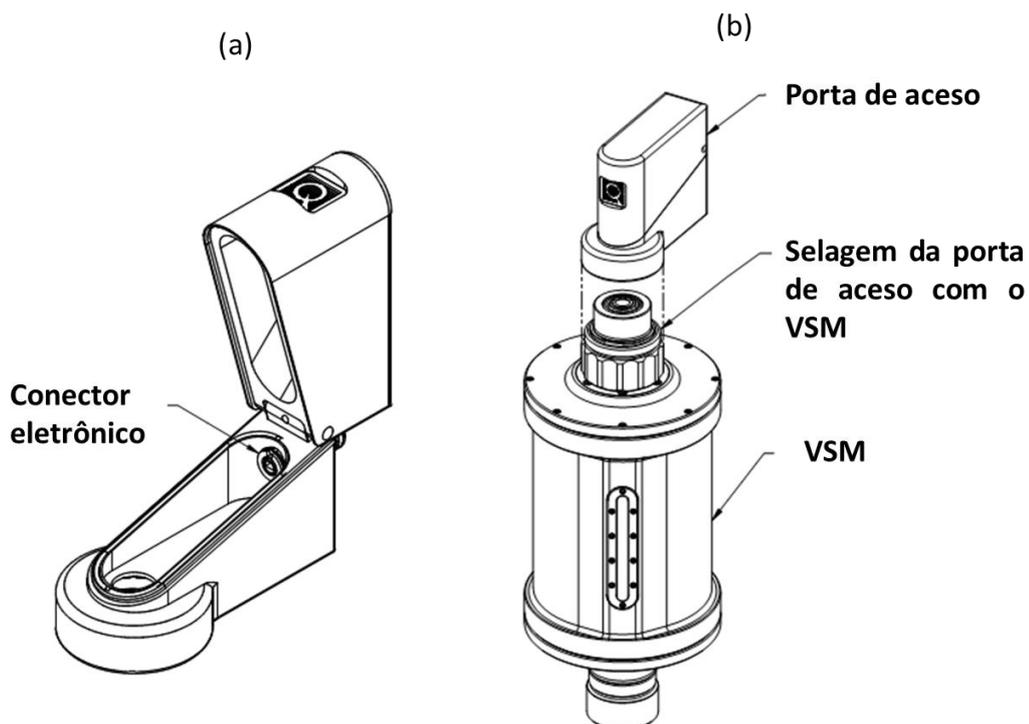


Figura 3.5 – Esquema da (a) porta de acesso, onde é possível ver o conector eletrônico e (b) a visão da porta de acesso acoplado com o VSM [47].

A haste para o modo VSM Oven é designada especificamente para ele, e não é compatível com o modo VSM Standard. Nela está um conector eletrônico para ser conectado na porta de acesso, e outro conector eletrônico para o aquecedor da amostra, como pode ser visto na Figura 3.6 [47].

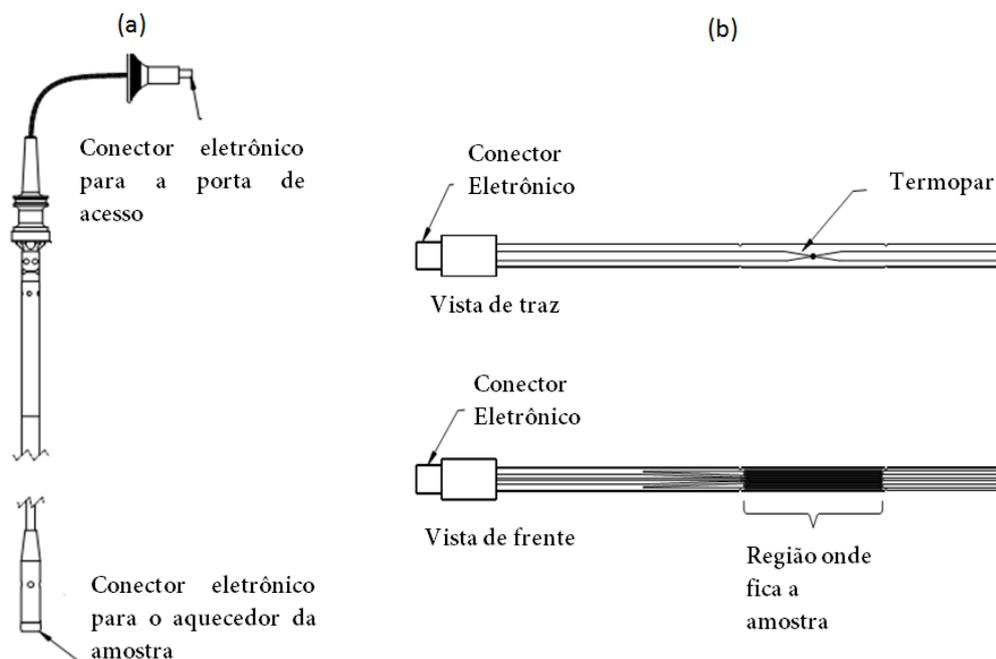


Figura 3.6 – Esquema da (a) haste, onde é possível ver o conector eletrônico para porta de acesso e para (b) o aquecedor da amostra [47].

No aquecedor da amostra há um termopar e um resistor de platina que atua como o aquecedor. Além disso, uma bomba criogênica é instalada ao PPMS, de modo a criar um alto vácuo (10^{-4} torr) na região onde está a amostra, para reduzir a condução de calor e não aquecer o interior do *Dewar*.

3.2.2.2 – TG-A (Thermogravimetric Analysis) Adaptado

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a mudança da massa de uma amostra é determinada em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma variação da temperatura. O equipamento utilizado é fabricado pela empresa Shimadzu, modelo TG-A-50h [48].

Com o objetivo de obter informações magnéticas das amostras, o equipamento foi adaptado com um ímã permanente na parte inferior da amostra. Nesta configuração, o TG-A opera de modo semelhante ao da balança de Faraday

fornecendo variações da massa e da força magnética. Assim sendo, é possível obter temperaturas de transição magnética (T_C) a partir do TG-A adaptado. Quando a amostra se encontra no estado paramagnético, a força de atração magnética entre a amostra e o ímã será praticamente nula, e com isso o equipamento registrará apenas a massa, enquanto que no estado ordenado a resposta é da massa e da força magnética. O ímã permanente utilizado neste sistema apresenta um campo magnético ($\mu_0 H$) de aproximadamente 5 mT (50 Oe) na região onde está posicionado a amostra. A faixa de temperatura medida foi de 300 à 573 K, a uma taxa de variação de temperatura de 10 °C/min. As medidas foram realizada numa atmosfera controlada de argônio, com um fluxo de 50 mL/min. Na Figura 3.7 é possível visualizar o equipamento de medidas TG-A utilizado para obter as temperaturas críticas da liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$.



Figura 3.7 – Fotografia do TG-A e o aparato montado para realizar as medidas para obter a temperatura crítica. Na figura da esquerda é mostrado o ímã, que é colocado embaixo da balança onde está a amostra, o forno, e a mangueira para saída de gás. Na figura da direita é possível visualizar o cadinho em que a amostra é colocada e o termopar.

3.2.2.3 – DSC (Differential Scanning Calorimetry)

O DSC é uma das técnicas de análise térmicas mais populares para estudar transições endotérmicas e exotérmicas em função da temperatura e do tempo, e em uma atmosfera controlada. Existem dois tipos de DSC com relação ao seu princípio de funcionamento: o DSC por compensação de potência e o DSC com fluxo de calor.

I – DSC com compensação de energia

Nesta técnica a amostra e uma referência são mantidas na mesma temperatura. Ao invés de medir a diferença de temperatura entre a amostra e a referência durante a reação, um sistema de controle aumenta imediatamente a energia fornecida para a amostra quando o processo é endotérmico, e aumenta a energia fornecida para a referência quando o processo é exotérmico. Assim, se a amostra sofre alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento, ocorre modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a anular esta diferença, conservando assim a amostra e a referência com a mesma temperatura. Conseqüentemente, é possível registrar a potência necessária para manter a amostra e a referência em condições isotérmicas em função da temperatura do forno ou do material de referência [49, 50].

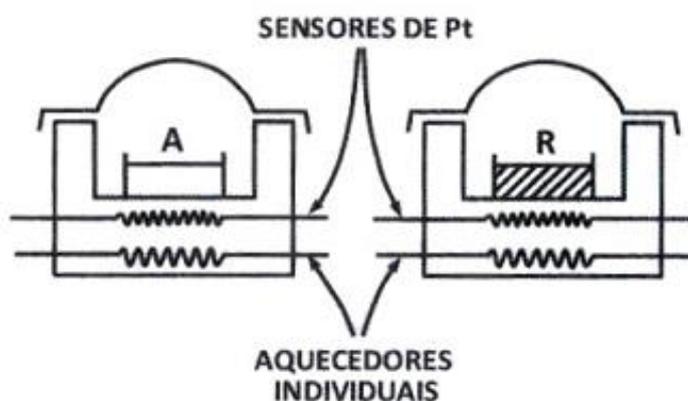


Figura 3.8 – Esquema de um DSC com compensação de energia. A amostra e a referência são colocadas em compartimentos diferentes com fontes de aquecimento individuais, onde a temperatura e a energia são monitoradas e geradas por filamentos de platina idênticos [50].

II – DSC por fluxo de calor

No DSC por fluxo de calor, a amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, localizadas sobre um disco termoeletrico (sensor de resistência térmica) e aquecidas por uma única fonte de calor. Nesse sistema de DSC, o calor é transferido através do disco termoeletrico para a amostra e a referência, e o fluxo de calor entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Dessa forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares [50].

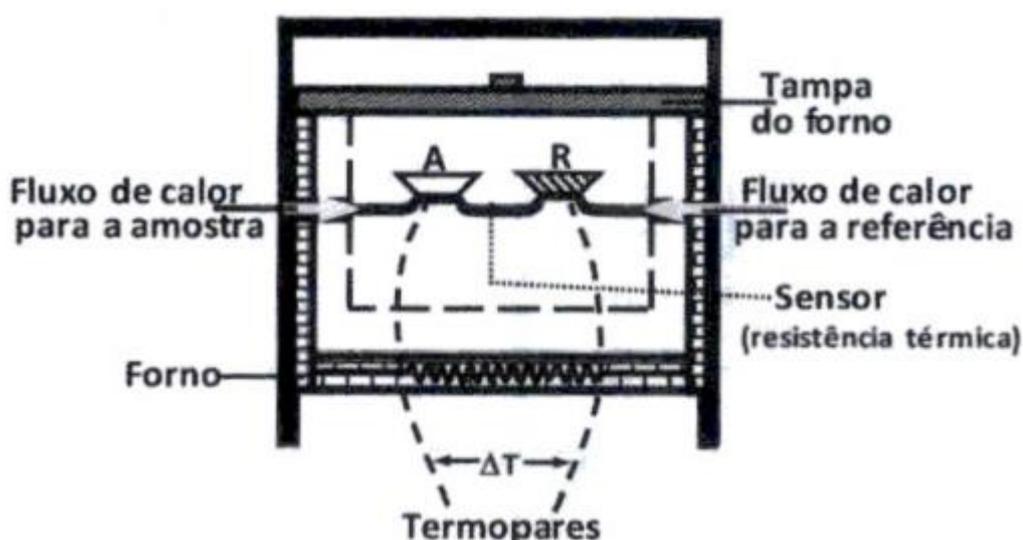


Figura 3.9 – Representação de um DSC por fluxo de calor [50].

O DSC utilizado nas medidas realizadas neste trabalho opera por fluxo de calor, e pode ser visualizado na Figura 3.10. O equipamento é fabricado pela empresa Shimadzu, modelo DSC-60 [48].

As amostras foram prensadas em um cadinho de platina, e para a referência foi utilizado o mesmo cadinho, mas vazio.

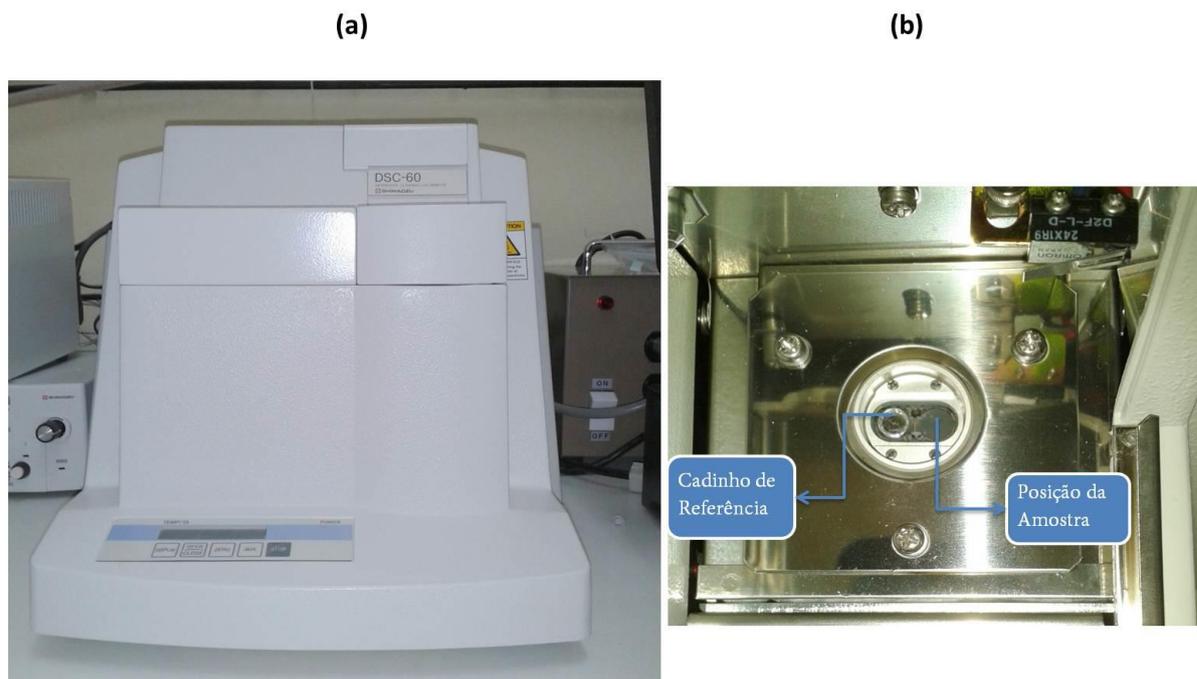


Figura 3.10 – (a) Vista de frente do DSC. (b) Vista de cima da região onde fica a amostra e a referência.

Na Figura 3.11 é possível visualizar uma curva obtida a partir de um DSC para a liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ e que apresenta a TFM [45].

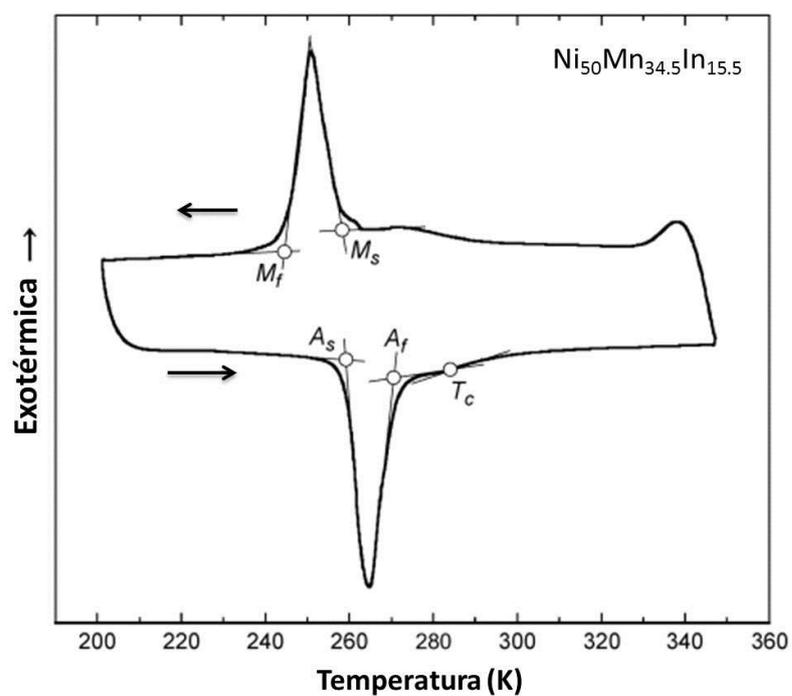


Figura 3.11 – Curva obtida de um DSC para a liga Heusler $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34.5}\text{In}_{15.5}$ [45].

A partir da curva é possível identificar a temperatura martensítica inicial (M_s), temperatura martensítica final (M_f), temperatura austenítica inicial (A_s), temperatura austenítica final (A_f) e a temperatura crítica (T_c), que foram descritas no Capítulo 2. As transições de primeira ordem apresentam variação da entalpia (endotérmica ou exotérmica), dando origem aos picos nas curvas de DSC. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, mas sem variação da entalpia, e não geram picos nas curvas de DSC, ocorrendo apenas um deslocamento na linha de base [51].

3.2.2.3 - Protocolos de Medidas

Nesta seção se encontram os protocolos de medidas magnéticas mais comuns para se caracterizar uma amostra.

a) Magnetização em Função da Temperatura ($M(T)$)

- **ZFC (Zero Field Cooled – Resfriamento a Campo Zero):** A amostra é resfriada na ausência de campo magnético, desde uma temperatura inicial, que em geral é acima da temperatura de transição magnética, até uma determinada temperatura em que se deseja iniciar as medidas. A partir daí é aplicado um campo de prova, e os dados são coletados durante o aquecimento da amostra [52].
- **FC o FCC (Field Cooled ou Field Cooled Cooling – Resfriando com campo aplicado):** Neste processo, os dados são coletados durante o processo de resfriamento da amostra, porém com um campo magnético aplicado. Em geral este processo é realizado após a realização do ZFC [52].
- **FH ou FCW (Field Heating ou Field Cooled Warming):** A amostra é inicialmente resfriada com campo aplicado desde uma temperatura inicial até a temperatura desejada, e os dados são tomados durante o aquecimento da amostra. Este procedimento de medida é muito utilizado quando a amostra

apresenta transição de fase de primeira ordem, onde aparece uma histerese térmica [52].

b) Magnetização em Função do Campo Aplicado (M(H))

Para obter as isotermas para a magnetização em função do campo magnético, é definido um valor fixo de temperatura, e as medidas de magnetização são tomadas variando-se o campo magnético.

Capítulo 4

4 – Resultados e Discussões

4.1 – Difractometria de Raios-X (DRX)

Nesta seção serão apresentados os difratogramas de todas as amostras produzidas do sistema $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, para $x = 10, 14, 15, 16, 18, 20, 22,5$ e 25 . As medidas de difração de raios-X foram realizadas à temperatura ambiente com o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, fazendo uma varredura entre 20° e 100° ($20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$), de todas as amostras produzidas. Através do *software* PowderCell foi possível realizar uma simulação da estrutura $L2_1$ para gerar um difratograma simulado e fazer uma comparação com os difratogramas obtidos experimentalmente, além de possibilitar ajustar o difratograma experimental com o simulado, e obter valores dos parâmetros de rede de cada liga. À temperatura ambiente, algumas amostras estão na estrutura $L2_1$, enquanto outras na fase martensítica, e serão discutidas separadamente.

4.1.1 – Amostras na estrutura Austenítica ($L2_1$)

As amostras com $18 \leq x \leq 25$ se encontram na fase cúbica ($L2_1$) à temperatura ambiente. Na Figura 4.1 estão apresentados os difratogramas de todas estas amostras, juntamente com o difratograma da estrutura $L2_1$ simulada. A coincidência do padrão de raios-X da estrutura simulada com as amostras produzidas (para $18 \leq x \leq 25$), onde nota-se a presença dos picos (111), (200) e o pico principal (220), indica que elas estão na estrutura $L2_1$, pertencente ao grupo espacial $Fm3m$, número 225.

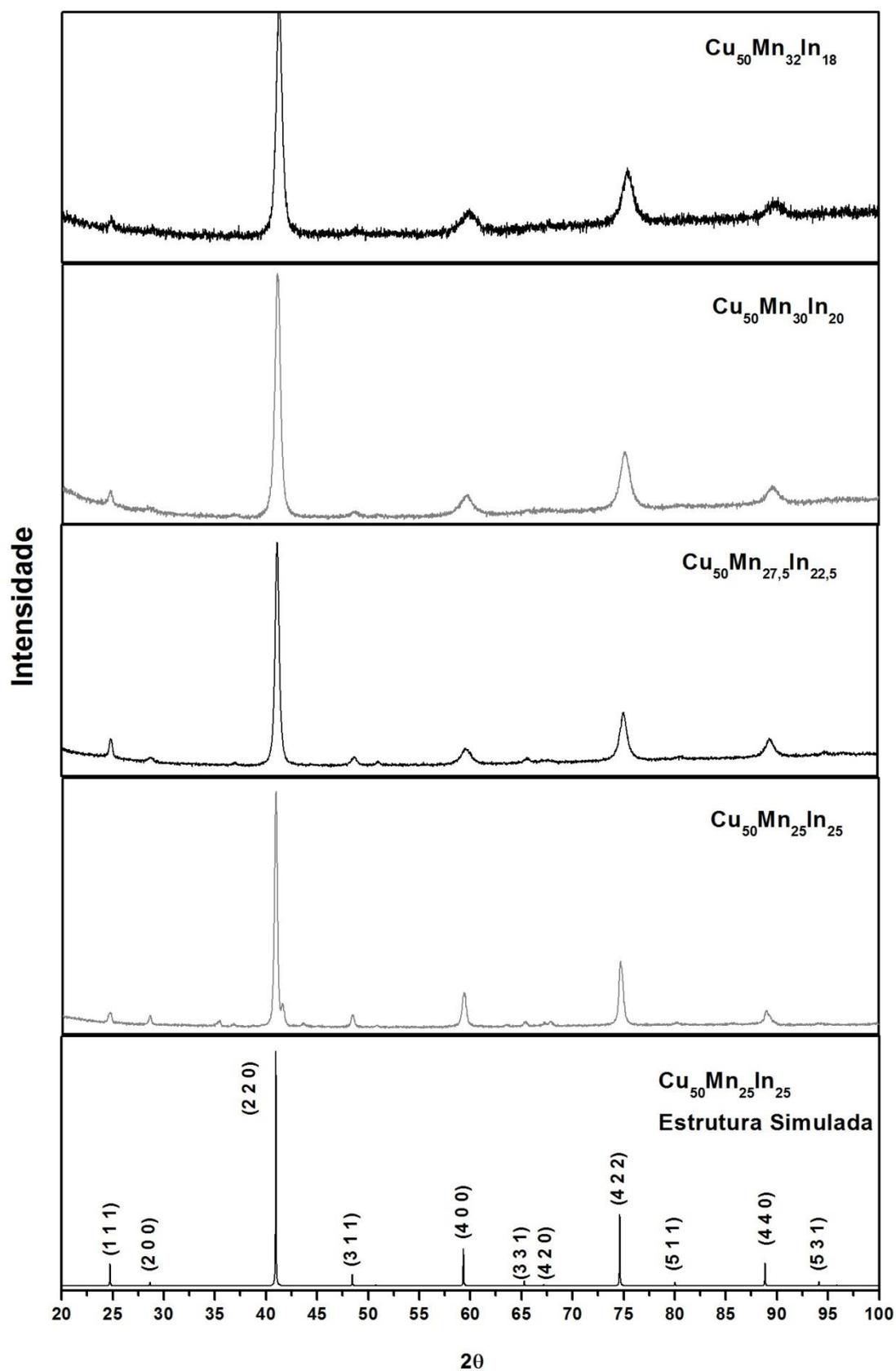


Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X para as amostras que estão cristalizadas na fase austenítica à temperatura ambiente.

A partir da Figura 4.1 é possível notar que com o aumento da concentração de In na liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$ há um deslocamento nas posições angulares dos picos de difração para ângulos maiores, o que indica uma diminuição do parâmetro de rede, como é mostrado na Tabela 4.1. Além disso, os picos são ligeiramente alargados com o aumento da concentração de Mn, e também há o aparecimento de picos de baixa intensidade que não são de uma estrutura $L2_1$, e isso ocorre provavelmente devido a alguma desordem química gerada na rede, ocasionada por esta substituição. Neste trabalho não foi realizado nenhum estudo sistemático sobre o tipo de desordem predominante nestas ligas, como as que foram discutidas no Capítulo 2.

Para as estruturas na fase $L2_1$, o parâmetro de rede foi calculado utilizando a Equação 3.15, fazendo uma média dos três parâmetros de rede obtidos a partir dos três picos principais do DRX de cada amostra:

$$a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

Também foi realizado um ajuste utilizando o *software* PowderCellII, para obter o parâmetro de rede, e os valores se encontram na Tabela 4.1

x	Parâmetro de Rede Calculado(Å)	Parâmetro de Rede do Ajuste (Å)
25	6,234 ± 0,003	6,201
22,5	6,205 ± 0,003	6,194
20	6,202 ± 0,003	6,176
18	6,183 ± 0,003	6,170

Tabela 4.1 – Comparação entre os valores do parâmetro de rede calculado e o obtido através do ajuste, com relação à concentração de In.

O parâmetro de rede decresce com a substituição de In por Mn, e isto está relacionado ao fato de que o raio atômico do In ser maior que o do Mn, e à medida que se troca átomos de In por Mn ocorre uma diminuição do parâmetro de rede. Os

valores dos parâmetros de rede estão próximos aos encontrados na literatura [53-55].

4.1.2 – Amostras na estrutura Martensítica

As amostras com $10 \leq x \leq 16$ se encontram na fase martensítica à temperatura ambiente. Na Figura 4.2 estão apresentados os difratogramas de todas estas amostras.

A partir desses difratogramas, é possível identificar que todas as amostras apresentam picos característicos de uma estrutura tetragonal, que estão identificados pela letra β . As amostras $14 \leq x \leq 16$ também apresentam picos característicos de uma estrutura $L2_1$ (representado pela letra α), o que pode estar indicando a existência dessas duas fases nessas amostras. Também é possível notar que com o decréscimo da concentração de In, os picos referentes à $L2_1$ vão diminuindo. Para $x = 10$, a contribuição da fase $L2_1$ é praticamente nula.

Outros picos satélites aparecem em torno do pico principal, que podem ser devido a estruturas moduladas, como está representada na Figura 2.8 do Capítulo 2. Além disso, podem estar coexistindo outras fases devido a desordens químicas.

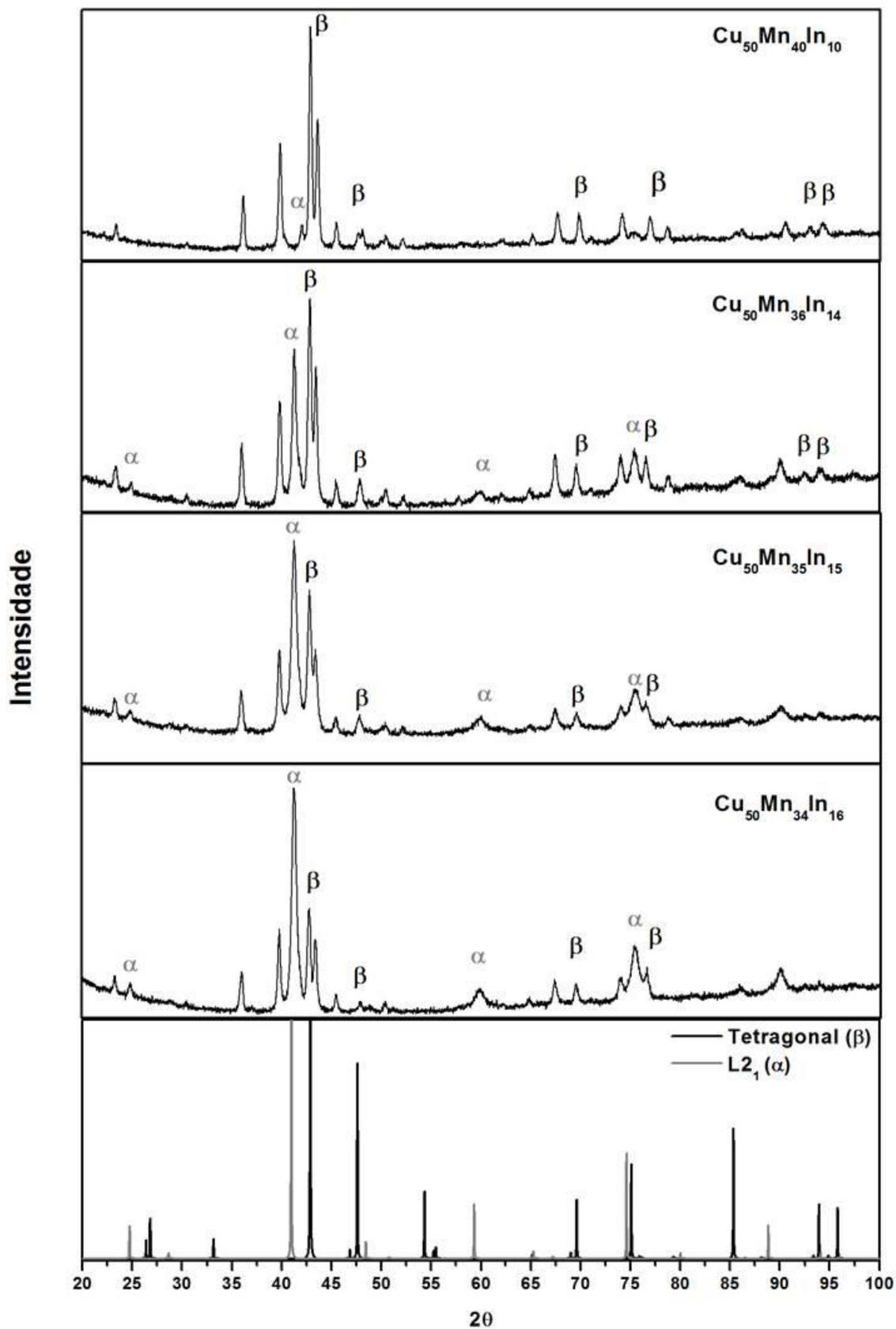


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X para as amostras que estão cristalizadas na fase martensítica à temperatura ambiente, com a figura inferior sendo a simulação de uma estrutura tetragonal (β) junto com a $L2_1$ (α).

4.2 – Magnetometria

Foram realizadas através do VSM medidas de magnetização em função da temperatura [M(T)], em um intervalo de 300 a 600 K, na presença de um campo magnético aplicado ($\mu_0\mathbf{H}$) de 5 mT, utilizando os processos de ZFC e FC.. Estas medidas tiveram como objetivo determinar as temperaturas de transições magnéticas ou estruturais. As temperaturas de transições de fase magnética foram determinadas tomando o ponto de inflexão das curvas M(T) (o mínimo da derivada). Para análise complementar foram realizadas medidas de M(T) em baixas temperaturas (10 a 300 K), entretanto os resultados não estão apresentados neste trabalho. Além disso, o equipamento TG-A adaptado, descrito no Capítulo 3, foi utilizado (300K a 600 K) para a obtenção das transições magnéticas para efeito de comparação. Também foi usado o DSC para investigar possíveis transições de primeira ordem na amostra.

Isotermas de magnetização em função do campo magnético aplicado [M(H)] foram realizadas para campos máximos de 5 T ($\mu_0\mathbf{H}$), nas temperaturas de 10 K, 100 K, 200 K e 300 K, para observar o comportamento das amostras e obter valores de magnetização máxima.

4.2.1 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$

Na Figura 4.3 é mostrado curva M(T) para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$. Aquecendo a amostra a partir de 300 K (ZFC), é possível ver que a magnetização cai abruptamente em torno de 500 K até zerar, indicando uma transição de fase magnética (FM-PM). Quando a amostra é resfriada a partir de 600 K (FC) nota-se a ausência de histerese térmica. A temperatura crítica (T_c) corresponde a 503 K, que está próxima do valor reportado na literatura [53].

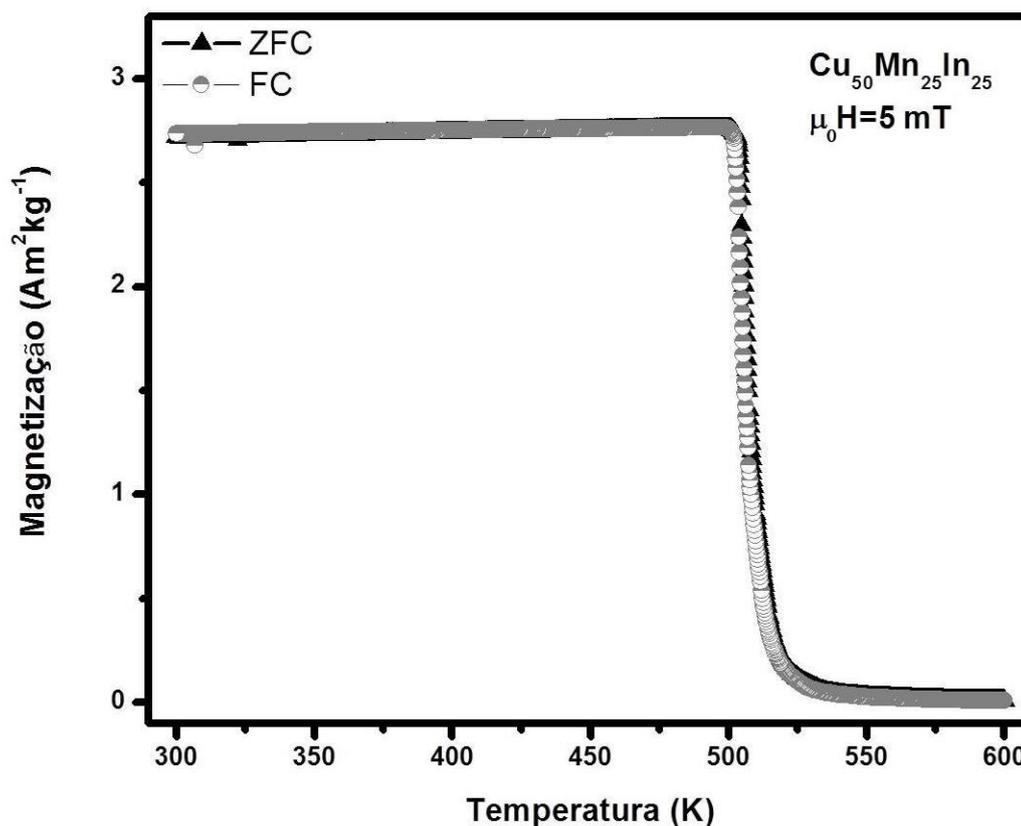


Figura 4.3 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$.

Foram realizadas medidas no equipamento TG-A adaptado, como é possível visualizar na Figura 4.4. Seguindo os mesmos protocolos FC e ZFC utilizados na Figura 4.3, o T_c obtido foi 520 K. Além disso, a curva FC termina por cima da curva ZFC. Esse efeito é também observado em outras curvas (de VSM e TG-A), e em algumas curvas vemos que a magnetização aumenta com o aumento da temperatura (curva ZFC). Isso é devido ao fato de em materiais ferromagnéticos, em geral, a magnetização está disposta em domínios magnéticos, e quando se aplica o campo de prova, ele não é grande o suficiente para girar os domínios na direção do campo, e quando se eleva a temperatura, o sistema ganha energia e os domínios vão se orientando na direção do campo, até que a magnetização passe por uma transição magnética (FM-PM). Quando a amostra é então resfriada com o campo aplicado e passa pela transição magnética (PM-FM), agora os domínios vão se formar na presença deste campo, o que faz com que eles tendem a se formar na direção do campo, e isso faz com que a magnetização final seja maior do que a inicial, e por isso a curva FC termina por cima da ZFC.

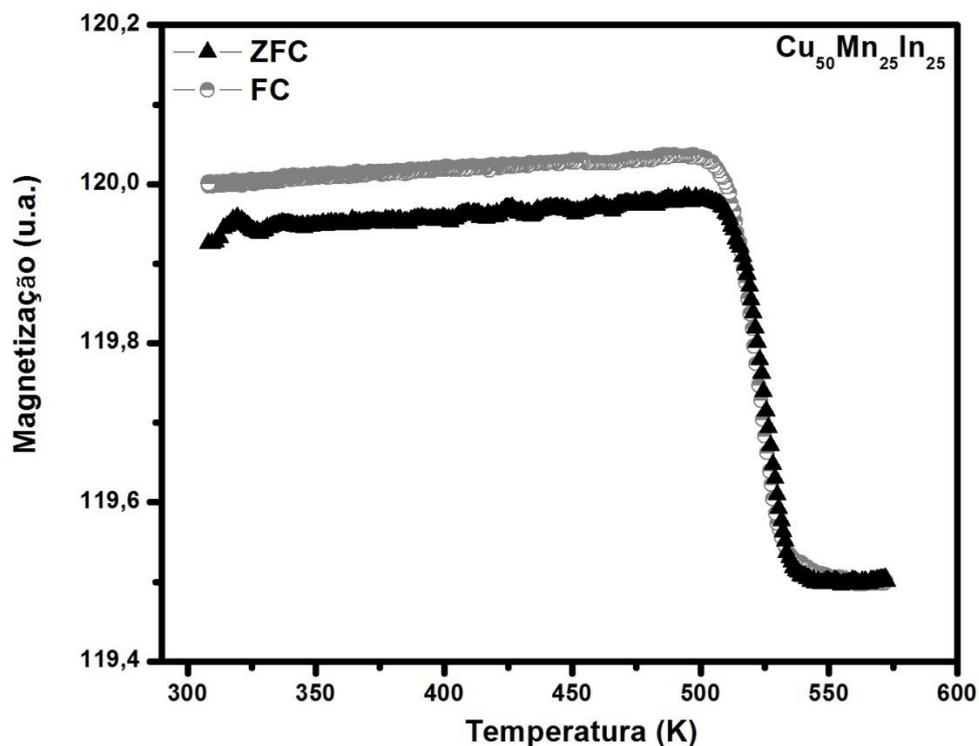


Figura 4.4 - Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT ($\mu_0 H$), usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.2 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{In}_{22,5}$

Na Figura 4.5 é mostrado a curva $M(T)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{In}_{22,5}$. Utilizando os mesmos protocolos de medidas descritos para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$, é possível notar que houve um decréscimo de T_C , que corresponde a 490 K. Também pode-se observar a curva FC terminando por cima da curva ZFC. Na Figura 4.6 está apresentada a curva que foi obtida a partir do TG-A, onde o T_C obtido foi 502 K.

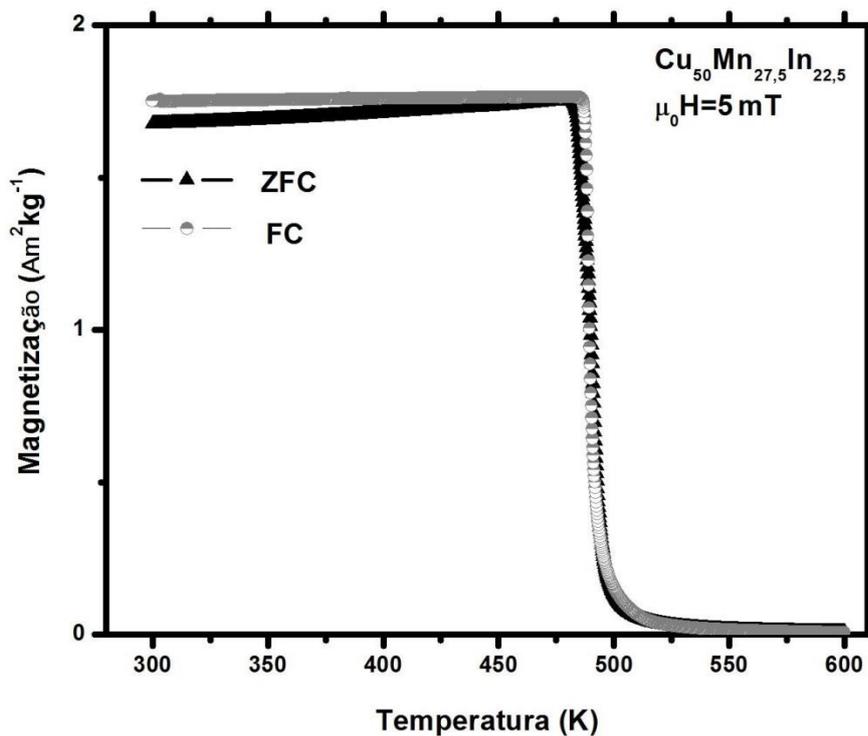


Figura 4.5 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{In}_{22,5}$.

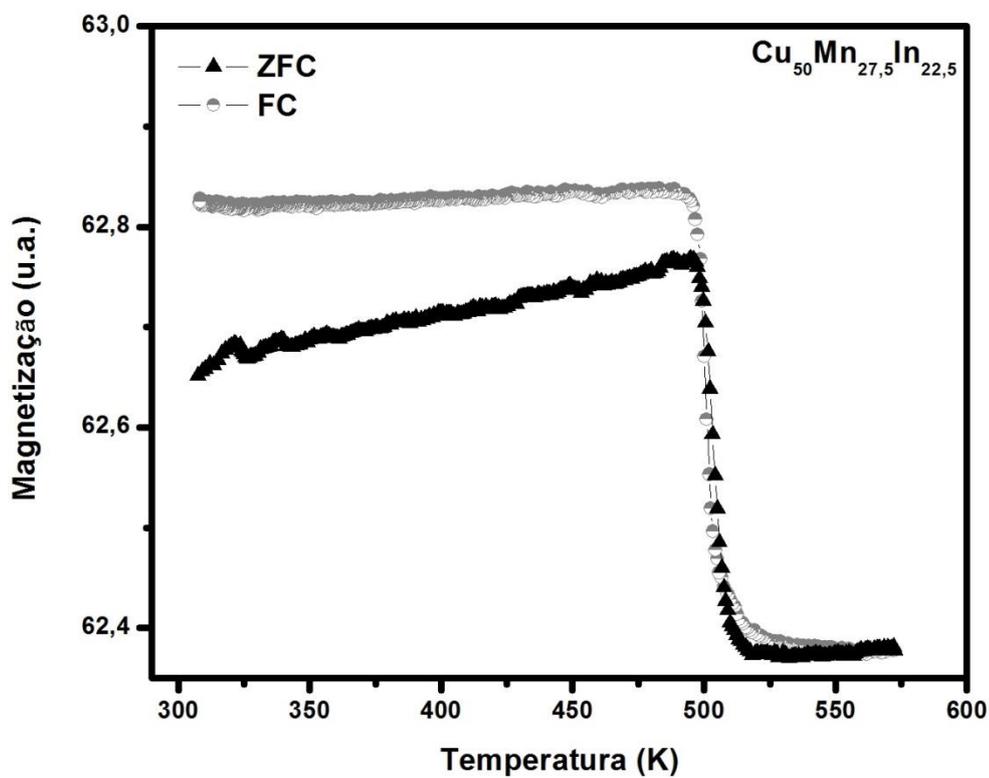


Figura 4.6 - Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.3 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$

Na Figura 4.7 é mostrada a curva $M(T)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$. Novamente é constatada uma diminuição de T_C , que corresponde a 478 K.

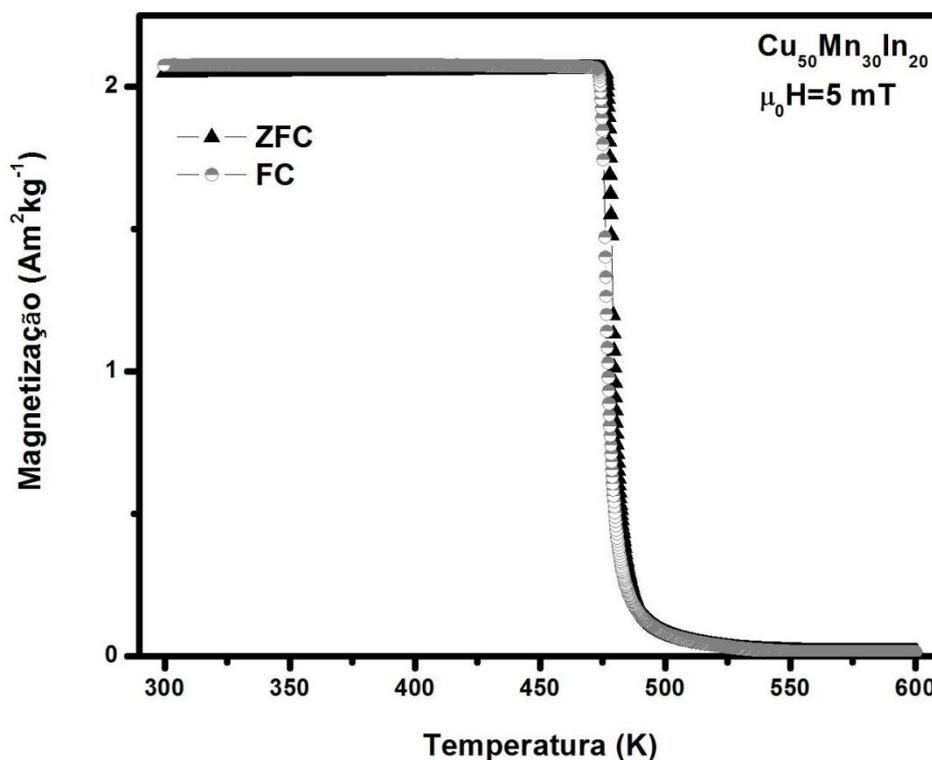


Figura 4.7 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$.

Na Figura 4.8 é mostrada a medida de TG-A que foi realizada na amostra. Novamente a curva FC termina por cima da ZFC, e também é observada a diminuição de T_C , correspondendo a 480 K.

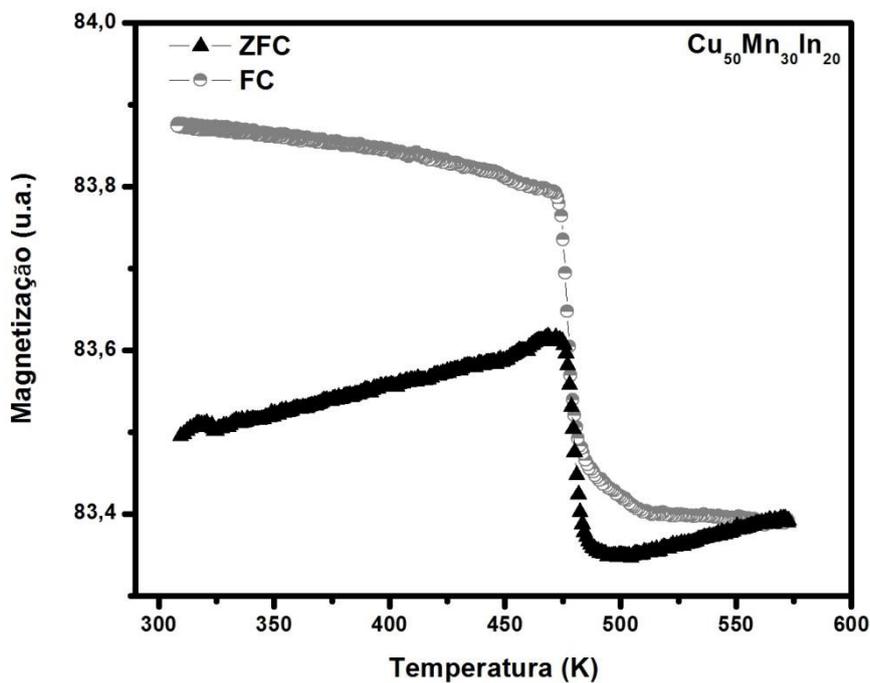


Figura 4.8 - Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.4 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{18}$

Na Figura 4.9 é mostrada a curva $M(T)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{18}$. O T_C continua reduzindo à medida que se substitui In por Mn, correspondendo para esta liga a 460 K. Na Figura 4.10 é mostrada a medida obtida a partir do TG-A, onde o T_C obtido foi de 468 K.

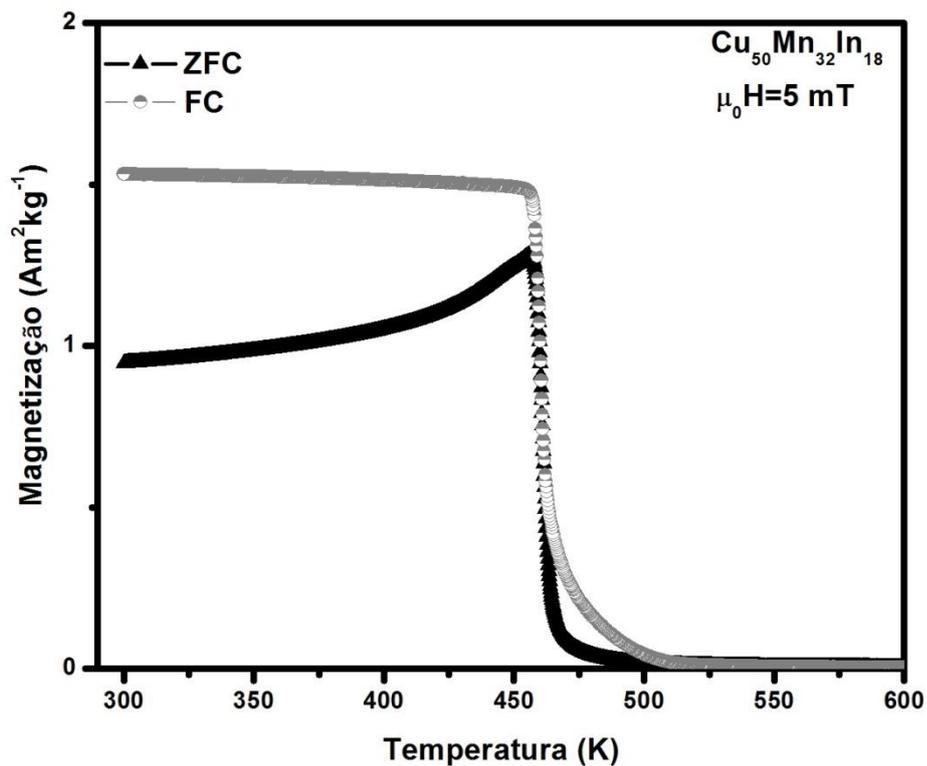


Figura 4.9 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{32}\text{In}_{18}$.

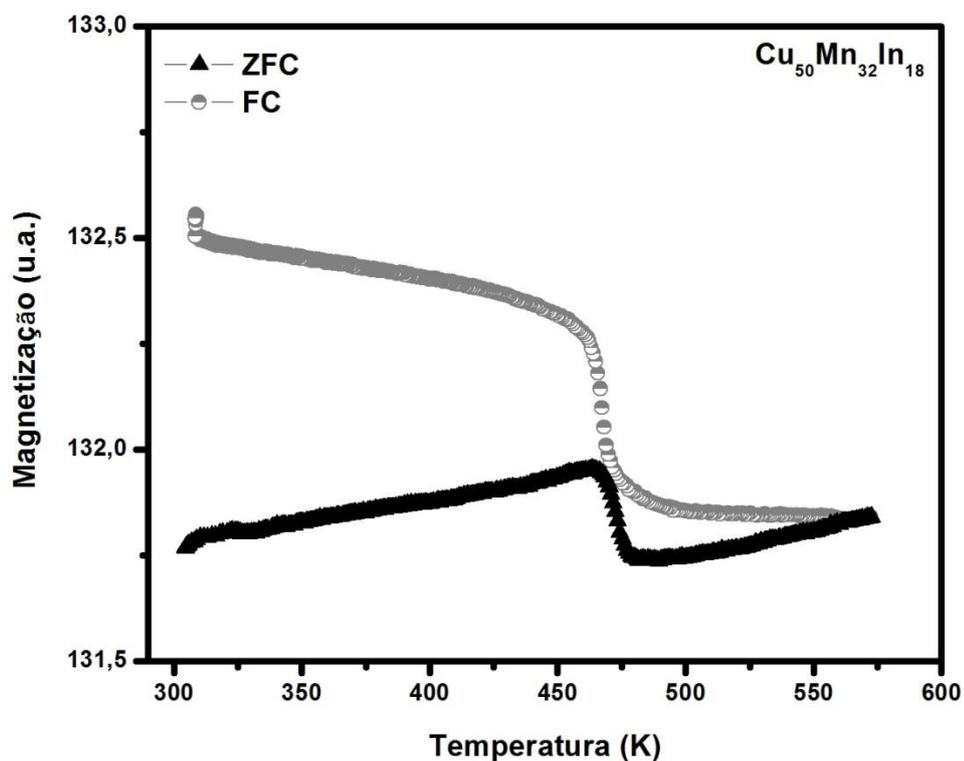


Figura 4.10 - Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica uma transição de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.5 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$

Na Figura 4.11 é mostrada a curva $M(T)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. Nesta amostra ocorreram duas transições magnéticas, que estariam associadas à presença da fase austenítica e martensítica nesta amostra. À medida que a amostra é aquecida a partir de 300 K (ZFC), ela sofre a primeira transição magnética, que ocorre em $T_C = 442 \text{ K}$. Logo em seguida ela sofre outra transição, que ocorre em $T_C^{ZFC} = 476 \text{ K}$. Após a amostra atingir 600 K, ela é então resfriada e sofre uma transição PM-FM em $T_C^{FC} = 492 \text{ K}$, e novamente uma segunda transição em $T_C = 442 \text{ K}$. T_C^{ZFC} e T_C^{FC} referem-se às temperaturas críticas que apareceram na curva ZFC, e na curva FC respectivamente, e T_C é a temperatura de transição magnética que ocorreu nas duas curvas.

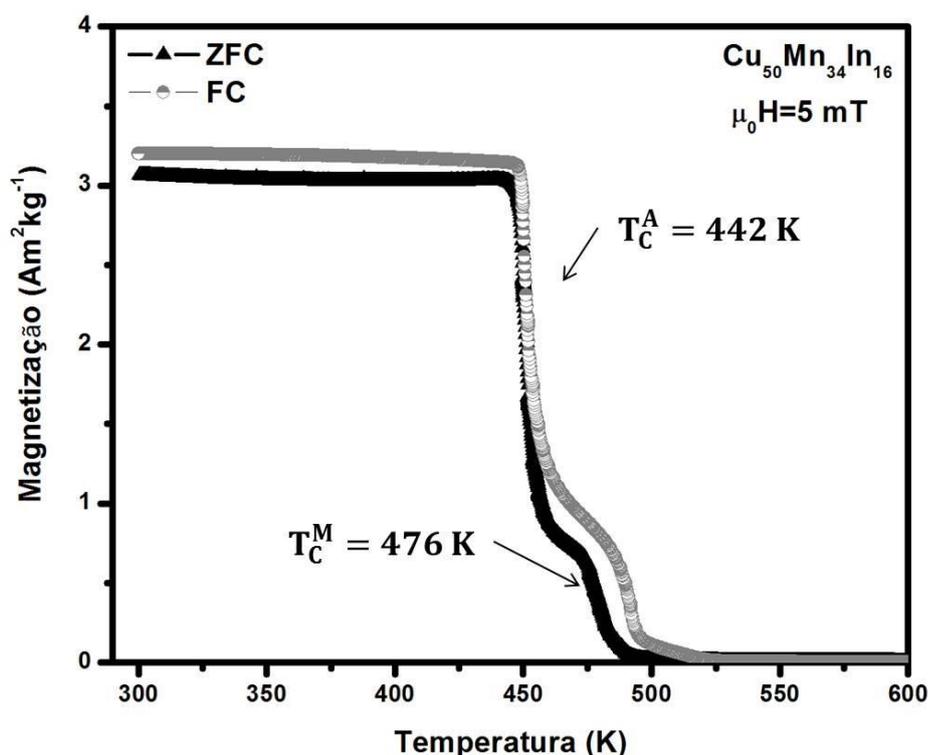


Figura 4.11 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$. A amostra apresentou duas transições magnéticas.

Na Figura 4.12 é mostrada a curva obtida do TG-A. O comportamento de duas transições magnéticas também foi observado. À medida que a amostra é aquecida a partir de 300 K, ela sofre a primeira transição magnética em $T_C = 463\text{ K}$ e a segunda em $T_C^{ZFC} = 491\text{ K}$. Na curva FC a amostra sofre a primeira transição em $T_C^{FC} = 494\text{ K}$, e novamente uma segunda transição em $T_C = 463\text{ K}$.

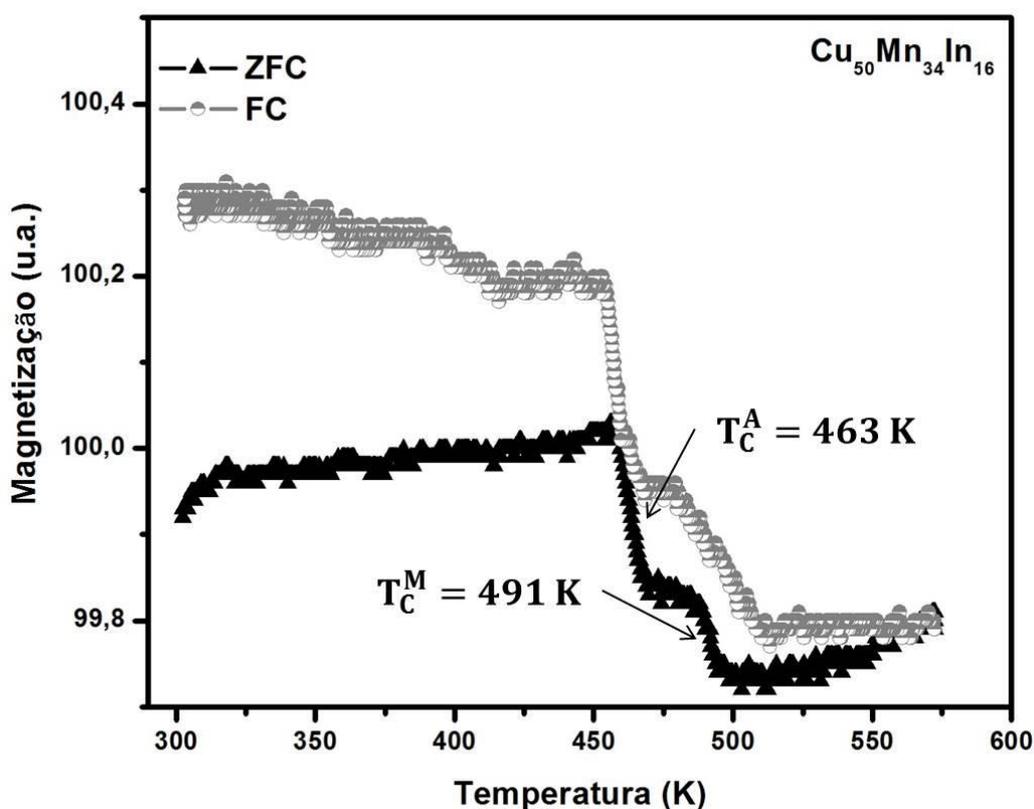


Figura 4.12 - Curva obtida do TG-A, onde as duas quedas na massa indicam as transições de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

A transição que ocorre em menores temperaturas foi associada à fase austenítica (T_C^A) por apresentar o comportamento de redução de T_C com a substituição de In por Mn, e por não apresentar histerese térmica no momento da transição, comportamento estes que foram apresentados nas amostras na faixa de concentração $18 \leq x \leq 25$. A transição de maior temperatura foi associada à fase martensítica, e há a presença de histerese térmica.

4.2.6 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

Na Figura 4.13 é mostrado a curva $M(T)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$. Nesta amostra também ocorreu duas transições magnéticas. Na medida em que a amostra é aquecida a partir de 300 K, ela sofre a primeira transição magnética, que ocorre em $T_C^A = 456 \text{ K}$, e a segunda ocorre em $T_C^M = 490 \text{ K}$. Após a amostra atingir 600 K, ela é então resfriada e podemos observar que as transições são suavizadas, sendo possível observar apenas uma transição em $T_C^M = 490 \text{ K}$.

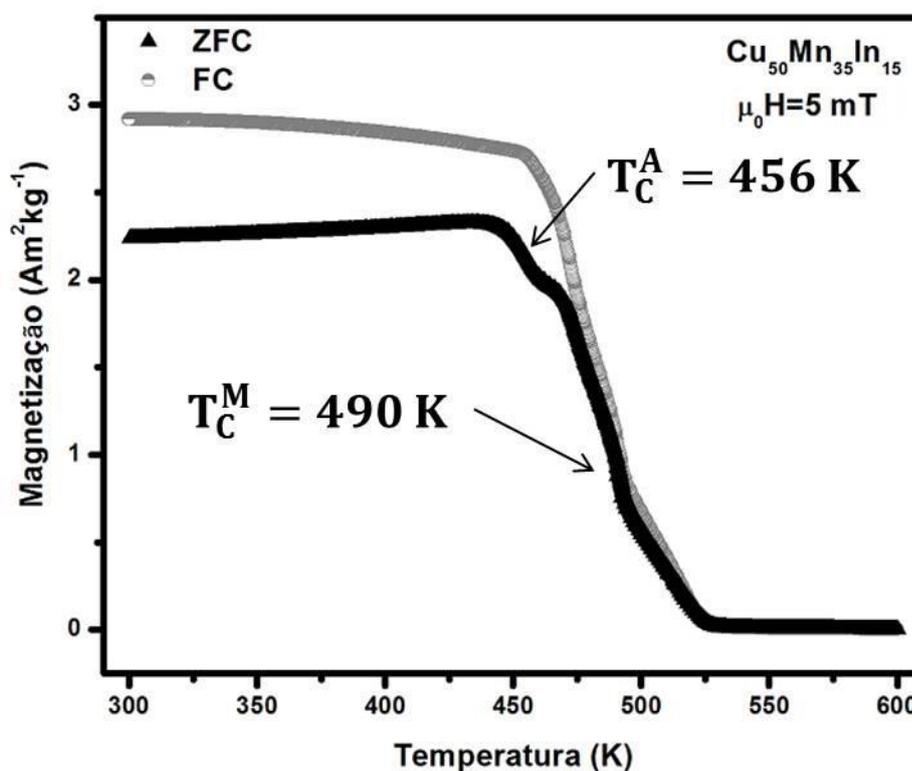


Figura 4.13 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$.

Na Figura 4.14 é mostrada a curva obtida do TG-A. O comportamento de duas transições magnéticas se repetiu, com a amostra sofrendo a primeira transição magnética em $T_C^A = 463 \text{ K}$ e a segunda em $T_C^M = 493 \text{ K}$. Na curva FC a amostra sofre a primeira transição em $T_C^M = 496 \text{ K}$, e a segunda transição ocorre em $T_C^A = 460 \text{ K}$.

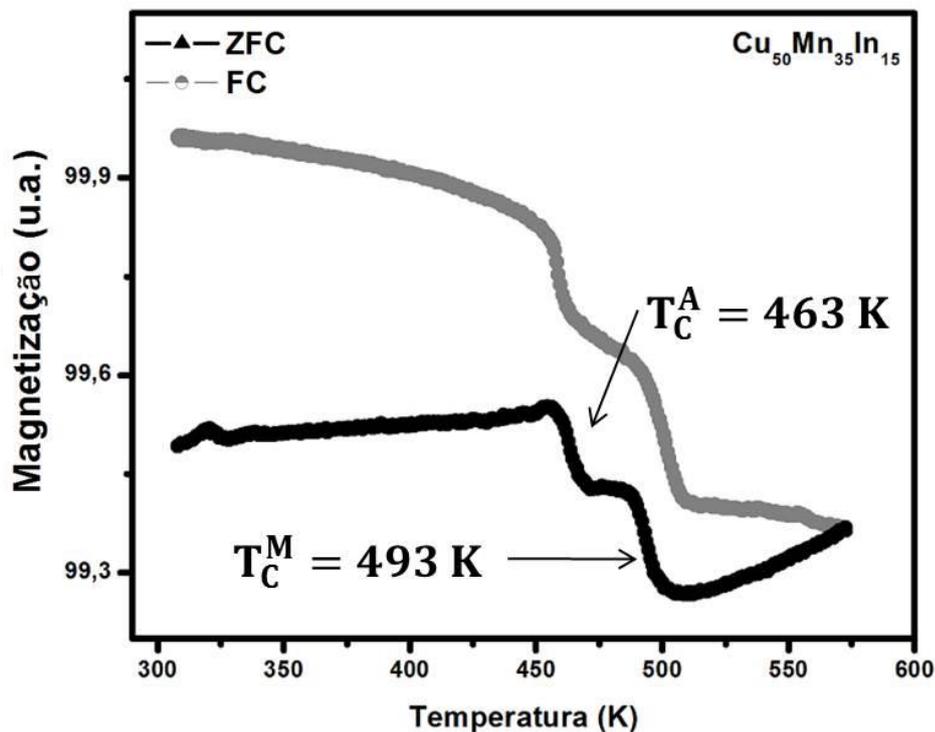


Figura 4.14 - Curva obtida do TG-A, onde as duas quedas na massa indicam as transições de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.7 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$

Para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$ também é possível visualizar as duas transições magnéticas, como é mostrando na Figura 4.15. Pela curva ZFC é possível ver que a amostra sofre a primeira transição em $T_C^A = 450 \text{ K}$, e a segunda ocorre em $T_C^M = 480 \text{ K}$. Na curva FC é possível observar que a amostra sofre uma transição PM-FM em $T_C^M = 490 \text{ K}$, e novamente uma segunda transição em $T_C^A = 450 \text{ K}$.

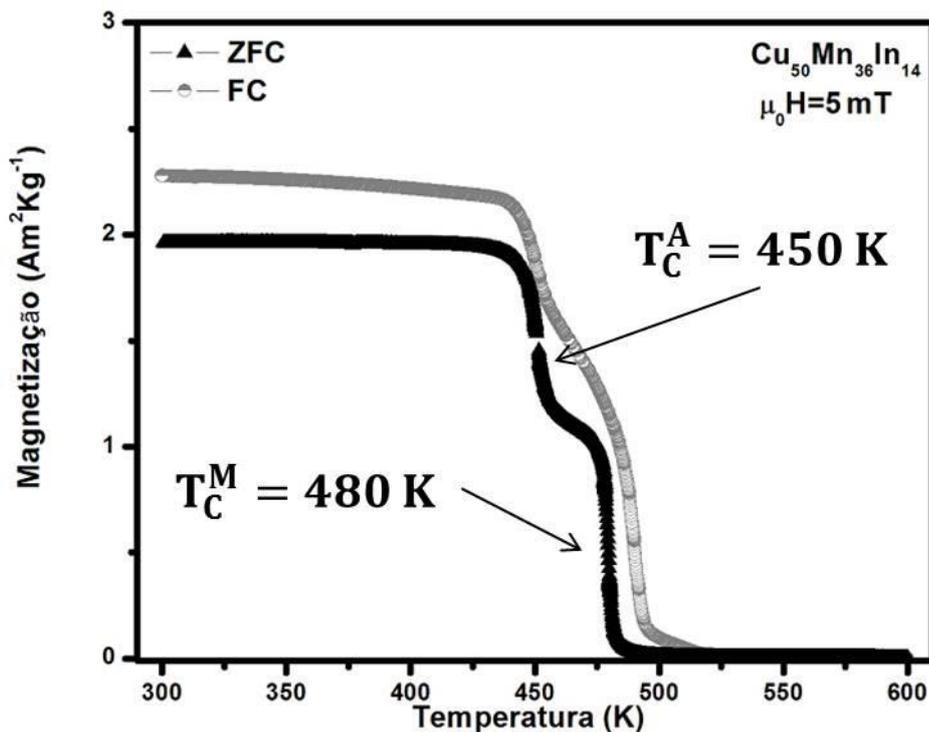


Figura 4.15 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}$.

Na Figura 4.16 é mostrada a curva obtida do TG-A. O comportamento de duas transições magnéticas se repetiu, com a amostra sofrendo a primeira transição magnética em $T_C^A = 460 \text{ K}$ e a segunda em $T_C^M = 490 \text{ K}$. Na curva FC a amostra sofre a primeira transição em $T_C^M = 496 \text{ K}$, e novamente uma segunda transição em $T_C^A = 460 \text{ K}$.

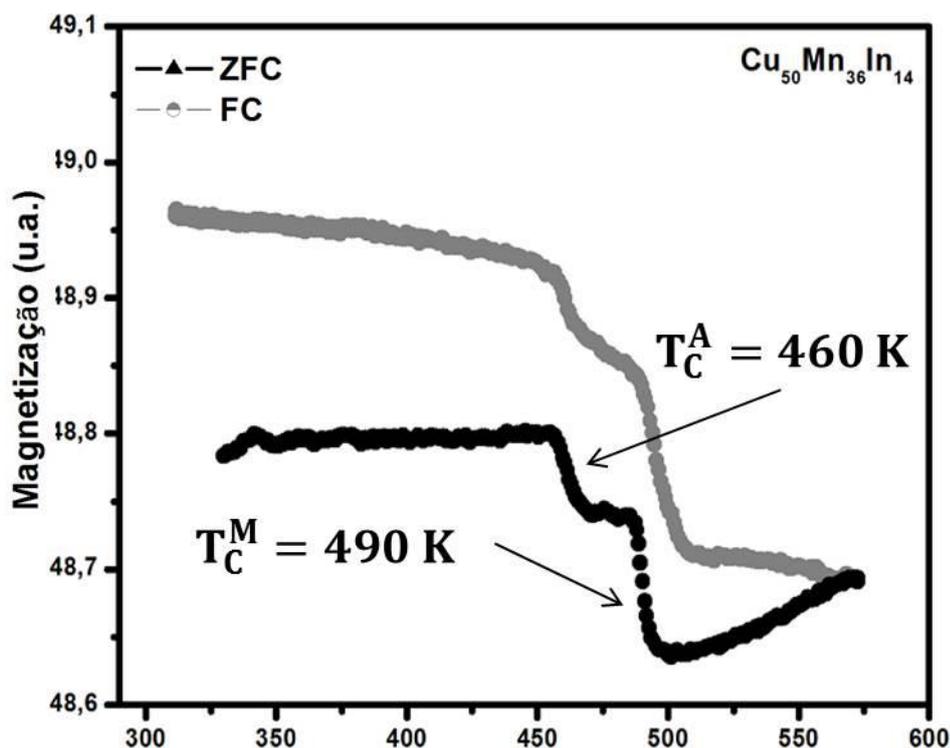


Figura 4.16 - Curva obtida do TG-A, onde as duas quedas na massa indicam as transições de fase magnética. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.8 – Amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$

Na Figura 4.17 é mostrada a curva $M(T)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$. Para esta composição não ocorre duas transições magnéticas, mas as temperaturas da curva ZFC e FC em que elas ocorrem são diferentes. Para a curva ZFC, a transição FM-PM ocorre em $T_C^{ZFC} = 528 \text{ K}$, e na curva FC, a transição PM-FM ocorre em $T_C^{FC} = 517 \text{ K}$. Na Figura 4.18 é mostrada a curva obtida do TG-A. As temperaturas de transição magnética da curva ZFC e FC são praticamente as mesmas. Para a curva ZFC, a transição ocorre em $T_C^{ZFC} = 532 \text{ K}$, e na curva FC, a transição PM-FM ocorre em $T_C^{FC} = 535 \text{ K}$. Como pode ser visto na figura 4.20, a amostra não passa por uma TFM.

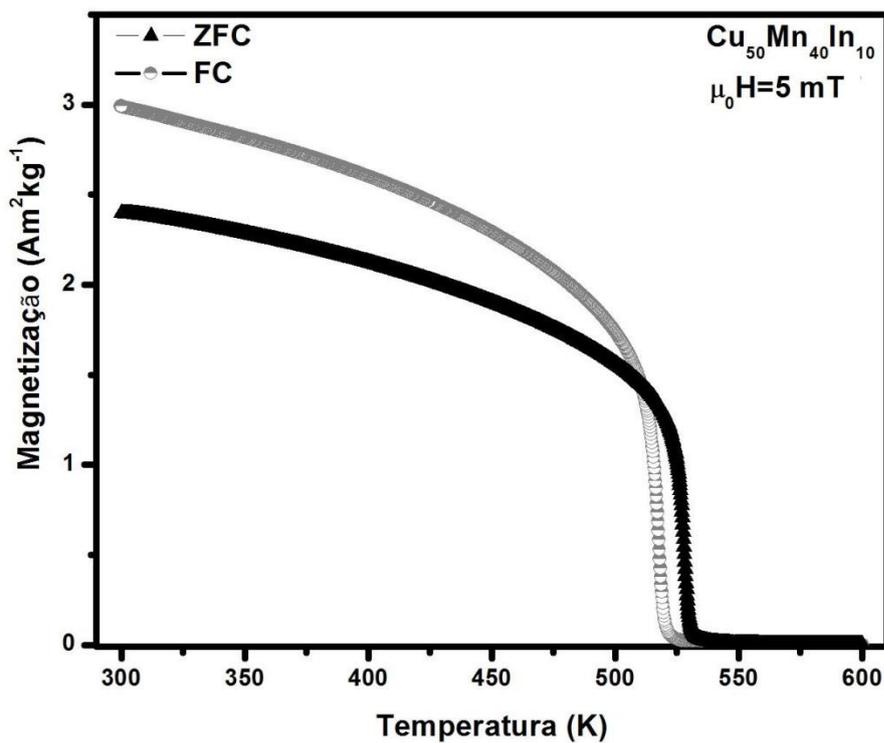


Figura 4.17 – Curva da magnetização em função da temperatura para a amostra $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$.

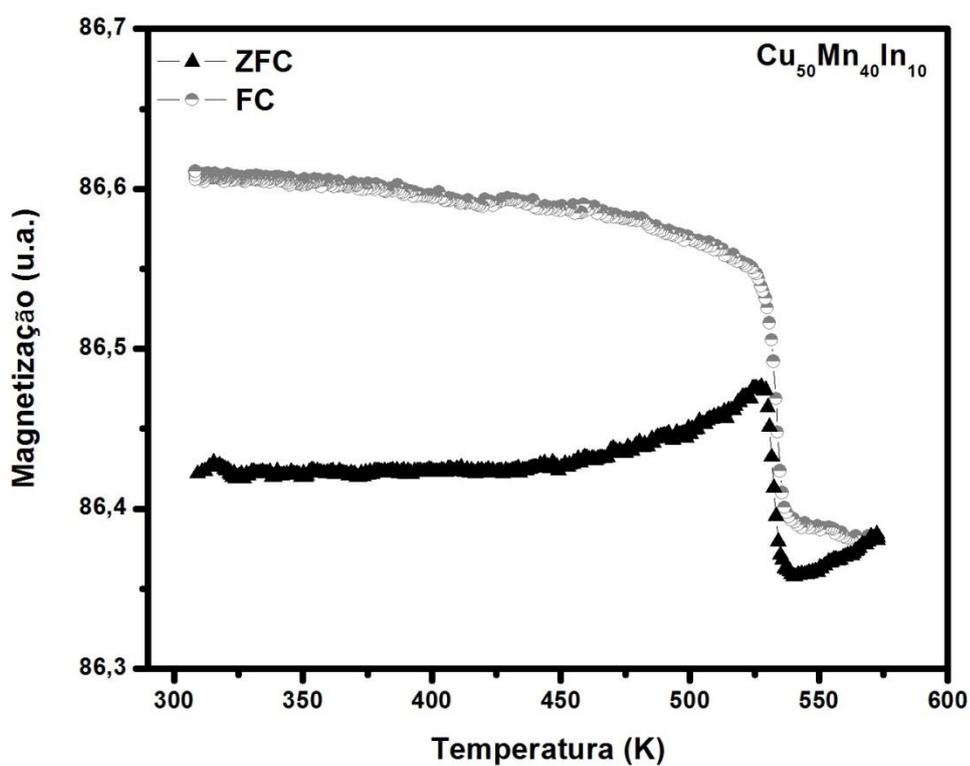


Figura 4.18 - Curva obtida do TG-A, onde a queda na massa indica a transição de fase. O campo usado na medida é da ordem de 50 mT, usando os protocolos ZFC e FC.

4.2.9 – Curvas de Magnetização em função do campo aplicado

Neste tópico estão apresentadas as curvas $M(H)$ obtida à 300 K, com a intensidade do campo aplicado $\mu_0 H$ chegando a 5 T. Na Figura 4.19 são mostradas todas as curvas $M(H)$ para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, à 300 K.

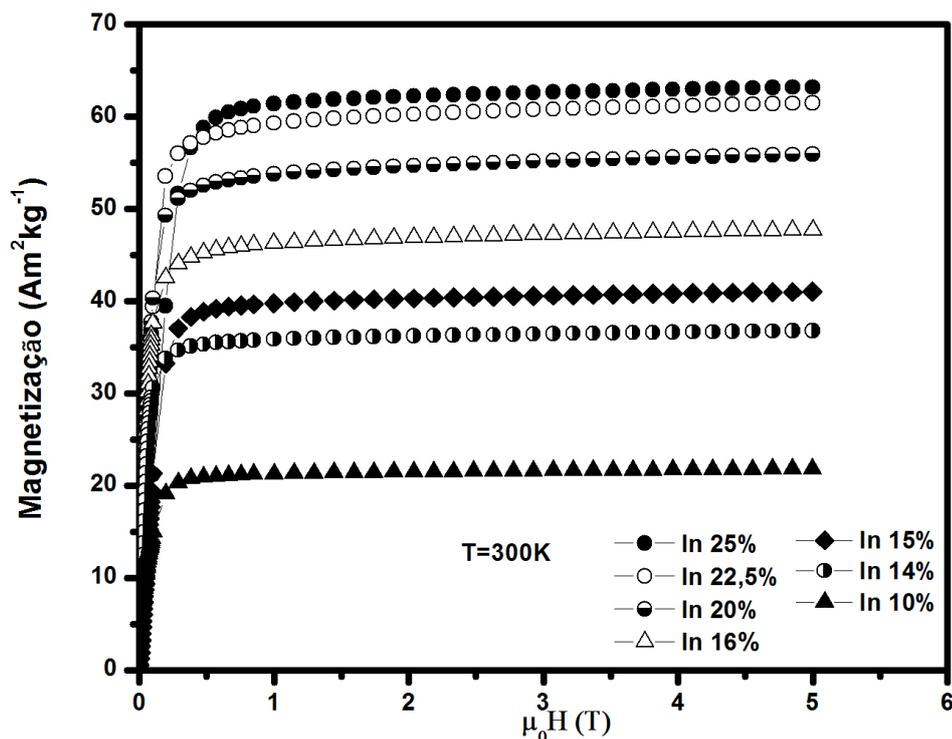


Figura 4.19 - Curvas $M(H)$ para liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$. As curvas foram obtidas com campo aplicado $\mu_0 H$ de até 5 T, à 300 K.

Nota-se que para pequenos valores de campo magnético aplicado, a magnetização aumenta rapidamente até atingir a saturação, além do baixo valor de campo coercivo, característico de um material ferromagnético mole. Esse comportamento repetiu-se nas temperaturas de 10 K, 100 K e 200 K. Para cada amostra, os valores de magnetização máxima M_{Max} aumentam com a redução da temperatura devido à diminuição da energia térmica.

Na Figura 4.20 é mostrado o comportamento do valor máximo da magnetização M_{Max} , obtida das curvas $M(H)$, em função da concentração de In na liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, obtidas à 300 K. Foram realizados ajustes lineares para as amostras na fase austenítica ($18 \leq x \leq 25$) e martensítica ($10 \leq x \leq 16$).

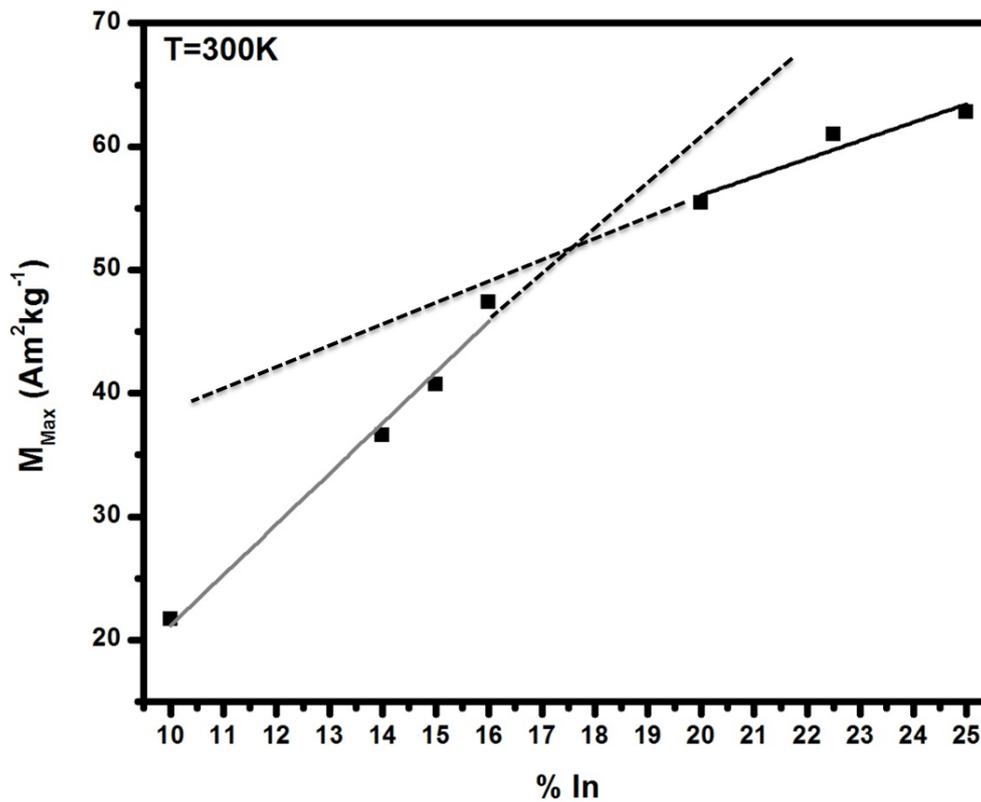


Figura 4.20 Curva da magnetização máxima (M_{Max}) da liga $Cu_{50}Mn_{(50-x)}In_x$, em função da concentração de In, obtida à 300 K.

É possível observar a partir da Figura 4.20 que a magnetização máxima cai com a substituição de Mn por In. Essa substituição causa uma desordem química que diminui as distâncias entre os átomos de Mn e favorece a formação de interações AFM na liga, que reduz a magnetização. Quando a liga passa por uma TFM devido à pressão química, a magnetização máxima reduz mais ainda devido ao aumento da distância entre os átomos, reduzindo mais ainda a intensidade das interações de troca entre os Mn. É possível notar também que a queda na magnetização devido à substituição de Mn por In é mais acentuada quando a liga apresenta fase martensítica, vide ajuste linear na Figura 4.20. O comportamento para as outras temperaturas em que foram realizadas as curvas $M(H)$ são similares ao apresentado na Figura 4.20.

4.2.10 - Diagrama de Fase

Para a construção do diagrama de fase da liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, foram consideradas as temperaturas críticas obtidas das medidas do VSM e TG-A, tomando o ponto de inflexão das curvas ZFC. A partir da Figura 4.21 é possível notar um comportamento similar entre as curvas obtidas do TG-A e do VSM, com as temperaturas do TG-A ligeiramente deslocadas com relação às obtidas por VSM.

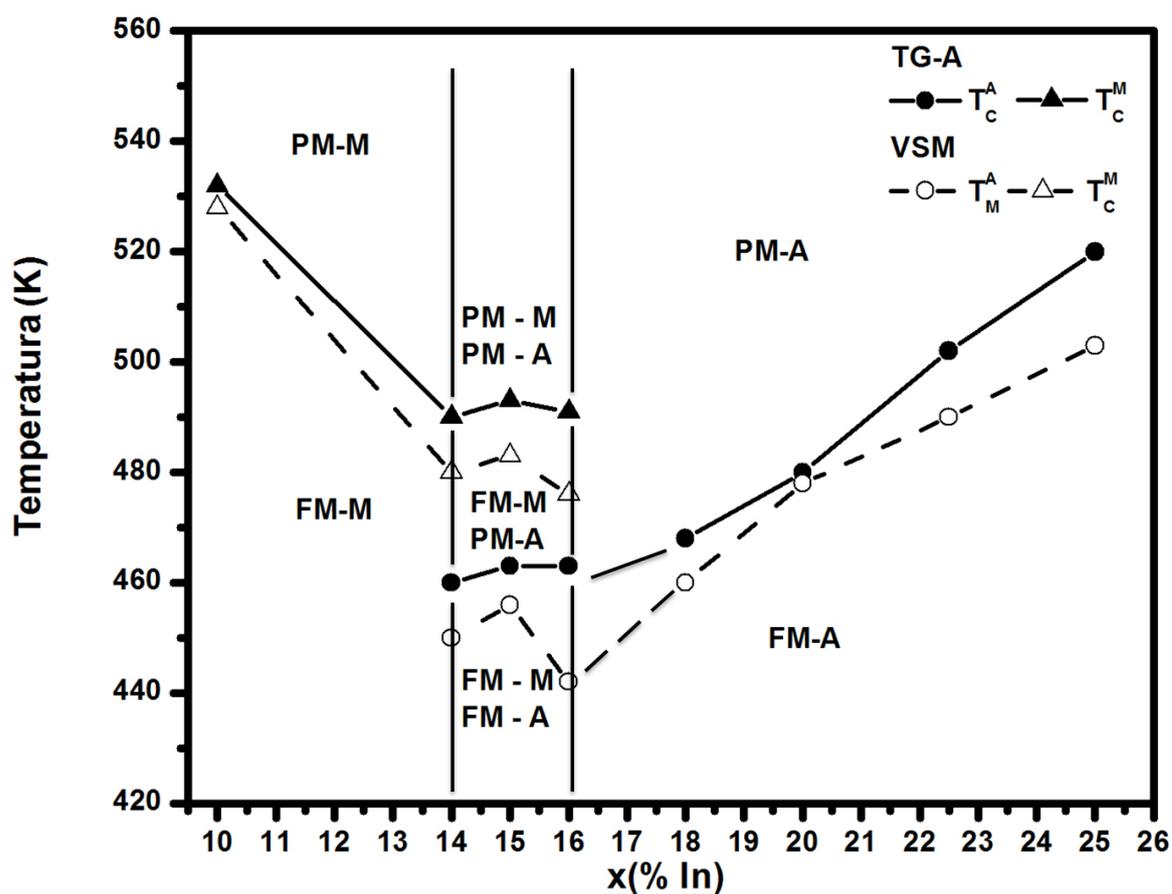


Figura 4.21 - Diagrama de fase da liga $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, onde é possível ver a dependência de T_c com a concentração de In. T_c^A e T_c^M representam as temperaturas críticas da fase austenítica e martensítica, respectivamente.

Para $18 \leq x \leq 25$, a amostra se encontra na fase austenítica ($L2_1$), no estado FM-A (ferromagnético austenítico) ou PM-A (paramagnético austenítico), dependendo da temperatura, e T_c cai à medida que se substitui In por Mn. Para

$14 \leq x \leq 16$, são observadas duas transições magnéticas, que estaria relacionado a duas fases coexistindo na liga. Se considerarmos a amostra com $x=15$ e à temperatura ambiente, tanto a fase martensítica como a austenítica estão no estado ferromagnético (FM-M e FM-A). Para os dados obtidos do VSM, acima de 460 K a fase austenítica sofre uma transição magnética (T_C^A) para o estado PM (PM-A), enquanto que a fase na estrutura martensítica continua FM (FM-M). Acima de 490 K a fase martensítica também sofre uma transição magnética (T_C^M) para o estado PM (PM-M). As temperaturas onde ocorrem as transições magnéticas pouco variam para as três composições ($x = 14, 15$ e 16), o que indica que nessa região de concentração, a composição química das fases austenítica e martensítica pouco variam, e o que está variando é a fração de uma fase em detrimento de outra. Para $x = 10$, a liga apresenta apenas uma transição magnética (T_C^M), o que indica que a fase $L2_1$ praticamente não está mais presente, e T_C aumentou significativamente com a substituição de In por Mn, indicando que nessa faixa de concentração T_C aumenta com esta substituição. sendo um comportamento oposto ao apresentado para as amostras que se cristalizaram na estrutura $L2_1$ ($18 \leq x \leq 25$), além de ser um resultado semelhante com o encontrado na literatura para outros sistemas, como foi discutido no Capítulo 2, seção 2.5.

Para investigar uma das possíveis origens das histereses térmicas encontradas nas amostras com $10 \leq x \leq 16$, que seria a TFM, foi utilizado o DSC e as curvas obtidas podem ser visualizadas na Figura 4.22.

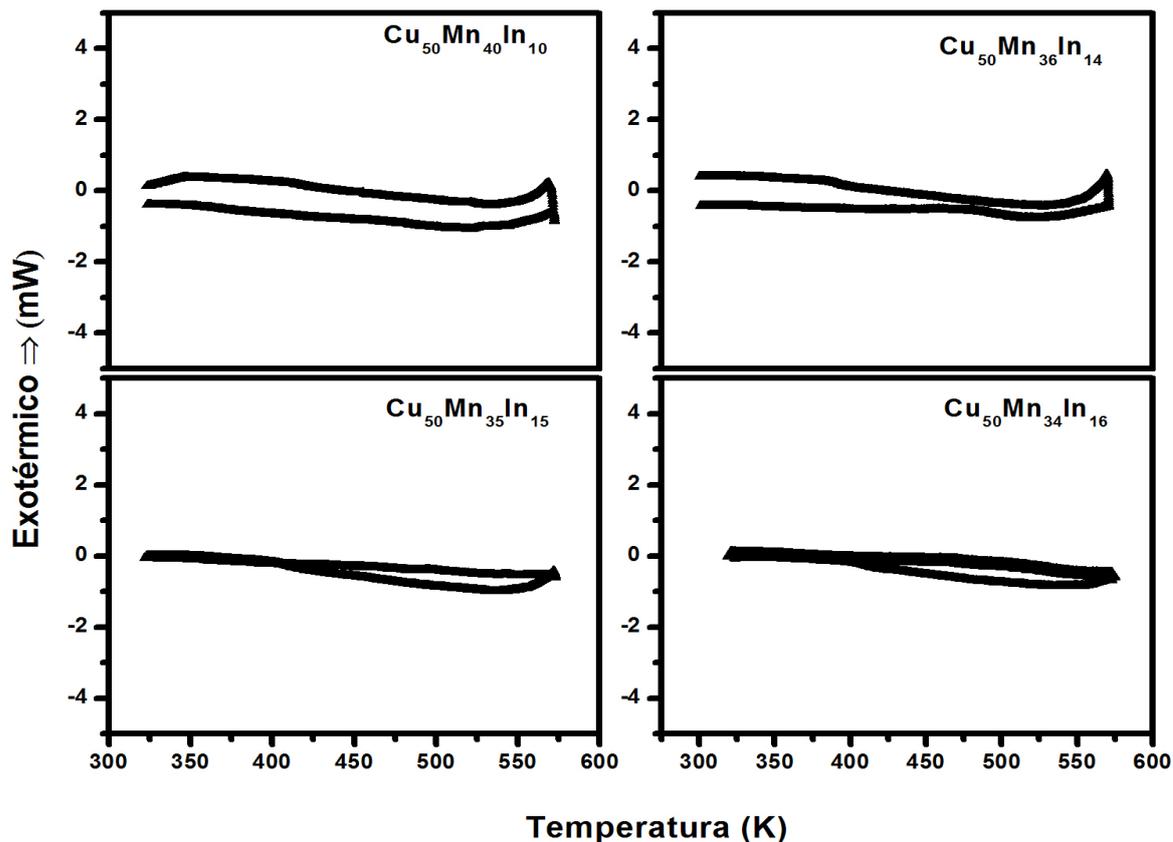


Figura 4.22 – Curvas obtidas do DSC para as amostras com $10 \leq x \leq 16$.

Como essas amostras possuem fases martensítica a temperatura ambiente, é de se esperar que ocorra uma transformação martensítica-austenítica durante o aquecimento (a partir da temperatura ambiente). Das curvas obtidas do DSC é possível notar a ausência de picos endotérmicos ou exotérmicos, que indica não haver transições de primeira ordem (TFM) induzida pela variação de temperatura nestas amostras ($10 \leq x \leq 16$). A varredura na temperatura foi escolhida entre 300 K e 600 K, que é a região onde são observadas as transições magnéticas.

Capítulo 5

5 - Conclusão

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas das ligas Heusler $\text{Cu}_{50}\text{Mn}_{(50-x)}\text{In}_x$, com $x = 10, 14, 15, 16, 18, 20, 22,5$ e 25 , produzidas por um forno a arco voltaico, e analisadas por DRX, VSM, DSC e TG-A.

A partir dos dados de DRX foi constatado que, à temperatura ambiente, as amostras com $18 \leq x \leq 25$ se estabilizam na estrutura cúbica $L2_1$, enquanto que para $10 \leq x \leq 16$ há uma mistura de fases entre uma estrutura cúbica ($L2_1$) e uma fase martensítica (possivelmente tetragonal).

Das curvas $M(T)$, foi observado que para $18 \leq x \leq 25$, a temperatura crítica diminui com a redução da concentração de In, estando de acordo com o comportamento apresentado para os sistemas estudados por Sutou [44]. Para as amostras com $14 \leq x \leq 16$ foram observado duas transições magnéticas, onde as de menor temperatura estão relacionadas com a fase austenítica ($L2_1$), e as transições de maior temperatura com a fase martensítica, com as temperaturas de transição magnética praticamente se mantendo constante. Para a amostra com $x = 10$, a contribuição da fase cúbica é praticamente nula, sendo observada apenas uma transição magnética, sendo ela maior que todas as outras, indicando que há um aumento de T_C nessa região de concentração, com a substituição de In por Mn. As medidas realizadas no TG-A adaptado serviram para confirmar o efeito observado nas curvas obtidas a partir do VSM, e não foi observado transições de primeira ordem através das medidas realizadas no DSC.

A partir das curvas $M(H)$ que foram obtidas para campos máximos ($\mu_0 H$) de até 5 T , é possível notar o comportamento ferromagnético mole de todas as amostras, exibindo pequenos valores de campo coercivo e chegando a saturação para baixo valores de campo aplicado. Além disso, a magnetização de saturação diminui com a redução da concentração de In. À medida que se substitui átomos de

In por Mn, aumenta-se a desordem química na rede e propiciando o aparecimento de interações AFM devido à redução na distância entre os átomos de Mn, o que também explicaria a dificuldade em saturar a magnetização de algumas amostras.

Apêndice A

A – Instrumentos de Medidas de Magnetização

Neste apêndice serão discutidas algumas técnicas para caracterização magnética de uma amostra. Será discutido o princípio de funcionamento do VSM, do Magnetômetro de Extração e da Balança de Faraday.

A.1 – VSM (Vibrating Sample Magnetometer)

Desenvolvido por S. Foner [56], é uma técnica simples, porém muito eficaz para caracterização das propriedades de materiais magnéticos, e uma das mais utilizadas, possuindo uma sensibilidade de 10^{-5} Am². O princípio de funcionamento do VSM é baseado na lei de indução de Faraday, através da detecção de uma força eletromotriz induzida em uma bobina. Esta força eletromotriz é dada por [57]:

$$\varepsilon = \mu GA 2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (A. 1)$$

Onde μ é o momento magnético da amostra, G é a função da geometria das bobinas de detecção, A é a amplitude de vibração, f é a frequência que a amostra está vibrando.

Em um VSM, uma amostra magnetizada por um campo magnético uniforme é sujeita a uma vibração mecânica, com amplitude constante em relação às bobinas captadoras, mantidas estacionárias. Neste processo, como a amostra se move, sua magnetização altera o fluxo magnético através das bobinas de captação, e isto produz uma diferença de potencial alternada, diretamente proporcional à

magnetização, que pode ser amplificada e detectada [52]. Na Figura A.1 está apresentado o esquema de um VSM [58].

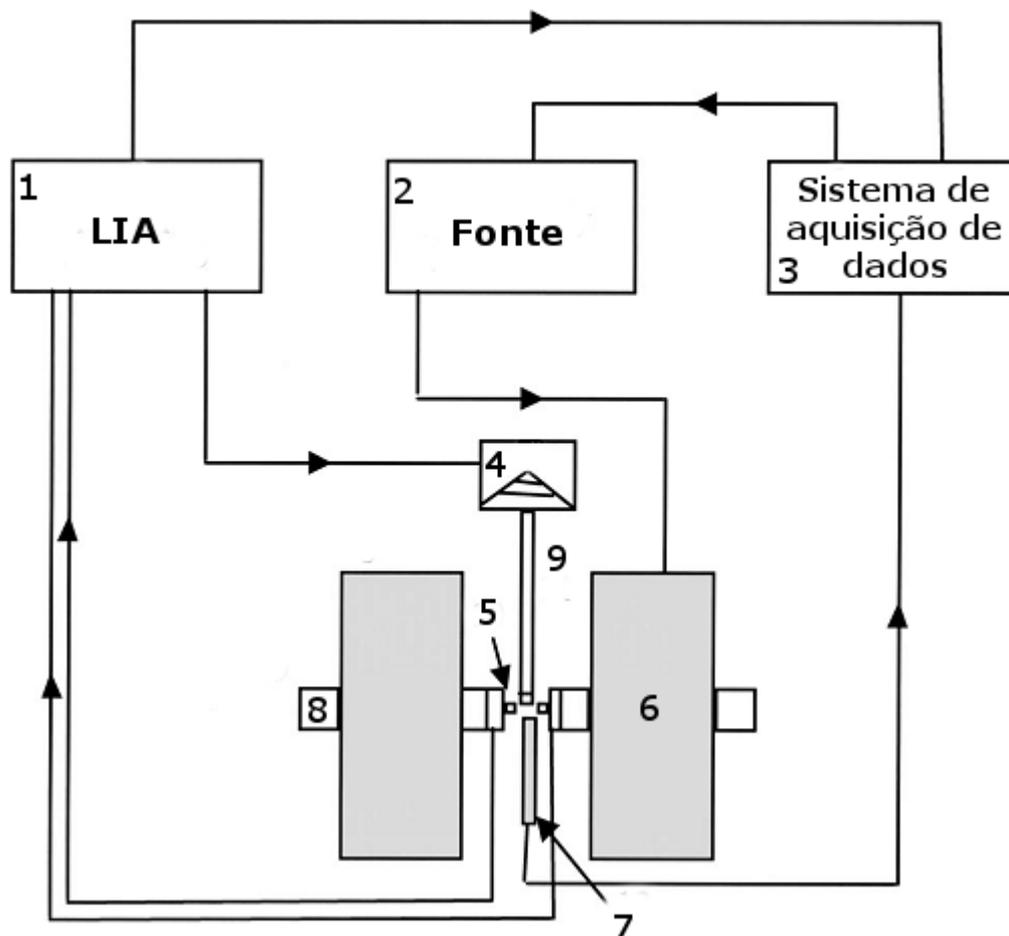


Figura A.1 – Diagrama esquemático de um Magnetômetro de Amostra Vibrante: (1) Dispositivo eletrônico de recuperação de sinal (LIA-amplificador “lock-in”), (2) Fonte de alimentação, (3) Sistema de aquisição de dados, (4) Um vibrador mecânico, (5) Bobina captadora, (6) O eletroímã, (7) Sensor de campo, (8) Polo Magnético, (9) Haste com a amostra [58].

A amostra é fixada na extremidade da haste e se move próximo à bobina de captação. A outra extremidade da haste é fixada a um vibrador mecânico. O campo magnético pode ser aplicado perpendicularmente ou transversalmente ao movimento da amostra. Usualmente a simetria axial é usada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora na configuração Helmholtz ou solenoidal. A simetria transversal é utilizada em sistemas onde o campo magnético é gerado por eletromagnetos [52].

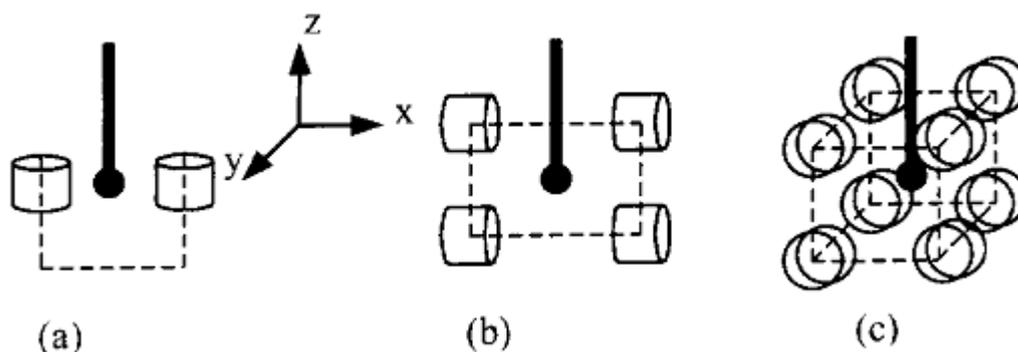


Figura A.2 – Exemplos de geometria transversal. A amostra se desloca no eixo z [57].

A.2 – Magnetômetro de Extração

Este método consiste simplesmente em deslocar um material magnético através das bobinas de detecção e integrar o fluxo induzido. O princípio de funcionamento é muito parecido com o princípio de funcionamento do VSM. A diferença é que neste método a amostra sofre um deslocamento (e não um movimento periódico) dentro das bobinas de detecção, para que a voltagem induzida devido à variação do fluxo seja detectada. Esta variação do fluxo está diretamente relacionada com o momento magnético da amostra [52, 57]. Na Figura A.3 é mostrado um esquema simples de um Magnetômetro de Extração.

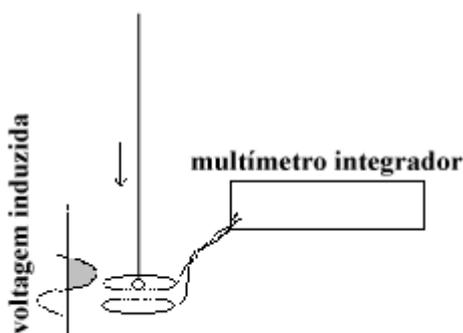


Figura A.3 – Diagrama do magnetômetro de extração [57].

Usualmente, a configuração das bobinas de detecção usada no magnetômetro de extração é a de simetria axial com duas bobinas idênticas, enroladas em série e em oposição para compensar o ruído de sinais oriundos da flutuação do campo magnético aplicado, sendo localizadas no centro do magneto [52].

A.3 – Balança de Faraday

A balança de Faraday, também conhecida como balança magnética, é um equipamento utilizado para medir a susceptibilidade de pequenas amostras magnéticas. Também é muito utilizado para o estudo de transições magnéticas que se encontram muito acima da temperatura ambiente. O método se baseia na medição da força que age sobre o corpo, quando ele é colocado em um campo não uniforme magnético [52, 59].

Sabemos que amostras paramagnéticas (PM) e diamagnéticas (DM) são fracamente atraídas por ímãs. Mas considere um campo não uniforme que cresce da esquerda para direita. Se nessa região de gradiente de campo é colocado uma amostra paramagnética ($\chi > 0$), os polos magnéticos p serão formados como mostra a Figura A.4.

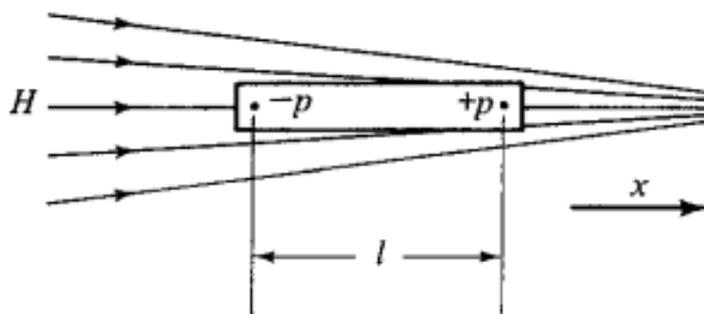


Figura A.4 – Corpo magnetizado em um campo não uniforme [59].

Devido ao fato do campo ser mais intenso no polo norte do que no sul, haverá uma força resultante para a direita, dada por [59]:

$$F_x = -pH + p \left(H + l \frac{dH}{dx} \right) = pl \frac{dH}{dx} = m \frac{dH}{dx} \quad (A.2)$$

A força pode ser medida com uma microbalança especial na qual a amostra fica suspensa. Se a amostra está em uma posição onde o gradiente de campo é conhecido, o momento magnético m , que é diretamente proporcional à força detectada, pode ser obtido com a balança sendo calibrada [52].

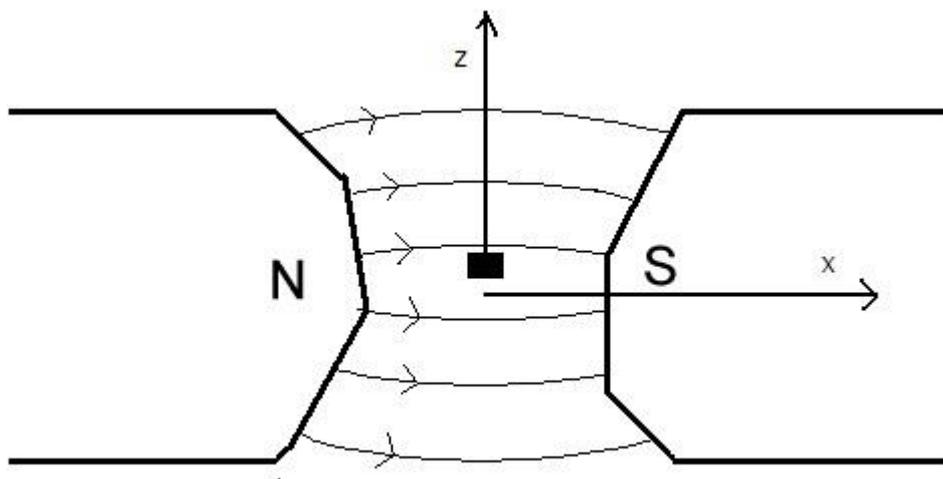


Figura A.5 – Diagrama dos polos magnéticos para produção de gradiente de campo [60].

Apêndice B

B – Curvas de Magnetização

Uma das formas mais importantes de se caracterizar um material magnético é através do gráfico de magnetização \vec{M} em função de um campo magnético aplicado \vec{H} ($\vec{M} \times \vec{H}$). Neste apêndice serão discutidos conceitos fundamentais para o entendimento dessas curvas.

B.1 – Domínios Magnéticos

É bem conhecido que a magnetização nem sempre é uniforme em um material ferromagnético, mas sim divididos em domínios com diferentes orientações da magnetização, de modo a minimizar a energia magnética. Dentro de cada domínio, os momentos estão alinhados paralelamente um com relação ao outro, onde o eixo de fácil magnetização é determinado pela anisotropia magnética [61, 62].

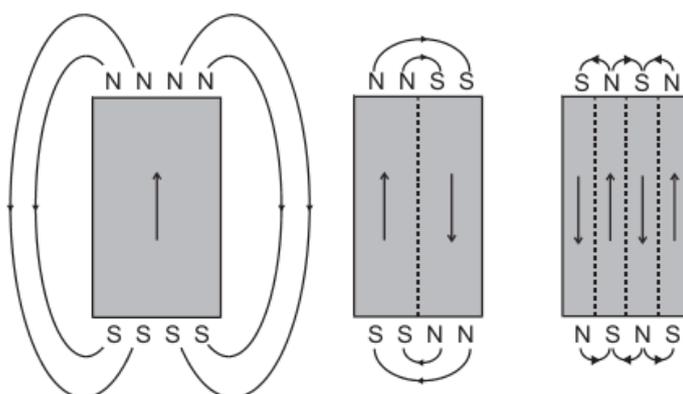


Figura B.1 – Representação da divisão dos domínios magnéticos. Na figura da esquerda temos um único domínio, e esse monodomínio é dividido em dois, e em seguida é dividido em quatro domínios, minimizando ainda mais a energia magnetostática [61].

A mudança da direção da magnetização não ocorre abruptamente. Existe uma região intermediária conhecida como parede de domínio, onde os *spins* não são paralelos e a magnetização não é uniforme. As paredes de domínios são classificadas em dois tipos: a parede de Bloch e a parede de Néel, e elas estão representadas na Figura B.2. Na parede de Bloch, a rotação do vetor da magnetização ocorre em um plano que é paralelo ao plano da parede de domínio, enquanto que na parede de Néel, a rotação ocorre no mesmo plano. A parede de Bloch é mais comum em materiais volumétricos (*bulk*), enquanto a parede de Néel é mais comum em filmes finos. A largura da parede de domínio é determinada pela energia de troca e a energia de anisotropia [62].

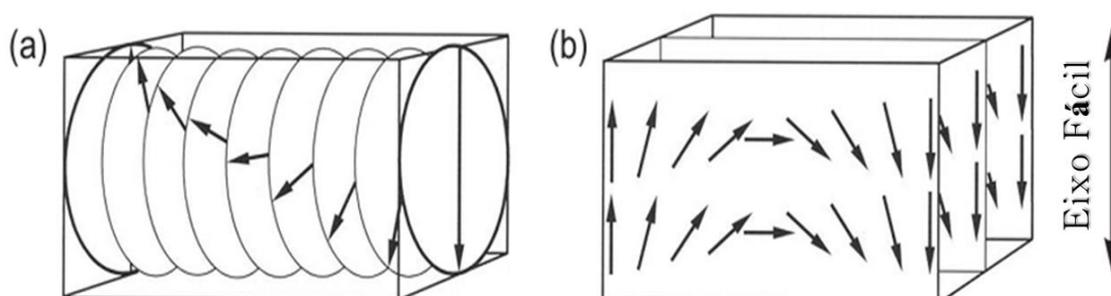


Figura B.2 – Representação da rotação da magnetização por (a) Bloch e (b) Néel [62].

B.2 – Curvas de Magnetização

A variação da magnetização de um material em função da intensidade do campo aplicado \vec{H} está associado a diversos mecanismos microscópicos. Um material magnético na presença de um campo aplicado \vec{H} pode mudar de volume

(magnetostricção) ou girar sua magnetização. A forma da curva de magnetização é afetada pela presença de impurezas, defeitos e fronteiras de grãos, que podem, por exemplo, aprisionar as paredes de domínios, originando as histereses magnéticas. [61].

Na Figura B.3 está representado a curva $M \times H$ de um material ferromagnético inicialmente não magnetizado. Quando o campo é fraco, domínios orientados ao longo do campo podem crescer a custa de domínios que não estão na mesma direção do campo, apenas pelo movimento das paredes de domínio. Para campos muito pequenos, este processo é reversível. Para campo mais fortes, os domínios podem se estender por processos irreversíveis [63].

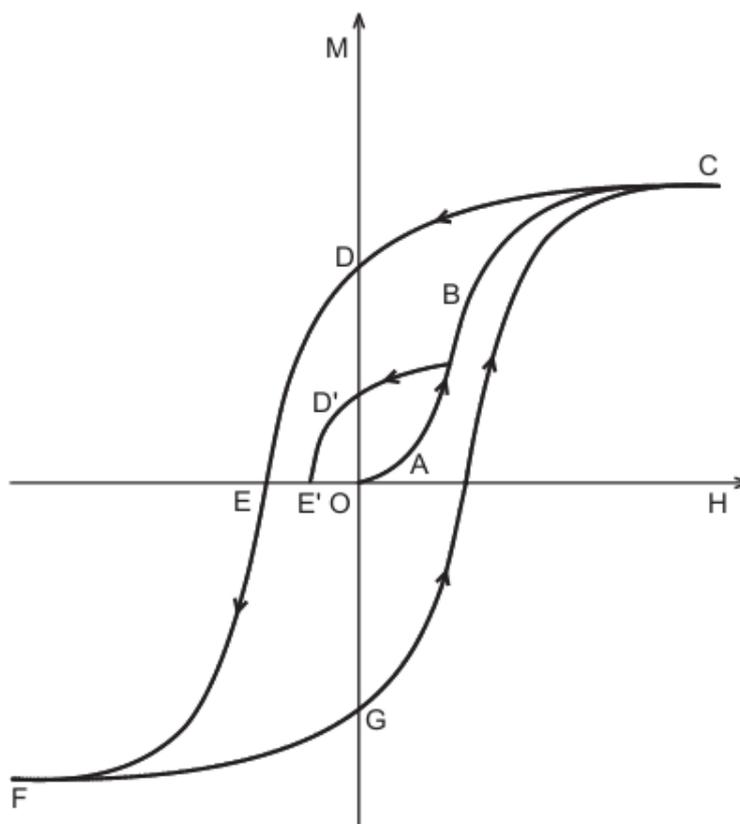


Figura B.3 - Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva $BD'E'$ é seguida se H decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C) [61].

Na região AO , a magnetização cresce lentamente, com a aplicação do campo magnético externo; na região AB isso se dá de forma mais rápida, e na região BC a magnetização tende para um valor de saturação M_s . Quando o campo aplicado é reduzido à zero, a amostra ainda apresenta uma magnetização residual no ponto D , chamada retentividade quando a amostra é levada até a saturação, ou magnetização remanente quando a amostra não é levada até a saturação. Essa magnetização residual pode ser devido a defeitos da rede que impedem que as paredes de domínio retornem a sua configuração desmagnetizada original, sendo necessário aplicar um campo ainda mais forte para zerar a magnetização, chamado força coerciva quando a amostra não é levada até a saturação, e coercividade, quando a amostra é levada até a saturação.que está representado no ponto E . Na Tabela B.1 está representado os parâmetros da curva $\vec{M} \times \vec{H}$ [61].

Grandeza	Símbolo	Representação	Unidade (SI)	Unidade (CGS)
Magnetização de saturação	M_s	OC	A m ⁻¹	G
Coercividade, ou campo coercivo	H_c	OE	A m ⁻¹	Oe
Força coerciva (sem saturação)	H_c	OE'	A m ⁻¹	Oe
Retentividade	M_r	OD	A m ⁻¹	G
Remanência (sem saturação)	M_r	OD'	A m ⁻¹	G

Tabela B.1 – Parâmetros derivados da curva de histerese com seus respectivos símbolos e unidades [61].

Se o campo aplicado não crescer a ponto de a magnetização atingir seu valor máximo, mas em vez disso, começar a decrescer após alcançar um valor intermediário, a magnetização traça uma curva que é, em geral, diferente da curva OC. Apenas para campos baixos, e conseqüentemente, pequenas magnetizações, esse efeito não é observado [61].

Na figura B.4 está representado como a estrutura de domínios é afetada com a presença de um campo aplicado \vec{H} . É importante notar que diferentes configurações de domínios podem corresponder a um mesmo valor de magnetização [61].

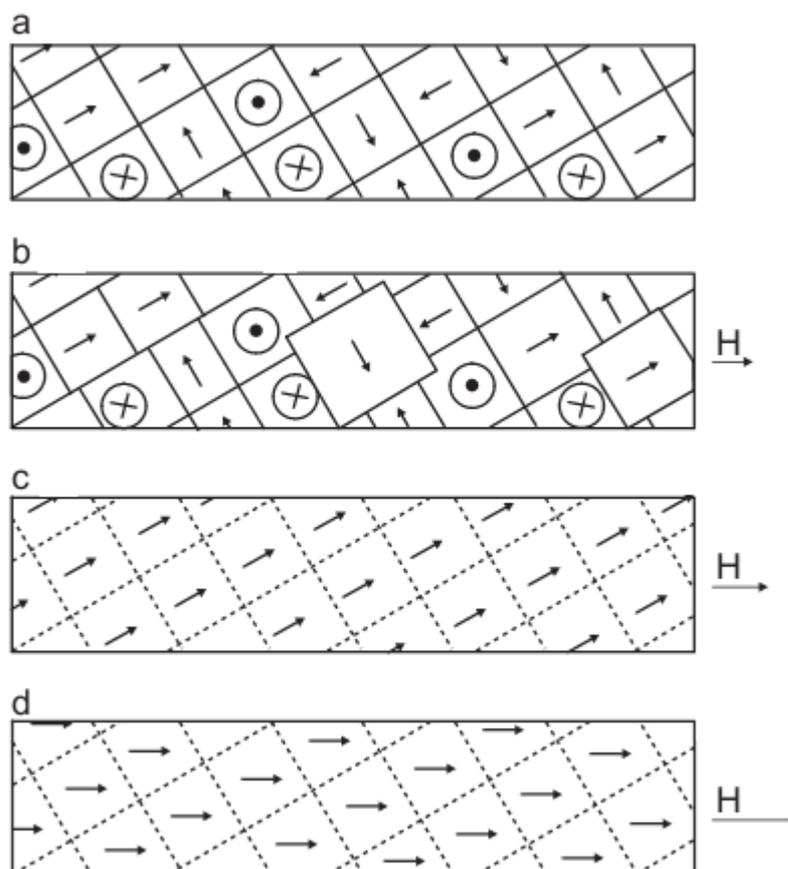


Figura B.4 - Representação esquemática do efeito de um campo magnético aplicado sobre a estrutura de domínios de um material ferromagnético; (a) antes da aplicação do campo; (b) com o campo aplicado, os domínios com magnetização paralela a \vec{H} aumentam a custa dos outros domínios; (c) saturação da amostra, que se torna praticamente um único domínio; (d) para campos mais altos, a magnetização do domínio gira. Em c e d os retângulos pontilhados representam regiões microscópicas da amostra (não os domínios) [61].

Existem varias formas de classificar um material magnético, e uma delas é com relação ao valor do campo coercivo. A classificação se divide basicamente em duas: os magneticamente moles (ou macios) e os magneticamente duros. Os materiais magnéticos duros são empregados na fabricação de ímãs permanentes.

Os materiais magneticamente macios são mais usados como blindagens magnéticas, indutores e núcleos de transformadores [61].

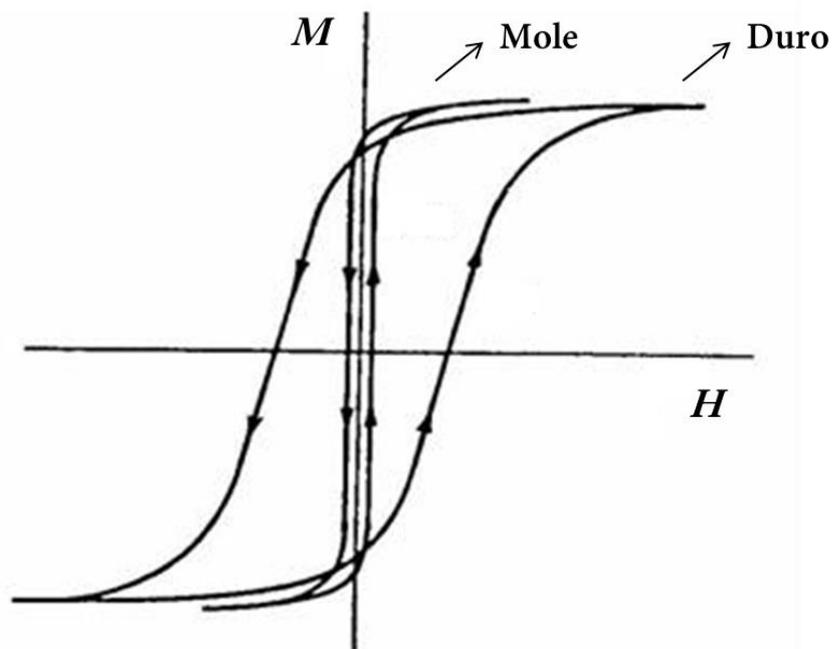


Figura B.5 – Curvas de histerese para uma amostra magnética dura e uma amostra magnética mole. O material magnético mole tem baixo valor de campo coercivo, além de ser mais fácil de saturar a magnetização (Menores valores de campo aplicado \vec{H}). Já o material magnético duro tem um maior valor de campo coercivo, e é necessário maiores valores de \vec{H} para o material atingir a magnetização de saturação.

Apêndice C

C – Interações magnéticas

Em sólidos, os orbitais eletrônicos dos átomos vizinhos podem se sobrepor, e isto resulta na interação de troca interatômica que faz com que a energia total do cristal dependa da orientação relativa dos *spins* localizados em átomos vizinhos. A interação de troca é responsável pela existência do alinhamento paralelo dos *spins*, ou seja, o ferromagnetismo e antiferromagnetismo, e pode ser mediada por diferentes mecanismos, dependendo do material a ser considerado [61]. Alguns mecanismos serão descritos a seguir.

C. 1 – Troca Direta

A troca direta surge da sobreposição das funções de onda eletrônicas de átomos vizinhos e do princípio de exclusão de Pauli, que exige diferentes propriedades de simetria da parte espacial e de *spin* da função de onda. A interação de troca direta é de curto alcance, e por isso as distâncias interatômicas não podem ser muito grandes, senão a integral de troca direta não é grande o suficiente para vencer a energia térmica, e o sistema ficando paramagnético. Para o sistema de dois elétrons, a energia é definida pela diferença entre as energias de configuração paralela e antiparalela. Já para um sistema de muitos elétrons, a energia de troca é dado pelo valor esperada da Hamiltoniana de Heisenberg [62]:

$$H = -2 \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (\text{C.1})$$

Onde J_{ij} é a integral de troca que descreve o acoplamento entre dois *spins* representado pelos operadores \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j . Na Figura C.1 é possível ver o comportamento da integral de troca com relação à distância interatômica.

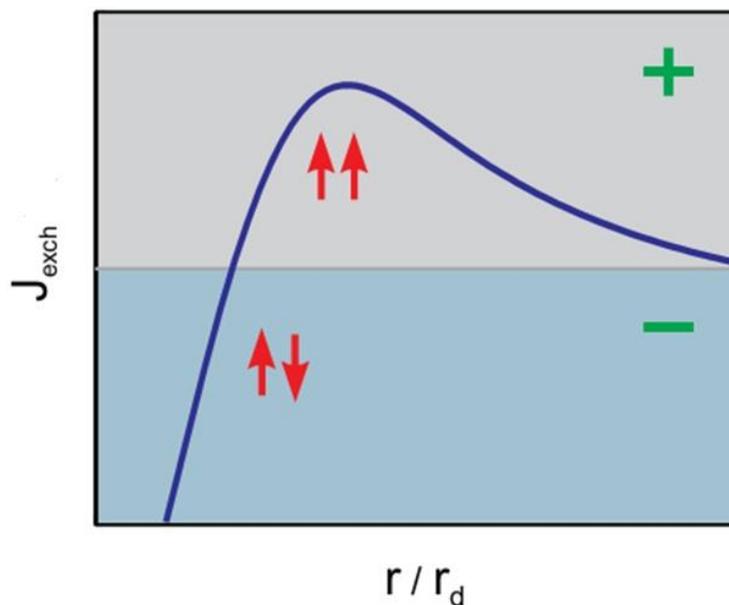


Figura C.1 - Energia de troca direta em função da distância interatômica r dividido pelo raio da camada d r_d . O valor negativo da energia de troca resulta em um estado antiferromagnético, enquanto os valores positivos leva a um acoplamento ferromagnético dos *spins*. A curva é conhecida como curva de Bethe-Slater [62].

C.2 – Interação de Supertroca

Em sólidos, ocorre com frequência de dois íons magnéticos estarem separados por íons não magnéticos. É possível que os íons magnéticos tenham sua interação magnética mediada pelos elétrons de seus átomos vizinhos não magnéticos. Esse tipo de interação é chamada de Supertroca, e é um tipo de interação de troca indireta bastante comum em óxidos.

Na Figura C.2 está representada a interação de supertroca para o Óxido de Manganês (MnO). A interação entre os átomos de Mn é mediada pelos átomos de Oxigênio através da sobreposição da banda $3d$ do Mn com a $2p$ do O.

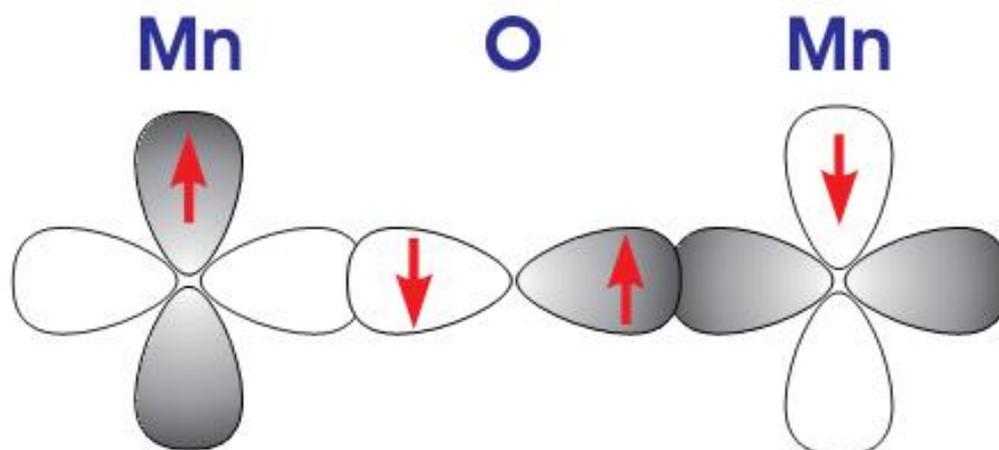


Figura C.2 – Esquema da interação de supertroca entre dois átomos de Mn mediado pelo átomo de O [62].

Na interação de supertroca, na maioria dos casos o acoplamento entre os *spins* é antiferromagnética. Na Figura C.3 possui um esquema onde pode ser visto porque isto ocorre.

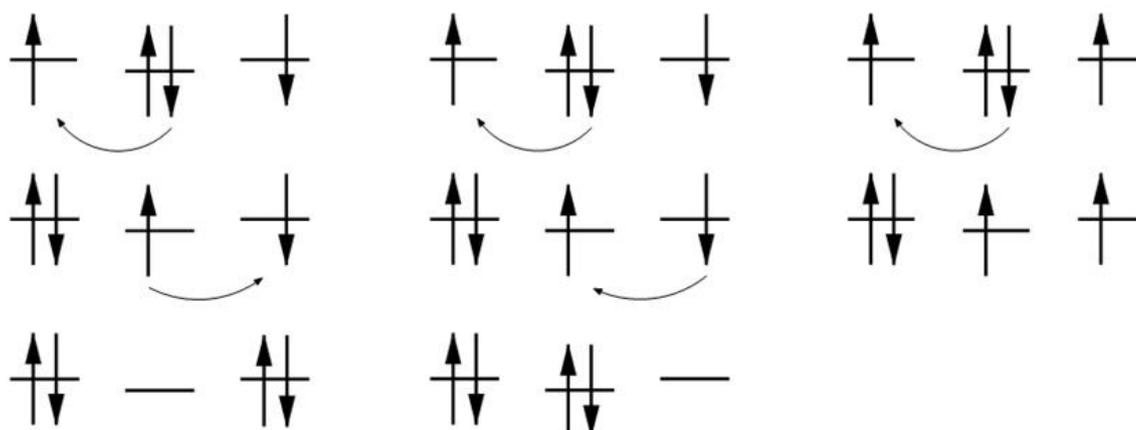


Figura C.3 - Simple esquema da supertroca. Aqui, o orbital no sítio central é diferente dos orbitais nos lados. Tipicamente, no centro há um orbital *p* do átomo de oxigênio acoplado a dois orbitais *d*. Para spins antiparalelos sobre os orbitais *d* há duas maneiras com dois processos consecutivos de salto. Para spin paralelo, o princípio de Pauli suprime o segundo processo salto [64].

C.3 - Interação RKKY

A interação indireta RKKY (Rudermann, Kittel, Kasuya e Yoshida) é um importante mecanismo quando não há uma superposição direta das funções de onda dos elétrons, geralmente das camadas *d* e *f*. Este mecanismo explica o acoplamento magnético entre as camadas *4f* das terras raras. Os elétrons *4f* são localizados, ou seja, eles possuem um raio médio muito menor do que as distâncias interatômicas, de modo que não haja uma sobreposição direta dos orbitais *4f* entre átomos vizinhos. Nesse caso a interação entre dois momentos magnéticos nos sítios *i* e *j* é mediado pela polarização dos elétrons de condução. A característica deste mecanismo é um comportamento oscilatório da integral de troca *J*, que muda de sinal em função da distância entre os momentos localizados [62].

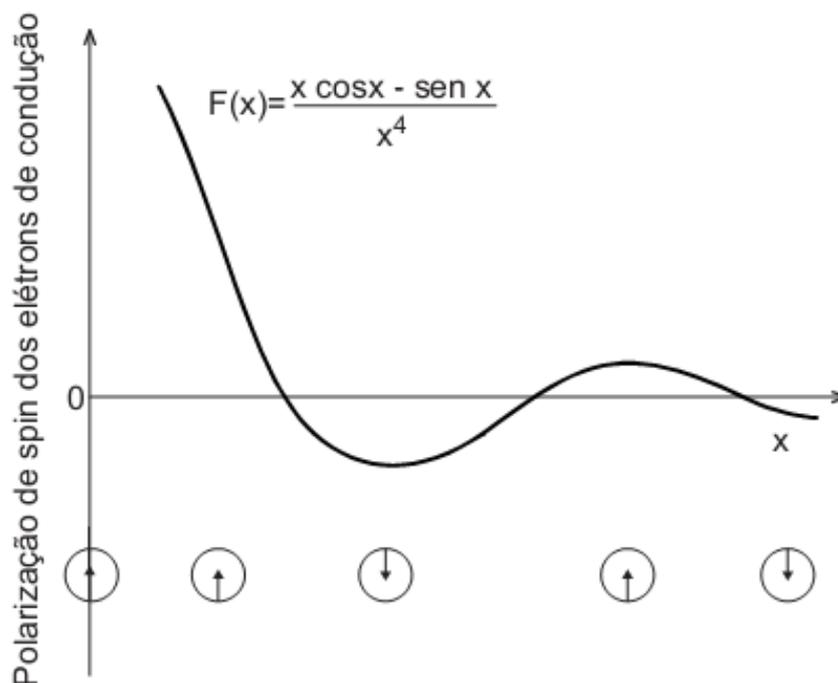


Figura C.4 - Dependência com a distância da integral de troca na interação indireta em metais, de acordo com o modelo RKKY [61].

Na Tabela C.1 é possível ver a ordem de grandeza das paredes de domínios e de algumas interações magnéticas que foram discutidas.

Símbolo	Comprimento	Valor típico (nm)
d_a	Distância interatômica (Fe)	$2,5 \times 10^{-1}$
d_{tr}	Alcance da interação de troca	$\sim 10^{-1} - \sim 1$
d_{RKKY}	Alcance da interação de RKKY	$\sim 10^{-1} - \sim 10$
D_{crit}	Tamanho máximo de domínio	$10 - 10^4$
δ	Largura de parede de domínio	$\sim 1 - \sim 10^2$
d_{tr}	Comprimento de troca	$\sim 1 - \sim 10^2$
d_{ds}	Comprimento de difusão de spin	$\sim 10 - 10^2$
l_{lcm}	Livre caminho médio	$\sim 1 - 10^2$
ζ	Comprimento de coerência	$\sim 1 - 10^2$
λ_F	Comprimento de onda de Fermi/metálico	$\sim 0,1$
λ_F	Comprimento de onda de Fermi/semicondutor	$\sim 10^2$

Tabela C.1 - Alguns comprimentos relevantes no magnetismo e suas magnitudes características [65].

Referências

- [1] T. Graf, S. P. Parkin, and C. Felser. Heusler compounds - A material class with exceptional properties. *IEEE Trans. Magn.*, **47** (2011) 367.
- [2] Tanja Graf, Claudia Felser, Stuart S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Prog. Solid State Chem.*, **39** (2011) 1.
- [3] P. Wang and Z. M. Stadnik. Magnetic properties and ^{155}Gd Mossbauer spectroscopy of the rare-earth Heusler compound Cu_2GdIn . *J. Phys: Condens. Matter*, **19** (2007) 346235.
- [4] Bradley, A. J. and Rodgers, J. W. The crystal structure of the Heusler alloys. *Proc. Roy. Soc. A*. **144** (1934) 340.
- [5] A. Planes, L. Mañosa, A. Saxena (Eds.). *Magnetism and Structure in functional materials*. Springer Series in Materials Science. **79** (2005).
- [6] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, B. Martínez. Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys. *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 224413.
- [7] K. U. Neumann, J Crangle, D. Visser, N.K. Zayer and K.R.A. Ziebeck. An investigation of the magnetism of the rare earth Heusler alloy Cu_2GdIn using SQUID magnetometry. *Phys. Lett. A*, **177** (1993) 99.
- [8] D. Bombor, C. G. F. Blum, O. Volkonskiy, S. Rodan, S. Wurmehl, C. Hess and B. Buchner. Half-Metallic Ferromagnetism with Unexpectedly Small Spin Splitting in the Heusler Compound Co_2FeSi . *Phys. Rev. Lett.*, **110** (2013) 066601.
- [9] J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers; Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 1745.
- [10] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser. Crystal structure of new Heusler compounds. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635** (2009) 976.

- [11] H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, and C. Felser. Electronic structure, magnetism and disorder in the Heusler compound Co TiSn. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (2007) 1587.
- [12] I. Galanakis and P. H. Dederichs. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 174429.
- [13] Y. V. Kudryavtseva, N.V. Uvarov, V.N. Lermolenko, I.N. Glavatsky, J. Dubowik. Electronic structure, magnetic and optical properties of Fe₂MnGa Heusler alloy. *Acta Materialia*, **60** (2012) 4780.
- [14] T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida. Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Fe–Mn–Ga shape memory alloy. *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 082508.
- [15] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos and P. H. Dederichs. Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (2006) 765.
- [16] Nanomag – Riken. Disponível em: http://www.riken.jp/lab-www/nanomag/research/heusler_e.html. Acesso em abril de 2012.
- [17] Y. Takamura, R. Nakane, and S. Sugahara. Analysis of L₂₁ -ordering in full-Heusler Co₂FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing. *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 07B109.
- [18] S. Wurmehl, M. C. M. Alves, J. Morais, V. Ksenofontov, S. R. Teixeira, G. Machado, G. H Fecher and C. Felser. Structural properties of the quaternary Heusler Alloys Co₂Cr_{1-x}Fe_xAl. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40** (2007) 1524.
- [19] E. C. Passamani, V. P. Nascimento, C. Larica, A. Y. Takeuchi, A. L. Alves, J. R. Provetib, M.C. Pereirac, J. D. Fabris. The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy. *J. Alloys & Compd.*, **509** (2011) 7826.
- [20] E. C. Passamani, C. Córdova, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica. Magnetic Studies of Fe-doped martensitic Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}-type Heusler alloys. *J. Phys. Appl. Phys.*, **42** (2009) 215006.

- [21] F. C. Sardinha. O Efeito Magnetocalórico Nas Ligas Heusler $\text{Ni}_{54}[\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x]_{19}\text{Ga}_{27}$. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal do Espírito Santo (2008).
- [22] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, Lluís Mañosa and A. Planer. Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 014412.
- [23] L. Sandoval, H. M. Urbassek and P. Entel. The Bain versus Nishiyama-Wassermann path in the martensitic transformation of Fe. *New J. Phys.*, **11** (2009) 103027.
- [24] A. Planes, L. Mañosa and M. Acet. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, **21** (2009) 233201.
- [25] M. Elfazani, M. DeMarco, S. Jha, G. M. Julian, J. W. Blue. Hyperfine magnetic field at cadmium impurity in Heusler alloys Ni_2MnGa , Ni_2MnIn , Cu_2MnIn , and Au_2MnIn . *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 2043.
- [26] E. Sasioglu, L. M. Sandratskii, P. Bruno. Role of the conduction electrons in mediating exchange interactions in Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 064417.
- [27] P.J. Webster and K. R. Ziebeck. The Paramagnetic Properties of Heusler Alloys Containing Iron. *Phys. Lett. A*, **98** (1983) 51.
- [28] P. J. Webster. Magnetic phase transitions in the $\text{Pd}_{2-x}\text{Cu}_x\text{MnIn}$ system. *J. Appl. Phys.*, **52** (1981) 2040.
- [29] P.J. Webster and M.R.I. Ramadan Magnetic Order In Palladium-Based Heusler Alloys Part 1: $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$ and $\text{Pd}_2\text{MnSn}_{1-x}\text{Sb}_x$. *J. Magn. Magn Mat.*, **5** (1977) 51.
- [30] P.J. Webster and M.R.I. Ramadan Magnetic Order In Palladium-Based Heusler Alloys Part 2: $\text{Pd}_2\text{MnIn}_{1-y}\text{Sb}_y$. *J. Magn. Magn Mat.*, **13** (1979) 301.

- [31] D. J. W. Geldart and P. Ganguly. Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , and Cu_2MnSn . *Phys. Rev. B*, **1** (1970) 3101.
- [32] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck. Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements - Part 2. H. P. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Springer-Berlin. **19** (1988).
- [33] M. S. Reis. A Reinvenção da Geladeira. *Sci. Amer. Brasil*, **34** (2005) 44.
- [34] W. F. Giaque and D. P. MacDougall Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev.*, **43** (1933) 768.
- [35] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneider. Giant magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$. *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4494–7.
- [36] A. M. Tishin, K. A. Gschneider, Jr. and V. K. Pecharsky. Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region. *Phys. Rev.*, **59** (1999) 503.
- [37] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesan. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature*, **392** (1998) 794.
- [38] I. Galanakis and P. H. Dederichs. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 134428.
- [39] R. A. de Groot and F. M. Mueller. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 2024.
- [40] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein and R. A. de Groot. Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. *Rev. Mod. Phys.*, **80** (2008) 315.
- [41] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloy. *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 174429.
- [42] M. Zhanga, Z. Liu, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, J. Chen, G. Wu, X. Zhang, G. Xiao. Is Heusler compound Co_2CrAl a half-metallic ferromagnet: electronic band structure, and transport properties. *J. of Magn. Magn. Mater.*, **277** (2004) 130.

- [43] Z. Yao, S. Gong, J. Fu, Y-S. Zhang, K-L. Yao. Half-metallic ferromagnetism of the full-Heusler compound Co_2MnP : A first-principles study. *Solid State Comm.*, **150** (2010) 2239.
- [44] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida and K. Oikawa. Magnetic and martensitic transformations of NiMnX_2 ($X=\text{In, Sn, Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004) 4358.
- [45] W. Ito, Y. Imano, R. Kainuma, Y. Sutou, K. Oikawa, And K. Ishida. Martensitic and Magnetic Transformation Behaviors in Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloys. *Met. Mat. Trans. A*, **38** (2007) 759.
- [46] I. S. Oliveira e V. L. B. Jesus. *Introdução Física do Estado Sólido*. Editora Livraria da Física, São Paulo, **Vol. 1**, 1ª edição, 2005.
- [47] Quantum Design. Disponível em: <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>. Acesso em: maio de 2012.
- [48] Shimadzu. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/thermal/dsc-60.shtml>. Acesso em fevereiro de 2013.
- [49] UFSC. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>. Acesso em: Fevereiro de 2013.
- [50] FASUL. Disponível em: http://www.fasul.edu.br/pasta_professor/arquivos/54/8138_dsc.pdf. Acesso em: Fevereiro de 2013.
- [51] Propfis. Disponível em: www.propfis.org/index_arquivos/lectures/e1p12.pdf. Acesso em: Fevereiro de 2013.
- [52] A. Y. Takeuch. *Técnicas de Medidas Magnéticas*. Coleção CBPF Tópicos de Física, Rio de Janeiro, **Vol. 7**, 1ª edição, 2010.
- [53] D. J. W. Geldart and P. Ganguly. Hyperfine Fields and Curie Temperatures of the Heusler Alloys Cu_2MnAl , Cu_2MnIn , and Cu_2MnSn . *Phys. Rev. B*, **1**, (1970) 3101.

- [54] B. R. Coles, W. Hume-Rothery, H. P. Myers. The Structure and Properties of the Alloy Cu_2MnIn . Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Phys. Scien., **196** (1949) 125.
- [55] M. Tenhover, P. Boolchand and J. Wang. Magnetic Hyperfine Interactions and Compositional Short Range Order in The Heusler Alloys $\text{Cu}_2\text{MnIn}_{1-x}\text{Sn}_x$. J. Magn. and Magn. Mat., **20** (1980) 158.
- [56] S. Foner, "Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer," Rev. Sci. Instrum., **30** (1959) 548.
- [57] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro e A. Y. Takeuch. Técnicas de Magnétometria. Revista Brasileira de Ensino de Física, **22** (2000) 406.
- [58] W. Burgei, M. J. Pechan, H. Jaeger. A simple vibrating sample magnetometer for use in a materials physics course. Am. J. Phys., **71** (2003) 825.
- [59] B. D. Cullity and C. D. Graham. Introduction to Magnetic Materials. Second Edition (2008).
- [60] WIKIPÉDIA. Código Aberto. Disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/File:Faraday_field.png. Acesso em Janeiro 2013.
- [61] A. P. Guimarães. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [62] O. Gaier. A study of exchange interaction, magnetic anisotropies, and ion beam induced effects in thin films of Co_2 -based Heusler compounds. PhD thesis. Technical University of Kaiserslautern, 2009.
- [63] N. W. Ashcroft N. and N. D. Mermim. Física do Estado Sólido. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [64] E. Pavarini, E. Koch, F. Anders, and M. Jarrell Correlated Electrons: From Models to Materials. Modeling and Simulation. Forschungszentrum Julich, **Vol. 2** 2012.
- [65] A.P. Guimarães. Introdução ao Nanomagnetismo. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006.