



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ANDIRA NURRIELLI DE OLIVEIRA COSTA**

**EFEITOS DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS  
MULTIFUNCIONAIS DE COMPOSIÇÃO NOMINAL**

**Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>**

Imperatriz - MA

2019

**ANDIRA NURRIELLI DE OLIVEIRA COSTA**

**EFEITOS DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS  
MULTIFUNCIONAIS DE COMPOSIÇÃO NOMINAL**

**Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Donizeth dos Reis. Coorientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luzeli Moreira da Silva, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Danusa do Carmo.

Imperatriz - MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

de Oliveira Costa, Andira Nurrielli.

EFEITOS DA PRESSÃO NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E  
MAGNÉTICAS DE COMPOSTOS MULTIFUNCIONAIS DE COMPOSIÇÃO  
NOMINAL Ni50Mn35In15 / Andira Nurrielli de Oliveira Costa.

- 2019.

82 f.

Coorientador(a) 1: Luzeli Moreira da Silva.

Coorientador(a) 2: Danusa do Carmo.

Orientador(a): Ricardo Donizeth dos Reis.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do  
Maranhão, Imperatriz - Ma, 2019.

1. Ligas Heusler. 2. Estrutura Cristalina. 3.  
Magnetismo. 4. Pressão. I. do Carmo, Danusa. II.  
Donizeth dos Reis, Ricardo. III. Moreira da Silva,



## UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA

Centro de Ciências de Imperatriz - CCIM

Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado da aluna Andira Nurrielli de Oliveira Costa apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 15/01/2019.

### COMISSÃO JULGADORA:

- Prof. Dr. Ricardo Donizeth dos Reis (PPGCM/UFMA e LNLS) – Presidente e Orientador.
- Prof. Dr. Adenilson Oliveira dos Santos (PPGCM/UFMA) – Avaliador interno.
- Prof. Dr. Alexandre Magnus Gomes Carvalho (LNLS) – Avaliador externo.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por sempre me dar força e perseverança para realização de mais um sonho de muitos que ainda estão por vir.

Ao meu orientador Ricardo Reis por todos os conhecimentos transferidos através das discussões, por me nortear ao longo deste trabalho, pelas horas dedicadas e por toda atenção.

Às minhas co-orientadoras Luzeli Silva e Danusa do Carmo que além das críticas e conselhos, me auxiliaram ao longo do desenvolvimento deste trabalho com valiosas sugestões.

Ao professor Adenilson Santos e ao Laboratório de Difração de Raios X da UFMA pela colaboração com os experimentos de difração de raios X.

Ao Grupo de Metais e Ligas da UNICAMP pela colaboração com as medidas de magnetização realizadas.

Aos membros do Laboratório de Materiais Metálicos da UFMA, Jessica, Andreza, Ronaldo, Ronilson, e em especial à Edileide, pela amizade e por me ajudarem na realização de parte deste trabalho.

Aos membros da linha XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Narcizo, Kelin, Fabio, Ulisses, Jairo, Marcos, Bárbara, Rodrigo, Gustavo, Lucas, Elijah, Leonardo, Eduardo, Judá e Vitória, por toda amizade, apoio e auxílio na realização de grande parte deste trabalho.

Aos amigos do Mestrado em Ciência dos Materiais que me acompanharam nesta caminhada, aos que ficaram pelo caminho e aos que já terminaram essa jornada, Bernardo, Jéssica, Ronaldo, Laís e Marcus.

Aos demais colegas que fiz no decorrer do mestrado e que de alguma forma me ajudaram no seu desenvolvimento, Leonardo, João, Tiago e Diego.

Aos meus pais Amélia e Manoel por sempre estarem ao meu lado me apoiando em todos os momentos de minha vida, por serem minhas maiores inspirações, por todo cuidado, amor e dedicação, vocês que são para mim grandes exemplos de profissionais e de pessoas, obrigada por sempre me ensinarem a importância do estudo e de que nunca se deve desistir de lutar.

Ao meu irmão Samuel por estar sempre torcendo pelo meu sucesso e, mesmo de longe, sempre demonstrar ser meu grande amigo e contribuir para as vitórias que obtive até hoje.

Ao Henrique por todo apoio, paciência e amor sempre que precisei.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos vocês, muito obrigada!

*“Por vezes, sentimos que aquilo que fazemos não  
é, senão, uma gota de água no mar. Mas o mar  
seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

(Madre Teresa de Calcutá)

## RESUMO

COSTA, Andira Nurrielli de Oliveira. **Efeitos da pressão nas propriedades estruturais e magnéticas de compostos multifuncionais de composição nominal Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>.** Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Maranhão. Imperatriz – MA. 82 f. 2019.

Neste trabalho utilizamos a pressão hidrostática para ajustar as propriedades estruturais de compostos da família de Heusler e então verificar os efeitos da contração da rede cristalina nas propriedades magnéticas desses materiais. Foram estudados dois compostos policristalinos sintetizados com base na estequiometria Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>, mas que apresentaram estruturas cristalinas diferentes à temperatura ambiente.

Medidas de difração de raios X (DRX) analisadas pelo refinamento Rietveld mostraram que uma das amostras de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>, aqui denominada como A133, apresenta duas fases cristalinas em temperatura e pressão ambiente, uma fase cúbica (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m) e outra monoclinica modulada (grupo espacial I2/m), já a segunda amostra, A139, apresentou apenas a fase cúbica (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m). Medidas de DRX em função da temperatura mostraram que a segunda fase da amostra A133 (fase monoclinica modulada) é a responsável pela fase martensítica da amostra a qual se estabiliza quando a temperatura é reduzida para 250 K. No caso da amostra A139, nenhuma alteração da estrutura foi observada com a variação da temperatura.

Através de medidas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético observamos que o composto A133 apresentou transição magnética do estado paramagnético (PM) para ferromagnético (FM) na fase austenítica em 311 K, seguida de uma transição magneto-estrutural de primeira ordem da fase austenítica FM para uma fase martensítica antiferromagnética (AFM) entre 290 K e 276 K e de uma nova transição magnética do estado AFM para FM na fase martensítica em 194 K. Enquanto que para o composto A139 observou-se apenas uma transição de magnética de segunda ordem, do estado PM para FM em torno de 316 K. Com o aumento do campo magnético as temperaturas de transição magneto-estruturais e a histerese térmica diminuem na amostra A133, enquanto que na amostra A139 a magnetização aumenta consideravelmente enquanto que a temperatura de transição magnética é deslocada para temperaturas mais altas.

A aplicação de pressão nestes dois materiais mostrou efeitos distintos, enquanto para a amostra A133 o aumento da pressão faz surgir a fase cúbica em 10 GPa, para a amostra A139 observamos o surgimento da fase martensítica a partir de 6 GPa. Medidas realizadas na descompressão mostraram que A133 possui memória de forma de sua estrutura quando submetida a altas pressões, enquanto para a amostra A139 o processo foi totalmente reversível.

Com objetivo de entender o impacto nas propriedades magnéticas causado pelas mudanças induzidas pela pressão na estrutura cristalina dos materiais, nós desenvolvemos uma célula de pressão de diamantes adaptada para realizar medidas de magnetização no equipamento comercial MPMS. A célula de pressão foi comissionado e se mostrou eficiente para pressões de até 10 GPa. Esta nova instrumentação irá ajudar no entendimento futuro dos materiais estudados neste trabalho e abrirá um leque novo de oportunidades para estudo de propriedades magnéticas sob pressão em diversos outros materiais.

De uma forma geral, os resultados obtidos neste trabalho indicam que a estrutura cristalina das ligas Heusler Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> pode ser alterada por meio de aplicação de pressão, o que causa modificações nas propriedades magnéticas destes materiais, aumentando o potencial dos mesmos para aplicações tecnológicas.

**Palavras-chave:** ligas Heusler, estrutura cristalina, magnetismo, pressão.

## ABSTRACT

COSTA, Andira Nurrielli de Oliveira. **Pressure effects on the structural and magnetic properties of the multifunctional compounds of nominal composition Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>.** Dissertation (Master's Degree in Materials Science). Federal University of Maranhão. Imperatriz – MA. 82 f. 2019.

Here we report the use hydrostatic pressure to tune the structural properties of the Heusler compounds and then to verify the effects of the lattice contraction on their magnetic properties. Two polycrystalline compounds with nominal composition of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>, but with different crystalline structures at room temperature, were studied.

X-ray diffraction (XRD) analysis by Rietveld method showed that the first Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> samples, A133, present two crystalline phases at ambient pressure and temperature conditions, cubic (space group Fm $\bar{3}$ m) and monoclinic modulated (space group I2/m) structural phase, while the second sample, A139, present only the cubic (space group Fm $\bar{3}$ m) phase. XRD measurements as a function of temperature have shown that the second phase of sample A133 (monoclinic modulated phase) is responsible for the martensitic phase of the sample which stabilizes when the temperature is lower than 250 K. In contrast, for the sample A139 no structural change was observed with temperature variation.

Magnetization measurements as a function of temperature and magnetic field showed that the compound A133 shows a magnetic transition from paramagnetic (PM) to ferromagnetic (FM) in the austenitic phase at 311 K, followed by a first order magnetic-structural transition of the FM austenite phase for an antiferromagnetic (AFM) martensitic phase between 290 K and 276 K, and the new magnetic transition from the AFM state to FM in the martensitic phase at 194 K. While for the A139 compound only a second-order magnetic transition was observed, from the PM to FM state around 316 K. With the increase of the magnetic field the magneto-structural transition temperatures and the thermal hysteresis decrease in the sample A133, while for the A139 sample the magnetization increases considerably while the magnetic transition temperature is shifted to higher temperatures.

The application of pressure in these two materials showed different effects, while for A133 compound the increase of pressure causes the cubic phase to stabilize in 10 GPa, for the A139 sample we observe the appearance of the martensitic phase for pressures higher than 6 GPa. Measurements performed during decompression showed that A133 had structural shape memory, while for A139 sample the process was completely reversible.

In order to further understanding the impact of the structural changes on magnetic properties of the studied materials, we developed a new diamond pressure cell to perform magnetization experiments on the commercial equipment MPMS. The cell was them commissioned and showed the efficiency for magnetization experiment under high pressure (up to 10 GPa). This new instrumentation will certainly help on the understanding of the magnetic properties of these materials as well of the other similar compounds.

In general, the results obtained indicates that the crystalline structure of the Heusler Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> compounds can be altered by applying pressure, which should also induces changes in the macroscopic properties of these materials and may increase their potential for technological applications.

**Key words:** Heusler alloys, crystalline structure, magnetism, pressure.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Pentágono mostrando os vários graus de liberdade dos elétrons fortemente correlacionados nos sólidos, que respondem aos estímulos externos. Esses fortes acoplamentos conduzem às múltiplas funções desses materiais. Adaptado da referência [1]..... 1
- Figura 2.1** – Representação das estruturas (a) L<sub>2</sub><sub>1</sub>, (b) C<sub>1</sub><sub>b</sub>, (c) B<sub>2</sub> e (d) A<sub>2</sub>. Adaptado da referência [37]..... 6
- Figura 2.2** – Possíveis elementos para uma liga Heusler. Os elementos em azul, marrom e rosa podem ocupar as posições X, Y e Z, respectivamente. Referência [41]. ..... 7
- Figura 2.3** – Representação esquemática da TFM. (a) Distorção de Brain de uma austenítica cúbica para uma martensítica tetragonal. (b) Estrutura inicial na fase austenítica. (c) Estrutura martensítica após distorção da rede de Brain, essa é uma estrutura que nunca foi observada nos experimentos. Cisalhamento realizado por (d) geminação e (e) escorregamento dos planos. Adaptado da referência [47]. ..... 9
- Figura 2.4** – Representação esquemática da célula unitária da (a) estrutura martensítica tetragonal. E a correlação entre a (b) célula unitária tetragonal, vista no plano (110), e a estrutura martensítica modulada (c) 6M e (d) 10M monoclinica, e não modulada (e) 4O ortorrômbica. Adaptado da referência [47]. ..... 10
- Figura 2.5** – Representação esquemática do EMF. A estrutura inicial austenítica é resfriada para que a estrutura sofra uma TFM. Na fase martensítica a estrutura macroscópica, formada por domínios com orientação diferente, quando submetida a um parâmetro de ordem externo passa a ter qualquer formato desejável devido à redistribuição dos domínios estruturais. Finalmente, pode-se retornar à estrutura inicial aquecendo o sistema. Adaptado da referência [35]. ..... 12
- Figura 2.6** – Representação da transformação martensítica reversa induzida pelo campo magnético à temperatura constante, que causa a superelasticidade magnética. Adaptado da referência [35]..... 12
- Figura 2.7** – Diagrama de fase das ligas Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1+x</sub>In<sub>1-x</sub> onde PM, FM e LM significam estado paramagnético, ferromagnético e baixa magnetização, respectivamente, e A e M indicam as fases austenítica e martensítica, respectivamente. TCA e TCM indicam a temperatura de Curie da fase austenítica e martensítica, respectivamente. T<sub>M</sub> significa temperatura inicial de transição magneto-estrutural martensítica. Adaptado da referência [57]. ..... 13

<b>Figura 2.8</b> – (a) Dados de suscetibilidade para diferentes pressões hidrostáticas registradas no resfriamento. (b) Dados de ciclos de resfriamento (símbolos fechados) e aquecimento (símbolos abertos) em pressões selecionadas para exemplificar a histerese térmica. As temperaturas de transição são marcadas apenas para 0,5 GPa. A inserção mostra a evolução da TCA, $T_M$ , $T_A$ e TCM com a pressão. As linhas representam ajustes lineares aos dados. Adaptado da referência [74]. .....	16
<b>Figura 3.1</b> - Forno a arco voltaico utilizado para preparação das amostras. ....	18
<b>Figura 3.2</b> – Representação geométrica da difração de raios X em uma rede cristalina. Adaptado da referência [77]. .....	19
<b>Figura 3.3</b> – Difratômetro de Raios X Rigaku Miniflex II, modelo 4053-A3.....	20
<b>Figura 3.4</b> – Difratograma da amostra de LaB <sub>6</sub> na temperatura ambiente com tempo de medida de 5 minutos utilizada para calibração das medidas. À esquerda a imagem do difratograma e à direita o difratograma após integração no programa FIT2D. ....	22
<b>Figura 3.5</b> – Equipamento comercial MPMS utilizado para as medidas magnéticas das amostras. ....	27
<b>Figura 3.6</b> – Espectros de fluorescência do rubi em diferentes pressões e temperaturas.....	29
<b>Figura 3.7</b> – Sistema óptico utilizado na linha XDS para determinação da pressão pelo método de luminescências do rubi. Os principais elementos são: emissor de laser azul (a), espelho dicroico (b), fibra óptica (c), espectrômetro (d), computador controlador (e), câmera (f), monitor da câmera (g), emissor de luz (h), suporte da célula de pressão (i). ....	30
<b>Figura 3.8</b> – Interface gráfica do software E-MA utilizado para a calibração do rubi.....	31
<b>Figura 3.9</b> – Célula de bigorna de diamante (DAC, do inglês <i>Diamond Anvil Cell</i> ) convencional fechada (esquerda) e com todas as suas partes de montagem (direita): cilindro, pistão, quatro parafusos que fecham a célula, bases de fixação do diamante (seat e rocker) e respectivos parafusos de fixação das bases. ....	32
<b>Figura 3.10</b> – Suporte de alinhamento para colagem, com seat, diamante e Stycast, em detalhe o diamante devidamente colado no seat. ....	32
<b>Figura 3.11</b> – Alinhamento dos diamantes (esquerda) e gaskets de rênio (quadrado) e de aço inox (redondo) com marcação, identação e furo central (direita).....	33
<b>Figura 3.12</b> – Sistema de eletroerosão (esquerda) e gasket preso ao sistema de alinhamento pronto para furação (direita). ....	35
<b>Figura 3.13</b> – Etapas de montagem final da DAC convencional. (a) colocação das massinhas de apoio do gasket, (b) colocação do gasket para identação, (c) colocação do gasket de aço inox devidamente apoiado, já identado, furado e alinhado com a célula, (d) colocação do manômetro	

no furo do gasket, rubi de tamanho micrométrico, (e) colocação da amostra em pó utilizando agulha metálica, (f) colocação do meio líquido de pressão, mistura 4:1 metanol-etanol.....	36
<b>Figura 3.14</b> – Desenho esquemático do <i>setup</i> para experimentos de DRX sob alta pressão na linha de luz XDS. Dimensões são dadas em metros. Adaptado da referência [79]. .....	37
<b>Figura 3.15</b> – Imagem dos difratogramas medidos em 200 K para as amostras de Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> (a) A133 em 1 GPa e (b) A139 em 10 GPa.....	37
<b>Figura 3.16</b> – (a) Célula de bigorna de diamante (SQUID-DAC) fechada e (b) desenho da SQUID-DAC mostrando os furos nas laterais do corpo, o furo central nos parafusos e os quatro orifícios na extremidade do parafuso.....	39
<b>Figura 3.17</b> – SQUID-DAC fechada no suporte (esquerda) e com todas as suas partes de montagem (direita): corpo, parafusos, bases e suporte que prende a célula, com auxílio de 2 parafusos, para aplicação de pressão. ....	39
<b>Figura 3.18</b> – Etapas de montagem final da SQUID-DAC. (a) diamante colado e higienizado, (b) colocação das massinhas de apoio do gasket, (c) colocação do gasket já identado, furado e alinhado com a célula, (d) colocação do manômetro no furo do gasket, rubi de tamanho micrométrico, (e) colocação da amostra utilizando agulha metálica, (f) célula fechada com rubi, amostra e meio de pressão.....	40
<b>Figura 3.19</b> – SQUID-DAC montada no canudo que será preso na haste do MPMS para realização das medidas de magnetização.....	41
<b>Figura 3.20</b> – Prensa hidráulica. ....	42
<b>Figura 3.21</b> – Espectros de fluorescência do rubi obtidos na célula SQUID-DAC, em temperatura ambiente, para 0 GPa, 4,6 GPa e 8 GPa. ....	42
<b>Figura 3.22</b> – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, 4 T, 1 T, 0,5 T e 0,05 T, medidos no resfriamento e aquecimento para a SQUID-DAC.....	43
<b>Figura 4.1</b> – Célula unitária (a) cúbica do tipo AlCu <sub>2</sub> Ti (grupo espacial Fm3m, nº. 225) e (b) monoclinica modulada 3M do tipo AuSe (supergrupo espacial I2/m, nº. 12).....	45
<b>Figura 4.2</b> – Difratogramas obtidos para as amostras (a) A133 e (b) A139 de Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> em temperatura e pressão ambiente. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Rietveld e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases cúbica e monoclinica modulada, respectivamente. Os difratogramas foram medidos com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . ....	46

- Figura 4.3** – Difratogramas obtidos para a amostra (a) A133 e (b) A139 de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> em função da temperatura, no intervalo de 320 K a 50 K, registrados à pressão ambiente. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .....48
- Figura 4.4** – Difratogramas obtidos para a amostra A133 de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> em função da temperatura, no intervalo de 320 K a 50 K, registrados à pressão ambiente. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases monoclinica modulada e cúbica, respectivamente. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$  .....50
- Figura 4.5** – Difratogramas obtidos para a amostra A139 de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> em função da temperatura, no intervalo de 320 K a 50 K, registrados à pressão ambiente. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes representam as posições de Bragg da fase cúbica. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$  .....51
- Figura 4.6** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em um campo magnético de 0,05 T medidas sob zero field cooled (ZFC símbolo fechado) e field cooled cooling (FCC símbolo aberto) para as amostras (a) A133 e (b) A139 do composto Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. Nos detalhes são mostradas as derivadas das curvas de magnetização de (c) A133 e (d) A139.....54
- Figura 4.7** – Loop das curvas de magnetização isotermas medidas em temperatura ambiente para as medidas (a) A133 e (b) A139 do composto Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. Os detalhes mostram uma ampliação na região entre -1 KOe e 1 KOe para as medidas (c) A133 e (d) A139.....56
- Figura 4.8** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, (a) 0,5 T, (b) 1 T, (c) 2 T e (d) 4 T, medidos no aquecimento (símbolo fechado) e no resfriamento (símbolo aberto) para a amostra A133 do compostos de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. .....58
- Figura 4.9** – Loop das curvas de magnetização isotermas medidas em várias temperaturas, (a) 320 K, (b) 250 K, (c) 150 K, (d) 100 K, (e) 50 K e (f) 10 K, para a amostra A133 do composto Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. Os detalhes (g) a (l) mostram uma ampliação na região entre -0,1 T e 0,1 T ..59
- Figura 4.10** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, (a) 0,5 T, (b) 1 T, (c) 2 T e (d) 4 T, medidos no aquecimento (símbolo fechado) e no resfriamento (símbolo aberto) para a amostra A139 do compostos de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. .....60

<b>Figura 4.11</b> – Loop das curvas de magnetização isotermas medidas em várias temperaturas, (a) 320 K, (b) 250 K, (c) 150 K, (d) 100 K, (e) 50 K e (f) 10 K, para a amostra A139 do composto $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ . Os detalhes (g) a (l) mostram uma ampliação na região entre -0,1 T e 0,1 T ..61	
<b>Figura 4.12</b> – Difratogramas obtidos para a amostra (a) A133 e (b) A139 de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ em função da pressão, no intervalo de 2 GPa a 10 GPa, registrados à 200 K. Os difratogramas subscritos com * correspondem às medidas realizadas na descompressão. Os difratogramas foram medidos com $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .....63	
<b>Figura 4.13</b> – Difratogramas obtidos para a amostra A133 de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ em função da pressão, no intervalo de 2 GPa a 10 GPa, registrados à 200 K. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases monoclinica modulada e cúbica, respectivamente. Os difratogramas suscritos com * correspondem às medidas realizadas na descompressão. Os difratogramas foram medidos com $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .....65	
<b>Figura 4.14</b> – Difratogramas obtidos para a amostra A139 de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ em função da pressão, no intervalo de 2 GPa a 10 GPa, registrados à 200 K. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases cúbica e monoclinica modulada, respectivamente. Os difratogramas suscritos com * correspondem às medidas realizadas na descompressão. Os difratogramas foram medidos com $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .....66	
<b>Figura 4.15</b> – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, (a) 0,05 T, (b) 0,5 T, (c) 1 T e (d) 4 T, para pressões de 0 GPa e 1 GPa, medidos no aquecimento (símbolo fechado) e no resfriamento (símbolo aberto) para a amostra A139 do compostos de $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .....70	

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Coordenadas das subredes CFC da estrutura L <sub>2</sub> .....	7
<b>Tabela 4.1</b> – Parâmetros de rede, ângulo e volume das células unitárias, distâncias entre Mn <sub>1</sub> e seus vizinhos e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld para o composto Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> .....	47
<b>Tabela 4.2</b> – Parâmetros de rede, ângulo e volume das células unitárias, vetor de modulação (q), distâncias entre Mn <sub>1</sub> e seus vizinhos e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Le Bail para o composto Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> em função da temperatura.....	52
<b>Tabela 4.3</b> – Temperaturas de transição magneto-estrutural martensítica (T <sub>M</sub> ) e austenítica (T <sub>A</sub> ), histerese térmica da transição magneto-estrutural ( $\Delta T_{hys}$ ) e temperaturas de Curie austenítica (TCA) e martensítica (TCM) para a amostra A133 do composto Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> em função do campo magnético.....	58
<b>Tabela 4.4</b> – Parâmetros de rede, ângulo e volume das células unitárias, vetor de modulação (q), distâncias entre Mn <sub>1</sub> e seus vizinhos e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Le Bail para o composto Ni <sub>50</sub> Mn <sub>35</sub> In <sub>15</sub> em função da pressão.....	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Antiferromagnético
CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios X
EMC	Efeito Magnetocalórico
EMG	Efeito Magnetocalórico Gigante
EMF	Efeito Memória de Forma
EMMF	Efeito Magnético de Memória de Forma
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FC	Field Cooling
FCC	Field Cooled Cooling
FH	Field Heating
FM	Ferromagnético
MR	Magnetorresistência
PM	Paramagnético
pM	Pré-martensítica
RKKY	Ruderman – Kittel – Kasuya – Yoshida
T <sub>C</sub>	Temperatura de Curie
T <sub>C</sub> <sup>A</sup>	Temperatura de Curie Austenítica
T <sub>C</sub> <sup>M</sup>	Temperatura de Curie Martensítica
T <sub>N</sub>	Temperatura de Néel
T <sub>A</sub>	Temperatura de Transição Magneto-Estrutural Austenítica
T <sub>M</sub>	Temperatura de Transição Magneto-Estrutural Martensítica
TFM	Transformação de Fase Martensítica
TICM	Tensão Induzida por Campo Magnético
WSM	Semimetais de Weyl
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
ZFC	Zero Field Cooled

# SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 .....	6
2. LIGAS DE HEUSLER .....	6
2.1. Propriedades Estruturais das Ligas de Heusler .....	6
2.2. Transição de Fase Martensítica.....	8
2.3. Efeito de Memória de Forma .....	11
2.4. Ligas Heusler de Ni-Mn-In .....	13
CAPÍTULO 3 .....	17
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	17
3.1. Preparação das Amostras .....	17
3.2. Difração de Raios X.....	18
3.2.1. Medidas de Difração de Raios X.....	20
3.2.2. Medidas de Difração de Raios X em Função da Temperatura .....	21
3.2.3. Refinamento Estrutural.....	22
3.3. Medidas de Magnetização .....	24
3.3.1. Magnetismo em Sólidos .....	24
3.3.2. Magnetometria.....	26
3.4. Medidas em Função da Pressão .....	28
3.4.1. Método de Luminescência do Rubi.....	28
3.4.2. Preparação da Célula de Pressão para Experimentos de Difração de Raios X .....	31
3.4.3. Medidas de Difração de Raios X em Função da Pressão .....	36
3.4.4. Preparação da Célula de Pressão para Experimentos de Magnetização.....	38
3.4.5. Medidas de Magnetização em Função da Pressão .....	41
CAPÍTULO 4 .....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
4.1. Compostos $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ .....	44
4.1.1. Medidas de Difração de Raios X.....	44
4.1.2. Medidas de Difração de Raios X em Função da Temperatura .....	48
4.1.3. Medidas de Magnetização .....	53
4.1.4. Medidas de Difração de Raios X em Função da Pressão .....	62

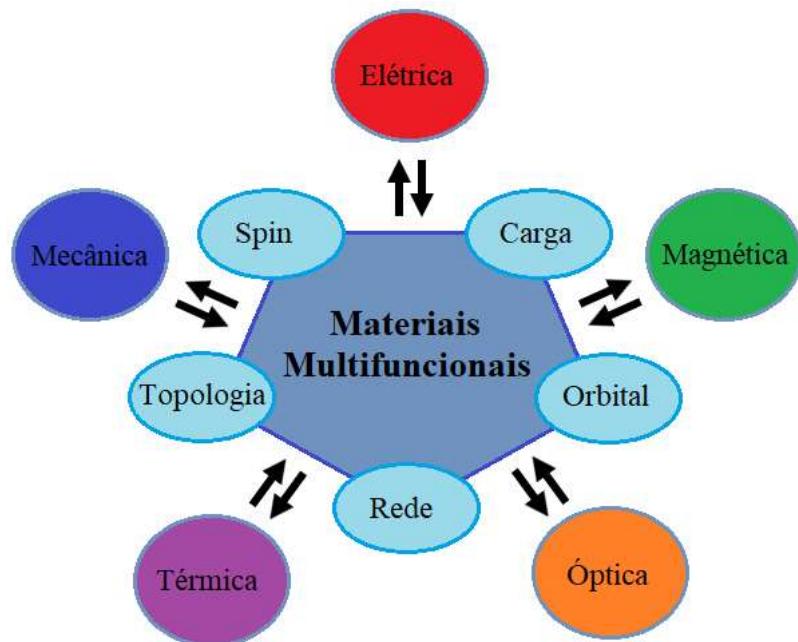
4.1.5. Medidas de Magnetização em Função da Pressão .....	68
CAPÍTULO 5 .....	71
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	71
OUTRAS ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O MESTRADO .....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74

# CAPÍTULO 1

---

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais multifuncionais estão em bastante evidência atualmente por serem materiais que possuem diversas propriedades, fenômenos e funções, que não estão presentes em elementos individuais, mas são percebidos quando um grande número de elementos se reúne. No interior dos materiais, esses fenômenos são frequentemente vistos devido à interação dos estados eletrônicos que possuem vários graus de liberdade: carga, spin e orbital, e são caracterizados pela natureza topológica determinada pelo potencial atômico na estrutura da rede cristalina, conforme esquematicamente mostrado na Figura 1.1. Esses cinco atributos são acoplados e determinam as respostas gerais aos estímulos termodinâmicos externos, como por exemplo temperatura, campo magnético e pressão, que aparecem em forma de propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, térmicas e mecânicas nesses materiais<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.1** – Pentágono mostrando os vários graus de liberdade dos elétrons fortemente correlacionados nos sólidos, que respondem aos estímulos externos. Esses fortes acoplamentos conduzem às múltiplas funções desses materiais. Adaptado da referência [1].

Um exemplo desses materiais multifuncionais são as ligas de Heusler, descobertas em 1903 quando o engenheiro e químico alemão Friedrich Heusler, pesquisando ligas com Cu-Mn-Z (Z: Al, Sn, Sb, Bi, In), descobriu que era possível obter ligas ferromagnéticas (FM) usando em sua composição materiais paramagnéticos (PM), diamagnéticos (DM) ou antiferromagnéticos (AFM)<sup>[2]</sup>. Essas ligas de Heusler atraem atenção principalmente devido à suas propriedades estruturais, magnéticas e eletrônicas, e também pela grande variedade de elementos químicos que possibilitam a formação de compostos com estrutura cristalina característica dessas ligas<sup>[3,4]</sup>.

As ligas de Heusler são compostos intermetálicos ternários que possuem características estequiométricas que as subdividem em duas categorias, podendo ser classificadas como ligas do tipo *full-Heusler*, com estequiometria  $X_2YZ$ , e as ligas do tipo *half-Heusler*, com a estequiometria  $XYZ$ , sendo X e Y metais nobres ou de transição, e Z um metal do tipo s-p. Embora sejam divididas em duas categorias, ambas possuem estrutura cristalina cúbica, sendo que as variações pertencentes devem-se ao grau de ordem e desordem química estrutural da liga<sup>[4,5]</sup>.

Esta classificação das ligas está relacionada com a forma em que os átomos estão distribuídos na estrutura cúbica característica. As estruturas mais comuns são: a  $C1_b$  (fase semi-ordenada) com vacância na subrede C na posição do átomo X, a  $A2$  (fase completamente desordenada), sendo que esta ocorre entre os átomos X e Y ou Y e Z, a  $B2$  (fase parcialmente desordenada) que envolve os átomos Y e Z, e a fase  $L2_1$  (fase totalmente ordenada)<sup>[6]</sup>.

A variação no ordenamento estrutural dessas ligas está diretamente relacionada com o tratamento térmico ao qual as amostras são submetidas durante ou após a síntese desses materiais, que ao passarem pelo processo de *annealing* têm suas estruturas modificadas ou não, induzindo assim, o surgimento das fases do material, dependente da temperatura aplicada<sup>[7]</sup>. Porém, já está bem estabelecido que não só as propriedades estruturais, mas também as magnéticas podem ser bastante alteradas pela mudança do grau ou do tipo de ordem ou desordem química destes materiais, assim como pela substituição de um elemento por outro<sup>[8]</sup>. Em muitos casos, as composições *off-stoichiometric* também são referidas como ligas de Heusler. Nas composições *off-stoichiometric*, as ligas de Heusler à base de Ni-Mn passam por uma transformação de fase martensítica (TFM).

Essas ligas são conhecidas por exibirem essa transformação estrutural martensítica na proximidade de uma fase FM, que muda a estrutura e o magnetismo dessas ligas, gerando efeitos bastante interessantes que também têm atraído muita atenção devido às múltiplas

propriedades funcionais que as tornam materiais “inteligentes” promissores para aplicações tecnológicas em refrigerantes magnéticos, atuadores, sensores Hall, transdutores, spintrônica e informações quânticas [9-14]. A origem dos fundamentos multifuncionais, tais como o efeito de memória de forma (EMF) [15-17], efeitos magnetocalórico (EMC) [18,19], efeito barocalórico [20] magnetoestrição e superelasticidade [17], nesses materiais depende da conexão entre as instabilidades estruturais e os graus magnéticos de liberdade.

Dentre as diversas ligas de Heusler  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_x$  ( $\text{Z}$ : Ga, In, Sn e Sb), o composto de estequiometria  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  é de longe o sistema mais estudado devido à sua grande tensão induzida por campo magnético (TICM), cerca de 10%, com potencial para aplicações em novos dispositivos multifuncionais, tais como sensores e atuadores [21-23]. Além disso, a recente descoberta de *skyrmions* neste material, aumentou ainda mais o interesse no seu entendimento do ponto de vista da ciência básica e também abriu novas aplicações potenciais para este material no campo da spintrônica [24].

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  é um material multiferróico com dois parâmetros de ordem ferróica, ou seja, magnetização espontânea e deformação espontânea, que aparecem abaixo das temperaturas de transição de fase ferromagnéticas e ferroelásticas (martensítica), ~ 370 K e 210 K respectivamente [25,26]. Nessa liga, a transição martensítica é precedida por uma transição de fase pré-martensítica (pM) em torno de 260 K [27,28]. Ambas as fases martensítica e pM exibem um acoplamento muito forte entre os dois parâmetros de ordem feroica, ou seja, acoplamento magneto-elástico, que é responsável pela grande TICM.

A grande TICM também está intimamente ligada à existência de uma estrutura modulada de longo período da fase martensítica na liga  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  [27,29]. Como a fase modulada do  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  aparece através de uma fase pM modulada e não diretamente da fase austenítica após sua distorção de Bain, entender as características da fase pM e seu efeito na transformação da fase martensítica tem sido um tema de intensa pesquisa nos últimos anos [26,30,31].

As transições austenítica-pM e pM-martensítica tem natureza de primeira ordem, com histerese térmica característica e regiões de coexistência de fase [28], devido ao forte acoplamento magneto-elástico [30] entre a magnetização e a tensão causada por um modo *soft phonon*  $\text{TA}_2$  com um vetor de onda ( $\mathbf{q}$ )  $\sim 1/3$  [32]. As fases pM e martensítica modulada incomensurada coexistem ao longo de um amplo regime de temperatura de transição martensítica [28], sugerindo que a fase martensítica em  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  se origina da fase pM através de uma transição de fase de primeira ordem. Enquanto que a fase martensítica de

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  exibe quebra de simetria macroscópica, a fase pM não exibe nenhuma evidência de transição de quebra de simetria [27].

Teoricamente a transição de fase martensítica ocorre através de uma deformação de rede da célula unitária austenítica, resultado de uma distorção de Brain seguido de um cisalhamento de rede produzido por geminação ou escorregamento dos planos [33]. Obviamente, teria sido cineticamente mais favorável se a fase austenítica sofresse inicialmente uma leve distorção de Brain na fase pM, fornecendo uma nova via para a transformação de fase martensítica com maior distorção de Brain. Na ausência de qualquer distorção macroscópica de Brain, a fase pM de  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  não parece ser um facilitador no surgimento da distorção de Brain na fase martensítica, o que nos faz questionar porque a fase pM surge em  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . Curiosamente, os cálculos dos primeiros princípios revelam um mínimo local que corresponde a um valor intermediário da distorção de Brain na fase pM [34]. No entanto, isso não foi verificado experimentalmente até agora.

Existem dois campos principais em que as ligas Heusler são de grande interesse tecnológico. O primeiro campo de aplicação é a eletrônica de spin. No passado, dispositivos eletrônicos foram projetados para usar os efeitos da carga dos elétrons, enquanto o grau de liberdade de rotação não era importante. No entanto, desde a descoberta da magnetoresistência gigante, em 1988, tem havido uma grande quantidade de pesquisas para dispositivos dependentes de efeitos de spin, esta nova tecnologia é chamada de spintrônica [5]. Algumas ligas de Heusler são previstas como sendo fortemente ferromagnéticas e semimetálicas, onde o caráter semimetálico implica, para algumas ligas, no surgimento de um gap na densidade de estados de spin minoritários próximo à energia de Fermi. Isto leva a propriedades particulares de transporte que podem ser úteis para vários dispositivos [35].

O segundo campo de aplicação é o EMF, geralmente relacionado à liga  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_x$  ( $\text{Z}$ : Ga, In, Sn e Sb). Estas ligas pertencem a um grupo de materiais muito raros que sofrem uma transformação martensítica abaixo da temperatura de Curie,  $T_C$ , de forma que a combinação de suas características magnéticas e estruturais resulta em propriedades magneto-mecânicas únicas. As ligas Heusler apresentam efeitos muito superiores às demais, tornando-as muito promissoras quanto à aplicação na tecnologia de memória de forma magnética [35].

Uma das grandes dificuldades na direta aplicação destes materiais é o fato da estrutura cristalina das ligas Heusler sofrer grande influência da composição e do processo de síntese, e uma vez que suas interessantes propriedades multifuncionais estão diretamente ligadas à sua estrutura, isso limita sua aplicação em larga escala. Diversas tentativas de pressão/substituição

química foram realizadas [8,36], a fim de se estabilizar as fases estruturais destes materiais, no entanto esse processo acaba por induzir efeitos de impureza/desordem e em geral, diminuem as propriedades multifuncionais dos materiais. Neste sentido, tanto do ponto de vista de entendimento básico quanto do de aplicações tecnológicas, é fundamental encontrar formas de se controlar, de forma sistemática, a estrutura cristalina de ligas de Heusler. Aqui nós propomos utilizar altas pressões geradas por células de diamante a fim de controlar a estrutura cristalina de ligas de Heusler. Através deste processo poderemos investigar a evolução da estrutura de maneira controlada, de forma a poder investigar de forma direta a correlação entre a estrutura e as propriedades magnéticas dos materiais.

Neste trabalho utilizamos a pressão hidrostática para ajustar as propriedades estruturais de dois compostos Heusler de composição nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , que possuem características estruturais semelhantes ao do composto  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ , mostrando qual a relação entre a contração da rede nas propriedades magnéticas desses materiais. Como mencionado anteriormente, o estudo das propriedades desses materiais em função da pressão é de fundamental importância para utilização destas ligas em diferentes aplicações tecnológicas [9-14]. Por uma combinação de experimentos de magnetização e difração de raios X foi possível descrever a correlação entre propriedades estruturais e magnéticas em função da pressão.

É importante ressaltar que o estudo de materiais sob condição de altas pressões envolve a utilização de instrumentação bastante particular tendo que, em muitas vezes, ser desenvolvida/adaptada para cada experimento. Neste trabalho em particular, nós adaptamos uma célula de pressão de diamantes para medidas de magnetização como função da pressão (para pressões de até 10 GPa), que nos permitiram correlacionar as mudanças estruturais com as propriedades magnéticas dos materiais estudados.

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. No Capítulo 2 apresentamos uma introdução geral sobre as ligas de Heusler, abordando as principais características desses materiais. Os procedimentos experimentais para produção das amostras estudadas e os métodos experimentais empregados na caracterização física estão descritas no Capítulo 3. O Capítulo 4 abrange a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Por fim, o Capítulo 5 é dedicado à conclusão do trabalho e perspectivas.

# CAPÍTULO 2

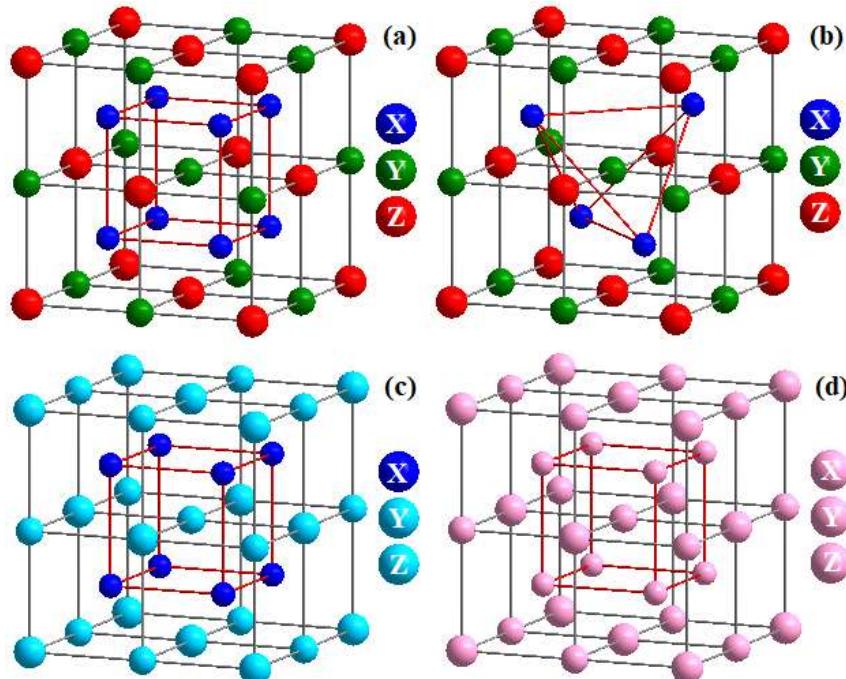
---

## 2. LIGAS DE HEUSLER

Neste capítulo, será apresentada uma breve revisão das principais características encontradas nas ligas de Heusler abordando alguns aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, bem como uma curta revisão bibliográfica sobre materiais com estequiometria similar à estudada nesta dissertação.

### 2.1. Propriedades Estruturais das Ligas de Heusler

Como mencionado no capítulo anterior, à temperatura ambiente (em alguns casos a temperaturas mais altas) as ligas Heusler são compostos intermetálicos ternários que possuem 2 tipos de fase estrutural austenítica, uma fase de alta simetria, geralmente cúbica: o tipo *full-Heusler*  $X_2YZ$ , completamente ordenada de ordem  $L2_1$  (grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ , nº. 225), ou o tipo *half-Heusler*  $XYZ$ , semi-ordenada de ordem  $C1_b$  (grupo espacial  $F4\bar{3}m$ , nº. 216). A Figura 2.1 mostra a representação das possíveis estruturas de Heusler.



**Figura 2.1** – Representação das estruturas (a)  $L2_1$ , (b)  $C1_b$ , (c)  $B2$  e (d)  $A2$ . Adaptado da referência [37].

A estrutura L<sub>2</sub><sub>1</sub>, Figura 2.1 (a), é composta de átomos X ocupando a posição *c* (posição de Wyckoff 8c), tendo seus vizinhos mais próximos átomos Y ocupando a posição *a* (4a), e átomos Z ocupando a posição *b* (4b). Essa estrutura Heusler completamente ordenada pode ser também descrita como uma interpenetração de quatro subredes, A , B, C e D, cúbicas de face centrada (CFC), cujas coordenadas são mostradas na Tabela 2.1. Na estrutura C1<sub>b</sub>, Figura 2.1 (b), os sítios de posição X na estrutura L<sub>2</sub><sub>1</sub> tornam-se vacâncias, passando a ter posição 4c [38].

**Tabela 2.1** – Coordenadas das subredes CFC da estrutura L2<sub>1</sub>.

<b>Subrede</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
	000	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$
Coordenada	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$	$\frac{1}{2} 00$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$
espacial	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$	$0 \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$	$00 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$

Adaptado da referência [39].

Para esses dois tipos de estruturas austenítica pode-se obter uma longa série de ligas diferentes, que, como já mencionado anteriormente, possuem propriedades muito distintas e fortemente dependentes da composição/estrutura. Os principais elementos presentes nas ligas Heusler estão ilustrados na Figura 2.2, segundo a possibilidade de ocupação dos sítios disponíveis, sendo X e Y metais nobres ou de transição, e Z um metal do tipo s-p.

**Figura 2.2** – Possíveis elementos para uma liga Heusler. Os elementos em azul, marrom e rosa podem ocupar as posições X, Y e Z, respectivamente. Referência [41].

Além das estruturas de ordenamento L<sub>2</sub><sub>1</sub> e C<sub>1</sub>b, pode ocorrer durante a cristalização o surgimento de outras estruturas pertencentes aos ordenamentos A2 (grupo espacial Im $\bar{3}$ m, nº. 229), Figura 2.1 (d) e B2 (grupo espacial Pm $\bar{3}$ m, nº. 221), Figura 2.1 (c). Para uma ordem L<sub>2</sub><sub>1</sub> perfeita, exige-se que os átomos Y e Z ocupem os sítios das subredes B e D, respectivamente, enquanto que os sítios A e C são ocupados pelos átomos X. Caso os átomos X ocupem as posições A e C, e os átomos Y e Z ocupem aleatoriamente os sítios B e D, a liga passa a obedecer ao ordenamento B2 [39].

A fase A2 é formada em altas temperaturas quando os átomos X, Y e Z são distribuídos aleatoriamente nos sítios A, B, C e D. Cabe dizer que a fase A2, em geral, ocorre devido a dificuldades experimentais no processo de preparação das amostras, como no tratamento térmico por exemplo. Entretanto, uma ordem química pode ocorrer através de uma transição de fase de A2 para B2, ou seja, num estágio intermediário de desordem. Devido às propriedades das ligas Heusler serem sensíveis aos arranjos atômicos, estas desordens causam mudanças substanciais nas propriedades magnéticas e estruturais das ligas tipo Heusler X<sub>2</sub>YZ [42-45].

## 2.2. Transição de Fase Martensítica

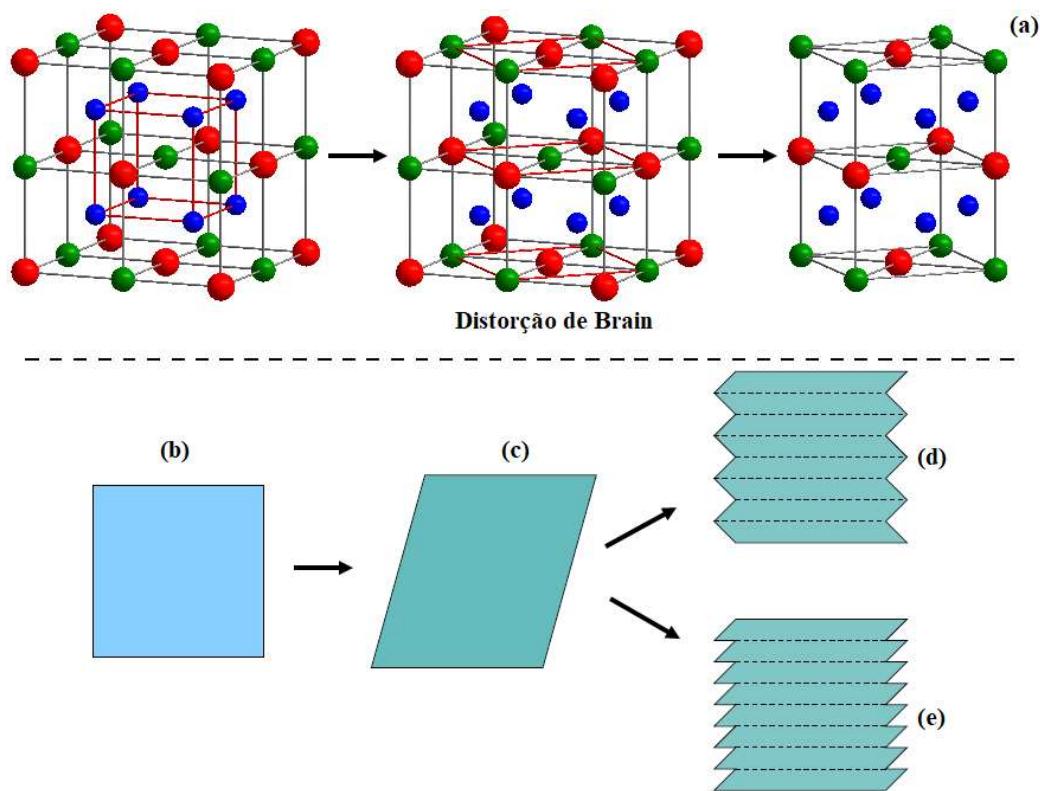
Sabe-se que muitas ligas metálicas podem sofrer transformações de estado sólido em baixas temperaturas com alteração no comprimento ou na direção das ligações entre os átomos da estrutura cristalina sem, contudo, causar o rompimento das ligações primárias e sem difusão atômica. Essa transformação é uma transição de primeira ordem chamada de transformação de fase martensítica (TFM). A TFM tem grande influência nas propriedades das ligas Heusler, tanto estruturais como magnéticas, além de ser a origem do EMF que discutiremos na próxima sessão [41].

Na TFM a liga sai de uma estrutura de alta simetria, por exemplo cúbica, denominada de fase austenítica, para uma fase tetragonal, monoclinica ou ortorrômbica de menor simetria cristalográfica, denominada fase martensítica. Durante a transformação estrutural, os planos se deslocam mudando a simetria da rede de forma cooperativa entre os planos vizinhos, mas não existe difusão atômica de longo alcance para esse processo. A TFM depende fortemente dos parâmetros termodinâmicos temperatura, pressão e campo magnético [41,46].

O início da transformação acontece com uma deformação denominada de deformação de Bain [47], Figura 2.3 (a), que consiste em uma contração ao longo do eixo z e uma expansão idêntica ao longo dos eixos x e y, porém a estrutura obtida com essa deformação não é estável,

pois proporciona uma tensão muito grande na estrutura cristalina do sistema, e nunca foi observada experimentalmente, Figura 2.3 (c). Para aliviar a tensão, o sistema passa por uma transformação com o mínimo de movimentação atômica: os átomos se movem cooperativamente por cisalhamento sem alterar a composição química da matriz, e são rearranjados em uma nova estrutura cristalina mais estável onde o reagrupamento dos planos leva o sistema a um estado de menor energia através do processo de geminação, Figura 2.3 (d), ou escorregamento dos planos cristalinos, Figura 2.3 (e).

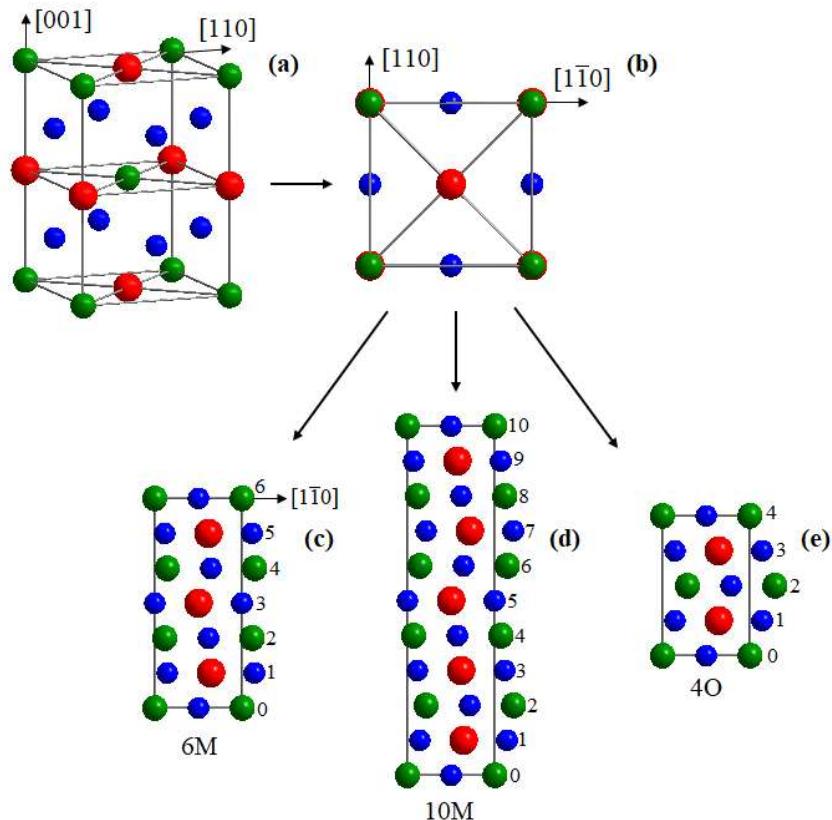
A transição martensítica envolve somente pequenos deslocamentos dos átomos com relação aos seus vizinhos, no entanto, os efeitos macroscópicos podem ser muito significativos. Por exemplo, a ocorrência de um escorregamento entre dois planos de um cristal causa a formação de um degrau, porém se o escorregamento ocorre em vários planos paralelos causa um cisalhamento macroscópico.



**Figura 2.3** – Representação esquemática da TFM. (a) Distorção de Bain de uma austenítica cúbica para uma martensítica tetragonal. (b) Estrutura inicial na fase austenítica. (c) Estrutura martensítica após distorção da rede de Bain, essa é uma estrutura que nunca foi observada nos experimentos. Cisalhamento realizado por (d) geminação e (e) escorregamento dos planos. Adaptado da referência [47].

Existem, em geral, duas estruturas martensíticas: a não modulada e a modulada, que estão representadas na Figura 2.4. A estrutura não modulada é o resultado do ordenamento em

camadas compactas da estrutura martensítica após distorção de Bain na estrutura original austenítica, Figura 2.4 (b), e após passar por um cisalhamento uniforme entre dois planos vizinhos, Figura 2.4 (e). Já a modulação surge devido a uma onda estática de deslocamentos atômicos (embaralhamento) do plano (110) da austenítica com polarização na direção  $\pm[1\bar{1}0]$  e propagação na direção [110] da estrutura não modulada, Figura 2.4 (c) e (d). Esse embaralhamento é o cisalhamento com desvio dos átomos descritos por uma função de modulação  $q$ <sup>[41]</sup>.



**Figura 2.4** – Representação esquemática da célula unitária da (a) estrutura martensítica tetragonal. E a correlação entre a (b) célula unitária tetragonal, vista no plano (110), e a estrutura martensítica modulada (c) 6M e (d) 10M monoclinica, e não modulada (e) 4O ortorrômbica. Adaptado da referência [47].

Diferentes periodicidades do embaralhamento levam à modulação  $nM$ , onde  $n$  representa o número de camadas e  $M$  significa uma simetria monoclinica. As modulações mais comuns encontradas na literatura são a 6M, a 10M, mostradas na Figura 2.4, e a 14M. Nessas estruturas moduladas, o plano (110) da estrutura martensítica sofre um deslocamento periódico na direção  $\pm[1\bar{1}0]$ , enquanto cada terceiro, quinto ou sétimo plano, respectivamente, permanece em sua posição original<sup>[41,47-49]</sup>. Embora as notações 3M, 5M e 7M sejam comumente relatadas

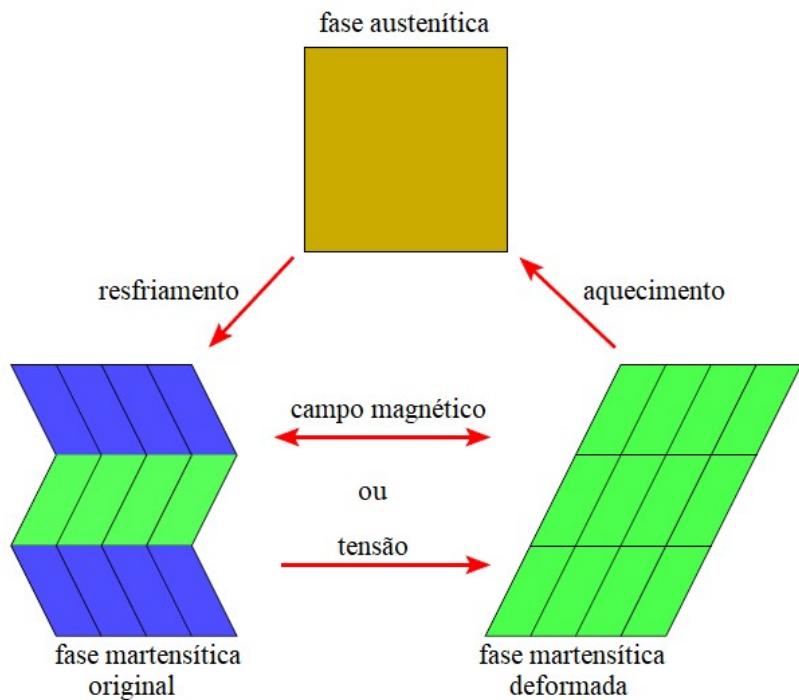
na literatura, as notações corretas são 6M, 10M e 14M, pois a periodicidade só é completada após um número par de camadas.

As modulações fazem surgir picos próximos aos picos principais da estrutura básica, que são chamados de picos satélites. Estes possuem intensidades menores que dos picos principais e podem estar dispostos entre dois picos principais de forma igual ou desigual, sendo então classificada de estrutura modulada comensurada ou incomensurada, respectivamente [47]. Nos refinamentos de estruturas moduladas é necessário utilizar o vetor de onda de modulação ( $q$ ) para indexar esses picos satélites correspondentes à modulação e o grupo espacial utilizado para a simulação dos difratogramas é então chamado de supergrupo espacial.

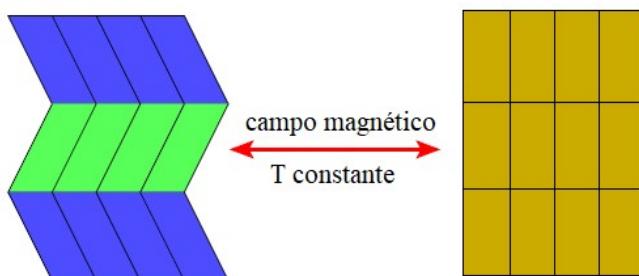
### 2.3. Efeito de Memória de Forma

Existem materiais que, após sofrerem uma tensão induzida em sua fase martensítica, tem a propriedade de se restaurar quando há a aplicação de um aquecimento, uma tensão ou um campo magnético. Esta propriedade que alguns materiais exibem é chamada de efeito de memória de forma (EMF), Figura 2.5, e a origem deste fenômeno está ligada à TFM. Em ligas convencionais de memória de forma, que são paramagnéticas, a transformação é induzida por variações de temperatura, de tensão ou de ambas. Já a transformação em ligas ferromagnéticas de memória de forma pode ocorrer não só por variações de temperatura e tensão, mas também por variações no campo magnético aplicado, nesse caso sendo chamado de efeito magnético de memória de forma (EMMF) [15,50]. O EMF tem sido bastante investigado por ser uma propriedade de grande aplicabilidade tecnológica, como em refrigeradores, sensores, atuadores e instrumentos microcirúrgicos [51].

A fase martensítica é constituída por domínios estruturais com orientação diferentes e tem grande anisotropia magneto-cristalina. Como pode ser visto na Figura 2.5, quando um campo magnético é aplicado a uma estrutura martensítica, os momentos magnéticos se alinham ao longo da direção do campo e os domínios se redistribuem, resultando no aumento do comprimento do material. Se o campo for removido, a amostra recupera sua forma original. Por outro lado, quando a amostra deformada é aquecida ao estado austenítico, a forma original é recuperada pela transformação martensítica reversa como no EMF convencional [47].



**Figura 2.5** – Representação esquemática do EMF. A estrutura inicial austenítica é resfriada para que a estrutura sofra uma TFM. Na fase martensítica a estrutura macroscópica, formada por domínios com orientação diferente, quando submetida a um parâmetro de ordem externo passa a ter qualquer formato desejável devido à redistribuição dos domínios estruturais. Finalmente, pode-se retornar à estrutura inicial aquecendo o sistema. Adaptado da referência [35].



**Figura 2.6** – Representação da transformação martensítica reversa induzida pelo campo magnético à temperatura constante, que causa a superelasticidade magnética. Adaptado da referência [35].

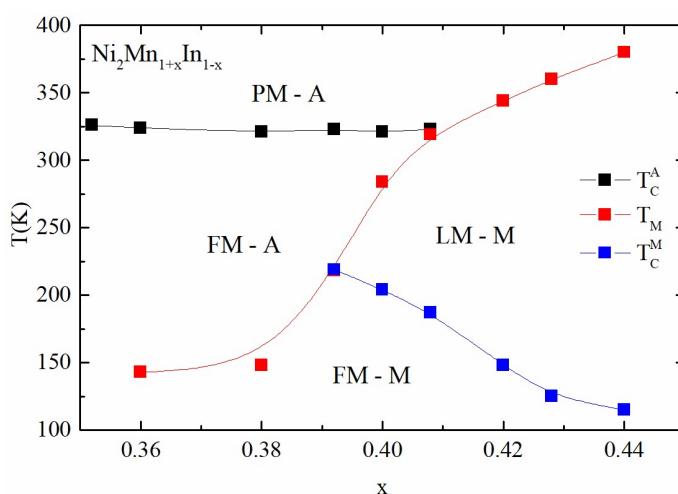
Também podem ser obtidas grandes tensões devido a uma mudança de comprimento quando um material sofre uma transformação estrutural reversa sob um campo externo aplicado. Isso ocorre com temperatura constante próximo de  $T_A$  e este efeito é conhecido como superelasticidade magnética, Figura 2.6. Quando o campo magnético é removido, a estrutura reverte para martensítica e a tensão é recuperada. A transformação martensítica reversa induzida pelo campo e superelasticidade magnética foram previamente relatadas para amostra policristalina de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ , onde a aplicação de um campo magnético a 195 K, próximo de  $T_A$ , induz uma transformação estrutural reversa. O material se transforma parcialmente em

austenítica a 5 T e a tensão de 0,12% é obtida como resultado da transformação reversa. Quando o campo magnético é removido, a tensão é recuperada [17].

## 2.4. Ligas Heusler de Ni-Mn-In

Os principais estudos reportados na literatura para as ligas do tipo *full-Heusler*  $\text{Ni}_2\text{MnIn}$  sugerem que os átomos de Ni, Mn e In ocupam respectivamente as posições de Wyckoff X (8c), Y (4b) e Z (4a) na estrutura completamente ordenada  $\text{L}2_1$  e, em geral, o magnetismo dessas ligas é governado pelos átomos de Mn. A introdução de Mn à custa de In resulta em uma liga *off-stoichiometric*  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  e impulsiona esta liga para uma instabilidade martensítica [52,53]. Essas ligas atraíram grande interesse científico por exibirem propriedades mais interessantes para aplicação tecnológica, tais como: TFM [54,56], efeito magnetocalórico gigante (EMCG) [57,58], magnetorresistência (MR) [59] e o EMF induzida pelo campo magnético (superelasticidade) [60-62].

Essas propriedades estão relacionadas diretamente à estrutura desses materiais, principalmente à ocorrência da TFM. A estrutura das ligas de Ni-Mn-In, já foram mostradas na literatura como sendo bastante sensíveis à variação da composição e aos ambientes experimentais de preparação. As ligas de composição  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em temperatura e pressão ambientes, por exemplo, já foram apresentadas como tendo diversas estruturas cristalinas, moduladas e não moduladas [36].



**Figura 2.7** – Diagrama de fase das ligas  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  onde PM, FM e LM significam estado paramagnético, ferromagnético e baixa magnetização, respectivamente, e A e M indicam as fases austenítica e martensítica, respectivamente.  $T_C^A$  e  $T_C^M$  indicam a temperatura de Curie da fase austenítica e martensítica, respectivamente.  $T_M$  significa temperatura inicial de transição magneto-estrutural martensítica. Adaptado da referência [57].

Nessas ligas com memória de forma também já foi relatado uma forte dependência do magnetismo com a variação da composição. Com o aumento do excesso de concentração de Mn, embora a temperatura de ordenação ferromagnética permaneça quase constante, a temperatura de transformação martensítica mostra uma tendência a aumentar rapidamente. Na Figura 2.7 é possível perceber que a temperatura de transição magnética na austenítica,  $T_C^A$ , possui uma fraca dependência com a composição da liga enquanto que a temperatura de transição martensítica,  $T_M$ , cresce significativamente com o aumento da concentração de Mn [16,57,63].

Na fase austenítica, as ligas  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  geralmente têm suas propriedades magnéticas fortemente determinadas pelas interações de troca entre os átomos de Mn, em geral se ordenam ferromagneticamente com temperatura de Curie,  $T_C$ , acima da temperatura ambiente. Como as distâncias interatômicas dos átomos de Mn são muito maiores que o raio da camada d e os estados 3d dos diferentes átomos de Mn não se sobrepõe consideravelmente, 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), assim como acontece nos terras-raras. Nessas ligas observou-se também que geralmente apenas o Mn possui momento, da ordem de  $4 \mu_B$  [16,52,64].

Já no estado martensítico, que pode formar uma estrutura tetragonal simples, um complexo monoclínico ou uma estrutura ortorrômbica em camadas, existe uma forte concorrência entre as interações FM e antiferromagnética (AFM), levando a uma alta correlação entre as propriedades físicas e as distâncias interatômicas [65-67]. Apesar da maioria dessas ligas Heusler estarem ordenadas ferromagneticamente, é possível encontrar também ligas com ordenamento AFM e ferrimagnético, este último sendo mais raro. Quando a concentração de Mn é aumentada, resultando na aproximação dos átomos de Mn, o acoplamento tende a ser AFM. Desordens estruturais e dopagens com algum outro elemento também podem favorecer essa aproximação, e consequentemente favorecer um ordenamento AFM [52].

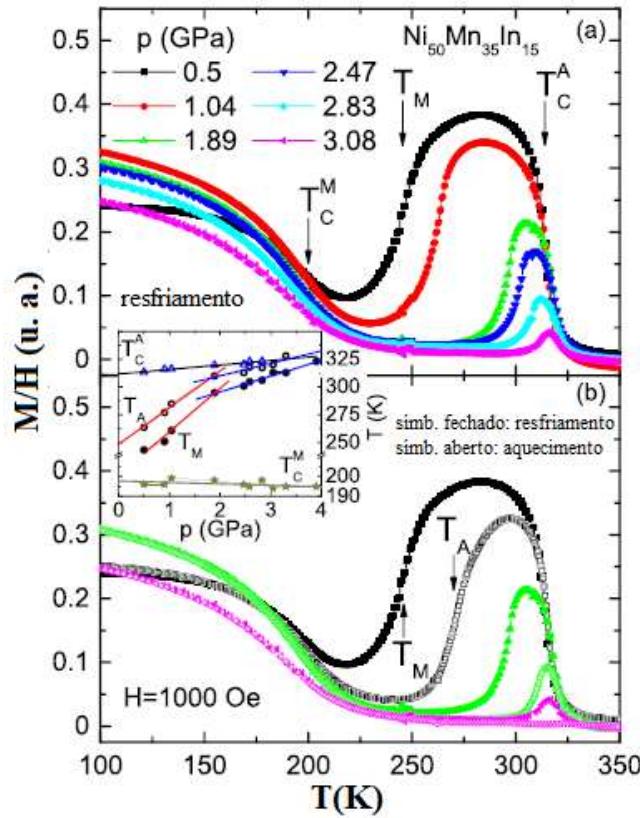
Existem poucos estudo que investigam o magnetismo desses materiais usando técnicas com seletividade ao íon magnético, como o apresentado na referência [68], que utilizou técnicas de EXAFS (do inglês *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XMCD (do inglês *X-ray Magnetic Circular Dichroism*) para estudar a estrutura local e eletrônica, e o magnetismo atômico em ligas do tipo  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$  e entender os fatores responsáveis pela transformação martensítica nessas ligas com memória de forma ferromagnética.

Foram observadas desordens estruturais locais em ligas ricas em Mn mesmo na fase austenítica. Esse distúrbio ocorre devido à presença de átomos de Mn no lugar de In, dando origem a uma menor distância de ligação Ni-Mn, quando comparado ao Ni-In e que impulsionam essas ligas para a transformação martensítica. A evolução térmica das distâncias de ligação Ni-Mn e Mn-Mn na fase martensítica fornece uma clara evidência de uma estreita relação entre os graus de liberdade estrutural e magnético nessas ligas. A espectroscopia de absorção de raios X, juntamente com estudos XMCD, destacam o papel da hibridação Ni 3d – Mn 3d no magnetismo da fase martensítica destas ligas [68].

Alguns estudos com aplicação de pressão nessas ligas nos mostraram que com a aplicação de pressão de até 1.2 GPa em ligas Ni-Mn-Z ( $Z = \text{In, Sb, Sn}$ ), estabiliza-se a fase martensítica, aumentando a temperatura de transição martensítica fortemente com o aumento da pressão, enquanto o efeito sobre a  $T_C$  na fase austenítica é bastante pequeno [69-72].

Foi relatado que à pressão ambiente, a liga Heusler de memória de forma  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  sofre uma transição paramagnética (PM) para FM em  $T_C^A = 313$  K, no resfriamento, seguida de uma transformação estrutural martensítica de primeira ordem de uma cúbica de alta temperatura para uma estrutura modulada de baixa temperatura em  $T_M = 248$  K. Ao aquecer, a transição martensítica reversa ocorre em  $T_A = 261$  K. A transição magneto-estrutural conduz o material do estado FM para um estado com uma pequena magnetização remanescente. Após arrefecimento adicional, a ordem ferrimagnética se desenvolve na fase martensítica abaixo de  $T_C^M = 200$  K [19,36,73].

Em estudos do efeito da pressão hidrostática nas propriedades magnéticas e estruturais da liga Heusler  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  sob pressões aplicadas até 5 GPa, observou-se que enquanto a transição ferromagnética na austenítica na  $T_C^A$  exibe apenas uma dependência fraca da pressão, Figura 2.8 (a), a temperatura de transição martensítica,  $T_M$  e  $T_A$ , aumenta fortemente com o aumento da pressão, Figura 2.8 (b). Em cerca de 3 GPa, a temperatura de transição martensítica se aproxima da temperatura de Curie na austenítica. Em pressões mais elevadas, a magnetização não mostra mais evidências de ordenamento FM e a TFM tende a desaparecer. Concluindo que o ordenamento FM é restrito à fase austenítica e quem em pressões bastante elevadas provavelmente não ocorra mais transição estrutural, o que evidencia a forte inter-relação das propriedades estruturais e magnéticas nas ligas Heusler de memória de forma de Ni-Mn-In [74].



**Figura 2.8** – (a) Dados de suscetibilidade para diferentes pressões hidrostáticas registradas no resfriamento. (b) Dados de ciclos de resfriamento (símbolos fechados) e aquecimento (símbolos abertos) em pressões selecionadas para exemplificar a histerese térmica. As temperaturas de transição são marcadas apenas para 0,5 GPa. A inserção mostra a evolução da  $T_C^A$ ,  $T_M$ ,  $T_A$  e  $T_C^M$  com a pressão. As linhas representam ajustes lineares aos dados. Adaptado da referência [74].

A aplicação de pressão é conhecida por ser uma abordagem poderosa para ajustar a estrutura eletrônica e cristalina de um material e, portanto, pode ser uma ferramenta útil para estudar a relação entre magnetismo e estrutura cristalina, sem alterar as propriedades intrínsecas involuntariamente ou introduzir desordem adicional na estrutura, como no caso da substituição de elementos, a pressão química. De fato, nosso objetivo é detalhar esse comportamento em pressões ainda mais altas em amostras com estequiometria nominal  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , porém com diferentes estruturas cristalinas. Dado as particularidades do processo de preparação e tratamento térmico das amostras, nós fomos capazes de produzir uma amostra que apresenta a fase martensítica, similar ao reportado na referência [74], e uma segunda amostra que apresenta apenas a fase cúbica (austenítica), nos oferecendo uma oportunidade única de estudar o comportamento da pressão externa na fase austenítica sem a influência da fase martensítica.

# CAPÍTULO 3

---

## 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é destinado a uma breve descrição da metodologia utilizada na preparação das amostras estudadas no presente trabalho, ligas de composição nominal Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>, e das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das propriedades físicas desses materiais.

### 3.1. Preparação das Amostras

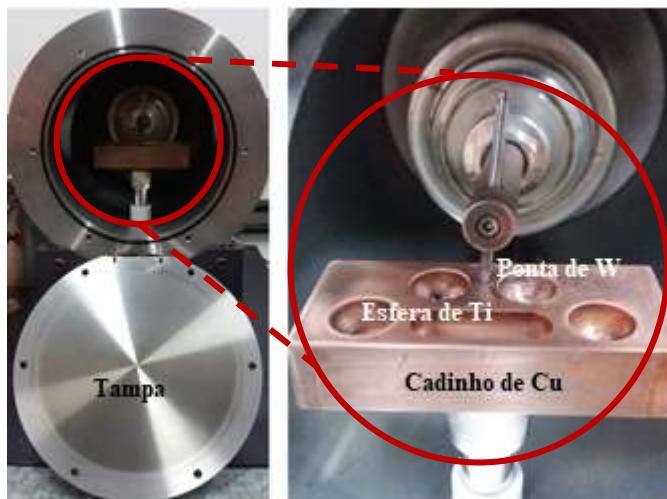
As amostras policristalinas de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> foram preparadas no Laboratório de Materiais Metálicos (LMM), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA)/Imperatriz, utilizando a técnica de fusão em arco voltaico. Inicialmente calculou-se as quantidades estequiométricas dos elementos da liga (com grau de pureza  $\geq 99,9$ , Sigma Aldrich Elements) para uma massa final em torno de 0,8 g. Após os cálculos estequiométricos, as massas dos elementos foram aferidas utilizando uma balança de precisão e então colocadas no forno a arco voltaico, como mostra a Figura 3.1. Os metais com menor ponto de fusão são colocados no fundo para que os com alto ponto de fusão, ao fundirem, se incorporem ao líquido, evitando perda da estequiometria.

O forno, Figura 3.1, é constituído por uma câmara de fusão composta pelos seguintes elementos: (a) cadinho de cobre, onde são depositados os elementos que serão fundidos e formarão o composto; (b) eletrodo móvel de tungstênio, pelo qual o arco é aberto para a fusão dos elementos; (c) esfera de titânio, que é fundida antes de se proceder a fusão dos materiais a serem sintetizados para remover oxigênio residual no forno; (d) tampa de aço, que permite o fechamento hermético do sistema.

A câmara de fusão está ligada a um sistema de vácuo (bomba mecânica), a uma linha de gás argônio (ultrapuro - 99,999%), a um sistema de arrefecimento à água, que não permite que o cobre se funda ou contamine a amostra no momento da fusão, e a um sistema de válvulas, que permite o bombeamento da câmara e adição do gás argônio que será usado para criar o arco voltaico (plasma).

Com o forno devidamente fechado, evaca-se o ambiente e é feito uma ciclagem colocando e retirando o gás argônio de forma a eliminar moléculas de oxigênio ainda presentes

e produzir uma atmosfera inerte no interior do forno, evitando assim a contaminação da amostra durante a fusão.



**Figura 3.1** - Forno a arco voltaico utilizado para preparação das amostras.

Posteriormente é feita a fusão da amostra sob atmosfera de argônio. A fusão ocorre devido uma descarga elétrica de alta potência que se mantém devido a uma diferença de potencial elétrico entre a ponta de tungstênio e o cadinho de cobre, resfriado à água, que suporta a amostra. Com o objetivo de garantir boa homogeneidade dentro da matriz metálica, as amostras foram viradas e refundidas quatro vezes. Todo o processo de fusão foi realizado de forma criteriosa a fim de evitar perdas de massa das amostras, garantindo a estequiometria da liga a ser formada.

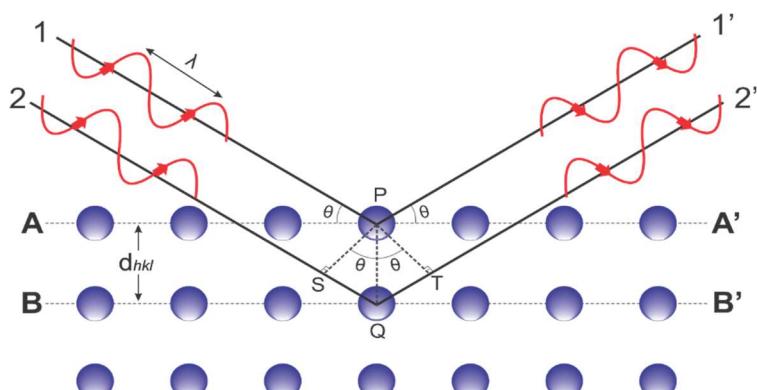
Depois de fundidas e resfriadas, as amostras foram seladas em tubos de quartzo sob atmosfera inerte de argônio, e posteriormente submetidas a tratamento térmico em forno tipo mufla durante uma semana à 900°C. O tratamento térmico tem como finalidade a diminuição de tensões internas decorrentes da alta variação de temperatura no processo de fusão. Após o tratamento térmico, as amostras foram cortadas com lâmina diamantada em pedaços adequados para a caracterização estrutural e magnética.

### 3.2. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, tendo aplicação nos mais diversos campos do conhecimento, como física, química, geologia, biotecnologia, engenharia e ciência de materiais.

Essa técnica é muito utilizada na caracterização de materiais devido ao comprimento de onda dos raios X (0,1 a 1 nm), o qual é similar às distâncias interatômicas observadas em materiais cristalinos orgânicos e inorgânicos. A técnica de DRX permite dessa forma uma visualização precisa da estrutura e o fornecimento de informações únicas sobre essas estruturas, como os tipos de átomos que constituem o material, o arranjo atômico e a geometria cristalina.

O processo físico de espalhamento de DRX é o espalhamento elástico dos fótons pelos átomos do material analisado, que estão dispostos na rede cristalina. O espalhamento ocorre quando o feixe de raios X atinge o plano atômico de um sólido cristalino em um determinado ângulo, onde uma porção da radiação é espalhada, e a outra parte do feixe, não espalhada, penetra na camada interior, e assim sucessivamente<sup>[75,76]</sup>. Pode-se observar uma representação geométrica desse fenômeno na Figura 3.2, onde os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar  $d$ .



**Figura 3.2** – Representação geométrica da difração de raios X em uma rede cristalina. Adaptado da referência [77].

A diferença de caminho óptico para raios refletidos por planos adjacentes pode ser demonstrada geometricamente como sendo  $2d\sin\theta$ , sendo que  $\theta$  é medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho óptico for um número inteiro,  $n$ , múltiplo do comprimento de onda  $\lambda$ , de modo que<sup>[78]</sup>:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

A Equação (3.1) representa a lei de Bragg e os ângulos onde ocorre difração são chamados de ângulos de Bragg. O espaçamento interplanar depende do parâmetro de rede da célula unitária e dos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ . Para sistemas cúbicos e monoclínicos, como é o

caso das amostras estudadas neste trabalho, esta relação é respectivamente dada pela Equação (3.2) e Equação (3.3):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right) \quad (3.3)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  representam os parâmetros de rede da célula unitária e  $\beta$  é o ângulo não reto entre os parâmetros de rede. Em geral, o ângulo que aparece nos difratogramas de raios X é o dobro do ângulo 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.

### 3.2.1. Medidas de Difração de Raios X

Uma vez sintetizadas as amostras, as fases cristalinas foram caracterizadas utilizando a técnica de difração de raios X. Para as amostras de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>, os experimentos foram realizados no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) localizado na UPCM da UFMA/Imperatriz. Inicialmente, as amostras foram pulverizadas em almofariz de ágata com pistilo e então fixadas em uma porta amostra especial de silício (zero background), utilizando graxa de vácuo para fixação, que vai no equipamento de medida. As medidas foram realizadas utilizando um Difratômetro de Raios X Rigaku Miniflex II modelo 4053-A3 que pode ser observado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Difratômetro de Raios X Rigaku Miniflex II, modelo 4053-A3.

Este difratômetro opera utilizando a geometria de Bragg-Brentano, radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. A radiação utilizada por este difratômetro é produzida em um tubo de raios X contendo uma fonte de elétrons e dois eletrodos de metal. Uma alta voltagem é mantida através dos eletrodos (~10 kV), assim, os elétrons são acelerados rapidamente para o anodo em alta velocidade e quando atinge o alvo arranca elétrons de camadas internas, o que emite a radiação característica.

As medidas de DRX foram obtidas a temperatura ambiente, com varredura angular  $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 3,0 segundos por ponto. As análises e identificação das fases dos difratogramas obtidos foram realizadas por intermédio do software Philips X'pert HighScore Plus, que utiliza o banco de dados de estruturas cristalinas ICDD (International Center for Diffraction Data) para comparação.

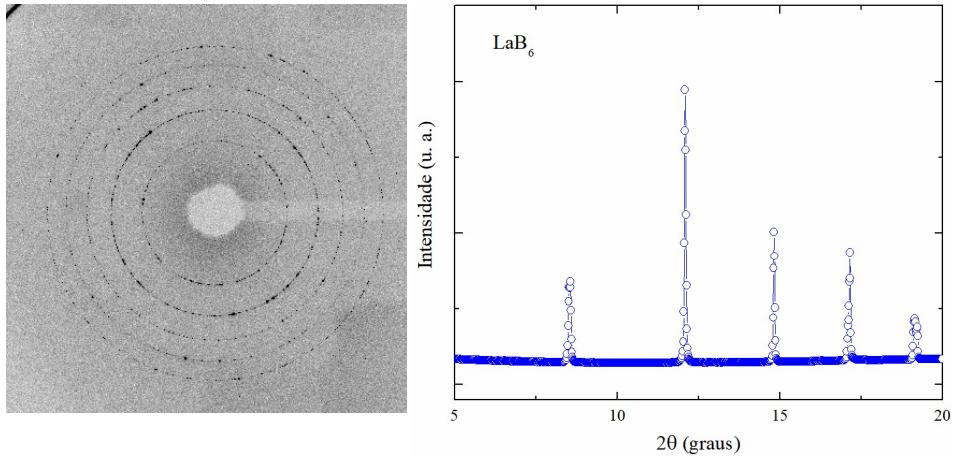
### 3.2.2. *Medidas de Difração de Raios X em Função da Temperatura*

Com o objetivo de determinar se as estruturas cristalinas das amostras estudadas nesse trabalho sofrem alguma mudança em função da temperatura, foram realizados experimentos de difração em diferentes temperaturas para as ligas de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> utilizando a linha de luz XDS (X-ray Diffraction and Spectroscopy) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)<sup>[79]</sup>.

Os difratogramas foram obtidos inicialmente pulverizando a amostra em almofariz de ágata com pistilo para produção de pó, que em seguida foi passado em peneiras de 5  $\mu\text{m}$ , e então coletado para produção de membrana. Essa membrana foi fixada em um porta amostra circular que irá no suporte de medida. Esse suporte possui um sistema para deslocamento vertical e horizontal que permite o posicionamento correto do feixe de raio X no centro do porta amostra. As medidas foram realizadas utilizando geometria Debye-Scherrer, um feixe de raios X monocromático, com comprimento de onda de  $\sim 0,6199 \text{ \AA}$  e um detector de área do tipo MarCCD MX225 (Rayonix, LLC) que fornece as imagens dos anéis de difração. Detalhes sobre o arranjo experimental dessa linha de luz podem ser encontrados na referência [79].

Para variar a temperatura das amostras, utilizou-se um criostato refrigerado com fluxo de He líquido (JANIS). As medidas de DRX com variação de temperatura para as amostras de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> foram realizadas inicialmente aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 320 K, em seguida as medidas foram realizadas no resfriamento no intervalo de temperaturas até 50 K. O tempo típico para a coleta dos difratogramas foi de 5 minutos. Antes de cada conjunto de medida, um padrão de LaB<sub>6</sub> é sempre medido para a calibração dos parâmetros de

medida (distância da amostra ao detector e posição do feixe, horizontal x vertical, em relação ao detector). A imagem bidimensional da amostra é então integrada azimutalmente com auxílio do software FIT2D [80], ou no próprio GSAS-II [81], nos dando o difratograma da intensidade do feixe difratado como função do ângulo de difração ( $2\theta$ ), como mostra a Figura 3.4.



**Figura 3.4** – Difratograma da amostra de LaB<sub>6</sub> na temperatura ambiente com tempo de medida de 5 minutos utilizada para calibração das medidas. À esquerda a imagem do difratograma e à direita o difratograma após integração no programa FIT2D.

O FIT2D é um programa de análise de dados de 1 e 2 dimensões que permite que os anéis de Debye-Scherrer que foram registrados pelo detector de área 2D sejam integrados ao equivalente a uma varredura  $2\theta$  com um detector de dimensão zero. A primeira versão do GSAS é bastante utilizada para realização de refinamentos de medidas de DRX, porém sua nova versão traz, entre outras funções, as mesmas funcionalidades do FIT2D, tais como, calibração da configuração inicial do experimento, remoção de ruídos das imagens e integração azimutal baseado nas condições iniciais do experimento. A integração azimutal é realizada a partir de regiões da imagem definidas como entrada de coordenadas gráficas para o azimute inicial, azimute final e raios interno e externo da região integrada. O número de caixas de saída tanto na direção azimutal quanto na direção  $2\theta$ , ou radial, é especificado pelo usuário, que permite uma variedade de diferentes possibilidades de saída [80].

### 3.2.3. Refinamento Estrutural

Os parâmetros de rede podem ser obtidos utilizando várias técnicas de refinamento estrutural através da análise das posições dos picos de difração. Nesse trabalho, foram utilizados o método de Rietveld [82], por intermédio dos programas computacionais EXPGUI [83] e GSAS

(General Structure Analysis System) [84], e o método de Le Bail [85], através do software JANA2006 [86].

De maneira geral, o método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado de acordo com o modelo estrutural escolhido, que é obtido pela introdução direta das informações cristalográficas encontradas na literatura para esses materiais (simetria do grupo espacial, parâmetros de rede, estrutura cristalina, posições atômicas e posições de ocupação dos átomos) no programa. Esses parâmetros são refinados por meio da técnica dos mínimos quadrados que procura encontrar a melhor concordância possível entre o padrão calculado e o observado (ou experimental) [87].

A posição do pico de Bragg é determinada a partir das dimensões da célula unitária. A identificação da melhor função que representa o perfil de uma reflexão depende muito do equipamento e da fonte de radiação. As principais funções para o perfil mais utilizadas para a difração de raios X são: Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt e Pearson VII [87].

Já o método de refinamento Le Bail consiste em ajustar o padrão de difração calculado ao padrão observado sem o uso de um modelo estrutural inicial. O fator de estrutura é extraído a partir das intensidades observadas no padrão de difração através de ciclos de mínimos quadrados, após a eliminação da radiação de fundo. A extração é realizada usando o mesmo método de decomposição que é utilizado no método de Rietveld, em que as intensidades observadas em todos os pontos no padrão de difração em pó são divididas em diferentes reflexões proporcionais às intensidades calculadas [88].

A principal diferença entre o método de Rietveld e Le Bail está no cálculo das intensidades, pois enquanto o primeiro utiliza as intensidades calculadas a partir do modelo da estrutura cristalina, o segundo utiliza as intensidades observadas no padrão de difração medido. Inicialmente, todos os valores das intensidades calculadas no método de Le Bail são definidos arbitrariamente e na decomposição o número de variáveis livres analisadas por mínimos quadrados torna-se independente do número de reflexões e da radiação de fundo. Dessa forma, a função de perfil de pico e os parâmetros de rede são refinados a cada ciclo [88].

A qualidade do refinamento Rietveld é verificada durante e após o término do processo iterativo (cálculos) através do monitoramento de indicadores estatísticos numéricos utilizados para determinar se o refinamento está procedendo de modo satisfatório. Entre esses indicadores tem-se: o resíduo dos mínimos quadrados ( $R_p$ ), o fator residual do perfil ponderado ( $R_{wp}$ ) e o resíduo teórico mínimo ( $R_{exp}$ ), que quantificam a diferença entre os dados calculados observados, e o *Goodness of Fit* ( $GOF = R_{wp}/R_{exp}$ ).

O  $R_{wp}$  é o fator mais significativo pois reflete o melhor progresso do refinamento, esse índice deve ser analisado para verificar se seu valor está diminuindo, que significa que o refinamento está sendo bem-sucedido, nele é usada a técnica de minimização da soma de quadrados. Bons refinamentos fornecem valores de  $R_{wp}$  da ordem de 2 a 10%, tipicamente se encontram entre 10 e 20% [87]. O índice GOF está relacionado à qualidade do ajuste entre o difratograma calculado e o observado. Espera-se que seu valor seja equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito, sendo que na prática valores menores que 5,0 já caracterizam refinamentos otimizados [89].

É importante considerar que todos esses fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos, e por esse motivo podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. Dessa forma, torna-se necessário a avaliação visual dos gráficos do refinamento, bem como uma análise do significado físico dos resultados obtidos, principalmente observando se os picos propostos pelo modelo usado estão presentes no difratograma experimental, o que permite o reconhecimento de possíveis falhas de ajuste e/ou experimentais [90].

### 3.3. Medidas de Magnetização

Nesta seção discutiremos brevemente os conceitos básicos necessários para o entendimento das propriedades magnéticas e a técnica utilizada para caracterização das propriedades magnéticas dos materiais estudados.

#### 3.3.1. Magnetismo em Sólidos

De modo geral, a magnetização  $M$  adquirida por um material isotrópico na presença de um campo magnético externo pode ser definida como:

$$M = \chi \cdot H \quad (3.4)$$

onde  $H$  é o campo magnético externo aplicado e  $\chi$  é a susceptibilidade magnética. Em geral,  $\chi$  é função do campo magnético e da temperatura e é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado e, assim, a partir do comportamento da susceptibilidade, é possível analisar amplamente como um sistema reage a um campo

magnético aplicado. Os materiais são basicamente classificados em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos [91].

O diamagnetismo surge nos materiais como resultado de camadas eletrônicas totalmente preenchidas, podendo ser encontrado em todos os materiais da natureza, apresenta intensidade fraca e é resultado da lei de Lenz onde os dipolos magnéticos do átomo se alinham na direção oposta ao campo aplicado com intuito de diminuir o campo interno do material, gerando assim uma susceptibilidade magnética negativa [91,92].

Já os materiais paramagnéticos (PM) não apresentam magnetização espontânea a campo nulo, mas se magnetizam no mesmo sentido de um campo magnético externo aplicado. Esses materiais têm uma susceptibilidade magnética positiva e surgem devido a existência de momentos magnéticos microscópicos permanentes associados com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Na ausência de um campo magnético esses momentos estão aleatoriamente direcionados, o que resulta em um momento total muito próximo de zero. Na presença de um campo magnético externo, eles se alinham ao campo aplicado, de forma que a magnetização resultante é positiva, porém com o aumento da temperatura a orientação dos momentos se torna aleatória devido à agitação térmica. A dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética de materiais paramagnéticos é descrita pela Lei de Curie [91,93]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.5)$$

onde C é a constante de Curie e T a temperatura.

Quando a energia das interações magnéticas se torna mais forte que a energia de agitação térmica, os spins passam do estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferromagnético (FM) ou antiferromagnéticos (AFM), abaixo de uma temperatura crítica, estados estes que se diferenciam entre si pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos [91,92].

Os materiais FM exibem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os spins. Além disso, possuem uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para  $T < T_C$ , onde  $T_C$  é a temperatura de Curie, ou temperatura de transição. Para temperaturas menores que  $T_C$ , a magnetização dos domínios magnéticos (microrregiões presentes no material com spins alinhados paralelamente) tende à sua magnetização de saturação [92,94].

O estado ordenado dos materiais AFM se caracteriza por apresentar domínios com momentos magnéticos antiparalelos, isto é, apresenta arranjo cristalino de íons magnéticos em

duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordenamento é chamada de temperatura de Néel ( $T_N$ ), e abaixo dela a lei de Curie-Weiss não é válida. Em materiais isotrópicos, a magnetização tende a zero, conforme reduz-se a temperatura, pois todos os spins do material tendem a se orientar antiparalelamente [92].

Materiais AFM e FM não obedecem à lei de Curie, pois neles as interações entre os momentos magnéticos não são desprezíveis. Consequência disto, uma forma mais geral da susceptibilidade em função da temperatura foi encontrada na lei de Curie-Weiss [93]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (3.6)$$

$\theta_{CW}$  é definido como a temperatura paramagnética de Curie-Weiss, que é a temperatura acima da qual o ordenamento magnético desaparece, e o material torna-se PM. Seu valor é positivo para materiais que sofrem a transição para um estado FM e é negativo, para aqueles que sofrem transição para um estado AFM.

As constantes  $C$  e  $\theta_{CW}$  podem ser determinadas ajustando uma reta aos dados experimentais de  $\chi$  colocados num gráfico de  $\chi^{-1}$  por  $T$ , em temperaturas muito maiores que  $T_N$  ou  $T_C$ , com quantidade de dados significativo. A reta intercepta o eixo das temperaturas em  $\theta_{CW}$  e a sua inclinação fornece  $1/C$ . A constante  $\theta_{CW}$  não deve ser confundida com  $T_C$ . A partir de  $C$  é possível calcular o momento magnético efetivo  $\mu_{eff}$  por íon paramagnético através da equação:

$$\mu_{eff} \cong \sqrt{8C} \quad (3.7)$$

Uma visão mais detalhes sobre propriedades magnéticas de sólidos pode ser encontradas em diversas literaturas disponíveis [91-95].

### 3.3.2. Magnetometria

As medidas das propriedades magnéticas das amostras de  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  foram realizadas no Laboratório de Metais e Ligas (LML) do Instituto de Física Gleb Wataghin (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), utilizando o equipamento comercial

fabricado pela empresa Quantum Design, o MPMS (Magnetic Properties Measurement System), mostrado na Figura 3.5.



**Figura 3.5** – Equipamento comercial MPMS utilizado para as medidas magnéticas das amostras.

Neste equipamento um pedaço (*bulk ou pó*) de amostra é acoplado num suporte não magnético, ou seja, a amostra é colocada dentro de uma cápsula de gelatina que vai no interior de um canudo plástico transparente e então esse canudo é preso na extremidade inferior de uma haste que é inserida no equipamento. A extremidade superior é acoplada ao sistema de transporte do magnetômetro, permitindo o movimento da amostra.

O material é colocado em um campo magnético constante e, assim, o momento de dipolo da amostra cria um campo magnético em torno dela. Conforme a amostra se move, gera-se uma força eletromotriz (Lei de Faraday) nas espiras condutoras, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Em outras palavras, o efeito indutivo da variação de fluxo magnético afeta a corrente de forma precisamente mensurável, permitindo determinar a variação de fluxo magnético e, portanto, o momento magnético da amostra.

No equipamento MPMS, essa corrente é então conduzida por fios supercondutores a um sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), o qual age basicamente como um conversor linear de corrente elétrica em diferença de potencial extremamente sensível, de modo que as variações na corrente do circuito da bobina de detecção produzem diferenças de potencial de saída no SQUID.

O princípio de funcionamento desse sensor é baseado no comportamento da junção Josephson, um dispositivo baseado no efeito de tunelamento proposto por B. D. Josephson [96], que consiste em dois supercondutores fracamente interligados em forma de anel, separados apenas por uma barreira isolante muito fina, duas junções paralelas, no caminho percorrido pela corrente elétrica. O sistema é inicialmente calibrado com uma amostra padrão de momento

conhecido, geralmente Paládio, e pela comparação o equipamento é capaz de fornecer o valor da magnetização do material analisado.

Neste equipamento é possível realizar medidas na faixa de 2 K a 330 K (pode ir até 800 K quando equipado com um forno especial). O sistema de variação de temperatura é composto por um controlador de temperatura ligado a um sistema de sensores de temperatura e também aquecedores imersos em criostato de fluxo de He líquido. O campo magnético aplicado na amostra é gerado por meio de uma bobina supercondutora, que gera um campo magnético homogêneo vertical na posição da amostra, permitindo a variação de campo magnético de até 70 kOe. O sensor SQUID permite a determinação de momentos magnéticos com extrema exatidão e sensibilidade que chega até  $10^{-8}$  emu.

### 3.4. Medidas em Função da Pressão

Como já mencionado, neste trabalho nosso objetivo principal é o de utilizar a variação da pressão para alterar controladamente as propriedades estruturais de ligas de Heusler e então verificar os efeitos das alterações estruturais nas propriedades magnéticas. Para atingir tal objetivo, pretendemos realizar medidas de magnetização e DRX em função da pressão usando sempre células de bigornas de diamante. Nesta seção nós iremos descrever brevemente como é realizada a determinação da pressão utilizando o método de luminescência do rubi, bem como os aspectos básicos para a preparação das células de diamante utilizadas nos experimentos de DRX sob pressão e magnetização sob pressão, e da metodologia para caracterização estrutural e magnética sob pressão das amostras estudadas.

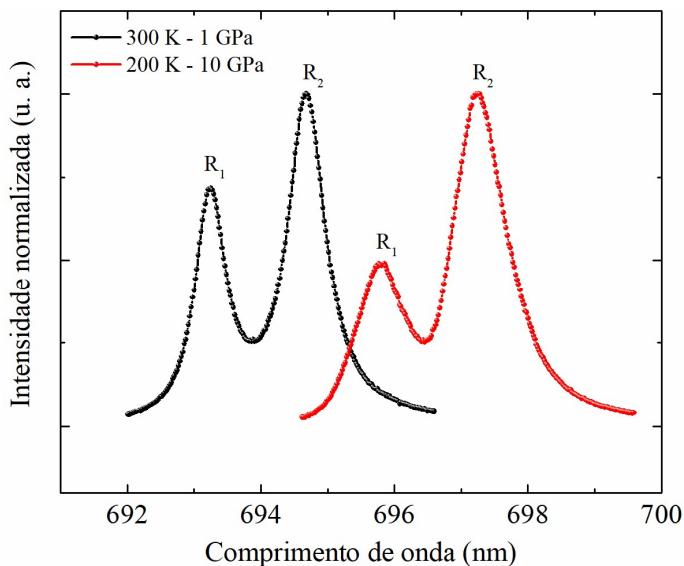
#### 3.4.1. Método de Luminescência do Rubi

A determinação da pressão do sistema nas medidas em função da pressão é realizada através do método de luminescência do rubi, onde a posição dos picos de fluorescência do rubi, que dependem da temperatura e se deslocam com o aumento da pressão, são fornecidos por um sistema óptico e a partir das mudanças no espectro é possível determinar a pressão à qual a amostra está submetida.

As vantagens da utilização do manômetro de rubi são a rapidez e facilidade das medidas, uma vez que a medição de pressão pode ser feita *in situ*, mesmo em condições de baixas temperaturas, utilizando essencialmente um laser e um espectrômetro, além da linearidade da

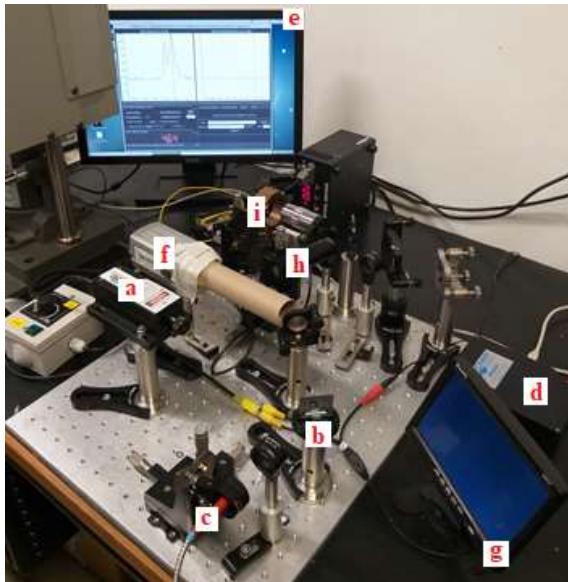
fluorescência em uma ampla faixa, da sensibilidade a condições não hidrostáticas e da sua reatividade nula ao ser misturado com uma ampla gama de compostos, sendo possível conhecer a pressão a que o sistema é submetido sem causar problemas nas amostras a serem analisadas. Pode ser utilizado apenas uma partícula de rubi (com diâmetro médio de 5 a 20  $\mu\text{m}$ ) ou várias podem ser distribuídas por todo o meio de pressão para uniformidade nas medições [97,98].

Sob condições de pressão e temperatura ambiente, o rubi apresenta sinal de fluorescência conhecida de duas curvas lorentzianas, caracterizando dois principais picos, denominados  $R_1$  (694,2 nm) e  $R_2$  (692,8 nm). Normalmente, a pressão a qual a amostra está submetida no interior da DAC é determinada a partir da linha  $R_1$  da fluorescência do rubi, que varia quase linearmente com a aplicação da pressão à temperatura ambiente sob condições hidrostáticas. A Figura 3.6 mostra espectros do rubi sob condições de pressões e temperaturas diferentes.



**Figura 3.6** – Espectros de fluorescência do rubi em diferentes pressões e temperaturas.

Além da medida da pressão à que a amostra se encontra submetida no interior da DAC, a técnica de fluorescência do rubi também fornece informações acerca da condição de hidrostaticidade do meio, pois os picos de fluorescência se deformam consideravelmente à medida que o rubi é posicionado não hidrostaticamente [97]. Maiores detalhes de como são realizados os cálculos de determinação da pressão, em função da temperatura e da posição e intensidade dos picos de fluorescência do rubi, podem ser obtidos nas referências [97], [98] e [99].



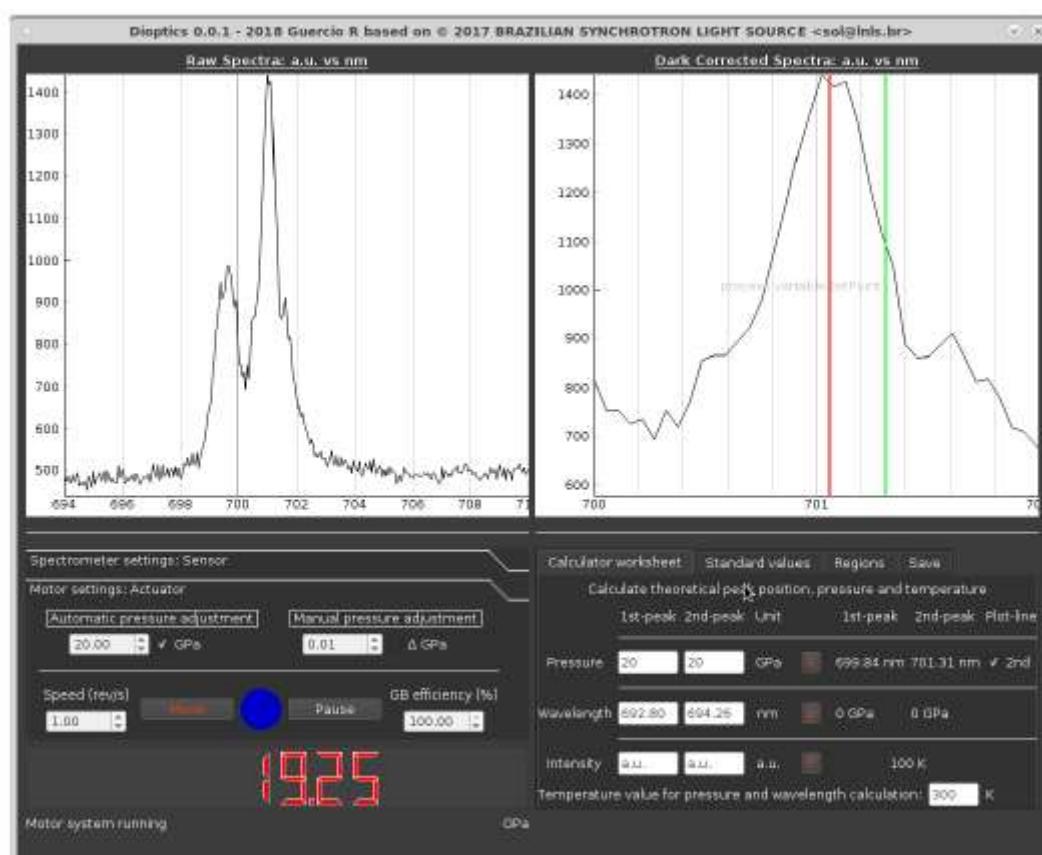
**Figura 3.7** – Sistema óptico utilizado na linha XDS para determinação da pressão pelo método de luminescências do rubi. Os principais elementos são: emissor de laser azul (a), espelho dicroico (b), fibra óptica (c), espectrômetro (d), computador controlador (e), câmera (f), monitor da câmera (g), emissor de luz (h), suporte da célula de pressão (i).

Na linha XDS utiliza-se um sistema óptico composto de três caminhos: do laser, da imagem e da iluminação, similar ao esquematizado na Figura 3.7, e ainda um suporte onde é colocada a célula utilizada para aplicação de pressão que será mais detalhada nos tópicos a seguir. O caminho do laser possui um emissor de laser azul de 473 nm, Figura 3.7 (a), que passa por um conjunto de espelhos até chegar a uma lente que focaliza esse laser no rubi, que se encontra dentro da célula de pressão.

Em seguida, o laser é refletido e retorna pelo mesmo caminho até chegar a um espelho dicroico, Figura 3.7 (b), que funciona como um filtro de cores e tem a função de permitir a passagem apenas da luz com comprimento de onda acima de 650 nm e refletir as demais. A luz passante é coletada por um cabo de fibra óptica, Figura 3.7 (c), e conduzida até um espectrômetro HR2000+ da Ocean Optics, Figura 3.7 (d), e depois a um controlador, Figura 3.7 (e), onde é possível, utilizando o programa E-MA (Experiment Management Application), Figura 3.8, a visualização do espectrograma, a detecção do comprimento de onda dos picos de fluorescência do rubi e o fornecimento do valor da pressão que o rubi está submetido.

O caminho da imagem consiste em uma câmera digital VersArray da Princeton Instruments, Figura 3.7 (f), que coleta a imagem da célula de pressão e pelo monitor ligado à câmera, Figura 3.7 (g), é possível a visualização do rubi, o que auxilia no posicionamento do laser para detecção do espectrograma do rubi. Já o caminho da iluminação corresponde a um emissor de luz, Figura 3.7 (h), que é refletido através de filtros até chegar na célula de pressão.

iluminando-a, para que sua imagem possa ser melhor visualizada pela câmera. O suporte da célula, Figura 3.7 (i), possui um sistema de alinhamento tridimensional (automático na linha de luz e manual no laboratório de apoio), o que ajuda no melhor posicionamento desta para a câmera e posteriormente para o laser.



**Figura 3.8** – Interface gráfica do software E-MA utilizado para a calibração do rubi.

### 3.4.2. Preparação da Célula de Pressão para Experimentos de Difração de Raios X

Para os experimentos sob altas pressões são utilizadas células de bigorna de diamante (DAC, do inglês *Diamond Anvil Cell*) pelo fato do diamante ser o material mais duro conhecido pelo homem e, além de servir como bigornas para geração de altas pressões, fornecem acesso óptico à amostra. Tais células consistem basicamente de duas bigornas metálicas capazes de segurar dois cristais de diamante lapidados frente a frente com pequenos espaços para amostras entre eles.

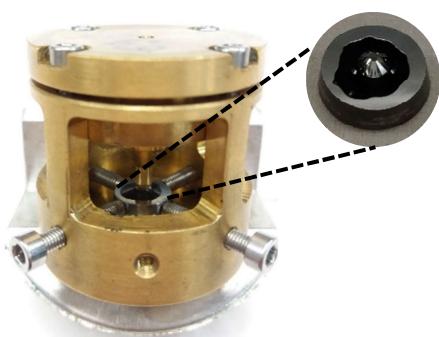
A DAC simétrica utilizada para a realização dos experimentos de DRX, que iremos chamar de DAC convencional, Figura 3.9, é do tipo pistão-cilindro, ou seja, possui duas partes que se encaixam, o pistão e o cilindro, que são presas uma a outra com o auxílio de quatro

parafusos. As pontas dos diamantes, conhecidas como “culetas”, possuem diâmetros que variam de 50 a 900 µm. Diferentes diâmetros podem ser utilizados dependendo da pressão máxima desejada em cada experimento, uma vez que quanto menor a área da culeta maior a pressão aplicada. Os diamantes utilizados em nossos experimentos são do tipo Standard Design ou Boehler-Almax Design da marca Anvils.



**Figura 3.9** – Célula de bigorna de diamante (DAC, do inglês *Diamond Anvil Cell*) convencional fechada (esquerda) e com todas as suas partes de montagem (direita): cilindro, pistão, quatro parafusos que fecham a célula, bases de fixação do diamante (seat e rocker) e respectivos parafusos de fixação das bases.

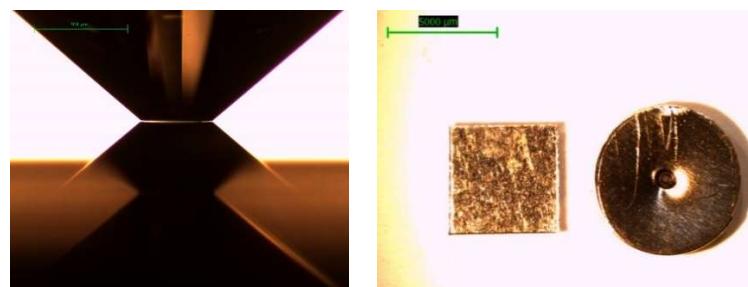
A montagem da DAC convencional é um processo bem sistemático e deve ser realizado com bastante atenção. Primeiramente são escolhidos dois diamantes com tamanho de culeta necessário para atingir a pressão desejada. Esses diamantes devem ter sua base limpa para então serem posicionado em bases apropriadas de WC (Tungstênio Carbite) previamente limpas (“seat” e “rocker”). O seat fica posicionado no pistão na DAC convencional e o rocker no cilindro. Após alinhamento do diamante ao seat (ou rocker), é feita a colagem utilizando a cola Stycast 2850FT Black, que suporta altas pressões e baixas temperaturas sem desenvolver trincas ou quebrar, e depois esse conjunto, Figura 3.10, é levado para uma estufa onde deverá ficar por pelo menos 3 horas a 60 °C.



**Figura 3.10** – Suporte de alinhamento para colagem, com seat, diamante e Stycast, em detalhe o diamante devidamente colado no seat.

Após a cola estar completamente seca, as bases com diamante são fixadas à célula através de parafusos laterais. O conjunto seat + diamante é fixado no pistão, enquanto que o conjunto rocker + diamante é fixado no cilindro. Então os diamantes são cuidadosamente limpos usando cotonetes embebidos em álcool isopropílico com o auxílio de microscópio para que toda a sujeira seja completamente removida, principalmente das culetas. Esse procedimento é importante para evitar surgimento de áreas de pressão pontuais que podem causar danos ao diamante.

Após limpeza é então realizado o processo de alinhamento dos diamantes, que precisam ter suas culetas paralelas, afim de evitar quebra dos diamantes. Tal processo consiste na colocação de um parafuso guia e de dois parafusos “stoppers” na parte superior da DAC convencional, que servem para alinhamento radial e para evitar impactos entre os diamantes, respectivamente. As culetas dos diamantes são aproximadas até ficarem a uma distância de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  e então as bases metálicas são ajustadas até se obter paralelismo visível das culetas dos diamantes, Figura 3.11, esse ajuste é feito por parafusos laterais e inferiores na DAC convencional, que fixam o seat e o rocker.



**Figura 3.11 – Alinhamento dos diamantes (esquerda) e gaskets de rênio (quadrado) e de aço inox (redondo) com marcação, identação e furo central (direita).**

Com os diamantes alinhados e higienizados inicia-se o processo de preparação da célula para a realização dos experimentos. O processo de preparação da DAC pode ser dividido em 4 etapas: preparação do gasket (identação), confecção do furo (espaço para a amostra), carregamento da amostra + rubi (manômetro de pressão) e colocação do meio transmissor de pressão. As principais etapas da montagem são mostradas na Figura 3.13. Abaixo vamos descrever cada um desses processos.

Para a confecção dos gaskets, ou gaxeta, na linha XDS podem ser utilizados aço inox, rênio ou uma liga de cobre-berílio, com espessuras entre 270 e 290  $\mu\text{m}$ , respectivamente, e 1  $\text{cm}^2$  de área, Figura 3.11. Esse pequeno metal serve como uma camada protetora, evitando

contato direto entre diamantes, e também como uma base para depósito da amostra, do rubi e do meio transmissor de pressão.

A identação (ou pré-impressão) do gasket, que consiste em amassar o metal com uso dos diamantes criando um pequeno buraco superficial, é feita utilizando a própria célula de pressão. A espessura desejada na base da identação é proporcional as dimensões da ponta do diamante e deve ter em torno de um quinto a um sexto do diâmetro da culeta. Antes da identação, é feita uma marcação no gasket que é alinhada com uma marca referencial presente na DAC convencional. Esse processo é importante, pois uma vez identado o gasket, este deverá ser colocado na célula de pressão sempre na mesma posição. A identação é feita para atingir uma dureza maior no material, de forma que durante o experimento ele não se deformar mais, mantendo a amostra dentro do furo.

Após a marcação, o gasket passa por um banho ultrassônico com acetona e é então apoiado sobre um dos diamantes, Figura 3.13 (b). Para maior apoio e fixação é utilizada massa de modelar ou material similar em quatro pontos ao redor do diamante, Figura 3.13 (a). A DAC convencional deve ser levemente limpa, a fim de evitar atrito lateral em suas paredes internas, e, então, fechada cuidadosamente utilizando parafusos para alinhamento radial, até que os dois diamantes toquem no gasket diametralmente, mas sem aplicar pressão mecânica.

A fim de obter uma referência da profundidade do buraco em formação, realizam-se medidas com um micrômetro em quatro pontos da DAC convencional. Os parafusos externos são então apertados dois a dois (opostos) simultaneamente. Tal processo é facilitado pelo fato de que as DACs convencionais possuem dois pares de parafusos (esquerda e direita) que podem ser girados de maneira espelhada. Aplica-se o mesmo torque em todos os quatro parafusos, afim de evitar deformações no gasket. Dependendo do material do gasket ou diâmetro da culeta é necessário que a identação ocorra em duas ou mais etapas, com a confecção de um furo no centro da identação, afim de criar espaço para o metal ser deformado sem causar danos ao diamante.

Depois de finalizada a identação, ou de uma das etapas da identação, a DAC convencional é aberta, o gasket é removido e a identação é medida com um micrometro para confirmar se a espessura obtida é igual à desejada. Então é feita a confecção de um furo centralizado no buraco formado. O furo é feito por um processo de eletroerosão, Figura 3.12. Nesse processo, o gasket deve ficar fixo e esse conjunto é aterrado. O fio utilizado nesse processo irá definir o tamanho do furo e deve ter um diâmetro entre um terço a um meio do tamanho da culeta do diamante. O fio deve ter sua ponta levemente lixada antes do processo

para remover impurezas que possam impedir contato elétrico. O alinhamento da agulha com o centro do buraco do gasket é feito com auxílio de microscópio e equipamento de precisão micrométrica acoplado ao sistema de eletroerosão.



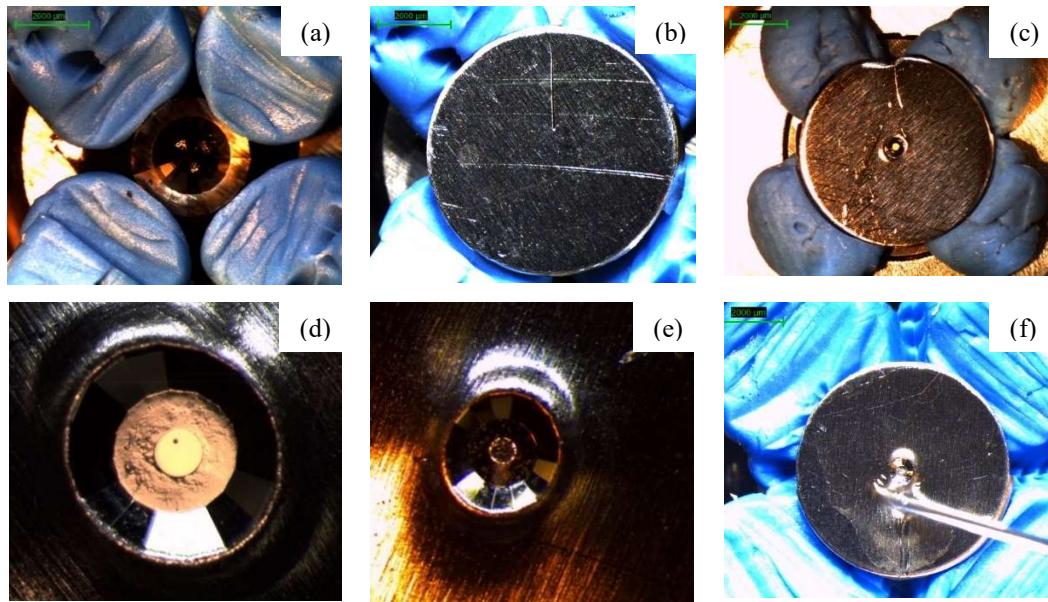
**Figura 3.12** – Sistema de eletroerosão (esquerda) e gasket preso ao sistema de alinhamento pronto para furação (direita).

Após o alinhamento, a base onde o gasket se encontra é preenchida com fluido dielétrico. É aconselhável homogeneizar a ponta da agulha entre 50 a 100  $\mu\text{m}$  através do processo de eletroerosão reverso. Deve-se ajustar o limite da profundidade do furo de forma que o fio atravesse todo o gasket, com intuito de evitar furos parciais ou não uniformes. O furo definitivo servirá como espaço para depósito da amostra, do rubi (que funciona como manômetro e é utilizado para determinar a pressão através da sua florescência) e do meio transmissor de pressão (utilizado para fornecer condições quase hidrostáticas à amostra), sendo sua centralização de vital importância.

Depois de identado e furado, o gasket é novamente limpo por um banho de ultrassom de acetona. Os diamantes também são novamente limpos, caso seja necessário. Então o gasket é cuidadosamente reposicionado sobre o diamante de modo que o alinhamento junto a célula seja respeitado, Figura 3.13 (c). A DAC convencional é cuidadosamente fechada, para garantir real posicionamento e fixação do gasket, e então novamente aberta. Logo em seguida é colocado um rubi de tamanho micrométrico, Figura 3.13 (d). O próximo passo é a deposição da amostra em pó no furo, que é feita utilizando uma agulha que por eletroestática é capaz de coletar a amostra, Figura 3.13 (e).

Para atingir altas pressões, é necessário que o tamanho da amostra seja tipicamente menor que 200  $\mu\text{m}$ . Então, o pó de amostra é peneiramento com uma malha de 5  $\mu\text{m}$ , para se ter uma quantidade suficiente de grãos para realização das medidas de DRX. Também, é importante que o feixe de raios X seja menor que o tamanho da amostra. Finalmente, para

melhorar as condições de hidrosticidade, o furo do gasket é preenchido com o meio transmissor de pressão, Figura 3.13 (f), escolhido conforme a pressão máxima a ser atingida no experimento. Na linha XDS podem ser utilizados óleo mineral nujol, uma mistura 4:1 de metanol-etanol, gás Hélio ou gás Neônio. Então a célula é fechada e está preparada para realização das medidas de DRX com aplicação de pressão sobre a amostra.

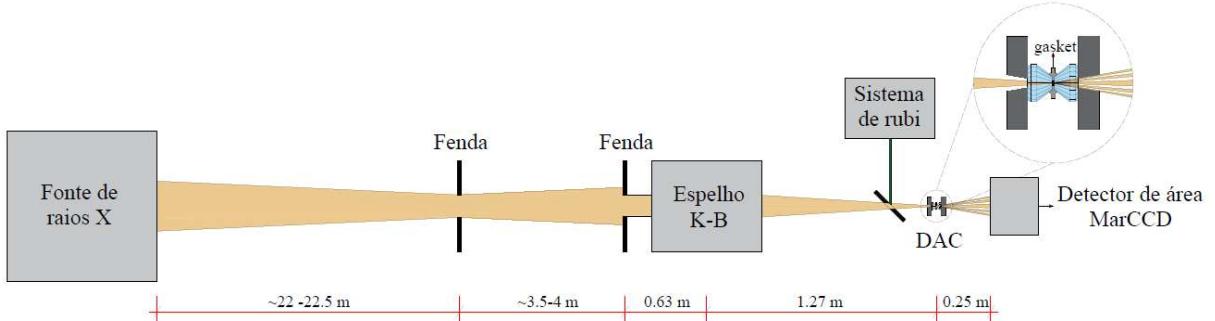


**Figura 3.13** – Etapas de montagem final da DAC convencional. (a) colocação das massinhas de apoio do gasket, (b) colocação do gasket para identação, (c) colocação do gasket de aço inox devidamente apoiado, já identado, furado e alinhado com a célula, (d) colocação do manômetro no furo do gasket, rubi de tamanho micrométrico, (e) colocação da amostra em pó utilizando agulha metálica, (f) colocação do meio líquido de pressão, mistura 4:1 metanol-etanol.

### 3.4.3. Medidas de Difração de Raios X em Função da Pressão

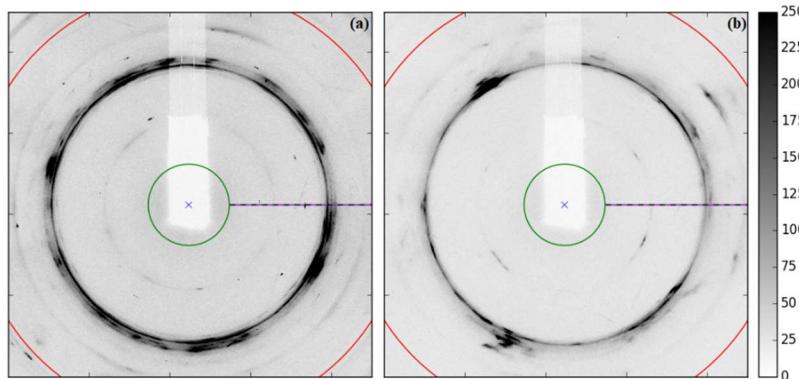
Os experimentos de difração sob altas pressões utilizando células de diamante foram realizados na linha de luz XDS do LNLS. Para tal experimento, primeiramente uma DAC convencional, carregada com a amostra em pó e cristal de rubi micrométrico, foi alinhada ao feixe de raio X monocromático, com comprimento de onda de  $\sim 0,6199 \text{ \AA}$  (20 keV). Para a focalização do feixe de raio X foi utilizado um espelho Kirkpatrick-Baez (K-B) e um detector de área do tipo MarCCD foi usado para coletar os difratogramas. Para essa energia, os efeitos de atenuação do feixe de raio X pelo diamante são desprezíveis. Em nossa célula de pressão a abertura angular é limitada a  $25^\circ$  em  $2\theta$ , no entanto, como trabalhamos em alta energia (20 keV) essa abertura é suficiente para a observação de picos de difração para a indexação das estruturas

cristalinas. A Figura 3.14 mostra o desenho esquemático da configuração para realização de experimentos de DRX em altas pressões.



**Figura 3.14** – Desenho esquemático do *setup* para experimentos de DRX sob alta pressão na linha de luz XDS. Dimensões são dadas em metros. Adaptado da referência [79].

Para aplicação da pressão foi conectado um aparato de membrana sobre a parte superior da DAC convencional que funciona a partir da aplicação de gás Hélio controlado por válvulas manométricas. Esse sistema controla a quantidade de fluxo gasoso que entra em contato com a membrana. A expansão dessa membrana provoca a aproximação entre os diamantes, de forma a aumentar a pressão situada na amostra. Atualmente, esse sistema permite a aplicação de pressão de até 100 GPa, sendo possível se variar a temperatura entre 5 K e 330 K.



**Figura 3.15** – Imagem dos difratogramas medidos em 200 K para as amostras de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> (a) A133 em 1 GPa e (b) A139 em 10 GPa.

Para se atingir altas pressões ( $> 5$  GPa), é necessário que o tamanho da amostra seja tipicamente menor que 200  $\mu\text{m}$ . Desta forma, é importante que o feixe de raio X seja menor que o tamanho da amostra. Na linha XDS o feixe de raio X é focalizado utilizando um espelho K-B e tem tamanho de aproximadamente 100  $\mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ . O tamanho do feixe de raio X reduz os problemas com inhomogeneidade de pressão, no entanto, o experimento é feito apenas com alguns grãos do material, o que em muitos casos faz com que os difratogramas apresentem uma

direção preferencial, o que dificulta a sua análise. Esse problema pode ser observado na Figura 3.15 onde as manchas escuras aparecem como resultado da direção preferencial dos grãos.

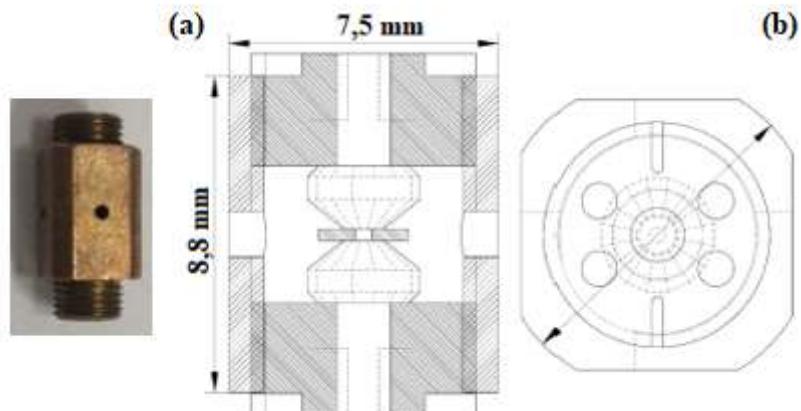
As medidas nos policristais de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  foram realizadas em 200 K, para pressões até 10 GPa, em DACs convencionais com diamantes de 600  $\mu\text{m}$  de diâmetro, gasket de aço inox e como meio de pressão uma mistura 4:1 de metanol-etanol. A determinação da pressão foi realizada *in situ* a partir da determinação da posição do pico de fluorescência do rubi, como descrito na seção anterior. A pressão aplicada sobre a DAC convencional é ajustada para o valor desejado de maneira lenta e uniforme a fim de evitar danos na montagem experimental, este procedimento é feito através de uma regulagem precisa de pressão do gás He inserido na célula.

O tempo típico para a coleta dos difratogramas pelo detector de área foi de 5 minutos. Como já comentado em tópico anterior, antes de cada conjunto de medidas, um padrão de  $\text{LaB}_6$  é sempre medido para a calibração dos parâmetros de medida. E então a imagem bidimensional da amostra é integrada com auxílio dos softwares FIT2D ou GSAS-II, fornecendo o difratograma da intensidade do feixe difratado como função do ângulo de difração ( $2\theta$ ).

#### 3.4.4. Preparação da Célula de Pressão para Experimentos de Magnetização

Para a realização de experimentos de magnetização sob alta pressão ( $> 5$  GPa), é também necessário a utilização de DACs. No entanto, os equipamentos de medidas de propriedades magnéticas (como o MPMS), tem um espaço de amostra reduzido a fim de maximizar o valor de campo magnético atingido. No caso do MPMS, o diâmetro interno disponível é de 9 mm, desta forma tivemos que produzir miniaturas de uma DAC convencional, aqui chamadas de SQUID-DAC.

A SQUID-DAC, Figura 3.16, foi construída com base no modelo proposto na referência [100], que difere das demais já existentes por ser uma célula de pressão extremamente curta (7 mm de comprimento), comparável ao tamanho de cápsulas de gelatina utilizado para medir as amostras à pressão ambiente. Nossa objetivo com isto é que todo o sinal devido à célula, seja ela vazia ou com amostra, seja sempre capturado minimizando assim os ruídos das medidas e consequentemente aumentando a sensibilidade.



**Figura 3.16** – (a) Célula de bigorna de diamante (SQUID-DAC) fechada e (b) desenho da SQUID-DAC mostrando os furos nas laterais do corpo, o furo central nos parafusos e os quatro orifícios na extremidade do parafuso.

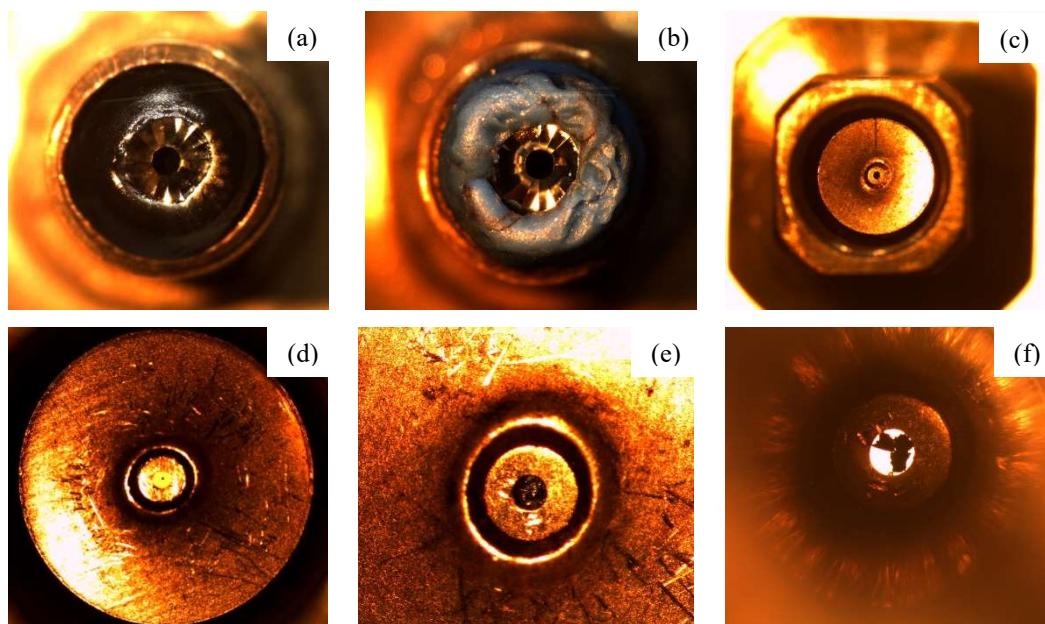
A SQUID-DAC foi feita com uma liga de cobre-berílio endurecido (BERYLCO 25) e é um dispositivo do tipo bigornas opostas que possui três partes principais, um corpo e dois parafusos M5 x 0,5 pequenos, Figura 3.16 (a). O corpo é um cilindro de 8,8 mm de comprimento e 7,5 mm de diâmetro com roscas feitas para prender os parafusos ao gira-los. Quatro furos foram usinados nas laterais do corpo para visualização dos diamantes e do gasket. Já os dois parafusos possuem quatro orifícios orientadores em uma extremidade e uma base para colagem do diamante na outra extremidade, além de um furo central de uma extremidade a outra, que auxilia no alinhamento do diamante e por onde é feito o monitoramento da pressão pelo método de fluorescência do rubi. Os parafusos possuem as mesmas dimensões, porém com roscas opostas (direita e esquerda) de modo que o fechamento seja realizado girando o corpo. Os detalhes da SQUID-DAC podem ser observados no desenho da Figura 3.16 (b).



**Figura 3.17** – SQUID-DAC fechada no suporte (esquerda) e com todas as suas partes de montagem (direita): corpo, parafusos, bases e suporte que prende a célula, com auxílio de 2 parafusos, para aplicação de pressão.

Para auxiliar no fechamento e aplicação de pressão da SQUID-DAC, foram construídas duas bases que se encaixam nos quatro orifícios na extremidade dos parafusos. Esse conjunto é preso em um suporte, com o auxílio de dois parafusos para que o corpo possa ser girado de forma uniforme deslocando os diamantes para aplicação de pressão, Figura 3.17.

Os diamantes utilizados em nossos experimentos são do tipo Standard Design da marca Anvils com culeta de 600  $\mu\text{m}$ . Esses diamantes têm sua base limpa para então serem posicionados nos parafusos, e após o alinhamento do diamante é feita a colagem da mesma forma que na DAC convencional. Em paralelo a isso, é feita a confecção do gasket utilizando uma DAC convencional com diamantes de 600  $\mu\text{m}$ , ou seja, a identação e o furo do gasket são feitos da mesma forma como já descrito anteriormente. O fato de a SQUID-DAC possuir uma base menor para colagem do diamante em relação à DAC convencional faz com que seja utilizada bem menos Stykest para colagem dos diamantes, essa redução de cola diminui a resistência dos diamantes à grande aplicação de pressão antes de descolar e, para evitar danos à célula e aos diamantes, é utilizada a DAC convencional para realizar esta etapa. Para a nossa montagem, foram utilizados gaskets de uma liga de cobre-berílio endurecido, com aproximadamente 267  $\mu\text{m}$  de espessura e  $1 \text{ mm}^2$  de área.



**Figura 3.18** – Etapas de montagem final da SQUID-DAC. (a) diamante colado e higienizado, (b) colocação das massinhas de apoio do gasket, (c) colocação do gasket já identado, furado e alinhado com a célula, (d) colocação do manômetro no furo do gasket, rubi de tamanho micrométrico, (e) colocação da amostra utilizando agulha metálica, (f) célula fechada com rubi, amostra e meio de pressão.

Depois de identado e furado, o gasket é limpo, assim como os diamantes, Figura 3.18 (a), e então cuidadosamente posicionado sobre o diamante. Para maior apoio e fixação é utilizada massa de modelar ou material similar ao redor do diamante, Figura 3.18 (b). Então o corpo é rosqueado no parafuso que contém o gasket e encaixado na base, Figura 3.18 (c). Na outra extremidade do corpo, é rosqueado o outro parafuso da mesma forma, com diamante também higienizado, para que os diamantes fiquem equidistantes e então é encaixada a outra base e todo esse conjunto é preso no suporte, Figura 3.17.

A SQUID-DAC é então fechada girando o corpo para acomodar o gasket no diamante e depois novamente aberta. Logo em seguida é colocado um rubi de tamanho micrométrico, Figura 3.18 (d), seguido de pequenos pedaços da amostra, Figura 3.18 (e), e do meio transmissor de pressão no furo, e então a célula é fechada, Figura 3.18 (f). Algumas etapas da montagem são mostradas na Figura 3.18.

#### *3.4.5. Medidas de Magnetização em Função da Pressão*

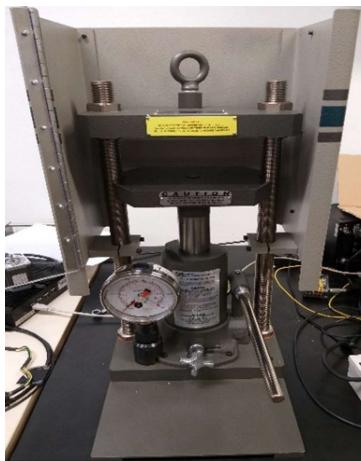
As medidas das propriedades magnéticas das amostras de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> sob altas pressões foram realizadas no LML do IFGW da UNICAMP, utilizando o MPMS da Quantum Design. Primeiramente, foram realizados testes de calibração da célula usando diamantes de 600 µm de culeta, para determinar quanto poderia ser aplicado de pressão sem que ocorram danos aos diamantes ou ao gasket. Para isso, ela foi montada apenas com um pedaço de rubi de aproximadamente 30 µm e óleo mineral nujol, pois não há reatividade deste com as amostras que depois serão analisadas e este mantém sua hidrosticidade no intervalo de pressão desejado. Após a montagem da SQUID-DAC, ela foi presa no meio de um canudo plástico transparente com a ajuda de fita kapton para realização das medidas de magnetização, Figura 3.19, pois esse conjunto é que será inserido no equipamento de medida.



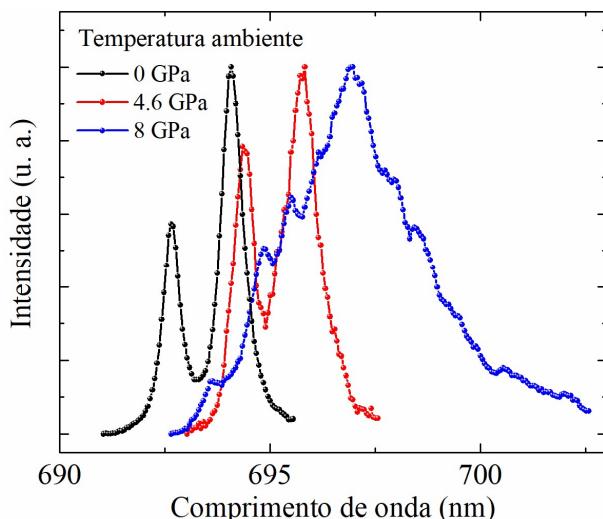
**Figura 3.19** – SQUID-DAC montada no canudo que será preso na haste do MPMS para realização das medidas de magnetização.

A aplicação de pressão se dá girando o corpo, o que faz com que os diamantes se aproximem e então aumente a pressão situada na amostra. Embora seja possível gerar alguns dados iniciais de pressão girando o corpo da célula no suporte, o atrito na rosca entre o corpo e

os parafusos torna-se muito grande para atingir pressões mais altas. Então, para superar este problema e diminuir os danos as roscas, o suporte é colocado em uma prensa hidráulica, Figura 3.20, para apertar um pouco as bases, e consequentemente os parafusos, e assim aliviar as roscas para que o corpo possa ser girado sem causar problemas na célula. Esta etapa é feita em pequenos passos a fim de evitar danos na montagem experimental, este procedimento é feito através de pequenos fechamentos da prensa hidráulica seguidos de pequenos giros no corpo da célula quando possível.



**Figura 3.20** – Prensa hidráulica.

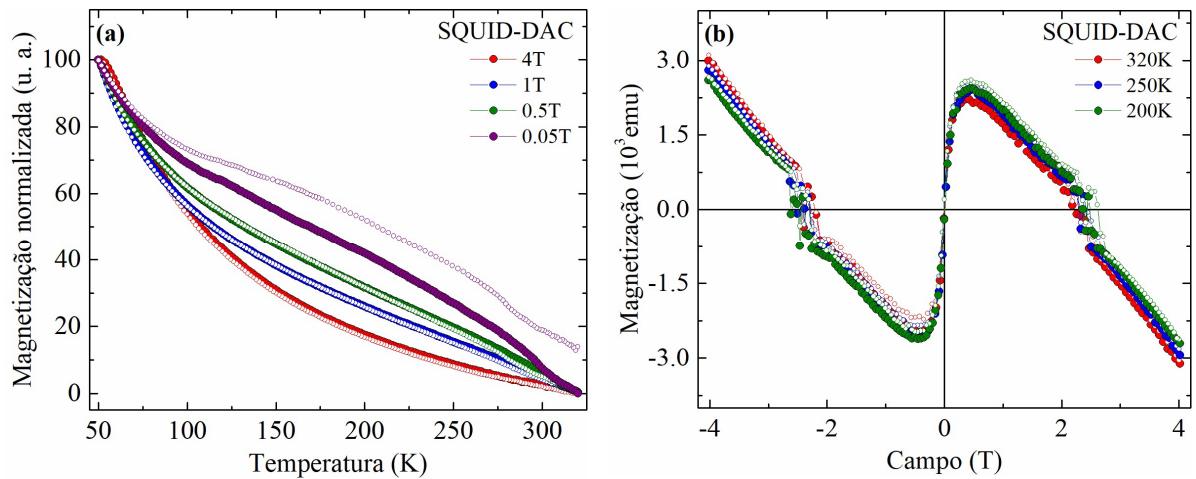


**Figura 3.21** – Espectros de fluorescência do rubi obtidos na célula SQUID-DAC, em temperatura ambiente, para 0 GPa, 4,6 GPa e 8 GPa.

Os nossos primeiros testes de calibração da SQUID-DAC mostraram que podemos atingir pressões de até 8 GPa, sem que ocorram danos aos diamantes ou ao gasket. Esta célula pode ainda ser utilizada com diamantes de menor culeta para atingir pressões maiores. Na

Figura 3.21 são mostrados os espectros de fluorescência do rubi medidos durante esse teste, realizado em temperatura ambiente, para 0 GPa (pressão ambiente), 4,6 GPa e 8 GPa. É possível notar que em 8 GPa os dois picos característicos da fluorescência do rubi se unem formando um grande pico alargado e ruidoso, isso acontece devido à perda de hidrostaticidade do meio, já esperado para o uso de óleo mineral nujol como meio de pressão.

A Figura 3.22 (a) e Figura 3.22 (b) mostram os dados de magnetização em função da temperatura e campo magnético, respectivamente para a célula vazia. As curvas de magnetização em função da temperatura foram medidas no resfriamento (FC) e aquecimento (FH) com aplicação de vários campos, 4 T, 1 T, 0,5 T e 0,05 T, no intervalo entre 50 K e 320 K. Já as medidas em função do campo magnético foram feitas aumentando e diminuindo o campo de 4 T a -4 T, para as temperaturas 320 K, 250 K e 200 K. Ambas medidas de magnetização foram obtidas usando a SQUID-DAC fechada, mas sem aplicação de pressão, carregada apenas com o micro rubi e o óleo mineral nujol. Essas medidas foram realizadas para que depois possam ser subtraídas das medidas realizadas com a SQUID-DAC contendo as amostras a serem estudadas, e assim podermos observar apenas o sinal equivalente à amostra.



**Figura 3.22** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, 4 T, 1 T, 0,5 T e 0,05 T, medidos no resfriamento e aquecimento para a SQUID-DAC.

Após os testes de calibração da SQUID-DAC e da realização das medidas de magnetização desta sem amostra, a célula foi então montada, conforme já descrito, e carregada com a amostra a ser estudada para realização das medidas de magnetização como função da pressão.

# CAPÍTULO 4

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações estruturais e magnéticas dos compostos  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , obtidos a partir das técnicas de DRX em temperatura e pressão ambiente, e em função da temperatura e pressão, além de medidas de magnetização em função da temperatura e campo magnético em pressão ambiente e em função da temperatura sob pressão.

### 4.1. Compostos $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$

#### 4.1.1. Medidas de Difração de Raios X

Para o estudo das propriedades estruturais de um material cristalino, é de grande importância o conhecimento sobre o arranjo geométrico de seus átomos, arranjo este chamado de estrutura cristalina. Já foi demonstrado na literatura que as estruturas cristalinas em ligas à base de Ni-Mn-In são sensíveis à variação da composição química. Apesar de numerosos avanços no reconhecimento de ligas Ni-Mn-In, ainda existem ambiguidades sobre a estrutura cristalina deste material a serem esclarecidas. Diferentes estruturas, cubica<sup>[101]</sup>, monoclínica<sup>[102]</sup> e ortorrômbica<sup>[103,104]</sup>, foram relatadas para algumas ligas com a mesma composição. Tudo isso traz dificuldade para análises cristalográficas detalhadas e investigações de propriedades físicas através de medições experimentais ou simulações teóricas.

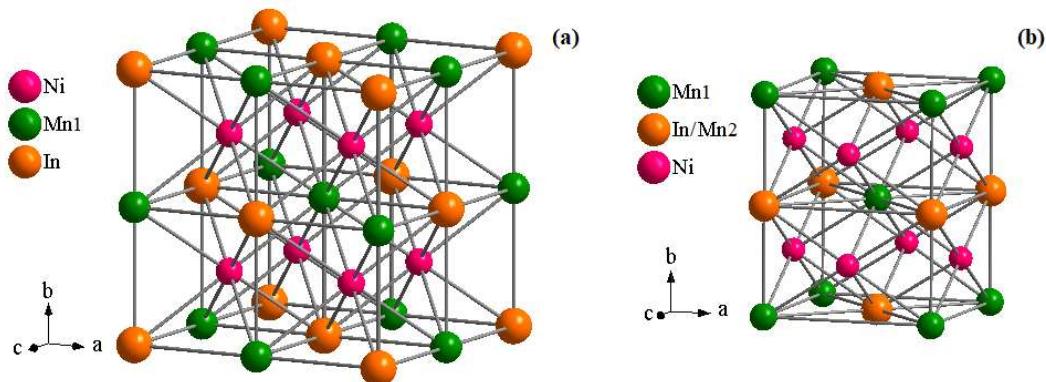
A liga na estequiometria  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  foi recentemente retratada na literatura como sendo formada por fase austenítica cúbica com uma porção de fase martensítica modulada complexa que varia ao longo da temperatura. Abaixo de 200 K, possui apenas estrutura martensítica modulada complexa, já com o aumento da temperatura, iniciam as transformações para a fase austenítica cúbica (290 K), finalizando em 344 K, onde a amostra é totalmente cúbica<sup>[74]</sup>.

Neste trabalho foram sintetizadas duas amostras, utilizando como referência a estequiometria  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , que aqui serão retratadas como A133 e A139. Embora o mesmo procedimento tenha sido adotado na preparação das duas amostras, as análises dos

difratogramas mostraram que as duas apresentam arranjos cristalinos distintos, como pode ser visto na Figura 4.2. Essa diferença estrutural provavelmente é resultante de desordens causadas pelo baixo ponto de evaporação do In, e consequente perda desse material, e de dificuldades de controle no ambiente de preparação, pois como já mencionado foram observadas desordens estruturais em ligas ricas em Mn na referência [68], que exibiu à temperatura ambiente estrutura cúbica do tipo L<sub>2</sub><sub>1</sub> nas amostras Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1+x</sub>In<sub>1-x</sub> com x = 0, 0,3 e 0,4 e estrutura martensítica modulada naquelas com maior teor de Mn (x = 0,5 e 0,6).

Após a síntese das amostras, foram feitas medidas do padrão de difração de raios X em temperatura e pressão ambiente, a fim de obter informação sobre as propriedades estruturais da referida amostra. As medidas foram realizadas usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e os dados foram analisados pelo método de Rietveld utilizando os softwares EXPGUI e GSAS.

Para a amostra A133, o refinamento foi realizado utilizando como dados de entrada a estrutura *full-Heusler* cúbica de face centrada (CFC), com elementos constituintes interpenetrantes, do tipo AlCu<sub>2</sub>Ti<sup>[105]</sup> (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m, nº. 225), cujos átomos de Ni, Mn e In ocupam os sítios 8c, 4b e 4a, respectivamente. Também foi utilizada a estrutura monoclinica modulada 3M do tipo AuSe<sup>[36]</sup> (supergrupo espacial I2/m, nº. 12) para o refinamento. Nessa estrutura os átomos de Ni, Mn<sub>1</sub>, Mn<sub>2</sub> e In ocupam os sítios 4h, 2a, 2b e 2b, respectivamente. Já para o refinamento da amostra A139, foi utilizada apenas a estrutura cúbica já descrita. As células unitárias para as estruturas cúbica Fm $\bar{3}$ m e monoclinica modulada I2/m são apresentadas na Figura 4.1.

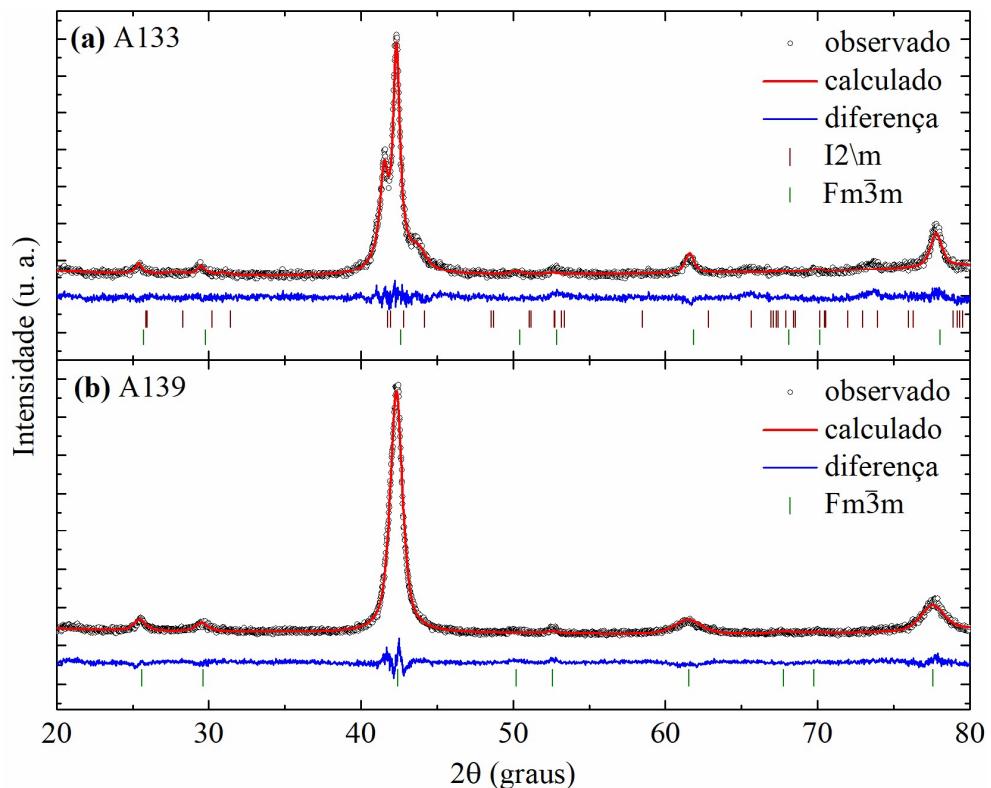


**Figura 4.1** – Célula unitária (a) cúbica do tipo AlCu<sub>2</sub>Ti (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m, nº. 225) e (b) monoclinica modulada 3M do tipo AuSe (supergrupo espacial I2/m, nº. 12).

Os difratogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld das amostras A133 e A139 em temperatura e pressão ambiente são apresentados na Figura 4.2. Os círculos pretos representam os difratogramas observados, as linhas continuas em vermelho representam

os difratogramas calculados pelo método de Rietveld, as linhas azuis representam a diferença entre os difratogramas observados e calculados e os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases cúbica e monoclinica modulada, respectivamente.

A amostra A133, Figura 4.2 (a), apresentou comportamento similar ao reportado nas referências [36], [74] e [106], com fase majoritária monoclinica modulada, 99,8%, e uma pequena porção de fase cúbica, 0,2%, e parâmetros de rede próximos aos reportados em [36] e [106], enquanto que a amostra A139, Figura 4.2 (b), mostrou-se monofásica, apenas com picos característicos da fase cúbica, semelhante às amostras estudadas em [107] e [108], e na fase de alta temperatura de [74] e [106].



**Figura 4.2** – Difratogramas obtidos para as amostras (a) A133 e (b) A139 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em temperatura e pressão ambiente. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Rietveld e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases cúbica e monoclinica modulada, respectivamente. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

Os parâmetros de rede obtidos após o refinamento mostraram uma boa concordância com a literatura para a fase cúbica para ambas as amostras, além disso, os índices de confiança (fator residual do perfil ponderado –  $R_{wp}$ ) dos ajustes estão dentro do aceitável para esse tipo

de análise. Os principais parâmetros obtidos a partir do refinamento do composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ , juntamente com os índices de confiança do refinamento, são mostrados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Parâmetros de rede, ângulo e volume das células unitárias, distâncias entre  $\text{Mn}_1$  e seus vizinhos e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Rietveld para o composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .

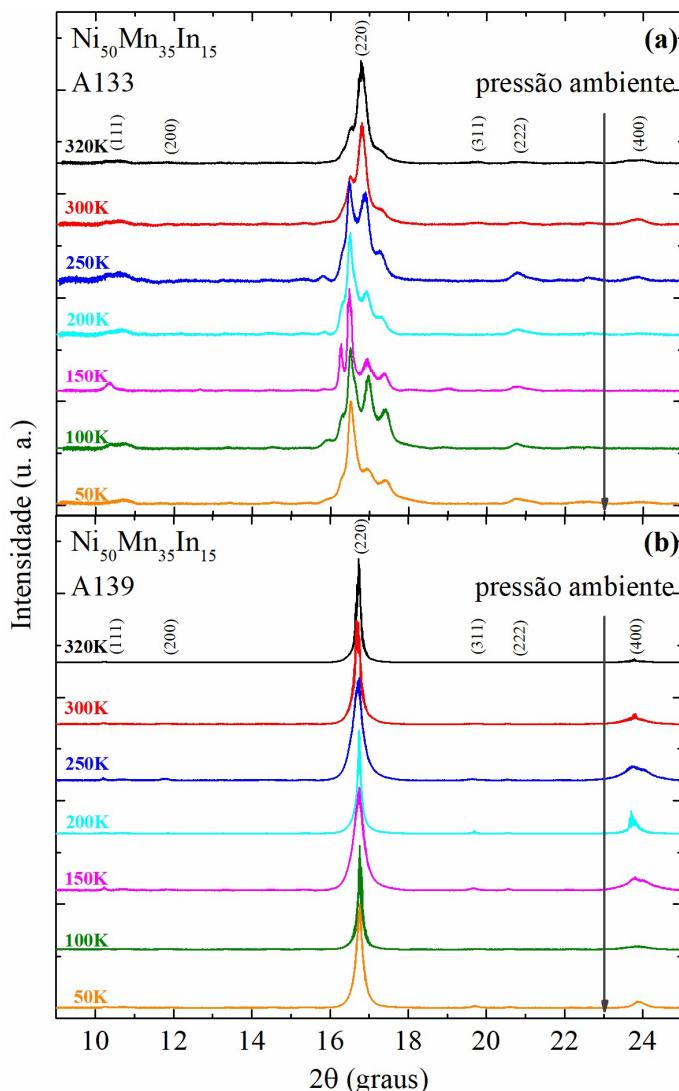
Amostra	A133	A139	
Fase	Fm $\bar{3}$ m	I2/m	Fm $\bar{3}$ m
$a(\text{\AA})$	5,993(1)	4,310(1)	6,022(1)
$b(\text{\AA})$	5,993(1)	5,684(3)	6,022(1)
$c(\text{\AA})$	5,993(1)	4,331(2)	6,022(1)
$\beta(^{\circ})$	90,00	93,71(5)	90,00
$V(\text{\AA}^3)$	215,29(4)	105,87(7)	218,34(5)
$D_1(\text{\AA})$	2,5950(5)	2,590(1)	2,6076(3)
$D_2(\text{\AA})$	4,2377 (5)	4,331(2)	4,2582(5)
$D_3(\text{\AA})$	2,9965(5)	2,842(1)	3,0110(5)
$R_{wp}(\%)$	7,80	8,34	

É possível observar na Tabela 4.1 que a diferença entre os volumes das fases cúbicas das duas amostras é de aproximadamente 1,4% e que as distâncias entre os átomos de  $\text{Mn}_1$  e seus vizinhos Ni,  $\text{Mn}_2$  e In (ou  $\text{Mn}_1$  na estrutura monoclínica), chamadas respectivamente de  $D_1$ ,  $D_2$  e  $D_3$ , reduz cerca de 0,48% na fase cúbica da amostra A133 em relação à A139. Essa redução leva a indicativos de que devemos ter mudanças nas propriedades magnéticas das duas amostras, pois a menor distância Ni-Mn impulsiona essas ligas para a TFM [68].

Os resultados de DRX apresentados nesta seção, nos mostram como pequenas variações no processo de síntese, impossíveis de serem controladas, propiciam formação de diferentes configurações cristalinas para esta família de compostos. Essa dificuldade de reproduzir as amostras dificulta a aplicação destes compostos e por isso é necessário encontrar formas de estabilizar essas fases. No entanto, o fato de termos produzido duas amostras com estruturas distintas nos abre uma oportunidade para estudar mais profundamente as correlações entre as propriedades estruturais e magnéticas nesta família de materiais. Como destacado anteriormente, o ajuste das estruturas em sistemas com EMF pode ser feito a partir da variação de temperatura ou de pressão, e aqui iremos tentar investigar essas variáveis termodinâmicas a fim de controlar as propriedades destas amostras.

#### 4.1.2. Medidas de Difração de Raios X em Função da Temperatura

Para observar se as estruturas cristalinas das amostras estudadas nesse trabalho sofrem alguma mudança em função da temperatura, foram realizados experimentos de difração em diferentes temperaturas no LNLS, na linha de luz XDS. Os difratogramas foram obtidos usando comprimento de onda de radiação incidente de  $\sim 0,6199 \text{ \AA}$  e um detector de área MarCCD. As imagens foram integradas usando o software GSAS 2. A Figura 4.3 mostra a evolução dos difratogramas de raios X em função da temperatura obtidos à pressão ambiente no resfriamento de 320 K a 50 K para as amostras A133, Figura 4.3 (a), e A139, Figura 4.3 (b), com reflexões condensadas no intervalo angular  $9^\circ < 2\theta < 25^\circ$ .



**Figura 4.3** – Difratogramas obtidos para a amostra (a) A133 e (b) A139 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da temperatura, no intervalo de 320 K a 50 K, registrados à pressão ambiente. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .

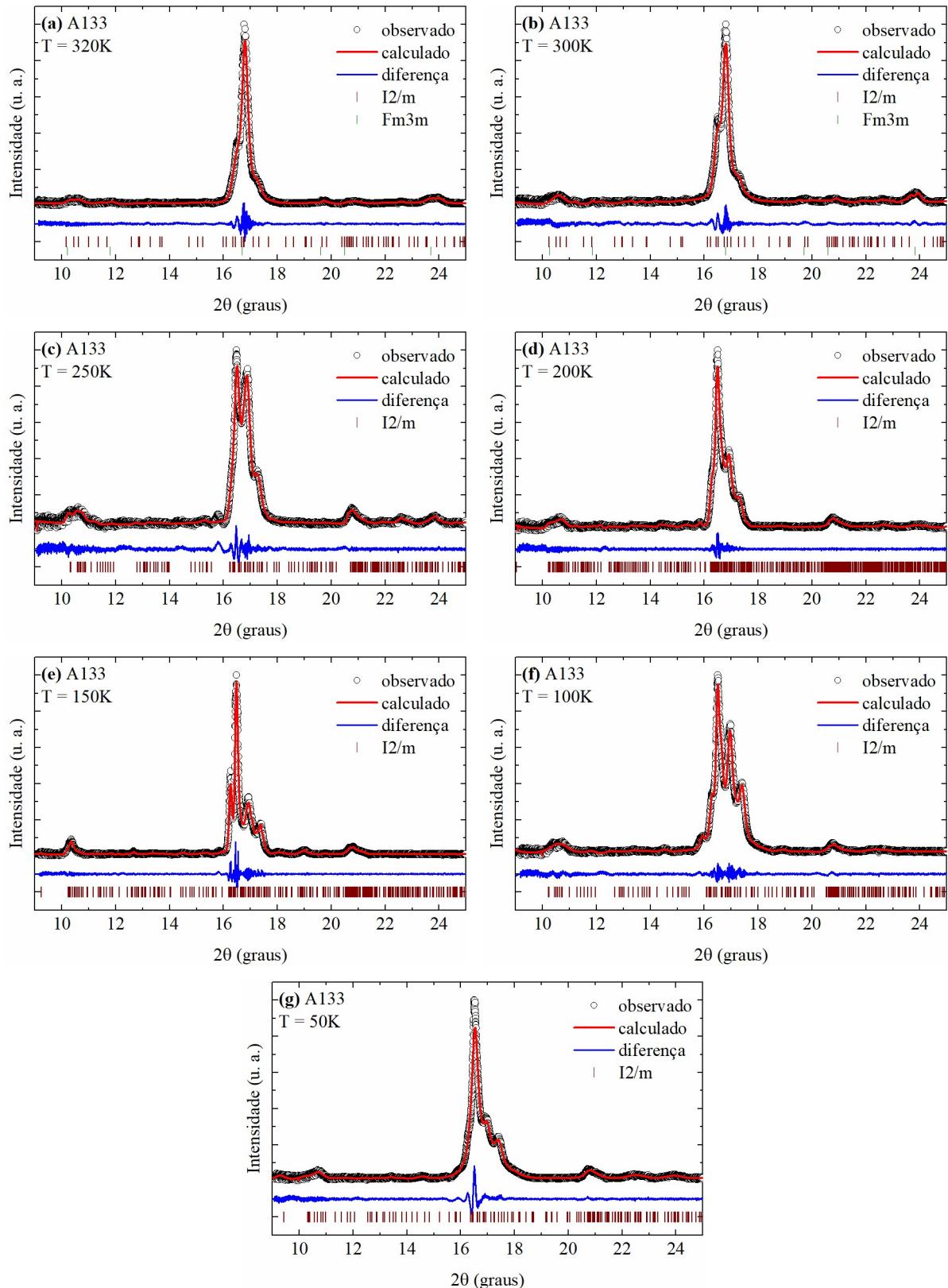
Analizando-se os padrões de difração de raios X da Figura 4.3 (a) para a amostra A133, pode-se verificar que na maior temperatura medida, 320 K, observa-se picos relativos à estrutura austenítica cúbica, 16,7°, e à estrutura martensítica monoclinica modulada, 16,5° e 17,3°, atestando a existência de uma estrutura mista. Assim como já foi observado no difratograma da medida realizada em temperatura e pressão ambiente, Figura 4.2 (a), essa mistura de estruturas se repete em 300 K.

Com a redução da temperatura para 250 K, pode-se observar o aumento da intensidade dos picos da fase martensítica já existentes, 16,5° e 17,3°, e o surgimento de novos picos correspondentes a essa fase, 15,8°, 16,2° e 16,9°, além do desaparecimento do pico característico da fase cúbica, 16,7°. As medidas de 200 K a 50 K apenas mostram a variação da intensidade dos picos correspondentes a estrutura martensítica. Logo, em pressão ambiente, a amostra A133 tem sua fase martensítica estabilizada próximo à 250 K, comportamento próximo ao relatado por [74], onde a amostra sai de uma mistura de fases próximo à temperatura ambiente e tem sua fase martensítica estabilizada à medida que a temperatura diminui.

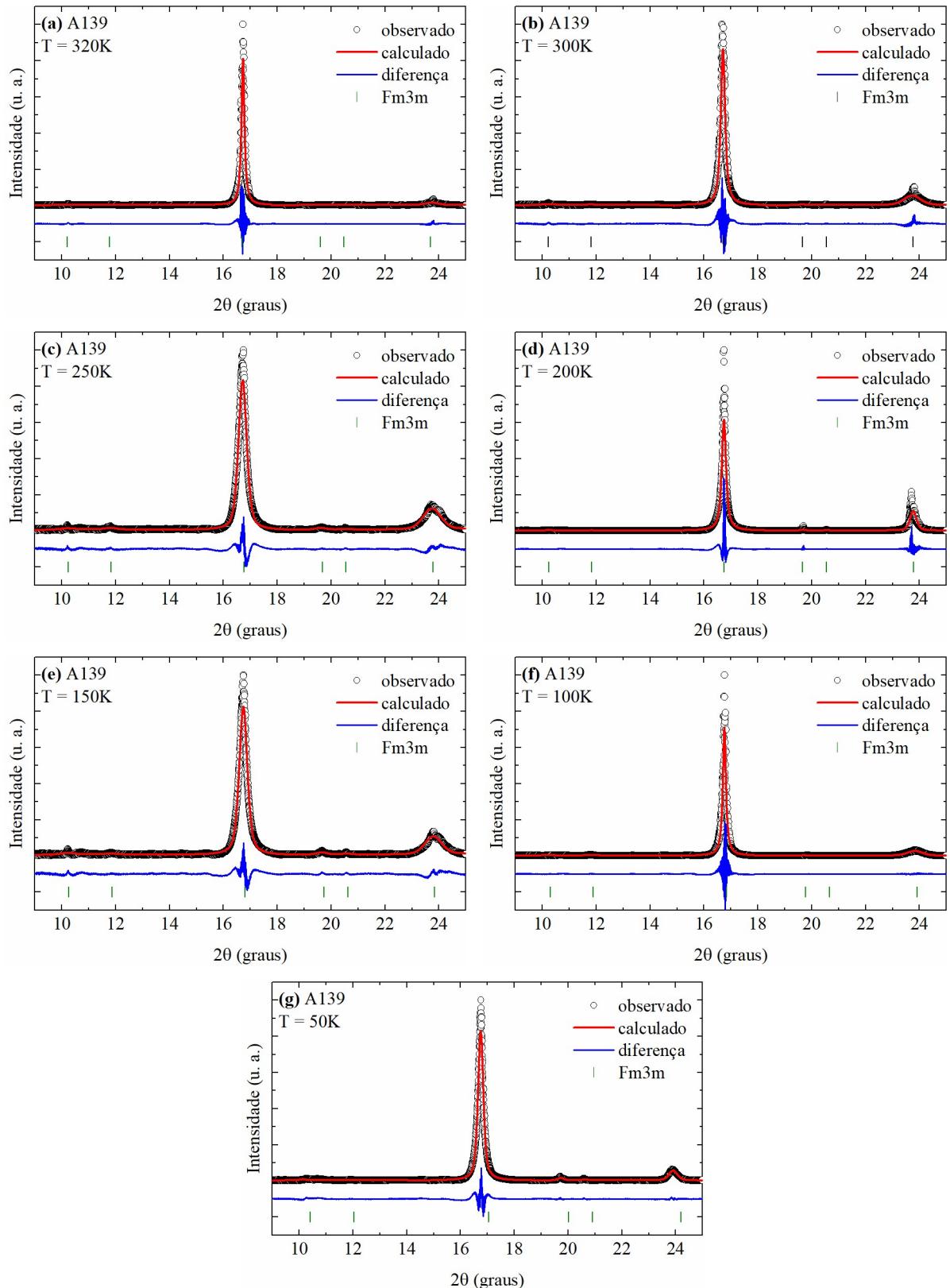
Com relação à amostra A139, Figura 4.3 (b), os difratogramas mostram que a variação de temperatura não desempenha nenhum papel na estrutura da amostra, que é totalmente cúbica em 320 K e em 300 K, assim como já observado no difratograma da medida realizada em temperatura e pressão ambiente, Figura 4.2 (b), e não apresenta transição estrutural à medida que a temperatura diminui até 50 K. Esse resultado evidencia que a apenas a fase martensítica da liga de Heusler é sensível a esse intervalo de temperatura.

Todos os difratogramas mostrados na Figura 4.3 foram simulados usando o método de Le Bail no software JANA2006. Para a simulação dos difratogramas experimentais, foram usadas as estruturas cristalinas cúbica e monoclinica modulada, mostradas na Figura 4.1, utilizadas nos refinamentos dos difratogramas medidos em temperatura e pressão ambiente. A comparação entre os difratogramas experimentais e simulados para as amostras A133 e A139 são mostrados na Figura 4.4 e Figura 4.5, respectivamente.

Os círculos pretos representam os difratogramas observados, as linhas continuas em vermelho representam os difratogramas calculados pelo método de Le Bail, as linhas azuis representam a diferença entre os difratogramas observados e calculados e os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases cúbica e monoclinica modulada, respectivamente.



**Figura 4.4** – Difratogramas obtidos para a amostra A133 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da temperatura, no intervalo de 320 K a 50 K, registrados à pressão ambiente. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases monoclinica modulada e cúbica, respectivamente. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .



**Figura 4.5** – Difratogramas obtidos para a amostra A139 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da temperatura, no intervalo de 320 K a 50 K, registrados à pressão ambiente. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes representam as posições de Bragg da fase cúbica. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .

Como já comentado, para a amostra A133, existe uma mistura de fases em 320 K, Figura 4.4 (a), continua em 300 K, Figura 4.4 (b), onde as simulações foram realizadas utilizando as duas estruturas apresentadas anteriormente. De 250 K, Figura 4.4 (c), até 50 K, Figura 4.4 (g), a estrutura simulada apenas com a fase monoclinica modulada mostrou um bom acordo com os dados experimentais. Já para a amostra A139, o comportamento apresentado em 320 K, Figura 4.5 (a), se mantem o mesmo até atingir 50 K, Figura 4.5 (g), cujos difratogramas simulados apenas com a fase cúbica mostraram um bom ajuste aos dados observados.

**Tabela 4.2** – Parâmetros de rede, ângulo e volume das células unitárias, vetor de modulação ( $q$ ), distâncias entre  $Mn_1$  e seus vizinhos e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Le Bail para o composto  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  em função da temperatura.

A133									
Temp. (K)	320		300		250	200	150	100	50
Fase	I2/m	Fm $\bar{3}$ m	I2/m	Fm $\bar{3}$ m	I2/m	I2/m	I2/m	I2/m	I2/m
$a(\text{\AA})$	4,462(2)	6,038(2)	4,426(2)	6,007(4)	4,389(2)	4,387(1)	4,402(1)	4,433(2)	4,358(2)
$b(\text{\AA})$	5,654(3)	6,038(2)	5,610(2)	6,007(4)	5,566(2)	5,706(2)	5,656(1)	5,616(2)	5,627(3)
$c(\text{\AA})$	4,337(2)	6,038(2)	4,321(2)	6,007(4)	4,305(2)	4,263(1)	4,279(1)	4,277(2)	4,227(3)
$\beta(^{\circ})$	92,47(1)	90,00	92,27(2)	90,00	92,13(9)	92,85(6)	92,37(4)	91,99(7)	91,88(2)
$V(\text{\AA}^3)$	109,31(1)	220,13(2)	107,21(1)	216,76(6)	105,09(5)	106,58(2)	106,45(6)	106,41(9)	103,60(2)
$q(c^*)$	0,339(1)	-	0,321(2)	-	0,342(2)	0,342(5)	0,315(6)	0,322(4)	0,293(4)
$D_1(\text{\AA})$	2,5885(9)	2,6145(5)	2,5758(9)	2,6011(1)	2,5631(9)	2,5648(5)	2,5645(4)	2,5582(9)	2,539(1)
$D_2(\text{\AA})$	4,337(2)	4,2695(1)	4,321(2)	4,247(2)	4,305(2)	4,263(1)	4,279(1)	4,277(2)	4,227(3)
$D_3(\text{\AA})$	2,827(2)	3,019(1)	2,805(1)	3,004(2)	2,783(1)	2,853(1)	2,8280(5)	2,808(1)	2,814(2)
$R_{wp}(\%)$	12,30		17,76		11,98	12,82	12,77	10,59	13,01

A139							
Temp. (K)	320	300	250	200	150	100	50
Fase	Fm $\bar{3}$ m						
$a(\text{\AA})$	6,040(1)	6,022(2)	6,016(2)	6,018(1)	5,999(2)	5,985(4)	5,916(2)
$V(\text{\AA}^3)$	220,35(2)	218,38(5)	217,73(1)	217,95(2)	215,89(2)	214,38(4)	207,05(6)
$D_1(\text{\AA})$	2,6154(2)	2,6076(5)	2,6050(5)	2,6059(3)	2,5976(5)	2,592(1)	2,5617(5)
$D_2(\text{\AA})$	4,2709(5)	4,2581(1)	4,254(1)	4,2554(5)	4,242(1)	4,232(2)	4,183(1)
$D_3(\text{\AA})$	3,0200(5)	3,011(1)	3,008(1)	3,0090(5)	2,9995(1)	2,993(2)	2,958(1)
$R_{wp}(\%)$	19,81	22,74	18,75	23,70	20,12	25,47	20,04

Os principais parâmetros obtidos a partir dos refinamentos dos compostos de  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  em função da temperatura estão presentes na Tabela 4.2. Pode-se observar que a temperatura induz de uma maneira geral a uma redução do volume de ambas as células unitárias, cúbica e monoclinica, das amostras A133 e A139. Para a amostra A133, observa-se

uma contração de 5,21% do volume da fase martensítica com a redução da temperatura e de 1,53% do volume da fase austenítica, antes desta completar sua transição martensítica e a amostra se estabilizar em sua fase monoclinica. A fase austenítica da amostra A139 apresenta uma contração do volume de 6,04% com a diminuição da temperatura.

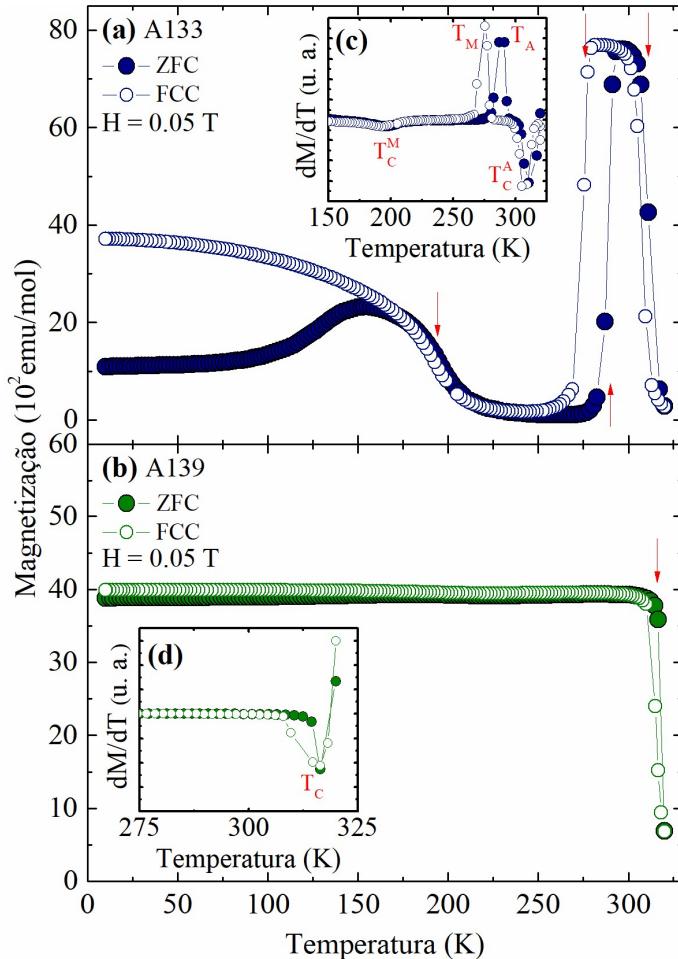
Também foram obtidos os valores das distâncias entre os átomos de Mn e seus vizinhos próximos em função da temperatura, exibidos na Tabela 4.2, onde observa-se que com a redução da temperatura, as distâncias D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>, reduziram em ambas as fases para as duas amostras. Em comparação com as distâncias em 320 K, as distâncias D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>, da fase martensítica da amostra A133, diminuíram 1,91%, 2,54% e 0,46% respectivamente, no resfriamento. A maior redução ocorreu em D<sub>2</sub>, entre Mn-Mn, e como já foi relacionado essa redução com o ordenamento AFM, espera-se que esse composto exiba esse tipo de magnetismo em baixas temperaturas. Já na fase cúbica da amostra A139 a pressão influenciou nas distâncias D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub> com uma redução de cerca de 2,05%.

#### 4.1.3. *Medidas de Magnetização*

Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura - M(T), no intervalo entre 2 K e 320 K, na presença de um campo magnético aplicado de 0,05 T, utilizando os protocolos de medidas magnéticas ZFC (*zero field cooled*) e FCC (*field cooled cooling*), com o objetivo de determinar as temperaturas de transições magnéticas (T<sub>C</sub>) e/ou magneto-estruturais (T<sub>M</sub>, T<sub>A</sub>) para os ciclos de aquecimento e resfriamento, estimadas a partir da derivada das curvas M(T) correspondentes. Seguindo o modo ZFC, a amostra é resfriada na ausência de campo magnético, desde a temperatura ambiente até 2 K. A partir daí é aplicado um campo magnético constante, e os dados são coletados durante o aquecimento da amostra. Já no modo FCC a amostra é resfriada com campo magnético aplicado e os dados são coletados durante o processo de resfriamento da amostra. As curvas de M(T) no intervalo entre 2 K e 320 K das amostras A133 e A139 são mostradas na Figura 4.6.

Analizando o gráfico da Figura 4.6 (a) para a amostra A133, três transições separadas são observadas. No resfriamento (FCC), é observado um salto acentuado na magnetização, ou seja, uma transição magnética do estado PM para FM na fase austenítica em T<sub>C</sub><sup>A</sup> = 311 K, seguida de uma queda brusca da magnetização, representando uma transição da fase austenítica FM para uma fase martensítica AFM em T<sub>M</sub> = 276 K. No aquecimento (ZFC), essa transição ocorre em T<sub>A</sub> = 290 K. A bifurcação das curvas abaixo de T<sub>C</sub><sup>M</sup> = 194 K está de acordo com

relatos anteriores, [20], [106] e [109], onde foi atribuída à coexistência de interações de troca AFM e FM no estado martensítico [56,110].



**Figura 4.6** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em um campo magnético de 0,05 T medidas sob *zero field cooled* (ZFC símbolo fechado) e *field cooled cooling* (FCC símbolo aberto) para as amostras (a) A133 e (b) A139 do composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ . Nos detalhes são mostradas as derivadas das curvas de magnetização de (c) A133 e (d) A139.

A histerese térmica entre as curvas FCC e ZFC, de 14 K, está associada ao caráter de primeira ordem da transição magneto-estrutural, ou seja, além do início da transição martensítica ser em torno de  $T_M$ , como mostram os difratogramas de DRX em função da temperatura, onde a amostra passa de uma estrutura austenítica cúbica para uma martensítica monoclinica modulada, nesse ponto também é observada uma transição magnética. Já a bifurcação dessas curvas está associada às mudanças no espaçamento entre os átomos Mn, uma vez que os momentos magnéticos são localizados principalmente nestes íons e a interação cambial depende fortemente da distância Mn-Mn. Assim, qualquer alteração na distância causada por uma alteração na configuração cristalográfica pode modificar a força das

interações, levando a diferentes trocas magnéticas em cada uma das fases [17,109]. A grande redução na distância Mn-Mn está de acordo com os nossos resultados de DRX em função da temperatura apresentados na sessão anterior.

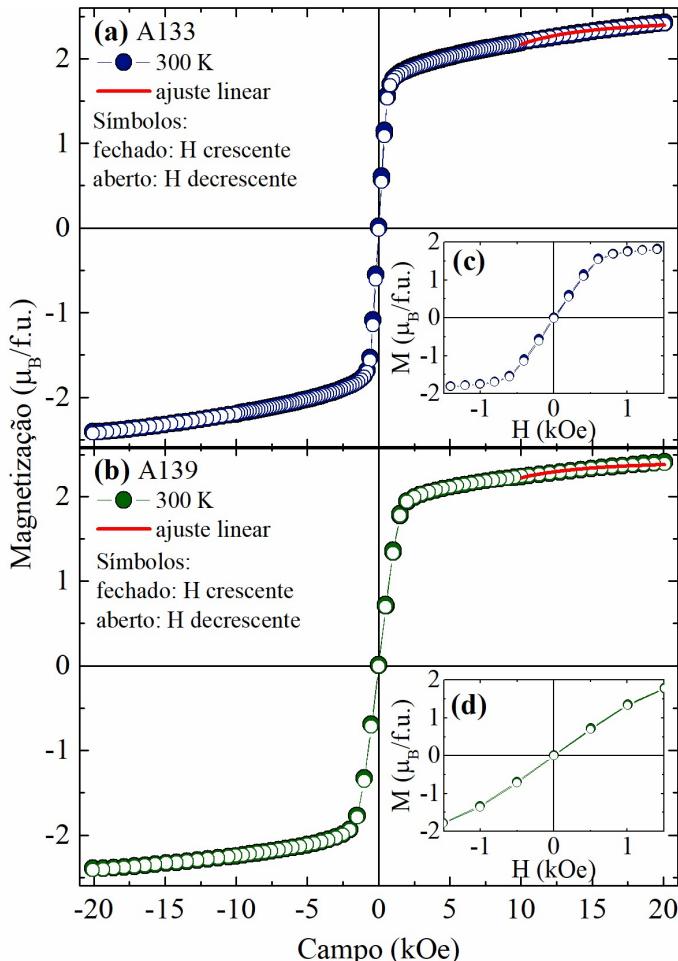
Na Figura 4.6 (b), pode-se notar que ao resfriar a amostra A139 a partir de 320 K (FCC), uma única mudança acentuada na magnetização é observada em  $T_C = 316$  K, que corresponde à temperatura de transição magnética do estado PM para FM. Esta transição tem natureza de segunda ordem uma vez que não se observa histerese térmica significante quando a amostra é aquecida a partir de 2 K (ZFC) e a  $T_C$  é a mesma em ambos os ciclos. Nenhuma transição para um momento magnético mais baixo é observada abaixo de  $T_C$  na faixa de temperatura medida, como em estudo para a liga Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> de estrutura cúbica reportado na referência [107]. Isso indica que a amostra não sofre TFM e retém sua estrutura cúbica até 2 K, em acordo com nossas medidas de DRX em função da temperatura. O valor da temperatura crítica para a amostra A139, correspondente a 316 K, está próximo ao valor reportado na referência [107].

Os gráficos da Figura 4.6 (c) e (d) correspondem às derivadas das curvas ZFC e FCC das amostras A133 e A139, respectivamente, e possibilitam melhor visualização das temperaturas onde ocorrem as transições magnéticas e/ou magneto-estruturais. Os mínimos e máximos observados nas curvas das derivadas definem os valores de  $T_C^M$ ,  $T_M$ ,  $T_A$  e  $T_C^A$  para a amostra A133 e  $T_C$  para a amostra A139. Devido à pequena quantidade de pontos de medição na região PM nas curvas M(T) para as amostras A133 e A139, nenhum ajuste razoável poderia ser realizado utilizando a Lei de Curie-Weiss. Portanto, não foi possível calcular os momentos magnéticos efetivos ( $\mu_{eff}$ ) e nem a temperatura paramagnética de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) para essas amostras.

O valor da magnetização em 300 K e campo magnético de 0,05 T para a amostra A139, Figura 4.6 (b), é similar ao valor em 10 K para a amostra A133, Figura 4.6 (a), cerca de 3800 emu/mol, indicando uma semelhança no resultado da mudança de estado magnético das duas amostras. Ambas apresentam transição de um estado de baixa magnetização, AFM em A133 e PM em A139, para um estado FM em 194 K e 316 K, respectivamente. Isso provavelmente ocorre devido às distâncias Ni-Mn serem menores em A133, o que leva ao aparecimento das outras transições que vemos nessa amostra relacionadas às mudanças estruturais causadas pela TFM.

Também foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado - M(H), para observar o comportamento das amostras com aplicação do campo e obter valores de magnetização de saturação. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente,

300 K, aumentando e posteriormente diminuindo o campo aplicado no intervalo de -20 kOe a 20 kOe. As isotermas de magnetização das amostras A133 e A139 são apresentadas na Figura 4.7.



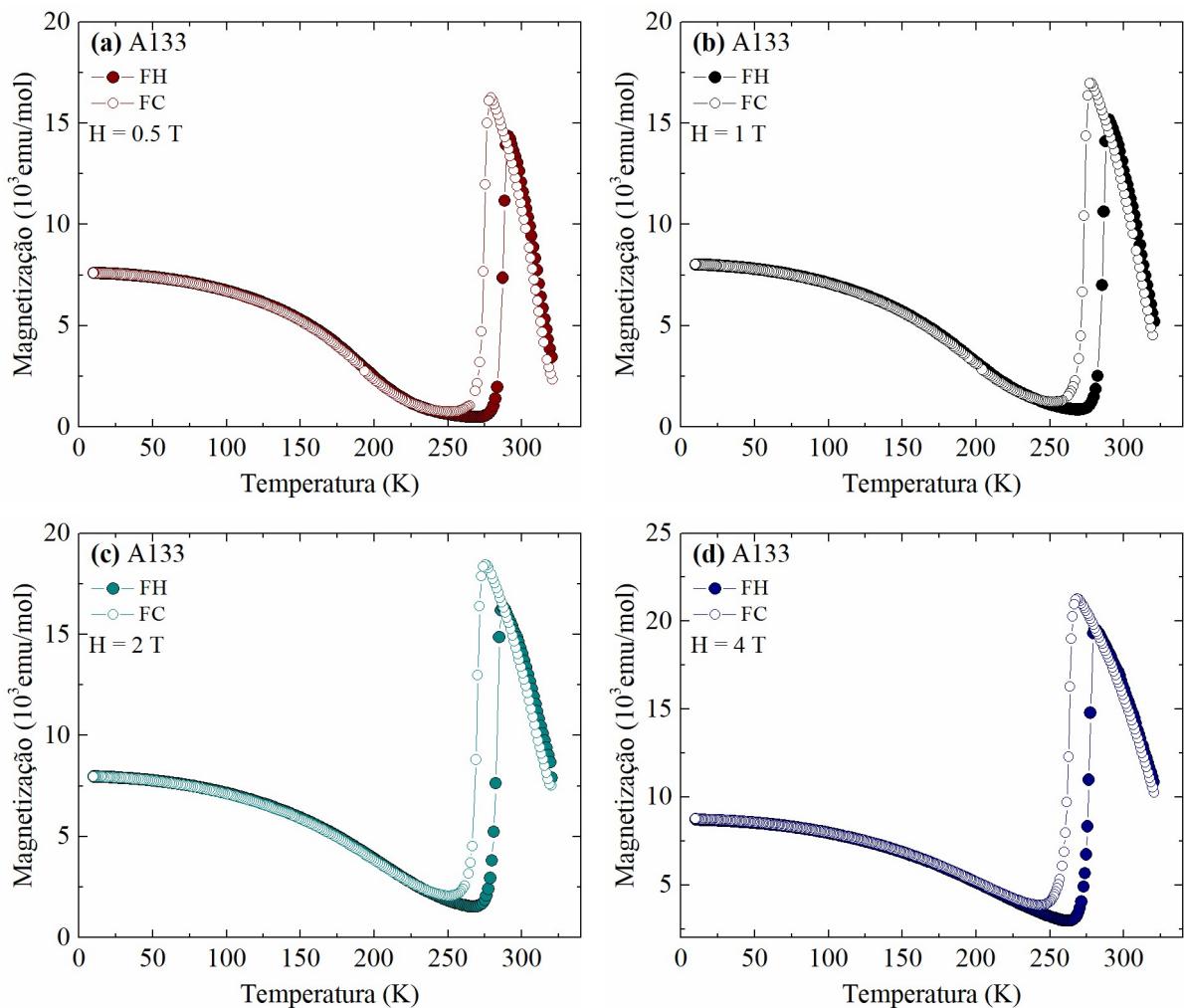
**Figura 4.7** – Loop das curvas de magnetização isotermas medidas em temperatura ambiente para as medidas (a) A133 e (b) A139 do composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ . Os detalhes mostram uma ampliação na região entre -1 KOe e 1 KOe para as medidas (c) A133 e (d) A139.

Na Figura 4.7 (a) e (b) é possível perceber que a magnetização apresenta tendência à saturação em altos campos, comportamento típico de um material FM. Para estimar o valor do momento magnético de saturação ( $\mu_s$ ) em 300 K, a curva de magnetização foi simulada usando a lei de aproximação à magnetização de saturação na forma  $M = \mu_s(1 - a/H^2)$ , na região com  $H > 10$  KOe. Com o ajuste, obteve-se os valores de  $\mu_s = 2,47(7)$  e  $2,44(6)$   $\mu_B/f.u.$  para A133 e A139, respectivamente, o que indica fortes interações FM nestas ligas. Não foram observadas histereses magnéticas significativas nas medidas realizadas aumentando e diminuindo o campo magnético, como pode ser observado na Figura 4.7 (c) e (d), o que confirma a presença de transição PM-FM no estado da austenítica.

Para uma análise mais detalhada do comportamento da magnetização dessas amostras em função da temperatura e campo magnético, foram realizadas medidas de M(T) no resfriamento com campo (FC, do inglês *field cooling*) e aquecimento com campo (FH, do inglês *field heating*) para vários campos, 0,5 T, 1 T, 2 T e 4 T, no intervalo entre 10 K e 320 K, e de M(H) para várias temperaturas, 320 K a 10 K, aumentando e posteriormente diminuindo o campo aplicado no intervalo de -4 T a 4 T. As medidas de M(T) da amostra A133, Figura 4.8, mostram que a ação do campo magnético promove modificações importantes no perfil da curva de magnetização em função da temperatura. À medida que o campo magnético externo aplicado aumenta, de 0,05 T, Figura 4.6 (a), para 0,5 T até 4 T, Figura 4.8 (a) a (d), as temperaturas de transição magneto-estruturais,  $T_A$  e  $T_M$ , e a histerese térmica da transição magneto-estrutural ( $\Delta T_{hys} = T_A - T_M$ ) diminuem. As principais temperaturas, estimadas a partir de  $dM/dT$  versus T, para as curvas de M(T) sob diferentes campos magnéticos, estão resumida na Tabela 4.3.

Com relação as medidas de M(H) da amostra A133, que apresentou curva de magnetização com tendência à saturação em altos campos em 300 K, Figura 4.7 (a), também demonstrou este comportamento nas curvas entre 150 K e 10 K, Figura 4.9 (c) a (f), comportamento típico de um material FM, com momento magnético de saturação aumentando de  $1,31(2) \mu_B/f.u.$  em 150 K para  $1,61(1) \mu_B/f.u.$  em 10 K. Já as curvas em 320 K e 250 K não apresentam tendência a saturação, em baixos campos, até 1 T, a medida em 320 K apresenta um comportamento linear típico de um material PM, e a medida em 250 K, temperatura onde a estrutura tem sua fase martensítica estabilizada nas medidas de DRX em função da temperatura, apresenta pequenos desvios da linearidade.

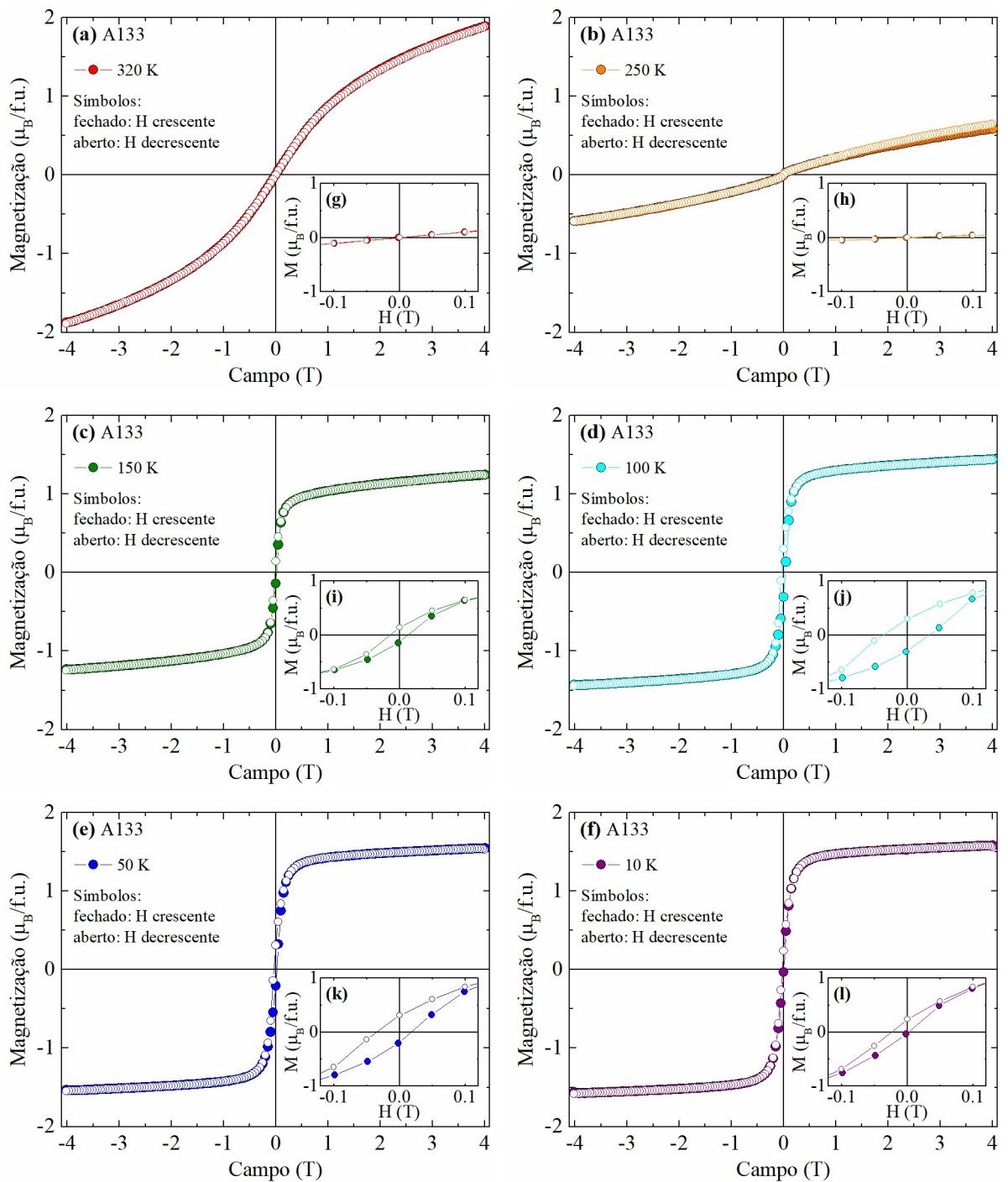
Observando os detalhes da Figura 4.7 (c) e Figura 4.9 (g) a (l), apenas as medidas realizadas entre 150 K e 10 K apresentaram histereses magnéticas, ou seja, nas medidas onde ocorreu saturação. Mesmo sendo considerada uma histerese magnética pequena, é importante avaliar o valor do campo magnético coercitivo ( $H_C$ ), ou seja, o valor de campo magnético negativo necessário para anular a magnetização que o material apresenta após ser previamente magnetizado e posteriormente desmagnetizado. Os valores do  $H_C$  foram estimados a partir da relação  $H_C = |H_1 - H_2|/2$ , onde  $H_1$  e  $H_2$  são os campos cuja magnetização é nula quando o campo é reduzido de um valor máximo e aumento de um valor mínimo, respectivamente.



**Figura 4.8** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, (a) 0,5 T, (b) 1 T, (c) 2 T e (d) 4 T, medidos no aquecimento (símbolo fechado) e no resfriamento (símbolo aberto) para a amostra A133 do composto de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .

**Tabela 4.3** – Temperaturas de transição magneto-estrutural martensítica ( $T_M$ ) e austenítica ( $T_A$ ), histerese térmica da transição magneto-estrutural ( $\Delta T_{\text{hys}}$ ) e temperaturas de Curie austenítica ( $T_C^A$ ) e martensítica ( $T_C^M$ ) para a amostra A133 do composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função do campo magnético.

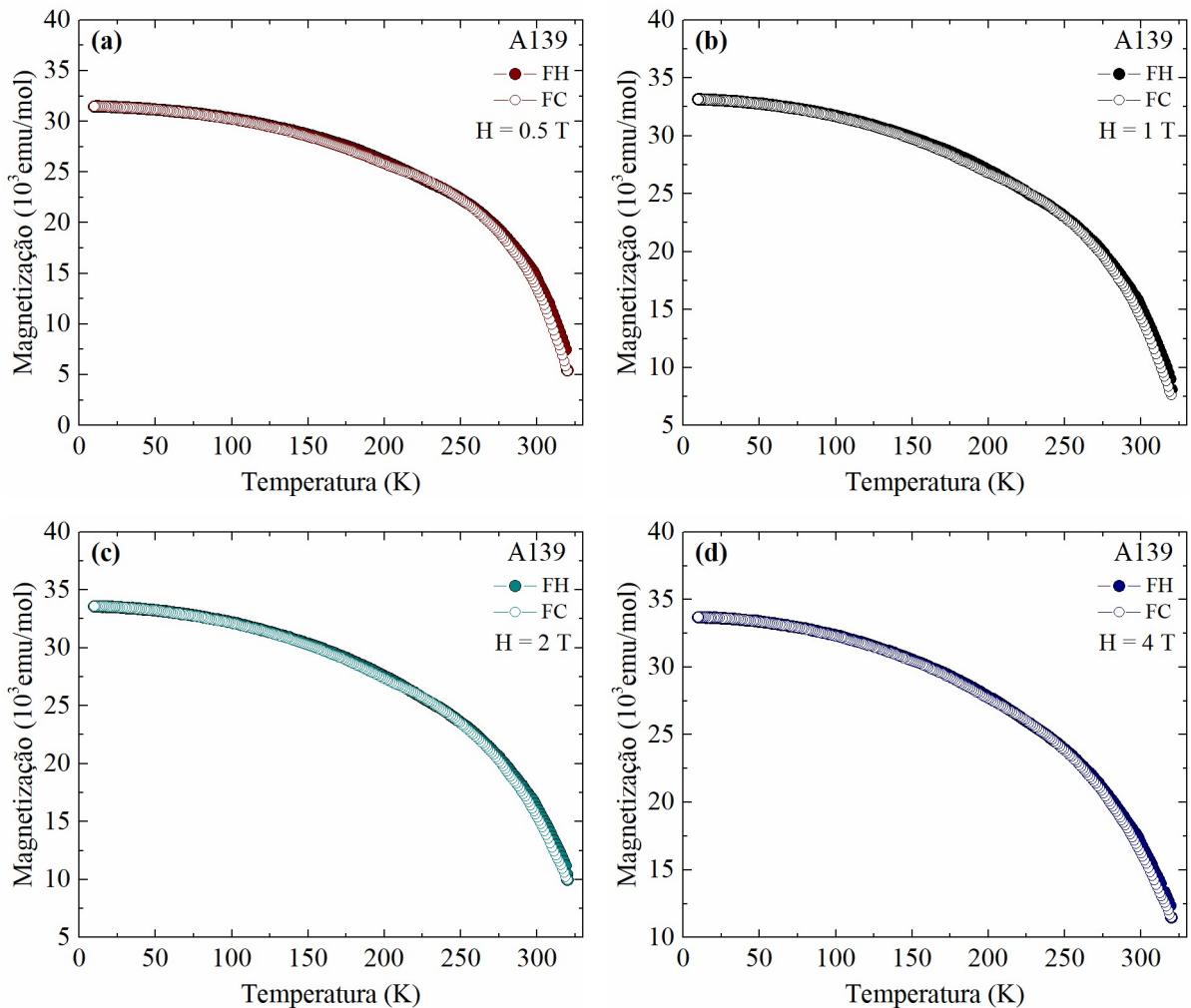
Campo Magnético (T)	$T_M$ (K)	$T_A$ (K)	$\Delta T_{\text{hys}}$ (K)	$T_C^A$ (K)	$T_C^M$ (K)
0,05	276	290	14	311	194
0,5	275	289	14	–	–
1	273	286	13	–	–
2	270	282	12	–	–
4	264	276	12	–	–



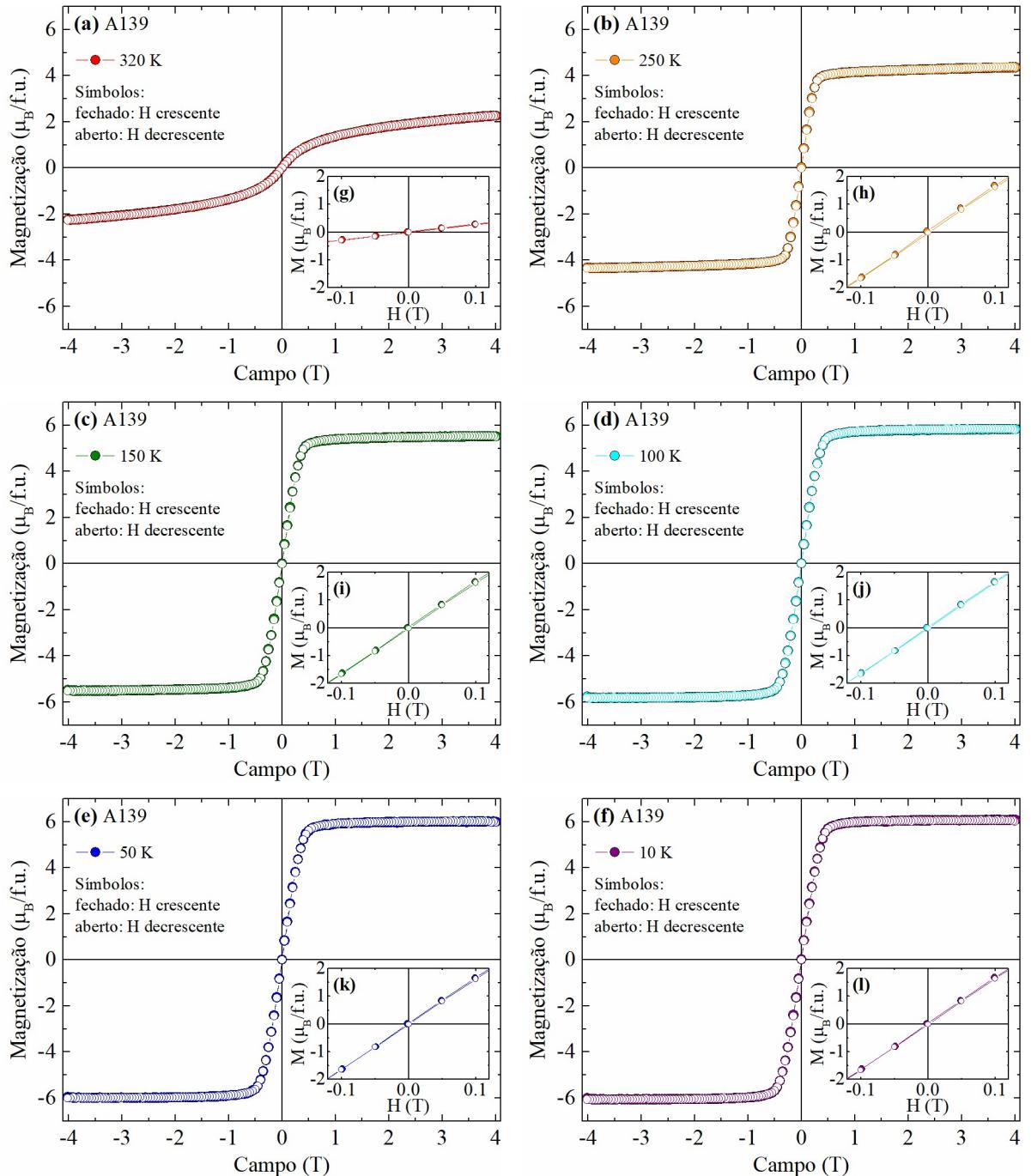
**Figura 4.9** – Loop das curvas de magnetização isotermas medidas em várias temperaturas, (a) 320 K, (b) 250 K, (c) 150 K, (d) 100 K, (e) 50 K e (f) 10 K, para a amostra A133 do composto Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. Os detalhes (g) a (l) mostram uma ampliação na região entre -0,1 T e 0,1 T.

O valor de  $H_C$  obtido para a amostra A133 em 150 K foi de 0,13 kOe. Esse valor aumentou para 0,36 kOe em 100 K e depois diminuiu para 0,27 kOe em 50 K, retornando para 0,13 kOe em 10 K. Os baixos valores de  $H_C$  são importantes do ponto de vista de aplicação do material devido à natureza cíclica da maioria dos processos.

As medidas de  $M(T)$  da amostra A139, mostram que à medida que o campo magnético externo aplicado aumenta, de 0,05 T, Figura 4.6 (b), para 0,5 T até 4 T, Figura 4.10 (a) a (d), a magnetização aumenta consideravelmente, ou seja a magnetização se aproxima de sua saturação em campos mais altos. Nessas medições, nenhum comportamento paramagnético é mais visível, porque a transição de fase deve ter se deslocado para temperaturas mais altas. Já o comportamento ferromagnético ainda pode ser facilmente identificado, portanto, mesmo em um campo aplicado de 0,5 T, os momentos magnéticos podem ser considerados saturados. Isso explica as pequenas diferenças entre as medidas de 0,5 T a 4 T referentes aos valores dos momentos.



**Figura 4.10** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, (a) 0,5 T, (b) 1 T, (c) 2 T e (d) 4 T, medidos no aquecimento (símbolo fechado) e no resfriamento (símbolo aberto) para a amostra A139 do compostos de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .



**Figura 4.11** – Loop das curvas de magnetização isotermas medidas em várias temperaturas, (a) 320 K, (b) 250 K, (c) 150 K, (d) 100 K, (e) 50 K e (f) 10 K, para a amostra A139 do composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ . Os detalhes (g) a (l) mostram uma ampliação na região entre -0,1 T e 0,1 T.

Com relação às medidas de  $M(H)$  da amostra A139, que apresentou curva de magnetização com tendência à saturação em altos campos para  $T < 300$  K, Figura 4.7 (a), também demonstrou este comportamento nas curvas entre 250 K e 10 K, Figura 4.11 (b) a (f), comportamento típico de um material FM, com momento magnético de saturação aumentando de 4,42(3)  $\mu_B/\text{f.u.}$  em 250 K para 6,09(3)  $\mu_B/\text{f.u.}$  em 10 K. Já as curvas em 320 K apresenta um

momento magnético reduzido, devido ao fato de estar em uma temperatura na qual parte do composto está em sua fase paramagnética. Assim como na Figura 4.7 (c), nos detalhes da Figura 4.11 (g) a (l) não foram observadas histereses magnéticas significativas nas medidas realizadas aumentando e diminuindo o campo magnético.

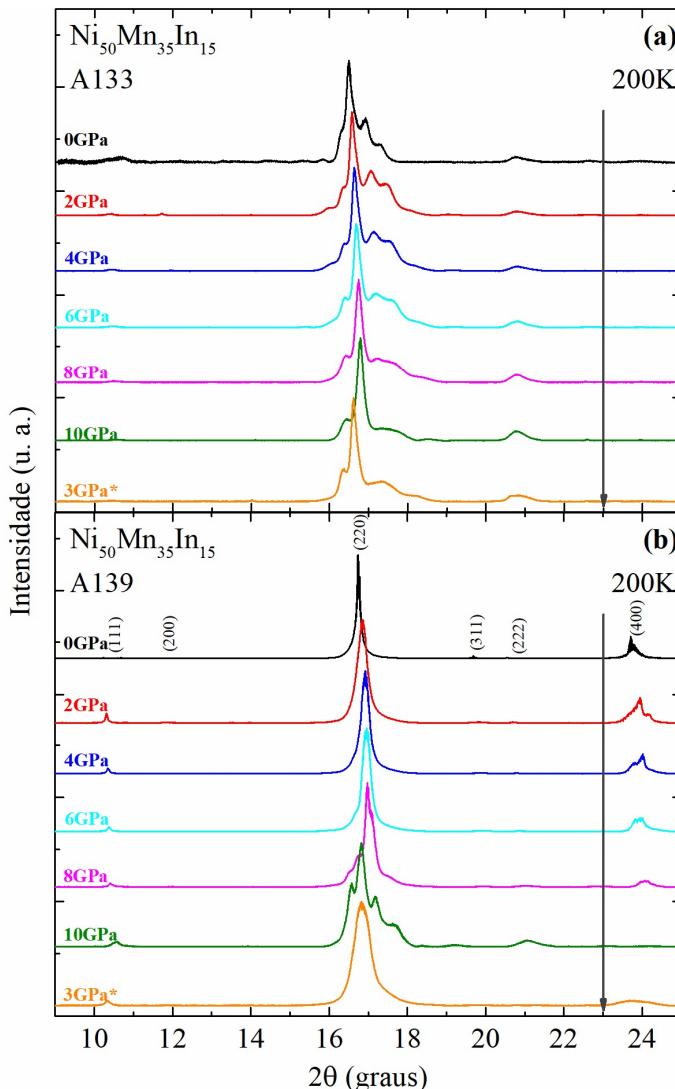
#### 4.1.4. *Medidas de Difração de Raios X em Função da Pressão*

Como visto nas medidas de DRX e magnetização apresentadas anteriormente, os compostos de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  são extremamente sensíveis à pequenas variações no processo de síntese. Em temperatura e pressão ambiente a amostra A133 apresenta estrutura cristalina mista de fase cúbica e fase monoclinica modulada, enquanto que a amostra A139 apresenta fase puramente cúbica, como mostrado na Figura 4.2. Com a redução da temperatura de 320 K para 50 K, a amostra A133 tem sua fase martensítica estabilizada em 250 K, enquanto que a amostra A139 não sofre nenhuma mudança causada pela temperatura nesse intervalo de medida, Figura 4.3. Essas mudanças são confirmadas pelas medidas de magnetização que mostram uma TFM ao redor da temperatura onde a fase martensítica se estabilizou para a amostra A133 e que a amostra A139 não possui transição magneto-estrutural entre 2 K e 320 K, Figura 4.6.

A sensibilidade durante o processo de síntese desse composto faz com que a reprodutibilidade das amostras seja bastante limitada. Uma forma de se controlar essas mudanças é por meio da utilização de altas pressões, pois dessa forma podemos alterar as distâncias interatômicas e “estabilizar” o material de uma forma controlada. A fim de estudar a estabilidade das estruturas cristalinas das amostras A133 e A139, foram realizados experimentos de difração em função da pressão no LNLS, na linha de luz XDS.

Os difratogramas foram obtidos usando comprimento de onda de radiação incidente de  $\sim 0,6199 \text{ \AA}$  e um detector de área MarCCD. As imagens foram integradas usando o software GSAS 2. As amostras foram carregadas em uma célula de diamante, usando diamantes de 600  $\mu\text{m}$  de culeta. Foram utilizados gaskets de aço inox que foram pre-identados para uma espessura de 90  $\mu\text{m}$  e um furo de 235  $\mu\text{m}$  foi feito no meio da identação. Uma mistura 4:1 metanol-etanol foi utilizada como meio hidrostático de pressão. A pressão foi calibrada a partir da fluorescência de um pequeno pedaço de rubi colocado junto com a amostra (aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ ). A Figura 4.12 mostra a evolução dos difratogramas de raios X em função da pressão obtidos em 200 K de 0 a 10 GPa para as amostras A133, Figura 4.12 (a), e A139, Figura 4.12 (b), com reflexões condensadas no intervalo angular  $9^\circ < 2\theta < 25^\circ$ . Como mencionado anteriormente, em 200 K a amostra A133 completa sua transição estrutural passando a possuir apenas a

estrutura martensítica, portanto as medidas foram realizadas em 200 K, pois nesta temperatura ambas amostras possuem apenas uma estrutura cristalina, monoclinica para A133, Figura 4.4 (d), e cúbica para A139, Figura 4.5 (d).



**Figura 4.12** – Difratogramas obtidos para a amostra (a) A133 e (b) A139 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da pressão, no intervalo de 2 GPa a 10 GPa, registrados à 200 K. Os difratogramas subscritos com \* correspondem às medidas realizadas na descompressão. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .

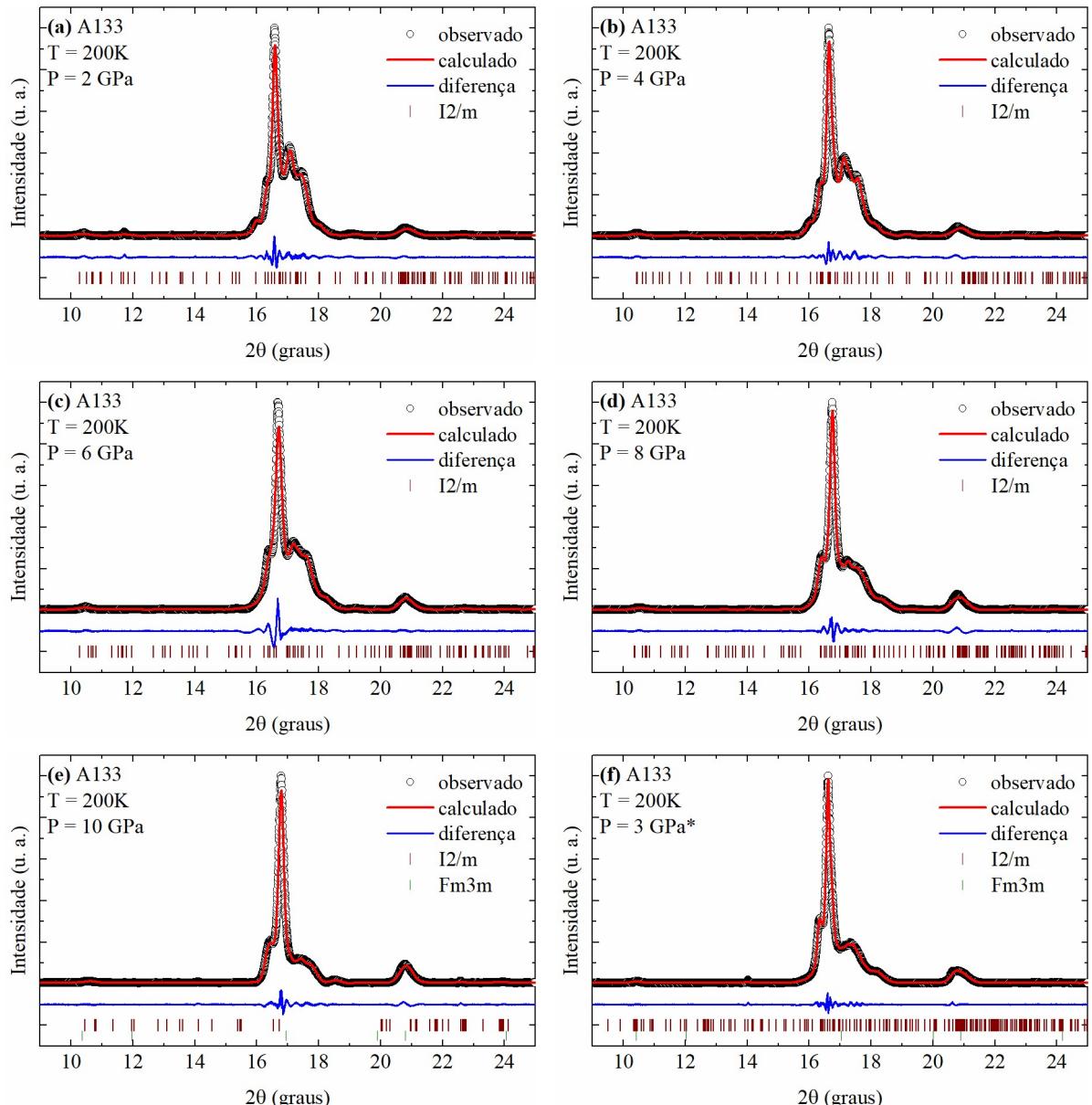
Analizando os difratogramas das medidas realizadas para a amostra A133, Figura 4.12 (a), é possível notar que até 8 GPa ocorre apenas um leve deslocamento dos picos com o aumento da pressão na estrutura puramente monoclinica e a diminuição da intensidade dos picos ao redor do pico principal, formando um grande ombro. Em 10 GPa é possível observar que além de ocorrer o deslocamento dos picos com o aumento da pressão, também ocorre o aumento da intensidade do pico principal, que acredita-se ser resultado do surgimento da fase

cúbica, causando novamente uma mistura de fases na estrutura dessa amostra, essa análise é dificultada pelo fato de a estrutura cúbica possuir poucos picos com posições próximas às posições da fase monoclinica. A medida feita ao aliviar a pressão mostra a ocorrência do EMF que se iniciou com a TFM ao estabilizar sua fase monoclinica em 200 K, essa fase martensítica tem sua estrutura deformada ao ser submetida à altas pressões, sendo preservada na descompressão.

Já a Figura 4.12 (b) mostra os difratogramas das medidas para a amostra A139. É possível notar que até 4 GPa ocorre apenas um leve deslocamento dos picos com o aumento da pressão e a amostra continua possuindo estrutura puramente cúbica. Em 6 GPa observa-se que além de ocorrer o deslocamento dos picos com o aumento da pressão, também ocorre o surgimento de pequenos ombros em torno de 16,7° e 17,5° relacionados a uma pequena mistura da fase martensítica. Em 10 GPa a fase martensítica já se apresenta bem evidente pelo aumento da intensidade dos picos correspondentes a esta fase. A medida feita na descompressão mostra que essa amostra retorna para sua estrutura cúbica, não possuindo EMF de sua estrutura mista obtida em altas pressões.

Todos os difratogramas mostrados na Figura 4.12 foram simulados usando o método de Le Bail no software JANA2006. Para a simulação dos difratogramas experimentais, foram usadas as estruturas cristalinas cúbica e monoclinica modulada, mostradas na Figura 4.1, utilizadas nos refinamentos dos difratogramas medidos em temperatura e pressão ambiente. A comparação entre os difratogramas experimentais e simulados para as amostras A133 e A139 são mostrados na Figura 4.13 e Figura 4.14, respectivamente.

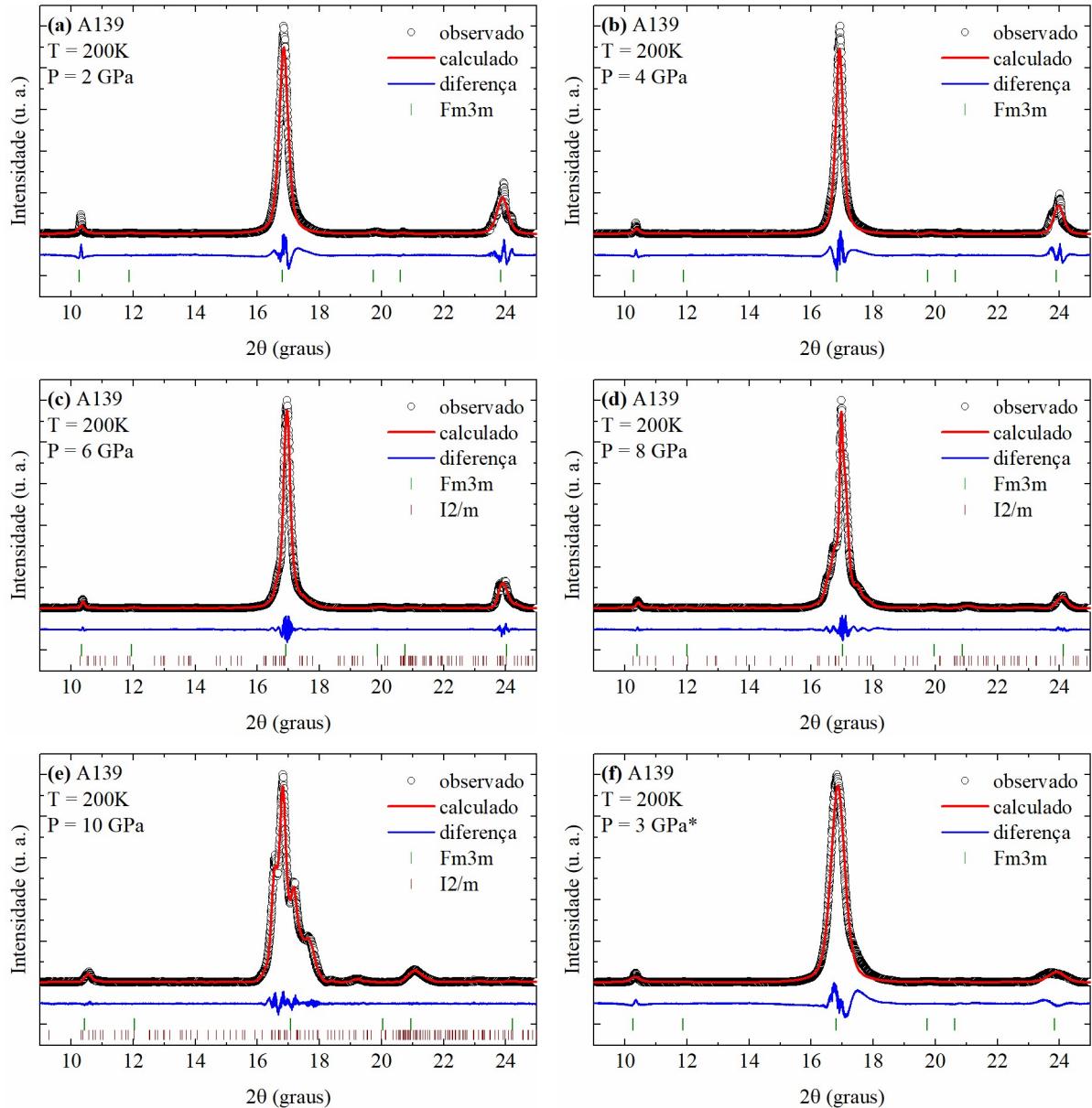
Conforme já relatado, a aplicação de 2 GPa, Figura 4.13 (a), causa um pequeno deslocamento dos picos da estrutura puramente monoclinica da amostra A133 em relação à medida realizada sem pressão, indicando uma contração da rede à medida que aumenta-se a pressão aplicada no composto, além de queda na intensidade dos picos ao redor do pico principal. Este comportamento se mantém até as medidas realizadas com aplicação de 8 GPa, Figura 4.13 (d), onde as estruturas simuladas apenas com a fase monoclinica mostraram um bom acordo com os dados experimentais. Em 10 GPa, Figura 4.13 (e), é possível observar uma mistura de fases na estrutura dessa amostra, bem como na medida realizada na descompressão, Figura 4.13 (f), cujas simulações foram realizadas utilizando as duas estruturas apresentada anteriormente.



**Figura 4.13** – Difratogramas obtidos para a amostra A133 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da pressão, no intervalo de 2 GPa a 10 GPa, registrados à 200 K. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases monoclinica modulada e cúbica, respectivamente. Os difratogramas suscritos com \* correspondem às medidas realizadas na descompressão. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199\text{ \AA}$ .

Já para a amostra A139, o comportamento apresentado sem pressão se mantém o mesmo até atingir 4 GPa, Figura 4.14 (b), apenas com um leve deslocamento dos picos com o aumento da pressão, onde as simulações foram realizadas somente com a fase cúbica. De 6 GPa, Figura 4.14 (c), até 10 GPa, Figura 4.14 (e), além do deslocamento dos picos para ângulos maiores com o aumento da pressão, resultado da contração da rede, a estrutura apresenta uma mistura de fases cujos difratogramas simulados com as duas fases mostraram um bom ajuste aos dados

observados. A medida feita na descompressão, Figura 4.14 (f), mostra que essa amostra retorna para sua estrutura cúbica.



**Figura 4.14** – Difratogramas obtidos para a amostra A139 de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da pressão, no intervalo de 2 GPa a 10 GPa, registrados à 200 K. Os difratogramas observados são representados pelos círculos abertos, as linhas vermelhas representam os difratogramas calculados usando o método de Le Bail e as diferenças entre os difratogramas observado e calculado são mostradas nas curvas em azul. Os traços verdes e vermelhos representam as posições de Bragg das fases cúbica e monoclinica modulada, respectivamente. Os difratogramas suscritos com \* correspondem às medidas realizadas na descompressão. Os difratogramas foram medidos com  $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$ .

Os principais parâmetros obtidos a partir dos refinamentos dos compostos de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  em função da pressão estão presentes na Tabela 4.4. Pode-se observar que a pressão física induz uma redução dos parâmetros de rede e, consequentemente, do volume de

ambas as células unitárias, cúbica e monoclínica, das amostras A133 e A139 em 200 K. Porém, na estrutura monoclínica, cada eixo diminui a uma taxa de variação distinta indicando que a contração não é igual em todas as direções, ou seja, a contração ocorre de forma anisotrópica neste material.

**Tabela 4.4** – Parâmetros de rede, ângulo e volume das células unitárias, vetor de modulação ( $q$ ), distâncias entre  $Mn_1$  e seus vizinhos e parâmetros de confiança do ajuste usando o método de Le Bail para o composto  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$  em função da pressão.

A133								
Pres. (GPa)	2	4	6	8		10		3*
<b>Fase</b>	I2/m	I2/m	I2/m	I2/m	I2/m	Fm $\bar{3}$ m	I2/m	Fm $\bar{3}$ m
<b>a(Å)</b>	4,383(2)	4,381(2)	4,392(2)	4,354(2)	4,307(2)	5,951(3)	4,355(1)	5,921(2)
<b>b(Å)</b>	5,638(2)	5,629(2)	5,618(2)	5,593(3)	5,558(2)	5,951(3)	5,614(1)	5,921(2)
<b>c(Å)</b>	4,212(2)	4,208(2)	4,153(2)	4,146(2)	4,115(2)	5,951(3)	4,204(1)	5,921(2)
<b><math>\beta(^{\circ})</math></b>	92,50(1)	92,01(1)	92,00(1)	91,73(1)	90,59(3)	90,00	91,19(1)	90,00
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	103,99(7)	103,71(6)	102,41(1)	100,92(6)	98,50(8)	210,75(2)	102,76(1)	207,58(8)
<b>q(c*)</b>	0,299(1)	0,275(2)	0,320(1)	0,346(2)	0,315(2)	-	0,292(1)	-
<b>D<sub>1</sub>(Å)</b>	2,5342(9)	2,5312(9)	2,5069(9)	2,5005(9)	2,4827(9)	2,5769(8)	2,5275(4)	2,5639(5)
<b>D<sub>2</sub>(Å)</b>	4,212(2)	4,208(2)	4,153(2)	4,146(2)	4,115(2)	4,2081(2)	4,204(1)	4,1869(1)
<b>D<sub>3</sub>(Å)</b>	2,819(1)	2,8146(1)	2,809(1)	2,7966(2)	2,779(1)	2,9756(2)	2,8070(5)	2,9606(1)
<b>R<sub>wp</sub>(%)</b>	11,49	11,88	11,89	11,77		9,24		7,10
A139								
Pres. (GPa)	2	4	6	8		10		3*
<b>Fase</b>	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m	I2/m	Fm $\bar{3}$ m	I2/m	Fm $\bar{3}$ m	I2/m
<b>a(Å)</b>	6,001(1)	5,990(2)	5,956(1)	4,409(1)	5,930(1)	4,408(1)	5,906(2)	4,392(1)
<b>b(Å)</b>	6,001(1)	5,990(2)	5,956(1)	5,610(1)	5,930(1)	5,628(1)	5,906(2)	5,619(1)
<b>c(Å)</b>	6,001(1)	5,990(2)	5,956(1)	4,325(1)	5,930(1)	4,255(1)	5,906(2)	4,205(1)
<b><math>\beta(^{\circ})</math></b>	90,00	90,00	90,00	93,27(1)	90,00	93,45(1)	90,00	91,85(1)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	216,11(1)	214,92(2)	211,28(1)	106,80(2)	208,53(3)	105,37(1)	206,01(1)	103,72(1)
<b>q(c*)</b>	-	-	-	0,326(1)	-	0,310(1)	-	0,301(2)
<b>D<sub>1</sub>(Å)</b>	2,5985(3)	2,5937(5)	2,5790(3)	2,5775(4)	2,5678(2)	2,5507(4)	2,5574(5)	2,5286(4)
<b>D<sub>2</sub>(Å)</b>	4,2433(5)	4,2357(1)	4,2115(5)	4,325(1)	4,1931(5)	4,255(1)	4,1763(1)	4,205(1)
<b>D<sub>3</sub>(Å)</b>	3,0005(5)	2,995(1)	2,9780(5)	2,8050(5)	2,9650(5)	2,8140(5)	2,953(1)	2,8095(5)
<b>R<sub>wp</sub>(%)</b>	5,39	5,16	2,88		2,73		5,51	3,91

Analizando os dados obtidos no intervalo de pressão em estudo podemos verificar que, para a fase martensítica da amostra A133 o parâmetro  $a$  obteve a menor contração, de cerca de 1,82%, o parâmetro  $b$  obteve uma contração de cerca de 2,59% e o parâmetro  $c$  foi o que apresentou a maior contração, de aproximadamente 3,47%, resultando em uma contração de

7,58% do volume com o aumento da pressão. Já para a amostra A139, observa-se uma redução de cerca de 1,86% no parâmetro  $a$  da fase austenítica, resultando em uma contração de 5,48% do volume com o aumento da pressão, e de 2,88% do volume da fase martensítica, após esta provavelmente iniciar uma TFM e a amostra apresentar uma mistura de fases.

Como já foi dito, a distância entre Mn e seus vizinhos é a grande responsável pelas propriedades estruturais e magnéticas deste composto, ou seja, quanto maior a distância entre os átomos de Mn e seus vizinhos, maior será a estabilidade da fase cúbica, e quanto menor for essa distância, menor a estabilidade desse material, o que influencia na temperatura de TFM e consequentemente nas mudanças estruturais e magnéticas [68].

Nesse contexto, é muito importante compreender o efeito da pressão sobre as distâncias entre Mn e seus vizinhos. Com isso, por meio do método de Le Bail foram obtidos os valores das distâncias entre os átomos de Mn e seus vizinhos próximos em função da pressão, esses dados estão presentes na Tabela 4.4. Com o aumento da pressão as distâncias D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>, reduziram em ambas as fases para as duas amostras. Em comparação com as distâncias em 0 GPa, as distâncias D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub>, da fase martensítica da amostra A133, diminuíram 3,2%, 3,47% e 2,59% respectivamente, com o aumento da pressão. A maior redução ocorreu em D<sub>2</sub>, entre Mn-Mn, seguindo o mesmo comportamento das medidas de DRX em função da temperatura. Já na fase cúbica da amostra A139 a pressão influenciou nas distâncias D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> e D<sub>3</sub> com uma redução de cerca de 1,86%, essa redução na distância Ni-Mn levou à TFM, que será confirmada pelas medidas de magnetização sob pressão, e consequentemente ao surgimento da estrutura monoclínica.

#### 4.1.5. *Medidas de Magnetização em Função da Pressão*

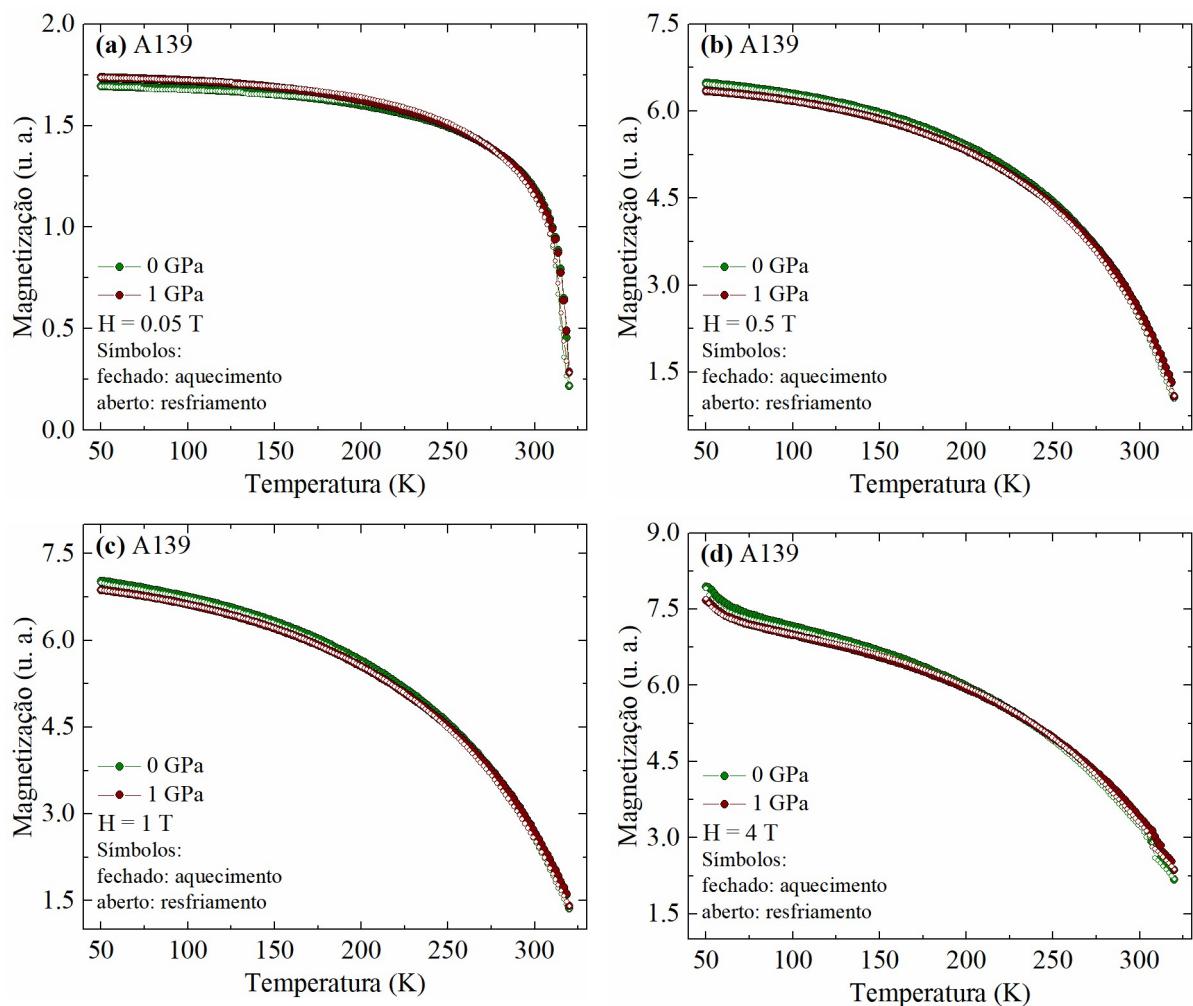
Após realização das medidas de DRX em função da pressão, pôde-se perceber que ambas amostras apresentaram mudanças estruturais com a aplicação da pressão. Para comprovar a correlação entre as propriedades estruturais e magnéticas, foi desenvolvida uma célula de pressão para medidas de magnetização (descrita no capítulo anterior), e foram realizadas, para a amostra A139, medidas de M(T) no resfriamento com campo (FC) e aquecimento com campo (FH) para vários campos, 0,05 T, 0,5 T, 1 T e 4 T, no intervalo entre 50 K e 320 K, Figura 4.15, e de M(H) para várias temperaturas, 320 K, 250 K e 200 K, aumentando e posteriormente diminuindo o campo aplicado no intervalo de -4 T a 4 T. Neste caso escolhemos fazer os experimentos na amostra A139, pois a mesma, possui apenas a fase

cúbica, de forma que os efeitos do tamanho do grão não estarão presentes e portanto a análise do comportamento magnético pode ser feito de forma mais direta.

As medidas para a amostra A139 do composto  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$  foram realizadas em função da temperatura e do campo magnético, para pressões de 0 GPa e 1 GPa, na SQUID-DAC com diamantes de 600  $\mu\text{m}$  de diâmetro, gasket de cobre-berílio endurecido e óleo mineral nujol como meio de pressão. A definição da pressão foi realizada a partir da determinação da posição do pico de fluorescência do rubi em temperatura ambiente, usando o aparato experimental descrito anteriormente, uma vez que a pressão desejada é alcançada, a SQUID-DAC é presa no meio do canudo e levada para o magnetômetro pra realização das medidas.

Como pode ser observado na Figura 4.15, a célula de pressão foi capaz de medir apenas o sinal da amostra, reproduzindo os resultados da amostra A139 em pressão ambiente, mostrando a eficiência da nossa célula de pressão. A aplicação de 1 GPa na amostra A139 não provocou mudanças significativas nas curvas de magnetização em função da temperatura, de acordo com a estabilidade observada pelas medidas DRX como função da pressão.

Sabendo que à medida que a distância entre os átomos de Mn diminui, pode ocorrer uma mudança no tipo de ordenamento magnético. Logo, como foi observado que na amostra A139 tanto a temperatura, quanto a pressão causam uma redução nas distâncias entre os átomos de Mn e seus vizinhos, nossos dados até 1 GPa estão de acordo com o estudo de [74] que mostraram que a aplicação de pressão tem pouca influência com as temperaturas de ordenamento ferromagnético. Já com relação às temperaturas de transição martensítica, a redução dessas distâncias provoca a TFM, que leva a mudanças estruturais, além de provocar um ordenamento de baixa magnetização, assim como relatado em [68]. Como essas mudanças estruturais foram observadas nas medidas de DRX como função da pressão, a partir de 6 GPa, acredita-se que as histereses térmicas características da TFM nas curvas de magnetização poderão ser visualizadas nas medidas de magnetização sob pressão acima de 6 GPa.



**Figura 4.15** – Dependência da temperatura nas curvas de magnetização em diferentes campos magnéticos, (a) 0,05 T, (b) 0,5 T, (c) 1 T e (d) 4 T, para pressões de 0 GPa e 1 GPa, medidos no aquecimento (símbolo fechado) e no resfriamento (símbolo aberto) para a amostra A139 do compostos de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ .

# CAPÍTULO 5

---

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com este trabalho foi possível sintetizar amostras policristalinas da liga Heusler com base na estequiometria  $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ , caracteriza-las por meio das técnicas de difração de raios X e magnetização e depois avaliar os efeitos da temperatura, do campo magnético e da pressão nas propriedades estruturais e magnéticas desse composto. Os resultados apresentados no capítulo anterior servirão como guia na compreensão do comportamento de materiais Heusler similares sob a contração da rede e nos possibilitaram chegar a algumas conclusões gerais acerca do presente estudo e elas são apresentadas a seguir.

Por meio das análises de DRX para as duas amostras estudadas, pode-se destacar que a síntese das amostras policristalinas pela técnica da fusão em forno à arco voltaico levou a obtenção de duas amostras denominadas A133 e A139, que apresentam fases distintas resultante de desordens químicas e tensões causadas pelo processo de síntese. Em temperatura e pressão ambiente a amostra A133 se cristaliza em uma mistura de estrutura monoclinica modulada 3M do tipo AuSe e estrutura cúbica do tipo  $AlCu_2Ti$ , já a amostra A139 cristaliza-se em uma estrutura puramente cúbica.

Na sequência, foram analisados os efeitos de parâmetros termodinâmicos (temperatura e pressão física) nas propriedades estruturais e magnéticas como forma de estabilizar esses compostos. As medidas de DRX registradas no resfriamento mostraram que a fase martensítica aumenta à medida que a temperatura diminui na amostra A133, até sua completa transformação em 250 K, onde não resta mais porção de fase cúbica. Já para a amostra A139, nenhuma mudança estrutural foi observada com a variação de temperatura. Na amostra A133 a redução nas distâncias entre os átomos de Mn e seus vizinhos, principalmente entre Mn-Mn, leva à existência de um ordenamento AFM abaixo da transição martensítica.

Esse comportamento foi confirmado pela análise das curvas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético. A amostra A133 apresentou transição magnética do estado PM para FM na fase austenítica em 311 K, seguida de uma transição magneto-estrutural de primeira ordem da fase austenítica FM para uma fase martensítica AFM entre 290 K e 276 K e de uma nova transição magnética do estado AFM para FM na fase martensítica em 194 K. Já a amostra A139 apresentou apenas uma transição magnética de segunda ordem do estado

PM para o FM em 316 K. A ação do campo magnético promove modificações nas propriedades dos materiais, ou seja, com o aumento do campo magnético as temperaturas de transição magneto-estruturais e a histerese térmica da transição magneto-estrutural diminuem na amostra A133, enquanto que na amostra A139 a magnetização aumenta consideravelmente e a  $T_C$  é deslocada para temperaturas mais altas com o aumento do campo.

Nas medidas de DRX em função da pressão observou-se que a aplicação de até 10 GPa em 200 K, quando ambas amostras apresentavam apenas uma estrutura cristalina, provocou um pequeno deslocamento dos picos para maiores ângulos, indicando uma contração da rede cristalina, e fez com que na amostra A133 surgissem picos relativos à fase cúbica em 10 GPa, provavelmente causada pelo desaparecimento da TFM com o aumento da pressão, e na A139 surgissem picos relativos à fase martensítica a partir de 6 GPa, provocado pela redução na distância entre Mn e seus vizinhos, resultando no surgimento de TFM e da estrutura monoclinica. Também foi notado que A133 possui EMF da estrutura em altas pressões enquanto que A139 não, na medida realizada na descompressão.

A produção de uma amostra “puramente” austenítica nos proporcionou verificar individualmente o efeito da pressão nesta fase e mostrou que para pressões acima de 6 GPa a estabilidade desta fase é quebrada, induzindo o surgimento da fase martensítica, o que mostra que as duas fases de fato estão próximas em energia.

Além de mudanças estruturais, pode-se observar nas medidas de magnetização em função da pressão que, ao contrário de outras ligas Heusler onde pressões bem baixas causaram mudanças dramáticas, o composto A139 fica com a magnetização inalterada em pressão hidrostática até 1 GPa, confirmando a estabilidade da fase cúbica observada em nossos experimentos de DRX como função da pressão.

Como perspectivas, pretende-se continuar esse estudo com a caracterização da magnetização sob pressão das duas amostras trabalhadas e ainda realizar estudos de compostos da mesma família, verificando os efeitos das mudanças estruturais induzidos por pressão, aqui observadas, nas propriedades eletrônicas, magnéticas e de transporte desses materiais. Além disso, pretendemos continuar a busca por outros materiais multifuncionais potencialmente interessantes para diversas aplicações.

# OUTRAS ATIVIDADES REALIZADAS DURANTE O MESTRADO

---

*Apresentação de Trabalhos em Congresso:*

COSTA, A. N. O.; CARMO, D.; SOUZA-NETO, N. M.; SANTOS, A. O.; REIS, R. D.; SILVA, L. M., **Pressure tuning the crystalline structure of half Heulser compounds.** ENCONTRO DE OUTONO DA SBF 2018, Foz do Iguaçu, PR, 2018.

CARMO, D.; COSTA, A. N. O.; PIVA, M. M.; PAGLIUSO, P. J. G.; GANDRA, F. C. C.; SOUZA-NETO, N. M.; REIS, R. D., **Pressure tuning the crystalline structure of the half Heulser GdPtBi compounds.** EMERGENT PHENOMENA IN STRONGLY CORRELATED QUANTUM MATTER, Natal, RN, 2018.

SANTOS, E. A.; COSTA, A. N. O.; CARMO, D.; DOS REIS, D. C.; FRANÇA, J. P.; DIAS, A. L.; SANTOS, A. O.; DOS REIS, R. D.; SOUSA, M. L.; DA SILVA, L. M., **Efeitos da pressão e da temperatura nas propriedades estruturais do composto Mn<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>NiGe.** 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (CBECiMat), Foz do Iguaçu, PR, 2018.

*Produção de Artigos Científicos:*

AJESSH, M. O.; GEIBEL, C.; CARMO, D.; COSTA, A. N. O.; DOS REIS, R. D.; NICKLAS, M., **Tuning competing ground states in LuFe<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> using external pressure.** Submitted to Physical Review B in February 2019.

COSTA, A. N. O.; CARMO, D.; SANTOS, E. A.; LOMBARDI, G.; SANTOS, A. O.; SOUZA-NETO, N. M.; DA SILVA, L. M.; DOS REIS, R. D., **Pressure tuning the structural and magnetic properties of the half Heusler Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> compound.** In preparation.

CARMO, D.; COSTA, A. N. O.; POLDI, E.; PIVA, M. O.; CHRISTOVAM, D.; PAGLIUSO, P. G.; SOUZA-NETO, N. M.; DOS REIS, R. D., **Pressure tuning the Fermi surface topology of the GdPtBi topological material.** In preparation.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] TOKURA, Y.; KAWASAKI, M.; NAGAOSA, N., Emergent functions of quantum materials. **Nature Physics**, v. 13, p. 1056-1068, 2017.
- [2] HEUSLER, F., Ueber magnetische Manganlegierungen. **Verh. Dtsch. Phys. Ges.**, v. 5, p. 219, 1903.
- [3] GRAF, T.; PARKIN, S. S. P.; FELSER, C., Heusler compounds - A material class with exceptional properties. **IEEE Trans. Magn.**, v. 47, p. 367-373, 2011.
- [4] GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. P., Simple rules for the understanding of Heusler compounds. **Prog. Solid State Chem.**, v. 39, p. 1-50, 2011.
- [5] INOMATA, K.; IKEDA, N.; TEZUKA, N.; GOTO, R.; SUGIMOTO, S.; WOJCIK, M.; JEDRYKA, E., Highly spin-polarized materials and devices for spintronics. **Sci. Technol. Adv. Mater.**, v. 9, p. 01401, 2008.
- [6] HASNIP, P. J.; LOACH, C. H.; SMITH, J. H.; PROBERT, M. I. J.; GILKS, D.; SIZELAND, J.; LARI, L.; SAGAR, J.; YOSHIDA, K.; OOGANE, M.; HIROHATA, A.; LAZAROV, V. K., The effect of cobalt-sublattice disorder on spin polarization in Co<sub>2</sub>FexMn<sub>1-x</sub>Si Heusler alloys. **Materials**, v. 7, p. 1473-1482, 2014.
- [7] MARCELO, C. A. C., **Cálculos de Propriedades Eletrônicas e Magnéticas de ligas tipo Heusler**. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 63 f., 2012.
- [8] GRAF, T.; CASPER, F.; WINTERLIK, J.; BALKE, B.; FECHER, G. H.; FELSER, C., Crystal structure of new Heusler compounds. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v. 635, p. 976-981, 2009.
- [9] WANG, P.; STADNIK, Z. M., Magnetic properties and <sup>155</sup>Gd Mossbauer spectroscopy of the rare-earth Heusler compound Cu<sub>2</sub>GdIn. **J. Phys: Condens. Matter**, v. 19, p. 346235, 2007.
- [10] BRADLEY, A. J.; RODGERS, J. W., The crystal structure of the Heusler alloys. **Proc. Roy. Soc. A.**, v. 144, p. 340-359, 1934.
- [11] PLANES, A.; MAÑOSA, L.; SAXENA, A., **Magnetism and Structure in functional materials**. Springer Series in Materials Science. v. 79, 254 f. 2005.
- [12] MARCOS, J.; PLANES, A.; MAÑOSA, L.; CASANOVA, F.; BATLLE, X.; LABARTA, A.; MARTÍNEZ, B., Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 224413, 2002.
- [13] NEUMANNA, K.-U.; CRANGLEB, J.; VISSERA, D.; ZAYERA, N. K.; ZIEBECK, K. R. A., An investigation of the magnetism of the rare earth Heusler alloy Cu<sub>2</sub>GdIn using SQUID magnetometry. **Phys. Lett. A**, v. 177, p. 99-101, 1993.

- [14] BOMBOR, D.; BLUM, C. G. F.; VOLKONSKIY, O.; RODAN, S.; WURMEHL, S.; HESS, C.; BÜCHNER, B., Half-Metallic Ferromagnetism with Unexpectedly Small Spin Splitting in the Heusler Compound Co<sub>2</sub>FeSi. **Phys. Rev. Lett.**, v. 110, p. 066601, 2013.
- [15] KAINUMA, R.; IMANO, Y.; ITO, W.; SUTOU, Y.; MORITO, H.; OKAMOT, S.; KITAKAMI, O.; OIKAWA, K.; FUJITA, A.; KANOMATA, T.; ISHIDA, K., Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. **Nature**, v. 439, p. 957-960, 2006.
- [16] PLANES, A.; MAÑOSA, L.; ACET, M., Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 21, p. 233201, 2009.
- [17] KRENKE, T.; DUMAN, E.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MAÑOSA, L.; PLANES, A.; SUARD, E.; OULADDIAF, B., Magnetic superelasticity and inverse magnetocaloric effect in Ni-Mn-In. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 104414, 2007.
- [18] LIU, J.; GOTTSCHALL, T.; SKOKOV, K. P.; MOORE, J. D.; GUTFLEISCH, O., Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. **Nat. Mater.**, v. 11, p. 620-626, 2012.
- [19] ZAVAREH, M. G.; MEJÍA, C. S.; NAYAK, A. K.; SKOURSKI, Y.; WOSNITZA, J.; FELSER, C.; NICKLAS, M., Direct measurements of the magnetocaloric effect in pulsed magnetic fields: The example of the Heusler alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. **Appl. Phys. Lett.**, v. 106, p. 071904, 2015.
- [20] MAÑOSA, L.; ALONSO, D. G.; PLANES, A.; BONNOT, E.; BARRIO, M.; TAMARIT, J. L.; AKSOY, S.; ACET, M., Giant solid-state barocaloric effect in the Ni–Mn–In magnetic shape-memory alloy. **Nat. Mater.**, v. 9, p. 478-481, 2010.
- [21] ULLAKKO, K.; HUANG, J. K.; KANTNER, C.; O'HANDLEY, R. C.; KOKORIN, V. V., Large magnetic-field-induced strains in Ni<sub>2</sub>MnGa single crystals. **Appl. Phys. Lett.**, v. 69, p. 1966-1968, 1996.
- [22] SOZINOV, A.; LIKHACHEV, A. A.; LANSKA, N.; ULLAKKO, K., Giant magnetic-fieldinduced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, p. 1746-1748, 2002.
- [23] MURRAY, S. J.; MARIONI, M.; ALLEN, S. M.; O'HANDLEY, R. C.; LOGRASSO, T. A., 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic Ni–Mn–Ga. **Appl. Phys. Lett.**, v. 77, p. 886-888, 2000.
- [24] PHATAK, C.; HEINONEN, O.; DE GRAEF, M.; PETFORD-LONG, A., Nanoscale skyrmions in a nonchiral metallic multiferroic: Ni<sub>2</sub>MnGa. **Nano Lett.**, v. 16, p. 4141-4148, 2016.
- [25] WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, K. R. A.; TOWN, S. L.; PEAK, M. S., Magnetic order and phase transformation in Ni<sub>2</sub>MnGa. **Philos. Mag. B**, v. 49, p. 295-310, 1984.
- [26] SINGH, S.; NAYAK, J.; RAI, A.; RAJPUT, P.; HILL, A. H.; BARMAN, S. R.; PANDEY, D., (3+1)D superspace description of the incommensurate modulation in the

premartensite phase of Ni<sub>2</sub>MnGa: a high resolution synchrotron X-ray powder diffraction study. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 25, p. 212203, 2013.

- [27] BROWN, P. J.; CRANGLE, J.; KANOMATA, T.; MATSUMOTO, M.; NEUMANN, K.-U.; OULADDIAF, B.; ZIEBECK, K. R. A., The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni<sub>2</sub>MnGa. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 14, p. 10159, 2002.
- [28] SINGH, S.; BEDNARCIK, J.; BARMAN, S. R.; FELSER, C.; PANDEY, D., Premartensite to martensite transition and its implications for the origin of modulation in Ni<sub>2</sub>MnGa ferromagnetic shape-memory alloy. **Phys. Rev. B**, v. 92, p. 054112, 2015.
- [29] MARIAGER, S. O.; HUBER, T.; INGOLD, G., The incommensurate modulations of stoichiometric Ni<sub>2</sub>MnGa. **Acta Mater.**, v. 66, p. 192-198, 2014.
- [30] PLANES, A.; OBRADÓ, E.; GONZÀLEZ-COMAS, A.; MAÑOSA, L., Premartensitic transition driven by magnetoelastic interaction in bcc ferromagnetic Ni<sub>2</sub>MnGa. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, p. 3926-3929, 1997.
- [31] FUKUDA, T.; KUSHIDA, H.; TODAI, M.; KAKESHITA, T.; MORI, H., Crystal structure of the martensite phase in the ferromagnetic shape memory compound Ni<sub>2</sub>MnGa studied by electron diffraction. **Scripta Mater.**, v. 61, p. 473-476, 2009.
- [32] STUHR, U.; VORDERWISCH, P.; KOKORIN, V. V.; LINDGÅRD, P. A., Premartensitic phenomena in the ferro- and paramagnetic phases of Ni<sub>2</sub>MnGa. **Phys. Rev. B**, v. 56, p. 14360-14365, 1997.
- [33] SINGH, S.; DUTTA, B.; D'SOUZA, S. W.; ZAVAREH, M. G.; DEVI, P.; GIBBS, A. S.; HICKEL, T.; CHADOV, S.; FELSER, C.; PANDEY, D., Robust Brain distortion in the premartensite phase of a platinum-substituted Ni<sub>2</sub>MnGa magnetic shape memory alloy. **Nature Commun.**, v. 8, p. 1006, 2017.
- [34] GRUNER, M. E.; FÄHLER, S.; ENTEL, P., Magnetoelastic coupling and the formation of adaptive martensite in magnetic shape memory alloys. **Phys. Status Solidi B**, v. 251, p. 2067-2079, 2014.
- [35] ZAYAK, A. T., **A first-principles investigations in the magnetic, structural and dynamic properties of Ni<sub>2</sub>MnGa.** (Doutorado em Ciências), Universität Duisburg-Essen, 131 f., 2003.
- [36] YAN, H.; ZHANG, Y.; XU, N.; SENYSHYN, A.; BROKMEIER, H. -G.; ESLING, C.; ZHAO, X.; ZUO, L., Crystal structure determination of incommensurate modulated martensite in Ni-Mn-In Heusler alloys. **Acta Mater.**, v. 88, p. 375-388, 2015.
- [37] ANDREZ, J. R., **Propriedades Estruturais E Magnéticas Das Ligas Heusler Cu<sub>50</sub>Mn(50-X)In<sub>x</sub>.** Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 91 f., 2013.
- [38] PADUANI, C.; SILVEIRA, R. G.; SANTOS, R. G. C.; PÖTTKER, W. E.; ARDISSON, J. D.; SCHAF, J.; TAKEUCHI, A. Y.; YOSHIDA, M. I., Evidence of ferromagnetism in

- off-stoichiometric  $\text{Fe}(2,5-x)\text{V}(1+x)\text{Al}0,5$  ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ) Heusler alloys. **J. Alloy. Compd.**, v. 457, p. 24-28, 2007.
- [39] WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, K. R. A.; TOWN, S. L.; PEAK, M. S., Magnetic order and phase transformation in  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . **Philos. Mag. B**. v. 49, 3, p. 295-316, 1984.
  - [40] GALANAKIS, I.; DEDERICHS, P. H., Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 174429, 2002.
  - [41] SARDINHA, F. C., **O Efeito Magnetocalórico Nas Ligas Heusler  $\text{Ni}54[\text{Mn}(1-x)\text{Fe}_x]19\text{Ga}27$** . Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 93 f., 2008.
  - [42] KHACHATURYAN, A. G. Ordering in Substitutional and Interstitial Solid Solutions. **Prog. Mater. Sci.**, v. 22, p. 1–2, 1978.
  - [43] WURMEHL, S.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J.; KSENOFONTOV, V.; TEIXEIRA, S. R.; MACHADO, G.; FECHER, G. H.; FELSER, C., Structural properties of the quaternary Heusler Alloys  $\text{Co}_2\text{Cr}_1-\text{XFeXAl}$ . **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 40, p. 1524-1533, 2007.
  - [44] PASSAMANI, E. C.; NASCIMENTO, V. P.; LARICA, C.; TAKEUCHI, A. Y.; ALVES, A. L.; PROVETI, J. R.; PEREIRA, M. C.; FABRIS, J. D., The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the  $\text{Ni}50\text{Mn}36\text{Sn}14$  Heusler-type alloy. **J. Alloy. Compd.**, v. 509, p. 7826-7832, 2011.
  - [45] PASSAMANI, E. C.; CÓRDOVA, C.; ALVES, A. L.; MOSCON, P. S.; LARICA, C.; TAKEUCHI, A. Y.; BIONDO, A., Magnetic Studies of Fe-doped martensitic  $\text{Ni}_2\text{Mn}1.44\text{Sn}0.56$ -type Heusler alloys. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, p. 215006, 2009.
  - [46] KRENKE, T.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MAÑOSA, L.; PLANES, A., Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 014412, 2005.
  - [47] SINGH, S.; BARMAN, S. R.; PANDEY, D., Incommensurate modulations in stoichiometric  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  ferromagnetic shape memory alloy: an overview. **Z. Kristallogr.**, v. 230, p. 13–22, 2015.
  - [48] AKSOY, S., **Magnetic interactions in martensitic Ni-Mn based Heusler systems**. Tese (Doutorado em Ciências), Universität Duisburg-Essen, 138 f., 2010.
  - [49] BROWN, P. J.; CRANGLE, J.; KANOMATA, T.; MATSUMOTO, M.; NEUMANN, K. U.; OULADDIAF, B.; ZIEBECK, K. R. A., The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ . **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 14, p. 10159, 2002.
  - [50] LIU, G. D.; LIU, Z. H.; DAI, X. F.; YU, S. Y.; CHEN, J. L.; WU, G. H., Investigation on ferromagnetic shape memory alloys. **Sci. Techn. Adv. Mater.**, v. 6, p. 772-777, 2005.
  - [51] OMORI, T.; WATANABE, K.; UMETSU, R. Y.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K., Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Fe–Mn–Ga shape memory alloy. **Appl. Phys. Lett.**, v. 95, p. 082508, 2009.

- [52] KUBLER, J.; WILLIAN, A. R.; SOMMERS, C. B., Formation and Coupling of Magnetic Moments in Heusler Alloys. **Phys. Rev. B**, v. 28, p. 1745, 1983.
- [53] AYUELA, A.; ENKOVAARA, J.; ULLAKKO, K.; NIEMINEN, R. M., Structural Properties of Magnetic Heusler Alloys. **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 11, p. 2017, 1999.
- [54] NICHOLSON, D. M.; ODBADRAKH, K.; RUSANU, A.; EISENBACH, M.; BROWN, G.; EVANS III, B. M., First principles approach to the magnetocaloric effect: application to Ni<sub>2</sub>MnGa. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 07A942, 2011.
- [55] GÓMEZ, J. R.; GARCIA, R. F.; CATOIRA, A. M.; GÓMEZ, M. R., Magnetocaloric effect: a review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 17, p. 74-82, 2013.
- [56] KRENKE, T.; DUMAN, E.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MAÑOSA, L. I.; PLANES, A., Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys. **Nat. Mater.**, v. 4, p. 450-454, 2005.
- [57] DUBENKO, I.; SAMANTA, T.; PATHAK, A. K.; KAZAKOV, A.; PRUDNIKOV, V.; STADLER, S.; GRANOVSKY, A.; ZHUKOV, A.; ALI, N., Magnetocaloric effect and multifunctional properties of Ni–Mn-based Heusler alloys. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 324, p. 3530-3534, 2012.
- [58] NONG, N. V.; TAI, L. T.; HUY, N. T.; TRUNG, N. T.; BAHL, C. R. H.; VENKATESH, R.; POULSEN, F. W.; PRYDS, N., Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Heusler alloys Ni<sub>50</sub>Mn<sub>38</sub>Sb<sub>12</sub> with boron addition. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 176, p. 1322-1325, 2011.
- [59] KOYAMA, K.; OKADA, H.; WATANABE, K.; KANOMATA, T.; KAINUMA, R.; ITO, W.; OIKAWA, K.; ISHIDA, K., Observation of large magnetoresistance of magnetic Heusler alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>36</sub>Sn<sub>14</sub> in high magnetic fields. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 182510, 2006.
- [60] ZHENG, P.; KUCZA, N. J.; WANG, Z. L.; MÜLLNER, P.; DUNAND, D. C., Effect of directional solidification on texture and magnetic-field-induced strain in Ni–Mn–Ga foams with coarse grains. **Acta Mater.**, v. 86, p. 95-101, 2015.
- [61] ZHENG, P.; KUCZA, N. J.; PATRICK, C. L.; MÜLLNER, P.; DUNAND, D. C., Mechanical and magnetic behavior of oligocrystalline Ni–Mn–Ga microwires. **J. Alloy. Compd.**, v. 624, p. 226-233, 2015.
- [62] PONS, J.; CHERNENKO, V. A.; SANTAMARTA, R.; CESARI, E., Crystal structure of martensitic phases in Ni–Mn–Ga shape memory alloys. **Acta Mater.**, v. 48, p. 3027-3038, 2000.
- [63] YANLING, G. **The Crystal and Magnetic Microstructure of Ni-Mn-Ga Alloys**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais), Helsinki University of Technology, 37 f., 2007.
- [64] WEBSTER, P. J.; ZIEBECK, K. R. A., The Paramagnetic Properties of Heusler Alloys Containing Iron. **Phys. Lett. A**, v. 98, p. 51-53, 1983.

- [65] BUCHELINKOV, V. D. et al., Monte Carlo study of the influence of antiferromagnetic exchange interactions on the phase transitions of ferromagnetic Ni-Mn-X alloys (X=In,Sn,Sb). **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 184427, 2008.
- [66] SASIOGLU, E.; SANDRATSKII, L. M.; BRUNO, P., Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based Heusler alloys. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 064417, 2008.
- [67] RAO, N. V. R.; RAJA, M. M.; MUTHU, S. E.; ARUMUGAN, S.; PANDIAN, S., Pressure-magnetic field induced phase transformation in Ni<sub>46</sub>Mn<sub>41</sub>In<sub>13</sub> Heusler alloy. **J. Appl. Phys.**, v. 116, p. 223904, 2014.
- [68] PRIOLKAR, K. R., Role of local disorder in martensitic and magnetic interactions in Ni-Mn based ferromagnetic shape memory alloys. **Phys. Status Solidi B**, v. 251, p. 2088-2096, 2014.
- [69] AKSOY, S.; KRENKE, T.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F., Magnetization easy axis in martensitic Heusler alloys estimated by strain measurements under magnetic field. **Appl. Phys. Lett.**, v. 91, p. 251915, 2007.
- [70] MAÑOSA, L.; MOYA, X.; PLANES, A., Effects of hydrostatic pressure on the magnetism and martensitic transition of Ni–Mn–In magnetic superelastic alloys. **Appl. Phys. Lett.**, v. 92, p. 012515, 2008.
- [71] NAYAK, A. K.; SURESH, K. G.; NIGAM, A. K.; COELHO, A. A.; GAMA, S., Pressure induced magnetic and magnetocaloric properties in NiCoMnSb Heusler alloy. **J. Appl. Phys.**, v. 106, p. 053901, 2009.
- [72] SHARMA, V. K.; CHATTOPADHYAY, M. K.; ROY, S. B., The effect of external pressure on the magnetocaloric effect of Ni–Mn–In alloy. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 23, p. 366001, 2011.
- [73] NAYAK, A. K.; MEJÍA, C. S.; D'SOUZA, S. W.; CHADOV, S.; SKOURSKI, Y.; FELSER, C.; NICKLAS, M., Large field-induced irreversibility in Ni-Mn based Heusler shape-memory alloys: A pulsed magnetic field study. **Phys. Rev. B**, v. 90, p. 220408(R), 2014.
- [74] MEJÍA, C. S.; MYDEEN, K.; NAUMOV, P.; MEDVEDEV, S. A.; WANG, C.; HANFLAND, M.; NAYAK, A. K.; SCHWARZ, U.; NICKLAS, M., Suppression of the ferromagnetic order in the Heusler alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> by hydrostatic pressure. **Appl. Phys. Lett.**, v. 108, p. 261903, 2016.
- [75] CULLITY, B. D., **Elements of X-ray Diffraction**. University of Notre Dame. 2 ed. London: Addison-Wesley Publ. Co. Inc., 569 f., 1978.
- [76] SMITH, W. F.; HASHEMI, J., **Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 5 ed. São Paulo: AMGH Editora, 2012.
- [77] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 845 f., 2012.

- [78] BRAGG, W. L. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. **Scientia**, v. 23, p. 153, 1929.
- [79] LIMA, F. A.; SALETA, M. E.; PAGLIUCA, R. J. S.; ELEOTERIO, M. A.; REIS, R. D.; FONSECA JUNIOR, J.; MEYER, B.; BITTAR, E. M.; SOUZA NETO, N. M.; GRANADO, E., XDS: a flexible beamline for X-ray diffraction and spectroscopy at the Brazilian synchrotron. **Jour. Synch. Rad.**, v. 23, p. 1538-1549, 2016.
- [80] HAMMERSLEY, A. P.; SVENSSON, S. O.; HANFLAND, M.; FITCH, A. N.; HAUSERMANN, D., Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan. **High Pressure Research**, v. 14, p. 235-248, 1996.
- [81] TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B., GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **J. Appl. Cryst.**, v. 46, p. 544-549, 2013.
- [82] YOUNG, R. A., **The Rietveld Method**, Oxford University Press, 298 f., 2002.
- [83] TOBY, B. H., EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **J. Appl. Cryst.**, v. 34, p. 210-213, 2001.
- [84] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B., General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Laboratory**, Report LAUR 86-748, 231 f., 2000.
- [85] FOURQUET, J. S.; LE BAIL, A.; DUROY, H., Ab-initio structure determination on LiSbWO<sub>6</sub> by x-ray powder diffraction. **Mat. Res. Bull.**, v. 23, p. 447-452, 1988.
- [86] PETRICEK, V.; DUSEK, M.; PALATINUS, L., Crystallographic Computing System JANA2006: General features. **Z. Kristallogr.**, v. 229, p. 345-352, 2014.
- [87] SANTOS, C. O. P., **Aplicações do método de Rietveld**. Instituto de Química da UNESP, 2001.
- [88] MUKHERJEE, A. K., Ab-initio crystal structure determination from X-ray powder diffraction data. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 87, p. 221-235, 2007.
- [89] SALES, C. M. R., **Aplicação do método de Rietveld na análise do processo de síntese de diamante a partir do hidrocarboneto aromático antraceno**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 131 f., 2015.
- [90] TOBY, B. H., R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffrr.**, v. 21, p. 67-70, 2006.
- [91] GETZLAFF, M., **Fundamentals of magnetism**. Springer Science & Business Media, 2007.
- [92] BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R., **Physics of magnetism and magnetic materials**. New Yourk, USA: Springer, 179 f., 2003.
- [93] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D., **Introduction to magnetic materials**. 2 ed. Hoboken, New Jersey - USA: John Wiley & Sons, 537 f., 2011.

- [94] O'HANDLEY, R. C., **Modern magnetic materials: principles and applications**. New York: Wiley New York, 2000.
- [95] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 251 f., 2001.
- [96] JOSEPHSON, B. D., Possible new effects in superconductive tunnelling. **Phys. Lett.**, v. 1, p. 251-253, 1962.
- [97] RAGAN, D. D.; GUSTAVSEN, R.; SCHIFERL, D., Calibration of the ruby R1 and R2 fluorescence shifts as a function of temperature from 0 to 600 K. **J. Appl. Phys.**, v. 72, p. 5539-5544, 1992.
- [98] WEINSTEIN, B. A., Ruby thermometer for cryobaric diamond-anvil cell. **Review of Scientific Instruments**, v. 57, p. 910-913, 1986.
- [99] CHIJOKE, A. D.; NELLIS, W. J.; SOLDATOY, A.; SILVERA, I. F., The ruby pressure standard to 150 GPa. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 114905, 2005.
- [100] GIRIAT, G.; WANG, W.; ATTFIELD, J. P.; HUXLEY, A. D.; KAMENEV, K. V., Turnbuckle diamond anvil cell for high-pressure measurements in a superconducting quantum interference device magnetometer. **Rev. Scient. Inst.**, v. 81, p. 073905, 2010.
- [101] SUTOU, Y.; IMANO, Y.; KOEDA, N.; OMORI, T.; KAINUMA, R.; ISHIDA, K.; OIKAWA, K., Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 4358-4360, 2004.
- [102] KRENKE, T.; ACET, M.; WASSERMANN, E. F.; MOYA, X.; MANOSA, L.; PLANES, A., Ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni–Mn–In alloys. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 174413, 2006.
- [103] KAZAKOV, A. P.; PRUDNIKOV, V. N.; GRANOVSKY, A. B.; ZHUKOV, A. P.; GONZALEZ, J.; DUBENKO, I.; PATHAK, A. K.; STADLER, S.; ALI, N., Direct measurements of field-induced adiabatic temperature changes near compound phase transitions in Ni–Mn–In based Heusler alloys. **Appl. Phys. Lett.**, v. 98, p. 131911, 2011.
- [104] PATHAK, A. K.; KHAN, M.; DUBENKO, I.; STADLER, S.; ALI, N., Large magnetic entropy change in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>In<sub>x</sub> Heusler alloys. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, p. 262504, 2007.
- [105] RAMAN, A.; SCHUBERT, K., On the Crystal Structure of Some Alloy Phases Related to TiAl<sub>3</sub>: III. Investigations in Several T-Ni-Al and T-Cu-Al Alloys Systems (T=Transition Element). **Z. Metallkd.**, v. 56, p. 99, 1965.
- [106] DEVI, P.; SINGH, S.; MANNA, B. D. K.; D'SOUZA, S. W.; IKEDA, Y.; SUARD, E.; PETRICEK, V.; SIMON, P.; WERNER, P.; CHADHOV, S.; PARKIN, S. S. P.; FELSER, C.; PANDEY, D., Adaptive modulation in the Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.4</sub>In<sub>0.6</sub> magnetic shape-memory Heusler alloy. **Phys. Rev. B**, v. 97, p. 224102, 2018.

- [107] SINGH, S.; CARON, L.; D'SOUZA, S. W.; FICHTNER, T.; PORCARI, G.; SHEKHAR, C.; CHADOV, S.; SOLZI, M.; FELSER, C., Large ground state magnetic moment and magnetocaloric effect in Ni<sub>2</sub>Mn<sub>1.4</sub>In<sub>0.6</sub>. **Mater. Sci.**, v. 1505, p. 7672, 2015.
- [108] CUGINI, F.; RIGHI, L.; VAN EIJCK, L.; BRUCK, E.; SOLZI, M., Cold working consequence on the magnetocaloric effect of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub> Heusler alloy. **J. Alloy. Compd.**, v. 749, p. 211-216, 2018.
- [109] MEJÍA, C. S.; NAYAK, A. K.; SCHIEMER, J. A.; FELSER, C.; NICKLAS, M.; CARPENTER, M. A., Strain behavior and lattice dynamics in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub>. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 27, p. 415402, 2015.
- [110] AKSOY, S.; ACET, M., Magnetic correlations in martensitic Ni-Mn-based Heusler shape-memory alloys: Neutron polarization analysis. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 212401, 2009.