

Mariana Teixeira Silva

*Influência da pressão hidrostática na estrutura
cristalina do composto Heusler Fe_2MnSi*

Niterói

Maio 2018

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S586i Silva, Mariana Teixeira
Influência da pressão hidrostática na estrutura
cristalina do composto Heusler Fe₂MnSi / Mariana Teixeira
Silva ; Mario Reis, orientador ; Daniel Rocco, coorientador.
Niterói, 2018.
93 p. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Niterói, 2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGF.2018.m.12892295700>

1. Compostos Heusler. 2. Fe₂MnSi. 3. Alta pressão. 4.
Evolução estrutural de rede cristalográfica. 5. Produção
intelectual. I. Reis, Mario, orientador. II. Rocco, Daniel,
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto
de Física. IV. Título.

CDD -

Mariana Teixeira Silva

*Influência da pressão hidrostática na estrutura
cristalina do composto Heusler Fe_2MnSi*

Orientador:

Prof. Dr. Mario Reis

Co-orientador:

Prof. Dr. Daniel Rocco

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

Niterói

Maio 2018

Dedicatória

Dedico este trabalho, acima de tudo, a Deus, autor e criador do universo e de tudo o que nele há; por ser um pai tão gracioso e amoroso, cuidar tão perfeitamente de mim, me conduzir, prover tudo o que preciso e conceder a graça de sobejar (maravilhada) de Seus grandiosos e infinitos conhecimento, sabedoria e criatividade. Aos meus pais, Elias e Elizabeth que estiveram ao meu lado ao longo de toda a vida, não mediram esforços para me dar apoio e são referenciais de vida para mim. Ao meu irmão Raphael, por tudo o que compartilhamos na vida. Não existem palavras capazes de expressar toda a minha gratidão a (e por) vocês.

Agradecimentos

Desafio tão grande quanto escrever esta dissertação, foi utilizar tão pequeno espaço para agradecer o apoio de instituições e pessoas que contribuíram para este trabalho.

- Agradeço à instituição brasileira CNPQ pela assistência financeira no desenvolvimento deste trabalho.

- Agradeço ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, por tornarem possível meu desenvolvimento acadêmico e profissional.

- Agradeço pelo acesso aos laboratórios:

- Laboratório de Magnetismo e Baixas Temperaturas (LMBT) da Universidade Federal Fluminense.

- Laboratório de Raios X da Universidade Federal Fluminense.

- Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

- Laboratório de Baixas Temperaturas do IF-UFRJ

- Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Mário de Souza Reis (ao longo destes dois anos), sendo um modelo de profissional a ser seguido e ao meu coorientador Prof. Dr. Daniel Leandro Rocco (ao longo dos últimos 9 meses). Obrigada por estarem dentre as pessoas que me apresentaram a nobre função da Pesquisa; obrigada por me orientarem; por compartilharem vossos conhecimentos. Obrigada por terem investido em mim, pela paciência e pelo suporte que me deram.

- Agradeço aos colaboradores que contribuíram para a elaboração deste trabalho.

- Agradeço aos componentes do grupo de magnetismo experimental do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense:

- Prof. Dr. Mário de Souza Reis Jr.

- Prof. Dr. Daniel Leandro Rocco.

- Prof. Dr. Dalber Ruben Sanchez Candela.

- Prof. Dr. Stéphane Serge Yves JAéromon Soriano.

- Prof. Dr. Yutao Xing.

- Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes.

- Ao Prof. Dr. Mohammed El Massalami pelas conversas e conselhos.

- Ao tio Wellington pelos conselhos e suporte.

- Aos amigos Me. Jonathan Joás, Ma. Izabela H., Ma. Christine H. e Me. Bruno P.; nas disciplinas e demais desafios nesses dois anos de mestrado. Agradeço pelo carinho e companheirismo que me animaram e incentivaram ao longo deste processo. Agradeço também ao amigo Dr. Jilder D. que conheci há pouco tempo, mas que tanto contribuiu na finalização da escrita deste trabalho.

- Aos companheiros de jornada do Laboratório de Magnetismo e Baixas Temperaturas (LMBT) que colaboraram no desenvolvimento deste trabalho, Dr. Richard, Dra. Raquel, Dr. Júlio, Me. Bruno, Bel. Wilmar e Bel.Torrão, por todo suporte técnico e companheirismo ao longo dos anos nos quais tanto me ensinaram. Em especial, Raquel e Richard, por todos os conselhos inerentes ao trabalho que tanto me auxiliaram. Obrigada por serem grandes incentivadores.

- Por último, mas não menos importante, estendo meus agradecimentos a todos que contribuíram de forma direta ou indireta, mas que foram essenciais na caminhada e para a conclusão deste: família, amigos e irmãos em Cristo.

“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria, como da ciência de Deus! Quão insondáveis são os Seus juízos, e quão inescrutáveis os Seus caminhos! Porque quem compreendeu a mente do Senhor? Ou quem foi Seu conselheiro? Ou quem lhe deu primeiro a Ele, para que lhe seja recompensado? Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.” (Bíblia Sagrada - Romanos 11:33-36)

Resumo

Compostos Heusler se destacam e são amplamente estudados devido às interessantes propriedades magnéticas e estruturais que muitos deles apresentam, dentre elas, o efeito de memória de forma magnética à temperatura ambiente, meio-metalicidade com 100% de polarização na energia de Fermi e notável efeito magnetocalórico. Por meio de trabalhos teóricos e experimentais, comprovou-se que estas propriedades, em grande parte, são fortemente relacionadas com a estrutura cristalina apresentada pelo composto. Assim, constata-se a relevância de minuciosa caracterização estrutural, sempre que as propriedades magnéticas dessa classe de materiais são discutidas. Tanto do ponto de vista da ciência básica quanto o da aplicada, é de notável importância a compreensão da evolução da estrutura, mediante a variação de parâmetros como temperatura e pressão; isto se dá, principalmente, pelo impacto que são capazes de produzir nas propriedades físicas dos materiais. Nesse contexto, o trabalho visa investigar a evolução da rede cristalina do composto Heusler Fe_2MnSi quando submetido a pressão da ordem de dezenas de GPa, em temperaturas específicas, referentes aos diferentes ordenamentos magnéticos que o composto apresenta. Também reproduzir as condições nas quais nanopartículas desse composto, apresentando núcleo constituído de fase cristalina hexagonal, foram formadas, a fim de obter nova fase cristalográfica para o composto Heusler, submetendo a amostra a altas pressões e estudando a evolução da rede com a pressão. Com este propósito, uma amostra do composto Fe_2MnSi foi sintetizada e nela realizadas medidas de DRX com luz Síncrotron em diversas pressões ($0,2 \leq P \leq 40$ GPa) em três temperaturas distintas e fixas: 30, 120 e 300 K, referentes aos três ordenamentos magnéticos nos quais o Fe_2MnSi se apresenta. Foram investigadas as evoluções estrutural isotérmica e térmica isobárica da rede do composto, sob pressão utilizando-se refinamento Rietveld. A investigação da primeira revelou estabilidade da fase cúbica nas condições de temperatura e pressão descritas; além disso, utilizando a equação de estado de Murnaghan foram obtidos os módulos de *bulk* e suas derivadas, a partir de ajustes dos dados experimentais, esses compatíveis com os valores encontrados na literatura. Expressiva diminuição gradativa da reflexão de Bragg (111), também foi observada. Da investigação da segunda, foi observado que, quando o material é submetido a pressão, sua resposta depende do ordenamento magnético apresentado pelo composto: para uma dada pressão, o composto em sua fase ordenada apresentou menor compressão do que na sua fase desordenada; confirmando a forte interação magneto-estrutural apresentada por essa classe de materiais. Simultaneamente, medidas de magnetização ($M(H)$ e $M(T)$) foram analisadas e os valores dos parâmetros magnéticos extraídos dos ajustes confirmam os valores da literatura. Pelas análises, como principais conclusões, é possível afirmar que: a evolução estrutural da rede do composto Heusler Fe_2MnSi é melhor descrita pela equação de estado de Murnaghan quando este se encontra ordenado cooperativamente do que quando desordenado; esse material, quando ordenado cooperativamente, é mais resistente à compressão; a fase cúbica (estrutura de grupo $Fm\bar{3}m$) do composto Heusler Fe_2MnSi é estável nas faixas de pressão e temperatura estudadas.

Palavras chave: Compostos Heusler, Fe_2MnSi , Alta pressão, Evolução estrutural de rede cristalográfica, Materiais Magnéticos, Magnetismo, Rietveld

Abstract

Heusler compounds stand out and are extensively studied due to the interesting magnetic and structural properties that many of them present, such as the magnetic memory effect at room temperature, half-metallicity with 100 % polarization in the Fermi energy and remarkable magnetocaloric effect. By means of theoretical and experimental works, it has been verified that these properties, to a large extent, are strongly related to the crystalline structure presented by the compound. Thus, the relevance of detailed structural characterization is verified, whenever the magnetic properties of this class of materials are discussed. From the point of view of basic and applied science, understanding the evolution of the structure is important, by varying parameters such as temperature and pressure; this is mainly due to the impact they are capable of producing on the physical properties of the materials. In this context, this work aims to investigate the evolution of the crystalline lattice of the Heusler compound Fe_2MnSi when submitted to pressure of the order of tens of GPa, at specific temperatures, concerning the different magnetic orders that the compound presents. We also intend to reproduce the conditions under which nanoparticles of this compound, having core consisting of hexagonal crystal phase, have been formed, in order to obtain new crystallographic phase to the Heusler compound, subjecting the sample to high pressures and studying the evolution of the lattice with pressure. For this purpose, a sample of the Fe_2MnSi compound was synthesized and Synchrotron light XRD measurements were performed at various pressures ($0,2 \leq P \leq 40$ GPa) at three distinct and fixed temperatures: 30, 120 and 300 K, referring to the three magnetic orders in which the Fe_2MnSi is present. The isothermal structural and isobaric thermal evolutions of the compound's lattice, under pressure, were investigated using Rietveld refinement. The investigation of the first revealed stability of the cubic phase under the conditions of temperature and pressure described; in addition, using the Murnaghan equation the bulk modulus and its derivatives were obtained from experimental data adjustments, which are compatible with the values found in the literature. Expressive gradual decrease of Bragg's (111) reflection was also observed. From the investigation of the second, it was observed that when the material is put under pressure, its response depends on the magnetic order presented by the compound: for a given pressure, the compound in its ordered phase presented less compression than in its disordered phase; confirming the strong magnetostructural interaction presented by this class of materials. From the analyzes, as main conclusions, it is possible to affirm that: the structural evolution of the lattice of the Heusler compound Fe_2MnSi is best described by the Murnaghan state equation when it is ordered cooperatively than when disordered; this material, when ordered cooperatively, is more resistant to compression; the cubic phase ($Fm\bar{3}m$ group structure) of the Fe_2MnSi Heusler compound is stable in the pressure and temperature ranges studied.

Key words: Heusler compounds, Fe_2MnSi , High pressure, crystallographic lattice structural evolution

Lista de Figuras

1	Tabela periódica com esquema de cores indicando as combinações possíveis para confecção de ligas Heusler	p. 5
2	Estrutura $L2_1$ adotada pelos compostos full-Heusler	p. 5
3	Difratogramas referentes às diversas estruturas nas quais o compostos full-Heusler podem se apresentar em sua fase desordenada.	p. 6
4	Estruturas referentes a fases desordenadas do compostos full-Heusler	p. 7
5	Tabela com informações das estruturas Heusler desordenadas	p. 7
6	Tabela que mostra as intensidades relativas das reflexões para Co_2MnSi em diferentes estruturas.	p. 8
7	Densidade de estado do composto full-Heusler Fe_2MnSi	p. 9
8	Gráfico do momento magnético total em função do número de elétrons de valência do composto	p. 10
9	Gráfico da equação de estado de Murnaghan.	p. 13
10	Distribuição típica de direções para os momentos magnéticos locais em diferentes ordenamentos magnéticos a campo magnético nulo.	p. 15
11	Curvas de magnetização e do inverso da susceptibilidade nos diferentes arranjos magnéticos	p. 16
12	Comportamento da integral de troca com relação à distância interatômica	p. 19
13	Ilustração esquemática da interação de supertroca entre dois átomos Mn mediados por um átomo de oxigênio.	p. 20
14	Energia de troca RKKY em função da distância interatômica.	p. 21
15	Imagem de HRTEM de nanopartícula de Fe_2MnSi	p. 23
16	Representação esquemática do estado fundamental inclinado de <i>spin</i> dos átomos de Mn no Fe_2MnSi	p. 26

17	Energia total por fórmula unitária como função do vetor q de espiral de spin para Fe_2MnSi	p. 26
18	Dependência de pressão com o desvio padrão , variação média na largura da linha R1 GAMA e a divisão média R1-R2 para metanol-etanol deuterado 4:1.	p. 30
19	Padrões de DRX de uma amostra de EuGa_4 , cujas medidas foram realizadas na mesma linha XDS que as deste trabalho. Reflexões extras são ditas virem da junta de aço inoxidável.	p. 30
20	Padrão de DRX de Fe_2MnSi com reflexões extras, atribuídas a uma fase baseada em $\beta\text{-Mn}$	p. 31
21	Forno-a-arco e seu diagrama de funcionamento	p. 32
22	Esquema representativo da Lei de Bragg	p. 35
23	Esquema Difrátômetro de raios X	p. 36
24	Foto interna do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	p. 36
25	Desenho esquemático 3D da configuração externa da linha de luz XDS usada para experimentos de DRX sob pressão.	p. 37
26	Desenho esquemático da configuração interna para experimentos de DRX variando-se a pressão na linha de luz XDS.	p. 38
27	Conversão padrão de DRX	p. 39
28	Refinamento <i>Rietveld</i> do padrão de difração do composto Fe_2MnSi . . .	p. 43
29	Célula unitária do Fe_2MnSi por DRX convencional	p. 44
30	Plano HKL (1 1 1)	p. 44
31	Difratogramas medidos à temperatura de 300 K, pressão variada no sentido crescente.	p. 46
32	Difratogramas medidos à temperatura de 300 K, pressão variada no sentido decrescente.	p. 47
33	Difratogramas das medidas realizadas a 300 K, sob pressões de 0,2, 13,2 e 35 GPa	p. 47

34	Refinamento dos dados de DRX medidos a 300 K, variando-se a pressão no sentido crescente.	p. 48
35	Refinamento dos dados de DRX medidos a 300 K, variando-se a pressão no sentido crescente	p. 49
36	Refinamento dos dados de DRX medidos a 300 K variando-se a pressão no sentido decrescente.	p. 49
37	Difratogramas das medidas realizadas a 30 K, sob variadas pressões. . .	p. 51
38	Difratogramas das medidas realizadas a 30 K, pressões de 1,3, 22 e 40 GPa.	p. 52
39	Refinamento dos dados de DRX a 30 K, medidos variando-se a pressão.	p. 52
40	Refinamento dos dados de DRX a 30 K, medidos variando-se a pressão.	p. 53
41	Difratogramas das medidas realizadas a 120 K.	p. 54
42	Refinamento das medidas realizadas a 120 K	p. 55
43	Dados de volume, sob pressões aproximadas de 1 e 10 GPa, nos três regimes de temperatura	p. 56
44	Dados de volume, em função da temperatura, sob diversas pressões nos regimes paramagnético e antiferromagnético	p. 57
45	Região de interesse, aumentada, dos difratogramas com pressão aproximada de 1 GPa, nas três temperaturas.	p. 58
46	Região de interesse, aumentada, dos difratogramas com pressão aproximada de 10 GPa, nas três temperaturas.	p. 59
47	Região de interesse, aumentada, dos difratogramas com pressões de aproximadamente 13, 18 e 35 GPa, nos regimes paramagnético e antiferromagnético.	p. 59
48	Curvas de volume em função da pressão aplicada a 30 K.	p. 61
49	Curvas de volume em função da pressão aplicada a 300 K.	p. 61
50	Curvas de volume em função da pressão nos três regimes de temperatura.	p. 63
51	Curva termomagnética do Fe_2MnSi <i>ZFC</i> e <i>FC</i>	p. 64

52	Curvas de magnetização isotérmicas do Fe_2MnSi em função do campo magnético	p. 66
53	Histerese na isoterma a 4 K	p. 67

Lista de Tabelas

1	Parâmetros obtidos a partir do refino dos dados de DRX convencional da amostra em 300 K.	p. 43
2	Parâmetros das medidas realizadas a 300 K variando a pressão no sentido crescente.	p. 48
3	Parâmetros das medidas realizadas a 300 K variando a pressão no sentido decrescente.	p. 50
4	Parâmetros obtidos das medidas realizadas a 30 K	p. 53
5	Parâmetros obtidos do refino realizadas a 120 K	p. 54
6	Evolução térmica do volume em ≈ 1 GPa	p. 56
7	Evolução térmica do volume em $\approx 10,5$ GPa	p. 56
8	Evolução térmica do volume em ≈ 13 GPa	p. 57
9	Evolução térmica do volume em 18 GPa	p. 58
10	Evolução térmica do volume em 35 GPa	p. 58
11	Módulos de <i>bulk</i> obtidos a partir do ajuste dos dados pela EDE de Murnaghan, para as temperaturas de 30 e 300 K.	p. 62
12	Parâmetros magnéticos. Temperatura de reentrada (T_R), Temperatura de Curie (T_C), momentos efetivos experimental e calculado	p. 65

Sumário

1	Introdução	p. 1
2	Fundamentação Teórica	p. 4
2.1	Propriedades Físicas dos Compostos Full-Heusler	p. 4
2.2	Equação de Estado de Murnaghan	p. 11
2.3	Magnetismo	p. 13
2.3.1	Tipos de Ordenamento Magnético	p. 14
2.3.2	Magnetismo Itinerante vs Localizado	p. 18
2.3.3	Interações Magnéticas	p. 18
3	Revisão da Literatura	p. 22
4	Procedimentos Experimentais	p. 32
4.1	Produção das Amostras	p. 32
4.2	Caracterização por Difração de Raios X (DRX)	p. 33
4.2.1	Teoria de DRX	p. 33
4.2.2	Medida de DRX Convencional	p. 35
4.2.3	Medida de DRX com Luz Síncrotron	p. 36
4.2.4	Refinamento dos Dados	p. 40
4.3	Medidas de Magnetização	p. 41
5	Resultados e Discussões	p. 42
5.1	Propriedades Estruturais	p. 42

5.1.1	DRX Convencional	p. 42
5.1.2	DRX com Luz Síncrotron	p. 44
5.1.2.1	Região Paramagnética (T=300 K)	p. 45
5.1.2.2	Região Predominantemente Antiferromagnética (T=300 K)	p. 50
5.1.2.3	Região Ferromagnética (T=120 K)	p. 53
5.1.2.4	Evolução Térmica da rede	p. 55
5.1.3	Evolução Estrutural com Aplicação de Pressão	p. 60
5.1.4	Fases Espúrias	p. 62
5.2	Propriedades Magnéticas	p. 63
5.2.1	Evolução Térmica da Magnetização	p. 63
5.2.2	Evolução da Magnetização com o Campo	p. 66
6	Conclusões e Perspectivas	p. 68
	Referências	p. 70

1 *Introdução*

Compostos Heusler são uma classe de materiais que se destacam por exibirem interessantes propriedades magnéticas e estruturais, além de suas muitas possíveis aplicações como em spintrônica, magneto-ótica, magnetoeletrônica, termoelétrica solar e outros dispositivos tecnológicos [1]. Além de serem materiais promissores para várias aplicações, os compostos Heusler constituem uma classe de sistemas que é importante para pesquisas fundamentais, uma vez que o fato de apresentarem grande diversidade de propriedades magnéticas faz deles sistemas de teste crítico para os modelos teóricos das interações de troca [2]. De fato, dentro da mesma família de compostos, são encontrados muitos comportamentos magnéticos diferentes: magnetismo itinerante e localizado, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, helimagnetismo, e outros tipos de ordem não colinear [3–9]. Existe uma forte relação entre as propriedades físicas apresentadas pelos compostos Heusler e sua ordem estrutural [10]. Trabalhos teóricos e experimentais comprovam essa interdependência e o impacto que uma simples alteração na estrutura, como por exemplo desordem estrutural, dopagem do sistema e aplicação de pressão, pode causar nas propriedades exibidas por um composto Heusler [10]. Decorrente disso, é necessária uma caracterização estrutural minuciosa sempre que as propriedades físicas dessa classe de materiais sejam discutidas. Além disso, é de extrema importância o estudo das interações magneto-estruturais, visto que são determinantes na manifestação de muitas das propriedades funcionais exibidas por compostos dessa classe, tais como meio-metalicidade, alto valor de temperatura de Curie, alto valor de magnetização, dentre outros.

O composto Fe_2MnSi , pertencente à classe full-Heusler, quando bem ordenado estruturalmente, exibe estrutura cúbica $L2_1$ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), podendo apresentar comumente uma fase desordenada do tipo DO_3 (estrutura cúbica de mesmo grupo espacial). Ele exibe comportamentos meio-metálico e magnético complexo, com fase antiferromagnética em baixas temperaturas [11]. Nesse contexto, objetivou-se estudar as propriedades estruturais do composto Heusler Fe_2MnSi visando compreender sua evolução em função da variação de parâmetros como temperatura e pressão, e o impacto de tais variações nas

propriedades físicas desse material. Além disso, produzir uma nova fase cristalográfica para o composto Heusler, diferente das bem estabelecidas cúbica e tetragonal (cuja propriedades físicas são estudadas há um longo tempo), o que poderia implicar em material potencialmente inovador.

N.R. Checca *et al.* [12], produziram nanopartículas (NPs) a partir do Fe_2MnSi *bulk*, utilizando a técnica de deposição por laser pulsado, tendo obtido um padrão núcleo-casca (*core-shell*) que apresentava uma casca amorfa e um núcleo cristalino com simetria hexagonal. Além disso, foi verificado um aumento da temperatura de Curie (T_C), de 220 K (para a amostra em volume), para 295 K (para o núcleo das NPs). Esta mudança da temperatura de Curie em 75 K é uma consequência também da mudança da estrutura do cristal [13]. Baseado no fato de que nesse processo de formação, o núcleo sofre altas pressões pelo invólucro [14], inferiu-se que estas poderiam ser as responsáveis pela transição de fase (cúbica \rightarrow hexagonal) constatada no núcleo das NPs resultantes. Referenciado nisso, e no intuito de atingir os objetivos declarados, uma amostra *bulk* de Fe_2MnSi foi submetida a pressões da ordem de dezenas de GPa, visando reproduzir as condições experimentadas pelo material na formação da nanopartícula e possivelmente provocar alguma transição de fase estrutural, ainda que não semelhante, mas igualmente interessante.

Assim, uma amostra do composto Fe_2MnSi foi sintetizada, tendo sido fundida em um forno a arco, tratada termicamente e caracterizada por difração de raios X convencional. A seguir, a amostra foi submetida a diversas pressões ($0.2 \leq P \leq 40$ GPa) em três temperaturas distintas e fixas, referentes aos três arranjos magnéticos nos quais o Fe_2MnSi se apresenta: 30, 120 e 300 K. Nessas condições foram realizadas medidas de difração de raios X utilizando-se luz Síncrotron. Por fim, a caracterização da amostra foi realizada utilizando-se o *software* de refinamento *Fullprof*, a partir do qual os difratogramas foram ajustados pelo método de *Rietveld* e os parâmetros estruturais obtidos.

A amostra sintetizada cristalizou na fase esperada, apresentando pequeno grau de desordem atômica; com parâmetros de rede compatíveis com os reportados na literatura. Em todas as medidas de DRX com luz síncrotron a estrutura da amostra se manteve cúbica (grupo $Fm\bar{3}m$), revelando a estabilidade dessa fase no composto, em pressões de até, pelo menos, 35, 40 e 10.3 GPa nas temperaturas de 300, 30 e 120 K, respectivamente. Foi estudada a evolução estrutural isotérmica da rede do composto com a pressão utilizando-se a equação de estado de Murnaghan e, a partir do ajuste dos dados, foram obtidos os módulos de *bulk* e suas derivadas para o composto nas temperaturas de 30 e 300 K, cujos valores estão de acordo com a literatura [15–18]. Além disso, foi também

investigada a evolução térmica isobárica do composto, nas pressões de 1 e 10 GPa, tendo sido observados indícios experimentais de pressão de magnetização devido à cooperatividade magnética; ou seja, fixando-se a pressão e comparando-se os volumes do composto em suas fases ordenada (antiferro ou ferromagnética) e desordenada (paramagnética), foi observada menor compressão na fase ordenada, o que mostra uma maior resistência interna (de ordem magnética) à compressão. Também foi observada diminuição gradativa da intensidade correspondente à reflexão de Bragg (111) sob aplicação de pressão crescente. Uma vez que a reflexão (111) pode estar relacionada com a hibridização Mn-Si [19], a diminuição da intensidade da reflexão pode ser entendida como um aumento na hibridização dos orbitais desses átomos.

Em paralelo medidas de magnetização do Fe_2MnSi foram analisadas, em função da temperatura, nos modos *field cooling* (*FC*) e *zero field cooling* (*ZFC*); e em função do campo magnético em 4 e 300 K. A partir delas foi confirmada a existência dos 3 ordenamentos magnéticos apresentados pelo composto e obtidos valores de parâmetros importantes como Temperatura de Curie (T_C), Temperatura de Reentrada (T_R) e Magnetização de Saturação (M_S), todos de acordo com o encontrado na literatura. Além disso foi observado o comportamento anômalo em baixas temperaturas esperado para o composto.

Este trabalho foi organizado da seguinte forma: No capítulo 2 são abordados aspectos teóricos relevantes sobre as ligas Heusler, como propriedades estruturais eletrônicas e magnéticas; a equação de estado de Murnaghan (que descreve a evolução da rede cristalina mediante aplicação de pressão hidrostática) e magnetismo focado nos tipos de arranjo magnético exibidos pelo Fe_2MnSi bem como a origem das interações magnéticas. No capítulo 3 há a revisão da literatura, apontando o estado da arte dos temas abordados. No capítulo 4 são abordados os procedimentos experimentais de síntese, realização das medidas e caracterização das amostras que foram produzidas. No capítulo 5 apresenta-se os resultados obtidos, procedendo suas discussões. O capítulo 6 é dedicado às considerações, conclusões e perspectivas.

2 *Fundamentação Teórica*

2.1 Propriedades Físicas dos Compostos Full-Heusler

Segundo Graf *et al.*, os compostos Heusler são definidos como uma importante classe de materiais intermetálicos, com estequiometria 1:1:1, comumente conhecidos como Half-Heusler; ou 2:1:1, conhecido como full-Heusler (ou simplesmente Heusler) [19]. Em 1903, estes materiais foram descobertos por Fritz Heusler, ao perceber que uma liga com composição Cu_2MnAl apresentava comportamento ferromagnético, embora seus elementos constituintes não fossem isoladamente magnéticos. Em 1934, Otto Heusler, filho de Fritz Heusler, publicou um trabalho definindo sua estrutura cristalográfica [20]. Nos anos subsequentes pouco foi publicado a respeito dessa classe de materiais, restringindo-se a alguns relatórios sobre a síntese de novos compostos Heusler, publicados durante a década de 1970. Em 1983, o anúncio de ferromagnetismo meio metálico, no MnNiSb por Groot *et al.* [21] e em full-Heusler pela primeira vez por Ishida *et al.* [22], foi responsável pelo retorno do interesse científico nesses compostos, culminando no estudo com foco no desenvolvimento dos compostos Heusler. Atualmente, essas ligas compreendem uma vasta coleção de mais de 1500 compostos semicondutores ou metálicos [23]. Este trabalho restringe-se ao composto full-Heusler Fe_2MnSi .

Em geral os compostos full-Heusler apresentam fórmula X_2YZ , onde X é um metal de transição, Y é, em geral, também um metal de transição, mas, em alguns casos, pode ser substituído por um elemento terra-rara ou metal alcalino-terroso, e Z é um elemento sp. A Figura 1 fornece uma visão geral das combinações possíveis de elementos que formam esses compostos. Os compostos full-Heusler ordinários ordenados cristalizam-se no grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ (grupo espacial $n^{\circ}225$), estrutura $L2_1$ (tipo Cu_2MnAl), que consiste de quatro sub-redes cúbicas de face centrada (*fcc*) interpenetradas, duas das quais ocupadas pelo mesmo tipo de átomos X [24]. Os átomos X ocupam a posição Wyckoff $8c$ $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, os átomos Y e Z localizam-se em $4a$ $(0, 0, 0)$ e $4b$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, respectivamente.

X_2YZ

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

Figura 1: Tabela periódica. Um grande número de ligas Heusler pode ser confeccionado a partir da combinação dos diferentes elementos de acordo com o esquema de cores (elementos em vermelho para o sítio X, em roxo para o sítio Y e em verde para o sítio Z). [19]

A Figura 2 mostra a célula unitária típica de um composto full-Heusler deslocada de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ com respeito à célula unitária padrão. Pode-se notar que se todos os átomos fossem idênticos, a rede seria simplesmente a cúbica de corpo centrado (bcc) [25].

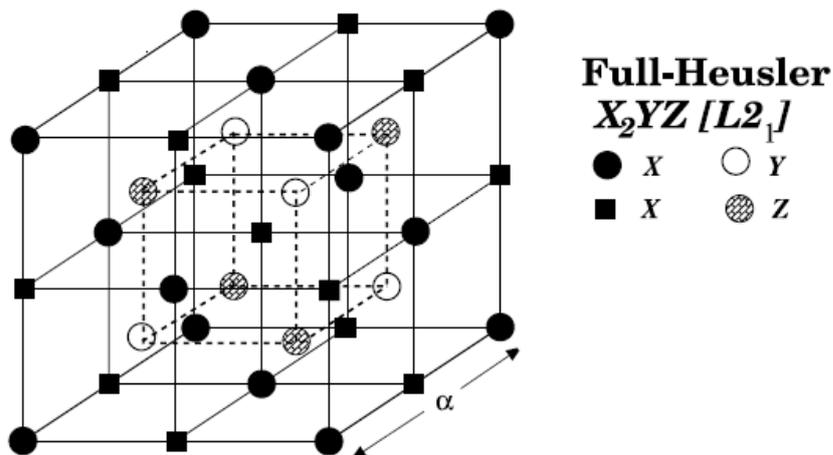


Figura 2: Estrutura $L2_1$ adotado pelos compostos full-Heusler. Célula unitária deslocada de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ com respeito à célula unitária padrão [24].

Os compostos Heusler apresentam propriedades diferenciadas em função dos elementos constituintes e que são fortemente dependentes do arranjo dos átomos. Isso é

comprovado por cálculos de estrutura de bandas, cujos resultados mostram que, inclusive uma pequena desordem (troca de posições dos íons X, Y e Z) dentro da distribuição dos átomos nos sítios da rede cristalográfica, causam mudanças em sua estrutura eletrônica e, portanto, em suas propriedades físicas, magnéticas e de transporte [19]. Em caso de desordem estrutural, considerando ainda a composição estequiométrica, o padrão de DRX pode ser bem diferente do referente a uma liga ordenada. A Figura 3 mostra o padrão de difração da estrutura bem ordenada e de algumas desordenadas; suas configurações estão mostradas na Figura 4 e a determinação das trocas que levam a cada uma delas na Tabela da Figura 5.

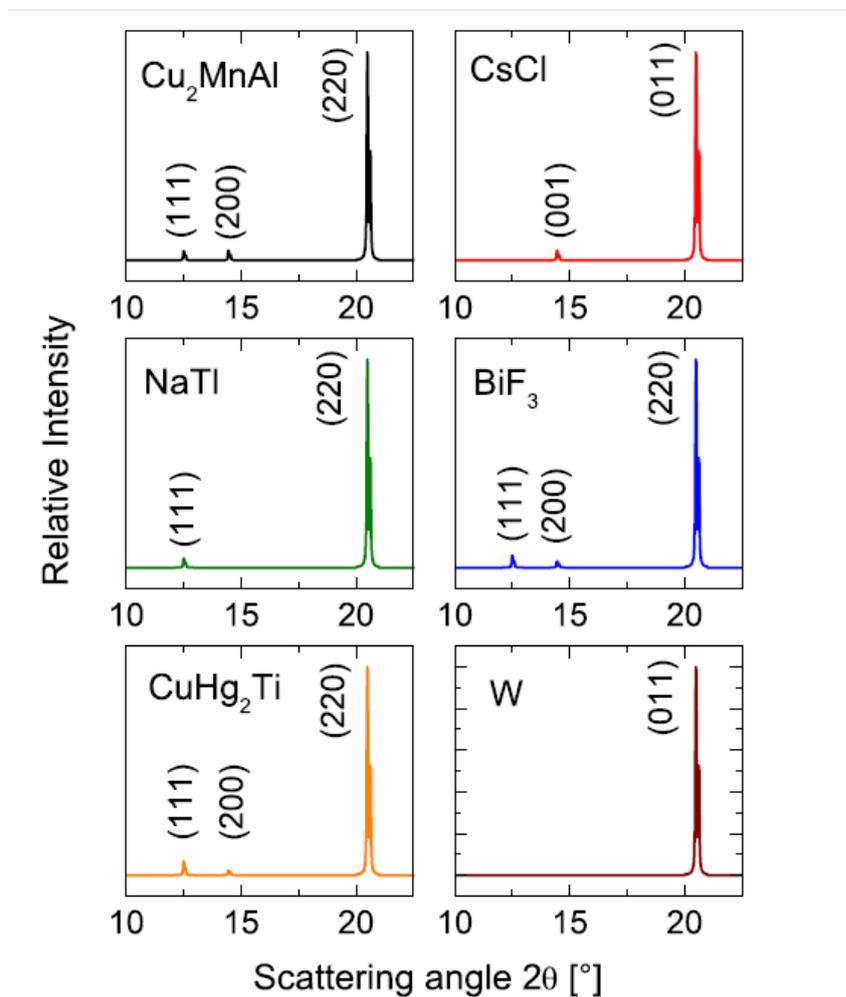


Figura 3: Difratoogramas referentes às diversas estruturas nas quais os compostos full-Heusler podem se apresentar em sua fase desordenada. O primeiro quadrinho apresenta a estrutura ordenada que é do tipo Cu_2MnAl e é identificado pela ocorrência das reflexões típicas da rede fcc (111) e (200) e as suas relações com a reflexão (220). [19]

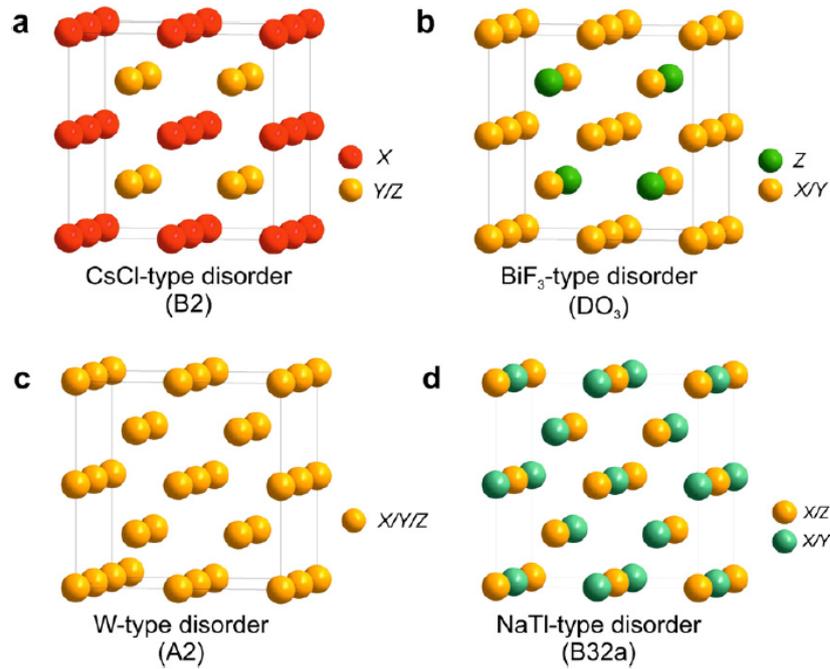


Figura 4: *Diversas estruturas nas quais os compostos full-Heusler podem se apresentar [19].*

Site occupancy	General formula	Structure type ICSD	SB	Pearson	Space group
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	$F\bar{4}3m$ (No. 216)
X = X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
X, X' = Y, Z	XX ₂ 'Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	$F\bar{4}3m$ (No. 216)
X = X' = Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	$Fm\bar{3}m$ (No. 225)
X = X', Y = Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	$Pm\bar{3}m$ (No. 221)
X = Y, X' = Z	X ₂ X ₂ '	NaTi	B32a	cF16	$Fd\bar{3}m$ (No. 227)
X = X' = Y = Z	X ₄	W	A2	cI2	$Im\bar{3}m$ (No. 229)

Figura 5: *Tabela com informações das estruturas Heusler desordenadas. [19]*

A estrutura ordenada do tipo Cu₂MnAl é identificada pela ocorrência das reflexões típicas da rede fcc, (111) e (200), e suas relações com a reflexão (220) [19]. Um panorama de intensidades relativas das reflexões referentes aos padrões de DRX exibidos na Figura 3 estão mostrados na tabela da Figura 6. Ao comparar-se as estruturas dos tipos Cu₂MnAl e BiF₃ (na qual os sítios que seriam ocupados por átomos X e o sítio eventualmente ocupado por Y são aleatoriamente ocupados por átomos X e Y), é notória a diferença nas intensidades das reflexões (111) e (200). Por outro lado, é comum encontrar-se dificuldade em distinguir, por difração de raios X, as estruturas Cu₂MnAl e CuHg₂Ti (na qual um dos sítios do átomo X e o sítio do átomo Y são aleatoriamente ocupados por esses átomos).

Structure	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
Cu ₂ MnAl	4.30	4.67	100	2.01	1.30	16.46
CsCl	—	4.67	100	—	1.30	16.46
BiF ₃	0.79	0.41	100	0.33	0.09	16.58
Tungsten	—	—	100	—	—	16.58
CuHg ₂ Ti	6.53	2.27	100	3.26	0.57	16.46
NaTl	4.38	-	100	2.26	—	16.46

Figura 6: Tabela que mostra as intensidades relativas das reflexões para o composto full-Heusler Co_2MnSi em diferentes estruturas [19].

Na estrutura do tipo CsCl (na qual os átomos Y e Z ocupam aleatoriamente ambos os sítios, Y e Z), a reflexão (111) não aparece, enquanto que, na estrutura do tipo NaTl (na qual um dos sítios X e o sítio Y são aleatoriamente ocupados por estes dois átomos, e o outro sítio X e o sítio Z são aleatoriamente ocupados por estes dois tipos de átomos) é a reflexão (200) que não é visível. Na estrutura do tipo tungstênio (na qual todos os sítios são aleatoriamente preenchidos pelos 3 tipos de átomos), ambas as reflexões ((111) e (200)) desaparecem.

A estrutura DO₃ (tipo BiF₃) é comumente encontrada no Fe₂MnSi em algum grau. L. Hongzhi afirma que normalmente a difração (111) representa a ordem entre os sítios preferidos pelos átomos Y e Z e (200) a ordem entre os sítios dos átomos X e Y [26]. A desordem pode ter origem no processo de síntese ou na composição da amostra e nem sempre é detectável pelo método padrão de DRX. Nesses casos, investigações de DRX com radiação de Síncrotron conduzem a uma melhor determinação da estrutura [19]. Além da desordem, uma mudança na hibridização pode alterar distintamente a estrutura eletrônica de um composto Heusler, esta alteração pode ser percebida na mudança ocasionada em sua densidade de estados (DOS). A Figura 7 mostra a densidade de estados do Fe₂MnSi, nela é possível perceber o caráter meio-metálico do composto, no qual em uma das bandas de *spin* ele apresenta caráter condutor (com DOS não nula na energia de Fermi (E_F) e em sua vizinhança) e na outra isolante (apresentando DOS nula na E_F e em suas proximidades). A hibridação *d-d* entre os átomos metais de transição desempenha um papel importante na formação do *gap* na energia de Fermi (E_F) [15, 19]. De acordo com Galanakis *et al.* a origem do *gap*, no caso das ligas full-Heusler, é estabelecida pela hibridação entre os vizinhos mais próximos dos orbitais 3*d* Mn-Mn e também entre os orbitais 3*d* Fe-Mn dos vizinhos mais próximos; o átomo sp, devido à sua eletronegatividade, contribui para um deslocamento nas bandas de *spin up* e portanto para o valor do momento total de *spin* [24].

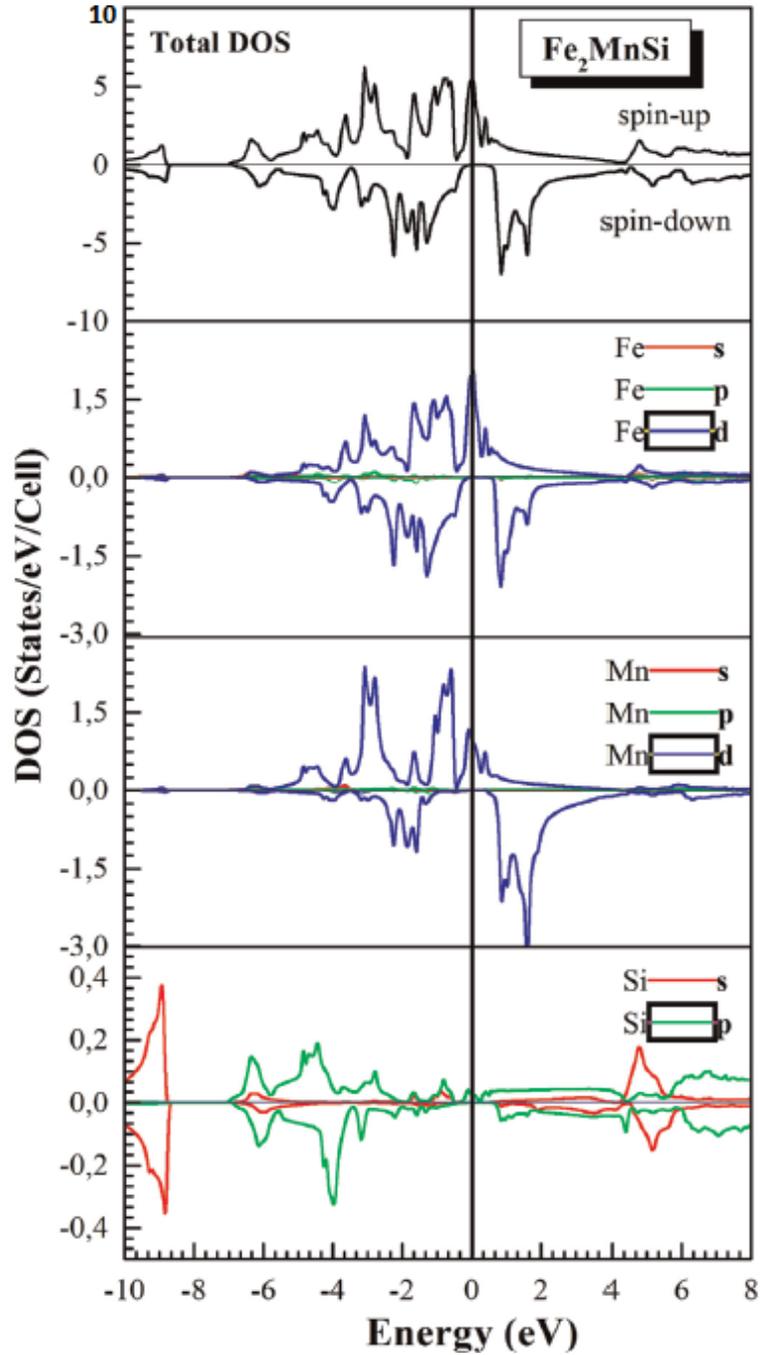


Figura 7: Densidade de estado do composto full-Heusler Fe_2MnSi . Densidade de estado total e parcial dependente de spin para o Fe_2MnSi . [15]

Um meio-metal, com $N_v = N_\uparrow + N_\downarrow$, (onde N_v é inteiro e o número total de elétrons de valência por célula unitária, dos quais N_\uparrow é o número destes no estado *up* e N_\downarrow o número deles no estado *down*), possui, dentro do canal *down*, um conjunto de N_\downarrow bandas totalmente ocupadas, cada uma delas contendo um elétron *down* por célula unitária. Enquanto que as bandas *up* estão parcialmente preenchidas pelos $N_\uparrow = N - N_\downarrow$ elétrons por célula unitária. O momento magnético de *spin* total M reflete o desequilíbrio de *spin*- $M = \mu_B(N_\uparrow - N_\downarrow)$. Esse resultado implica em uma regra, em geral seguida por materiais

meio-metálicos, que relaciona o momento magnético em múltiplos de Magnetons de Bohr (μ_B) apresentado pelo composto, com o número de elétrons de valência por célula unitária N_v que este possui. Essa regra é denominada Lei e Slater-Pauling (SP) [19]. Manipulando as expressões para M_s e N_V apresentadas anteriormente, obtemos:

$$M_s = \mu_B(N_V - 2N_\downarrow) \quad (2.1)$$

A regra é simples e remonta ao fato de a magnetização total ser devida aos *spins* desacoplados. A Figura 8 mostra que, em geral, muitos compostos Heusler seguem a regra SP.

Para os compostos full-Heusler especificamente, sua regra é apresentada na forma: $M_t = N_V - 24$. O número (24) é consequência do número 12 (número de elétrons contidos na banda minoritária) e da posição dos estados de *spin down* depois da hibridização $d-d$ acontecer. A natureza comum das hibridizações entre os compostos Heusler conduzem a essa regra SP [24]. Entretanto, desvios da regra de SP podem ocorrer por desordem estrutural entre os sítios X e Y (caso full-Heusler).

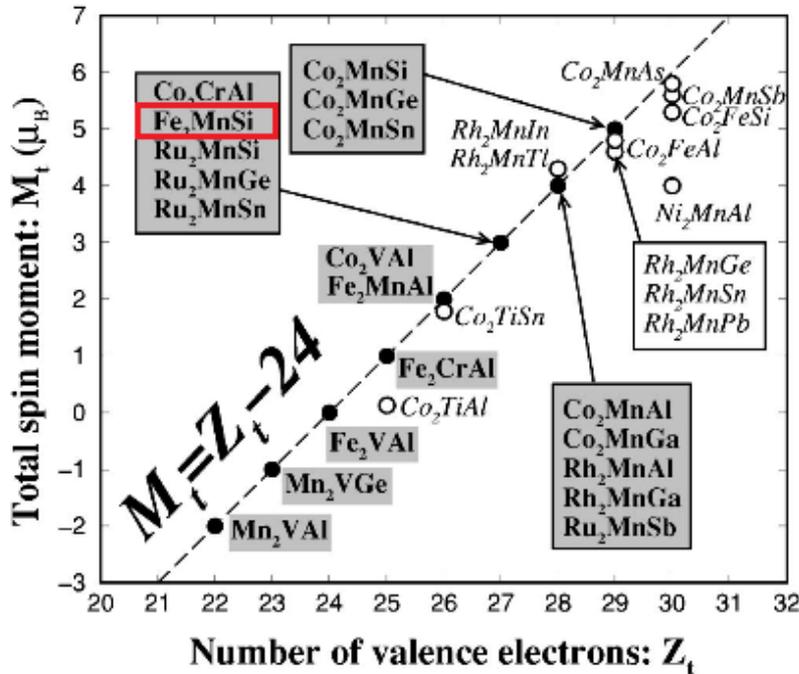


Figura 8: Gráfico do Momento magnético total em função do número de elétrons de valência do composto. Figura reproduzida da ref. [27].

Devido às duas sub-redes magnéticas diferentes, os compostos Heusler do tipo X_2YZ podem apresentar diversos tipos de arranjo magnético, como ferromagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferromagnetismo meio-metálico [23]. Além disso,

um mesmo composto pode apresentar distintos comportamentos em diferentes faixas de temperatura, como é o caso do Fe_2MnSi que abaixo de 66 K apresenta arranjo antiferromagnético, entre 66 e 220 K comportamento ferromagnético e acima de 220 K comportamento paramagnético. O avanço triunfante dos compostos Heusler pode ser atribuído principalmente à sua estrutura de banda única, permitindo a realização de diferentes propriedades físicas, como ferromagnetismo, semi e supercondutividade em uma classe de materiais.

2.2 Equação de Estado de Murnaghan

A equação de estado de um sólido (EDE) - relação matemática entre variáveis de estado de um sistema termodinâmico - é fundamentalmente importante em ciência básica e aplicada. Uma vez que depende da natureza das interações interatômicas, a EDE fornece um teste das teorias fundamentais do estado sólido. Esta pode ser usada também para determinar propriedades termodinâmicas [28]. Muitas relações semi-empíricas e analíticas foram propostas para descrever as EDEs. Essas propostas são baseadas em duas abordagens diferentes. Encontrar métodos confiáveis de ajuste de curva usando, por exemplo, relações tensão-deformação finitas configurou as primeiras tentativas de descrever as EDEs. Esse tratamento tem sido relativamente bem sucedido em encontrar formas de ajuste (como a equação de Birch-Murnaghan) e descreve as grandezas P , V , T para uma ampla variedade de sólidos. Uma vez que existe grande diferença entre as energias das várias classes de sólidos, a segunda abordagem é baseada na proposição de modelos embasados nas energias. Por exemplo, a EDE dos halogenetos alcalinos foi descrita pelo potencial de Born-Mayer. Conseqüentemente, a segunda abordagem levou a uma infinidade de formas funcionais mais ou menos complicadas [28].

As EDEs mais famosas para sólidos são as equações de Murnaghan e Birch-Murnaghan [29]. Murnaghan apresentou em 1944 uma EDE que se baseava no princípio da conservação de massa, a lei de Hooke para variações infinitesimais de estresse e uma suposição de que o módulo de *bulk* é linear em relação à pressão [30], ou seja:

$$B(P) = B_0 + B'_0 P \quad (2.2)$$

onde B é o módulo de *bulk*, B_0 o módulo de *bulk* à pressão zero e B'_0 a sua derivada. Essa suposição provou ser precisa em baixa compressão quando comparada com dados experimentais [31]. A EDE de Murnaghan ainda é usada hoje e também foi mais desenvolvida estendendo a aproximação do módulo de *bulk* para expansão de Taylor com pressão [32].

A forma de segunda ordem é conhecida como equação modificada de Murnaghan [33]. As aproximações de ordem superior resultam em cálculos mais complicados. Além disso, é difícil determinar experimentalmente a derivada de ordem superior do módulo de *bulk*; sendo assim comumente truncada no termo linear. No entanto, para o ajuste de alguns parâmetros, a equação Murnaghan modificada, ou de segunda ordem, ainda é útil. Uma derivação baseada na teoria de deformação finita, que, de forma mais simples, leva em consideração a variação do módulo de *bulk* em relação à pressão, foi feita por Birch [34]. Essa equação é conhecida como EDE de Birch-Murnaghan. Tanto a EDE de Murnaghan quanto a de Birch-Murnaghan são equações isotérmicas, isto é, pressupõem temperatura constante.

Além das EDEs de Murnaghan e Birch-Murnaghan, há um grande número de outras EDEs que foram desenvolvidas para a descrição isotérmica de sólidos sob forte compressão. Muitas delas são semelhantes e, conseqüentemente, podem ser agrupadas em classes que descrevem o fundamento sobre o qual elas foram construídas. A abordagem neste trabalho será focada na equação de Murnaghan, pois além de ser de mais simples aplicação, as condições experimentais deste trabalho estão dentro do limite de validade no qual ela descreve bem os resultados.

A EDE de Murnaghan é baseada na forma integral de pressão:

$$\frac{V}{V_0} = \exp \left\{ - \int_{P_0}^P \frac{dP}{B(P)} \right\} \quad (2.3)$$

que é uma EDE que prevê com precisão o comportamento de sólidos em alta pressão. Esta equação pode ser derivada da definição do módulo de *bulk*- equação (2.4)- e a suposição feita por Murnaghan de que o módulo de *bulk* é linear em relação à pressão [30]

$$B = - \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \Big|_T \quad (2.4)$$

Substituindo a equação (2.4) na integral de pressão em (2.3), e integrando, a seguinte equação é obtida:

$$V(P) = V_0 \left[1 + \left(\frac{B'_0}{B_0} \right) P \right]^{\frac{-1}{B'_0}} \quad (2.5)$$

Onde V_0 é o volume a pressão zero. Esta forma básica é chamada Equação de Murnaghan. Para exemplificar, a Figura 9 mostra um gráfico construído no *software Mathematica*, utilizando a EDE de Murnaghan e os parâmetros V_0 , B_0 e B'_0 extraídos a partir dos ajustes dos dados experimentais que serão mostrados no capítulo “Resultados e Discussões”.

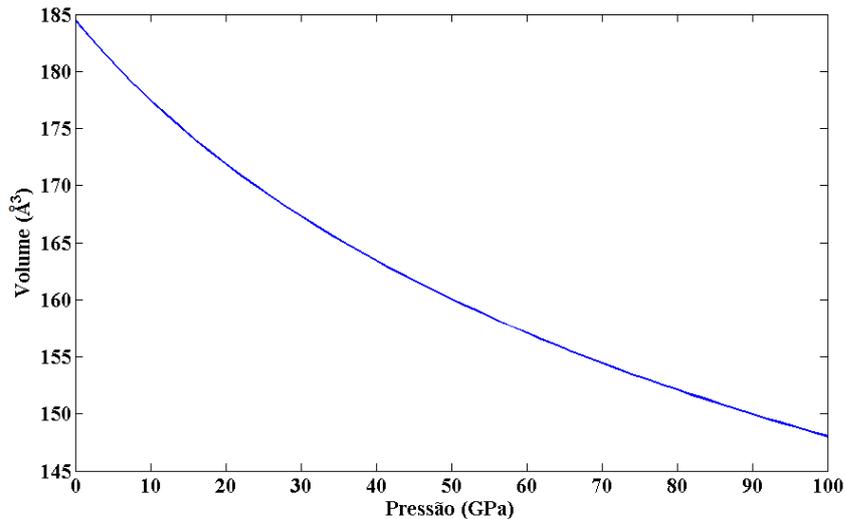


Figura 9: Gráfico construído no software *Mathematica*, utilizando a equação de estado de Murnaghan e os parâmetros V_0 , B_0 e B'_0 extraídos a partir dos ajustes dos dados experimentais deste trabalho.

Uma restrição fundamental exigida para qualquer EDE é que quando o volume se aproxima de zero, a pressão deve tender ao infinito [35]. Ao fazer $\frac{V}{V_0}$ tender para zero na EDE de Murnaghan, pode-se constatar que P tende ao infinito. Sendo assim, pode-se afirmar que ela exibe assíntota de alta compressão correta. De acordo com a literatura, a equação de Murnaghan não é válida em grandes compressões; essa EDE permanece satisfatória desde que a razão $\frac{V}{V_0}$ se mantenha acima de aproximadamente 85 - 90 % para a maioria dos sólidos [36]; em compressões maiores, a equação de Murnaghan se desvia significativamente dos dados experimentais [32]. O valor do módulo de *bulk* e das suas derivadas com respeito à pressão são obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais, utilizando o método dos mínimos quadrados. Os conceitos abordados nesta seção ficarão mais elucidados mediante aplicação realizada na seção “Resultados e Discussões”.

2.3 Magnetismo

A fim de fornecer uma base para entendimento das propriedades magnéticas que serão abordadas nas discussões deste trabalho, uma discussão qualitativa será apresentada nesta seção, fazendo uso de argumentos intuitivos, a respeito dos diferentes ordenamentos magnéticos nos quais é conhecido que o composto Heusler Fe_2MnSi se apresenta. Serão mostradas as respectivas curvas típicas de magnetização em função da temperatura e do campo magnético; o que permitirá caracterizar magneticamente o material nas diferentes temperaturas nas quais as medidas foram realizadas. Num primeiro momento serão definidas as grandezas magnetização e susceptibilidade magnética e, a partir delas, serão

classificados alguns tipos de ordenamentos magnéticos e as interações que lhes dão origem.

O comportamento dos materiais expostos a um campo magnético externo é determinado pela origem de seus momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$ e pela natureza da interação entre eles [37]. Sua completa caracterização envolve uma série de técnicas experimentais, das quais as duas principais são: medidas de magnetização e de susceptibilidade magnética. Em geral, mede-se a magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura constante, gerando as curvas (ou isotermas) de magnetização $M(H)$ e a magnetização em função da temperatura a campo magnético constante, nos modos *FC* (no qual a amostra é resfriada com campo magnético aplicado e em seguida os dados são coletados, com aplicação de campo, enquanto a temperatura é aumentada) e *ZFC* (no qual a amostra é resfriada sem campo magnético aplicado e em seguida os dados são coletados, com aplicação de campo, enquanto a temperatura é aumentada), que são as curvas $M(T)$.

A grandeza macroscópica que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização \vec{M} . Ele é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume:

$$\vec{M} = \sum_i \frac{\vec{\mu}_i}{V} \quad (2.6)$$

onde o somatório é realizado sobre todos os momentos magnéticos $\vec{\mu}_i$, no interior de um volume V .

Por sua vez, a susceptibilidade magnética χ é a grandeza que caracteriza um material magnético segundo sua resposta ao estímulo de um campo magnético aplicado \vec{H} . Para pequenos valores de campo \vec{H} , ela pode ser obtida a partir da seguinte relação:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.7)$$

2.3.1 Tipos de Ordenamento Magnético

A magnetização pode ser cooperativa ou não-cooperativa. A não-cooperativa é regida pelo comportamento magnético dos momentos magnéticos individuais, não havendo interação entre eles; a cooperativa depende da interação entre os numerosos momentos magnéticos vizinhos. A seguir, serão abordados exemplos de arranjos não cooperativo (paramagnetismo) e cooperativos (ferro- e antiferromagnetismo).

Para a descrição dos diferentes tipos de ordenamento, será considerado um *ensemble* de momentos magnéticos. Este será descrito sob dois aspectos: a uma determinada

temperatura, variando o campo magnético aplicado; e, em seguida, fixando o campo e variando a temperatura.

Paramagnetismo: Na ausência de campo magnético, há momentos magnéticos no *ensemble* apontando em todas as direções aleatoriamente, como ilustrado na Figura 10a, o que resulta em uma magnetização total nula. A presença de um campo magnético, por sua vez, provoca uma orientação dos momentos magnéticos, o que resulta no aumento da magnetização, limitada à intensidade do campo aplicado. Se o campo for suficientemente alto, a magnetização de saturação é alcançada, na qual todos os momentos magnéticos estão paralelos uns aos outros.

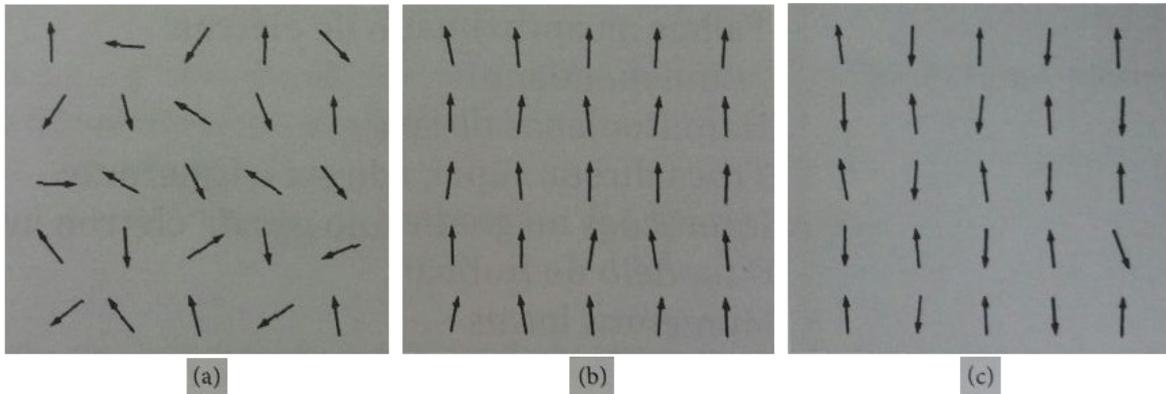


Figura 10: *Distribuição típica de direções para os momentos magnéticos locais quando nenhum campo magnético encontra-se presente (a) em um sólido que apresenta comportamento paramagnético, (b) em um sólido ferromagnético abaixo de sua temperatura crítica e (c) em um sólido antiferromagnético abaixo de sua temperatura crítica. Os casos (b) e (c) ilustram estados magneticamente ordenados. [38]*

Para um determinado valor de campo magnético, a diminuição da temperatura implica no aumento da magnetização, uma vez que a orientação relativa dos momentos magnéticos aumenta, até que em 0 K a magnetização alcança seu valor máximo. Para pequenos valores de campo magnético aplicado, a susceptibilidade magnética é dada pela lei de Curie [39]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.8)$$

onde C é a constante de Curie (a constante de Curie é uma propriedade, dependente do material, que relaciona a susceptibilidade magnética de um material à sua temperatura) e pode ser calculada a partir da seguinte equação [39]:

$$C = \frac{N\{g[J(J+1)]\}^2\mu_B^2}{3\kappa_B} \quad (2.9)$$

onde N é o número de átomos ou moléculas magnéticas por unidade de volume, g é o fator de Landé, J o número quântico de momento angular magnético, μ_B o magneton de Bohr e κ_B a constante de Boltzmann). A equação 2.8 sugere que em $T = 0$ K não há interação entre os momentos magnéticos [40]. A Figura 11 a) ilustra o comportamento descrito acima.

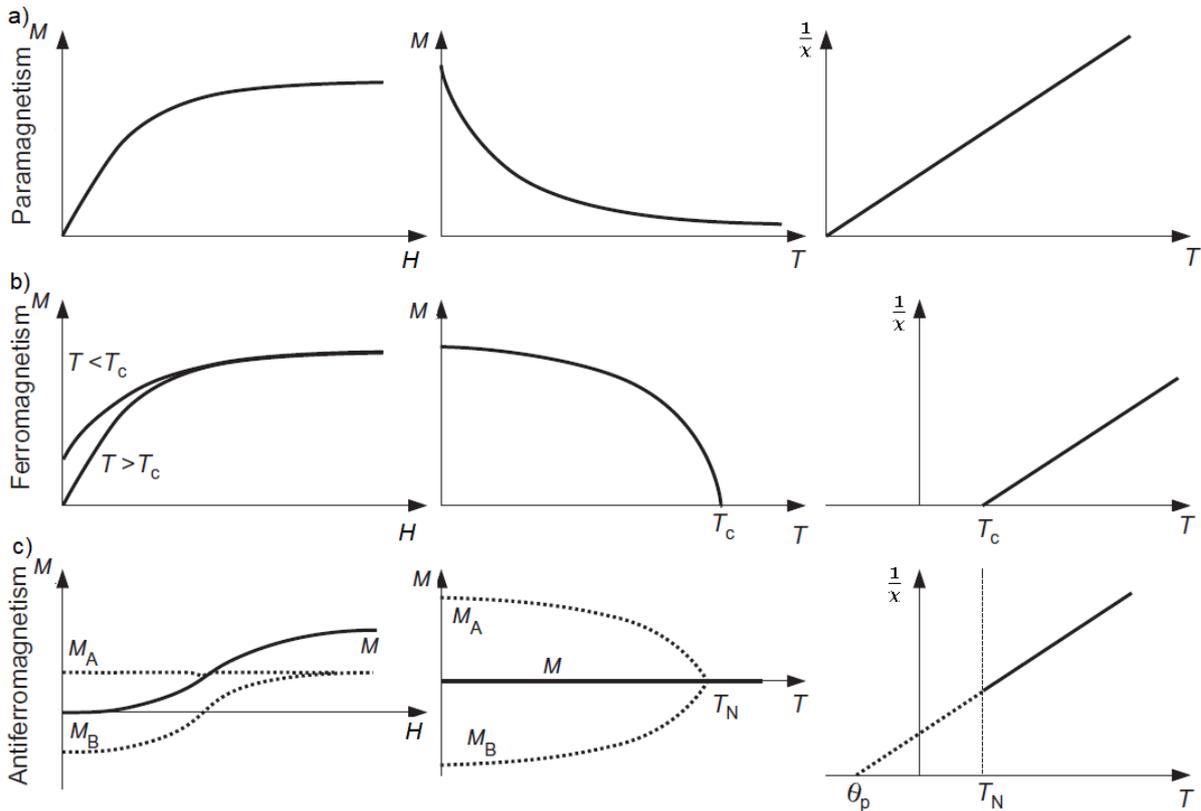


Figura 11: *Curvas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura e do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura nos arranjos magnéticos a) para, b)ferro e c) antiferromagnéticos. [40]*

Ferromagnetismo: Neste caso, o ordenamento de cada momento magnético presente no material depende dos momentos magnéticos vizinhos. A orientação dos momentos em um ferromagneto é paralela e está exemplificado na Figura 10b.

O ordenamento ferromagnético é caracterizado por dois parâmetros: T_C e M_S .

Reis afirma que T_C é, em primeira aproximação, uma medida de quão forte é a interação entre os momentos magnéticos [40]. Cada substância ferromagnética possui um valor de T_C , valor de temperatura no qual o material sofre uma transição no arranjo magnético - para $T > T_C$ o sistema se comporta como paramagnético (magnetização nula na ausência de campo magnético aplicado) e para $T < T_C$ o sistema possui magnetização espontânea (magnetização finita mesmo para campo magnético aplicado nulo). A magne-

tização de saturação é o valor máximo de magnetização que o material pode apresentar. Ela é observada quando todos os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente e seu valor é simplesmente a soma de todos os seus valores absolutos.

Comparado com o caso paramagnético, o sistema ferromagnético alcança a magnetização de saturação para valores de campo magnético relativamente baixos, pois há um campo magnético interno, cuja origem é a interação entre os momentos, que atua neles mesmos.

A susceptibilidade nesse caso é dada pela lei de Curie-Weiss [39]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad (2.10)$$

onde Θ_p é a temperatura paramagnética de Curie (para o modelo de campo médio $\Theta_p = T_C$). Esta expressão descreve razoavelmente bem a variação da suscetibilidade observada na região paramagnética acima da temperatura de Curie. Nesse caso, $\frac{1}{\chi}$ se anula em $T = \Theta_p$ o que implica em ordenamento abaixo desse valor. A Figura 11b) ilustra o comportamento típico de um ferromagneto usual.

Antiferromagnetismo: Este sistema é mais complexo, mas pode ser abordado de maneira simplificada. O arranjo magnético pode ser entendido como formado por duas sub-redes magnéticas A e B de mesma amplitude, porém cada uma delas ferromagneticamente orientada em oposição à outra. A temperatura de transição, abaixo da qual essas sub-redes são ordenadas espontaneamente é chamada temperatura de Néel (T_N). Uma interação existente entre as duas sub-redes torna o sistema mais complexo; o que não será abordado neste trabalho. A curva de magnetização como função do campo magnético para $T \ll T_N$ é tal que, a campo nulo, uma das sub-redes está alinhada paralelamente ao campo e a outra antiparalelamente, como exemplificado na Figura 10c. À medida que o campo aplicado aumenta, nada acontece com os momentos que estavam ordenados paralelamente ao campo, mas os que estavam ordenados antiparalelamente vão se alinhando, até que todos estejam paralelos ao campo, alcançando assim a magnetização de saturação. A curva da magnetização como função da temperatura em cada uma das sub-redes exibe comportamento similar à do caso ferromagnético. Consequentemente, na ausência de campo, a magnetização total é sempre nula, mesmo abaixo de T_N (quando há ordenamento magnético), pois os momentos das diferentes sub-redes, ao serem somados, se anulam. A Figura 11c) ilustra os comportamentos descritos acima. A susceptibilidade também é dada pela lei de Curie-Weiss, embora, desta vez a observação da curva de $\frac{1}{\chi}$ em função da temperatura permite constatar que $\Theta_p < 0$.

2.3.2 Magnetismo Itinerante vs Localizado

O modelo do magnetismo localizado é apropriado para sistemas isolantes, ou para metais onde ele surge de camadas atômicas internas que não formam bandas; os momentos magnéticos e *spins* que dão origem às propriedades magnéticas dos materiais estão “presos” aos átomos na rede como é o caso da camada $4f$ nos lantanídeos. Por outro lado, em materiais metálicos, cujos elétrons da banda de condução podem viajar por todo o cristal, a visão localizada do magnetismo não é apropriada. Fala-se então de magnetismo de banda ou magnetismo itinerante [39].

2.3.3 Interações Magnéticas

Alguns sólidos têm um momento magnético que não desaparece, ou uma “organização espontânea”, mesmo na ausência de um campo magnético [38]. A existência de uma magnetização espontânea, é devida a uma ordenação cooperativa dos momentos magnéticos, o que caracteriza que haja uma interação entre eles. Essa interação é conhecida como interação de troca e está associada à sobreposição dos orbitais eletrônicos de átomos vizinhos [40]. A interação de troca inter-atômica faz com que a energia total do cristal dependa da orientação relativa dos *spins* localizados em átomos vizinhos; ela pode ser mediada por diferentes mecanismos, dependendo do material a ser considerado. Alguns desses mecanismos serão descritos a seguir de maneira simplificada, baseados nas referências bibliográficas [38, 40, 41].

A teoria da origem das interações magnéticas é uma das menos desenvolvidas das áreas fundamentais da física do estado sólido. O problema é mais facilmente compreendido em isolantes, nos quais os íons magnéticos estão bem separados; mesmo aqui a teoria já é bem complexa. De longe, a fonte mais importante de interação magnética é a interação eletrostática comum elétron-elétron. De fato, para uma primeira aproximação, muitas teorias sobre o magnetismo ignoram os acoplamentos dipolo-dipolo e spin-órbita como um todo, mantendo apenas as interações de Coulomb.

Em seguida serão apresentadas algumas das maneiras a partir das quais os momentos magnéticos se configuram em sólidos, originando interações efetivas entre eles.

Troca direta

Em vários materiais, a interação entre dois íons magnéticos ocorre diretamente. A troca direta surge da sobreposição direta das funções de onda eletrônicas de átomos vi-

zinhos, sujeita ao princípio de exclusão de Pauli, que exige diferentes propriedades de simetria da parte espacial e de spin da função de onda eletrônica. A interação de troca direta é de curto alcance, e por isso não contempla grandes distâncias interatômicas. Para um sistema de dois elétrons, a energia de troca é definida como a diferença entre as energias da configuração de *spin* paralela e antiparalela. Para um sistema de muitos elétrons, a energia de troca é dada pelo valor esperado da hamiltoniano de Heisenberg:

$$H_{EX} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j, \quad (2.11)$$

onde J_{ij} é a integral de troca que descreve o acoplamento entre os spins representados pelos operadores \hat{S}_i e \hat{S}_j . Na Figura 12 é possível ver o comportamento da integral de troca com relação à distância interatômica. Um sinal positivo ou negativo de J_{ij} , representa a configuração de spin do estado fundamental paralela ou antiparalela, respectivamente. A troca direta é uma interação de curto alcance. Se a distância interatômica é muito grande (ou seja, a sobreposição da função de onda muito pequena), o acoplamento de troca direta não é forte o suficiente para superar as excitações térmicas, resultando no paramagnetismo. No entanto, em alguns casos, os íons magnéticos interagem mediados por outros íons ou elétrons de condução.

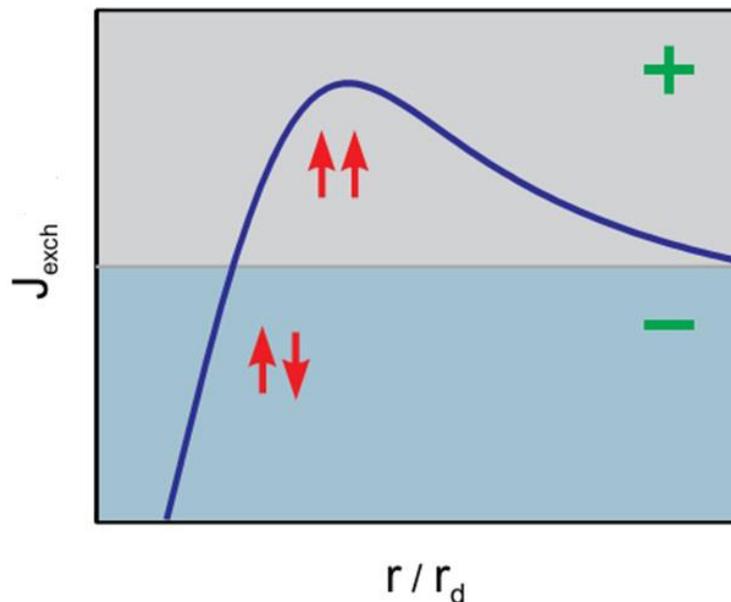


Figura 12: *Energia de troca direta em função da distância interatômica r dividido pelo raio da camada d (r_d). O valor negativo da energia de troca resulta em um estado anti-ferromagnético, enquanto os valores positivos leva a um acoplamento ferromagnético dos spins. A curva é conhecida como curva de Bethe-Slater. [41]*

Super-troca Esse tipo de interação é bastante comum em óxidos. Ele pode ser definido como uma interação de troca indireta entre íons magnéticos não vizinhos, as quais são mediadas pelos elétrons de um íon não magnético, que está localizado entre aqueles [39]. Na Figura 13 está representada a interação de supertroca para o Óxido de Manganês (MnO). A interação entre os átomos de Mn é mediada pelos átomos de Oxigênio através da sobreposição da banda $3d$ do Mn com a $2p$ do O.

Esses íons magnéticos têm sua interação magnética mediada pelos elétrons de seus vizinhos não magnéticos. Esse tipo de interação é chamada de Supertroca, e é um tipo de interação de troca indireta bastante comum em óxidos.

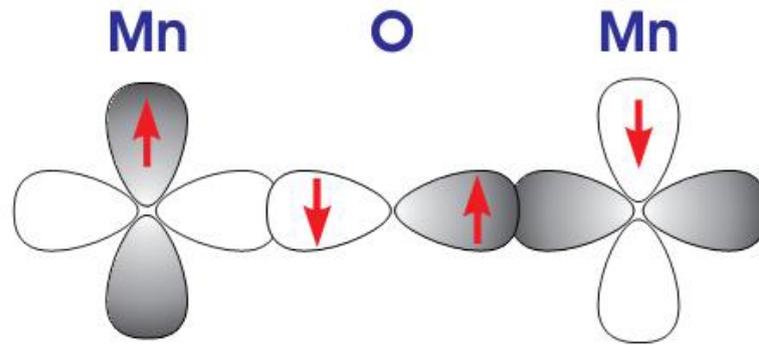


Figura 13: *Ilustração esquemática da interação de supertroca entre dois átomos Mn mediados por um átomo de oxigênio.*

Troca RKKY (acrônimo de Rudermann, Kittel, Kasuya e Yoshida)

A interação de troca indireta RKKY pode desempenhar um papel importante quando não há sobreposição direta das funções de onda com elétrons não emparelhados. Neste caso, a interação entre dois momentos magnéticos nos sítios i e j é mediada pela polarização dos elétrons de condução. Uma característica deste mecanismo de acoplamento é um comportamento oscilatório da integral de troca J que muda seu sinal como uma função da distância entre os momentos localizados (Figura 14). Entre outros, este mecanismo explica o acoplamento de elétrons $4f$ em materiais terras raras e é responsável pelo acoplamento de troca intercâmara oscilatório em estruturas GMR multicamadas. Em contraste com a interação de troca direta, esse tipo de interação é de longo alcance.

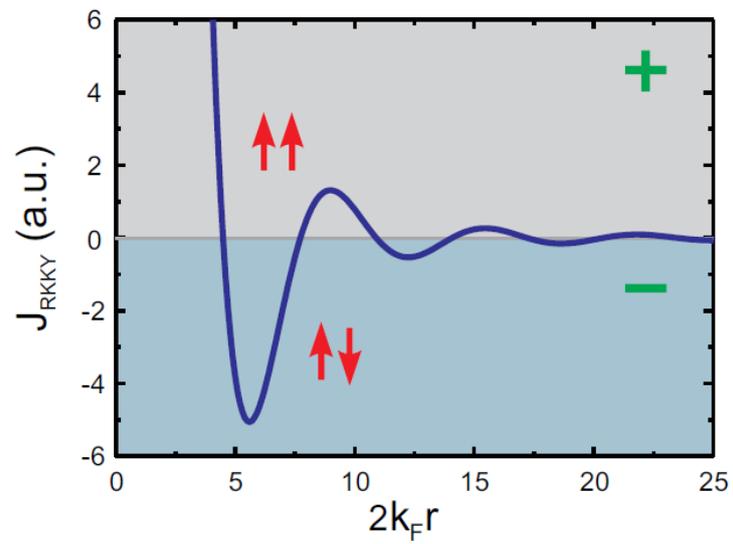


Figura 14: *Energia de troca RKKY em função da distância interatômica r multiplicada pelo raio da esfera de Fermi k_F . [41]*

Trocas itinerantes: são em geral chamadas dessa forma importantes interações de troca nos metais entre os próprios elétrons de condução.

3 *Revisão da Literatura*

Este capítulo é destinado a apresentar os conceitos da literatura referentes ao tema da obra, tendo sido realizado um agrupamento temático. Serão abordados: estruturas alternativas Heusler, interações de troca e magnetismo localizado; ordenamento magnético; hibridização; pressão de magnetização; desordem estrutural; EDE; pressão e fases espúrias.

Estruturas alternativas

Segundo Graf *et al.* [42], as propriedades das ligas Heusler dependem fortemente da estrutura atômica. Pequenas distorções na distribuição dos átomos na rede, por causarem mudanças na estrutura eletrônica, alteram também suas propriedades magnéticas [42,43].

N.R. Checca *et al.* produziram nanopartículas (NPs) a partir de um alvo de Fe_2MnSi , utilizando a técnica de deposição por laser pulsado (PLD), e encontraram um padrão núcleo@casca. Como mostrado na Figura 15, a transformada rápida de Fourier, obtida a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, mostra claramente uma casca amorfa e um núcleo com estrutura cristalina hexagonal, determinada após a correspondência com alguns padrões. Verificou-se que o alvo (em volume) possui uma composição real próxima da nominal por meio de medidas de espectroscopia por dispersão de energia; enquanto o núcleo das NPs é não-estequiométrico, com uma composição rica em ferro. Em seguida, "cálculos de DFT corroboraram com esses resultados, mostrando que, de fato, existe um mínimo de energia em função dos parâmetros da rede hexagonal tanto para a liga Heusler estequiométrica quanto para a não estequiométrica Fe-Mn-Si" [13]. Além disso, verificaram um aumento da T_C , de 220 K (para a amostra em volume) para 295 K (para o núcleo das NPs). Esta mudança da temperatura de Curie em 75 K, é também uma consequência da mudança da estrutura do cristal, de cúbica para hexagonal [13].

Vollath afirma que existe uma tensão intrínseca na superfície dos nanogrânulos cujo valor é inversamente proporcional ao diâmetro d das nanopartículas - esse estresse é o equivalente a uma pressão hidrostática aplicada. Para nanopartícula com d na faixa de

1-100 nm, implica uma pressão hidrostática equivalente na faixa de 0,5-50 Kbar [14].

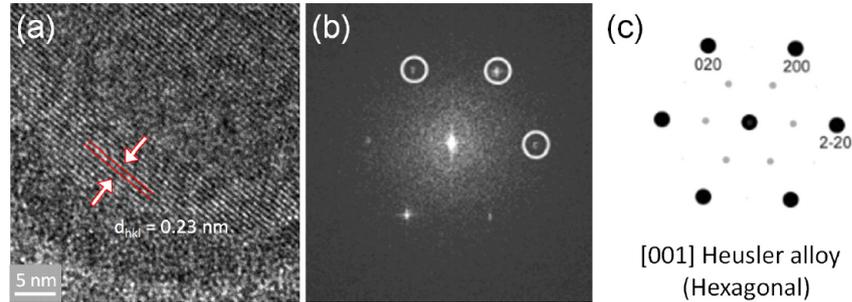


Figura 15: (a) Ampliação de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de uma área do núcleo. (b) Transformada rápida de Fourier (FFT) da área destacada em (a). (c) padrão teórico da estrutura hexagonal do Mn_3Ga ao longo do plano $[001]$, grupo espacial $P63 = mmc$. Esse padrão teórico corresponde ao experimental. [13]

Em estudos dos compostos binários Mn_2MnZ ($Z = Ga$ e Ge), foram identificadas mudanças estruturais quando os compostos são submetidos a determinadas condições. Tais compostos podem se ordenar em fases cristalográficas hexagonais, tetragonais ou cúbicas (tanto em bulk como em filmes finos) [44–47]; deve-se dar uma atenção especial ao caso do Mn_3Ga , que assume uma estrutura hexagonal [44]. Também foi observada a transformação da fase cúbica para a hexagonal em Fe_3Ge acima de 700 K [48]. Essas ligas se parecem às full-Heusler 2: 1: 1, que apresentam transições adicionais para outras estruturas cristalinas, como a hexagonal; diferem no fato de serem compostos binários [13].

Graf *et al.* afirmam que o aumento de T_C sob pressão não está associado à supressão de uma fase magneticamente ordenada, mas é atribuído à diminuição considerável de volume e ao seguido colapso do espaço entre os planos [19].

Assim como Graf *et al.* [19], Nayak *et al.* constataram que ocorre um deslocamento das temperaturas de transição magnética e estrutural, devido à aplicação de pressão, em estudo da liga Heusler $NiCoMnSb$ sob pressão. Além disso, mudanças como substituições químicas ou aplicação de pressão hidrostática, por serem capazes de alterar a distância entre os átomos de Mn, têm uma profunda influência nas propriedades magnéticas do composto, uma vez que seu momento magnético surge principalmente dos átomos de Mn e a interação de troca Mn-Mn depende fortemente da distância Mn-Mn [49].

Plogmann *et al.*, em estudo sobre momentos magnéticos em compostos Heusler X_2MnZ , obtiveram dos experimentos *XES* (do inglês *X-ray emission spectroscopy*), uma crescente localização dos estados $3d$ do Mn, dependendo do número atômico do elemento Z. Além disso, as distâncias interatômicas nas diferentes ligas parecem desempenhar um papel importante nesse processo [3].

Interações magnéticas e magnetismo localizado

Kübler *et al.* verificaram que as propriedades magnéticas dos compostos Heusler do tipo X_2MnZ são fortemente determinadas pelas interações de troca entre os átomos de Mn, que possuem momento magnético da ordem de $4 \mu_B$ [50]. Os elétrons s e p são totalmente delocalizados, ou seja, não contribuem para o momento magnético do composto [50]. Além disso, eles identificaram o mecanismo microscópico responsável pela formação e acoplamento dos momentos magnéticos nesses compostos, constatando que os átomos X servem principalmente para determinar a constante de rede, enquanto que os átomos Z mediam a interação entre os estados d do Mn, verificando a não existência de interação direta significativa entre os átomos de Mn. Plogmann *et al.*, corroboraram, mostrando que os átomos Z fornecem elétrons sp , que participam de uma interação de troca indireta $Mn - Mn$, e por isso determinam o grau de ocupação dos orbitais pd hibridizados [3].

E. Şaşıoğlu *et al.* realizaram um estudo sistemático de primeiros princípios, a fim de investigar as interações de troca em várias ligas Heusler com base em Mn. Eles constataram que a interação ferromagnética do tipo RKKY domina quando há uma grande polarização de spin dos elétrons de condução e que os estados $3d$ desocupados do Mn estão situados muito acima do nível de Fermi. Por outro lado, a super-troca antiferromagnética torna-se importante na presença de grandes picos dos estados $3d$ desocupados do Mn situados perto da energia de Fermi, como ilustrado na Figura 7. Há uma competição entre esses dois mecanismos de troca, e que dita o comportamento magnético resultante. Eles confirmam ainda a informação de que, devido à grande separação desses átomos e à natureza do momento magnético que é local nesses sistemas, o acoplamento de troca é indireto e mediado pelos elétrons de condução [2].

Conforme Kübler *et al.*, os compostos Heusler X_2MnY são tradicionalmente sistemas de momento local ideal, portanto, pode-se usar o hamiltoniano de Heisenberg para descrever a ordenação dos momentos e discutir as constantes de troca, em termos de troca indireta RKKY mediada pelos elétrons livres dos sistemas. Isso se deve ao fato de que os estados d com $spin$ para cima do Mn estão quase completamente ocupados e as larguras de banda indicam que seus elétrons são tão delocalizados quanto os elétrons d dos átomos X . No entanto, os estados de spin para baixo do Mn estão quase vazios. Dito de outra maneira, os elétrons d com spin para cima dos átomos de Mn se unem àqueles dos átomos X formando uma banda d comum, enquanto que os elétrons d com $spin$ para baixo são quase completamente excluídos dos sítios do Mn. Como resultado desta exclusão localizada obtêm-se uma região de magnetização igualmente localizada. Em outras palavras,

esses compostos apresentam momentos magnéticos totalmente localizados, compostos de elétrons completamente itinerantes [50]. Ishida *et al.* afirmaram o mesmo, por cálculos de primeiros princípios de estrutura de banda, que no sistema de elétrons com spins direcionados ao longo do eixo de magnetização, os estados $3d$ do Mn são ocupados e hibridizados com os estados d dos átomos X. No sistema de elétrons com spins direcionados contra a magnetização foram observados estados d do Mn vazios, não hibridizados, localizados em $1.0 - 1.5eV$ acima do nível de Fermi [51–53].

Posteriormente, Mohn e Supanetz reafirmaram o fato, acrescentando a informação de que a forte localização do momento magnético do Mn tem origem no *gap* da densidade de estados de *spins* minoritários [54]. A seguir, Şaşıoğlu *et al.*, a partir de suas observações, detectaram que a natureza localizada dos momentos magnéticos, nesses sistemas, ficou ainda mais evidente e concluíram que o momento magnético é principalmente confinado na sub-rede do Mn, sendo que apenas pequenos momentos são induzidos no átomo X. Além disso, seus cálculos mostraram que o magnetismo das ligas Heusler com base em Mn depende fortemente do número de elétrons de condução *sp*, sua polarização de spin e a posição dos estados $3d$ do Mn desocupados com respeito ao nível de Fermi [2].

Ordenamento magnético

Ziebeck e Webster constataram que, em 4.2 K, as interações de troca entre sítios de segundos vizinhos de Mn devem ser antiferromagnéticas e maiores do que a troca entre os primeiros vizinhos [55].

Kübler *et al.* mencionaram que o antiferromagnetismo do tipo II (AFM II) é caracterizado por planos alternados paralelos ao plano (111) de momentos de *spin* para cima e para baixo e afirmaram que o fato de os orbitais p de um átomo Y em X_2MnY acoplarem momentos de sentido oposto em AFM II, é importante por avaliarem que os estados híbridos $p-d$ constituem o acoplamento efetivo de estados d em diferentes átomos de Mn [50]. A minimização da energia total em relação ao volume e à ordem magnética leva ao estado fundamental das ligas Heusler; que foi descoberto, serem antiferromagnético (estável) e ferromagnético (metaestável) [50].

Mohn *et al.* descrevem o estado fundamental do Fe_2MnSi como um antiferromagneto inclinado orientado ao longo do eixo [111] que, em cerca de 70 K, sofre uma reordenação de spin para um estado ferromagnético que finalmente desaparece a uma temperatura de Curie de cerca de 200 K. O resultado de seu cálculo mostra que a energia total mais baixa é encontrada muito perto de $q = (2\pi/a)(0.45, 0.45, 0.45)$ que descreve uma espiral de spin antiferromagnética (AFM) - de comprimento de onda ao longo da direção [111],

esquemático na Figura 16. O seu cálculo também resulta em mais dois estados metaestáveis adicionais em $q = (2\pi/a)(1, 1, 1)$ e em $q = (2\pi/a)(0, 0, 0)$ descrevendo uma solução ferromagnética (FM), mostrado na Figura 17 [54].

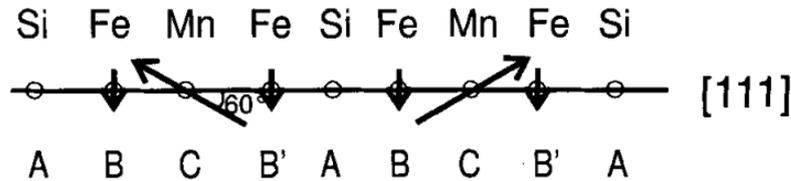


Figura 16: *Representação esquemática do estado fundamental inclinado de spin no Fe_2MnSi . Os momentos do Mn mostram uma inclinação com relação à direção $[111]$ de cerca de 60° [54]*

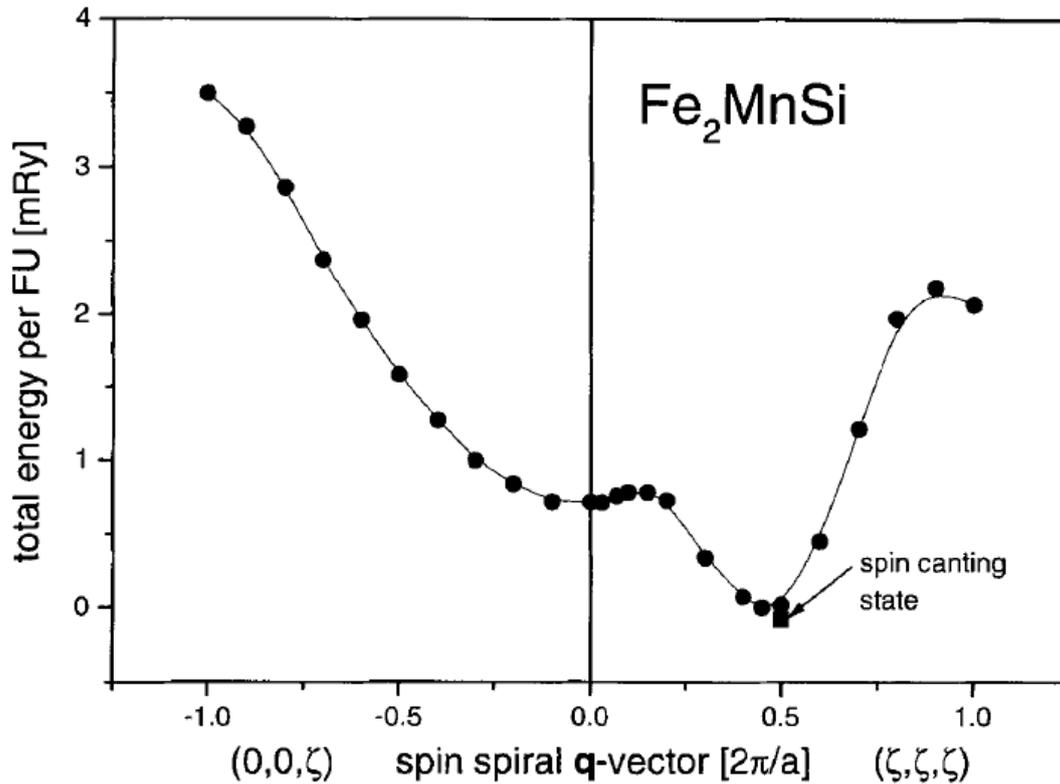


Figura 17: *Energia total por fórmula unitária como função do vetor q de espiral de spin para Fe_2MnSi (círculos cheios). A energia do estado fundamental de spin inclinado é denotado pelo quadrado cheio [54].*

Historicamente falando, Yoon e Booth propuseram em 1977 um estado de inclinação de spin, a partir dos resultados obtidos de suas medidas de difração de nêutrons [56]. A fim de verificar essa conjectura, em 1998 Mohn *et al.* calcularam este possível estado [54] e, de fato, encontraram uma solução que é ainda ligeiramente mais estável que a solução

de espiral de spin. O estado fundamental, de acordo com seus cálculos, é mostrado na Figura 16. Os átomos de Mn na sub-rede C têm suas componentes ao longo da direção $[1\ 1\ 1]$ ordenadas antiferromagneticamente. Ao mesmo tempo, esses momentos magnéticos são inclinados para fora do eixo $[1\ 1\ 1]$ em cerca de 60° . Esta inclinação resulta em uma componente ferromagnética de $1.3\ \mu_B$ e uma componente antiferromagnética de $2.25\ \mu_B$, a qual está em excelente acordo com os valores reportados por Yoon e Booth [56] de $1.2\ \mu_B$ e $2.2\ \mu_B$, respectivamente [54].

Mokrousov *et al.* encontraram para o Mn uma transição de acoplamento antiferromagnético para ferromagnético com o aumento do espaçamento interatômico [57]. Da mesma forma, Nayak *et al.* afirmam que a diminuição do comprimento da ligação Mn-Mn é o provável motivo do aumento da força da componente antiferromagnética na fase martensítica com a pressão [49].

Cardias *et al.* afirmam que: “a curva Bethe-Slater (BS) fornece uma ferramenta prática para analisar o magnetismo complexo do Mn elementar e muitos compostos de Mn, já que este elemento está situado muito próximo de um ponto da curva BS onde as ordens AFM e FM são extremamente próximas em energia”. Aponta ainda que “é empiricamente reconhecido que, para muitos compostos de Mn, um parâmetro crítico que controla o tipo de ordem magnética é fornecido pela distância dos vizinhos mais próximos entre os átomos de Mn, onde separações maiores resultam em ferromagnetismo e distâncias de vizinhos mais próximos menores geralmente estão associados à ordem AFM” [58].

Hibridização

Em estudo de ligas Heusler meio metálicas, E. Şaşıoğlu *et al.* afirmam que uma contração da rede resulta em aumento da hibridização entre os orbitais d de diferentes átomos do metal de transição; tendo como consequência uma diminuição do momento de spin do Mn [59]. Felser e Hirohata confirmam, afirmando que a pressão muda a estrutura de banda [10].

Pressão de magnetização

Janak *et al.* mostraram que o aumento da energia cinética associado ao ordenamento magnético é responsável pelas constantes de rede serem anormalmente grandes e pelos pequenos módulos de *bulk* dos membros magnéticos da série de transição $3d$ [60]. O efeito segue o modelo de magnetismo itinerante e não envolve acoplamento spin-órbita. Para Fe e Ni, este efeito é demonstrado diretamente usando cálculos autoconsistentes de banda de energia spin-polarizada. Uma expressão simples e aproximada para a pressão magnética é

obtida a partir do modelo Stoner. A expressão fornece resultados para Fe e Ni que estão de acordo com os cálculos detalhados, sendo utilizada para a obtenção de estimativas do tamanho do efeito em Cr, Mn e Co [60]. O surgimento de uma força repulsiva é devido ao fato de que o sistema pode reduzir o custo de energia cinética do ordenamento magnético passando por uma expansão de rede [60]. No modelo itinerante, Janak destaca que o ordenamento magnético é acompanhado por uma força repulsiva para todos os valores do momento magnético, mesmo que o ordenamento varie espacialmente, afirmando que a pressão magnética é intrinsecamente dependente do volume [60].

Desordem estrutural

Webster e Peter J, além de Robinson *et al.*, demonstraram que alguma desordem frequentemente aparece em compostos Heusler baseados em Mn e que, no total, até 10% dos átomos Mn trocam de lugar com elementos de uma sub-rede diferente. No entanto, a vizinhança dos átomos de Mn é construída principalmente por elementos X e Z. As ligas Heusler baseadas em Mn têm um momento magnético de cerca de $2.5 \mu_B$ - $4.4 \mu_B$ localizado no sítio do Mn. Tradicionalmente, são considerados sistemas ideais com momentos magnéticos locais [61,62].

Ziebeck and Webster afirmam que a estrutura cristalográfica de Fe_2MnSi , resfriado rapidamente à temperatura ambiente, foi estabelecida como $L2$, juntamente com alguma desordem preferencial DO_3 Fe-Mn. Abaixo de 69 K, a simetria magnética implica uma transição cristalográfica para uma estrutura romboédrica. Entre 69 e 214 K, existe uma estrutura ferromagnética colinear [55].

É conhecido que a relação entre os picos (1, 1, 1) e (2, 0, 0) está relacionada à ordem estrutural apresentada pela amostra e que a intensidade da reflexão (111) é indicativa da quantidade de desordem entre os sítios Y e Z, como afirma Felser *et al.*: “ Co_2FeAl se apresenta em estado desordenado do tipo CsCl, isto é, os átomos de Fe e Si estão aleatoriamente distribuídos. Com o aumento da concentração de Si, a quantidade de ordem do tipo Cu_2MnAl aumenta, como indicado pela aumento da intensidade da reflexão (111)”. Segundo ela, substituindo-se Al por Si no sítio Z, percebe-se aumento da intensidade desta reflexão. Se levado em conta que essa substituição leva ao aumento do espaçamento entre os átomos de Mn, uma vez que o Si possui número atômico maior do que o Al e que o aumento da pressão (diminuição do espaçamento entre os Mn) resulta em comportamento similar da reflexão (111), pode-se inferir que esses fenômenos demandem uma explicação comum [19].

EDE

Klotz *et al.* ressaltaram que a grande maioria dos experimentos a alta pressão são planejados para serem realizados em condições hidrostáticas porque a pressão hidrostática é um parâmetro termodinâmico. Consequentemente, os resultados obtidos podem ser confiavelmente comparados com a teoria, pois sob tais condições, é certo que são propriedades intrínsecas do material [63].

Ze-Jin *et al.*, realizaram um estudo teórico com pressão em *bulk* do composto Fe_2MnAl (da família do Fe_2MnSi) e, mediante os resultados obtidos, afirmaram que esse composto é altamente estável sob pressão e que esse fato sugere a impossibilidade de transição de sua fase estrutural, ao menos até 400 GPa [64].

Pressão

Takemura afirma que há um risco quando se realiza experimentos, a princípio hidrostáticos, em faixa de pressões ultra-altas, pois pode-se atingir um regime não-hidrostático, tornando os dados extraídos não confiáveis; especialmente quando se discute mudanças delicadas da rede e propriedades eletrônicas sob pressão [65].

O ponto de fusão dos fluidos eventualmente aumenta sob pressão e a solidificação inevitavelmente ocorre em alguma pressão. Além deste ponto, a pressão sob o volume experimental é geralmente não homogênea e aparecem estresses diferentes (principalmente uni-axial) e tensões de cisalhamento. Dependendo do tipo de medição, isso leva a uma diminuição um tanto dramática na qualidade e precisão dos dados e muitas vezes ao aparecimento de "anomalias" que podem ser atribuídas erroneamente a novos fenômenos físicos [63]. O metanol-etanol 4 : 1 é o meio transmissor de pressão mais comumente utilizado e tem sido investigado por vários grupos que demonstram de forma conclusiva que a transição para sólido ocorre em 10,5 GPa, como mostra a Figura 18 [63].

Fase Espúria

De acordo com L. Néel, o composto Fe_2MnSi pode ser considerado como um ferrimagneto de duas sub-redes do tipo M ou P, quando a constante de interação de troca entre as sub-redes têm um sinal negativo; ele atribui os picos próximos ao pico principal a uma fase baseada em $\beta\text{-Mn}$ [66], como mostrado na Figura 20.

Na Figura 19 é mostrado o padrão de DRX experimental e simulado de uma amostra de EuGa_4 em pó a 300 K para algumas pressões selecionadas. O pico largo extra próximo de 14° (indicado por * na figura) é devido à pequena quantidade de excesso de Ga presente na superfície dos cristais nas amostras crescidas. Todos os outros picos extras são

provenientes da junta de aço inoxidável [67].

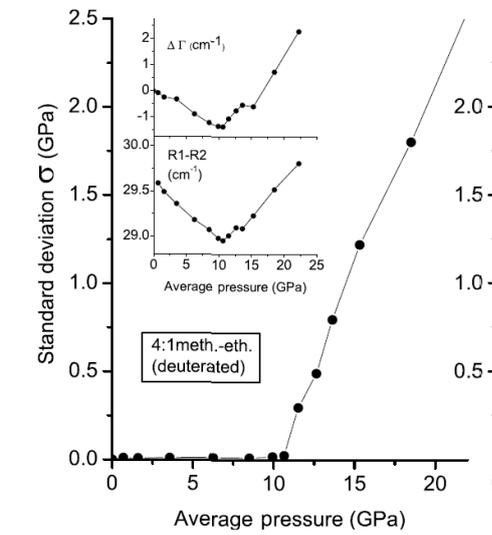


Figura 18: Dependência da pressão com o desvio padrão (Figura principal), a variação média na largura da linha R1 GAMA e a divisão média R1-R2 (inserções) para metanol-etanol deuterado 4: 1 [63].

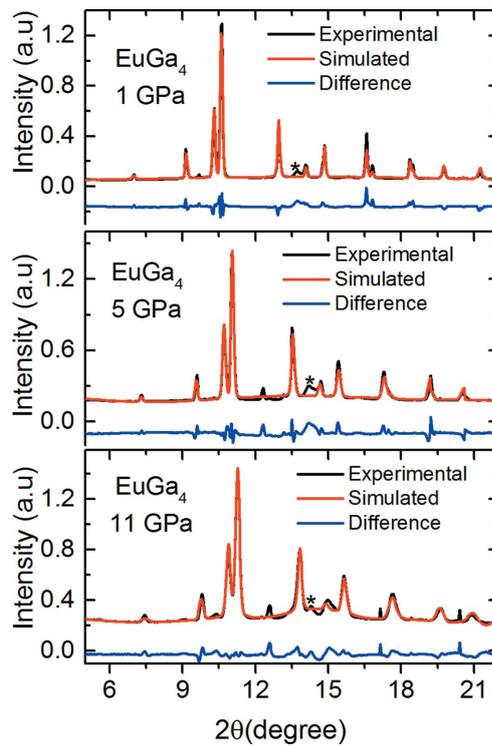


Figura 19: Padrões de DRX de uma amostra de EuGa_4 , cujas medidas foram realizadas na mesma linha XDS que as deste trabalho. Reflexões extras são ditas serem provenientes da junta de aço inoxidável [67].

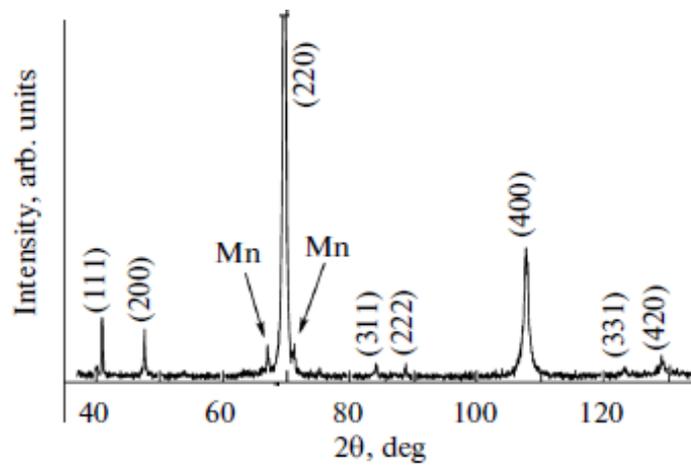


Figura 20: Padrão de DRX de Fe_2MnSi com reflexões extras, atribuídas a uma fase baseada em β -Mn [66].

4 Procedimentos Experimentais

4.1 Produção das Amostras

A produção da amostra do composto full Heusler Fe_2MnSi policristalina foi realizada no Instituto de física da UFF, utilizando-se o método convencional de preparação de amostras intermetálicas que é o de fusão por arco elétrico, sob atmosfera do gás inerte argônio (Ar) e temperatura de até aproximadamente 3000°C . A Figura 21a apresenta uma fotografia do forno-a-arco que foi utilizado para preparar a amostra; a Figura 21b, exibe seu funcionamento esquematicamente [68].

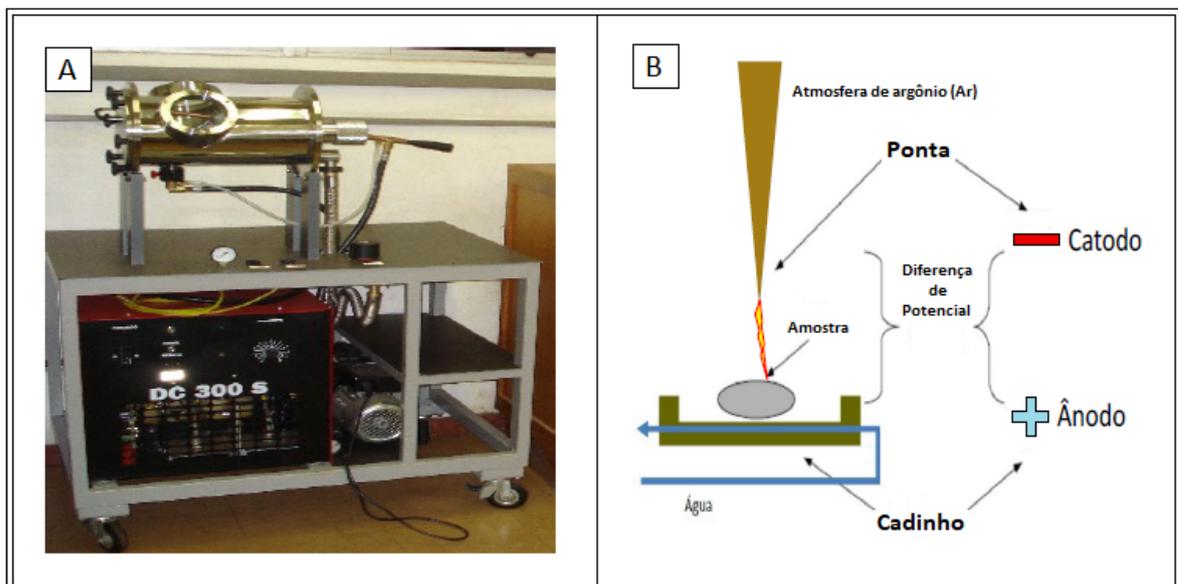


Figura 21: A) Forno-a-arco utilizado nos processos de fusão; B) Diagrama de seu funcionamento [68].

Após a fusão geralmente se faz necessário que a amostra seja submetida a um tratamento térmico, para que a mesma fique homogênea e cristalina, uma vez que, devido à proximidade de raio iônico entre os íons dos grupos X e Y, pode haver compartilhamento de sítio, ocasionando desordem estrutural. Portanto, as amostras foram submetidas a

um tratamento térmico, pretendendo-se eliminar possíveis fases espúrias e desordem estrutural. Assim como indicado na literatura, as temperaturas utilizadas nesse tipo de tratamento são entre 1073 e 1323 K [68,69], nesse trabalho foi usada a temperatura de 1050 K, por ser a temperatura limite do forno de atmosfera controlada que dispúnhamos. Essa temperatura é suficientemente alta para fornecer a energia necessária para que os átomos se movam e se acomodem na estrutura cristalina típica desse composto, monofásico. O processo de tratamento térmico foi realizado em um forno de atmosfera controlada convencional de alta temperatura, por um período de 3 dias (período mencionado nas mesmas referências) à temperatura mencionada anteriormente. A amostra foi resfriada utilizando-se a técnica do *quenching*, para obtenção da fase pretendida.

4.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

4.2.1 Teoria de DRX

A técnica de difração de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos, principalmente nos campos de ciências de materiais, engenharias metalúrgica e química, física, geociências, entre outros [70]. A caracterização estrutural do composto em estudo neste trabalho foi feita por meio dessa técnica.

A difração é um fenômeno ondulatório que se manifesta quando uma onda encontra um obstáculo ou fenda, com tamanho de mesma ordem de grandeza de seu comprimento de onda (λ). Este fenômeno ocorre em ondas de qualquer tipo e comprimento de onda. No caso dos raios X, $\lambda \approx 0.1$ nm, esse fenômeno se manifesta quando utilizamos como rede de difração um arranjo no qual os centros espalhadores de luz são átomos no interior de um cristal; pois tanto a dimensão de um átomo, quanto a distância interatômica típica em um sólido é da ordem de *ångström* (mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X). De modo que, um cristal se comporta como uma rede de difração tridimensional para raios X [71]. Pode-se obter informação sobre a estrutura das linhas em uma rede de difração medindo as intensidades relativas de diferentes ordens. Dessa maneira, uma medida da separação entre os máximos de difração de raios X em um cristal, permite determinar o tamanho da célula unitária, e, a partir das intensidades dos feixes difratados, pode-se obter informação do arranjo dos átomos dentro da célula [71]. Foi em 1912, que Max von Laue concebeu essa possibilidade, e por seu trabalho foi agraciado com o prêmio Nobel em 1914 [72]. Logo depois, William Henry Bragg e seu filho William Laurence Bragg demonstraram matematicamente a relação de difração que ficou conhecida

como Lei de Bragg [73].

Supõe-se que, quando um feixe de raios X atinge um cristal, este seja espalhado elasticamente (caso em que a energia da onda refletida é igual à energia da onda incidente) pelos centros espalhadores. Do ponto de vista da física ondulatória, os raios X (ondas eletromagnéticas que oscilam em uma determinada frequência no tempo) ao encontrarem os elétrons dos átomos espalhadores, fazem os elétrons oscilarem com essa mesma frequência, acelerando-os. Assim como todo objeto carregado e acelerado, esses elétrons emitem radiação, a princípio, com a mesma frequência recebida, portanto sem perda de energia, além de manter a fase do fóton incidente. Pode-se dizer, sob esse ponto de vista, que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida.

Bragg considerou uma família de planos paralelos, cuja distancia interplanar era d . As ondas incidentes são refletidas specularmente (ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência) pelos átomos contidos em cada plano do cristal, cada plano refletindo apenas uma pequena parte da radiação, como um espelho semi-transparente. Para que haja uma interferência construtiva entre os feixes refletidos (espalhados) pelos diferentes planos, a diferença de caminho ótico entre eles deve ser um número inteiro n de comprimentos de onda. Um esquema com apenas dois raios incidentes é mostrado na Figura 22, e a partir dele percebemos que a diferença de percurso é de $2d \sin \theta$. Portanto, a relação é dada pela condição:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

satisfeita apenas para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$.

Embora a reflexão de cada plano seja specular, é apenas para certos valores de θ que as reflexões de todos os planos paralelos se somam para formar um feixe difratado intenso [74]. Assim, numa faixa de comprimentos de onda e de ângulos de incidência, os feixes refletidos que produzem uma difração construtiva intensa dão origem a máximos que são denominados picos característicos do material [75].

A lei de Bragg condiciona somente a interferência construtiva entre os feixes espalhados pela rede cristalina. Uma vez que os elétrons do material atuam como centros de emissão de raios X, a intensidade relativa dos vários feixes difratados dependerá da capacidade de espalhamento dos átomos que compõem a base. A amplitude de espalhamento depende da amplitude do vetor campo elétrico ou campo magnético da onda espalhada. [75]

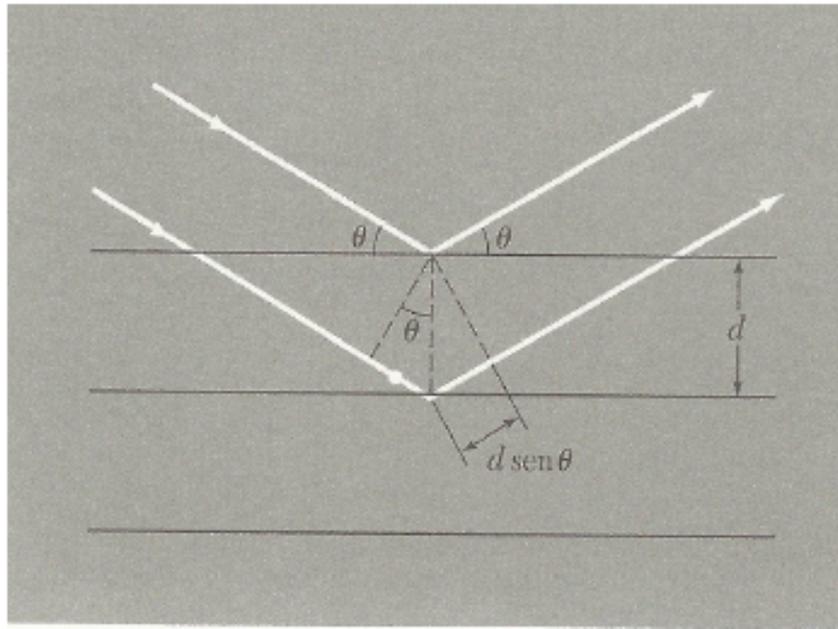


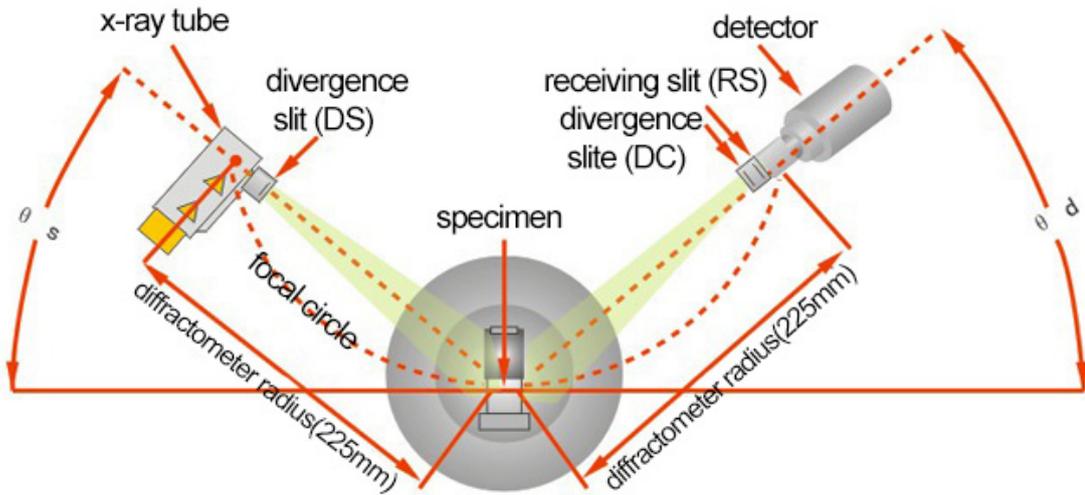
Figura 22: *Esquema representativo da derivação da Lei de Bragg. Onde d é o espaçamento entre os planos atômicos paralelos [74].*

A difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado pelo equipamento. Esse trabalho utilizou a técnica de DRX em duas etapas: num primeiro momento a fim de caracterizar a amostra para efeito de constatação de sua qualidade (se cristalina e monofásica) e, num segundo momento, na realização do experimento sob pressão no LNLS.

4.2.2 Medida de DRX Convencional

A técnica utilizada, para determinação da qualidade da amostra, foi o método do pó (Debye-Scherrer). Ele foi escolhido, uma vez que a amostra é policristalina. Essa técnica consiste no emprego de raios X monocromáticos com incidência numa faixa de ângulos sobre a amostra em rotação. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente utilizando o difratômetro de policristais Bruker AXS D8 Advanced, com radiação $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) em 40 kV e 40 mA do Laboratório de raios X do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (LDRX-UFF)(Fig.23).

No preparo, uma pequena quantidade do pó deve ser espalhada no porta amostra, de forma homogênea e bidimensional. A faixa de incidência de ângulos operado foi de 2θ compreendido entre 15 e 90 graus.



$\theta - \theta$ Goniometer's geometric optics diagram

Figura 23: *Esquema Difratômetro de raios X [76].*

4.2.3 Medida de DRX com Luz Síncrotron

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)



Figura 24: *Foto do anel do LNLS, onde é gerada a luz síncrotron.*

Linha XDS A linha de luz XDS, representada esquematicamente na Figura 25, é uma estação experimental dedicada a técnicas de Difração e Espectroscopia de Raios X na região dos raios X duros (5 a 30 keV), focada na determinação da estrutura atômica, eletrônica e magnética de materiais. Esta linha possui um fluxo significativamente maior de raios X rígidos se comparado com as linhas de luz cuja radiação provém de ímãs defletores. A radiação desta linha é proveniente de um *wiggler* multipolar semiconductor, capaz de atender às necessidades da comunidade de ciência dos materiais, em particular quando se trata da capacidade de operar em altas energias.

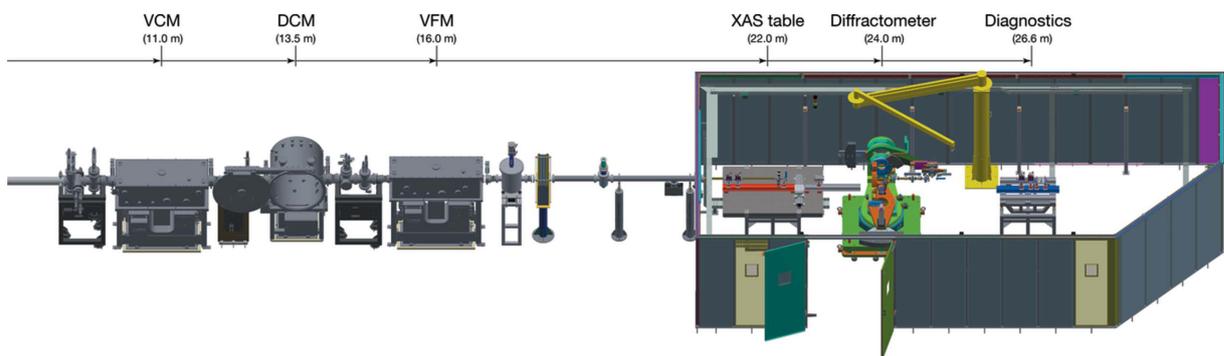


Figura 25: *Desenho esquemático da configuração externa usada para experimentos de DRX sob pressão na linha de luz XDS. A figura mostra os componentes ópticos e a gaiola experimental. Componentes importantes são rotulados individualmente: DCM, VCM e VFM. Os números entre parênteses indicam a distância aproximada (em metros) de cada componente da origem da fonte de SCW [67].*

Está disponível na linha de luz XDS uma configuração para experimentos DRX sob pressões de até 80 GPa. Para aplicar pressões elevadas na amostra, utiliza-se uma célula de diamante, com a amostra entre as pequenas pontas dos diamantes onde um porta amostra metálico segura a amostra enquanto os raios X são transmitidos através dos diamantes e da amostra.

A faixa de ângulo de espalhamento (em 2θ) é limitada a 25 graus, devido ao fato de que alguns componentes da célula de pressão são fabricados de materiais opacos para os raios X. Portanto, a energia ideal do feixe deve ser o mais alto possível para sondar tantos picos de Bragg quanto possível nestes ângulos de abertura baixos. A fim de manter o fluxo de fótons o mais alto possível, a energia geralmente é configurada para 19-20 keV.

Atualmente existe um sistema de carregamento de gás para usar gases Ne ou He como meio de transmissão de pressão para condições hidrostáticas em altas pressões. Devido a problemas no sistema na ocasião, neste trabalho foi utilizada, alternativamente, uma mistura de metanol-etanol 4:1 como meio transmissor de pressão, que proporciona condições quase-hidrostáticas em até 10 GPa. Experimentos a baixas temperaturas são

possíveis colocando uma célula de diamante orientada por membrana em contato com a ponta fria de um criostato, o que permite que a pressão seja aplicada na célula de diamante a baixas temperaturas e pressão de calibração *in situ* pelo método de luminescência de rubi [67, 77].

Medidas

Para realização da medida foi utilizado um grão de amostra da ordem de 5 microns. Com auxílio de microscópio esse grão foi posicionado no porta amostra ao lado de um pedaço de Rubi da ordem de 50 microns. Conforme mencionado, foi usado uma mistura de 4 : 1 methanol–ethanol. A Figura 26 ilustra esquematicamente a configuração para experimentos de DRX sob pressão na linha de luz XDS. O tamanho do feixe de raios X ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) é definido por dois conjuntos de fendas.

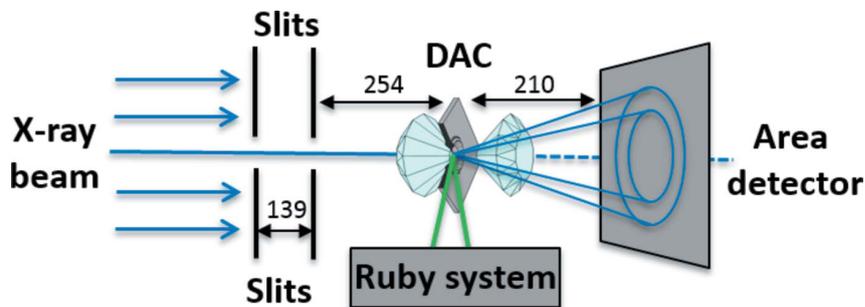


Figura 26: *Desenho esquemático da configuração interna para experimentos de DRX variando-se a pressão na linha de luz XDS.*

Após a inserção do porta-amostra no equipamento de medida, são efetuados processos de calibração da pressão, para em seguida dar início às medições. Um sistema óptico alocado ao lado é usado para calibrar a pressão usando o método de luminescência do rubi, girando a célula de diamante de 90 graus em relação ao ângulo original usado para coletar os dados de difração de raios X.

Esse processo de calibração é necessário anteriormente a cada medida, a fim de se determinar o valor da pressão, que esta está sendo variada a cada passo. A duração de cada medida foi entre 900 e 1800 segundos, utilizando o comprimento de onda de $\lambda = 0,6199 \text{ \AA}$. As temperaturas foram escolhidas de forma a garantir que as medidas contemplassem o sistema Fe_2MnSi em seus três ordenamentos magnéticos. Levando-se em consideração que os valores das temperaturas de transição podem ser alterados mediante aplicação de pressão, foram tomados valores de temperatura distantes dos valores fronteiras estabelecidos a pressão atmosférica: regimes antiferromagnético ($T = 30 \text{ K} < T_R$), ferromagnético ($T_R < T = 120 \text{ K} < T_C$) e paramagnético ($T = 300 \text{ K} > T_C$); onde $T_R \approx 60 \text{ K}$ e $T_C \approx$

220 K.

A coleta do padrão de difração da amostra é feita por um detector de área. As imagens bidimensionais são então integradas para fornecer intensidade como função de 2θ . Para isto foi utilizado o *software FIT2D*, do físico Andy Hammerley [78]; e as duas etapas do processo estão representadas na Figura 27. O *FIT2D* é um programa de redução, visualização e análise de dados multi-propósito independente de plataforma. Entre outras coisas, permite a calibração do detector e a integração de dados de difração de pó, de detectores 2-D para 1-D (2θ).

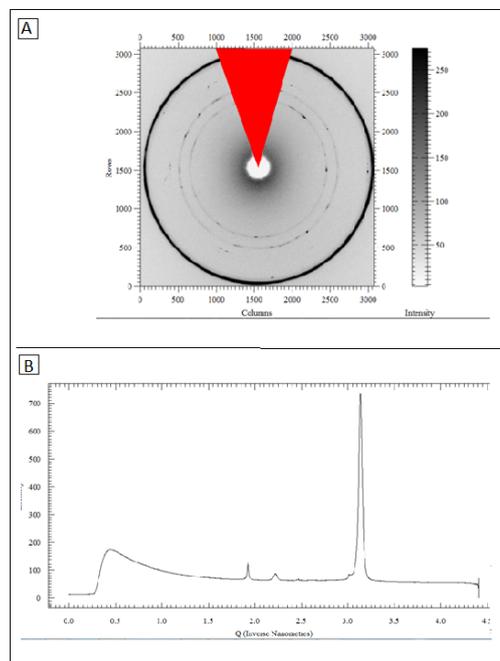


Figura 27: Representação de como os padrões de difração bidimensionais (A) são integrados para fornecer intensidade como função de 2θ (B)

Na representação bidimensional, as reflexões se manifestam em círculos concêntricos, cujos raios (r) correspondem a valores de 2θ na representação unidimensional. Fixando-se r , a intensidade total de um círculo, calculada mediante integração dos pontos em ϕ (tratando em coordenadas cilíndricas), corresponde à intensidade do pico na representação unidimensional. Temos portanto, dois fatores que contribuem para a intensidade de um pico: a intensidade de um ponto (r, ϕ) - associada ao grau de pigmentação- e a quantidade de pontos à mesma distância do centro ($(r = R, \phi)$, R constante) que formam esse círculo.

A partir da observação das imagens bidimensionais obtidas e de suas equivalentes unidimensionais, pode-se perceber que há pontos isolados intensos, que não compõem círculo algum, ou seja, não são devidos a reflexões dos planos cristalinos da amostra, porém, por

apresentarem forte pigmentação, são traduzidos na representação unidimensional como picos de pouca intensidade. Ou seja, a intensidade devida à forte pigmentação de um ponto é equivalente a um círculo formado por pontos de pouca pigmentação. Quando feita a comparação entre os valores em 2θ onde surgem esses picos e os atribuídos a fases espúrias neste trabalho, pode-se perceber que suas posições são aproximadamente coincidentes. Ou seja, os picos que correspondem às fases espúrias podem ser atribuídos às manchas na imagem, que, apesar de não serem circulares, por apresentarem forte pigmentação, são equivalentes a círculos de reflexão, no caso pouco intensos, que após integrados em ϕ , alcançam mesma ordem de intensidade.

4.2.4 Refinamento dos Dados

O refino dos dados deste trabalho foi realizado utilizando-se o pacote de programas *Fullprof Suite*, que é formado por um conjunto de programas cristalográficos (*FullProf*, *WINPLOT*, *EDPCR*, etc...) desenvolvido, dentre outras funcionalidades, para análise *Rietveld* (refinamento de perfil de estrutura no qual pode-se extrair informações referentes à célula unitária, estrutura cristalina, fases, entre outras) de dados de difração de nêutron ou raios X de pó, coletados em passos constantes ou variáveis do ângulo de espalhamento 2θ [79].

A operação do programa consiste na inserção de dados iniciais cristalográficos do composto em estudo ou afim, que podem ser obtidos no *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, no qual estão contidos os parâmetros estruturais padrão do composto. A partir desses dados é gerada uma curva esperada. Os dados experimentais são então inseridos e a partir deles é gerado o difratograma experimental. O *software* opera o refino num processo em que esta curva é ajustada, pelo método de *Rietveld*, ao difratograma experimental, representado na Figura 28 (quanto mais próxima a curva teórica estiver dos dados experimentais, melhor os dados de saída descreverão a amostra). O método de *Rietveld* utiliza o método dos mínimos quadrados como critério de convergência. A sequência na qual os parâmetros são refinados é operada manualmente. Foram realizados refinamentos utilizando-se as fases cúbica do Fe_2MnSi (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), tetragonal do Fe_3Ga (grupo espacial $I4/mmm$) e hexagonal do Fe_3Ge (grupo espacial $P63/mmc$).

A seguir são apresentadas algumas informações correspondentes às medidas e utilizadas no refino: Forma do pico: curva Pseudo-Voigt; comprimento de onda: 0,619900 nm; intervalo entre os ângulos medidos: $0,0115^\circ$; faixa de ângulo: $0,00574^\circ \leq 2\theta \leq 25,1632^\circ$; número do operador de simetria: 192.

4.3 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização da amostra Fe_2MnSi (estequiométrica, em volume, apresentando estrutura cúbica) foram realizadas na UNICAMP, utilizando-se um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) modelo MPMS XL -7T.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas utilizando-se os protocolos-padrão ZFC (*Zero-Field-Cooled*) e FC (*Field-Cooled*). No protocolo ZFC a amostra foi resfriada na ausência de campo magnético desde a temperatura ambiente até 4K. Em seguida, um campo magnético DC de 200 Oe foi aplicado e o processo de gravação das medidas de magnetização realizado durante o aquecimento gradativo da amostra até a temperatura ambiente. No protocolo FC, o campo magnético foi mantido e as medidas foram realizadas durante o processo de resfriamento até a temperatura de 4K.

As curvas de magnetização em função do campo magnético ($M(H)$) foram medidas nas temperaturas de 4 e 300 K até um campo magnético máximo de 60 kOe.

5 *Resultados e Discussões*

Neste capítulo serão apresentadas, de forma detalhada, as análises realizadas, bem como discutidos os resultados obtidos. O capítulo está dividido em duas seções: a seção 5.1 trata de questões estruturais, relacionadas às medidas de DRX convencional e de DRX por luz síncrotron realizadas no LNLS. Nela são discutidas a estabilidade da fase cúbica, a evolução da rede com a pressão em três regimes de temperatura referentes aos três tipos de ordenamentos magnéticos nos quais o composto Fe_2MnSi se apresenta e as anomalias encontradas nos difratogramas obtidos; a seção 5.2 é destinada às questões magnéticas, nela são apresentadas e discutidas as evoluções térmica e magnética da magnetização do mesmo composto.

5.1 Propriedades Estruturais

5.1.1 DRX Convencional

A Figura 28 exibe um difratograma de raios X da amostra de Fe_2MnSi , medido à temperatura ambiente. As reflexões apresentadas são características da estrutura cristalina cúbica, grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (n° de grupo 225), que correspondem à fase estrutural de uma liga full-Heusler ordenada ($L2_1$) com certo grau de desordem (DO_3), comumente observada nesse composto [69], evidenciada no difratograma pela alteração nas relações das intensidades entre as reflexões $(1, 1, 1)$, $(2, 0, 0)$ e $(2, 2, 0)$, como discutido no final da seção 2.1. A partir desse difratograma não foram identificados picos de reflexão extras, que apontariam para a existência de fase espúria na amostra. A mesma figura exibe o refinamento *Rietveld* do padrão de difração do composto a partir dos dados da estrutura $L2_1$ extraídos do banco de dados ICSD; as reflexões de Bragg estão representadas pelos traços, os dados experimentais pelos quadrados vermelhos, a curva de ajuste pela linha preta e a diferença entre os dois, pela linha azul- que está associada à qualidade do refinamento. A análise do refinamento corrobora com a análise qualitativa do difratograma acima, confirmando que a amostra é monofásica e a sua ordenação na fase cúbica,

grupo espacial $Fm\bar{3}m$, que está de acordo com o já bem estabelecido na literatura para o composto Fe_2MnSi .

Informações referentes à estrutura da amostra extraídas do refinamento, como por exemplo o parâmetro de rede, e os parâmetros de qualidade do refinamento, estão mostrados na tabela 1. O valor encontrado para o parâmetro de rede é compatível com os valores reportados para o mesmo composto [15, 16, 26, 69, 80, 81].

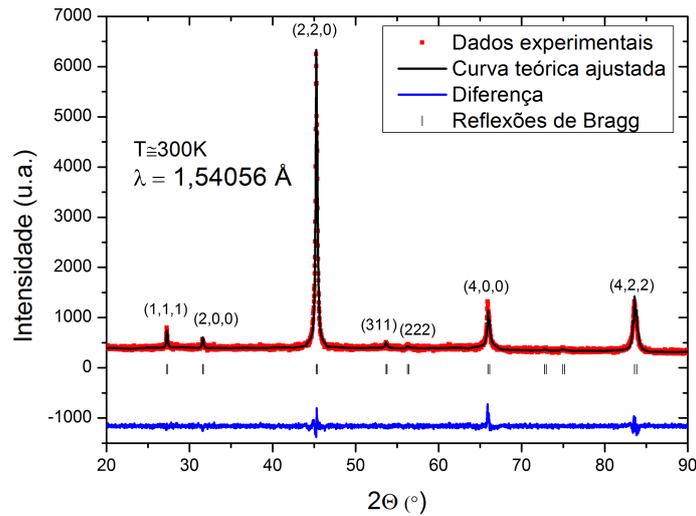


Figura 28: *Refinamento Rietveld do padrão de difração do composto Fe_2MnSi sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. As reflexões de Bragg estão representadas pelos traços, os dados experimentais pelos quadrados vermelhos, a curva de ajuste pela linha preta e a diferença entre os dois, pela linha azul.*

Tabela 1: Parâmetros obtidos a partir do refino dos dados de DRX convencional da amostra em 300 K.

a(Å)	V(Å ³)	Rp	Rwp	Re	χ^2
5,6617(1)	181,487(1)	40,8	21,7	17,8	1,489

A célula unitária exibida na Figura 29 foi construída utilizando-se o programa VESTA [82], a partir dos dados fornecidos pelo refinamento. Esta indica a configuração espacial dos átomos na rede, nas dimensões indicadas na Tabela 1. As bolinhas cinzas na posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ representam os átomos de Fe, as vermelhas em $(0,0,0)$ os átomos de Mn e as azuis em $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ os átomos de Si, como predito para o composto.

A menor distância entre dois átomos de Mn ($d_{\text{Mn}-\text{Mn}}$) pode ser facilmente calculada com base nesta figura, e resulta em $\frac{\sqrt{2}}{2}a$, onde “a” representa o parâmetro de rede. Nesse

caso, $d_{Mn-Mn} = 4,0034 \text{ \AA}$. Além disso, é apresentado o cálculo da distância entre os planos (1 1 1), representados na Figura 30. O cálculo foi realizado utilizando-se dois métodos diferentes: 1) pelos índices de Miller, encontrando $3,2688 \text{ \AA}$; 2) pela lei de Bragg, a partir da qual foi encontrado o valor de $3,3640 \text{ \AA}$. Essas informações serão utilizadas em subseção posterior.

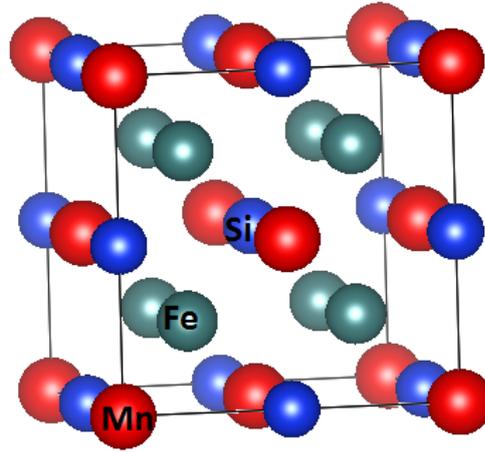


Figura 29: *Célula unitária do Fe_2MnSi construída utilizando-se o programa Vesta a partir dos dados do ajuste. As bolinhas cinzas representando os átomos de Fe, as vermelhas os átomos de Mn e as azuis os átomos de Si.*

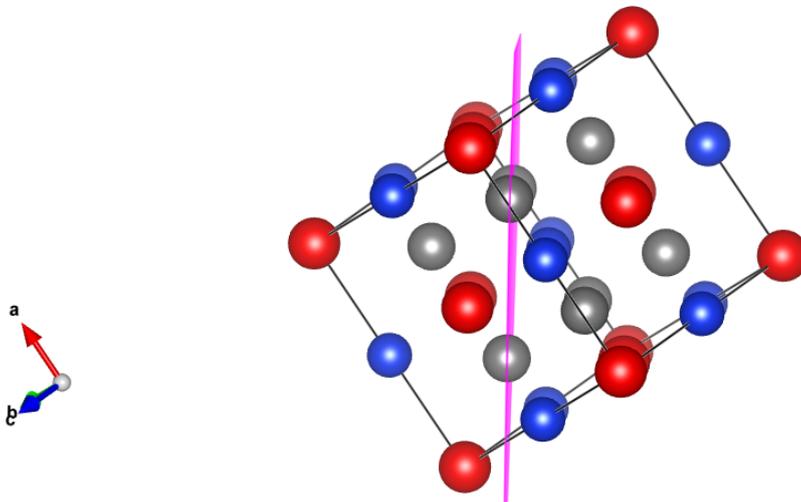


Figura 30: *Célula unitária vista de uma perspectiva diferente, de forma a visualizar o plano HKL (1 1 1).*

5.1.2 DRX com Luz Síncrotron

A apresentação dos resultados e as discussões referentes aos dados de DRX com luz Síncrotron foram divididos em subseções referentes aos três regimes nos quais as medidas

foram realizadas: regime paramagnético ($T = 300 \text{ K} > T_C$), antiferromagnético ($T = 30 \text{ K} < T_R$) e ferromagnético ($T_R < T = 120 \text{ K} < T_C$); onde $T_R \approx 60 \text{ K}$ e $T_C \approx 220 \text{ K}$.

5.1.2.1 Região Paramagnética (T=300 K)

As Figuras 31 e 32 apresentam os padrões de difração de raios X que foram medidos à temperatura de 300 K, primeiro variando a pressão no sentido crescente (de 0,2 até 35 GPa) e depois no sentido decrescente (de 35 a 6,9). Na Figura 33 são mostrados apenas 3 deles, a fim de possibilitar uma melhor visualização. A partir de uma análise qualitativa pode-se afirmar que são difratogramas típicos de uma liga full-Heusler, pois apresentam reflexões em $(1,1,1)$, $(2, 0, 0)$ e $(2, 2, 0)$, semelhantes ao difratograma da Figura 28 medido a pressão atmosférica, exceto por algumas reflexões sutis, indicadas na figura por setas pretas. A presença destas será discutida mais adiante.

Voltando a atenção para os picos típicos das ligas Heusler, pode-se observar um deslocamento destes para a direita à medida que a pressão é variada no sentido crescente e, para a esquerda à medida que a pressão é variada no sentido decrescente. Esse fenômeno pode ser facilmente explicado qualitativamente, fazendo uso da Lei de Bragg que relaciona a distância entre os planos onde se encontram os átomos (centros espalhadores), e o ângulo no qual ocorrem as interferências construtivas. Nela a distância interplanar é inversamente proporcional a $\text{sen}\theta$.

À medida que a amostra cristalina é submetida a pressão mais alta, a distância entre os planos cristalográficos diminui, o que implica no aumento do $\text{sen}\theta$. No intervalo de ângulo do experimento, tem-se como consequência um aumento no valor de θ . Uma vez que a abscissa do difratograma é 2θ e este está referenciado para direita como sentido crescente, os picos de reflexão devem se deslocar nesse mesmo sentido, como é observado. Quando a pressão é variada no sentido oposto, o análogo ocorre; ou seja, à medida que a pressão é diminuída, as reflexões de Bragg se deslocam no sentido oposto (decrescente). Com a informação de que os compostos Heusler podem se apresentar nas fases cúbica e tetragonal, além da previsão teórica da estabilidade de sua fase hexagonal [83], foram efetuados refinamentos utilizando-se arquivos de informações cristalográficas (*CIF*) em cada uma das três fases, de forma isolada e mista, $Fm\bar{3}m$, $I4/mmm$ e $P63/mmc$ respectivamente.

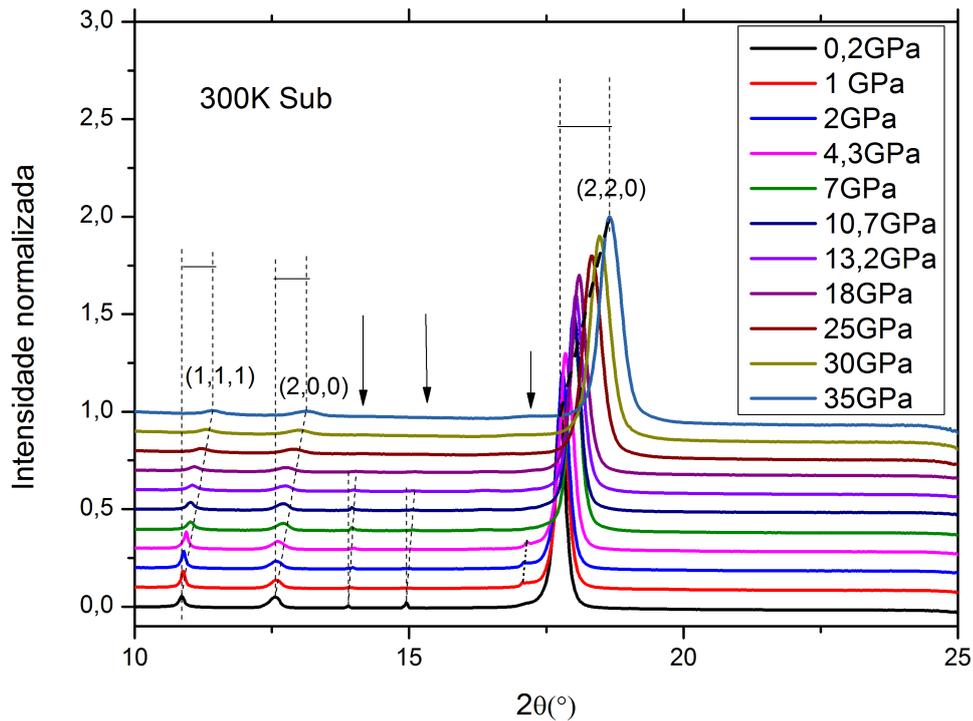


Figura 31: *Difratogramas medidos à temperatura de 300 K, sob as pressões indicadas no quadro, que foram variadas no sentido crescente. As reflexões de Bragg são deslocadas para a direita, à medida que a pressão aplicada é aumentada. As setas pretas destacam reflexões não referentes a compostos Heusler.*

Os refinamentos foram realizados a fim de identificar a origem dos picos extras, validando ou não o surgimento de determinada fase no material como consequência da aplicação de pressão. Dentre todos os refinamentos realizados, foi obtido êxito apenas nos efetuados utilizando-se as informações da fase cúbica tradicional $Fm\bar{3}m$, validando assim a informação de que, no composto Fe_2MnSi , esta estrutura é estável sob pressão de até 35 GPa a 300 K. Esta análise é corroborada por Ze-Jin *et. al.*, quando afirmam, em estudo teórico de um composto full-Heusler (Fe_2MnAl) da mesma família Fe_2MnZ , que este composto é altamente estável sob pressão e que esse fato sugere a impossibilidade de transição de sua fase estrutural, ao menos até 400 GPa [64].

Considerando que a fase do composto permanece - para todas as pressões - cúbica, todas as análises apresentadas a seguir são baseadas nesse pressuposto, utilizando-se o *CIF* tradicional do Fe_2MnSi (estrutura $L2_1$).

As Figuras 34, 35 e 36 apresentam os refinamentos dos dados de DRX realizados a 300 K. A contagem é diferente nas distintas medidas de difração porque elas foram realizadas em momentos diferentes e o feixe de luz síncrotron sofre constante queda em sua intensidade a partir do momento no qual é criado.

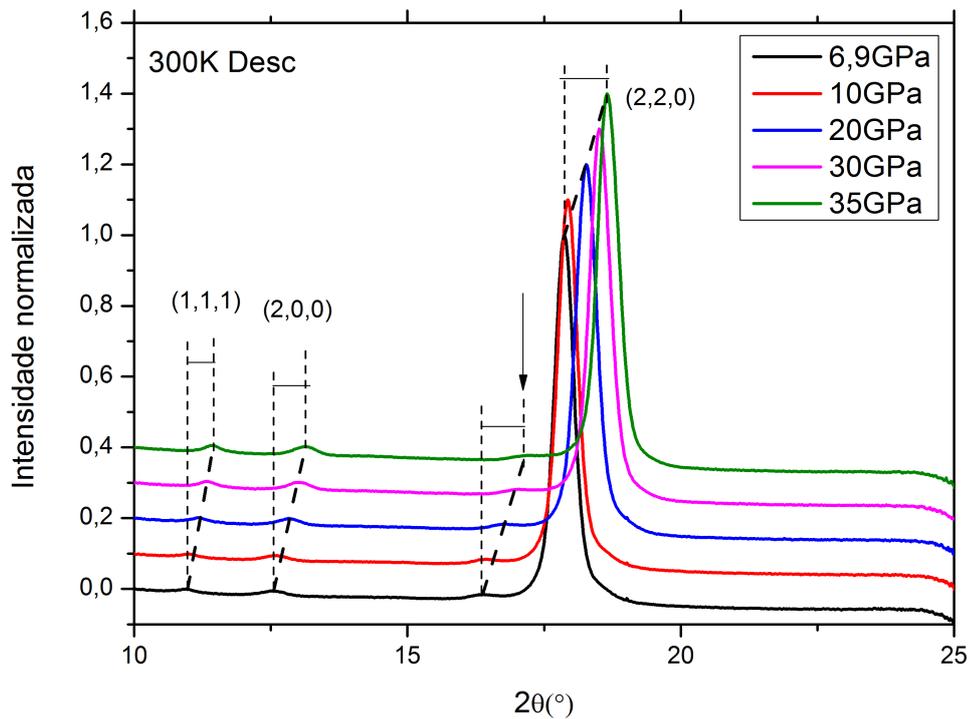


Figura 32: *Difratogramas medidos à temperatura de 300 K, sob as pressões indicadas no quadro, que foram variadas no sentido decrescente. As reflexões de Bragg são deslocadas para a esquerda, à medida que a pressão aplicada é diminuída. As setas pretas destacam reflexões não referentes a compostos Heusler.*

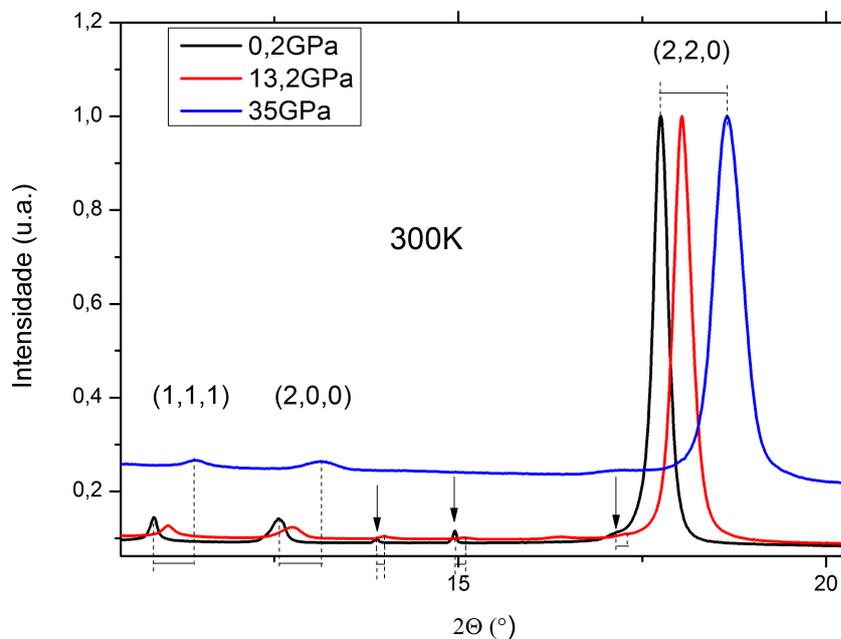


Figura 33: *Difratogramas das medidas realizadas a 300 K, sob pressões de 0,2, 13,2 e 35 GPa. Elas revelam deslocamento consequente da crescente pressão aplicada, previsto pela Lei de Bragg. As setas pretas destacam reflexões não referentes a compostos Heusler.*

O bom resultado do refino confirma que a estrutura da amostra permanece puramente cúbica do grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Alguns parâmetros importantes extraídos do refinamento são mostrados nas tabelas subsequentes; medidas realizadas variando-se a pressão no sentido crescente na Tabela 2 e as realizadas em sentido decrescente na Tabela 3.

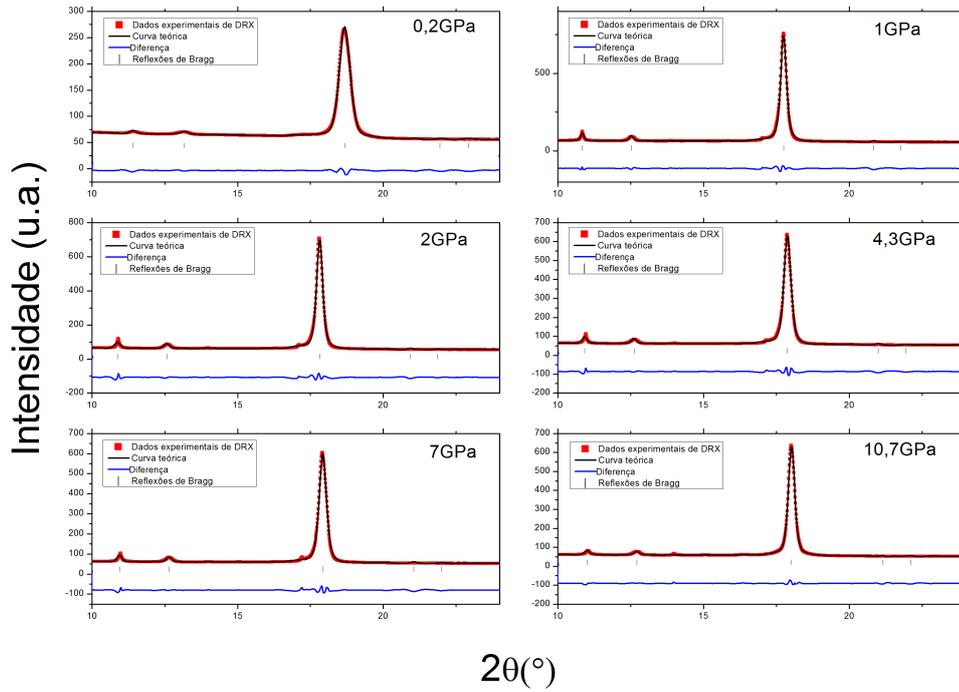


Figura 34: *Refinamento dos dados de DRX medidos a 300 K, nas pressões indicadas no quadro, variando-se a pressão no sentido crescente.*

Tabela 2: Parâmetros das medidas realizadas a 300 K variando a pressão no sentido crescente.

P (GPa)	a (Å)	V (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _e	χ ²
0,2	5,6967(2)	184,875(9)	11,2	9,25	29,8	9,66E-02
1	5,6839(2)	183,628(9)	8,54	7,6	26,5	8,24E-02
2	5,6619(2)	181,504(9)	10,5	9,5	30,2	0,986E-02
4,3	5,6420(2)	179,598(9)	9,09	7,87	28,8	7,44E-02
7	5,6278(2)	178,245(9)	9,04	7,72	29,4	6,87E-02
10,7	5,5980(2)	175,425(9)	6,46	5,38	30,9	3,03E-02
13,2	5,5858(2)	174,287(9)	7,21	5,85	22,5	6,76E-02
18	5,5700(2)	172,809(9)	5,72	4,74	26,9	3,10E-02
25	5,4992(2)	166,299(9)	5,99	4,85	33,4	2,11E-02
30	5,4569(2)	162,493(9)	6,63	4,76	40,3	1,40E-02
35	5,4024(2)	157,673(9)	6,9	4,53	45,2	1,00E-02

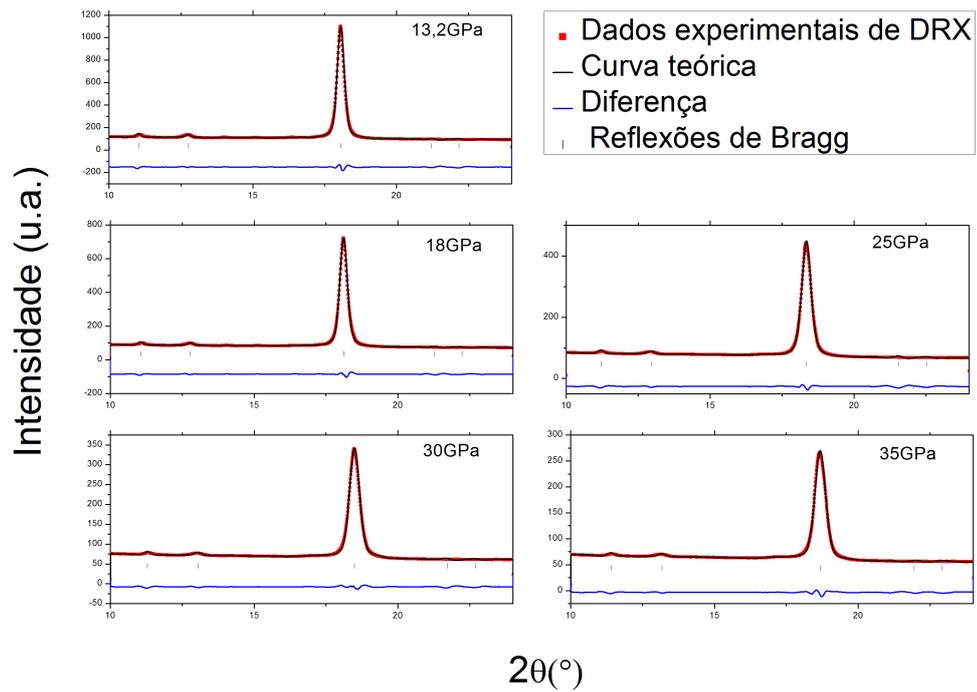


Figura 35: *Refinamento dos dados de DRX medidos a 300 K, nas pressões indicadas no quadro, variando-se a pressão no sentido crescente.*

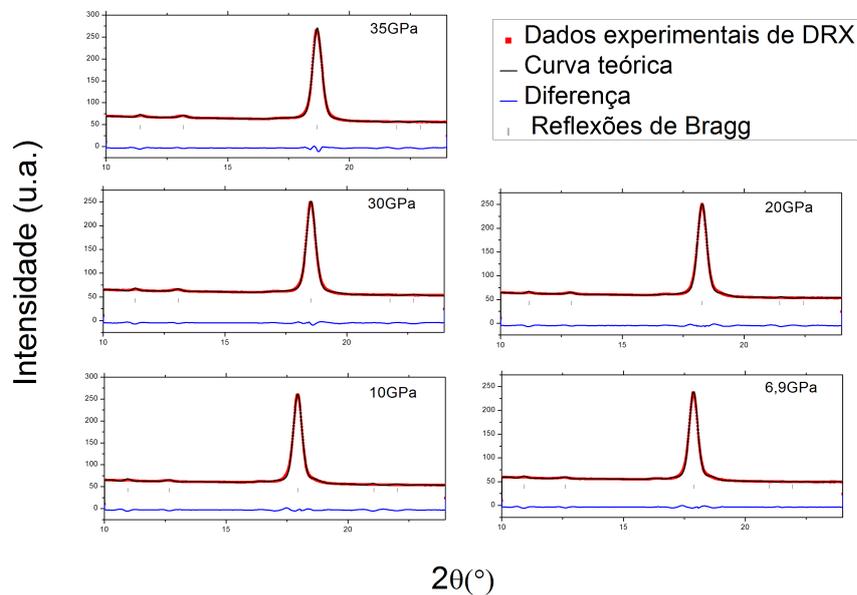


Figura 36: *Refinamento dos dados de DRX medidos a 300 K, nas pressões indicadas no quadro, variando-se a pressão no sentido decrescente.*

A partir da análise dos dados de saída dos refinamentos, pode-se obter informações a respeito de como alguns parâmetros do composto se comportam quando este é submetido a compressão.

Tabela 3: Parâmetros das medidas realizadas a 300 K variando a pressão no sentido decrescente.

P(GPa)	a(Å)	V(Å ³)	Rp	Rwp	Re	χ^2
35	5,4023(2)	157,672(9)	6,9	4,53	45,2	1,00E-02
30	5,4442(2)	161,367(9)	7,38	4,8	47,5	1,02E-02
20	5,5188(2)	168,091(9)	7,98	5,06	48,7	1,08E-02
10	5,6232(2)	177,815(9)	9,71	6,19	50,1	1,53E-02
6,9	5,6422(2)	179,623(9)	6,38	4,5	51,7	7,59E-03

A investigação da evolução da rede com a pressão é alvo da subseção 5.1.2.4, onde serão utilizados os resultados desta e das próximas sub-subseções.

O aparecimento dos picos extras, representados por setas nos difratogramas mostrados nesta seção, pode ter origem em um processo de transição de fase, ou simplesmente em reflexões de componente(s) do experimento, que estariam interferindo nas medidas, difratando luz em ângulos típicos de seus elementos constitutivos. Uma breve análise a esse respeito será apresentada na subseção 5.1.4.

5.1.2.2 Região Predominantemente Antiferromagnética (T=30 K)

As estrutura e abordagem dos resultados desta e da próxima sub-subseção em muito se assemelham às da anterior, portanto, seus resultados e discussões serão abordados de maneira sucinta, com apresentação dos gráficos, tabelas e ressaltos das diferenças entre eles.

A Figura 37 apresenta os onze padrões de difração que foram medidos à temperatura de 30 K. Como esperado e explicado na sub-seção anterior, o aumento da pressão e consequente diminuição do parâmetro de rede, provocaram deslocamento angular das reflexões de Bragg no sentido crescente. Tal deslocamento é destacado na Figura 38 onde, para melhor visualização, foram apresentados apenas três dos difratogramas com passos maiores de pressão.

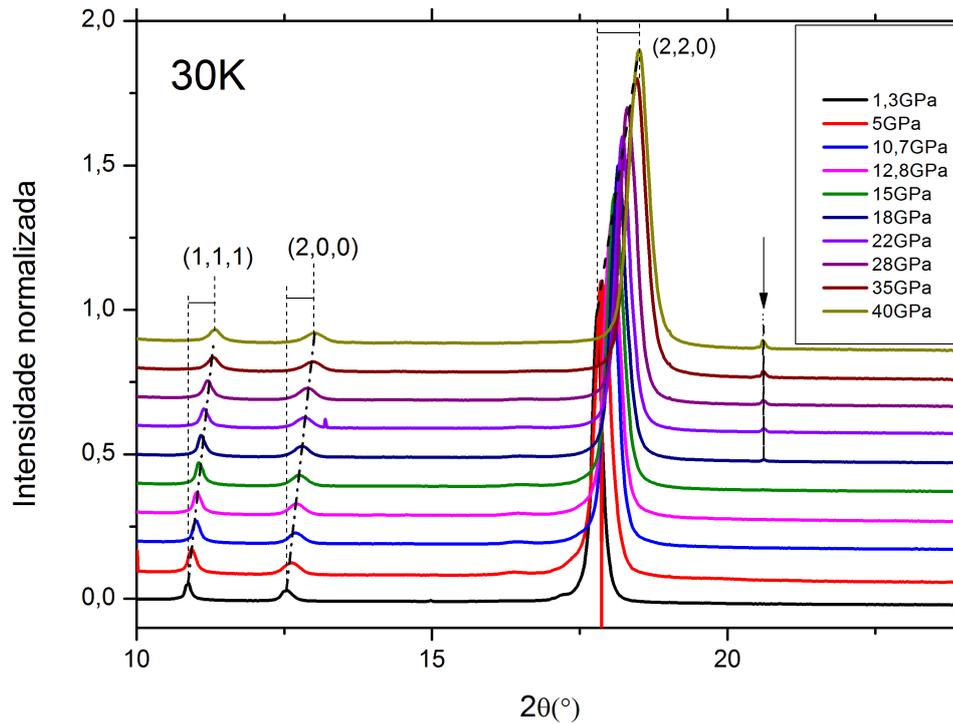


Figura 37: *Difratogramas das medidas realizadas a 30 K, nas pressões indicadas no quadro. Elas revelam deslocamento para a direita, consequente da crescente pressão aplicada, previsto pela Lei de Bragg. A seta preta destaca reflexão não referente a compostos Heusler.*

Uma análise qualitativa permite destacar que, apesar dos intervalos entre os extremos de pressão a 300 K (34,8 GPa) e 30 K (38,7 GPa) serem bem próximos (o último sendo maior), o deslocamento angular das reflexões de Bragg na temperatura 30 K é menor. A discussão deste fato será adiada para a subseção 5.1.2.4.

As Figuras 39 e 40 apresentam os refinamentos dos difratogramas medidos no regime antiferromagnético, revelando que, em 30 K, a estrutura (cúbica- $L2_1$) do composto permanece estável sob pressão de até pelo menos 40 GPa. Os dados de saída dos refinamentos, assim como as informações referentes à estrutura e os parâmetros de qualidade do refino estão apresentados na Tabela 4.

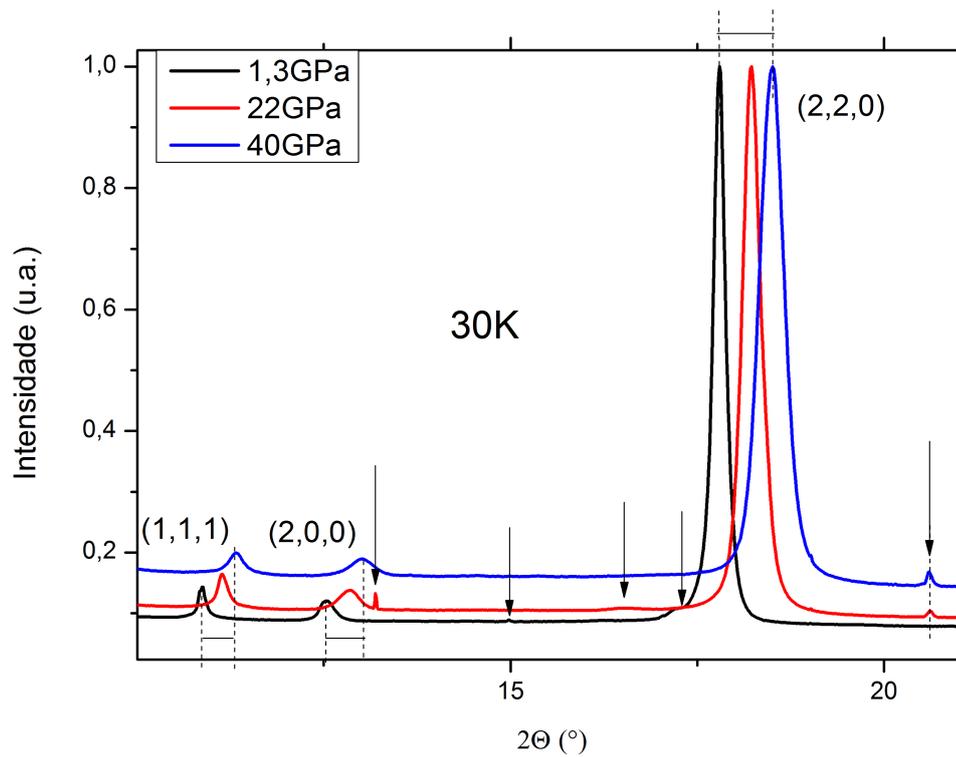


Figura 38: *Difratogramas das medidas realizadas a 30 K, pressões de 1,3 , 22 e 40 GPa. Elas revelam deslocamento para a direita, conseqüente da crescente pressão aplicada, previsto pela Lei de Bragg. As setas pretas destacam reflexões não referentes a compostos Heusler.*

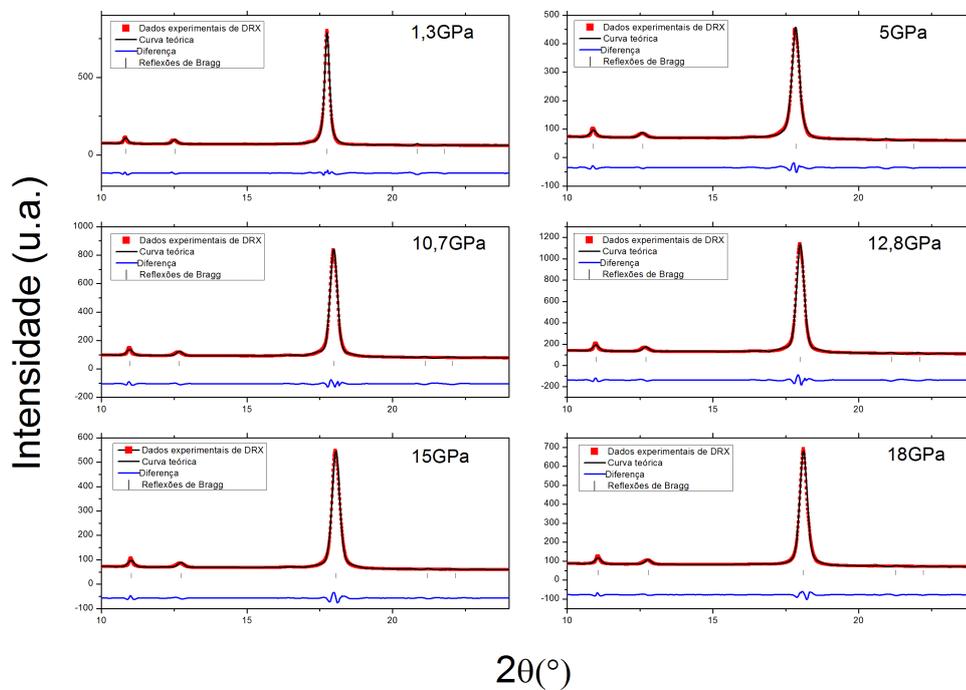


Figura 39: *Refinamento dos dados de DRX medidos a 30 K, nas pressões indicadas no quadro.*

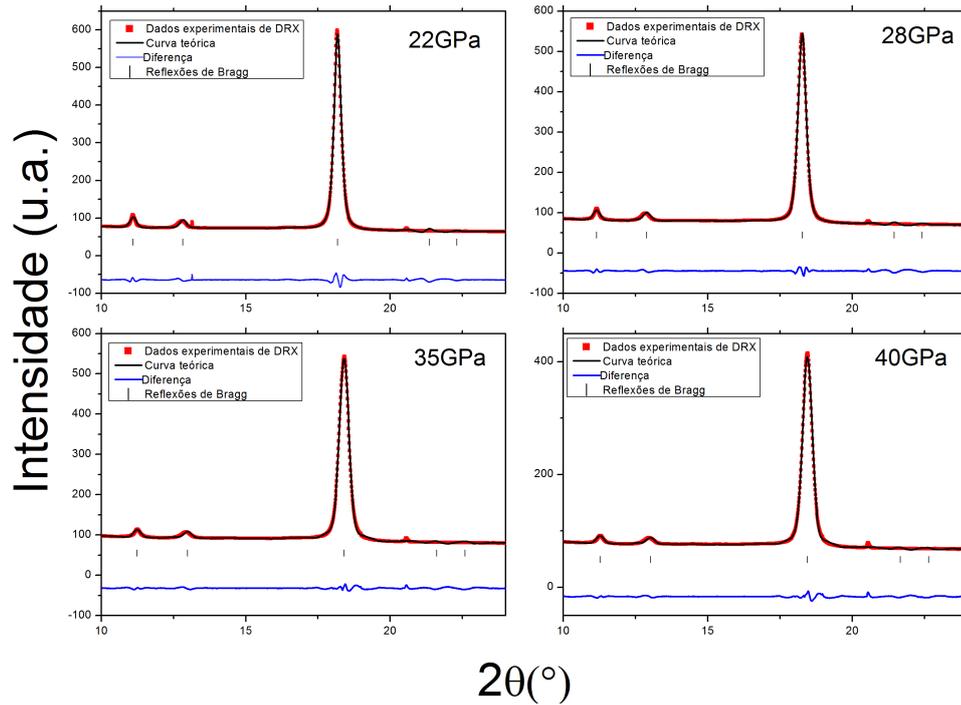


Figura 40: *Refinamento dos dados de DRX medidos a 30 K, nas pressões indicadas no quadro.*

Tabela 4: Parâmetros obtidos das medidas realizadas a 30 K

P(GPa)	a(Å)	V(Å ³)	Rp	Rwp	Re	χ^2
1,3	5,6827(2)	183,515(9)	8,6	7,35	30,2	5,92E-02
5	5,6541(2)	180,756(9)	8,07	6,05	35,1	2,97E-02
10,7	5,6104(2)	176,603(9)	9,16	7,07	27	6,83E-02
12,8	5,6044(2)	176,037(9)	9,88	7,41	22,9	1,05E-01
15	5,5875(2)	174,451(9)	9,01	6,87	33	4,33E-02
18	5,5708(2)	172,887(9)	7,46	6,03	28,9	4,36E-02
22	5,5496(2)	170,922(9)	7,63	6,18	30,7	4,06E-02
22	5,5490(2)	170,867(9)	7,5	6,09	26	5,46E-02
28	5,5234(2)	168,515(9)	6,09	4,75	31,4	2,28E-02
35	5,4818(2)	164,733(9)	7,46	5,09	33,1	2,36E-02
40	5,4691(2)	163,585(9)	7,7	5,16	38,6	1,79E-02

Da mesma forma como relatado no fim da sub-subseção anterior, as informações estruturais extraídas dos refinamentos nesse regime serão também utilizadas nas análises e discussões da subseção seguinte.

5.1.2.3 Região Ferromagnética (T=120 K)

Neste regime, foi obtida uma quantidade muito restrita de dados, limitando assim o poder de exploração desta sub-subseção. Portanto, mediante essa limitação e em confor-

midade com o descrito no princípio da sub-subseção anterior, figuras, gráficos e tabelas referentes ao regime ferromagnético serão brevemente apresentados, sendo destacadas as diferenças com relação aos resultados obtidos nos demais ordenamentos magnéticos.

A Figura 41 apresenta os dois padrões de difração medidos à temperatura de 120 K, submetidos a 1,3 e 10,3 GPa, respectivamente. Pode-se observar o deslocamento no sentido crescente dos ângulos das reflexões de Bragg, além disso, reflexões extras que serão abordadas em subseção posterior.

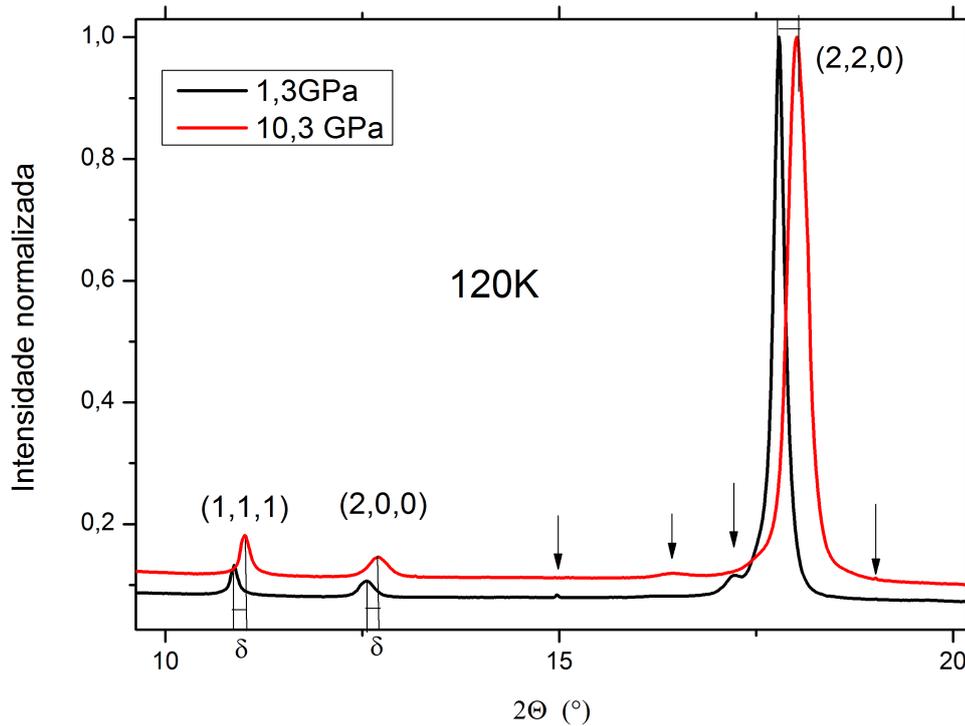


Figura 41: *Difratogramas das medidas realizadas a 120 K, com pressões de 1,3 e 10,3 GPa. É perceptível o deslocamento das reflexões de Bragg para a direita decorrente da crescente pressão aplicada. As setas pretas indicam picos estranhos às ligas Heusler.*

O refinamento dos padrões de DRX medidos a 120 K são mostrados na Figura 42. A Tabela 5 mostra os parâmetros estruturais da amostra e de qualidade do refinamento. O bom resultado do refinamento comprova a estabilidade da estrutura cúbica nesta temperatura em até, pelo menos, 10,3 GPa.

Tabela 5: Parâmetros obtidos do refino realizadas a 120 K

P(GPa)	a(Å)	V(Å ³)	R _p	R _{wp}	Re	χ ²
1,3	5,6846(2)	183,703(9)	11,6	9,97	30,1	1,10E-01
10,3	5,6109(2)	176,650(9)	8,12	6,75	26,2	6,65E-02

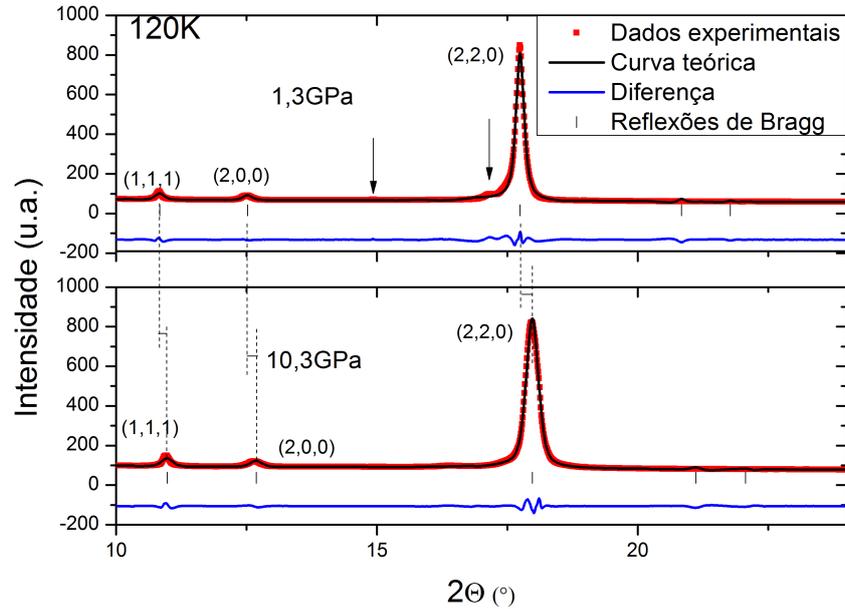


Figura 42: *Difratogramas a 120 K refinados; no difratograma de cima a amostra está submetida a pressão de 1,3 GPa; na de baixo a pressão é de 10,3 GPa. As setas pretas indicam picos estranhos às ligas Heusler.*

5.1.2.4 Evolução Térmica da rede

Pode-se realizar uma investigação a respeito da evolução térmica da rede do composto Fe_2MnSi , nas três temperaturas, submetido às pressões de aproximadamente 1,3 e 10,7 GPa. A Figura 43 apresenta, para os dois valores de pressão, o volume em cada uma das três temperaturas associadas aos três arranjos magnéticos estudados neste trabalho: 30 K (estado antiferromagnético), 120 K (estado ferromagnético) e 300 K (estado paramagnético). É possível perceber que, para uma dada pressão, o volume do material varia com a temperatura. A resposta volumétrica difere, sugerindo uma dependência direta do volume com o ordenamento magnético no qual o material se apresenta. Para ambos os valores de pressão, o volume é maior no regime ferromagnético, que é sutilmente maior do que no antiferromagnético, já o paramagnético apresenta o menor volume. Isso pode ser conferido com mais clareza nas Tabelas 6 e 7. No regime paramagnético, a mesma pressão é capaz de produzir uma deformação maior no material do que nos regimes antiferro ou ferromagnético. Isso está relacionado ao fato de que é mais difícil comprimir um sistema ordenado cooperativamente. O que pode ser entendido como uma resistência à compressão, ou uma pressão interna devido ao ordenamento magnético, o que é corroborado por J. F. Janak e A. R. Williams [60], que chamam o fenômeno de “Pressão de Magnetização”.

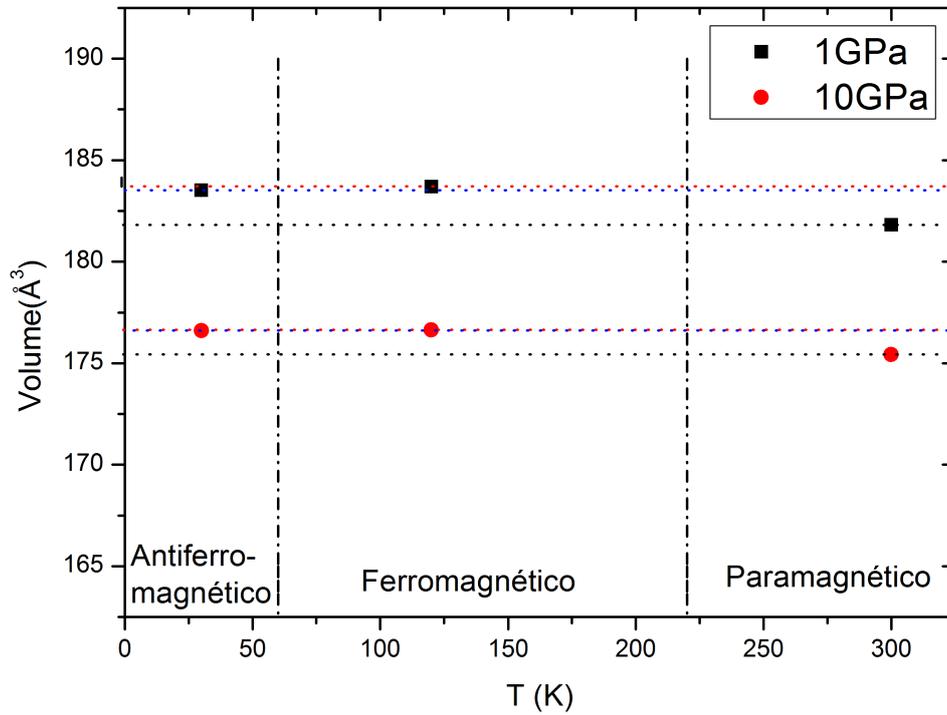


Figura 43: *Dados de volume, sob pressões aproximadas de 1 e 10 GPa, nos três regimes de temperatura. As linhas pontilhadas horizontais servem para ajudar na visualização da diferença entre os volumes. A linha preta é referente ao volume no regime paramagnético, a azul no regime antiferro e a vermelha no regime ferromagnético.*

Além disso, as observações sugerem ser mais difícil deformar um material ordenado ferromagneticamente do que o mesmo ordenado antiferromagneticamente.

Tabela 6: Evolução térmica do volume em ≈ 1 GPa

T(K)	Volume(\AA^3)	Erro(\AA^3)
30	183,515	0,009
120	183,703	0,009
300	181,815	0,009

Tabela 7: Evolução térmica do volume em $\approx 10,5$ GPa

T(K)	Volume(\AA^3)	Erro(\AA^3)
30	176,603	0,009
120	176,650	0,009
300	175,425	0,009

A Figura 44 mostra, para uma quantidade maior de dados, a dependência do volume com a temperatura para diversas pressões nos regimes paramagnético e antiferromagnético. As linhas pontilhadas horizontais servem para ajudar na visualização das diferenças entre os volumes, que podem ser também conferidas nas tabelas 8, 9 e 10, além das anteriormente citadas (tabelas 6 e 7).

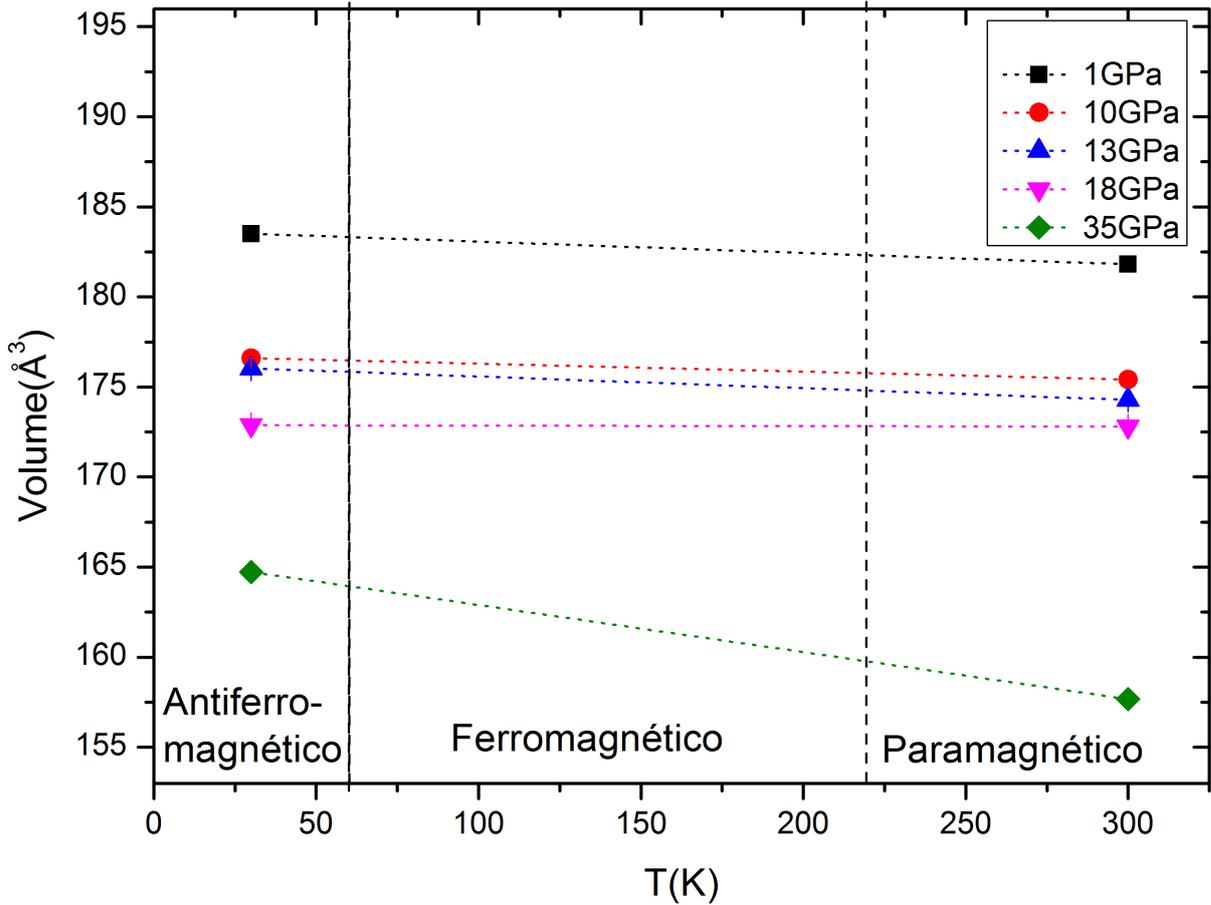


Figura 44: *Dados de volume, em função da temperatura, sob diversas pressões nos regimes paramagnético e antiferromagnético. As linhas pontilhadas horizontais servem para ajudar na visualização da diferença entre os volumes.*

Tabela 8: Evolução térmica do volume em ≈ 13 GPa

T(K)	Volume(Å ³)	Erro(Å ³)
30	176,037	0,009
300	174,287	0,009

Tabela 9: Evolução térmica do volume em 18 GPa

T(K)	Volume(\AA^3)	Erro(\AA^3)
30	172,887	0,009
300	172,809	0,009

Tabela 10: Evolução térmica do volume em 35 GPa

T(K)	Volume(\AA^3)	Erro(\AA^3)
30	164,733	0,009
300	157,673	0,009

As Figuras 45 e 46 apresentam destaques dos difratogramas, medidos nas três temperaturas, submetidos às pressões de aproximadamente 1 e 10 GPa, respectivamente. A primeira mostra que a baixas pressões, a intensidade relativa entre as reflexões (1, 1, 1) e (2, 0, 0) em cada um dos regimes, são, no mínimo, bem próximas.

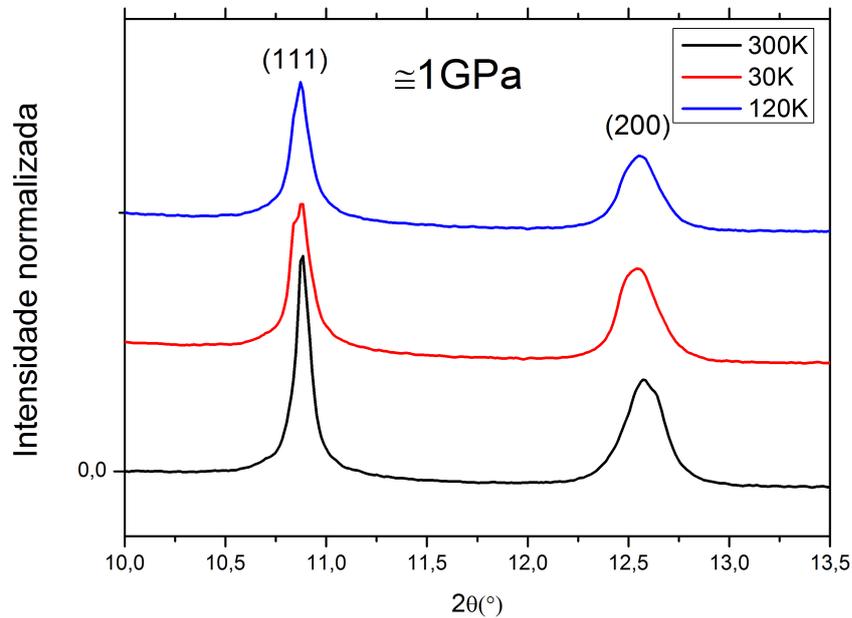


Figura 45: *Região de interesse dos difratogramas aumentada. A amostra está submetida à pressão de aproximadamente 1 GPa, nas três temperaturas.*

Se comparada com a Figura 46, pode-se perceber que o aumento da pressão ocasionou, no sistema não ordenado cooperativamente, uma mudança na relação entre as reflexões, ou seja, o decréscimo da intensidade da reflexão (1, 1, 1) relativo à (2, 0, 0).

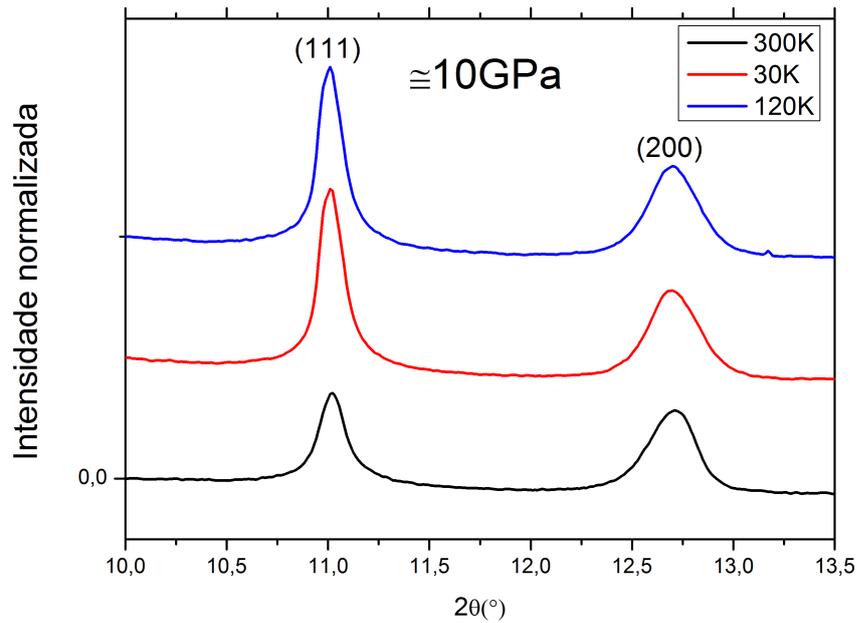


Figura 46: *Região de interesse dos difratogramas aumentada. A amostra está submetida à pressão de aproximadamente 10 GPa, nas três temperaturas.*

A Figura 47 apresenta destaques de difratogramas (nos regimes paramagnético e antiferromagnético) nos quais a amostra foi submetida a maiores intensidades de pressão: 13, 18 e 35 GPa. Nela pode-se perceber que a diminuição da intensidade relativa (1, 1, 1) ocorre também no regime ordenado cooperativamente, embora seja necessária uma maior pressão aplicada para que o fenômeno se manifeste.

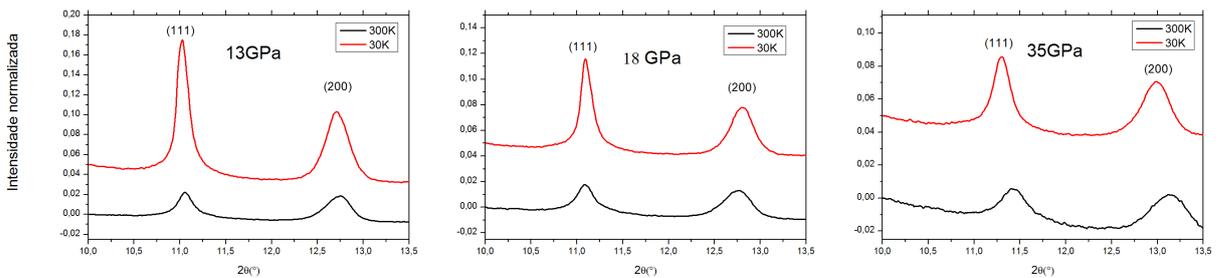


Figura 47: *Região de interesse dos difratogramas aumentada. A amostra está submetida às pressões de aproximadamente 13, 18 e 35 GPa, nos regimes paramagnético e antiferromagnético.*

Na tentativa de entender o fenômeno, serão apresentadas 4 inferências:

1) Baseado na relação existente entre espalhamento e densidade eletrônica de estados, pode-se inferir que uma maior hibridização, devida à redução do volume (consequente da aplicação de pressão), possa ser a origem da diminuição da intensidade da reflexão de Bragg (111). De outro modo, por apresentar volume menor, quando sujeito a uma mesma pressão, a fase não ordenada cooperativamente contempla maior hibridização dos orbitais

atômicos Fe-Mn e Mn-Mn, causando modificação da configuração eletrônica e interferindo diretamente no espalhamento da radiação, e portanto nas reflexões de Bragg.

2) Substituindo-se Al por Si no sítio Z do composto full-Heusler Co_2FeAl , Felser *et al.* perceberam um aumento da intensidade da reflexão (111) [19]. Considerando que essa substituição leva ao aumento do espaçamento entre os átomos de Mn (uma vez que o Si possui número atômico maior do que o Al) e que o aumento da pressão (diminuição do espaçamento entre os Mn) resulta em diminuição desta reflexão, pode-se inferir que esses fenômenos demandem uma explicação comum, a ser investigada.

3) Partindo da premissa de que, quando pressão é aplicada na amostra, ocorre uma diminuição do espaçamento entre os planos cristalográficos; e que essa distância é um parâmetro da Lei de Bragg (lei que descreve a relação de interferência construtiva que dá origem às reflexões no difratograma); se a pressão aplicada é não hidrostática, ou seja, anisotrópica, por causar uma variação não uniforme das distâncias entre os planos cristalográficos, é esperado que gere uma mudança não uniforme nas reflexões. Poderia ainda ser o caso de o material ser não-isotrópico sob pressão, ou seja, ainda que sujeito a uma pressão hidrostática, será mais comprimido em determinadas direções do que em outras; nesse caso, mais na direção dos planos (111) do que na dos planos (200).

Ainda nessa linha, uma modificação anisotrópica no distanciamento entre os planos cristalográficos pode introduzir alguma desordem na estrutura. Como citado na seção 3, a desordem do tipo DO_3 modifica a relação entre as reflexões (111), (200) e (220) [19].

5.1.3 Evolução Estrutural com Aplicação de Pressão

Sob posse dos resultados obtidos na subseção anterior, nesta será investigada a evolução estrutural do composto Fe_2MnSi com aplicação de pressão utilizando-se a Equação de Estado de Murnaghan (Equação 2.4).

A partir dos dados de volume obtidos dos refinamentos, foram construídos gráficos (Figuras 48 e 49) utilizando-se a EDE de Murnaghan, nos quais pode ser observada a evolução da estrutura do composto com aplicação de pressão, nas temperaturas de 30 e 300 K, respectivamente.

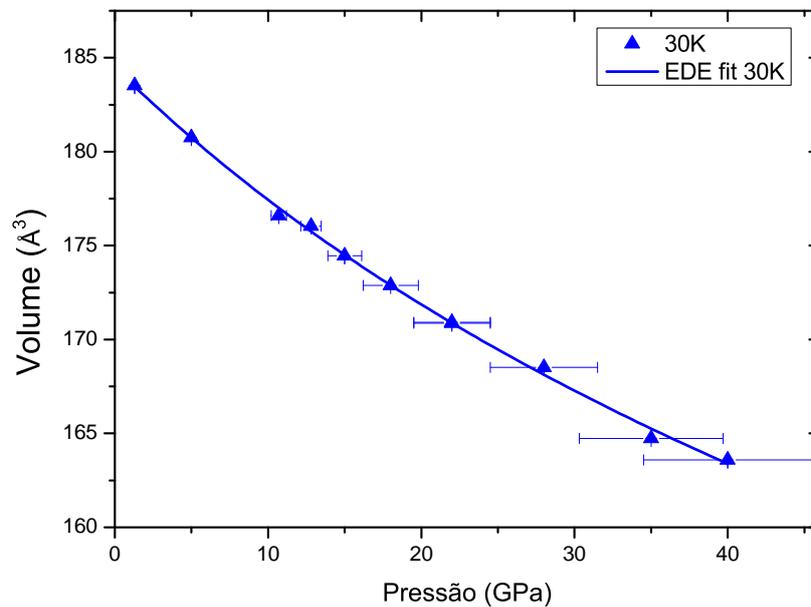


Figura 48: *Gráfico a 30 K do volume em função da pressão aplicada. Os triângulos representam os dados experimentais e a linha sólida o ajuste desses dados usando a EDE de Murnaghan.*

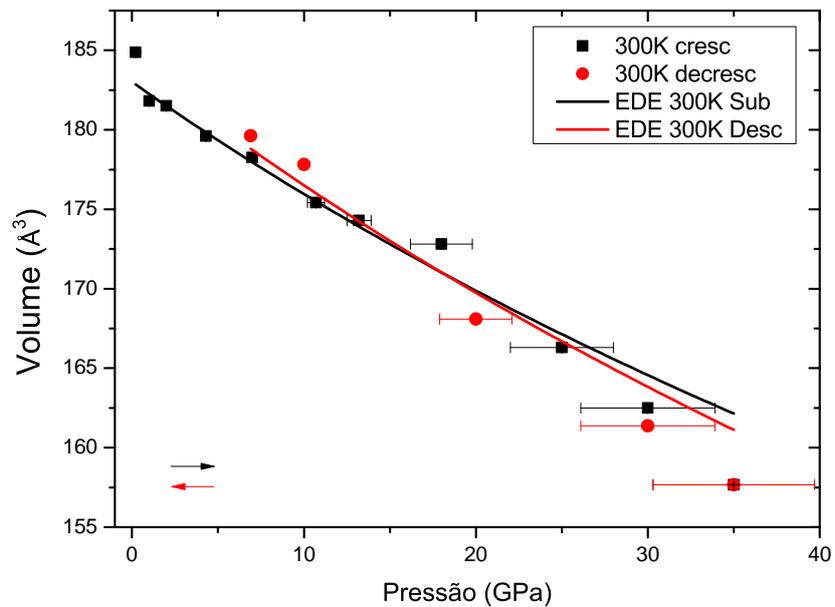


Figura 49: *Gráficos a 300 K do volume em função da pressão aplicada variando no sentido crescente (em preto) e no sentido decrescente (em vermelho). A linha sólida representa o ajuste desses dados usando a EDE de Murnaghan.*

Na Figura 49 há duas curvas, que representam o ciclo no qual as medidas foram realizadas a 300 K. A amostra estava inicialmente sujeita à pressão de 0,2 GPa, a partir da qual o módulo da pressão foi sendo aumentado (nos passos de pressão indicados na tabela 2) até o valor máximo de 35 GPa; posteriormente, foi realizado o processo inverso, no qual o módulo da pressão aplicada foi gradativamente diminuído (nos passos de pressão indicados na tabela 3) até a pressão mínima de 6,9 GPa. Os dados experimentais são bem descritos pela EDE de Murnaghan nas medidas realizadas a 30K, porém, razoavelmente descritos nas realizadas a 300K. É importante lembrar que a garantia da hidrostaticidade da pressão, nas circunstâncias nas quais foram realizadas as medidas, é em até cerca de 10,5 GPa. E nessa faixa de pressão, a EDE de Murnaghan descreve bem os dados experimentais em ambos os regimes de temperatura. Alguns parâmetros foram obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais, tais quais, o volume a pressão nula (V_0), o módulo de *bulk* (B_0) e sua derivada com relação à pressão B_0' . Estes são apresentados na Tabela 11. Os valores obtidos para esses parâmetros estão de acordo com os encontrados na literatura para o Fe_2MnSi [15–18], o que valida os resultados ora encontrados.

Tabela 11: Módulos de *bulk* obtidos a partir do ajuste dos dados pela EDE de Murnaghan, para as temperaturas de 30 e 300 K.

Parâmetro	30 K	300 K Sub	300 K desc
$V_0(\text{Å}^3)$	$184,5 \pm 0,3$	183 ± 1	184 ± 9
$B_0(\text{GPa})$	230 ± 14	240 ± 83	219 ± 352
$B_0'(\text{GPa})$	$5,6 \pm 0,8$	3 ± 6	3 ± 18

Para efeito de comparação, as três curvas foram graficadas na Figura 50. É importante notar que, para todas as pressões, o volume apresentado pelo sistema a 30 K é maior do que o volume do sistema a 300 K. Isso corrobora com a afirmação feita anteriormente de que há diferença nas compressibilidades entre sistemas ordenados e não ordenados cooperativamente.

5.1.4 Fases Espúrias

Mediante comparação com difratogramas de outros trabalhos, por exemplo o de Lima *et. al.* [67], realizados na mesma linha de luz, XDS, foi constatado que é comum o surgimento de picos referentes ao porta amostra nos difratogramas. A localização em 2θ no qual são encontrados corroboram com a hipótese de que os picos de reflexão extras encontrados nos difratogramas apresentados neste trabalho são referentes ao porta-amostra

utilizado no experimento. Uma análise qualitativa poderia ser apresentada, mas, como as reflexões são pouco intensas, não influenciariam nos resultados apresentados acima.

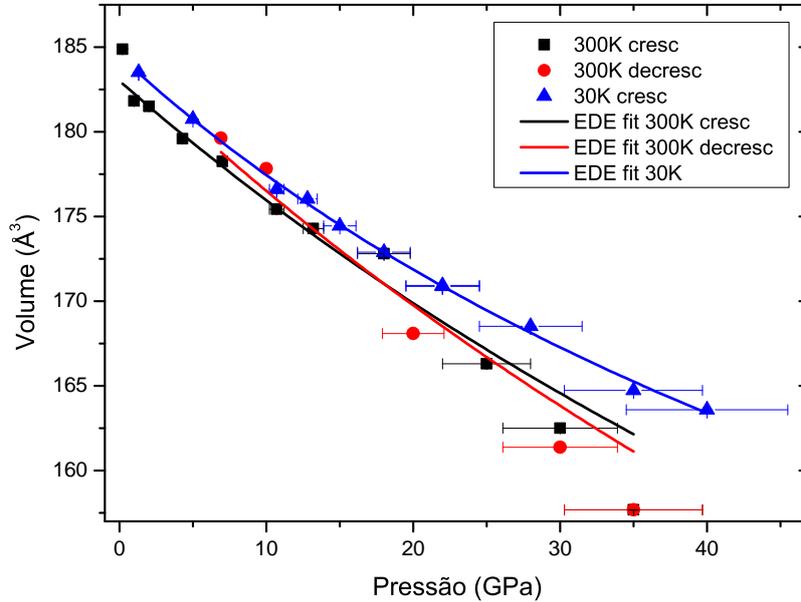


Figura 50: *Curvas de volume em função da pressão. As linhas representam os ajustes dos dados experimentais utilizando-se a EDE de Murnaghan, nos três regimes de temperatura.*

5.2 Propriedades Magnéticas

5.2.1 Evolução Térmica da Magnetização

As curvas de magnetização em função da temperatura são mostradas na Figura 51. As medidas foram realizadas sob os modos de resfriamento a campo nulo (*Zero field cooling-ZFC*) e resfriamento com campo (*Field cooling-FC*) de 200 Oe. De acordo com o reportado na literatura a respeito do comportamento do composto Fe₂MnSi a baixas temperaturas, pode-se perceber a ordem antiferromagnética induzida no composto devido à presença dos átomos de Mn; essa tendência é evidenciada nas duas curvas de magnetização, que apresentam uma bifurcação abaixo de T_R . Esta bifurcação, geralmente conhecida como irreversibilidade termomagnética, neste caso é devido à estrutura magnética inclinada dos átomos de Mn com respeito à magnetização média, conforme relatado teoricamente por Mohn e Supanetz [54].

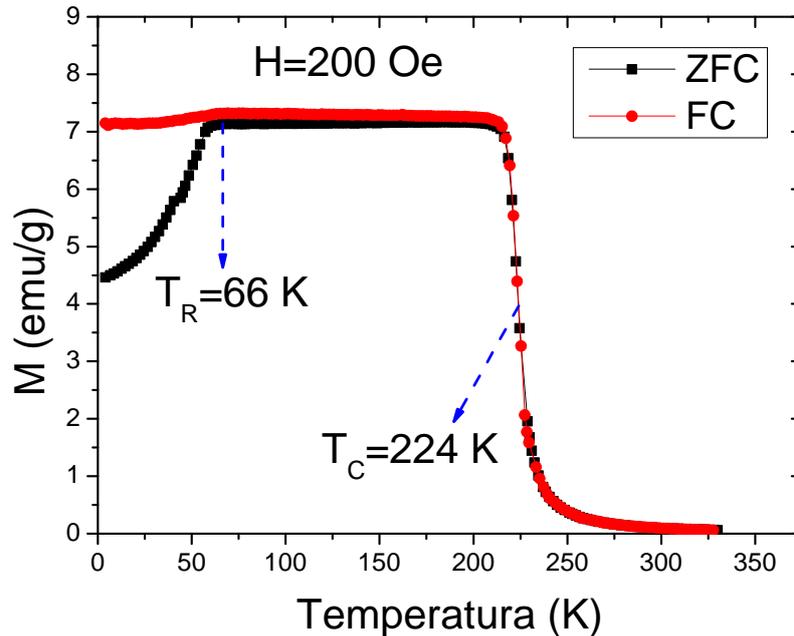


Figura 51: *Curva termomagnética do Fe_2MnSi sob campo magnético de 200 Oe. A curva em vermelho representa as medidas de magnetização (FC); e a preta representa as medidas (ZFC).*

Como o material entra na fase ordenada (antiferromagnética) vindo de uma fase também ordenada (ferromagnética) de temperatura mais alta, esta transição é também conhecida como fase magnética de re-entrada e a temperatura de transição é denominada como a temperatura de reentrada.

A inclinação dos momentos magnéticos do Mn à temperaturas abaixo de T_R é devida à cooperatividade antiferromagnética entre esses átomos. Na verdade, existe uma componente ferromagnética e outra antiferromagnética, perpendiculares entre si. A componente antiferromagnética na direção [111] (que num total, por se alinharem antiparalelamente, anulam sua contribuição para o momento magnético nessa direção) e a ferromagnética em direção perpendicular à [111] (mais especificamente na mesma direção, porém no sentido oposto ao da cooperatividade ferromagnética existente entre os átomos de Fe), que num total se somam e contribuem significativamente para o momento magnético total nesta direção. Pode-se dizer portanto que, abaixo de T_R o material apresenta ordenamento antiferromagnético entre os momentos dos átomos de Fe e as componentes ferromagnéticas dos momentos dos átomos de Mn como ilustrado na Figura 16. No processo de arrefecimento, quando T_C é atingida, mas T_R ainda não (consequentemente a cooperatividade ferromagnética entre átomos de um mesmo elemento químico ativada, mas não ainda a

antiferromagnética entre os átomos de Mn), todos os momentos magnéticos (tanto dos átomos de Fe quanto dos átomos de Mn) estão dispostos numa mesma direção. Quando T_R é atingida e conseqüentemente, a cooperatividade antiferromagnética evidenciada, há uma queda no módulo da magnetização total, uma vez que, agora há uma componente do momento magnético total dos átomos de Mn na direção [111]. A bifurcação das curvas *ZFC* e *FC* é devido ao fato de que, quando o material está sujeito a campo magnético no modo *FC*, a força devida a esse campo compete com a força de cooperação antiferromagnética, no sentido de alinhar os momentos magnéticos dos átomos de Mn na direção do campo magnético. Se o campo for suficientemente alto, espera-se que a magnetização de saturação seja alcançada, quando os momentos magnéticos dos átomos de Mn também estariam aproximadamente alinhados na direção do campo. Nas nossas medidas de *FC*, sob campo de 200 Oe, pode-se perceber ainda uma sutil queda para $T \leq T_R$.

Quando as ligas são arrefecidas na presença de um campo, alguns dos momentos inclinados se alinham na direção da magnetização média e, portanto, aumentam o momento magnético total das ligas, o que pode ser visto na curva *FC*. No modo *ZFC*, à medida que a temperatura aumenta, os momentos do Mn ganham energia térmica, que sobrepõe a energia de interação antiferromagnética, alinhando portanto os seus momentos; sendo assim, a magnetização média aumenta à temperaturas acima de T_R . Com o aumento do campo, a irreversibilidade termomagnética diminui na liga [84]. A dependência de temperatura anômala da magnetização foi encontrada na liga Fe_2MnSi por Ziebeckand [55], bem como por Nagano *et. al.* [85]. É claro a partir da Figura 51 que a fase antiferromagnética se torna sutil com a aplicação de um campo de 200 KOe. Esta é uma indicação clara do fato de que a fase antiferromagnética fica gradualmente suprimida pelo campo.

Os valores de $T_C = 224$ K e $T_R = 66$ K, obtidos empiricamente a partir da análise dos gráficos, estão de acordo com o estabelecido na literatura [13,26,69,81,84,86] e estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros magnéticos. Temperatura de reentrada (T_R), Temperatura de Curie (T_C), momentos efetivos experimental e calculado

	$T_R(\text{K})$	$T_C(\text{K})$	$\mu_{eff}(\mu_B/F.U)$	$\mu_{eff}(\mu_B/F.U)_{calc}$
Deste trabalho	66	224	1,87*	-
Ref [26]	65	228	2,00	2,99
Ref [69]	-	224	-	-
Ref [84]	60	230	2,2	-

*Obtido a partir da curva M(H) a 4K.

5.2.2 Evolução da Magnetização com o Campo

As curvas M versus H , mostradas na Figura 52, foram tomadas numa extensão de campo de -50 a 50 kOe em duas temperaturas ($T= 4$ e 300 K). A curva de baixa temperatura, na região de pequenos campos, apresenta um comportamento aparentemente linear, o que confirma o estado predominantemente antiferromagnético do material; pois, partindo da configuração inicial ilustrada na Figura 16, à medida que o campo é aumentado, maior poder tem a força, devida a esse campo, agindo sobre o momento do Mn (há uma espécie de competição entre a força do campo externo e a força de cooperatividade antiferromagnética) no sentido de alinhá-lo ao campo.

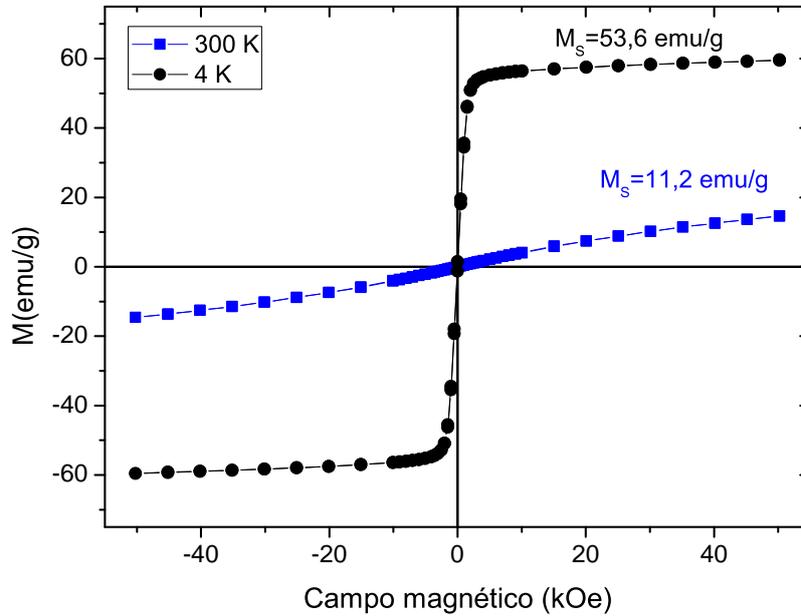


Figura 52: *Curvas de magnetização isotérmicas do Fe_2MnSi a 4 e 300 K numa extensão de campo de -50 a 50 kOe.*

No entanto, uma pequena histerese é observada quando essa região é aumentada, como mostra a Figura 53; apresentando remanência de aproximadamente 0,8 emu/g e pequeno campo coercivo de aproximadamente 22 Oe, característicos do estado ferromagnético, reforçando a afirmação de que apesar de predominantemente antiferromagnético, este possui também uma contribuição ferromagnética. Para intensidades de campo superiores, a curva é característica de ferromagneto mole, alcançando magnetização de saturação para pequeno valor de H (aproximadamente 3 kOe).

À temperatura ambiente, o comportamento é claramente paramagnético, como mos-

tra a Figura 53 apresentando uma curva que é função unívoca do campo aplicado, que por efeito de agitação térmica, alcança pequeno valor de magnetização máxima para o valor máximo de campo aplicado, se comparado com a ordem ferromagnética. O valor encontrado a 4 K para $M_S = 53,6$ emu/g o que equivale a $1,87 \mu_B/\text{f.u.}$ corrobora com resultados apresentados na literatura [26,69,84], o que valida o resultado obtido.

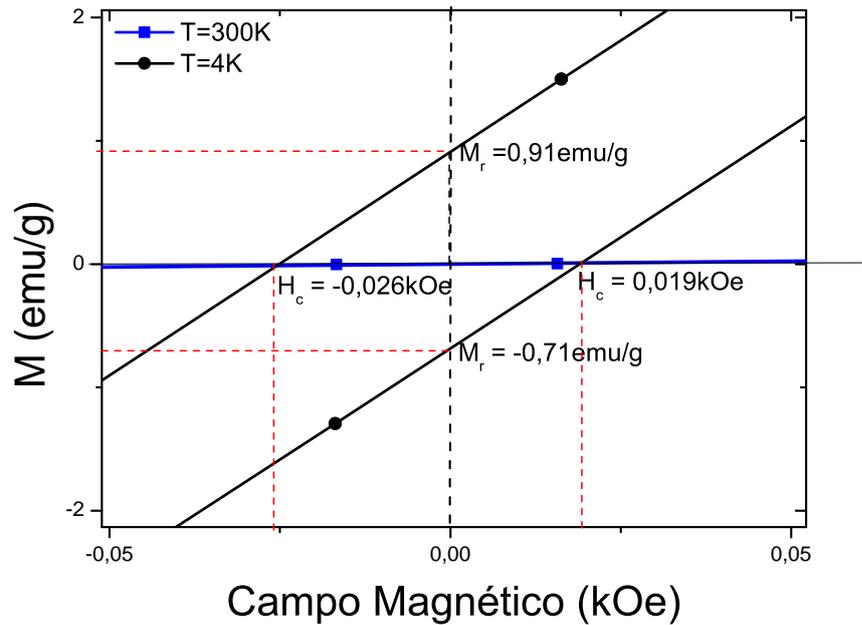


Figura 53: *Sutil histerese na isoterma a 4 K.*

6 *Conclusões e Perspectivas*

Uma amostra de Fe_2MnSi foi sintetizada e caracterizada por DRX convencional. Esta cristalizou-se na fase esperada $L2_1$, monofásica, e apresentou parâmetro de rede de acordo com o reportado na literatura. A mesma amostra foi caracterizada por DRX com luz síncrotron, submetida a diversas pressões em três temperaturas distintas; o ajuste dos dados pelo método de *Rietveld* revelou estabilidade da fase estrutural cúbica (grupo $Fm\bar{3}m$) até a pressão de aproximadamente 40 GPa. Os dados também foram ajustados a partir da EDE de Murnaghan; a curva experimental V_{XP} para o sistema ordenado cooperativamente mostrou ser a melhor descrita pela EDE de Murnaghan. Destes mesmos ajustes, foram extraídos os módulos de *bulk* e suas derivadas, que são compatíveis com o encontrado na literatura científica para o composto. Uma comparação entre as compressibilidades do composto, nas temperaturas referentes aos três ordenamentos magnéticos nos quais o Fe_2MnSi se apresenta (antiferro, ferro e paramagnético), indica uma dependência da compressibilidade com a ordem magnética, apresentando maior módulo no estado não ordenado cooperativamente. O acompanhamento da evolução dos difratogramas com a pressão a uma temperatura fixa, revelou que há uma diminuição progressiva da reflexão de Bragg referente ao plano (111), que se manifesta nos três regimes de temperatura analisados, mostrando-se independente da ordem magnética. Esta análise estrutural do Fe_2MnSi sob pressão constitui uma contribuição relevante para a comunidade científica, visto não haver relato na literatura de medidas ou análises desse composto na faixa de pressão efetuada neste trabalho. Com isso, este serve como base para modelos teóricos e, a partir da qual pode-se idealizar novas abordagens na exploração do comportamento desse composto sob altas pressões. A partir da análise de medidas magnéticas $M(T)$ e $M(H)$ do Fe_2MnSi foram identificados seus três tipos de ordenamento magnético e extraídos graficamente parâmetros magnéticos tais quais T_C , T_R , M_S , todos de acordo com os reportados na literatura; confirmando tais resultados. Embora o objetivo de induzir transição estrutural a fim de se obter uma nova fase estrutural para o composto Heusler não tenha sido alcançado através destas medidas, novas tentativas estão sendo realizadas.

Com esse mesmo objetivo amostras do composto Fe_2MnSi foram submetidas a tratamento térmico em 1000 K com pressão de 10 GPa, no “Institute of Metal Physics, Ekaterinburg 620137, Russia; Ural Federal University, Ekaterinburg, 620002, Russia”. Nestas amostras serão realizadas medidas de DRX e, se detectada transição de fase estrutural, uma série de outras medidas, como medidas de magnetização, susceptibilidade magnética, calor específico, dentre outras. De outro modo, constitui-se como sequência deste trabalho a análise de amostras do composto Fe_2MnSi , que foram tratadas termicamente sob pressão. Além disso, o entendimento desse estudo se ampliará com a realização de medidas de magnetização e análise da estrutura eletrônica de bandas sob pressão — vias de avanço complementares a esta pesquisa. Ademais são sugeridas novas medidas do mesmo composto com o meio transmissor de pressão adequado para realização das medidas a mais altas pressões, da ordem de 80 GPa.

Referências

- [1] RJ Vivas, SS Pedro, C Cruz, JCG Tedesco, AA Coelho, A Magnus G Carvalho, DL Rocco, and MS Reis. Multifunctional heusler alloy: experimental evidences of enhanced magnetocaloric properties at room temperature and half-metallicity. *arXiv preprint arXiv:1508.01828*, 2015.
- [2] E Şaşıoğlu, Leonid M Sandratskii, and Patrick Bruno. Role of conduction electrons in mediating exchange interactions in Mn-based heusler alloys. *Physical Review B*, 77(6):064417, 2008.
- [3] S Plogmann, T Schlathölter, J Braun, M Neumann, Yu M Yarmoshenko, MV Yablonskikh, EI Shreder, EZ Kurmaev, A Wrona, and A Ślebarski. Local moments in Mn-based heusler alloys and their electronic structures. *Physical Review B*, 60(9):6428, 1999.
- [4] Therese Eriksson, Lars Bergqvist, Till Burkert, Solveig Felton, Roland Tellgren, Per Nordblad, Olle Eriksson, and Yvonne Andersson. Cycloidal magnetic order in the compound IrMnSi. *Physical Review B*, 71(17):174420, 2005.
- [5] E Frikkee. Spin waves in the partly disordered B2 structure of Fe_3Al . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 8(6):L141, 1978.
- [6] KRA Ziebeck, PJ Webster, PJ Brown, and JAC Bland. The paramagnetic response of a localised metallic ferromagnet. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 24(3):258–266, 1981.
- [7] C Jiang, M Venkatesan, and JMD Coey. Transport and magnetic properties of Mn_2VAl : Search for half-metallicity. *Solid state communications*, 118(10):513–516, 2001.
- [8] J Boeuf, C Pfeleiderer, and A Faißt. Low-temperature properties of the semi-heusler compound CuMnSb. *Physical Review B*, 74(2):024428, 2006.
- [9] KRA Ziebeck and PJ Webster. Helical magnetic order in Ni_2MnAl . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(9):1756, 1975.
- [10] Claudia Felser and Atsufumi Hirohata. *Heusler Alloys*. Springer, 2015.
- [11] Lakhan Pal, Sachin Gupta, KG Suresh, and AK Nigam. Effect of Cr substitution on the magnetic and magnetic-transport properties of $Fe_2Mn_{1-x}Cr_xSi$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 115(17):17C303, 2014.
- [12] NR Checca, RJ Caraballo-Vivas, R Torrão, A Rossi, and MS Reis. Phase composition and growth mechanisms of half-metal heusler alloy produced by pulsed laser deposition: From core-shell nanoparticles to amorphous randomic clusters. *Materials Chemistry and Physics*, 196:103–108, 2017.

- [13] NR Checca, RJ Caraballo-Vivas, AA Coelho, A Rossi, NM Fortunato, F Mohseni, JN Gonçalves, JS Amaral, DL Rocco, and MS Reis. Experimental realisation of off-stoichiometric fe-mn-si full heusler alloy with hexagonal crystal structure by pulsed laser deposition. *Materials & Design*, 143:268–273, 2018.
- [14] Dieter Vollath. *Nanoparticles-Nanocomposites-Nanomaterials: An Introduction for Beginners*. John Wiley & Sons, 2013.
- [15] M Belkhouane, S Amari, A Yakoubi, A Tadjer, S Méçabih, G Murtaza, S Bin Omran, and R Khenata. First-principles study of the electronic and magnetic properties of Fe_2MnAl , Fe_2MnSi and $Fe_2MnSi_{0.5}Al_{0.5}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377:211–214, 2015.
- [16] Bothina Hamad, Jamil Khalifeh, Ibrahim Abu Aljarayesh, Claude Demangeat, Hu-Bin Luo, and Qing-Miao Hu. The electronic structure and spin polarization of $Fe_{3-x}Mn_xSi$ and $Fe_{3-y}MnSi_y$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 107(9):093911, 2010.
- [17] JR Miles, TF Smith, and TR Finlayson. Thermal expansion of Fe_2MnSi . *Australian journal of physics*, 41(6):781–790, 1988.
- [18] Xing-Feng Zhu and Lu Wang. Influence of Si substitution on structural, electronic and magnetic properties of Fe_2MnGa heusler compound. *The European Physical Journal B*, 90(4):64, 2017.
- [19] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1):1–50, 2011.
- [20] Gagandeep Aulakh. The evolution of the heusler compounds within the framework of emerging trends in condensed matter physics. *evolution*, 2(5), 2017.
- [21] RA De Groot, FM Mueller, PG Van Engen, and KHJ Buschow. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25):2024, 1983.
- [22] Shoji Ishida, Daisuke Nagatomo, Sinpei Fujii, and Setsuro Asano. Theoretical search of spintronic material in $Fe_2(Cr_{1-x}Mn_x)Si$ and $(Fe_{1-x}Co_x)_2MnSi$. *Materials transactions*, 49(1):114–119, 2008.
- [23] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66:174429, Nov 2002.
- [24] I Galanakis, Ph Mavropoulos, and Ph H Dederichs. Electronic structure and slater-pauling behaviour in half-metallic heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5):765, 2006.
- [25] Hem C Kandpal, Gerhard H Fecher, and Claudia Felser. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6):1507, 2007.

- [26] Luo Hongzhi, Zhu Zhiyong, Ma Li, Xu Shifeng, Liu Heyan, Qu Jingping, Li Yangxian, and Wu Guangheng. Electronic structure and magnetic properties of Fe_2YSi ($Y = Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) heusler alloys: a theoretical and experimental study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(22):7121, 2007.
- [27] I Galanakis, PH Dederichs, and N Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Physical Review B*, 66(17):174429, 2002.
- [28] Pascal Vinet, James H Rose, John Ferrante, and John R Smith. Universal features of the equation of state of solids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(11):1941, 1989.
- [29] Stig-Erik Nogva. High pressure equation of state for condensed phase thermodynamics. Master's thesis, NTNU, 2012.
- [30] FD Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9):244–247, 1944.
- [31] PT Wedepohl. Accuracy of the murnaghan equation compared with that of an exponential equation of state. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 10(1):43, 1977.
- [32] Kazuhiro Fuchizaki. Murnaghan's equation of state revisited. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(3):034601–034601, 2006.
- [33] Francis Birch. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 91(B5):4949–4954, 1986.
- [34] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11):809, 1947.
- [35] RS Chauhan, K Lal, and CP Singh. Inverted equations of state for solids under high pressures. *Indian journal of physics*, 85(9):1341, 2011.
- [36] Thomas G Plymate and James H Stout. A five-parameter temperature-corrected murnaghan equation for P-V-T surfaces. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 94(B7):9477–9483, 1989.
- [37] Sergio Machado Rezende. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [38] Neil W Ashcroft and N David Mermin. *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.
- [39] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*, 2003.
- [40] Mario Reis. *Fundamentals of magnetism*. Elsevier, 2013.
- [41] Oksana Gaier. *A study of exchange interaction, magnetic anisotropies, and ion beam induced effects in thin films of Co_2 -based Heusler compounds*. PhD thesis, PhD thesis, Ph. D. dissertation, Technical University of Kaiserslautern, 2009.

- [42] Tanja Graf, Frederick Casper, Jürgen Winterlik, Benjamin Balke, Gerhard H Fecher, and Claudia Felser. Crystal structure of new heusler compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 635(6-7):976–981, 2009.
- [43] Hem Chandra Kandpal, Vadim Ksenofontov, Marek Wojcik, Ram Seshadri, and Claudia Felser. Electronic structure, magnetism and disorder in the heusler compound Co_2TiSn . *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(6):1587, 2007.
- [44] Sergii Khmelevskiy, Andrei V Ruban, and Peter Mohn. Magnetic ordering and exchange interactions in structural modifications of Mn_3Ga alloys: Interplay of frustration, atomic order, and off-stoichiometry. *Physical Review B*, 93(18):184404, 2016.
- [45] WY Zhang, Parashu Kharel, S Valloppilly, R Skomski, and David J Sellmyer. Synthesis and magnetism of single-phase Mn-Ga films. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17E306, 2015.
- [46] Nobuyoshi Yamada, Hideki Sakai, Hideaki Mori, and Tetuo Ohoyama. Magnetic properties of Mn_3Ge . *Physica B+ C*, 149(1-3):311–315, 1988.
- [47] S Tomiyoshi, Y Yamaguchi, and T Nagamiya. Triangular spin configuration and weak ferromagnetism of Mn_3Ge . *Journal of magnetism and magnetic materials*, 31:629–630, 1983.
- [48] Kavungal Veedu Shanavas, Michael A McGuire, and David S Parker. Electronic and magnetic properties of Si substituted Fe_3Ge . *Journal of Applied Physics*, 118(12):123902, 2015.
- [49] Ajaya K Nayak, KG Suresh, AK Nigam, AA Coelho, and S Gama. Pressure induced magnetic and magnetocaloric properties in NiCoMnSb heusler alloy. *Journal of Applied Physics*, 106(5):053901, 2009.
- [50] J Kübler, AR William, and CB Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4):1745, 1983.
- [51] S Ishida, S Akazawa, Y Kubo, and J Ishida. Band theory of Co_2MnSn , Co_2TiSn and Co_2TiAl . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 12(6):1111, 1982.
- [52] Shoji Ishida, Yasunori Kubo, Junji Ishida, and Setsuro Asano. Electronic structures of the ferromagnetic heusler alloys. *Journal of the Physical Society of Japan*, 48(3):814–821, 1980.
- [53] Shoji Ishida, Junji Ishida, Setsuro Asano, and Jiro Yamashita. Band calculation of Cu_2MnAl . *Journal of the Physical Society of Japan*, 45(4):1239–1243, 1978.
- [54] P Mohn and E Supanetz. Spin ordering in $Fe_{3-x}Mn_xSi$ heusler alloys. *Philosophical Magazine B*, 78(5-6):629–636, 1998.
- [55] KAR Ziebeck and PJ Webster. The antiferromagnetic and ferromagnetic properties of Fe_2MnSi . *Philosophical Magazine*, 34(6):973–982, 1976.
- [56] S Yoon and JG Booth. Magnetic properties and structures of some ordered $(FeMn)_3Si$ alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 7(6):1079, 1977.

- [57] Y Mokrousov, G Bihlmayer, S Blügel, and S Heinze. Magnetic order and exchange interactions in monoatomic 3 d transition-metal chains. *Physical Review B*, 75(10):104413, 2007.
- [58] R Cardias, Attila Szilva, Anders Bergman, Igor Di Marco, MI Katsnelson, AI Lichtenstein, Lars Nordström, AB Klautau, Olle Eriksson, and YO Kvashnin. The bethe-slater curve revisited; new insights from electronic structure theory. *Scientific Reports*, 7(1):4058, 2017.
- [59] E Şaşıoğlu, LM Sandratskii, P Bruno, and I Galanakis. Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic heusler alloys. *Physical Review B*, 72(18):184415, 2005.
- [60] JF Janak and AR Williams. Giant internal magnetic pressure and compressibility anomalies. *Physical Review B*, 14(9):4199, 1976.
- [61] Peter J Webster. Heusler alloys. *Contemporary Physics*, 10(6):559–577, 1969.
- [62] JS Robinson, SJ Kennedy, and R Street. An investigation of the atomic and magnetic structure of mechanically alloyed using neutron diffraction and the rietveld method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(8):1877, 1997.
- [63] S Klotz, JC Chervin, P Munsch, and G Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7):075413, 2009.
- [64] Yang Ze-Jin, Gao Qing-He, Xiong Heng-Na, Shao Ju-Xiang, Wang Xian-Wei, and Xu Zhi-Jun. Pressure-induced magnetic moment abnormal increase in Mn_2FeAl and non-continuing decrease in Fe_2MnAl via first principles. *Scientific reports*, 7(1):16522, 2017.
- [65] Kenichi Takemura. Hydrostatic experiments up to ultrahigh pressures. *Journal of the Physical Society of Japan*, 76(Suppl. A):202–205, 2007.
- [66] M Louis Néel. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. In *Annales de Physique*, volume 12, pages 137–198, 1948.
- [67] FA Lima, ME Saleta, RJS Pagliuca, MA Eleotério, RD Reis, J Fonseca Júnior, B Meyer, EM Bittar, NM Souza-Neto, and E Granada. XDS: a flexible beamline for X-ray diffraction and spectroscopy at the brazilian synchrotron. *Journal of synchrotron radiation*, 23(6):1538–1549, 2016.
- [68] Richard Javier Caraballo Vivas. Preparação de intermetálicos e manganitas para aplicações do efeito magnetocalórico. *Dissertação, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense*, 2017.
- [69] SS Pedro, RJ Caraballo Vivas, VM Andrade, C Cruz, LS Paixão, C Contreras, T Costa-Soares, L Caldeira, AA Coelho, A Magnus G Carvalho, et al. Effects of ga substitution on the structural and magnetic properties of half metallic Fe_2MnSi heusler compound. *Journal of Applied Physics*, 117(1):013902, 2015.
- [70] Henrique Khan. Pmi-2201 difração de raios x 1 introdução.

- [71] John R Hook and Henry Edgar Hall. Solid state physics (the manchester physics series), 1991.
- [72] Michael Eckert. Max von laue and the discovery of x-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, 524(5):A83–A85, 2012.
- [73] William Henry Bragg, William Lawrence Bragg, et al. The reflection of x-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 88(605):428–438, 1913.
- [74] Charles Kittel. Introdução à física do estado sólido. LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [75] Vivian M^a Campus Soares de Andrade. Manganitas nanoestruturadas: um estudo do efeito magnetocalórico. *Dissertação, Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense*, 2015.
- [76] . <http://www.cn-ndt.com/en/xray/Diffractometer/31A720161215926.html>. [Online; accessed 19-december-2017].
- [77] K Syassen. Ruby under pressure. *High Pressure Research*, 28(2):75–126, 2008.
- [78] AP Hammersley, SO Svensson, M Hanfland, AN Fitch, and D Hausermann. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan. *International Journal of High Pressure Research*, 14(4-6):235–248, 1996.
- [79] Juan Rodríguez-Carvajal. Introduction to the program fullprof: refinement of crystal and magnetic structures from powder and single crystal data. *Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS): Saclay, France*, 2001.
- [80] V Niculescu, K Raj, TJ Burch, and JI Budnick. Correlation of the internal fields, magnetic moments, and site preferences in $Fe_{3-x}Mn_xSi$ alloys. *Physical Review B*, 13(7):3167, 1976.
- [81] L Zhang, E Brück, O Tegus, KH J Buschow, and FR De Boer. The crystallographic phases and magnetic properties of $Fe_2MnSi_{1-x}Ge_x$. *Physica B: Condensed Matter*, 328(3-4):295–301, 2003.
- [82] Koichi Momma and Fujio Izumi. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 41(3):653–658, 2008.
- [83] Delin Zhang, Binghai Yan, Shu-Chun Wu, Jürgen Kübler, Guido Kreiner, Stuart SP Parkin, and Claudia Felser. First-principles study of the structural stability of cubic, tetragonal and hexagonal phases in Mn_3Z (Z= Ga, Sn and Ge) heusler compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(20):206006, 2013.
- [84] Lakhan Pal, KG Suresh, and AK Nigam. Effect of Mn substitution on the magnetic and magneto-transport properties of $Fe_{3-x}Mn_xsi$ ($0 \leq x \leq 1.25$) alloys. *Journal of Applied Physics*, 113(9):093904, 2013.
- [85] T Nagano, S Uwanuyu, and M Kawakami. Magnetic properties of the Fe_2MnSi - and Fe_2VSi -based heusler alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 140:123–124, 1995.

- [86] T Ersez, SJ Kennedy, and TJ Hicks. Determination of the direction of the antiferromagnetic modulation below the low-temperature re-ordered regime in Fe_2MnSi . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 7(44):8423, 1995.