



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Estudo do Comportamento Magnético de Ligas Heusler
 $X_2YZ (L2_1) Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, $T = Cr, V$ e Mn
e do Sistema $Fe_{1-x}Ru_x$.

WALMIR ENO PÖTTKER

Florianópolis
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

WALMIR ENO PÖTTKER

**Estudo do Comportamento Magnético de Ligas Heusler
 X_2YZ ($L2_1$) $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, $T = Cr, V$ e Mn
e do Sistema $Fe_{1-x}Ru_x$.**

Tese elaborada sob orientação do Dr. Clederson Paduani e apresentada à
Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Física.

**Florianópolis
2009**

**Estudo do Comportamento Magnético de Ligas Heusler
 $X_2YZ (L2_1) Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, $T = Cr, V$ e Mn
e do Sistema $Fe_{1-x}Ru_x$.**

Walmir Eno Pöttker

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Clederson Paduani
Orientador

Prof. Dr. Valderes Drago
Física - UFSC

Prof^a. Dr^a. Françoise Toledo Reis
Física - UFSC

Prof. Dr. João Carlos Krause
DCET - URI
Membro Externo

Prof. Dr. José Domingos Ardisson
Física - CDTN
Membro Externo

Florianópolis, SC, 10 de dezembro de 2009.

Dedico este trabalho a minha esposa Luciana, pessoa com a qual mais compartilhei minhas angústias e anseios, e que sempre me apoiou em tudo e aos meus filhos Chris e Lulu.

Agradecimentos

Agradeço especialmente ao Professor Dr^o Clederson Paduani por sua grande motivação em fazer pesquisa, pelos incentivos, discussões de resultados e sugestões no decorrer deste trabalho e pela amizade durante este tempo.

Ao Professor Dr^o Armando Takeuchi pelas medidas realizadas no magnetômetro VSM do CBPF.

Ao Professor Dr^o José Domingos Ardisson do CDTN pelas medidas de espectroscopia Mössbauer em baixa temperatura e de EDS.

A Professora Dr^a Maria Irene Ioshida da UFMG pelas medidas de TG e DSC.

Ao Professor Dr^o Jacob Schaf da UFRGS pelas medidas realizadas no magnetômetro SQUID.

Ao Professor Dr^o Carlos Samudio Pérez da UPF pelo auxílio nos ajustes dos espectros Mössbauer das amostras e pelas valiosas sugestões e discussões.

Ao professor Dr^o Roberto Cid Fernandes Coordenador do Curso de Pós Graduação em Física, pelo apoio e motivação na continuidade deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos do LABMAG-UFSC, João Alberto, Alencar e França.

Enfim, a todos que de forma indireta ou direta contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais e magnéticas de ligas Heusler X_2YZ com estrutura $(L2_1)$ para o sistema $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, com $T = Cr, V$ e Mn e $x = -0,1; 0,0$ e $0,1$. Os compostos foram obtidos através da fusão em arco voltaico em atmosfera de ar e caracterizados pelas técnicas experimentais de: difração de raios X, magnetização, termogravimetria e espectroscopia Mössbauer. Nas regiões analisadas, todas as ligas apresentaram a estrutura $L2_1$ e uma segunda fase minoritária identificada como tetragonal de face centrada (*fcc*). A fase majoritária ($L2_1$) apresentou comportamento ferromagnético à temperatura ambiente nas ligas dos sistemas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ e $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$, e a baixa temperatura na liga $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$. Em 4,2 K foi observado comportamento magnético de *vidro de spin* na maioria das ligas. Incluímos aqui também um estudo referente à substituição parcial de Fe por átomos de Ru, no sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ em $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,30; 0,50$ e $0,70$. Utilizamos como técnica de análises a espectroscopia Mössbauer, difração de raios X, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial. Nossos resultados mostraram que as ligas com $x \leq 0,30$, apresentam estrutura de rede cúbica de corpo centrado (*bcc*) e comportamento ferromagnético à temperatura ambiente (RT). Por outro lado, para $x \geq 0,30$ as ligas são hexagonais (*hcp*) e paramagnéticas a RT. Além disso, o volume médio por átomo na fase *hcp* é aproximadamente 3 vezes maior quando comparado com a fase *bcc*. Este aumento no volume da célula unitária, provoca mudanças na fase cristalográfica e um colapso no campo magnético hiperfino e na distribuição quadrupolar dos sítios de ferro.

Abstract

In this work, its was done research on the structural and magnetic properties of Heusler alloys with X_2YZ structure ($L2_1$) for the system $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, with $T = Cr, Mn$ and V $x = -0.1, 0.0$ and 0.1 . The compounds were obtained through arc-melting in an atmosphere of air and characterized by experimental techniques: X-ray diffraction, magnetization, Mössbauer spectroscopy and thermogravimetry. In the regions surveyed, all alloys showed the $L2_1$ structure and a second phase identified as minority face-centered tetragonal (fct). The major phase ($L2_1$) showed a ferromagnetic at room temperature in alloys systems $Fe_{2-x}Cr_{1-x}Al$ and $Fe_{2.5-x}V_{1+x}Al_{0.5}$, and low temperature in the league $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$. At 4.2 K was observed magnetic behavior of spin glass in most alloys. It was also investigated the partial substitution of Fe atoms by Ru in the system $Fe_{1-x}Ru_x$ at $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.10, 0.30, 0.50$ and 0.70 . We used the technique of analysis espectroscotpia Mössbauer, X-ray diffraction, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Our results showed that the alloys with $x \leq 0.30$, the network structure have body-centered cubic (*bcc*) and ferromagnetic behavior at room temperature (RT). Other hand, for $x \geq 0.30$ the alloys are hexagonanais (*hcp*) and paramagnetic at RT. Moreover, the average volume per atom in the *hcp* phase and approximately 3 times higher compared with the *bcc* phase. This increase in unit cell volume, produces changes in the crystallographic phase and a collapse in the magnetic hyperfine and quadrupole distribution of sites of iron.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	23
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
COMPOSTOS INTERMETÁLICOS	27
FASE DE LAVES	27
AS LIGAS HEUSLER.....	28
2.1.1 Composição estequiométrica.....	28
2.1.2 Estrutura Cristalográfica.....	29
2.1.3 Magnetismo e comportamento magnético das Ligas Heusler	32
LIGAS Fe-Cr	34
LIGAS Fe-V	36
LIGAS Fe-Mn.....	37
LIGAS Fe-Ru.....	39
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	41
PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
3.1.1 Fusão	41
3.1.2 Tratamento Térmico	41
DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.1.3 Difração de Raios X (DRX)	42
3.1.4 Espectroscopia Mössbauer (MS).....	43
3.1.5 Magnetômetro SQUID	44
3.1.6 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	44
3.1.7. Análise Termogravimétrica (TG)	44
3.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	45
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	47
O SISTEMA $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$	47
4.1.1 Difração de Raios X	47
4.1.2 Magnetização.....	50

4.1.3 Termogravimetria.....	53
4.1.4 Espectroscopia Mössbauer	54
O SISTEMA $Fe_{2+x}V_{1-x}Al$	58
4.1.5 Difração de Raios X.....	58
4.1.6 Magnetização	61
4.1.7 Termogravimetria.....	64
4.1.8 Espectroscopia Mössbauer	66
O SISTEMA $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$	68
4.1.9 Difração de Raios X.....	68
4.1.10 Magnetização	71
O SISTEMA $Fe_{1-x}Ru_x$	76
4.1.11 Difração de Raios X.....	76
4.1.12 Termogravimetria.....	78
4.1.13 Calorimetria Exploratória Diferencial.....	80
4.1.14 Espectroscopia Mössbauer	81
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
ANEXO A Comportamento Magnético <i>Vidro de Spin</i>.....	97
ANEXO B Artigo: Mössbauer effect and magnetization studies of $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ system in the $L2_1 (X_2YZ)$ structure.	103
ANEXO C Artigo: Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5} (X_2YZ)$ Heusler alloys.....	115
ANEXO D Artigo: A study of $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$ alloys: Structural and magnetic properties.	123
ANEXO E Artigo: Mössbauer effect studies of disordered Fe-Ru alloys.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de fases para o sistema Ferro – Alumínio [14]...	28
Figura 2.2: Ocupação dos sítios em ligas Heusler. Os elementos químicos destacados na cor vermelha representam os elementos do sítio X, na cor azul os elementos do sítio Y e por sua vez os sítios Z na cor verde [21].	29
Figura 2.3: Estrutura Heusler $L2_1$ [1, 18].	29
Figura 2.4: Representação esquemática da estrutura $C1_b$ da composição estequiométrica XYZ, círculos pontilhados representam as vacâncias nos sítios C da posição X [21].	31
Figura 2.5: Representação esquemática das estruturas: (a) tipo B_2 com desordem química Y e Z e (b) tipo A_2 com desordem química nos sítios X e Z ou X e Y [21].	31
Figura 2.6: Curva de Bethe-Slater representando a variação da integral de troca (J) em função do espaçamento interatômico r_{ab} e o raio dos níveis eletrônicos semi-preenchidos r_d [24].	34
Figura 2.7: Diagrama de fases Fe-Cr [14].	35
Figura 2.8: Diagrama de fases Fe-V [14].	36
Figura 2.9: Diagrama de fases Fe-Mn [14].	38
Figura 2.10: Diagrama de fases Fe-Ru [50].	40
Figura 4.1: Difractogramas das ligas do sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ em $x = 0,10$; 0 e $-0,10$, comparados com a estrutura $L2_1$ simulada. As setas indicam a fase <i>fcc</i> .	49
Figura 4.2: Ciclos de Histerese, obtidos no magnetômetro VSM, para as ligas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ na temperatura de $4,2K$.	51
Figura 4.3: Magnetização em função da temperatura $M(T)$ para as ligas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$.	52
Figura 4.4: TG das ligas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$.	54
Figura 4.5: Espectros Mössbauer para as ligas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ na temperatura ambiente.	55

Figura 4.6: Espectros Mössbauer para as ligas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ na temperatura de 23 K.....	57
Figura 4.7: Difratomogramas para as ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ em $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$, as setas indicam a fase <i>fct</i>	60
Figura 4.8: Ciclos de Histerese para as ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ em $x = 0$; $0,1$ e $0,2$, na temperatura de 4,2K obtidos por VSM sob campo externo de 1,5 T.	62
Figura 4.9: Magnetização em função da temperatura $M(T)$ obtidas através da técnica SQUID sob um campo externo de 2 mT, para as ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ em $x = 0,0$, $0,1$ e $0,2$	64
Figura 4.10: Transições de fase obtidas com TG das ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ em $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$	65
Figura 4.11: Espectros Mössbauer para as ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ na temperatura ambiente.....	66
Figura 4.12: Difratomogramas das ligas $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$ em $x = 0,1$; $0,0$ e $-0,1$, as setas indicam a fase <i>fct</i>	70
Figura 4.13: Magnetização em função da temperatura $M(T)$ para as ligas $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$, sob um campo de 2 mT obtidas no magnetômetro SQUID.	72
Figura 4.14: Isotermas Magnéticas em função do campo magnético aplicado para as ligas $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$ em $x = 0,1$; 0 e $-0,1$ nas temperaturas de 4,2K e 300 K.....	74
Figura 4.15: Difratomogramas de raios X do sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ em $x = 0,02$; $0,04$; $0,06$; $0,10$; $0,30$; $0,50$ e $0,70$, obtidos em temperatura ambiente.....	77
Figura 4.16: Estrutura cristalina em função da composição do sistema $Fe_{1-x}Ru_x$: (a) parâmetros de rede da fase <i>bcc</i> ; (b) parâmetros de rede <i>a</i> (triângulo) e <i>c</i> (círculos) da fase <i>hcp</i>	78
Figura 4.17: Transições de fases, obtidas com uma magnetobalança, das ligas $Fe_{1-x}Ru_x$ para $x < 0,30$	79
Figura 4.18: Curvas de DSC resfriada a taxa de 10 K/min, para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ em $x \geq 0,30$, na fase <i>hcp</i>	80
Figura 4.19: Espectro Mössbauer obtido na temperatura de 300 K, para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ no intervalo de $x < 0,30$	81

Figura 4.20: Espectro Mössbauer obtido na temperatura de 300 K para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ no intervalo de $x \geq 0,30$	82
Figura 4.21: Espectro Mössbauer, obtido na temperatura de 77 K, para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ no intervalo de $x < 0,30$	84
Figura 4.22: Espectro Mössbauer obtido na temperatura de 77 K, para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ no intervalo de $x \geq 0,30$	85
Figura 4.23: Esquerda: comportamento do campo magnético hiperfino médio em função da concentração de Ru. Direita: Desdobramento quadrupolar médio.	86
Figura A.1: Magnetização nos processos ZFC e FC em função da temperatura para Cu(Mn 3,5% at.) sob um campo externo de $H = 1$ Oe. Nesta medida é possível observar um pico agudo que denota a temperatura de congelamento dos spins (T_f) e o fenômeno de irreversibilidade magnética na fase ordenada, que é evidenciada pela diferença entre as curvas ZFC e FC [61]......	100
Figura A.2: Medidas de susceptibilidade AC em fase (χ') no processo FC para CuMn em função da temperatura. Medidas realizadas em frequências: (\square) 1,33 kHz; (\square) 234 Hz; (\times) 10.4 Hz e (\square) 2,6 Hz [59].	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Posições cristalográficas da estrutura da liga Heusler [22].	30
Tabela 2.2: Resumo das características dos quatro prováveis tipos de ligas Heusler.	32
Tabela 4.1: Parâmetro de rede, volume da célula unitária das ligas $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ em $x = 0,10$; 0 e $-0,10$.	48
Tabela 4.2: Magnetização de saturação ($\mu_0 M_s$) e momento de saturação (μ_s) a 4,2K do sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$.	50
Tabela 4.3: Temperaturas de Curie obtidas por TG para o sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$.	53
Tabela 4.4: Parâmetros Mössbauer do campo hiperfino médio e campo mais provável, ajuste realizado com distribuição de campo hiperfino, para o sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ com $x = 0,10$; 0 e $-0,10$ na temperatura de 300 K e a 23 K.	56
Tabela 4.5: Parâmetro de rede das ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ em $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$.	61
Tabela 4.6: Magnetização de saturação (M_s) a 4,2K do sistema $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$.	61
Tabela 4.7: Temperaturas de Curie obtidas por TG e SQUID para o sistema $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$.	63
Tabela 4.8: Parâmetros Mössbauer oriundos do singleto para as ligas $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ com $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$ na temperatura ambiente.	68
Tabela 4.9: Parâmetro de rede das ligas $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$ em $x = 0,10$; $0,0$ e $-0,10$.	69
Tabela 4.10: Temperaturas de Curie, de Néel obtidas no magnetômetro SQUID e a magnetização de saturação, pela técnica VSM, para o sistema de $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$ em $x = 0,10$; $0,0$ e $-0,10$.	73

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

As primeiras observações de compostos intermetálicos foram realizadas pelo químico Karl Karsten apud [1], que em 1839 publicou a descoberta de uma descontinuidade ocorrida na ação de ácidos em ligas de cobre e zinco com composição equiatômica, o que sugeria a presença de um composto.

Contribuições importantes na classificação de intermetálicos, utilizando técnicas termodinâmicas, foram realizadas por Tammann apud [2], que em 1919 estudando o efeito do ácido nítrico em ligas Cu-Au em composição equiatômica sob tratamento térmico resistiam ao ataque ácido, concluindo que certos compostos em proporção atômica simples consistiam da formação de estruturas ordenadas formadas de soluções sólidas desordenadas em alta temperatura [1, 2].

Os compostos intermetálicos são materiais que apresentam estruturas cristalinas ordenadas, com ligações fortes entre átomos diferentes, e conseqüentemente, elevado ponto de fusão. Suas propriedades nobres em altas temperaturas tais como elevada resistência mecânica, capacidade de reter esta resistência dentro de uma ampla faixa de temperaturas e alto módulo de elasticidade, têm despertado interesse associado a aplicações estruturais em altas temperaturas [2]. A investigação do comportamento magnético também tem recebido uma particular atenção na pesquisa durante as últimas décadas.

Em 1903 Friedrich Heusler sintetizou ligas que apresentavam ferromagnetismo, a partir de elementos não magnéticos. As primeiras ligas investigadas foram as do sistema Cu_2MnAl e Cu_2MnSn [3]. Posteriormente, investigações demonstraram que as propriedades magnéticas destas ligas estavam relacionadas com a sua estrutura química e à ordem magnética dos átomos de manganês em uma estrutura cúbica [1, 3]. As ligas Heusler despertam grande interesse na atualidade, uma vez que apresentam uma estrutura ordenada com propriedades magnéticas (magnetização de saturação, força coerciva, campos hiperfinos, temperaturas de transição magnética, etc), que podem ser alteradas quando alteramos a sua composição química ou pelo tratamento térmico empregado [4].

As ligas Heusler são a designação dada a compostos intermetálicos ternários, que possuem composição estequiométrica

X_2YZ , onde em geral X é um metal de transição (3d) ou metal nobre; Y um metal de transição *nd* ou *nf* e Z é um metal *sp*. Com tratamento adequado estas ligas se ordenam na estrutura cúbica $L2_1$, também conhecida como estrutura de Heusler [4].

Em 1983, Groot e colaboradores [5] desenvolveram uma nova classe de materiais, os ferromagnetos semi-metálicos, descobertos nas ligas de NiMnSb e PtMnSb de estrutura $C1_b$. Assim podemos classificar a ligas Heusler em “*half Heusler*”, composição XYZ, ou “*full Heusler*” (X_2YZ), esta última pode ser referenciada simplesmente como “ligas Heusler”.

As ligas Heusler tem sido intensamente estudadas por que fornecem uma oportunidade para investigar os efeitos de ordem estrutural sobre as propriedades magnéticas das ligas; e mais recentemente em face às aplicações tecnológicas como magnetoresistência gigante, efeito magnetocalórico, efeito de *Exchange Bias*, válvulas de spin, junções de tunelamento magnético e injetores de spin [6, 7].

Algumas ligas Heusler podem exibir efeitos de memória de forma, (*Magnetic Shape Memory Effect*) intimamente relacionado com a transição estrutural austenítica ($L2_1$) para a fase martensítica (tetragonal ou ortorrômbica), a baixas temperaturas. Este comportamento possibilita investigar aplicações interessantes em efeitos magnetocalóricos normais e inversos, bem como, transições estruturais induzidas por campo magnético [8, 9, 10].

Embora uma parte considerável do trabalho esteja dedicada ao estudo das ligas Heusler, estaremos investigando também o sistema FeRu, com poucos resultados teóricos e experimentais na literatura. A principal investigação neste sistema é observar os efeitos que ocorrem no volume da célula unitária e o comportamento magnético das ligas com o acréscimo do Ru na matriz *bcc* do Fe.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades estruturais e magnéticas de ligas Heusler X_2YZ com estrutura ($L2_1$) para o sistema $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, com T = Cr, V e Mn em $x = -0,1; 0,0$ e $0,1$. Incluímos aqui também, um estudo referente à substituição parcial de Fe por átomos de Ru, no sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ em $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,30; 0,50$ e $0,70$. Os sistemas de ligas aqui investigados foram caracterizados com as técnicas experimentais de difração de raios-X (DRX), Espectroscopia Mössbauer (EM) na temperatura ambiente e em baixas temperaturas, análise termogravimétrica (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e medidas de magnetização.

O trabalho é descrito em cinco capítulos, sendo que na introdução, introduzimos alguns conceitos básicos e a proposta do nosso trabalho. No capítulo 2 são abordados aspectos teóricos necessários para a análise e interpretação de nossos resultados e uma revisão sobre os materiais intermetálicos. O capítulo 3 descreve as técnicas de preparação usadas para a síntese dos compostos das ligas Heusler e do sistema Fe-Ru, e as principais técnicas experimentais envolvidas neste trabalho. No capítulo 4, detalhamos os resultados experimentais e a discussão para as diferentes séries de amostras sintetizadas. No capítulo 5, conclusões. Nos anexos, acrescentamos uma descrição do comportamento de vidro de spin, e os artigos publicados referente a este trabalho.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

COMPOSTOS INTERMETÁLICOS

Compostos intermetálicos pertencem a uma classe de materiais, que possuem na fase ordenada dois ou mais elementos metálicos, onde os diferentes átomos ocupam sítios específicos na estrutura cristalina. Normalmente apresentam estruturas ordenadas e possuem alta resistência à deformação, alto ponto de fusão, quebradiço, baixa ductibilidade, subredes quimicamente distintas, e em alguns casos, alta resistência a corrosão (Al, Ti, Cr ou Si) [11, 12, 13].

Devido à posição intermediária, as propriedades dos intermetálicos são altamente influenciadas por pequenas mudanças no sistema. Isto quer dizer que pequenas variações na microestrutura podem significar grandes alterações na tenacidade e ductibilidade do intermetálico formado [12].

Na formação dos intermetálicos, estes recebem denominações relativamente comuns, como: Fase de Laves (NbFe_2), ligas Heusler, compostos de titânio, níquel, ferro e etc [12].

A figura 2.1, apresenta o diagrama de fase do sistema intermetálico Fe/Al, no qual estão indicadas as diversas fases presentes. Conforme o diagrama de fases, formam-se 5 tipos de fases intermetálicas estáveis (FeAl , FeAl_2 , Fe_3Al , Fe_2Al_5 e FeAl_3) [14].

FASE DE LAVES

Um grande número de compostos intermetálicos binários e pseudobinários de composição AB_2 (bem como algumas fases ternárias), têm estruturas isomorfas aos compostos do tipo cúbico MgCu_2 (C15), hexagonal MgZn_2 (C14) e bihexagonal MgNi_2 (C36). A estrutura original foi desenvolvida por Friauf [15] e Laves [16], e deles originou o nome: “Friauf-Laves” ou mais comumente fase de “Laves”. Estes três tipos de estrutura têm como características um alto grau de empacotamento dos átomos e a importância do fator geométrico (razão entre os raios metálicos na sua formação).

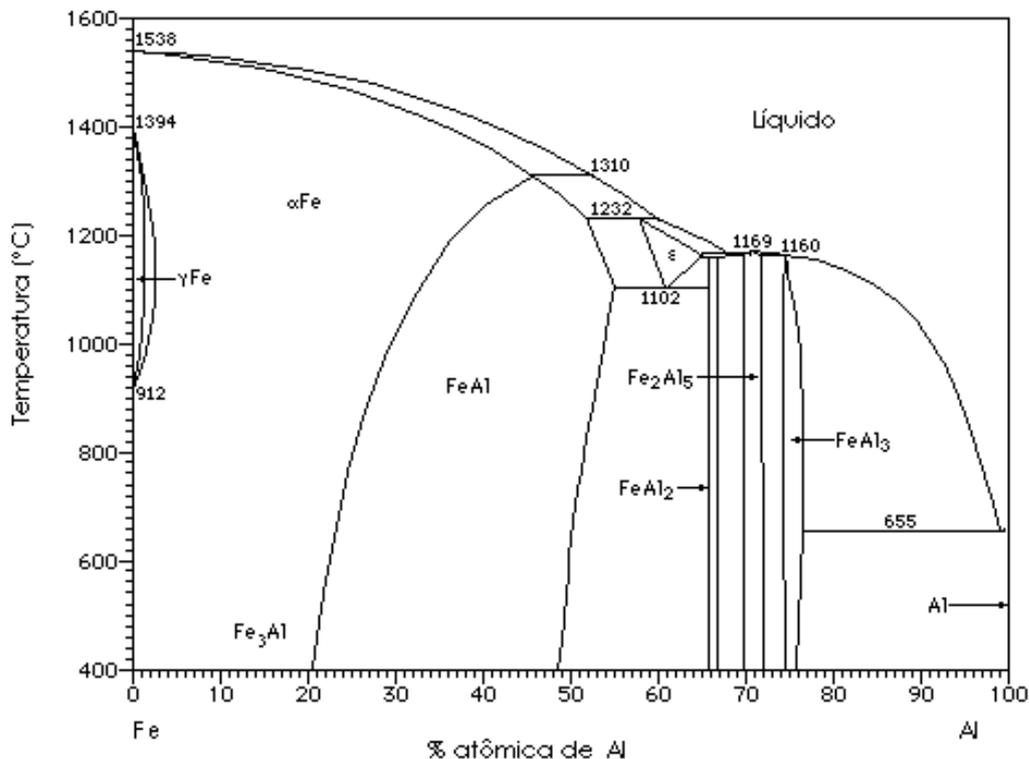


Figura 2.1: Diagrama de fases para o sistema Ferro – Alumínio [14].

O interesse na fase de Laves cresceu devido a seu promissor comportamento, como material de armazenamento de hidrogênio [17]. Eles também têm interessantes propriedades magnéticas e elétricas [18, 19].

AS LIGAS HEUSLER

2.1.1 Composição estequiométrica

As ligas Heusler são a designação dada a compostos intermetálicos ternários, que possuem composição estequiométrica X_2YZ ou XYZ , onde em geral X é um metal de transição (3d) ou metal nobre, como por exemplo: Ni, Au, Cu, Pd, Fe, Co, etc; Y um metal de transição *nd* ou *nf*, como por exemplo: Mn, V, Nb, Cr, Ta ou um elemento terra rara e Z é um metal *sp* tal como: Al, Sn, Sb, In, Ga, etc [1, 4, 20].

A figura 2.2 ilustra a combinação de elementos químicos que permite a obtenção de uma grande variedade de ligas Heusler.

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

Figura 2.2: Ocupação dos sítios em ligas Heusler. Os elementos químicos destacados na cor vermelha representam os elementos do sítio X, na cor azul os elementos do sítio Y e por sua vez os sítios Z na cor verde [21].

2.1.2 Estrutura Cristalográfica

A estrutura cristalográfica das ligas Heusler pode ser descrita por um sistema formado por células do tipo CsCl, no qual a posição central de cada célula é ocupada alternadamente por elementos químicos diferentes. A visualização desta estrutura é entendida em termos de quatro sub-redes do tipo *fcc* interpenetrantes (figura 2.3) com sítios cristalográficos A, B, C e D, ilustrados na tabela 2.1 [20, 22].

O arranjo da rede cristalina indicada na figura 2.3 representa a estrutura isomorfa do tipo $L2_1$ (estrutura obtida por Heusler em Cu_2MnAl) de grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$.

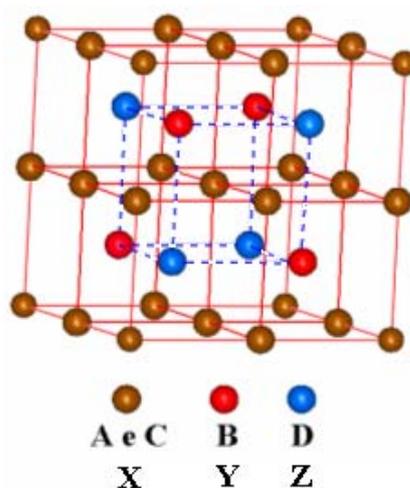


Figura 2.3: Estrutura Heusler $L2_1$ [1, 18].

Os átomos X nos sítios A correspondem aos vértices da rede e aos centros das faces. Os átomos X nos sítios C correspondem aos dos meios das arestas e ao centro da rede. Os átomos Y e Z se alternam nos centros dos oito cubos formados pelos átomos X.

Tabela 2.1: Posições cristalográficas da estrutura da liga Heusler [22].

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

Em 1983, Groot e colaboradores [5] desenvolveram uma nova classe de materiais, os ferromagnetos semi-metálicos, descobertos nas ligas de NiMnSb e PtMnSb de estrutura $C1_b$. Assim podemos classificar as ligas Heusler em 4 arranjos diferentes, denominados pelos títulos de *Strukturbericht*: $L2_1$ e B_2 (estrutura X_2YZ), citadas na literatura com a denominação de “*full Heusler*” ou ligas Heusler; e as com estrutura XYZ em $C1_b$ e A_2 , referenciadas também como “*half Heusler*” ou Heusler semi-ordenada.

A estrutura $C1_b$ encontrada na composição estequiométrica XYZ , pertence ao grupo espacial $F43m$ com rede cristalina similar a $L2_1$, com quatro sub-redes cúbicas *fcc*, mas com vacância nos sítios C $\left(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\right)$ da posição X, conforme representação esquemática da figura 2.4.

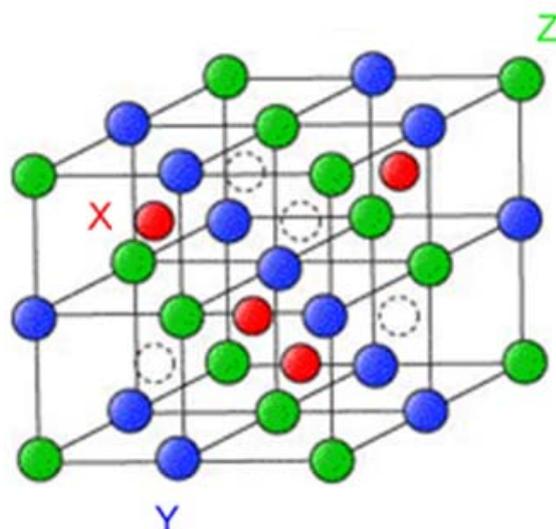


Figura 2.4: Representação esquemática da estrutura $C1_b$ da composição estequiométrica XYZ, círculos pontilhados representam as vacâncias nos sítios C da posição X [21].

A obtenção das fases ordenadas ($L2_1$ e $C1_b$) está relacionada com o adequado tratamento térmico aplicado nas ligas, fato que pode ocasionar desordens químicas na rede cristalina entre os átomos X, Y e Z originando assim fases com estrutura do tipo A_2 (grupo espacial $Im\bar{3}m$) e B_2 (grupo espacial $Pm\bar{3}m$). Assim, quando a desordem aleatória envolve átomos do tipo Y e Z, forma a estrutura do tipo B_2 (figura 2.5a). Se por outro lado, a desordem envolver átomos dos sítios X e Z ou X e Y, ela é dita do tipo A_2 (figura 2.5b) [4, 20, 22].

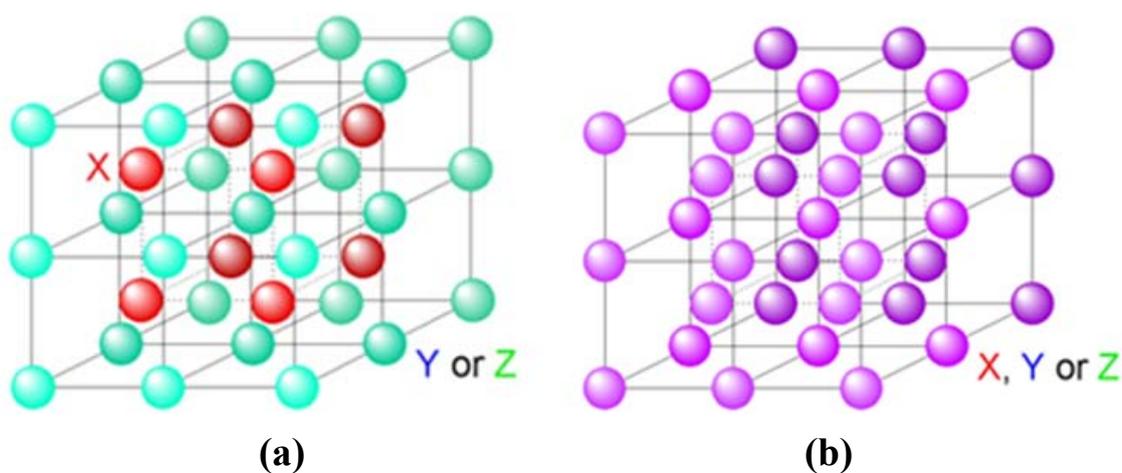


Figura 2.5: Representação esquemática das estruturas: (a) tipo B_2 com desordem química Y e Z e (b) tipo A_2 com desordem química nos sítios X e Z ou X e Y [21].

A tabela 2.2 resume as características das estruturas cristalográficas das ligas Heusler elencadas anteriormente.

Tabela 2.2: Resumo das características dos quatro prováveis tipos de ligas Heusler.

Tipo	L21	B ₂	C1b	A ₂
Composição	X ₂ YZ	X ₂ YZ	XYZ	XYZ
Ordem	Completa	Desordem Y e Z	Completa com vacâncias nos sítios C da posição X	Desordem Z e X ou X e Y
Grupo Espacial	Fm3m	Pm3m	F43m	Im3m
Parâmetro de Rede	a (~ 6 Å)	a/2	~ a	a/2

2.1.3 Magnetismo e comportamento magnético das Ligas Heusler

As substâncias que podem ser magnetizadas, em maior ou menor intensidade, por um campo magnético são denominadas substâncias magnéticas. Existem vários tipos de ordenamentos magnéticos, e cada um deles é caracterizado por sua estrutura magnética. Podemos classificar as diversas fases magnéticas de acordo com a origem microscópica de sua magnetização e de suas interações internas. Os principais tipos de fases magnéticas são o: diamagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, entre outros [23 – 26].

A formação de momentos magnéticos e o acoplamento entre estes são consequência direta da interação eletrostática entre os spins dos elétrons, ou seja, o elétron é o portador do magnetismo. Nos ordenamentos magnéticos ocorre uma variação na energia eletrostática associada à mudança do alinhamento de spin de paralelo para antiparalelo dos átomos vizinhos. Se esta variação de energia favorecer o alinhamento paralelo, com magnitude suficiente, a substância constituída por esses átomos será **ferromagnética**; gerando uma magnetização espontânea. Se a variação de energia resultar no alinhamento antiparalelo e o momento magnético for nulo, denominamos esta estrutura de **antiferromagnética**, e caso o momento

magnético seja diferente de zero, será denominada **ferrimagnética** [25, 26].

O ferromagnetismo em sólidos pode ter duas origens. O ferromagnetismo de caráter localizado, que tem sua origem nas interações de troca entre spins fixos nos átomos da rede cristalina; ocorre em elementos terras raras, lantanídeos [27, 28] e também em alguns sistemas de ligas Heusler, como por exemplo em X_2MnZ [4, 20, 22, 29]. Já o ferromagnetismo denominado itinerante causado pela interação entre os spins dos elétrons livres das bandas de valência em ligas com elementos 3d (Fe, Ni, Co) e compostos intermetálicos, como é o caso da maioria dos sistemas de ligas estudados neste trabalho [24 – 28].

Restringiremos-nos a comentar que esses dois modelos de ordenamento ferromagnético são usualmente discutidos pela Hamiltoniana de Heisenberg [24]:

$$H = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$$

onde J_{ij} é a integral de troca, \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j spin são os momentos angulares de spin referentes aos sítios i e j de alguma estrutura.

Dois casos de interesse podem ser considerados da interpretação da Hamiltoniana de Heisenberg [24]:

- ✓ $\mathbf{J} > 0$, favorece o alinhamento paralelo dos spins eletrônicos, proporcionando a origem do ferromagnetismo;
- ✓ $\mathbf{J} < 0$, favorece o alinhamento antiparalelo dos spins eletrônicos, originando o comportamento antiferromagnético.

Materiais com ordenamento magnético devido às interações de troca quando perturbados pela agitação térmica, acima de uma temperatura crítica denominada de **temperatura de Curie (T_C)**, estas interações desaparecem e desta forma comportamento ferromagnético deixa de existir na estrutura, e a substância torna-se então **paramagnética** [24 – 28].

O ferromagnetismo do Fe, Co e Ni e o antiferromagnetismo do Cr e do Mn metálicos foram justificados pelos comportamentos das integrais de troca J na curva de Bethe-Slater, mostrado na figura 2.6 [24].

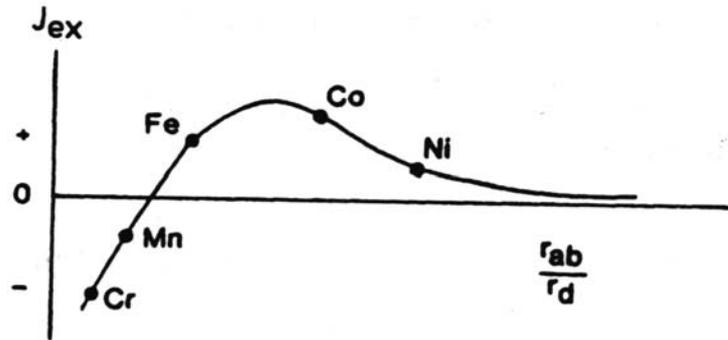


Figura 2.6: Curva de Bethe-Slater representando a variação da integral de troca (J) em função do espaçamento interatômico r_{ab} e o raio dos níveis eletrônicos semi-preenchidos r_d [24].

O Fe é um dos metais de transição 3d de maior interesse neste trabalho. Na série dos metais 3d, onde os elétrons dos subníveis eletrônicos mais externos não se encontram fortemente ligados aos átomos, o modelo de elétrons itinerantes tem revelado um razoável sucesso na descrição do comportamento magnético destes metais [24 – 28].

A grande maioria das ligas Heusler apresenta caráter ferromagnético. Na literatura é descrito que o processo de disposição e acoplamento dos momentos magnéticos nas ligas Heusler está intimamente relacionada com a seleção dos átomos X (metal de transição 3d com banda mais que meio preenchido), Y (átomos 3d com banda menos que meio preenchido) ou Z (metal com elétrons na banda de valência tipo sp) para as fases cristalográficas L21 (X_2YZ) e Cb_1 (XYZ) [4, 20, 22, 29]. Assim, a origem do comportamento ferromagnético nestas ligas não tem uma descrição exata até o momento. Investigações teóricas recentes indicam diferentes mecanismos de troca que podem justificar os resultados experimentais [29].

LIGAS Fe-Cr

O diagrama do Fe-Cr é apresentado na figura 2.7. Percebe-se que o elemento químico Cr restringe a fase γ do Fe, que desaparece completamente em aproximadamente 12% at. Cr. Assim ligas com mais de 12% de Cr não apresentam nenhuma transformação γ - α . As fases δ e α do Fe apresentam a mesma estrutura cristalina bcc [30].

No centro do diagrama surge (aproximadamente 45% at. Cr) a fase σ , com precipitação próxima de 830°C. A fase sigma representa um composto intermetálico de Fe e Cr com estrutura tetragonal [30].

Abaixo de 600°C, na região rica em Fe surge a fase α ferromagnética e, na região rica de cromo a fase paramagnética α' [30].

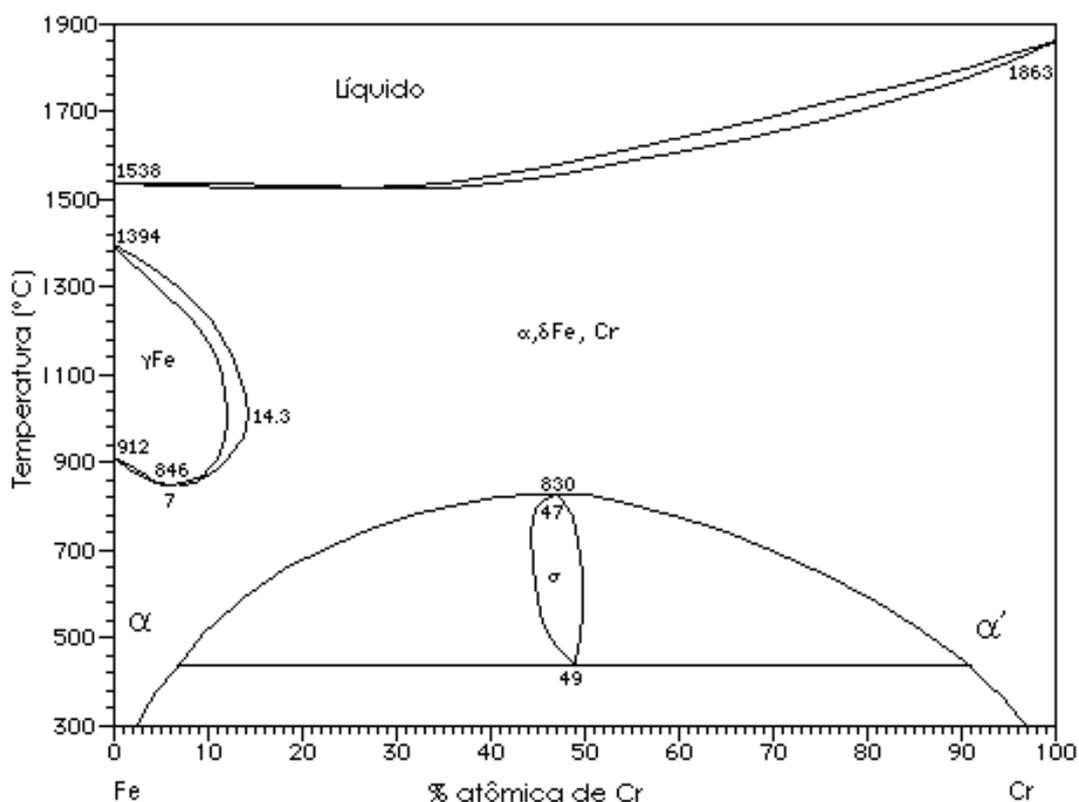


Figura 2.7: Diagrama de fases Fe-Cr [14].

No sistema $Fe_{1-x}Cr_x$, a difusão atômica de ferro em uma matriz de cromo induz o ferromagnetismo na liga com o aumento da concentração do ferro. Este processo ocorre para uma concentração abaixo de 70% at. Cr, e acima desta porcentagem a liga é paramagnética [31,32].

Para compostos do sistema Fe_2CrAl , Lakshmi et al. [33] encontraram uma estrutura cristalina tipo B_2 , com parâmetro de rede $2a = 5,807 \text{ \AA}$. Na análise do espectro de Mössbauer foi registrada a coexistência de uma fração paramagnética com uma ferromagnética abaixo de 40 K. A porção paramagnética é justificada através de clusters formados por átomos de Cr. Buschow e Van Engen [34] obtiveram a estrutura cúbica $L2_1$ para Fe_2CrAl , com parâmetro de rede $5,805 \text{ \AA}$, sob um tratamento térmico de 11 dias a 800 K, com comportamento ferromagnético e $T_c = 246 \text{ K}$. Zhang et al. [35] confirmaram a presença

da estrutura B_2 para Fe_2CrAl com parâmetro de rede $2a = 5,80 \text{ \AA}$, com $T_c = 234 \text{ K}$. O tratamento térmico foi realizado a 1173 K durante uma semana com *quenching* em água ambiente.

LIGAS Fe-V

O diagrama de fase das ligas Fe-V é apresentado na figura 2.8, no qual podemos observar distintamente as fases α de estrutura *bcc*, a fase σ de estrutura tetragonal e a fase γ de estrutura *fcc*.

Resultados experimentais mostraram que as ligas desordenadas Fe-V são ferromagnéticas em até 75% at. de V. Os átomos de V quando isolados numa matriz de Fe apresentam um momento magnético de $0,9 \mu_B$, com acoplamento antiferromagnético com os momentos do Fe.

Em regiões ricas em Fe, aumentando a concentração de V os momentos magnéticos dos átomos de Vanádio diminuem. Para os átomos de ferro há uma pequena elevação nos momentos magnéticos até uma concentração de 7,5% at. V e acima desta concentração diminui novamente [36].

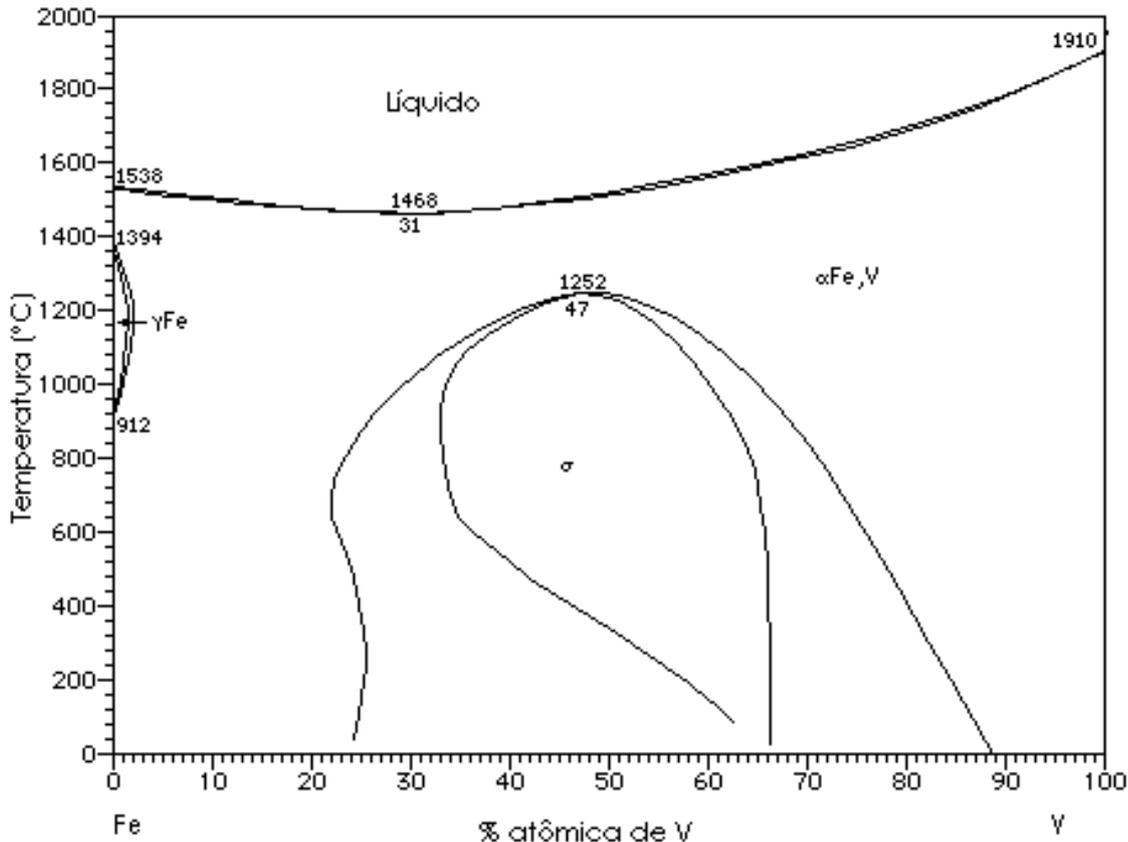


Figura 2.8: Diagrama de fases Fe-V [14].

As ligas do sistema Fe₂VAl tem atraído atenção especial por apresentarem comportamento semi-metálico com baixa densidade de portador de carga, Sing e Mazin sugerem que a interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) mediada pela baixa densidade de portadores pode conduzir a um estado de *vidro de spin* (no Anexo A, apresentamos uma breve descrição do comportamento de *vidro de spin*), provindas dos momentos dos átomos de Fe desordenados que estão associados com a estequiometria do composto [37, 38, 39].

Medidas termomagnéticas com campo e temperatura variável em Fe₂VAl registram a existência do superparamagnetismo (SPM) ou antiferromagnetismo. O SPM provindo de *clusters* magnéticos e o magnetismo local (possivelmente antiferromagnetismo ou *vidro de spin*) são causados pelos átomos de Fe desordenados [40]. Nishino et al.[41] consideram que o desordenamento dos antisítios é sensível às condições do tratamento térmico sob o qual o composto foi preparado. A estrutura L2₁ no composto Fe₂VAl foi registrada com parâmetro de rede 5,761 Å [34, 39, 42].

LIGAS Fe-Mn

No diagrama de fases das ligas Fe-Mn, ilustrado na figura 2.9, podemos observar uma fase γ de estrutura *fcc* em uma ampla faixa de composição. Entre 20% e aproximadamente 60% at. Mn o comportamento é antiferromagnético, num intervalo de transição de 350 K até 520 K [43, 44].

Ligas com alta concentração de Mn, ou seja, no intervalo da fase γ sofrem a formação de dois produtos martensíticos, quando em baixa temperatura: uma das soluções possui estrutura cristalina hexagonal de fase ϵ , e a outra, cúbica do tipo *bcc*, na fase α' , ambas com composição estequiométrica da solução sólida γ .

No sistema Fe_{1-x}Mn_x, no intervalo de $0,26 \leq x \leq 0,59$ foi detectado a presença de *vidro de spin* (SG) nas curvas de magnetização versus temperatura, no processo de resfriamento com campo (FC) e sem campo (ZFC) aplicado. Na faixa de composição $0,53 \leq x \leq 0,69$, o sistema apresenta as fases $\gamma - \alpha_{Mn}$ e, para $x \geq 0,69$ até 100 % at. Mn surge à fase α_{Mn} , que também possui ordenamento antiferromagnético [44].

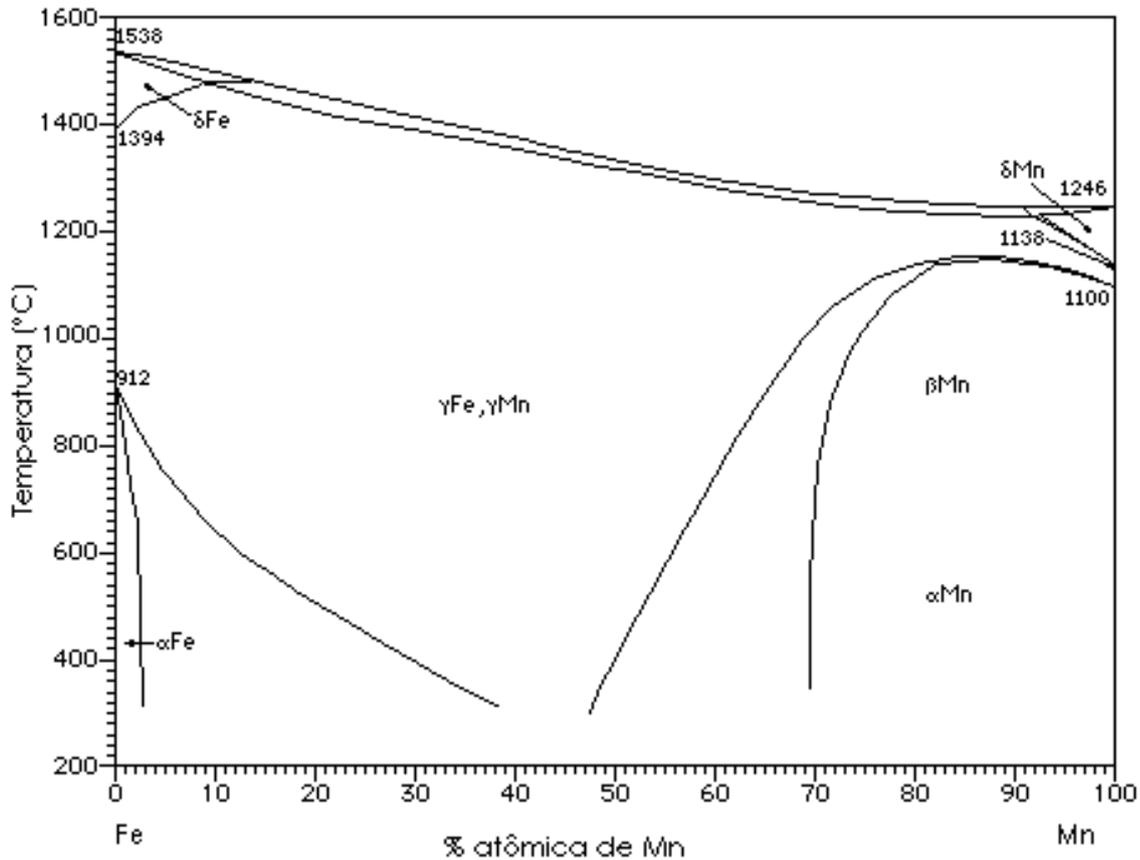


Figura 2.9: Diagrama de fases Fe-Mn [14].

Nos últimos anos os sistemas Fe-Mn-Al desordenados foram muito investigados pelos cientistas devido à possibilidade de substituir aços inoxidáveis convencionais e, por apresentarem excelentes propriedades mecânicas e grande resistência à oxidação. Estudos indicam que o Al desempenha semelhante função aos materiais inoxidáveis, mas com baixo custo e peso [45]. O grande interesse científico é devido, também, à grande variedade de fases magnéticas registradas [45, 46, 47].

Ligas Fe-Mn-Al são compostas de fases ferrita (*bcc*) e austenita (*fcc*). A estrutura *bcc* desordenada por tratamento térmico durante sua preparação apresenta as fases: paramagnética, ferromagnética, antiferromagnética, superparamagnética, *vidro de spin* e *vidro de spin reentrante*, sendo que algumas ligas se caracterizam pelo caráter magnético macio, tornando um excelente material a ser aplicado em núcleos de transformadores. Enquanto que na fase *fcc* registrou-se somente as fases antiferromagnética e paramagnética. Assim, grande quantidade de Fe estabiliza a fase ferromagnética (temperatura acima de

220 K) enquanto em baixa quantidade (alta em Mn) estabiliza a fase antiferromagnética.

Ligas com quantidade intermediária de Fe condicionam a uma competitividade de interações estabilizando uma fase de *vidro de spin*, comportamento localizado em baixas temperaturas. Em altas concentrações de Fe, combinado com o desordenamento, produzem *clusters* superparamagnéticos na região rica de Fe, separadas pelos grãos ricos de Al, verificado em temperaturas intermediárias (abaixo de 220 K) [47].

Através desta discussão é possível perceber que os momentos dos átomos de Fe apresentam acoplamento ferromagnético, enquanto os momentos dos átomos de Mn apresentam uma interação antiferromagnética entre si e com átomos de Fe. Também é possível verificar que a interação antiferromagnética é mais intensa em regiões ricas de Mn e menos intensa nas regiões ricas de Fe.

Buschow [34] no composto Fe_2MnAl registrou um parâmetro de rede de 5,816 Å quando realizado um tratamento térmico de 12 dias a 1173 K.

LIGAS Fe-Ru

O Fe é um dos metais de transição 3d de maior interesse neste trabalho. Na temperatura ambiente, ele se cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado, com a fase α , com parâmetro de rede $a = 2,866 \text{ \AA}$. Na temperatura de 910°C transforma-se na fase γ com estrutura *fcc* ($a = 3,705 \text{ \AA}$), e em 1390°C muda para fase δ , com estrutura *bcc*, com temperatura de fusão em 1539°C [43, 48, 49].

Na fase α , em temperatura ambiente, o Fe é ferromagnético com campo hiperfino de 330 kOe e com momento magnético de $2,217\mu_{\text{B}}$; a temperatura de transição da fase ferromagnética para paramagnética (Curie) é de 770°C . Já na fase γ o Fe é antiferromagnético abaixo de 67 K (-206°C).

O Ru é um metal de transição 4d, com similaridade química com os ferromagnéticos 3d, possui uma estrutura *hcp* ($a = 2,71 \text{ \AA}$ e $c = 4,28 \text{ \AA}$) com propriedades paramagnéticas na temperatura ambiente.

Soluções sólidas de Fe-Ru, na fase ε com estrutura *hcp*, são estáveis ao longo de um extenso intervalo de concentração, conforme verificado na figura 2.10. Para $4,8 < x < 23,5$ coexistem tanto as fases *bcc* e *hcp*, e para $x < 4,8$ as ligas estão na fase *bcc* [43, 50]. Em sistemas de ligas onde as duas componentes metálicas têm uma estrutura

eletrônica semelhante é esperado que elas devam obedecer estritamente à lei de Vegard, ou seja, os valores do volume da célula unitária variam linearmente em função da concentração de Ru.

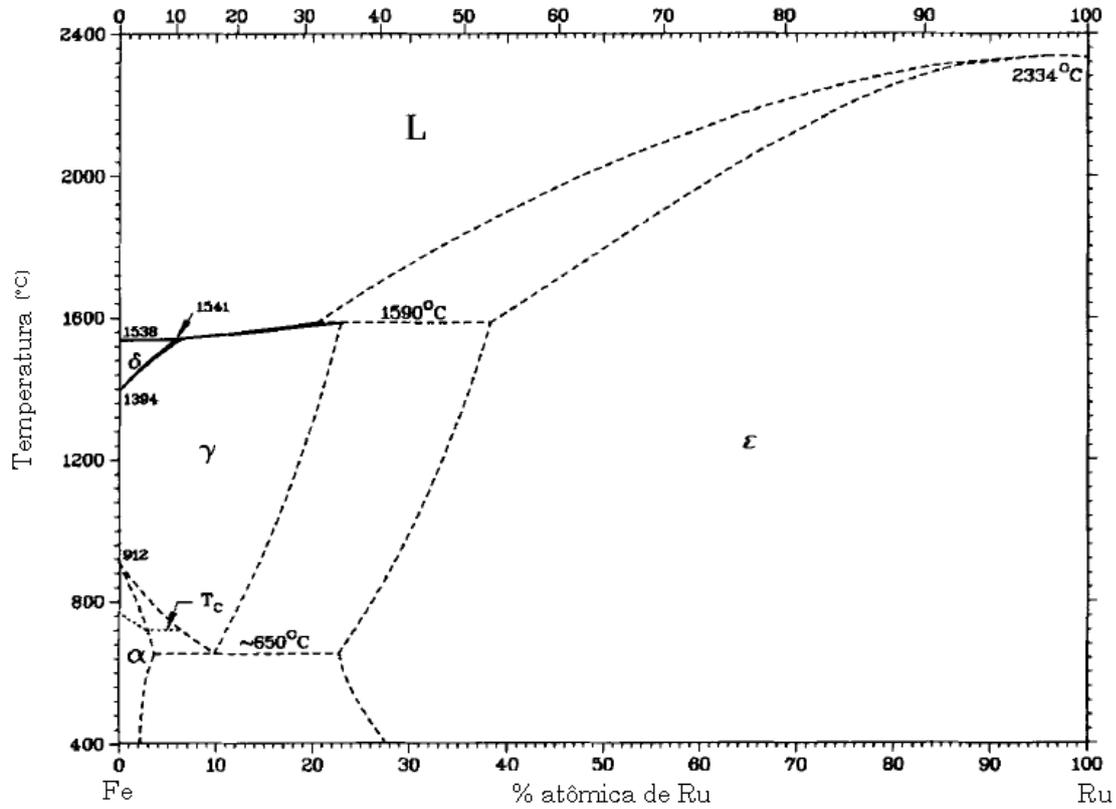


Figura 2.10: Diagrama de fases Fe-Ru [50].

CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras dos sistemas nas ligas Heusler $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$ para $T = Cr, V$ e Mn em $x = -0,1; 0,0$ e $0,1$ e do sistema de ligas desordenadas $Fe_{1-x}Ru_x$ em $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,30; 0,50$ e $0,70$ foram preparadas a partir dos elementos puros comerciais (99,99%), em um forno a arco com atmosfera de argônio, construído no laboratório de magnetismo da UFSC. Após a fusão as amostras foram tratadas termicamente e pulverizadas em graal de ágata para realização da caracterização através de técnicas experimentais.

3.1.1 Fusão

O forno a arco, onde foram fundidas as amostras, consiste de um cadinho de Cu (ânodo) confinado num cilindro de aço inoxidável e refrigerado por um fluxo contínuo de água, no qual é depositado o material a ser fundido. O cátodo é um bastão de tungstênio fixo a uma haste de metal, que é móvel e atravessa o outro lado do forno, o qual também é um cilindro de aço inoxidável. Os eletrodos podem ser visualizados através do cilindro de vidro que interliga os dois cilindros de aço.

Os elementos químicos são colocados no interior do forno, em seguida o sistema é evacuado a uma pressão de $\sim 10^{-2}$ mbar e purgado duas vezes com argônio de pureza 99,90 %, antes da fusão. A fusão é feita sob pressão de um terço de atmosfera de argônio.

As amostras foram fundidas três vezes a fim de propiciar uma maior homogeneização durante o processo de fusão. A perda da massa durante o processo pode ser desprezado, sendo inferior a 1,5% para todas as séries de compostos investigadas. As amostras obtidas têm massa próxima de 1g.

3.1.2 Tratamento Térmico

Para realizar os tratamentos térmicos, as amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo com uma das extremidades

previamente fechada; a outra é conectada em um sistema de vácuo com entrada regulável de argônio. Antes da selagem final, o sistema é purgado pelo menos duas vezes – selado com chama oxi-acetileno – em seguida, foram introduzidas no forno tipo mufla disponível no laboratório de magnetismo da UFSC.

O sistema de ligas $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$ para $T = Cr, V$ e Mn em $x = -0,1; 0,0$ e $0,1$ foi tratada a 1273 K durante três dias e logo após, a temperatura foi reduzida para 673 K por mais três dias. As amostras foram resfriadas de forma lenta no forno, processo denominado “*no quenching*”.

Para as ligas desordenadas $Fe_{1-x}Ru_x$ em $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,30; 0,50$ e $0,70$ foi realizado um tratamento térmico a 1273 K durante três dias, terminado o recozimento, o tubo de quartzo com a amostra foi rapidamente imerso num recipiente com água e gelo, de modo a evitar a recomposição de outras fases que seriam produzidas em um resfriamento lento.

DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas por: Difração de Raios X (DXR), Espectroscopia Mössbauer (MS), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e medidas magnéticas em função da temperatura e do campo aplicado. A seguir apresentamos uma descrição resumida das técnicas aqui utilizadas.

3.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Utilizamos para a caracterização cristalográfica das amostras um aparelho da marca Philips, modelo X-Pert, operando na geometria convencional $\theta - 2\theta$, em temperatura ambiente, com radiação K_{α} do cobre ($\lambda_1=1,54060\text{ \AA}$ e $\lambda_2=1,54439\text{ \AA}$), equipado com monocromador de grafite para feixes secundários do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

As medidas de DRX foram realizadas em pó. As amostras foram pulverizadas/trituradas em pó, via limagem com lima de diamante, ou pulverizadas em graal de ágata até uma granulometria de aproximadamente 60 mesh.

As análises dos difratogramas foram realizadas com o auxílio do programa Fullprof – método Rietveld, versão Janeiro de 1999 [51].

O método Rietveld consiste em ajustar uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a diferença entre o padrão de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados. Existem duas categorias de ajuste. Na primeira, o refinamento estrutural, também chamado refinamento Rietveld, leva em conta toda estrutura cristalina do composto analisado. Por ser um método de refinamento, deve-se partir de um modelo cristalino (basicamente posições atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial) que seja parecido com a estrutura real, pois o padrão de difração calculado é gerado com base neste modelo. A segunda categoria de ajuste é o das posições dos picos difratados, também chamados de indexação das reflexões de Bragg. Para esse tipo de procedimento basta o conhecimento dos parâmetros de rede e o grupo espacial do composto.

3.1.4 Espectroscopia Mössbauer (MS)

Os espectros de Mössbauer a temperatura ambiente das amostras investigadas foram obtidas no Laboratório de Magnetismo da UFSC, através de um espectrômetro Mössbauer convencional que é operado no modo de aceleração constante e na geometria de transmissão. As medidas foram feitas usando uma fonte de ^{57}Co em matriz de ródio. Os deslocamentos isoméricos foram determinados relativamente ao α -Ferro em temperatura ambiente.

As medidas em baixas temperaturas foram realizadas com o auxílio de um criostato de fluxo de (He ou N_2) e/ou um ciclo fechado acoplado a um sistema de medidas Mössbauer, conforme necessidade, no Laboratório de Física Aplicada (LFA/CDTN), Belo Horizonte, Minas Gerais.

As amostras investigadas neste trabalho foram trituradas em um graal de ágata, até uma granulometria de aproximadamente 60 mesh, com a finalidade de obter absorvedores Mössbauer homogêneos.

Os espectros Mössbauer obtidos para nossas amostras foram ajustados usando uma distribuição simples de campos hiperfinos magnéticos (B_{hf}) ou por gradiente de campos elétricos (QS) usando o programa NORMOS/DISTRI [52].

3.1.5 Magnetômetro SQUID

As medidas de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, para as amostras do sistema $Fe_{x+2}T_{1-x}Al$ para $T = Cr, V$ e Mn , foram realizadas num magnetômetro SQUID com sistema MPMS-XL (*Magnetic Interference Measurements System*) no Laboratório do Instituto de Física da UFRGS em Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Nesta técnica as medidas da magnetização em função da temperatura foram realizadas em duas etapas: resfriada sem campo aplicado, ZFC (*zero field cooled*) e resfriada com campo aplicado, ZF (*field cooled*), as quais nos permitem determinar a linha de irreversibilidade magnética das amostras. Na medida ZFC a amostra é resfriada desde a temperatura ambiente até 10 K sem aplicação de campo magnético. Em seguida, realizou-se a medida da magnetização em função da temperatura (até 10 K), com campo magnético aplicado; nas amostras em estudo foi de 20 Oe (2 mT).

3.1.6 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização versus campo aplicado, ou seja, medidas $M(H)$ (curvas de histerese) à temperatura ambiente (300 K) e a baixa temperatura (4,2 K), sob campos de 15 kOe (1,5 T), em um magnetômetro de amostra vibrante PAR, modelo 155, localizado no laboratório do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro, RJ.

Para a calibração do magnetômetro foi utilizada um pequeno cilindro de níquel de alta pureza e massa igual a 85 g.

3.1.7. Análise Termogravimétrica (TG)

A temperatura de Curie (T_c) foi determinada por análise termogravimétrica (TG), com campo aplicado.

As curvas termogravimétricas das amostras foram obtidas em equipamento Shimadzu, Modelo TGA-50, em atmosfera de nitrogênio super seco a taxa de 200 ml/min, com taxa de aquecimento de 10 K/min (ligas Heusler) ou 5 K/min (Fe-Ru), utilizando 2 - 6 mg de amostra e temperatura variando da ambiente até 1100 K no Laboratório de Análise Térmica do DG - UFMG.

3.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas, entre a temperatura ambiente e aproximadamente 150 K, com um equipamento Shimadzu DSC-50. O procedimento de medida consistiu em acondicionar aproximadamente 8 -10 mg de amostra num cadinho de alumínio, sob atmosfera de hélio a um fluxo de 50 ml/min, com uma taxa de resfriamento de 10 K/min, utilizando nitrogênio líquido, no Laboratório de Análise Térmica do DQ -UFMG.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais e a discussão do estudo dos sistemas nas ligas de Heusler $\text{Fe}_{2+x}\text{T}_{1-x}\text{Al}$ para $\text{T} = \text{Cr}, \text{V}$ e Mn , através das técnicas de difração de raios X (DRX), magnetização em função da temperatura ($\text{M} \times \text{T}$) e campo aplicado ($\text{M} \times \text{H}$), espectroscopia Mössbauer (MS) e termogravimetria (TG). Posteriormente, serão discutidas as amostras do sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ através das técnicas de DRX, MS, TG e DSC.

O SISTEMA $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados sob o título: “Mössbauer effect and magnetization studies of the $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ system in the L2_1 (X_2YZ) structure”, na revista *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 156204 (9pp), conforme Anexo B.

4.1.1 Difração de Raios X

Uma pequena porção em pó de cada amostra do sistema $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ com $x = 0,10; 0,0$ e $-0,10$ foram caracterizadas por difração de raios X à temperatura ambiente, conforme apresentado na figura 4.1.

Os difratogramas obtidos foram comparados com um difratograma padrão da estrutura L2_1 simulado pelo programa FullProf – método Rietveld. Essencialmente, os difratogramas revelaram que estes compostos cristalizam na estrutura L2_1 (fase da liga Heusler tipo *full*), confirmada pela indexação dos índices de Miller, sendo que em todos os difratogramas experimentais coexiste traços de uma segunda fase (minoritária), identificada como *fct* (indicada pelas setas na figura), ourinda possivelmente de uma desordem de *clusters* de $\text{Fe} - \text{Cr}$; discutido na literatura por Lakshmi [33]. Além disso, os difratogramas de raios X apresentam os picos de Bragg bem definidos, indicando um bom grau de cristalinidade para as amostras.

Na tabela 4.1 são apresentados os valores obtidos para os parâmetros de rede, bem como, o volume da célula unitária das fases presentes nas amostras deste sistema. Os valores experimentais obtidos são condizentes com o publicado na literatura que foi de $a = 5,805 \text{ \AA}$

[34]. Sendo assim, obtemos um resultado satisfatório em relação à literatura.

Para a fase *fct* o acréscimo de ferro comprime o eixo *c* da fase, mas sem alterar o volume da célula unitária. Enquanto que na região rica de Cr a fase *fct* sofre uma compressão no plano *xy* e dessa forma reduzindo o volume da célula unitária.

Tabela 4.1: Parâmetro de rede, volume da célula unitária das ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ em $x = 0,10$; 0 e $-0,10$.

X	Estrutura	a (Å)	V (Å ³)
0,10	L2 ₁	5,806	195,718
	<i>fct</i>	4,584 (a) 4,959 (c)	104,203
0	L2 ₁	5,811	196,224
	<i>fct</i>	4,575 (a) 4,977 (c)	104,171
-0,10	L2 ₁	5,802	195,313
	<i>fct</i>	4,560 (a) 4,971 (c)	103,365

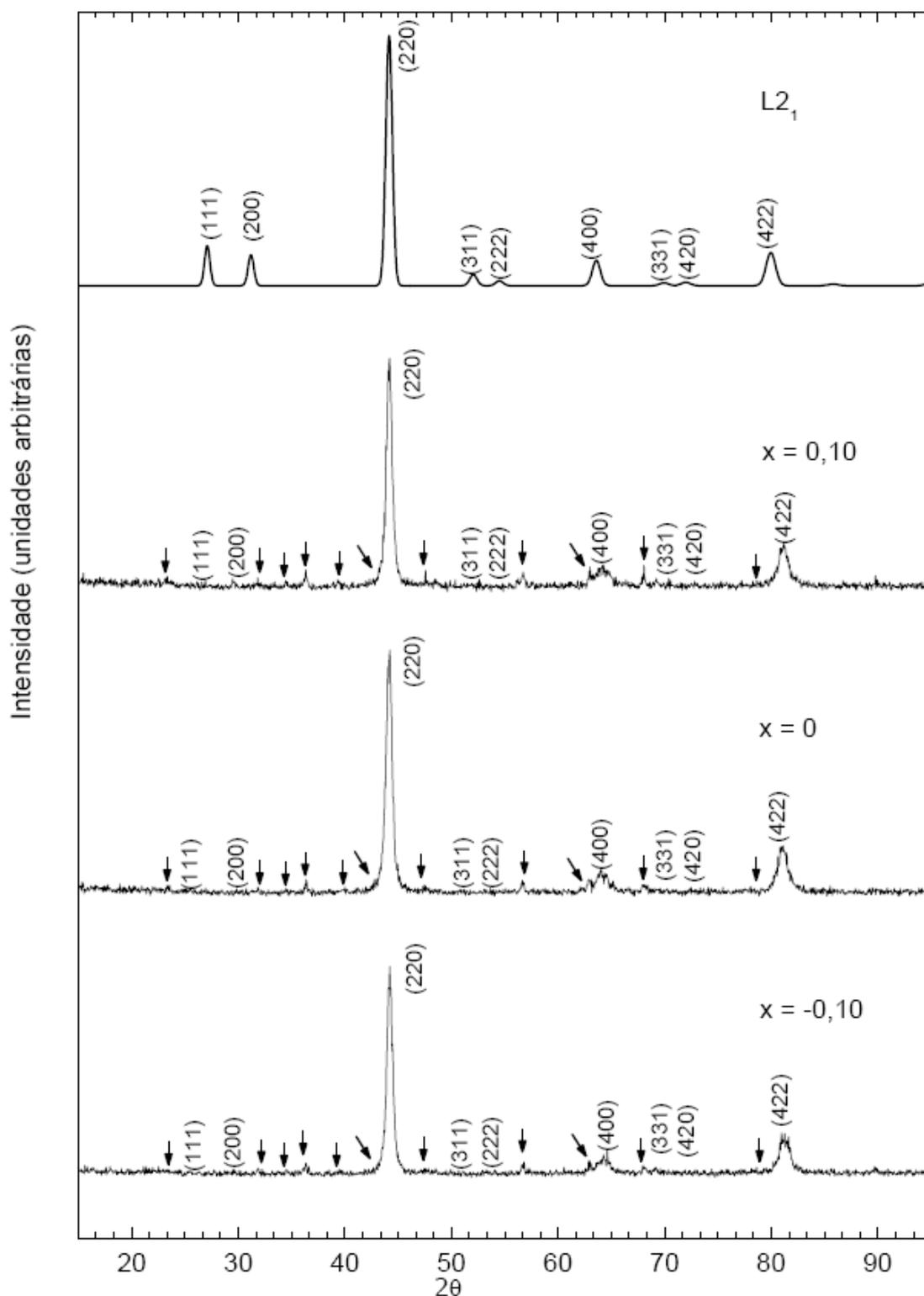


Figura 4.1: Difratomogramas das ligas do sistema $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ em $x = 0,10$; 0 e $-0,10$, comparados com a estrutura $L2_1$ simulada. As setas indicam a fase *fct.*

4.1.2 Magnetização

As medidas de magnetização em função do campo ($M \times H$) foram realizadas em um magnetômetro VSM, à temperatura de 4,2 K, com campo aplicado (H) variando de 0 a 1.5 T. Os resultados são apresentados na figura 4.2. Na figura observamos que os ciclos de histerese apresentam comportamento ferromagnético para as ligas em análise, verifica-se também que não há indicação de magnetização remanescente e campo coercivo. Todas as ligas apresentam magnetizações de saturação (M_s) menores que 1.5 Tesla e momentos de saturação (μ_s) entre 1,301 e 2,09 (μ_B)(tabela 4.2).

Galanakis *et al* calcularam os momentos magnéticos na liga Fe_2CrAl e obtiveram para os átomos de Fe, Cr e Al os valores $-0,093 \mu_B$, $1,108 \mu_B$ e $-0,011 \mu_B$, respectivamente [53]. Sob esta perspectiva, podemos considerar que o Fe é praticamente paramagnético na estrutura Fe_2CrAl , sendo assim, o momento resultante provém dos átomos de Cr. De acordo com os resultados experimentais obtidos por Buschow *et al*, o momento de saturação desta liga a 4,2 K é de $1,67 \mu_B/FU$ ($\sim 0,099$ T) [34].

Na tabela 4.2 registramos o momento de saturação obtido em $x = 0,10$; 0 e $-0,10$, comparado com o da literatura na estequiometria Fe_2CrAl , obtivemos um valor aceitável. Podemos observar que o acréscimo na concentração de Cr induz um acréscimo na magnetização total neste sistema de ligas, resultado este provindo da grande contribuição dos momentos dos átomos de Cr.

Tabela 4.2: Magnetização de saturação ($\mu_0 M_s$) e momento de saturação (μ_s) a 4.2K do sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$.

x	$\mu_0 M_s$ ($A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$) (4,2 K)	μ_s (μ_B) (4,2 K)
0,10	65,429	1,301
0	68,281	1,508
-0,10	71,718	2,091

As curvas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$), obtidas no magnetômetro SQUID nos processos ZFC e FC sob campo aplicado de 2 mT, são apresentadas na figura 4.3. Podemos observar que as curvas de magnetização se comportam de maneira diferente, quando a amostra é resfriada sem campo e com campo magnético aplicado, sendo a curva resfriada sem campo (ZFC) irreversível e a curva resfriada com campo (FC) reversível em relação à temperatura. Este comportamento ocorre devido ao movimento das paredes de domínios.

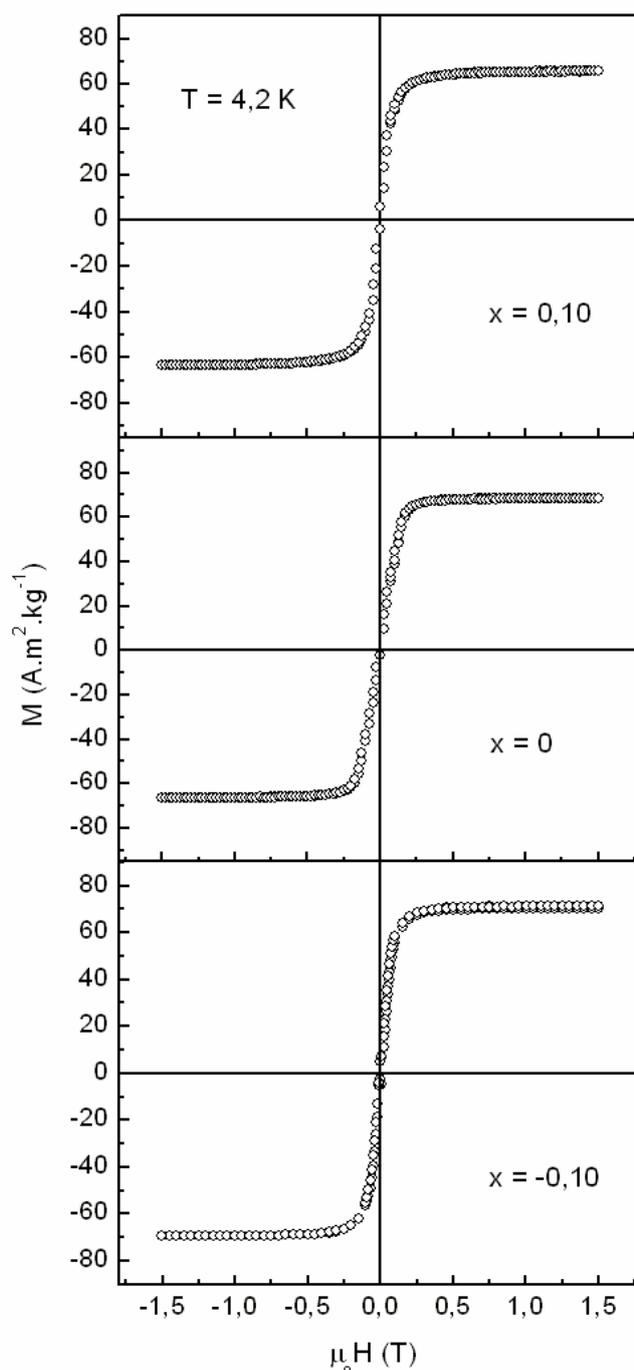


Figura 4.2: Ciclos de Histerese, obtidos no magnetômetro VSM, para as ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ na temperatura de 4,2K.

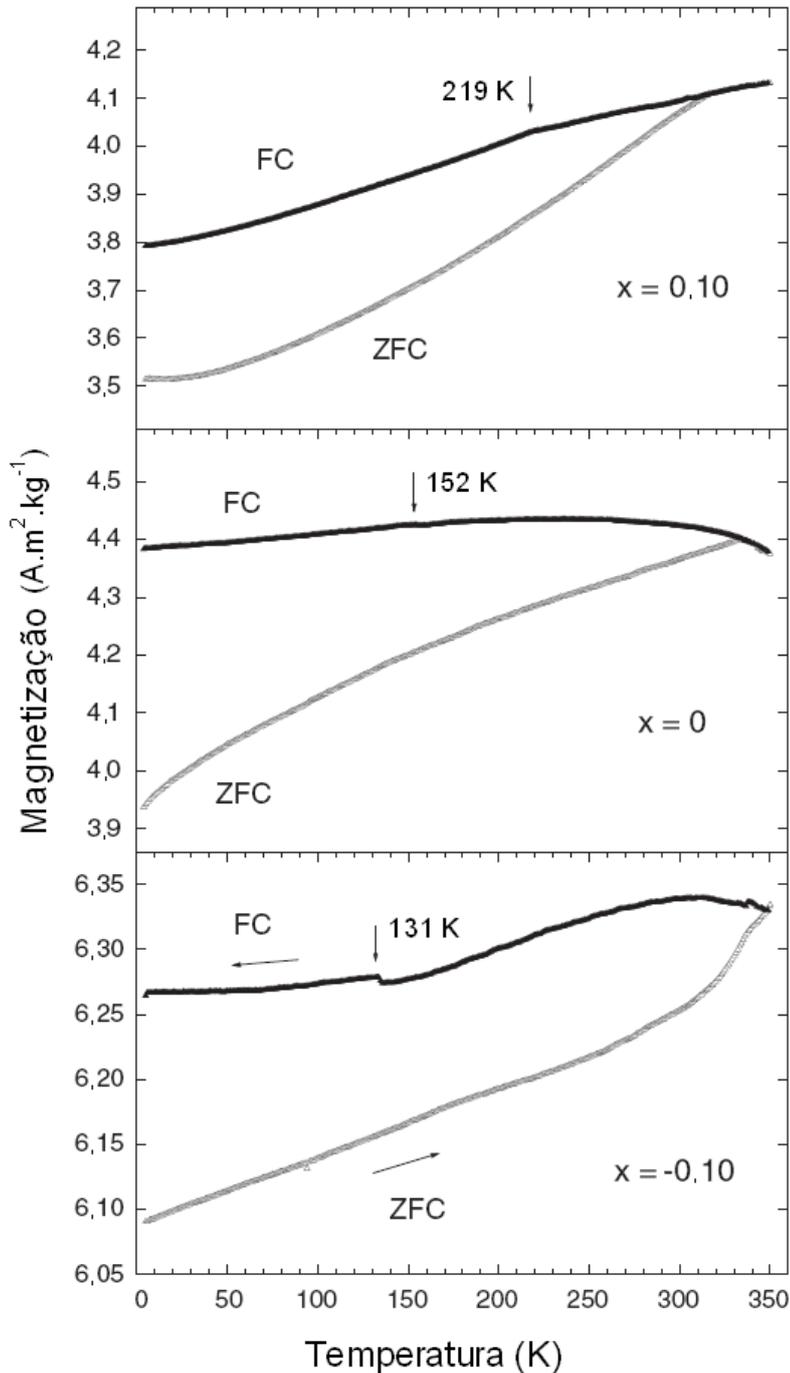


Figura 4.3: Magnetização em função da temperatura $M(T)$ para as ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$.

Nas curvas $M \times T$ primeiramente foi registrado o estado ZFC e em seguida o estado FC. Pode ser verificado nas curvas (ZFC e FC) que um decréscimo na temperatura provoca um decréscimo na magnetização, indicando um comportamento de “*vidro de spin*”, fato já esperado nestas ligas em baixa temperatura. Nas curvas FC observa-se um “joelho” surgindo em aproximadamente 219 K, 152 K e 131 K, para

$x = 0,10$; 0 e $-0,10$ respectivamente, que podem ser consideradas uma transição fraca e possivelmente associadas a fase *fct* identificada na análise dos difratogramas de raios X (figura 4.1).

Como não foi detectada nenhuma componente antiferromagnética ou paramagnética nas curvas de histerese é esperado então que o sistema em análise seja somente ferromagnético.

4.1.3 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram obtidas com uma balança termogravimétrica, nesta técnica se realizou uma varredura a partir da temperatura ambiente até aproximadamente 1075 K, sob taxa de aquecimento de 10 K/min. Na figura 4.4 estão traçados as temperaturas de Curie (T_C) da transição ferromagnética para a paramagnética da fase $L2_1$, as temperaturas de transição estão indicadas na figura, bem como listadas na tabela 4.3, foi incluída também a T_C da fase *fct*, extraída da curva $M \times T$ (figura 4.3). A temperatura de Curie aumenta fora da estequiometria, tanto no lado rico em Fe como de Cr, justificado pelo decréscimo no parâmetro de rede observado na DRX. O maior valor de T_C foi registrado na liga com $x = -0,10$, onde temos o menor parâmetro de rede.

Tabela 4.3: Temperaturas de Curie obtidas por TG para o sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$.

x	Estrutura	T_C (K)
0,10	$L2_1$	432
	fct	219
0	$L2_1$	348
	fct	152
-0,10	$L2_1$	457
	fct	131

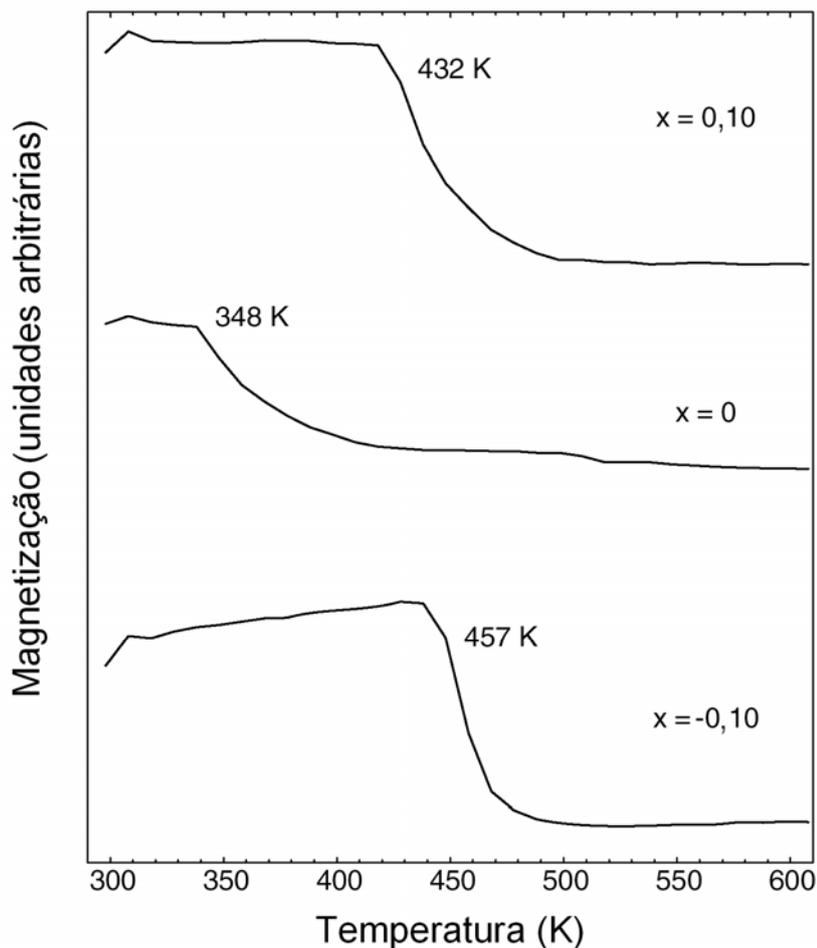


Figura 4.4: TG das ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$.

4.1.4 Espectroscopia Mössbauer

A figura 4.5 mostra os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras do sistema $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$.

Considerando que no sistema em análise a fase $L2_1$ é ferromagnética, bem como a fase *fct* observada no difratograma, e justificadas pelas medidas de magnetização. Os espectros foram ajustados com uma distribuição de campos hiperfinos (histograma de 75 sextetos) e um dubleto para o ajuste da parte central do espectro, usando o programa NORMOS/DISTR1, com um método que utiliza uma técnica não linear de mínimos quadrados. Os ajustes obtidos com a distribuição de campos hiperfinos são apresentados na figura 4.5. Percebe-se que os ajustes foram bons. A largura de linha utilizada foi a do $\alpha\text{-Fe}$ puro (bcc).

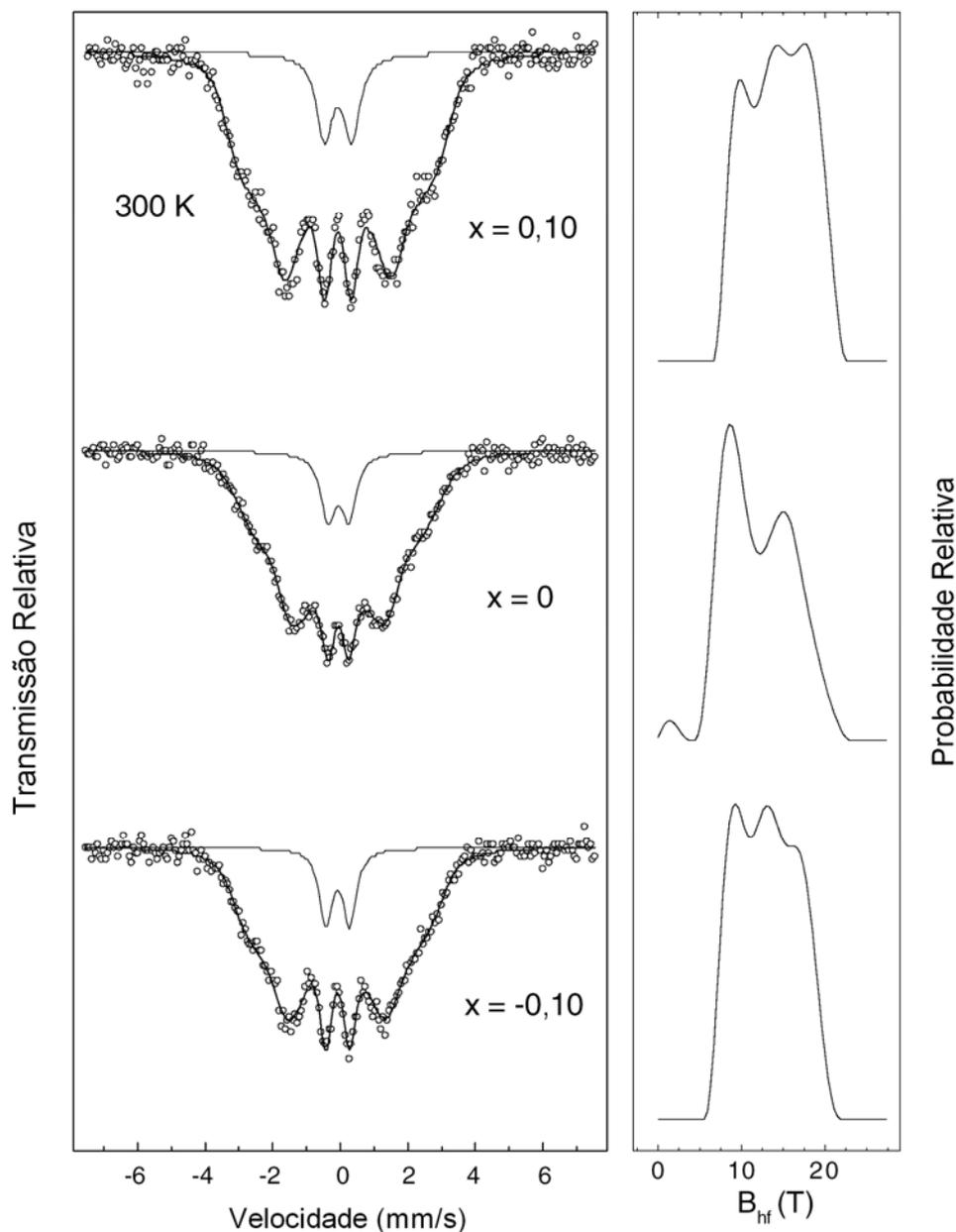


Figura 4.5: Espectros Mössbauer para as ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ na temperatura ambiente.

Analisando a probabilidade da distribuição de campos verifica-se que com o aumento da concentração de Cr, a distribuição se desloca para regiões de menores valores, causada possivelmente pela menor contribuição dos sítios de Fe no campo total, mostrada à direita da figura 4.5.

O desvio isomérico médio do bloco de sextetos foi obtido em $-0,08$ mm/s. No ajuste de cada espectro deste sistema foi incluído também um dubleto. Os valores do campo médio ($\overline{B_{hf}}$) e do campo

mais provável $((B_{hf})_{mp})$ são apresentados na tabela 4.4. Podemos observar que as formas dos espectros são muito semelhantes, bem como seus ajustes e que quando comparado aos da fase B_2 [33], são completamente diferentes, desta forma reforçando a nossa tese que o sistema em análise realmente é uma fase $L2_1$. Na distribuição de campo, o pico mais alto indica o $((B_{hf})_{mp})$, com similaridade nos valores em $x = 0$ e $-0,10$ e aumenta em $x = 0,10$, como pode ser percebido na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Parâmetros Mössbauer do campo hiperfino médio e campo mais provável, ajuste realizado com distribuição de campo hiperfino, para o sistema $Fe_{2+x}Cr_{1-x}Al$ com $x = 0,10$; 0 e $-0,10$ na temperatura de 300 K e a 23 K.

x	$\overline{B_{hf}}$ (T)	$(B_{hf})_{mp}$ (T)	$\overline{B_{hf}}$ (T)	$(B_{hf})_{mp}$ (T)
	(300 K)	(300 K)	(23 K)	(23 K)
0,10	14,40	17,45	17,14	18,70
0	12,07	8,63	16,31	19,71
-0,10	13,05	9,30	17,39	20,29

Para o valor do $(B_{hf})_{mp}$ acreditamos que represente a contribuição advinda dos sítios de Fe e, sendo assim, a mais provável configuração nessas ligas, e que, na sua maioria, pertença à fase principal, no caso, a fase $L2_1$.

O dubleto paramagnético, apresentado como um sub-espectro da figura 4.5, é associado à fase *fcc*, a sua transição magnética foi detectada na curva $M \times T$ abaixo de 220 K, como mostrado na figura 4.3. A 300 K, o desdobramento quadrupolar do presente dubleto é basicamente constante, em aproximadamente $0,7$ mm/s, com um desvio isomérico de $-0,08$ mm/s, e uma área sub-espectral, para todos os espectros de aproximadamente 8% . Assim, confirma-se a partir da espectroscopia Mössbauer que as amostras consistem, basicamente, da fase ordenada $L2_1$.

Na figura 4.6 são mostrados os espectros coletados em 23 K. Como se observa, a distribuição de histogramas é alargada e inclui novas contribuições de ambos os campos superiores e inferiores. Isto pode ser explicado, levando em conta que em 23 K os sítios de Fe possuem uma maior contribuição para o campo total, bem como, nesta temperatura a fase *fcc* está abaixo da temperatura de Curie; desta forma o dubleto observado no espectro Mössbauer a 300 K (figura 4.5) é esperado para ser em 23 K um sexteto, que contribuirá na fase magnética em baixa temperatura.

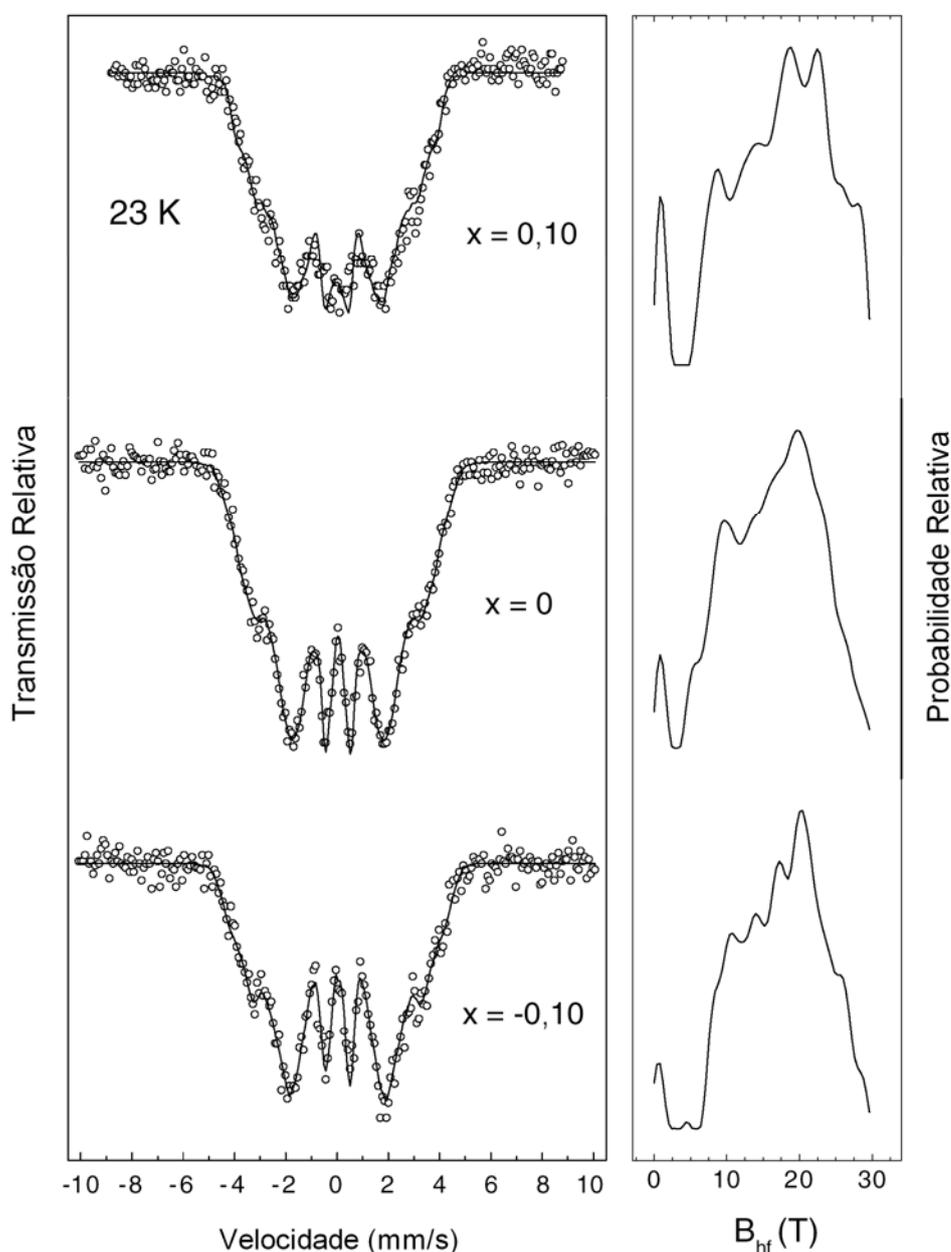


Figura 4.6: Espectros Mössbauer para as ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ na temperatura de 23 K.

Os valores do campo médio ($\overline{B_{hf}}$) e campo mais provável ($((B_{hf})_{mp})$) a 23 K são apresentados na tabela 4.4, onde se pode observar que os valores obtidos em toda a estequiometria são muito próximos e mais elevados quando comparados aos resultados a 300 K. O aumento é justificado pelas contribuições magnéticas dos sítios de Fe das fases ferromagnéticas detectadas na DRX ($L2_1$ e *fct*). O aumento do número de picos, que aparece na distribuição dos histogramas, indica um aumento do número de valores do campo (sextetos) que compõem o espectro global. A partir desta hipótese podemos admitir que a fase *fct* é uma fase desordenada e, que várias configurações de sítios de Fe estão contribuindo com diferentes valores de campo. No entanto, um pequeno pico aparece no perfil da distribuição em baixo campo, indicando que uma pequena contribuição também é decorrente dos sítios de Fe cujos valores de B_{hf} são quase nulos, o que também confirma que neste sistema os átomos de Fe são portadores de um pequeno momento magnético.

O SISTEMA $Fe_{2+x}V_{1-x}Al$

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados sob o título: “Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric $Fe_{2.5-x}V_{1+x}Al_{0.5}$ (X_2YZ) Heusler alloys”, na revista *Journal of Alloys and Compounds* 457 (2008) 24–28, conforme Anexo C.

4.1.5 Difração de Raios X

O resultado da difração de raios X das amostras do sistema $Fe_{2+x}V_{1-x}Al$, demonstrou que o conjunto de picos de difração presentes são típicos de um sistema cristalino do tipo $L2_1$, sendo que em todos os difratogramas coexiste uma segunda fase, identificada como *fct*, como pode ser observado na figura 4.7. Na figura apresentamos também o difratograma teórico simulado para a fase $L2_1$.

Na literatura são encontrados trabalhos [39, 40], relatando a coexistência de mais de uma estrutura cristalina no sistema Fe_2VAl . A fase indesejável obtida pelos autores foi caracterizada como uma desordem estrutural de antisítios Fe - V, no nosso estudo identificado como fase *fct*, fato que justificou a supressão dos picos nas posições (111) e (200), situação também observada no sistema de ligas em discussão.

Os parâmetros de redes correspondentes estão listados na tabela 4.5. As linhas de difração são bem definidas indicando que as amostras obtidas estão bem cristalizadas.

Para uma melhor interpretação dos resultados do DRX, foram realizadas análises metalográficas utilizando a técnica de EDS (espectroscopia por energia dispersiva). Esta técnica possibilitou realizar uma estimativa da concentração relativa dos elementos químicos constituintes, em diferentes regiões da amostra, a partir da emissão de raios-X característicos em áreas da ordem de micra.

Os resultados obtidos nas medidas indicaram que existe uma considerável variação da concentração, em relação ao proposto para este sistema de ligas, sendo confirmado para nossas ligas as seguintes composições: $Fe_{2,5}V_{1,0}Al_{0,5}$, $Fe_{2,4}V_{1,1}Al_{0,5}$ e $Fe_{2,3}V_{1,2}Al_{0,5}$, ou simplesmente de $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ com $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$, este fato pode ser resultante dos procedimentos de preparação do composto.

Em $x = 0,0$ o parâmetro de rede da fase ordenada ($L2_1$) foi de $a = 5,778 \text{ \AA}$ (tabela 4.5), um resultado superior ao relatado na literatura para a estequiometria da liga Heusler Fe_2VAl ($a = 5,761 \text{ \AA}$) [34]. No sistema em análise, mesmo com a redução da proporção de Al (raio atômico $4,05 \text{ \AA}$) na composição esperada 2:1:1, obteve-se um volume da célula unitária maior que o da literatura. A mesma interpretação pode ser realizada na substituição de Fe por V (raio atômico $3,02 \text{ \AA}$) cujo tamanho atômico é maior que do ferro ($2,87 \text{ \AA}$). A partir desta hipótese, pode-se inferir que a redução do volume da célula unitária, em $x = 0,1$ e $0,2$, tenha ocorrido provavelmente do aumento de coesão devido à seletividade de sítios de Fe ocupados pelos átomos de V.

Na figura 4.7 é possível observar nas três concentrações analisadas alterações significativas nas reflexões de Bragg nas posições (400) e (422) da fase $L2_1$. Isto provavelmente pode ter sua origem na desordem que ocorre quando os átomos de V ocupam os sítios de Fe, com o decréscimo da concentração de Fe na rede. Por outro lado, a fase tetragonal (*fct*) de parâmetros de rede (a , c) listados na tabela 4.5, tem um efeito mais forte ao longo do eixo c com a variação da concentração de V. Além disso, se verifica que com o aumento da concentração de V a proporção relativa da fase *fct* diminui.

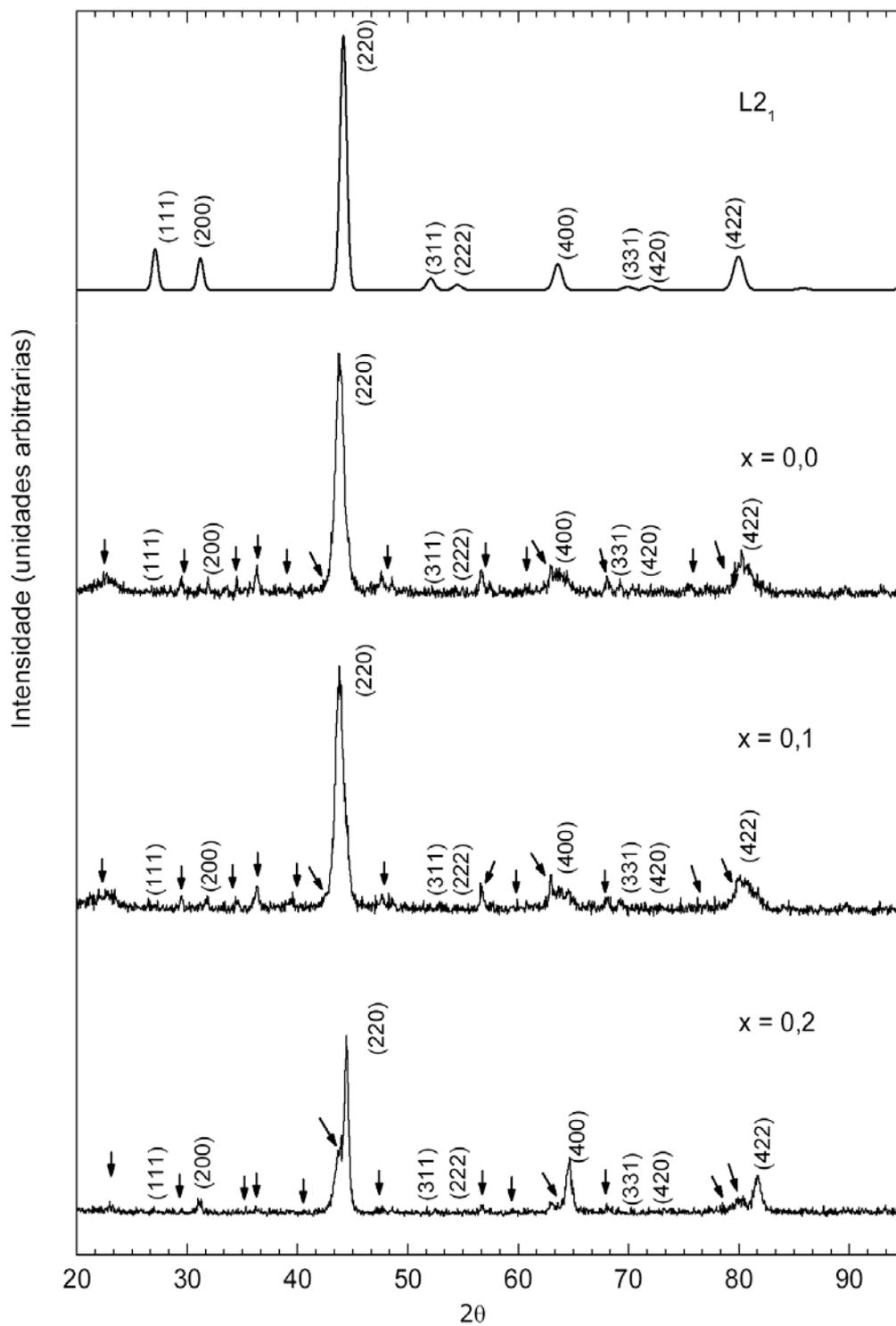


Figura 4.7: Difratoqramas para as ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ em $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$, as setas indicam a fase *fct*.

Tabela 4.5: Parâmetro de rede das ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ em $x = 0,0; 0,1$ e $0,2$.

x	Estrutura	a (Å)	c (Å)
0,0	L2 ₁	5,846	-
	fct	4,590	4,957
0,1	L2 ₁	5,778	-
	fct	4,590	4,963
0,2	L2 ₁	5,774	-
	fct	4,562	4,972

4.1.6 Magnetização

As isotermas magnéticas a 4,2 K até um campo de 1,5 T dos compostos em análise são mostradas na figura 4.8. Podemos observar que todas as curvas apresentam remanência, características indicativas de uma ordenação ferromagnética. Os valores da M_s são listados na Tabela 4.6, onde podemos observar uma forte dependência da magnetização total com a composição. O resultado obtido é algo notável, uma vez que a literatura indicou que o sistema Fe_2VAl é paramagnético [34].

Tabela 4.6: Magnetização de saturação (M_s) a 4,2K do sistema $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$.

x	M_s ($\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$) (4,2 K)
0,0	23,719
0,1	14,528
0,2	0,675

O comportamento ferromagnético a baixas temperaturas fora da estequiometria é uma nova possibilidade de estudo que ainda não foi relatada neste sistema. O aumento da concentração de Fe, nas regiões ricas de Fe deste sistema, diminui a concentração de Al, conduzindo ao

surgimento do ordenamento ferromagnético nestas ligas. Desta forma, a magnetização resultante tem contribuições que surgem tanto da fase ordenada $L2_1$, como da fase *fcc*. Além disso, para as ligas ricas em V com $x = 0,2$ a presença da fase paramagnética ou antiferromagnética é detectada pelo comportamento da curva.

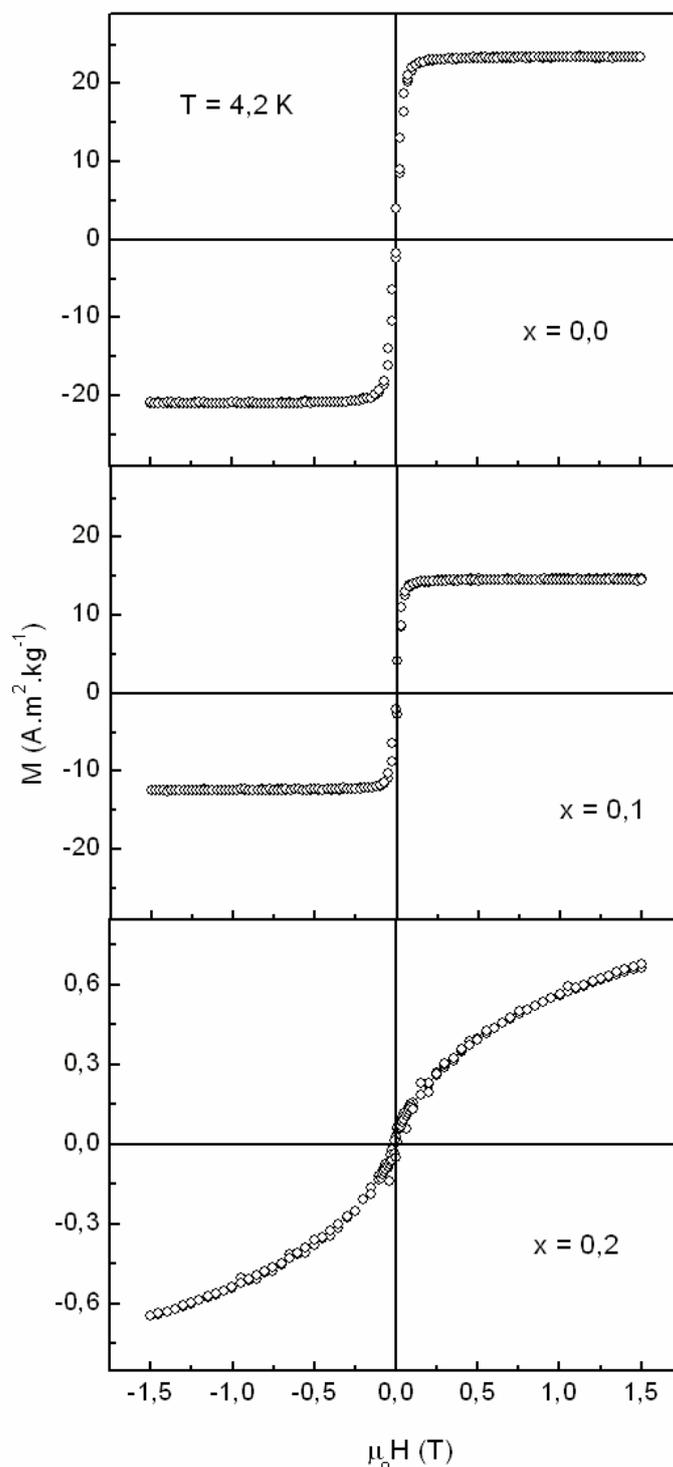


Figura 4.8: Ciclos de Histerese para as ligas $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ em $x = 0$; 0,1 e 0,2, na temperatura de 4,2K obtidos por VSM sob campo externo de 1,5 T.

As medidas de magnetização em função da temperatura ($M \times T$) entre 10 K e 350 K, obtidas sob um campo de 20 Oe (2 mT), são apresentadas na figura 4.9.

As curvas se comportam de maneira diferente, quando a amostra é resfriada sem campo e com campo magnético aplicado, sendo a curva resfriada sem campo (ZFC) irreversível e a curva resfriada com campo (FC) reversível em relação a temperatura. Observa-se que para as ligas com $x = 0,0$ e $x = 0,1$, transições ferromagnéticas ocorreram neste intervalo de temperatura; as temperaturas de Curie (T_C) das citadas composições são exibidas na figura 4.9, e estão listadas na tabela 4.7. Incluímos também a T_C da fase *fct*, extraída da curva TG (figura 4.10). Percebe-se que a T_C está fortemente ligada à composição.

Tabela 4.7: Temperaturas de Curie obtidas por TG e SQUID para o sistema $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$.

x	Estrutura	T_C (K)
0,0	L2 ₁	129
	fct	1001
0,1	L2 ₁	118
	fct	354
0,2	L2 ₁	-
	fct	621

Para $x = 0,2$ a transição magnética não foi detectada abaixo de 350 K. Podemos observar ainda na figura 4.9 uma transição reentrante de *vidro de spin* (RSG) para uma fase ferromagnética que ocorre em baixa temperatura. As temperaturas de transição são 119 K e 105 K, para as composições $x = 0,0$ e $x = 0,1$, respectivamente. Em $x = 0,2$, a transição RSG não é observada, mas a magnetização aumenta monotonicamente com a diminuição da temperatura na curva FC.

Na figura 4.8, em $x = 0,2$ observa-se claramente que não é atingida a saturação em campos até 1,5 T, sendo assim, isto indica a existência de uma fase paramagnética (ou antiferromagnética) coexistindo com uma fase ferromagnética nesta amostra. Como não evidenciamos nenhuma fase antiferromagnética em baixa temperatura, esperamos desta forma que ela seja uma fase paramagnética.

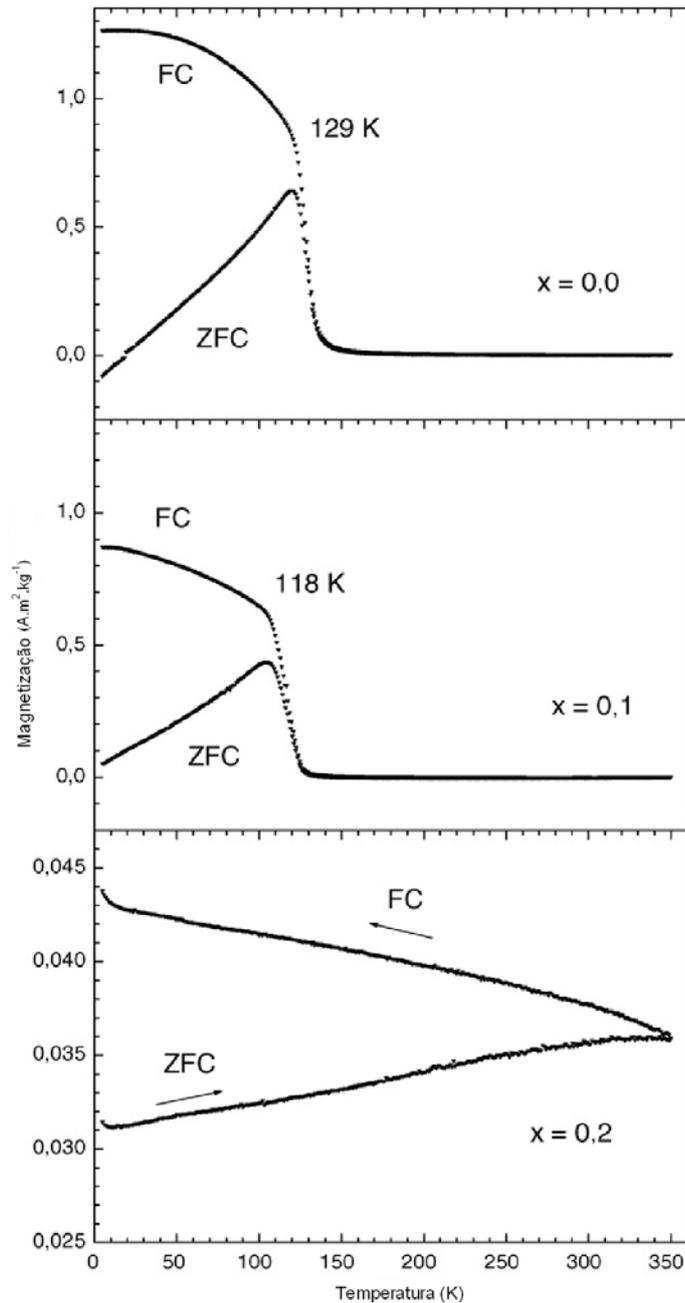


Figura 4.9: Magnetização em função da temperatura $M(T)$ obtidas através da técnica SQUID sob um campo externo de 2 mT, para as ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ em $x = 0,0, 0,1$ e $0,2$.

4.1.7 Termogravimetria

Para avaliar o comportamento magnético das ligas do sistema $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ em $x = 0,0; 0,1$ e $0,2$ acima de 300K realizamos as medidas de $M \times T$ com uma magnetobalança (TG). As curvas são mostradas na figura 4.10. Podemos observar que todas as ligas apresentam um comportamento ferromagnético acima de 300 K, apesar das transições ferromagnéticas observadas à baixa temperatura,

apresentadas nas curvas $M \times T$ na figura 4.9. A formação de um patamar mais elevado (joelho ou ombro), na curva de TG, antes da transição magnética é uma característica do aparelho utilizado. As correspondentes temperaturas de Curie (T_C) estão indicadas na figura 4.10, e também estão referenciadas na tabela 4.7.

Todas as transições identificadas (figura 4.10) são magnéticas, e estão associadas à presença de uma outra fase ferromagnética, que pode ser atribuída à fase *fct*, cuja fase foi identificada nos difratogramas ilustrados na figura 4.7. Considerando que uma estrutura perfeitamente ordenada do sistema Fe_2VAl seja paramagnética, é esperado que os valores de T_C para o sistema de ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ não possua valores muito elevados, provenientes de pequenos desvios da composição estequiométrica. Assim, se assumirmos que estas transições pertençam à fase *fct*, a temperatura de Curie desta fase pode variar em um vasto intervalo de temperaturas, pois a composição estequiométrica é variável.

A contribuição paramagnética observada nas curvas de histerese na figura 4.8, para $x = 0,2$, pode ser então atribuída à fase ordenada $L2_1$. Além disso, o comportamento de *vidro de spin* observado abaixo de 350 K, identificada na figura 4.9, para esta amostra, pode ser atribuída à fase *fct*, registrado na literatura por Feng [39].

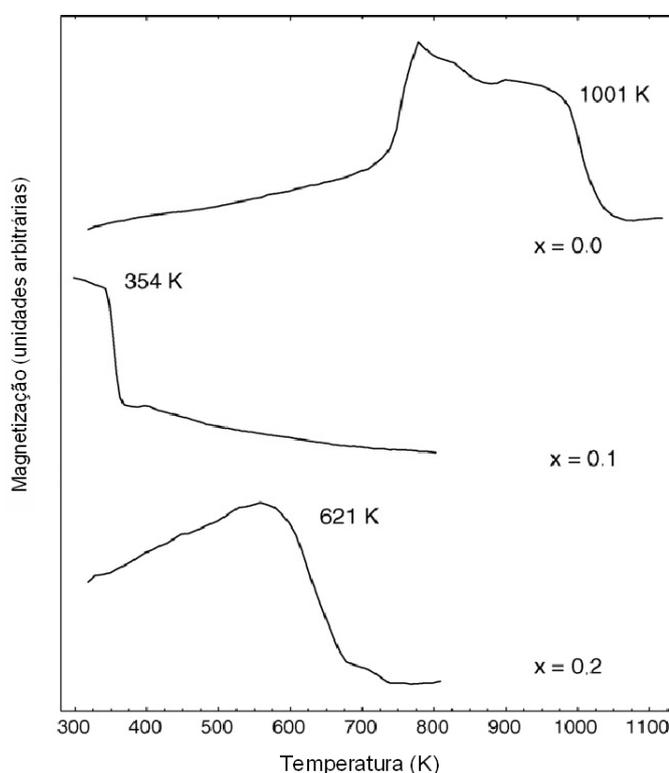


Figura 4.10: Transições de fase obtidas com TG das ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ em $x = 0,0$; $0,1$ e $0,2$.

4.1.8 Espectroscopia Mössbauer

Para esclarecer a descrição dos resultados obtidos até o momento, apresentamos as medidas realizadas pela espectroscopia Mössbauer. Na figura 4.11 estão plotados os espectros Mössbauer destas ligas medidas à temperatura ambiente (300 K). Os ajustes dos espectros foram realizados usando uma distribuição simples de histogramas (sextetos) de campos hiperfinos magnéticos (B_{hf}) usando o programa NORMOS/DISTR1, com uma variação linear no desvio isomérico. A largura de linha foi obtida da calibração do α -Fe.

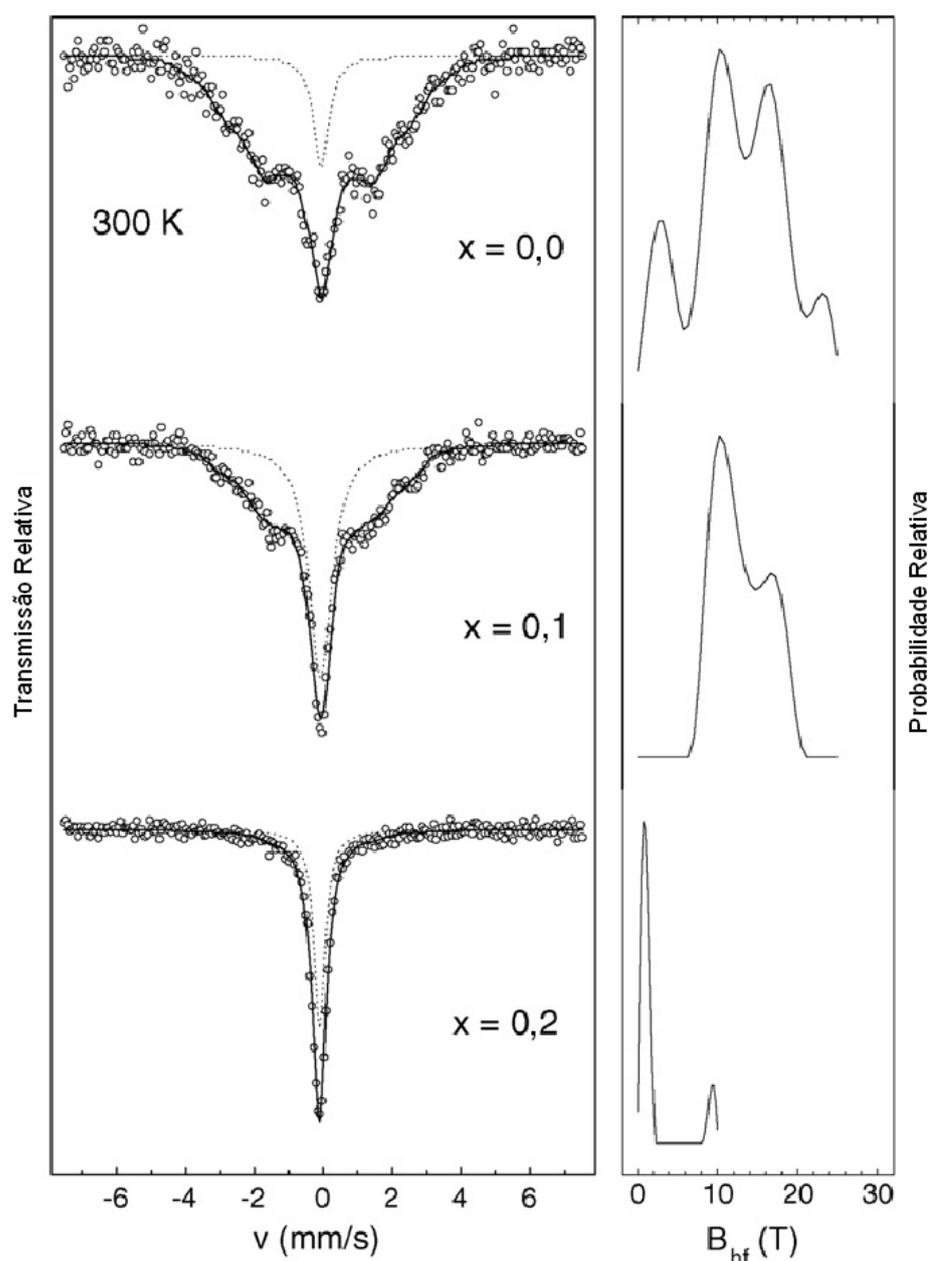


Figura 4.11: Espectros Mössbauer para as ligas $Fe_{2.5-x}V_{1+x}Al_{0.5}$ na temperatura ambiente.

Para ajustar a fase desordenada *fct* utilizamos um bloco de 75 sextetos e para a fase ordenada $L2_1$ adicionamos um singleto (fase paramagnética). A distribuição de histogramas é mostrada à direita da figura 4.11.

A contribuição paramagnética (singleto) para a região espectral obtida pela técnica Mössbauer é identificada para representar a fase $L2_1$, à transição magnética desta fase ocorreu em baixa temperatura (tabela 4.7). Na figura 4.11 podemos observar as distribuições de campos hiperfinos experimentais mais prováveis, identificados pelos ajustes, onde nos espectros podemos observar dois picos salientes em $x = 0,0$. Estes estão associados as configurações mais prováveis dos sítios de Fe na fase ferromagnética. Além disso, observamos também dois pequenos picos, um na região de campos de valores elevados e outro em baixos campos. Todas as contribuições observadas são, portanto, atribuídas aos sítios de Fe da fase *fct*, esperamos que venha ser a única fase magnética em 300 K.

Para $x = 0,1$, observa-se somente a permanência de dois picos centrais na distribuição do histograma de campos. A redução da concentração de Fe, necessariamente no nosso caso, provoca um aumento na concentração de V, sendo assim, quando os átomos de V substituem os átomos de Fe nos sítios da rede provocam uma redução da contribuição dos átomos de Fe no B_{hf} da fase *fct*.

Na tabela 4.8, são apresentados os parâmetros do campo magnético hiperfino médio (B_{hf}) para a fase *fct* (componente magnética) e, para o singleto paramagnético é listado o desvio isomérico (IS), a largura de linha (Γ) e a área espectral.

A contribuição magnética na área espectral em $x = 0,0$ foi de 89 %, enquanto para $x = 0,1$ foi de 52 % e na composição $x = 0,2$ de somente 49 %. Este resultado contribuiu para explicar o decréscimo da fração relativa à fase *fct* com o aumento da concentração do V na composição das ligas, como observado no difratograma do sistema em análise (figura 4.7).

Como conclusão, a partir dos resultados apresentados, se verificou que o sistema $Fe_{2,5-x}V_{1+x}Al_{0,5}$ exibe um comportamento ferromagnético na fase ordenada $L2_1$ a baixa temperatura, com pequenos desvios na composição estequiométrica. Embora o átomo de Fe possua um raio atômico menor que o átomo de V, ocorreu uma redução no volume da célula unitária com o aumento da concentração de V. A estrutura Fe_2VAl é registrada na literatura como uma fase paramagnética.

Tabela 4.8: Parâmetros Mössbauer oriundos do singlete para as ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ com $x = 0,0; 0,1$ e $0,2$ na temperatura ambiente.

x	\overline{B}_{hf} (T)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
0,0	12,5	-0,05	0,53	11
0,1	12,9	-0,07	0,80	48
0,2	2,0	-0,10	0,39	51

Da presente investigação podemos ver que tanto os átomos de Fe e de V podem apresentar um momento magnético não-nulo na fase ferromagnética das ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$, embora o maior momento magnético é esperado dos átomos de Fe. O comportamento observado na temperatura de Curie e na magnetização de saturação, da fase ferromagnética, indica que o momento magnético do Fe se altera sensivelmente com a variação da composição. Através do comportamento do campo magnético hiperfino médio e, pelo aumento da contribuição paramagnética para a região espectral com maior concentração de V, podemos concluir que a substituição dos átomos de Fe por átomos de V provoca uma redução no comportamento ferromagnético destas ligas. Isto indica que a principal contribuição para a magnetização resultante tem origem associada aos átomos de Fe.

O SISTEMA $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$

Os resultados apresentados nesta seção foram publicados sob o título: “A study of $\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys: Structural and magnetic properties”, na revista *Physica B* 398 (2007) 60 – 64, conforme Anexo D.

4.1.9 Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X para a série $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ foram realizadas em amostras com $x = -0,1; 0,0$ e $0,1$ e apresentadas na figura 4.12, também apresentamos a fase $L2_1$, simulada pelo programa Fullprof – método Rietveld, para comparação. As posições dos picos estão em concordância com as calculadas para o espectro de difração da

estrutura $L2_1$, sendo que em todas as amostras analisadas para este sistema coexiste uma segunda fase de pequena proporção, ajustável a uma estrutura cristalina tetragonal de face centrada (*fct*). Os difratogramas de raios X apresentam uma boa cristalinidade das amostras.

Os parâmetros de rede obtidos pela indexação dos picos de difração estão listados na tabela 4.9. A fase *fct* detectada em nossa análise, já foi citada na literatura (razão entre os parâmetros $a/c \approx 0,95$) em um estudo com ligas de Fe-Mn na região rica de Mn, quando a fração $Mn/(Fe + Mn)$ excedia 0,85 [54]. Para a fase ordenada $L2_1$ foi obtido o valor do parâmetro de rede em 5,816 Å, resultado exatamente igual ao relatado na literatura [34]. Apesar do desvio da composição estequiométrica o volume da célula unitária da fase ordenada se mantém praticamente inalterada nas ligas em análise, o mesmo pode ser observado na fase *fct*.

Tabela 4.9: Parâmetro de rede das ligas $Fe_{2+x}Mn_{1-x}Al$ em $x = 0,10; 0,0$ e $-0,10$.

x	Estrutura	a (Å)	c (Å)
0,10	$L2_1$	5,816	-
	<i>fct</i>	4,603	4,925
0,0	$L2_1$	5,816	-
	<i>fct</i>	4,604	4,928
-0,10	$L2_1$	5,816	-
	<i>fct</i>	4,604	4,929

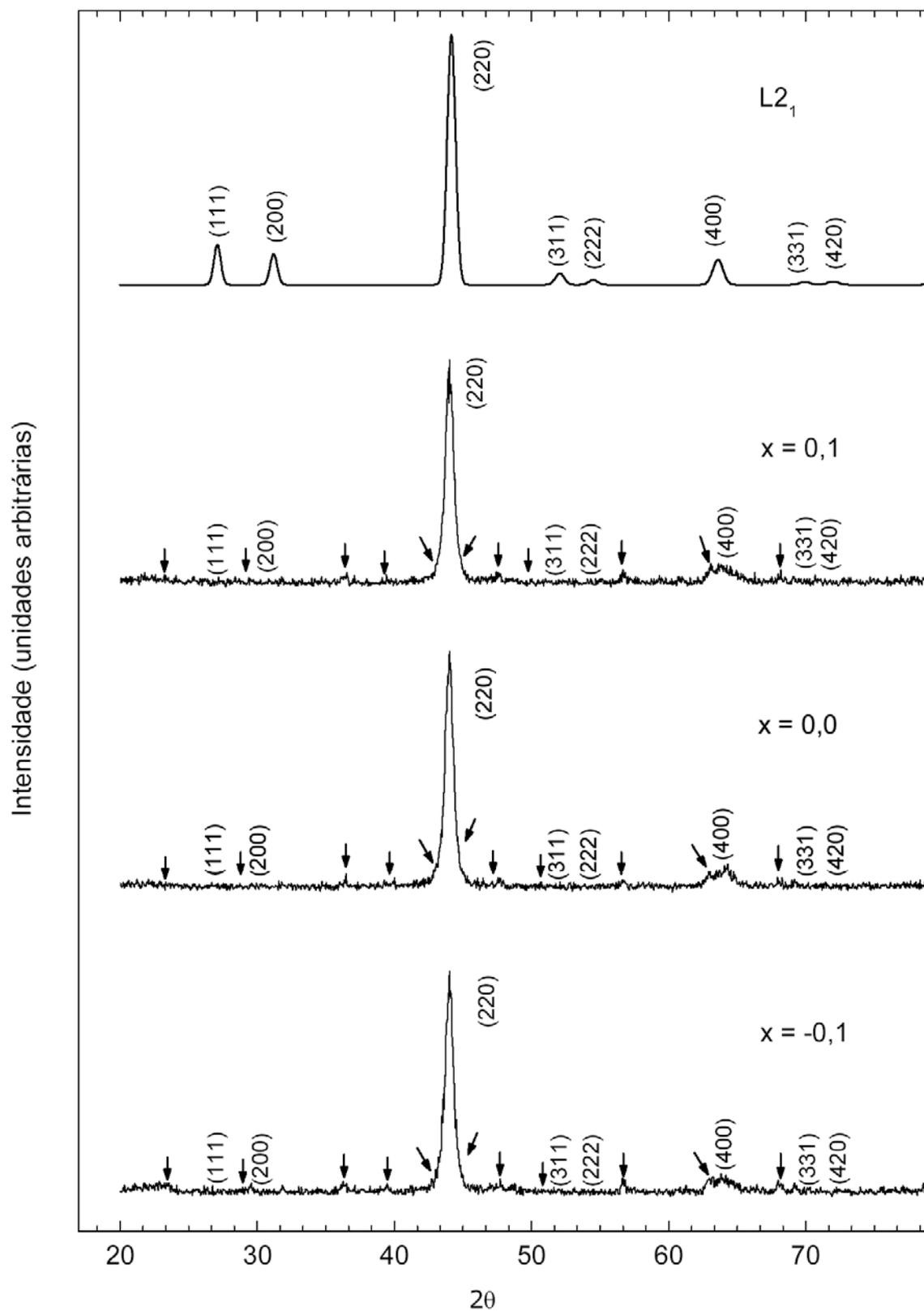


Figura 4.12: Difratoogramas das ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ em $x = 0,1$; $0,0$ e $-0,1$, as setas indicam a fase fct .

4.1.10 Magnetização

Para observar as diferentes fases magnéticas neste sistema de ligas, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ para determinado campo, nos processos ZFC e FC, e em função do campo aplicado $M(H)$ para um dado valor de temperatura.

Na figura 4.13 são mostradas as curvas de magnetização versus temperatura, $M \times T$, das amostras em estudo, num intervalo de temperatura a partir de 4,2 K a 400 K sob um campo de 20 Oe (2 mT). Observa-se que as curvas FC e ZFC não estão sobrepostas. Este fato pode ser explicitado pela coexistência de fases ferromagnéticas e antiferromagnéticas, perceptíveis em campos suficientemente pequenos, assim através da anisotropia antiferromagnética, os spins atômicos apresentam diferentes configurações [55,56].

O desdobramento que ocorre entre as curvas ZFC e FC abaixo da temperatura da transição magnética, pode então estar indicando diferentes configurações aos spins ou simplesmente uma competição de interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Assim, observando o comportamento destas curvas é possível inferir que uma fase antiferromagnética poderá estar presente nas ligas em estudo.

No intuito de esclarecer a tendência observada, foram realizadas as medidas de magnetização em função do campo aplicado. As isotermas $M \times H$ foram registradas na temperatura de 4,2 K sob campo de 1,5 T e em 300 K sob campo de 0,6 T; as curvas são mostradas na figura 4.14. Podemos observar que os ciclos de histerese em temperatura ambiente ou em baixa temperatura não apresentam indicação de remanência na magnetização e ou campo coercivo, com exceção de $x = -0,1$ em 4,2 K, que possui uma magnetização remanescente estimada de $18,87 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ e um campo coercivo de aproximadamente 0,06 T.

Na tabela 4.10 pode ser observado que a magnetização de saturação (M_S) destas ligas aumenta com o acréscimo da concentração de Fe, e decresce na região rica de Mn. Estudos teóricos têm indicado que na fase $L2_1$ os átomos de Mn apresentam um momento magnético superior ao normal [53]. Assim, a redução da M_S com o aumento do Mn na liga, indica que os momentos magnéticos dependem fortemente da composição.

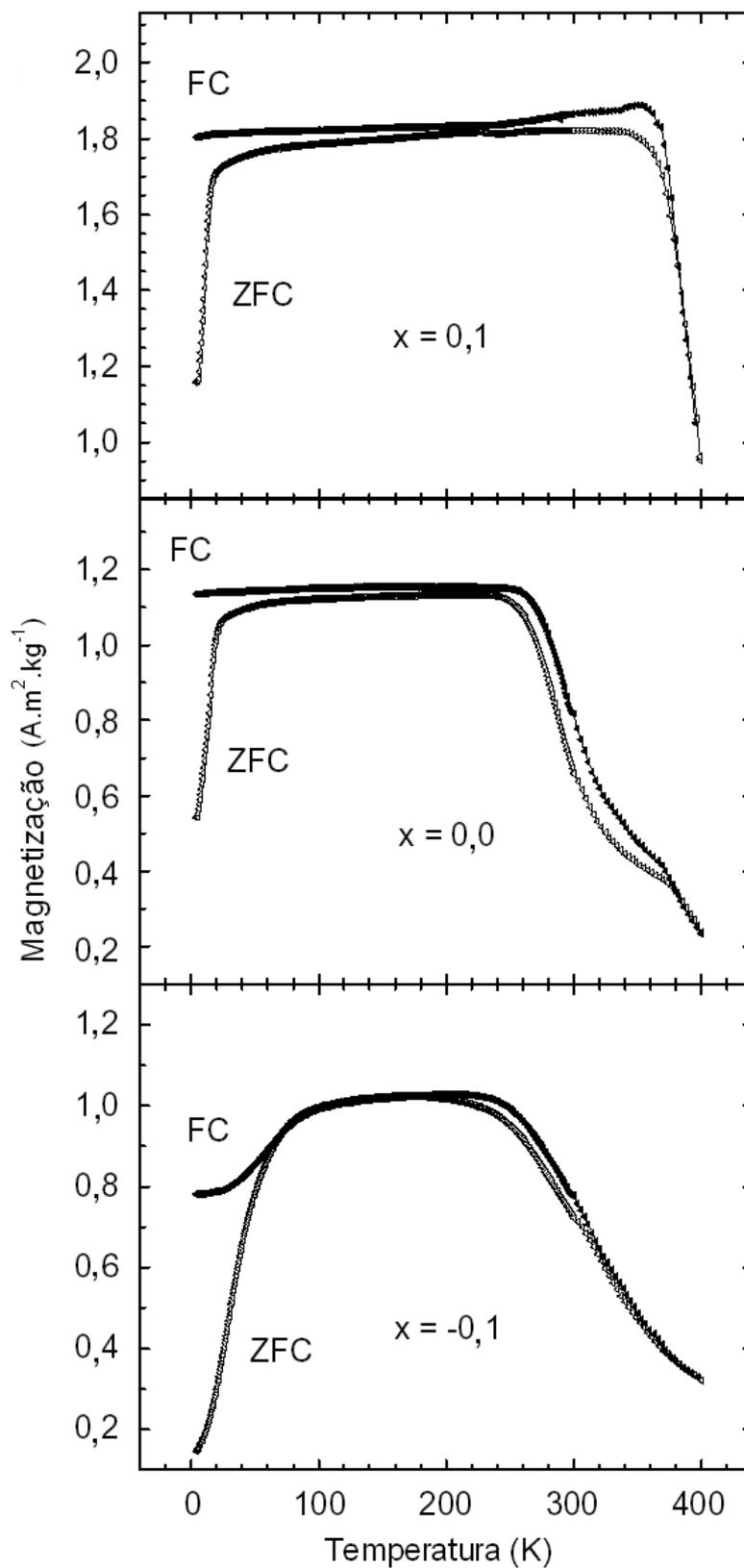


Figura 4.13: Magnetização em função da temperatura $M(T)$ para as ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$, sob um campo de 2 mT obtidas no magnetômetro SQUID.

Tabela 4.10: Temperaturas de Curie, de Néel obtidas no magnetômetro SQUID e a magnetização de saturação, pela técnica VSM, para o sistema de $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ em $x = 0,10$; $0,0$ e $-0,10$.

x	Estrutura	T_C (K)	T_N (K)	M_S ($\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$) (4,2 K)
0,1	$L2_1$	380	-	86,37
	<i>fct</i>	-	350	
0,0	$L2_1$	300		58,75
	<i>fct</i>	370		
-0,1	$L2_1$	300	-	50,47
	<i>fct</i>	-	205	

Conforme relatado na literatura, o momento de saturação na temperatura de 4,2K do sistema Fe_2MnAl é $1,58 \mu_B/\text{FU}$ ($\sim 0,093$ T), enquanto que a M_S em 300 K é de $52 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$ [34]. Assim, analisando a figura 4.14 e os resultados listados na tabela 4.10, acreditamos que exista uma boa concordância entre os resultados da presente investigação com aqueles relatados na literatura. É possível também observar que em $x = 0,0$, ocorre uma magnetização de saturação sob um campo aplicado, já para $x = -0,10$ não ocorre à saturação. Neste caso acreditamos que haja uma componente paramagnética ou antiferromagnética presente nesta liga.

Analisando novamente a figura 4.13, podemos partir do pressuposto que haja a existência de uma componente antiferromagnética em nossas ligas, podemos observar em $x = 0,1$ uma curva arredondada, que possivelmente corresponda à temperatura de Néel (T_N) para esta fase antiferromagnética, com valor aproximado de 350 K. No difratograma (figura 4.12) tínhamos confirmado a presença de uma fase secundária nesta liga com uma estrutura *fct*. Assim, a detecção da contribuição antiferromagnética foi atribuída a esta fase. Além disso, a transição ferromagnética ocorre acima da temperatura ambiente, em um valor de $T_C = 380$ K.

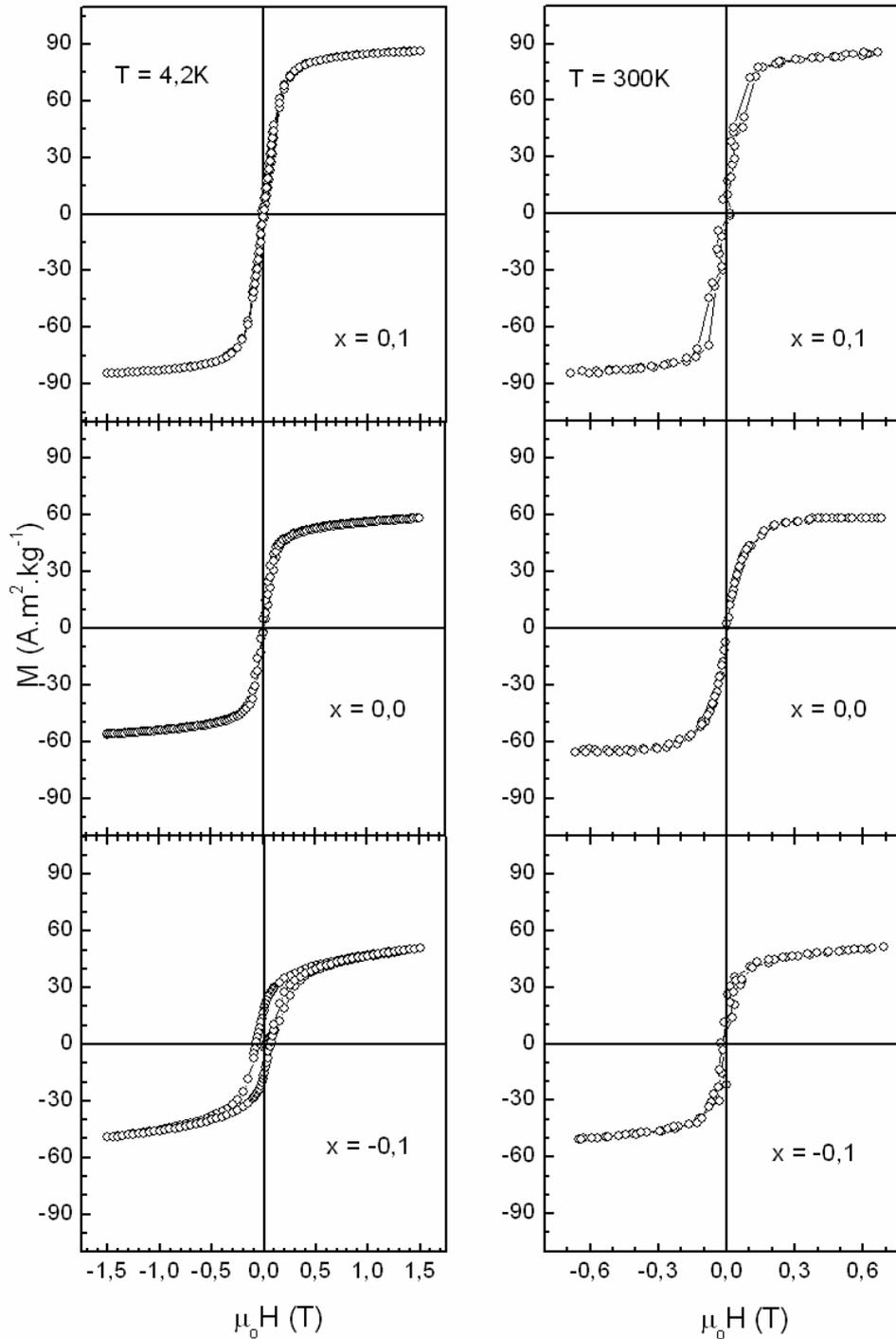


Figura 4.14: Isothermas Magnéticas em função do campo magnético aplicado para as ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ em $x = 0,1$; 0 e $-0,1$ nas temperaturas de $4,2\text{K}$ e 300K .

Para $x = 0,0$, apesar do desdobramento das curvas FC e ZFC, nenhum comportamento antiferromagnético foi evidenciado, bem como nos ciclos de histerese a $4,2\text{K}$ e 300K . A curva de magnetização apresenta uma linha horizontal no modo FC abaixo da T_C , sendo $T_C = 300\text{K}$. Em 370K pode ser observada uma pequena perturbação na

curva, fato possivelmente relacionado a uma fraca contribuição de uma pequena componente ferromagnética que está presente nesta liga. Isto é esperado para estar associado à fase minoritária *fct*, que neste caso, apresenta um comportamento ferromagnético a baixa temperatura. O aumento da concentração de Mn pode ser a única fonte deste efeito, uma vez que as variações no volume da célula unitária, desta fase, basicamente foram insignificantes.

Para $x = -0,1$, pode ser visto na figura 4.13, que a curva de magnetização sofre um pequeno aumento no modo FC antes da transição magnética. Neste caso, podemos considerar que houve uma pequena contribuição decorrente de uma componente antiferromagnética nesta liga, que pode ter surgido novamente da fase *fct*, cuja $T_N = 205$ K. Para a fase majoritária, ferromagnética, temos uma $T_C = 300$ K. Assim, os acoplamentos ferromagnéticos são mais fortes para as ligas na região rica em Fe. Além disso, considerando que os átomos de Mn são os portadores de maior momento magnético, isto conduz a interpretar que, com o aumento da concentração de Mn, há uma tendência para uma desordem. Um mecanismo de competição das interações ferromagnéticas entre Fe-Fe, Fe-Mn e Mn-Mn, bem como, das interações antiferromagnéticas Fe-Mn podem conduzir ao surgimento de um ordenamento antiferromagnético em um grande intervalo de composição nestas ligas.

Represto e Greneche [57] perceberam através de uma simulação, utilizando o algoritmo de Monte Carlo, uma contribuição parcial de Fe e Mn na magnetização global por sítio na liga $Fe_{0,5}Mn_{0,1}Al_{0,4}$ indicando um aumento no valor absoluto da magnetização do Mn sob uma temperatura de 4 K; enquanto que para o Fe permaneceu praticamente inalterada até cerca de 50 K. Isto implica que, em baixa temperatura, um ordenamento adicional dos spins do Mn dentro de uma matriz de Fe ferromagnético contribui para um acréscimo na magnetização resultante. No entanto, com uma crescente concentração de Mn a competição antiferromagnética das interações Mn-Mn também aumentam, assim, possivelmente reduzindo a magnetização resultante.

Outra consequência do aumento da concentração de Mn é o crescente conflito entre os acoplamentos magnéticos diferentes. Isso conduz fatalmente a uma crescente frustração e pode resultar em um comportamento de "*vidro de spin reentrante*" em baixas temperaturas. As curvas de $M \times T$ (figura 4.13) apresentam características deste comportamento.

Para $x = 0,1$ a magnetização aumenta com a elevação da temperatura até cerca de 360 K. A queda brusca na magnetização desta

amostra, como visto na figura 4.13, indica que a maior parte da amostra apresenta uma transição de *vidro de spin*.

Na liga $x = 0,1$, a magnetização registrada na figura 4.13, decresce abaixo de 100 K, em ambos os modos FC e ZFC. Este efeito é muito mais acentuado do que aquele observado na curva de $x = 0,1$. A partir desta interpretação, podemos inferir que a transição "*vidro de spin reentrante*" passa a ocupar espaço na fase ferromagnética da L_{21} . Outra possibilidade que pode ser considerada é o comportamento da magnetização, que poderia estar relacionada à reorientação de uma estrutura não colinear, frequentemente encontrada em compostos que incorporam Mn.

O SISTEMA $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização por DRX, TG, DSC e MS do sistema de ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ em $x = 0,02; 0,04; 0,06; 0,10; 0,30; 0,50$ e $0,70$. A principal investigação neste sistema é observar os efeitos que ocorrem na célula unitária, bem como, o comportamento magnético das ligas com o acréscimo do Ru na matriz *bcc* do Fe.

Os resultados foram publicados sob o título: "Mössbauer effect studies of disordered Fe–Ru alloys", na revista Phys. Stat. Sol. B 241, Nº 11, 2586–2593 (2004), conforme Anexo E.

4.1.11 Difração de Raios X

As amostras da série $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ utilizadas neste trabalho foram caracterizadas estruturalmente por medidas de difração de raios X. Para a análise foram cortados finos discos da parte central de cada amostra. Na figura 4.15 são mostrados os difratogramas das ligas, e na figura 4.16 os parâmetros de rede obtidos experimentalmente.

Para $x < 0,30$ as amostras possuem uma única fase, com estrutura *bcc*, enquanto que para $x \geq 0,30$, a estrutura foi identificada como *hcp*. O parâmetro de rede da fase *bcc* cresce linearmente com o aumento da concentração de rutênio. No diagrama de fase (figura 2.11), a fase *bcc* coexiste com a fase *hcp* em temperatura ambiente para $4,8 < x < 23,5$. No entanto, nas amostras em estudo foi identificada somente a fase *bcc* até a concentração de 10% at. Ru. Apesar dos diferentes volumes atômicos de Fe e Ru uma relação linear é observada para o volume

médio por átomo, na variação da composição neste intervalo de concentração.

No intervalo de $x \geq 0,30$, as ligas preparadas possuem estrutura *hcp*, com uma razão *c/a* em aproximadamente 1,63. Uma relação de linearidade também é observada para o volume atômico médio até 70% at. Ru. Assim, podemos observar que existe uma concentração máxima, C_{\max} , na qual as fases *bcc* e *hcp* são distintas entre si.

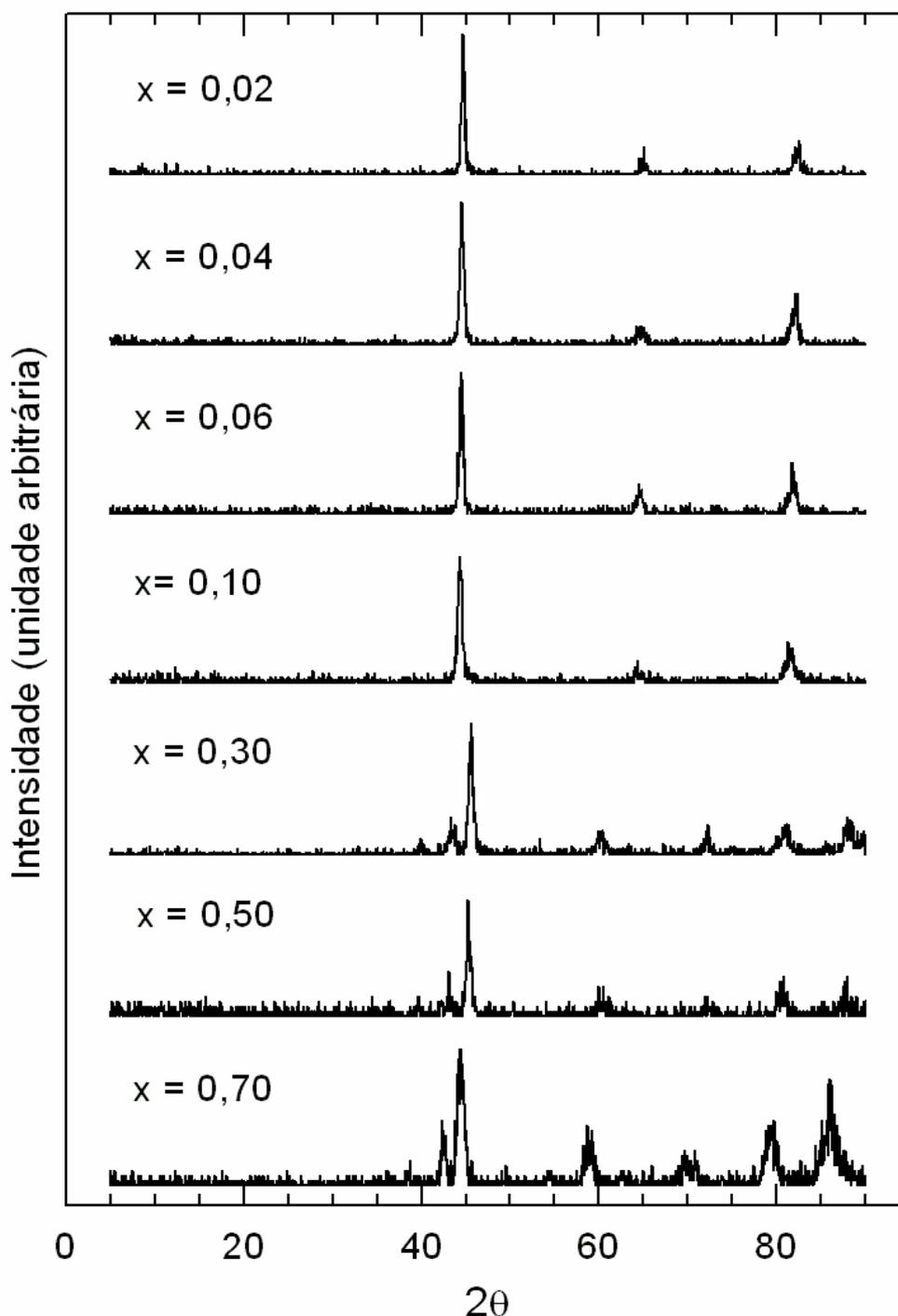


Figura 4.15: Difratomogramas de raios X do sistema Fe_{1-x}Ru_x em $x = 0,02$; 0,04; 0,06; 0,10; 0,30; 0,50 e 0,70, obtidos em temperatura ambiente.

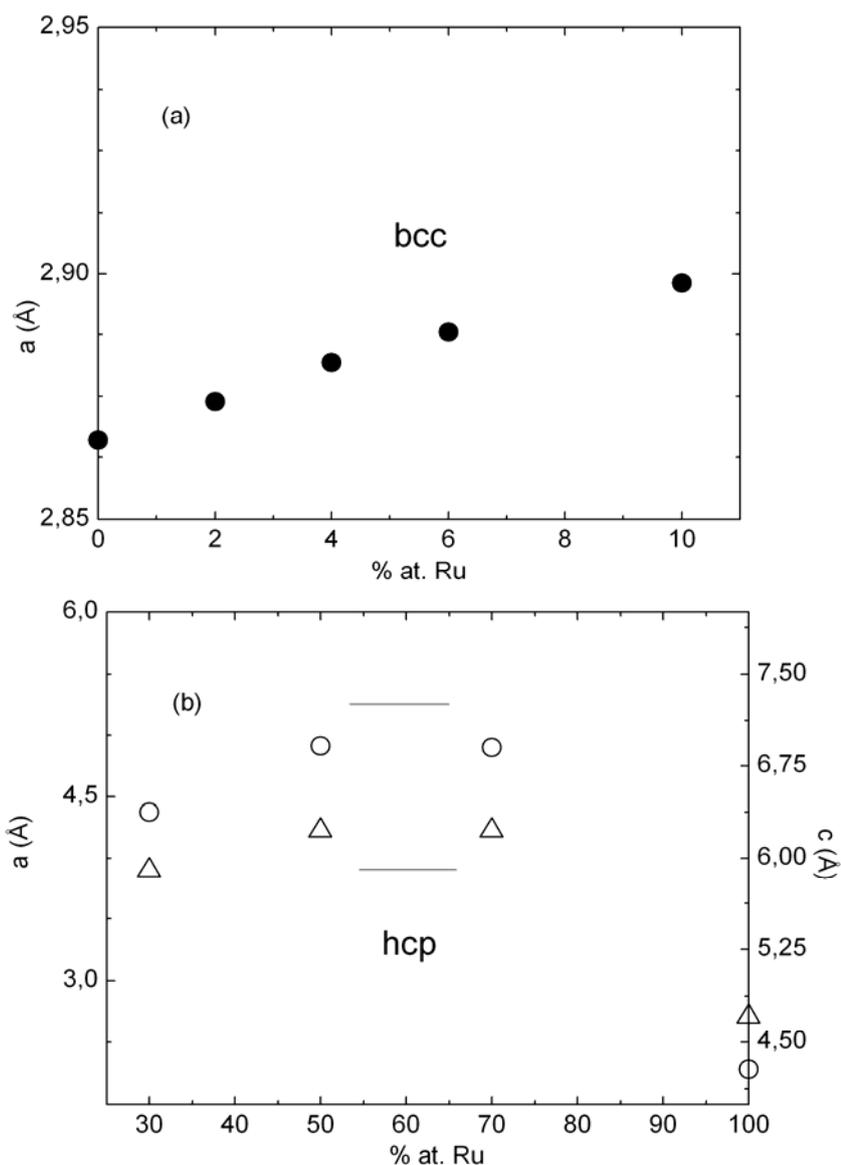


Figura 4.16: Estrutura cristalina em função da composição do sistema Fe_{1-x}Ru_x: **(a)** parâmetros de rede da fase *bcc*; **(b)** parâmetros de rede *a* (triângulo) e *c* (círculos) da fase *hcp*.

4.1.12 Termogravimetria

As transições de fase ferromagnéticas para as amostras magnéticas ($x < 0,30$), foram obtidas em uma magnetobalança, com uma taxa de aquecimento de 5 K/min, onde um fluxo de gás argônio foi usado para evitar a oxidação rápida que ocorre no aquecimento.

As curvas de magnetização em função da temperatura das amostras ricas em ferro são apresentadas na figura 4.17. A temperatura de Curie (T_C) é indicada para cada liga, os valores foram obtidos pela

primeira derivada da curva. A formação de um platô é detectada em todas as curvas, o qual é caracterizado como um ruído do equipamento. Com o aumento da concentração de Ru verifica-se um decréscimo na T_C . Também é possível observar que nenhuma outra transição foi identificada na curva, neste intervalo de temperatura, confirmando a presença de uma única fase nas ligas analisadas neste intervalo de composição. A acentuada diminuição da T_C , com o aumento da concentração de Ru indica a presença de um acoplamento antiferromagnético (AF) Fe-Ru, o que contribui para a diminuição da temperatura de Curie, apesar da expansão da rede. No entanto, um enfraquecimento no acoplamento AF deve ocorrer com o aumento do volume da célula unitária.

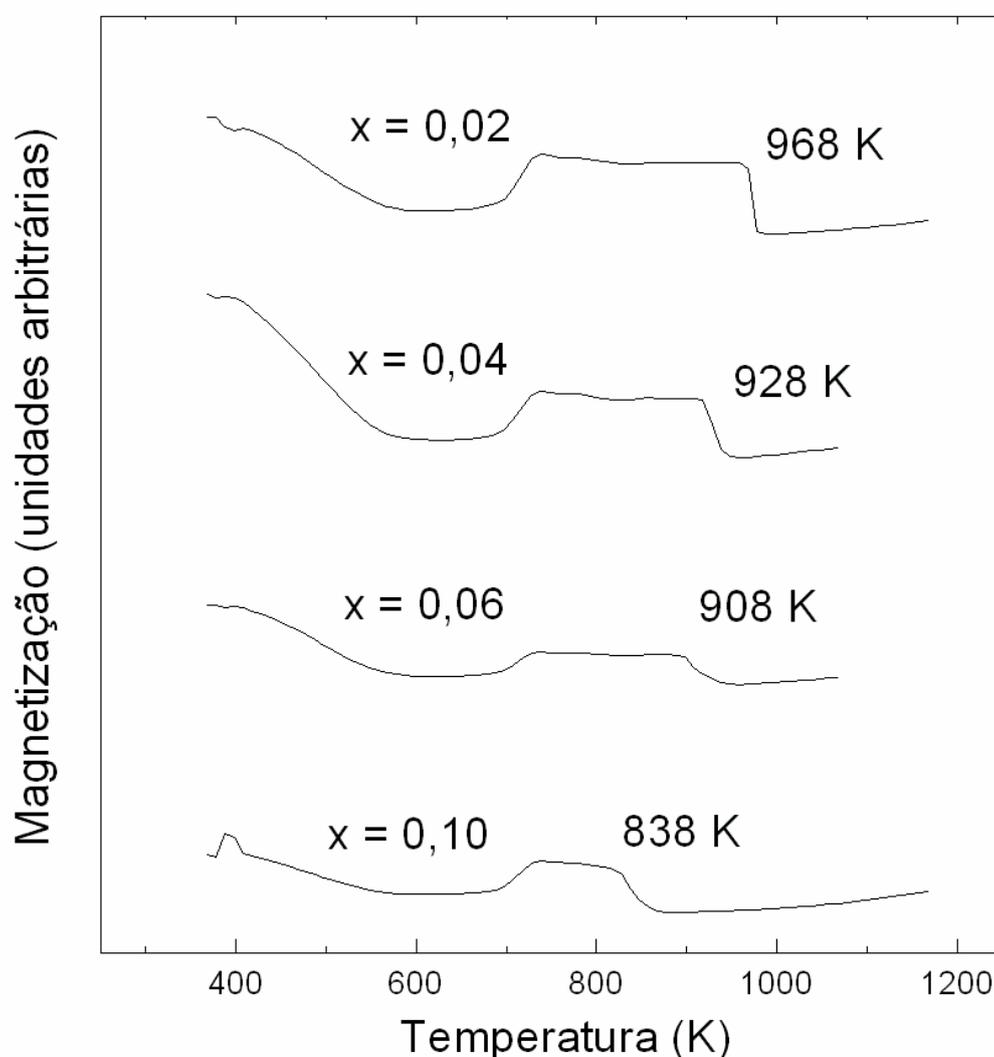


Figura 4.17: Transições de fases, obtidas com uma magnetobalança, das ligas $Fe_{1-x}Ru_x$ para $x < 0,30$.

4.1.13 Calorimetria Exploratória Diferencial

Para as amostras com $x \geq 0,30$, um comportamento paramagnético foi observado na temperatura ambiente. A análise destas ligas foi realizada através das curvas obtidas na técnica de calorimetria exploratória diferencial.

O procedimento de medida consistiu em acondicionar aproximadamente 8 -10 mg de amostra num cadinho de alumínio, sob atmosfera de hélio a um fluxo de 50 ml/min, com uma taxa de resfriamento de 10 K/min, utilizando nitrogênio líquido. As curvas de DSC foram registradas a partir do nitrogênio líquido até 823 K. A parte significativa das curvas é apresentada na figura 4.18.

Em $x = 0,30$ aparece uma anomalia na curva, com uma vasta corcova abaixo de 273 K, uma fraca transição pode ser identificada em aproximadamente 246 K. Em temperaturas mais elevadas (superior a 400 K) um pequeno pico exotérmico é observado, possivelmente esteja associado a um relaxamento estrutural. A fim de esclarecer estes resultados avançamos discutindo as medidas de espectroscopia Mössbauer.

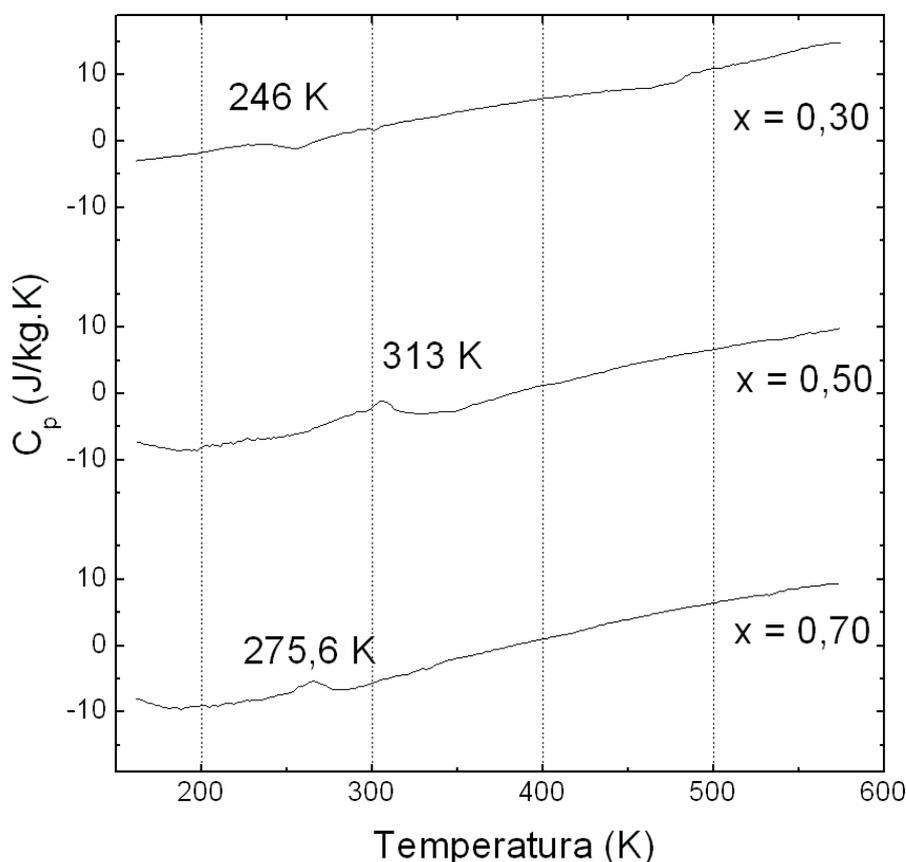


Figura 4.18: Curvas de DSC resfriada a taxa de 10 K/min, para o sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ em $x \geq 0,30$, na fase *hcp*.

4.1.14 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos a temperatura ambiente das amostras do sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ são apresentados nas figuras 4.19 e 4.20.

Para $x < 0,30$ os espectros foram ajustados com uma distribuição de campos hiperfinos (histograma de 20 sextetos) com largura de linha de 0,2 mm/s, usando o programa NORMOS/DISTRI. Os ajustes obtidos com a distribuição de campos hiperfinos são apresentados na figura 4.19.

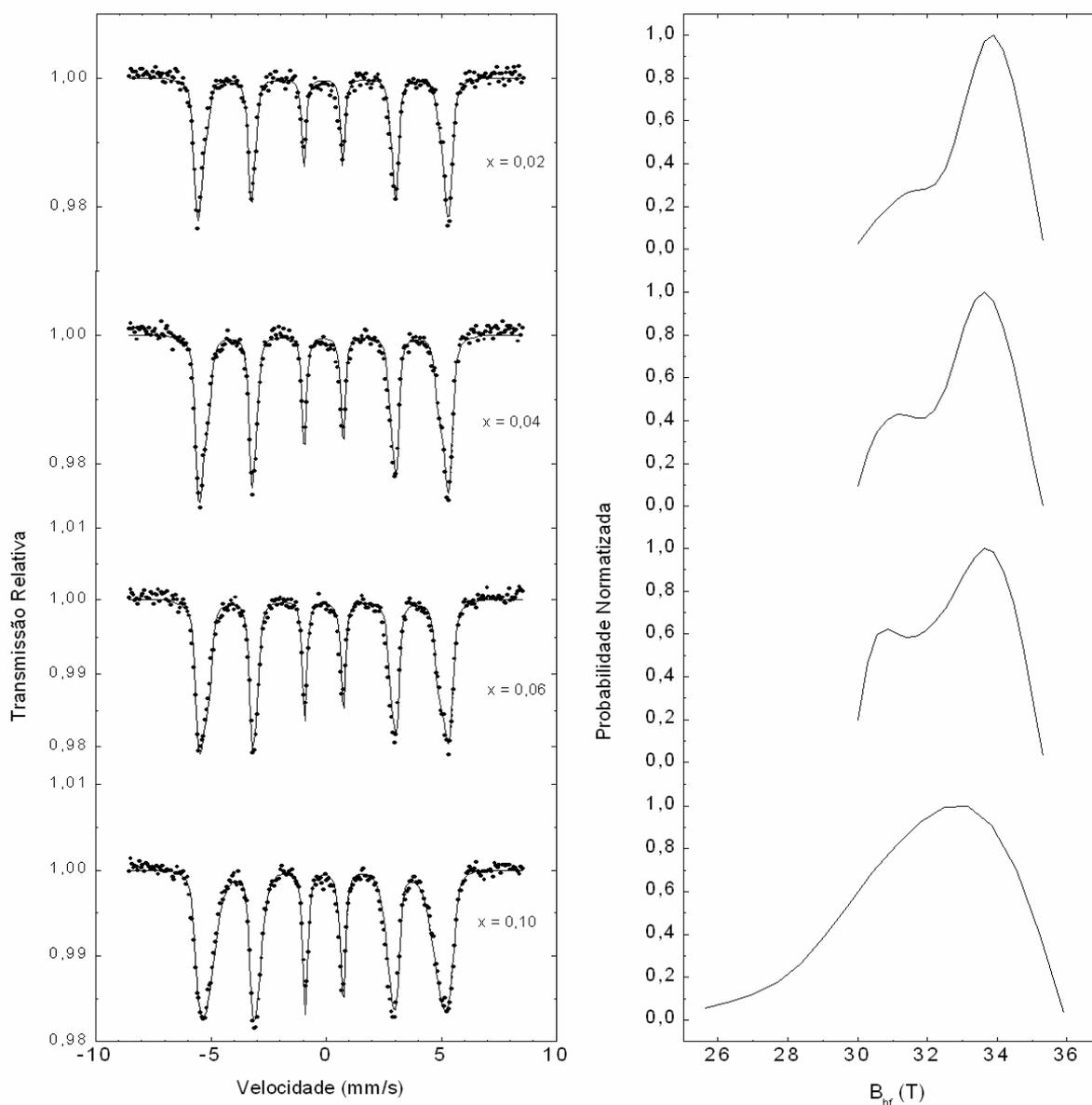


Figura 4.19: Espectro Mössbauer obtido na temperatura de 300 K, para o sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ no intervalo de $x < 0,30$.

No diagrama da distribuição de campo, observa-se que os valores mais prováveis do campo, bem como os valores do campo médio se deslocam para valores mais baixos, com o aumento da concentração de Ru. A presença de interações antiferromagnéticas, possivelmente originadas entre alguns átomos de Fe, pode contribuir na redução do B_{hf} .

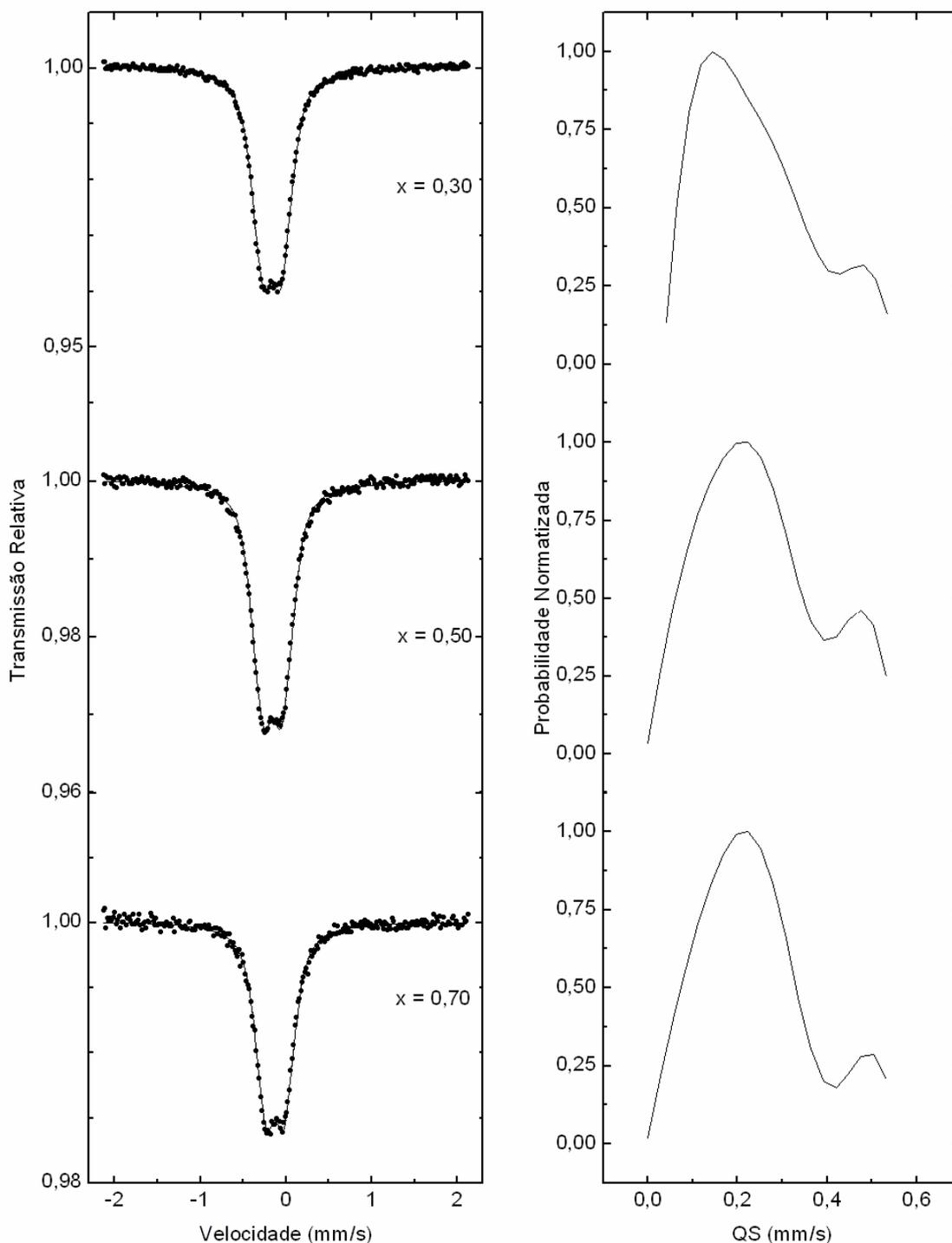


Figura 4.20: Espectro Mössbauer obtido na temperatura de 300 K para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ no intervalo de $x \geq 0,30$.

O encolhimento da rede provoca um aumento na sobreposição das bandas, conduzindo a um acréscimo nas interações entre os átomos de Fe, que são os portadores de maior momento. Assim, em ligas mais ricas em Fe, temos um menor volume atômico médio, e, portanto, um aumento na densidade de spin no núcleo de ferro, que por sua vez aumentam o B_{hf} , bem como a T_C , situação observada em nossas ligas.

No intervalo de $x \geq 0,30$, os espectros foram ajustados com uma distribuição quadrupolar (QS), com um conjunto de 20 dubletos, com largura de linha de 0,22 mm/s na distribuição de blocos. Os resultados são mostrados na figura 4.20. Poucos valores de QS mais prováveis estão contribuindo para a formação do espectro global, sendo o valor mais provável de $QS \approx 0,21$ mm/s.

Os espectros Mössbauer obtidos em baixa temperatura (77 K) são mostrados nas figuras 4.21 e 4.22. Os espectros foram ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) para $x < 0,30$, e com uma distribuição de QS para $x \geq 0,30$. Na distribuição de blocos, novamente utilizamos 20 componentes (sub-espectros). Para os sextetos ($x < 0,30$), perfis semelhantes são observados na distribuição dos histogramas, mostrados na figura 4.21, onde uma pequena corcova cresce com o aumento da concentração de Ru.

Os espectros ajustados para as amostras com $x \geq 0,30$, mostrados na figura 4.22, também apresentam perfis semelhantes àqueles obtidos na temperatura ambiente. No entanto, para $x = 70$, um pequeno sexteto ($\approx 10\%$ da área espectral) com um grande valor de campo (54,2 T) surge juntamente ao espectro principal (dubletos). Isto pode ser atribuído à presença de uma pequena quantidade de um óxido de ferro (como Fe_2O_3) na amostra. Assim, um comportamento superparamagnético deve surgir na temperatura ambiente, a qual é mascarada pela componente magnética, que se revela em baixa temperatura. Os valores dos campos hiperfinos médio e o desdobramento quadrupolar médio são mostrados na figura 4.23.

O aumento do valor médio do campo em 77 K, para as ligas com $x < 0,30$, quando comparado com o valor médio em 300 K, pode ser explicado levando em conta os pequenos valores de campo que agora contribuem para o valor médio do campo, que não estavam presentes em 300 K. Fato que também pode explicar a redução da intensidade das linhas internas dos sextetos.

Com o acréscimo de Ru, o campo médio diminui, o que indica que existe uma fraca interação entre os átomos de Fe e Ru nessas ligas. Porém, na região rica de ferro, as alterações observadas na B_{hf} e em T_C indicam que um mecanismo bastante complexo está agindo,

possivelmente tem origem da competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Na figura 4.23, podemos observar o efeito da variação da temperatura no valor médio de QS. Destaca-se que entre todas as amostras analisadas, a com 30% at. Ru possui a maior amplitude no QS com a variação da temperatura.

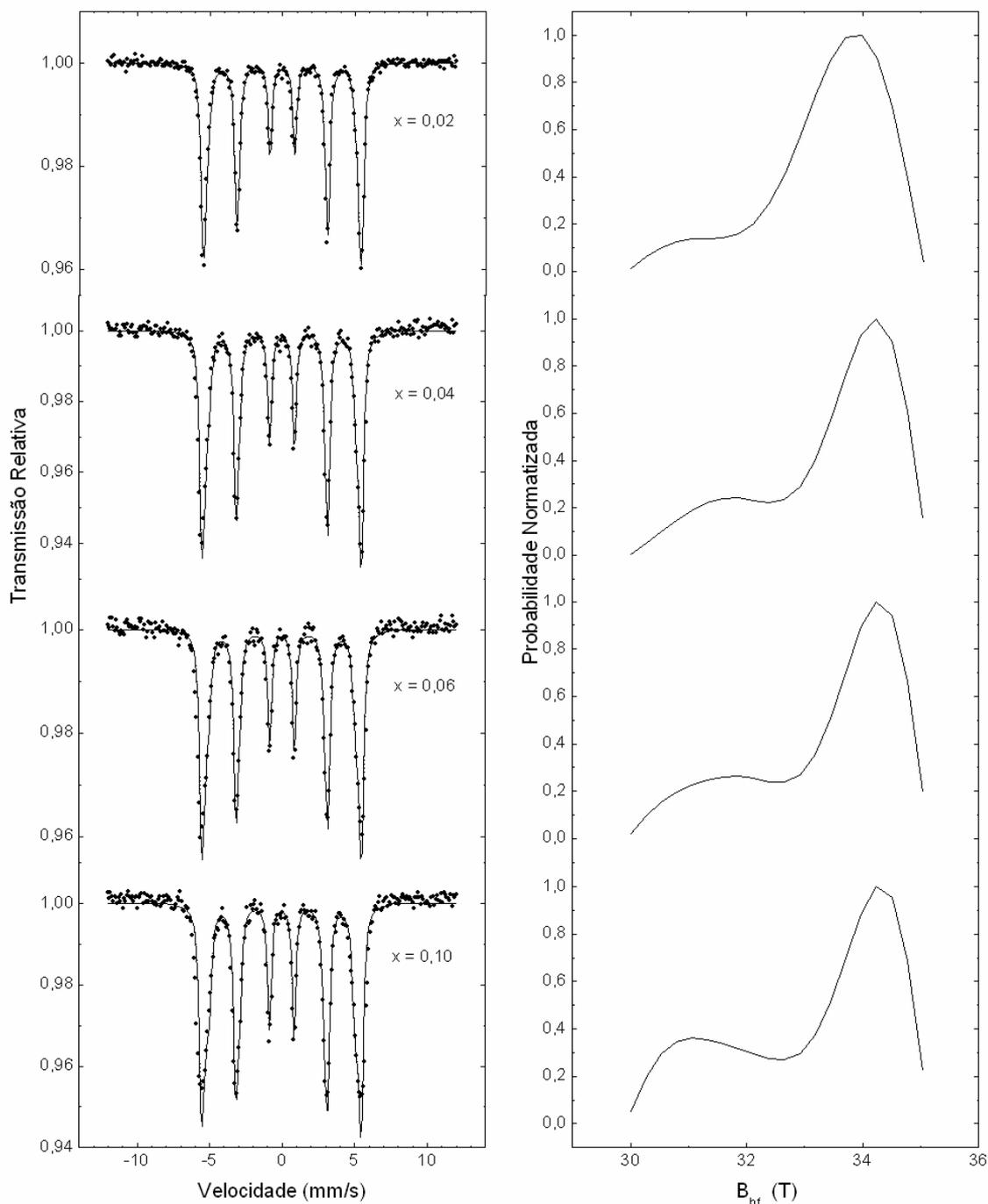


Figura 4.21: Espectro Mössbauer, obtido na temperatura de 77 K, para o sistema $Fe_{1-x}Ru_x$ no intervalo de $x < 0,30$.

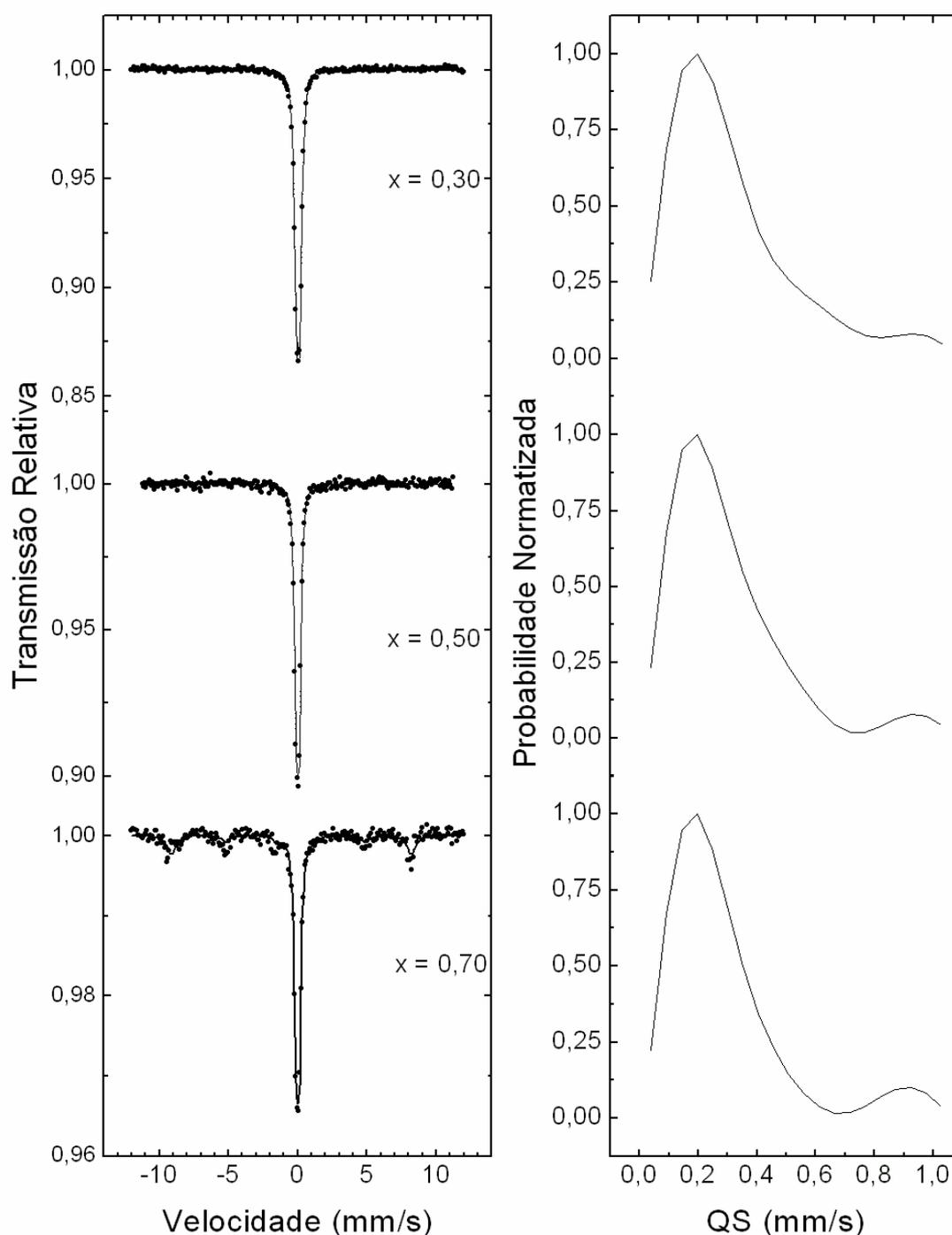


Figura 4.22: Espectro Mössbauer obtido na temperatura de 77 K, para o sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ no intervalo de $x \geq 0,30$.

Os resultados das investigações mostram que ocorre um bloqueio na tendência linear do comportamento do volume médio por átomo, em concentrações C_{max} , em ambas as fases *bcc* e *hcp*, indicando que o elemento soluto foi suficientemente adicionado para modificar o ambiente eletrônico dos átomos do solvente.

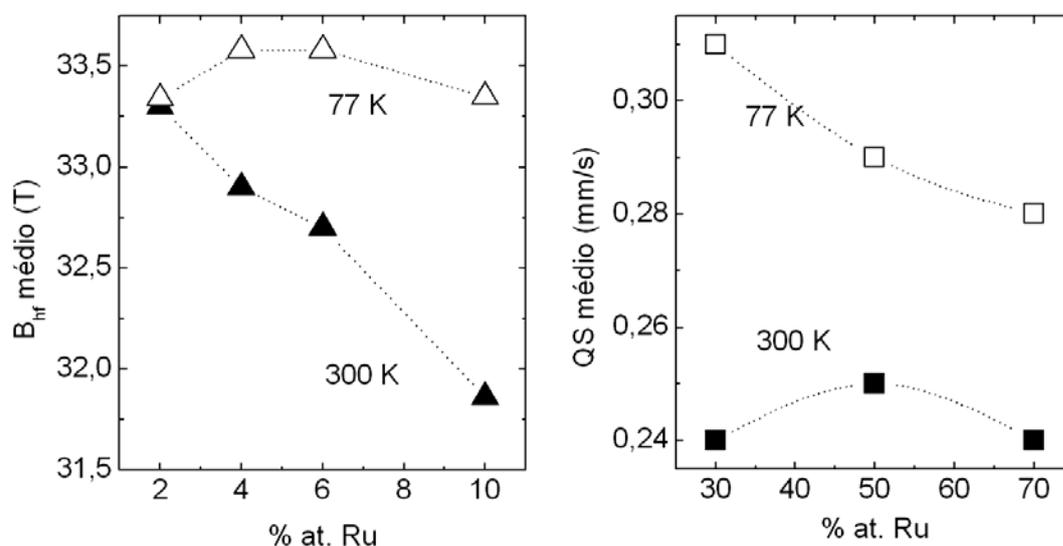


Figura 4.23: Esquerda: comportamento do campo magnético hiperfino médio em função da concentração de Ru. Direita: Desdobramento quadrupolar médio.

A tendência de uma solução sólida metálica se desviar da lei de Vegard é conhecida como uma alteração do ambiente eletrônico dos átomos do soluto. Neste caso, este efeito parece ser um mecanismo de longo alcance, o qual conduz ao comportamento observado no campo magnético hiperfino dos sítios de Fe para as ligas na região rica em ferro.

Para complementar as medidas de espectroscopia Mössbauer em 77 K não apresentaram nenhuma componente magnética para $x \geq 0,30$. As transições, observadas nas curvas DSC, podem ser atribuídas ao relaxamento estrutural que ocorrem com as mudanças volumétricas das ligas.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo levaram às conclusões apresentadas à seguir.

Para o sistema de ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ com $x = 0,1; 0,0$ e $-0,1$ a investigação indicou a presença da fase ordenada $L2_1$, em todos os difratogramas foi indexado uma segunda fase, identificada como *fct*. As ligas apresentam comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. A temperatura de Curie aumenta com o decréscimo do parâmetro de rede fora da estequiometria. Nossos resultados também indicam que os átomos de Fe são na verdade portadores de um momento magnético, e que dependem fortemente da composição da liga. A baixas temperaturas foi observado nas ligas a presença de comportamento de *vidro de spin*.

O sistema $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ em $x = 0,0; 0,1$ e $0,2$ exibe comportamento ferromagnético na fase ordenada $L2_1$ a baixa temperatura, com pequenos desvios na composição estequiométrica. Neste sistema de ligas uma segunda fase foi identificada como *fct*. Embora o átomo de Fe possua um raio atômico menor que o do átomo de V, ocorreu uma redução no volume da célula unitária com o aumento da concentração de V, fato este que precisa ser melhor esclarecido em trabalhos futuros. A liga Fe_2VAl , segundo dados encontrados na literatura [39, 40], apresenta comportamento paramagnética. No entanto, observamos que a partir dos resultados obtidos na presente investigação que além dos átomos de Fe, os átomos de V apresentam momento magnético não-nulo na fase ferromagnética nas ligas $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$, embora o maior momento magnético é esperado dos átomos de Fe.

O comportamento observado na temperatura de Curie e na magnetização de saturação, da fase ferromagnética do sistema $\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$, indica que o momento magnético do Fe se altera sensivelmente com a variação da composição. Através do comportamento do campo magnético hiperfino médio e, pelo aumento da contribuição paramagnética para a região espectral com maior concentração de V, podemos concluir que a substituição dos átomos de Fe por átomos de V provocam uma redução no comportamento ferromagnético destas ligas. Isto indica que a principal contribuição para a magnetização resultante tem origem associada aos átomos de Fe.

Na investigação do sistema de ligas $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ com $x = 0,1; 0,0$ e $-0,1$ foi obtida a fase ordenada da liga Heusler (*full*). Vestígios de uma fase *fct* foram identificados nas amostras. A fase majoritária ordenada ($L2_1$) possui um comportamento ferromagnético. Para a fase *fct* se observou tanto comportamento antiferromagnético e ferromagnético, conforme a composição da liga. Na estequiometria analisada, em ambas as fases ($L2_1$ e *fct*) praticamente o volume da célula unitária não variou com a composição da liga. Na fase ordenada, a temperatura de Curie aumenta substancialmente com o aumento da concentração de Fe, enquanto que a saturação de magnetização muda sensivelmente com a mudança da composição em torno da estequiometria. A competição entre os acoplamentos ferromagnéticos Fe-Fe, Mn-Mn e o acoplamento antiferromagnético Fe-Mn, provocam uma frustração que pode resultar em um comportamento "*vidro de spin reentrante*" em baixas temperaturas.

Nos sistemas de ligas Heusler identificamos a presença de uma fase indesejável, identificada como *fct*, que pode ser caracterizada como uma desordem estrutural de antisítios Fe – Cr, Fe – V e Fe – Mn, fato que justificou a supressão dos picos nas posições (111) e (200). A origem desta fase pode estar relacionada com o tratamento térmico como suposto na literatura. Para confecção das nossas ligas utilizamos o tratamento térmico aplicado para produzir as ligas Heusler ordenadas Fe_2VAl por Feng [43, 44].

Os compostos das ligas desordenadas $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$ apresentaram no intervalo de $x < 0,30$ (região rica de Fe) um comportamento ferromagnético na temperatura ambiente com estrutura de rede *bcc*; no intervalo de $x \geq 0,30$ registrou-se uma fase *hcp* paramagnética tanto em 300 K como em 77 K. Com o acréscimo de Ru surgiu um acoplamento antiferromagnético. Na fase ferromagnética a temperatura de transição ferromagnética (T_C) decresce com o aumento da concentração de Ru na amostra. Na fase *hcp*, paramagnética, o volume médio por átomo aumenta ~ 3 vezes, quando comparado com a fase *bcc*. Este aumento no volume da célula unitária provoca um colapso na fase cristalográfica e no campo magnético hiperfino e na distribuição quadrupolar dos sítios de ferro.

Em trabalhos futuros, pretende-se investigar o efeito da utilização de diferentes tratamentos térmicos na produção de compostos ordenados. Medidas adicionais de análises metalográficas poderiam contribuir na estimativa da concentração dos elementos químicos constituintes das fases formadas nessas amostras, esclarecendo assim, a

influência dessas fases nas propriedades cristalográficas, magnéticas e hiperfinas. Uma outra proposta seria realizar cálculos com o Método Monte Carlo para obter uma descrição minuciosa do comportamento magnético desses materiais em baixas temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WESTBROOK, J. H. **Intermetallic Compounds**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
- [2] DORALIA, R. LEWANDOWSKI, J.J., MARTÍN, P.L. e MIRACLE, D.B. NATAL, M.V. **Estructural Intermetallics**, TMS, Pennsylvania, 1993.
- [3] HEUSLER, F. *Verhandl. Deut. Physik. Ges.* **5**, 1903.
- [4] FRAGA, G. L. F., **Estudo do Calor específico de Ligas Heusler**. Porto Alegre: UFRGS – IF, 1989. Tese.
- [5] GROOT, R. A. et al., *Phys. Rev. Lett.* **50**: 2024, 1983.
- [6] WESTBROOK, J. H. e FLEISCHER, R. L. **Intermetallic Compounds: Magnetic, Eletrical and Properties and Applications of Intermetallic Compounds**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2000.
- [7] HICKEL, T. **Heusler Alloys and Their Half-Metallic Properties**. Apresentação, Berlin, 2003.
- [8] KRENKE, T., et al. *J. Mag. Mag. Mat.* **310**: 2788-2789, 2007.
- [9] PLANES, A., et al. *J. Mag. Mag. Mat.* **310**: 2767-2769, 2007.
- [10] MANÕSA, L., et al., *Mat. Sci. Eng. A* **481-482**: 49-56, 2008.
- [11] WESTBROOK, J. H. e FLEISCHER, R. L. **Intermetallic Compounds: Principles and Practice**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
- [12] CAPRA, A. R., **Desenvolvimento de Intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e Tratamento Posterior**. Curitiba: UFPR – 2005. Dissertação.

- [13] CANGUE, F. J. R., **Permeabilidade do Carbono em Revestimentos de Níquel Reforçados por Intermetálicos**. Curitiba: UFPR – 2007. Tese.
- [14] TAPP, version 2.2, E. S. Microware, Inc., 2234 Wade Court, Hamilton, OH 45013.
- [15] FRIAUF, J. Am. Chem. Soc. **49**: 3107, 1927.
- [16] LAVES, F. e WITTE, H. Metalwirtschaft **14**: 918, 1935.
- [17] IVEY, D.G. e NORTHWOOD, D.O. J. Less Comm. Metals **115**: 23, 295, 1986.
- [18] WALLACE, W.E. Phys. Sol. State Comp. **6**: 170, 1971.
- [19] ASANO, S. E ISHIDA, S. J. Phys. F **18**: 501, 1988.
- [20] ROCHA, F.S., **Estudo do Calor Específico do Composto Heusler Paramagnético, da Série do Níquel Ni₂Tal, onde T= Ti, Zr, Hf, V, Nb e Ta**. Porto Alegre: UFRGS – IF, 1997. Dissertação.
- [21] Institute of Physical and Chemical Research - Riken. Disponível em: <http://www.riken.jp/labwww/nanomag/research/heusler_e.html>. Acesso em: 01 de outubro de 2009.
- [22] GRANDI, T. A., **Resistividade Elétrica a Altas Temperaturas de Ligas Heusler do Tipo Cu₂MnAl_{1-x}Sn_x**. Porto Alegre: UFRGS – IF, 1978. Dissertação.
- [23] JAKUBOVICS, J.P. **Magnetism and Magnetic Materials**. The Institute of Materials, London, Second Edition, 1994.
- [24] JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Chapman & Hall, London, Second Edition, 1998.
- [25] CHIKAZUMI, S. e CHARAP, S. S. **Physics of Magnetism**. John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1964.
- [26] CULLITY, B.D. **Introduction to Magnetic Materials**. Addison-Wesley, Massachusetts, 1972.

- [27] PU, F.C., WANG, Y. J., SHANG, C.H. **Aspects of Modern Magnetism**, World Scientific, Beijing, China, 1996.
- [28] BUSCHOW, K. H. J., BOER, F. R. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials**. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [29] GALANAKIS, I. and DEDERICHS, P.H., **Half-Metallic Alloys Fundamentals and Applications**, Springer, 2005.
- [30] BAULY, J. C., **Caracterização Microestrutural e propriedades de Juntas Dissimilares entre Aços Inoxidáveis Fabricadas por Processos de Fusão**. São Paulo: IPEN, 2000. Dissertação.
- [31] CIESLAK, J., DUBIEL, S. M. J. *Alloys Comp.* **269**: 208-218, 1998.
- [32] LEMOINE, C., FNIDIKI, A., LEMARCHAND, D., TEILLET, J. *J. Mag. Mat.* **203** :184-186, 1999.
- [33] LAKSHMI, N., VENUGOPALAN, K., VARMA, J., *J. Phys.* **59**: 531-537, 2002.
- [34] BUSCHOW, K. H. J. e ENGEN, P. G., *J. Mag. Mat.*, **25**: 90, 1981.
- [35] ZHANG, M. et al., *J. Magn. Mat.* **283**: 409-414, 2004..
- [36] KRAUSE, J. C. **Os efeitos do Vanádio e da Ordem de Curto Alcance nas Propriedades Magnéticas das Ligas $Fe_{1-x}V_x$, $0,1 \leq x \leq 0,8$** , Porto Alegre, UFRGS, 1999, Tese.
- [37] SINGH, D. J. and MAZIN, I. I., *Phys. Rev. B* **57**: 14352, 1998.
- [38] NISHINO, Y. et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**: 1909, 1997.
- [39] FENG, Y., et al., *Phys. Rev. B* **63**: 165109, 2001.
- [40] FENG, Y., et al., *Phys. Rev. B* **63**: 054419, 2001.
- [41] NISHINO, Y., SUMI, H. and MIZUTANI U., *Phys. Rev. B* **71**: 094425, 2005.

- [42] WEHT, R. and PICKETT, W. E., Phys. Rev. B **58**: 6855, 1998.
- [43] HASEN, M. e ANDENKO, K. **Constitution of Binary Alloys**, Vol. 1. Second Edition, MacGraw-Hill, New York, 1985.
- [44] BUSCHOW, K.H.J. **Handbook of Magnetic Materials**, Vol. 17, Elsevier B.V., Amsterdam, 2008.
- [45] ALCAZAR, G. A.P, Rev. Acad. Colomb. Cienc. **28**: 265-274, 2004.
- [46] REPESTRO, J., GRENCHE, J.M. GONZÁLEZ, J.M., J. Appl. Phys. **87 (10)**: 7425-7429, 2000.
- [47] ZAMORA, L. E. et al., J. Magn. Magn. Mat. **301(2)**: 495-502, 2006.
- [48] PADUANI, C. e SILVA, E. G., J. Magn. Magn. Mat. **134**: 161-166, 1994.
- [49] PADUANI, C. e FRANÇA, F., J. Magn. Magn. Mat. **145**: 147-151, 1995.
- [50] SWARTZENDRUBER, L. J. e SUNDAMAN, B, Bulletin of Alloy Phase Diagrams **2 (4)**: 155, 1983.
- [51] ROISNEL, T., CARVAJAL J.R., **WinPLOT**, Version beta, France, 1999.
- [52] BRAND, R.A. Internal Report, Angewandte Physik, University Duisburg (1987).
- [53] GALANAKIS, I. and DEDERICHS, P.H., Phys. Rev. B **66**: 174429, 2002.
- [54] ENDOH, Y., ISHIKAWA, Y., J. Phys. Soc. Japan **30**: 1614, 1971.
- [55] ACET, M., MAÑOSA, L. e PLANES, A., J. Appl. Phys. **92**: 3867, 2002.
- [56] DUMAN, E., ACET, M., ELERMAN, Y., ELMALI, A., e WASSERMANN, E. F, J. Magn. Magn. Mater. **238**: 11, 2002.

- [57] REPESTRO, J., GRENCHE, J.M., Phys. Rev. B **71**: 064406, 2005.
- [58] CHIKAZUMI, S. e CHARAP, S. S. **Physics of Magnetism**. John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1964.
- [59] MYDOSH, J. A. Magn. Magn. Mater. **157/158**: 606-610, 1996.
- [60] RAMIREZ, A. P. Annu. Rev. Mater. Sci. **24**: 453-80, 1994.
- [61] DJURBERG, C., JONASONA, K., e NORDBLAD, P. Eur. Phys. J. B **10**: 15-21, 1999.

ANEXO A

Comportamento Magnético *Vidro de Spin.*

Diferentes materiais respondem de modos distintos à presença de um campo magnético. Esta diversidade de comportamentos depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material. O spin do elétron, combinado com seu momento angular orbital gera momentos magnéticos atômicos intrínsecos. Na maior parte dos materiais os momentos magnéticos de todos os elétrons são cancelados (átomos com nível eletrônico completo), mas há casos de cancelamento parcial (átomos com níveis eletrônicos parcialmente preenchidos), que resultam na existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si, e caso ocorra a interação, podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da interação magnética entre os momentos. Através da ordem de interação magnética classificam-se os materiais em: paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético ou ferrimagnético [58]. Além do mencionado existe também um comportamento magnético definido como *vidro de spin*, geralmente detectado em baixas temperaturas [59].

O comportamento de *vidro de spin* é caracterizado como um sistema magnético com interações mistas entre momentos magnéticos e em conflito devido à desordem, ou seja, um sistema com alto grau de desordem e frustração. A desordem pode surgir em um sistema devido ao acoplamento aleatório dos spins em forma de “*clusters*” (aglomerados de spins), situação que altera as propriedades magnéticas do material. A frustração pode ser observada através de uma combinação de processos aleatórios e, da competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas, que não podem ser satisfeitas simultaneamente [59, 60].

Experimentalmente os sistemas com comportamento *vidro de spin* podem ser identificados pelas seguintes características:

- ✓ A curva de magnetização em baixo campo apresenta um máximo na temperatura de congelamento dos spins (T_f); a resposta magnética abaixo da temperatura de T_f para medidas ZFC são diferentes que para as medidas FC e, T_f é obtido no ponto máximo da curva onde ocorre à irreversibilidade (separação). Na figura A.1 observa-se abaixo da temperatura onde ocorre a cúspide (T_f) o surgimento de efeitos de irreversibilidade magnética em medidas realizadas nos processos ZFC e FC;

- ✓ A curva de susceptibilidade AC, em baixo campo e baixa frequência, apresenta uma cúspide (pico agudo) na temperatura T_f . Esse pico fica arredondado quando submetido a um campo magnético pequeno. Na figura A.2, é apresentada a medida de susceptibilidade magnética AC na qual pode ser observado o comportamento *vidro de spin*;
- ✓ Na análise do calor específico nenhuma anomalia foi observada na curva em T_f ;
- ✓ Abaixo de T_f não foi observado ordenamento magnético de longo alcance por medidas de espalhamento de nêutrons;
- ✓ Para temperaturas abaixo de T_f a magnetização remanente e efeitos de histerese decaem lentamente em função do tempo.

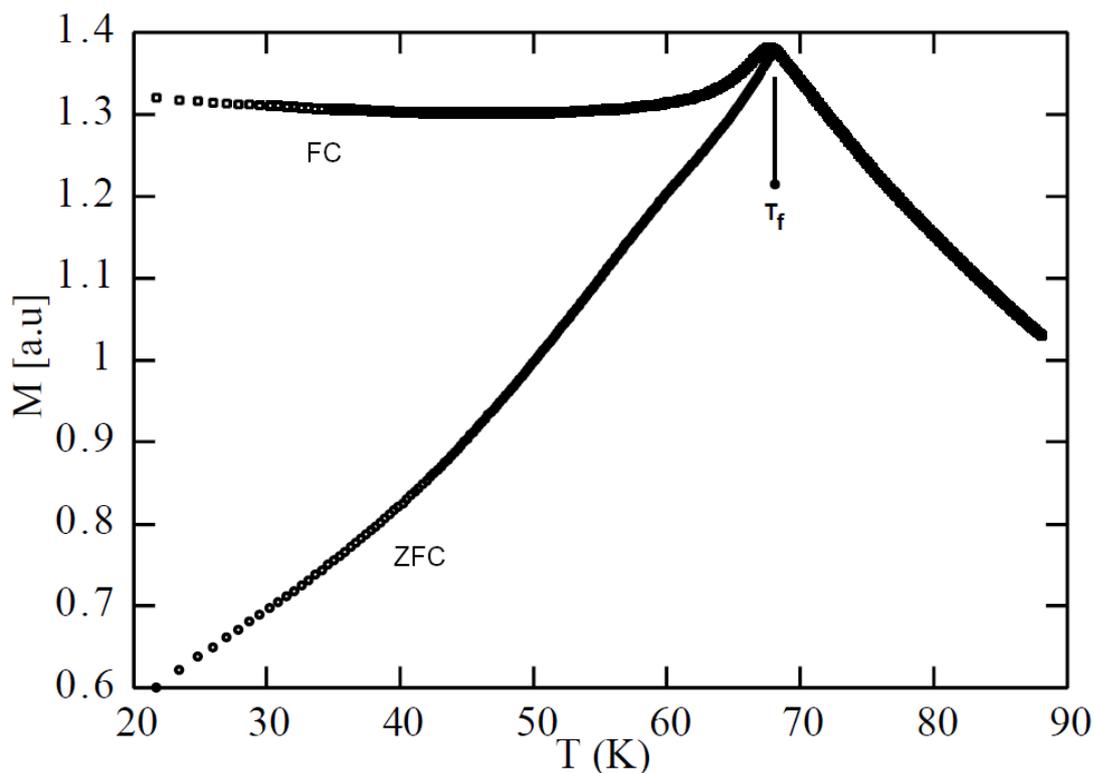


Figura A.1: Magnetização nos processos ZFC e FC em função da temperatura para Cu(Mn 3,5% at.) sob um campo externo de $H = 1$ Oe. Nesta medida é possível observar um pico agudo que denota a temperatura de congelamento dos spins (T_f) e o fenômeno de irreversibilidade magnética na fase ordenada, que é evidenciada pela diferença entre as curvas ZFC e FC [61].

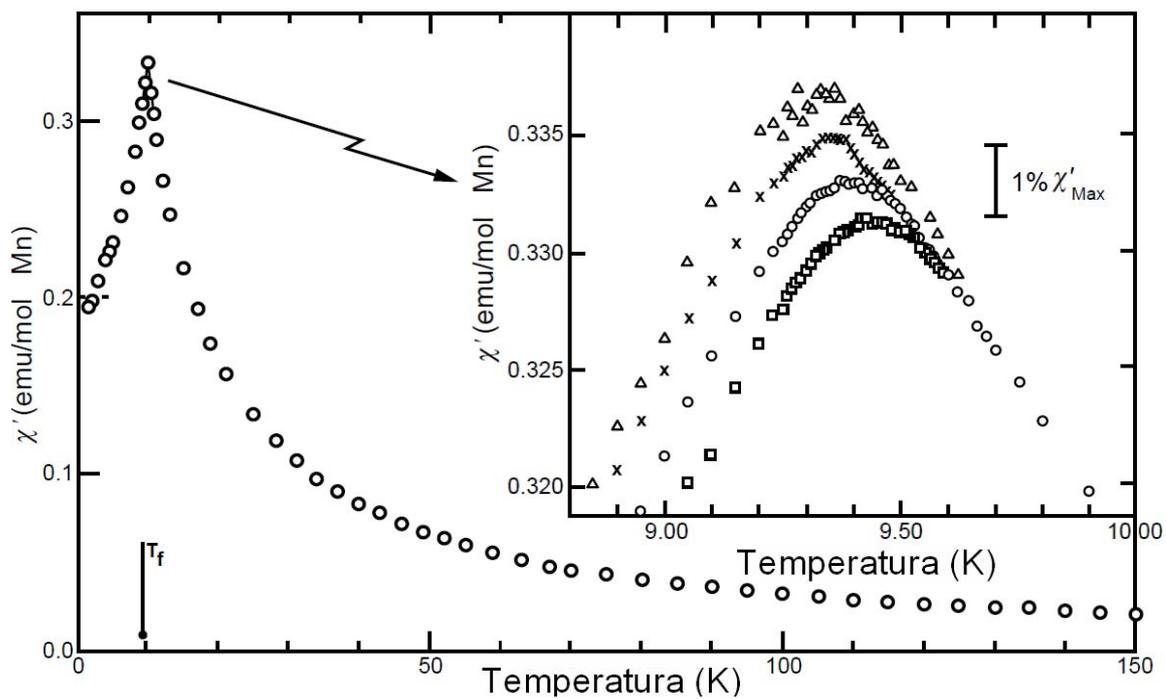


Figura A.2: Medidas de susceptibilidade AC em fase (χ') no processo FC para CuMn em função da temperatura. Medidas realizadas em frequências: (\square) 1,33 kHz; (\square) 234 Hz; (\times) 10.4 Hz e (\square) 2,6 Hz [59].

ANEXO B

**Artigo: Mössbauer effect and magnetization studies of
 $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ system in the L2_1 (X_2YZ) structure.**

Mössbauer effect and magnetization studies of the $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ system in the $L2_1$ (X_2YZ) structure

C Paduani¹, W E Pöttker¹, J D Ardisson², J Schaf³, A Y Takeuchi⁴,
M I Yoshida⁵, S Soriano⁶ and M Kalisz⁶

¹ DF-UFSC, Florianópolis, CEP 88040-900, SC, Brazil

² CDTN, Belo Horizonte, CEP 30123-970, MG, Brazil

³ IF-UFRGS, Porto Alegre, CEP 91501-970, RS, Brazil

⁴ CBPF, Rio de Janeiro, CEP 22290-180, Brazil

⁵ DQ-ICEX-UFMG, Belo Horizonte, CEP 31270-901, MG, Brazil

⁶ IF-UFRJ, Rio de Janeiro, CEP 21945-970, RJ, Brazil

Received 13 November 2006, in final form 14 February 2007

Published 16 March 2007

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/19/156204

Abstract

We investigate the effect of deviations from the stoichiometric composition on the structural and magnetic properties of the $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ system. The ordered $L2_1$ structure was identified in all prepared alloys, and was found to coexist with a tetragonally distorted face-centred tetragonal (fct) phase. The Curie temperature is strongly composition dependent, and achieves its highest value in the alloy which has the smallest cell volume. The saturation magnetization and saturation moments at 4.2 K increase with the increase of the Cr concentration. Conversely, the highest average B_{hf} value at 300 K was obtained for the more Fe-rich alloy. It may be inferred from our results that the Fe atoms are carrying a non-null magnetic moment, which depends strongly on the composition in this system.

1. Introduction

Since the discovery of the ferromagnetic behaviour of ternary intermetallic compounds formed with nonmagnetic atoms and which adopt the $L2_1$ structure, Heusler alloys [1] have been the focus of attention of both experimentalists and theoreticians. Ideally these alloys have composition X_2YZ . From band structure calculations such systems have been predicted to be half-metallic: metallic in the spin majority band and semiconducting in the spin minority band structure with a gap near to the Fermi level. The existence of this gap in the minority-spin subband is a striking feature of these materials. The first compound which was predicted to be a half-ferromagnet was the Heusler alloy NiMnSb [2]. The interest in half-metallic ferromagnets stems from their potential for technological applications as spin valves. Heusler alloys possess a much higher ferromagnetic Curie temperature when compared with most other potential half-metallic materials. It is well established that the magnetic properties of these alloys depend

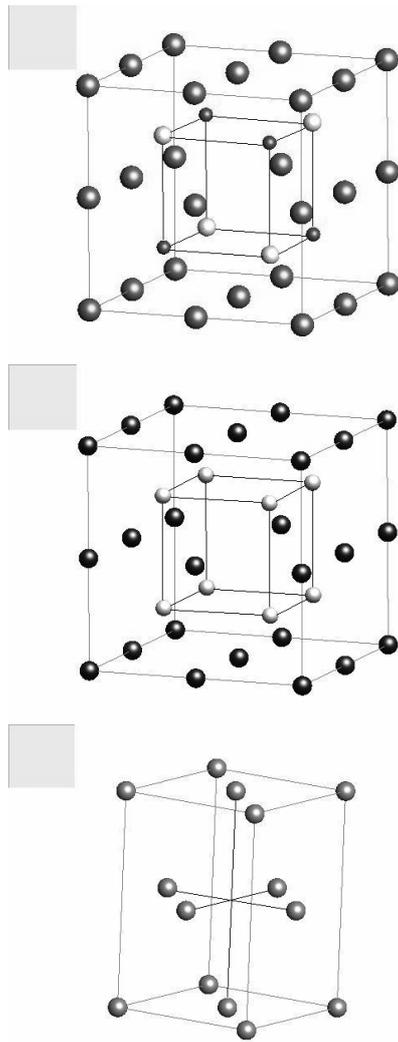


Figure 1. Top: $L2_1$ structure (X_2YZ); middle: $B2$ structure; bottom: fct structure. In a disordered $B2$ phase the Cr, Al atoms interchange positions randomly between Y and Z sites (inner cube).

sensitively on the degree of atomic order as well as on the conduction electron concentration. Moreover, several studies have been devoted to assess the effect of the valence electron number of the Z atoms on the magnetic properties of these alloys.

Recently there has been an upsurge of interest in ordered compounds containing Fe. Experimental findings have shown that the energetic splitting of the Fe 3s band is essentially different for each studied material, but without strong correlation effects [3]. Besides, the dispersion as well as the energetic position of the Fe 3s band varies as a function of the electron spin. Results of experiments with polarized radiation which have investigated the Fe 2p spectra of pure Fe have shown that the contributions of spin-up and spin-down electrons are different [4]. Fe_2CrAl alloy has been prepared and studied in the disordered $B2$ (simple cubic, sc) phase [5]. Mössbauer spectroscopy studies have shown the coexistence of a paramagnetic part (which has been ascribed to clustering of Cr atoms) with a magnetic hyperfine portion

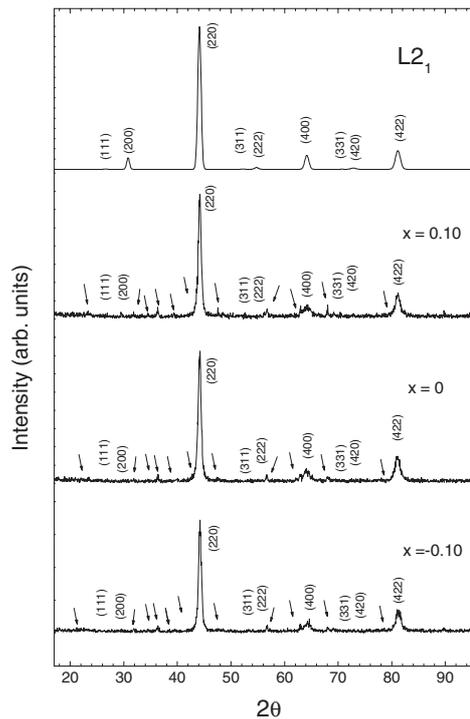


Figure 2. X-ray spectra of $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ alloys. The (hkl) Bragg reflections of the $L2_1$ structure are indicated. The arrows indicate the peaks of an fct structure. A simulation of a hypothetical $L2_1$ structure is shown at the top.

at several temperatures between 40 and 296 K. The average hyperfine field B_{hf} follows the $(T/T_C)^{3/2}$ law. The Curie temperature was determined as 297 K, and the lattice spacing was found to be $2a = 5.807 \text{ \AA}$. In the present contribution, we investigate the structural and magnetic properties of the $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ system by x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, calorimetric and magnetization measurements. Since few experiments dedicated to studying the magnetic behaviour of Fe_2CrAl alloys exist, this work is intended to be a contribution to this matter.

2. Experimental procedure

Polycrystalline $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ compounds were prepared by arc-melting the high-purity starting materials Fe, Cr and Al, in an argon atmosphere and annealing at 1200 K for 3 days, then at 673 K for more 3 days, and afterwards cooling the samples in the furnace itself. Since the weight loss after melting and heat treatment was less than 0.6% the nominal composition was accepted as being accurate. The x-ray diffraction analysis was carried out on powdered polycrystalline samples with Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). The Curie temperatures were determined by scanning magnetization versus temperature $M(T)$ curves with a magnetobalance above room temperature (300 K). The Mössbauer spectra were obtained at 300 and 23 K with transmission geometry in a conventional spectrometer, operating with constant acceleration mode, using a 50 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ source. The standard is natural α -iron, for which all quoted isomer shifts are reduced to its centroid. Hysteresis loops were registered at 4.2 K in a field up to

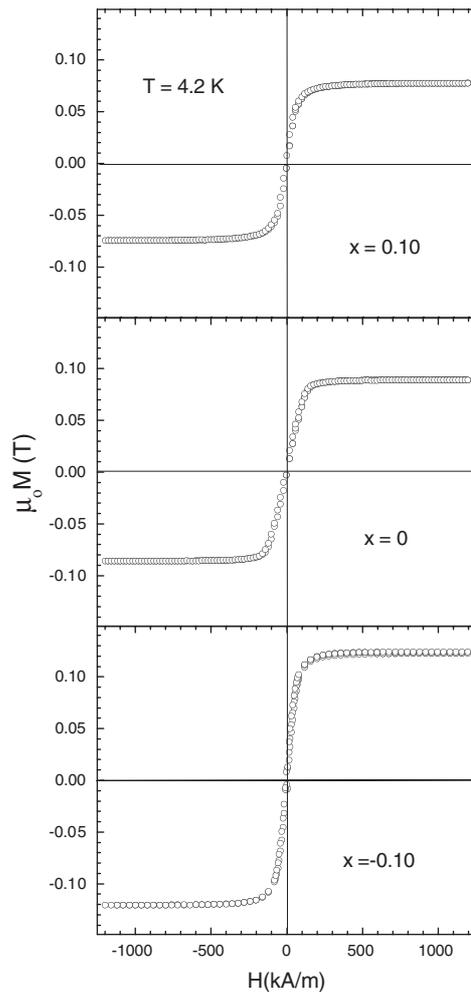


Figure 3. The magnetic field dependence of the magnetization in $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ alloys at 4.2 K.

1250 kA m^{-1} using a vibrating sample magnetometer. Magnetization curves were registered in a field-cooled (FC) and zero field-cooled (ZFC) sequence by using a superconducting quantum interference device from 4.2 K to 400 K in a field of 20 G.

3. Results and discussion

X-ray diffraction studies showed that all samples possess the $L2_1$ phase, which appears mixed with a minor phase, identified as fct. An illustration of $L2_1$, $B2$ and fct structures is shown in figure 1. The diffractograms of the studied alloys are shown in figure 2, and the corresponding lattice parameters are listed in table 1. A simulation of a $L2_1$ structure with $a = 5.806 \text{ \AA}$ was performed and is shown on top of figure 2 for the sake of comparison. As can be seen in table 1, in the ordered $L2_1$ phase the lattice parameter decreases slightly in the off-stoichiometric alloys. An earlier reported value for the $L2_1$ phase is $a = 5.805 \text{ \AA}$ [6], whereas for the disordered $B2$ (sc) phase the reported value is $2a = 5.807 \text{ \AA}$ [5]. A satisfactory agreement exists between the

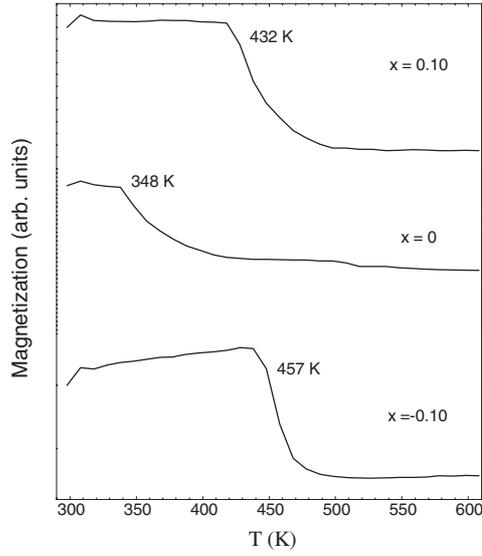


Figure 4. Transitions measured with a magnetobalance.

Table 1. Lattice parameter, saturation magnetization and saturation moments at 4.2 K, Curie temperature, average magnetic hyperfine field and most probable field value at 300 and 23 K for $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ alloys.

x	Structure	a (Å)	$\mu_0 M_s$ (T) (4.2 K)	μ_s (μ_B) (4.2 K)	T_C (K)	$\overline{B_{\text{hf}}}$ (T) (300 K)	$(B_{\text{hf}})_{\text{mp}}$ (300 K)	$\overline{B_{\text{hf}}}$ (T) (23 K)	$(B_{\text{hf}})_{\text{mp}}$ (23 K)
0.10	$L2_1$	5.806	0.077	1.301	432	14.40	17.45	17.14	18.70
	fct	4.584 (a)			219				
		4.959 (c)							
0	$L2_1$	5.811	0.089	1.508	348	12.07	8.63	16.31	19.71
	fct	4.575 (a)			152				
		4.977 (c)							
-0.10	$L2_1$	5.802	0.124	2.091	457	13.05	9.30	17.39	20.29
	fct	4.560 (a)			131				
		4.971 (c)							

results given in table 1 and those reported in the literature for the ordered phase. For the fct phase the increase of the Fe concentration leads to a compression in the c -direction, although the unit cell volume remains practically the same. With the increase of the Cr concentration the lattice is compressed in the xy -plane, and the cell volume decreases.

The hysteresis loops recorded at 4.2 K are plotted in figure 3. A typical ferromagnetic behaviour is seen in all of them. No remanence is observed, nor any coercive field. All these alloys saturate under the applied field, and the saturation magnetizations M_s as well as the saturation moments μ_s are included in table 1. M_s decreases in the more Fe-rich alloy and increases in the more Cr-rich alloy. Results of first-principles calculations for spin magnetic moments in Fe_2CrAl yielded -0.093 , 1.108 and $-0.011 \mu_B$, for Fe, Cr and Al atoms, respectively [7]. Thus, Fe is practically paramagnetic in Fe_2CrAl , whereas the Cr atoms are responsible for the spin moment. According to experimental results the saturation moment of this compound at 4.2 K is $1.67 \mu_B/\text{FU}$ (or equivalently, ≈ 0.099 T) [6]. The result obtained for

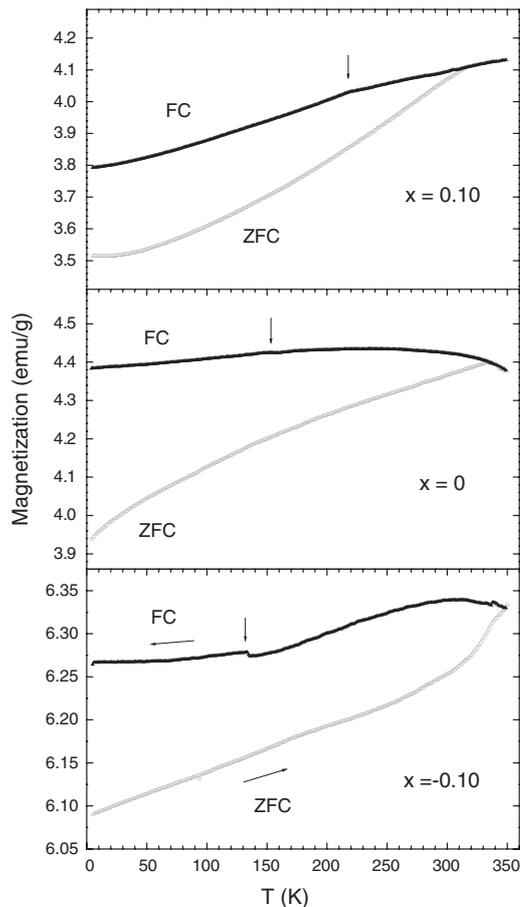


Figure 5. Magnetization measurements: field cooling (FC) and zero-field cooling (ZFC). The measuring field is 20 Oe. The vertical arrows are indicating detected transitions.

μ_s shown in table 1 for $x = 0$ agrees fairly well with the reported value. As can be seen, the increase of the Cr concentration leads to an increase of the total magnetization in these alloys, as a result of the larger contribution which arises from the Cr atoms which are carrying the largest moments.

In order to determine the ferromagnetic Curie temperature T_C of these alloys we performed magnetization versus temperature measurements with a magnetobalance. The registered traces are shown in figure 4, and the corresponding transition temperatures are listed in table 1. It can be seen that the Curie temperature increases in the off-stoichiometric alloys, in excess of both Fe and Cr, thus following the decrease of the unit cell volume. Hence, the largest T_C value (457 K) was achieved for the alloy with $x = -0.10$ which has the smallest lattice spacing (5.802 Å). The magnetic field dependence of the magnetization at lower temperatures is shown in figure 5. These $M \times T$ curves were registered first in the ZFC state and then in the FC state. The steep decrease of the magnetization with decreasing temperature indicates that a spin-glass behaviour is expected in these alloys at low temperatures. A feature which can be observed in the FC curves in figure 5 is a kink appearing at about 219, 152 and 131 K, for $x = 0.10$, 0 and -0.10 , respectively. These weak transitions are thought to be associated to the fct phase,

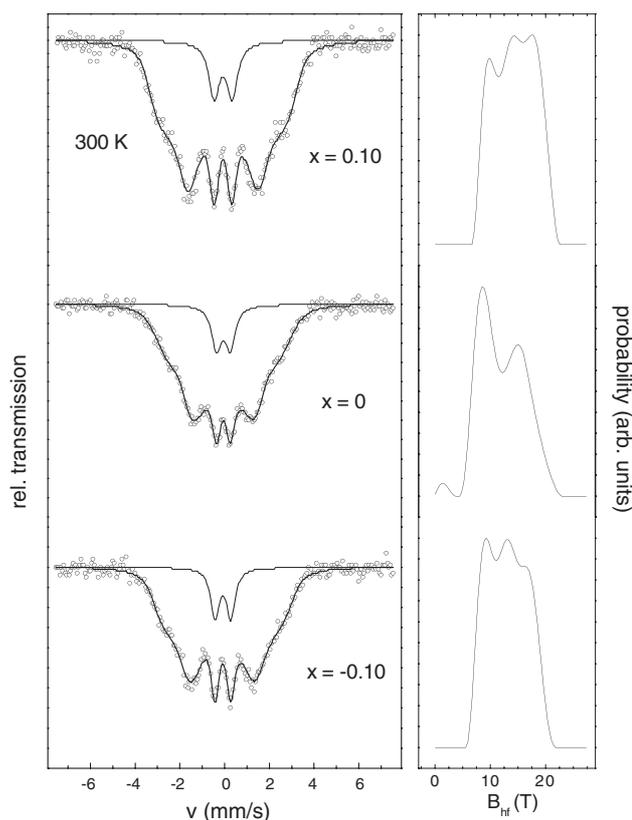


Figure 6. Left: Mössbauer spectra at 300 K of $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ alloys; right: histograms of magnetic hyperfine field distribution.

which has been identified from the x-ray diffraction analysis. Since no antiferromagnetic or paramagnetic component was detected in the hysteresis loops at 4.2 K this phase is expected to be another ferromagnetic entity which is present in these alloys coexisting with the ordered $L2_1$ phase.

The Mössbauer spectra of the studied compounds at room temperature are plotted in figure 6. These were fitted with a hyperfine field distribution in order to take into account those contributions which arise from both ordered $L2_1$ and fct phases. The linewidths were constrained to that of pure body-centred cubic (bcc) Fe. A histogram of 75 sextets was adopted to build up the distribution profile; these are shown to the right in figure 6. The centre of the block of sextets is located at -0.08 mm s^{-1} (average isomer shift). In addition, a doublet was used to fit the envelope of each spectrum. The average field \overline{B}_{hf} and most probable field $(B_{\text{hf}})_{\text{mp}}$ values are also included in table 1. It can be noted in figure 6 that similar shapes were obtained for the distributions of both the histograms and the spectra profiles. However, these are completely different from those earlier obtained for the $B2$ phase, which confirms the distinct nature between the $B2$ and $L2_1$ phases in these alloys [5]. Even for the results at low temperature there is no resemblance between the spectra profile in both cases. In the work of Lakshmi *et al* [5] the distribution curves have shown a prominent peak at low field values in addition to a low intensity peak at higher field values. In the case of a perfectly ordered sample, Fe_2CrAl should present only one peak in the field distribution, considering that Fe should have

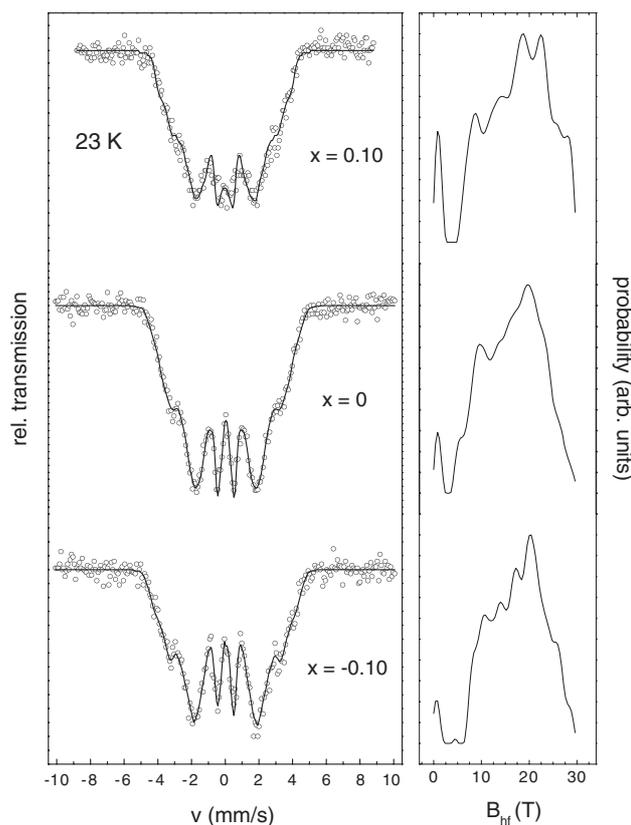


Figure 7. Mössbauer spectra at 23 K of $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ alloys.

only Cr atoms as nearest neighbours. Hence, the presence of a second peak in the distribution reveals a considerable disorder in the sample in that case. At 296 K the higher peak occurred for $B_{\text{hf}} \approx 12$ T, and at 4.2 K this was shifted to about 18 T [5].

In the present work, as can be seen in table 1, for $x = 0$ there was obtained an average B_{hf} of 12.07 T. In the more Fe-rich sample this has the largest value of 14.40 T, whereas for the more Cr-rich alloys it is 13.05 T. As one sees, the behaviour of B_{hf} does not follow by any means the behaviour of the saturation magnetization. In the distribution profile the highest peak indicates the most probable field $(B_{\text{hf}})_{\text{mp}}$, which presents similar values for both $x = 0$ and -0.10 and increases steadily for $x = 0.10$, as can be seen in table 1. The $(B_{\text{hf}})_{\text{mp}}$ value is expected to be reflecting the contribution which arises from the Fe sites which represent the most probable configuration in these alloys and which, in its majority, belongs to the main phase, e.g., the $L2_1$. The paramagnetic doublet, which is shown as a component subspectrum in figure 6 (dotted line), is associated with the fct phase, for which the magnetic transitions were detected in the $M \times T$ curves below 220 K, as shown in figure 5. At 300 K, the quadrupolar splitting of this doublet is nearly constant at about 0.7 mm s^{-1} , the isomer shift is -0.089 mm s^{-1} , and the subspectral area in all of them is $\approx 8\%$. Thus, it is confirmed from Mössbauer spectroscopy that our samples consist mostly of the ordered $L2_1$ phase.

In figure 7 are shown the spectra collected at 23 K. As one sees, the distribution of histograms is enlarged and includes new contributions from both higher and lower fields. This can be explained by taking into account that at 23 K more Fe sites contribute to the total

field, since at this temperature the fct phase is below its disordering (Curie) temperature. The paramagnetic doublet observed at 300 K is expected to be converted into sextets to include the contribution of this magnetic phase at low temperature. The average field $\overline{B_{\text{hf}}}$ and most probable field $(B_{\text{hf}})_{\text{mp}}$ values at 23 K are also listed in table 1, where it can be seen how these values become closer, as a result of the increase of the magnetic contributions which arises from the Fe sites in both ferromagnetic phases. The increased number of peaks which appears in the distribution of histograms indicates an increased number of field values (sextets) which compose the overall spectrum envelope. From this one may infer that the fct phase is a disordered phase, in which several configurations of Fe sites are contributing with different field values. Nevertheless, the small peak which appears in the distribution profile at lower fields indicates that a small contribution is also arising from Fe sites whose B_{hf} values are nearly zero, which also confirms that in this system the Fe atoms are indeed carrying a small magnetic moment. As a conclusion, the results of the present investigation indicate that the ordered $L2_1$ phase can stabilize in the $\text{Fe}_{2+x}\text{Cr}_{1-x}\text{Al}$ system at compositions around stoichiometric. A ferromagnetic behaviour was identified at room temperature. The Curie temperature increases with the decrease of the lattice parameter in the off-stoichiometric alloys. Our results also indicate that the Fe atoms are indeed carrying a non-null magnetic moment, which is expected to depend strongly on the composition in this system. A spin-glass behaviour was observed at low temperatures. It is noteworthy that a spin-glass behaviour has also been reported recently for a bcc $\text{Fe}_2\text{Cr}_{0.33}\text{Al}$ alloy [8].

References

- [1] Heusler F 1903 *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5** 219
- [2] de Groot R A, Mueller F M, van Engen P G and Buschow K H J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 2024
- [3] van Acker J F, Stadnik Z M, Fuggle J C, Hoekstra H J W M, Buschow K H J and Stronik G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6827
- [4] Xu Z, Liu Y, Johnson P D, Itchkawitz B, Randall K, Feldhaus J and Bradshaw A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 7912
- [5] Lakshmi N, Venugopalan K and Varma J 2002 *Pramana J. Phys.* **59** 531
- [6] Buschow K H J and van Engen P G 1981 *J. Magn. Magn. Mater.* **25** 90
- [7] Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 174429
- Galanakis I, Dederichs P H and Papanikolaou N 2005 *Phys. Rev. B* **71** 012413
- [8] Azer K A 2006 *J. Mater. Sci., Mater. Electron.* **17** 621

ANEXO C

Artigo: Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric

$\text{Fe}_{2,5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0,5}$ (X_2YZ) Heusler alloys.

Evidence of ferromagnetism in off-stoichiometric $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ (X_2YZ) Heusler alloys

C. Paduani^{a,*}, R.G. da Silveira^a, R.G.C. dos Santos^a, W.E. Pöttker^a,
J.D. Ardisson^b, J. Schaf^c, A.Y. Takeuchi^d, M.I. Yoshida^e

^a DF-UFSC, Florianópolis, CEP 88040-900, SC, Brazil

^b CDTN, Belo Horizonte, CEP 30123-970, MG, Brazil

^c IF-UFRGS, Porto Alegre, CEP 91501-970, RS, Brazil

^d CBPF, Rio de Janeiro, CEP 22290-180, Brazil

^e DQ-ICEX-UFMG, Belo Horizonte, CEP 31270-901, MG, Brazil

Received 8 December 2006; received in revised form 2 March 2007; accepted 5 March 2007

Available online 12 March 2007

Abstract

In this work we study the structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys. These compounds exhibit a ferromagnetic behavior in the ordered L_{21} phase (X_2YZ) at low temperature. The increase of the V concentration is detrimental to the onset of a long range ferromagnetic ordering in this system. The results indicate that the Fe atoms are carrying the largest magnetic moment. A re-entrant transition from a spin-glass to a ferromagnetic state was observed at low temperature.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Bb; 75.50.Lk; 75.30.Cr; 75.50.Ee; 75.50.-y; 76.80.+y

Keywords: Ferromagnetism; Heusler alloys; Iron; Vanadium; Aluminum; Intermetallics

1. Introduction

In recent years Heusler alloys [1] bearing the general formula X_2YZ have drawn much attention mainly due to their half-metallic ferromagnetic character, with a large asymmetry of the density of states at the Fermi energy, which makes them potential candidates as highly sensitive magnetic sensors. In these materials the spin-up band shows the typical metallic behavior, whereas the spin-down band is semiconducting and exhibits a gap near the Fermi energy. Increasing interest in the field of spintronics or magnetoelectronics have attracted a lot of interest which has intensified the experimental research in this family of compounds. In this context there has been particularly considerable interest in understanding the giant magnetoresistance associated with the spin dependent scattering of conduction electrons. The fully ordered X_2YZ Heusler alloy has the L_{21} structure, where each X atom has 4Y atoms and 4Z atoms as the nearest

neighbors and each Y or Z atom is surrounded by 8X atoms. A material which is characterized by the formula XYZ is called a semi-Heusler alloy. Results of electronic structure calculations in half-metallic Heusler alloys have shown that the appearance of gaps in the density of states is directly connected to the magnetic spin moments and that the total spin magnetic moment scales linearly with the total number of valence electrons [2]. Moreover, the absence of spin-down states at the Fermi energy is expected to modify substantially the thermal variation of the resistivity at low temperature in these compounds.

For a series of Heusler alloys and compounds, which has been proposed to show half-ferromagnetism, a great deal of effort has been invested in research to understand the properties of the ordered L_{21} phase, triggered by the possibility of technological applications in spintronics as spin valves. Therefore, not many experimental studies for Fe-based ordered alloys with the L_{21} structure have been reported, in view of the fact that few of these alloys show good ordering. Particularly, the Fe_2VAl compound exhibits a variety of interesting phenomena. According to band calculations it is a nonmagnetic semimetal with a sharp pseudogap at the Fermi energy. Its anomalous specific heat has

* Corresponding author. Tel.: +55 48 3721 9234; fax: +55 48 3721 9946.
E-mail address: paduani@fisica.ufsc.br (C. Paduani).

suggested that it is a possible candidate for 3d heavy fermion material. However, further investigations have indicated that the observed specific heat anomaly was due to a sample dependent Schottky mechanism [3].

From experimental findings Fe_2VAl was found to be in a marginally magnetic state and exhibits a semiconductor-like behavior with the resistivity reaching $3000 \mu\Omega \text{ cm}$ at 2 K [4–6]. Low temperature specific heat studies demonstrate a substantial decrease in carrier concentration with the V substitution. Furthermore, its unusual transport properties have been ascribed to strong spin fluctuations of Fe impurities on the V sites, and due to nonstoichiometry or to antisite defects, Fe atoms on the nominally V sites in Fe_2VAl would exhibit local magnetic moments. In the present article we investigate the structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys to assess the composition dependence of these properties. This is an issue that has not been adequately clarified yet. The investigation is performed by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, magnetization and calorimetric measurements.

2. Experimental procedure

To obtain the alloy ingots high-purity Fe, Cr and Al pieces were melted together in an arc furnace under argon atmosphere. For homogenization they were remelted, vacuum sealed in quartz ampoules and annealed at 1273 K for 3 days, then 673 K for more 3 days, followed by furnace cooling. The weight loss after melting and heat treatment was evaluated as $< 1\%$. The X-ray diffraction was performed on powdered polycrystalline materials with $\text{Cu K}\alpha$ radiation in combination with a graphite crystal monochromator. The Curie temperatures were determined by scanning magnetization versus temperature curves with a magnetobalance (TGA) above room temperature (300 K). Hysteresis loops were registered at 4.2 K in magnetic fields up to 1200 kA/m. Magnetic measurements were performed in the temperature range 4.2–350 K in a field-cooled (FC) and zero field-cooled (ZFC) sequence by using a superconducting quantum interference device.

3. Results and discussion

The concentration of each sample was determined by EDS (energy dispersive spectroscopy) X-ray analysis, which confirmed the following compositions: $\text{Fe}_{2.5}\text{V}_{1.0}\text{Al}_{0.5}$, $\text{Fe}_{2.4}\text{V}_{1.1}\text{Al}_{0.5}$ and $\text{Fe}_{2.3}\text{V}_{1.2}\text{Al}_{0.5}$. The obtained diffractograms of our samples are shown in Fig. 1. From these it was confirmed the formation of the ordered L_{21} structure type ($Fm\bar{3}m$) in all

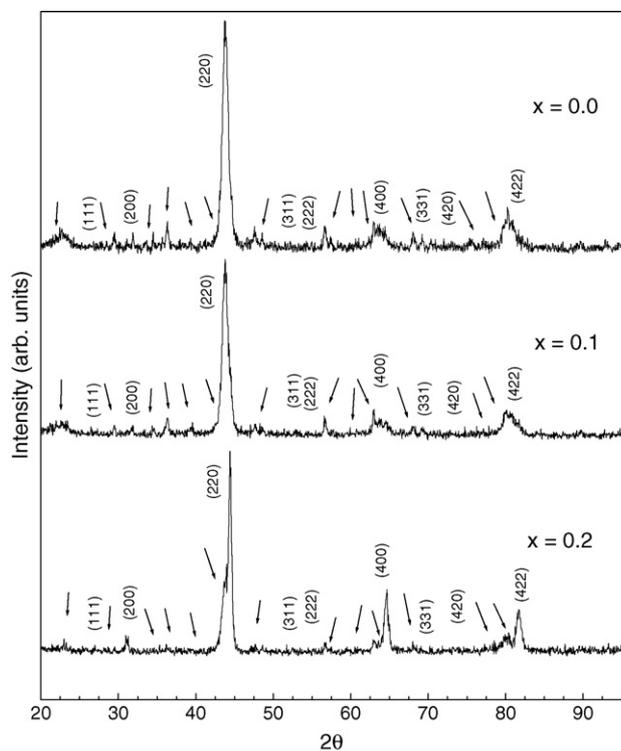


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys. The Bragg reflections (hkl) of the L_{21} structure are indicated as well as the compositions. The arrows indicate peaks of a fct phase.

prepared samples, although traces of a minority phase were also detected, which was identified as fct (s.g. $P4/mmm$). The corresponding lattice parameters are listed in Table 1. For $x = 0.0$ the lattice parameter of the ordered phase was determined as $a = 5.778 \text{ \AA}$, a result which is slightly above to the reported value in the literature for a stoichiometric Fe_2VAl Heusler alloy ($a = 5.761 \text{ \AA}$) [7]. Despite the larger size of Al atoms, the decrease of the Al content from the stoichiometric composition 2:1:1 thus leads to a increase of the unit cell volume.

From Table 1 it can be seen that, with the increase of the V concentration at the expenses of the decrease of the Fe concentration there is a shrink in the lattice parameter, in spite of the fact that the atomic size of V atoms is also larger than that of Fe atoms. From this one may infer that the decrease of the unit

Table 1

Lattice parameters (a , c), Curie temperature T_C , saturation magnetization M_s at 4.2 K for the $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys

x	Structure	a (\AA)	$\mu_0 M_s$ (T)	T_C (K)	\overline{B}_{hf} (T)	IS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
0.0	L_{21}	5.846	0.103	129	12.5	−0.05	0.53	11
	fct	4.590 (a)						
		4.957 (c)						
0.1	L_{21}	5.778	0.072	118	12.9	−0.07	0.80	48
	fct	4.590 (a)						
		4.963 (c)						
0.2	L_{21}	5.774	0.004	621	2.0	−0.10	0.39	51
	fct	4.562 (a)						
		4.972 (c)						

At 300 K: the average magnetic hyperfine field \overline{B}_{hf} of the histogram distribution; for the paramagnetic doublet are shown the isomer shift IS, linewidth Γ and spectral area A .

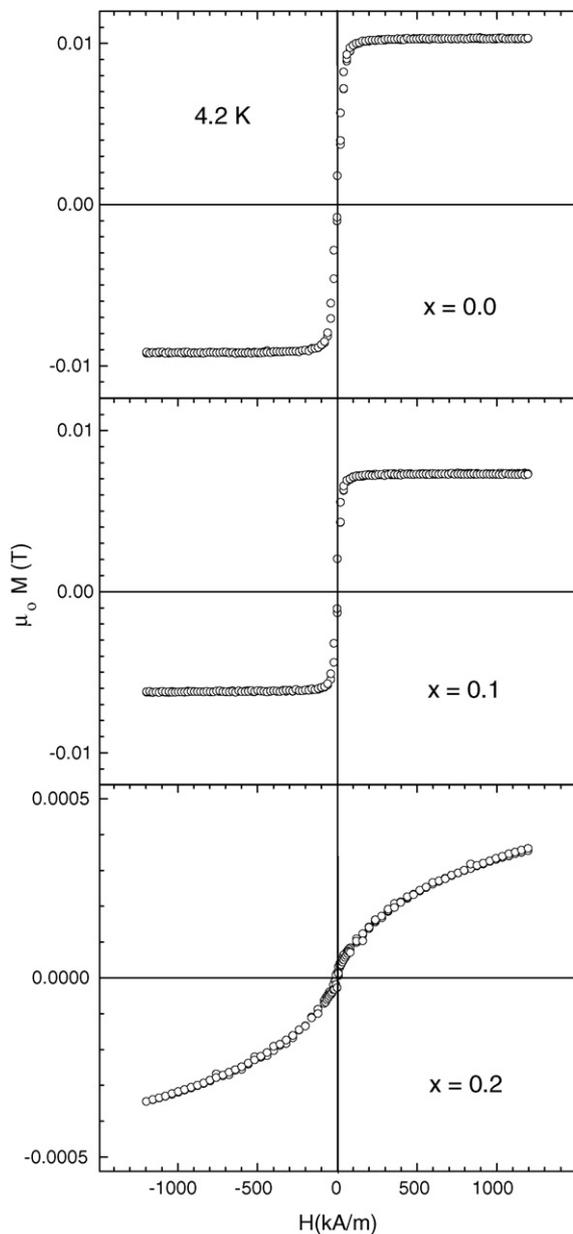


Fig. 2. The magnetic field dependence of the magnetization for $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys at 4.2 K.

cell volume has occurred presumably because of an enhanced cohesion. In Fig. 1 one can see also that the variations in the composition have a strong effect on the Bragg reflections (4 0 0) and (4 2 2) of the ordered phase. This is thought to be due to a certain degree of disorder which arises when the V atoms are occupying the Fe sites which are being emptied with the decrease of the Fe concentration. On the other hand, from the results obtained for the lattice parameters (a , c) of the fct phase, it can be seen in Table 1 that the variations of the V concentration (or equivalently, in the Fe concentration) have a stronger effect along the c direction of the unit cell. Moreover, it could be observed that with the increase of the V concentration the relative amount of the fct phase decreases.

The magnetic isotherms at 4.2 K for the studied compounds are shown in Fig. 2. As one sees, all of them show hystere-

sis and remanence, characteristics indicative of ferromagnetic ordering. The saturation magnetization M_s was found to be saturated in fields in excess of 200 kA/m for $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys of compositions $x = 0.0$ and $x = 0.1$. The M_s values are also included in Table 1, where one can see a strong composition dependence of the total magnetization. This is a remarkable result, since Fe_2VAl has been reported as paramagnetic in the literature [2,7]. The ferromagnetic behavior at low temperatures in off-stoichiometric alloys is a new feature, which, to the best of our knowledge, has not yet been reported in this system. In these Fe-rich alloys, the increase of the Fe concentration, starting from the stoichiometric composition, at the expenses of the decrease of the Al concentration, leads to the onset of a ferromagnetic ordering in these alloys. Therefore, one has also to take into account that the total magnetization has contributions which arise from both ordered ($L2_1$) and disordered (fct) entities. Furthermore, for the V-rich alloy with $x = 0.2$ the presence of a paramagnetic or antiferromagnetic phase is detected. We proceed in the following with the discussion of the results of low-temperature magnetization measurements.

Fig. 3 shows the magnetization versus temperature ($M \times T$) curves recorded in the range 4.2–350 K in an applied field of 20 G. The curve was registered firstly in the zero field cooled (ZFC) state and then followed by the measurement in the field cooled (FC) state. A deviation from the normal spontaneous magnetization curve can be seen, whereas no overlap of the ZFC and FC curves is observed. For the alloys with $x = 0.0$ and $x = 0.1$, ferromagnetic transitions occur within this range of temperature. The corresponding ferromagnetic Curie temperatures T_C are displayed in Fig. 3 and are also listed in Table 1. As verified, T_C is also strongly dependent on the composition. For $x = 0.2$ no magnetic transition was detected below 350 K. From Fig. 3 it can be also seen that a re-entrant transition from a spin-glass (RSG) to a ferromagnetic phase is taking place at low temperature. The transition temperatures are 119 K and 105 K, for $x = 0.0$ and $x = 0.1$, respectively. For $x = 0.2$ it is seen that the RSG transition temperature is much higher, and the magnetization increases monotonically with the decrease of temperature in the FC mode.

Referring back to Fig. 2 one can see also that the magnetization of the alloy with $x = 0.2$ visibly does not saturates in fields up to 1200 kA/m. This indicates the existence of a paramagnetic (or antiferromagnetic) component in this alloy. As no evidence of antiferromagnetism was detected at this composition even at lower temperatures, one expects that a paramagnetic phase is coexisting with the ferromagnetic entity in this sample. Actually, in the X-ray diffraction patterns shown in Fig. 1 it was seen that these alloys are in a dual state ($L2_1 + \text{fct}$), being that the former is majority. In order to assess the magnetic behavior of these alloys above 300 K we carried out $M \times T$ measurements with a magnetobalance (TGA). The registered traces are shown in Fig. 4. Somewhat surprisingly it is found that all these alloys still present a ferromagnetic behavior above 300 K, despite the low temperature transitions detected from the $M \times T$ curves shown in Fig. 3.

The formation of a hump in the TGA curve before the collapse of the magnetization is a feature of the apparatus. The corre-

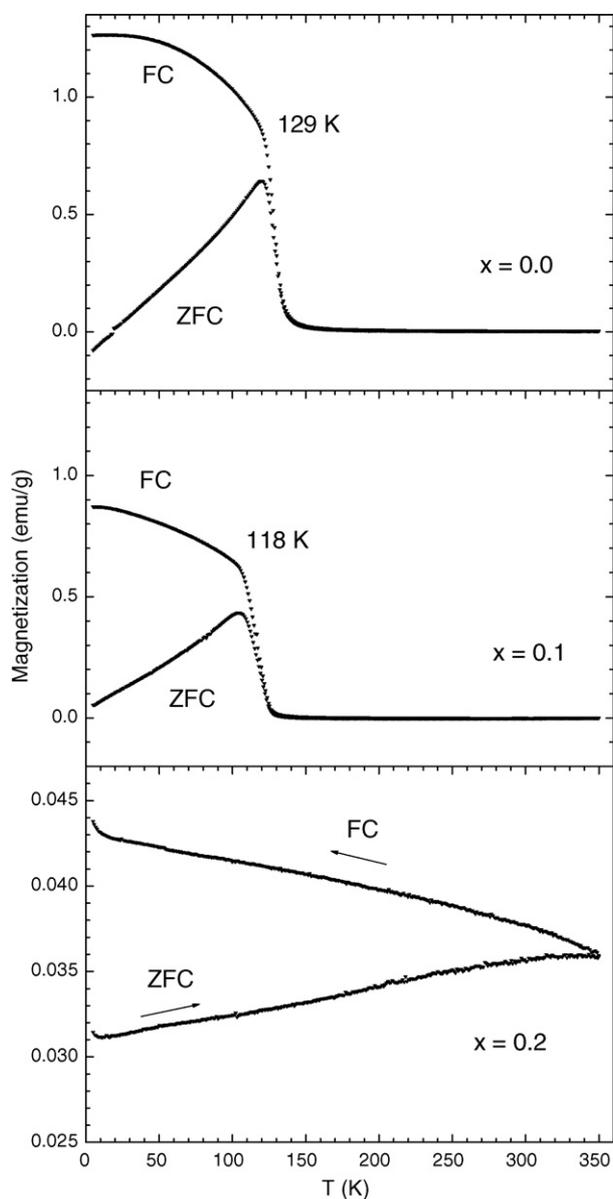


Fig. 3. Magnetization measurements: field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC); the measuring field is 20 Oe.

sponding Curie temperatures are indicated in Fig. 4 and are also included in Table 1. Therefore, all these magnetic transitions are associated to the presence of another ferromagnetic entity which is ascribed to the secondary fct phase whose traces were identified in the diffractograms depicted in Fig. 1. Considering that a perfectly ordered Fe_2VAl is paramagnetic, no such high T_C values should be expected for the $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys, solely from slight deviations of composition from the stoichiometric. Thus, if one assumes that these transitions belong to the minority fct phase, the Curie temperature of this phase can be varied in a wide range as the composition is varied. Therefore, the paramagnetic contribution observed in the hysteresis loop in Fig. 2 for $x = 0.2$ is then expected to be ascribed to the ordered L2_1 entity. Moreover, the spin-glass behavior observed below 350 K, as it was inferred from Fig. 3 for this sample, might be ascribed to the fct phase. In order to give a step forward and clear up the

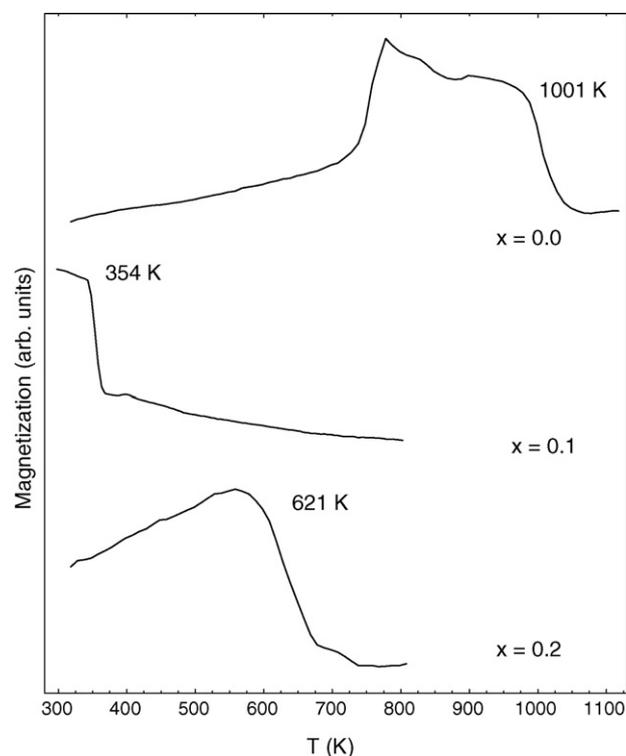


Fig. 4. Magnetization vs. temperature scanning curves registered with a magnetobalance.

description of the observed trends we proceed by discussing the results of measurements with the Mössbauer spectroscopy.

In Fig. 5 are plotted the Mössbauer spectra of these alloys collected at room temperature (300 K). These were fitted with a simple hyperfine field distribution of magnetic hyperfine fields (B_{hf}), which is basically a histogram of sextets with a linear change in isomer shift. The linewidths were constrained to the value of pure bcc iron. Subspectra relative depths are calculated using linear regression plus damping. The fitting was performed by using a block of 75 sextets, considering the presence of disordered fct phase in addition to the ordered L2_1 , to which was added a paramagnetic singlet. In the block of sextets the relative depth lines 2–5 to 3–4 was taken as 2.0, while that of lines 1–6 to 3–4 was fixed to 3.0. The corresponding histogram distribution are shown to the right of Fig. 5.

The paramagnetic contribution (singlet) to the total envelope of the Mössbauer spectrum is thought to represent the L2_1 phase for whom the magnetic transitions were detected below the room temperature. In the histogram distribution shown in Fig. 5 two prominent peaks can be seen for $x = 0.0$, which are associated to the most probable configurations of Fe sites in the ferromagnetic phase. In addition, two smaller peaks also appear, one at the higher field value and other at the lower field value. All these contributions are thus ascribed to the Fe sites in the fct phase, which is expected to be the only magnetic phase at 300 K.

For $x = 0.1$ it is seen that only remains two central peaks in the histogram of field distribution. The decrease of the Fe concentration as a necessary accompaniment of the increase of V concentration, when the V atoms replace the Fe atoms, causes a decrease in the Fe contributions to B_{hf} . Hence, with the absence

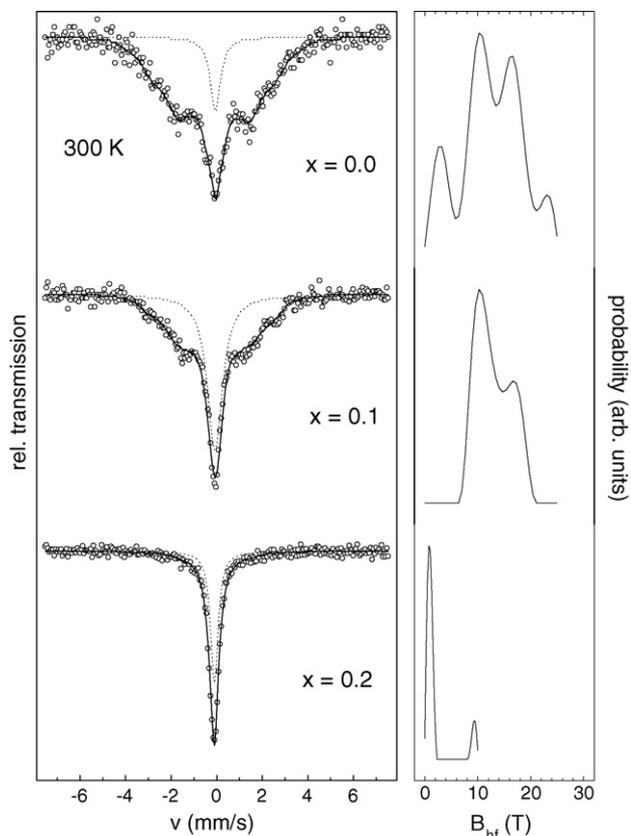


Fig. 5. Left: Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys fitted with a hyperfine field distribution. The subspectrum is plotted as a dotted line. Right: histogram distribution.

of both contributions from higher field values and lower field values the average field \overline{B}_{hf} exhibits a close-lying value to that of $x = 0.0$, whereas for $x = 0.2$ it decreases to about 2 T. From Table 1 it can be also seen that the distribution area of the magnetic component in Fig. 5 amounts to about 89% for $x = 0.1$, whereas it totalizes only 52% for $x = 0.1$ and 49% for $x = 0.2$. This corroborates the statement above that the relative fraction of the secondary fct phase is decreasing with the increase of the V concentration, as was verified from the results of the X-ray diffraction.

As a conclusion, from the results above it was verified that the $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ system exhibits a ferromagnetic behavior in the ordered $L2_1$ phase at lower temperatures with small deviations of composition from the stoichiometric. Although Fe atoms are smaller than V atoms a decrease of the unit cell volume was observed with the increase of the V concentration. Fe_2VAl is reported in the literature as paramagnetic. Nevertheless, it may be concluded from the present investigation that both Fe and V atoms might possess a non-null magnetic moment in the ferromagnetic $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys, although the largest moment

is expected to be carried by the Fe atoms. The observed behavior of the ferromagnetic Curie temperature and saturation magnetization indicates that the Fe moments change appreciably with variations in the composition. From the observed behavior of the average hyperfine magnetic field, and by observing the increase of the paramagnetic contribution to the spectral area upon the increase of the V concentration, it may be concluded that the substitution of V atoms for Fe atoms has a detrimental effect in the ferromagnetic behavior of these alloys. This is also an indication that the main contribution to the total magnetization indeed is expected to be associated with the Fe atoms.

4. Summary

In this work we have studied the structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{2.5-x}\text{V}_{1+x}\text{Al}_{0.5}$ alloys. The results of X-ray diffraction showed that these alloys are formed in the ordered $L2_1$ phase (s.g. $Fm3m$) of the full-ordered Heusler alloys, which coexists with a minority fct phase. The lattice parameter of the ordered phase is slightly larger than that of the stoichiometric Fe_2VAl alloy. With the increase of the V concentration there is a shrink in the lattice parameter. Results of magnetization measurements showed a ferromagnetic behavior for the ordered phase at low temperature. The Fe atoms are expected to possess the largest moment in this phase. The saturation magnetization and the ferromagnetic Curie temperature decreases steadily as V substitutes for Fe. In addition, results of studies with Mössbauer spectroscopy indicate that the increase of the V concentration has a detrimental effect on the ferromagnetic behavior of these alloys.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Brazilian Agencies Finep and CNPq.

References

- [1] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [2] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429; I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 71 (2005) 012413.
- [3] C.S. Lue, J.H. Ross, C.F. Chang, H.D. Yang Jr., Phys. Rev. B 60 (1999) R13941.
- [4] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1909; Y. Nishino, Mater. Sci. Eng. A 258 (1998) 50.
- [5] M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani, S. Asano, J. Phys.: Cond. Matter 12 (2000) 1769.
- [6] W. Zarek, E. Talik, J. Heimann, M. Kulpa, A. Winiarska, M. Neumann, J. Alloys Compd. 297 (2000) 53.
- [7] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, J. Magn. Magn. Mater. 25 (1981) 90.

ANEXO D

**Artigo: A study of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys:
Structural and magnetic properties.**

A study of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys: Structural and magnetic properties [☆]

C. Paduani^{a,*}, A. Migliavacca^a, W.E. Pöttker^a, J. Schaf^b, J.C. Krause^c, J.D. Ardisson^d,
C.A. Samudio Pérez^e, A.Y. Takeuchi^f, M.I. Yoshida^g

^aDF-UFSC, Florianópolis, CEP 88040 900 SC, Brazil

^bIF-UFRGS, Porto Alegre, CEP 91501 970 RS, Brazil

^cDCET-URI, Santo Ângelo, CEP 98802 470 RS, Brazil

^dCDTN, Belo Horizonte, CEP 30123 970 MG, Brazil

^eICE-UPF, Passo Fundo, CEP 99001 970 RS, Brazil

^fCBPF, Rio de Janeiro, CEP 22290 180, Brazil

^gDQ-ICEX-UFMG, Belo Horizonte, CEP 31270 901 MG, Brazil

Received 8 March 2007; accepted 20 April 2007

Abstract

The $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys were studied experimentally to assess the effect of variations of composition around stoichiometric on the structural and magnetic properties of this system. The results indicate that the ordered L_{21} (X_2YZ) structure of full Heusler alloys can be stabilized with small deviations of composition from the stoichiometric 2:1:1. The saturation magnetization is strongly composition dependent and decreases with the increase of the Mn concentration, in spite of the fact that the Mn atoms carry the largest moment in the ordered phase. The highest Curie temperature was observed for the Fe-richer alloy. Magnetic measurements suggest that atomic disorder and competition of the antiferromagnetic Fe–Mn and Mn–Mn interactions with the ferromagnetic Fe–Fe, Mn–Mn and Fe–Mn interactions lead to a frustrated couplings ending in a reentrant spin-glass behavior at low temperature.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.50.Bb; 75.50.Lk; 75.30.Cr; 75.50.Ee; 75.50.–y; 76.80.+y

Keywords: Ferromagnetism; Heusler alloys; Iron; Manganese; Aluminum; Intermetallics

1. Introduction

In the last decades a large amount of work has been dispensed to investigate the structural and magnetic properties of the Fe–Al alloy system. Considerable effort has been dedicated to disclose its magnetic phase diagram [1–7]. The disordered Fe–Al alloys are composed of ferrite and austenite phases, some of them duplex phase. In engineering applications these are offered as cryogenic materials, presenting high strength with low density, good oxidation resistance, good toughness and strength, and as cheap substitutes for some conventional stainless steels. In this context, the Fe–Mn–Al alloys particularly have

attracted much attention considering its promising technological applications in view of their similarities with conventional stainless steels. This has encouraged the experimental research to improve its performance in a large variety of applications [3,5,8,9].

The Fe_2MnAl alloy can be obtained in the X_2YZ composition as a full Heusler alloy in the L_{21} structure (s.g. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [10–14]. Usually this is obtained after a long term annealing. Experimental research and calculations have both confirmed that the Mn atom carries a large moment ($2.35\mu_{\text{B}}$) in this phase, whereas the Fe moment is only modest ($0.16\mu_{\text{B}}$) [11]. Analyzes of X-ray photoelectron spectroscopy of the Mn-2p core-level spectra from Mn-based X_2YZ Heusler alloys with Fe or Co on the X site have indicated an enhancement of the exchange splitting of the Mn-2p_{3/2} level by substituting Co for Fe [11]. As in many other ordered intermetallic compounds the nature of

[☆]This work was partially supported by CNPq.

*Corresponding author.

E-mail address: paduani@fisica.ufsc.br (C. Paduani).

the magnetic coupling seems to be governed by the Mn–Mn distance.

Some Heusler alloys have been predicted to be half-metallic ferromagnetic: metallic in the spin majority band and semiconducting in the spin minority band structure with a gap near to the Fermi level. This makes these materials potential candidates for applications as highly sensitive magnetic sensors. Moreover, Heusler alloys possess a much higher ferromagnetic Curie temperature when compared with most other potential half-metallic materials. Recently, there has been an upsurge of interest in the ordered compounds containing Fe. In this work we investigate the structural and magnetic properties of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys. The relative sparsity of experimental results for the Fe_2MnAl compound has encouraged this study. Deviations from the stoichiometric composition were adopted to assess the formation of the ordered X_2YZ phase with slight variations in the concentration of the constituents. At this composition in the phase diagram this region is close to the boundary of the transition from the ferritic phase (BCC) to the austenitic phase (FCC), which occurs at about 20 at% Al. Results of X-ray diffraction and magnetization measurements are discussed in this context.

2. Experimental procedure

Polycrystalline ingots of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys with nominal compositions $x = 0.0$ and ± 0.1 were prepared by arc-melting high-purity initial elements in argon atmosphere on a cold bottom. A mass loss of about 1.5% was verified after melting, which was compensated by adding the same amount of Mn, considering that this loss was entirely due to its lower heat of vaporization. The samples were encapsulated in evacuated quartz tubes for a 3 days annealing at 1273 K, then 673 K for more three days. The diffractograms were taken by using the Cu $K\alpha$ radiation. Magnetization versus temperature ($M \times T$) measurements were carried out with a superconducting quantum interference device from 4.2 to 400 K in a field of 20 G. Hysteresis loops ($M \times H$) were recorded at 4.2 and 300 K, in fields up to 1200 and 640 kA/m, respectively.

3. Results and discussion

The X-ray diffraction analysis indicated that the studied samples present the ordered $L2_1$ structure of the full Heusler alloy as the main phase, whereas traces of a minority phase were also detected which was identified as a face centered tetragonal (fct) phase (s.g. $P4/mmm$) (Fig. 1). The corresponding lattice parameters are listed in Table 1. It may be worthwhile mentioning here that a fct phase with a ratio $c/a \approx 0.95$ has been observed in Mn-rich Fe–Mn alloys when the manganese fraction $\text{Mn}/(\text{Fe} + \text{Mn})$ exceeds 0.85 [8]. For the ordered $L2_1$ phase the obtained lattice parameter is 5.816 Å, which is exactly the same value reported in the literature [10]. Despite the deviations from the stoichiometric composition the unit

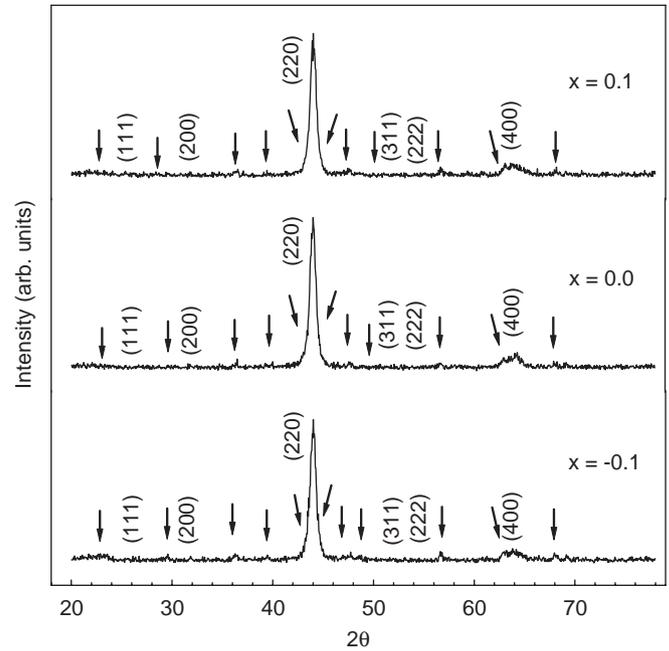


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys. The Bragg reflections are indicated for the $L2_1$ phase. The arrows indicate the peaks of the fct phase.

Table 1

Lattice parameters, Curie temperature T_C , Néel temperature T_N and saturation magnetization of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys

x	Structure	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$T_C(\text{K})$	$T_N(\text{K})$	$M_s(\text{T})$
0.1	$L2_1$	5.816		380		0.71
	fct	4.603	4.925		350	
0.0	$L2_1$	5.816		300		0.57
	fct	4.604	4.928		370	
−0.1	$L2_1$	5.816		300		0.42
	fct	4.604	4.929		205	

cell volume of the ordered phase remains unchanged in these alloys. From Table 1 it can be also seen that the fct phase presents practically the same cell volume despite the variations in the composition.

In Fig. 2 are shown the magnetization versus temperature ($M \times T$) curves of our samples, recorded from 4.2 to 400 K in an applied field of 20 G. The curve was recorded in a zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) sequence. The measurement was carried out firstly in the ZFC mode, then in the FC. As one sees in Fig. 2 the FC and ZFC traces do not overlap. It has been pointed out before that, in magnetically heterogeneous systems where ferromagnetism and antiferromagnetism coexist, in sufficiently small applied fields, the atomic spins become pinned in different configurations by the antiferromagnetic anisotropy [15,16]. As a result, a divergence of the FC and ZFC susceptibilities takes place. Such a splitting, that occurs just below a magnetic transition temperature, thus is usually an indication of different configurational pinning of residual or

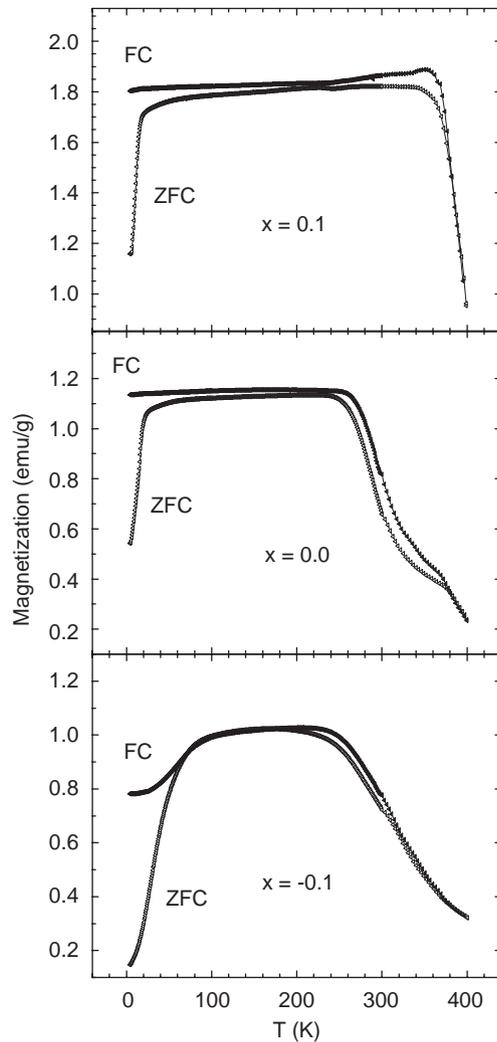


Fig. 2. Field cooling (FC) and zero field cooling (ZFC) $M \times T$ curves in a measuring field of 20 G.

intrinsic ferromagnetic parts by the antiferromagnetic environment. For a collinear antiferromagnet no splitting between the FC and ZFC modes would be observed. Hence, from the observed behavior of these curves one is tempted to infer that an antiferromagnetic entity might be present in these alloys. In order to clarify the observed trends we carried out measurements of hysteresis loops. The results are shown in Fig. 3.

The hysteresis loops $M \times H$ recorded at 4.2 K are shown in Fig. 3. As one sees, except for $x = -0.1$ at 4.2 K, these alloys have neither remanence nor coercive field. The alloy with $x = -0.1$ possesses an estimated remanence of 0.15 T and a coercive field of about 50 kA/m. From Table 1 it can be seen that the saturation magnetization M_s as well as the mean magnetic moment of these alloys increases with the increase of the Fe concentration, and decreases in excess of Mn. Earlier theoretical studies have indicated that in the $L2_1$ phase the Mn atoms carry the largest moment [13,14]. Thus, the observed decrease of M_s with the increase of the Mn content indicates that the magnetic moments depends

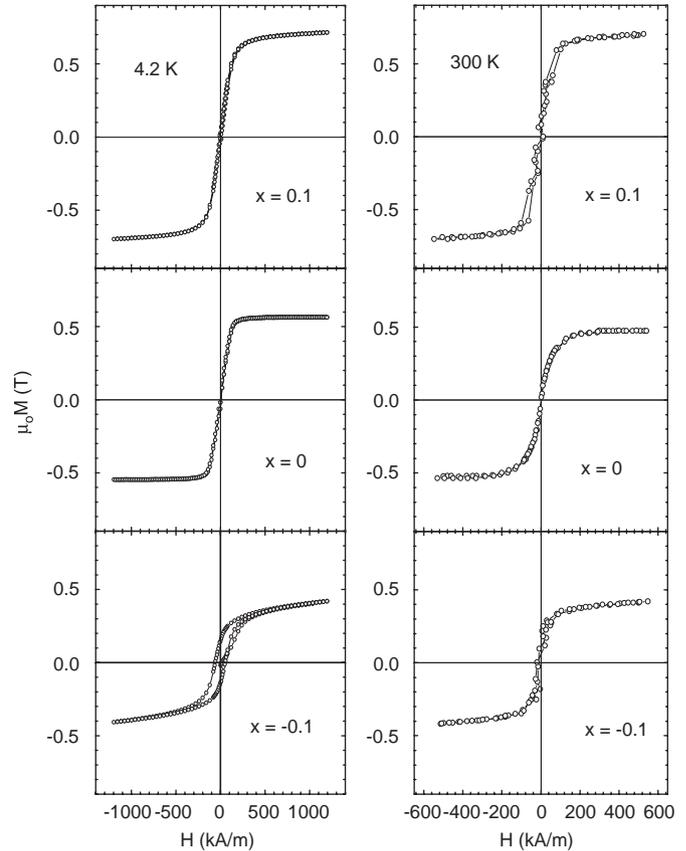


Fig. 3. Hysteresis loops at 4.2 and 300 K of $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys.

strongly on composition. In addition, the onset of an antiferromagnetic ordering might be taking place in the ordered phase as Mn substitutes for Fe.

As reported in the literature, the saturation moment at 4.2 K of Fe_2MnAl is $1.58\mu_B/\text{FU}$, whereas M_s at 300 K is 52 emu/g (or equivalently 0.43 T) [10]. From Table 1 and Fig. 3 one sees that there is a good agreement between the results of the present investigation and those reported in the literature. From Fig. 3 it is also seen that, although for $x = 0.0$ the magnetization achieves saturation under the applied field, for $x = -0.1$ it does not saturates, which suggests that a paramagnetic or antiferromagnetic component is present in this alloy. A non-negligible slope still can be seen in the curve for $x = 0.1$.

Referring back to Fig. 2, a rounded feature can be seen above 350 K, where the total magnetization achieves a maximum. On the assumption of the existence of an antiferromagnetic entity in this alloy, the rounded peak in the curve for $x = 0.1$ thus corresponds to the Néel temperature T_N of this phase, which was taken at $T_N \approx 350$ K. The results of the X-ray diffraction analyzes confirmed the presence of a secondary phase in this alloy with a fct structure. Thus, the detected antiferromagnetic contribution was ascribed to this phase. Furthermore, the collapse of the magnetization occurs above the room temperature, at the ferromagnetic Curie temperature $T_C = 380$ K. The feature in the curve close to T_N

for $x = 0.1$ is somewhat rounded out due to the close neighboring of T_N and the temperature at which the magnetization of the ferromagnetic contribution begins to drop off as the temperature increases.

For $x = 0.0$, despite the observed splitting of the FC and ZFC curves, no antiferromagnetic behavior was evidenced from the $M \times H$ measurements at 4.2 and 300 K. The magnetization curve follows a horizontal line in the FC mode below T_C . For this alloy $T_C \approx 300$ K. However, a kink can be seen in the curve at about 370 K. This weak contribution was assigned to a small contribution of a minority ferromagnetic component which is present in this alloy. This is expected to be associated to the minority fct phase, which in this case, exhibits a ferromagnetic behavior at low temperature. The increase of the Mn concentration is expected to be the only source of this effect, since the variations in the unit cell volume of this phase by changing composition are negligible.

For $x = -0.1$ it can be seen in Fig. 2 that the magnetization curve suffers a small increase in the FC mode before the collapse. In this case we consider that a weak contribution is arising from an antiferromagnetic component phase in this alloy, again from the fct phase, whose $T_N \approx 205$ K. For the main ferromagnetic part $T_C = 300$ K. Hence, the ferromagnetic couplings are stronger for the Fe-rich alloy. Furthermore, considering that the Mn atoms are carrying the largest magnetic moment, one is led to think that, with the increase of the Mn concentration, there is a tendency for disorder. A competition mechanism between Fe–Fe, Fe–Mn and Mn–Mn ferromagnetic interactions and Fe–Mn antiferromagnetic interactions can lead to the tendency for the onset of a long range antiferromagnetic ordering in these alloys.

It is noteworthy that Monte Carlo calculations [4] for the partial Fe and Mn contributions to the global magnetization per site in a $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.4}$ alloy indicated an increase of the absolute value of the Mn magnetization on heating from 4 K, while that of Fe remains practically constant until about 50 K. This implies that, in low-temperature, an additional ordering of Mn spins within the ferromagnetic Fe matrix occurs. Since the Mn atoms are antiferromagnetically coupled to the Fe-rich ferromagnetic matrix, this makes the total magnetization to increase. However, with increasing Mn concentration the competing antiferromagnetic Mn–Mn interactions increases as well, forcing down the negative contribution of the Mn magnetic sublattice to the total magnetization. This explains why the saturation magnetization retakes increasing for higher Mn concentrations, as observed from experimental results. Another consequence of the increase of Mn concentration is the increasing conflict between all the different magnetic couplings. This fatally leads to an increasing frustration and may result in a reentrant spin-glass behavior at low temperatures.

The $M \times T$ curves in Fig. 2 present characteristics of this behavior. For $x = 0.1$ the magnetization increases on heating up to about 360 K. The full drop in the

magnetization of this sample as seen in Fig. 2 indicates that the major part of the sample takes part in the spin-glass transition. In Fig. 2 it can be also seen that, on the high temperature side, the point, up from which the total magnetization begins to fall, shifts to lower temperature with the increase of the Mn concentration. Our data however evidence that the main effect is a strong broadening of the magnetic ordering temperature together with a decrease of the average atomic magnetic moment which arise with variations in the composition. Apparently the loss of ferromagnetic interactions, due to random substitution of Mn for Fe, only leads to a large distribution in the ferromagnetic coupling energies.

For the alloy with $x = -0.1$, the magnetization in Fig. 2 decreases below 100 K by decreasing temperature, in both FC and ZFC modes. This effect is much more accentuated than that observed for $x = 0.1$. From this, one may infer that a reentrant spin-glass transition is taking place in the ferromagnetic $L2_1$ phase. Therefore, another possibility that might be also considered is that the behavior of the magnetization could be related to a reorientation of a non-collinear structure which is frequently encountered in compounds incorporating Mn.

4. Summary

Summarizing, in this work we studied the $\text{Fe}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}$ alloys. With small deviations in the composition from the stoichiometric the $L2_1$ phase of the full ordered Heusler alloy can be obtained. Traces of a fct phase were detected in the samples. The main ordered phase is ferromagnetic. For the fct phase both antiferromagnetic and ferromagnetic behaviors were observed, which depends on the composition. The former was observed for the alloys in excess of Fe and Mn, while the latter was observed for the stoichiometric alloy. In both phases the unit cell volume was found to be practically insensitive to the composition. In the ordered phase, the Curie temperature increases substantially with the increase of the Fe concentration, whereas the saturation magnetization changes appreciably with the changes in the composition around stoichiometric. The competition between the ferromagnetic Fe–Fe, Mn–Mn and Fe–Mn couplings and the antiferromagnetic Fe–Mn and couplings leads to a reentrant spin-glass ending at low temperature.

References

- [1] J.-W. Lee, Appl. Surf. Sci. 244 (2005) 248.
- [2] H.W. King, M.A. Peters, Can. Metall. Quart. 36 (1997) 137.
- [3] J. Restrepo, G.A.P. Alcázar, Phys. Rev. B 61 (2000) 5880; J. Restrepo, G.A.P. Alcázar, J.M. González, J. Appl. Phys. 83 (1998) 7249; J. Restrepo, G.A.P. Alcázar, J.M. Gonzalez, Hyperfine Interactions 134 (2001) 27; J. Restrepo, et al., Hyperfine Interactions 148 (2003) 285; J. Restrepo, et al., Hyperfine Interactions 148 (2003) 317.
- [4] J. Restrepo, J.M. Grenèche, Phys. Rev. B 71 (2005) 064406.

- [5] G.A.P. Alcázar, E.G. da Silva, C. Paduani, *Hyperfine Interactions* 66 (1991) 221;
G.A.P. Alcázar, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 28 (2004) 265;
G.A.P. Alcázar, J.A. Plascak, E.G. da Silva, *Phys. Rev. B* 38 (4) (1988) 2816;
G.A.P. Alcázar, E.G. da Silva, *J. Phys. F* 17 (1987) 2323.
- [6] C. González, G.A.P. Alcázar, L.E. Zamora, J.A. Tabares, J.M. Greneche, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 6531;
C. González, J.M. Greneche, G.A.P. Alcázar, A. Hernando Jr., J.M. González, *Hyperfine Interactions* 141 (2002).
- [7] W.-C. Cheng, H.-Y. Lin, *Mater. Sci. Eng. A* 323 (2002) 462;
W.-C. Cheng, J.-H. Jaw, C.-J. Wang, *Scripta Mater.* 51 (2004) 279;
W.-C. Cheng, C.-F. Liu, Y.-F. Lai, *Mater. Sci. and Eng. A* 337 (2002) 281.
- [8] Y. Endoh, Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan* 30 (1971) 1614.
- [9] D.J. Chakrabarti, *Metall. Trans.* 8B (1977) 121.
- [10] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, *J. Magn. Magn. Mater.* 25 (1981) 90.
- [11] S. Plogmann, et al., *Phys. Rev. B* 60 (1999) 6428.
- [12] S. Fujii, S. Ishuda, S. Asano, *J. Phys. Soc. Japan* 64 (1995) 185.
- [13] I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 012413-1.
- [14] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 174429;
I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 012413.
- [15] M. Acet, E. Duman, E.F. Wassermann, L. Manósa, A. Planes, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 3867.
- [16] E. Duman, M. Acet, Y. Elerman, A. Elmali, E.F. Wassermann, *J. Magn. Magn. Mater.* 238 (2002) 11.

ANEXO E

**Artigo: Mössbauer effect studies of disordered
Fe-Ru alloys.**

Mössbauer effect studies of disordered Fe–Ru alloys

W. E. Pöttker¹, C. Paduani^{*1}, J. D. Ardisson², and M. I. Ioshida³

¹ Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, CEP 88040-900, SC, Brazil

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN, Belo Horizonte, CEP 30123-970, MG, Brazil

³ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, ICEX-UFMG, Belo Horizonte, Caixa Postal 702, CEP 31270-901, MG, Brazil

Received 8 September 2003, revised 7 June 2004, accepted 28 June 2004

Published online 19 August 2004

PACS 75.30.Cr, 75.30.Kz, 75.50.Bb, 76.80.+y

The bcc and hcp phases of disordered Fe_{100-x}Ru_x alloys are investigated with several experimental techniques to study the composition dependence of the magnetic properties in these structures. With an appropriate annealing the prepared samples are single phase. The iron rich alloys are ferromagnetic at room temperature with the bcc structure. However, an antiferromagnetic coupling is introduced with the addition of ruthenium. Above 30 at% Ru a paramagnetic behavior is observed at 300 K and 77 K, where the alloys have the hcp structure. In the ferromagnetic phase the Curie temperature decreases steadily with the increase of the ruthenium concentration. In the paramagnetic hcp phase the mean volume per atom is almost triplicated as compared to the bcc phase, which brings out the breakdown of the magnetization and the collapse of the hyperfine field at the iron sites simultaneously with the crystallographic phase transition.

© 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

Among the disordered iron alloys with the 4d metals which have been investigated in the last decades the Fe–Ru alloy system has not received much attention. Iron is ferromagnetic in the bcc α -phase ($a = 2.866 \text{ \AA}$) at room temperature (RT) with a Curie temperature of 770 °C [1]. In the paramagnetic phase there is a crystallographic phase transition to the fcc γ -phase ($a = 3.705 \text{ \AA}$) at 930 °C. At higher temperature (1470 °C) another crystallographic phase transition occurs to the bcc δ -phase. At RT it undergoes a polymorphic transition at high pressure (5–15 GPa) to the hcp ϵ -phase ($a = 2.53 \text{ \AA}$ and $c = 3.93 \text{ \AA}$), which is reported as antiferromagnetic at RT [2–9]. Ruthenium has the hcp structure ($a = 2.71 \text{ \AA}$ and $c = 4.28 \text{ \AA}$) and is paramagnetic at RT. Solid solutions of Fe–Ru in the hcp phase are stable over an extended range of concentration. For $4.8 < x < 23.5$ coexist both the bcc and hcp phases, and for $x < 4.8$ the alloys are in the bcc phase [1]. In alloy systems where the two component metals have similar outer electronic structures one expects that they should conform quite closely to Vegard's law, which gives a straight line joining the atomic volumes of the two elements. These systems can provide the ideal context for studying the effects of atomic size on the physical and mechanical properties of solid solutions.

Early investigations were mainly concerned to study solubility and volume effects in this alloy system [10]. Furthermore, the investigation of the magnetism of hcp Fe layers epitaxially grown on hcp Ru identified a ferromagnetic behavior for the superlattices when the Fe layers are thicker than 4 monolayers (ML) [11–15]. Mössbauer spectroscopy studies in Fe/Ru superlattices revealed that the interfaces are

* Corresponding author: e-mail: paduani@fisica.ufsc.br

non-magnetic over the first two layers, but a larger moment appears for the inner layers [16]. The stabilization of a ferromagnetic state also has been discussed in Fe/Ru thin films, for a regular hcp structure [17]. In this work we study the structural and magnetic properties of disordered Fe–Ru alloys with the Mössbauer spectroscopy (MS), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). We investigate the effect on the unit cell volume and on the magnetic behavior of these alloys of the addition of ruthenium in the bcc matrix of iron.

2 Experimental procedures

The samples were made by arc melting several times under argon atmosphere the nominal mixtures of electrolytic Fe (99.9%) and Ru (99.9%), which were then annealed for 3 days at 1000 °C in argon filled quartz ampoules. For the XRD analysis thin disks were cut out from the central part of each button. The XRD patterns were obtained with the $\text{CuK}\alpha$ radiation. For the MS measurements powder absorbers were prepared. The Mössbauer spectra were registered in the transmission geometry with a conventional spectrometer, operating in constant acceleration mode, using a 50 mCi $^{57}\text{Co/Rh}$ source. The standard is natural alpha-iron, for which all isomer shifts are quoted reduced to its centroid. The spectra were collected at RT (300 K) and at NT (77 K). The Curie temperatures for the magnetic samples were taken in a magnetobalance, with a heating rate of 5 C/min, where a flux of argon gas was used to avoid the fast oxidation which takes place on heating. For the paramagnetic samples at RT we registered differential scanning calorimetry curves.

3 Experimental results and discussion

A Rietveld analysis of XRD profiles was made to identify the crystalline phases. The diffractograms are shown in Fig. 1, together with the determined lattice parameters. For $x < 30$ all samples are single phase

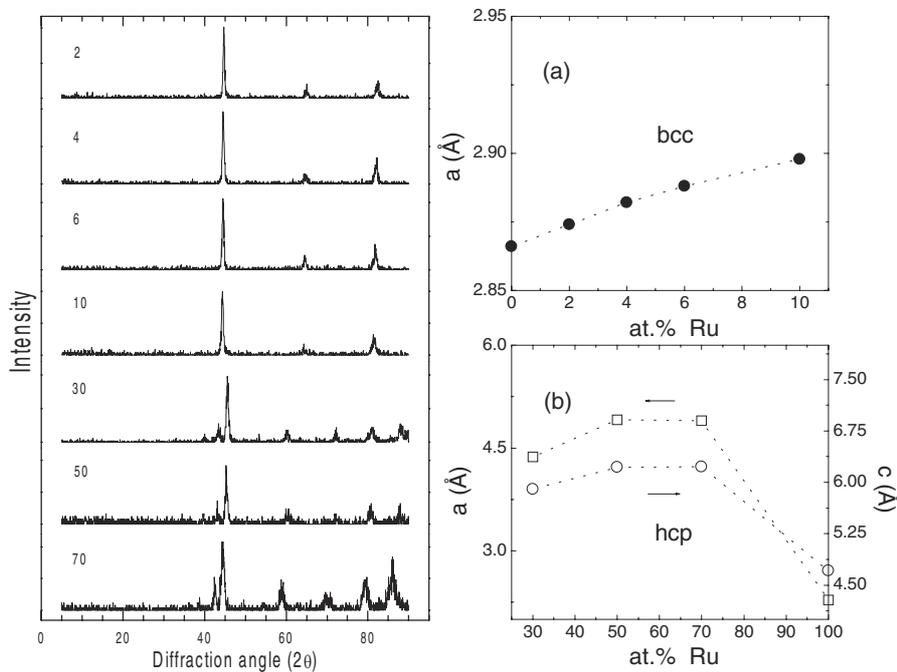


Fig. 1 Left: XRD patterns for the $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys taken with the $\text{CuK}\alpha$ radiation. The at.% Ru is indicated. Right: (a) Lattice spacing a vs composition for bcc $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys; (b) lattice parameters a (open circles) and c (open squares) for the hcp phase. The results for pure Fe and Ru are taken from the literature [1].

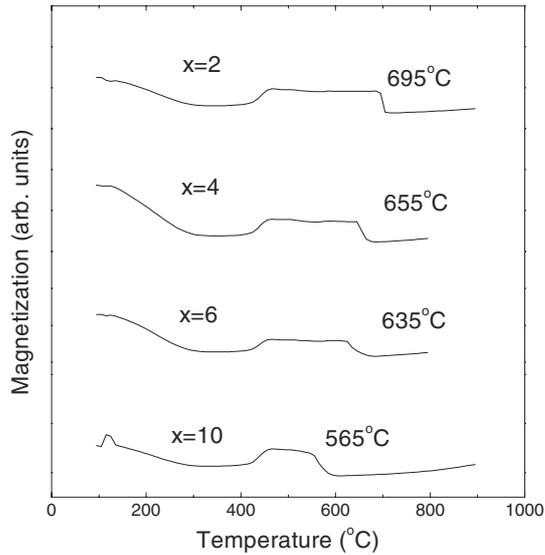


Fig. 2 Magnetization vs temperature scanning curves for bcc $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys.

with a bcc structure, whereas for $x \geq 30$ the hcp structure was identified. As one sees in Fig. 1, in the bcc phase the lattice parameter has a linear increase with the increase of the ruthenium concentration. In the phase diagram the bcc phase is known to coexist with the hcp phase at RT for $4.8 < x < 23.5$. However, in our samples we identified uniquely the bcc phase up to 10 at% Ru. In spite of the different atomic volumes of Fe and Ru a linear relation is observed for the mean volume per atom, by changing composition. For $x \geq 30$ all prepared alloys have the hcp structure, with a c/a ratio at about 1.63. A linear relation also is observed for the mean atomic volume up to about 70 at% Ru. Thus, there is a concentration c_{max} for both bcc and hcp phases where the breakaway of the behavior of the mean atomic volume from a linear trend takes place. Besides, in the hcp phase the $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys have a mean atomic volume three times larger than that for pure ruthenium.

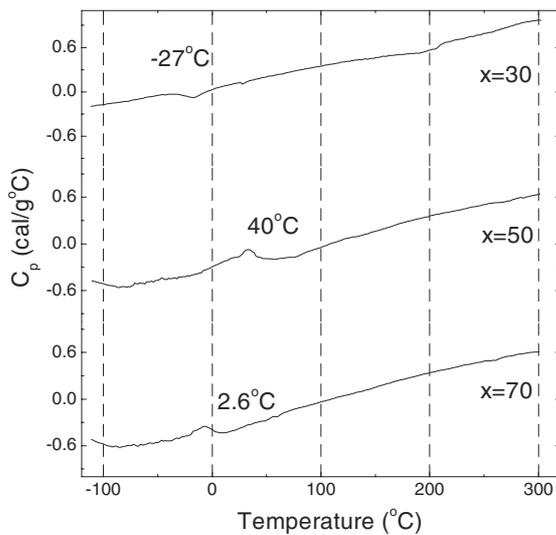


Fig. 3 Differential scanning calorimetry vs temperature curves for hcp $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys.

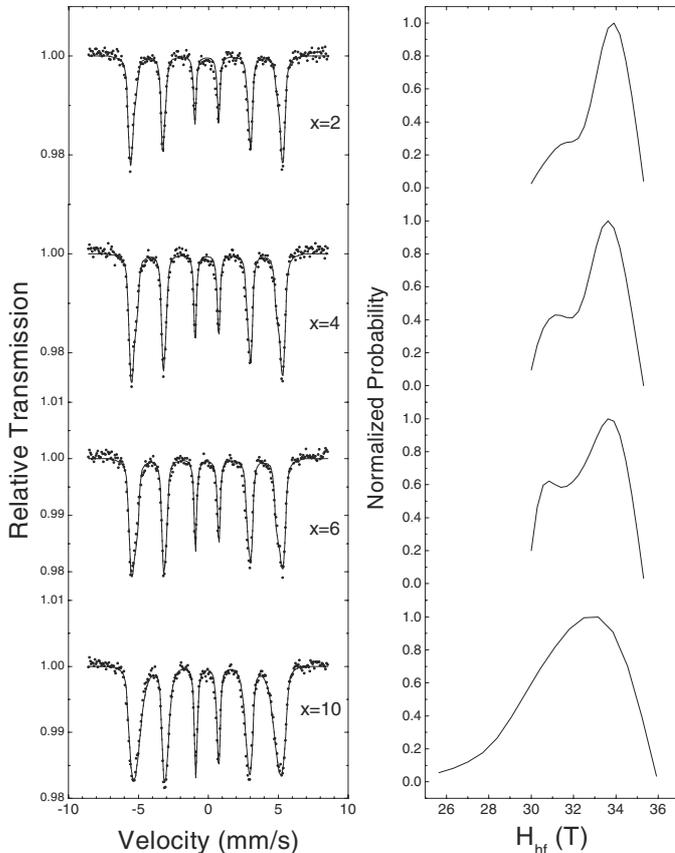


Fig. 4 Mössbauer RT spectra of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys for $x < 30$. The solid line is the overall calculated spectrum.

A magnetobalance was used to obtain the magnetization vs temperature scanning curves for the iron rich samples, which are shown in Fig. 2. For these alloys a ferromagnetic behavior was observed at RT. The Curie temperature (T_C) is indicated for each alloy, as determined from the derivative of the curve. The formation of a plateau is seen in all curves, which is a feature of the equipment since no baseline was subtracted, but there is also a small contribution arising from the fast oxidation on heating, which could not be avoided even with a flux of argon gas passing through the furnace chamber. As one observes, T_C decreases steady by increasing the ruthenium content in the alloys. No other transitions are verified in this range of temperature, which confirms that a unique phase indeed is present in the alloys. The sharp decrease of T_C by increasing ruthenium concentration indicates that an antiferromagnetic (AF) Fe–Ru coupling exists, which contributes to decrease the Curie temperature despite the lattice expansion. Nevertheless, a weakening of the AF coupling must occur with the increase of the unit cell volume.

For the samples with $x \geq 30$ a paramagnetic behavior has been observed at RT. Thus, DSC curves were registered from NT to 550 °C. The significant part of the curves are shown in Fig. 3. The specific heat anomaly appears in the first curve of Fig. 3 for $x = 30$ as a broad hump below 0 °C, where a weak transition can be identified near –27 °C. At higher temperatures (>200 °C) a small exothermic peak is seen, which can be associated with a structural relaxation. Therefore, well defined peaks are clearly seen in the curves for $x = 50$ and 70, in Fig. 3. The corresponding temperature is indicated for each alloy. In order to clarify these results we proceed by discussing the results of the Mössbauer spectroscopy measurements.

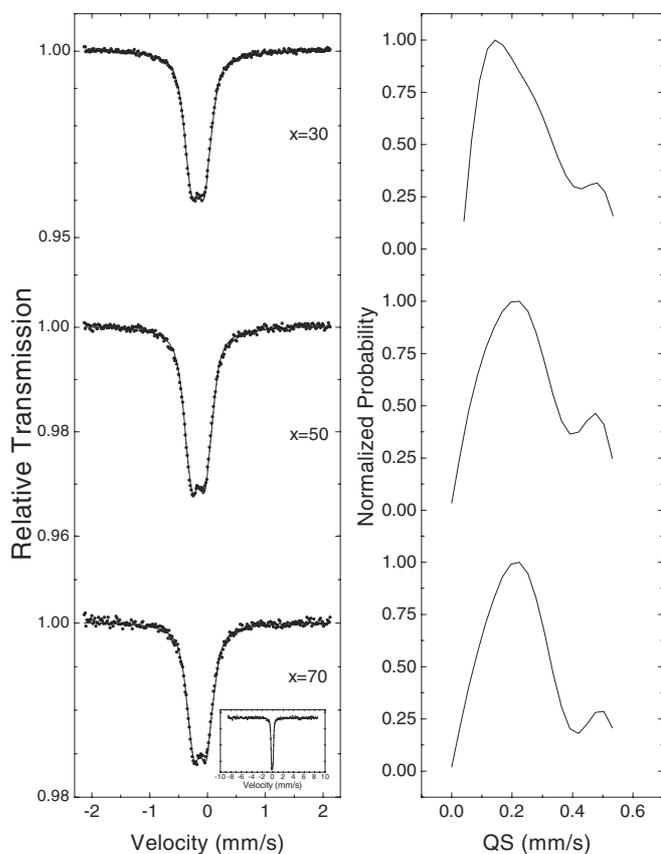


Fig. 5 Mössbauer RT spectra of $\text{Fe}_{100-x}\text{Ru}_x$ alloys for $x \geq 30$. The insert at the bottom is the same spectrum taken at large velocity scale.

The Mössbauer spectra were collected at RT and NT for these samples, and the results of the fitting are shown in Figs. 4–7. For $x \geq 10$ all spectra exhibit six-lines patterns at RT (Fig. 4). We adopted a hyperfine field distribution to fit the spectra. A block of 20 sextets with linewidths of 0.2 mm/s was used to built up the overall spectrum. In Fig. 4 are shown the fitted spectra together with the distribution profile at RT. In the field distribution diagrams depicted in Fig. 4, one sees that the most probable field value as well as the average field value are shifting toward lower values, by increasing ruthenium concentration. The presence of AF interactions, which might be considered between some Fe atoms as well, also contributes to the observed decrease of H_{hf} . The lattice shrinking does increase the band overlap, which in turn leads to enhanced interactions between the Fe atoms, which carry the larger moments. As a consequence, for the iron richer alloys, which have smaller mean atomic volume, there is an increase of the spin density at the iron nuclei which in turn increases H_{hf} , as well as T_C , as observed. Hence, for terminal solid solutions, at the iron rich side, the distortion of the electronic environment of the solute atoms introduces a long range effect, leading to an increase of the magnetic hyperfine field at the iron sites in the bcc phase. This is expected to increase the elastic strain energy as well, whose major part is stored in the matrix. For $x \geq 30$ the spectra were fitted with a quadrupolar splitting distribution, by using 20 doublets with linewidths of 0.22 mm/s in the distribution block. The results are shown in Fig. 5. Few most probable QS values are contributing to built up the overall spectrum, being that the most probable value corresponds to $\text{QS} \approx 0.21$ mm/s.

The Mössbauer spectra obtained at NT are shown in Figs. 6–7. The fitting was performed with a distribution of fields for $x \leq 10$, and with a QS distribution for $x \geq 30$. In the distribution block 20 components (subspectra) were used, as before. For the sextets, similar profiles are observed in the distribution

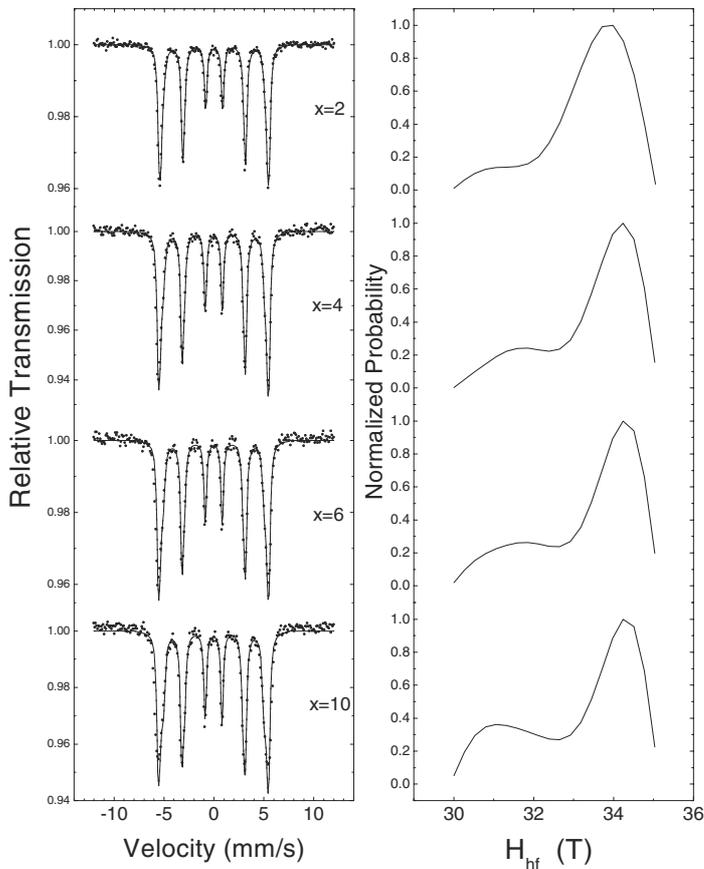


Fig. 6 Mössbauer spectra at 77 K for $x < 30$.

histograms shown in Fig. 6, where the small hump increases with the increase of the ruthenium concentration. The fitted spectra for the samples with $x \geq 30$ shown in Fig. 7 also present profiles similar to those taken at RT. However, for $x = 70$ a small sextet ($\approx 10\%$ of spectral area) with a large field value (54.2 T) appears in addition to the main spectrum (doublet). This can be ascribed to the presence of a small amount of an iron oxide (as Fe_2O_3) in the sample. Thus, a superparamagnetic behavior should be taking place at RT which masks this magnetic component, which is revealed at low temperature.

The average hyperfine field values and average quadrupolar splitting values are shown in Fig. 8. The increase in the average field value at NT for the alloys with $x > 2$, as compared to the average value at RT, may be explained by taking into account that small field values are now contributing to the average field value which were not present at RT. This also explains the reduction in the intensity of the inner lines of the sextets. With the increase of the ruthenium the average field decreases, which indicates that a weak interaction exists between Fe and Ru atoms in these alloys. However, at the iron rich side, the changes observed in H_{hf} and T_C indicates that a rather complex mechanism is acting, as the presence of competitive FM and AF interactions. The effect of changing temperature on the average QS value is harsh, and even stronger for the sample with 30 at% Ru.

Hence, the breakaway from a linear trend in the behavior of the mean volume per atom at concentrations c_{max} in both bcc and hcp phases indicates that sufficient solute element has been added to modify the electronic environment of the solvent atoms. The tendency of a metallic solid solution to deviate from Vegard's law is known as a measure of the modification of the electronic environment of the solute atom. In this case this effect seems to be a long range mechanism, which leads to the observed behavior of the magnetic hyperfine field at the Fe sites for the iron-richer alloys. Moreover, since no magnetic components were detected by the Mössbauer spectroscopy measurements at NT for $x \geq 30$, the transi-

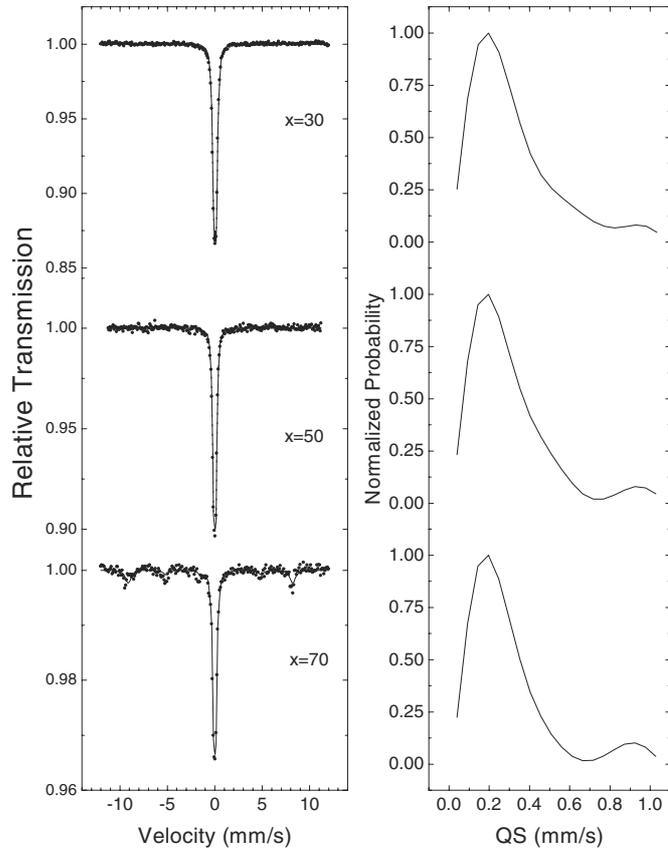


Fig. 7 Mössbauer spectra at 77 K for $x \geq 30$.

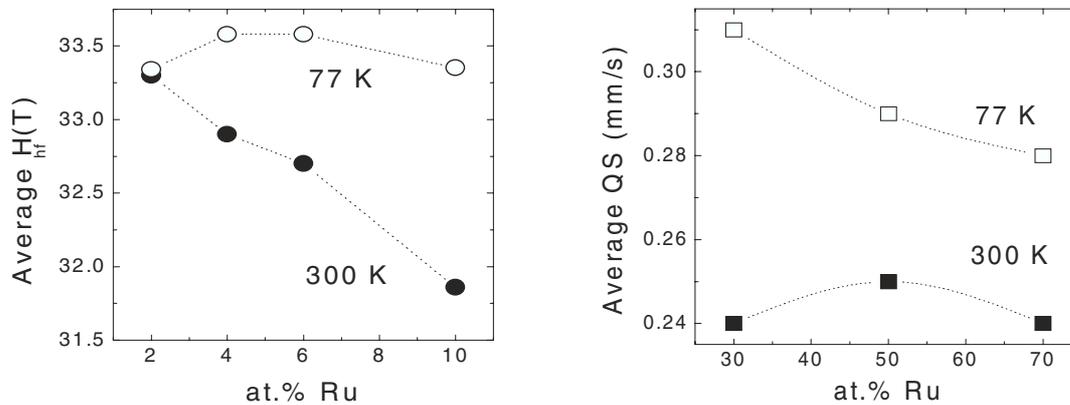


Fig. 8 Left: Average hyperfine field vs. Ru concentration. Right: Average quadrupolar splitting.

tions appearing in the DSC curves might be assigned to structural relaxation related to volumetric changes. Careful DTA (differential thermal analysis) measurements and low-field magnetization studies should be worthy to clarify this matter, as for instance, the volumetric changes and magnetic behavior around the composition where the crystallographic transition takes place.

Acknowledgements This work was partially supported by Finep and CNPq.

References

- [1] M. Hansen and K. Ardenko, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958).
- [2] D. Bancroft, E. L. Peterson, and S. Minshall, *J. Appl. Phys.* **27**, 291 (1956).
- [3] D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. De Pasquali, H. G. Drickamer, and H. Frauenfelder, *Phys. Rev.* **132**, 1604 (1964).
- [4] S. L. Qiu and P. M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter* **15** **50**, L755–L761 (2004).
- [5] S. K. Bose, O. V. Dolgov, J. Kortus et al., *Phys. Rev. B* **67**(21) (2003).
- [6] L. Vocadlo, D. Alfe, M. J. Gillan et al., *Phys. Earth Planet Inter.* **140**(1–3), 101–125 (2003).
- [7] H. Zenia, S. Bouarab, and C. Demangeat, *Surf. Sci.* **521**(1–2), 49–56 (2002).
- [8] F. Pejeru, M. M. Schwickert, T. Lin et al., *Phys. Rev. B* **61**(6), 4054–4059 (2000).
- [9] C. Paduani and F. França, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 147 (1995).
- [10] R. L. Clendenem and H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 865 (1964).
- [11] M. Maurer, J. C. Ousset, M. Piecuch, M. F. Ravet, and J. P. Sanchez, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **151**, 99 (1989).
- [12] D. Knab and C. Koenig, *J. Magn. Magn. Mater.* **98**, 10 (1991).
- [13] D. Knab and C. Koenig, *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 398 (1991).
- [14] D. Tian, H. Li, F. Jona, and P. M. Marcus, *Solid State Commun.* **80**, 783 (1991).
- [15] M. Kobayashi, T. Kai, N. Takano, and K. Shiiki, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1835 (1995).
- [16] J. P. Sanchez, M. F. Ravet, M. Piecuch, and M. Maurer, *Hyperfine Interact.* **57**, 2077 (1990).
- [17] M. C. Saint-Lager, D. Raoux, M. Brunel, M. Piecuch, E. Elkaïm, and J. P. Lauriat, *Phys. Rev. B* **51**, 2446 (1995).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)