



**Luís Miguel da Costa
Gomes**

**Transição martensítica em filmes finos
de $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$**



**Luís Miguel da Costa
Gomes**

**Transição martensítica em filmes finos
de $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Armando António Cardoso dos Santos Lourenço, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e coorientação do Professor Doutor Vitor Brás de Sequeira Amaral, Professor Catedrático do departamento de Física da Universidade de Aveiro

Este trabalho foi apoiado pelo programa COMPETE/ FFEDER e FCT através do Laboratório Associado CICECO - PEst-C/CTM/LA0011/2013 e dos projetos PTDC/CTM-NAN/115125/2009 e RECI/CTM-CER/0336/2012, cofinanciado pelo FEDER, através do Eixo I do Programa Operacional Fatores de Competitividade (POFC) do QREN, referencia COMPETE: FCOMP-01-0124-FEDER-027465.



Dedico este trabalho à família e aos meus amigos.

o júri

presidente

Prof. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professor associado do departamento de Física da Universidade de Aveiro

arguente

Prof. João Pedro Esteves de Araújo
Professor auxiliar do departamento de Física e astronomia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

orientador

Prof. Armando António Cardoso dos Santos Lourenço
Professor auxiliar do departamento de Física da Universidade de Aveiro

coorientador

Prof. Vítor Brás de Sequeira Amaral
Professor Catedrático do departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao meu orientador, Armando Lourenço, pelo apoio, disponibilidade, ajuda, conhecimento e amizade que demonstrou ao longo da execução deste trabalho de mestrado

Ao coorientador, Vitor Amaral pelo conhecimento e múltiplas sugestões de trabalho ao longo da tese.

Um agradecimento especial ao Tiago pela ajuda indispensável na simulação do sistema usado na câmara térmica. Sem ele não seria possível.

À Maria João, à Pegah e ao João Amaral pela ajuda prestada nas medidas de difração de raio-x, SEM/EDS, e VSM.

Ao Sr. Ivo e Sr. Miguel da oficina de metalomecânica do DFUA que me ajudaram a construir algumas peças do sistema.

Aos meus amigos mais chegados que me deram sempre o apoio e confiança.

Aos meus pais e à minha irmã

palavras-chave

Filmes finos, Transformação martensítica, memória de forma

resumo

Este trabalho teve dois objetivos fundamentais comuns e complementares. Desenvolvimento de uma rotina em *Labview* para automatização de um sistema de medidas de propriedades de transporte em função da temperaturas e/ou do campo magnético.

A segunda parte do trabalho consistiu no estudo de filmes finos de Ni_2MnGa com especial relevância dada à transformação martensítica. As amostras foram depositadas através da deposição em simultânea de ligas $Ni_{50}Mn_{50}$ e de $Ni_{50}Ga_{50}$ usando *RF-sputtering* em substratos monocristalinos de MgO (100), Si (100) e STO (100).

As amostras foram caracterizadas do ponto de vista estrutural usando difração de raio-x, SEM e EDS. A caracterização magnética foi feita através do SQUID e VSM. A caracterização elétrica foi feita usando o método das quatro pontas.

As curvas R-T (resistência em função da temperatura) mostraram uma histerese térmica inicial anormal e alterações que sugerem uma dependência, para além da estrutural, de efeitos temporais. As medidas R-T com a aplicação de um campo magnético externo mostraram um deslocamento esperado da transição estrutural.

A comparação qualitativa das medidas de magnetização com as previsões teóricas é satisfatória. Observa-se, no entanto, um offset que é explicado pelo carácter quase amorfo dos filmes em estudo, da composição e da temperatura.

keywords

Thin films, martensitic transformation, shape memory.

abstract

This study has two common core objectives. The first consists in developing a Labview routine to automate a system of transport properties measurement as a function of temperature and magnetic field.

The second part of this work consisted in the study of Ni_2MnGa thin films, with special focus on the martensitic transformation. The samples were prepared by simultaneous deposition of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50}$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ga}_{50}$ target alloys by RF-sputtering on single crystal substrates of MgO (100), Si (100) and STO (100).

X-ray diffraction, SEM and EDS were the techniques used for structural characterization. Magnetic characterization was assessed using SQUID and VSM. The electrical characterization was done using the four point method.

The R-T curves (resistance versus temperature) showed an abnormal initial thermal hysteresis and changes that suggest a dependency on, addition to structural, temporal effects. The R-T measurements, under an external applied magnetic field showed an expected structural temperature transition displacement.

A qualitative comparison of the magnetization with the theoretical predictions is satisfactory. However, an offset is observed which is explained by the almost amorphous nature of the films being studied, the composition, and temperature.

Índice

Lista de abreviaturas.....	I
Lista de Figuras.....	II
Lista de tabelas.....	IV
Capítulo 1-Introdução.....	1
1.1-Motivação.....	1
1.2-Objetivos.....	2
Capítulo 2- Labview.....	3
2.1- Objetivos propostos para a elaboração do programa em labview.....	3
2.2- <i>Hardware</i>	4
2.3- Protocolos de comunicação.....	5
2.4-Comunicação em Laview.....	5
2.4.1-VISA.....	5
2.4.2-SERIAL.....	6
2.5- <i>Front panel</i> e suas funcionalidades.....	6
Capítulo 3- Fundamentos teóricos.....	9
3.1-Magnetismo da matéria.....	9
3.1.1- Momento do dipolo magnético orbital e de spin.....	9
3.1.2-Campo cristalino e efeito Jahn-Teller.....	11
3.1.3-Interações de troca.....	12
3.1.4- Parâmetros de ordem e quebra de simetria.....	13
3.2- Condução elétrica DC.....	15
3.2.1- Modelo de Drude.....	15
3.2.3- Condutividade eléctrica em metais ferromagnéticos.....	16
Capítulo 4-Ni ₂ MnGa.....	17
4.1-Introdução.....	17
4.2- Características estruturais.....	17
4.2.1-Transformação martensítica.....	17
4.3-Diagrama de fase.....	22
4.4-Características magnéticas.....	23
Capítulo 5- Técnicas de caracterização e deposição das amostras.....	25
5.1-Técnicas de Caracterização Magnética.....	25
5.2-Técnicas de caracterização morfológica, química e estrutural.....	25
5.3-Técnicas de caracterização elétrica.....	26

5.4-Técnica de deposição	28
Capítulo 6- Análise de resultados.....	30
6.1-Preparação das amostras	30
6.2- Caracterização estrutural.....	31
6.3- Estudo experimental das transições de fase do Ni_2MnGa	32
6.4- Influência do campo magnético na temperatura martensítica	41
6.5- Medidas de magnetização em função da composição	43
6.5- Imagiologia Térmica.....	44
Capítulo 7 - Conclusão	47
Capítulo 8 - Bibliografia	49

Lista de abreviaturas

T_{Af} - Fim da transformação austenítica
AF - Anti-ferromagnético
 T_{As} - Início da transformação martensítica
B - Campo magnético
DC - *Direct current*
DCE - *Data communication equipment*
DTE - *Data terminal equipment*
EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*
Fcc - Cúbica de faces centrada
FM - Ferromagnético
I - Corrente elétrica
GPIB - General Purpose Interface Bus
 $L2_1$ - Liga metálica de *Heusler*
 T_{Mf} - Fim da transição martensítica
 MgO - Óxido de Magnésio.
 T_{Ms} - Início da transição martensítica
MSM - *Magnetic shape memory*
 N_g - Número de moléculas que atingem o substrato ou o alvo
 N_s - Número de átomos depositados
 N_t - Número de átomos arrancados do alvo
PID - Proportional-integral-derivative
RF - Rádio frequência
RKKY - Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
SEM - Scanning electron microscope
Si - Silício
SQUID - Superconducting quantum interference device
STO - Titanato de estrôncio.
 T_c - Temperatura de Curie
 T_m - Temperatura martensítica
 T_r - Temperatura de deposição
USB - Universal Serial Bus
VISA - *Virtual Instrument Software Architecture*
VSM - *Vibrating Sample Magnetometer*
 X_2YZ - Representação geral das ligas *Heusler*.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Esquema tridimensional de um diagrama de transformação de fase de FSMA. Adaptado de [1].....	1
Figura 2.1- Esquema representativo da montagem experimental (A). Imagem real da montagem experimental (B).....	4
Figura 2.2- a) Imagem de uma conexão IEE-488 GPIB. b) Esquema representativo da interface. Adaptado de [5].....	5
Figura 2.3- A) Imagem de uma conexão RS-323. B) Descrição funcional de cada conector. Adaptado de [6].....	5
Figura 2.4- Representação de uma comunicação VISA em <i>labview</i>	5
Figura 2.5- Representação de uma comunicação SERIAL em <i>labview</i>	6
Figura 2.6- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 1.	7
Figura 2.7- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 2.	7
Figura 2.8- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 3.	8
Figura 2.9- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 4.	8
Figura 3.1 – Desdobramento dos níveis de energia para ambientes tetraédrico e octaédrico. Adaptado de [7].....	11
Figura 3.2- Efeito de Jahn-Teller. Adaptado de [12].	11
Figura 3.3 – Função definida por F. [7].	12
Figura 3.4 – Orientação aleatória dos dipolos magnéticos num material paramagnético [12]	13
Figura 3.5 – Histerese ferromagnética [7] (A). Ordenamento ferromagnético [12] (B).	14
Figura 3.6- Banda de valência de um material ferromagnético (Ni) A banda correspondente aos spin maioritários é deslocada para energia inferiores devido a interação de troca. Adaptado de [16].	16
Figura 3.7- Curva de resistividade de um material ferromagnético (Ni) e de um outro não ferromagnético (Pd). Adaptado de [16].....	16
Figura 4.1- Estrutura cubica Heusler do Ni_2MnGa . Adaptado de [21]	17
Figura 4.2 –(a)- Possíveis deformações da estrutura cúbica. (b)- Esboço da relação entre a fase austenítica e martensítica junto ao “ <i>habit plane</i> ”. As diferentes cores na fase martensite sugerem as diferentes orientações. Adaptado de [24].....	18
Figura 4.3- Plano de hábito formado entre as duas estruturas. Perfil da estrutura martensite em função da distância ao plano de hábito. Adaptado de [24]	18
Figura 4.4- Histerese resistiva associada à transformação martensítica. Adaptada de [25]	18
Figura 4.5- Curva de tensões impostas por um substrato em função da temperatura numa transformação martensítica em filmes finos.[29].....	19
Figura 4.6- Diagrama de fases do $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Adaptado de [37].....	22
Figura 4.7- Densidade de estados $3d$ do Ni_2MnGa , com representação dos spin minoritários e maioritários para o Ni e Mn. B, C)- Densidade de junto à energia de Fermi. Os estados do Ga foram multiplicados por um fator de 10. Adaptado de [43]	23
Figura 4.8-Distribuição dos momentos magnéticos no Ni_2MnGa . B)- Acoplamento AF quando átomos de Mn ocupam as posições do Ga. C)- Representação esquemática da interação RKKY para o Ni_2MnGa . Adaptado de [46].....	24

Figura 5.1- A- amostra ; B- Transdutor responsável pela vibração da amostra. C- Bobinas; D- Magnete de campo ajustável. Adaptado de [53].....	25
Figura 5.2- Representação da condição para a lei de Bragg. [58].....	26
Figura 5.3- Representação de um contacto elétrico com as respetivas resistências associadas. ...	26
Figura 5.4 – Relação entre a resistência interna de uma fonte e o Ruído para diferentes aparelhos de medida. Adaptado de [60]	27
Figura 5.5 - Disposição linear dos elérodos para uma amostra retangular [61].....	27
Figura 5.6- Características I-V do plasma. Adaptado de [66].....	28
Figura 5.7- A)Esquema do magnetrão acoplado ao cátodo. B) Trajetória dos eletrões na superfície do alvo. C) Representação das linhas de campo magnético e elétrico. Adaptado de [65].....	29
Figura 6.1 -Difratogramas das amostras 9a (A), 16a1 (B), 12b (C) e 12c (D).....	31
Figura 6.2- Difratogramas das amostras 18c (A), 19c (B) e 20c (C).....	31
Figura 6.3 – Imagens topográficas de SEM das amostras 9a (A) e 12b (B).	32
Figura 6.4 – Curvas M-T correspondentes às amostras 18c (A) e 12b (B).	33
Figura 6.5 –Curvas de resistividade para diferentes amostras 16a1 (A), 12b (B), 12c (C), 19c (D) e 18c (E).....	34
Figura 6.6 – Relação entre T_{As} e T_c para cada amostra.....	35
Figura 6.7 – Representação teórica das duas transições em função do excesso de Níquel	35
Figura 6.8- Curva de resistividade para amostra 20c.....	36
Figura 6.9- Curvas R-T das amostras 26b (A), 18c (B), 16a1 (C), 20c (D) e 12c (E).....	39
Figura 6.10- Difratogramas das amostras 20c (A), 18c (B) e 16a1 (C) após ciclos térmicos (azul). Antes dos ciclos (vermelho)	40
Figura 6.11-Evolução da resistência da amostra 18c no tempo, após estabilização da temperatura. Após o segundo ciclo (A), após o quinto ciclo (B) e após o sétimo ciclo (C).(D), Variação da histerese para diferentes taxas de aquecimento e arrefecimento.....	41
Figura 6.12- Representação gráfica dos resultados teóricos (laranja) e práticos (roxo) do deslocamento da temperatura para as diferentes amostras, com as respetivas linearizações	42
Figura 6.13- Gráficos com as curvas M-T das amostras 19c (A) e 12c (B).....	42
Figura 6.14- Valores teóricos e práticos dos momentos magnéticos para as amostras numeradas de acordo com a tabela. Numeração de acordo com a tabela 6.7	43
Figura 6.15- Contraste entre superfícies do filme. Filme sem tinta (A). Filme pintado (B).	44
Figura 6.16- Desenho gráfico do dispositivo (A). Dispositivo real (B). A numeração representa os objetos mencionados ao longo do texto. Os números em mm representam o comprimento do magnete.	44
Figura 6.17- Distância entre a base e a lente do microscópio.	45
Figura 6.18- Variação do campo ao longo da linha a azul para diferentes distâncias (B).Vista de cima entre dois magnetos distanciados de 18mm (D) e 10 mm (E)... ..	45
Figura 6.19- Simulação térmica e magnética do sistema.....	46
Figura 6.20- Variação da temperatura com aplicação e remoção do campo.	46
Figura 6.21-Protótipo final.	46

Lista de tabelas

Tabela 6.1- Informações referentes as amostras depositadas para o trabalho	30
Tabela 6.2- Temperaturas de Curie para cada amostra.....	33
Tabela 6.3- Tabela com os valores da composição, T_c , T_{A_s} e concentração eletrónica para as diferentes amostras	35
Tabela 6.4- Informações relativas os coeficientes de expansão térmica (α), tensões biaxiais e deslocamento da temperatura martensita	36
Tabela 6.5- Tabela com valores de resistividade para as diferentes amostras	38
Tabela 6.6- Valores teóricos e práticos dos deslocamentos da temperatura com as respetivas diferenças de magnetização e valores da transição estrutural para as diferentes amostras.....	42
Tabela 6.7- Tabela com os valores dos momentos magnéticos teóricos e práticos com os respetivos acoplamentos, anti (AM) e ferromagnéticos (FM)	43

Capítulo 1–Introdução

1.1–Motivação

Ao nível da engenharia a evolução tecnológica é sobretudo visível na crescente miniaturização de dispositivos, semicondutores, e na combinação de materiais com diferentes propriedades, nomeadamente materiais plásticos (polímeros), cerâmicos, isolantes, metálicos de alta resistência e biológicos, entre outros. Este avanço tecnológico tem permitido o desenvolvimento de uma nova área na ciência que é multidisciplinar abrangendo atividades na tecnologia da informação, ciências exatas, ciências biológicas e engenharias (nanociência e nanotecnologia). Atualmente as perspectivas em nanociência e nanotecnologia têm contribuído para um crescente investimento nesta área, por todo o mundo.

Neste avanço tecnológico integra-se a investigação na área de filmes finos, onde propriedades macroscópicas de materiais são estudadas com o intuito de serem aplicadas em micro/nanodispositivos. Novas propriedades podem surgir quando se reduz significativamente a dimensionalidade do sistema de 3D para 2D.

O Ni_2MnGa é um composto intermetálico ternário do tipo X_2YZ pertencente às ligas metálicas de *Heusler* ($L2_1$). Ultimamente tem sido alvo de uma vasta investigação devido às suas propriedades ferromagnéticas e ferroelásticas com acoplamento de ambas, sendo este acoplamento responsável pela memória de forma magnética (MSM) [2, 3].

As ligas ferromagnéticas de Ni_2MnGa podem apresentar deformações recuperáveis até 10% [3] quando sujeitas a estímulos externos, como por exemplo temperatura, tensões mecânicas e/ou campos magnéticos. Esta liga apresenta uma transformação de fase estrutural martensite/austenite que tem vindo a ser estudada por forma a compreender a sua dependência quando sujeita a estímulos externos (Figura 1.1) [1].

O ordenamento magnético e a transformação estrutural são características essenciais para que se verifiquem as propriedades acima descritas. As potenciais aplicações em microatuadores têm sido objeto de um elevado número de estudos em filmes finos de Ni_2MnGa .

Para além da aplicação em microatuadores, os filmes de Ni_2MnGa têm tido elevada importância em sistemas de micro-refrigerações devido às suas excelentes propriedades magnetocalóricas. O acoplamento das transições magnéticas e estruturais potencia este fenómeno [4].

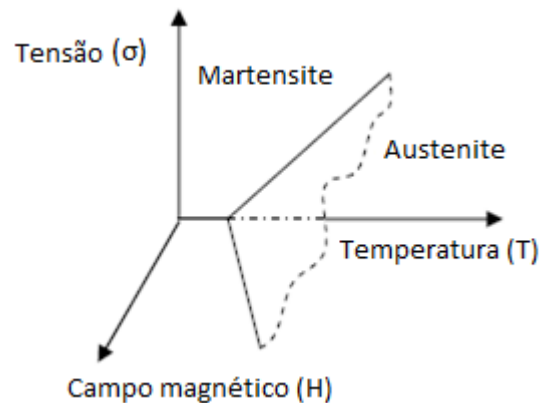


Figura 1.1 – Esquema tridimensional de um diagrama de transformação de fase de FSMA. Adaptado de [1].

1.2-Objetivos

Este projeto tem dois objetivos fundamentais e complementares. O primeiro é o desenvolvimento de uma rotina em *Labview (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench)* para a automatização de um sistema de medidas de propriedades de transporte dependentes da temperatura e campos magnéticos. O segundo objetivo consiste no estudo das propriedades associadas à transformação martensítica em filmes finos de ligas ferromagnéticas com memória de forma da família do Ni_2MnGa .

Os filmes serão fabricados usando a deposição em simultâneo (co-deposição) de ligas $Ni_{50}Ga_{50}$ e $Ni_{50}Mn_{50}$ por *RF-sputtering* em substratos variados. Os filmes produzidos serão analisados do ponto de vista estrutural, magnético e elétrico.

A caracterização das propriedades elétricas será feita através do estudo da resistividade em função da temperatura e do campo magnético. As medidas de resistividade vão permitir perceber a influência da composição, do campo magnético e do substrato na transformação martensítica. Com as medidas de VSM e SQUID pretende-se fazer um estudo da magnetização em função da composição. A caracterização estrutural das amostras é feita usando a difração de raios-x, e análise SEM/EDS.

Ainda relativamente à transformação martensítica pretende-se iniciar um estudo exploratório sobre eventuais efeitos no tempo nas propriedades elétricas.

Por fim pretende-se também iniciar um estudo exploratório de medidas de fenômenos magnetocalóricos associados aos filmes finos através de uma câmara térmica. Este estudo consistiu essencialmente em resolver problemas técnicos associados às medidas por forma a desenvolver sistemas cada vez mais eficientes.

Capítulo 2– *Labview*

Labview é uma linguagem de programação gráfica criada pela *National Instruments* em 1986 que utiliza ícones em vez de linhas de comando, o que representa uma ferramenta de programação para instrumentação e análise com enormes potencialidades. A sua lógica de programação baseia-se num fluxo de dados que são tratados e manipulados através de diagrama de blocos. Através do *labview* é possível criar aplicações de teste de medição, aquisição de dados, controle de instrumentos e registo de dados.

2.1– Objetivos propostos para a elaboração do programa em *labview*

Como referido no capítulo 1, um dos objetivos deste trabalho consiste na elaboração de uma rotina em *labview* que seja capaz de monitorizar estudos de resistividades elétricas em função da temperatura e campos magnéticos. Pretende-se que esta rotina possa operar com diferentes protocolos de comunicação, tais como Rs-323, GPIB-USB e ethernet (neste último foram apenas realizados testes exploratórios).

Pretende-se que o programa seja versátil tendo diferentes modos de aquisição de dados, entre os quais:

- V vs I : ($-100 \text{ mA} < I < + 100 \text{ mA}$) com T (temperatura), Θ_B (orientação do campo magnético) e B (Intensidade de campo magnético) como possíveis variáveis fixas.
- V vs Θ_B : ($0 < \Theta_B < 360^\circ$) no plano horizontal à amostra com I (corrente), T e B como variáveis fixas.
- V vs B : ($-1 T < H < +1 T$) com I , Θ_B e T como variáveis fixas.
- V vs T : ($77 \text{ K} < T < 450 \text{ K}$) com I , Θ_B e B como variáveis fixas.
- V vs t (tempo). Com variáveis fixas todas as restantes variáveis.

Para além dos diferentes modos de aquisição acima mencionados, pretende-se que o software disponibilize ao utilizador a possibilidade de executar determinados procedimentos fundamentais de um modo fácil e flexível. As funções mais importantes a executar são:

1. A possibilidade de definir e controlar taxas de aquecimento e arrefecimento. Como nem todos os sistemas de medida possuem fontes frias permanentes, pretende-se também disponibilizar a opção de medidas com arrefecimento natural.
2. Pretende-se que o programa permita realizar vários ciclos de resistividade em função da temperatura com ou sem aplicação de campo magnético bem como ciclos isotérmicos para diferentes temperaturas em função do campo magnético e/ou corrente elétrica.

3. Possibilidade de definir intervalos de tempo entre pontos consecutivos na aquisição de dados para estudos de comportamento no tempo e, também a possibilidade de o programa medir continuamente, durante longos períodos de tempo, sem necessitar da intervenção do operador.
4. Para evitar tensões termoelétricas associadas essencialmente aos contactos elétricos nas amostras é importante inverter o sentido da corrente para cada medida de temperatura. Esta característica torna-se ainda mais relevante quando se pretende medir a resistividade a baixas temperaturas.

2.2– Hardware

A rotina em *labview* poderá ser utilizada em dois sistemas de medidas distintos, podendo controlar até 6 dispositivos (controladores de temperatura, fontes de corrente, tensão e campo magnético entre outros). Na imagem da Figura 2.1 é possível observar o esquema (A) e o sistema experimental (B) com os respetivos instrumentos.

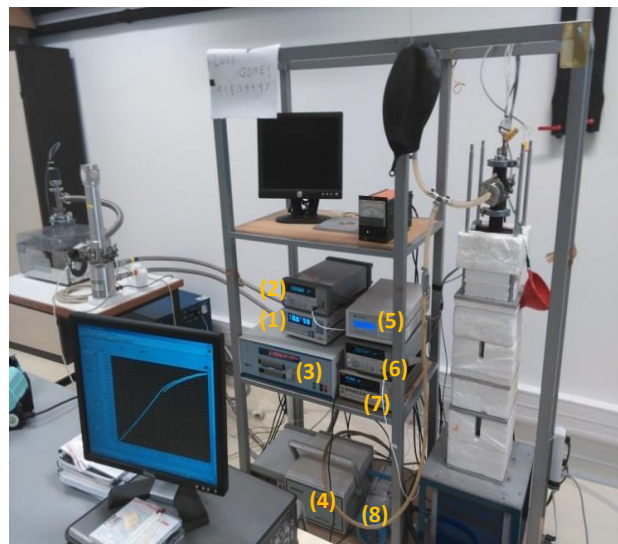
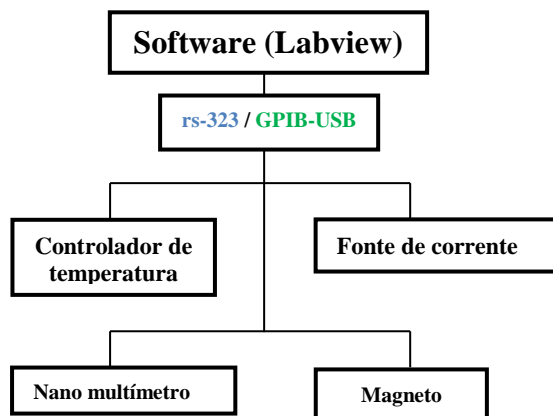


Figura 2.1- Esquema representativo da montagem experimental (A). Imagem real da montagem experimental (B).

Programa 1 (Porta série rs-323)

Controlador de temperatura: Lakeshore 335 (1)
Nano multímetro: Agilent 34420A Nanovolt/micro-ohm Meter (2)
Fonte de corrente: Time electronics 5018 multi – function calibrator (3)
Magneto: Magnetic solutions (4)

Programa 2 (GPIB-USB)

Controlador de temperatura: Lakeshore 325 (5)
Nano multímetro: Agilent 34420A Nanovolt/micro-ohm Meter (6)
Fonte de corrente: Keithley 6221 (7)
Magneto: Multimag – Magnetic solutions (4)
Bomba de Vácuo: Bomba primária, rotatória. (não programável) (8)

2.3- Protocolos de comunicação.

2.3.1-GPIB-USB/ RS-232

O controlador GPIB-USB-HS é uma interface de comunicação (em paralelo) disponibilizada pela *National Instruments*. Através deste equipamento é possível estabelecer a comunicação com um ou mais instrumentos em simultâneo através de uma interface USB, composta por 24 pinos sendo 8 de transporte de dados, 5 para controlo de dispositivos, 3 linhas de *handshaking* e 8 terras (Figura 2.2). A comunicação por GPIB permite um controlo até 15 dispositivos distintos simultâneos numerados de 0 a 30. A taxa máxima de transferência de dados até 1.8 MB/s (1 Mbyte = 2^{20} bit = 1048576 bit) [5].

A comunicação RS-232 define-se como um padrão de troca de dados binários (em serie) entre DTE (*data terminal equipment*) e DCE (*Data communication equipment*). Apresenta 8 conectores com as respetivas funções descritas na Figura 2.3 [6].

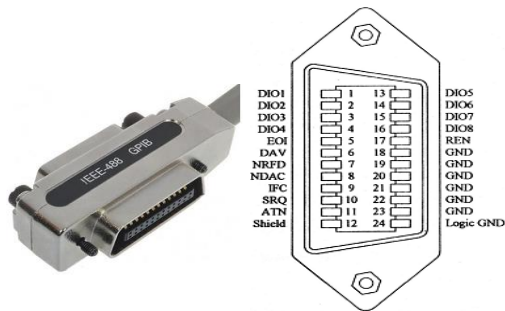


Figura 2.2- a) Imagem de uma conexão IEE-488 GPIB. b) Esquema representativo da interface. Adaptado de [5].

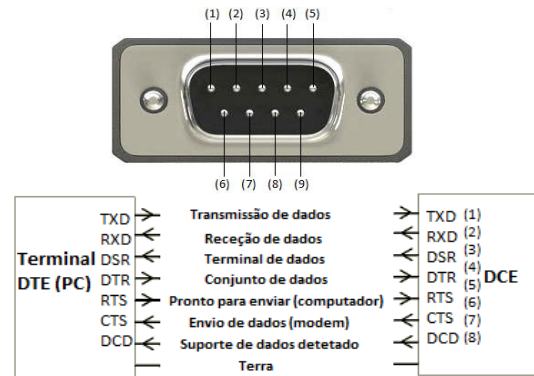


Figura 2.3- A) Imagem de uma conexão RS-323. B) Descrição funcional de cada conector. Adaptado de [6].

2.4- Comunicação em Laviw

A comunicação em *Labview* é feita através de funções específicas e obedece a um conjunto de parâmetros importantes que se devem cumprir para que se possa estabelecer a comunicação entre o *software* e os instrumentos. Foram usadas funções VISA e SERIAL.

2.4.1-VISA

Na maior parte da comunicação programada recorreu-se às funções VISA. Sem querer entrar em detalhes sobre a programação, VISA é uma biblioteca interna de interfaces do *Labview* que permite o controlo do *hardware*. A comunicação é feita através de *strings* ao longo de blocos, onde cada bloco apresenta uma determinada função (Figura 2.4).

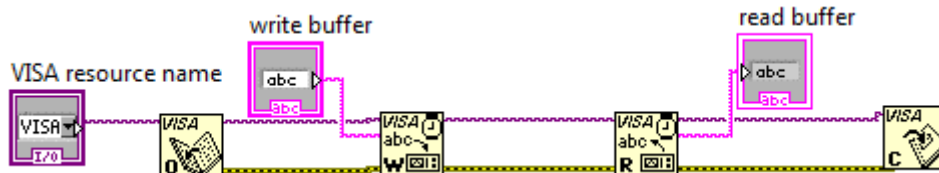


Figura 2.4- Representação de uma comunicação VISA em labview

A comunicação é iniciada através da função “VISA Open” por forma a selecionar o instrumento de medida com que se quer comunicar. Depois de aberta a comunicação com o instrumento pretendido, o resto da comunicação é feita pelas funções disponíveis, como por exemplo: “VISA Write”, cujo objetivo é o envio de informação para o instrumento; “VISA Read” que tem como objetivo ler a informação disponível no instrumento de medida e; “VISA close” que tem como objetivo fechar a comunicação.

2.4.2-SERIAL

A comunicação *serial* é inteiramente idêntica à comunicação VISA. Contudo, neste tipo de comunicação é necessário introduzir no início da programação a configuração do porto de comunicação (porto em programação é o processo de comunicação único).

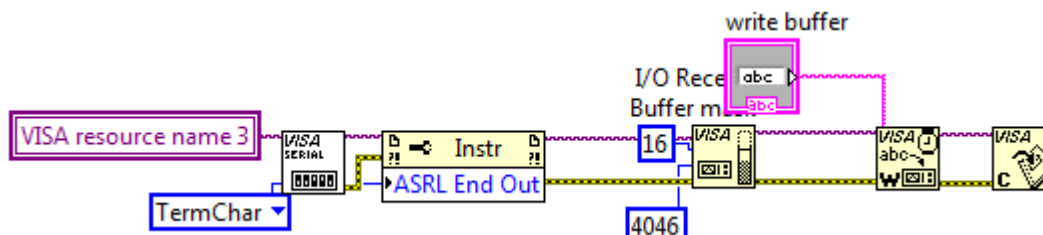


Figura 2.5- Representação de uma comunicação SERIAL em labview.

2.5-Front panel e suas funcionalidades

O programa é constituído por quatro páginas com funcionalidades distintas. Na primeira o utilizador define os parâmetros relativos ao controlador de temperatura; na segunda tem a possibilidade de definir parâmetros correspondentes à corrente elétrica e ao campo magnético; na terceira é possível observar em tempo real a aquisição de dados; por fim, na quarta página, o utilizador tem a opção de carregar e visualizar resultados anteriores.

O programa permite ao operador três opções distintas: a possibilidade de definir os parâmetros necessários à aquisição de dados; a aquisição de dados em si; e a possibilidade de visualização de dados anteriormente gravados.

Controlo da temperatura (página 1)

A Figura 2.6 ilustra a primeira página, a qual diz respeito ao controlo da temperatura. Na área a vermelho assinalada como “A” na imagem 2.6, o programa dispõe da opção de definir uma sequência de medidas, se pretendido (máximo de duas medidas onde a primeira tem de ser necessariamente ciclos de temperatura), e que tipo de

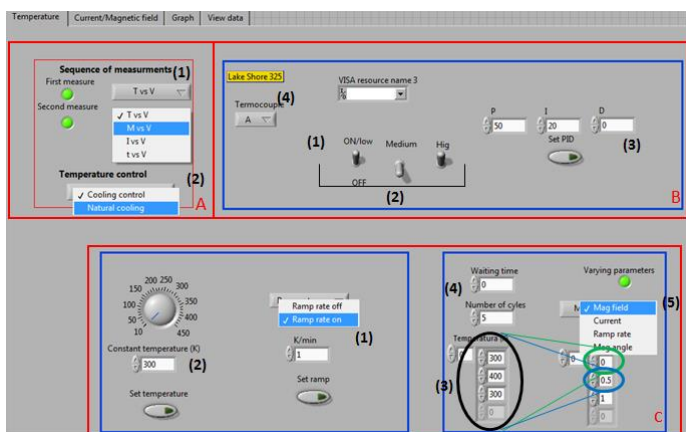


Figura 2.6- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 1.

controlo se pretende fazer durante a descida da temperatura (2). Na área assinalada a B o utilizador controla diretamente o controlador de temperatura. O aquecedor pode ser ligado e desligado na opção assinalada a (1), assim como a potência a ser utilizada pelo aquecedor (*Low, Medium ou High*) (2) e o ajuste manual do PID (3). Por fim, assinalado a (4), o programa dispõe da opção de escolher o canal que se pretende ler no aquecedor, existindo dois para o efeito, canal A e B. A área assinalada a C é utilizada para definir as taxas de arrefecimento e aquecimento (K/min) em (1) e, caso seja necessário, a temperatura constante (2). Para definir os ciclos de temperatura, os intervalos utilizados são introduzidos em (3) e o número de ciclos contínuos que se pretende efetuar são definidos em (4). Em (5), o programa dispõe da opção de variar um parâmetro entre os ciclos de temperatura, ou seja, é possível fazer um ou vários ciclos de temperatura e no fim do número de ciclos especificado mudar os valores de corrente elétrica, do campo magnético ou a sua orientação, das taxas de aquecimento e arrefecimento e repetir de novo os ciclos de temperatura. Por fim, em (6), é possível escolher o tempo de estabilização da temperatura entre cada ciclo de temperatura, se necessário.

Controlo da corrente e campo magnético (página 2)

Na área A, da segunda página, encontram-se os botões referentes ao momento que se pretende no programa: definir parâmetros relativos às medidas (1), e iniciar a aquisição de dados (2). Em (3) é definido o instante de inversão de corrente e em (4) é definido o intervalo de tempo entre pontos consecutivos na aquisição de dados (4). Aconselha-se um intervalo de 2 segundos entre variações para prevenir problemas associados aos condensadores da fonte de corrente. Na área B são definidos os parâmetros relativos à corrente. Se o objetivo for realizar medidas a corrente constante esta é definida em (1), com a respetiva ordem de grandeza (2). Se for pretendido variar a corrente, os ciclos são definidos em (3). Os limites dos ciclos são definidos na primeira coluna e na segunda os passos entre medidas consecutivas (*step*). Em (4) o número de ciclos que se pretende. Por fim, é possível variar a temperatura (5) entre cada ciclo de forma análoga ao explicado na secção C da primeira página.

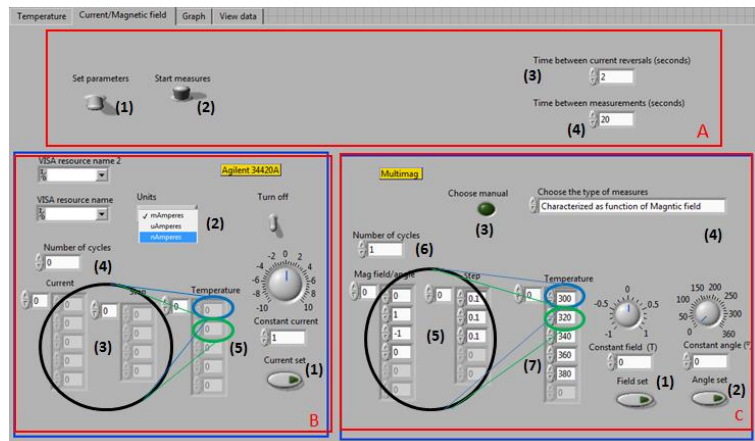


Figura 2.7- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 2.

(2). Se for pretendido variar a corrente, os ciclos são definidos em (3). Os limites dos ciclos são definidos na primeira coluna e na segunda os passos entre medidas consecutivas (*step*). Em (4) o número de ciclos que se pretende. Por fim, é possível variar a temperatura (5) entre cada ciclo de forma análoga ao explicado na secção C da primeira página.

Na área C são especificados os parâmetros relativos ao campo magnético. Em (1) e (2) é possível escolher a intensidade, (de 1 a -1 T, com passo mínimo de 0.1 T) e orientação do campo magnético (0 a 360°, com passo mínimo de 1°), respetivamente. Quando se pretende variar os parâmetros acima mencionados, o programa dispõe de duas opções diferentes: (1) para realizar uma caracterização completa em função do campo entre 1 e -1 T e/ou variação angular entre 0 e 360°, o utilizador deve manter o botão (3) desligado e escolher a caracterização pretendida em

(4); (2) no entanto, se o objetivo for caracterizar a amostra de uma forma mais precisa em determinados intervalos predefinidos, o utilizador deve ligar o botão (3) e preencher manualmente os limites dos ciclos pretendidos com os respetivos passos. Em (5) é possível escolher o número de ciclos que se pretende. À semelhança do que acontece com a corrente, também é possível realizar vários ciclos para diferentes temperaturas pré definidas em (7).

Visualização da aquisição de dados em tempo real (página 3)

Na terceira página é possível observar a aquisição de dados em tempo real através do gráfico assinalado a (1). Uma vez que o programa trabalha com cinco variáveis, dependendo do tipo de medida que se pretenda fazer, é necessário ajustar os respetivos eixos. O ajuste dos eixos XX e YY é feito nos botões assinalados a (2) e (3) respetivamente. Nesta página são escolhidos os ficheiros onde se pretende gravar os dados experimentais (4).

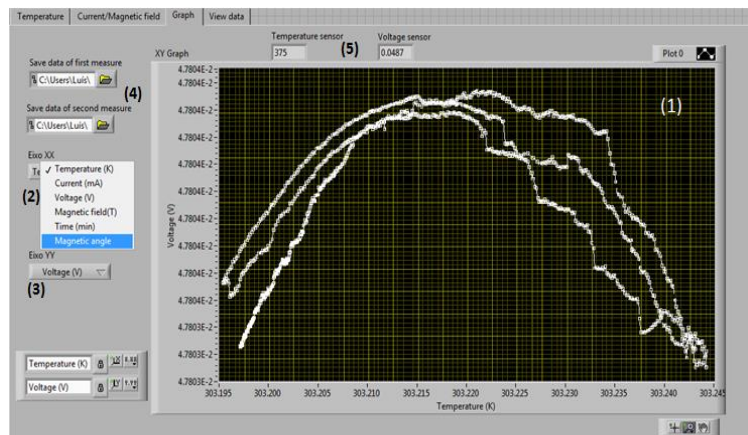


Figura 2.8- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 3.

Por fim, com o intuito de melhor visualizar os valores de temperatura e tensão optou-se por colocar dois sensores com os últimos valores observados nas medidas (5) e (6). Importa mencionar que os ficheiros com os dados são em formato .txt com os valores dispostos por colunas, correspondendo a cada coluna uma variável de medida. Refira-se que para além das variáveis mencionadas no ponto 2.1, o programa disponibiliza a informação do ruído associado a cada medida.

Carregamento de dados gravados (página 4)

Nesta última página do programa é definido o terceiro momento do programa se se pretender visualizar dados anteriores (1). É possível a visualização até 6 ficheiros diferentes. Para a visualização dos resultados é necessário abrir os ficheiros respetivos nas opções assinaladas em (2) e em (3) escolhem-se os dados que se pretendem visualizar.

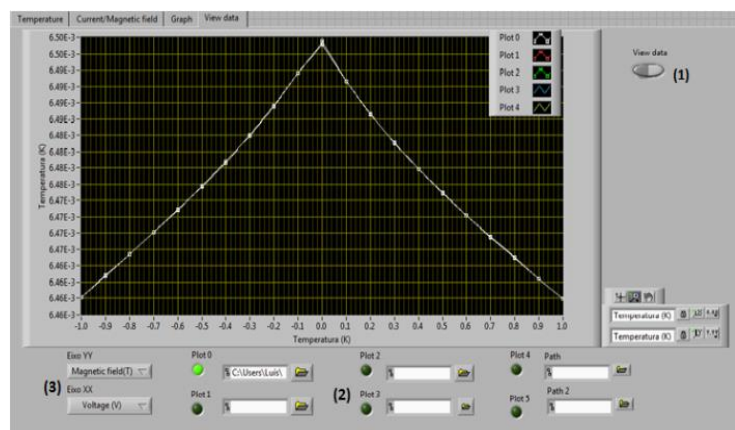


Figura 2.9- Esquema ilustrativo da interface gráfica correspondente à página 4.

Capítulo 3– Fundamentos teóricos

3.1–Magnetismo da matéria

O magnetismo é uma das áreas da física mais fascinante, com os primeiros relatos da sua observação a surgirem na Grécia antiga. A primeira grande aplicação tecnológica surge com o aparecimento da Bússola no império Chinês em 1100 A.C. Mais tarde, Faraday contribui de forma significativa para o magnetismo com a lei de indução eletromagnética. Posteriormente Maxwell formulou matematicamente as observações de Faraday e Ampère constituindo assim toda a base para o eletromagnetismo clássico [7].

O magnetismo é um fenómeno associado ao movimento de cargas elétricas e propriedades intrínsecas das partículas elementares, podendo-se expressar através de fenómenos clássicos e quânticos. Do ponto de vista clássico o magnetismo é descrito através do movimento de cargas elétricas. Os fenómenos quânticos são descritos através do movimento dos eletrões nas suas órbitas atómicas e das propriedades de spin intrínsecas às propriedades elementares.

Para descrever a interação da matéria com campos magnéticos definiu-se o conceito de suscetibilidade magnética, o qual é expresso como uma constante adimensional χ , que indica a afinidade que um material tem em se magnetizar quando sujeito a um campo magnético externo (equação 3.1):

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (3.1) \quad \chi = \frac{M}{H} \quad (3.2) \quad \vec{B} = \mu_0 \mu_r H \quad (3.3)$$

$$\vec{H} + \vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} \quad (3.4)$$

onde \vec{M} representa a magnetização da amostra, \vec{H} é a intensidade de campo magnético e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H.m é a permeabilidade magnética do vácuo em unidades S.I. Relacionando as equações 3.1, 3.2 e 3.3, obtemos a relação entre a suscetibilidade e a permeabilidade relativa adimensional [8]

$$\chi = (\mu_r - 1). \quad (3.5)$$

3.1.1– Momento do dipolo magnético orbital e de spin

Momento do dipolo magnético orbital

No modelo clássico o momento de um dipolo magnético orbital é dado pelo momento magnético do eletrão numa órbita circular de raio r . O momento magnético $\vec{\mu}_L$ associado a um anel de corrente elétrica I é dado por:

$$\vec{\mu}_L = I\pi r^2 \hat{n} \quad (3.6)$$

onde r é o raio do anel de corrente e \hat{n} é o vetor unitário perpendicular à área limitada pela corrente [9]. Considerando que o movimento do electrão numa orbita circular é equivalente a uma corrente eléctrica com intensidade descrita pela equação 3.7, resulta

$$I = -e/T \quad (3.7) \quad \vec{\mu}_L = -\frac{e}{T}\pi r^2 \hat{n} = -\frac{e.v.r}{2} \hat{n} \quad (3.8)$$

onde T representa o período do movimento orbital. O momento magnético associado a este movimento pode descrever-se pela equação 3.8, com $T = 2\pi r/v$. O movimento circular do electrão cria um momento angular orbital L dado por $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. Como o vetor posição e vetor velocidade são perpendiculares, o módulo de L , $|\vec{L}| = L$ é igual a

$$L = rp = m_e vr \quad (3.9)$$

onde m_e é a massa do electrão. Combinando as equações 3.8 e 3.9 obtém-se o momento magnético em função do momento magnético orbital

$$\vec{\mu}_L = \frac{-e}{2m_e} \vec{L}. \quad (3.10)$$

O valor de L toma valores discretos igual a $\hbar\sqrt{l(l+1)}$, sendo l um número inteiro dependendo da orbital atómica [9,10].

Momento do dipolo magnético de *spin*

Para além do momento orbital, também o momento angular intrínseco \vec{S} do electrão, denominado de momento angular de *spin*, desempenha um papel fundamental no magnetismo da matéria. Ao contrário do momento orbital, o *spin* é um fenómeno puramente quântico. Desta forma, o *spin* é caracterizado pelo número quântico s tal que o momento \vec{S} é dado por $\hbar\sqrt{s(s+1)}$. Existem dois estados possíveis para o *spin*, duas projecções diferentes segundo uma determinada direcção, z por exemplo

$$S_z = \pm(1/2)\hbar. \quad (3.11)$$

O momento magnético associado ao *spin* do electrão é dado pela equação 3.12

$$\vec{\mu}_s = g_e \frac{-e}{2m_e} \vec{S} \quad (3.12)$$

g_e representa a razão giromagnética do electrão, $g_e = 2.002290716$. Quando se fala da origem atómica do magnetismo é necessário ter em conta a soma das contribuições angular e de spin de todos os electrões e da interacção entre elas

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (3.13) \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (3.14) \quad \vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (3.15) \quad \gamma_e = \frac{e}{2m_e}. \quad (3.16)$$

Este tipo de acoplamento denomina-se de Russell Saunders. O momento dipolar de um electrão a orbitar em torno de um núcleo no estado fundamental é dado pelo magnetão de Bohr $\mu_B = e\hbar/2m_e$. É importante referir que o momento total \vec{u}_t não é colinear com \vec{J} , precessando

também em torno de \vec{J} . O momento magnético total do átomo é dado pela soma dos dois momentos [7, 11, 12]

$$\vec{\mu}_t = \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_L = -\frac{u_B}{\hbar} [\vec{L} + 2\vec{S}]. \quad (3.17)$$

Sob a influência de um campo externo B, a energia potencial associada ao momento magnético total é dada por:

$$E = -\gamma_e (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot B = -\gamma_e g_J \hbar m_J B \quad (3.18)$$

g_J representa o factor de Landé

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (3.19)$$

A presença de um campo magnético levanta a degenerescência de um nível desdobrando-o em $2J + 1$ componentes para cada valor de m_J . A diferença de energia magnética entre estados é dada por $\Delta E = g_J u_B B$, também conhecida como energia de Zeeman [9].

3.1.2-Campo cristalino e efeito Jahn-Teller

O efeito que o ambiente da rede cristalina tem na energia de um eletrão é denominado de efeito do campo cristalino. Num átomo livre as orbitais $3d$ têm a mesma energia. Quando um átomo esta envolto em aniões num sólido, devido à repulsão eletrostática de Coulomb verifica-se um desdobramento dos níveis energéticos por sobreposição das orbitais dos átomos vizinhos ou mesmo à distorção da rede cristalina. Por exemplo, observa-se na Figura 3.1, que quando um átomo de manganês se encontra num ambiente tetraédrico, devido às sobreposições, os níveis energéticos desdobram-se num nível de menor energia (e_g) e um de maior energia (t_{2g}), verificando-se o oposto para o caso de um ambiente octaédrico [13].

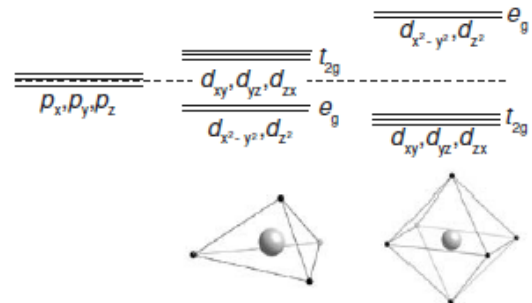


Figura 3.1 – Desdobramento dos níveis de energia para um ambiente tetraédrico e octaédrico. Adaptado de [7].

Quando se observa uma distorção na rede, devido a distorção dos níveis degenerados E_g e T_{eg} , o efeito é denominado de Jahn-Teller. Devido à distorção, a probabilidade de ocupação dos estados $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} é alterada, havendo uma redução de energia de uma das orbitais em detrimento da outra (Figura 3.2), [12].

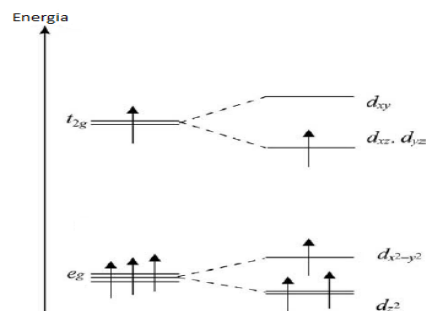


Figura 3.2- Efeito de Jahn-Teller. Adaptado de [12].

3.1.3-Interações de troca

Os elétrons são partículas indistinguíveis, ou seja, podem trocar de lugar indistintamente entre si. Uma vez que os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac, comportam-se como férmions e as funções de onda dos dois elétrons têm de ser antissimétricas, ou seja:

$$\psi(1,2) = -\psi(2,1) \quad (3.20)$$

onde ψ é o produto das funções das coordenadas espaciais e de spin $\phi(r_1, r_2)$, $\chi(r_1, r_2)$. Recorrendo ao exemplo do elétron num átomo de hidrogénio temos duas orbitais moleculares possíveis: uma ligação espacial simétrica (estado singleto) e uma ligação espacial antissimétrica (estado tripleto). A energia dos dois estados é dada pela equação 3.21

$$\epsilon_{|,||} = \int \phi_{s,a}^*(r_1, r_2) \mathcal{H}(r_1, r_2) \phi_{s,a}(r_1, r_2) dr_1^3 dr_2^3. \quad (3.21)$$

Para o hidrogénio, $\epsilon_{|}$ é de mais baixa energia do que $\epsilon_{||}$. Por outras palavras, o estado orbital/*spin* do singleto tem menor energia que o estado tripleto. O integral de troca que surge da interação eletrostática dos dois átomos é dado por $J = (\epsilon_{|} - \epsilon_{||})/2$, podendo-se reescrever a energia sob a forma da equação 3.22. Heisenberg generalizou a equação 3.22 para vários elétrons no halmiltoneano representado na equação 3.23 [7]

$$\mathcal{E} = -2(J/\hbar^2) s_1 \cdot s_2 \quad (3.22) \quad \mathcal{H} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \Leftrightarrow \mathcal{H} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (3.23)$$

Regra geral, o integral de troca é negativo quando a distância entre átomos vizinhos é pequena, favorecendo os spins antiparalelos, e é positivo quando a distância é maior, favorecendo o alinhamento dos spins [7].

Interação de RKKY

Existem diferentes tipos de interação de troca, nomeadamente dupla troca, super-troca, de troca direta e indireta. A interação de RKKY (proposta por Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) é um tipo de troca indireta. Neste tipo de interação, os iões magnéticos estão bastante distanciados impedindo a interação direta entre eles.

A interação de longo alcance é conseguida através dos elétrons de condução. É o tipo de interação que descreve a interação de troca entre momentos magnéticos localizados e um “gás livre de elétrons”. O ião magnético polariza os elétrons de condução circundantes que por sua vez polarizam o segundo ião. A interação resultante pode assumir carácter ferromagnético ou anti ferromagnético dependendo da distância entre os iões. A interação de troca pode variar com a distância R entre os momentos localizados de acordo com a equação 3.24

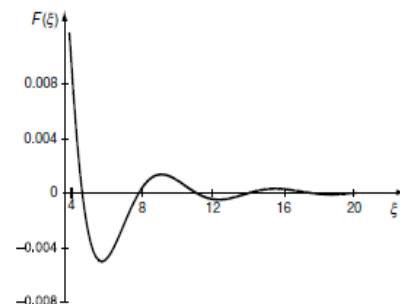


Figura 3.3 – Função definida por F, [7].

$$J(R) = \frac{m^* K_f^2}{\hbar^2} F(\xi) \quad (3.24)$$

onde, K_f representa o vetor de onda de Fermi, m^* a massa do elétron e $F = (\xi \cos \xi - \sin \xi)/\xi^4$, $\xi=2K_f R$ e R representa a distância entre os momentos localizados [7, 12].

3.1.4- Parâmetros de ordem e quebra de simetria

Os materiais magnéticos podem ser classificados segundo a sua magnetização espontânea. Fazendo uma alusão à energia livre $F = U - TS$, esta é constituída por dois termos, a energia interna U e o termo de entropia $-TS$. A altas temperaturas o termo da entropia domina, lidando desta forma com um desordenamento da fase que corresponde ao mínimo de energia. Para baixas temperaturas (0k) a energia interna domina havendo ordenamento na fase. Para altas temperaturas a simetria é elevada, em contraste com baixas temperaturas onde a simetria é reduzida, sendo denominado de ponto crítico a temperatura para a qual se observa uma quebra de simetria. Num material ferromagnético o ponto crítico é denominado de temperatura de Curie (T_C) onde, para baixas temperaturas, a energia interna domina havendo um ordenamento e, portanto, uma magnetização espontânea, em contraste com temperaturas acima de T_C onde a desordem prevalece [14].

Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos caracterizam-se pelos átomos apresentarem um momento de dipolo permanente mesmo na ausência de campo magnético. No paramagnetismo, estes momentos não interagem e estão orientados aleatoriamente tendo como resultado um momento magnético total nulo. Neste tipo de materiais a agitação criada pela energia térmica sobrepõe-se as interações de troca, havendo desta forma uma desordem no sistema.

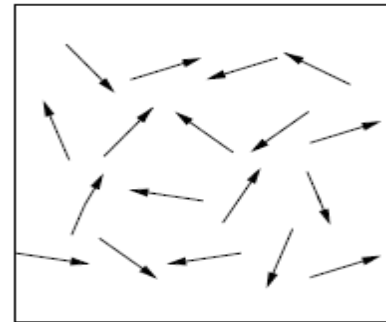


Figura 3.4 – Orientação aleatória dos dipolos magnéticos num material paramagnético [12].

Sabendo que cada elétron pode adquirir duas orientações diferentes, com energias $+u_B B$ (spin up) e $-u_B B$ (spin down), podemos definir duas populações relativas aos dois estados de spin, n^\downarrow e n^\uparrow , tendo desta forma $n = (n^\uparrow + n^\downarrow)$ elétrons por unidade de volume. A magnetização resultante é dada pela diferença de ambas as populações (equação 3.25). Sabendo que ambas são descritas pela distribuição de Maxwell Boltzman $\exp(\pm u_B B / K_B T)$, sendo $\alpha = \mu_B B / K_B T$ obtemos a magnetização dada pela equação 3.26 [7, 8, 12].

$$M = (n^\uparrow - n^\downarrow) u_B \quad (3.25)$$

$$M = N g_J u_B B_J(\alpha) \quad (3.27)$$

$$M = n \mu_B \tanh x \quad (3.26) \quad B_J(\alpha) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{J} \alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right). \quad (3.28)$$

Assumindo que o elétron apenas pode assumir orientações discretas, Brillouin introduziu a quantificação na dedução da magnetização, sendo desta forma dada pela equação 3.27. No limite ($j \rightarrow \infty$, limite clássico de Langevin)) $B_J(\alpha)$ pode ser expandida em serie de Taylor [12].

Considerando apenas o primeiro termo, obtemos a relação entre a suscetibilidade magnética e a constante de Curie, C , dada por

$$\chi = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3K_B T} = \frac{C}{T}. \quad (3.29)$$

Ferromagnetismo

Um material ferromagnético é caracterizado por apresentar um alinhamento interno dos dipolos magnéticos em regiões denominadas por domínios magnéticos. Há, portanto, uma magnetização espontânea originada pela interação interna dos momentos magnéticos orbitais e de *spin*, provocando o seu alinhamento. A característica mais interessante neste tipo de materiais é a observação de uma histerese magnética, como exemplificado na Figura 3.5 A). Três parâmetros caracterizam este tipo de materiais, nomeadamente: o campo coercivo, que corresponde ao campo necessário para que a amostra volte a ter magnetização nula (H_r); a magnetização de saturação (M_s); e a magnetização remanescente (M_r) que é a que permanece na amostra quando o campo é zero após saturação.

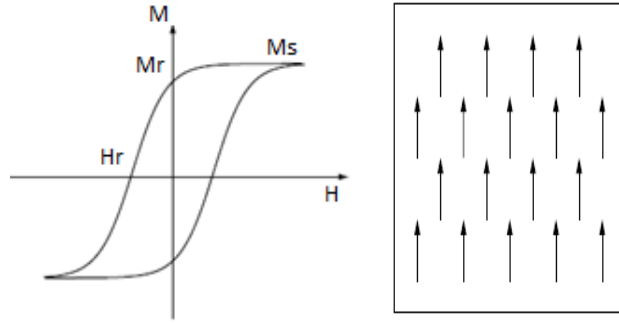


Figura 3.5 - Histerese ferromagnética (A). Ordenamento ferromagnético (B), [12].

Na aproximação de campo médio, cada momento do dipolo sofre a ação de um campo efetivo criado pelo vizinho, dado por $\vec{H}_w = \gamma\vec{M}$ [7, 8]. Desta forma, o campo magnético total é dado pela equação 3.30

$$\vec{H}_T = \vec{H}_0 + \gamma\vec{M} \quad (3.30)$$

onde \vec{H}_0 representa o campo externo aplicado. Por forma a investigar a influência de um campo magnético num material ferromagnético acima da temperatura de Curie adotamos equação 3.31, resultante da substituição da equação 3.29 na equação 3.1, ou seja

$$\vec{M} = \frac{C}{T}\vec{H}_T \Leftrightarrow \frac{C}{T}(\vec{H}_0 + \gamma\vec{M}). \quad (3.31)$$

Introduzindo o conceito de suscetibilidade podemos chegar à relação de Curie-Wiess, $\chi = C/(T - \theta_c)$, que descreve a dependência da susceptibilidade com a temperatura acima de T_c . O valor θ_c representa a temperatura paramagnética de Curie. Quando $T = \theta_c$, a susceptibilidade diverge, implicando desta forma uma magnetização diferente de zero na ausência de campo, isto é,

$$\theta_c = T_c = \lambda C = \frac{\lambda N u_0 g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k} \quad (3.32)$$

$$M(0) = M_s = Ng\mu_B J. \quad (3.33)$$

Para $T = 0$ K, apenas um estado $J(J + 1)$ está preenchido e a magnetização é dada pela equação 3.33 [7, 8].

3.2– Condução elétrica DC

3.2.1– Modelo de Drude

Segundo o modelo proposto por Drude, a condução térmica e elétrica num metal é baseada na aplicação da teoria cinética de um gás de elétrons livres[15]. O metal é eletricamente neutro, sendo a condução elétrica assegurada pelos portadores de carga negativos e móveis (elétrons). O modelo de Drude despreza a interação elétron-elétron e assume que as colisões são resultado da interação elétron-átomo. Estas colisões são eventos instantâneos que alteram bruscamente a velocidade dos elétrons, sendo apenas consideradas as interações de curto alcance [15].

A probabilidade de sofrer colisões entre o intervalo de tempo t_0 e $t_0 + dt$ é independente de t_0 , da velocidade e da posição. O tempo médio entre colisões é denominado de tempo de relaxação τ . Os elétrons adquirem o equilíbrio térmico com o meio envolvente através das colisões com a rede, mantendo o equilíbrio térmico local. Imediatamente após as colisões os elétrons adquirem velocidades dirigidas aleatoriamente. As velocidades adquirem uma distribuição isotrópica, ou seja, a velocidade média após as colisões é zero, $\langle v_0 \rangle = 0$. Na ausência de campo elétrico aplicado, as velocidades são influenciadas unicamente pela temperatura local [15].

A relação entre a condutividade σ e o tempo de relaxação τ e é dada por

$$\sigma = \frac{\tau n e^2}{m}. \quad (3.34)$$

De acordo com a Lei de Ohm, a densidade de corrente é dada por

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (3.35)$$

e é definida como $J = I/A$. Num condutor percorrido por uma corrente elétrica uniforme I , com comprimento L e secção transversal constante A , a queda de potencial nas extremidades do condutor é dada por $V = EL$. Assim,

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{V}{L} \quad (3.36)$$

resulta que $V = I\rho L/A$. A resistência elétrica define-se como $R = \rho L/A$ [8, 15], onde ρ representa a resistividade, $\rho = \frac{1}{\sigma}$.

3.2.3- Condutividade elétrica em metais ferromagnéticos

Nos metais de transição a condutividade elétrica é essencialmente assegurada pelos elétrons correspondentes às bandas híbridas sp . Numa análise qualitativa, observa-se que a condutividade elétrica é inversamente

proporcional à massa efetiva dos elétrons. Pela teoria de bandas, a massa efetiva do elétron relaciona-se com a curvatura da banda eletrônica ($m^* = \hbar^2 / (\partial^2 \epsilon / \partial k^2)$). Tendo em conta que a banda d tem uma curvatura menor, apresenta consequentemente maior massa quando comparado com as bandas sp . Desta forma, conclui-se que os elétrons das bandas sp têm maior mobilidade que os elétrons da banda d que contribuem essencialmente para a energia de coesão do átomo [17]. No caso dos materiais ferromagnéticos é necessário distinguir os elétrons em relação ao seu momento magnético, paralelo

ou antiparalelo relativamente à magnetização do material. A alta densidade da banda d (característica dos materiais de transição) no nível de Fermi faz com que a interação colombiana produza um efeito idêntico ao do campo magnético, deslocando as bandas relativamente ao nível de Fermi [18]. Em consequência deste deslocamento de bandas, a banda d correspondente aos $spin$ maioritários (spins paralelos [14]) está completamente ocupada impossibilitando, desta forma, a transição dos elétrons de condução para a banda d . Consequentemente, diminuindo o número de colisões, é previsível que um material ferromagnético apresente uma resistividade menor abaixo da temperatura de Curie, quando comparado com um material não magnético como é ilustrado na Figura 3.7 [16]. Embora apresente uma resistividade menor, observa-se um comportamento não linear atribuído à competição térmica na orientação dos $spins$. Com o aumento da temperatura, aumentam as flutuações magnéticas (maior desordem nos $spins$) contribuindo desta forma para um aumento no espalhamento. A mudança do comportamento resistivo acima de T_c é atribuída essencialmente à interação elétron-fonão, uma vez que a ordem magnética desaparece.

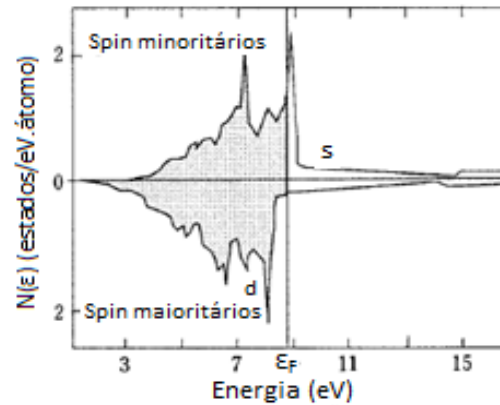


Figura 3.6- Banda de valência de um material ferromagnético (Ni) A banda correspondente aos spin maioritários é deslocada para energia inferiores devido a interação de troca. Adaptado de [16].

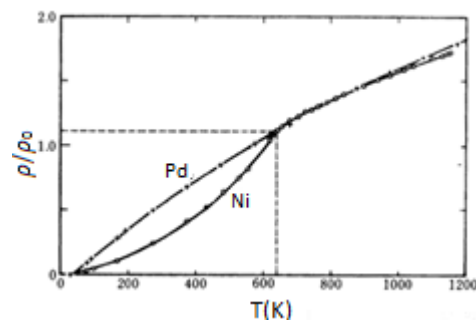


Figura 3.7- Curva de resistividade de um material ferromagnético (Ni) e de um outro não ferromagnético (Pd). Adaptado de [16].

Capítulo 4–Ni₂MnGa

4.1–Introdução

O termo *shape memory alloys* (ligas com memória de forma) caracteriza-se pelo facto dos materiais apresentarem a capacidade de recuperar a sua forma original depois de severamente deformados. O estímulo que induz a deformação pode ser de origem térmica. A forma do material é gravada a uma determinada temperatura (normalmente altas temperaturas), podendo posteriormente ser deformados a baixas temperaturas e, quando sujeitos a um estímulo térmico, recuperam a sua forma original através transformações termoplásticas.

O termo *magnetic shape memory alloy* (memória de forma magnética) caracteriza-se pela transformação magneto-elástica por aplicação de um campo magnético. Estes fenómenos devem-se essencialmente ao facto destes materiais serem constituídos por duas fases sólidas distintas com estruturas cristalinas diferentes [19].

4.2– Características estruturais

A estequiometria das ligas de Heusler é representada pela fórmula genérica X_2YZ . Normalmente, o elemento X é um metal de transição, Y manganês e Z pode tomar elementos como por exemplo Ge, Si, Ga. Quando os elementos X e Z não são magnéticos, é a sub-rede do manganês responsável pelo carácter magnético. Quando o elemento X é magnético há uma magnetização adicional, como no caso do Ni₂MnGa [19].

Devido a uma transformação estrutural, a estrutura cristalina do Ni₂MnGa varia com a temperatura. De uma forma geral, para altas temperaturas, apresenta uma estrutura cúbica com alta simetria denominada de austenite. Para baixas temperaturas, é comum apresentar uma rede tetragonal, podendo também apresentar uma rede ortorrômbica de baixa simetria denominada de martensite [20, 21]. Ainda relativamente à estrutura da fase martensítica, para além da estrutura tetragonal e ortorrômbica, pode apresentar também a estrutura monoclínica [22, 23].

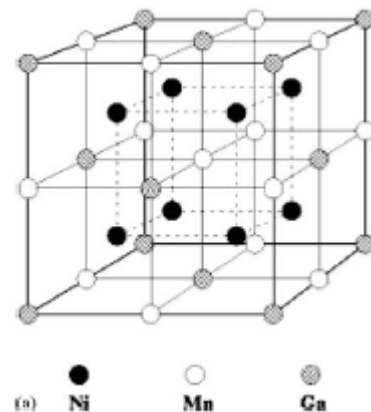


Figura 4.1- Estrutura cúbica Heusler do Ni₂MnGa. Adaptado de [21].

A Austenite pode ser interpretada como quatro sub-redes fcc interpenetradas (Figura 4.1). Os átomos de Mn localizam-se nos vértices e no centro das seis faces da rede cúbica, os átomos de Ga encontram-se a meio das doze arestas e no centro da estrutura cúbica e por fim os átomos de Ni a um oitavo da diagonal do cubo. Os parâmetros de rede para a estrutura cubica variam entre 5.76 e 5.95 Å, dependendo da composição e da temperatura.

4.2.1-Transformação martensítica

A transformação martensítica é definida como uma transição termoplástica com uma mudança de estrutura primária através de um rearranjo dos átomos em relativamente pequenos deslocamentos quando comparados com as posições interatômicas [20]. A memória de forma está precisamente relacionada com a transição termoplástica da estrutura da martensite para a austenite, onde o fenómeno é muitas vezes acompanhado por uma histerese térmica. A resposta em função da temperatura é relativamente lenta, cerca de 1Hz [23].

A transição entre as duas estruturas implica que haja um plano que delimite a fronteira física entre as duas fases, denominado de *habit plane*. No processo de transformação termoplástica martensítica observam-se elevadas tensões entre as fronteiras das duas fases. Pelo facto do número das células unitárias se manter constante assim como o seu volume, torna-se energeticamente mais favorável o surgimento de vários domínios cristalográficos paralelos uns aos outros, levando ao surgimento de maclas em comparação com um único domínio. Uma vez que o volume da rede Bravais não varia, a constante de rede cúbica a_A é maior que o parâmetro de rede tetragonal a_{NM} e menor que c_{NM} [20, 24].

A distorção da rede cúbica da fase austenítica para a rede tetragonal ocorre com a mesma probabilidade ao longo dos três eixos possíveis se não houver, um fator externo que induza uma orientação específica. As distorções são caracterizadas pelas razões a_{NM}/a_A e c_{NM}/a_A . Na Figura 4.2 a), observa-se que a

estrutura da martensite tende a estender-se ao longo do eixo c_{NM} , sendo este eixo denominado de *easy axis*, ou seja o eixo preferencial para a deformação.

Na figura 4.3 podemos observar uma representação esquemática da transformação martensítica em função da distância entre a fronteira das duas fases. Junto à interface, há uma elevada densidade de maclas por forma a minimizar a energia com a fase da austenite. Este minimizar de energia surge à custa do aumento de energia entre as diferentes variantes martensíticas. Há medida que nos afastamos na interface, observa-se a redução no período entre as variantes por forma a minimizar a energia entre as mesmas. Histerese térmica está

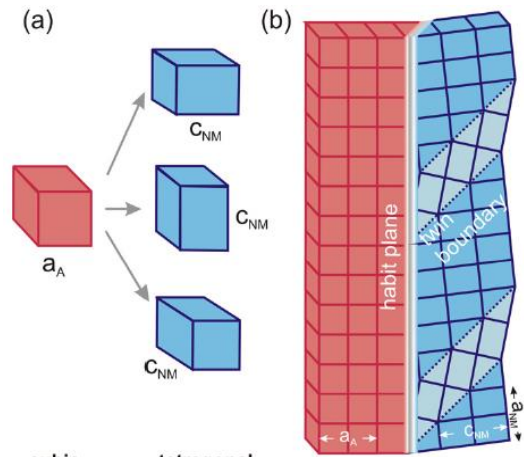


Figura 4.2 –(a)- Possíveis deformações da estrutura cúbica. (b)- Esboço da relação entre a fase austenita e martensite junto ao *habit plan*. As diferentes cores na fase martensite sugerem as diferentes orientações. Adaptado de [24].

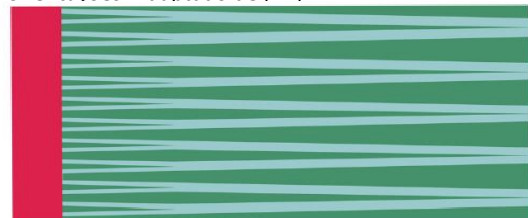


Figura 4.3- Plano de hábito formado entre as duas estruturas. Perfil da estrutura martensite em função da distância ao plano de hábito. Adaptado de [24].

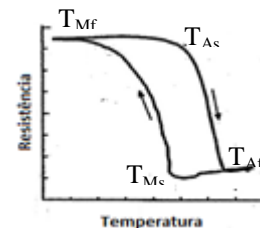


Figura 4.4- Histerese resistiva associada a uma transformação martensítica. Adaptado de[25].

associada à reversibilidade da transformação. Pelo facto de ser uma transição entre duas estruturas diferentes com o mesmo volume, o “*habit plane*” é caracterizado pela existência de uma energia muito elevada levando desta forma a uma histerese no processo reversível [24]. A histerese é caracterizada por quatro pontos específicos. Para uma temperatura igual a T_{A_s} inicia-se a transformação austenítica qual finaliza à temperatura T_{A_f} . No processo inverso, à temperatura T_{M_s} inicia-se a transformação martensítica a qual finaliza à temperatura T_{M_f} . A temperatura de transição austenite/martensite é definida por $T_m = (T_{M_s} + T_{M_f})/2$.

Transformação martensítica em filmes finos.

A transformação martensítica sofre algumas alterações quando se trabalha com filmes finos. Desde logo, devido às ligações interatómicas criadas entre os átomos constituintes do substrato e do filme a transição pode ser suprimida da interface, permanecendo uma fase austenítica residual mesmo abaixo da temperatura martensítica [24, 26]. A existência da austenite abaixo de T_m , o desacoplamento entre as várias zonas do filme impostas pelo constrangimento do substrato, e ainda a reduzida espessura do volume do filme (comparada com o seu comprimento lateral [24]), levam ao surgimento de várias fronteiras entre as duas fases, em contraste com a forma *bulk*. Para além do referido anteriormente, existe ainda a possibilidade de haver diferentes composições ao longo do filme, resultando num alargamento do intervalo de temperaturas onde se observam as transições.

Deste modo, não se observa o deslocamento do *habit plane* ao longo da superfície do filme à medida a temperatura passa pela temperatura de transição, pelo facto de se haver diversas zonas de nucleação. Em consequência disto, é espectável que não seja possível um aumento do período das variantes da fase martensite devido às inúmeras interfaces e aos constrangimentos geométricos do filme.

Uma segunda consequência é o facto da temperatura de transição martensítica se deslocar para temperaturas mais elevadas quando comparado com o *bulk* [27, 28] devido a tensões impostas pelo substrato. À medida que se dá a transição observam-se alterações de tensão no filme que por sua vez afetam a temperatura de transição. A Figura 4.5 representa esquematicamente as alterações de tensões em função da transformação.

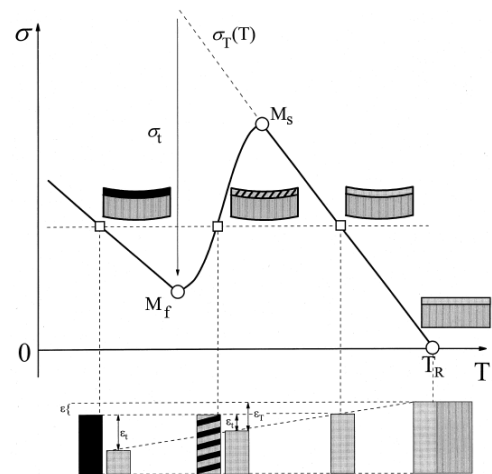


Figura 4.5- Curva de tensões impostas por um substrato em função da temperatura numa transformação martensite em filmes finos [29].

As duas secções onde se verifica o aumento da tensão com a diminuição da temperatura são explicadas pelos diferentes coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato que implicam um desajuste nas redes cristalinas. Para temperaturas inferiores a T_R (temperatura de deposição), as deformações induzidas no substrato e filme são dadas respetivamente por:

$$\hat{\epsilon}_S = \hat{\alpha}_S(T - T_r) \quad (4.1)$$

$$\hat{\epsilon}_F = \hat{\alpha}_F(T - T_r) + \hat{\epsilon}_t(\alpha_m) \quad (4.2)$$

onde, $\hat{\alpha}_S$ e $\hat{\alpha}_F$ representam os coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme, $\hat{\varepsilon}_t(\alpha)$ é a deformação própria do filme devido à transição martensítica e α_m a fração de martensite presente. Considera-se que os coeficientes de expansão térmica são iguais na fase austenítica e martensítica. A deformação biaxial total $\hat{\varepsilon}_T$ é dada pela diferença entre as deformações no filme e substrato [27, 29]

$$\hat{\varepsilon}_T = (\hat{\alpha}_F - \hat{\alpha}_S)(T - T_r) + \hat{\varepsilon}_t(\alpha_m). \quad (4.3)$$

Sabendo as deformações é possível determinar as tensões induzidas no filme. Para filmes com espessuras muito inferiores ao substrato a tensão é tratada a uma dimensão e é dada pela equação:

$$\hat{\sigma}_F = G(\bar{n})\hat{\varepsilon}. \quad (4.4)$$

A evolução da tensão no filme em função da transformação martensítica representada na Figura 4.5 é dada por:

$$\hat{\sigma}_F = \begin{cases} -G\hat{\varepsilon}_T = \hat{\sigma}_T(T) & T > T_{M_s} \\ -G(\hat{\varepsilon}_T + \hat{\varepsilon}_t(\alpha)) = \hat{\sigma}_T(T) + \hat{\sigma}_t(\alpha) & T_{M_s} > T > T_{M_f} \\ -G(\hat{\varepsilon}_T + \hat{\varepsilon}_t(1)) = \hat{\sigma}_T(T) + \hat{\sigma}_t(1) & T < T_{M_f}. \end{cases} \quad (4.5)$$

A tensão no filme durante a transição austenite-martensite ou no estado da martensite é composta por uma componente térmica $\hat{\sigma}_T = -G\hat{\varepsilon}_T$ e pela componente que advém das tensões verificadas na transformação martensítica, $\hat{\sigma}_t = -G\hat{\varepsilon}_t$ [29]. É considerado [30] que a principal fonte de tensões internas num filme são as tensões provocadas pelos desajustes nas redes devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica. A tensão biaxial é dada pela equação 4.6.

$$\sigma = G\hat{\varepsilon}_T = \frac{E_f}{(1-\nu_f)}(\hat{\alpha}_T - \hat{\alpha}_S)(T - T_r). \quad (4.6)$$

Análise termodinâmica da transição martensítica sobre tensão (substrato)

A equação que descreve a transição de fase sob tensão pode ser derivada a partir da equação de equilíbrio do potencial de Gibbs entre a fase austenite e martensite, $dG_A = dG_M$. Para uma tensão arbitrária,

$$dG_A = SdT - \sum_{i,k} \varepsilon_{ik} d\sigma_{ik} \quad (4.7) \quad \sum (\varepsilon_{ik}^M - \varepsilon_{ik}^A) \frac{d\sigma}{dT} = -\frac{Qm}{T_m} \quad (4.8)$$

onde S representa a entropia, ε_{ik} e σ_{ik} os tensores das tensões e deformações vistas anteriormente. Para uma dependência quase linear da temperatura com a tensão crítica obtém-se a relação descrita na equação 4.8, sendo Q o calor latente da transformação martensítica e m a densidade. Para um caso particular em que a deformação da transformação é dada por $\varepsilon_{ik}^{tr} = \varepsilon_{ik}^M - \varepsilon_{ik}^A$, assume-se que $\varepsilon_{ik}^{tr} = 0$, para $i \neq j$. A componente z da deformação pode ser expressa por $\varepsilon_{zz}^{tr} = c/a_0 - 1$ e as componentes x e y como $\varepsilon_{xx}^{tr} = \varepsilon_{yy}^{tr} = a/a_0 - 1$. As pequenas variações de volume na transformação martensítica são dadas por $\varepsilon_{xx}^{tr} = \varepsilon_{yy}^{tr} \approx -\varepsilon_{zz}^{tr}/2$. Assim, todas as tensões de deformação podem ser escritas em função de um único parâmetro $u_0 = 2(c - a)/a_0$ [30, 31]. A equação 4.9 pode ser generalizada como uma equação de Clausius-Clapeyron a uma dimensão [31]

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = n \frac{Qm}{T_m u_0}. \quad (4.9)$$

Influência do campo magnético na transformação martensítica.

Como visto anteriormente, na transição tetragonal a célula expande-se ao longo do eixo c e contrai-se nas restantes direções. A mais baixa simetria da martensite aumenta a anisotropia magnocristalina e, devido a interação magnetoelástica, a energia armazenada pela martensite dá origem à anisotropia magnética que domina o processo de magnetização. É mais difícil saturar magneticamente a fase martensítica em comparação com a austenítica [32, 33]. Sabe-se que a variação da magnetização entre as duas fases tende a aumentar à medida que as duas transições (T_m e T_c) se aproximam, sendo máxima quando ambas estão acopladas. A variação da magnetização é ainda fortemente dependente da intensidade de campo magnético aplicado [34, 35]. Quando se aplica um campo magnético observa-se o desdobramento dos níveis de energia, denominado de efeito de Zeeman que tem como consequência a estabilização da fase martensítica. Em consequência disto, observa-se um deslocamento na transição que é precisamente atribuído à energia de Zeeman resultante.

A influência do campo na transformação martensítica pode ser dada pela aproximação termodinâmica Clausius-Clapeyron [36]. Em equilíbrio, o potencial termodinâmico entre as duas fases é igual (função da temperatura T , campo magnético H e pressão P), $\Phi_M(T, H, P) = \Phi_A(T, H, P)$

$$\left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial T} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial T}\right)\Delta T + \left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial H} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial H}\right)\Delta H + \left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial P} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial P}\right)\Delta P = 0 \quad (4.10)$$

com, $\Delta T = T - T_M$ e $\Delta P = P - P_0$

$$\left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial T} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial T}\right) = S_A - S_M = \frac{Q}{T_M} \quad (4.11) \quad \left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial H} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial H}\right) = M_A V_A - M_M V_M \quad (4.12)$$

$$\left(\frac{\partial\Phi_M}{\partial P} - \frac{\partial\Phi_A}{\partial P}\right) = V_A - V_M \quad (4.13)$$

onde S é a entropia, Q o calor latente da transformação, $M_{A,B}$ e $V_{A,B}$ magnetização e o volume da fases austenítica e martensítica, respetivamente. Combinando as equações 4.11 e 4.12 com a equação 4.10, obtemos o deslocamento da temperatura de transição, a pressão constante

$$\Delta T = \frac{(M_M V_M - M_A V_A) H T_M}{Q} \quad (4.14)$$

Como V_A e V_B são praticamente constantes, assume-se que

$$\Delta T = \frac{\Delta M H T_M}{Q} \quad (4.15)$$

Quando $T_m > T_c$, ambas as fases estarão no estado paramagnético o que implica uma diferença de magnetização muito reduzida e, por consequência, um deslocamento de T_m reduzido [37, 38]:

$$\Delta T = \frac{(\chi_M V_M - \chi_A V_A) H^2 T_M}{2Q} \quad (4.16)$$

4.3–Diagrama de fase

Uma das características mais importantes do Ni_2MnGa é facto das propriedades do Ni_2MnGa mudarem abruptamente com a sua composição. Na figura 4.6 é possível observar a variação das temperaturas T_m e T_c em função da concentração de Níquel (x).

Podemos dividir o diagrama de fases em 3 zonas em função da composição. Numa primeira zona, $0 < x < 0.16$, observa-se claramente um aumento contínuo de T_m (entre 200K e 325K) e um decréscimo de T_c (entre 375 e 325 K). Para estas concentrações as duas temperaturas encontram-se separadas e verifica-se uma transição estrutural mantendo a característica ferromagnética. Para $0.16 < x < 0.27$ observa-se uma sobreposição (acoplamento) de T_m e T_c (concentração eletrónica de eletrões de valência de 7.6 a 7.7 por átomo). Por fim, para $x > 0.27$, há uma divergência nas duas temperaturas, observando-se um decréscimo de T_c dos 375 K para os 300 K e aumento significativo de T_m , de 375 K para 650 K [37].

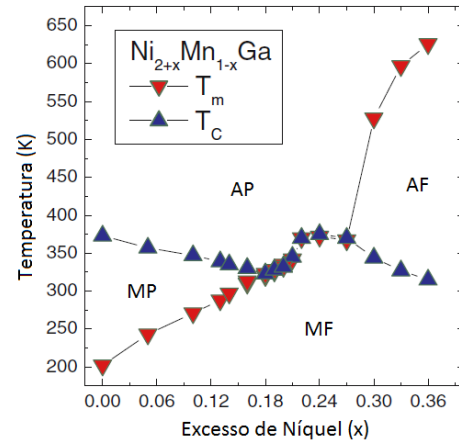


Figura 4.6-Diagrama de fases do Ni_2MnGa . Adaptado de [37].

O aumento de T_m com a concentração de Níquel é pontada por muitos autores [39, 40] como consequência do efeito de Jahn-Teller e da instabilidade da estrutura devido a variações na densidade dos eletrões de valência as quais podem ser interpretadas pelo mecanismo de Hume-Rothery. Tendo em conta que a configuração eletrónica do Ni ([Ar] 4s2, 3d8), do Mn ([Ar] 4s2, 3d5) e do Ga ([Ar] 4s2, 4p1), verifica-se um aumento da concentração eletrónica com a substituição de Mn e Ga por Ni. A alteração do número de eletrões de valência e dos limites da zona de Brillouin são responsáveis por criar uma instabilidade estrutural na liga metálica. Os eletrões acima do nível de Fermi tendem a ocupar os limites da zona de Brillouin e o aumento de energia do sistema da rede cristalina leva a uma instabilidade. Por forma a obter um novo mínimo de energia mais estável, a rede distorce e os eletrões que ocupavam os limites da Zona de Brillouin ocupam agora novos estados [40]. Em termos do modelo de bandas, o valor crítico da densidade eletrónica na transição martensítica ocorre quando a superfície de Fermi e a fronteira da Zona de Brillouin se intercetam.

Observa-se para uma concentração $0.16 < x < 0.27$ há um acoplamento entre as duas temperaturas, chamado acoplamento magneto-estrutural. Este fenómeno ainda não é muito percebido, mas alguns autores atribuem o máximo de coeficiente de expansão térmica junto à temperatura de Curie como responsável por este acoplamento [39].

Quando T_m se aproxima de T_c o máximo do coeficiente de expansão térmica funciona como uma barreira de potencial, bloqueando T_m . A fim de desacoplar as duas temperaturas é necessário que a concentração electrónica seja suficientemente elevada para superar a barreira criada pela expansão da estrutura, devido a alterações na magnetização [39, 41, 42]. Para $x>0.27$, a concentração de eletrões de valência é suficientemente elevada para quebrar a barreira criada pela ordem magnética abaixo da T_c .

4.4–Características magnéticas.

Densidade de estados

A interpretação da sua estrutura eletrónica ajuda a perceber um pouco mais do comportamento magneto-estrutural do Ni_2MnGa . Na Figura 4.7a) observa-se a assimetria entre as bandas eletrónicas característica de um material ferromagnético.

A densidade de estados na região abaixo da energia de Fermi é dominada essencialmente pelos estados 3d do Ni e do Mn. Os *spins* maioritários do Níquel (secção 3.2.3), estendem-se 4 eV abaixo da linha de Fermi e estão uniformemente distribuídos pelos estados e_g e t_{eg} [43]. No caso do Mn não há uniformidade, havendo dois picos centrados em -1.3 eV e -3 eV para os estados t_{eg} e e_g , respetivamente. Os *spins* minoritários do Níquel estão centrados a 1.6eV abaixo da energia de Fermi correspondentes aos estados t_{eg} e junto à energia de Fermi encontram-se uniformemente distribuídos, correspondendo aos estados E_g . Acima da Energia de Fermi, observa-se uma exclusão dos spin minoritários dos estados 3d do manganês. Os estados d ocupados do manganês são deslocalizados pela forte interação com os estados d do Ni, conferindo assim ao Ni_2MnGa momentos localizados essencialmente nos átomos de Mn [43-46] (os estados dos spins minoritários estão completamente ocupados em contraste com os spins maioritários). Na transição para a estrutura da martensite, devido a distorção tetragonal, a banda dos spins minoritários do estado $3e_g$ desdobra-se em dois picos a -0.27 e -0.05 eV. O pico a -0.27 eV tem uma contribuição maior por parte do estado $3d_{x^2-y^2}$ do Ni e uma menor contribuição por parte do estado $3d_{z^2}$. Este deslocamento para energias inferiores leva a concluir que a ocorrência da fase martensítica é mais provável para

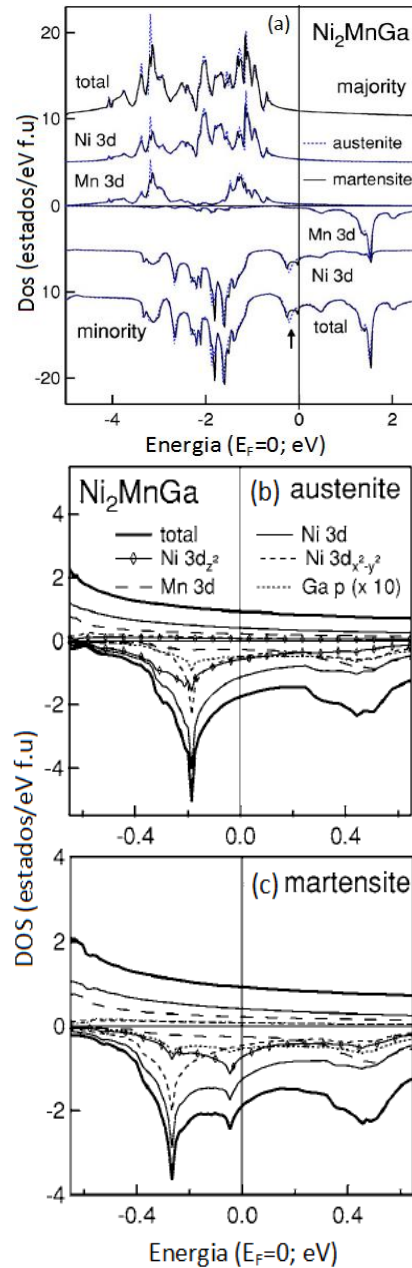


Figura 4.7-A)-Densidade de estados 3d do Ni_2MnGa , com representação dos spin minoritários e maioritários para o Ni e Mn. **B, C)**- Densidade de estados junto à energia de Férmí. Os estados do Ga foram multiplicados por um factor de 10. Adaptado de [43].

energias mais baixas e, portanto, mais estável. Esta separação observada é atribuída ao efeito Jahn-Teller descrito no ponto 3.3 [43, 47].

Dopagem

A interação de troca presente no Ni_2MnGa faz-se de forma indireta e é do tipo RKKY [43], previamente descrita na secção 3.1. A liga metálica de Ni_2MnGa apresenta um carácter ferromagnético com magnetização máxima na sua composição estequiométrica. A dopagem de Ni e Mn tem como resultado a diminuição da sua magnetização [48]. Esta alteração da magnetização de saturação é sensível à distância entre os átomos de Mn, sendo esta distância mediada pela concentração de Ni. S.R.Barnam et al [43] referem que o Ni_2MnGa , por célula unitária, apresenta uma magnetização total de $4.17 \mu_B$, com contribuição de $3.87 \mu_B$ do Mn, $0.33 \mu_B$ do Ni e a nula do Ga.

Tendo em conta o volume atómico de cada elemento ($\text{Ga} = 11.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\text{Ni} = 6.59 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $\text{Mn} = 7.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$) torna-se energeticamente mais favorável que o excesso de Níquel tenda a ocupar preferencialmente a posição dos átomos de Mn (Ni/Mn) [46, 49-51] e, por sua vez, os átomos deslocalizados do manganês tendem a ocupar as vagas dos átomos de Ga (Mn/Ga). A distância entre os átomos de manganês na composição estequiométrica é de $(a/\sqrt{2})$. Quando são deslocalizados para as posições do Ga esta distância diminui para $a/2$. À luz da interacção RKKY, um acoplamento anti-ferromagnético é esperado devido à maior proximidade dos átomos de Ni (vizinho mais próximo) e de Ga (segundo vizinho mais próximo) com os átomos de Mn [46, 51], reduzindo a magnetização total (Figura 4.8 C).

Desta forma, a magnetização total será resultado de um balanço entre as percentagens de acoplamentos anti e ferromagnéticos, que será determinado pela concentração de Ni. As equações 4.17 e 4.18 permitem-nos calcular as percentagens dos acoplamentos anti e ferromagnético, respetivamente. Através da equação 4.19 calculam-se os momentos magnéticos totais. As equações dizem respeito à estrutura da martensite.

$$(\text{at. \%Mn}/\text{Ga}_{FM}) = (\text{at. \%Mn}/\text{Ga}) \cdot (\text{at. \%Mn}/\text{Ni})/2 \quad (4.17)$$

$$(\text{at. \%Mn}/\text{Ga}_{AF}) = (\text{at. \%Mn}/\text{Ga}) - (\text{at. \%Mn}/\text{Ga}_{FM}) \quad (4.18)$$

$$\mu(\mu_B/FU) = \frac{4}{100} \cdot [((\text{at. \%Mn}/\text{Mn}) \cdot m_{Mn}) + ((\text{at. \%Ni}/\text{Ni}) \cdot m_{Ni}) + ((\text{at. \%Mn}/\text{Ga}_{FM}) - (\text{at. \%Mn}/\text{Ga}_{AF}) - ((\text{at. \%Mn}/\text{Ni})/2)) \cdot m_{Mn}]. \quad (4.19)$$

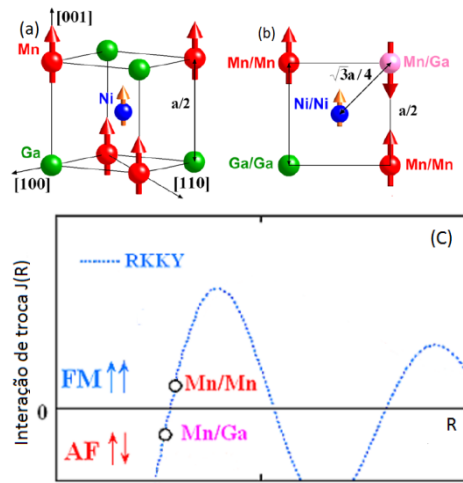


Figura 4.8-A)-Distribuição dos momentos magnéticos no Ni_2MnGa . **B)-** Acoplamento AF quando átomos de Mn ocupam as posições do Ga. **C)-** Representação esquemática da interacção RKKY para o Ni_2MnGa . Adaptado de [46].

Capítulo 5– Técnicas de caracterização e deposição das amostras

5.1–Técnicas de Caracterização Magnética

VSM

O método de medição por VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*) consiste em fazer vibrar uma amostra num campo magnético uniforme. A vibração da amostra causa uma variação do fluxo do campo magnético induzindo uma tensão nas bobinas de captação a qual é proporcional à magnetização da amostra

$$v(t) = c \frac{d\phi}{dt} \quad (5.1)$$

onde $d\phi/dt$ representa variação do fluxo magnético através da área limitada pelas bobinas de captação e c um parâmetro constante que depende da configuração e da posição das bobinas. Na Figura 5.1 podemos observar uma representação simplificada do dispositivo experimental [52, 53]. Apresenta uma sensibilidade média. Para o processamento do sinal captado usa-se um amplificador *lock-in*.

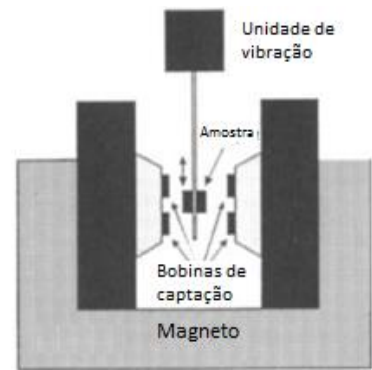


Figura 5.1- A- amostra ; B- Transdutor responsável pela vibração da amostra. C- Bobinas de captação; D- Magnete de campo ajustável. Adaptado de [53].

SQUID

O SQUID (*Superconducting QUantum Interference Device*) é um magnetómetro baseado em circuitos supercondutores contendo junções Josephson, desenvolvido com o objetivo de medir pequenas magnetizações. Uma junção Josephson consiste na disposição de dois supercondutores separados por uma barreira isoladora com uma espessura muito fina. Abaixo da corrente crítica a junção é supercondutora e, mesmo polarizada, a tensão nos seus terminais é nula. Quando a corrente excede o valor crítico é detetada uma tensão não nula. Uma vez no estado supercondutor o circuito pode detetar múltiplos de quantum $h/2e$ [54].

5.2–Técnicas de caracterização morfológica, química e estrutural

SEM

A microscopia eletrónica de varrimento é usada para produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. A ampliação das imagens varia entre 20x a 100 000x com uma resolução espacial que varia entre 1 e 10 nm. Um feixe de eletrões interage com a amostra dando origem a diversos tipos de radiação. Para a obtenção das imagens são essencialmente usados os eletrões secundários e retrodispersos [55].

EDS

A partir do SEM é possível estudar a composição química do material, através da utilização de um espectrómetro de dispersão de energia. Esta técnica usa a emissão de raios-x da amostra devido ao impacto de um feixe de elétrons. Como cada elemento tem uma emissão característica é possível determinar a sua composição química através da emissão das amostras [56, 57].

Difração Raios-x

A difração de raios-x é provavelmente a técnica não destrutiva mais usada na caracterização de estruturas cristalinas. A produção de raios-x é resultante da colisão de elétrons de elevada energia (que são acelerados a partir de um cátodo) com um ânodo metálico. Neste processo grande parte da energia é convertida em calor sendo uma pequena parte usada na emissão de raio-x.

Quando se faz incidir um feixe de raios-x sobre um cristal, onde os átomos estão espaçados de acordo com a periodicidade do seu arranjo cristalino, cada átomo será uma fonte de emissão de radiação esférica.

Nestas condições poderá haver interferências construtivas e/ou destrutivas entre as ondas eletromagnéticas, se estiverem em fase ou desfasadas entre si, respetivamente. A condição de difração é dependente da fase dos feixes de raios-x e é expressa pela lei de Bragg (equação 5.2). A diferença no percurso percorrido pelas ondas difratadas pelos átomos E e B tem que ser múltiplo inteiro do comprimento de onda, tal que $n\lambda = DE + EC'$. Sabendo que $DE = EC' = d \sin \theta$ obtém-se a lei de Bragg [58]

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (5.2)$$

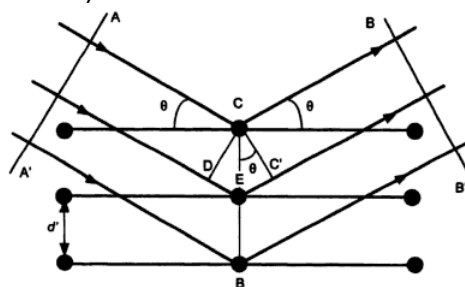


Figura 5.2- Representação da condição para a lei de Bragg. [58].

5.3-Técnicas de caracterização elétrica

Método de quatro pontas em linha

O método de quatro pontas em linha é muito usual para medir resistividades elétricas, consistindo na disposição de quatro elétrodos linearmente. A corrente elétrica é injetada nos dois elétrodos exteriores e mede-se a tensão nos interiores. A utilização de 4 elétrodos é essencial para evitar as resistências parasitas associadas aos contactos elétricos interiores, sendo a resistência total dada por [59]

$$R_T = V/I = 2R_w + 2R_c + R_{DUT} \quad (5.3)$$

onde R_w representa a resistência associada à resistência dos elétrodos, R_c é a resistência associada ao contacto ohmico e R_{DUT} a resistência da amostra. É necessário, portanto, o uso de impedâncias elevadas ($10^9 \Omega$) na monitorização da tensão por

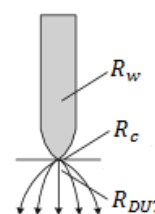


Figura 5.3- Representação de um contacto elétrico com as respetivas resistências associadas [59].

forma a eliminar o transporte de corrente e assim negligenciar as resistências parasitas associadas aos contactos elétricos. Ainda assim é necessário um compromisso entre os valores que se querem medir e a resistência interna da fonte. Há um limite teórico de sensibilidade de cada instrumento que é determinado pelo ruído gerado pelas resistências presentes no circuito. Na figura 5.4 podemos observar a relação entre resistência e ruído e consequentes limites de operação [60].

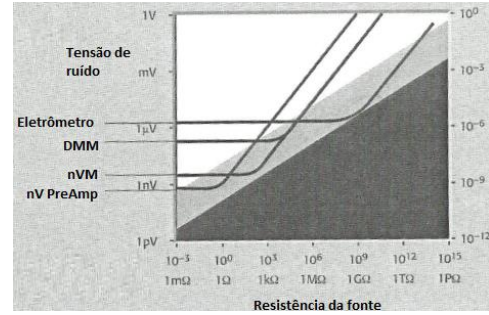


Figura 5.4- Relação entre a resistência interna de uma fonte e o Ruído para diferentes aparelhos de medidas. Adaptado de [60].

Relativamente ao método em si, são dispostos linearmente quatro elétrodos espaçados por uma distância s como exemplificado na Figura 5.5. Para amostras com espessuras consideráveis, a resistividade é dada pela equação 5.4

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{d \cdot w}{s} \quad (5.4)$$

Contudo, quando se trata de filmes finos a equação 5.4 sofre alterações, uma vez que, passa a ser considerada unicamente a resistência de folha. Para uma propagação circular isotrópica de cargas elétricas podemos definir o campo elétrico radial como

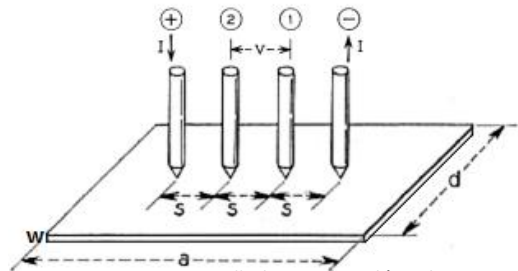


Figura 5.5- Disposição linear dos elétrodos para uma amostra retangular [61].

$$\vec{E} = \rho_s \vec{J} = -\frac{dV}{dr} = \frac{I}{2\pi r t} \rho_s \quad (5.5)$$

sendo r a distância de propagação das cargas elétricas. Em particular para um disco, o potencial entre as duas fontes é dado por:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\int_{r_1}^{r_2} \frac{I \rho_s}{2\pi r t} \cdot dr = \frac{I \rho_s}{2\pi t} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (5.6)$$

onde φ representa o potencial, ρ_s a resistividade de folha, I a corrente elétrica e r a distância à fonte de corrente. No caso dos elétrodos dispostos linearmente, o potencial criado pelos contactos exteriores pode ser entendido como num díodo, onde a diferença de potencial nos dois contactos interiores pode ser dado pela equação 5.7 e a resistividade pela equação 5.8. Neste caso, é essencial que o espaçamento entre elétrodos seja uniforme e resulta

$$\Delta\varphi = V = \frac{I \rho_s}{\pi} \ln 2 \quad (5.7)$$

$$\rho_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad (5.8)$$

O método de quatro pontas introduz gradientes de tensão perpendiculares à superfície. Contudo são desprezados devido à reduzida espessura da amostra. A resistividade é dada pelo produto

$$\rho = \rho_s \cdot w \Leftrightarrow \rho = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} * w * F\left(\frac{w}{s}\right) \quad (5.9)$$

$F(w/s)$ representa um fator adimensional de forma que tende para 1 à medida que a razão w/s tende para zero. Para o presente trabalho, a razão tende largamente para zero e, consequentemente, é usado o valor de 1 para o fator de correção [61].

5.4-Técnica de deposição

5.2.1- Pulverização catódica (Sputtering)

O termo *sputtering* (em Português pulverização catódica) denomina-se como o processo pelo qual se removem átomos ou moléculas de um alvo quando este é bombardeado por partículas de alta energia (iões acelerados ou átomos). Estas partículas têm que ter energia suficiente para que seja possível quebrar as ligações entre os átomos do material de que é composto o alvo [62]. Para a pulverização catódica é introduzido um gás inerte (árgon), dentro de uma câmara. A aplicação de um campo elétrico entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato), provoca a ionização dos átomos de árgon originando iões e eletrões. O plasma que se encontra dentro da câmara é formado por um gás parcialmente ionizado, constituído essencialmente por eletrões, iões com carga positiva e partículas com carga neutra [62, 63].

Os iões são acelerados de encontro ao cátodo pela diferença de potencial entre o plasma e o cátodo resultando na emissão de átomos e moléculas. Devido à energia cinética adquirida no impacto, as partículas pulverizadas atravessam a distância entre os eléctrodos e são depositados no substrato. Do impacto dos iões também resulta a emissão de eletrões (eletrões secundários). Estes eletrões são repelidos pelo potencial negativo do cátodo e, por sua vez, acelerados em direção ao plasma sendo responsáveis por uma nova ionização, originando novos iões e eletrões. Os novos eletrões vão desencadear um fenómeno de colisões em cadeia no plasma aumentando a taxa de ionização. Este processo é repetido inúmeras vezes e é responsável pela autossuficiência do plasma. Para que esta autossuficiência seja mantida é necessário que o cátodo seja condutor [62].

RF sputtering

O *Sputtering* assistido por RF foi desenvolvido para colmatar insuficiências do funcionamento do *sputtering* no regime DC, para permitir a utilização de alvos isoladores. Por ser isolador, no sistema DC há acumulação de cargas na superfície do cátodo e, conseqüentemente, uma diminuição na diferença de potencial entre o cátodo e o plasma, levando assim à extinção do mesmo [62,66]. Para resolver este problema é aplicado um sinal de rádio frequência ao cátodo.

As diferentes massas entre os eletrões e iões provocam diferentes respostas ao campo alternado aplicado ao alvo. Devido à elevada mobilidade dos eletrões no plasma, estes conseguem responder à frequência do campo, enquanto que os iões ficam praticamente imóveis devido à sua massa, não havendo compensação do ciclo negativo. Uma vez que a frequência é muito elevada, cria uma tensão praticamente

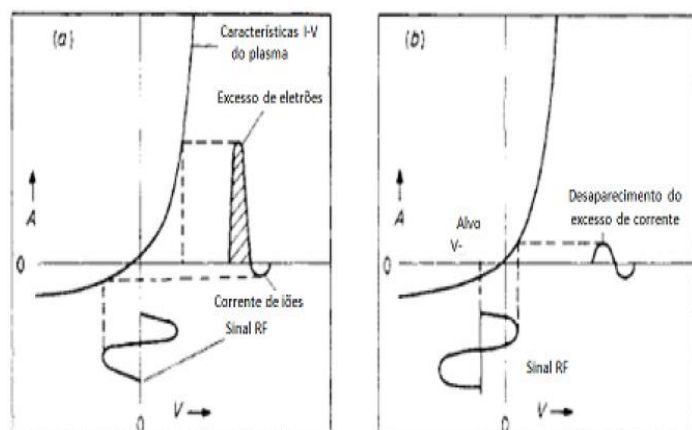


Figura 5.6 - Características I-V do plasma. Adaptado de [66].

contínua no cátodo por não haver compensação da parte negativa do ciclo de rádio frequência.

Esta tensão quase contínua origina uma diferença de potencial entre o alvo e o plasma, à semelhança do que se verifica no regime DC, sendo o seu valor, aproximadamente, metade do valor de pico da radio frequência. Este efeito denomina-se efeito retificador de rádio frequência e é independente do alvo utilizado sendo, portanto, um método independente das propriedades elétricas do alvo.

Para aumentar a eficiência da ionização é colocado um campo magnético permanente sobre do alvo (cátodo) [64]. Na configuração do magnetrão plano, este campo é gerado por um conjunto de ímãs permanentes na configuração descrita na Figura 5.7 A). O efeito combinado do campo elétrico e magnético resulta, de acordo com a força de Lorentz [63], em órbitas cicloidais dos eletrões sobre do alvo conforme o esquema da Figura 5.7 B).

$$\vec{F} = \vec{F}_e + \vec{F}_m = q\vec{E} + q\vec{V} \times \vec{B} \quad (5.11)$$

sendo q a carga do eletrão, \vec{V} a velocidade e \vec{B} o campo magnético. O campo elétrico repele os eletrões do alvo e quanto estes adquirem velocidade a força magnética atua forçando os eletrões a voltarem para o alvo [62,65]. Em consequência, os eletrões adquirem uma trajetória

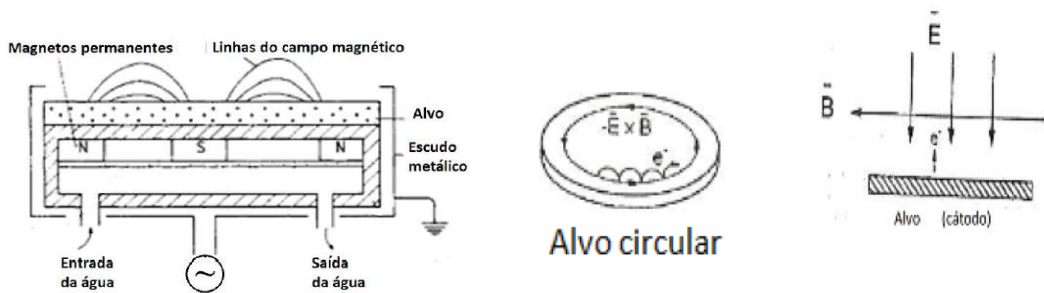


Figura 5.7- A)Esquema do magnetrão [62]. B) Trajetória dos eletrões na superfície do alvo. C) Representação das linhas de campo magnético e elétrico. Adaptado de [65].

descrita na Figura 5.7 B). Deste modo obtém-se uma maior ionização resultante de um incremento na densidade de plasma junto ao cátodo, que por sua vez proporciona um maior bombardeamento de iões contribuindo para um aumento na taxa de pulverização.

De referir que este elevado bombardeamento provoca um aquecimento excessivo do alvo e, por conseguinte, é necessário um sistema de arrefecimento para que todo os componentes de mantenham operacionais. Neste processo, a pressão dentro da camara deve ser mantida de modo a que se mantenha uma boa relação entre as taxas de bombardeamento N_g , pulverização N_t e taxa de deposição N_s . Essa relação é obtida quando $N_g/N_t > 1$, e $N_g/N_s > 1$.

Capítulo 6– Análise de resultados

6.1–Preparação das amostras

As amostras foram depositadas (anteriormente a este trabalho) usando a deposição em simultâneo (co-deposição) de ligas de $Ni_{50}Ga_{50}$ e $Ni_{50}Mn_{50}$ por RF-sputtering colocados em dois magnetrons autónomos. A composição dos filmes é controlada através das potências aplicadas a cada um dos magnetrons.

Os substratos são limpos em banhos ultrassónicos de acetona e álcool e de seguida são colocados sobre o suporte que pode ser aquecido, dentro da câmara de deposição.

Antes da deposição é feito ultra alto vácuo para limpar a atmosfera residual até pressões de $\approx 5 \times 10^{-8}$ mbar. De seguida os substratos são aquecidos até à temperatura necessária e posteriormente é introduzido argón até à pressão de trabalho de 5×10^{-3} mbar.

Na tabela 6.1 é possível observar as características gerais das amostras depositadas.

Tabela 6.1- Informações referentes as amostras depositadas para o trabalho experimental.

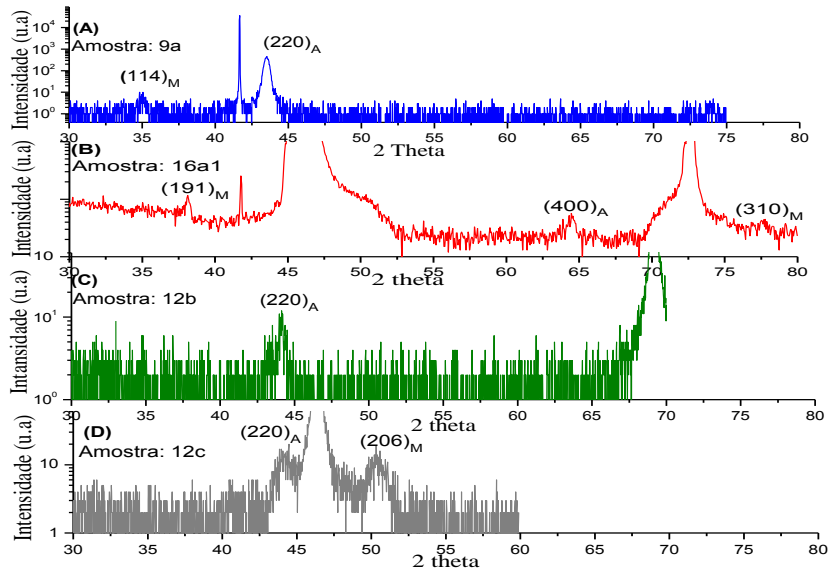
Amostras	%Ni	%Mn	%Ga	Potência (W) NiMn	Potência (W) (NiGa)	Temperatura do substrato ($^{\circ}C \pm \Delta^{\circ}C$)	Espessura ($nm \pm \Delta nm$)	Substrato	Concentração eletrónica
(9a)	53.5	19.7	26.8	12	16	537 \pm 5	102 \pm 5	Al ₂ O ₃	7.53
(16a1)	–	–	–	16	12	380 \pm 5	210 \pm 5	STO	–
(12b)	55.7	18.6	25.7	16	14	380 \pm 5	120 \pm 5	Si	7.64
(12c)	57.0	18.0	25.0	16	14	380 \pm 5	120 \pm 5	STO	7.71
(19c)	56.5	22.1	21.4	14	12	440 \pm 5	40 \pm 5	MgO	7.84
(18c)	57.6	16.8	25.6	14	12	440 \pm 5	160 \pm 5	MgO	7.70
(20c)	55.2	18.3	26.6	14	12	443 \pm 5	20 \pm 5	MgO	7.60
(26b)	–	–	–	14	12	436 \pm 5	96 \pm 5	BCTZO	–
(9d)	51.9	21.0	27.0	10	8	537 \pm 5	102 \pm 5	MgO	7.48
(11d)	55.3	19.7	25.0	16	14	400 \pm 5	400 \pm 5	MgO	7.66
(12d)	57.1	21.2	21.7	16	14	380 \pm 5	120 \pm 5	MgO	7.84
(13b)	57.8	20.9	21.3	14	14	416 \pm 5	30 \pm 5	MgO	7.88

Pretende-se que os filmes apresentem as duas transições muito próximas com estruturas quase amorfas. Para que os filmes tenham as duas transições próximas, as potências dos magnetrons são ajustadas para que se consiga uma concentração eletrónica por célula num intervalo de [7.6-7.7] e/a de acordo com a imagem da Figura 4.6. Relativamente à determinação da composição, é usada a técnica de EDS. Tendo em conta que, em média apenas 5% do sinal captado no EDS é usado na determinação da composição das amostras (restantes 95% pertencentes ao substrato) é de esperar que o erro associado nas composições das amostras seja elevado.

6.2- Caracterização estrutural

Análise de raios-x

Os difratogramas da Figura 6.1 correspondem às amostras 9a, 16a1, 12b e 12c. Pelo difratograma da amostra 9a observa-se que apresenta uma estrutura cristalina, explicada pela elevada temperatura do substrato no processo de deposição. O



máximo de maior intensidade corresponde ao plano (220) da estrutura cúbica da austenite correspondente ao ângulo de Bragg $2\theta = 43.53^\circ$. O máximo em $2\theta = 34.83^\circ$ corresponde ao plano (114) da martensite. O espectro da difração da amostra 16a1 apresenta 3 máximos em 38.21° , 64.44° e 77.8° , correspondentes aos planos (191) da martensite, (400) de austenite e (310) da austenite, respectivamente. A amostra 12b apresenta um máximo a $2\theta = 44^\circ$ correspondente à austenite. Por fim, a amostra 12c apresenta um primeiro máximo a $2\theta = 44.1^\circ$ correspondente à estrutura cúbica da austenite e um segundo máximo a $2\theta = 50.5^\circ$ atribuído à estrutura monoclinica da martensite.

Na Figura 6.2 podem-se observar as amostras depositadas em substratos de MgO (100). Observa-se desde logo que os filmes apresentam um grau de cristalinidade muito reduzido sendo praticamente amorfos. Ainda assim, para a amostra 18c observa-se um maior número de máximos em comparação com as restantes. O máximo correspondente a $2\theta = 63.5^\circ$ pode ser associado ao plano (400) da fase cúbica da austenite, assim como o ângulo $2\theta = 54.73^\circ$ correspondente ao plano (222).

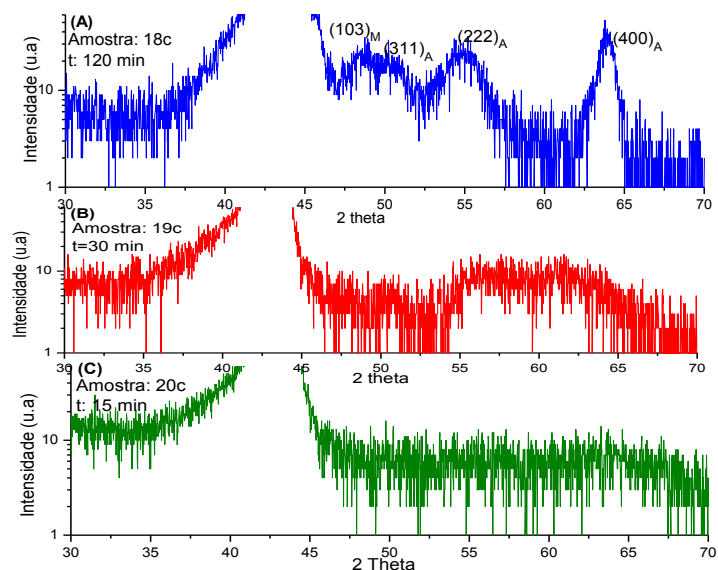


Figura 6.2- Difratogramas das amostras 18c (A), 19c (B) e 20c (C).

Por outro lado, o máximo correspondente ao plano (103) difratado segundo o ângulo $2\theta=48.85^\circ$ corresponde à estrutura tetragonal da fase martensítica. Por fim o máximo segundo ângulo $2\theta=52.23^\circ$ é atribuído à austenite. No difratograma da amostra 19c, surge um máximo de elevada largura e portanto com uma grande contribuição no filme, contudo não é possível identificar a sua estrutura. Na amostra 20c não se observa nada.

Resumindo, observa-se a coexistência das duas fases como característica comum em todos os filmes finos, com uma maior contribuição da fase austenítica, excetuando a amostra 9a todas as restantes apresentam um reduzido nível de cristalinidade.

Imagens de SEM

A morfologia das amostras, está representada nas Figuras 6.3 e 6.4, correspondentes às amostras 9a e 12c respetivamente. Observa-se que a amostra 9a apresenta um tamanho de grão superior ao da amostra 12c, que pode ser explicado pela superior temperatura do substrato durante a deposição. Pelo difratograma da amostra 12b, conclui-se que a amostra é praticamente amorfa e, portanto é natural que não se distinga as duas fases presentes.

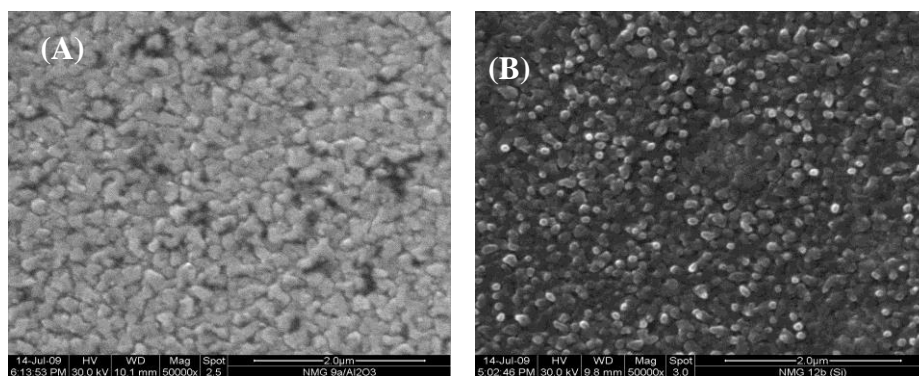


Figura 6.3 – Imagens topográficas de SEM das amostras 9a (A) e

6.3– Estudo experimental das transições de fase do

Ni_2MnGa

Transição de Curie

Na Figura 6.4 estão representadas as curvas M-T das amostras 18c e 12 b (magnetização em função da temperatura) obtidas no SQUID. Observa-se um aumento contínuo na magnetização com a diminuição da temperatura, característica portanto de uma transição contínua de segunda ordem. A temperatura de transição foi calculada através do máximo da derivada da magnetização em função da temperatura correspondente ao ponto de inflexão da curva. Este critério é usado porque a inflexão corresponde ao ponto onde a maior parte do material transita de fase.

Idealmente, após a transição a magnetização é zero. Contudo isso não se verifica. Observa-se uma espécie de “cauda” na magnetização

após T_c que pode ser explicada por fenómenos de flutuações termodinâmicas e efeitos de superfície. As figura 6.4 A) e B) representam as curvas de magnetização com a respetiva derivada para as amostras 12b e 18c respetivamente. A amostra 18c apresenta temperatura de Curie a 330 K, enquanto que a amostra 12c uma transição a 331.5 K. Os restantes resultados podem ser observados na tabela 6.2. Pela Figura, observa-se uma única variação abrupta da magnetização, indicando que provavelmente a sua contribuição é essencialmente devido à transição magnética, podendo ou não ter a contribuição da transição estrutural. Uma vez que as amostras apresentam um caráter amorfo é de esperar que a contribuição estrutural seja mínima.

Tabela 6.2 Temperaturas de Curie para cada amostra.

Amostras	($T_c \pm \Delta T_c$) K
(16)	333±1
(12b)	332±1
(12c)	331.5±1
(19c)	327±1
(18c)	330±1
(20c)	323±1

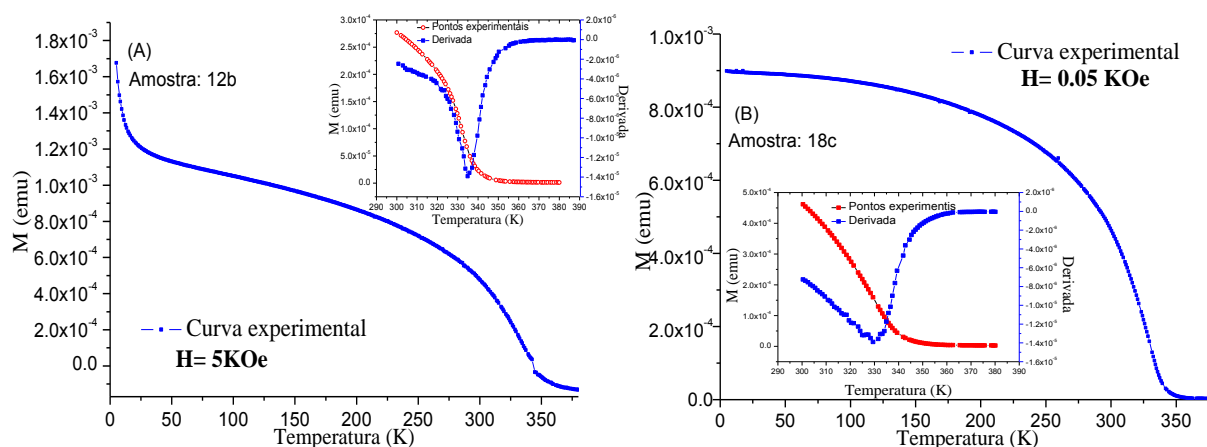


Figura 6.4 – Curvas M-T correspondentes às amostras 12b (A) e 18c (B).

Transição martensítica

Com o objetivo de estudar a transição estrutural martensítica foram feitos ciclos de resistividade em função da temperatura (temperatura máxima de 400 K), a uma taxa de 1K/min, com um intervalo de tempo de 20 segundos entre pontos consecutivos. Para a determinação do início da transição optou-se por um ajuste polinomial de terceira ordem num intervalo de temperaturas junto ao ponto de inflexão da resistência elétrica, numa variação de 0.1% relativamente ao máximo. As temperaturas iniciais da transformação correspondem ao zero da segunda derivada e podem ser consultadas na tabela 6.3. Analisando qualquer uma das curvas presentes na Figura 6.5, encontramos comportamentos comuns entre si, entre as quais, o facto de não se observar a transformação completa da martensite, impossibilitando, desta forma, determinar com exatidão T_m (exceptuando a amostra 19c que tem o fim da transição T_{A_s} a 390 K).

Desta forma, ao longo do trabalho os resultados serão apresentados em função do início da transformação, T_{As} .

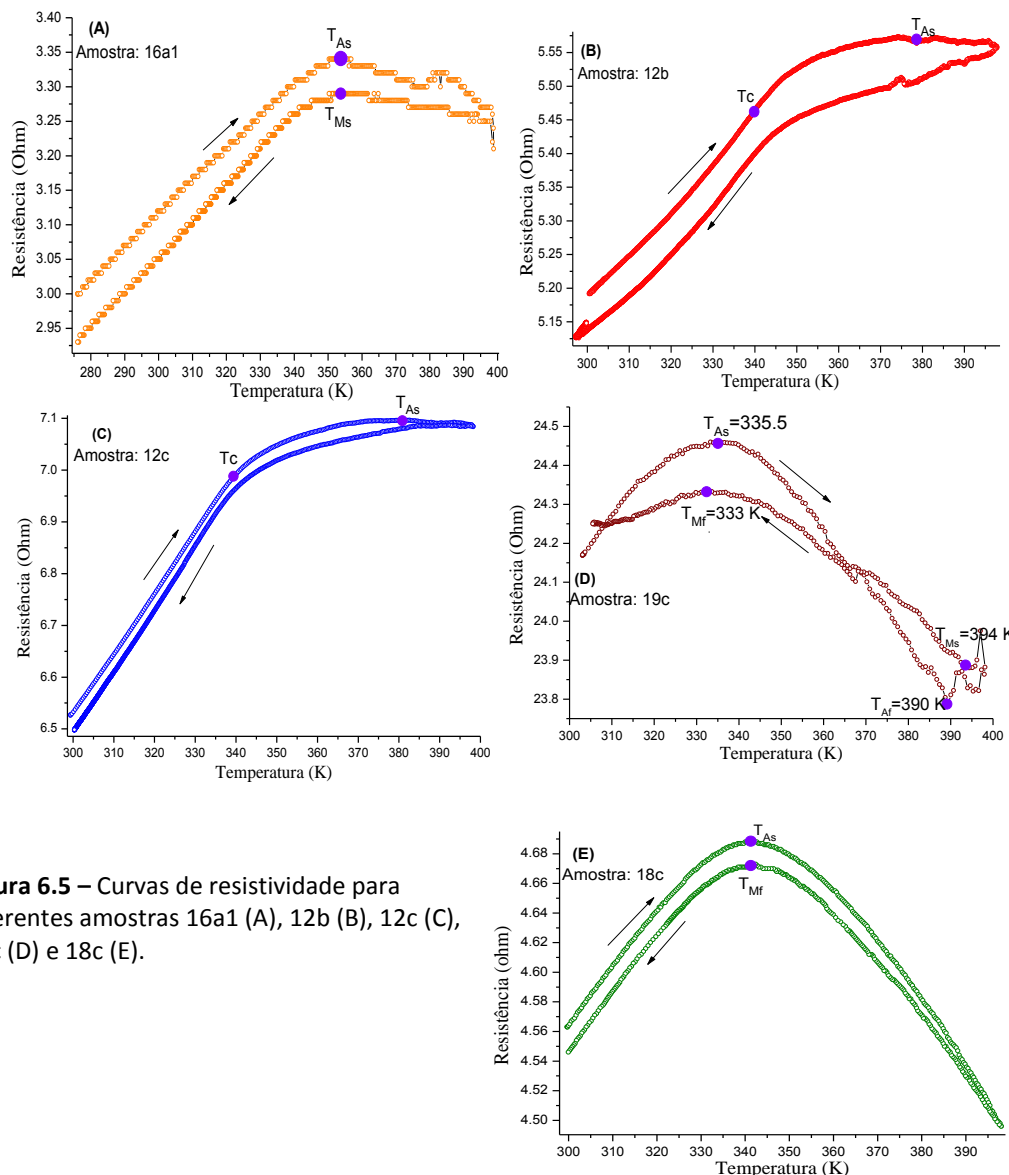


Figura 6.5 – Curvas de resistividade para diferentes amostras 16a1 (A), 12b (B), 12c (C), 19c (D) e 18c (E).

O facto de não se observarem diferenças significativas nas temperaturas T_{As} e T_{Mf} (temperatura final da transição martensítica) é a primeira conclusão a retirar as curvas R-T. As amostras 12c e 12b têm a transição estrutural perto dos 400 K e, portanto, no processo de reversibilidade da transformação não se observem diferenças entre as temperaturas, T_{As} e T_{Mf} . Nas restantes, quando é possível ir até temperaturas superiores à da transição, não se observa diferenças significativas, o que pode ser explicado pelo carácter quase amorfo das amostras, como referido no ponto 4.2.1. De salientar que as variações relativas nas amostras 18c e 19c são bastantes inferiores às restantes.

Na tabela 6.3 é possível uma comparação geral entre todas as amostras (as amostras são numeradas consoante o aumento de T_{As}). Numa primeira análise, três amostras são concordantes quando se faz uma comparação entre transição a estrutural e a concentração eletrónica, uma vez

que, se observa um aumento na transição com a densidade eletrônica (Amostras 20c, 12b e 12c). Não foi possível obter resultados para as amostras 26b e 16a1, e verifica-se um aumento desproporcional entre a concentração eletrônica e a transição para as amostras 19c e 18c. Estes resultados pode ser facilmente explicado pelo elevado erro associado à medida do EDS.

Tabela 6.3- Tabela com os valores da composição, T_c , T_{As} , e concentração eletrônica para as diferentes amostras

Amostras/ Composição	%Ni	%Mn	%Ga	$(T_c \pm \Delta T_c)$ K	$(T_{As} \pm \Delta T_{As})$ K	Concentração eletrônica (e/a)
1 (19c)	56.5	22.1	21.4	(327 ± 1)	(335.5 ± 0.4)	7.84
2 (20c)	55.2	18.3	26.6	(323 ± 1)	(341.0 ± 0.4)	7.59
3 (18c)	57.6	16.8	25.6	(330 ± 1)	(341.5 ± 0.4)	7.70
4 (16a1)	–	–	–	(333 ± 1)	(359.7 ± 0.4)	–
5 (12b)	55.7	18.6	25.7	(332 ± 1)	(378.5 ± 0.4)	7.64
6 (12c)	57.0	18.0	25.0	(331.5 ± 1)	(380.0 ± 0.4)	7.71

Nos gráficos R-T das amostras 19c, 18c, 20c, e 16a1 (Figura 6.5) apenas se observa um ponto de inflexão da resistência elétrica o que leva a concluir que T_c e T_m estão acopladas. Por outro lado, nos gráficos das amostras 12b e 12c observam-se dois comportamentos distintos. Um comportamento semelhante a um material ferromagnético normal para temperaturas no intervalo de 300 a 340 K e um comportamento característico de uma transição estrutural (declive aproximadamente nulo) no intervalo de temperatura de 378.5 e 380 K, característica da transição estrutural como se verifica nas restantes amostras. Estes dois momentos levam a crer as duas fases se começam a desacoplar.

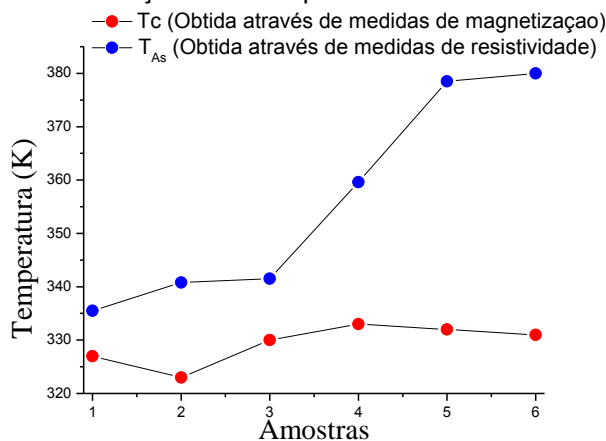


Figura 6.6- Relação entre T_{As} e T_c para cada amostra.

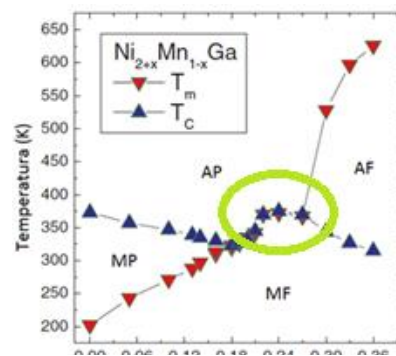


Figura 6.7- Representação teórica das duas transições em função do excesso de Níquel

O ideal seria representar as transições em função da concentração, mas sabendo que os resultados de EDS têm uma elevada incerteza, optou-se por representar no gráfico 6.6 as transições em função do número das amostras para uma melhor comparação. Observa-se um aumento na diferença entre as duas transições com o aumento da temperatura de transição martensítica. Quando comparados os gráficos das Figuras 6.6 e 6.7 verifica-se, como esperado, que T_c situa-se na gama de temperaturas de acoplamento incluindo ainda a zona de divergência. É de notar que o máximo de resistividade não tem que corresponder à temperatura de transição magnética como, por exemplo, nas manganites ferromagnéticas.

Discussão do elevado intervalo de temperaturas da transição martensítica

O elevado intervalo de temperaturas onde se verifica a transição martensítica pode ser explicado por dois factores: o carácter quase amorfo dos filmes e a existência tensões biaxiais (equação 6.1) impostas pelo substrato. A temperatura de transição martensítica sob tensão tende-se a deslocar para temperaturas superiores às esperadas. Com o intuito de perceber esse deslocamento (ΔT_m) e estabelecer uma relação entre os dois factores a cima mencionados, adotou-se um valor do coeficiente de expansão para o Ni₂MnGa de $12 \times 10^{-6} K^{-1}$ obtido na literatura para o cálculo das tensões impostas pelo substrato (não foi possível realizar medidas de difração de raios-x em função da temperatura por forma a estudar as constantes de rede e consequentemente os coeficientes de expansão térmica) [27, 30]. Através da equação 6.1 obteve-se o valor das tensões biaxiais σ_c para cada uma das amostras. Foram apenas consideradas as amostras crescidas em substratos de MgO e que apresentaram um acoplamento das duas transições nas curvas R-T. $E_f = 20 \text{ GPa}$ e $\nu_f = 0.3$.

$$\sigma_c = M_f \hat{\epsilon}_T = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} (\hat{\alpha}_F - \hat{\alpha}_S) (T - T_r) \quad (6.1)$$

Tabela 6.4- Informações relativa os coeficientes de expansão térmica (α), tensões biaxiais (σ_c) e deslocamento da temperatura martensite ΔT_m

Amostras	$\hat{\alpha} (K^{-1})$	$(\sigma_c \pm \Delta\sigma_c) \text{ MPa}$	ΔT_m (Teo)	ΔT_m (exp)
(19c)	15×10^{-6}	32.4 ± 0.5	14.7	30
(18c)	15×10^{-6}	31.8 ± 0.5	14.5	>40
(20c)	15×10^{-6}	32.0 ± 0.5	14.5	>40

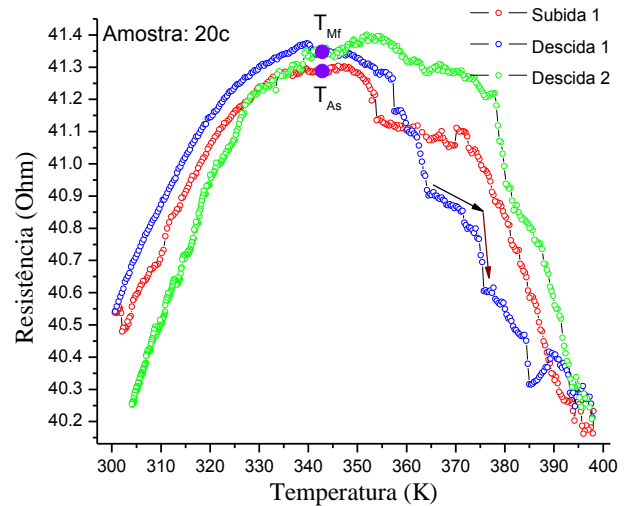


Figura 6.8 – Curva de resistividade para amostra

Para o cálculo de T_m teórico define-se 20c.

$T_{As} = T_{Mf}$ e $T_{Ms} = 400 \text{ K}$ para todas as amostras exceptuando a amostra 19c. Partindo do pressuposto que a transição magnética e estrutural estão acopladas e, por conseguinte, $T_c = T_m$, calcula-se a variação ΔT_m prático como $\Delta T_m = T_m - T_c$, com o valor de T_c obtido pelos resultados do SQUID. $\Delta T_m = \frac{\sigma_c}{(d\sigma_c/dT)}$ representa o deslocamento teórico de T_{As} . Para o respetivo cálculo foi usado $d\sigma_c/dT = 2.2 \text{ MPa/K}$ de acordo com V.A. Chernenko et al [31]. Só foi possível determinar experimentalmente o desvio ΔT_m para a amostra 19c. Em todos os outros casos devido a limitações experimentais não se observou o fim da transição. Mesmo assim da tabela 6.4 pode-se concluir para as amostras 19c, 18c e 20c que os valores experimentais são muito superiores aos calculados teoricamente. De acordo com a análise de raios-x, uma possível explicação poderá estar no facto dos filmes serem quase amorfos com uma pequena percentagem de aglomerados cristalinos com ambientes locais diferentes o que possibilita zonas

com diferentes temperaturas de transição estrutural e portanto diferentes nucleações. Possíveis nucleações deste tipo podem ser observadas na Figura 6.8, correspondente à mostra 20. Antes da temperatura de transição martensítica observa-se um aumento contínuo da resistência elétrica. Depois da transição observam-se variações bruscas da resistência e, pelo facto de apresentarem uma reduzida espessura, cerca de 20 nm, qualquer variação estrutural terá grande influência na resistência elétrica do filme e, portanto, observável numa curva R-T.

É provável que à medida que diferentes zonas do filme transitem de estrutura, surjam forças no *habit plane* e que estas forças também contribuam para a transição estrutural da porção do material à sua volta. Observando com atenção a Figura 6.9 verifica-se que em cada variação abrupta da resistência, inicialmente esta decresce lentamente (seta a preto na Figura 6.9) e à medida que a temperatura aumenta o filme vai aumentando a instabilidade até que a transição se dê por completo de forma mais abrupta (seta a castanho). Pelos gráficos da Figura 6.5 observa-se uma continuidade na curva antes e depois da transição, sem qualquer tipo de variações abruptas para as amostras 19c e 18c. Pensa-se que pelo facto da amostra 18c apresentar uma espessura considerável, cerca de 160 nm, os diversos processos de nucleação não se refletem no valor da resistência porque a quantidade de material amorfo é muito pequena. As restantes amostras têm espessuras na ordem de grandeza da amostra 18c e também não apresentam estas variações bruscas na resistência.

Discussão da variação da resistividade elétrica

A origem da variação na resistência elétrica entre a estrutura da martensite e da austenite é um assunto ainda pouco percebido. Assume-se que para o cálculo da resistência elétrica, existem três contribuições principais: a resistência residual da amostra ρ_0 ; a resistência associada ao espalhamento eletrão-fonão ρ_{ph} ; e a resistência associada à interação eletrão com a desordem no spin ρ_{mag} . A resistividade total será dada por:

$$\rho_T = \rho_0 + \rho_{ph} + \rho_{mag}. \quad (6.1)$$

A resistência associada à interação eletrão-fonão é dada por:

$$\rho_{ph} = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{z^n dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \quad (6.2)$$

onde, θ_D corresponde à temperatura de Debye e n uma constante que pode tomar valores de 2, 3 e 5 dependendo do tipo de espalhamento dominante. Neste caso, toma o valor de 3, uma vez que, que o espalhamento do Ni₂MnGa é essencialmente devido aos iões magnéticos, (da banda d) conforme explicado no ponto 3.8, [67, 68]. De acordo com os resultados obtidos por *J. M. Barandiarán et al* [68], a temperatura de Debye da martensite é ligeiramente superior à da austenite. Substituindo na equação 6.2, observa-se que ρ_{ph} contraria o decréscimo da resistência observado nas curvas R-T.

Pelo explicado no ponto 3.8, acima da temperatura de Curie a ordem magnética é desfeita e a contribuição ρ_{mag} passa a ser independente da temperatura. Este termo pode ou não influenciar a resistividade dependendo da relação entre as duas temperaturas. Para temperaturas acima de T_c a resistência é dominada pelo termo ρ_{ph} com uma aproximação linear $\rho_{ph} = AT$, com A constante, e, por conseguinte, a variação resistiva adquire um comportamento linear [68].

Relativamente à contribuição residual da amostra ρ_0 apenas se manifesta a muito baixas temperaturas.

Tendo em conta o apresentado anteriormente, poderá haver um quarto termo que influenciará a resistividade das amostras. É muito provável que este termo esteja associado às estruturas cristalinas das duas fases. É de esperar que a estrutura da martensite devido às maclas presentes contribua com um maior número de centros dispersivos quando comparada com a estrutura da austenite, que é uma estrutura muito mais regular. O estudo da densidade eletrónica próximo da energia de Fermi poderá fornecer mais informações sobre as variações da resistividade (Figura 4.5 a). Quando se comparam as duas estruturas (Figura 4.7 B) e C), observa-se que, embora muito ligeiramente, a densidade eletrónica da banda d na martensite tende a diminuir o que mais uma vez vai contra os resultados obtidos [65].

Tabela 6.5-Tabela com valores de resistividade de folha para as diferentes amostras

Amostras	$(\rho \pm \Delta\rho) \times 10^{-6} \Omega.m$ (antes)	$(\rho \pm \Delta\rho) \times 10^{-6} \Omega.m$ (após)	Varição Relativa %
1 (19c)	4.38±0.27	–	
2 (18c)	2.52±0.04	3.39±0.10	27
3 (20c)	3.51±0.43	3.68±0.50	5
4 (26b)	8.44±0.02	9.3±0.03	10
5 (16a1)	5.56±0.07	2.8±0.03	49
6 (12b)	2.80±0.06	–	
7 (12c)	3.42±0.07	3.35±0.10	2

Na tabela 6.5 é possível consultar os valores das resistividades. Na primeira coluna encontram-se os valores calculados para a primeira medida à temperatura ambiente. Na segunda coluna os valores após sucessivos ciclos térmicos (discutido no ponto a seguir) e na terceira coluna a variação relativa entre os mesmos.

Estudo no tempo da transformação martensítica

Para o estudo no tempo da transformação martensite optámos por fazer ciclos contínuos de temperatura e investigar alterações resistivas ao longo de um dia e com intervalos de tempo mais alargados. Na Figura 6.8 são apresentados os resultados das amostras 26b, 18c, 16a1, 20c e 12c. Quando comparadas as amostras, observa-se desde logo um fenómeno comum no primeiro ciclo, sendo notória a grande histerese térmica quando comparada com os restantes ciclos. Importa mencionar que nas amostras 26b, 18c, 20c, e 12c não se observa a inflexão da resistência elétrica no processo de aquecimento do primeiro ciclo, colocando-se a hipótese da transição martensítica não estar presente. Aparece posteriormente no processo de arrefecimento. De notar que embora não se observe a inflexão da curva R-T, verifica-se um atenuar do declive da curva que sugere a presença da transição magnética. Na amostra 16a1 a primeira histerese é completamente semelhante às restantes amostras, contudo tem um comportamento em sentido contrário. No primeiro aquecimento a resistência decresce consideravelmente e, no processo de arrefecimento, não se verifica a reversibilidade da transformação.

As explicações são pouco claras, podendo haver fenómenos de memória associados. Uma outra possível explicação poderá ser de origem estrutural. A amostra inicialmente está “bloqueada”, não se observando a transição estrutural. A variação resistiva poderá ser influenciada pelas percentagens de martensite e austenite presentes à temperatura ambiente e, a possibilidade do desbloqueamento das mesmas devido aos sucessivos ciclos térmicos.

Após o estímulo térmico no primeiro ciclo, é provável que a amostra consiga desbloquear porções da estrutura austenítica residual e, desta forma transitarem para a

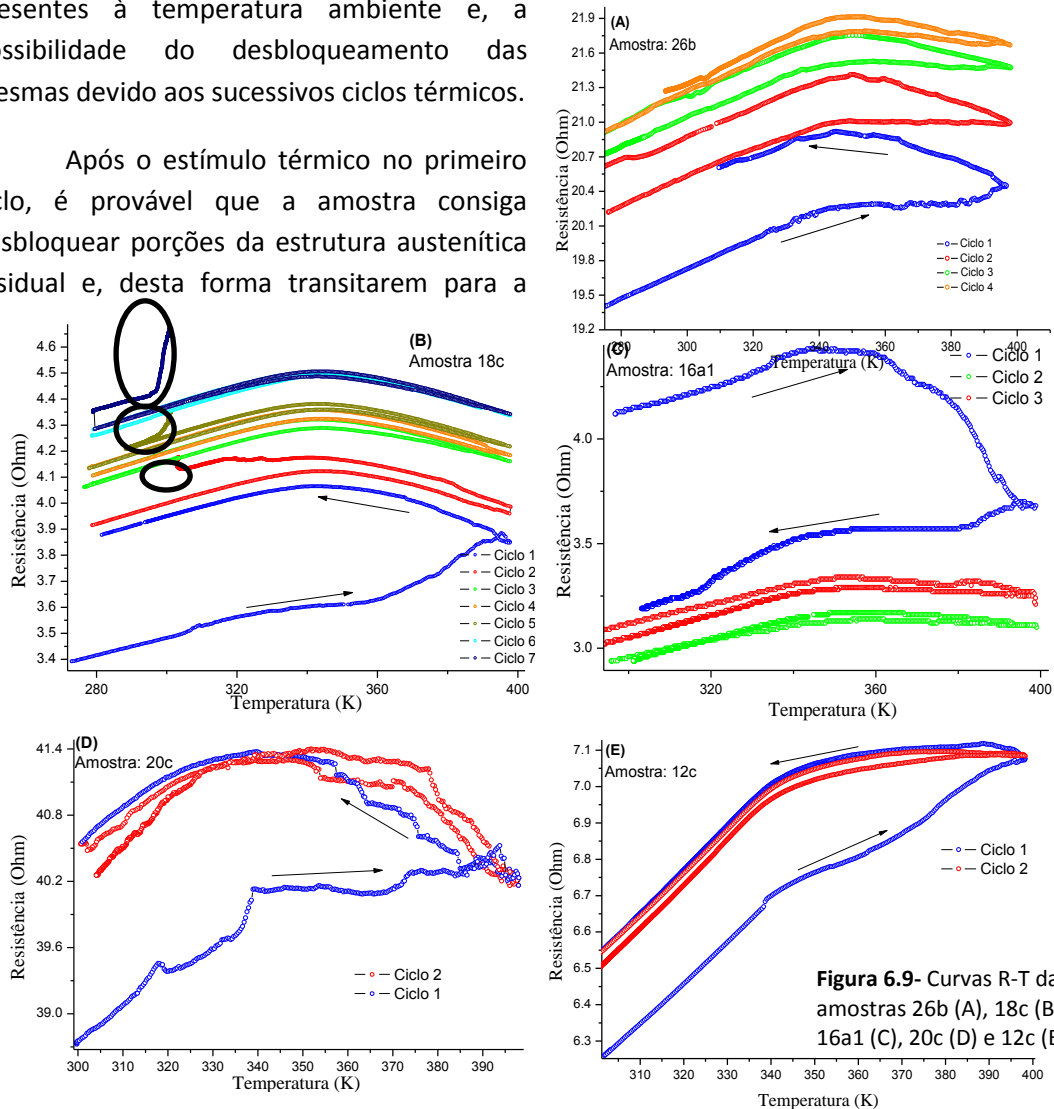


Figura 6.9- Curvas R-T das amostras 26b (A), 18c (B), 16a1 (C), 20c (D) e 12c (E).

estrutura martensítica explicando desta forma a inflexão da curva no processo reversível. Sabendo que a presença da austenite abaixo de T_m é “forçada”, pensa-se que os contínuos ciclos térmicos e as conseqüentes alterações estruturais contribuam para um contínuo aumento da percentagem de martensite em detrimento do austenite residual, aumentando desta forma a resistência elétrica como se verifica nas amostras 18c e 26b. Relativamente à amostra 16a1 isto não se aplica, uma vez que, a resistência decresce e, conseqüentemente, a hipótese de um aumento contínuo da fase austenítica é menos plausível nesta amostra. As variações relativas das resistividades entre a primeira medida após os ciclos térmicos podem ser consultadas na tabela 6.5.

Analisando o difratograma da amostra 18c observa-se que esta apresenta um caracter quase amorfo constituída essencialmente por aglomerados cristalinos predominantemente da

fase austenítica e, portanto, haverá uma maior probabilidade de se observar transições da austenite/martensite. Relativamente à amostra 16a1, à temperatura ambiente, é uma estrutura essencialmente amorfa contendo aglomerados com estrutura ortorrômbica e tetragonal da martensite, o que poderá explicar, em parte, a transição martensítica observada no primeiro aquecimento. Nesta amostra não se verificou a reversibilidade na transformação, havendo um contínuo decréscimo da resistência elétrica nos seguintes ciclos. Nas amostras 20c, 12b não se verificou alteração com o tempo na resistência elétrica, observando-se apenas a primeira histerese.

Por forma a perceber se houve alterações estruturais fez-se de novo uma análise de raios-x às amostras 20c, 18c e 16a1 (Figura 6.10). Relativamente à amostra 18c, verificou-se que o máximo correspondente a $2\theta=64.27^\circ$ pertencente à estrutura da austenite desapareceu mantendo-se o máximo correspondente a $2\theta=54.27^\circ$.

Relativamente aos máximos junto aos substrato nada se pode concluir pelo facto de estes não se observarem por uma questão experimental, provavelmente fluorescência associada à medida. Nas 20c não se observou nenhum pico relativo ao filme. Na amostra 16a1, os três picos verificados anteriormente desapareceram.

Em suma, parece haver algumas alterações estruturais com desaparecimento de picos que se estaria à espera, não se observando o surgimento de novos (possibilidade da nova fase ser totalmente amorfa não detetada no raios-x). A elevada variação relativa da resistividade da amostra 16a1, deveria dar origem a novos máximos relativos da fase austenita. Contudo O difractograma dos raios-x sugere que a maior parte da amostra é constituída por fases amorfas. Seria importante que se pudessem fazer medidas de raios-x em função da temperatura para esclarecer estas questões.

Por outro lado, é plausível que outros fatores influenciem a resistividade, uma vez que não é muito espectável que em ligas quase amorfas as mudanças estruturais sejam responsáveis por variações de 50% na resistividade como se verifica na amostra 16a1.

Por forma a analisar mais detalhadamente a variação da resistência elétrica com o tempo, mediu-se (Figura 6.11 A, B) e C)) em função do tempo os intervalos de temperatura onde se verifica o aumento da resistência elétrica após a sua estabilização (na amostra 18c assinaladas com um círculo em volta). Importa mencionar que as três zonas onde se verifica a estabilização da

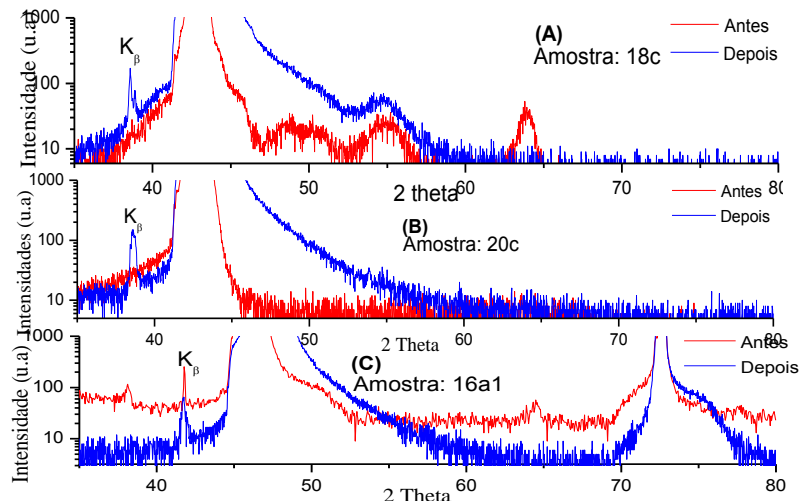


Figura 6.10- Difractogramas das amostras 20c (A), 18c (B) e 16a1 (C) após ciclos térmicos (azul). Antes dos ciclos (vermelho)

temperatura correspondem a medidas com duração superior a um dia. Comparando os três gráficos, verifica-se que, nos primeiros 200 minutos depois da temperatura estabilizar há um aumento na resistência elétrica e, posteriormente, uma estabilização da resistência até ao início de um novo ciclo no dia seguinte. Só se verificaram aumentos nas resistências elétricas após novos ciclos térmicos. A temperatura final, após todos os ciclos, situou-se nos 4.67 Ω . Com a separação de uma semana voltámos a medir a resistência elétrica e verificou-se uma resistência elétrica de 4.71Ω, ou seja, praticamente a mesma.

Por fim, estudou-se a largura da histerese em função das taxas de aquecimento e arrefecimento. Obtiveram-se os resultados presentes na Figura 6.11 D. Observou-se claramente um aumento na histerese com a diminuição da taxa de aquecimento e arrefecimento.

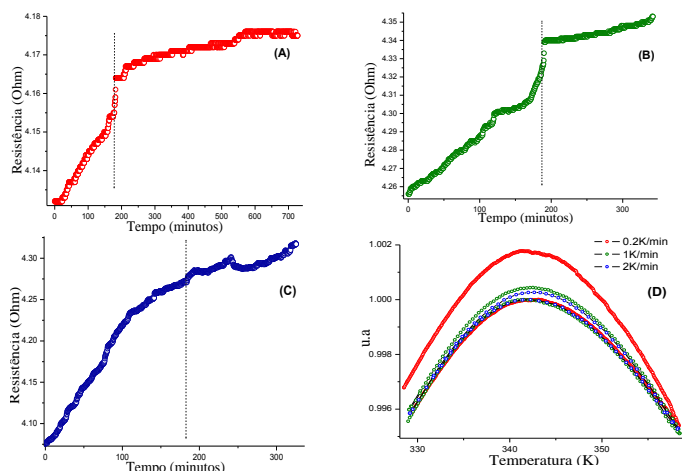


Figura 6.11- Evolução da resistência da amostra 18c no tempo, após estabilização da temperatura. Após o segundo ciclo (A), após o quinto ciclo (B) e após o sétimo ciclo (C).(D), Variação da histerese para diferentes taxas de aquecimento e arrefecimento.

De 2K/min para 1K/min houve um aumento na largura da histerese de 64 % e para uma taxa de 0.2K/min um aumento de 560 % relativamente à taxa de 2K/min. Uma vez que a largura da histerese varia com as taxas de aquecimento e arrefecimento é possível que varie com o tempo. Os valores elevados da histerese sugerem a importância de dissipação da energia térmica na dinâmica dos processos de variação de resistência, nos quais a parte estrutural tem um papel relevante.

6.4– Influência do campo magnético na temperatura martensítica

Para o estudo da influência do campo magnético na temperatura martensítica aplicou-se um campo de 1 Tesla. Pelo apresentado no ponto 4.5, seria de esperar um deslocamento na transição martensítica como se veio a verificar. Para uma melhor compreensão, tendo em conta os erros associados à determinação da composição das amostras, optou-se por representar o deslocamento da transição em função da temperatura de transição sem campo aplicado. Os resultados teóricos foram obtidos a partir da relação de Clapeyron-Clausius deduzida em 4.5. Importa mencionar que para o cálculo teórico, pela impossibilidade de saber o valor da magnetização de saturação real de cada amostra, optou-se pelo valor da magnetização de

saturação a 300K. Para o valor do calor latente da transformação optou-se por usar um valor constante a 300K obtido na literatura, $Q = 4 \times 10^7 (J/m^3)$ [36]. Deste modo, apesar de Q variar com T , é de esperar que os resultados teóricos (não os mais corretos mas ainda assim perfeitamente) sejam elucidativos e dentro do intervalo esperado.

Na literatura estudada, obtiveram-se valores de $dT_m/dH \approx 0.2K/T$ [69], $1K/T$ [70], e no máximo até $3.5K/T$ [71]. Os nossos valores teóricos estão de acordo, bastantes próximos dos valores obtidos por [37], que determinaram um deslocamento de $dT_m/dH \approx 1.6K/T$ para uma transição a 342 K.

Na Figura 6.12 encontram-se os resultados teóricos e práticos com as respetivas linearizações. Para a amostra 12b não foi possível observar o total do deslocamento pela limitação dos 400 K, e portanto não foi dita em conta na linearização para uma melhor comparação. É notória a tendência no aumento do deslocamento da temperatura à medida que esta aumenta, como se previa teoricamente, sendo portanto uma propriedade intrínseca ao material. O valor absoluto dos resultados práticos é o mais importante a reter, com deslocamentos em intervalos de 6.5 K a pelo menos 20 K, muito superiores aos esperados.

A explicação mais plausível poderá estar nas diferentes composições ao longo do filme. A “cauda” na magnetização após T_c mencionada no ponto 6.2 e também verificável na Figura

6.13 poderá estar relacionada com a heterogeneidade da composição. Ainda assim é de esperar que não seja o único fator a contribuir, uma vez que se verifica que a “cauda” na magnetização é reduzida, o que sugere que as flutuações na composição também mínimas.

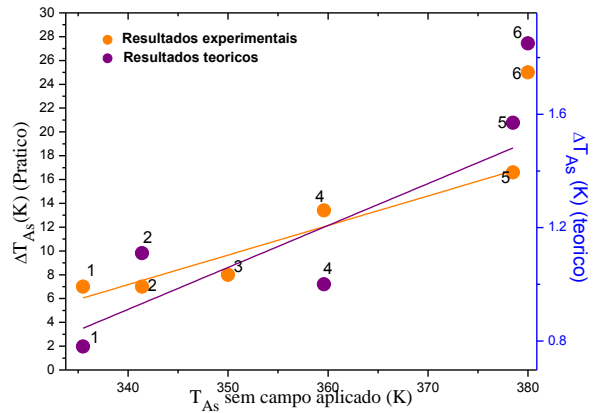
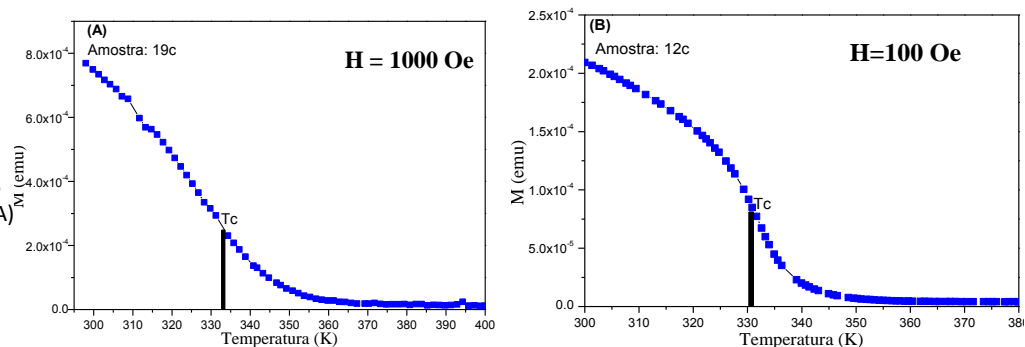


Figura 6.12- Representação gráfica dos resultados teóricos (laranja) e práticos (roxo) do deslocamento da temperatura para as diferentes amostras, com as respetivas linearizações

Tabela 6.6-Valores teóricos e práticos dos deslocamentos da temperatura com as respetivas diferenças de magnetização e valores da transição estrutural para as diferentes amostras.

Amostras	$(T_{As} \pm \Delta T_{As})$ K	$(M \pm \Delta M)$ emu	$(\Delta T \pm \Delta \Delta T)$ K (teórico) $H = 1T$	$(\Delta T \pm \Delta \Delta T)$ K (experimental) $H = 1T$
1 (19c)	(335.5 ± 0.35)	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.78 ± 0.17	6.5 ± 0.71
2 (18c)	(341.5 ± 0.40)	$(8.9 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	1.17 ± 0.13	6.8 ± 0.78
3 (26b)	(352.0 ± 0.39)		–	8.0 ± 0.77
4 (16a1)	(359.7 ± 0.37)	$(7.6 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	1.00 ± 0.20	13.4 ± 0.76
5 (12c)	(378.5 ± 0.43)	$(4.6 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	1.57 ± 0.26	16.6 ± 0.91
6 (12b)	(380.0 ± 0.45)	$(5.6 \pm 0.7) \times 10^{-4}$	1.85 ± 0.47	>20

Figura 6.13- Gráficos M-T das amostras 16a1 (A) e 12c (B).



6.5- Medidas de magnetização em função da composição

Para o cálculo teórico dos momentos magnéticos foram usadas as equações 4.11, 4.12 e 4.13 previamente apresentada no ponto 4.4. O cálculo experimental consistiu na determinação da magnetização de saturação à temperatura ambiente a partir de curvas B-H obtidas em medidas de VSM. Os resultados encontram-se tabelados na tabela 6.7, com a respetiva representação gráfica (Figura 6.14).

Pela Figura 6.14 verifica-se que os resultados práticos são coerentes com os teóricos quando se faz uma comparação relativa entre amostras, havendo uma clara divisão entre as mesmas. Os maiores momentos magnéticos são explicados pela ausência de acoplamentos anti ferromagnéticos como é verificável pelas composições. Nas amostras 9d, 11d, 12b, 12c e 18c as percentagens de Níquel não são suficientemente elevados para promoverem os deslocamentos dos átomos de Mn para as posições do Ga. Por outro lado nas restantes três amostras com menores momentos verifica-se que em todas se verificam acoplamentos anti-ferromagnéticos.

As amostras 9d, 12d e 13b parecem

apresentar alguns erros nas suas composições tendo em conta a sua concentração eletrónica. Contudo, ao contrario do que se sucede com a variação de T_m em função da concentração eletrónica, neste caso é possível variar a concentração eletrónica sem alterar significativamente os seus momentos.

Numa comparação quantitativa, os resultados falham, não havendo concordância entre resultados práticos e previsões teóricas. Uma primeira causa poderá estar associada aos erros experimentais, contudo o erro associado calculado não é suficiente para colmatar as diferenças. Uma segunda explicação poderá vir do carater quase amorfo das amostras e da predominância da austenite sobre a martensite. Pelo facto de serem filmes quase amorfos, apresentam uma simetria estrutural elevada e, conseqüentemente, mais facilmente magnetizada. A acrescentar a estas explicações, podemos também dizer que a desordem

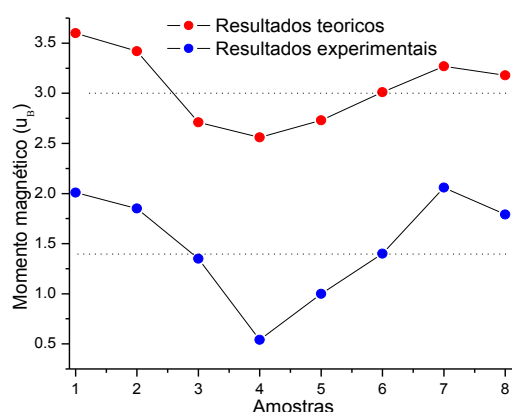


Figura 6.14-Valores teóricos e práticos dos momentos magnéticos para as respetivas amostras. Numeração de acordo com a tabela 6.7.

Tabela 6.7-Tabela com os valores dos momentos magnéticos teóricos e práticos com os respectivos acoplamentos, anti (AM) e ferromagnéticos (FM).

Amostras	%Ni	%Mn	%Ga	% FM	% AM	M ($\mu_B \sqrt{f} \cdot u$) (teórico)	M ($\mu_B \sqrt{f} \cdot u$) (experimental)	Variação relativa (%)
1 (9d)	51.9	21.1	27	21.1	0	3.6	2.01±0.4	44
2 (11d)	55.3	19.7	25	19.7	0	3.42	1.85±0.17	46
3 (12d)	57.1	21.2	21.7	17.9	3.2	2.71	1.35±0.2	50
4 (13b)	57.8	20.9	21.3	17.2	3.7	2.56	0.54	78
5 (19c)	56.5	22.2	21.3	18.5	3.7	2.73	1.00±0.21	63
6 (18c)	57.6	16.8	25.6	17.4	0	3.01	1.40±0.14	34
7 (12b)	55.7	18.6	25.7	18.6	0	3.27	2.06±0.3	37
8 (12c)	57	18	25	18	0	3.18	1.79±0.32	43

térmica apresenta um contribuição fundamental, uma vez que, os calculos teóricos não têm em consideração essa mesma desordem.

6.5- Imagiologia Térmica

Deste trabalho também fez parte um estudo exploratório sobre imagiologia térmica, utilizando-se para o efeito a camara térmica “FLIR”, com o qual se pretende estudar e compreender fenómenos associados ao efeito magnetocalórico proveniente das transições de fase a cima estudadas. De uma forma muito simplificada, o efeito magnetocalórico manifesta-se pela orientação dos momentos magnéticos e consequente diminuição da entropia do sistema quando aplicado um campo magnético. A esta variação de entropia corresponde um fluxo térmico que pode ser observado pela camara térmica.

Uma vez que foi a primeira vez que se trabalhou com a camara térmica, desde logo se observaram problemas associados à obtenção das imagens. Um primeiro problema surge da dificuldade em saber corretamente o valor da emissividade do Ni_2MnGa (input da camara térmica) e consequentemente dificuldades na leitura real da temperatura. Um segundo problema está associado a fenómenos do meio envolvente ao filme que possam influenciar a leitura da temperatura, como por exemplo deslocamentos de ar e fenómenos de refletividade. Numa primeira tentativa de eliminar o problema da emissividade pensou-se em pintar de preto as superfícies dos filmes por forma a obter uma emissividade 1. Contudo, como se observa pelas imagens da Figura 6.15, o pintar de preto com uma caneta de feltro alterou os valores reais da superfície do filme obtendo-se diferenças até seis graus na superfície.

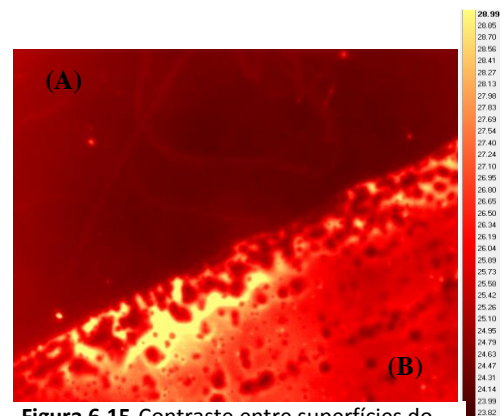


Figura 6.15-Contraste entre superfícies do filme. Filme sem tinta (A). Filme pintado (B).

Tendo em conta estes problemas, pensou-se num dispositivo simples (Figura 6.16) que permitisse a visualização do filme sem problemas do meio envolvente ao filme e que fosse possível a monitorização da temperatura real sem o recurso a métodos invasivos (tintas, sprays). A amostra (1) é colocada sobre um bloco metálico (2) que por sua vez é aquecido com um recurso

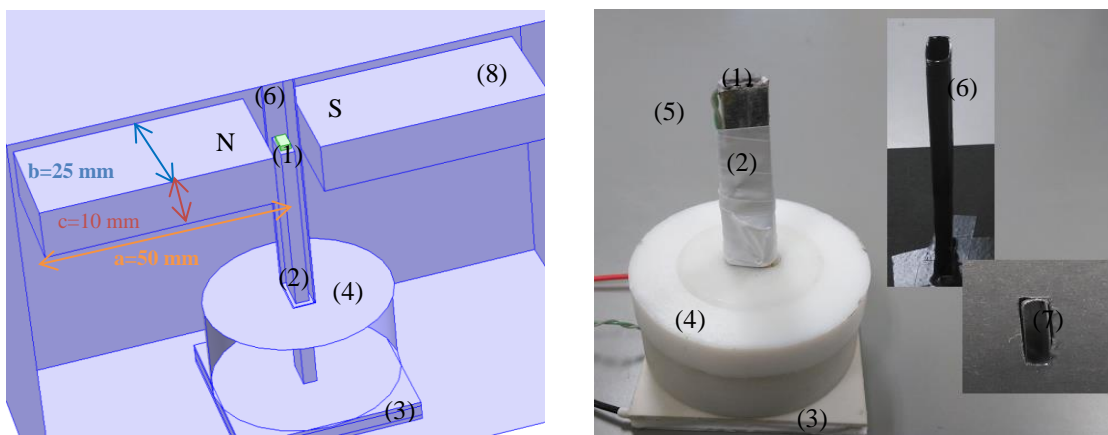


Figura 6.16-Desenho gráfico do dispositivo (A). Dispositivo real (B). A numeração representa os objetos mencionados no texto. Os números em mm representam o comprimento do magnete.

a um *Peltier* (3). O bloco (4) tem como principal funcionalidade a estabilização do bloco metálico fundamental para evitar perturbações no filme. O problema na medição da temperatura é resolvido ao colocar um termopar (5) por debaixo da amostra por forma a se fazer uma leitura de temperatura independente da camara térmica. A influência do meio envolvente é eliminada através de um tubo preto feito em cartolina inserido em volta do bloco metálico (6), isolando o filme do exterior. Desta forma a camara “apenas” vê o filme a partir secção da cartolina demonstrada em (7).

Ou outro problema surge com a forma de aplicação do campo magnético à amostra. Em projeto pensamos que deverá ser feito com recurso a um *halbach*. Por forma a aplicar um campo magnético foi concebida uma estrutura maciça que suportasse dois magnetos dispostos frente a frente (8). A escolha dos magnetos foi feita tendo em conta: o espaço entre a lente objetiva da câmara e a base do microscópio; o valor do campo; e a uniformidade do mesmo. O espaço entre a base dos microscópio e o filme é limitada a 7 centímetros devido à distância focal de 2 centímetros da lente (Figura 6.17). Esta distância é limitativa na medida em que magnetos com alturas de face elevadas ($c > 30$ mm) impossibilitam obter campo zero na amostra depois da sua remoção. Para além disto exigiriam um bloco metálico com um elevado comprimento e consequentemente maior instabilidade da temperatura. Pela oferta de mercado optou-se pelo uso do magneto com dimensões esquematizadas na Figura 6.16.

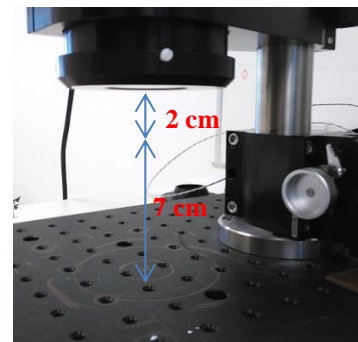


Figura 6.17-Distância entre a base e a lente do microscópio.

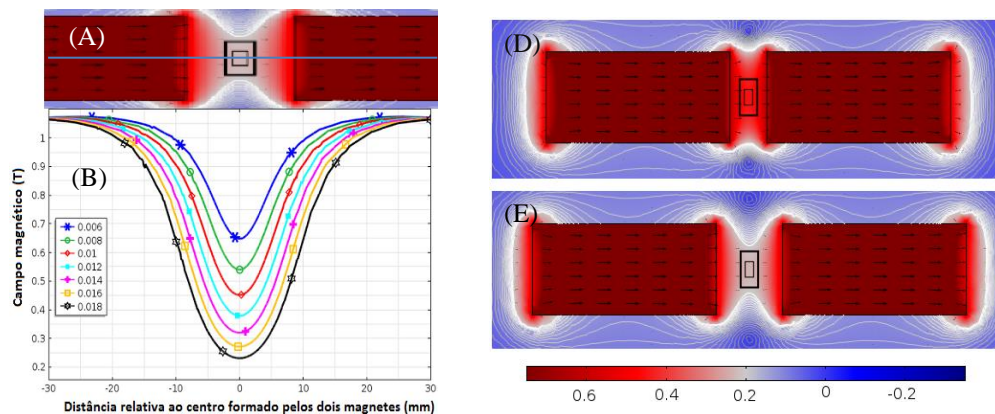


Figura 6.18- Variação do campo ao longo da linha a azul para diferentes distâncias (B). Vista de cima entre dois magnetos distanciado de 18mm (D) e 10 mm (E).

Foram feitas simulações usando o software COMSOL Multiphysics®, com o intuito de estudar a variação do campo em função da distância entre magnetos (Figura 6.18) e a sua uniformidade. A simulação foi feita ao longo da curva a azul (representada na Figura 6.18 A), para diferentes distâncias entre magnetos.

Pela figura 6.18, observa-se uma significativa diferença na intensidade do campo à medida que a distância aumenta, com um intervalo de variações de 6.5 a 2.4T, e uma uniformidade que se verifica numa distância de 2 mm relativamente ao centro formado pelos

magnetos (Figura 6.18). Na Figura 6.18 C) e D) é possível observar a variação espacial do campo ao longo da zona entreferro para distâncias de 10 mm e 18 mm respetivamente. Verifica-se que para uma distância de 18 mm a uniformidade do campo se mantém apenas no centro do entreferro, mantendo-se relativamente constante para 10 mm. A escolha da distância entre os magnetos foi limitada a um valor mínimo de 10 mm devido à espessura do conjunto bloco metálico e cartolina.

A Figura 6.19 representa a simulação da animação com os valores de temperatura e campo magnético. Foi feita uma simulação para uma temperatura de Curie de 333 K, com um espaçamento entre magnetos de 10mm.

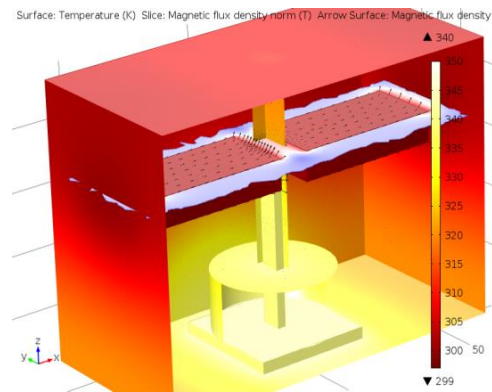


Figura 6.19- Simulação térmica e magnética do sistema.

Relativamente aos dados obtidos ainda são bastante dúbios. Pela figura 6.20, observa-se o perfil da temperatura em função do tempo. Com a aplicação do campo observa-se um aumento na temperatura e com a remoção um decréscimo. Contudo a origem da variação térmica não é clara. Fizeram-se testes de despistagem com substituição dos magnetos por blocos de alumínio e também se observou variações de temperatura. A simples aproximação da mão também faz variar a temperatura lida pela camara.



Figura 6.20- Variação da temperatura com aplicação e remoção do campo.

Pela dificuldade em explicar a variação térmica, e ainda dificuldades associadas ao movimento do magneto, optou-se por elaborar um sistema mais eficiente.

Neste novo sistema (Figura 6.21), a fonte do campo magnético será um *halbach* que permitirá campos de 1T uniformes numa área circular com um diâmetro de 3cm. Por forma a aumentar o espaço de trabalho, a camara térmica é elevada em altura e numa mesa micrométrica é montado um suporte para amostra. O suporte da amostra consiste numa proteção de teflon,

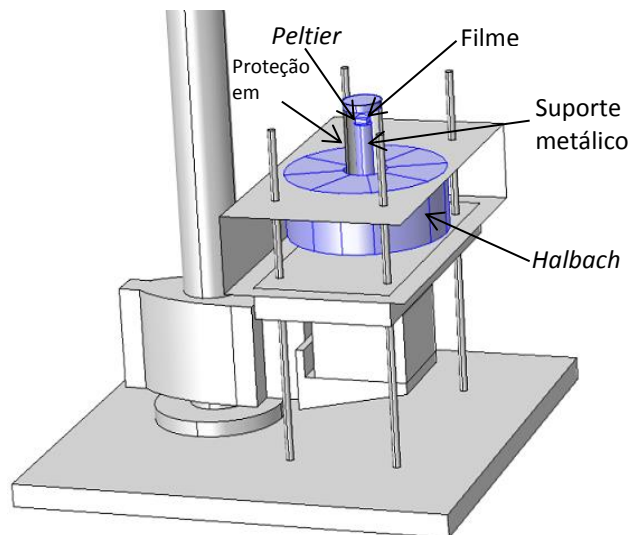


Figura 6.21-Prototipo final.

um *Peltier* e um bloco metálico que ajudará a conduzir o calor na parte oposta do *Peltier*. A amostra é aquecida diretamente no *Peltier* sendo este ajustado ao tamanho da mesma. Retirou-se o bloco metálico uma vez que o controlo da temperatura não é o mais eficiente. O *halbach* será movimentado eletronicamente para evitar instabilidades.

Capítulo 7 – Conclusão

Ao longo deste trabalho estudou-se a transição martensítica em filmes finos quase amorfos de $\text{Ni}_{2+x+y}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}_{1-y}$ através da caracterização magnética e elétrica. Foi também feito um estudo exploratório de imagiologia térmica, com vista à visualização do efeito magnetocalórico.

Pela análise de difração de raios-x, verificou-se a coexistência das duas fases presentes à temperatura ambiente, como seria de esperar, com uma maior contribuição da fase austenítica. Excetuando a amostra 9a todas as restantes apresentam um elevado reduzido nível de cristalinidade.

Relativamente às medidas de magnetização em função da temperatura, observou-se uma única transição que corresponderá à transição magnética. Observou-se uma variação contínua da magnetização sem variações repentinas o que sugere que a parte estrutural tem pouca importância.

Por forma a estudar a transição martensítica foram feitos ciclos resistivos em função da temperatura. Nas curvas de resistividade das amostras 19c, 18c, 26b e 16a1 observou-se um único ponto de alteração na curva R-T. Estes resultados levam a crer que para estas amostras as duas transições se encontram acopladas ao contrário do que se observa nas amostras 12b e 12c. Excetuando na amostra 19c, que apresenta uma transição aos 365 K, não foi possível a observação das transições completas devido a limitações de carácter experimental.

Sabendo que existem dois fatores que influenciam a transição, tensões biaxiais locais impostas pelo substrato e o carácter quase amorfo dos filmes, calcularam-se as tensões por forma a tentar estabelecer uma comparação entre as duas. Para as amostras 18c, 19c e 20c, concluiu-se que as tensões impostas pelo substrato não são suficientes para se observar diferenças entre T_c e T_m tão elevadas. A explicação é atribuída ao carácter quase amorfo dos filmes. Na amostra 20c, é possível observar saltos abruptos na resistência elétrica após a transição, que podem ser atribuídos às mudanças estruturais do filme à medida que se aumenta a temperatura. Uma vez que a amostra apresenta uma reduzida espessura, estes saltos são mais facilmente observáveis.

No estudo da transição em função do tempo, observou-se uma elevada histerese no primeiro ciclo R-T das amostras 18c, 26b, 16a1, 20c e 12C. Com os sucessivos ciclos observou-se a diminuição das histereses e um aumento contínuo da resistência elétricas nas amostras 18c e 26b. Pelo contrário, na amostra 16a1 os sucessivos ciclos mostraram uma diminuição contínua da resistência e, tal como nos dois casos anteriores uma diminuição muito grande da histerese. Colocou-se a possibilidade dos sucessivos ciclos térmicos influenciarem a estrutura das amostras e por conseguinte a resistência das amostras. Medidas de Raio-x amostraram que após as ciclagens na amostra 18c, o máximo correspondente à austenite desapareceu, não se observando o surgimento de novos máximos mantendo-se uma estrutura global quase amorfa. No caso da amostra 20c o difractograma do raio-x não mostrou qualquer máximo que se possa indexar ao filme, apenas se observou os máximos correspondentes ao substrato. Por último, na amostra 16a1, onde seria de esperar um aumento da percentagem de austenite em detrimento da

martensite observou-se o desaparecimento de todos os máximos do difractograma anterior e uma ausência de novos picos.

Por fim, as medidas de magnetização estão de acordo numa variação relativa entre as amostras, havendo uma diferença nos valores absolutos entre resultados teóricos e práticos em cerca de 50%. Esta diferença nos valores absolutos é atribuída essencialmente à ausência da fase martensite e ao carácter quase amorfo dos filmes.

Como trabalho futuro propõe-se o estudo da transição estrutural e continuar o estudo das propriedades de transporte por forma a esclarecer a causa das histereses térmicas, da variação resistiva com os sucessivos ciclos e dos efeitos temporais os quais poderão desempenhar um papel muito importante nas propriedades destes materiais. A microscopia de força atómica térmica será importante para o estudo local as transições de fase e assim poder fazer estudos de mapeamento térmico da superficial.

Como dito inicialmente, uma característica muito importante do Ni_2MnGa é o seu efeito magnetocalórico. O Ni_2MnGa é um material com elevadas potencialidades efeito devido à possibilidade de se obterem as transições estruturais e magnéticas acopladas como verificado nas amostras 19c, 20c, 18c, 26b e 16a1. Como trabalho futuro, propõe-se o estudo do efeito magnetocalórico em filmes usando a câmara de infra-vermelho de modo a saber qual a quantidade de calor envolvido na transformação e fazer estudos estatísticos e de mapeamento dos filmes e projetar possíveis aplicações.

Capítulo 8 – Bibliografía

- [1] M. Schwartz, *Smart Materials*: Taylor & Francis, 2008.
- [2] A. Sozinov, A. A. Likhachev, and K. Ullakko, "Magnetic and magnetomechanical properties of Ni-Mn-Ga alloys with easy axis and easy plane of magnetization," 2001, pp. 189-196.
- [3] S. A. Wilson, R. P. J. Jourdain, Q. Zhang, R., *et al.*, "New materials for micro-scale sensors and actuators: An engineering review," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 56, pp. 1-129, 6/21/ 2007.
- [4] Y. Zhang, R. A. Hughes, J. F. Britten, P. A. Dube, *et al.*, "Magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga thin films under concurrent magnetostructural and Curie transitions," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, pp. -, 2011.
- [5] National Instruments :<http://digital.ni.com/public.nsf/allkb/9BB2417C09C4D08786256BE9007D7B55>. Online: Visitado a 15 de Setembro de 2014.
- [6] Windmill Software LTD : <http://www.windmill.co.uk/handshaking.html>. Online: Visitado a 15 de Setembro de 2014
- [7] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*: Cambridge University Press, 2010.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*: Wiley, 2004.
- [9] J. Stöhr and H. C. Siegmann, *Magnetism: From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*: Springer, 2007.
- [10] N. J. Turro, V. Ramamurthy, and J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*: University Science Books, 2009.
- [11] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*: Springer, 2003.
- [12] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Applications*: Cambridge University Press, 2010.
- [13] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*: OUP Oxford, 2001.
- [14] L. Kantorovich, *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*: Saunders College, 1976.
- [16] U. Mizutani, *Introduction to the Electron Theory of Metals*: Cambridge University Press, 2001.
- [17] J.W.F. Dorleijn, "Electrical conduction in ferromagnetic metals," *The DART-Europe E-theses Portal*, 1977-03-02.
- [18] H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics, Second Edition*: Taylor & Francis, 1997.
- [19] Alexey T. Zayak, "A first-principles investigation of the magnetic, structural and dynamic properties of NiMnGa", *Universidade Duisburg-Essen Standort Essen 1/6/ 2004*.
- [20] J. P. Liu, E. Fullerton, O. Gutfleisch, and D. J. Sellmyer, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*: Springer Science+Business Media, LLC, 2010.
- [21] G. Pirge, C. V. Hyatt, and S. Altıntaş, "Characterization of NiMnGa magnetic shape memory alloys," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 155–156, pp. 1266-1272, 11/30/ 2004.
- [22] J. Wang and C. Jiang, "Single-crystal growth of NiMnGa magnetic shape memory alloys," *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, pp. 865-869, 2/15/ 2008.
- [23] G. Pirge, A. Hacıoglu, M. Ermis, and S. Altintas, "Determination of the compositions of NiMnGa magnetic shape memory alloys using hybrid evolutionary algorithms," *Computational Materials Science*, vol. 45, pp. 189-193, 3// 2009.
- [24] S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U. K. Röbber, O. Heczko, J. Buschbeck, *et al.*, "Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily," *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 053029, 2011.
- [25] K. S. Ishida, R. N. Kainuma, *et al.* "Ferromagnetische Formgedächtnislegierung und deren Anwendung Ferromagnetic shape memory alloy and its application," ed: Google Patents, 2011.
- [26] J. Tillier, D. Bourgault, *et al.*, "Martensite structures and twinning in substrate-constrained epitaxial Ni–Mn–Ga films deposited by a magnetron co-sputtering process," *Physics Procedia*, vol. 10, pp. 168-173, // 2010.
- [27] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz, and S. Fähler, "Stress induced martensite in epitaxial Ni–Mn–Ga films deposited on MgO(001)," *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. -, 2008.
- [28] J. Buschbeck, R. Niemann, O. Heczko, M. Thomas, L. Schultz, and S. Fähler, "In situ studies of the martensitic transformation in epitaxial Ni–Mn–Ga films," *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 2516-2526, 5// 2009.
- [29] A. L. Roytburd, T. S. Kim, Q. Su, J. Slutsker, and M. Wuttig, "Martensitic transformation in constrained films," *Acta Materialia*, vol. 46, pp. 5095-5107, 9/1/ 1998.
- [30] I. R. Aseguinolaza, I. Orue, A. V. Svalov, K. Wilson, P. Müllner, J. M. Barandiarán, *et al.*, "Martensitic transformation in Ni–Mn–Ga/Si(100) thin films," *Thin Solid Films*, vol. 558, pp. 449-454, 5/2/ 2014.
- [31] V. A. Chernenko, V. L'vov, J. Pons, and E. Cesari, "Superelasticity in high-temperature Ni–Mn–Ga alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 2394-2399, 2003.
- [32] V. A. Chernenko, V. A. L'vov, S. P. Zagorodnyuk, and T. Takagi, "Ferromagnetism of thermoelastic martensites: Theory and experiment," *Physical Review B*, vol. 67, p. 064407, 02/07/ 2003.
- [33] H. Gavrilă, V. Ionita, "CRYSTALLINE AND AMORPHOUS SOFT MAGNETIC MATERIALS AND THEIR APPLICATIONS – STATUS OF ART AND CHALLENGES," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 4, No. 2, June 2002, p. 173 - 192.
- [34] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, and A. Labarta, "Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys," *Physical Review B*, vol. 68, p. 094401, 09/03/ 2003.
- [35] J. Marcos, A. Planes, L. Mañosa, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, *et al.*, "Magnetic field induced entropy change and magnetoelasticity in Ni-Mn-Ga alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 224413, 12/18/ 2002.

- [36] A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, et al, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, *et al.*, "Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 1113-1120, 01/01/ 1999.
- [37] J. Franse, V. Eremenko, and V. Sirenko, *Smart Materials for Ranging Systems*: Springer, 2006.
- [38] K. Tomoyuki and F. Takashi, "Effects of magnetic field on martensitic transformations," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 165, p. 012051, 2009.
- [39] V. V. Khovaylo, V. D. Buchelnikov, R. Kainuma, V. V. Koledov, M. Ohtsuka, V. G. Shavrov, *et al.*, "Phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ with a high Ni excess," *Physical Review B*, vol. 72, p. 224408, 12/07/ 2005.
- [40] V. A. Chernenko, "Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys," *Scripta Materialia*, vol. 40, pp. 523-527, 2/5/ 1999.
- [41] V. V. Khovailo, V. Novosad, T. Takagi, D. A. Filippov, et al, "Magnetic properties and magnetostructural phase transitions in $\text{Ni}_{2+x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ga}$ shape memory alloys," *Physical Review B*, vol. 70, p. 174413, 11/11/ 2004.
- [42] P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo, *et al.*, "Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 865, 2006.
- [43] S. R. Barman, S. Banik, and A. Chakrabarti, "Structural and electronic properties of Ni_2MnGa ," *Physical Review B*, vol. 72, p. 184410, 11/08/ 2005.
- [44] Y. Nakata and K. Inoue, "First Principle Calculations on Structures and Magnetic Properties in Non-Stoichiometric Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 45, pp. 2661-2664, 2004.
- [45] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, pp. 1745-1755, 08/15/ 1983.
- [46] P. Lázpita, J. M. Barandiarán, J. Gutiérrez, J. Feuchtwanger, V. A. Chernenko, and M. L. Richard, "Magnetic moment and chemical order in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys," *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 033039, 2011.
- [47] P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K. U. Neumann, and K. R. A. Ziebeck, "Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni_2MnGa ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, p. 4715, 1999.
- [48] J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela, and R. M. Nieminen, "Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni_2MnGa ," *Physical Review B*, vol. 67, p. 212405, 06/16/ 2003.
- [49] J. Chen, Y. Li, J.-X. Shang, and H.-B. Xu, "Site Preference and Alloying Effect of Excess Ni in Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloys," *Chinese Physics Letters*, vol. 26, p. 047101, 2009.
- [50] A. Chakrabarti, C. Biswas, S. Banik, R. S. Dhaka, A. K. Shukla, and S. R. Barman, "Influence of Ni doping on the electronic structure of Ni_2MnGa ," *Physical Review B*, vol. 72, p. 073103, 08/05/ 2005.
- [51] M. L. Richard, J. Feuchtwanger, S. M. Allen, R. C. O'Handley, P. Lázpita, J. M. Barandiarán, *et al.*, "Chemical order in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape-memory alloys studied with neutron diffraction," *Philosophical Magazine*, vol. 87, pp. 3437-3447, 2007/08/11 2007.
- [52] J. Svoboda, *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [53] *Deposition and Processing*.
- [54] J. Clarke, et al., *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*: Wiley, 2006.
- [55] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis, Third Edition*: Taylor & Francis, 2000.
- [56] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*: Springer, 1998.
- [57] A. Khurshheed, *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*: World Scientific, 2011.
- [58] C. Suryanarayana and G. Norton, *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*: Springer, 1998.
- [59] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*: Wiley, 2006.
- [60] Keithley Instruments, Inc, "Low Level Measurements Handbook, 6th Edition". 2004
- [61] F.M. Smits, "Measurements of sheet resistivities with four-point probe," *October 15, 1957*
- [62] D. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*: McGraw-Hill Education, 1995.
- [63] J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*: Wiley, 2000.
- [64] G.-H. Rue and H.-K. Kim, "A two-inch dc/rf circular magnetron sputtering gun for a miniature chamber for an in situ experiment," *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, pp. 1616-1621, 1998.
- [65] K. K. Schuegraf, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications*: Noyes Publications, 1988.
- [66] S. Swann, "Magnetron sputtering," *Physics in Technology*, vol. 19, p. 67, 1988.
- [67] D. Pal, K. Mandal, and O. Gutfleisch, "Large negative magnetoresistance in nickel-rich Ni-Mn-Ga Heusler alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, pp. -, 2010.
- [68] J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, et al, "Effect of martensitic transformation and magnetic field on transport properties of Ni-Mn-Ga and Ni-Fe-Ga Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 80, p. 104404, 09/04/ 2009.
- [69] A. González-Comas, E. Obradó, L. Mañosa, A. Planes, V. A. Chernenko, *et al.*, "Premartensitic and martensitic phase transitions in ferromagnetic Ni_2MnGa ," *Physical Review B*, vol. 60, pp. 7085-7090, 09/01/ 1999..
- [70] D. A. Filippov, V. V. Khovailo, *et al.*, "The magnetic field influence on magnetostructural phase transition in $\text{Ni}_{2.19}\text{Mn}_{0.81}\text{Ga}$," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 258-259, pp. 507-509, 3// 2003.
- [71] V. V. Khovailo, T. Takagi, *et al.*, "Magnetic properties of Ni_2MnGa Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition," *Physical Review B*, vol. 65, p. 092410, 02/14/ 2002