

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ALUIZIO JOSÉ SALVADOR

ORDEM QUÍMICO-ESTRUTURAL LOCAL E PROPRIEDADES VIBRACIONAIS
EM FILMES FINOS DE Ni_2MnGa

CURITIBA

2022

ALUIZIO JOSÉ SALVADOR

ORDEM QUÍMICO-ESTRUTURAL LOCAL E PROPRIEDADES VIBRACIONAIS
EM FILMES FINOS DE Ni_2MnGa

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, no Setor de Ciências Exatas, na Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca
Co orientador: Dr. Itamar Tomio Neckel

CURITIBA
2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Salvador, Aluizio José.

Ordem químico-estrutural local e propriedades vibracionais em filmes finos de Ni_2MnGa . / Aluizio José Salvador. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Prof. Dr. Dante Homero Mosca.

Coorientador: Prof. Dr. Itamar Tomio Neckel.

1. Física. 2. Filmes finos. 3. Dispositivos magnéticos. 4. Nanomateriais. I. Mosca, Dante Homero. II. Neckel, Itamar Tomio. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Junior CRB-9/1797

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ALUIZIO JOSE SALVADOR** intitulada: **Ordem químico-estrutural local e propriedades vibracionais em filmes finos de Ni₂MnGa**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 16 de Dezembro de 2022.

Assinatura Eletrônica

16/12/2022 20:13:27.0

DANTE HOMERO MOSCA JÚNIOR
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

19/12/2022 09:27:08.0

WALDEMAR AUGUSTO DE ALMEIDA MACEDO
Avaliador Externo (CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA
TECNOLOGIA NUCLEAR)

Assinatura Eletrônica

17/12/2022 22:43:44.0

RICARDO DONIZETH DOS REIS
Avaliador Externo (CENTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENERGIA
E MATERIAIS)

Assinatura Eletrônica

19/12/2022 15:00:16.0

ADILSON JESUS APARECIDO DE OLIVEIRA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

17/12/2022 11:45:24.0

RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico esta tese à minha Mãe, por nunca ter desistido dos seus filhos, mesmo quando suportando os momentos mais incompreensíveis.

Agradecimentos

O primeiro autor de um trabalho pode ser visto como aquele que reuniu, organizou e moldou contribuições de diversas pessoas, utilizando-se de várias facilidades. Deste modo, mais do que agradecer, utilizo este espaço para reconhecer os ramos que formam a base fundamental desta tese de doutorado:

- À Deus que, mesmo sendo seres tão limitados vivendo num universo tão complexo, nos permite a cada dia aprendermos um pouco mais sobre a natureza;
- À minha mãe, pelos inimagináveis e incomensuráveis esforços para que de maneira alguma eu desistisse... Jamais serei capaz de expressar meu reconhecimento ou retribuir, ainda que uma parcela, tudo que fizera;
- À minha irmã, por sua coragem em enfrentar seus medos e também por estares sempre ao meu lado;
- Ao Prof. Dr. Dante que, ainda com cautela acerca das dificuldades de realização de um trabalho experimental, topou me orientar desde o início do mestrado, estando presente em todas as etapas do meu período de pós graduação. Sem dúvida, minha formação de pesquisador carrega muito da forma como pensa e resolves problemas;
- Ao Dr. Itamar por, além de me possibilitar conhecer, estar e usufruir de todas as facilidades do CNPEM em Campinas como meu co-orientador, me acolheu por um período em sua casa, juntamente com a Sara, o Greg, o Benja, o Coquinho e o Butiá. Minha tese não seria a mesma sem sua colaboração;
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), por todo suporte físico e técnico na produção e caracterização dos filmes finos. Não posso deixar de citar os nomes do Angelo Gobbi, Maria Helena Piazzetta, Carolina Torres, Anderson Bordin, Anderson Okazaki, Otavio Berenguel e Jeovani Brandão;
- Ao Laboratório de Microscopia e ao Laboratório de DRX da UFPR, pelas caracterizações do nosso alvo e dos filmes. Não posso deixar de citar os nomes do Érico, Dr. Daniel Costa e Prof. Dr. Guinther Kellerman;
- Ao Prof. Dr. Ismael Graff por toda ajuda com as simulações dos espectros de absorção de raios X e ao Prof. Dr. José Varalda pelos cálculos das frequências Raman;

- Aos Professores e Pesquisadores Dr. Rodrigo Mossanek, Dr. Guilherme Abreu, Dr. Fabiano Yokaichiya, Dr. Miguel Abbate, Dr. Ricardo D. Reis, Dr. Adilson J. A. de Oliveira e Dr. Waldemar A. A. Macedo pelas valiosas contribuições nos exames de qualificação e final desta tese;
- Aos colegas de laboratório do CNPEM, do laboratório LANSEN e do PPGFis. Com certeza as discussões e conversas feitas com vocês são a parte mais importante do trabalho que não podem nele estar registrada;
- Aos amigos e familiares pelas palavras e gestos, físicos ou remotos, de incentivo e orgulho pela obtenção deste título;
- Ao PPGFis, à CAPES e ao CNPq por todo suporte pessoal, estrutural e financeiro na realização deste projeto.

“Enquanto houver d vidas haverá evolu o.”

RESUMO

A liga de Ni_2MnGa é um material multifuncional, que possui respostas para estímulos mecânicos, térmicos e magnéticos. Em particular, ela atrai interesse científico e tecnológico em virtude do efeito de memória de forma magnética, o qual possibilita o controle da sua elongação em direções específicas através de um campo magnético externo. Essa deformação advém sobretudo do movimento cooperado de fronteiras de fases cristalinas geminadas, estritamente de fases martensíticas ferromagnéticas moduladas, pela reorientação das respectivas variantes cristalográficas. Os desafios a serem superados na produção de nanomateriais com essas características envolvem a escolha tanto de ciclos térmicos como de substratos, que promovam a formação desta fase cristalina específica, com alto grau de ordenamento químico e texturas que permitam a movimentação dos planos atômicos. Os ordenamentos magnéticos e estruturais encontrados em ligas e compostos com estequiometria Ni_2MnGa decorrem de suas estruturas eletrônicas e são sensíveis às desordens químicas tanto do tipo anti-sítio quanto de desvios estequiométricos. Estas alteram o equilíbrio estrutural que pode resultar na formação de diferentes fases cristalinas, as quais tendem a coexistir em temperatura ambiente. Além disso, o domínio do grau de ordenamento químico na produção de filmes finos de Ni_2MnGa é essencial inclusive para o controle da deformação induzida por campo magnético, pelo motivo do movimento das fronteiras geminadas estar essencialmente relacionado às quebras de simetria e distorções nas nuvens eletrônicas. Visando avaliar o efeito de diferentes temperaturas de produção na promoção do ordenamento químico-estrutural de filmes finos com 120 nm e 500 nm de espessura, amostras de Ni_2MnGa foram depositadas sobre substratos de Arseneto de Gálio ($\text{GaAs}(111)$) e vidro bem como foram produzidas na forma de membranas, pela técnica de pulverização catódica. Medidas de Absorção de Raios X (XAS), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman foram utilizadas para investigar o grau de desordem química do tipo anti-sítio, a coexistência de fases cristalinas e a evolução da textura cristalina em função de cada condição de preparação. O ciclo térmico de 300 °C, referente à maior temperatura que os filmes sobre substrato cristalino de $\text{GaAs}(111)$ foram submetidos, resultou numa amostra majoritariamente de simetria cúbica $L2_1$, com orientação cristalina preferencial e uma grande tensão residual. O ordenamento local pôde ser correlacionado com a deformação de longo alcance, sendo um indicativo de uniformidade das tensões residuais induzidas. As medidas de espectroscopia Raman realizadas entre -150 °C e 190 °C revelaram que a configuração dos domínios cristalinos nestes filmes finos com texturização cristalina interfere na movimentação dos planos cristalinos relativos aos modos vibracionais da rede, conseqüentemente afetando a coexistência e as transformações de fases. Nos filmes mais policristalinos obtidos sobre substrato de vidro, a temperatura de pós recozimento de 450 °C foi a que melhor promoveu um ordenamento local da fase cúbica $L2_1$, com valores de tensão residual relativamente mais baixos onde

destacamos a observação de modos de vibração nas medidas realizadas acima da temperatura ambiente. A maior temperatura de pós recozimento neste substrato (600 °C) causou o aumento da fase martensítica retida, a qual pode ou não ser modulada. Os tratamentos térmicos em menores temperaturas de cada substrato resultaram em filmes finos com maiores tensões estruturais e desordens químicas. A membrana, tratada termicamente sem vínculo com substrato, apresentou uma estrutura policristalina comparável à de materiais massivos. Também exibiu uma mistura de fases austenita e martensita em temperatura ambiente e comportamento dos modos vibracionais bem distinto comparado ao dos filmes nos substratos. Todas as amostras revelaram modos Raman ativos que não são característicos da liga ordenada, em especial devido às diferentes fases e parâmetros cristalinos induzidos pelas condições de preparação. Cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade foram bem sucedidos em caracterizá-los, confirmando a sensibilidade da estrutura eletrônica em vista das deformações da célula unitária cúbica tanto isotropicamente quanto do tipo tetragonal. A principal conclusão deste trabalho foi demonstrar que aplicações do Ni_2MnGa em dispositivos de baixa dimensionalidade exigem alto grau de ordenamento químico e estrutural, para melhor aproveitamento das suas propriedades magneto-mecânicas.

Palavras-chaves: nanomaterial, textura cristalina, fases cristalinas, desordem química, dispositivos magneto-mecânicos.

ABSTRACT

The Ni₂MnGa alloy is a multifunctional material, which has responses to mechanical, thermal and magnetic stimuli. In particular, it attracts scientific and technological interest due to the magnetic shape memory effect, which makes it possible to control its elongation in specific directions through an external magnetic field. This deformation comes mainly from the cooperative movement of twin boundaries, strictly of the modulated ferromagnetic martensitic phase, by the reorientation of the respective crystallographic variants. The challenges to be overcome in the production of nanomaterials with these characteristics involve choosing both thermal cycles and substrates that promote the formation of this specific crystalline phase, with a high degree of chemical order and textures that allow the movement of atomic planes. The magnetic and structural orders found in alloys and compounds with Ni₂MnGa stoichiometry derive from their electronic structures and are sensitive to chemical disorders of both the antisite type and stoichiometric deviations. These alter the structural equilibrium that can result in the formation of different crystalline phases, which tend to coexist at room temperature. In addition, mastering the degree of chemical ordering in the production of Ni₂MnGa thin films is essential even for the control of the magnetic-field-induced strain, because the movement of twinned boundaries is essentially related to symmetry breaking and distortions in electronic clouds. In order to evaluate the effect of different production temperatures in promoting the chemical-structural ordering of 120 nm and 500 nm thin films thickness, samples of Ni₂MnGa were deposited on substrates of Gallium Arsenide (GaAs(111)) and glass as well as were produced in the form of free-standing films, by the sputtering technique. Measurements of X-Ray Absorption (XAS), X-Ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy were used to investigate the degree of antisite chemical disorder, the coexistence of crystalline phases and the evolution of the crystalline texture as a function of each preparation condition. The thermal cycle of 300 °C, referring to the highest temperature that the films on crystalline substrate of GaAs(111) were subjected, resulted in a sample mostly of cubic symmetry L2₁, with preferential crystalline orientation and a large residual stress. The local ordering was correlated with the long-range strain, being an indication of the uniformity of the induced residual stresses. Raman spectroscopy measurements performed with sample temperatures varying from -150 °C to 190 °C revealed that the configuration of the crystalline domains in these thin films with crystalline texture interferes with the movement of the crystalline planes relative to the vibrational modes of the lattice, consequently affecting the phases coexistence and transformations. In the more polycrystalline films obtained on glass substrate, the post-annealing temperature of 450 °C was the one that best promoted a local ordering of the cubic phase L2₁, with relatively lower residual stress values where we highlight the observation of vibrational modes in measurements performed above room temperature. The higher post-annealing temperature on this substrate

(600 °C) caused an increase in the retained martensitic phase, which may or may not be modulated. The thermal treatments at lower temperatures of each substrate resulted in thin films with higher structural stresses and chemical disorders. The free-standing film, thermally treated without bonding to the substrate, presented a polycrystalline structure comparable to that of massive materials. It also exhibited a mixture of austenite and martensite phases at room temperature and very different behavior of the vibrational modes compared to films on substrates. All samples revealed active Raman modes that are not characteristic of the ordered alloy, especially due to the different phases and crystalline parameters induced by the preparation conditions. Calculations based on the Density Functional Theory were successful in characterizing them, confirming the sensitivity of the electronic structure in view of deformations of the cubic unit cell both isotropically and tetragonally. The main conclusion of this work was to demonstrate that applications of Ni₂MnGa in low-dimensional devices require a high degree of chemical and structural ordering, for a better use of its magneto-mechanical properties.

Key-words: nanomaterial, crystalline texture, crystalline phases, chemical disorder, magneto-mechanical devices.

Lista de ilustrações

- Figura 1 – Medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos externos, no processo de resfriamento da amostra. A mudança abrupta na magnetização em $T = 202$ K remete a transformação de fase de uma estrutura cúbica homogênea em altas temperaturas para uma estrutura tetragonal inomogênea espacialmente em baixas temperaturas. A transformação é reversível no processo de aquecimento, com desprezíveis histereses térmicas. Adaptado de [1]. 27
- Figura 2 – (a) Representação do formato da nuvem eletrônica dos elétrons $3d$ do Ni no plano cristalino (110), a qual é moldada pelas diferentes interações com os átomos vizinhos de Mn e Ga. (b) Amortecimento incompleto do modo acústico transversal TA_2 , relacionado ao seu decréscimo de energia em torno do vetor de onda $\xi[\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0]$, o qual também induz um pico na susceptibilidade magnética. (c) Densidade de estados vibracionais (VDOS) ao longo da direção [110], indicando a região de frequências dominada por cada átomo. Figuras adaptadas das Referências [2] e [3]. 28
- Figura 3 – Planos cristalográficos (010) da fase cúbica $L2_1$ e fases martensíticas com diferentes perfis. Na fase tetragonal não modulada (NM) as variantes martensíticas possuem a mesma direção ao longo da estrutura, enquanto que nas fases moduladas, as direções dessas variantes alternam-se de maneira periódica. A nomenclatura dessas modulações relaciona-se o número de camadas atômicas a partir do qual as direções das variantes começam a repetir-se. Adaptado de [4] 30
- Figura 4 – Diagrama esquemático mostrando o tipo de acoplamento magnético dos átomos de Mn com átomos de Mn ordenados (Mn/Mn) e com átomos de Mn ocupando as posições do Ga (Mn/Ga) e Ni (Mn/Ni). A inversão na interação se dá pela mudança que essas desordens acarretam na distância interatômica d , representado pela sua razão com o raio atômico r . Figura adaptada da Ref. [5]. 32

Figura 5 – Resultados obtidos na primeira observação experimental do efeito de memória de forma magnética para a liga de Ni ₂ MnGa. A deformação da barra retangular na direção [001] foi medida em função de um campo externo H , paralelo e perpendicular a direção da medida. (a) Para $T > T_M$ a amostra encontra-se na fase austenítica e a deformação observada é atribuída ao efeito magnetostrictivo. (b) Em $T < T_M$, a amostra compõe-se de fase martensítica, resultando numa deformação muito maior do que o esperado pelo efeito magnetostrictivo. Adaptado de [6].	33
Figura 6 – (a) Ilustração da disposição de uma amostra contendo mistura de fases de alta simetria (austenita) e baixa simetria induzida (martensita), com indicação das fronteiras geminadas e de fase. (b) Efeito do campo magnético externo na fase martensita. As variantes cujas magnetização é menor do que a energia Zeeman, tendem a se alinhar ao campo externo.	34
Figura 7 – Um cantiléver de Si é recoberto com uma camada de Ni ₂ MnGa, obtendo uma região de atuação maior que 10 μm numa haste com espessura de 5 μm [7].	36
Figura 8 – (a) Esquemática de um conversor de energia mecânica em energia elétrica, baseado em materiais com memória de forma magnética. (b) Corrente elétrica induzida, medida por uma vibração senoidal com frequência de 19,1 Hz, gerada pelo cantiléver.	36
Figura 9 – Ilustração do processo de deposição de um filme fino a partir de um <i>DC Magnetron Sputtering</i> . O dispositivo fica inserido numa câmara de vácuo com pressões em torno de 10^{-7} Torr.	44
Figura 10 – Sistema de deposição comercial <i>AJA International</i> , pertencente ao LNLS. A figura mostra a câmara principal de vácuo aberta, com a indicação dos principais elementos.	45
Figura 11 – Deposição dos filmes nos substratos rígidos. (a) Antes e depois do processo de deposição. Também são identificados o porta amostra, os substratos e as presilhas utilizadas para fixação destes no porta amostra. (b) Imagem capturada durante o processo de produção de um dos filmes finos. A figura indica as resistências elétricas que mantém o substrato a 300 °C durante a deposição, assim como determina a temperatura de pós recozimento. O alvo está a uma distância de 40 cm do porta amostra, indicado pela região onde se forma o plasma.	46

Figura 12 – Deposição das membranas. (a) Substratos de vidro com uma fina de camada de fotoresiste, fixados ao porta amostra do <i>sputtering</i> . (b) Após a deposição, o conjunto vidro/fotoresiste/filme é imerso em uma solução de acetona (c) para dissolução do fotoresiste, até que a membrana de Ni ₂ MnGa se desprenda do substrato e flutue, sendo capturada e armazenada.	48
Figura 13 – a) Plano cristalino (200) numa estrutura cúbica. Os vetores \vec{K}_0 , \vec{K} e \vec{Q} pertencem ao mesmo plano. b) Nesta condição, \vec{Q} pode sondar as distâncias interplanares da família {010}. c) A partir da determinação das distâncias interplanares, é possível obter informações estruturais sobre a rede, como parâmetro de rede da célula unitária $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	49
Figura 14 – a) Definição dos ângulos ϕ e ψ em relação a amostra. b) O ângulo θ é mantido fixo na interferência construtiva de um plano escolhido, enquanto uma varredura dos ângulos ϕ e ψ é feita.	50
Figura 15 – Goniômetro do equipamento BRUCKER D8 DISCOVER, com indicação das principais direções angulares.	51
Figura 16 – Orientação da família de planos {110} em relação ao plano (111). (a) Para um valor de ϕ inicial, (b) para $\phi + 120^\circ$ e (c) para $\phi + 240^\circ$	51
Figura 17 – Regiões de um espectro de absorção de raios X para a borda K do átomo absorvedor de Mn, na liga de Ni ₂ MnGa. O átomo absorvedor é representado em violeta e os átomos espalhadores em cinza. <i>Pré borda (I)</i> : os fótons de raios X incidentes não tem energia suficiente para excitar o elétron alvo, resultando num coeficiente de absorção aproximadamente nulo. <i>Borda de absorção (II)</i> : a região XANES é caracterizada pelo momento em que os fótons incidentes passam a ter energia suficiente para excitar o elétron alvo. O resultado é o início de emissão de radiação fluorescente, resultando no abrupto aumento no coeficiente de absorção $\mu(E)$. Após ser ejetado, o fotoelétron pode ser retroespalhado pelos átomos vizinhos próximos. A interação entre o fotoelétron e o fotoelétron retroespalhado é responsável pelas oscilações acima da borda de absorção. <i>Oscilações</i> : (III) se o fotoelétron e o fotoelétron restroespalhado estão em fase, ocorrem um máximo no sinal, porém, (IV) se ambos encontram-se fora de fase, um mínimo é observado na oscilação do coeficiente de absorção [8].	53

Figura 18 – (a) Disposição das duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn da posição $(1/2, 1/2, 1/2)$. A primeira esfera é formada por 8 átomos de Ni nas posições $(1/4, 1/4, 1/4)$. Os 3 átomos de Ga pertencentes a segunda esfera de coordenação, encontram-se nas posições $(0, 0, 0)$. As funções $\chi(k)$ referentes a estes primeiros vizinhos foram geradas no programa Artemis com $k - weight$ (b) k , (c) k^2 e (d) k^3 . A utilização de diferentes $k - weight$ pode ser útil na análise de esferas de coordenação mais distantes do átomo absorvedor, pois tem o efeito de amplificar o espectro na extremidade alta- k . Como as oscilações se atenuam rapidamente após a borda, a ponderação k é uma maneira de tornar visíveis as oscilações de alto k em um gráfico. . . .	56
Figura 19 – Aplicação da transformação de Fourier nas componentes $\chi(k)$ da Fig. 18.	57
Figura 20 – Diagrama esquemático geral da estação experimental XAFS1, instalada no LNLS/CNPEM em Campinas - SP.	58
Figura 21 – Irradiação dipolar a partir do átomo absorvedor, devido a incidência de um feixe de raios X linearmente polarizado.	59
Figura 22 – Relações de dispersão da frequência em função do vetor de onda na primeira zona de Brillouin para (a) o caso da célula monoatômica da Eq. 2.13 e para (b) a célula diatômica da Eq. 2.14.	62
Figura 23 – (a) Curvas de dispersão de fônons considerando o vetor de onda na direção $[110]$. A comparação com a respectiva Densidade de Estados Vibracionais, permite identificar qual átomo domina cada espaço de frequências. (b) Estrutura cristalina $L2_1$ da liga de Ni_2MnGa , com flechas azuis indicando a direção de vibração dos átomos de Ni, que formam o modo óptico T_{2g} . Os gráficos e imagens dessa Figura foram reproduzidos da Ref. [2].	63
Figura 24 – Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman. Os níveis de vibração mais baixo e excitado do estado fundamental estão representados por m e n , respectivamente. O estado virtual não é um estado real e sua energia é determinada pela energia do fóton incidente.	65
Figura 25 – Figuras de pólo da família de planos $\{110\}$. As reflexões correspondentes aos filmes finos e ao substrato, são indicadas pelos pentágonos verdes e pelas estrelas rosas, respectivamente. Uma total varredura do ângulo ϕ é realizada em valores específicos de ψ , que variam entre 0 e 40° , com passo de 1° . O valor de 2θ é escolhido de forma a maximizar a intensidade da reflexão (110) em cada amostra. Cada ponto $P(r, \theta)$ do gráfico polar é correspondente a intensidade da reflexão da família de planos $A\{110\}$ $I(\psi, \phi)$	69

Figura 26 – <i>Esquerda:</i> Átomos de As em verde representando a terminação da superfície (111) do substrato de GaAs(111) e átomos de Ni da liga de Ni ₂ MnGa pertencentes ao plano (111). <i>Direita:</i> as direções cristalográficas destes planos podem estar paralelas ou deslocadas por 60° na direção de ϕ	70
Figura 27 – Difratomogramas de raios X em varredura $\theta - 2\theta$ na (a) maximização de um dos planos da família {110} em $\phi = 31,06^\circ$ e $\psi = 36,85^\circ$, e (b) na maximização da reflexão de planos (111) do substrato de GaAs.	71
Figura 28 – Quadro ilustrativo contendo o difratograma de raios X com $\psi = 37^\circ$ à esquerda e uma esquematização para identificação das famílias de planos {110} de ambos filme e substrato, à direita.	72
Figura 29 – Distribuição a_{ψ} para a amostra S4, determinadas a partir dos planos (220), (400) e (422). As multiplicidades m_h para estes planos são 12, 6 e 12, respectivamente.	73
Figura 30 – Coeficiente de absorção de raios X $\mu(E)$, medido na borda K do átomo de Mn, em temperatura ambiente. A radiação incidente é polarizada linearmente e varia entre 6,4 KeV e 7,4 KeV. <i>Inset:</i> regiões XANES e EXAFS.	74
Figura 31 – Magnitude da transformada de Fourier no espaço de coordenadas R, para o sinal EXAFS do coeficiente de absorção $\mu(E)$. <i>Inset:</i> distribuição atômica das duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn, para uma estrutura L2 ₁ com parâmetro de rede $a = 5,82\text{Å}$	75
Figura 32 – (a) Planos cristalográficos contendo os átomos referentes as duas primeiras esferas de coordenação e o eixo de principal irradiação do fotoelétron, na aproximação de emissão dipolar. β é o ângulo entre o eixo principal do lóbulo e o plano cristalino relativo a cada átomo. (b) Simulação do módulo da transformada de Fourier para as duas primeiras esferas de coordenação, considerando-se o valor de N_{eff} da Tab. 2.	76
Figura 33 – Resultados do melhor ajuste de $\chi(R)$ obtido (curva vermelha) para as medidas experimentais da Fig. 31 (curva azul). A linha verde é a função matemática que delimita a área de ajuste, com R entre 1,9 Å e 3 Å para $dR = 0,6$	78
Figura 34 – Planos atômicos da família {110} que interceptam os átomos das primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn. (a) Caso sem deformação. (b) Deformação local descrita pelos deslocamentos ΔR obtidos nos ajustes de EXAFS e nas medidas de DRX.	79

Figura 35 – Distribuição atômica para as duas primeiras esferas de coordenação, mostradas separadamente para melhor visualização, considerando-se a desordem XZ (Ni-Ga). A troca de posição entre 1 átomo de Ni e Ga, resulta numa estrutura 50% ordenada quimicamente. Efetuando-se mais uma troca Ni-Ga, as posições XZ tornam-se 100% desordenadas quimicamente.	84
Figura 36 – Distribuição atômica da primeira esfera de coordenação, considerando-se a desordem XY (Ni-Mn). A inserção de um átomo de Mn como primeiro vizinho torna a estrutura 50% desordenada quimicamente. Quando um átomo de Mn possui outros dois Mn como primeiro vizinho, a estrutura passa a ser 100% desordenada quimicamente.	85
Figura 37 – Distribuição atômica da segunda esfera de coordenação, considerando-se a desordem YZ (Mn-Ga). A inserção de um átomo de Mn como segundo vizinho torna a estrutura 50% desordenada quimicamente. Quando um átomo de Mn possui outros dois Mn como segundo vizinho, a estrutura passa a ser 100% desordenada quimicamente.	85
Figura 38 – Simulação do efeito das desordens química no espectro da Transformada de Fourier da liga de Ni ₂ MnGa na simetria L2 ₁ , a partir das equações definidas na Tab. 7. As curvas XY, XZ e YZ representam as máximas desordens respectivas de cada caso, com os parâmetros $O's = 0$	88
Figura 39 – Captura de tela da aba <i>Feff</i> na janela <i>Atoms and Feff</i> do programa Artemis. As colunas <i>x</i> , <i>y</i> e <i>z</i> indicam as coordenadas atômicas em relação ao átomo absorvedor centrado em (0,0,0). <i>ipot</i> e <i>tag</i> são as referências de cada átomo e na coluna <i>distance</i> é indicado a distância de cada átomo em relação ao átomo absorvedor. (a) Lista de átomos ordenados com 8Ni e 6Ga nas primeira e segunda esferas de coordenação, respectivamente. (b) Máxima desordem XZ, cuja primeira esfera é formada por 6Ni+2Ga e a segunda esfera por 2Ga+4Ni.	89
Figura 40 – Captura de tela da aba de caminhos do programa Artemis, quando uma desordem do tipo XZ é gerada no <i>FEFF</i> . As Figuras (a) e (b) destacam os caminhos ordenados e desordenados para a primeira esfera de coordenação, respectivamente. As Figuras (c) e (d) por sua vez, destacam os caminhos dos átomos ordenados e desordenados, presentes na segunda esfera de coordenação. Por simplicidade, o parâmetro O_{XZ} é substituído por <i>x</i>	90
Figura 41 – Espectro de absorção normalizado, medido na borda K do átomo de Mn em temperatura ambiente. <i>Inset</i> : região EXAFS exibida até 80 eV acima da borda de absorção.	91

Figura 42 – Magnitude da transformada de Fourier para as oscilações EXAFS da Fig. 41.	92
Figura 43 – Valores dos r -factors obtidos em cada uma das simulações descritas no parágrafo anterior, para o caso da desordem do tipo XZ na amostra S6. <i>Inset</i> : região do ajuste fino, de onde é obtido o valor ótimo de O_{XZ} que retorna o menor r -factor, ou seja, o melhor ajuste.	94
Figura 44 – Parâmetros de ordem química da Tab. 9 obtidos para as amostras S4, S5 e S6, representadas pelas respectivas temperaturas de pós recozimento 300 °C, 450 °C e 600 °C. A incerteza em cada ajuste é representada pela barra de erro em preto.	95
Figura 45 – Melhora da qualidade do ajuste considerando o valor de r -factor para os filmes S4, S5 e S6. O valor de Q indica a proporção entre as fases austenitas e martensitas obtidas, definidas na Eq. 4.3.	97
Figura 46 – Primeira coluna: espectros vibracionais dos filmes finos de Ni ₂ MnGa nos substratos de (a) GaAs(111) e (c) vidro, obtidos por Espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um laser com comprimento de onda igual à 532 nm, potência de 1,2 mW e uma grade de difração com 1800 divisões por milímetro. Segunda coluna: respectivos difratogramas de raios X para os filmes nos substratos de (b) GaAs (111) e (d) vidro na geometria 2θ com feixe em incidência rasante, retirados de [9].	100
Figura 47 – (a) Módulo das frequências Raman de primeira ordem em azul dos filmes no substrato de GaAs(111) na fase austenita da amostra S1 (S1 (A)) e das fases austenita e martensita da amostra S4 (S4 (A) e (M)), considerando os respectivos parâmetros de rede obtidos em medidas prévias de DRX. Em vermelho, são mostradas as frequências de segunda ordem relativas aos harmônicos de primeira ordem, cujo módulo é o dobro em relação as frequências calculadas em primeira ordem. O espectro Raman do filme S4/GaAs(111) contraposto com as frequências obtidas em (a) para as fases (b) austenita e (c) martensita. As linhas verticais apenas indicam os valores absolutos da frequência, não contendo informações sobre intensidades relativas.	101

Figura 48 – Espectros Raman obtidos para os filmes S4 no substrato de GaAs(111), S6 no substrato de vidro e para a membrana. Cada amostra foi avaliada por três diferentes lasers: (a) laser azul com comprimento de onda igual à 473 nm, (b) laser vermelho com comprimento de onda igual à 633 nm e (c) também com laser vermelho, porém com comprimento de onda igual à 638 nm. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com potência de 2,5 mW e uma grade de difração de 1800 divisões por milímetro.	103
Figura 49 – Espectros Raman medidos com as amostras submetidas à diferentes temperaturas. Nos filmes sobre substratos utilizou-se um laser com comprimento de onda de 532 nm, enquanto que para a membrana um laser com comprimento de onda igual à 633 nm. As séries de medidas realizaram-se com uma grade de 1200 divisões por milímetro.	104
Figura 50 – Difratogramas de raios X em temperatura ambiente para as três amostras em análise, medidos na configuração θ - 2θ na geometria de Bragg-Brentano. Complementarmente, o difratograma calculado para a liga ordenada permite uma referência de comparação em relação ao nível de textura presente em cada amostra.	106
Figura 51 – Quadro dos ajustes finos no espaço de coordenadas das medidas de absorção de raios X, considerando o efeito das desordens químicas nos filmes fabricados no substrato de vidro. As linhas identificam as amostras e as colunas cada tipo de desordem química.	127
Figura 52 – Resistência elétrica em função da temperatura para o filme S4 crescido no substrato de GaAs(111). O ciclo de temperatura durante a medida foi 300 K \rightarrow 10 K \rightarrow 400 K, numa taxa de 0,03 K/s. Uma corrente elétrica de 1 mA é aplicada na mesma direção no qual a resistência elétrica é aferida a cada 3 s.	130
Figura 53 – Ciclos de histerese magnética medidos em temperatura ambiente, com campo aplicado paralelamente (IP) e perpendicularmente (OOP) à superfície da membrana.	132

Lista de tabelas

Tabela 1 –	Temperaturas de deposição/pós recozimento utilizadas em cada seção. TA e NA significam Temperatura Ambiente e Não se Aplica, respectivamente.	47
Tabela 2 –	Aplicação da aproximação dipolar para as duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn. Cada plano cristallino é representado pelo número de coordenação real N_{real} , pelo ângulo β relativo ao eixo de emissão principal do lóbulo de radiação dipolar elétrica e o consequente número de coordenação efetivo $N_{eff} = N_{real} \times \cos^2\beta$	77
Tabela 3 –	Parâmetros da equação EXAFS obtidos no melhor ajuste dos dados experimentais, considerando-se o valor de N_{eff} em cada esfera de coordenação. Na segunda coluna são mostrados os parâmetros de rede pré-determinados a partir de medidas de DRX [9] e utilizados como <i>input</i> nas simulações. $\Delta d(220)_{FT} = \frac{d_2 - d_1}{d_0}$ é definido como a diferença do espaçamento interplanar dos planos A(220) determinados por ambas primeira (d_1) e segunda (d_2) esferas de coordenação, divididos pelo espaçamento interplanar determinado pelas medidas de DRX (d_0). Os números entre parênteses indicam a incerteza no último dígito.	79
Tabela 4 –	Ocupação atômica para as duas primeiras esferas de coordenação em função do parâmetro de ordem O_{XZ}	83
Tabela 5 –	Ocupação atômica para as duas primeiras esferas de coordenação em função do parâmetro de ordem O_{XY}	84
Tabela 6 –	Ocupação atômica para as duas primeiras esferas de coordenação em função do parâmetro de ordem O_{YZ}	86
Tabela 7 –	Número de coordenação das duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn, em função dos parâmetros $O's$	86
Tabela 8 –	Parâmetros dos melhores ajustes obtidos nas medidas da Fig. 42. A segunda coluna mostra o parâmetro de rede a_0 da célula unitária L2 ₁ , previamente calculados através de medidas de DRX [10], que são utilizados como entrada na simulação. ΔR e σ^2 são os parâmetros que quantificam distorções e desordens na rede. Os primeiros (Ni x 8) e segundos vizinhos (Ga x 6) estão separados do átomo absorvedor pelas distâncias de $a_0\sqrt{3}/4$ e $a_0/2$, respectivamente. Na última coluna é apresentado o <i>r-factor</i> de cada ajuste, que está relacionado com a qualidade da parametrização. O número entre parêntes representa a incerteza no último dígito.	92

Tabela 9 – Valores dos melhores parâmetros O obtidos em cada série de simulações e a correspondente melhora percentual nos valores do r -factor em relação aos obtidos na Tab. 8 . O número entre parênteses representa a incerteza no último dígito. As curvas referentes à estes ajustes podem ser visualizadas no Apêndice A. 94

Sumário

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Estruturas cristalina e eletrônica	26
1.2	Ordenamentos magnéticos	30
1.3	Reorientação de variantes cristalográficas	32
1.4	Potencial de aplicações tecnológicas	35
1.5	Relevância do estudo e abordagem	38
2	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	42
2.1	DC Magnetron Sputtering	43
2.2	Difração de Raios X	48
2.3	Espectroscopia de Absorção de Raios X	52
2.4	Espectroscopia Raman	61
2.5	Comentários finais	67
3	FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO CRISTALINO DE GaAs(111)	68
3.1	Orientação cristalina	69
3.2	Tensão residual	72
3.3	Estrutura fina de absorção de raios X estendida	74
3.4	Comentários finais	80
4	FILMES FINOS DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO AMORFO DE VIDRO FLEXÍVEL: DETERMINAÇÃO DA DESORDEM QUÍMICA LOCAL	82
4.1	Construção do modelo	83
4.2	Procedimento computacional	89
4.3	Resultados	91
4.4	Comentários finais	97
5	ESPECTROS VIBRACIONAIS	99
5.1	Identificação dos modos vibracionais	99
5.2	Espectros Raman com diferentes energias de excitação	102
5.3	Espectros Raman em função da temperatura	103
5.4	Comentários finais	107
6	CONCLUSÕES	109

7	PERSPECTIVAS	112
	REFERÊNCIAS	114
	APÊNDICES	126
	APÊNDICE A – AJUSTE FINO CONSIDERANDO A DESORDEM ANTI-SÍTIO NOS FILMES SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO	127
	APÊNDICE B – TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	128
	APÊNDICE C – CARACTERIZAÇÕES COMPLEMENTARES	130
	APÊNDICE D – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	133

1 Introdução

Os compostos de Heusler formam um grupo de materiais conhecidos como multifuncionais e subdividem-se em *half-heusler* (XYZ), *full-heusler* e *inverse-heusler* (X_2YZ) e *quarternary-heusler* ($XX'YZ$), dependendo da ocupação dos sítios atômicos numa estrutura que consiste em quatro redes cúbicas de face centrada interpenetradas. Seus estudos remontam a mais de um século, desde que Fridrich Heusler [11] mostrou que a liga de Cu_2MnSn apresentava propriedades ferromagnéticas, mesmo sem conter algum elemento ferromagnético, como Fe, Co, Ni ou Gd. Alguns compostos Heusler também exibem propriedades de materiais conhecidos como ligas Heusler. Exemplos disso são as ligas ferromagnéticas com memória de forma, cujas propriedades físicas são intermediárias às propriedades dos compostos Heusler das quais tem origem [12].

Atualmente, essa classe de materiais é protagonista em uma ampla gama de extraordinárias aplicações [11]. A diferença de energia entre as bandas de valência e condução pode ser ajustada entre 0 e cerca de 4 eV, em função da composição química [13]. Isso viabiliza aplicações em dispositivos termoelétricos [14] [15], cujo estudos da eficiência dessa aplicação foram realizados em função da proporção de fase da liga [16] e da desordem química [17]. Investigações sobre a influência da proporção de fase cristalina e a consequente alteração da estrutura eletrônica no efeito *Kerr* e nas propriedades magneto-ópticas em ligas de $Ni_{54,3}Mn_{31,9}Sn_{13,8}$ [18], $Co_2Mn_{1,30}Si_{0,84}$ [19] e Co_2CrGa [20] foram realizadas. Efeitos magnetocalóricos foram examinados nas ligas $NiMnIn$ [21], $Ni_{50}Mn_{34,8}In_{14,2}$ [22] e $Ni_{50}Mn_{35}In_{15}$ [23], visando avaliar as temperaturas de transformação adiabática e entropia magnética, durante processos de magnetização e desmagnetização. Algumas ligas Heusler caracterizam-se por serem semicondutoras para os elétrons com uma orientação de spin e metálicas para os elétrons com orientação de spin oposta. Isso resulta num material aproximadamente 100% polarizado em spin próximo a energia de Fermi, fazendo-os promissores para aplicações em spintrônica. Esse efeito é conhecido como *half-metallic* e foi observado pela primeira vez no composto $MgAgAs$, por Groot et al. [24]. Alguns exemplos de ligas *half-metallic* são $CoFeMnSi$, $CoFeCrAl$, $CoMnCrSi$, $CoFeVSi$ e $FeMnCrSb$ [25], Co_2MnAl [26], $PtMnSb$ [27], Co_2MnSb [28], $XFeBi$ ($X=Hf$ e Ti) [29], $Co_2Fe(Ge_{0,5}Ga_{0,5})$ com uma simples camada de grafeno [30], Co_2ScSb [31], $TiZrCoIn_{1-x}Ge_x$ [32], Co_2MnSi [33], $FeTiVZ$ ($Z = Ga, In$) e $FeZrVZ$ ($Z = Ga, In$) [34]. Ligas X_2YZ baseadas em Co_2 [35] [36] [37], Fe_2 [38] e Ir_2 [39] também atraem interesse devido à sua alta temperatura Curie e alto potencial aplicação em dispositivos baseados em magnetoresistência. Um estudo recente mostrou uma nova classe de ponto de Dirac tipo-II presente em ligas XMg_2Ga ($X = Pr, Nd, Sm$) [40]. Esses são alguns exemplos da versatilidade e dos interesses reunidos nas ligas Heusler multifuncionais, sendo alvo de constantes estudos no meio científico

e tecnológico.

Dentre as ligas Heusler, o Ni_2MnGa se tornou um dos compostos mais estudados a partir do ano de 1995, quando Chernenko et al. [41] reportaram uma detalhada avaliação do efeito de pequenas mudanças nas composições Ni-Mn-Ga em importantes parâmetros para modelagem do material, como as temperaturas de transformação de fase cristalina e magnética e valores dos parâmetros de rede. A principal conclusão foi que a temperatura de transformação de fase martensítica reversível (entre células unitárias cúbicas de alta temperatura e tetragonais de baixa temperatura, com região de coexistência das fases) é fortemente dependente da composição da liga, sofrendo significativas alterações mesmo com pequenas mudanças percentuais de estequiometria. A possibilidade de controlar a temperatura de transição de fase viabiliza a fabricação de dispositivos que não requeiram operação em baixas temperaturas. Especificamente, a obtenção da fase martensítica é essencial para o efeito de memória de forma magnética dessa liga [12], onde variantes martensíticas podem ser guiadas por um campo magnético externo, resultando em elongações macroscópicas do material. Neste sentido, a compreensão das propriedades físicas é fundamental para a otimização deste material.

Desafios adicionais são encontrados para maximização do potencial desta liga nas escalas micro e nanométrica, principalmente devido às condições de fabricação e processamento exigidos. Por exemplo, os substratos necessários para produção de amostras do tipo filme fino, além de limitar as temperaturas para tratamento térmico, induzem texturas cristalinas nos filmes. Estes fatores podem afetar diretamente a qualidade química e estrutural da amostra, diminuindo a eficiência visando sua utilização em dispositivos tecnológicos. Neste contexto destacamos a motivação desta tese de doutorado, que tem por principais objetivos investigar a ordem químico-estrutural local e modos vibracionais de filmes finos de ligas com estequiometria próxima ao composto Ni_2MnGa , que pode ser considerada arquetípica das ligas ferromagnéticas com memória de forma. Em particular, na abordagem realizada são dadas três ênfases: (i) a ordem química local e global, (ii) a ordem estrutural e os campos de tensões e (iii) os modos vibracionais característicos. Apesar da abordagem ser predominante de caráter experimental, algumas simulações computacionais serão complementarmente exploradas.

Nas seções seguintes deste capítulo serão discutidas as propriedades fundamentais das ligas com memória de forma magnética, puramente seguindo uma linha do tempo sobre o entendimento das propriedades do material em interesse neste trabalho, como a origem do magnetismo, a importância das temperaturas de transição de fase cristalina e demais potencialidades do material aqui em estudo.

1.1 Estruturas cristalina e eletrônica

Historicamente, as primeiras evidências que o composto Ni_2MnGa e ligas com estequiometria similar poderiam se estabilizar numa estrutura austenítica (cúbica) $L2_1$ foram relatadas por Hames em 1960. Entretanto, a confirmação da predominância desse ordenamento estrutural ocorreu apenas em 1968, quando Webster [42] realizou medidas de difração de nêutrons à temperatura ambiente em amostras produzidas à 800 °C. Neste mesmo trabalho, reflexões de Bragg observadas nos difratogramas já davam indícios de uma transformação de fase em baixas temperaturas, porém foram associadas com descontinuidades magnéticas, devido a falta de resolução angular.

Num trabalho conseqüente publicado em 1984, Webster et al. [1] refizeram as medidas de difração de nêutrons, mas desta vez em alta resolução. Os resultados obtidos em temperatura ambiente mostraram uma estrutura austenítica $L2_1$ altamente ordenada, com parâmetro de rede $a = 5,825 \text{ \AA}$. Entretanto, o padrão de difração obtido à 4,2 K apresentou uma separação dos planos cristalográficos. Em particular, a reflexão de Bragg (220) revelou um desdobramento em (220) e (202), caracterizando-se então como uma estrutura martensítica (tetragonal) com parâmetros de rede $a = b = 5,920 \text{ \AA}$, $c = 5,566 \text{ \AA}$ e $c/a = 0,940$. A existência das duas fases cristalinas pôde inclusive ser visualizada nas medidas de magnetização em função da temperatura, reproduzidas na Fig. 1. Para temperaturas acima de 202 K, o material comportou-se semelhantemente a um ferromagnético. No entanto, para temperaturas inferiores a $T = 202 \text{ K}$, uma drástica mudança nos valores de saturação foi observada, cuja dependência com o campo externo está associada a maior dificuldade de alinhamento dos domínios magnéticos. Essas observações são bem explicadas atribuindo-se uma transição de fase estrutural em $T_M = 202 \text{ K}$, que acarreta numa diminuição do número de eixos fáceis de magnetização em baixas temperaturas, condizente com o esperado para uma estrutura tetragonal. Assim, T_M é a temperatura em que ocorre a transição de fase cúbica austenítica para a fase tetragonal martensítica. Além do mais, é uma transformação reversível, sendo uma das propriedades mais notáveis dessa liga, que permite utilizá-la em aplicações de diversos tipos de dispositivos termomagnéticos acionados seja por campo magnético ou variações térmicas.

Essa transição de fase em baixas temperaturas, de cúbica altamente simétrica para tetragonal de baixa simetria, é uma transformação de primeira ordem caracterizada por uma descontinuidade na curva da entalpia em função da temperatura, relativa a uma mudança na derivada da energia livre em função da temperatura (i. e. $(\partial F/\partial T)_P$) [43]. É também um processo que ocorre sem difusão atômica, no sentido de que não existe um movimento de longo alcance dos átomos, mas pequenos e cooperativos deslocamentos na ordem de décimos de Angstroms. O efeito precursor dessa transformação é conhecido como transição pré-martensítica e pode ocorrer numa ampla faixa de temperatura antes

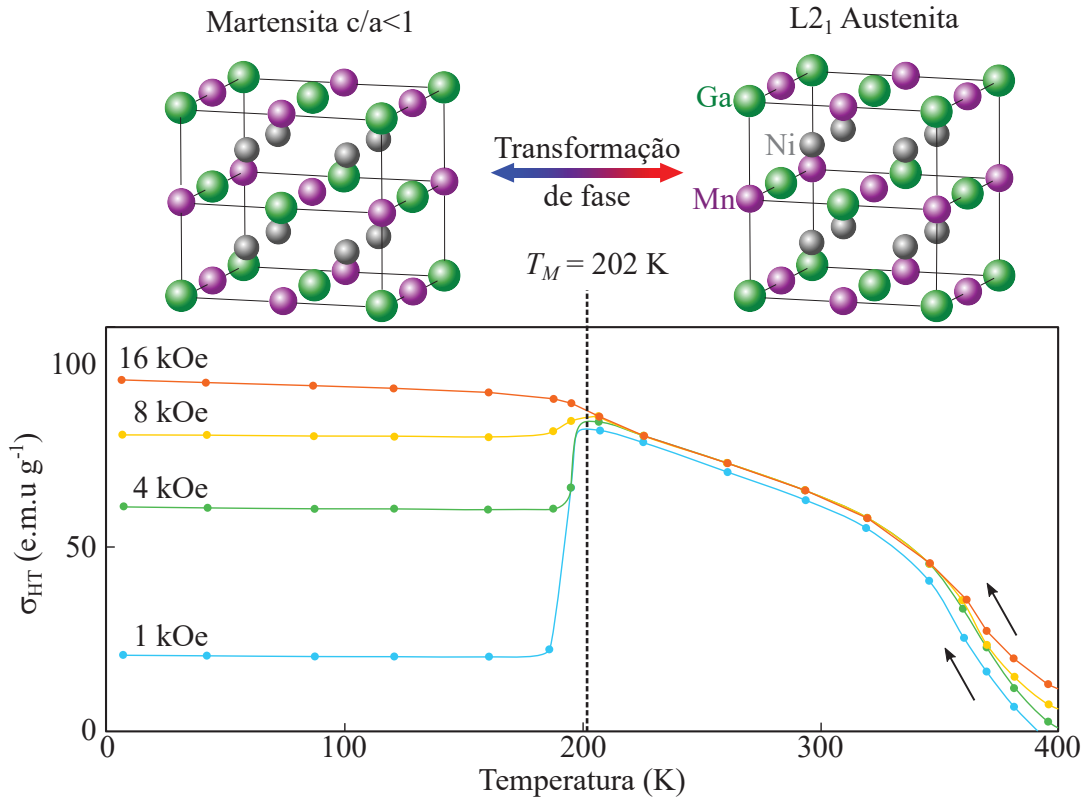


Figura 1 – Medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos externos, no processo de resfriamento da amostra. A mudança abrupta na magnetização em $T = 202 \text{ K}$ remete a transformação de fase de uma estrutura cúbica homogênea em altas temperaturas para uma estrutura tetragonal inhomogênea espacialmente em baixas temperaturas. A transformação é reversível no processo de aquecimento, com desprezíveis histereses térmicas. Adaptado de [1].

da transformação martensítica (10-100 K) [44]. Pode ser identificado por anomalias que não são comumente observadas nas fase austenítica, como reflexões de Bragg satélites em difratogramas e mudanças nas propriedades térmicas, acústicas e elásticas [45]. Trabalhos como o desenvolvido por Kartha et al [46], que associam este efeito precursor a defeitos estáticos (mudanças de estequiometria e defeitos locais) que induzem a deformação estrutural, requerem suposições que tornam os modelos questionáveis, como uma distribuição ordenada de defeitos e rápida resposta a tensões. Jin et al [47] apresentaram um modelo baseado na hipótese de domínios de fônons, que é capaz de descrever a transição pré-martensítica como uma propriedade intrínseca da rede cristalina. Em suma, é prevista a formação de domínios de fônons devido a quebra da simetria dinâmica da rede cristalina ao invés da quebra de simetria estática, a qual seria induzida por defeitos estáticos. Cada domínio formado corresponderia à estabilização de uma fase martensítica, a depender da sua energia e dos coeficientes de acoplamento *strain-phonon*. Por fim, essa teoria ainda é capaz de descrever a variação das frequências em função de um gradiente de deformação, cuja a quebra da simetria estrutural leva a diferentes mudanças de frequências para

diferentes modos. Neckel et al [48] demonstraram posteriormente a correlação entre o acoplamento *strain-phonon* na transição pré-martensítica com a excitação de ondas de spin não uniformes, que é conhecida como instabilidade de Suhl.

Apesar da origem dessas instabilidades estruturais ainda ser tema de discussão, acredita-se que elas provenham da complexa configuração eletrônica dessa liga. A Figura 2a representa esquematicamente o formato da nuvem eletrônica 3d do átomo de Ni, que é moldada pela distribuição tetraédrica dos vizinhos Mn e Ga ao seu entorno. Esses elétrons

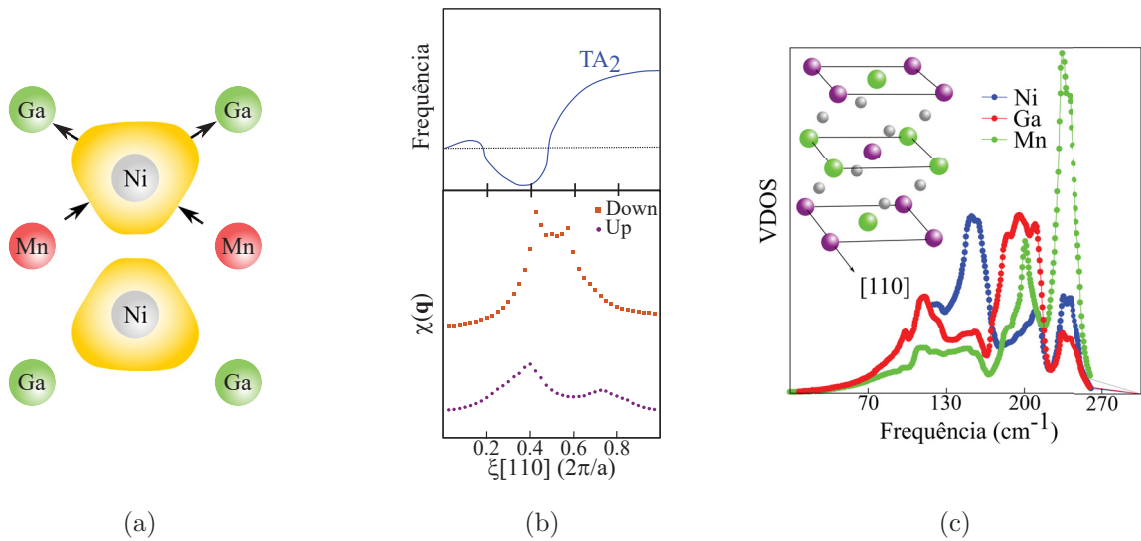


Figura 2 – (a) Representação do formato da nuvem eletrônica dos elétrons 3d do Ni no plano cristalino (110), a qual é moldada pelas diferentes interações com os átomos vizinhos de Mn e Ga. (b) Amortecimento incompleto do modo acústico transversal TA_2 , relacionado ao seu decréscimo de energia em torno do vetor de onda $\xi[\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0]$, o qual também induz um pico na susceptibilidade magnética. (c) Densidade de estados vibracionais (VDOS) ao longo da direção [110], indicando a região de frequências dominada por cada átomo. Figuras adaptadas das Referências [2] e [3].

do Ni não possuem orbitais eletrônicos com simetria compatível para hibridizar com os elétrons do estado *p* do Mn, resultando em uma interação repulsiva do tipo eletrostática. Entretanto, estes elétrons do Ni tendem a formar uma ligação covalente com os elétrons *4p* do Ga, que ocasionam o desdobramento dos estados de spin em torno da energia de Fermi [2]. Como consequência, é observado tanto um amolecimento do modo vibracional acústico TA_2 na direção [110] [2] quanto um pico na susceptibilidade magnética (Fig. 2b) [3], ambos próximo ao mesmo vetor de onda $\mathbf{k} [\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0]$. Inclusive, esta configuração eletrônica promove uma inversão nos valores de frequências obtidas por cálculos de densidade de estados vibracionais, o qual apresenta a principal frequência dos átomos de Ni com valores menores do que os obtidos para os átomos de Ga, como pode ser verificado na Fig. 2c [2]. Isto não seria previsto, uma vez que os átomos de Ga possuem massa atômica maior e, dentre os átomos dessa liga, deveria ser o de menor frequência natural

[2]. Estes resultados e observações indicam que é o aninhamento da superfície de Fermi que controla as instabilidades da liga e, por consequência, as fases estruturais de menor energia. Adicionalmente, pode-se inferir a partir da Fig. 2a que este aninhamento é fortemente sensível às desordens químicas, tensões internas e até pequenas mudanças de estequiometria. De fato, uma grande variedade de fases martensíticas pode se originar desta complexa estrutura eletrônica [4], tornando o estudo de amostras reais ainda mais desafiador e de suma importância, visando o controle de suas propriedades para aplicação em dispositivos.

Ainda que a teoria desenvolvida a partir da instabilidade eletrônica também seja capaz de descrever as transformações martensíticas, a estabilização das fases é melhor descrita baseado-se em modelos adaptativos [49]. Este último estabelece que, para minimizar a energia elástica de deformação nas fronteiras de fase geradas durante a transformação, é necessário que as células unitárias tetragonais alternem-se ao longo dessas fronteiras [50], dando origem as fases martensíticas moduladas [51]. Por definição, essas fases correspondem a variantes martensíticas alinhadas em diferentes direções, de maneira periódica ao longo de uma estrutura, que são conectadas por fronteiras geminadas [43]. Nessa mesma linha de pensamento, Zeleny et al [4] calcularam as energias envolvidas nas transformações da fase cúbica em diferentes configurações martensíticas, as quais estão esquematizadas na Fig. 3. Foi encontrado que as transições para as fases modulada 10M e pré-martensítica 6M não apresentam barreira energética em seu percurso, enquanto que o caminho para estabilização nas fases 14M e NM apresentam barreiras. Ademais, em uma subsequente transformação da fase pré-martensítica, é preferido o caminho para a modulação 10M do que para as demais fases.

Em resumo, atualmente acredita-se que o ponto inicial da transformação da fase cúbica ocorra devido à sua instabilidade eletrônica, levando a estabilização da fase martensítica 10M ou da fase pré-martensítica 6M, este último sendo um efeito precursor para formação das demais fases martensíticas, que se estabilizam conforme modelos adaptativos. De fato, um estudo realizado por Bungaro et al [52] considerando o efeito de diferentes razões c/a no acoplamento elétron-fônon e no aninhamento da superfície de Fermi mostrou que, além das fases cúbicas e pré-martensíticas ($c/a = 1$) apresentarem uma grande tendência de se distorcerem uniformemente para uma estrutura tetragonal, as fases com c/a entre 0,91 e 1,06 apresentam uma instabilidade dinâmica local, cuja energia é minimizada através do cisalhamento dos planos (110), resultando nas modulações estruturais fundamentais para o efeito de memória de forma, como será discutido na Sec. 1.3.

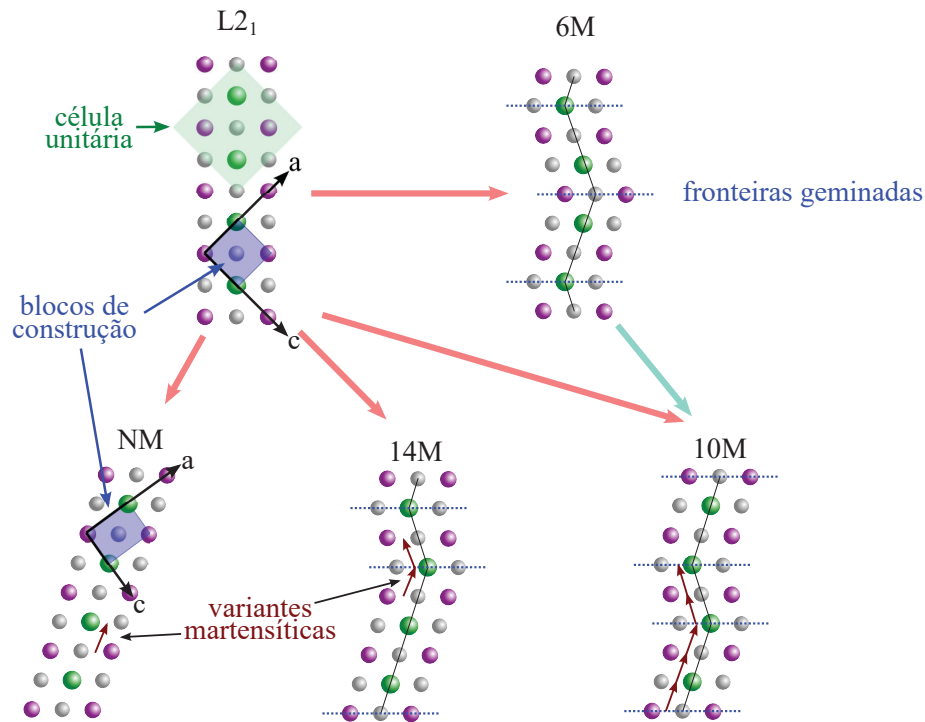


Figura 3 – Planos cristalográficos (010) da fase cúbica $L2_1$ e fases martensíticas com diferentes perfis. Na fase tetragonal não modulada (NM) as variantes martensíticas possuem a mesma direção ao longo da estrutura, enquanto que nas fases moduladas, as direções dessas variantes alternam-se de maneira periódica. A nomenclatura dessas modulações relaciona-se o número de camadas atômicas a partir do qual as direções das variantes começam a repetir-se. Adaptado de [4]

1.2 Ordenamentos magnéticos

Além de provocar transformações de fase estrutural, a temperatura também pode determinar o ordenamento magnético deste material, induzindo uma transição de paramagnética em altas temperaturas para ferromagnética em mais baixas temperaturas, na específica Temperatura Curie (T_C) [53]. Na liga de Ni_2MnGa estequiométrica e ordenada, a transição de fase magnética é encontrada em torno de 365 K [54], acima da temperatura de transformação de fase estrutural ($T_M \approx 200$ K). Portanto, abaixo de T_C são encontradas duas fases cristalinas ferromagnéticas, sendo que a principal diferença é a anisotropia apresentada pela fase martensítica em comparação com a fase austenítica [55]. Contudo, um estudo realizado por Chernenko et al [56] mostrou que a temperatura de transformação de fase estrutural pode variar bastante em função da estequiometria da liga, sensibilidade a qual não foi observada na temperatura de transição de fase magnética.

O momento magnético esperado dessa liga considerando-se o modelo de banda rígida é $4,17 \mu_B$, oriundo principalmente dos átomos de Mn ($3,51 \mu_B$), com contribuição dos átomos de Ni ($0,33 \mu_B$) e, como é geralmente aceito, sem participação dos átomos de Ga [57]. Em ligas perfeitamente ordenadas, momentos magnéticos em torno de $4,1 \mu_B$

já foram medidos [58], provindo do acoplamento ferromagnético tanto entre os átomos de Mn e Ni como entre os átomos de Mn e Mn, sendo o momento magnético total a simples soma dos momentos individuais [59]. Entretanto, este tipo de acoplamento entre átomos é extremamente dependente da interação eletrônica na rede. Assim, mesmo pequenas diferenças nas densidades atômicas dentro da célula unitária em ligas com desvio de estequiometria, tem um grande impacto na distribuição dos momentos magnéticos e não podem ser explicados pelo modelo de banda rígida de Slater-Pauling [60]. Além do mais, apesar dos átomos de Mn serem os principais portadores de momento magnético, é a quantidade relativa média de Ni dentro da célula unitária que determina o tipo de acoplamento entre os pares de átomos de Mn [5].

A fim de descrever resultados de difração de neutrôns e magnetização em amostras fora de estequiometria, Lázpita et al [5] propuseram um simples modelo de distribuição de momentos magnéticos, no qual o momento magnético total da liga

$$\mu(\mu_B/\text{FU}) = \frac{4}{100} [(\text{at.}\% \text{ Mn/Mn}) * m_{\text{Mn}}] + [(\text{at.}\% \text{ Ni/Ni}) * m_{\text{Ni}}] + [(\text{at.}\% \text{ Mn/Ga}_{\text{FM}}) + (\text{at.}\% \text{ Mn/Ga}_{\text{FM}}) - (\text{at.}\% \text{ Mn/Ga}_{\text{AF}}) - (\text{at.}\% \text{ Mn/Ni})/2] * m_{\text{Mn}} \quad (1.1)$$

é descrito em função da ocupação atômica percentual (at.%), no qual Mn/Mn, Mn/Ga e Mn/Ni correspondem aos átomos de Mn em sua própria posição, átomos de Mn no sítio de Ga e átomos de Mn ocupando os lugares do Ni, respectivamente. Este modelo parte das seguintes suposições:

1. Pares Mn-Mn acoplam-se ferromagneticamente quando em suas posições originais;
2. Átomos de Ni performam um acoplamento ferromagnético com átomos de Mn ordenados;
3. Em amostras com deficiência de Ni, o rearranjo atômico faz com que o acoplamento entre Mn/Ni com Mn/Mn ou Mn/Ga seja antiferromagnético e, por consequência, alguns Mn/Ga podem realizar tanto um acoplamento ferro- quanto antiferromagnético com Mn/Mn.

A definição do tipo de acoplamento magnético é dada pela distância interatômica dos pares, sendo que o antiferromagnético é favorecido em menores distâncias devido às mudanças nas interações de troca. Na Equação 1.1, os termos referentes aos acoplamentos ferro- e antiferromagnético são precedidos pelos sinais de positivo e negativo, respectivamente, e podem ser melhor visualizados na curva de Bethe-Slater da Fig. 4, que ilustra o tipo de interação entre os pares Mn-Mn, com átomos de Mn em diferentes ocupações, ou seja, em diferentes distâncias interatômicas. Átomos de Mn ordenados permitem que suas funções de onda acoplem ferromagneticamente, enquanto que átomos de Mn nas posições

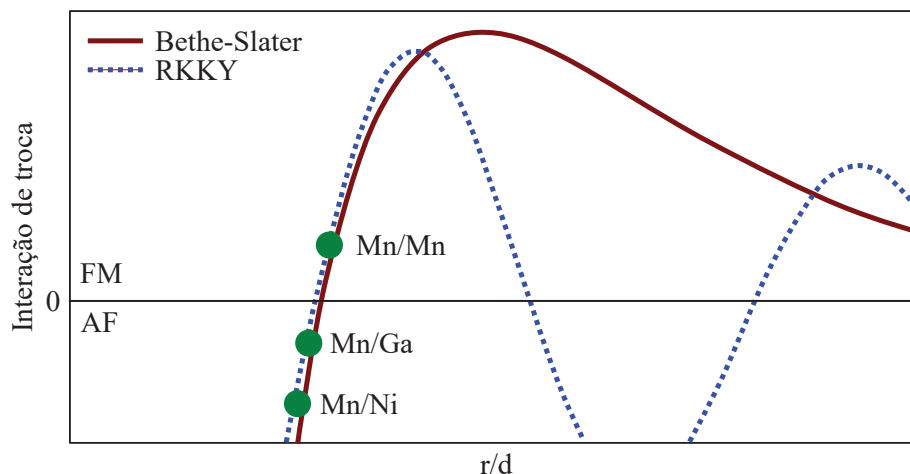


Figura 4 – Diagrama esquemático mostrando o tipo de acoplamento magnético dos átomos de Mn com átomos de Mn ordenados (Mn/Mn) e com átomos de Mn ocupando as posições do Ga (Mn/Ga) e Ni (Mn/Ni). A inversão na interação se dá pela mudança que essas desordens acarretam na distância interatômica d , representado pela sua razão com o raio atômico r . Figura adaptada da Ref. [5].

do Ni ou Ga estão mais longe dos Mn ordenados, promovendo um acoplamento antiferromagnético. Portanto, além de demonstrar o efeito de mudanças de estequiometria nas propriedades magnéticas, a Fig. 4 explicita o quão sensível é o acoplamento Mn-Mn dessa liga em vista de desordens químicas e deformações locais. Ambas também promovem suaves mudanças nas distâncias interatômicas que podem mudar completamente o comportamento magnético desse material. Infere-se ainda que a presença de campos de tensão mecânica e a desordens químicas locais do tipo anti-sítio podem favorecer configurações de momentos magnéticos não colineares.

1.3 Reorientação de variantes cristalográficas

O efeito da re-orientação das variantes cristalográficas induzidas por um campo magnético externo (acrônimo em inglês MIR - *Magnetic Induced Re-orientation*) é restrito às fases martensíticas ferromagnéticas moduladas, cuja energia necessária para alinhamento das fronteiras geminadas é da ordem de grandeza da energia Zeeman [49, 61]. Naturalmente, é a estrutura cristalina local que determina os eixos de fácil magnetização, em que diferentes variantes cristalográficas encontram-se globalmente orientadas em diferentes direções i. e., os momentos magnéticos locais de diferentes variantes estão aleatoriamente alinhados na ausência de um campo magnético externo. Para campos com módulos menores do que a saturação, é energeticamente favorável a redistribuição das fronteiras geminadas ao invés da rotação do momento magnético: as fronteiras geminadas se movimentam e o eixo fácil se alinha com o campo. Macroscopicamente, este movimento leva a grandes deformações, característica dos materiais com memória de forma magnética

[55].

A primeira detecção experimental de deformações dessa natureza em ligas de Ni_2MnGa foi realizada por Ullako et al. [6]. A elongação na direção [001] de uma barra de seção transversal retangular com 6 mm de comprimento, alguns milímetros quadrados de área e temperatura de transformação martensítica $T_M = 276$ K, foi medida em função de um campo magnético externo sob duas condições: acima (Fig. 5a) e abaixo (Fig. 5b) da temperatura T_M . Foram observadas deformações de até 0,19 % na condição de tempe-

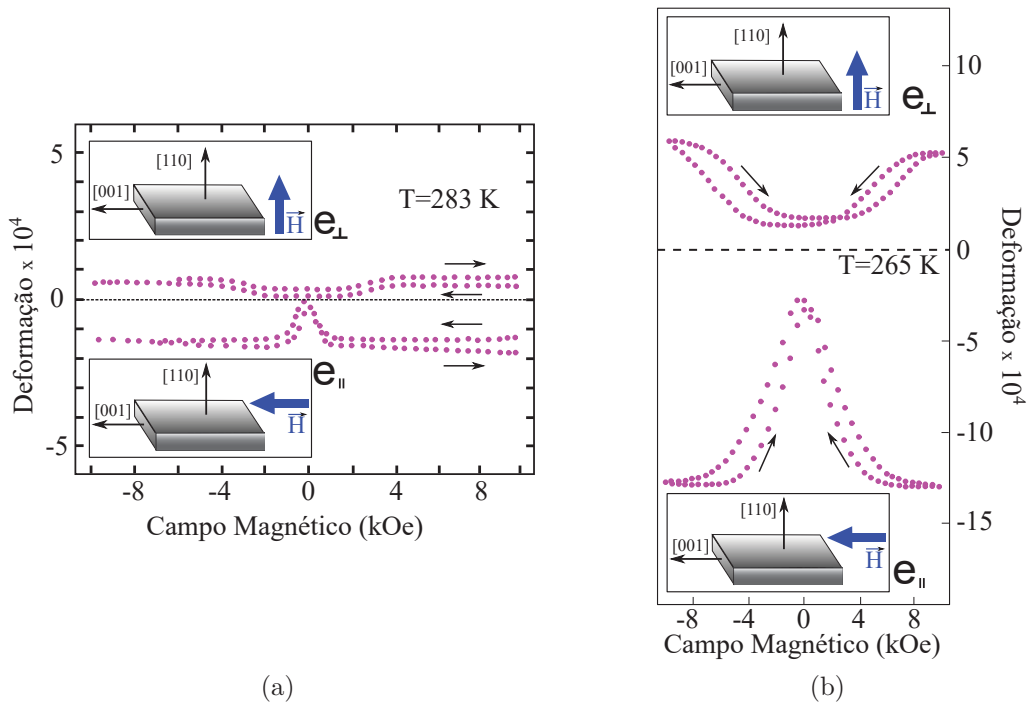


Figura 5 – Resultados obtidos na primeira observação experimental do efeito de memória de forma magnética para a liga de Ni_2MnGa . A deformação da barra retangular na direção [001] foi medida em função de um campo externo H , paralelo e perpendicular a direção da medida. (a) Para $T > T_M$ a amostra encontra-se na fase austenítica e a deformação observada é atribuída ao efeito magnetostrictivo. (b) Em $T < T_M$, a amostra compõe-se de fase martensítica, resultando numa deformação muito maior do que o esperado pelo efeito magnetostrictivo. Adaptado de [6].

ratura abaixo de T_M , quando o campo magnético é aplicado paralelamente à direção da medida [001], conforme mostrado na Fig. 5b. A surpresa foi que esse valor de deformação era bem maior do que o esperado pelo efeito magnetostrictivo para a fase austenítica principal, observado na Fig. 5a. Com isso, o resultado foi atribuído ao movimento das fronteiras geminadas exclusivas da fase martensita modulada, as quais formam-se durante o processo de resfriamento do material, para acomodar da melhor forma a fase martensita que se estabelece dentro da matriz austenita, minimizando a energia gerada pelas tensões internas. Como já mencionado, o movimento dessas fronteiras ocorre devido ao alinha-

mento de variantes martensíticas chamadas responsivas ao campo magnético aplicado, resultando numa deformação macroscópica.

Mesmo abaixo da temperatura T_M , é comum a remanescência de uma fase de alta simetria austenítica cúbica, que pode ser retida por obstáculos induzidos por diversos fatores no processo de produção do material, como texturas cristalinas induzidas pelo substrato ou por tratamentos térmicos ineficientes. De fato, a comparação entre a deformação medida e o esperado pelos cálculos, sugere que cerca de 15 % da fase austenita retida não sofre transformação de fase em baixas temperaturas [62]. A minimização da energia entre a fase martensítica induzida e o seu entorno não modificado, ocorre pela acomodação de variantes geminadas. Em 1998, O’Handley [63] propôs um modelo fenomenológico com intuito de descrever a dependência da deformação do material em função do campo magnético externo aplicado. O’Handley mostrou que a essência do fenômeno ocorre principalmente não apenas pela movimentação das fronteiras geminadas, mas também das fronteiras de fase, razão pela qual essa descrição é conhecida como modelo de duas variantes e é discutido na sequência.

A Figura 6a mostra uma porção de fase martensita que foi gerada dentro de uma matriz austenita, ocasionando a formação de fronteiras de fase além das fronteiras geminadas. Após a aplicação de um campo magnético externo, as variantes martensíticas

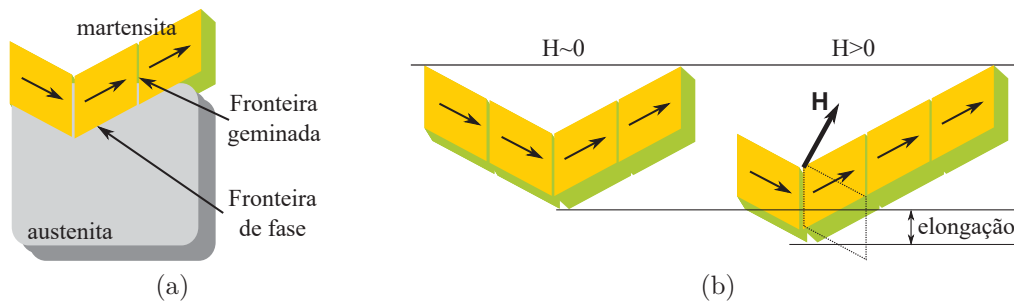


Figura 6 – (a) Ilustração da disposição de uma amostra contendo mistura de fases de alta simetria (austenita) e baixa simetria induzida (martensita), com indicação das fronteiras geminadas e de fase. (b) Efeito do campo magnético externo na fase martensita. As variantes cuja magnetização é menor do que a energia Zeeman, tendem a se alinhar ao campo externo.

responsivas, tendem a se alinhar ao campo, gerando uma elongação macroscópica (Fig. 6b). O modelo analisa a pressão armazenada nas fronteiras em função das forças efetivas criadas pelos gradientes da energia Zeeman ($M.H$) e da anisotropia magnetocristalina da fase martensítica. Apesar de não levar em conta as temperaturas de transformação de fase cristalina e magnética, este modelo obteve resultados muito satisfatórios. Primeiro, é observada a dependência aproximadamente linear da deformação, em função do campo magnético aplicado antes da saturação. Uma dependência quadrática com o campo magnético aplicado seria esperada se o efeito fosse puramente magnetostrictivo. Segundo, a maior deformação que essa liga pode atingir é 12%. De fato, não se tem relatos na

literatura de valores maiores do que este em qualquer outro material. Terceiro, a maior força indutora da movimentação das variantes ocorre quando o campo magnético externo é orientado paralelamente às fronteiras geminadas, e não quando ele é paralelo a uma ou outra variante responsiva. Num trabalho posterior, O’Handley et al. [64] mostraram que a deformação de cisalhamento observada nas medidas, deve-se ao movimento das fronteiras geminadas nos planos (101) da fase austenítica distorcida, que corresponde aos planos (112) na fase martensítica. Essa deformação de cisalhamento pode ser estimada pela razão c/a , através da relação $e_0 = (a/2c)(1 - c^2/a^2)$. Por exemplo, valores de c/a iguais a 0,93, 0,94 e 0,95 correspondem a deformações de 7,3%, 6,2% e 5,1%, respectivamente.

A partir das contribuições de Ullako et al. [6] e O’Handley [63], a liga de Ni₂MnGa ganhou atenção da comunidade científica, ocasionando um rápido aumento no número de publicações nos anos seguintes. Complementarmente a reorientação das fronteiras geminadas, este material é o protótipo de liga com memória de forma magnética (MSMA), efeito que descreve sua capacidade de retornar à forma original após ser deformado por alguma força externa [65]. Ainda nos dias atuais, a liga tem um apelo científico muito grande, principalmente para estudos que visam o entendimento das relações entre temperatura externa, campo magnético e deformação nessas ligas, em função da estequiometria, especialmente em torno da temperatura de transformação de fase. Outras medições da deformação induzida por campo magnético (MFIS) foram reportadas. Em 1999, R. Tickle publicou dois trabalhos em parceria com outros autores, mostrando deformações relativas de 1,3 % [66] e 4,3% [67]. No mesmo ano, Wu et al. [68] relataram uma contração de 2% na direção [001]. No ano seguinte, S. J. Murray et al. apresentaram relatos de deformações de 5,7 % [69] e 6,0 % [70]. Em 2002, Sozinov et al. [71] observaram uma deformação de 9,5 % numa amostra com modulação martensítica. Recentemente, Pagounis et al. [72] reportaram uma deformação de 11,2 %, sendo o maior relato de alongamento dessa liga presente na literatura.

1.4 Potencial de aplicações tecnológicas

Concomitantemente com o aperfeiçoamento do entendimento e do controle da deformação da liga, o número e possibilidades de aplicações tecnológicas só aumentaram. Dispositivos nos campos automotivo, aeroespacial, da robótica e biomedicina são exemplos de potenciais áreas de atuação desse material [73]. Como um exemplo, a Fig. 7 mostra um sistema conhecido como Cantiléver, que pode ser aplicado em diversos dispositivos. Um laser pulsante foi utilizado para aquecer/resfriar o material, induzindo as transformações de fase estrutural. A combinação dessas transformações com o campo magnético externo no qual o dispositivo é imerso, gera períodos de vibração da ordem de alguns milissegundos.

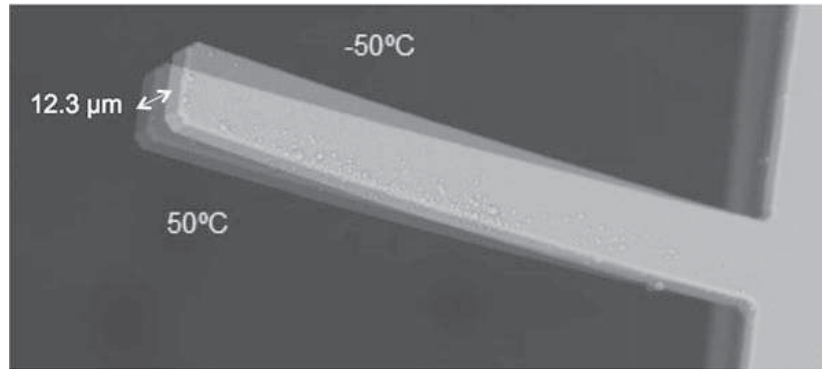


Figura 7 – Um cantiléver de Si é recoberto com uma camada de Ni_2MnGa , obtendo uma região de atuação maior que $10\ \mu\text{m}$ numa haste com espessura de $5\ \mu\text{m}$ [7].

Em 2017, Farsangi et al. [74] reportaram a construção de cantiléver, que foi utilizado como um dispositivo conversor de energia mecânica em energia elétrica. A Figura 8a mostra este dispositivo, no qual o cantiléver estaria coletando a vibração de um meio externo qualquer e transferindo-a para um lingote de Ni_2MnGa . A vibração causa a de-

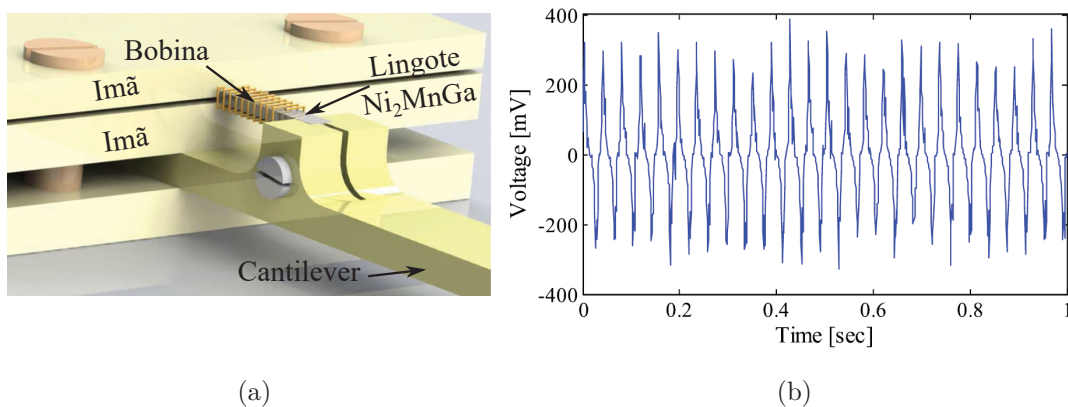


Figura 8 – (a) Esquemática de um conversor de energia mecânica em energia elétrica, baseado em materiais com memória de forma magnética. (b) Corrente elétrica induzida, medida por uma vibração senoidal com frequência de 19,1 Hz, gerada pelo cantiléver.

formação, a reorientação das variantes martensíticas e, conseqüentemente, uma variação no campo magnético em torno da barra, que está imersa num campo externo constante. Essa variação do campo magnético externo gera um efeito indutivo numa bobina posicionada nas proximidades e que gera energia elétrica. As oscilações de tensão elétrica em função do tempo podem ser visualizadas na Fig. 8b. Note que este é o efeito reverso ao até então discutido: a deformação da liga é utilizada para causar uma oscilação num campo magnético externo, resultando numa corrente elétrica. As grandes deformações, alta capacidade de armazenamento de energia por unidade de volume e a ausência de fadiga mecânica decorrente de ciclos termomagnéticos são as principais vantagens deste material frente aos materiais piezoelétricos, por exemplo.

O fato da liga apresentar uma ampla faixa de valores para temperatura T_M em função da estequiometria, acompanhada das grande mudança nas propriedades estruturais e magnéticas em torno dessa temperatura, também abriu espaço para o estudo do efeito magnetocalórico (MCE) desse material [75, 76]. A variação da entropia magnética ΔS_M é um importante parâmetro, que mede a eficiência na troca de calor entre as fontes quente e fria num refrigerador magnético [77]. No trabalho pioneiro, Hu et al. [78] fizeram a determinação de ΔS_M através de curvas de magnetização M-H em diferentes temperaturas. Os valores obtidos para a liga de Ni_2MnGa foram comparáveis aos valores de ligas baseadas em Gd, que se mostravam as candidatas mais promissoras para aplicações baseadas em MCE. A partir de então, a liga Ni_2MnGa foi promovida também para um material promissor no campo de dispositivos de refrigeração magnética, visto que: i) sua preparação é relativamente simples; ii) é mais barata do que as ligas compostas por materiais terra raras; iii) não possui elementos tóxicos; iv) apresenta valores de variação de entropia aplicáveis; v) e permite controlar as temperaturas de transformação de fase [78, 79]. Em 2004, Zhou et al. [80] obtiveram o que chamaram de efeito magnetocalórico gigante (GMCE), que acontece devido à coincidência de temperatura das transições de fase cristalina e magnética, através de cuidadosas seleções de estequiometria. O valor reportado para a maior variação de entropia obtida foi $\Delta S_M = -20,4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para campos magnéticos de 1,5 T. Recentemente, McLeod et al. [81] mediram uma variação de entropia de $\Delta S_M = -18 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ com campo magnético de 2 T. Estes resultados ampliam o potencial de funcionalidade dessa liga.

As propriedades magneto-ópticas dessa liga também foram analisadas em alguns poucos trabalhos. O efeito Kerr magnético-óptico (MOKE) é muito sensível a deformações estruturais assim como da orientação cristalina [82]. Desta forma, as transições ópticas em função da temperatura foram avaliadas, notando-se significativas mudanças nos parâmetros ópticos, especialmente durante a transformação martensítica. Essas diferenças foram atribuídas às mudanças sofridas pela estrutura eletrônica próximo à energia de Fermi, devido a transformação de fase sofrida [83]. O efeito de *exchange-bias* tem sido alvo de estudo em materiais com transições martensíticas bem definidas. Este efeito descreve a interação em materiais com duas fases magnéticas, ferromagnética e antiferromagnética. Em materiais baseados em Mn, trabalhos mostraram que a ocupação química nos sítios de Mn [5] assim como a própria distância Mn-Mn [84], define se a liga tem um acoplamento FM ou AFM, diretamente influenciando nas propriedades magnéticas, inclusive em filmes finos [85]. Além disso, a estabilidade das fases austenita e martensita são fortemente dependentes das interações de troca entre os átomos de Mn [86].

1.5 Relevância do estudo e abordagem

Esta breve e resumida revisão da literatura apresentada até agora deixa evidente a complexidade física deste material, principalmente em torno de sua estrutura eletrônica e seu impacto nas propriedades magneto-estruturais. O efeito de mudanças de densidade eletrônica nas interações de troca dos átomos tem se revelado um fator decisivo na estabilidade estrutural e por isso é alvo de intensiva investigação, desde o trabalho pioneiro de Chernenko et al. [41] em 1995 até nos dias atuais [87, 88, 89, 90]. De modo geral, é aceito na literatura que a ocupação dos estados eletrônicos ao redor do nível de Fermi afeta diretamente o aninhamento da superfície de Fermi, que por sua vez modifica as forças das interações de troca e afeta toda estabilidade estrutural da liga. Além disso, características específicas de filmes finos, como gradientes de tensão e texturas induzidas por substratos, podem modificar a configuração eletrônica e levar (ou não) a retenção de fases tensionadas em intervalos de temperatura estendidos.

Um dos desafios tecnológicos, é obter um material que em temperatura ambiente, seja formado por fases martensíticas ferromagnéticas moduladas, que viabilizem a produção de dispositivos em escala comercial. Como já discutido, a priori isto pode ser alcançado por uma combinação de diversos fatores, como por exemplo o controle de estequiometria e a escolha de técnicas e condições específicas de deposição que, combinados com substratos, promovam a formação de filmes monocristalinos monofásicos ou policristalinos cuja microestrutura e texturização cristalina favoreçam a formação de variantes responsivas passíveis de controle mediante baixos campos magnéticos e a temperaturas próximas à temperatura ambiente. Entretanto, este tem sido um trabalho desafiador que permanece em curso para amostras macroscópicas e, mais recentemente, para nanoestruturas e microestruturas com diversas geometrias.

Visando a aplicação da liga de Ni_2MnGa nas escalas de micro e nano dispositivos, trabalhos têm relatado a produção de micro-fios [91] [92] [93] [94], nano-fios [95] e fitas [96]. Em todos estes casos, a obtenção de microestruturas/nanoestruturas de alta qualidade, com posições e ocupações atômicas bem definidas, é essencial para o controle das temperaturas de transformação martensítica, temperatura Curie e proporção de fase [97], conseqüentemente para as propriedades mecânicas [98] e magnéticas [99]. A produção de ligas formadas por mais de um elemento envolve conceitos de termodinâmica fora do equilíbrio, teoria cinética de gases e fenômenos de condensação, na qual os elementos constituintes da liga devem ser mantidos em temperaturas adequadas para controle dos processos de difusão, agregação e evaporação. O desafio está justamente em encontrar este tratamento térmico ideal, o qual cede energia suficiente para os átomos organizarem-se em posições de menor energia, sem que ocorra a evaporação de material ou reação com o substrato.

Na escala macroscópica, materiais na forma conhecida como *bulk*, podem ser sub-

metidos a tratamentos térmicos de até 800 °C por horas, induzindo alto grau de ordenamento e com apenas uma eventual evaporação superficial de elementos específicos, que não afetam significativamente suas propriedades. Por exemplo, Haynes et al. [100] relatam a produção de um material massivo, que foi tratado termicamente por duas semanas numa temperatura de 500 K, visando diminuir defeitos que podem afetar o aninhamento da superfície de Fermi. Entretanto, em filmes finos com escala nanométrica, esta evaporação superficial tem impacto direto na estabilização da liga. Além do mais, a necessidade de um substrato para nano-escala torna essas temperaturas inviáveis, devido a reatividade que pode ocorrer na interface material-substrato. Em baixas temperaturas de produção, a formação de obstáculos internos, como inomogeneidades estruturais, tensões residuais e desordens químicas, podem não favorecer uma completa transformação martensítica, assim como impedir o movimento das fronteiras geminadas [62].

Esses obstáculos podem se maximizar em estruturas policristalinas, mesmo que bem ordenadas. A incompatibilidade da orientação de fronteiras de grãos cristalinos pode atenuar a movimentação nas fronteiras geminadas e, conseqüentemente, reduzir drasticamente o efeito MFIS (acrônimo em inglês para Magnetic Field-Induced Strain) [101]. Visando contornar esses entraves, Montanher et al. [102] reportaram que a sobreposição de campos magnéticos contínuos e oscilantes, causa uma dependência da deformação mecânica da liga com a frequência de oscilação. O ajuste da frequência do campo magnético com a frequência natural do material gerou uma deformação de 2% numa amostra policristalina, com um campo magnético de 10 kOe. Outro procedimento utilizado para facilitar o MFIS num material sem orientação preferencial, é através da inserção de poros entre 430 μm e 80 μm de largura em 66,8% da superfície da amostra, que permitiu obter até 0,28% de MFIS [103]. Essa relaxação ocorre pois as superfícies geradas pelos poros atuam como fronteiras de deslocamentos, promovendo a mobilidade das fronteiras de fase, que além das orientações cristalográficas das frentes de crescimento dos grãos cristalinos, dependem também do ordenamento da ocupação dos sítios atômicos na estrutura cristalina.

Como a movimentação das fronteiras geminadas e de fase está diretamente relacionada à alteração da conformação de ligações químicas, tamanhos de grãos cristalinos e de domínios magnéticos, o domínio da produção de materiais com alto grau de ordenamento químico é essencial. Uma das técnicas mais utilizada na determinação da desordem antisítios em estruturas cristalinas é a difração de raios X (DRX). Esta é uma técnica versátil que pode fornecer uma rápida ideia acerca da distribuição atômica. Permite uma análise de longo alcance, visto a possibilidade do volume difratante se estender por distâncias da ordem do comprimento de extinção dos raios X no material, que pode ser de alguns micrômetros. Uma técnica complementar é a absorção de raios X (XAS), a qual permite uma estimativa da ordem local num espaço em torno de 6 Å do centro atômico absorvedor, uma vez que ela mede a interação entre átomos vizinhos, sem assumir simetria ou periodicidade [8]. Cabe aqui destacar que as variantes martensíticas são domínios

cristalinos no interior da amostra, cujas dimensões vão de nanômetros até várias centenas de micrômetros [104].

Um dos primeiros relatos de análise da ordem química de uma estrutura $L2_1$ através de medidas de XAS foi realizada por Telling [105], onde um aumento na intensidade da borda de absorção, assim como o aparecimento das oscilações na região EXAFS do espectro, foram associados ao aumento na ordem química, a qual foi comprovada por medidas complementares de DRX e XMCD. Usualmente, uma estimativa da desordem química é feita através do parâmetro de Debye-Weller (σ^2). Trabalhos seguindo essa linha para a liga de Ni_2MnGa [106] [107] [108], relacionam o aumento do valor de σ^2 com um aumento da desordem química, visto que esse parâmetro mede a variação nos caminhos entre posições atômicas de uma mesma esfera de coordenação, que pode estar ocupada por átomos de diferentes tamanhos (inferiores a 15%, uma vez que Ni, Mn e Ga possuem raios atômicos 135, 140 e 130 pm, respectivamente), devido a desordem química. Entretanto, essa variação de distância também pode ser causada por vibrações térmicas, sendo a medição do espectro em diferentes temperaturas, uma possível alternativa para separar as contribuições das desordens química e térmica, do valor de σ^2 . Porém, ainda não foram realizadas para a liga em estudo nesta tese de doutorado. Uma determinação direta da desordem química para estruturas $L2_1$ foi realizada por Patra et al. [109], através da ponderação de átomos ordenados e desordenados que ocupam um mesmo sítio atômico. No entanto, como será discutido em detalhes no capítulo de resultados, o modelo não detalha especificamente todas as mudanças nas posições atômicas e necessita ser melhorado. Estudos para identificação de fases através do espectro XAS também foram realizados por Sathe et al. [110] e Antonov et al. [111], onde a assinatura da transformação martensítica é atribuída ao desaparecimento de um pico logo após a borda de absorção. Na maioria dos casos, as análises de DRX e XAS se complementam e ajudam melhor avaliar a qualidade estrutural e química das amostras.

Baseados nos estudos apresentados até este momento, nesta tese de doutorado investiga-se a ordem químico-estrutural local através de medidas de absorção de raios X e as propriedades vibracionais por meio de medidas de espectroscopia Raman, em filmes finos de Ni_2MnGa produzidos pela técnica de *Sputtering*, com a utilização de baixas temperaturas de crescimento e de recozimento. As temperaturas são escolhidas de modo a evitar a reatividade química interfacial dos substratos com o filme e avaliar qual o efeito promovido pelas condições de crescimento nos ordenamentos químico e estrutural. A descrição dos fundamentos, da instrumentação envolvida e dos procedimentos utilizados em cada técnica é descrita no Cap. 2. Os resultados do primeiro conjunto de amostras são discutidos no Cap. 3, no qual substratos cristalinos de GaAs(111) foram utilizados para deposição de filmes finos, desde temperatura ambiente até 300 °C. Técnicas de DRX foram utilizadas na determinação da orientação cristalina preferencial desses filmes, sendo essenciais para a determinação da ordem local a partir dos espectros de XAS obtidos. No

segundo conjunto de amostras, apresentados no Cap. 4, os filmes foram depositados em substrato amorfo de vidro flexível, com temperaturas de pós recozimento entre 150 °C e 600 °C, as quais induziram o crescimento de filmes finos com estruturas policristalinas. Para essas amostras, um novo modelo para determinação da ordem química local é proposto, visando preencher as lacunas deixadas por Patra et al. [109]. No Capítulo 5 é exposto um estudo das propriedades vibracionais para os filmes finos nos substratos e também para um filme *free-standing*, realizado a partir de medidas do espectro Raman e simulações computacionais baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory* - DFT). Finalmente, nos Cap. 6 e Cap. 7 são descritas as principais conclusões e as perspectivas para futuras análises envolvendo estes filmes finos, respectivamente.

2 Técnicas experimentais

Filmes finos produzidos em temperatura ambiente são compostos majoritariamente de fase amorfa, cuja estrutura cristalina não possui uma periodicidade de longo alcance. Visando a produção de dispositivos baseados nas propriedades magnetoestruturais apresentadas no capítulo introdutório, procedimentos adicionais que promovam a cristalização dos filmes devem ser incrementados, visto que fases amorfas não possuem as propriedades de interesse tecnológico. Tratamentos térmicos têm se mostrado um método eficiente para promover o ordenamento de cristais, por cederem aos átomos alguma energia extra para difundirem-se e estabilizarem-se em estados de menor energia. Entretanto, alguns aspectos devem ser considerados antes de submeter estas estruturas nos processos térmicos. Em geral, devido à baixa dimensionalidade e ao método de produção utilizado, filmes precisam de um substrato para serem depositados. Isto implica em restrições específicas de temperatura, relacionadas com a temperatura de reação dos componentes de cada substrato. Por exemplo, temperaturas com valores excessivos podem promover a interdifusão de átomos na região de interface entre o filme e o substrato, possibilitando a reatividade química e a formação de camadas reagidas. Os substratos também são responsáveis por gradientes de tensões residuais, que podem ser fortemente acentuados por tratamentos térmicos, visto que são gerados principalmente pelos diferentes coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme. Inclusive, temperaturas demasiadas podem ocasionar na evaporação de material das amostras, especialmente de átomos de Mn mais próximos a superfície, afetando fortemente as propriedades deste metal que é muito sensível a mudanças de estequiometria. Por outro lado, tratamentos térmicos com temperaturas baixas podem ser incapazes de promover o ordenamento cristalino, em vista da insuficiente energia cedida para a difusão atômica. Em resumo, a escolha dos substratos e das respectivas temperaturas de produção é parte crucial no planejamento das estratégias de deposição destes filmes finos.

Duas séries de filmes finos de Ni_2MnGa produzidos pela técnica *DC Magnetron Sputtering* são discutidos neste trabalho: i) em substratos de GaAs(111) e vidro flexível e ii) na forma de filmes finos *free-standing*, que serão denominados membranas a partir de agora. Dentre os filmes sobre os substratos, uma série de amostras foi concomitantemente produzida em ambos, aplicando diferentes temperaturas de deposição e pós recozimento. A estrutura cristalina destes filmes é fortemente dependente do tipo de substrato: GaAs(111) induziu o crescimento de filmes com uma orientação cristalina preferencial enquanto que o Vidro promoveu a obtenção de estruturas mais policristalinas. A membrana foi obtida mediante a dissolução química gradativa de uma camada de recobrimento de fotoresiste preparada sobre superfície de vidro. Esta também apresenta

um caráter policristalino, cuja estrutura é composta por duas fases principais: uma austenítica e outra martensítica. Portanto, diferentes abordagens são necessárias para melhor entender cada caso.

Uma das ferramentas mais conhecidas para avaliação da configuração cristalina é a Difração de Raios X. Medidas prévias realizadas na geometria $\theta - 2\theta$ de Bragg-Brentano apresentadas em um trabalho anterior [10], indicam que o substrato cristalino de GaAs(111) induziu um crescimento com orientação preferencial dos planos cristalinos do filme relativos à direção normal à superfície do substrato. Medidas complementares de DRX realizadas em diferentes geometrias são apresentadas, permitindo sondar planos cristalinos que não estão paralelos à superfície do substrato, conseqüentemente obtendo melhor entendimento das texturas cristalinas. Essas informações sobre o ordenamento de longo alcance são cruciais para obter o ordenamento estrutural de curto alcance, avaliado a partir de medidas de absorção de raios X, em torno de um centro absorvedor. O caráter policristalino dos filmes obtidos no substrato de Vidro não requer subseqüentes investigações em torno do arranjo preferencial dos átomos. Nestes, medidas de XAS foram empregadas para estimar a desordem química relativa de cada filme através de um novo modelo, o qual considera a inserção de coeficientes contendo parâmetros de desordem na equação EXAFS, a fim de estatisticamente ponderar a ocupação dos sítios atômicos. Por fim, todas as amostras são submetidas a uma detalhada e sistemática análise dos seus modos vibracionais, a partir de medidas de Espectroscopia Raman e adicionalmente cálculos obtidos pela DFT. Essas análises de curto e longo alcance são complementares e permitem uma profunda compreensão acerca das propriedades dessas amostras.

Nas seções seguintes os fundamentos, a instrumentação e os procedimentos envolvendo as técnicas experimentais para produção (*DC Magnetron Sputtering*) e caracterização (DRX, XAS e Espectroscopia Raman) dos filmes finos são apresentados.

2.1 DC Magnetron Sputtering

2.1.1 Fundamentos

O processo principal das técnicas de deposição de materiais por pulverização ou erosão catódica (*sputtering*), pode ser descrito como a geração de íons a partir de colisões atômicas, que são acelerados por um campo elétrico em direção a um alvo, colidem e causam a ejeção de material desse alvo. O material ejetado pode conter átomos isolados, aglomerado de átomos ou moléculas, que se espalham por toda a câmara e podem ir de encontro ao substrato para formar um filme [112].

Especificamente em um dispositivo *DC Magnetron Sputtering* ilustrado na Fig. 9, o alvo do material a ser depositado é submetido à um campo magnético, através de um

ímã conectado ao porta alvo, com objetivo de potencializar o processo de deposição. Neste

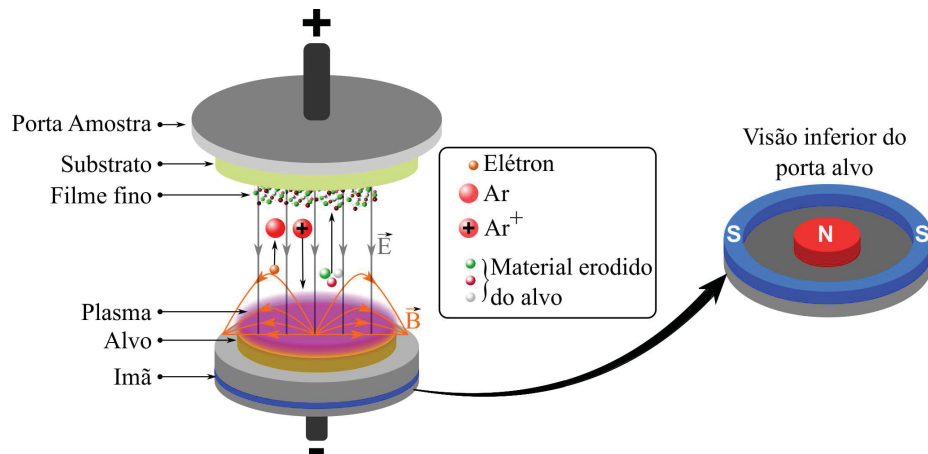


Figura 9 – Ilustração do processo de deposição de um filme fino a partir de um *DC Magnetron Sputtering*. O dispositivo fica inserido numa câmara de vácuo com pressões em torno de 10^{-7} Torr.

dispositivo conveniente para alvos de materiais condutores, uma corrente elétrica contínua (DC) é aplicada entre o substrato (ânodo) e o alvo (cátodo), formando um campo elétrico \vec{E} aproximadamente constante entre eles. Este por sua vez, acelera inicialmente elétrons (e^-) presentes na câmara de vácuo devido a radiação cósmica de fundo, que podem colidir com átomos Argônio (Ar) neutros. A utilização do gás Ar garante que não ocorra reações químicas entre as partículas envolvidas no processo assim como propicia uma alta taxa de desgaste, devido ao seu elevado número de massa [113]. Essa colisão ($Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + e^- + e^-$) resulta em um íon Ar^+ e a geração de mais um elétron. Estes elétrons por sua vez são acelerados e podem ionizar uma maior quantidade de Ar, gerando um efeito cascata, onde uma grande quantidade de íons e elétrons é gerada. Essa grande concentração de cargas positivas e negativas é o estado da matéria caracterizado como plasma. A interação de um campo magnético presente na região do alvo (Magnetron) com o campo elétrico, é responsável por aprisionar as cargas elétricas, aumentando a densidade de cargas naquela região, ocasionando num plasma mais denso e de melhor qualidade, que resulta numa maior taxa de deposição [114]. Estes processos fazem do *Sputtering* uma técnica de deposição autosustentável e contínua.

Os íons Ar^+ são acelerados em direção ao alvo pelo campo elétrico e colidem com alta energia cinética. Na colisão o alvo é desbastado, ejetando material na forma de átomos ou moléculas, eletricamente neutros. O momento linear transferido para o material ejetado, o faz viajar por toda a câmara, sendo que uma fração encontra o substrato, onde o filme fino é crescido. Para melhor aproveitamento do desgaste, o substrato usualmente é colocado na direção normal do alvo. Como as colisões ocorrem em escala atômica, as técnicas de sputtering proporcionam a obtenção de filmes com poucas camadas atômicas [115], bem como o controle da microestrutura [116].

2.1.2 Instrumentação

A Figura 10 mostra a câmara de vácuo principal, na qual o sistema *sputtering* está instalado. O dispositivo é equipado com monitor de deposição e espessura do filme

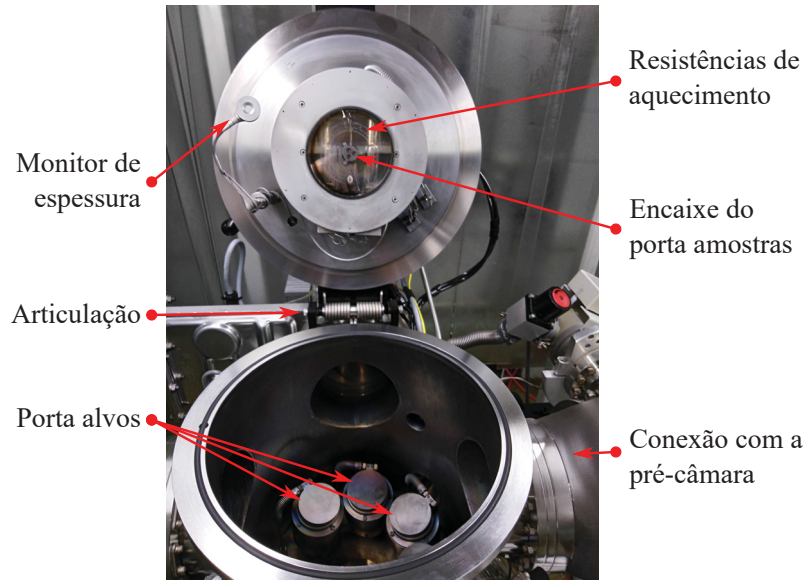


Figura 10 – Sistema de deposição comercial *AJA International*, pertencente ao LNLS. A figura mostra a câmara principal de vácuo aberta, com a indicação dos principais elementos.

e sistema de controle da temperatura do substrato. O alvo comercial com composição nominal Ni_2MnGa está inserido em um dos porta-almos, que contém um sistema de fechamento que evita contaminações externas. A conexão com uma pré-câmara (não mostrada) possibilita a troca de amostras sem que a câmara principal seja exposta a pressão atmosférica. Nesta, uma bomba mecânica é responsável por gerar um vácuo primário cuja pressão é da ordem de 10^{-3} Torr e então uma bomba turbomolecular é acionada para atingir a pressão residual dentro da câmara de deposição na ordem 10^{-7} Torr.

2.1.3 Procedimentos

Os filmes finos foram depositados em dois diferentes tipos de substrato, GaAs(111) e vidro flexível, e sobre uma camada de sacrifício de fotoresiste em uma placa de vidro, para posterior obtenção da membrana. O substrato cristalino de GaAs foi escolhido devido aos seus espaçamentos interplanares nas direções [110] da superfície (111) se assemelhar com os da liga de Ni_2MnGa , cuja diferença percentual está em torno de 3 %, visando a produção de filmes com orientação cristalina preferencial. O wafer comercial de GaAs foi adquirido na empresa *MTI Corporation*, possui orientação cristalina $(111) \pm 0,5^\circ$, diâmetro de 2", espessura de $500 \mu\text{m}$ e resistividade entre $1,5$ e $1,8 \times 10^{-8} \Omega\cdot\text{cm}$ [117]. Complementarmente, o substrato de vidro proporciona a obtenção e estudo de filmes policristalinos com menores tamanho de grão, enquanto que a membrana possibilita a

análise de estruturas com menores módulos de tensões residuais, uma vez que é tratada termicamente sem restrições impostas por qualquer substrato. Eventualmente, alguma tensão residual pode persistir devido à mistura de fases e desordens químicas.

O processo de produção das amostras começa pela preparação dos substratos para deposição, envolvendo suas clivagens e limpezas. O substrato cristalino de GaAs tem originalmente uma área de 25 cm^2 e os substratos de vidro em torno de 200 cm^2 . Para facilitar o posterior manuseio, estes são divididos em pedaços com aproximadamente 25 mm^2 fazendo uso de uma ponteira de diamante. Na sequência, é realizada a remoção de resíduos e gorduras da superfície dos substratos por meio de dois banhos químicos, em soluções de acetona e álcool etílico 70% à uma temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, sob ação de um ruído ultrassônico durante cinco minutos cada. Após serem enxaguados com água destilada e secados com um canhão de ar comprimido, são armazenados em porta amostras limpos, secos e livres de fiapos e estando prontos para deposição.

Após os substratos serem fixados ao porta amostra do *Sputtering* como mostrado na Fig. 11a, são inseridos na pré câmara conectada à câmara principal, para então serem transferidos para a posição de deposição. Antes da deposição em si, um processo

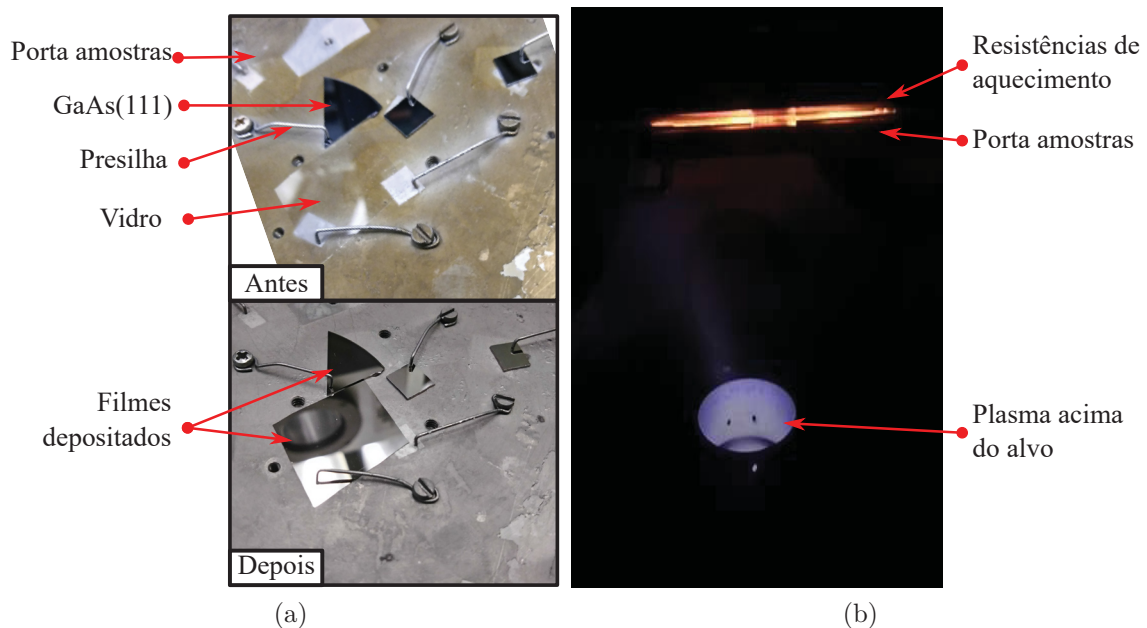


Figura 11 – Deposição dos filmes nos substratos rígidos. (a) Antes e depois do processo de deposição. Também são identificados o porta amostra, os substratos e as presilhas utilizadas para fixação destes no porta amostra. (b) Imagem capturada durante o processo de produção de um dos filmes finos. A figura indica as resistências elétricas que mantém o substrato a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a deposição, assim como determina a temperatura de pós recozimento. O alvo está a uma distância de 40 cm do porta amostra, indicado pela região onde se forma o plasma.

chamado *pré-sputtering* é realizado a fim de remover qualquer camada de sujeira ou óxidos

que possam estar presente na superfície do alvo, devido ao seu contato prévio com a atmosfera fora da câmara. Este processo envolve o acionamento do plasma mantendo o *shutter* fechado, para que as partículas ejetadas não se espalhem pela câmara e não contaminem o substrato. É realizado por 10 minutos, utilizando uma potência de 100 W e uma pressão de Ar de 2 mTorr.

As seções de crescimento foram realizadas com uma pressão de base da câmara principal na ordem de 10^{-7} Torr e com pressão de gás Ar de 2 mTorr. A imagem da Fig. 11b mostra uma das deposições. Para os filmes nos substratos, foi utilizado uma potência de 50 W, que promove uma taxa de deposição média de 0,5 Å/s. O tempo de *sputter* desses filmes foi de 40 minutos, obtendo amostras com espessura em torno de 120 nm. A taxa de deposição é monitorada simultaneamente ao crescimento, por uma micro-balança de cristal de quartzo de alta precisão, que é previamente calibrada por medidas perfilométricas. Em seguida, algumas amostras são submetidas a um pós recozimento com duração de 1,5 hrs em específicas temperaturas, as quais estão resumidas na Tab. 1. No total, seis conjuntos de filmes finos foram depositados nos substratos, sendo que as

Tabela 1 – Temperaturas de deposição/pós recozimento utilizadas em cada seção. TA e NA significam Temperatura Ambiente e Não se Aplica, respectivamente.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Vidro (°C)	TA/NA	300/NA	300/150	300/300	300/450	300/600
GaAs(111) (°C)	TA/NA	300/NA	300/150	300/300	-	-

seções S5 e S6 foram realizadas apenas com o substrato de vidro flexível, a fim de evitar a reação entre o substrato de GaAs e o filme fino. Na Fig. 11a é possível observar a obtenção dos filmes metálicos após uma das seções de crescimento.

A produção da membrana inicia-se pela preparação do substrato, o qual é composto por uma placa de vidro coberta em uma das suas superfícies por uma fina camada de fotoresiste AZ4620. Para isso, algumas gotas do fotoresiste são colocadas sobre o vidro, que é então colocado para rotacionar numa velocidade de 5000 RPM durante 30 segundos, na técnica conhecida como *spin coating*. Na sequência, o substrato (vidro + fotoresiste) é submetido a um processo de cura, primeiramente à 60 °C ao longo de 10 minutos seguidos por 100 °C durante 20 minutos, concluindo seu processo de preparação. O filme de Ni₂MnGa é depositado na superfície contendo o fotoresiste, cuja função deste último é atuar como uma camada de sacrifício, sendo removida por banho químico após a formação do filme. Para obtenção de uma membrana com 500 nm de espessura, foi aplicada uma potência de 150 W no alvo *sputtering*, que resultou numa taxa de deposição média de 1 Å/s. A remoção do filme depositado é realizada por um banho de acetona, no qual o substrato com o filme é imerso por cerca de uma hora, para dissolução do fotoresiste e obtenção da membrana. Um resumo com algumas etapas de todo o processo pode ser visualizado na Fig. 12. Como o fotoresiste não suporta as altas temperaturas necessárias

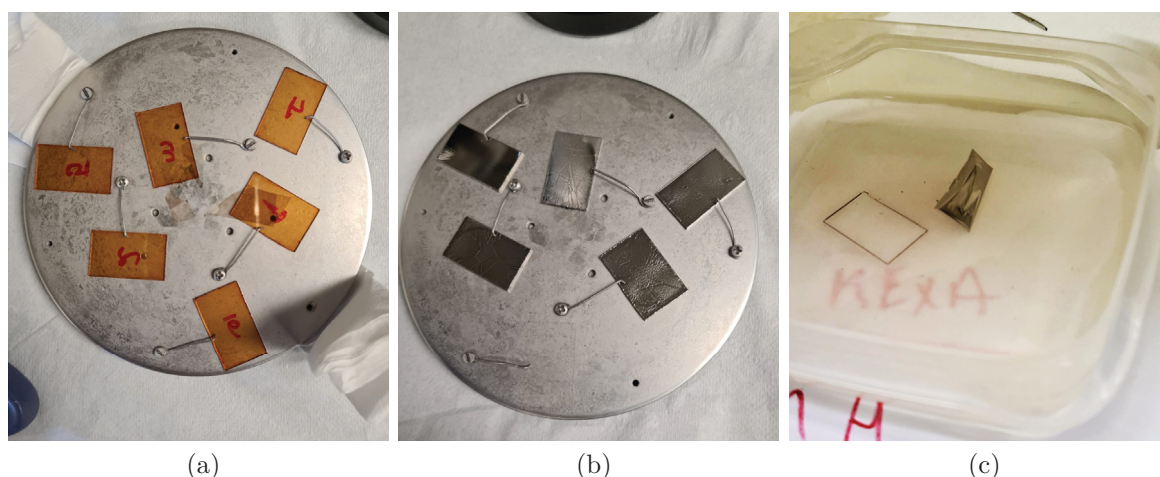


Figura 12 – Deposição das membranas. (a) Substratos de vidro com uma fina de camada de fotoresiste, fixados ao porta amostra do *sputtering*. (b) Após a deposição, o conjunto vidro/fotoresiste/filme é imerso em uma solução de acetona (c) para dissolução do fotoresiste, até que a membrana de Ni_2MnGa se desprenda do substrato e flutue, sendo capturada e armazenada.

para promoção do ordenamento químico-estrutural do filme, a deposição foi realizada à temperatura ambiente, sendo o tratamento térmico performedo *ex-situ*, após a membrana ser removida do substrato, na mesma câmara de vácuo utilizada para deposição. O pós recozimento da membrana foi realizado durante 30 minutos numa temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e com uma pressão da ordem de 10^{-7} Torr.

2.2 Difração de Raios X

2.2.1 Fundamentos

Efeitos de difração podem ser observados devido a interação de uma radiação eletromagnética com uma distribuição periódica de átomos, cujo comprimento de onda da radiação e o espaçamento atômico, são da mesma ordem de grandeza. Dentre os possíveis efeitos de interação entre radiação e matéria, a difração de raios X é baseada no espalhamento Thomson, no qual os raios X são espalhados elásticamente pelos elétrons dos átomos. Neste caso, a radiação induz uma oscilação nos elétrons, que passam a emitir radiação como um dipolo elétrico, com mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Em um conjunto de átomos ordenados, o espalhamento resultante é a soma dos espalhamentos individuais de cada átomo, nas quais as ondas espalhadas podem interferir construtivamente ou destrutivamente, basicamente em função do espaçamento atômico e do comprimento de onda da radiação incidente [118].

Para uma estrutura cristalina, onde os átomos estão periodicamente espaçados com posições bem definidas, o espalhamento é melhor descrito levando em conta os planos

cristalinos nos quais cada átomo pertence. A representação dos planos é feita pelos índices de Muller h , k e l , que indicam os pontos de intersecção entre os planos e os eixos da célula unitária. A Fig. 13a mostra em destaque o plano cristalino (200), que contém o vetor de onda da radiação incidente \vec{K}_0 , da onda espalhada \vec{K} e o vetor de espalhamento $\vec{Q} = \vec{K} - \vec{K}_0$. O módulo de $|\vec{Q}|$ depende do ângulo de incidência θ e do comprimento

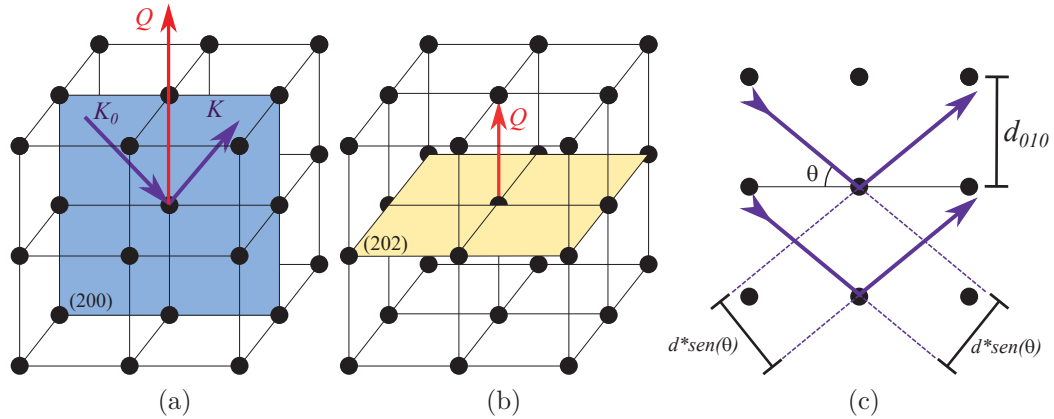


Figura 13 – a) Plano cristalino (200) numa estrutura cúbica. Os vetores \vec{K}_0 , \vec{K} e \vec{Q} pertencem ao mesmo plano. b) Nesta condição, \vec{Q} pode sondar as distâncias interplanares da família $\{010\}$. c) A partir da determinação das distâncias interplanares, é possível obter informações estruturais sobre a rede, como parâmetro de rede da célula unitária $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

de onda da radiação λ . Nessa geometria, se $|\vec{Q}|$ é um múltiplo inteiro da distância entre os planos da família $\{010\}$ (Fig. 13b), os vetores \vec{Q} de todos os planos da família se somam construtivamente. Como λ é uma constante durante a medida, é o valor de θ que determina o tipo de interferência entre as ondas geradas pelas famílias de planos. Assim, na aproximação da teoria cinemática dos raios X [119], temos o espaçamento interplanar seguindo a relação

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta), \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro. Essa equação é conhecida como lei de Bragg e permite determinar a distância interplanar d , a partir da identificação do valor do ângulo θ que gera a interferência construtiva do vetor de espalhamento. De acordo com a lei de Bragg, a condição de interferência construtiva é obtida se a diferença de caminho $2d\text{sen}(\theta)$ entre dois planos da mesma família, é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda $n\lambda$ (Fig. 13c) [119].

Um dos procedimentos mais comuns em medidas de DRX é a varredura $\theta - 2\theta$ na geometria ou configuração Bragg-Brentano, na qual a radiação incidente é direcionada para a amostra performando um ângulo θ , enquanto o detector monitora a radiação espalhada na direção $180^\circ - \theta$. Nessa geometria, o vetor de espalhamento \vec{Q} é sempre normal a superfície da amostra, significando que a varredura apenas permite identificar as interferências construtivas de planos que estão paralelos a superfície. Durante a me-

dida, o valor de θ é incrementado para sondar diferentes planos com outros espaçamentos interplanares. Para sondar planos que não estão alinhados com a superfície do substrato, é necessário girar a amostra, de modo à direcionar o vetor de espalhamento \vec{Q} para os planos desejados. Isto pode ser feito movimentando a amostra em torno de ψ , conforme mostrado na Fig. 14a. Essa geometria permite, por exemplo, a construção de figuras

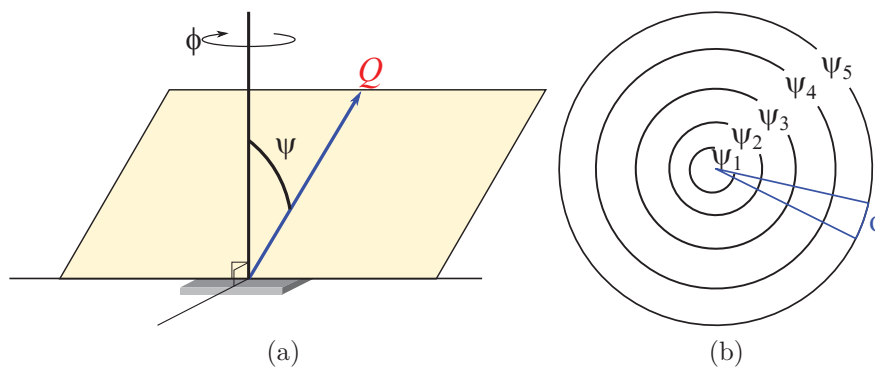


Figura 14 – a) Definição dos ângulos ϕ e ψ em relação a amostra. b) O ângulo θ é mantido fixo na interferência construtiva de um plano escolhido, enquanto uma varredura dos ângulos ϕ e ψ é feita.

de pólo, onde uma varredura nos ângulos ϕ e ψ é realizada para um ângulo θ fixo, na finalidade de encontrar reflexões de Bragg com determinado espaçamento interplanar orientados fora do plano da amostra. Esta é uma medida complementar a varredura $\theta - 2\theta$, que permite provar texturas cristalinas em estruturas que possuem orientação preferencial. Uma das possíveis maneiras de visualizar uma figura de pólo é através de um diagrama polar, exemplificado na Fig 14b, onde a intensidade medida $I(\psi, \phi)$ é mostrada através de coordenadas esféricas no plano [120].

2.2.2 Instrumentação

A investigação da orientação cristalina dos filmes finos feita pela técnica de DRX, foi realizada usando um difratômetro BRUCKER D8 DISCOVER. Este equipamento possui feixes de raios X paralelos e de alto brilho, gerados por uma fonte com micro alvo de Cu de $50 \mu\text{m}$, que emite radiação Cu $K_{\alpha 1,2}$ com seção transversal de 1 mm^2 . A saída do feixe está acoplada à óptica de Montel e atravessa um colimador de 1 mm^2 de seção transversal, antes de atingir a amostra. A Figura 15 mostra o goniômetro do equipamento, com a configuração utilizada para construção das figuras de pólo. Este difratômetro de raios X está disponível para o uso no Laboratório multiusuário de difração e espalhamento de raios X o qual está vinculado ao Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI) da UFPR.

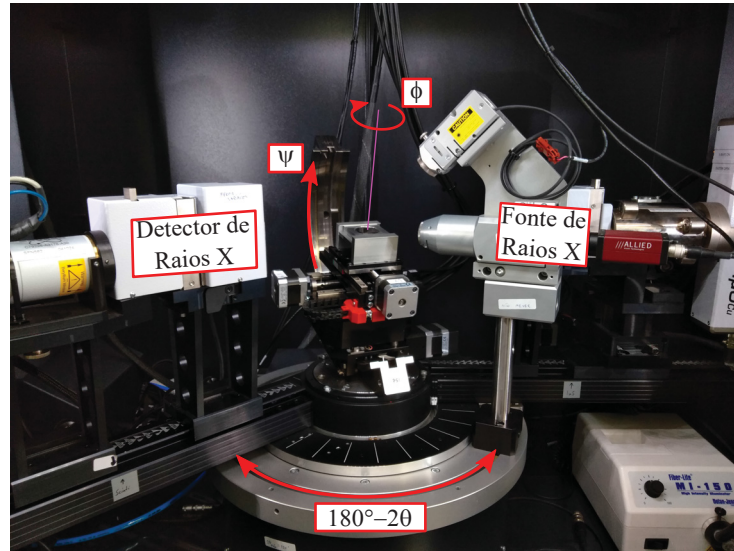


Figura 15 – Goniômetro do equipamento BRUCKER D8 DISCOVER, com indicação das principais direções angulares.

2.2.3 Procedimentos

As figuras de pólo foram construídas para os filmes finos crescidos sobre substrato cristalino de GaAs(111), cuja família de planos $\{111\}$ está preferencialmente orientada paralela ao plano da superfície do substrato. Devido a similaridade estrutural deste substrato com os filmes finos de Ni_2MnGa , um crescimento epitaxial é esperado de modo que as famílias de planos $\{111\}$ de ambos estejam paralelas. A Figura 16 mostra a orientação relativa das famílias de planos $\{111\}$ e $\{110\}$, onde cada plano da família $\{110\}$ está rotacionado em $\phi = 120^\circ$, um em relação ao outro, e performam um ângulo $\psi = 35,26^\circ$ em relação a família de planos $\{111\}$. Devido a essa simetria em torno de ϕ e, também

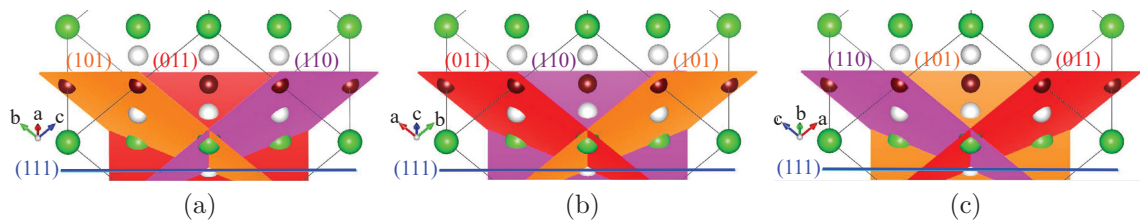


Figura 16 – Orientação da família de planos $\{110\}$ em relação ao plano (111). (a) Para um valor de ϕ inicial, (b) para $\phi + 120^\circ$ e (c) para $\phi + 240^\circ$.

por serem o principal plano de reflexão dessa liga, a família $\{110\}$ foi escolhida para construção das figuras de pólo, visando a confirmação da textura cristalina.

Inicialmente a amostra é alinhada, de modo a maximizar a reflexão dos planos (111) do substrato comercial de GaAs, na geometria de Bragg-Brentano em varreduras $\theta - 2\theta$. Na sequência o ângulo 2θ é ajustado para detecção da reflexão $\{110\}$, respectiva de cada amostra. Este valor havia sido determinado em medidas prévias [10] [9]. Uma varredura em ψ é realizada entre 0 e 80° , com passo angular de 1° . Em cada valor de

ψ , uma total varredura do ângulo ϕ é feita, com passo de $2,5^\circ$. Com estes dados, figuras como a esquematizada na Fig. 14b foram construídas.

2.3 Espectroscopia de Absorção de Raios X

2.3.1 Fundamentos

Se um feixe de raios X com intensidade I_0 interage com um material, existe a probabilidade de um elétron fortemente ligado ao núcleo atômico, com energia de ligação bem definida, ser excitado. O buraco deixado por este elétron na camada eletrônica é responsável por uma grande instabilidade atômica, e é o gatilho para uma sucessão de possíveis eventos. Este elétron pode sofrer uma transição eletrônica, ser excitado para a banda de condução ou então se tornar um fotoelétron no contínuo, com energia cinética igual a diferença de energia entre o fóton de raios X incidente e sua energia de ligação mais a função trabalho. O tempo de vida médio do buraco formado na camada interna é da ordem de femtossegundos, sendo uma das possibilidades de relaxação, o decaimento de um elétron de maior energia. Nesse caso, a energia excedente pode ser liberada em forma de radiação eletromagnética, no processo conhecido por Fluorescência. A radiação fluorescente por sua vez, pode gerar excitações internas no átomo, criando instabilidades que podem novamente resultar no processo de fluorescência. Um efeito de ressonância também pode ocorrer entre os fotoelétrons, entre os raios X fluorescentes ou entre os fotoelétrons e os raios X fluorescentes. Se o átomo excitado for rodeado por átomos vizinhos, os fotoelétrons podem ser espalhados por estes vizinhos, gerando um campo de ondas entre estes átomos, devido a interação da onda emitida com a onda espalhada [121]. Todos estes processos têm por consequência a atenuação do feixe incidente e estão primordialmente ligados a excitação de um elétron fortemente ligado, ou seja, as emissões do fotoelétron e da radiação fluorescente, estão condicionadas a probabilidade do fóton de raios X incidente ser absorvido, excitar um elétron e criar um buraco numa camada atômica interna [122]. A probabilidade de ocorrer a absorção é representada pelo parâmetro $\mu(E)$ e pode ser experimentalmente obtida através da medição da intensidade da radiação fluorescente I_f emitida pela amostra, dentre outros. Em vista que a emissão da radiação fluorescente é um evento consequente à absorção de raios X, a probabilidade de absorção $\mu(E)$ pode ser escrita da seguinte maneira [122]:

$$\mu(E)x \propto \frac{I_f}{I_0}; \quad (2.2)$$

onde x é a espessura do material.

A probabilidade de transição eletrônica é dependente da energia dos fótons do feixe de raios X incidente [121]. Portanto, em um típico espectro de absorção de raios X, o coeficiente $\mu(E)$ é sondado em função da energia. A Figura 17 mostra um espectro XAS

obtido para a região de energias em torno da energia de ligação do elétron da camada 1s do átomo de Mn, para $E = 6539$ eV. O quadro (I) indica a região do espectro no

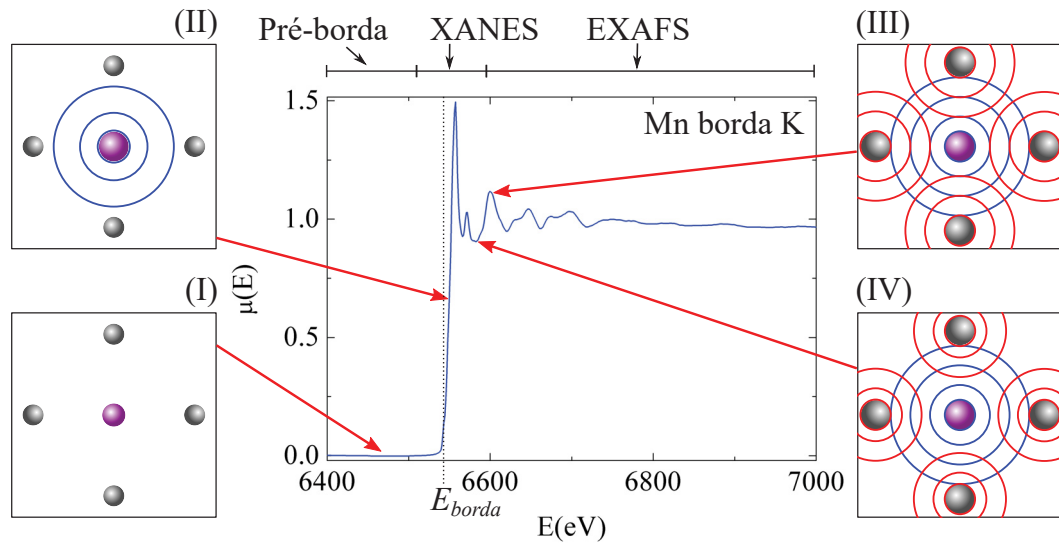


Figura 17 – Regiões de um espectro de absorção de raios X para a borda K do átomo absorvedor de Mn, na liga de Ni_2MnGa . O átomo absorvedor é representado em violeta e os átomos espalhadores em cinza. *Pré borda (I)*: os fótons de raios X incidentes não tem energia suficiente para excitar o elétron alvo, resultando num coeficiente de absorção aproximadamente nulo. *Borda de absorção (II)*: a região XANES é caracterizada pelo momento em que os fótons incidentes passam a ter energia suficiente para excitar o elétron alvo. O resultado é o início de emissão de radiação fluorescente, resultando no abrupto aumento no coeficiente de absorção $\mu(E)$. Após ser ejetado, o fotoelétron pode ser retroespalhado pelos átomos vizinhos próximos. A interação entre o fotoelétron e o fotoelétron retroespalhado é responsável pelas oscilações acima da borda de absorção. *Oscilações*: (III) se o fotoelétron e o fotoelétron restroespalhado estão em fase, ocorrem um máximo no sinal, porém, (IV) se ambos encontram-se fora de fase, um mínimo é observado na oscilação do coeficiente de absorção [8].

qual o fóton incidente não tem energia suficiente para excitar o elétron da camada K, sendo a probabilidade de excitação eletrônica praticamente nula. Nesta região pré-borda podem ocorrer transições de quadrupólo elétrico, nas quais os estados inicial e final diferem por 2 (*e. g.* o elétron da sub-camada s é excitado para a sub-camada d: $\Delta l = 2$). O rápido e substancial aumento no coeficiente de absorção ocorre quando a energia do fóton incidente é suficientemente grande para excitar o elétron, possibilitando a emissão de radiação fluorescente. Essa energia mínima para excitação do elétron é nomeada como borda de absorção (E_{borda}) e está presente na região XANES do espectro [8]. Com o aumento da energia dos fótons incidentes, os fotoelétrons emitidos para o contínuo podem ser descritos por ondas esféricas se propagando para além do átomo absorvedor, como indicado no quadro (II), com energia cinética E_k igual a diferença entre as energias do fóton de raio X incidente $h\nu$ e a energia de ligação E_b . A interação do fotoelétron com

os átomos vizinhos, causa um retroespalhamento do fotoelétron, que também pode ser descrito como uma onda esférica, mas tendo os átomos vizinhos como centro espalhadores. A soma das funções de onda do fotoelétron e do fotoelétron retroespalhado, é responsável pelas oscilações visualizadas na região do espectro denotada por EXAFS. Com o aumento da energia dos fótons de raios X incidente, também ocorre o aumento da energia cinética do fotoelétron, conseqüentemente, uma proporcional mudança do seu comprimento de onda. Como a distância entre os átomos absorvedores e espalhadores não é alterada, a função de onda resultante varia entre máximos (III) e mínimos (IV), dependendo se as ondas encontram-se em fase ou fora de fase, respectivamente. As interações construtivas ou parcialmente destrutivas entre o fotoelétron emitido e retroespalhado, determinam a densidade eletrônica em torno do átomo absorvedor, por consequência alterando os estados disponíveis para excitação. Desta forma, a probabilidade de emissão de radiação fluorescente, oscila proporcionalmente em função da energia do fotoelétron e da sua interação com os átomos vizinhos [123]. Isso nos permite obter informações estruturais em torno do átomo absorvedor na medição da radiação fluorescente, mesmo que esta não interaja diretamente com os átomos vizinhos. Porém, como a fluorescência é diretamente dependente da energia do fotoelétron, este último é utilizado na modelagem das oscilações EXAFS apresentadas na sequência.

A interação entre a radiação e a matéria é governada pela regra de ouro, que descreve a probabilidade $\mu(E)$ de ocorrer uma transição de um estado inicial i para um estado final f , como [121]:

$$\mu(E) \propto |\langle i|T|f\rangle|^2 \delta(E_k - E_b - h\nu); \quad (2.3)$$

onde o operador de transição T está relacionado com o Hamiltoniano de interação entre a radiação e a matéria. O espectro XAS é bem descrito considerando-se que o processo ocorre em um elétron isolado, ou seja, os demais elétrons não participam do processo de transição induzido pelos raios X [121]. Isto permite afirmar que o estado inicial $\langle i|$ é caracterizado pelo fóton de raios X, pelo elétron ligado e nenhum fotoelétron. E o estado final $|f\rangle$ não possui fóton de raios X, mas descreve o buraco deixado pelo elétron e o fotoelétron emitido. A função delta exerce o papel de conservação de energia, impondo que a energia do estado final (energia do fotoelétron E_k) seja igual ao do estado inicial (energia do fóton $h\nu$ mais a energia de ligação do elétron E_b). A contribuição dos átomos vizinhos no coeficiente de absorção, ocorre apenas no estado final f , visto que no estado inicial não existe fotoelétron para realizar a interação com os átomos espalhadores. Desta forma, o estado final pode ser expandido como $|f\rangle = |f_0\rangle + |\Delta f\rangle$, sendo $|f_0\rangle$ a contribuição isolada do átomo absorvedor e $|\Delta f\rangle$ a interação com os vizinhos [122]. Inserindo-se este estado $|f\rangle$ na Eq. 2.3, obtém-se:

$$\mu(E) \propto |\langle i|T|f_0 \rangle|^2 \left[1 + \langle i|T|\Delta f \rangle \frac{\langle f_0|T|i \rangle}{|\langle i|T|f_0 \rangle|^2} + C.C. + \frac{|\langle i|T|\Delta f \rangle|^2}{|\langle i|T|f_0 \rangle|^2} \right]. \quad (2.4)$$

Nota-se que o último termo da equação envolve o operador de transição atuando no estado final, elevado ao quadrado. Este termo descreve as transições de quadrupólo elétrico. Para energias de raios X abaixo de 10 KeV, as transições de quadrupólo são cerca de 10^{-2} vezes menor em comparação ao termo de primeira ordem, por isso podem ser desprezadas na maioria dos casos [121]. Portanto, considerando-se apenas as transições de dipolo elétrico ($\Delta l = \pm 1, 0$) numa aproximação de primeira ordem, a equação pode ser reescrita como:

$$\mu(E) = \mu_0[1 + \chi(E)], \quad (2.5)$$

em que $\mu_0 = |\langle i|T|f_0 \rangle|^2$ é a contribuição isolada do átomo absorvedor e $\chi(E) \propto \langle i|T|\Delta f \rangle$ é a contribuição das oscilações produzidas no sinal, devido a interação entre o átomo absorvedor e seus vizinhos. A função $\chi(E)$ é muito bem estabelecida e é essencial para obtenção de dados estruturais de uma medida. Comumente, a transformação $k = \sqrt{\frac{2m(h\nu - E_b)}{\hbar^2}}$ é feita, visto que o sinal EXAFS é mais facilmente entendido em termos do comportamento ondulatório do fotoelétron. De maneira simplificada, ela pode ser escrita como a multiplicação de uma função senoidal por um fator amplitude $A_j(k)$ da seguinte forma:

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \text{sen}(\Phi_j(k)); \quad (2.6)$$

onde o subíndice j representa cada esfera de coordenação, sendo essa definida por um conjunto de átomos que compartilham da mesma distância em relação ao átomo absorvedor. Esta é a conhecida equação EXAFS, que permite avaliar um ordenamento de curto alcance em torno de um átomo, e é usada na análise detalhada a seguir.

Para uma discussão prática da Eq. 2.6, os espectros $\chi(k)$ são analisados para as duas primeiras esferas de coordenação na borda K do Mn, numa estrutura L2₁ com parâmetro de rede a e estequiometria Ni₂MnGa. Nessa configuração, 8 átomos de Ni compõem os primeiros vizinhos, a uma distância $r_1 = a\sqrt{3}/4$ do átomo de Mn e 6 Ga são os segundos vizinhos, localizados a uma distância $r_2 = a/2$ do átomo absorvedor, como mostrado na Fig. 18a. As Figuras 18b, 18c e 18d mostram os respectivos espectros $\chi(k)$ multiplicados pelas potências k , k^2 e k^3 , assim como a soma das contribuições dos dois sinais. Nota-se que o formato da função é majoritariamente oscilatório, como esperado para uma função senoidal. O argumento dessa função consiste em três fatores: $2kr$, representando o percurso de ida e volta do fotoelétron entre os átomos absorvedor e espalhador, $\phi_{\text{espalhador}}$ que acrescenta contribuições de desaceleração e de aceleração que o fotoelétron experimenta ao se aproximar e se afastar do átomo espalhador e, finalmente, $2\phi_{\text{absorvedor}}$ faz a correção da fase referente a aceleração que o fotoelétron sofre ao se aproximar novamente do átomo absorvedor. Resumidamente, a função senoidal da Eq.

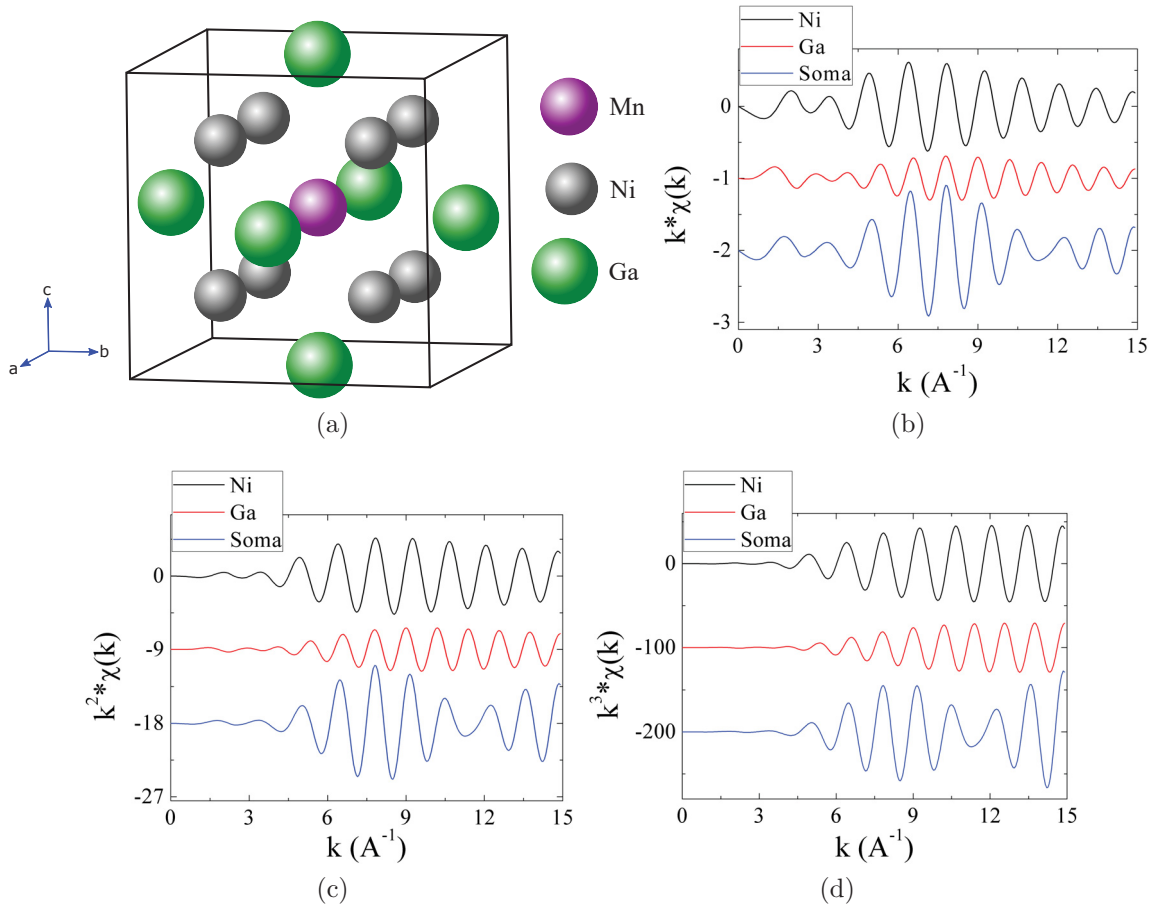


Figura 18 – (a) Disposição das duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn da posição $(1/2, 1/2, 1/2)$. A primeira esfera é formada por 8 átomos de Ni nas posições $(1/4, 1/4, 1/4)$. Os 3 átomos de Ga pertencentes a segunda esfera de coordenação, encontram-se nas posições $(0, 0, 0)$. As funções $\chi(k)$ referentes a estes primeiros vizinhos foram geradas no programa Artemis com $k - weight$ (b) k , (c) k^2 e (d) k^3 . A utilização de diferentes $k - weight$ pode ser útil na análise de esferas de coordenação mais distantes do átomo absorvedor, pois tem o efeito de amplificar o espectro na extremidade alta- k . Como as oscilações se atenuam rapidamente após a borda, a ponderação k é uma maneira de tornar visíveis as oscilações de alto k em um gráfico.

2.6 tem a seguinte estrutura:

$$\text{sen}(\Phi_j(k)) = \text{sen}(2kr_j - \phi_{\text{espalhador}} - 2\phi_{\text{absorvedor}}). \quad (2.7)$$

Entretanto, a dependência em k da amplitude de oscilação $A_j(k)$, causa uma modulação do sinal. Essa dependência ocorre visto que a variação do número de onda k determina a fase na interferência das ondas espalhadas e retroespalhadas, que também é função da distância r entre os átomos absorvedor e espalhador. Desta forma, o fator de amplitude da Eq. 2.6 é dependente da distância r , da quantidade de átomos N (também chamado de número de coordenação), da amplitude de espalhamento efetivo $F_{\text{eff}}(k)$ e do parâmetro de

desordem σ^2 , juntamente com o fator de redução de amplitude S_0^2 , da seguinte maneira:

$$A_j(k) = \frac{N_i S_0^2 F_i(k)}{kr_i^2} e^{\frac{2r_i}{\lambda}} e^{-2k^2 \sigma_i^2}, \quad (2.8)$$

onde o subíndice i refere-se a cada átomo de uma esfera de coordenação j .

A obtenção de valores compreensíveis para N_i , σ_i^2 e r_i a partir da Eq. 2.6, que melhor reproduzem uma medida experimental, pode ser uma tarefa árdua e as vezes é necessário abdicar da qualidade do ajuste, na obtenção de parâmetros físicos aceitáveis. Um procedimento corriqueiro é realizar uma inversão espacial na Eq. 2.6, obtendo informações das distribuições radiais em torno do átomo absorvedor. Essa transformação de coordenadas pode ser feita de maneira simples, uma vez que a Eq. 2.6 se apresenta na forma de uma série de Fourier, e foi proposta pela primeira vez por Sayers e Stern [124]. A transformada direta que é dada por

$$\tilde{\chi}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \chi(k) e^{2ikr} dk, \quad (2.9)$$

permite analisar separadamente a contribuição de cada esfera de coordenação. A Figura 19 mostra o resultado da transformada de Fourier aplicada nos espectros da Fig. 18. Com

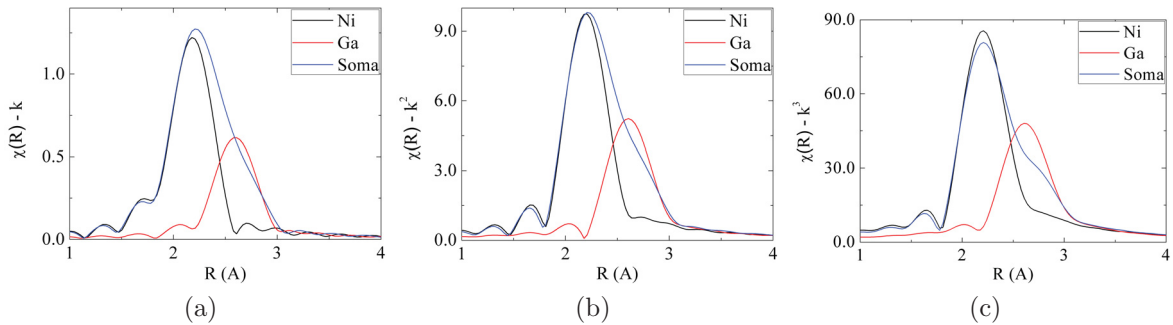


Figura 19 – Aplicação da transformação de Fourier nas componentes $\chi(k)$ da Fig. 18.

isso obtêm-se a representação de cada frequência do espectro $\chi(k)$ em uma coordenada R . Isso facilita a análise, no sentido que torna possível a distinção da contribuição de diferentes esferas de coordenação. É difícil identificar imediatamente no espectro $\chi(k)$ da Fig. 18 quantas frequências, ou esferas de coordenação, compõe o espectro. No entanto, é possível identificar no sinal da soma $\chi(R)$ da Fig. 19 que o espectro é formado por duas coordenadas, centradas em torno 2,2 Å e 2,8 Å. Além da posição r_j , as esferas de coordenação podem ser descritas com amplitude estipulada por N e largura estabelecida por σ^2 .

2.3.2 Instrumentação

Os espectros de absorção deste trabalho foram obtidos na estação experimental XAFS1, que estava instalada na agora desativada fonte de luz síncrotron UVX, do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no CNPEM em Campinas - SP. Esta linha

era dedicada a região dos raios X duros e estava em operação para usuários externos desde julho de 1997, encerrando as atividades em agosto de 2019 [125].

A Figura 20a mostra uma esquematização da linha de luz, com a indicação dos principais componentes. Um dipolo magnético de curvatura instalado no anel de estoca-

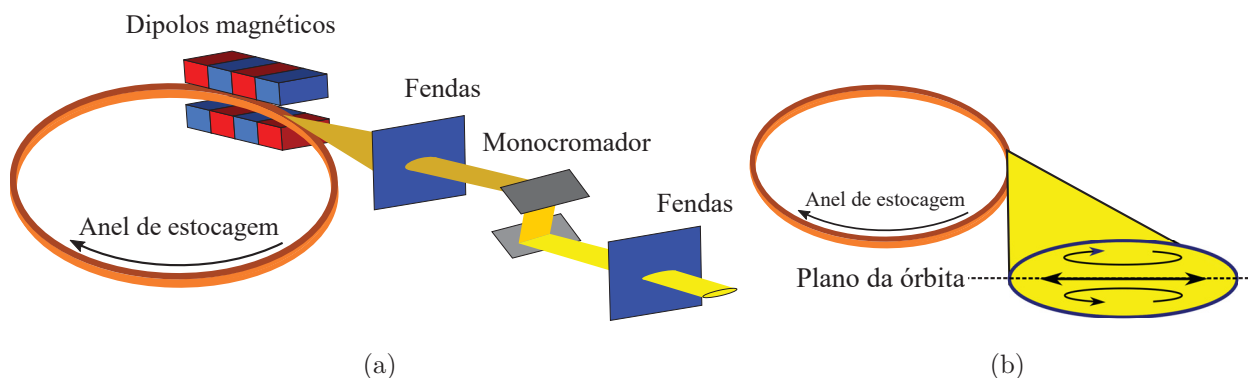


Figura 20 – Diagrama esquemático geral da estação experimental XAFS1, instalada no LNLS/CNPEM em Campinas - SP.

gem, é responsável por direcionar um feixe policromático para a estação experimental. No caminho até a amostra, inicialmente o feixe passa por um conjunto de fendas, que define as suas dimensões verticais e horizontais. Em seguida, incide num monocromador composto por um par de cristais de Si(111), para obtenção de luz monocromática, com energias que podem variar entre 4 e 23 KeV. A resolução angular dos cristais é de $5 \mu\text{rad step}^{-1}$, resultando numa resolução de energia $\Delta E/E$ na ordem de 10^{-4} . Na sequência, o feixe passa por um segundo conjunto de fendas, para eliminação do feixe espúrio [125]. Após este processo, o feixe está pronto para incidir na amostra na estação experimental. A luz desviada a partir do anel de estocagem pelo dipolo magnético é linearmente polarizada no plano da órbita do anel, porém alguma polarização elíptica também pode ser encontrada acima ou abaixo do plano da órbita, conforme indica a Fig 20b. A utilização do par de cristais de Si(111) promove o quase cancelamento da componente perpendicular da polarização no plano de espalhamento dos cristais. Conseqüentemente, a polarização elíptica sofre uma forte supressão, visto que esta é o resultado da combinação entre polarizações paralelas e perpendiculares ao plano de espalhamento [126].

O efeito do feixe majoritariamente polarizado linearmente é esquematizado na Fig. 21, onde o átomo absorvedor tende a irradiar o fotoelétron segundo a polarização do campo elétrico da luz incidente. Tendo em vista uma estrutura cristalina preferencialmente ordenada, esse efeito resulta na dependência da posição dos átomos vizinhos dentro de uma mesma esfera de coordenação, para formação do espectro EXAFS. Nota-se que os átomos cujo vetor posição em relação ao átomo absorvedor performa um ângulo reto em relação a direção de incidência do feixe, têm menor probabilidade de interagir com o fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor. Enquanto que, os átomos cujo vetor posição em relação

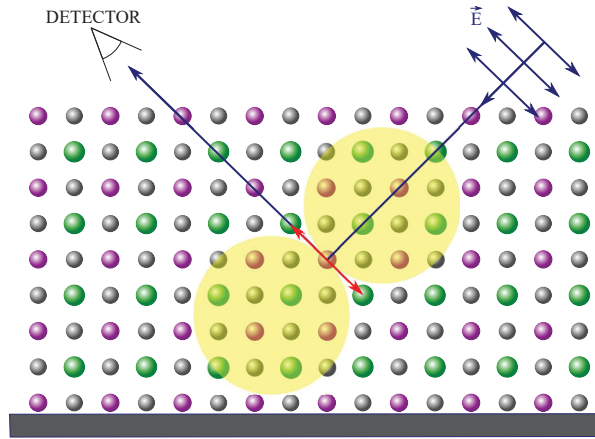


Figura 21 – Irradiação dipolar a partir do átomo absorvedor, devido a incidência de um feixe de raios X linearmente polarizado.

ao átomo absorvedor está paralelo a direção de incidência do feixe, têm a probabilidade de experimentar uma maior quantidade de fotoelétrons, ou seja, tem maior contribuição nas oscilações do espectro de absorção. Matematicamente, é exigida uma correção na equação EXAFS, a qual passa a ser dependente de um número efetivo de vizinhos (N_{eff}) que retroespalham o fotoelétron. Na aproximação de ondas planas e para o processo de espalhamento simples, o ângulo θ relativo entre vetor polarização do feixe de raios X e o vetor que define o caminho do fotoelétron entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador, é considerado na equação EXAFS como $\chi(k, \theta) = \sum_j 3\langle \cos^2(\theta_j) \rangle \chi_{iso}(k)$, sendo $\chi_{iso}(k)$ a equação EXAFS para o caso isotrópico [127]. Para uma amostra policristalina, o termo $3\langle \cos^2(\theta_j) \rangle$ se reduz a 1. Neste trabalho, tratamos de medidas EXAFS usando um feixe com polarização linear horizontal, sob um ângulo de incidência fixo em relação a superfície das amostras de filmes finos. Assim, no caso das amostras texturizadas, utilizamos o fato da aproximação dipolar elétrica envolver uma probabilidade de transição eletrônica T (Eq. 2.3), que representa a interação da radiação com a matéria, sendo proporcional ao quadrado do produto escalar entre o momento dipolar elétrico com o vetor de polarização da radiação. Desta forma, consideramos que:

$$N_{eff} = \cos^2(\beta)N_{real}; \quad (2.10)$$

com β sendo o ângulo relativo entre os planos atômicos que contém os átomos das duas primeiras esferas de coordenação e o vetor polarização do feixe de raios X incidente. Essa aproximação é discutida em detalhes no Cap. 3. A correção do número de vizinhos mais próximos, levando em consideração um número efetivo que contribui para a formação das oscilações EXAFS, é comum em amostras cristalinas e também com texturas cristalinas [128] [129].

As medidas do coeficiente de absorção deste trabalho foram realizadas no modo fluorescência, no qual é medido a intensidade da radiação fluorescente emitida pelo material, cuja é proporcional a probabilidade de excitação do fotoelétron. A radiação fluorescente

é emitida isotropicamente, independente da polarização da luz incidente. Entretanto, os fotoelétrons tendem a interagir com o campo elétrico polarizado da luz incidente e são retroespalhados preferencialmente por determinados átomos, como discutido na Fig. 21. O resultado é a diminuição do número de átomos vizinhos que efetivamente retroespalham o fotoelétron, ocasionando uma diminuição da densidade eletrônica no átomo absorvedor. Com isso, o número de elétrons disponíveis para excitação e, por consequência, a probabilidade de emissão da radiação fluorescente também diminui [122]. Portanto, apesar do seu caráter isotrópico, a radiação fluorescente também sofre os efeitos da interação de uma luz incidente linearmente polarizada numa estrutura preferencialmente orientada.

2.3.3 Procedimentos

Para cada amostra, foram coletados 10 espectros de absorção, com energia do feixe incidente variando entre 6390 e 7400 eV, visando avaliar o coeficiente de absorção nas proximidades de energia da borda de absorção K do Mn, com $E = 6539$ eV. O tratamento dos espectros foi realizado no programa Athena [130], onde são mesclados e normalizados, para obtenção dos espectros nos espaços de frequências $\chi(k)$ e de coordenadas $\chi(R)$. Na sequência, utilizou-se o programa Artemis [130] para o ajuste das medidas experimentais $\chi(R)$, que possui interface para o FEFF [131] e IFEFFIT [132]. No FEFF são inseridas as informações de simetria, parâmetros de rede e bordas de absorção, a partir de onde são determinadas as esferas de coordenação, com respectivos número de coordenação e distâncias para o átomo absorvedor. A interface IFEFFIT utiliza as informações geradas pelo FEFF para obter parâmetros que melhor reproduzam as medidas. Os melhores ajustes foram obtidos, buscando o menor valor de *r-factor*, definido como [8]

$$r\text{-factor} = \frac{\sum_i (\text{medida}_i - \text{ajuste}_i)^2}{\sum_i \text{medida}_i^2}, \quad (2.11)$$

e que retorna a média quadrada da diferença entre a medida e o ajuste, no espaço de coordenadas.

O procedimento geral para obtenção das informações estruturais e químicas, é construir um modelo que possa ser reproduzido no FEFF. O programa Artemis, utiliza esse modelo para otimizar os parâmetros da equação EXAFS, até que o menor valor possível de *r-factor* seja obtido. Neste trabalho, dois modelos diferentes são propostos para melhor reproduzir os dados experimentais. Um modelo contendo uma correção dipolar elétrica foi utilizada somente para descrever os resultados obtidos nas medidas dos filmes preferencialmente orientados sobre GaAs(111). Já para os filmes policristalinos depositados em substrato amorfo de vidro, foi utilizada diretamente a equação EXAFS para estimar a desordem química induzida por diferentes temperaturas de produção. Uma discussão detalhada dos dois casos é feita, tendo em vista compreender a influência da textura e desordem química, nos valores de N_i , σ_i^2 e r_i , que melhor reproduzem as medidas

experimentais com parâmetros fisicamente plausíveis. Em ambos os casos, os modelos propiciaram uma muito boa reprodução das medidas experimentais, conforme é mostrado nos Cap. 3 e 4.

2.4 Espectroscopia Raman

2.4.1 Fundamentos

É uma técnica baseada na interação de uma radiação eletromagnética monocromática do espectro visível com a matéria, sendo capaz de determinar energias vibracionais de um material. Mais especificamente, é um evento fundamentado no espalhamento inelástico da luz, cuja a energia dos fótons espalhados por um material depende das massas dos seus átomos constituintes, do seu arranjo geométrico e da força das ligações químicas, de forma que a interpretação de um espectro Raman pode fornecer informações acerca da estrutura cristalina e distribuição do arranjo atômico [133]. Foi detectado pela primeira vez por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928 [134, 135], que recebeu o prêmio Nobel em Física de 1930 por seu trabalho. Como o foco deste trabalho é a aplicação da espectroscopia Raman em estruturas cristalinas, uma breve discussão a respeito de vibrações de redes é feita a seguir, para então de fato discutir os fundamentos desta técnica.

Em uma rede cristalina, os átomos estão espacialmente distribuídos geometricamente em suas posições de equilíbrio. Quando sofrem pequenos deslocamentos, as forças que atuam nestes átomos tendem a conduzi-los novamente a suas posições originais, ocasionando as vibrações na rede. Partindo de uma aproximação harmônica e fazendo uma analogia com a Lei de Hooke, a força F_n sobre um plano atômico n pode ser escrita como [136]:

$$F_n = M \frac{d^2 u_n}{dt^2} = \sum_p C_p (u_{n+p} - u_n); \quad (2.12)$$

sendo esta proporcional ao deslocamento relativo entre a posição inicial u_n e final u_{n+p} . A constante C representa a força entre planos separados por uma distância p e formados por átomos de massa M . A solução dessa equação pode ser escrita como $u_n = A e^{i(qx_n - \omega t)}$, na qual $x_n = na$ é a posição de equilíbrio do n -ésimo átomo, estando cada um separado por uma distância a do seu vizinho. Esta solução descreve uma onda se propagando na rede cristalina, com amplitude A e átomos oscilando na frequência ω com vetor de onda q . Resolvendo a Eq. 2.12 para esta solução, obtém-se que

$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \text{sen} \frac{qa}{2} \right|, \quad (2.13)$$

conhecida como relação de dispersão, a qual relaciona as frequências de vibração com o vetor de onda. Para este caso, considerou-se uma rede cristalina formada por células

unitárias contendo apenas um átomo. Se estendermos a discussão para uma célula unitária diatômica, um procedimento similar deve ser performed. Entretanto, é necessário uma solução para cada átomo distinto, resultando num conjunto de duas equações acopladas. A solução para este sistema é dado por:

$$\omega^2 = C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \operatorname{sen}^2 qa}{M_1 M_2}}; \quad (2.14)$$

sendo M_1 e M_2 as massas dos átomos. Apesar de similares, as Eq. 2.13 e Eq. 2.14 possuem implicações completamente distintas [136].

Para exemplificar, a Fig. 22 a mostra a relação de dispersão para ambos os casos. Na Figura 22a para o caso da célula monoatômica, observa-se uma frequência máxima de

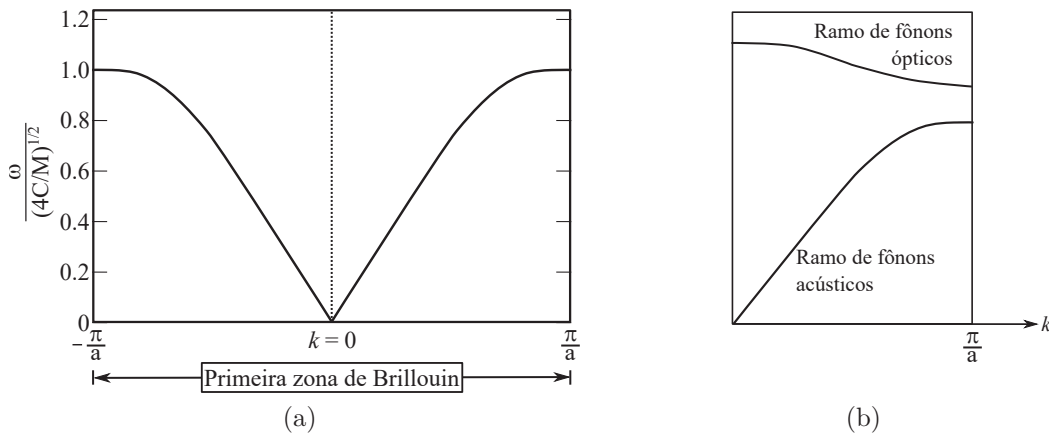


Figura 22 – Relações de dispersão da frequência em função do vetor de onda na primeira zona de Brillouin para (a) o caso da célula monoatômica da Eq. 2.13 e para (b) a célula diatômica da Eq. 2.14.

$\sqrt{\frac{4C}{M}}$ que é simétrica em relação ao sinal do vetor de onda. Isso significa que a frequência de vibração não depende do sentido de propagação da onda. Para a célula diatômica na Fig. 22b, temos duas soluções a depender do sinal da equação. A solução negativa é muito semelhante ao caso monoatômico, no qual $\omega = 0$ para $q = 0$. Entretanto, a solução positiva não apresenta valores nulos de frequência em $q = 0$ e também não oscila muito em função do vetor de onda. A primeira é conhecida como ramo acústico, pois aumenta de maneira linear com q (apenas com uma saturação na borda da zona de Brillouin), tendo um comportamento de ondas elásticas ou sonoras. A segunda é chamada de ramo óptico, visto que suas frequências podem ser visualizadas na região do infravermelho e do visível. Além disso, a análise das equações implicam que neste ramo os átomos oscilam com um centro de massa estático, de modo que ambos estão fora de fase [137].

Em uma generalização para células unitárias com N átomos, equações similares devem ser escritas para cada átomo, resultando em N equações acopladas que devem ser resolvidas simultaneamente, levando em conta a geometria específica de cada material. Neste caso, em uma rede tridimensional cada ramo se divide em um longitudinal (LA) e

dois transversais (TA_1 e TA_2), relativos a sua polarização em relação ao vetor de onda q . Portanto, existem $3N$ curvas de dispersão, sendo 3 acústicas e $3N - 3$ ópticas. Curvas de dispersão de fônons para a liga de Ni_2MnGa apresentadas na Fig. 23a, indicam a presença de um conjunto de ramos acústico e três conjuntos ramos ópticos, triplamente degenerados em Γ tornando-se misturados com o aumento do vetor de onda. O fato dos

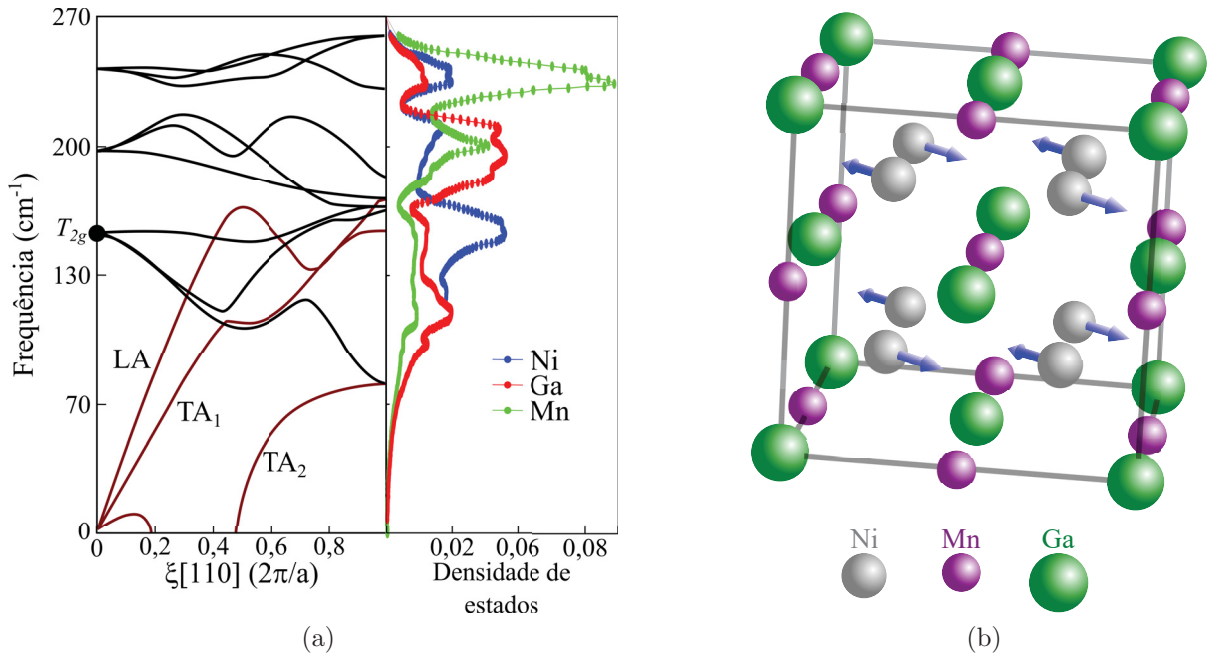


Figura 23 – (a) Curvas de dispersão de fônons considerando o vetor de onda na direção $[110]$. A comparação com a respectiva Densidade de Estados Vibracionais, permite identificar qual átomo domina cada espaço de frequências. (b) Estrutura cristalina $L2_1$ da liga de Ni_2MnGa , com flechas azuis indicando a direção de vibração dos átomos de Ni, que formam o modo óptico T_{2g} . Os gráficos e imagens dessa Figura foram reproduzidos da Ref. [2].

valores de frequência do modo TA_2 se tornarem imaginários para certos vetores de onda está relacionado com uma instabilidade da liga, que leva às transformações de fase, como já discutido na Sec. 1.1 sobre as fases estruturais. A comparação com a densidade de estados vibracionais mostra que o modo óptico de menor energia (T_{2g}) é devido a vibrações isoladas dos átomos de Ni, o modo seguinte é principalmente composto por vibrações dos átomos de Ga, com pequena contribuição do Mn, e o modo de maior energia relaciona-se na maior parte com os átomos de Mn, com participação parcial do Ga e Ni. Na Figura 23b está ilustrado modo óptico T_{2g} , retratado pelos planos (111) deslocando-se um em direção ao outro, ao longo da direção $[1-10]$. Caracteriza-se como o único Raman ativo, visto que apenas este é simétrico ao seu centro de inversão. Contudo, o modo TA_2 é associado ao deslocamento dos planos (110), também ao longo da direção $[1-10]$. Portanto, estes modos de mesma simetria são destrutivos e devem se repelir, sendo que é o específico aninhamento da superfície de Fermi que determina em qual vetor de onda o modo acústico é mais sensível à influência do modo óptico.

Retomando a discussão do efeito Raman, classicamente este pode ser descrito pela indução de um momento de dipolo \vec{P} em um material, por um campo elétrico \vec{E} de uma radiação incidente com energia $h\omega_0$ [138]. A relação entre \vec{P} e \vec{E} é dada por

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.15)$$

sendo α a polarizabilidade elétrica do material, que mede o quão susceptível é a nuvem eletrônica em relação a deformações. Esta polarizabilidade é uma função do deslocamento \vec{u} em torno da sua posição de equilíbrio ao longo do eixo de vibração, de um modo normal de vibração com energia $h\omega$. Isso se dá pelo fato que as vibrações modificam a nuvem eletrônica, conseqüentemente mudando a polarizabilidade. Expandindo α em função de \vec{u} em série de Taylor e tomando $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ e $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}_0 \cos(\omega t)$, obtém-se a partir da Eq. 2.15:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u} \right)_0 \vec{u}_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t]. \quad (2.16)$$

O primeiro termo da equação refere-se ao espalhamento Rayleigh, no qual o momento de dipolo oscila com a mesma frequência ω_0 da luz incidente. Já os dois últimos termos descrevem o fenômeno Raman de espalhamento inelástico, no qual o momento de dipolo oscila numa energia menor ($\omega_0 - \omega$) ou maior ($\omega_0 + \omega$) do que a luz incidente, denominados Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Além disso, nota-se na Eq. 2.16 que a condição para o espalhamento Raman é de que $\frac{\partial \alpha}{\partial u} \neq 0$, ou seja, deve haver uma variação de polarizabilidade na direção ao longo do modo de vibração.

Apesar do fenômeno ser bem descrito a partir da teoria eletromagnética clássica, a informação da radiação espalhada após a interação com um estado vibracional é convenientemente descrita baseada na teoria quântica [139]. A Figura 24 esquematiza três possíveis processos de espalhamento da luz, após interagir com uma nuvem eletrônica. O fóton incidente pode induzir a polarização desta nuvem, a qual é promovida para um estado virtual de energia, muito instável e curto tempo de vida, e um rápido relaxamento pode ocorrer de duas maneiras: i) pela emissão de um fóton com a mesma energia do que o da luz incidente (espalhamento Rayleigh); ii) a nuvem eletrônica decai para um estado n de maior energia do que a do estado fundamental m (espalhamento Raman Stokes). No espalhamento Rayleigh, a nuvem eletrônica retorna ao seu estado fundamental de vibração. Entretanto, existe uma pequena chance deste fóton da luz incidente induzir um movimento atômico, através da transferência de energia para o átomo. Neste caso, a promoção da nuvem eletrônica no seu estado fundamental de vibração m para um estado de maior energia n ocorre pela absorção de energia, caracterizando o espalhamento Stokes. Existe ainda uma terceira possibilidade, na qual a nuvem eletrônica já se encontra em um estado n de maior energia devido à vibrações térmicas e então relaxa para o estado fundamental m , após ser excitada para um estado virtual, conhecido como espalhamento

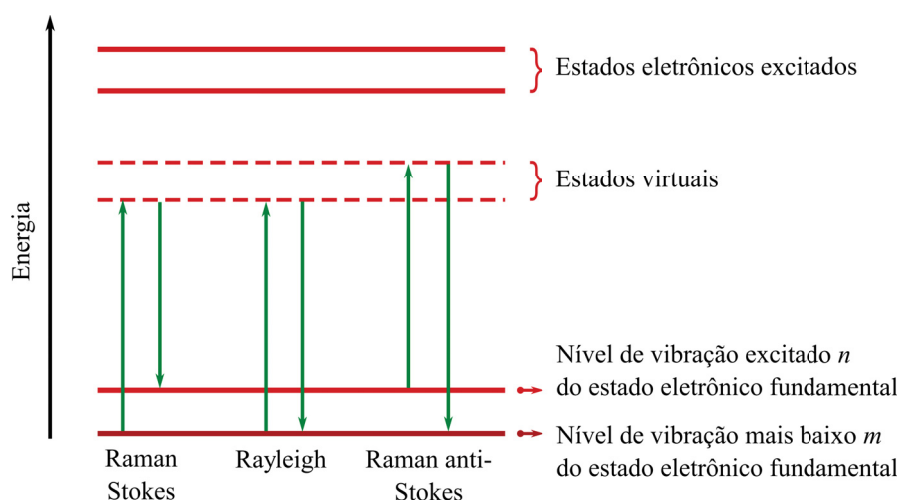


Figura 24 – Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman. Os níveis de vibração mais baixo e excitado do estado fundamental estão representados por m e n , respectivamente. O estado virtual não é um estado real e sua energia é determinada pela energia do fóton incidente.

anti-Stokes. Estes dois últimos casos, Stokes e anti-Stokes, correspondem ao espalhamento Raman, cuja probabilidade de ocorrer é de apenas 1 em $10^6 - 10^8$ fótons incidentes. Ainda assim é uma técnica muito eficaz e poderosa para caracterização de materiais.

Um fenômeno passível de ocorrência é a detecção de frequências de ordem superior, relacionadas à harmônicos ou combinações de modos de vibração. Para descrição destes, é necessário considerar termos de segunda ordem obtidos em uma expansão da parte eletrônica da função de onda, quando utilizada a teoria da perturbação. Esta função de onda compõe o momento de transição entre os estados m e n da Fig. 24, que por sua vez é considerado dentro do tensor polarizabilidade elétrica α da Eq. 2.15, este último carregando a informação sobre todos os estados eletrônicos e seus respectivos estados de vibração [140]. Nesta expansão, surgem elementos de matriz do Hamiltoniano cuja não nulidade é condicionada ao valor do número quântico de vibração i . Para $i = 0$ a polarizabilidade se reduz a mesma equação obtida na expansão em primeira ordem, correspondendo as frequências convencionais. No entanto, termos correspondentes a ordens maiores passam a contribuir para polarizabilidade com $i > 0$. Especificamente, estados de vibração com $i = 1$ podem se combinar e $i = 2$ descreve termos relacionados com harmônicos [140]. Todos estes estados de vibração i são pertencentes ao mesmo estado eletrônico. Na prática, a combinação ocorre pela soma das frequências de cada modo envolvido enquanto que os harmônicos são frequências cujo módulo é um múltiplo inteiro de uma frequência de primeira ordem [141]. Essas frequências de ordem superior já foram observadas em outras ligas ternárias [142] e estão geralmente associados a características específicas das amostras, como mudanças de estequiometria e gradientes de tensão [143]. Ademais, estas desordens geram uma quebra de simetria estrutural, cujo centro de inversão pode ser deslocado e resultar na relaxação das regras de seleção Raman, conseqüentemente na

observação de modos ativos do espectro infravermelho no visível, fato já observado em outras ligas Heusler [144, 145].

2.4.2 Instrumentação

Um espectrômetro Raman Confocal (Horiba, XploRA™ plus) pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia foi utilizado para obtenção dos espectros Raman utilizando diferentes comprimentos de onda em temperatura ambiente. É equipado com três lasers de comprimento de onda 473, 532 e 638 nm, com respectivas potências nominais de 25, 12 e 10 mW. O ajuste da potência durante a medida é realizado por filtros de luz de 0,1, 1, 10, 25, 50 e 100 %, num feixe com secção transversal com cerca de 1 μm de diâmetro. Uma grade de difração contendo 1800 linhas por milímetro foi utilizada, propiciando uma resolução espectral de 1,19 cm^{-1} .

As medidas em função da temperatura foram realizadas em um espectrômetro Renishaw inVia microRaman pertencente ao Núcleo de Pesquisa em Astrobiologia - NAP/Astrobio, localizado no Laboratório de Quimiosfera do Instituto de Química da USP. Este é equipado com um conjunto de três lasers, com comprimentos de onda iguais à 473, 532 e 633 nm e potências nominais de 25, 12 e 50 mW, respectivamente. Filtros de luz de 0,001, 0,01, 0,1, 1, 5, 10, 25, 50 e 100 % permitem ajustar a potência de operação do laser que possui um feixe colimado na amostra com cerca de 1 μm de diâmetro. Este equipamento também possui um estágio de controle de temperatura (THMS600 *system*) que permite a obtenção de espectros em um espaço de temperaturas entre -196 °C e 600 °C, sendo o resfriamento realizado pela injeção de nitrogênio líquido enquanto que o aquecimento é controlado por resistências elétricas.

2.4.3 Procedimentos

Inicialmente, é realizada uma série de medidas nos filmes sobre os substratos, utilizando-se do laser 532 nm com filtro de 10 %, que resulta em uma potência nominal de medida de 1,2 mW. O objetivo dessa série é obter uma perspectiva inicial em torno dos modos Raman ativos, visto a lacuna que existe na literatura no que se refere à esta espectroscopia para a liga de Ni_2MnGa . Além disso, este conjunto de medidas permite avaliar o efeito das diferentes condições de preparação das amostras na evolução dos modos ativos, para o posterior direcionamento do estudo para os filmes que possuem os espectros melhor definidos. O desafio de encontrar as melhores condições de medida envolve a combinação dos parâmetros como potência e tempo de exposição que, ao mesmo tempo que permitam visualizar os modos ativos, não superaqueçam localmente o filme e promovam modos ativos de amostras modificadas por parâmetros térmicos. Após uma sistemática sequência de medidas ajustando potências e tempos de exposição, observou-se

que 20 espectros acumulados durante 20 segundos cada, além da potência já mencionada, foram as melhores condições dentro deste contexto.

Para uma análise mais detalhada, a amostra mais ordenada de cada substrato, juntamente com a membrana, foram submetidas a uma sequência de medidas complementares com os três lasers restantes (473, 633 e 638 nm), ajustando os filtros de modo que a potência de cada medida seja 2,5 mW em todos os casos. Isto permite uma comparação entre amostras, em função do efeito de diferentes comprimentos de onda no promoção dos modos Raman ativos.

Finalmente, espectros em função da temperatura foram coletados para estas três amostras, a fim de acompanhar a evolução dos modos de vibração. Um espaço de temperatura entre -150 °C e 190 °C foi varrido, coletando espectros a cada 15 °C. As medidas nos filmes sobre os substratos foram realizadas com o laser 532 nm, enquanto que para a membrana, o laser 633 nm foi utilizado. Tanto o número (15) de aquisições quanto o tempo (15 segundos) de cada uma foi reduzido, para que a quantidade máxima de nitrogênio líquido dentro do reservatório fosse suficiente para toda a série de temperaturas.

2.5 Comentários finais

Neste capítulo, descreveu-se os principais conceitos e procedimentos envolvidos em cada uma das técnicas de preparação e caracterização dos filmes finos de Ni₂MnGa. A partir do próximo capítulo, inicia-se a discussão dos resultados, com os filmes sobre o substrato cristalino de GaAs.

3 Filmes finos depositados sobre substrato cristalino de GaAs(111)

Uma análise global da estrutura cristalina destes filmes já foi apresentada em um trabalho anterior [9], a partir de medidas de DRX em alta resolução. Observou-se difratogramas de amostras com caráter predominantemente policristalino, mas com uma reflexão de Bragg indicando o empilhamento preferencial de planos (011) característicos de uma estrutura $L2_1$. Este ordenamento estrutural com texturização cristalina preferencial acentua-se em função da temperatura de recozimento das amostras. Entretanto, a diminuição em intensidade da reflexão principal A(220) nas medidas com geometria de Bragg-Brentano em varreduras $\theta - 2\theta$, levaram a acreditar que um grau de textura foi promovida pelas temperaturas de crescimento e induzidas pelos espaçamentos dos planos $(\bar{1}10)$ e $(1\bar{1}0)$ do substrato de GaAs cristalino. A variação na distância interplanar observada para os planos da reflexão A(220) apontaram para a presença de uma tensão residual de relaxação do tipo compressiva nesses filmes. A origem da tensão residual foi, em parte, identificada com natureza térmica decorrente da diferença entre os coeficientes de expansão térmica da liga e do substrato e, em parte, devido a presença de fração de fase martensítica retida em meio a fase austenítica dos filmes finos [10]. Complementarmente, essas medidas foram utilizadas para uma determinação relativa da desordem química, onde observou-se a presença do plano cristalino A(200) e o quase desaparecimento do plano A(210) para a amostra S4, ambos indicativos que essa amostra apresenta uma estrutura $B2^1$ melhor ordenada quimicamente [146] [10]. Cabe destacar que estas amostras indicam a presença de desordem química pela ausência ou fraca intensidade das reflexões de Bragg (111) que são altamente sensíveis as desordens químicas tipo anti-sítio.

Neste capítulo são discutidos, além dos resultados de medidas complementares de DRX, resultados das análises da ordem local via medidas de XAS, nestes filmes finos com textura cristalina. Figuras de pólo, construídas seguindo os procedimentos descritos na Sec. 2.2, permitiram a determinação da orientação preferencial a partir do plano de reflexão característico A(220). Apesar de oferecer uma boa estimativa, o modelo aplicado na determinação prévia da tensão residual [9] é construído baseando-se num material elasticamente isotrópico, pré-requisito no qual amostras desordenadas estruturalmente ou com orientação cristalina preferencial podem não satisfazer completamente. Portanto, uma correção baseando-se numa tensão residual ponderada por diferentes planos de reflexão é apresentada. Apesar dos indicativos de ordenamento estrutural de longo alcance na fase $L2_1$, uma análise mais detalhada da ordem química e da ordem estrutural de curto

¹ Sub-estrutura referente aos átomos da posição X numa liga $L2_1$ de composição X_2YZ .

alcance, através das medidas de EXAFS, torna-se relevante em vista de uma otimização da qualidade químico-estrutural. Como discutido na Sec. 2.3, a utilização de um feixe de luz preferencialmente polarizado linearmente no plano, para excitação de um átomo absorvedor, resulta na emissão de um fotoelétron que tem a tendência de acompanhar o campo elétrico da luz incidente e interage preferencialmente com determinados átomos, dependendo da sua posição cristalina. Deste modo, medidas de absorção de raios X são apresentadas, visando a determinação da ordem local em torno do átomo absorvedor de Mn.

3.1 Orientação cristalina

Figuras de pólo construídas a partir da sondagem da família de planos cristalográficos $\{110\}$ são exibidas na Fig. 25. Esta família de planos foi escolhida por ser a principal

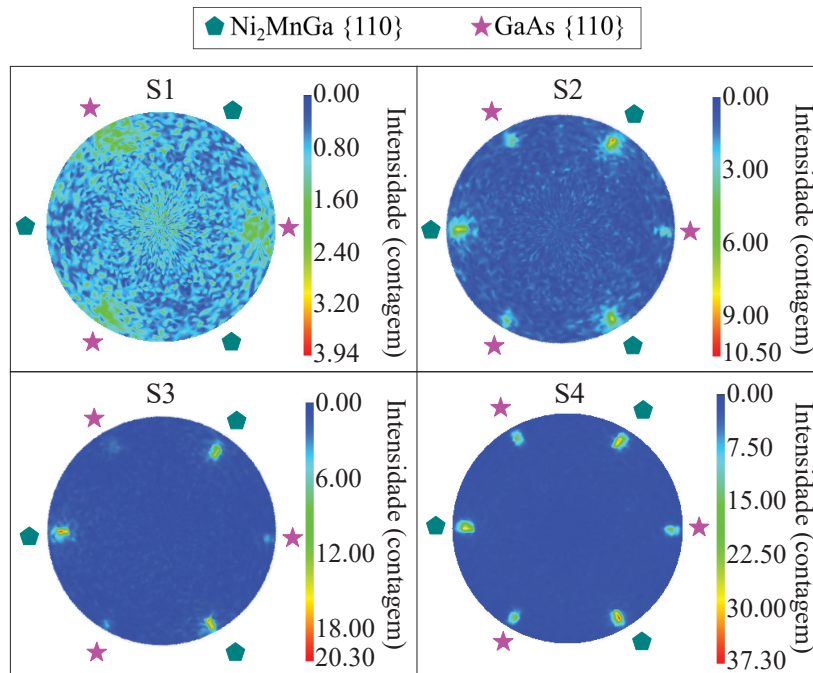


Figura 25 – Figuras de pólo da família de planos $\{110\}$. As reflexões correspondentes aos filmes finos e ao substrato, são indicadas pelos pentágonos verdes e pelas estrelas rosas, respectivamente. Uma total varredura do ângulo ϕ é realizada em valores específicos de ψ , que variam entre 0 e 40° , com passo de 1° . O valor de 2θ é escolhido de forma a maximizar a intensidade da reflexão (110) em cada amostra. Cada ponto $P(r, \theta)$ do gráfico polar é correspondente a intensidade da reflexão da família de planos $A\{110\}$ $I(\psi, \phi)$.

reflexão de Bragg desta liga e, devido a textura esperada, é simétrica em torno de ϕ , permitindo a obtenção de um padrão triplo e simétrico nas figuras. Obtendo-se a orientação relativa desses planos, é possível determinar qual ou quais as orientações preferenciais e o modo como esses planos cristalinos encontram-se dispostos no interior dos filmes finos. A amostra S1 apresenta um diagrama de pólo com um fundo bastante difuso, indicando o

caráter policristalino desse filme, assim como a baixa densidade dessa família de planos, tendo em conta o baixo valor na escala de intensidade. Apenas as reflexões de Bragg da família de planos $\{110\}$ do substrato de GaAs, espaçados angularmente de 120° , podem ser nitidamente observadas na borda da figura de pólo. O tratamento térmico aplicado na amostra S2 promove um ordenamento estrutural, permitindo a identificação da família de planos $\{110\}$ da liga Ni_2MnGa , separados entre si por uma distância angular de $\phi = 120^\circ$ e deslocados em $\psi \approx 37^\circ$ em relação as contribuições da família de planos $\{111\}$ do GaAs. A existência de outra família de planos $\{110\}$ da liga Ni_2MnGa coincidente a família de planos $\{110\}$ do GaAs não pode ser descartada.

O mesmo padrão foi obtido nas amostras S3 e S4. Porém, a nitidez dos pontos de difração e uniformização do fundo das figuras claramente mudam, indicando uma melhora significativa na cristalinidade das estruturas, devido a estabilização da fase austenita com o desenvolvimento de uma orientação preferencial dos planos (110), em função do aumento da temperatura de produção das amostras. Devido às similaridades entre os espaçamentos interplanares (110) do substrato de GaAs(111) e da liga de Ni_2MnGa na geometria $L2_1$, não é surpreendente que maiores temperaturas de produção possam induzir um crescimento ordenado (do tipo epitaxial) do filme sobre a superfície (111) do GaAs, que tende a ter uma terminação rica em arsênio em alta temperatura do tipo (1x1) [147]. A Figura 26 ilustra essa situação, no qual os planos cristalográficos da família $\{111\}$ de ambos (filme e substrato) tendem a manter-se paralelos entre si, ou seja, preferencialmente alinhados paralelamente à superfície dos substratos de GaAs. Com isso,

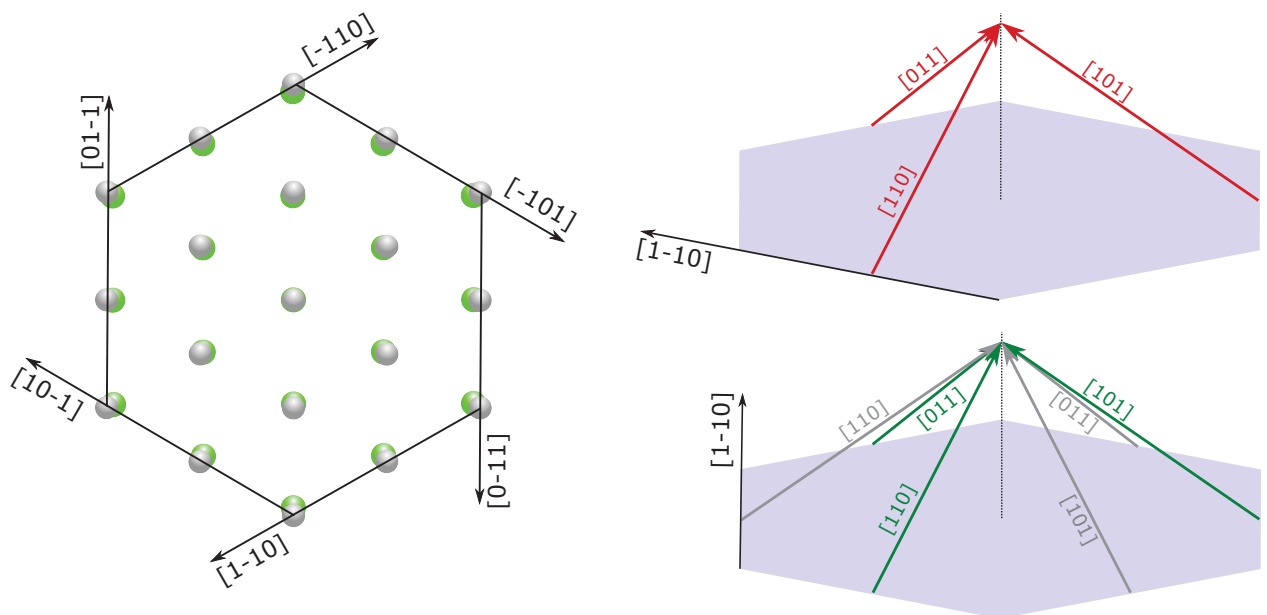


Figura 26 – *Esquerda*: Átomos de As em verde representando a terminação da superfície (111) do substrato de GaAs(111) e átomos de Ni da liga de Ni_2MnGa pertencentes ao plano (111). *Direita*: as direções cristalográficas destes planos podem estar paralelas ou deslocadas por 60° na direção de ϕ .

os planos de reflexão da família $\{110\}$ do filme formam um ângulo aproximado de 37° em relação à superfície (111) do substrato. Isto indica a formação de filmes finos de caráter mosaico, com domínios cristalinos que mantêm um relacionamento cristalográfico definido entre as orientações cristalográficas $\langle 110 \rangle$ do filme e do substrato. A Figura 26 também exemplifica duas possibilidades nas quais essa epitaxia pode ocorrer: a direção cristalográfica $[1\bar{1}0]$ do filme e do substrato são paralelas e/ou a direção $[1\bar{1}0]$ do filme é paralela à direção $[10\bar{1}]$ do substrato. Na primeira, a família de planos cristalográficos $\{110\}$ de ambos estão angularmente espaçados por 60° em torno de ϕ e é possível separar as contribuições individuais. Na segunda, as famílias de planos $\{110\}$ estão na mesma posição angular e não é possível desmembrar as contribuições. Medidas complementares são necessárias para melhor identificar essas reflexões de Bragg e a existência de outra família de planos cristalográficos da liga coincidente com a mesma família do substrato de GaAs na Fig. 25 não pode ser descartada.

Na Figura 27 são apresentadas duas varreduras $\theta - 2\theta$ em ângulos ψ e ϕ otimizados, que permitem melhor compreender a orientação preferencial dos planos na amostra S4 de melhor ordenamento. A Figura 27a mostra o difratograma com a orientação da amostra

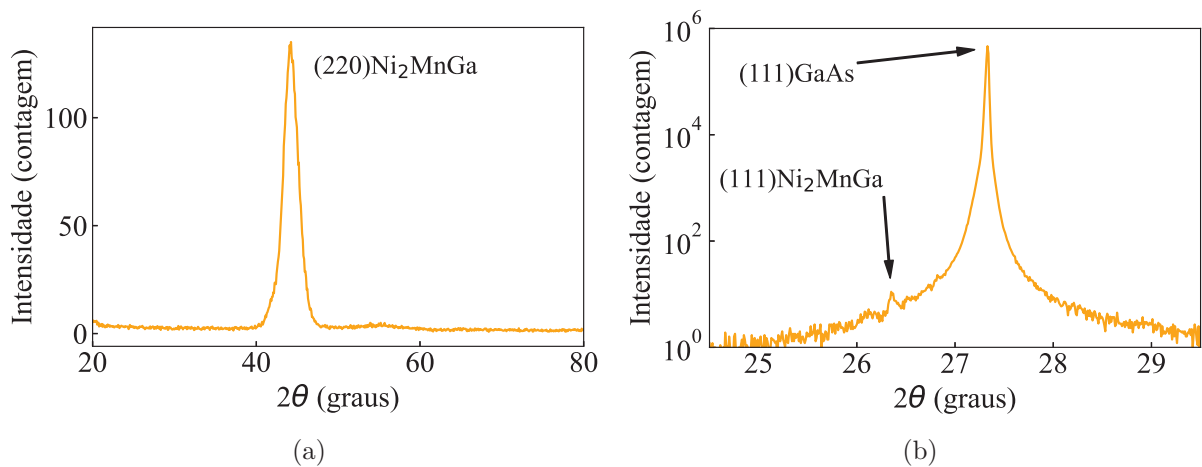


Figura 27 – Difratogramas de raios X em varredura $\theta - 2\theta$ na (a) maximização de um dos planos da família $\{110\}$ em $\phi = 31,06^\circ$ e $\psi = 36,85^\circ$, e (b) na maximização da reflexão de planos (111) do substrato de GaAs.

otimizada para detecção de um dos planos da família $\{110\}$. Nota-se a presença isolada dessa reflexão, corroborando o alto grau de textura cristalina sugerida na figura de pólo. O fato da família de planos $\{110\}$ ter sido encontrada formando um ângulo aproximado de 37° em relação ao plano da amostra, indica que os planos (111) do substrato e do filme encontram-se aproximadamente paralelos. Desta forma, na Fig. 27b, a obtenção da reflexão de Bragg (111) do filme fino, na otimização da orientação para a reflexão dos planos (111) do substrato, também confirma tanto a orientação sugerida como algum grau de ordem química dessa estrutura, visto que essa reflexão é de difícil detecção nas ligas de Ni_2MnGa .

Por fim, a orientação cristalina do filme fino em relação ao substrato, investigada em varreduras no ângulo ϕ para a amostra S4, é mostrada na Fig. 28. Nela é possível

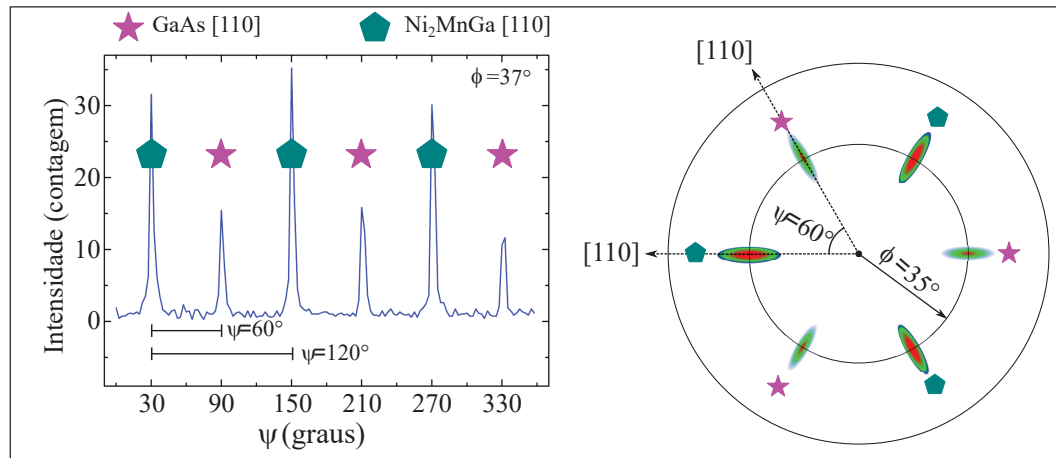


Figura 28 – Quadro ilustrativo contendo o difratograma de raios X com $\psi = 37^\circ$ à esquerda e uma esquematização para identificação das famílias de planos $\{110\}$ de ambos filme e substrato, à direita.

visualizar como os planos cristalográficos (110) do filme estão acomodados em relação aos mesmos planos do substrato. Claramente, os triédros formados pelas famílias de planos $\{110\}$ do filme e substrato estão deslocados entre si por um ângulo $\phi = 60^\circ$. A constatação dessas orientações relativas entre filme e substrato indica que as estruturas semelhantes e os parâmetros de rede similares favorecem a condição de um crescimento tipo epitaxial.

A caracterização estrutural desses filmes finos através de medidas de DRX em diferentes geometrias e varreduras, é essencial para o melhor entendimento da orientação cristalina. Tanto a confirmação da obtenção de uma estrutura predominante $L2_1$ como a demonstração da orientação preferencial relativa ao substrato são fundamentais para a modelagem dos resultados obtidos nas medidas de XAS, que serão discutidas na Sec. 3.3

3.2 Tensão residual

Uma estimativa da componente no plano da tensão residual foi obtida através do monitoramento do espaçamento interplanar da reflexão (220) em função da variação do ângulo ψ . Estes resultados, apresentados em um trabalho anterior [9], apontam para predominância de uma tensão residual do tipo compressiva, induzida principalmente pelos diferentes coeficientes de expansão térmica entre substrato e filme fino. Isto é condizente com a maior magnitude de tensão detectada na amostra S4, visto que esta foi a amostra submetida à maior temperatura de recozimento. A formação de uma fase martensítica retida, observada em medidas de DRX em incidência rasante [10], também contribui para o aumento das tensões internas. Apesar de oferecer uma boa estimativa, o modelo

aplicado na determinação da tensão residual destes filmes é construído baseando-se num material elasticamente isotrópico [120]. Assim, a presença de uma textura cristalina na amostra S4 pode dificultar a determinação do espaçamento d_ψ em algumas direções, visto que as intensidades das reflexões de Bragg podem diminuir acentuadamente ou até mesmo desaparecerem.

Visando diminuir o efeito da textura na obtenção de uma estimativa da tensão residual, uma correção é feita levando em conta uma média ponderada da distribuição d_ψ para diferentes planos cristalográficos [120]. Deste modo é possível determinar a tensão residual em diferentes direções cristalográficas, possibilitando inclusive a diminuição do efeito da anisotropia elástica presente nessa amostra. Após a transformação de espaçamento interplanar para parâmetro de rede, através da relação $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, a média ponderada sobre os planos escolhidos é feita através da relação [120]:

$$a_\psi = \frac{\sum_h m_h a_h(\psi)}{\sum_h m_h}, \quad (3.1)$$

sendo m_h a multiplicidade da reflexão de Bragg. A Figura 29 apresenta a distribuição a_ψ obtida através da Eq. 3.1, cuja média ponderada dos parâmetros de rede não apresenta mais uma mistura de regiões comprimidas e tensionadas, como havia sido anteriormente observado na distribuição d_ψ [10]. Entretanto, são notórios desvios em relação ao ajuste li-

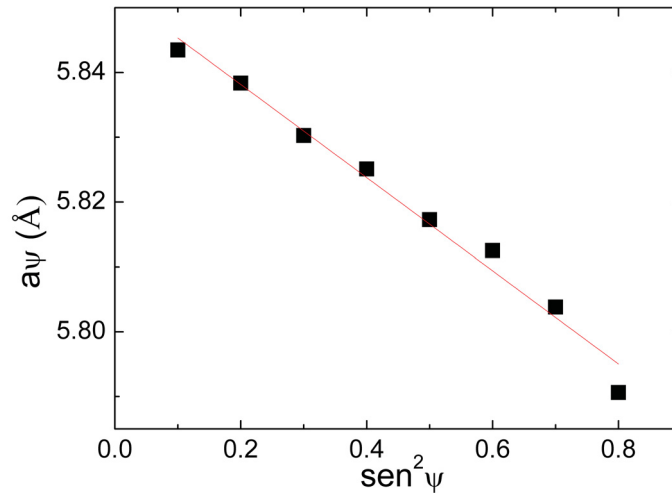


Figura 29 – Distribuição a_ψ para a amostra S4, determinadas a partir dos planos (220), (400) e (422). As multiplicidades m_h para estes planos são 12, 6 e 12, respectivamente.

near, apontando para presença de gradientes de tensão para a amostra S4, mesmo quando avaliada em diferentes direções cristalográficas. Na sequência, são apresentadas as medidas de absorção de raios X cujos resultados revelam, além de outras características, uma deformação local da célula unitária do mesmo tipo do que a obtida nesta Seção, por métodos de difração de raios X.

3.3 Estrutura fina de absorção de raios X estendida

A Figura 30 mostra o coeficiente de absorção $\mu(E)$ dependente da energia incidente, para o conjunto de amostras analisadas. É nítida a diferença entre o espectro do filme

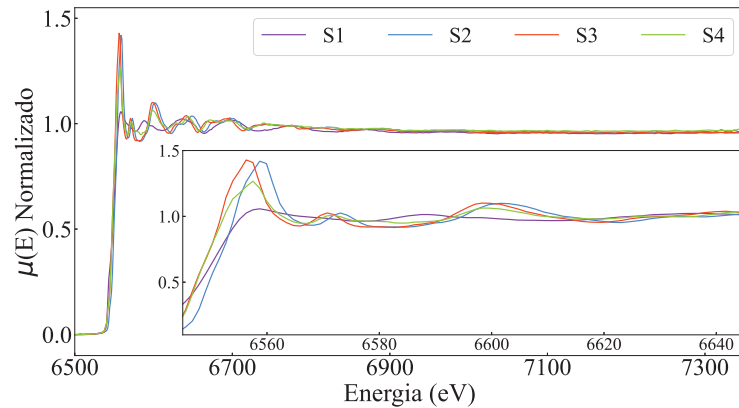


Figura 30 – Coeficiente de absorção de raios X $\mu(E)$, medido na borda K do átomo de Mn, em temperatura ambiente. A radiação incidente é polarizada linearmente e varia entre 6,4 KeV e 7,4 KeV. *Inset*: regiões XANES e EXAFS.

S1, produzido sem tratamento térmico, e os demais depositados à 300 °C. Enquanto as amostras submetidas a tratamento térmico apresentam visíveis oscilações na região EXAFS, assim como amplitudes definidas na região XANES, a amostra S1 exibe a menor intensidade na borda de absorção, assim como pequenas oscilações na localidade pós borda. A menor intensidade na região XANES também é indicativo de pior ordenamento estrutural, uma vez que a região de energias próximas a borda de absorção é mais sensível as distâncias interatômicas e ângulos de ligação, do que a região de maiores energias [107]. Esses indicativos apontam que a produção deste filme fino a temperatura ambiente não proporcionou energia suficiente para formação da estrutura cristalina esperada, sendo a interação do sinal entre os átomos absorvedor e espalhador fracamente visualizadas em forma de oscilações no sinal EXAFS. Já o tratamento térmico imposto nos demais filmes promoveu um ordenamento em curto alcance na vizinhança do átomo absorvedor de Mn, que pode ser visualizado nas oscilações na região pós borda. Entretanto, nota-se que tanto a intensidade próximo a borda de absorção quanto as amplitudes das oscilações em maiores energias da amostra S4, produzida com a maior temperatura de recozimento, são menores em relação às das amostras S2 e S3. Como será discutido na sequência, isso não necessariamente significa que a amostra S4 é menos ordenada do que as demais (fato que não concordaria com as conclusões prévias obtidas nas medidas de DRX), mas sim é observado o efeito de diminuição de sinal devido ao decréscimo de átomos efetivos nas esferas de coordenação, em função do aumento do ordenamento estrutural e do grau de textura deste filme. A combinação da luz linearmente polarizada utilizada nessas medidas, com o arranjo espacial dos primeiros vizinhos, faz com que haja um decréscimo

na quantidade de átomos espalhadores em cada esfera, acarretando diretamente numa atenuação do sinal.

Para melhor compreensão sobre a vizinhança do átomo absorvedor de Mn, a transformada de Fourier é aplicada na componente $\chi(k)$ do espectro de absorção $\mu(E)$ da Fig. 30. O resultado é mostrado na Fig. 31, no qual é possível identificar as principais contribuições, advindas da primeira e da segunda esfera de coordenação, em torno de 2,2 Å e 2,8 Å, respectivamente. Desprezando-se as contribuições exclusivas da borda de absorção, é

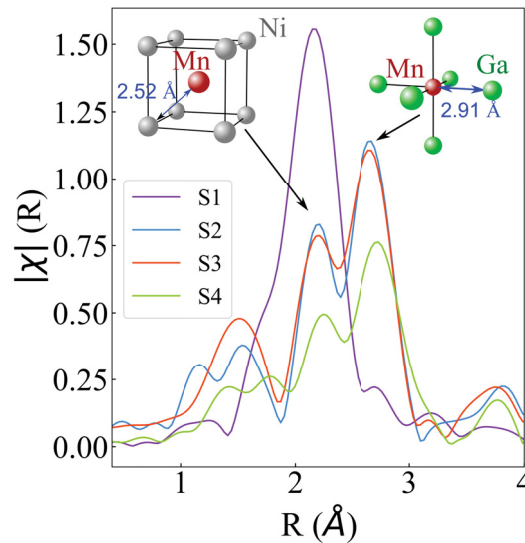


Figura 31 – Magnitude da transformada de Fourier no espaço de coordenadas R , para o sinal EXAFS do coeficiente de absorção $\mu(E)$. *Inset*: distribuição atômica das duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn, para uma estrutura $L2_1$ com parâmetro de rede $a = 5,82\text{Å}$.

possível analisar exclusivamente a região de energias referentes a interação entre o átomo absorvedor e seus vizinhos, bem como obter importantes parâmetros para o entendimento dos perfis estrutural e químico. As pequenas oscilações na região EXAFS na Fig. 30 para a amostra S1 se refletem na Fig. 31 como a não observação da presença da segunda esfera de coordenação, em torno de 2,8 Å. Isto significa que existe uma ordem de muito curto alcance, visto que o fotoelétron emitido pelo átomo de Mn não consegue interagir com a segunda esfera de coordenação, que deveria ser composta por 6 Ga. Em relação às demais amostras, nitidamente é possível identificar as duas primeiras esferas de coordenação, indicando um melhoramento na ordem estrutural destes filmes crescidos a 300 °C e, subsequentemente recozidos em diferentes temperaturas, comparativamente com o filme S1 simplesmente crescido à temperatura ambiente. Contudo, assim como observado no coeficiente de absorção da Fig. 30, é notado que o aumento nas temperaturas de recozimento de cada filme fino é acompanhado da diminuição na intensidade do sinal $\chi(R)$. Essa atenuação não ocorre na mesma proporção para ambas esferas. A primeira esfera de coordenação, além de mais próxima do átomo absorvedor, possui um maior número de coordenação. Portanto, de acordo com a Eq. 2.8 e com a Fig. 19, a maior intensidade

seria esperada para esta esfera. Isso não é observado na Fig. 31, dando indícios de que os átomos da segunda esfera podem estar contribuindo mais para o coeficiente de absorção do que os átomos da primeira esfera de coordenação.

Após a busca sistemática de reprodução das medidas experimentais, o efeito da luz linearmente polarizada interagindo com uma estrutura cristalina preferencialmente ordenada foi considerado nas análises dos espectros EXAFS. Um número efetivo (N_{eff}) de átomos espalhadores é definido, tendo em vista que o fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor é influenciado pela polarização do feixe incidente, interagindo com átomos preferenciais dentro de uma mesma esfera de coordenação. Ademais, a fração relativa de radiação que cada átomo espalhador recebe do átomo absorvedor depende da posição angular relativa do caminho entre os átomos absorvedor e espalhador em relação a direção do eixo principal de irradiação do fotoelétron. Assim, a irradiação é tratada considerando o modelo de radiação de um dipolo elétrico.

Embasados na orientação cristalina apresentada na Sec. 3.1, a Fig. 32a mostra a orientação relativa dos planos cristalográficos, que contém os átomos das duas primeiras esferas de coordenação, em relação ao eixo central do lóbulo de radiação emitido pelo átomo absorvedor. Quanto mais próximo angularmente do eixo principal do lóbulo, maior

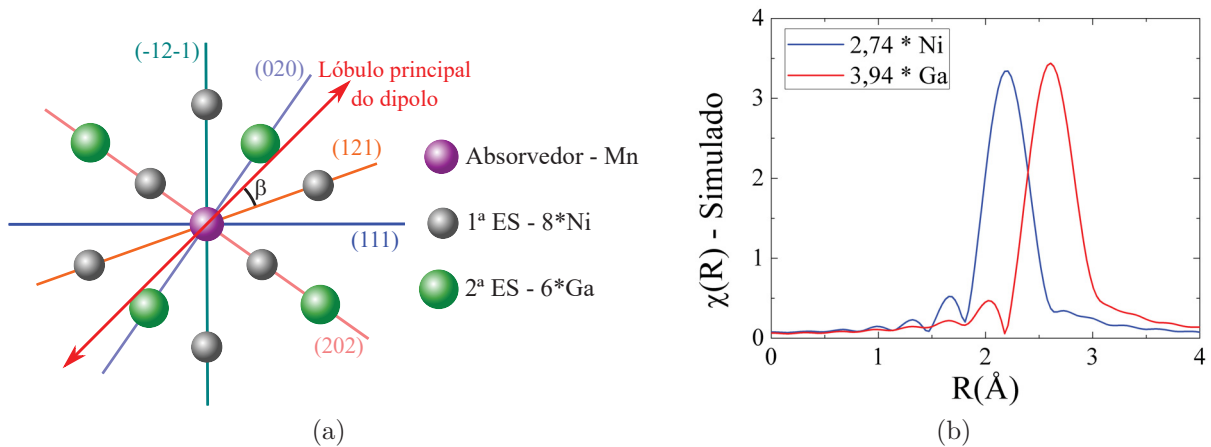


Figura 32 – (a) Planos cristalográficos contendo os átomos referentes as duas primeiras esferas de coordenação e o eixo de principal irradiação do fotoelétron, na aproximação de emissão dipolar. β é o ângulo entre o eixo principal do lóbulo e o plano cristalino relativo a cada átomo. (b) Simulação do módulo da transformada de Fourier para as duas primeiras esferas de coordenação, considerando-se o valor de N_{eff} da Tab. 2.

é a fração de radiação recebida do átomo absorvedor pelos átomos espalhadores, visto que a intensidade do lóbulo é proporcional a $\cos^2\beta$. Assim conclui-se que os átomos presentes no plano (020) são aqueles que recebem a maior fração da radiação emitida pelo átomo absorvedor, enquanto os átomos localizados no plano (202) praticamente não interagem com os fotoelétrons, visto que formam um ângulo aproximadamente reto com

o eixo principal do lóbulo de radiação dipolar. A Tabela 2 apresenta os principais dados decorrentes do efeito causado pela interação da luz linearmente polarizada sobre uma estrutura preferencialmente orientada. Destaca-se a mudança do número de coordenação

Tabela 2 – Aplicação da aproximação dipolar para as duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn. Cada plano cristalino é representado pelo número de coordenação real N_{real} , pelo ângulo β relativo ao eixo de emissão principal do lóbulo de radiação dipolar elétrica e o consequente número de coordenação efetivo $N_{eff} = N_{real} \times \cos^2\beta$.

	Plano cristalino	N_{real}	Ângulo relativo ao eixo do dipolo (β°)	$\cos^2\beta$	N_{eff}
1ª Esfera	(202)	4	80,26	0,029	0,11
	(121)	2	25,53	0,814	1,63
	(-12-1)	2	45	0,500	1,00
	Total	8	-	-	2,74
2ª Esfera	(202)	2	80,26	0,029	0,06
	(020)	4	9,73	0,971	3,89
	Total	6	-	-	3,94

efetivo em cada esfera, onde constata-se na última coluna da Tab. 2, que o valor total de N_{eff} para a segunda esfera de coordenação é maior em comparação a primeira esfera, exatamente o oposto do N_{real} mostrado na terceira coluna da Tab. 2. A implicação da inserção dessa correção dipolar para efeitos de parametrização das medidas pode ser visualizada na Fig. 32b. Nota-se que a consideração do número de coordenação efetivo para as duas primeiras esferas de coordenação, reflete na inversão de intensidades no módulo da transformada de Fourier referente a cada esfera, assim como foi observado nas medidas da Fig. 31. Portanto, essa correção prévia no número de coordenação, é fundamental para obtenção de um ajuste satisfatório nessas medidas.

A inclusão de N_{eff} no procedimento de ajuste foi feita multiplicando-se o fator de redução de amplitude S_0^2 pela razão $\frac{N_{eff}}{N_{real}}$, permitindo re-escrever a componente de amplitude da Eq. 2.8 da seguinte maneira:

$$A(k) = S_0^2 \left[\frac{N_{eff}F_1(k)}{kr_1^2} e^{\frac{2r_1}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_1^2} + \frac{N_{eff}F_2(k)}{kr_2^2} e^{\frac{2r_2}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_2^2} \right]; \quad (3.2)$$

na qual foi feita a expansão considerando-se as duas primeiras esferas de coordenação. Nota-se que a única modificação ocorre no número de coordenação, que agora é determinado pelo número efetivo de átomos N_{eff} e não mais pelo número real de coordenação N_{real} . Na Figura 33 são mostrados os melhores ajustes obtidos através da inserção da Eq. 3.2 no programa Artemis. Na Tabela 3 estão os parâmetros resultantes desses ajustes, para as medidas da Fig. 31. Para a primeira e a segunda esferas de coordenação, indicadas por 2,74 x Ni e 3,94 x Ga, respectivamente, são apresentados os valores da variação na distância inter-atômica ΔR e o termo de desordem σ^2 . Com exceção da amostra S1,

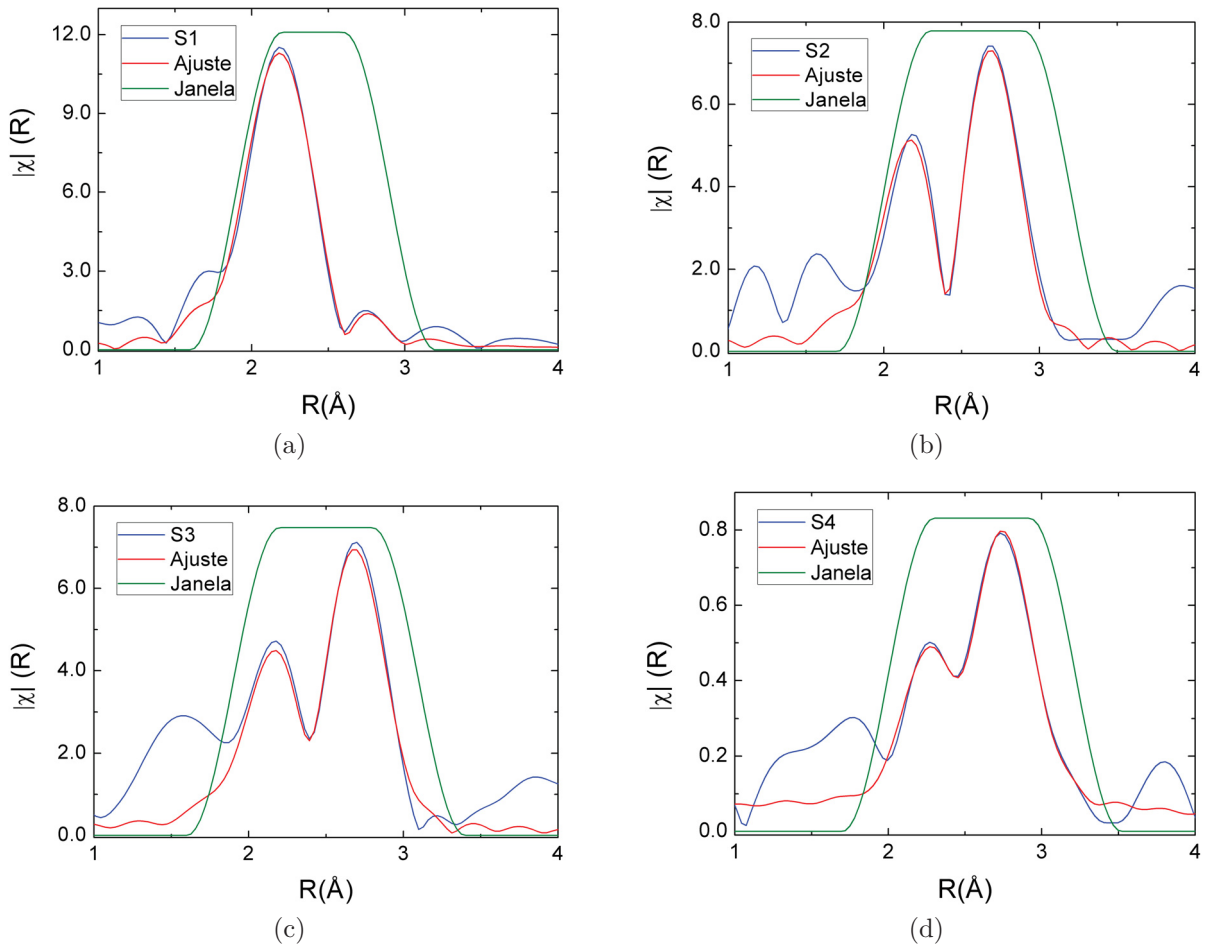


Figura 33 – Resultados do melhor ajuste de $\chi(R)$ obtido (curva vermelha) para as medidas experimentais da Fig. 31 (curva azul). A linha verde é a função matemática que delimita a área de ajuste, com R entre 1,9 Å e 3 Å para $dR = 0,6$.

percebe-se nos valores de ΔR que: i) os átomos de Ni estão mais longe dos átomos de Mn do que o esperado, ii) assim como os átomos de Ga estão mais próximos dos átomos de Mn do que o previsto para uma célula unitária sem deformações. A deformação resultante dessa compressão entre as duas esferas de coordenação pode ser melhor entendida a partir do esboço da distorção local da estrutura cristalina, que é mostrado na Fig. 34. Na comparação entre os casos sem deformação da Fig. 34a com a inserção dos deslocamentos ΔR de cada esfera na Fig. 34b, nota-se um curvamento do plano de reflexão da família {110}. Essa deformação caracteriza uma tensão do tipo compressiva, que é a mesma obtida pelos métodos de DRX apresentadas na Sec. 3.2, no qual é usado o valor do módulo elástico da liga quando em volume macroscópico. Além do mais, a variação Δd mostrada na última coluna da Tab. 3 tem a mesma proporção da variação do espaçamento interplanar obtido pela análise de tensão residual por DRX [9]. Isso permite inferir que a deformação observada nesses filmes finos é devida a textura cristalina induzida pelo substrato e não uma deformação local da célula unitária. Esta configuração resulta dos diferentes coeficientes de expansão térmica lineares do substrato e do filme, cuja diferença é proporcional

Tabela 3 – Parâmetros da equação EXAFS obtidos no melhor ajuste dos dados experimentais, considerando-se o valor de N_{eff} em cada esfera de coordenação. Na segunda coluna são mostrados os parâmetros de rede pré-determinados a partir de medidas de DRX [9] e utilizados como *input* nas simulações. $\Delta d(220)_{FT} = \frac{d_2 - d_1}{d_0}$ é definido como a diferença do espaçamento interplanar dos planos A(220) determinados por ambas primeira (d_1) e segunda (d_2) esferas de coordenação, divididos pelo espaçamento interplanar determinado pelas medidas de DRX (d_0). Os números entre parênteses indicam a incerteza no último dígito.

	$a_0(\text{Å})$	2,74 x Ni		3,94 x Ga		$\Delta d(220)_{FT}$
		$\Delta R(\text{Å})$	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	$\Delta R(\text{Å})$	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	
S1	5,91	-0,04(2)	0,007(2)	0,10(8)	0,02(1)	0,052
S2	5,85	0,08(2)	0,013(3)	-0,12(2)	0,013(3)	-0,075
S3	5,84	0,09(3)	0,015(3)	-0,11(2)	0,015(3)	-0,076
S4	5,78	0,14(1)	0,013(2)	-0,06(1)	0,013(1)	-0,078

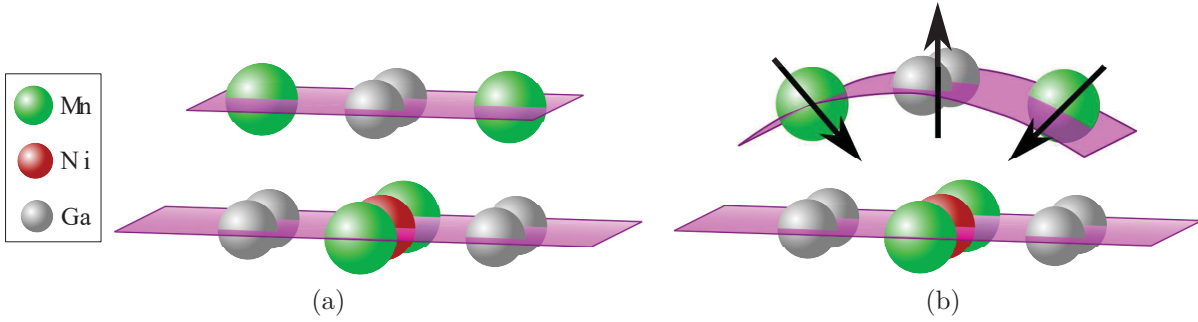


Figura 34 – Planos atômicos da família $\{110\}$ que interceptam os átomos das primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn. (a) Caso sem deformação. (b) Deformação local descrita pelos deslocamentos ΔR obtidos nos ajustes de EXAFS e nas medidas de DRX.

a tensão induzida. Assim a família de planos $\{110\}$ do filme tende a contrair-se conforme mostrado na Fig. 34b, a fim de melhor ajustar-se a mesma família de planos $\{110\}$ do substrato. O fato da deformação média da rede, obtida pelas medidas de DRX, coincidir com a deformação local determinada nas medidas de EXAFS, permite concluir que existe uma uniformidade no gradiente de tensão residual desses filmes finos.

A não ser pela amostra S1, observa-se uma estabilização no parâmetro de desordem σ^2 em função da temperatura de recozimento das amostras. Este fato pode estar relacionado à uma estabilização da desordem química na estrutura cristalina $L2_1$. Porém, tanto a presença da reflexão da família de planos $A\{200\}$ como do plano $A(210)$, este último com intensidade tênue, na medida de DRX da amostra S4 [9], são indicativos de uma estrutura B2 bem ordenada quimicamente, em relação às demais amostras. Em ligas $L2_1$ totalmente ordenadas, há quatro redes cúbicas de face centrada (CFC) interpenetradas. Os átomos de Ni ocupam sítios de duas CFC, enquanto os átomos de Mn e Ga ocupam os

sítios das outras duas redes CFC. Estruturas $L2_1$ quimicamente desordenadas, adotam a estrutura B2 com um parâmetro de rede que é metade do parâmetro de rede da estrutura $L2_1$ e nela as sub-redes CFC possuem ocupação de sítio completamente desordenada [148] [149].

As contribuições de desordem térmica e química se somam no parâmetro σ^2 , não sendo possível separar ambos efeitos, a partir dos dados apresentados. Além disso, não é possível descartar a contribuição da desordem estrutural, visualizada na análise de tensão residual, nos valores de desordem σ^2 [150]. Portanto, apesar do aumento no grau de ordem química médio visualizado nas medidas de DRX, a determinação da ordem local a partir de σ^2 não pode ser exclusivamente ligada a ordem química, justamente pelos efeitos adicionais de desordem térmica e tensão residual.

3.4 Comentários finais

Neste capítulo do trabalho, discutiu-se a caracterização de filmes finos de Ni_2MnGa com textura cristalina preferencial, induzida pelo substrato cristalino de GaAs(111) e promovida pelo tratamento térmico. De acordo com as análises de DRX, os planos cristalinos da família $\{110\}$ dos filmes encontram-se orientados preferencialmente em relação à superfície (111) do substrato de GaAs. Em particular, há uma família de planos $\{110\}$ do filme que intercepta a superfície (111) do substrato de GaAs, formando um ângulo de aproximadamente 37° . Esta família de planos $\{110\}$ do filme encontra-se girada em relação a família de planos $\{110\}$ do substrato, sob um ângulo $\phi = 60^\circ$ ao redor da direção $\langle 111 \rangle$ do GaAs, não sendo possível descartar também a presença da mesma família de planos $\{110\}$ do filme, coincidente com a família de planos $\{110\}$ do substrato, isto é, com $\phi = 0$.

A determinação desta textura cristalina foi fundamental para o entendimento das medidas EXAFS, cuja utilização um feixe de raios X linearmente polarizado influi na excitação preferencial de átomos específicos, causando uma inversão de contribuições no espaço de coordenadas para as duas primeiras esferas de coordenação. As análises das medidas de DRX e de EXAFS, permitiram relacionar a ordem estrutural local com a ordem estrutural global, obtendo valores de tensão residual de mesma ordem de grandeza em ambas determinações. Porém, não foi possível separar a desordem química dos efeitos de desordem térmica e tensão residual, cujas contribuições se somam nos valores de σ^2 .

No capítulo seguinte, resultados de medidas de absorção de raios X são discutidos, especialmente na avaliação do grau relativo de desordem química nos filmes depositados no substrato de vidro. Estes filmes apresentam um maior grau de policristalinidade comparado com os filmes discutidos neste capítulo, prevenindo a necessidade da inserção de parâmetros que corrijam o número efetivo de átomos vizinhos que contribuem na formação

do campo de ondas no caminho até o átomo absorvedor.

4 Filmes finos depositados sobre substrato amorfo de vidro flexível: determinação da desordem química local

Nos filmes texturizados apresentados no capítulo anterior, a contribuição dos átomos vizinhos no coeficiente de absorção de raios X depende das suas respectivas posições em relação ao átomo espalhador, de modo que alguns átomos podem contribuir mais do que outros no retroespalhamento do fotoelétron. Existe um número efetivo de átomos que são sondados, de forma que os outros átomos em posições específicas relativa ao átomo absorvedor não participam do processo. Portanto, não seria possível estimar a desordem química considerando todos os átomos das esferas de coordenação, visto que alguns não contribuem para o coeficiente de absorção de raios X. Entretanto, nos filmes mais policristalinos obtidos nos substratos de vidro, a correção do número efetivo de átomos nas esferas de coordenação não se faz necessária, permitindo uma avaliação mais completa do grau de desordem química local. Neste capítulo são apresentados os resultados das análises de EXAFS destes filmes finos, juntamente com a proposta de um novo modelo para a determinação da desordem química em ligas X_2YZ .

Um modelo existente reportado por Patra et al [109], faz a determinação direta das desordens anti-sítio em uma liga $L2_1$ com estequiometria X_2YZ , através das oscilações EXAFS. Contudo, além de não fornecer detalhes suficientes que permitam a reprodutibilidade do modelo, os autores definem os parâmetros de ordem da mesma maneira na qual foi proposta por Takamura et al [146], na determinação da desordem química por DRX. Como será discutido a seguir, o número de coordenação das esferas não é proporcional à estequiometria da liga, no sentido que uma simples desordem anti-sítio entre dois átomos, não resulta numa simples troca de átomos nas esferas de coordenação. Deste modo, este modelo pode ocasionar uma não preservação de estequiometria e necessita de melhorias.

A seguir é apresentada a nova proposta para determinação das desordens anti-sítio Y-Z, X-Z e X-Y, a qual preserva a estequiometria inicial da célula unitária, através das medidas de EXAFS para a borda K do átomo de Mn. Discute-se inicialmente a construção do modelo, seguido por sua aplicação computacional e discussão dos resultados. Complementarmente, no final do capítulo é tratada a inserção de parâmetros nas simulações do espectro EXAFS, que permitem medir a proporção de fases austenita e martensita que melhor se ajustam ao espectro medido de cada amostra.

4.1 Construção do modelo

Conforme discutido na Sec. 2.3.1, cada átomo absorvedor de Mn é envolto por 8 Ni e 6 Ga, correspondentes aos primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Baseando-se na Fig. 18a, observa-se que cada átomo de Ga tem peso 2 para efeito de contabilização do número de vizinhos, ou seja, os 3 átomos de Ga apresentados na célula unitária, correspondem a 6 átomos de Ga na segunda esfera de coordenação do átomo absorvedor de Mn. Isso acontece pois os átomos de Ga encontram-se centrados nas faces da estrutura e são segundos vizinhos de 2 átomos absorvedores simultaneamente. O mesmo não é verdade para a primeira esfera de coordenação, visto que os átomos de Ni não são compartilhados entre células unitárias vizinhas. Essa é a principal razão e motivação para o desenvolvimento deste novo modelo para determinação de desordens químicas via EXAFS, uma vez que o modelo presente na literatura [109], realiza a desordem anti-sítio da mesma maneira que a proposta em modelos de DRX [146]. Neste caso, um exemplo pode ser a troca simples de 1 Ni por 1 Ga, tendo como resultado a ocupação da primeira esfera de coordenação por 7Ni+1Ga e a segunda esfera de coordenação com 1Ni+5Ga. Além da não preservação da estequiometria X_2YZ , como é discutido detalhadamente na sequência, essa ocupação das esferas de coordenação resulta numa quebra de simetria da estrutura $L2_1$, visto a não possível reprodução da célula unitária.

A Figura 35 exibe três possíveis distribuições atômicas passíveis de ocorrência nas duas primeiras esferas de coordenação de uma estrutura X_2YZ com simetria $L2_1$, quando a desordem do tipo XZ é considerada. Por exemplo, observa-se para o caso 50 % ordenado que a troca de 1 Ni por 1 Ga na célula unitária, resulta em 2 Ni na segunda esfera de coordenação. A Tabela 4 organiza essas distribuições atômicas para os níveis de desordens analisados, definindo-se um parâmetro de ordem O_{XZ} como sendo 1 para o caso ordenado, 1/2 para a desordem intermediária e nulo para a total desordem. Especificamente para

Tabela 4 – Ocupação atômica para as duas primeiras esferas de coordenação em função do parâmetro de ordem O_{XZ} .

Grau de Ordem	1° Esfera de Coordenação	2° Esfera de Coordenação	O_{XZ}
100 %	8Ni	6Ga	1
50 %	7Ni + 1Ga	4Ga + 2Ni	1/2
0 %	6Ni + 2Ga	2Ga + 4Ni	0

$O_{XZ} = 1/2$ na Tab. 4, nota-se que a retirada de 1Ni e a inserção de 1Ga na primeira esfera de coordenação, não resulta na inserção de 1Ni e retirada de 1Ga na segunda esfera. Deve-se lembrar que os átomos da segunda esfera de coordenação estão presentes nas faces da estrutura, contribuindo dobrado para a esfera de coordenação. Deste modo, a forma correta de verificar a estequiometria na Tab. 4, é multiplicando os átomos da segunda esfera de coordenação por um fator $\frac{1}{2}$, obtendo-se para a desordem intermediária 7Ni

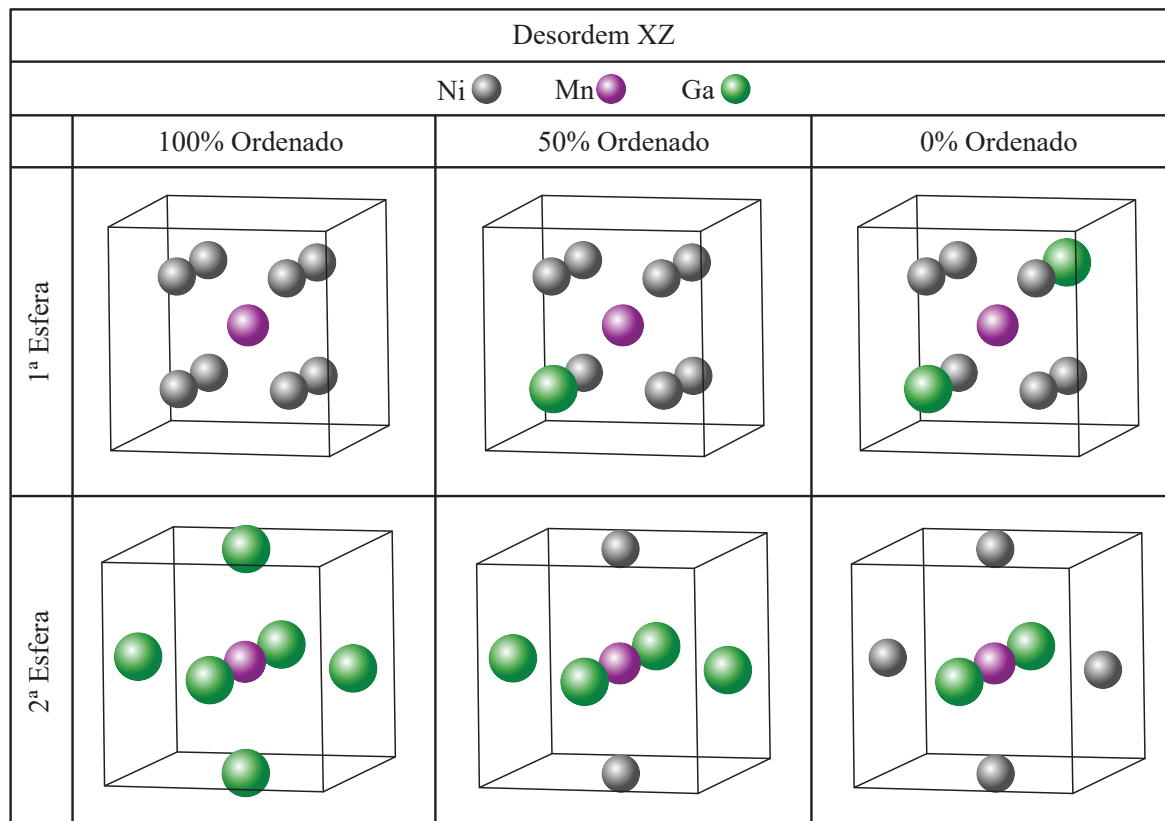


Figura 35 – Distribuição atômica para as duas primeiras esferas de coordenação, mostradas separadamente para melhor visualização, considerando-se a desordem XZ (Ni-Ga). A troca de posição entre 1 átomo de Ni e Ga, resulta numa estrutura 50% ordenada quimicamente. Efetuando-se mais uma troca Ni-Ga, as posições XZ tornam-se 100% desordenadas quimicamente.

$+\frac{1}{2}2\text{Ni} = 8\text{Ni}$ e $1\text{Ga} + \frac{1}{2}4\text{Ga} = 3\text{Ga}$, como um exemplo. Assim a estequiometria original é preservada.

A Figura 36 mostra a ocupação química da primeira esfera de coordenação, levando em conta o desordenamento XY. Nesse caso, a segunda esfera de coordenação permanece inalterada, mantendo a ocupação do caso ordenado, com 6 Ga. A Tabela 5 exhibe a distribuição atômica para as esferas de coordenação, levando em conta a Fig. 36. O parâmetro O_{XY} é definido como 1 no caso ordenado, 1/2 na desordem intermediária e nulo para a máxima desordem química.

Tabela 5 – Ocupação atômica para as duas primeiras esferas de coordenação em função do parâmetro de ordem O_{XY} .

Grau de Ordem	1º Esfera de Coordenação	2º Esfera de Coordenação	O_{XY}
100 %	8Ni	6Ga	1
50 %	7Ni + 1Mn	6Ga	1/2
0 %	6Ni + 2Mn	6Ga	0

O último tipo de desordem química considerada nesse trabalho é apresentada na

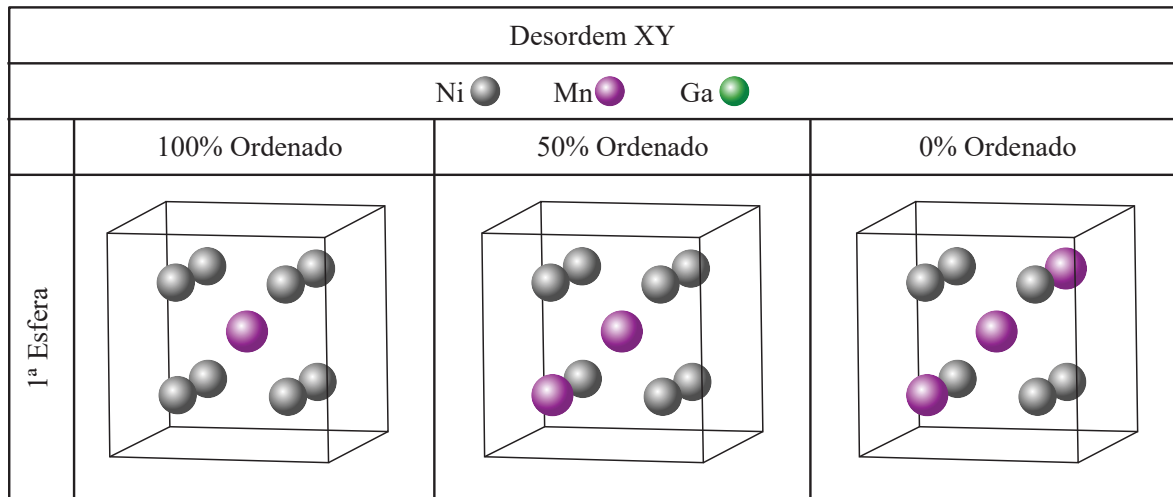


Figura 36 – Distribuição atômica da primeira esfera de coordenação, considerando-se a desordem XY (Ni-Mn). A inserção de um átomo de Mn como primeiro vizinho torna a estrutura 50% desordenada quimicamente. Quando um átomo de Mn possui outros dois Mn como primeiro vizinho, a estrutura passa a ser 100% desordenada quimicamente.

Fig. 37, onde a distribuição atômica da segunda esfera de coordenação é exibida em função da troca de átomos YZ. Neste caso, a primeira esfera de coordenação não é afetada pela desordem química, permanecendo inalterada com 8Ni. A distribuição atômica para a

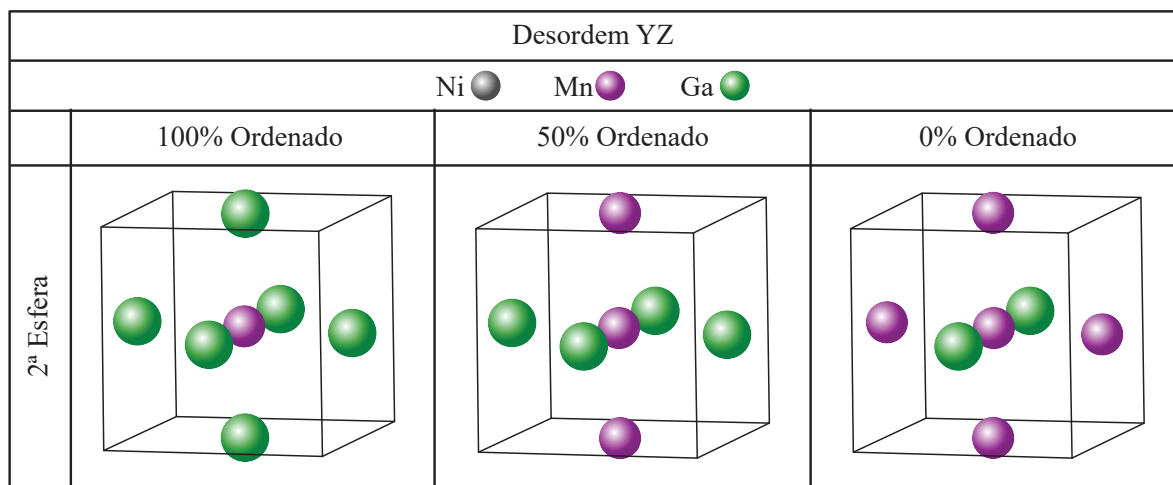


Figura 37 – Distribuição atômica da segunda esfera de coordenação, considerando-se a desordem YZ (Mn-Ga). A inserção de um átomo de Mn como segundo vizinho torna a estrutura 50% desordenada quimicamente. Quando um átomo de Mn possui outros dois Mn como segundo vizinho, a estrutura passa a ser 100% desordenada quimicamente.

desordem da Fig. 37 é apresentada na Tab. 6. Similarmente aos dois casos anteriores, o parâmetro O_{YZ} é definido como 1 para o caso ordenado, 1/2 para desordem intermediária e nulo na máxima desordem química YZ.

Baseando-se nas distribuições atômicas das Tab. 4, 5 e 6, novos coeficientes são

Tabela 6 – Ocupação atômica para as duas primeiras esferas de coordenação em função do parâmetro de ordem O_{YZ} .

Grau de Ordem	1° Esfera de Coordenação	2° Esfera de Coordenação	O_{YZ}
100 %	8Ni	6Ga	1
50 %	8Ni	4Ga + 2Mn	1/2
0 %	8Ni	2Ga + 4Mn	0

criados visando obter a implementação dos parâmetros de ordem O 's nas simulações do Programa Artemis. A Tabela 7 sumariza estes coeficientes para as três desordens química consideradas. Uma verificação em torno da estequiometria e número de coordenação

Tabela 7 – Número de coordenação das duas primeiras esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor de Mn, em função dos parâmetros O 's.

Desordem	1° Esfera	2° Esfera
XZ	$6Ni^*\frac{1}{3}(O_{XZ} + 3) + 2Ga^*(1 - O_{XZ})$	$2Ga^*(2O_{XZ} + 1) + 4Ni^*(1 - O_{XZ})$
XY	$6Ni^*\frac{1}{3}(O_{XY} + 3) + 2Mn^*(1 - O_{XY})$	6Ga
YZ	8Ni	$2Ga^*(2O_{YZ} + 1) + 4Mn^*(1 - O_{YZ})$

pode ser feita para a desordem XZ. Somando-se a quantidade de Ni nas duas esferas de coordenação, multiplicando-se por $\frac{1}{2}$ a parcela correspondente à segunda esfera, é obtido: $6Ni^*\frac{1}{3}(O_{XZ} + 3) + \frac{1}{2}4Ni^*(1 - O_{XZ}) = 8Ni$. Isso significa que a quantidade de Ni presente nas esferas é independente do parâmetro de ordem. O mesmo procedimento pode ser realizado para os átomos de Ga: $2Ga^*(1 - O_{XZ}) + \frac{1}{2}2Ga^*(2O_{XZ} + 1) = 3Ga$. Novamente, assegura-se que o parâmetro de ordem não tem influência na quantidade de átomos total da célula unitária. Consequente, é confirmado que os coeficientes propostos preservam a estequiometria da estrutura, independente do grau de desordem química. Para atestar o número de coordenação das esferas, soma-se os coeficientes sem levar em conta o tipo de átomo. Para primeira esfera é obtido: $6^*\frac{1}{3}(O_{XZ} + 3) + 2^*(1 - O_{XZ}) = 8$. Para segunda esfera de coordenação tem-se: $2^*(2O_{XZ} + 1) + 4^*(1 - O_{XZ}) = 6$. Desta forma, assegura-se que os coeficientes propostos também preservam o número de coordenação, independente do valor do parâmetro de ordem. A mesma verificação pode ser feita para as desordens XY e YZ.

Em seguida, expande-se a Eq. 2.8 para as duas primeiras esferas de coordenação, de tal maneira que:

$$A(k) = S_0^2 \left[\frac{N_1 F_1(k)}{kr_1^2} e^{\frac{2r_1}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_1^2} + \frac{N_2 F_2(k)}{kr_2^2} e^{\frac{2r_2}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_2^2} \right]; \quad (4.1)$$

na qual os subíndices 1 e 2 representam a primeira e a segunda esfera de coordenação, respectivamente. Substituindo os números de coordenação N_1 e N_2 de cada esfera pelos seus respectivos coeficientes da Tab. 7, obtêm-se a distribuição atômica de cada esfera de

coordenação para cada tipo de desordem, em função dos parâmetros O 's, de tal modo:

$$A_{XZ}(k) = S_0^2 \left\{ \left[\frac{6_{Ni} * \frac{1}{3}(O_{XZ} + 3)F_{Ni}(k) + 2_{Ga} * (1 - O_{XZ})F_{Ga}(k)}{kr_1^2} \right] e^{\frac{2r_1}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_1^2} + \left[\frac{2_{Ga} * (2O_{XZ} + 1)F_{Ga}(k) + 4_{Ni} * (1 - O_{XZ})F_{Ni}(k)}{kr_2^2} \right] e^{\frac{2r_2}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_2^2} \right\}, \quad (4.2a)$$

$$A_{XY}(k) = S_0^2 \left\{ \left[\frac{6_{Ni} * \frac{1}{3}(O_{XY} + 3)F_{Ni}(k) + 2_{Mn} * (1 - O_{XY})F_{Mn}(k)}{kr_1^2} \right] e^{\frac{2r_1}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_1^2} + \left[\frac{6_{Ga}F_{Ga}(k)}{kr_2^2} \right] e^{\frac{2r_2}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_2^2} \right\}, \quad (4.2b)$$

$$A_{YZ}(k) = S_0^2 \left\{ \left[\frac{8_{Ni}F_{Ni}(k)}{kr_1^2} \right] e^{\frac{2r_1}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_1^2} + \left[\frac{2_{Ga} * (2O_{YZ} + 1)F_{Ga}(k) + 4_{Mn} * (1 - O_{YZ})F_{Mn}(k)}{kr_2^2} \right] e^{\frac{2r_2}{\lambda}} e^{-2k^2\sigma_2^2} \right\}. \quad (4.2c)$$

Nota-se que os átomos de uma mesma esfera de coordenação compartilham do mesmo fator de Debye-Weller σ^2 . Essa aproximação é feita levando em conta que as contribuições de desordem química estão agora inseridas nos parâmetros O 's e não são mais avaliadas de acordo com σ^2 . Considerar diferentes σ^2 dentro de uma mesma esfera de coordenação, pode resultar em ajustes nos quais a desordem química seja computada duplamente. Por exemplo, caso o parâmetro O_{XZ} possua um valor cuja primeira esfera de coordenação seja composta por 6Ni+2Ga. Se os 6Ni e os 2Ga possuírem diferentes valores de σ^2 , o software pode ajustá-los de modo a considerar que existe uma desordem química em cada um deles (*e.g.* 6Ni = 5Ni+1Ga), resultando numa quantificação equivocada. Desta forma, de agora em diante os valores de σ^2 ficam restritos a mensurar os efeitos de desordem térmica.

Repara-se nas Eq. 4.2 que a única mudança gerada pelo modelo de desordem química proposto no sinal EXAFS, é a inserção de fatores de espalhamento atômicos de átomos não pertencentes a determinada esfera de coordenação, ponderados pelos coeficientes definidos na Tab. 7. Isso mostra que na essência, a determinação da desordem química via EXAFS tem a mesma natureza comparada com esta estimativa via DRX: balancear os fatores de espalhamento atômico de diferentes átomos, nas diferentes esferas de coordenação (para EXAFS) ou nos planos reflexão (para DRX). Esse procedimento já é bem estabelecido através das técnicas de DRX, podendo ser encontrado em diversos trabalhos, como por exemplo Webster [151], Takamura et al [146] e Salvador et al [10]. Entretanto, a transição destes modelos de determinação para aplicação em medidas de EXAFS não é direta. Em adição à ocupação dos sítios não ser proporcional ao número de coordenação, como já discutido, em DRX os fatores de espalhamentos são analisados conjuntamente, dependendo do plano de reflexão que formam, determinados pelo Fator de Estrutura Atômico. Já em EXAFS, os diferentes fatores de espalhamento dos átomos

precisam ser analisados em termos de um Fator de Espalhamento Efetivo [8], que é devido ao espalhamento múltiplo de diferentes átomos numa mesma esfera de coordenação. Além do mais, a influência da desordem química nas duas medidas é totalmente diferente. Enquanto que em um difratograma de raios X planos de reflexão podem desaparecer ou surgir, o efeito devido a desordem química no espectro de EXAFS é mínimo, apenas com pequenas alterações de fase e amplitude na campo de ondas formado entre os átomos absorvedor e espalhador.

A Figura 38 mostra o resultado desse efeito no espectro da transformada de Fourier, para as duas primeiras esferas de coordenação. Nota-se que o desordenamento XZ

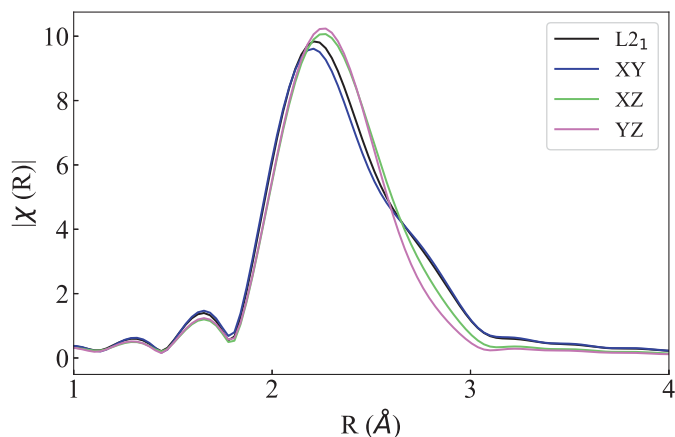


Figura 38 – Simulação do efeito das desordens química no espectro da Transformada de Fourier da liga de Ni_2MnGa na simetria $L2_1$, a partir das equações definidas na Tab. 7. As curvas XY, XZ e YZ representam as máximas desordens respectivas de cada caso, com os parâmetros $O's = 0$.

promove tanto um deslocamento no sentido de R positivo, do ponto de maior intensidade da primeira esfera de coordenação em torno de 2,2 Å, quanto uma diminuição na intensidade da segunda esfera em torno de 2,8 Å. Como a segunda esfera de coordenação é formada pelos átomos Z, esta não é afetada pela desordem XY, sendo visualizado apenas uma leve diminuição na intensidade da primeira esfera. Já a desordem YZ tem um efeito muito parecido com a desordem XZ, porém, mais acentuado. Este maior impacto causado pela troca de sítios entre os átomos Y e Z, relaciona-se com maior diferença de densidade eletrônica relativa entre este par de átomos comparativamente aos outros pares, justificando a maior mudança na radiação espalhada. De maneira geral, nenhuma desordem química ocasiona alguma variação brusca no padrão de interferência, o qual tende a manter as mesmas características em relação ao caso ordenado. Claramente, observam-se na Fig. 38 somente alterações sutis nos comportamentos da função $\chi(R)$ em função das variações dos parâmetros de ordem nos diferentes tipos de desordem química. Por esta razão, a aplicação deste novo modelo para quantificação da desordem química deve acontecer numa simulação pré-parametrizada, a fim de buscar um ajuste fino da curva calculada em relação às medidas.

4.2 Procedimento computacional

Os dados experimentais tratados no programa Athena, juntamente com as informações estruturais determinadas em trabalhos anteriores [10], são inseridos no programa Artemis para realização do processo de ajuste. Na janela *Atoms and Feff* apresentada na Fig. 39a, uma lista de átomos é gerada com as respectivas posições x , y e z , número e sigla de identificação e distância em relação ao átomo absorvedor. Na Figura 39b é

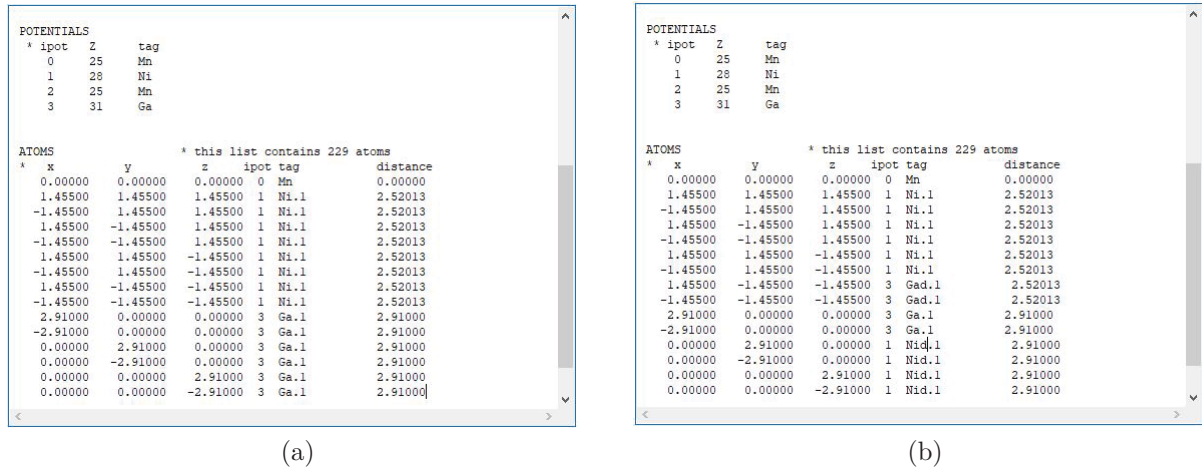


Figura 39 – Captura de tela da aba *Feff* na janela *Atoms and Feff* do programa Artemis. As colunas x , y e z indicam as coordenadas atômicas em relação ao átomo absorvedor centrado em $(0,0,0)$. $ipot$ e tag são as referências de cada átomo e na coluna $distance$ é indicado a distância de cada átomo em relação ao átomo absorvedor. (a) Lista de átomos ordenados com 8Ni e 6Ga nas primeira e segunda esferas de coordenação, respectivamente. (b) Máxima desordem XZ, cuja primeira esfera é formada por 6Ni+2Ga e a segunda esfera por 2Ga+4Ni.

mostrada a máxima desordem química, gerada manualmente no arquivo. Isto é feito trocando a identificação da coluna *Ipot* e inserindo um d no final do nome na coluna *tag*, para identificar que são átomos desordenados. Este passo se faz necessário para que o programa gere dois caminhos de átomos em cada esfera de coordenação, um relativo aos átomos ordenadas e outro aos desordenados, permitindo então a inserção dos respectivos coeficientes de ordem.

Compilando-se os dados da Fig. 39b, a lista de átomos se transforma numa lista de caminhos, que são compostos por átomos da mesma espécie, localizados a mesma distância em relação ao átomo absorvedor. A Figura 40 mostra os caminhos correspondentes as duas primeiras esferas de coordenação. Ambas são formadas pela contribuição de um caminho de átomos ordenados e outro caminho de átomos desordenados. Em cada um deles, além dos parâmetros da Eq. EXAFS, são inseridos os coeficientes de ordem química da Tab. 7, como fatores multiplicativos do Fator de Redução de Amplitude S_0^2 . Desta forma, o valor de x pondera a contribuição de cada caminho no espectro total, cujo significado físico é a distribuição atômica em cada esfera de coordenação devido a desordem química.

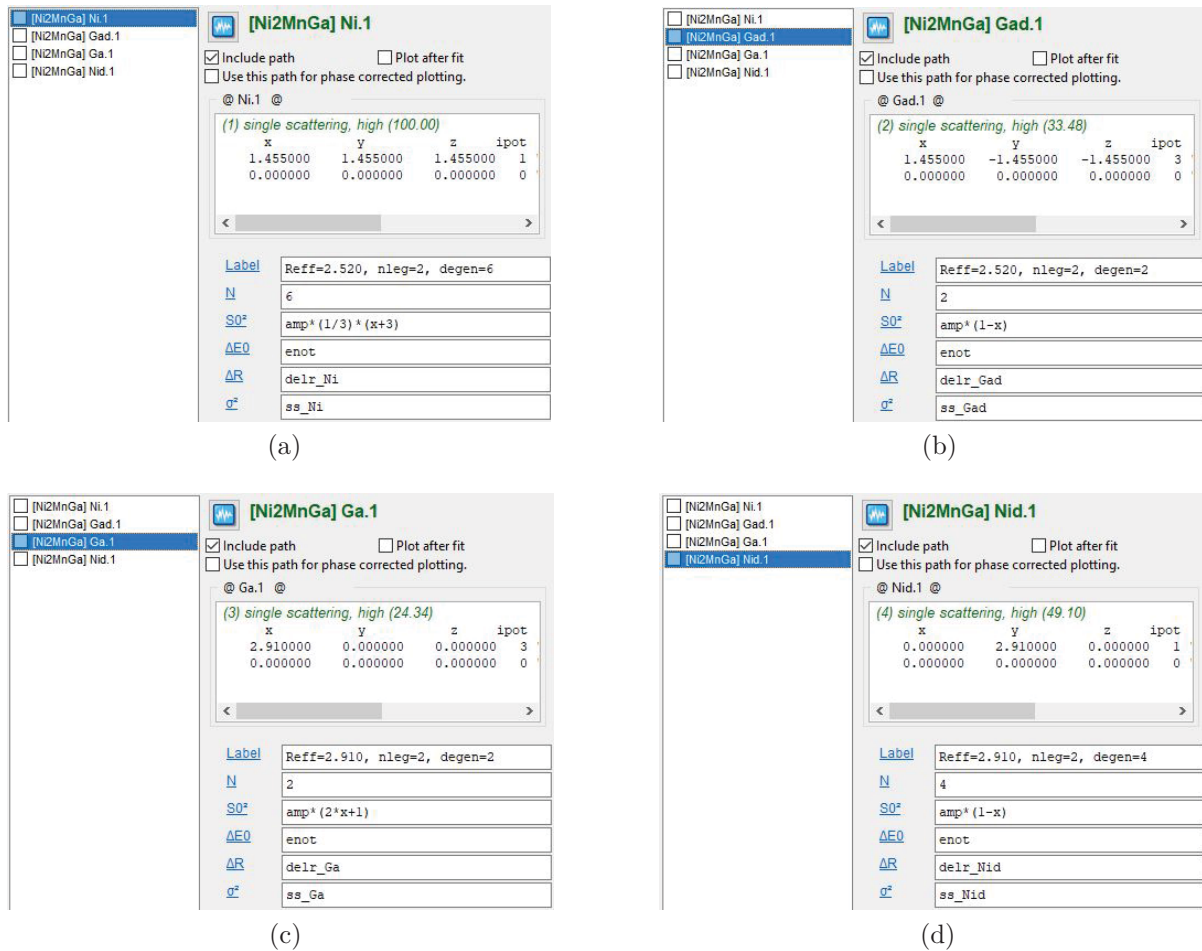


Figura 40 – Captura de tela da aba de caminhos do programa Artemis, quando uma desordem do tipo XZ é gerada no *FEFF*. As Figuras (a) e (b) destacam os caminhos ordenados e desordenados para a primeira esfera de coordenação, respectivamente. As Figuras (c) e (d) por sua vez, destacam os caminhos dos átomos ordenados e desordenados, presentes na segunda esfera de coordenação. Por simplicidade, o parâmetro O_{XZ} é substituído por x .

Por exemplo, quando $x = 1$, a contribuição do produto ($N * S_0^2$) referente ao caminho de Ni para a primeira esfera de coordenação mostrado na Fig. 40a é $8S_0^2$. Já para a contribuição do caminho de Ga da Fig. 40b é nula. A mesma verificação para a segunda esfera de coordenação, formada pelos caminhos mostrados nas Fig. 40c e 40d, retorna um produto $6Ga$ para o caminho de Ga e nulo para o caminho de Ni. Como esperado, obtém-se a ocupação atômica para o caso ordenado, cuja primeira esfera de coordenação é preenchida por $8Ni$ e a segunda por $6Ga$. Fazendo-se a mesma análise, mas para $x = 0$, obtém a distribuição atômica correspondente a maior desordem XZ possível para as duas primeiras esferas, que são $6Ni + 2Ga$ como primeiros vizinhos e $2Ga + 4Ni$ como segundos vizinhos.

4.3 Resultados

A Figura 41 apresenta o coeficiente de absorção normalizado em função da energia incidente, para o conjunto das seis amostras de filmes finos de Ni_2MnGa , depositadas sobre substrato de vidro. É evidente a diferença de padrão entre a amostra S1 crescida

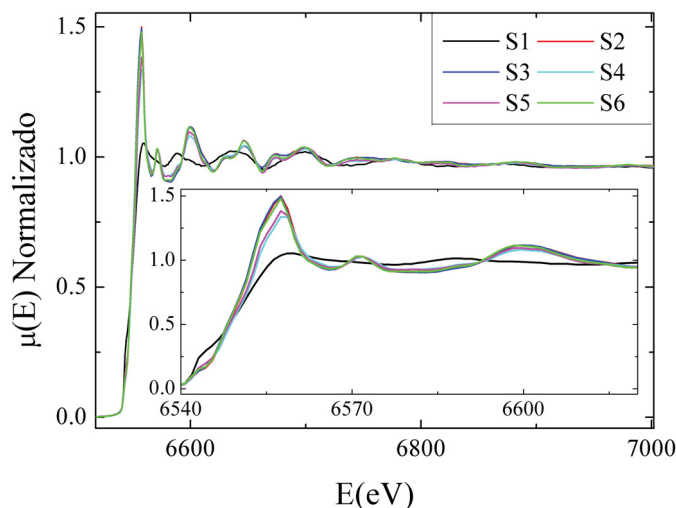


Figura 41 – Espectro de absorção normalizado, medido na borda K do átomo de Mn em temperatura ambiente. *Inset*: região EXAFS exibida até 80 eV acima da borda de absorção.

à temperatura ambiente e as demais amostras submetidas aos tratamentos térmicos. Os filmes finos crescidos no substrato à temperatura de 300 °C apresentam uma intensa amplitude na região XANES. Além disso, exibem picos estreitos nas bordas assim como oscilações bem definidas na região EXAFS. Ambos são indicativos do efeito do tratamento térmico na promoção de ordenamento químico e estrutural. A ausência de oscilações na região EXAFS para amostra S1, revela que o átomo absorvedor não possui átomos vizinhos em posições bem localizadas, demonstrando que a produção deste filme a temperatura ambiente não é favorável para obtenção de uma estrutura cristalina bem definida.

Procedimento usual para a análise dos resultados é a realização da transformada de Fourier na componente $\chi(k)$ do coeficiente de absorção, cujo resultado é apresentado na Fig. 42. Percebe-se que a ausência de oscilações na região EXAFS da Fig. 41 para a amostra S1, é devido ao ordenamento estrutural somente de muito curto alcance, visto que apenas a contribuição da primeira esfera de coordenação é visualizada no espaço de coordenadas, em torno de $R = 2,2 \text{ \AA}$. Para o restante das amostras é observada a presença adicional da segunda esfera de coordenação, em torno de $R = 2,7 \text{ \AA}$, indicando que os processos térmicos pelas quais estas foram submetidas promovem uma melhora no ordenamento estrutural. Contudo, as intensidades relativas das duas primeiras esferas de coordenação possuem comportamentos diferentes em função de cada filme. É esperado que a contribuição da primeira esfera de coordenação se sobressaia em relação à segunda, pois além de estar mais próxima do átomo absorvedor, é composta por um maior número

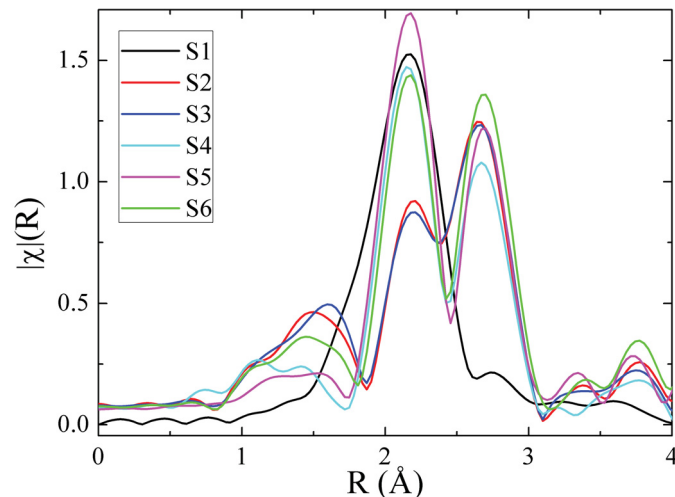


Figura 42 – Magnitude da transformada de Fourier para as oscilações EXAFS da Fig. 41.

de átomos. Esta proporção de intensidades é visualizada nos filmes submetidos ao pós recozimento a uma temperatura de 300 °C (S4) ou mais (S5 e S6), salvo a amostra S6, na qual as intensidades relativas entre as duas esferas estão mais próximas, provavelmente devido ao aumento da fração de fase Martensita retida. Isto é bastante intrigante devido a alta temperatura na qual esse filme foi submetido, podendo ser entendido como um efeito da tensão residual induzida termicamente, em razão da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. A inversão de intensidade nas amostras S2 e S3 pode estar relacionada a desordem estrutural, fato que é corroborado por medidas prévias de DRX [10].

A Tabela 8 apresenta a parametrização obtida através dos ajustes dos espectros $\chi(R)$ da Fig. 42, inicialmente considerando-se apenas a fase policristalina $L2_1$ e sem a inserção de desordens anti-sítios. Os valores positivos e negativos para ΔR , respectivamente

Tabela 8 – Parâmetros dos melhores ajustes obtidos nas medidas da Fig. 42. A segunda coluna mostra o parâmetro de rede a_0 da célula unitária $L2_1$, previamente calculados através de medidas de DRX [10], que são utilizados como entrada na simulação. ΔR e σ^2 são os parâmetros que quantificam distorções e desordens na rede. Os primeiros (Ni x 8) e segundos vizinhos (Ga x 6) estão separados do átomo absorvedor pelas distâncias de $a_0\sqrt{3}/4$ e $a_0/2$, respectivamente. Na última coluna é apresentado o *r-factor* de cada ajuste, que está relacionado com a qualidade da parametrização. O número entre parêntes representa a incerteza no último dígito.

	$a_0(\text{Å})$	Ni x 8		Ga x 6		<i>r-factor</i>
		ΔR (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	ΔR (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	
S2	5,858	0,12(5)	0,018(7)	-0,11(4)	0,012(6)	0,0296
S3	5,849	0,12(5)	0,020(8)	-0,10(4)	0,013(6)	0,0273
S4	5,873	0,08(2)	0,012(3)	-0,13(2)	0,009(2)	0,0161
S5	5,871	0,07(1)	0,012(2)	-0,13(2)	0,009(2)	0,0083
S6	5,872	0,09(2)	0,014(3)	-0,12(2)	0,009(3)	0,0174

nas primeira e segunda esferas de coordenação, são a revelação de uma tensão residual compressiva, majoritariamente induzida pelos diferentes coeficientes de expansão térmica do material e do substrato. Este resultado está de acordo com a tensão residual obtida para estes filmes por métodos de DRX [10]. Além disso, a diferença entre os valores de ΔR é aproximadamente constante e retorna valores de tensão na mesma magnitude do que os valores de tensão residual induzida termicamente [10]. Complementarmente, os valores de σ^2 indicam uma diminuição e estabilização da desordem para as amostras S4, S5 e S6, em comparação com as amostras S2 e S3. Por fim, observa-se que o melhor ajuste é obtido para a amostra S5, em vista do menor valor de *r-factor* relativo alcançado nesta simulação. Estes dados permitem concluir que as condições de crescimento empregadas na amostra S5 são as que melhor promovem um ordenamento químico e estrutural da fase L2₁, para filmes finos de Ni₂MnGa crescidos em substrato de vidro flexível. Temperaturas abaixo não oferecem energia de ativação térmica para ocorrer uma (inter)difusão suficiente para os átomos se ordenarem, enquanto temperaturas mais altas como da S6, podem influenciar no aumento de fase martensítica retida.

Em seguida a esta parametrização inicial, o modelo descrito na Sec. 4.1 é introduzido nas simulações para, além de aprimorar o ajuste já obtido, avaliar de maneira mais adequada os efeitos de diferentes condições de crescimento na promoção do ordenamento químico nestes filmes. Ademais, este proporciona analisar separadamente as desordens de origem térmica e química, cujas contribuições somavam-se na variável σ^2 . A partir da pré-parametrização apresentada na Tab. 8 e da consideração dos parâmetros de ordem O 's da Tab. 7, uma estimativa da desordem química é obtida em cada amostra no programa Artemis, com os seguintes passos:

1. o ajuste é realizado com valores de O fixos e os demais parâmetros livres. Este procedimento é realizado para 11 valores do parâmetro de ordem, entre 0 e 1;
2. o ajuste do Passo 1 que retornar o menor *r-factor*, é escolhido para uma varredura fina do parâmetro de ordem, entre $O - 0,08$ e $O + 0,08$, com passo de 0,02 e ainda com os demais parâmetros livres. Por exemplo, se $O = 0,7$ é o melhor, este Passo é realizado com os parâmetros variando entre 0,62 e 0,78;
3. o conjunto de parâmetros que retornam o menor valor de *r-factor* no Passo 2, são fixados e um último ajuste é realizado deixando O livre;
4. o valor de O obtido no procedimento anterior é adotado como o grau de ordenamento químico.

A Figura 43 apresenta este procedimento aplicado na amostra S6, tendo em conta a desordem do tipo XZ. Cada ponto no gráfico, é uma simulação independente, onde o valor de O_{XZ} está fixado e os demais parâmetros estão livres. Logo, a determinação do

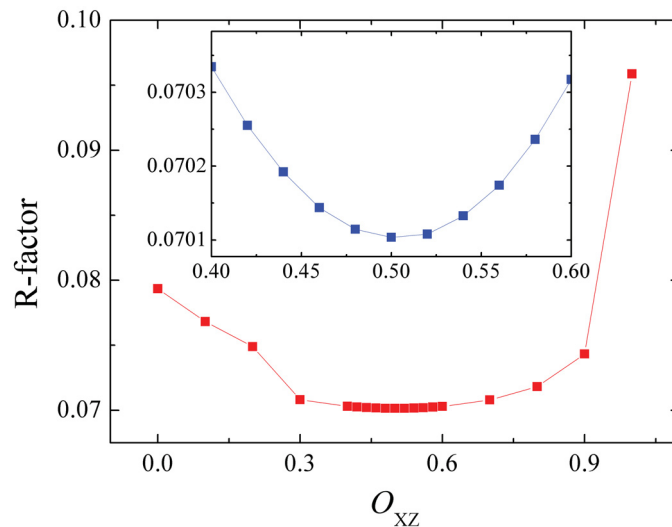


Figura 43 – Valores dos r -factors obtidos em cada uma das simulações descritas no parágrafo anterior, para o caso da desordem do tipo XZ na amostra S6. *Inset*: região do ajuste fino, de onde é obtido o valor ótimo de O_{XZ} que retorna o menor r -factor, ou seja, o melhor ajuste.

grau de ordenamento químico em cada caso requer 20 simulações independentes, de modo a obter o valor ótimo do parâmetro de ordem química O que minimiza a quantidade r -factor. Esta minimização se dá pela possibilidade que os parâmetros da Eq. EXAFS têm de melhor se ajustarem em função do nível de desordem empregado pelos valores de O_{XZ} . Neste exemplo, conclui-se que a melhor parametrização é obtida para $O_{XZ} = 0,5$, significando de acordo com a Tab. 7, que a primeira esfera está ocupada por 7Ni + 1Ga enquanto que 4Ga + 2Ni preenchem a segunda esfera de coordenação. Este procedimento é aplicado considerando as desordens química XZ, XY e YZ, em todas as amostras, com exceção da S1, a qual apresenta um alto grau de desordem estrutural e não permite um ajuste razoável, considerando esta proposta de análise da desordem química.

Os valores otimizados de O com este procedimento estão sumarizados na Tab. 9. Claramente, há uma melhora percentual no valor do r -factor, proporcionada pela con-

Tabela 9 – Valores dos melhores parâmetros O obtidos em cada série de simulações e a correspondente melhora percentual nos valores do r -factor em relação aos obtidos na Tab. 8. O número entre parênteses representa a incerteza no último dígito. As curvas referentes à estes ajustes podem ser visualizadas no Apêndice A.

		S6	S5	S4	S3	S2
XZ	O_{XZ}	0,50 (3)	0,860 (8)	0,62 (1)	0,04 (2)	0,53 (2)
	Melhora r -factor (%)	73,16	65,28	40,43	57,16	69,89
XY	O_{XY}	0,990 (6)	0,990 (3)	0,57 (2)	0,01 (9)	0,01 (9)
	Melhora r -factor (%)	48,45	32,15	26,52	65,48	59,80
YZ	O_{YZ}	0,76 (2)	0,950 (8)	0,919 (8)	0,72 (5)	0,97 (1)
	Melhora r -factor (%)	64,84	55,53	35,27	73,80	73,56

sideração do efeito da desordem química nas medidas analisadas. A análise da ordem química levando em conta o gráfico $\chi(R)$, está diretamente ligado a alteração da intensidade correspondente a cada esfera de coordenação. Além do mais, o efeito da variação de intensidade é bastante pequeno, possibilitando apenas o ajuste fino sobre uma parametrização já existente. Essas desordens estruturais acentuadas dificultam a obtenção de valores razoáveis de desordem química, como é o caso dos filmes S2 e S3. Porém, apesar da nítida inversão das intensidades no espaço de coordenadas entre as 2 primeiras esferas de coordenação, os parâmetros O 's indicam um alto grau de desordem química para essas amostras, com exceção da desordem YZ. Para os filmes tratados termicamente em maiores temperaturas, os níveis de desordem química podem ser melhor comparados no gráfico da Fig. 44. Nas amostras S4 e S5 policristalinas com estrutura $L2_1$, existe uma

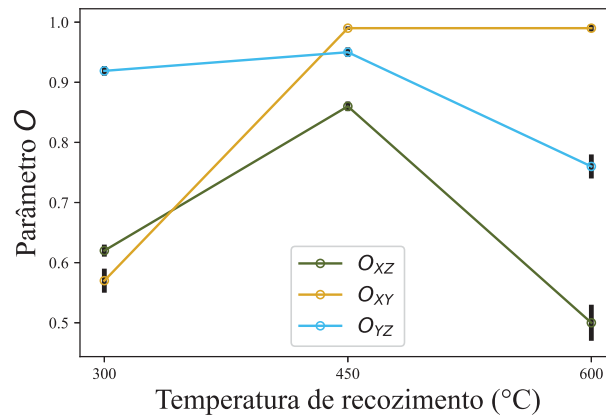


Figura 44 – Parâmetros de ordem química da Tab. 9 obtidos para as amostras S4, S5 e S6, representadas pelas respectivas temperaturas de pós recozimento 300 °C, 450 °C e 600 °C. A incerteza em cada ajuste é representada pela barra de erro em preto.

correlação direta entre nível de ordem química e temperatura de recozimento, nas quais a maior temperatura de recozimento da amostra S5 promoveu uma melhora no parâmetro de ordem em todos os casos considerados, em relação à amostra S4. Entretanto, o grau de ordenamento químico diminuiu na amostra S6, em relação as amostras S5 e S4, com exceção da desordem XY. De fato, é esperado que maiores temperaturas sejam responsáveis por melhores ordenamentos estruturais, uma vez que os átomos possuem energia suficiente para difundir e estabilizar-se em posições de menor energia, relaxando tensões residuais e inclusive aumentando o tamanho dos cristalitos. Contudo, a condição de produção empregada no filme S6 favoreceu a retenção de uma maior porcentagem de fase martensita [10]. Posto isto e sabendo que o espectro de absorção de raios X não possibilita uma clara separação entre as duas fases, supõe-se que essa maior retenção de fase martensítica tenha influenciado significativamente nos menores valores destes parâmetros de ordem química para a amostra S6.

Em alusão à determinação da desordem química por DRX, esta é feita comparando-

se o quociente entre a razão de intensidades das reflexões de Bragg de uma medida, em relação a razão das intensidades das mesmas reflexões de uma amostra padrão com estrutura 100% ordenada. Por via de regra, um difratograma possibilita caracterizar as reflexões de Bragg em relação à sua fase cristalina, permitindo a obtenção do grau de ordenamento de cada uma. Esta determinação foi feita em um trabalho anterior para estes mesmos filmes finos [10]. Especificamente, foi determinando o ordenamento químico relativo entre cada amostra, com respeito apenas a fase austenita. Todavia, no espaço de coordenadas da região EXAFS, não é possível identificar as contribuições das esferas de coordenação de ambas as fases separadamente, uma vez que elas se sobrepõem e formam um único espectro. Tendo em vista a importância do conhecimento das proporções de fases, é complementarmente proposto um modelo que leva em conta a mistura de fases cristalinas, considerando um passo adicional no ajuste pela inserção de um novo parâmetro Q nas simulações. Definindo $Q = 1$ para fase austenita e $Q = 0$ para fase martensita, reescreve-se a componente de amplitude da equação EXAFS da seguinte maneira:

$$A_j(k) = Q * A_j(k)_A + (1 - Q) * A_j(k)_M, \quad (4.3)$$

onde os subíndices A e M indicam as fases austenita e martensita, respectivamente. Após inserir os coeficientes Q e $1 - Q$ como fator multiplicativo de S_0^2 em cada esfera de coordenação de sua respectiva fase, o seguinte procedimento é seguido no programa Artemis:

1. Fixa-se $Q = 1$ e obtêm-se os melhores parâmetros EXAFS para fase austenita;
2. Fixa-se $Q = 0$ e obtêm-se os melhores parâmetros EXAFS para fase martensita;
3. Considerando e fixando os melhores parâmetros obtidos nos dois Passos anteriores, um último ajuste é feito com valores de Q obtidos em medidas prévias de DRX [10].

O objetivo é avaliar a melhora na qualidade do ajuste considerando o efeito da coexistência de fases cristalina em cada amostra. Estes passos adicionais proporcionam uma melhora significativa na qualidade do ajuste no filme S4, se comparada com as obtidas para os filmes S5 e S6, como pode ser verificado no histograma da Fig. 45. De modo geral, os valores de Q maiores do que 1 assinalam que todas as amostras são formadas majoritariamente pela fase austenita $L2_1$. É importante mencionar que na célula unitária distorcida tetragonalmente, a segunda esfera de coordenação se divide em duas, aumentando o número de caminhos com o átomo absorvedor, conseqüentemente o número de variáveis inclusos na simulação. Isso pode resultar numa maior facilidade de ajuste em relação à fase austenita, contudo, todos os parâmetros obtidos são razoáveis e asseguram a qualidade dos resultados.

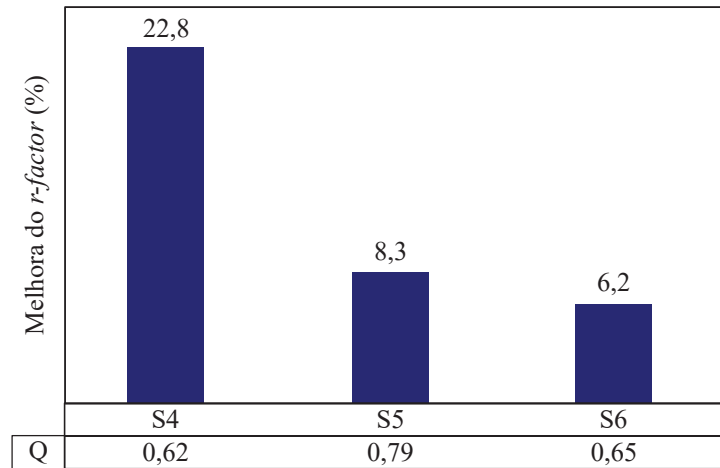


Figura 45 – Melhora da qualidade do ajuste considerando o valor de r -factor para os filmes S4, S5 e S6. O valor de Q indica a proporção entre as fases austenitas e martensitas obtidas, definidas na Eq. 4.3.

4.4 Comentários finais

Neste capítulo, relatou-se a análise das medidas de absorção de raios X em filmes finos policristalinos, depositados sobre substrato amorfo de vidro flexível. A parametrização dos espectros de EXAFS mostraram a presença de uma tensão residual compressiva de curto alcance, com magnitude da mesma ordem de grandeza da tensão residual induzida por expansão térmica. Visando uma quantificação direta da desordem química, um modelo fenomenológico foi criado, a fim de ponderar a presença da desordem anti-sítio em cada esfera de coordenação. Os resultados mostraram que a deposição a 300 °C, com subsequente recozimento a 450 °C da amostra S5, foi a condição de produção que melhor promoveu o ordenamento cristalino da fase $L2_1$ dentre estes filmes. Nos demais, uma quantidade de fase martensítica relativamente maior foi constatada, devido a diferentes causas. Nos filmes recozidos em menores temperaturas pode-se apontar para a baixa energia cedida aos átomos, que os previne de interdifundirem-se e estabilizarem-se em posições de equilíbrio, causando além de retenção de fase martensítica, maiores módulos no campo de tensão residual não uniforme. No filme S6, a diferença entre os coeficientes lineares de expansão térmica juntamente com as altas temperaturas, favoreceram a formação da fase martensítica.

Os resultados apresentados até o momento indicam a formação de filmes policristalinos com diferentes graus de textura, assim como contendo misturas de fases cristalinas. A formação desta última se dá por um equilíbrio de energias internas, vibracionais e elásticas, extremamente dependente das texturas e defeitos residuais. Em vista da importância do controle da fase martensítica modulada para aplicações em dispositivos com propriedades magneto-estruturais, no próximo capítulo é apresentado um sistemático estudo em torno dos modos vibracionais destes filmes, utilizando-se da técnica de espectroscopia

Raman e cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade.

5 Espectros vibracionais

Nos dois capítulos precedentes, foi reportada uma detalhada análise das propriedades químico-estruturais locais dos filmes finos nos substratos, complementarmente aos estudos do ordenamento global apresentados em um trabalho anterior [9]. De modo geral, além da dependência com a temperatura de produção, as características dessas amostras estão fortemente vinculadas ao tipo de substrato. Neste capítulo, são apresentados resultados obtidos a partir da espectroscopia Raman para ambos conjuntos de filmes, que são contrapostos com resultados de cálculos das frequências ativas na região do espectro visível. Esta se torna uma investigação relevante, uma vez que os defeitos residuais (desordens químicas e deformações estruturais) presentes nestes filmes impactam diretamente na transformação e coexistência de fases com o aninhamento da superfície de Fermi, consequentemente nas propriedades vibracionais e estabilização estrutural, como discutido no capítulo introdutório e na Sec 2.4. Adicionalmente, as características vibracionais destes filmes são comparadas com as da membrana, que após sua formação mantém-se sem restrições impostas por substratos, sendo observadas e discutidas significativas diferenças.

Apesar da importância deste tópico, não existe uma literatura detalhada referente às propriedades vibracionais, assim como não é de conhecimento do autor qualquer relato de espectroscopia Raman para a liga de Ni_2MnGa . Um dos motivos pode advir da sensível configuração da estrutura eletrônica, a qual pode se tornar ainda mais complexa para amostras reais com heterogeneidades estruturais e defeitos residuais, dificultando a compreensão deste tipo de caracterização. Neste sentido, é apresentado neste capítulo uma discussão comparativa entre os filmes, pontuando a evolução dos modos vibracionais para filmes finos produzidos e recozidos sobre condições diferentes. Ademais, uma análise detalhada do espectro Raman utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação e também em diferentes temperaturas é apresentada para os filmes que apresentaram o melhor ordenamento em cada substrato e para a membrana. Finalmente, os modos vibracionais obtidos experimentalmente são comparadas com os obtidos por simulações computacionais, que suportam os modos vibracionais obtidos nas medidas.

5.1 Identificação dos modos vibracionais

O quadro na Figura 46 apresenta na primeira coluna os espectros Raman obtidos para os filmes depositados nos substratos de (a) GaAs(111) e (c) vidro. É notório em ambos os casos, a dependência da evolução dos modos vibracionais em função das condições de deposição específica de cada amostra. Os filmes não submetidos ao pós recozimento (S1 e S2), assim como os filmes recozidos à 150 °C (S3), apresentam reflexões

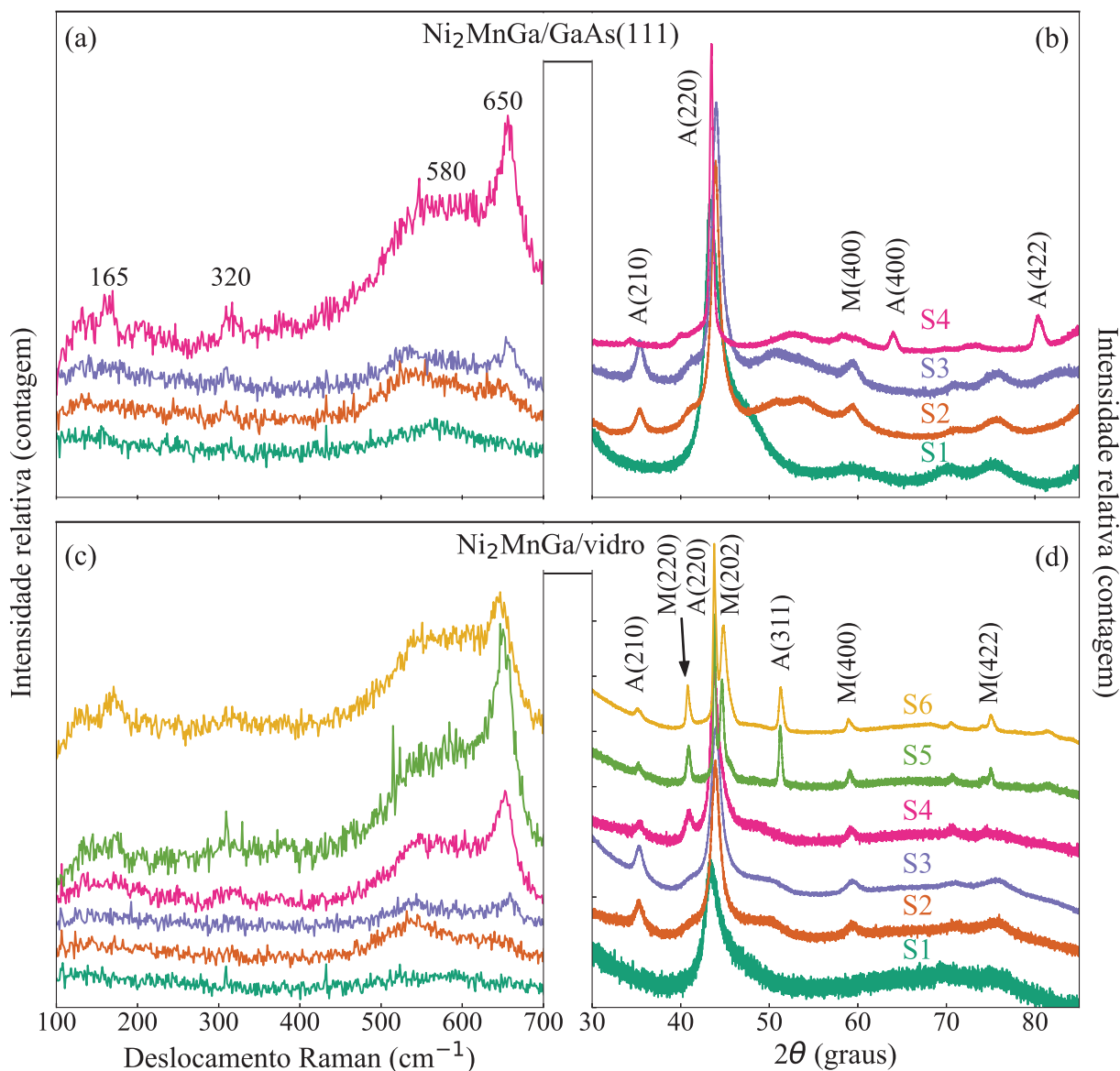


Figura 46 – Primeira coluna: espectros vibracionais dos filmes finos de Ni₂MnGa nos substratos de (a) GaAs(111) e (c) vidro, obtidos por Espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um laser com comprimento de onda igual à 532 nm, potência de 1,2 mW e uma grade de difração com 1800 divisões por milímetro. Segunda coluna: respectivos difratogramas de raios X para os filmes nos substratos de (b) GaAs (111) e (d) vidro na geometria 2θ com feixe em incidência rasante, retirados de [9].

de Bragg pouco intensas e bastante largas indicativas de baixa cristalinidade, como pode ser observado na segunda coluna do quadro na Fig. 46. Isto resulta em espectros Raman com modos de vibração pouco definidos ou de baixa intensidade. Contudo, o tratamento térmico pós deposição com temperatura de 300 °C (S4) e acima (S5 e S6) promovem uma relativa melhora do ordenamento químico-estrutural, permitindo observar modos de vibração mais definidos e de maior intensidade. Mais especificamente, é observado um modo de vibração mais intenso centrado de 650 cm⁻¹, precedido por um largo espectro de

frequências que se estende até em torno de 500 cm^{-1} e centrado em 580 cm^{-1} . Também são observados outros dois modos de vibração em 320 cm^{-1} e 165 cm^{-1} .

A interpretação destes espectros Raman baseia-se em resultados de cálculos DFT desenvolvidos em colaboração com o Prof. Dr. José Varalda do DFIS/UFPR, os quais incluem o efeito da deformação isotrópica da célula unitária cúbica assim como da distorção tetragonal da razão c/a sobre o modo T_{2g} . Uma breve descrição da DFT e os métodos utilizados nos cálculos é apresentada no Apêndice B. A Figura 47a esquematiza este espectro calculado considerando três casos de filmes no substrato de GaAs (111). É

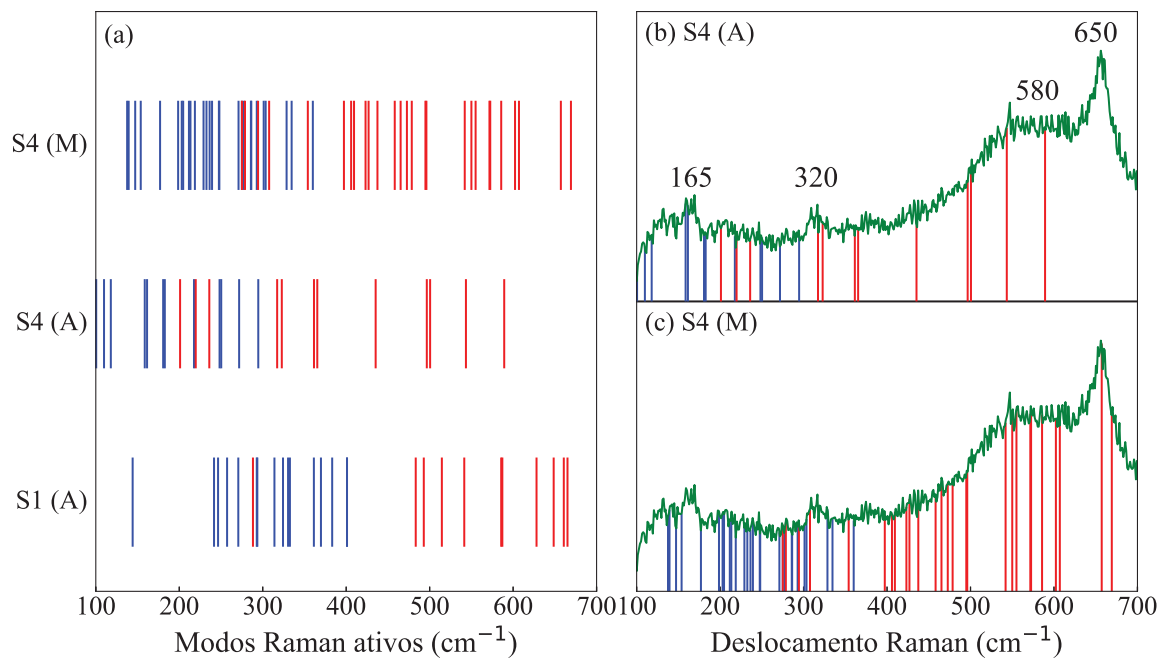


Figura 47 – (a) Módulo das frequências Raman de primeira ordem em azul dos filmes no substrato de GaAs(111) na fase austenita da amostra S1 (S1 (A)) e das fases austenita e martensita da amostra S4 (S4 (A) e (M)), considerando os respectivos parâmetros de rede obtidos em medidas prévias de DRX. Em vermelho, são mostradas as frequências de segunda ordem relativas aos harmônicos de primeira ordem, cujo módulo é o dobro em relação as frequências calculadas em primeira ordem. O espectro Raman do filme S4/GaAs(111) contraposto com as frequências obtidas em (a) para as fases (b) austenita e (c) martensita. As linhas verticais apenas indicam os valores absolutos da frequência, não contendo informações sobre intensidades relativas.

notória a influência que os parâmetros de rede das fases austenita e martensita considerados apresentam no surgimento de novos modos Raman ativos, representados em azul. Uma vasta quantidade de frequências é observada, além do único modo ativo T_{2g} que seria esperado para a liga ordenada, em torno de 170 cm^{-1} . Isto corrobora a complexidade e sensibilidade da estrutura eletrônica no que diz respeito ao surgimento de novas instabilidades devido à diferentes deformações estruturais. Estas frequências vibracionais adicionais que surgem, são em princípio modos vibracionais de infravermelho cuja

distorção de simetria cristalina local tornou-os ativos como modo Raman. Contudo, os cálculos em primeira ordem considerando essas deformações uniformes da célula unitária ao longo de toda estrutura não são suficientes para caracterizar as mais altas frequências. Poderiam-se atribuir os desvios dessas frequências ao gradiente de tensão estrutural induzido pelo substrato, assim como às desordens químicas, que são um importante defeito dessas amostras. Todavia, é difícil avaliar o efeito dessas alterações estruturais, visto que elas modificam o aninhamento da superfície de Fermi e seu efeito nos modos de vibração vai muito além de simples aproximações dipolares elétricas usadas nos cálculos DFT.

Claramente, uma possível explicação para as altas frequências está associada com a observação de harmônicos de primeira ordem dos modos calculados, que correspondem ao dobro dos seus valores de frequência e estão representados em vermelho na Fig. 47a. Nas Figuras 47b e 47c as frequências de primeira e segunda ordem calculadas para as fases austenita e martensita do filme S4/GaAs(111) são confrontadas com a medida do espectro Raman da respectiva amostra. Observa-se que os modos 165 e 320 podem ser atribuídos às frequências obtidas nos cálculos da fase austenita de primeira e segunda ordem, respectivamente, enquanto que os cálculos da fase martensita não apresentam frequências em torno destes valores. Este último, entretanto, representa com êxito as mais altas frequências, tanto o modo mais intenso em 650 quanto seu precursor espectro de frequências largo, considerando-se seus harmônicos de primeira ordem.

5.2 Espectros Raman com diferentes energias de excitação

Complementarmente aos espectros obtidos com o laser de comprimento de onda igual à 532 nm, são apresentadas nessa seção medidas obtidas com lasers de diferentes energias. Esta análise é realizada no filme mais ordenado de cada substrato, assim como insere-se na discussão os resultados obtidos para a membrana, permitindo a comparação com uma amostra que foi tratada termicamente sem restrições impostas por substratos. Nota-se na Fig. 48 que lasers com diferentes energias promovem diferentes modos de vibração, fato este que pode estar associado a diferentes causas. Primeiro, o aumento no valor de intensidade de um modo específico pode estar relacionado com o efeito de Raman Ressonante, no qual a energia do modo vibracional é igual, ou muito próxima, à energia do fóton incidente ou do fóton espalhado pela rede. Segundo, o comprimento de onda dos lasers é aproximadamente vinte e cinco vezes maior do que o tamanho médio dos domínios cristalinos. Nesta aproximação para grandes comprimentos de onda, a frequência é diretamente proporcional ao vetor de onda quando um tamanho de grão cristalino uniforme é considerado [136]. Neste caso, modos de vibração específicos podem ser confinados dentro de grãos, cujo tamanho pode ser proporcional ao comprimento de onda do laser de excitação ou ao comprimento de onda do fônon excitado.

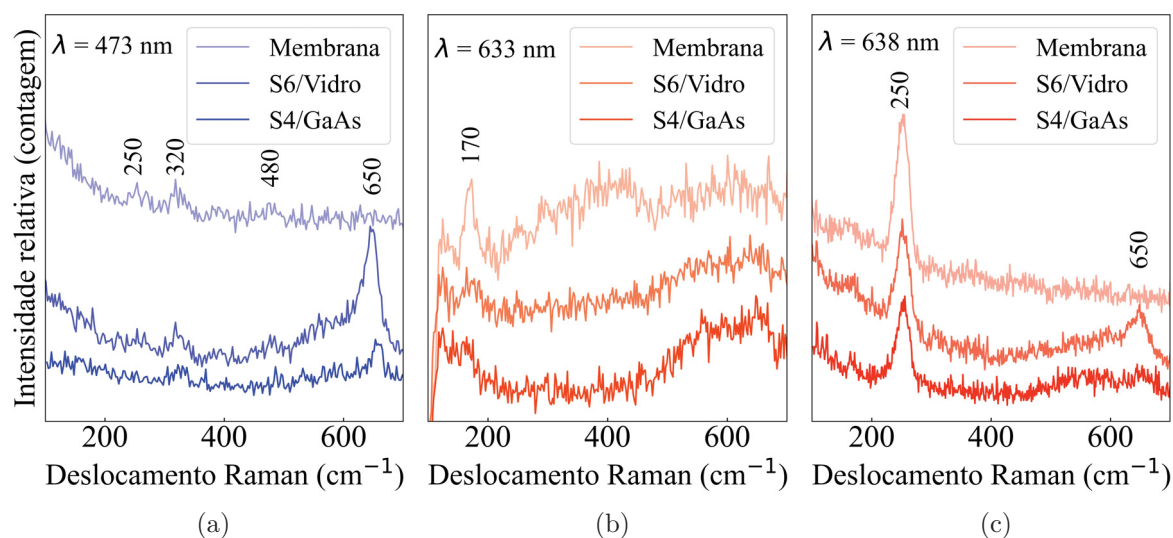


Figura 48 – Espectros Raman obtidos para os filmes S4 no substrato de GaAs(111), S6 no substrato de vidro e para a membrana. Cada amostra foi avaliada por três diferentes lasers: (a) laser azul com comprimento de onda igual à 473 nm, (b) laser vermelho com comprimento de onda igual à 633 nm e (c) também com laser vermelho, porém com comprimento de onda igual à 638 nm. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com potência de 2,5 mW e uma grade de difração de 1800 divisões por milímetro.

Interessante é que a membrana não apresenta os modos de vibração em mais alta frequência em nenhuma das medidas da Fig. 48. Aparentemente, o fato de ser mecanicamente mais relaxada e livre para vibrar, inibe os modos vibracionais de segunda ordem. Isto pode ser um indicativo que essas altas frequências podem estar associadas a tensões residuais não uniformes ao longo do filme ou devido as diferentes texturas de cada amostra. Ambas estas possíveis causas estão diretamente relacionadas aos substratos utilizados.

5.3 Espectros Raman em função da temperatura

A Figura 49 apresenta os espectros obtidos em função da temperatura dos filmes durante a medição, sendo explícita sua influência na evolução dos modos de vibração. Os filmes no substrato de vidro apresentam os modos característicos em 170 cm^{-1} e 650 cm^{-1} nas temperaturas mais altas, as quais tendem a promover a formação da estrutura cúbica $L2_1$. Estes dois modos apresentam comportamento similar quando as temperaturas são reduzidas, porém com algumas distinções. O modo 170 cm^{-1} exibe intensidade aproximadamente constante entre $190\text{ }^\circ\text{C}$ e $-20\text{ }^\circ\text{C}$, seguido por uma queda brusca em mais baixas temperaturas. Este desaparecimento está provavelmente associado ao seu total amolecimento, o qual pode resultar numa transformação de fase com a movimentação de planos atômicos nas direções desta vibração. Uma possibilidade, é a transformação

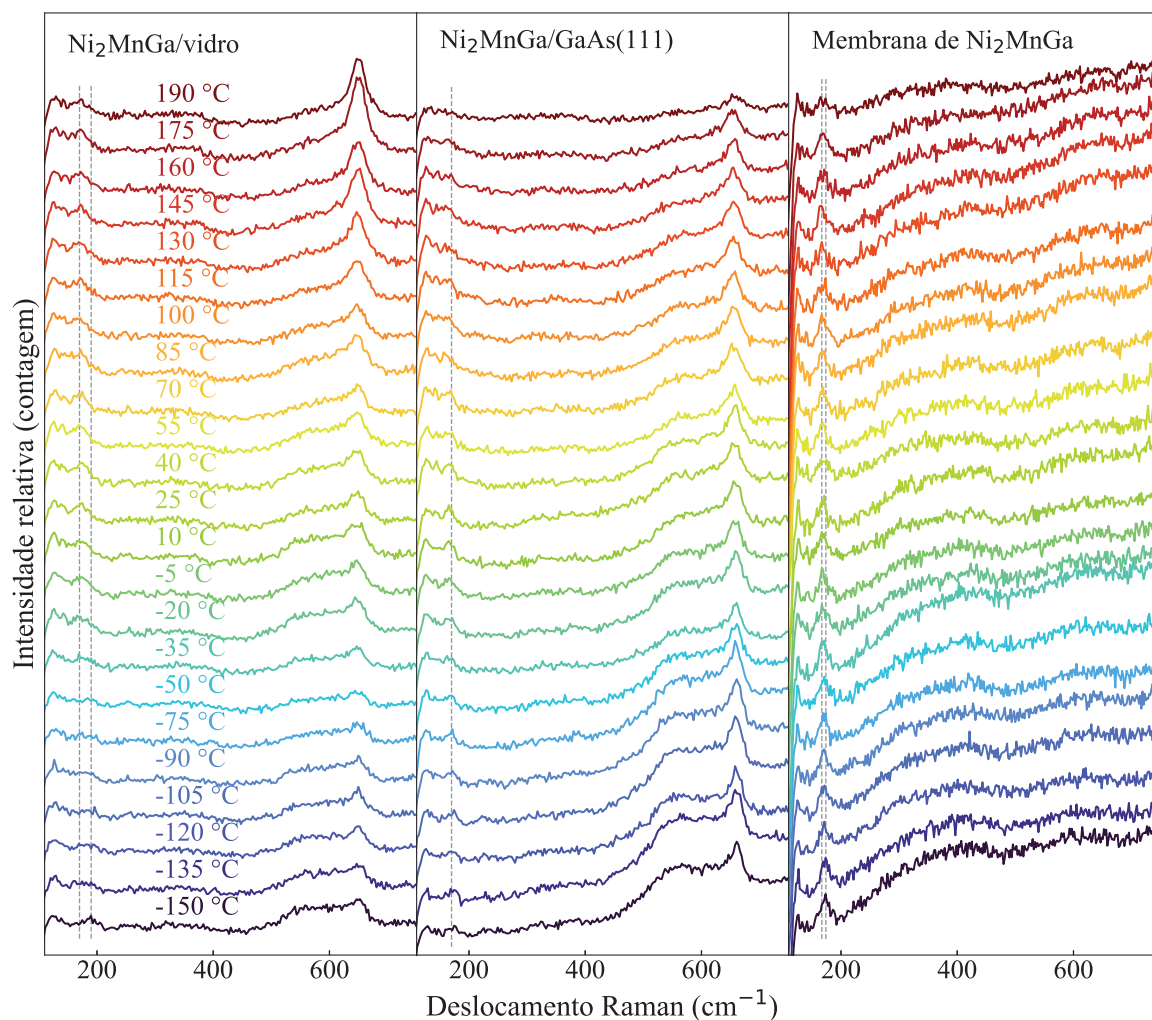


Figura 49 – Espectros Raman medidos com as amostras submetidas à diferentes temperaturas. Nos filmes sobre substratos utilizou-se um laser com comprimento de onda de 532 nm, enquanto que para a membrana um laser com comprimento de onda igual à 633 nm. As séries de medidas realizaram-se com uma grade de 1200 divisões por milímetro.

da fase autêntica em martensítica para baixas temperaturas, dado o surgimento de um modo vibracional em torno de 190 cm^{-1} para a temperatura mais baixa. Este pode ser caracterizado como um modo específico da fase martensítica, de acordo com resultados dos cálculos DFT mostrados na Fig. 47.

Já os espectros obtidos para o filme no substrato de GaAs diferem em comparação com os do substrato de vidro em aspectos importantes. Antes de mais nada, relembra-se que estes filmes possuem um crescimento epitaxial preferencial, cujas as famílias de planos cristalográficos $\{111\}$ de ambos filme e substrato encontram-se paralelas. Além disso, restrições impostas pelo substrato cristalino durante a produção do filme, promovem tensões residuais compressivas de até quatro ordens de grandeza maiores relativas às encontradas nos filmes sobre substrato de vidro [9]. Desta forma, enquanto as altas temperaturas tendem a induzir a formação de uma estrutura $L2_1$ cúbica com parâmetro

de rede próximo ao esperado teoricamente para esta fase, a textura cristalina induzida no filme pelo substrato age como uma barreira para este movimento, resultando em uma estrutura muito tensionada. Isso se reflete em um espectro Raman com modos vibracionais de baixa intensidade, observando-se apenas um modo ativo na mais alta temperatura. Neste caso, o desaparecimento dos outros modos não necessariamente relaciona-se com uma transição de fase, que não é esperada nesta temperatura e também não pode ser induzida pela transferência de energia do laser, pois os espectros medidos não evoluem com o tempo de exposição ao laser de excitação. Em vista disso, a não observação de modos pode ser entendida como consequência da estrutura rígida devido às altas tensões internas, a qual não se permite ser excitada pela luz incidente. Para temperaturas mais baixas, as tensões tornam-se relativamente menores, sendo possível observar os outros modos de vibração, com excessão da frequência em torno de 190 cm^{-1} na menor temperatura. Em suma, o filme no substrato de GaAs não deixa clara uma transição de fase induzida por temperatura, embora ocorra uma maior promoção do largo espectro de frequências em torno de 580 cm^{-1} , comparativamente com o substrato de vidro.

Nos espectros coletados para a membrana, novamente não são observados modos ativos de altas frequências em nenhuma das temperaturas aplicadas. Além disso, o modo em 165 cm^{-1} é o único visualizado para todos os espectros, em acordo com os cálculos prévios para a liga de Ni_2MnGa ordenada com simetria $L2_1$. Duas possíveis causas podem ter favorecido essa observação. Primeiro, o fato da membrana ter sido tratada termicamente sem restrições externas, permitiu que os domínios cristalinos se estabelecessem de forma a diminuir as tensões residuais desta amostra policristalina. Mesmo as elongações e contrações termicamente induzidas tendem a ser mais uniformes espacialmente, no sentido que não existe um gradiente de deformação ao longo da estrutura. Segundo, a membrana é cerca de quatro vezes mais espessa do que os filmes, o que pode reduzir os efeitos de dimensionalidade dos quais a estrutura eletrônica é fortemente dependente. Finalmente, um pequeno deslocamento em frequências neste modo é observado, provavelmente associado com uma deformação com caráter muito mais volumétrico. Além do mais, a microestrutura gerada pela textura cristalina da membrana favorece a relaxação das tensões residuais e vibrações ao longo da direção $[110]$, fato que desfavorece o aparecimento de frequências de segunda ordem.

Para um entendimento mais profundo destes espectros, outras características destes filmes precisam ser levadas em consideração. Os desvios de composição já medidos nestas amostras, podem favorecer a formação de fases martensíticas com ou sem modulação ao invés da estrutura cúbica ordenada $L2_1$. No caso do GaAs, sua similaridade estrutural com o filme se sobrepõe ao efeito dos desvios composicionais e promove a formação majoritária da fase cúbica texturizada, mas ainda assim com a retenção de uma fase martensítica, como pode ser visualizado na sondagem das reflexões de Bragg empilhadas no plano da superfície do substrato da Fig. 50. A mesma Figura também permite

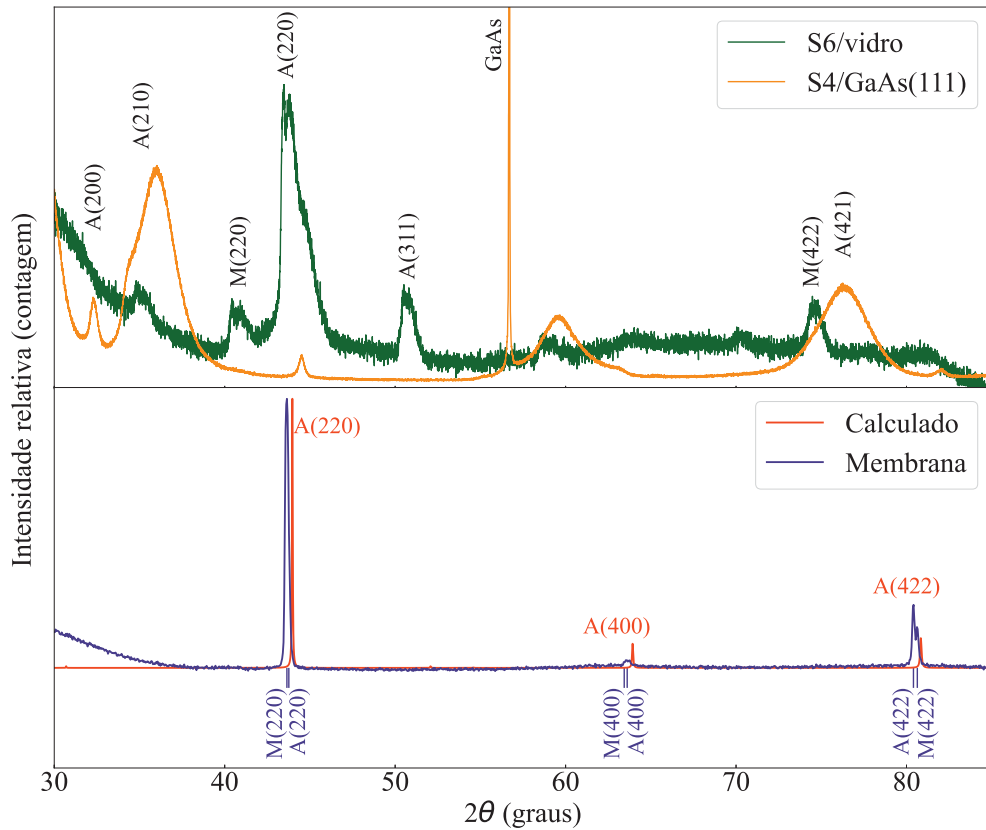


Figura 50 – Difratomogramas de raios X em temperatura ambiente para as três amostras em análise, medidos na configuração θ - 2θ na geometria de Bragg-Brentano. Complementarmente, o difratograma calculado para a liga ordenada permite uma referência de comparação em relação ao nível de textura presente em cada amostra.

observar os planos empilhados na superfície do vidro, no qual observa-se um aumento tanto da quantidade de fase martensítica em comparação com a austenítica assim como da policristalinidade. Por fim, compara-se o difratograma da membrana com a simulação para o caso da liga Ni_2MnGa cúbica ordenada de simetria L_{21} . Esta simulação não leva em conta texturas ou defeitos, reproduzindo um material massivo (*bulk*) totalmente policristalino e livre de tensões. Salvo a presença de duas fases cristalinas, as reflexões de Bragg da membrana tem um comportamento muito parecido com um *bulk*, principalmente se comparada com os filmes no substrato, devido a forma e intensidades relativas dos principais planos cristalográficos.

A textura induzida pelo substrato de GaAs, gera um campo gradiente de tensão no filme, no sentido que movimentações atômicas nas direções paralelas à superfície do substrato ($[-110]$ por exemplo) são relativamente mais desfavorecidas, inibindo a modulação martensítica. Enquanto que nos filmes mais policristalinos, as fronteiras de grão atuam de forma a relaxar a estrutura favorecendo a formação de outras fases. Como a formação destas está relacionada com o amolecimento de modos de vibração nas direções de movimentação dos planos atômicos, quanto maior o grau de textura mais rígidos estão estes

modos de vibração, ou seja, possuem uma maior quantidade de energia acumulada, de modo que a energia elástica de deformação não é capaz de superá-la. Desta forma, quando submetida às altas temperaturas, a fase majoritária cúbica em temperatura ambiente tem a tendência de sofrer a modulação martensítica (devido aos desvios de composição favorecerem essa fase) ou deformar isotropicamente para o parâmetro de rede teórico da $L2_1$. Ambas movimentações atômicas encontram resistências impostas pela textura, resultando em um espectro com modos de vibração de baixa intensidade. Já no filme com caráter mais policristalino formado sobre o substrato de vidro, as fronteiras de grão relaxam essas tensões causadas pelas altas temperaturas de medida, permitindo tanto a movimentação dos planos atômicos quanto a vibração observada nas frequências Raman. A membrana por sua vez, devido ao seu alto nível de policristalinidade sendo comparável até mesmo com um *bulk*, permite a acomodação dos planos atômicos em toda faixa de temperatura aplicada, resultando em um comportamento praticamente constante do único modo de vibração ativo.

5.4 Comentários finais

Neste capítulo, uma análise dos modos vibracionais na região do espectro visível da liga de Ni_2MnGa foi realizada a partir de medidas de espectroscopia Raman e cálculos de DFT. Observou-se uma relação entre os modos Raman ativos, os substratos utilizados e as temperaturas de recozimento empregadas na produção de cada filme, que são explanadas a seguir.

As medidas revelaram quatro principais frequências, que foram associadas as fases cúbica e tetragonal, de primeira e segunda ordem. A observação destes modos, além do T_{2g} esperado teoricamente para a liga $L2_1$ ordenada, se deve à quebra de simetria estrutural causada por alongações isotrópicas e anisotrópicas, do mesmo modo por defeitos como desordens químicas e gradientes de tensão, que afetam a forma do aninhamento da superfície de Fermi e permitem que modos ativos da região espectral do infravermelho se tornem ativos na região do visível. De fato, os cálculos considerando deformações tetragonais da célula unitária cúbica mostraram a manifestação de uma ampla faixa de frequências, inclusive não sendo observado o modo característico T_{2g} . A utilização de diferentes lasers para obtenção dos espectros Raman possibilitou observar diferentes modos ativos, todos respaldados pelos cálculos de DFT.

Por fim, os espectros medidos em função da temperatura elucidaram o efeito das diferentes texturas de cada filme na ativação dos modos Raman. A distribuição preferencial da família de planos cristalográficos $\{110\}$ dos filmes no substrato de GaAs impede o relaxamento estrutural em altas temperaturas, de modo a atenuar quase completamente o movimento vibracional atômico. Já nas amostras relativamente mais policristalinas, como

o filme no substrato de vidro e a membrana, as fronteiras de grão permitem um maior relaxamento gerando uma estrutura com menor energia elástica armazenada, a qual pode ser superada pela energia vibracional atômica. Em linhas gerais, pode-se entender que direções de vibração permitidas estão relacionadas a possíveis direções de modulações, análogamente as modulações 10M e 14M, que ocorrem pelo amolecimento do modo T_{2g} ao longo da direção [110]. Este fato elucidada a complexidade em controlar amostrar reais e obter estruturas que permitam a modulação com níveis de reorientação de variantes martensíticas satisfatórios para dispositivos tecnológicos.

Na sequência são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho de doutorado, recapitulando e sintetizando os principais resultados com sua relevância para o entendimento da liga de Ni_2MnGa no contexto proposto.

6 Conclusões

Os resultados apresentados nesta tese de doutorado demonstraram a viabilidade do uso da técnica de pulverização catódica para a produção de amostras de filmes finos com espessuras de 120 nm e 500 nm do composto Heusler Ni_2MnGa , com a estabilização desta liga intermetálica majoritariamente na estrutura cristalina de simetria $L2_1$. A estabilidade química e a entalpia de formação favorável deste composto permitiram a obtenção de amostras com razões atômicas Ni:Mn:Ga muito próximas às proporções 2:1:1, desejada para liga Heusler arquetípica dos materiais com efeitos de memória de forma magnética.

No entanto, demonstramos que esta composição média não impediu a presença de desordem química do tipo anti-sítio, que foi inclusive quantitativamente estimada de forma relativa dentro das séries de amostras, produzidas sob condições similares sobre os substratos de GaAs e vidro, contudo, submetidas a tratamentos térmicos sob diferentes temperaturas. Independentemente das temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos empregados, as amostras de filmes finos também apresentaram evidências de armazenamento de tensão mecânica residual do tipo compressiva, que em parte tem origem térmica devido a diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear dos substratos e do composto intermetálico.

O conhecimento dos ordenamentos estrutural e químico nas escalas local e global permite compreender a perda de performance e multifuncionalidade das propriedades magneto-estruturais dessa liga quando reduzidas à escala nanométrica. A quantificação dos graus de ordenamento estrutural e químico foi baseada em parâmetros de ordem de longo e curto alcance, definidos a partir de resultados de medidas de difração e absorção de raios X assim como de espectroscopia Raman. As análises combinando essas técnicas permitiram identificar efeitos importantes sobre as propriedades físicas das amostras produzidas, que são reunidas a seguir.

A evolução da relaxação e do arranjo estrutural concomitantemente com a distribuição atômica nos sítios, em função das temperaturas de processamento usadas na produção das amostras de filmes finos sobre os substratos, demonstrou-se bastante complexa. Apesar de ser verificada uma tendência global de aumento dos ordenamentos estrutural e químico com o aumento da temperatura de pós recozimento, constatou-se também a influência dos substratos em fatores como retenção de fase martensítica, persistência de campos de tensão mecânica residual e desordenamentos químicos anti-sítios preferenciais. Por exemplo, nos filmes sobre o substrato de vidro, seu caráter mais policristalino permitiu a relaxação e estabilização dos módulos de tensão residual nos casos tratados termicamente acima de 300 °C. Nos filmes mais texturizados sobre o substrato

cristalino de GaAs, maiores módulos de tensões foram observados, além de um aumento sistemático em função da temperatura. Na membrana, planos cristalográficos presentes em seu difratograma de raios X, indicam a retenção de uma fase tetragonal dentro da matriz cúbica $L2_1$. Além do mais, as intensidades relativas destas reflexões de Bragg comparativamente com as obtidas em simulações computacionais, sugerem uma desordem do tipo B2 nessa amostra, enquanto que o perfil fino das reflexões indica uma amostra mais livre de tensões mecânicas, exceto por tensões armazenadas nas fronteiras das fases cristalinas. Visto que todas as amostras apresentaram a estabilização da fase cúbica com defeitos residuais, a principal classificação entre elas pôde ser feita em relação ao nível de textura inerente de cada uma, desde amostras com estruturas que se assemelham a de materiais massivos (membrana), com caráter predominantemente policristalino mas com algum grau de textura (filme no substrato de vidro), até amostras com texturas que indicam uma orientação preferencial dos planos cristalográficos (filmes no substrato de GaAs).

Especificamente, nas amostras mais ordenadas de cada substrato a estrutura cristalina dos filmes finos adotou preferencialmente a simetria $L2_1$, exibindo uma texturização cristalina em função do tipo de substrato. No filme sobre o substrato de vidro recozido à 450 °C, os planos cristalinos (110) do Ni_2MnGa tenderam a se formar mantendo-se preferencialmente paralelos à superfície do substrato, com uma fração em torno de 20 % de fase tetragonal martensita retida na matriz austenítica. No filme sobre o substrato de GaAs(111) recozido à 300 °C, encontraram-se planos cristalográficos (111) preferencialmente paralelos à superfície do substrato, seguindo um crescimento do tipo epitaxial. Em ambos os filmes, foram medidos diferentes graus de tensão residual induzidas, em grande parte decorrentes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do Ni_2MnGa e dos substratos de GaAs e de vidro. Já a membrana apresentou uma estrutura com caráter muito policristalino, comparável até mesmo com materiais massivos ordenados. Isto se deu principalmente pelo fato desta amostra ter sido tratada termicamente sem vínculos externos de substratos, estando livre de tensões induzidas por este.

Nas medidas do espectro Raman, observou-se a influência destas diferentes texturas na evolução dos modos ativos em função da temperatura de medida. Com o empilhamento dos planos (111) na superfície do substrato de GaAs, os planos da família {110} atuam de modo a não permitir a alongação da estrutura, especialmente nas direções [-110]. Já nos filmes com maior grau de policristalinidade, as fronteiras de grão atuam no sentido de diminuir as tensões internas, permitindo uma maior mobilidade atômica, no que diz respeito à deformação estrutural. Como em altas temperaturas a estrutura cristalina tende a deformar-se, a observação de modos de vibração ficou condicionada ao grau de textura dos filmes: quanto maior a textura, mais rígida se torna estrutura impedindo a alongação e inibindo a observação de modos de vibração. De fato, as medidas mostraram que na mais alta temperatura, ocorre uma quase extinção dos modos de vibração no filme

mais texturizado (substrato de GaAs), enquanto que estes modos são realçados em filmes menos texturizados (substrato de vidro). No espectro da membrana, não são observadas as altas frequências relacionadas aos harmônicos das frequências naturais, corroborando o argumento que essas vibrações de segunda ordem foram promovidas principalmente pelas tensões internas induzidas pelos substratos. Do mesmo modo, a obtenção de uma ampla faixa de frequências Raman ativas nos cálculos de DFT confirmou a complexidade do material em relação às alterações da simetria estrutural, especificamente das distorções isotrópicas e tetragonais de uma matriz cúbica. A estabilidade dessa liga é diretamente correlacionada com modos de vibração estrutural, de modo que eles podem determinar a movimentação atômica que resulta nas transformações de fase.

A utilização desta liga em dispositivos baseados no efeito de memória de forma magnética requer a obtenção da fase martensítica ferromagnética modulada, que permita o movimento das fronteiras geminadas e um subsequente controle da elongação do material. Os resultados apresentados mostram que, o desafio além da obtenção de uma estrutura ordenada, é o controle de variáveis adicionais que podem se tornar empecilhos para aplicações tecnológicas. Os três casos estudados demonstraram a obtenção do composto Ni_2MnGa , contudo, mesmo utilizando as mesmas condições de deposição e tratamentos térmicos, a textura induzida pelos substratos resulta em propriedades estruturais completamente distintas. Inclusive, defeitos residuais como mistura de fases, desordens químicas e gradientes tensões, além de diferentes morfologias e formato de grãos cristalinos, se mostraram extremamente dependentes da textura vinculada ao substrato. Mais importante, em todos os casos com diferentes texturas e misturas de fases, a desordem química se mostra um defeito permanente, sugerindo que a superação desta pode ser o mais desafiador nos processos de produção de materiais na nanoescala, através de ciclos térmicos envolvendo baixas temperaturas.

7 Perspectivas

A pane dos equipamentos ESCA e PPMS instalados nos laboratórios LSI e LANSEN, prejudicaram o andamento das etapas de trabalho que envolviam análises de XPS e análises magnéticas. Essas análises também permitiriam realimentar as fases de design, desenvolvimento e produção de protótipos de transdutores magneto-elásticos, usando processos de microfabricação com litografia de ultravioleta. As etapas de microfabricação estavam planejadas para um estágio de doutorado, previsto para ocorrer a partir de novembro 2020, na Alemanha, que a pandemia de COVID não permitiu. Este estágio de doutorado teria apoio financeiro do PRINT/CAPES e do DAAD/UFPR/Technische Universität Chemnitz.

Dois manuscritos relativos ao estudo das propriedades vibracionais estão em fase de preparação. No primeiro, discute-se a caracterização básica dos modos vibracionais ativos no espectro Raman, baseados nos cálculos realizados por DFT. No segundo, está sendo discutido a evolução destes modos em função da temperatura, os quais mostraram-se dependente das texturas induzidas pelos vínculos com os substratos.

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram o planejamento de uma diferente abordagem para preparação de um novo conjunto de amostras. Dada a importância que o vínculo com o substrato exerce nas propriedades deste material, foram depositados filmes em substratos de GaAs(111), GaAs(001), Si(011), Si(001), MgO(001) e Safira, com espessuras de 0,5, 5, 50 e 500 nm. Os ciclos térmicos foram escolhidos de modo a promover o melhor ordenamento possível no filme de cada substrato, baseados na literatura e em nossos trabalhos anteriores. Medidas de difração de raios X e microscopia de força atômica já mostraram a formação de diferentes texturas assim como diferentes morfologias.

Uma colaboração com o Dr. Itamar T. Neckel, pesquisador na linha de luz Carnáuba do LNLS, está em andamento, a qual dentre outras tem por objetivo a realização de experimentos de imageamento por difração de raios X coerente (BCDI). Esperamos observar como ocorre deformação de um cristalito da fase cúbica para a fase tetragonal, em função da diminuição da temperatura. Essas elongações em amostras com desvios de estequiometria e texturas induzidas em filmes finos é ainda tema de muita investigação.

Está submetida na linha de luz EMA do LNLS uma proposta para investigação das fases cristalinas e estrutura eletrônica através de medidas de difração e absorção de raios X em função da temperatura e campo magnético. Estas medidas nos ajudarão a entender qual é de fato o efeito da textura vinculada ao substrato na movimentação atômica, relativa à transformações de fases e reorientação das variantes cristalográficas em função dos estímulos externos. Além disso, poderemos avaliar o efeito da desordem

química nos espectros de absorção de raios X das diferentes fases, permitindo melhor entender as deformações da nuvem eletrônica em torno de átomos específicos.

Um estudo envolvendo medidas de calor específico, resistividade elétrica, incluindo efeito Hall e magnetoresistência, e respostas magnéticas destas amostras se encontra em andamento. As interpretações destes experimentos permitirão complementar os estudos do ordenamento químico de amostras. Além disso, pretendemos implementar medidas de efeito magnetocalórico nas duas séries de amostras já estudadas. Alguns dos resultados já obtidos são mostrados no Apêndice C.

Referências

- 1 WEBSTER, P. J. et al. Magnetic order and phase transformation in Ni_2MnGa . *Philosophical Magazine Part B*, v. 49, n. 3, 1984. DOI: 10.1080/13642817408246515. Citado 3 vezes nas páginas 12, 26 e 27.
- 2 ZAYAK, A. T. et al. Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, v. 72, n. 054113, 2005. Citado 5 vezes nas páginas 12, 15, 28, 29 e 63.
- 3 LEE, Y.; RHEE, J. Y.; HARMON, B. N. Generalized susceptibility of the magnetic shape-memory alloy Ni_2MnGa . *Phys. Rev. B*, v. 66, n. 054424, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 28.
- 4 ZELENÝ, M. et al. Transformation paths from cubic to low-symmetry structures in Heusler Ni_2MnGa compound. *Sci Rep*, v. 8, n. 7275, 2018. Citado 3 vezes nas páginas 12, 29 e 30.
- 5 LÁZPITA, P. et al. Magnetic moment and chemical order in off-stoichiometric Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape memory alloys. *New Journal of Physics*, v. 13, n. 033039, 2011. Doi:10.1088/1367-2630/13/3/033039. Citado 4 vezes nas páginas 12, 31, 32 e 37.
- 6 ULLAKKO, K. et al. Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals. *Appl. Phys. Lett.*, v. 69, n. 1966, 1996. Doi: 10.1063/1.117637. Citado 3 vezes nas páginas 13, 33 e 35.
- 7 BARANDIARAN, J. et al. Martensitic transformation of NiMnGa shape memory alloys thin films studied by flash dsc. In: _____. [S.l.]: Springer International Publishing Switzerland, 2016. cap. 23. DOI 10.1007/978-3-319-31329-023. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 36.
- 8 KELLY, S. D.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using x-ray absorption spectroscopy. In: _____. S. Segoe Road, Madison, WI 53711, USA: Soil Science Society of America, 2008. cap. 14. Citado 5 vezes nas páginas 14, 39, 53, 60 e 88.
- 9 SALVADOR, A. J. *Ordem química e tensão residual em filmes finos de Ni_2MnGa* . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, 2019. Citado 10 vezes nas páginas 18, 20, 51, 68, 72, 78, 79, 99, 100 e 104.
- 10 SALVADOR, A. J.; NECKEL, I. T.; MOSCA, D. H. Chemical order and residual stress analysis in Ni_2MnGa alloys. *Intermetallics*, v. 112, n. 106522, 2019. Citado 12 vezes nas páginas 20, 43, 51, 68, 72, 73, 87, 89, 92, 93, 95 e 96.
- 11 WOLLMANN, L. et al. Heusler 4.0: Tunable materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 47, p. 247–270, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070616-123928>. Citado na página 24.
- 12 FARAN, E.; SHILO, D. Ferromagnetic shape memory alloys—challenges, applications, and experimental characterization. *Experimental Techniques*, 2015. Doi:10.1111/ext.12153. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

- 13 GRAF, T.; FELSER, C.; PARKIN, S. S. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 39, p. 1–50, 2011. Doi:10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001. Citado na página 24.
- 14 DOWNIE, R. A. et al. Enhanced thermoelectric performance in tin-based half-heuslers. *Chem. Commun*, v. 49, p. 4184–4186, 2013. DOI: 10.1039/c2cc37121a. Citado na página 24.
- 15 SKOVSEN, I. et al. Multi-temperature synchrotron pxd and physical properties study of half-heusler compounds. *Dalton Transactions*, v. 39, 2010. DOI: 10.1039/c0dt00742k. Citado na página 24.
- 16 SCHWALL, M.; BALKE, B. Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency. *Phys.Chem. Chem. Phys*, 2013. DOI: 10.1039/c2cp43946h. Citado na página 24.
- 17 XIE, H.-H. et al. Interrelation between atomic switching disorder and thermoelectric properties of half-heusler compounds. *CrystEngComm*, v. 14, p. 4467–4471, 2012. DOI: 10.1039/c2ce25119a. Citado na página 24.
- 18 UBA, L. et al. Electronic structure and magneto-optical kerr spectra of an epitaxial $\text{Ni}_{54,3}\text{Mn}_{31,9}\text{Sn}_{13,8}$ heusler alloy film. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa7035>. Citado na página 24.
- 19 LIU, J. et al. Linear and quadratic magneto-optical kerr effect investigation of $\text{Co}_2\text{Mn}_{1,30}\text{Si}_{0,84}$ epitaxially grown on MgO. *Solid State Communications*, v. 250, p. 31–34, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2016.10.016>. Citado na página 24.
- 20 KUDRYAVTSEV, Y. V. et al. Electronic structure, optical, and magneto-optical properties of Co_2CrGa heusler alloy films: Experimental and theoretical study. *Journal of Applied Physics*, v. 108, n. 113708, 2010. Doi: 10.1063/1.3511433. Citado na página 24.
- 21 GHAREMANI, M. et al. Implicit measurement of the latent heat in a magnetocaloric NiMnIn heusler alloy. *J. Appl. Phys.*, n. 17A943, 2013. Doi: 10.1063/1.4801739. Citado na página 24.
- 22 DUBENKO, I. et al. The comparison of direct and indirect methods for determining the magnetocaloric parameters in the heusler alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34,8}\text{In}_{14,2}\text{B}$. *Appl. Phys. Lett.*, v. 100, n. 192402, 2012. Doi: 10.1063/1.4714539. Citado na página 24.
- 23 PATHAK, A. K. et al. Effect of partial substitution of Ni by Co on the magnetic and magnetocaloric properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ Heusler alloy. *J. Appl. Phys.*, v. 109, n. 07A916, 2011. Doi: 10.1063/1.3540696. Citado na página 24.
- 24 GROOT, R. A. de et al. New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, v. 50, n. 25, 1983. DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.2024. Citado na página 24.
- 25 XU, G. Z. et al. A new spin gapless semiconductors family: Quaternary heusler compounds. *EPL*, v. 102, n. 17007, 2013. Doi: 10.1209/0295-5075/102/17007. Citado na página 24.

- 26 FENG, Y. et al. The effect of Mn content on magnetism and half-metallicity of off-stoichiometric Co_2MnAl . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 387, p. 118–126, 2015. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.04.002). Citado na página 24.
- 27 WEN, Z.; KUBOTA, T.; TAKANASHI, K. Optimization of half-Heusler PtMnSb alloy films for spintronic device applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 51, n. 435002, 2018. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aadf4e>. Citado na página 24.
- 28 ENAMULLAH; LEE, S.-C. High-efficient and defect tolerant Co_2MnSb ternary Heusler alloy for spintronic application. *JALCOM*, n. 46631, 2018. 10.1016/j.jallcom.2018.06.295. Citado na página 24.
- 29 BABALOLA, M.; IYORZOR, B. A search for half metallicity in half Heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 491, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165560>. Citado na página 24.
- 30 LI, S. et al. Graphene/half-metallic Heusler alloy: A novel heterostructure toward high-performance graphene spintronic devices. *Adv. Mater.*, 2019. Citado na página 24.
- 31 PAUDELA, R.; ZHUA, J. Magnetism and half-metallicity in bulk and (100), (111)-surfaces of Co_2ScSb full Heusler alloy for spintronic applications. *Vacuum*, v. 169, n. 108931, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108931>. Citado na página 24.
- 32 CHEN, Y. et al. Article half-metallicity and magnetism of the quaternary Heusler compound $\text{TiZrCo}_{1-x}\text{Ge}_x$ from the first-principles calculations. *Appl. Sci.*, v. 9, n. 620, 2019. Doi:10.3390/app9040620. Citado na página 24.
- 33 KUDO, K. et al. Half-metallic nature of the low-temperature grown Co_2MnSi films on SrTiO_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 854, n. 155571, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155571>. Citado na página 24.
- 34 SHAKIL, M. et al. Determination of phase stability, half metallicity, mechanical and thermal behavior of Fe based quaternary Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 856, n. 157370, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157370>. Citado na página 24.
- 35 TANAKA, M. A. et al. Interface magnetism of Co_2FeGe Heusler alloy layers and magnetoresistance of $\text{Co}_2\text{FeGe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ magnetic tunnel junctions. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 116, n. 163902, 2014. [Http://dx.doi.org/10.1063/1.4898761](http://dx.doi.org/10.1063/1.4898761). Citado na página 24.
- 36 LIU, H. xi et al. Influence of film composition in quaternary Heusler alloy $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}$ thin films on tunnelling magnetoresistance of $\text{Co}_2(\text{Mn,Fe})\text{Si}/\text{MgO}$ -based magnetic tunnel junctions. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 48, n. 164001, 2015. Doi:10.1088/0022-3727/48/16/164001. Citado na página 24.
- 37 ZHU, Z. et al. Magnetic and transport properties of amorphous, b_2 and l_2 Co_2MnGa thin films. *AIP Advances*, v. 10, n. 085020, 2020. Doi: 10.1063/5.0018640. Citado na página 24.
- 38 WANG, Y.-P. et al. Structural and magnetic properties of Fe_2CrSi Heusler alloy and tunneling magnetoresistance of its magnetic tunneling junctions. *5th International Nanoelectronics Conference (INEC)*, 2013. Citado na página 24.

- 39 FOROZANI, G.; KARAMI, F.; MORADI, M. Structural, electronic, magnetic, and optical properties of ir_2scz ($z = si, ge, sn$) full-heusler compounds: A first-principles study. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08308-2>. Citado na página 24.
- 40 MENG, W. et al. Lorentz-violating type-ii dirac fermions in full-heusler compounds xmg_2ag ($x=pr, nd, sm$). *New J. Phys.*, 2020. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ab9d55>. Citado na página 24.
- 41 CHERNENKO, V. A. et al. The development of new ferromagnetic shape memory alloys in Ni-Mn-Ga system. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 33, n. 8, p. 1239–1244, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 38.
- 42 WEBSTER, P. J. *THE MAGNETIC AND CHEMICAL STRUCTURES OF THE HEUSLER ALLOYS*. Tese (Doutorado) — University of Sheffield, August 1968. Citado na página 26.
- 43 FINE, M. E.; MESHII, M.; WAYMAN, C. M. (Ed.). *Martensitic Transformation*. [S.l.]: ACADEMIC PRESS, 1978. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 29.
- 44 ZHELUDEV, A. et al. Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni_2MnGa . *Phys. Rev. B*, v. 51, n. 17, 1995. Citado na página 27.
- 45 SHAPIRO, A. Z. S. M.; WOCHNER, P.; TANNER, L. E. Precursor effects and premartensitic transformation in Ni_2MnGa . *Phys. Rev. B*, v. 54, n. 21, 1996. Citado na página 27.
- 46 KARTHA, S. et al. Disorder-driven pretransitional tweed pattern in martensitic transformations. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 2, 1995. Citado na página 27.
- 47 JIN, Y. M.; WANG, Y. U.; REN, Y. Theory and experimental evidence of phonon domains and their roles in pre-martensitic phenomena. *npj Comput Mater*, v. 1, n. 15002, 2015. Citado na página 27.
- 48 NECKEL, I. T. et al. Pronounced pre-martensitic anomaly in the magnetization on ni_2mnga thin films. *Materials Research Express*, v. 5, n. 5, 2018. Citado na página 28.
- 49 GRUNER, M. E. et al. Modulations in martensitic Heusler alloys originate from nanotwin ordering. *Sci Rep*, v. 8, n. 8489, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 32.
- 50 KHACHATURYAN, A. G.; SHAPIRO, S. M.; SEMENOVSKAYA, S. Adaptive phase formation in martensitic transformation. *Phys Rev B*, v. 43, n. 13, 1991. Citado na página 29.
- 51 SINGH, S. et al. High-resolution synchrotron x-ray powder diffraction study of the incommensurate modulation in the martensite phase of Ni_2MnGa : Evidence for nearly 7M modulation and phason broadening. *Phys Rev B*, v. 90, n. 014109, 2014. Citado na página 29.
- 52 BUNGARO, C.; RABE, K. M.; CORSO, A. D. First-principles study of lattice instabilities in ferromagnetic Ni_2MnGa . *Phys Rev B*, v. 68, n. 134104, 2003. Citado na página 29.

- 53 O'HANDLEY, R. C. *MODERN MAGNETIC MATERIALS: Principles and Applications*. [S.l.]: JOHN WILEY SONS, INC., 2000. Citado na página 30.
- 54 BROWN, P. J. et al. The crystal structure and phase transitions of the magnetic shape memory compound Ni₂MnGa. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 14, 2002. Citado na página 30.
- 55 ENKOVAARA, J. et al. Magnetic anisotropy in Ni₂MnGa. *Phys Rev B*, v. 65, n. 134422, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 33.
- 56 CHERNENKO, V. Compositional instability of β -phase in Ni-Mn-Ga alloys. *Scripta Materialia*, v. 40, n. 5, 1999. Citado na página 30.
- 57 ISLAM, Z. et al. An X-ray study of non-zero nickel moment in a ferromagnetic shape-memory alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 303, 2006. Citado na página 30.
- 58 ENKOVAARA, J. et al. Coexistence of ferromagnetic and antiferromagnetic order in Mn-doped Ni₂MnGa. *Phys Rev B*, v. 67, n. 2124405, 2003. Citado na página 31.
- 59 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS*. [S.l.]: A JOHN WILEY AND SONS, INC., 2009. Citado na página 31.
- 60 RICHARD, M. L. et al. Chemical order in off-stoichiometric Ni–Mn–Ga ferromagnetic shape-memory alloys studied with neutron diffraction. *Philosophical Magazine*, v. 87, n. 23, 2007. Citado na página 31.
- 61 ENER, S. et al. Vibrational properties of Ni–Mn–Ga shape memory alloy in the martensite phases. *New Journal of Physics*, v. 15, 2013. Citado na página 32.
- 62 HECZKO, O.; SOZINOV, A.; ULLAKKO, K. Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory Ni₂MnGa alloy. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, v. 36, n. 5, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 39.
- 63 O'HANDLEY, R. C. Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 83, n. 3263, 1998. Doi: 10.1063/1.367094. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- 64 O'HANDLEY, R. C. et al. Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 4712, 2000. Doi: 10.1063/1.373136. Citado na página 35.
- 65 LESTER, B. T. et al. Review and perspectives: shape memory alloy composite systems. *Acta Mech*, v. 226, n. 3907-3960, 2015. DOI 10.1007/s00707-015-1433-0. Citado na página 35.
- 66 TICKLE, R. et al. Ferromagnetic shape memory in the Ni₂MnGa system. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, v. 35, n. 5, 1999. Citado na página 35.
- 67 TICKLE, R.; JAMES, R. Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 195, p. 627–638, 1999. Citado na página 35.

- 68 WU, G. H. et al. Giant magnetic-field-induced strains in heusler alloy nimnga with modified composition. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, v. 75, n. 19, 1999. Doi: 10.1063/1.125211. Citado na página 35.
- 69 MURRAY, S. J. et al. Large field induced strain in single crystalline ni–mn–ga ferromagnetic shape memory alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 5774, 2000. Doi: 10.1063/1.372518. Citado na página 35.
- 70 MURRAY, S. J. et al. 6% magnetic-field-induced strain by twin-boundary motion in ferromagnetic ni–mn–ga. *Appl. Phys. Lett.*, v. 77, n. 886, 2000. Doi: 10.1063/1.1306635. Citado na página 35.
- 71 SOZINOV, A. et al. Giant magnetic-field-induced strain in nimnga seven-layered martensitic phase. *Appl. Phys. Lett.*, v. 80, n. 1746, 2002. Doi: 10.1063/1.1458075. Citado na página 35.
- 72 PAGOUNIS, E. et al. Large magnetic field-induced work output in a nimnga seven-layered modulated martensite. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, v. 107, n. 152407, 2015. [Http://dx.doi.org/10.1063/1.4933303](http://dx.doi.org/10.1063/1.4933303). Citado na página 35.
- 73 JANI, J. M. et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials and Design*, v. 56, p. 1078–1113, 2014. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084](http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084). Citado na página 35.
- 74 FARSANGI, M. A. A. et al. Energy harvesting from structural vibrations of magnetic shape memory alloys. *Appl. Phys. Lett.*, v. 110, n. 103905, 2017. Doi: 10.1063/1.4978258. Citado na página 36.
- 75 PAKHOMOV, A. B. et al. Magnetization and magnetocaloric effect in magnetic shape memory alloys ni–mn–ga. *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, v. 37, n. 4, July 2001. Citado na página 37.
- 76 JR, K. A. G.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL1, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Rep. Prog. Phys.*, v. 68, p. 1479–1539, 2005. Doi:10.1088/0034-4885/68/6/R04. Citado na página 37.
- 77 GSCHEIDNER, K. A.; PECHARSKY, V. K. Magnetocaloric materials. *Annu. Rev. Sci.*, 2000. Citado na página 37.
- 78 HU, F. xia; SHEN, B. gen; SUN, J. rong. Magnetic entropy change in ni_{51.5}mn_{22.7}ga_{25.8} alloy. *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, n. 3460, 2000. Doi: 10.1063/1.126677. Citado na página 37.
- 79 BUCHELNIKOV, V. D.; SOKOLOVSKIY, V. V. Magnetocaloric effect in Ni–Mn–X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, v. 112, n. 7, p. 633–665, 2011. DOI: 10.1134/S0031918X11070052. Citado na página 37.
- 80 ZHOU, X. et al. A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (ni–mn–ga)—a promising new system for magnetic refrigeration. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 16, p. L39–L44, 2004. DOI: 10.1088/0953-8984/16/6/L02. Citado na página 37.

- 81 MCLEOD, M. et al. Magnetocaloric response of non-stoichiometric Ni₂MnGa alloys and the influence of crystallographic texture. *Acta Materialia*, v. 97, p. 245–256, 2015. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.059](http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.06.059). Citado na página 37.
- 82 VEIS, M. et al. Magneto-optical spectroscopy of ferromagnetic shape-memory ni-mn-ga alloy. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 17A936, 2014. Doi: 10.1063/1.4867754. Citado na página 37.
- 83 BERAN, L. et al. Optical and magneto-optical studies of martensitic transformation in Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys. *J. Appl. Phys.*, v. 117, n. 17A919, 2015. [Https://doi.org/10.1063/1.4917059](https://doi.org/10.1063/1.4917059). Citado na página 37.
- 84 WANG, X. et al. Design of mn–mn distance for tunable spontaneous exchange bias in heusler alloys. *Intermetallics*, v. 132, n. 107170, 2021. [Https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107170](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107170). Citado na página 37.
- 85 SCHAEFER, D. et al. Exchange-bias reversal in Mn_{2–x}Ni_{1+x}Ga films with antisite disorder. *Intermetallics*, v. 91, 2017. Citado na página 37.
- 86 HIMMETOGLU, B.; KATUKURI1, V. M.; COCOCCIONI, M. Origin of magnetic interactions and their influence on the structural properties of Ni₂MnGa and related compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 24, n. 185501, 2012. Doi:10.1088/0953-8984/24/18/185501. Citado na página 37.
- 87 MARCOS, J. et al. Multiscale origin of the magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga shape-memory alloys. *Phys Rev B*, v. 68, n. 094401, 2003. Citado na página 38.
- 88 ZHOU, X. et al. Influence of the nature of the magnetic phase transition on the associated magnetocaloric effect in the Ni–Mn–Ga system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, 2005. Citado na página 38.
- 89 ENER, S. et al. Effect of temperature and compositional changes on the phonon properties of Ni-Mn-Ga shape memory alloys. *Phys Rev B*, v. 86, n. 144305, 2012. Citado na página 38.
- 90 PUSHIN, V. et al. New metastable baro- and deformation-induced phases in ferromagnetic shape memory Ni₂MnGa-Based alloys. *Materials*, v. 15, n. 2277, 2022. Citado na página 38.
- 91 QIANA, M. et al. Superelasticity and shape memory effects in polycrystalline ni–mn–ga microwires. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 577S, p. S296–S299, 2013. Doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.117. Citado na página 38.
- 92 QIAN, M. et al. Effect of chemical ordering annealing on martensitic transformation and superelasticity in polycrystalline ni–mn–ga microwires. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 645, p. 335–343, 2015. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.118](http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.118). Citado na página 38.
- 93 LIUA, Y. et al. Superelasticity in polycrystalline ni-mn-ga-fe microwires fabricated by melt-extraction. *Materials Research*, v. 18, p. 61–65, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.325914>. Citado na página 38.

- 94 DING, Z. et al. Multistep superelasticity of ni-mn-ga and ni-mn-ga-co-cu microwires under stress-temperature coupling. *Acta Materialia*, v. 140, p. 326–336, 2017. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.035](http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.035). Citado na página 38.
- 95 ZHANGA, Y. et al. Structure, magnetic and magnetocaloric properties of ni₂mnga heusler alloy nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 513, n. 167100, 2020. [Https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167100](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167100). Citado na página 38.
- 96 SATAPATHY, D. K.; BABU, P.; AICH, S. Magnetomechanical properties of melt-spun off-stoichiometric ni₅₀mn₂₈ga₂₂ ribbons. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 524, n. 167639, 2021. [Https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167639](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167639). Citado na página 38.
- 97 MA, Y. et al. Study of ni_{50+x}mn₂₅ga_{25-x} (x = 2–11) as high-temperature shape-memory alloys. *Acta Materialia*, v. 55, p. 1533–1541, 2007. [Doi:10.1016/j.actamat.2006.10.014](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.014). Citado na página 38.
- 98 KOUROV, N. I. et al. Effect of alloying additions and atomic disordering on the physical properties of magnetic ni₂mnga-based shape memory alloys. *Technical Physics*, 2012. Citado na página 38.
- 99 ENTEL, P. et al. Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 39, p. 865–889, 2006. [Doi:10.1088/0022-3727/39/5/S13](https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/S13). Citado na página 38.
- 100 HAYNES, T. D. et al. Positron annihilation study of the Fermi surface of Ni₂MnGa. *New Journal of Physics*, v. 14, n. 035020, 2012. Citado na página 39.
- 101 BARANDIARÁN, J. M. et al. Magnetostriction in the vicinity of structural transitions in Ni₂MnGa. *Appl. Phys. Lett.*, v. 100, n. 262410, 2012. [Doi: 10.1063/1.4732483](https://doi.org/10.1063/1.4732483). Citado na página 39.
- 102 MONTANHER, D. Z. et al. High strain in polycrystalline ni_{48.8}mn_{31.4}ga_{19.8} heusler alloys under overlapped static and oscillating magnetic fields. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 116, n. 114507, 2014. [Http://dx.doi.org/10.1063/1.4896067](http://dx.doi.org/10.1063/1.4896067). Citado na página 39.
- 103 ZHANG, X. et al. Effect of pore architecture on magnetic-field-induced strain in polycrystalline ni–mn–ga. *Acta Materialia*, v. 59, p. 2229–2239, 2011. [Doi:10.1016/j.actamat.2010.12.026](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.026). Citado na página 39.
- 104 CHULIST, R. et al. Branching of (110) twin boundaries in five-layered ni-mn-ga bent single crystals. *Materials and Design*, n. 107703, 2019. [Https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107703](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107703). Citado na página 40.
- 105 TELLING, N. D. et al. Interfacial structure and half-metallic ferromagnetism in Co₂MnSi-based magnetic tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, v. 74, n. 224439, 2006. [DOI: 10.1103/PhysRevB.74.224439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224439). Citado na página 40.
- 106 BHOBE, P. A.; PRIOLKAR, K. R.; SARODE, P. R. Local atomic structure of martensitic Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga: An exafs study. *Phys. Rev. B*, v. 74, n. 224425, 2006. [DOI: 10.1103/PhysRevB.74.224425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.224425). Citado na página 40.

- 107 CHABOY, J. et al. Xas and xmcx study of the influence of annealing on the atomic ordering and magnetism in an nmnga alloy. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 21, n. 016002, 2009. Doi:10.1088/0953-8984/21/1/016002. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 74.
- 108 SATHE, V. G. et al. An x-ray absorption spectroscopy study of ni–mn–ga shape memory alloys. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 25, n. 046001, 2013. Doi:10.1088/0953-8984/25/4/046001. Citado na página 40.
- 109 PATRA, N. et al. Correlation of structural ordering with magnetic properties of pulsed laser deposited co₂fega heusler alloy thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 40, 41, 82 e 83.
- 110 SATHE, V. et al. Signature of austenitic to martensitic phase transition in ni₂mn₂ga in mn and ni k-edge xanes spectra. *Advanced Materials Research*, v. 52, p. 175–180, 2008. Doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.52.175. Citado na página 40.
- 111 ANTONOV, V. et al. Electronic structure and x-ray magnetic circular dichroism in the ni–mn–ga heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 695, p. 1826–1837, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.016>. Citado na página 40.
- 112 SIGMUND, P. Theory of sputtering. i. sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets. *PHYSICAL REVIEW*, v. 184, n. 2, august 1969. Citado na página 43.
- 113 BOBZIN, K. et al. Advantages of nanocomposite coatings deposited by high power pulse magnetron sputtering technology. *journal of materials processing technology*, v. 209, p. 165–170, 2009. Doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.01.035. Citado na página 44.
- 114 SHI, F. Basic theory of magnetron sputtering. In: _____. [S.l.]: IntechOpen, 2018. cap. Introductory Chapter. Citado na página 44.
- 115 SAFI, I. Recent aspects concerning dc reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, v. 127, p. 203–219, 2000. Citado na página 44.
- 116 THORNTON, J. A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science Technology*, v. 11, n. 666, 1974. Citado na página 44.
- 117 MTI, C. *GaAs ,Growing Method: VGF (111)A , SI, undoped, 2" dia x 0.5 mm, 1 sp.* 2021. Disponível em: <<https://www.mtixtl.com/GA-U-c-50d05C1-VGF-A-US-1-1.aspx>>. Citado na página 45.
- 118 GUINIER, A. *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. [S.l.]: W. H. Freeman and Company, 1963. Citado na página 48.
- 119 WARREN, B. E. *X-ray diffraction*. [S.l.]: DOVER PUBLICATIONS, INC, 1990. Citado na página 49.
- 120 BIRKHOLZ, M. *Thin Film Analysis and Technology*. [S.l.]: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 73.
- 121 GROOT, F. de; KOTANI, A. *Core Level Spectroscopy of Solids*. [S.l.]: by Taylor Francis Group, LLC, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 52, 54 e 55.

- 122 NEWVILLE, M. *Fundamentals of XAFS*. 1.7. ed. [S.l.], 2004. Citado 3 vezes nas páginas 52, 54 e 60.
- 123 WILLMOTT, P. *An Introduction to Synchrotron Radiation*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Ltd, 2011. Citado na página 54.
- 124 SAYERST, D. E.; STERN, E. A. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray—absorption fine structure. *Physical Review Letters*, v. 27, n. 18, p. 1204 – 1207, November 1971. Citado na página 57.
- 125 SÍNCROTRON, L. N. de L. *XAFS1 beam line*. 2016. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/facilities/xafs1/>>. Citado na página 58.
- 126 ABBATE, M. et al. The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *J. Synchrotron Rad.*, v. 6, p. 964–972, 1999. Citado na página 58.
- 127 TEO, B.-K.; LEE, P. A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 1979. Citado na página 59.
- 128 MANCEAU, A. et al. Distribution of Fe in the octahedral sheet of trioctahedral micas by polarized EXAFS. *Phys Chem Minerals*, v. 17, p. 363–370, 1990. Citado na página 59.
- 129 MANCEAU, A.; CHATEIGNER, D.; GATES, W. P. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (dVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Phys Chem Minerals*, v. 25, p. 347–365, 1998. Citado na página 59.
- 130 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for x-ray absorption spectroscopy using IFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, p. 537–541, 2005. Citado na página 60.
- 131 ZABINSKY, S. I. et al. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 4, 1995. Citado na página 60.
- 132 NEWVILLE, M. IFFIT: interactive EXAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synchrotron Rad.*, v. 8, p. 322–324, 2001. Citado na página 60.
- 133 CAMPANELLA, B.; PALLESCHI, V.; LEGNAIOLI, S. Introduction to vibrational spectroscopies. *ChemTexts*, 2021. Citado na página 61.
- 134 RAMAN, C. V. A new radiation. *Indian J. Phys.*, v. 2, p. 387–398, 1928. Citado na página 61.
- 135 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, 1928. Citado na página 61.
- 136 KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons. Inc., 2005. Citado 3 vezes nas páginas 61, 62 e 102.
- 137 ASHCROFT, N. W. *Solid State Physics*. [S.l.]: Harcourt, Inc., 1976. Citado na página 62.

- 138 GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R. (Ed.). *Practical Raman Spectroscopy*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1989. Citado na página 64.
- 139 SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy: A practical approach*. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd, 2019. Citado na página 64.
- 140 KONINGSTEIN, J. A. Theory of raman scattering for overtone and combination bands in the vibrational raman effect. *J. Molecular Spectroscopy*, v. 28, 1968. Citado na página 65.
- 141 KAWASHIMA, Y.; KATAGIRI, G. Fundamentals, overtones, and combinations in the raman spectrum of graphite. *Phys Rev B*, v. 52, n. 14, 1995. Citado na página 65.
- 142 CHEN, J.; SHEN, W. Z. Raman study of phonon modes and disorder effects in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Se}$ alloys grown by molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, v. 99, n. 013513, 2006. Citado na página 65.
- 143 GUO, L. W. et al. Raman study of low-temperature-grown $\text{Al}_{0.29}\text{Ga}_{0.71}\text{As}$ /GaAs photorefractive materials. *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 125325, 2002. Citado na página 65.
- 144 ZHAN, Z. et al. Temperature dependent phonon Raman scattering of Heusler alloy $\text{Co}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$ /GaAs films grown by molecular-beam epitaxy. *RSC Advances*, v. 2, 2012. Citado na página 66.
- 145 NEHLA, P.; ULRICH, C.; DHAKA, R. S. Investigation of the structural, electronic, transport and magnetic properties of Co_2FeGa heusler alloy nanoparticles. *J. Alloys and Comp.*, v. 776, 2019. Citado na página 66.
- 146 TAKAMURA, Y.; NAKANE, R.; SUGAHARA1, S. Analysis of l_2 -ordering in full-heusler Co_2FeSi alloy thin films formed by rapid thermal annealing. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 105, n. 07B109, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 68, 82, 83 e 87.
- 147 ARINS, A. W. *Filmes finos de ligas binárias Mn-Ga crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular sobre GaAs (111)B*. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2013. Citado na página 70.
- 148 JAMES, R. D.; HANE, K. F. Martensitic transformations and shapememory materials. *Acta mater.*, v. 48, p. 197–222, 2000. Citado na página 80.
- 149 SODERBERG, O. et al. Ni–mn–ga multifunctional compounds. *Materials Science and Engineering A*, 2008. Citado na página 80.
- 150 YANG, D.-S. et al. EXAFS study for a magnetic shape memory alloy Ni-Mn-Ga. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 50, n. 4, p. 1062–1067, April 2007. Citado na página 80.
- 151 WEBSTER, P. J. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 32, p. 1221–1231, 1971. Citado na página 87.
- 152 COTTENIER, S. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step by step introduction*. [S.l.]: •, 2002 – 2013. (freely available at <http://www.wien2k.at/reg-user/textbooks>). Citado 2 vezes nas páginas 128 e 129.

- 153 SILVA, C. P. da. *Computação de Alto Desempenho com Placas Gráficas para Acelerar o Processamento da Teoria do Funcional da Densidade*. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), 2010. Citado na página 128.
- 154 BURKE, K. *The ABC of DFT*. [S.l.]: •, 2007. <http://chem.ps.uci.edu/kieron/dft/book>. Citado na página 128.
- 155 JONES, R. O. *Introduction to Density Functional Theory and Exchange-Correlation Energy Functionals*. [S.l.]: John von Neumann Institute for Computing, Julich, 2006. Citado na página 129.
- 156 Quantum Espresso Foundation. *Quantum Espresso*. •. Disponível em: [<https://www.quantum-espresso.org/>](https://www.quantum-espresso.org/). Citado na página 129.
- 157 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Letters*, v. 77, n. 18, 1996. Citado na página 129.
- 158 PERDEW, J. P. et al. Restoring the Density Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys Rev Letters*, v. 100, n. 136406, 2008. Citado na página 129.
- 159 PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B*, v. 46, n. 11, 1992. Citado na página 129.
- 160 BEDOYA-PINTO, A. et al. Epitaxial δ $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}$ layers on GaN(0001): Structural, magnetic and electrical transport properties. *Phys Rev B*, v. 84, n. 104424, 2011. Citado na página 131.

Apêndices

APÊNDICE A – Ajuste fino considerando a desordem anti-sítio nos filmes sobre substrato de vidro

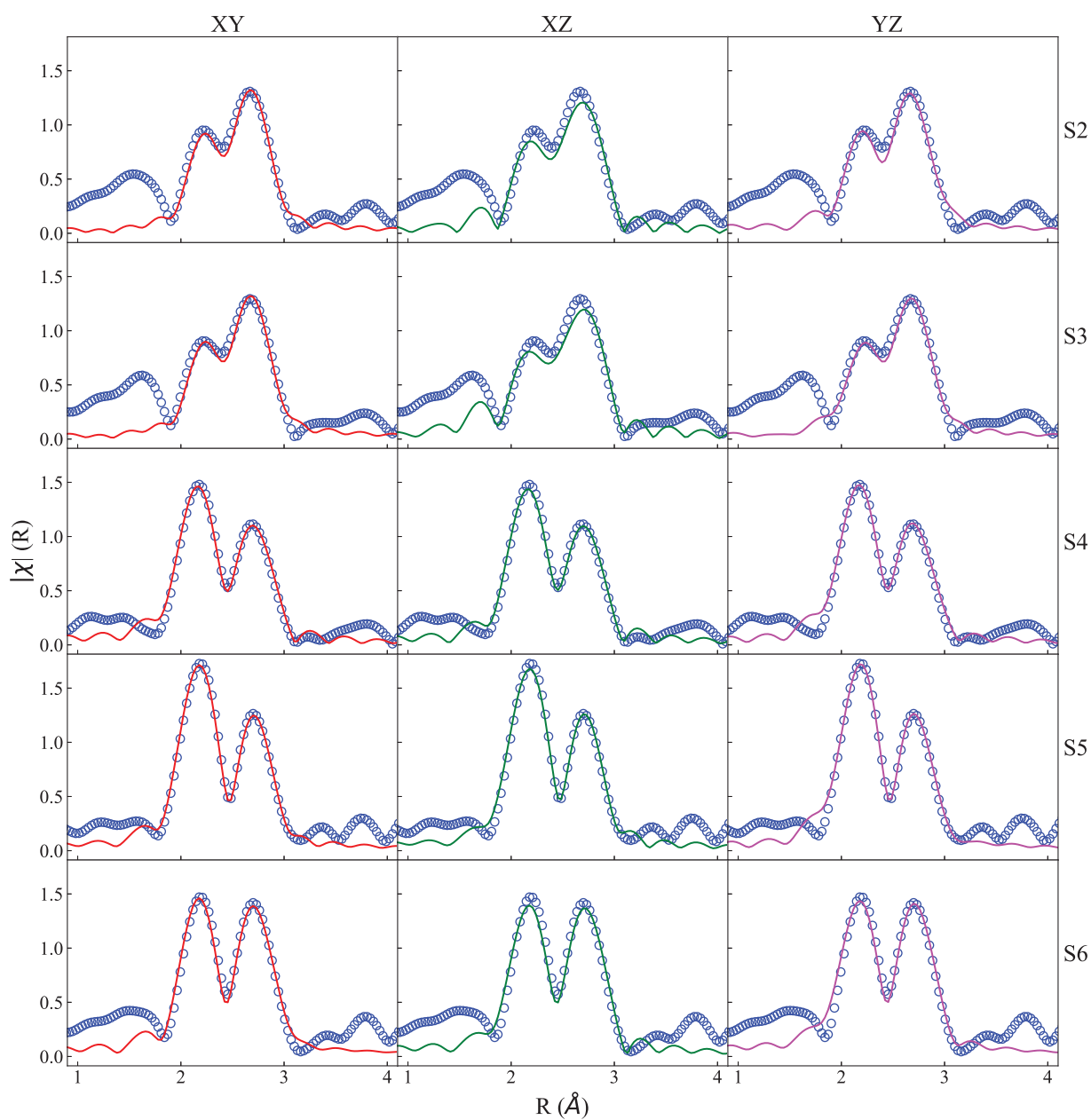


Figura 51 – Quadro dos ajustes finos no espaço de coordenadas das medidas de absorção de raios X, considerando o efeito das desordens químicas nos filmes fabricados no substrato de vidro. As linhas identificam as amostras e as colunas cada tipo de desordem química.

APÊNDICE B – Teoria do Funcional da Densidade

Este Apêndice é dedicado à uma breve descrição dos conceitos e metodologias utilizadas no emprego da Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) neste trabalho. Os cálculos de DFT que estão sendo realizados pelo Prof. Dr. José Varalda, têm por objetivo obter frequências ativas do espectro Raman da liga Ni_2MnGa , com deformações da célula unitária dos tipos cúbica e tetragonal.

O operador Hamiltoniano \hat{H} capaz de descrever a energia total de um sólido pode ser escrito como [152]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \quad (\text{B.1})$$

sendo M_i as massas dos núcleos atômicos numa posição \vec{R}_i e m_e a massa dos elétrons na posição \vec{r}_i . Os dois primeiros termos da equação descrevem as energias cinéticas do núcleo e dos elétrons, respectivamente. Os três últimos termos descrevem as energias potenciais devido às interações entre núcleos e elétrons, entre elétrons e entre núcleos. Via de regra, as informações sobre o estado de qualquer sistema são obtidas a partir da resolução deste Hamiltoniano pela aplicação da Equação de Schrodinger. Entretanto, esta tarefa para um sistema contendo mais de uma partícula se torna complexa e está fora de questão se tratando de um sólido, uma vez que é necessário considerar a interação mútua entre todas suas cargas positivas e negativas. Poucos são os sistemas físicos que possuem uma solução analítica e mesmo cálculos numéricos aproximados se tornam inviáveis [153].

Uma aproximação para solução deste operador baseia-se no fato da densidade eletrônica ser uma função da posição eletrônica. Deste modo, a densidade eletrônica de um sólido pode ser descrita em termos de um funcional, no formalismo da DFT. A vantagem desta teoria se dá pela diminuição de variáveis necessárias para descrição da densidade eletrônica em comparação as da função de onda e fundamenta-se nos teoremas de Hohenberg e Kohn [154]:

Primeiro teorema: Existe uma correspondência direta entre a densidade ρ do estado fundamental de um sistema de muitas partículas (átomos, moléculas, sólidos) e o potencial externo.

Segundo teorema: A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho_0(\vec{r})$ exata.

A consequência imediata do primeiro teorema é de que o valor esperado de qualquer observável \hat{O} é uma única função da densidade eletrônica [152]:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho], \quad (\text{B.2})$$

ambos do estado fundamental. Este teorema estabelece que se um observável pode ser escrito como um funcional da densidade, qualquer quantidade física sobre o sistema que seria obtida a partir das funções de onda, também pode ser obtida através da densidade eletrônica de maneira unívoca. Já o segundo teorema garante que qualquer aproximação da densidade eletrônica resulta numa energia maior do que a energia do estado fundamental [155].

Os cálculos deste trabalho de doutorado foram realizados utilizando o código Quantum EXPRESSO (QE) [156], com pseudopotenciais escalares de características relativísticas. Foi utilizada a aproximação de Perdew-Burke-Ernzerhof para sólidos e superfícies (PBEsol) [157, 158] da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) [159]. Na GGA é considerado, além da densidade eletrônica ρ , o respectivo gradiente de densidade $\nabla\rho$ em um específico ponto no espaço, no qual a energia de troca em metais dentro da aproximação de pseudopotenciais é melhor calculada com a PBEsol. Após a minimização da energia em função da distribuição de cargas, os modos vibracionais foram calculados com o pacote *PHonons* (QE), adotando uma energia de convergência menor do que 10^{-12} Rydberg. Estes cálculos estão em andamento e consideram os parâmetros de rede determinados experimentalmente para os filmes. Os resultados já obtidos são apresentados e discutidos no Cap. 5.

APÊNDICE C – Caracterizações complementares

Neste Apêndice são mostradas medidas da resistência elétrica realizada na amostra S4 e curvas de histerese magnética da membrana. Um estudo em torno das propriedades de transporte elétrico (resistência elétrica e efeito Hall) e magnéticas (curvas de histerese e susceptibilidade) está em andamento para os filmes deste trabalho. Alguns dos resultados já obtidos são discutidos abaixo.

O comportamento da resistência elétrica na Fig. 52 indica que o filme S4/GaAs(111) possui características metálicas com diferentes comportamentos em função da temperatura. Nos gráficos *inset* estão destacadas duas regiões contendo variações mais drásticas

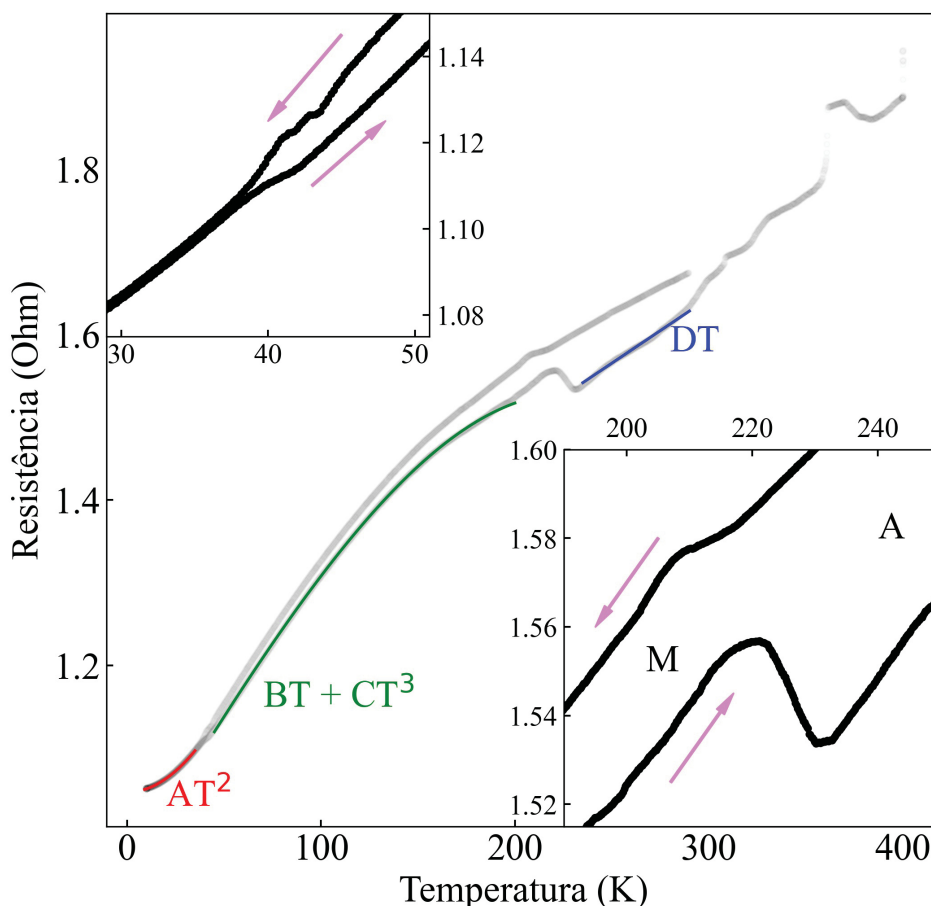


Figura 52 – Resistência elétrica em função da temperatura para o filme S4 crescido no substrato de GaAs(111). O ciclo de temperatura durante a medida foi 300 K \rightarrow 10 K \rightarrow 400 K, numa taxa de 0,03 K/s. Uma corrente elétrica de 1 mA é aplicada na mesma direção no qual a resistência elétrica é aferida a cada 3 s.

da resistência em função da temperatura: uma em torno de 40 K e outra em 220 K.

Essas variações podem estar associadas a transições de fases, em especial, envolvendo da austenita (A) acima de 220 K para martensita (M) abaixo dessa temperatura. A detecção de uma transição de fase estrutural na medida de resistividade elétrica baseia-se principalmente no acoplamento elétron-fônon, no qual os elétrons de condução são dispersos pelos fônons ao longo da rede cristalina. Deste modo, diferentes fases estruturais que apresentam domínios de fônons característicos, como demonstrou-se no no Cap. 5, tendem a dispersar os elétrons de condução de maneiras distintas, resultando na mudança da resistência elétrica. Além disso, o comportamento da curva é diferente entre estas prováveis temperaturas de transição de fases, sendo ajustadas com diferentes dependências em temperatura. Uma resistência residual de 1,04 Ohm é obtida pela extrapolação da curva em 0 K, considerando a variação quadrática da temperatura. Este termo é constante para qualquer valor de temperatura e associa-se ao espalhamento dos elétrons de condução nas imperfeições cristalinas [160]. Os ajustes obtidos em função linear da temperatura indicam uma dispersão eletrônica por fônons da rede através de uma interação elétron-fônon. Na região do gráfico descrita em termos do quadrado da temperatura predomina a interação elétron-elétron. Já a dependência exponencial de ordem três com a temperatura descreve a dispersão de elétrons de condução por ondas de spin (magnons) [160]. Acima de 300 K a resistividade elétrica apresenta um padrão bastante irregular. As medidas de espectroscopia Raman indicaram que a textura induzida neste filme desfavorece a vibração atômica em mais altas temperaturas. Isso ocorre com um aumento dos gradientes de tensões internas, devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica entre o filme e o substrato, que resulta numa dificuldade de dispersão eletrônica pelos domínios de fônons.

Os ciclos de magnetização da membrana apresentados na Fig. 53 mostram a existência de um eixo de mais fácil magnetização, na direção paralela ao plano da amostra. Com a magnetização de saturação $M_s = 410 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$, obtém-se um momento magnético de $2,19 \mu_B$ por fórmula unitária de Ni_2MnGa , respectivamente. Este valor corresponde à aproximadamente 53 % do momento magnético esperado para esta liga. Este grande desvio associa-se a características dessa amostra, como desordens químicas do tipo ant-sítio e desvios estequiométricos e misturas de fases. Considerando

$$M_s = \frac{H_{s\text{-OOP}} - H_{s\text{-IP}}}{4\pi} \quad (\text{C.1})$$

obtem-se um momento magnético de $3,26 \mu_B$ por fórmula unitária. Parâmetros adicionais obtidos na Fig. 53 são listados abaixo.

- Campo de anisotropia de forma estimada: $4\pi M_s = 5,15 \text{ kOe}$
- Campos magnéticos de saturação: $H_{s\text{-IP}} = 6 \text{ kOe}$ e $H_{s\text{-OOP}} = 15 \text{ kOe}$
- Campos magnéticos coercivos no plano: $H_{c\text{-IP}} = 23 \text{ Oe}$
- Campos magnéticos coercivos fora do plano: $H_{c\text{-OOP}} = 52 \text{ Oe}$

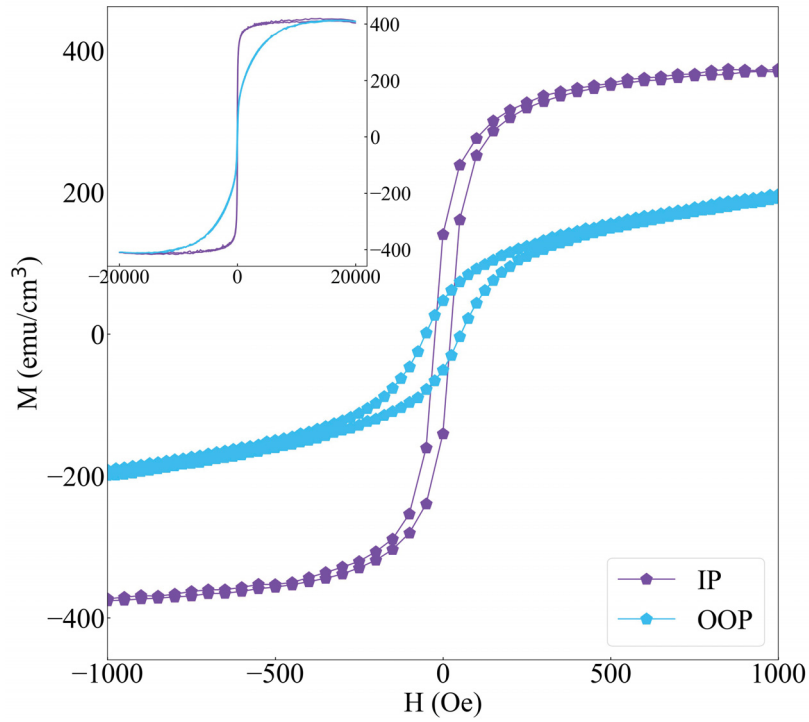


Figura 53 – Ciclos de histerese magnética medidos em temperatura ambiente, com campo aplicado paralelamente (IP) e perpendicularmente (OOP) à superfície da membrana.

- Magnetização de saturação: $M_s = 410 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$
- Magnetização remanente no plano: $M_{r\text{-IP}} 142 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$
- Magnetização remanente fora do plano: $M_{r\text{-OOP}} 49 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$
- Área do ciclo de histerese magnética da medida IP = $2430 \frac{\text{emu}\cdot\text{Oe}}{\text{cm}^3}$
- Área do ciclo de histerese magnética da medida OOP = $4244 \frac{\text{emu}\cdot\text{Oe}}{\text{cm}^3}$
- Densidade de energia (diferença entre as áreas IP e OOP) = $4244 - 2430 \approx 1,8 \text{ k} \frac{\text{emu}\cdot\text{Oe}}{\text{cm}^3}$

APÊNDICE D – Produção bibliográfica

Artigos publicados

1. A. J. Salvador; I. T. Neckel; D. S. Costa; I. L. Graff; D. H. Mosca. Effect of low annealing temperature on the structure and chemical order of Ni₂MnGa thin films. *Intermetallics*, v. 133 (2021);
2. A. J. Salvador, I. T. Neckel, I. L. Graff, D. H. Mosca. Chemical disorder in polycrystalline Ni₂MnGa thin films. *J. Alloys Compd.*, v. 898 (2022).

Artigos em preparação

- Application of Raman spectroscopy for discrimination of vibrational modes in Ni₂MnGa films;
- Texture induced effects on thermal evolution of vibrational modes in Ni₂MnGa films.

Apresentações orais

1. Thermal stabilization of martensite in near-stoichiometric Ni₂MnGa thin films under thermal annealing. *XVII Brazil MRS Meeting* (2019);
2. Ordem químico-estrutural local em filmes finos de Ni₂MnGa. *III WORKSHOP do PPGFis da UFPR* (2021);
3. Effect of low annealing temperature on the structure and chemical order of Ni₂MnGa thin films. *Autum Meeting* (2022);
4. Raman spectroscopy for discrimination of vibrational modes in Ni₂MnGa films. *XX Brazil MRS Meeting* (2022).

Apresentação de pôster

1. Thermal stabilization of martensite in near-stoichiometric Ni₂MnGa thin films under thermal annealing. *VIII Encontro de Física e Astronomia da UFSC* (2020).