

Mikroegiturako Akatsek, Ni-Oinarridun

Heusler Aleazioen Transformazio

Martensitikoan eta Propietate

Magnetikoetan Duten Eraginaren Azterketa



ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

eman ta zabal zazu



Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Mikroegiturako Akatsek, Ni-Oinarridun
Heusler Aleazioen Transformazio
Martensitikoan eta Propietate
Magnetikoetan Duten Eraginaren Azterketa

Iraultza Unzueta Solozabal

Fernando Plazaola

eta

Jose Angel Garcia
Katedradunek zuzendua

Elektrizitate eta Elektronika Saila
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

Leioan, 2019ko Otsailak 7

Dokumentu hau 2014 eta 2018 bitartean burututako tesiaren txostena da. Tesia MIMASPEC (Microstructural, Magnetic and Spectroscopic Characterization of Materials *with High-Tech and Biomedical Applications*) taldean burutu da F. Plazaola eta J. A. García katedradunen zuzendaritzapean (UPV-EHU). Tesi hau, Eusko Jaurlaritzaren doktoratu-aurreko PRE-2014-201 bekarekin eta IT-1005-16 eta IT-443-10 proiektuekin finantzatu da. Bestalde, Espainako Ekonomia eta Lehiakortasun Mi-nisterioaren (MINECO) MAT2015-65165-C2-R (MINECO/FEDER) eta MAT2012-37923-C02 proiektuekin ere finantzatu da. Egileak ILL eta SpINS-eri eskertu nahi die emandako neurketa-denboragatik, baita BCMaterials-eri ere emandako diru-laguntzagatik.

Tesi honen ale elektronikoa ondorengo estekan aurki daiteke: <https://addi.ehu.es/>

Tesi hau 2018 L^AT_EX distribuzioa erabiliz osatu da.

L^AT_EX txantiloia Iagoba Apellanizek sortutako [txantiloiean](#) oinarritzen da.

Bibliografia diseinua Sofia Martinez Garaot-ek garatutakoa da.



2014-2018 Iraultza Unzueta Solozabal.

Tesia *Creative Commons* Aitortu-PartekatuBerdin 4.0 lizentziapean dago.

Lizentzia honen baldintzak aztertzeko, ikusi

http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en_US

Nire amatxori...

Aurkibidea

Abstract	i
Laburpena	v
Eskerrak	xi
Argitalpenen Zerrenda	xiv
Irudien Zerrenda	xix
Taulen Zerrenda	xxiii
Laburtzapenak	xxv
1 Sarrera	1
1.1 Heusler Aleazioen Egitura	2
1.2 Transformazio Martenitikoa Heusler Aleazioetan	3
1.3 Ni-Fe-Ga eta Ni-Mn-Z (Z =Sn, In) Heusler Aleazioak	6
1.4 Transformazio Martenitikoaren Doiketa	10
1.4.1 Ni-oinarridun Heusler Aleazioen Eragozpenak	12

1.5	Tesiaren Helburuak eta Egitura	14
2	Teknika Esperimentalak	17
2.1	Laginen Prestatzea	18
2.1.1	Arku Elektrikozko Fusio-Labea	18
2.1.2	Hauts-Laginen Prestatzea	19
2.1.3	Tratamendu Termikoak	20
2.1.3.1	Sintetizatutako Laginen Homogeneizazioa	20
2.1.3.2	Tenplaketa	21
2.1.3.3	Suberaketa Isotermo eta Isokronoak	21
2.2	Suberaketa-Labe Baten Garapena eta Doiketa	22
2.2.1	Labearen Zehaztapenak eta Bete Beharreko Baldintzak	23
2.3	Ohiko Ezaugarritze Teknikak	28
2.3.1	Ekorketa Diferentzialeko Kalorimetria DSC	28
2.3.2	Mikroskopia Elektronikoa eta Energia Dispersiozko Analisia	29
2.3.3	Ezaugarritze Magnetikoa: SQUID eta VSM	31
2.3.4	Difrakzio Neurketak: X Izipiak eta Neutroi-Difrakzioa	32
2.4	Mössbauer Espektroskopia	35
2.4.1	Xurgapen Erresonantea	36
2.4.2	Mössbauer Efektuaren Neurketa-Prozesua	37
2.4.3	Elkarrekintza Hiperfinak	39
2.4.2.1	Aldakuntza Isomerikoa	39
2.4.2.2	Anizkoizketa Kuadrupolarra	40
2.4.4.3	Anizkoizketa Magnetikoa	42
2.4.2.4	¹¹⁹ Sn Mössbauer Espektroskopia	43
2.4.4	Igorpenezko Mössbauer Espektroskopia ISOLDE-n (CERN)	45
2.4.5	Off-Line Neurketetarako eMS Espektrometro Baten Muntaiak	50
2.5	Positroi-Deuseztapen Bizidenboren Espektroskopia (PALS)	53
2.5.1	Positroi-Iturriak	54
2.5.2	Sartze-Sakonera	55
2.5.3	Termalizazioa eta Difusioa	55
2.5.4	Positroien Harrapaketa Akatsetan	56
2.5.5	PALS Espektroen Interpretazioa	57
2.5.6	Harrapaketa-Ereduak: <i>Harrapaketa-Zentru Bakarreko ereduak</i>	59
2.5.7	PALS Neurketen Oinarriak	61
2.5.8	PALS Espektrometro Baten Garapena eta Doiketa	62
2.6	Sintetizatutako Laginen Laburpena	65
3	Ni-Mn-In Hauts Laginen Kristalizazioaren Dinamika	69
3.1	Laginen Prestatzea eta Prozedura Esperimentala	71
3.2	Bolaz Ehotako Laginen Egituraren Azterketa	74
3.3	Bolaz Ehotako Aleazioen Propietate Magnetikoak	77
3.4	Espin-Beira Egitura Magnetikoaren Azterketa	79
3.5	Kristalizazio-Dinamikaren Azterketa	83

3.5.1	Neutroi-Difrakzioa	83
3.5.2	Kristalizazio-Prozesuko Magnetismoaren Indarberritzea	87
3.6	Efektu Magnetokalorikoaren Ebaluazioa	90
4	Tokiko Tentsioen Eragina Ni-Mn-Sn Aleazioen TM-an	93
4.1	Prozedura Esperimentala	95
4.2	Tokiko Tentsio eta Esfortzuen Eragina Ni ₅₀ Mn ₃₅ Sn ₁₅ -n	96
4.2.1	Neurketa Kalorimetriko eta Magnetikoak Ni ₅₀ Mn ₃₅ Sn ₁₅ Aleazioan	96
4.2.2	Suberaketen Ondoriozko Mikroegituraren Bilakaera	98
4.2.3	¹¹⁹ Sn Mössbauer Espektroskopia	102
4.2.4	Ezaugarri Magnetikoa	106
4.2.5	Transformazio Martensitikoaren eta Singletearen Arteko Erlazioa	108
4.3	Co-aren Dopaketaren Eragina Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃ Laginean: Ikerketa Konparatiboa	110
4.3.1	¹¹⁹ Sn-MS Ni ₅₀ Mn ₃₇ Sn ₁₃ eta in Ni ₄₅ Co ₅ Mn ₃₇ Sn ₁₃ Laginetan . .	112
4.3.2	Neutroi-Difrakzio eta Neurketa Magnetikoak	113
4.3.3	Efektu Magnetokalorikoa Ni-Mn-Sn-Co Laginean	117
4.4	eMS Neurketak Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) Aleazioetan	118
4.4.1	⁵⁷ Mn eta ¹¹⁹ In loi-Ezarpen Ondorengo eMS Neurketak	119
4.4.2	Etokizuneko Erronkak	123
5	Hutsuneak Ni-Mn-Z eta Ni-Fe-Ga Aleazioetan	125
5.1	Kalkulu Teorikoak: Elektroi-Positroi DFT Teoria	127
5.1.1	Printzipio Bariatzionala	127
5.1.2	Dentsitate-Funtzionalaren Teoria, DFT	128
5.1.3	Kohn-Sham Ekuazioak	129
5.1.4	$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ -ren Hurbilketak	131
5.1.5	Positroi-Bizidengoren Kalkulu Teorikoak	132
5.2	PALS Neurketak Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn Aleazioetan . . .	134
5.2.1	Prozedura Esperimentala	134
5.2.2	Emaitza Esperimentalak	135
5.2.3	Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn Aleazioetako Elektroi-Positroi Kalkulu- luen Emaitzak	138
5.2.4	Kalkulu Teorikoak Ni ₂ MnGa Aleazioan	146
5.2.5	Hutsune-Mota eta Hutsune-Kontzentrazioaren Zehaztapena . . .	147
5.3	PALS Ni-Fe-Ga Aleazioetan	151
5.3.1	Tenplaketa-Temperaturaren Eragina T _{TM} -an	152
5.3.2	PALS Neurketen Emaitzak Ni ₅₅ Fe ₁₇ Ga ₂₈ Aleazioan	154
5.4	T _{TM} eta C _v Arteko Erlazioa Ni ₅₅ Fe ₁₇ Ga ₂₈ -n	160
6	Ondorioak	163
	Hiztegia	167
	Bibliografia	171

Abstract

THE current thesis deals with the effect that microstructural defects have on magnetic properties and in martensitic transformation of Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn}$) and Ni-Fe-Ga alloys. For this purpose, along with the standard characterization techniques, two additional specific nuclear techniques have been employed; ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy and Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS. In this connection, for the consecution of this thesis one PALS spectrometer has been designed, built and optimized. For offline emission Mössbauer experiments, a setup has been also built for measuring ion implanted samples. Finally, a high temperature annealing furnace has been designed and built to carry out the annealing of powder samples under controllable atmosphere.

Regarding the effect that mechanically induced defects have on the properties of Ni-Mn-In alloys, it is shown that long ball milling times induce the disappearance of the long-range atomic order and the subsequent occurrence of the martensitic transformation, which ultimately leads to a frustrated magnetic system. According to the AC frequency dependence of several magnetization curves, the characterization of the obtained amorphous state reveals canonical spin glass state obtained in the ball-milled $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ powders. The subsequent study of the crystallization dynamics of the distorted sample reveals that the recovery takes place at two-stage crystallization processes. On heating, an abrupt crystallization process occurs around 500 K leading to a cubic B2 structure, evincing the suitability of ball-milling and annealing

procedures to reproduce the high-temperature B2 phase at much lower temperatures. On further heating, relaxation process takes place above 700 K concurrently with a B2-L2₁ atomic ordering, giving rise to an anomalous two-step thermal expansion. Finally, the magnetocaloric effect is comparatively evaluated in both bulk and ball-milled powders. The large relative cooling power linked to the magnetocaloric effect at the martensitic transformation in the annealed powder particles makes them interesting for practical applications of magnetic refrigeration at nanoscale.

Taking into account the critical amorphization resulting from ball milling, a more controllable mechanical distortion technique (hand-milling) have been used for Ni-Mn-Sn systems. The effect of combined mechanical and thermal treatments in a Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ metamagnetic shape memory alloy is studied, among with other techniques, by means of ¹¹⁹Sn-MS. A hand-milled Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ alloy is annealed at different temperatures producing different microstructural states that are correlated with the magneto-structural properties. These results evince that even by soft milling, a high average of internal strains, small grain sizes and a high density of defects are induced. Even though no atomic disorder is induced by milling, the anti-phase boundaries linked to dislocations promote the antiferromagnetic coupling of Mn, resulting in a significant decrease in the saturation magnetization. The ¹¹⁹Sn-MS results confirm the suitability of Mössbauer spectroscopy linking the martensitic transformation with the microstructural state, becoming a practical tool to assess the microstructural characterization of the local strains and defect state. The recovery brought by annealing on the martensitic transformation is directly related to the intensity of the non-magnetic component revealed by ¹¹⁹Sn-MS. Due to the high stability that the Ni-Mn-Sn systems show against the atomic disorder, this result opens an additional way to properly tune the multifunctional properties in the Ni-Mn-Sn systems.

The study of the effect that the presence of internal stresses and strains have on the martensitic transformation has been extended to other compositions, in essence to Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ and to Ni₄₅Co₅Mn₃₇Sn₁₃. Specially, in Ni₄₅Co₅Mn₃₇Sn₁₃ samples, it is found that the mechanically-induced defects, far for worsening, improve the magnetocaloric response. The different exchange coupling between nearest-neighbors Mn atoms in the austenite and in the martensite structures makes the magnetization change at the martensitic transformation to be increased as a result of the presence of anti-phase boundaries linked to dislocations. At the end of this chapter, the results of eMS measurements in samples implanted with ⁵⁷Mn and ¹¹⁹In isotopes are discussed.

Focusing on the effects of point defects on the martensitic transformation and magnetic properties of the studied Heusler alloys, a thorough PALS study has been performed in Ni-Mn-Z (Z = In, Sn). Indeed, PALS measurements in Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) and Ni₅₀Mn_{50-x}In_x ($x = 25, 20, 16, 13$) samples are complemented with DFT electron-positron theoretical calculations. The results confirm that the average positron lifetime values correspond to positrons trapped at vacancies. In order to establish the parameterization of $\gamma(\mathbf{r})$ which best suits the experimental PALS results, a widely used five different parameterization of $\gamma(\mathbf{r})$ are analyzed within the LDA and GGA schemes, and compared with experimental data.

Results indicate that $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parameterization is the one that best predicts PALS values in the studied systems. Additionally, taking advantage of the existing PALS data in Ni-Mn-Ga systems, the accuracy of $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parameterization is also tested and confirmed in Ni-Mn-Ga systems. Combining theory and experiments, V_{Ni} is identified as the type of vacancy trapping positrons in Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In) samples. The characteristic V_{Ni} -related positron lifetime ranges between 181 - 191 ps. These results show that, unlike what happens in Ni-Mn-Ga alloys, and regardless of the heat-treatments, Ni-Mn-Sn and Ni-Mn-In alloys are characterized by a high C_v^{Ni} (≥ 500 ppm).

Finally, taking into account the low effect that the variation of vacancy concentration (C_v) has on the temperature of martensitic transformation (T_{TM}) in Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) systems. A $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ alloy has been also investigated by PALS. In fact, it is demonstrated that in $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ systems the evolution of vacancies and the T_{TM} evolve hand by hand. DSC measurements enable the tracking of T_{TM} , whereas PALS reveals its dependency on C_v . Thereby, the longstanding question whether the different T_{TM} evolution of samples quenched above or below $T_{\text{L21-B2}}$ rely on different vacancy dynamics, is demonstrated. Additionally, it is shown that for Ni-Fe-Ga systems also, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parameterization gives the most accurate positron lifetime values in electron-positron DFT calculations, which enables the identification of V_{Ni} as the most probable vacancy in the $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ alloy. The investigation carried out in $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ evinces the potential of vacancies for the fine tuning of T_{TM} , which enables shifts in T_{TM} up to ≈ 50 K.

Laburpena

TESI honetan mikroegiturako akatsek, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ ($x = 25, 20, 16, 15, 13, 10$) eta Ni-Fe-Ga aleazioen transformazio martensitikoan eta propietate magnetikotan duten eragina aztertu da. Akatsen hautematearen zailatsuna gainditzeko, ezaugarritze-teknikak, bi teknika nuklear berezirekin osatu dira; positroi-deuseztapen bizidengoren espektroskopia (PALS) alde batetik, eta Mössbauer espektroskopia (MS) bestetik. Teknika nuklear hauek erabiliz, maila atomikoko egiturazko ezaugarritzea eta ezaugarritze magnetikoa burutu da.

Material funtzionalak kanpoko estimulu baten funtzio, erantzun jakin bat ematen duten materialak dira. Propietate multifuntzional anitzak erakusten dituzten material funtzionalen ikerketa eta garapena geroz eta garrantzi handiagoa hartzen ari da azken urteotan, gehienbat, materialen zientziaren aurrerapenean erdietsi duten garrantzia dela eta. Testuinguru honetan, Heusler konposatuek berebiziko ospea hartu dute hainbat ikerketa eremu garaikidetan. Konposatu hauen egitura elektronikoaren malgutasuna dela eta, aplikazio potentzial anitzak ahalbideratzen dituzte erdieroale, supereroale eta material magneto-mekanikoen eremuetan, baita material termoelektriko zein spintronikarako materialen eremuetan ere.

Gaur egun, Heusler konposatu bezala ezagutzen den familiak 1000 konposatutik gora barnebiltzen ditu. Zenbait Heusler konposatuk baina, transformazio martensitikoa deritzon fase-transformazioa jasaten dute. Fase-transformazio hau da Heusler aleazioak horren propietate multifuntzional bereziak izatearen arrazoia. Heusler

aleazio jakin hauek erakusten duten magnetoegiturako mihizadura dela eta, egiturazko aldaketak maiz aldaketa magnetikoekin batera gertatzen dira. Mihizadura honek egiturazko propietateen eta propietate magnetikoen aldibereko doiketa ahalbideratzen du, eta ondorioz, haiekin loturiko propietate multifuntzionalena ere bai.

Nahiz eta hasiera batean Heusler aleazioen ikerketak ikuspuntu magnetiko zein egiturazko ikuspuntu batetik bideratu ziren, material hauen ikerketa gaur egun, konposatu hauek erakusten dituzten propietate multifuntzionalen inguruan egiten da gehienbat. Horrela transformazio martensitikodun Heusler aleazioen ikerketak berebiziko garrantzia hartu du. Zehazki, magnetikoki eragindako forma-oroimen efektua dela eta, forma-oroimendun aleazio magnetiko bezala ezagutzen diren aleazioek arreta berezia piztu dute. Efektu hau bereziki esanguratsua egiten da Mn-a edo Fe-a duten konposatuen artean.

Horrela, $\text{Ni}_2(\text{Mn,Fe})\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{Ga, Sn, In}$) Heusler aleazioen propietate multifuntzional anitzak direla eta, konposatu hauek geroz eta arreta handiagoa pizten ari dira materialen zientziaren komunitatean. Aleazio hauek, magnetikoki eraginda lortzen diren esfortzu erradioiak, magnetoerresistentzia efektua, efektu magnetokalorikoa, elkartruke-zehartua eta forma-oroimendun efektua erakusten dute. Guzti honen ondorioz, material hauen erabilera geroz eta gehiago hedatzen ari da espintronika, eguzki-zelula, energia-bilketa zein hozte-magnetikoen teknologia-eremuetan.

Zehazki, Ni-Mn-Z ($\text{Z} = \text{In, Sn, Sb}$) forma-oroimendun aleazio metamagnetikoen, arreta berezia piztu dute azken urteotan. Aleazio hauen propietate metamagnetikoak, eremu bidez eragindako transformazio martensitikoak ahalbideratzen dute. Ni-Fe-Ga eta Ni-Mn-Ga aleazioetan ez bezala, forma-oroimendun aleazio metamagnetikoen kasuan magnetikoki ezberdin ordenaturiko austenita eta martensita faseen artean gertatzen da. Horren ondorioz, aleazio hauek beste propietate multifuntzional batzuk erakusten dituzte, hala nola, eremu bidezko alderantzizko forma-oroimen efektua, efektu magnetokalorikoa, martensitaren harrapaketa-zinetikoa eta elkartuke-zehartuaren efektua.

Propietate multifuntzional anitz hauek optimizatu ahal izateko, transformazio martensitikoak baldintzatzen duten parametroen kontrola edukitzea guztiz beharrezkoa da. Zentzu honetan, transformazioaren tenperatura da gehien baldintzatzen duen parametroa, eta konposizioa da azken hau finkatzen duen parametrerik esanguratsuenena. Tratamendu termikoen, dopaketek eta beste zenbait metodoen bidez ere alda daitezke transformazioarekin lotutako ezaugarriak. Doiketa hauen helburu nagusia transformazio martensitikoarekin erlazioanatura dauden propietate multifuntzionalak optimizatzea da. Nahiz eta aleazio hauek propietate interesgarri asko erakutsi, oso propietate mekaniko eskasak dituzte. Izatez, aleazio hauen hauskortasuna da aplikazio zein gailu praktikoen garapena oztopotzen duen faktorerik garrantzitsuenena. Horrela, Ni-oinarridun Heusler aleazioetan oinarritutako elementu aktiboen garapenerako bidean, azken hamarkadan, material hauen propietate mekanikoak hobetzea izan da helburu nagusia.

Testuinguru honetan, eta aleazio hauen *bulk* laginaren mugak gainditze bidean, zenbait bide ezberdin jorratu dira azken urteotan. Aipagarrien artean, zinta, belaki zein film erako aleazioak erabiltzearena azpimarra daitezke, baita forma-oroimendun

partikulak matrize polimerikoetan txertatzearena ere. Honen ondorioz, mikropartikulak eta nanopartikulak elementu aktibo gisa erabiltzearen planteamendua konponbide eraginkor bezala finkatzen ari da azken urteotan. Hala ere eskala haue-tan, akatsen, dislokazioen, hutsuneen, tokiko esfortzuen, tentsioen etab.-en kontrola ezibestekoa bilakatzen da. Hauek transformazio martensitikoan zuzenean eragiten dute. Horrela, mikroegituraren gaineko kontrolak oraindik eta garrantzi handiagoa hartzen du hauts erako laginekin lotutako propietate multifuntzionalak doitzera orduan. Laburbilduz, hauts erako mikropartikula eta nanopartikulen erabileraren bitartez, *bulk* laginen propietate eskasak gainditu daitezkeela esan daiteke, baina mikro eta nano eskalan egonik, beste arazo berri batzuk kontutan hartu behar dira.

Nahiz eta akatsek, propietate magnetiko zein egiturazko propietateetan izan ditza-keten eragina zehaztera bidean ikerketa asko burutu diren, oso ikerketa gutxi bu-rutu dira akatsek transformazio martensitikoan zein mikro eta nano eskalako par-tikulen propietateetan izan ditzaketen eraginaren azterketan. Ikerketa hauek guz-tiz beharrezkoak dira Ni-oinarridun Heusler aleazioen hauts-laginen portamoldea ulertzeko. Partikula hauen aurretiazko ezaugarritze orokorrak ere berebiziko gar-rantzia dauka partikula hauen portamoldea aurrean ahal izateko. Ale-tamainak, barne tentsioek edota tokiko esfortzuek energia elastikoaren osagaian duten eragina dela eta, zuzenean eragiten die transformazio martensitikoari eta honen ezaugarrii. Konposizioaren eta mikroegituraren eraginaz gandi, irispide luzeko ordena atom-ikoak Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn, In}$) eta Ni-Fe-Ga aleazioen transformazioa, transformazio-tenperatura eta propietate magnetikoak ere baldintzatzen ditu.

Bestalde, hainbat ikerketen emaitzek erakusten duten bezala, Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) aleazioen egiturazko ordena Z elementuaren independentea izan arren, egonkortasun ordena guztiz ezberdina da aleazio hauetan. Honek, aleazio hauetan akatsen di-namikak duen garrantzia azaleratzen du. Izatez, Ni-Mn-Ga aleazioetan buru diren ikerketek aurreko hipotesia baieztatzen dute. Hala ere, akatsen izaera saiheskorra dela eta, hauek transformazio martensitikoan eta propietate magnetikoetan duten eragina ez da guztiz ondo ulertzen oraindik ere. Hutsune erako akatsen dinamika eta ordena atomikoaren mekanismoak guztiz lotuta daude. Biek irispide luzeko ordena atomikoan eragiten dute, eta ondorioz, transformazio martensitikoaren tenperaturan eta trantsizio-magnetikoari dagokion tenperaturan. Horrela, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In eta Ni-Fe-Ga sistemetan behatutako ordenamendu prozesuen ezberdinek aukera ezin hobe eskeintzen dute hutsuneen dinamika eta ordena atomikoaren arteko erlazioa aztertzeko.

Laburbilduz, Ni-oinarridun Heusler aleazioen propietate multifuntzionalen abain-tailak baliatze aldera, elementu-eragileen miniaturizazioak emaitza itxaropentsuak eman ditu orain arte. Izan ere, miniaturizazio hau, *bulk* laginek erakusten dituzten propietate mekaniko eskasak gainditzeko ikuspuntu baliagarri bezala finkatzen ari da. Hala ere, eta aurretik eztabaidatutakoarekin batera, mikro eta nano eskalako akatsek propietate estruktural eta magnetikoetan duten eragina oso handia da. Hutsuneek, tokiko tentsioek, esfortzuek eta mikroegituraren akatsek transformazio martensi-tikoan eta propietate magnetikoetan duten eraginaren ezaugarritzea ezinbestekoa da. Ezaugarritze honek, Ni-oinarridun Heusler aleazioak aplikazio eremu zabaletan

erabili ahal izateko behar duten garapena ahalbidera dezake. Guzti hori dela eta, tesi honetan, akatsek $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ ($x = 25, 20, 16, 15, 13, 10$) eta Ni-Fe-Ga aleazioen transformazio martensitikoan eta propietate magnetikoetan duten eragina aztertu da.

Sarrerako atalean, aztertutako aleazioen ikuspegi orokor bat ematen da. Bertan aleazio hauen egiturazko propietateak, propietate magnetikoak eta tenperatura bereizgarriak erakusten dira, baita aleazio hauek horren interesgarri egiten dituzten propietate multifuntzionalak zeintzuk diren. Alezio hauen gaur eguneko egoera aztertuz, hauen abantaila eta desabantailak ere aipatzen dira, eta horrekin lotuta tesi honen helburuak finkatzen dira.

Bigarren atalean, hau da, atal esperimentalean, tesi hau aurrera eramateko erabili diren ezaugarritze teknika ezberdinak erakusten dira. Lehenik eta behin, sintetizatze eta ezaugarritze-teknika arruntak azaltzen dira, hala nola, ekorketa diferentzialeko kalorimetria, ekorketako mikroskopio elektronikoa, neutroi-difrakzioa, X izpien difrakzioa eta suberaketa teknikak, besteak beste. Ondoren, erabilitako bi teknika nuklearrak, positroi-deuseztapen bizidengarriaren espektroskopia eta Mössbauer espektroskopia, sakonki aztertzen dira, hauen printzipio fisikoetan arreta berezia jarritz. Bide batez tesi hau burutzeko egin diren muntaia esperimentalak ere ageri dira atal honetan. Adibidez, hauts-laginak suberatzeko montatu den labe baten muntaiaren prozesua azaltzen da. Bestalde, eta positroi neurketak burutu ahal izateko, PALS espektrometro baten muntaia eta optimizazioa ere azaltzen da. Azkenik, igorpeneko Mössbauer neurketak egiteko garatu den espektrometro baten muntaia ere deskribatzen da.

Hirugarren atalean, bolaz ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ hauts-lagin nano eta mikrometrikoen egitura magnetikoa eta kristalizazio-prozesua aztertzen da. Atal honetan zehar plazaratuko den bezala, bolaz ehotako laginek, egitura kristalografiko amorfoaz gain, espin-beira kanonikoarekin bateragarri den egitura magnetikoa erakusten dute. Ondoren, laginak suberatu egin dira eta kristalizazio-prozesua aztertu da jarraian. Kristalizazio-prozesuaren hasieran, egitura amorfoak B2 erako kristal egiturara kristalizatzen du. Horrela, ehotze- eta suberaketa-tratamendu egokiak konbinatuz, tenperatura altuko B2 fasea askoz ere tenperatura baxuagoetan lor daitekeela erakusten da. Bolaz ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginek egitura amorfoa erakusten dute, eta ondorioz, lagin hauek ez dute transformazio martensitikorik jasaten. Neurketa magnetikoek bestalde, ehotako laginen egitura magnetikoa espin-beirazko egiturarekin bateragarriak direla adierazten dute. Jarraian, lagin hauen ordenamendua aztertzen da. Suberaketa-tenperatura igo ahala, erlaxazio-prozesu batekin batera B2-L2₁ ordenamendu-prozesua gertatzen da. Prozesu honekin lotuta, espansio termiko anomalo bat gertatzen da. Bi prozesu hauek ahalbideratuta, transformazio martensitikoa berreskuratzen da bolaz ehotako hauts-laginetan. Bukatzeko, hasierako soletako aleazioan eta bolaz ehotako hauts-laginetan efektu magnetokalorikoari lotutako hozte-ahalmen erlatiboaren balioak aztertzen dira, ehotze- eta suberaketa-prozesuen konbinazio egokiak erabiliz, hozte-sistema magnetikokdun aplikazioetan erabiliak izan daitezkeen Ni-Mn-In nanopartikulak sintetizatzea posible dela erakutsiz.

Laugarren atalean, Ni-Mn-Sn sistema aztertzen da. Aurreko ataleko emaitzak kontutan hartuz, ehotzea era kontrolatuago batean egin da lagin hauetan. Tratamendu termomekanikoen bidez lortutako mikroegitura ezberdinak era sistematiko batean aztertzen dira. Ehotako laginak suberatu ahala, inklusio ez magnetikoekin eta dislokazioekin lotutako tentsio-eremuak desargetu egiten dira, honek, asetasuneko-magnetizazioaren balio handitzen duelarik. Zehazki, Mn atomoen arteko mihizadura ferromagnetikoa izatetik antiferromagnetikoa izatera igarotzen da anti-fase mugen inguruan. Hauek propietate magnetikoetan eta asetasuneko-magnetizazioan eragiten dute. Berreskurapen honen ondorio da ere transformazio martensitikoa hedatzen den tenperatura-tarteak jasaten duen murrizketa. Atal honetan ikusiko den bezala, suberaketan zehar jasandako aldaketa hauek efektu magnetokalorikoa hobetzen dute. Azkenik, Ni-Mn-Sn sisteman burututako lan hau beste konposizio batzuetara hedatzen da, adibidez, Co-z dopatutako Ni-Mn-Sn laginera. Azken honetan ere, ehotako laginen efektu magnetokalorikoa aztertzen da. Lortutako emaitzek erakusten dutena da termomekanikoki eragindako mikroegituraren aldaketa dela Ni-Mn-Sn aleazioen propietate multifuntzionalak doitzeko modurik egokiena. Gainera, ehotze-prozesuan zehar eragindako mikroegituraren distortsioa, ^{119}Sn -MS espektroek erakusten duten osagai ez-magnetikorekin erlazionatuta dagoela ikusten da. Emaitza honek, akatsak transformazio martensitikoan duten ekarpena zenbatestea ahalbideratzen du. Azkenik, suberatutako laginekin alderatuz, ehotako Ni-Mn-Sn-Co aleazioetan lortzen den efektu magnetokalorikoak erakutse du nola, akatsak, propietate multifuntzionalak kaltzetetik haratago, hauek doitzeko erabili ahal direla.

Atal honen amaieran, ISOLDE (CERN)-en eginiko igorpenezko Mössbauer neurketen emaitzak azaltzen dira. Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}$) laginetan ^{119}Sn denez Mössbauer nukleo bakarra, aurreko atalean egindako azterketa ezin da Ni-Mn-In-ko sistemetara hedatu. Arazo honi aurre egiteko, igorpenezko Mössbauer neurketak egin dira ISOLDE-n (CERN), non aztergai diren laginak ioi erradiaktiboekin ezartzen diren. Esperimentu hauek IS578 proiektuarn baitan burutu dira. Horrela, azterturiko laginetan ^{57}Mn eta ^{119}In ioiak ezarri dira, ^{57}Fe eta ^{119}Sn igorpenezko Mössbauer neurketak burutzeko.

Neurketa hauek erakusten dutena da, inplantazioaren ondorioz eragiten diren tokiko tentsio eta esfortzuek (ezarpen-kaltea) maila atomikoko magnetismoa suntsitzen dutela. Horrela, eta ioi-ezarpenarekin erlazionatutako kaltea gutxitzeko, lagin hauek suberatu egin behar dira. Ioi-ezarpen osteko suberaketa eta tratamendu termikoen bidez, zunda atomoaren inguruko distortsioa berreskuratu daiteke. ISOLDE-n burututako tenplaketa esperimentuen atariko emaitzek erakusten duten bezala, tenperatura altuan ezartutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ laginak nitrogeno likidora tenplazten direnean osagai magnetiko handiago bat erakusten du. Ezarpen-kalteatenperatura altuetan, kaltearen berreskurapena ia bat-batekoa da, eta ondorioz, zunda atomoaren ingurunea askoz ere homogeneoagoa da. Hala ere, ^{57}Mn eta ^{119}In ioien erdibizitza-denbora laburra dela eta (1.42 eta 2.4 minutu, hurrenez hurren), inplantazio osteko suberaketak egitea ez da posible, minutu gutxiren buruan laginen aktibitatea ia nulua bihurtzen delako. Arazo hau erdibizitza-luzeko ioi erradioaktiboak erabiliz konpondu daiteke, hala nola, ^{119m}Sn eta ^{57}Co ioiak. Nukleo hauen erdibizitza 293

eta 271 egunekoa dira, hurrenez hurren. Horren ondorioz, posible da ioi-ezarpen osteko suberaketak burutzea, laginaren aktibitatearen galera adierazgarririk izan gabe. ^{119m}Sn ioiekin ezartutako Ni-Mn-Sn laginetatik ateratako behin-behineko ondorioek ikuspuntu honen baliogarritasuna frogatzen dute.

Azkeneko atalean, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-Ga sistemen hutsuneak aztertzen dira PALS teknikaren bidez. Ni-Fe-Ga aleazioaren kasuan gainera, hutsune-kontzentrazioaren eta transformazio martensitikoaren tenperaturaren arteko elazioa ere aztertzen da. Neurketa esperimetal guztiak Dentsitate-Funtzionalaren Teorian oinarritutako kalkulu teorikoekin alderatzen dira. Honekin lotuta, hasierako zatian DFT teoriaren zertzelada batzuk ematen dira. Gainera, positroiaren presentziak eragiten duen dentsitate elektronikoaren hazkundera modelizatzen duen gehikuntza-faktorearen parametrizazio ezberdinak ere aztertu dira. Zehazki, bost parametrizazio ezberdin aztertu dira Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, eta Ni-Fe-Ga aleazioetan.

Atal honetan ikusiko den bezala, neurketa esperimentalak hobekien aurreratu dituen gehikuntza-faktorearen parametrizazio egokiena Boronski-Niemen-en parametrizazioa da. Parametrizazio honen balioak eta emaitza esperimentalak konbinatuz, aztertutako aleazioetan ageri den hutsune mota, Ni hutsunea dela frogatzen da. Are gehiago, literaturako Ni-Mn-Ga PALS emaitza esperimenterik baliatuz, eztabaida Ni-Mn-Ga sistemetara ere hedatzen da. Ni-Mn-Ga aleazioetan gertatu ez bezala, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleazioek oso hutsune-kontzentrazio altuak erakusten dituzte. Gainera, hutsuneen kontzentrazioa ez da Ni-Mn-Ga aleazioetan bezain errez aldatzen eta tratamendu termikoen eragina ez da horren adierazgarria alezio haue-tan. Ni-Fe-Ga aleazioaren kasuan baina, transformazio martensitikoaren tenperaturaren aldaketaren eta hutsuneen bilakaeraren arteko erlazioa zuzena dela ikusten da. Tenplaketa- eta suberaketa-tratamenduak erabiliz, transformazio martensitikoak jasaten duen aldaketa (50 K-erainokoa) hutsuneen kontzentrazioarekin erlazionatzen da zuzenean. Bestalde, B2 edo $L2_1$ fasetik tenplatutako Ni-Fe-Ga laginen hutsune-kontzentrazioaren dinamikak ezberdinak direla frogatzen da. Emaitza hauek, transformazio martensitikoaren tenperaturaren doikuntzan hutsuneez duten garrantzia frogatzen dute.

Honekin lotuta, Hedayati *et al.*-ek lortutako emaitzak gezurtatzen dira. Hauek, Ni-Mn-Sn aleazioen transformazio martensitikoaren Sn atomoen hutsuneen kontzentrazioaren bidez alda daitezkeela baieztatzen dute. Hala ere ez dute Sn atomoen hutsuneen inongo froga esperimetalik plazaratzen. Tesi honetan Ni-Mn-Sn aleazioetan agertzen diren hutsuneak Ni atomoaren hutsuneak direla frogatzen da. Bestalde, hutsune hauen kontzentrazioa oso handia dela frogatzen da, edozein delarik lagin hauei egiten zaien suberaketa-tratamendua. Horrela, tratamendu bidez hutsuneak kontrolatzearen atazak ez dirudi eraginkorra denik Ni-Mn-Sn laginetan.

Bukatzeko, azkeneko atalean tesi honen ondorio nagusiak azaltzen dira eta atal bakoitzean lortutako emaitza eta ondorio aipagarrienak laburbiltzen dira

Eskerrak

“I want something good to die for, to make it beautiful to live.”
- Queens of the Stone Age, Go with the Flow

Lehenik eta behin, bost urte hauetan tesia aurrera eramaten lagundu didaten Jose Angel eta Fernando Plazaolari eman nahi dizkiet eskerrak, batez ere doktoretza egiteko aukera eman eta nigan konfidantza izatearren. Sekula ez dut ahaztuko eman didazuen aukera, horri esker bait nago gaur hemen. Eskerrik asko, benetan! Bestalde, ikerketa munduan emaniko lehen urrats hauetan eman didazuen laguntza ere eskertu nahi dizuet, baita ikerketa-eremutik kanpo erakutsi didazuen guztia ere. Mundu honetan murgiltzeko jakin behar denaren zati handi bat zuei esker ikasi dut.

Bigarrenik, eskerrak eman nahi dizkiet Aitziber Anakabe eta Nerea Otegiri ere, doktoretza egitearen zalantzak nituenean animoak eman eta saiatzeko esan zidatelako. Une horretan zin egin nion nire buruari, egunen batean tesiren bat egin eta bukatzen banuen, eskerretan agertuko zirela. Bestalde, hasiera batetik laborategian lagundu didaten David Merida, Estibaliz Legarra eta Eneko Axpe doktoreak (ea espaziotik noiz jeisten zaren...jajaja) ere eskertu nahi ditut, gaur egun laborategian dakidan dena zuek ereindako hazitik sortu delako. Zentzu honetan Jose Angeli ere esker bereziak eman nahi dizkiot, bere laguntza teknikoa izugarria izan baita!

También quiero agradecer a Iñaki Orue, Valentin Toyos y Jorge Feuchtwanger.

El valor añadido que tiene el trabajo desinteresado que habéis hecho (y hacéis) no tiene precio. Debería haber una figura correspondiente a la labor que hacéis, qué pena que las instituciones no lo sepan valorar. Garitari ere eskerrak eman nahi dizkiot zalantza garrantzitsu asko argitzen lagundu didalako. Itzalean egonik ere asko lagundu didazu. Ezin Elektrizitate eta Elektronika departamentuari eskerrak eman gabe gelditu. Oso departamentu atsegina izateaz gain, beti egon zarete niri laguntzeko prest, eta benetan eskertzen dut hori. Familia txiki bat dirudi eta hasiera batetik sentitu naiz departamentuaren parte. Pilar, a ti también te doy las gracias, aunque a veces la burocracia nos haya vuelto un poco loco a los dos... a ver cuando me paso otra vez para que me pagues...que se yo...las facturas de casa?! jajaj!

Que decir sobre el tridente de UPNA, Vicente Sánchez-Alarcos, Vicente Recarte e Iñaki, siempre dispuestos a echar una mano...y no una mano cualquiera, no, una mano eficaz. Vuestro apoyo ha sido vital para la consecución de esta tesis. Desde la acogida que me habéis hecho en vuestro laboratorio para realizar las muestras, hasta los debates científicos que hemos tenido, que sin duda han sido claves para indagar en la parte científica del trabajo realizado. Sois muy buena gente y sabéis muchísimo. Os agradezco todo lo que me habéis aportado. No me quiero de olvidar de Javier López García (todavía nos queda faena que cerrar), Jesus (pisha), Silvia Larumbe y José Alberto Velamazán. Ciertamente vuestra contribución ha sido clave para la interpretación de los resultados.

Eskerrak eman nahi dizkiet Raúl Vera (ho aconsegurem), David Brizuela, Ibon Alonso, Iñaki Garay, Oscar Ecenarro, Ruth Lazkoz, Idoia, Asier Eiguren, Gabriel, Jon Sáenz eta Josu Martinez Perdiguero irakasleei ere, dozentziako lehen klaseak emateko aukera eskaintzearen. Esperientzia bikaina izan da, eta irakasgaiaren parte aktibo sentiarazi nauzue beti. Eskerrik asko! Eskerrak (eta animoak) Aritz Leonardori ere, lan izugarria egiten duzu gauza guzti horien ardura hartuz!!!

On the other hand, I would like to specially thank the eMS-collaboration. It's been a while since I met you all at CERN. Some people are not longer within the collaboration but I still considered them as members. In this sense, I would like to thank Torben for all the given support, both from scientific and personal point of view. It was a pleasure to share the live with you, Cristina and Sofía in Champ FFUSSY! I really miss these days ("lately, you've been living on the outside lane..."). Additionally, I would like to specially thank Haraldur Palle Gunnlaugsson, Roberto Mantovan, Karl Johnston, Deena Daido and Hilary, that along with senior members, are the main kernel of the collaboration. You make this collaboration to be possible. Additionally, many thanks to Juliana Schell for your constant disposition. It goes without seeing that I also have in mind the remaining members that I had the pleasure of meeting; Sveinn and Yury (it was a nice walk in Alps), Aitana, Petko, Mehluli, Krish, Vanthini, Dimitri, Bing, Hafidi, Andrei, Radjeep, Kimara, Gerrard, Guido, Emil, Adelegh, Lino Guillerme, and many others that for sure I forget to mention. It was a pleasure to share with you the good and hard times, specially with the beloved Rubidium 0_o Looking forward to see you all again at WEMS2019 in Bilbao!

Arlo zientifikoa alde batera utzita, arlo pertsonalean ezinbestekoak izan diren pertsonak aipatu nahi nituzke jarraian. Zentzu honetan, nola ez, GNT-tik hasi be-

harra daukat. Besarkada bero eta handi bat eman nahi diet bere sortzaile izan diren Joanes, Ekhi (ikaskide eta lagunak biak), Jokin (profesor en mejico), Asier (arraunien ia noz guezan galdetzen dotza Perez-ek ondiok) eta Julen Simon (Vol Damn! eta filosofia) kideei, baita gerora gehitzen joan diren eta inguruan ibili diren guztiei ere; Mattin (bukatu behingoz poster hori dedio), Iñigo (barru), Peio (hurrengokue zu, ikusikozu. Eurre), Jon (maitasunezko txalo bat zuretzat), Haritz (zeamako ure), Iagoba Apellaniz (ñaaaaak) Ibai Aedo, Aitzol eta Julen Getari (nun lagaek txakolin botila?). Badakit honek betiko topikoa dirudiela baina benetan, oso garrantzitsuak izan zarete denbora guzti honetan. Espero dut betirako lagun talde bat izatea, “ez dadila haria eten”.

Ezin aipatu gabe utzi goizetako kafe ordua posible egin duzuen guztiak; Luis Elcoro, Josu Igartua, Josu Ortega, Irene Urcelay, Raúl, Jon Sáenz, Estibaliz, Iñigo Etxebarria, Jon Urrestilla, Alan... Eskerrak Fisika Apikatua II eta Materia Kondentsatuko departamentuko irakasle eta kideei ere. Departamentukoa izan ez arren etxean bezala sentiarazi nauzuelako. Bestalde, unibertsitatean daramadan denboran zehar zuen jakintza irakasten ibili zareten irakasleak ere eskertu nahi ditut, zuek egindako lanagatik heldu naiz eta orain nagoen tokira.

Bestalde, bekadromotik igaro direnak aipatu nahi nituzke, oso momentu onak igaro ditut bertan. Egia da leiho bat edukiko bagenu ba beno, erosoagoa izango zela (borrrkak aurrera darrai, ez etsi). Besarka bat denoi; Luca, Anabel, Jorge, Irati, Maite, Bea, Olaia, Edu, Eneko Garaio (pipertermia) eta beno...Chernenkoren troparen baitan etorri diren milioika eta milioika kideei ere :). Departamentu honetan ezagututako asko ere agurtu nahi nituzke, hala nola, Iván Aseguinolaza, Lulu, Estibaliz Asua, Raquel Justo, Inari, Libe, Popi, Mireia, Salazar, Josu Jugo, Nerea Zabala, Javi Etxanobe, Amparo Varona, Juan Mari Collantes, Alfredo, Manu, Patricia, Malu, Javi Alonso Massa ta Hamilton, Andoni, Katarina...eta aipatu gabe gelditzen direnak ere. Doktoretzan zehar ezagutu ditudan beste departamentu batzuetako doktoretza-ikasleak ere aipatu nahi ditut; Pablo (no olvidaré el momentazo en la antecima de Mont Blanc, abrazados, cuando vimos que lo que llevabamos planteando desde hace mucho tiempo, se iba a convertir en realidad. Fuiste un compañero de cordada excelente, amigo!), Borja, Laura, Santi (eskerrikasko Meteociel zer den erakustearren), Joao, Iker, Unai

Azkenik, Ane neskalagunari ere eman nahi dizkiot eskerrak. Bai, neskalaguna da bai, baina nik doktoretza bukatu izanaren merituaren zati bat berea ere bada, goizetan ohean “ardi zaharrak” bezala botata egotetik, eskutik heldu eta ni jaikitsera bultzatu nauelako. Ez dut uste unibertsitatera horren goiz helduko nintzatekeenik beragatik izango ez balitz. Amaitzeko, nire attetxo, arrebie, Antton eta Lur ere aipatu gure duaz. Batez be atte, zuk eta Amatzok hasi eta hezi doztezue, eta dana emon dozue nik guzti hau ein ahal izeteko. Oihantxu eta Antton, zuei be bai, familiako momentu zalletan hor egotiarren eta eukin dozuen dana emotiarren. Zuei seiroi eskeinite due lan hau, Maitte zattueta!

Argitalpenen Zerrenda

Tesi hau sorburu izan duten artikuluak ondorengoak dira:

2. Atala: Prozedura Esperimentala

1. **I. Unzueta**, N. Zabala, V. Marín-Borrás, V. Munõz-Sanjosé, J. A. García, F. Plazaola
Observation of a Charge Delocalization from Se Vacancies in Bi₂Se₃: A Positron Annihilation Study of Native Defects,
[Physical Review B **94**, 014117 \(2016\)](#).

3. Atala: Ni-Mn-In Hauts Laginen Kristalizazioaren Dinamika

2. S. Larumbe, **I. Unzueta**, V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. A. García, F. Plazaola
Low Temperature Magnetic Properties of a Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ Ball-Milled Metamagnetic Shape Memory Alloy,
[Journal of Non-Crystalline Solids **447** 16 \(2016\)](#)
3. V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, S. Larumbe, R. Caballero-Flores, **I. Unzueta**, J. A. García, F. Plazaola, J. A. Rodríguez-Velamazán

Mechanically Induced Disorder and Crystallization Process in Ni-Mn-In Ball-Milled Alloys,
Journal of Alloys and Compounds **689** 983 (2016)

4. Atala: Tokiko Tentsioen Eragina Ni-Mn-Sn Aleazioen TM-an

4. I. Unzueta, J. López-García, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. A. Rodríguez-Velamazán, J. S. Garitaonandia, J. A. García, F. Plazaola
¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy for Assessing the Local Stress and Defect State Towards the Tuning of Ni-Mn-Sn Alloys,
Applied Physics Letters **110**, 181908 (2017)
5. J. López-García, I. I. Unzueta, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. A. Rodríguez-Velamazán, J. A. García, F. Plazaola
Correlation Between Defects and Magneto-Structural Properties in Ni-Mn-Sn Metamagnetic Shape Memory Alloys,
Intermetallics **94**, 133 (2018)
6. I. Unzueta, J. López-García, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. A. Rodríguez-Velamazán, J. S. Garitaonandia, J. A. García, F. Plazaola
¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy in the Study of Metamagnetic Shape Memory Alloys,
Hyperfine Interactions **239**, 34 (2018)
7. V. Sánchez-Alarcos, J. López-García, I. Unzueta, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. Beato-López, J. A. García, F. Plazaola, J. A. Rodríguez-Velamazán
Magnetocaloric Effect Enhancement Driven by Intrinsic Defects in a Ni₄₅Co₅Mn₃₅Sn₁₅ Alloy,
Journal of Alloys and Compounds **774**, 586 (2019)

5. Atala: Hutsuneak Ni-Mn-Z eta Ni-Fe-Ga Aleazioetan

8. I. Unzueta, D. Alonso de R-Lorente, E. Cesari, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. A. García, F. Plazaola,
Experimental Observation of Vacancy Assisted Martensitic Transformation shift in Ni-Fe-Ga alloys,
Physical Review Letters **122**, 165701 (2019)
9. I. Unzueta, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, N. Zabala, J. A. García, F. Plazaola
Identification of a Ni-Vacancy Defect in Ni-Mn-Z (Z = Ga, Sn, In): An experimental and DFT Positron Annihilation Study,
Physical Review B **99**, 064108 (2019)

Tesiarekin erlazionatutako beste argitalpen batzuk:

10. A. M. Gerami, K. Johnston, H. P. Gunnlaugsson, K. Nomura, R. Mantovan, H. Masenda, Y. A. Matveyev, T. E. Mølholt, M. Ncube, S. Shayestehaminzadeh, **I. Unzueta**, H. P. Gislason, P. B. Krastev, G. Langouche, D. Naidoo, S. Olafsson, ISOLDE Collaboration, *⁵⁷Fe Emission Mössbauer Spectroscopy Following Dilute Implantation ⁵⁷Mn into In₂O₃*, **Hyperfine Interactions** **237** 75 (2016).
11. P. B. Krastev, H. P. Gunnlaugsson, K. Nomura, V. Adoons, A. M. Gerami, K. Johnston, M. Ncube, R. Mantovan, H. Masenda, Y. A. Matveyev, T. E. Mølholt, **I. Unzueta**, K. Bharuth-Ram, H. Gislason, G. Langouche, D. Naidoo, S. Olafsson, ISOLDE Collaboration, *⁵⁷Fe Emission Mössbauer Study on Gd₃Ga₅O₁₂ Implanted with Dilute ⁵⁷Mn*, **Hyperfine Interactions** **237** 37 (2016).
12. T. E. Mølholt, H. P. Gunnlaugsson, K. Johnston, R. Mantovan, J. Röder, V. Adoons, A. M. Gerami, H. Masenda, Y. A. Matveyev, M. Ncube, **I. Unzueta**, K. Bharuth-Ram, H. P. Gislason, P. B. Krastev, G. Langouche, D. Naidoo, S. Olafsson, A. Zenkevich, ISOLDE Collaboration, *Charge States and Lattice Sites of Dilute Implanted Sn in ZnO*, **Journal of Physics: Condensed Matter** **29** 15 (2017)
13. B. Qia, H. P. Gunnlaugsson, A. M. Gerami, H. P. Gislason, S. Olafsson, F. Magnusa, T. E. Mølholt, H. Masenda, Aitana Tarazaga Martín-Luengo, A. Bonanni, P. B. Krastev, V. Masondo, **I. Unzueta**, K. Bharuth-Ram, K. Johnston, D. Naidoo, J. Schell, P. Schaaf, ISOLDE Collaboration, *⁵⁷Fe Mössbauer Study of Epitaxial TiN Thin Film Grown on Mg (100) by Magnetron Sputtering*, **Applied Surface Science** **464** 682 (2019)

Irudien Zerrenda

1.1	X_2YZ Heusler aleazioen $L2_1$ kristal-egitura	2
1.2	TM-aren histeresiaren irudi eskematikoa	4
1.3	DSC eta $M(T)$ neurketetako T_{TM} eta T_c temperaturak	5
1.4	Ni-Fe-Ga aleazioen kristal-egiturak	7
1.5	Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Ga aleazioen egituren fase-diagrama, baita magnetikoa ere	9
1.6	Transformazio martensitikoarekin lotutako propietate multifuntzionalak	11
2.1	Edmund Bühler MAM-1 arku elektrikozko fusioko-labea	18
2.2	Agata morteroa, PM400 bola-errotatua planetarioa eta Emax	19
2.3	Mila 5000 labeko tratamendu isoterma eta isokronoak	22
2.4	APM TM Khantal hodia, DN40 CF bridara moldatua	24
2.5	FUPOG Labearen Osagarrien Irudia	25
2.6	FUPOG labearen lagin-euskarria eta pieza islatzailea	26
2.7	Amaierako presioa, hasierako presioaren funtzio	27
2.8	Temperatura altuko FUPOG suberaketa-labearen irudia	27
2.9	DSC termograma eta TA Q2000 Tresneria	28
2.10	Ekorketako Mikroskopia Elektronikoa SEM	30
2.11	SQUID eta VSM magnetometroak	31
2.12	Hautsen neutroi-difrakzio espektroak egoera FM eta PM-an	34
2.13	Xurgapen eta igorpen erresonante nuklearraren prozesua	36

2.14	Mössbauer neurketa baten denbora-sekuentzia	39
2.15	Aldakuntza isomerikoak energia-mailetan duen eragina	40
2.16	Elkarrekintza kuadrupolar elektrikoa	41
2.17	Anizkoizketa magnetikoa: seikotea	42
2.18	^{119}In , $^{119\text{m}}\text{Sn}$ eta ^{57}Mn nukleoen desintegrazio-eskema	44
2.19	ISOLDE instalazioaren banaketa-eskema	46
2.20	Huts altuko ezarpen-ganberaren irudia	47
2.21	Estalkien eta eMS neurketak burutzeko tresneriaren irudia	49
2.22	PPAD-aren zeharkako ikuspegia eta irudia	51
2.23	Lineaz kanpoko eMS espektrometroaren elektronikaren irudi eskematikoa	52
2.24	eMS neurketak burutzeko <i>off-line</i> tresneria	53
2.25	^{22}Na isotopoaren desintegrazio eskema eta positroiaren igorpen-espektroa	54
2.26	Positroiaren sorreraren eta deuseztapenaren diagrama	59
2.27	Kointzidentziako PALS espektrometro baten diagrama eta lagin-iturriaren antolaketa	61
2.28	PALS espektro esperimental baten adibidea	62
2.29	Iturri- eta hondo-zuzenketa osteko PALS espektroa	63
2.30	Hodi fotobiderkatzaile baten osagaien zeharkako ikuspegia	63
2.31	PALS espektrometroaren diagrama elektronikoa	64
2.32	PALS espektrometroaren kriostatoa eta lagin-euskarria	65
2.33	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) laginen DSC neurketak	68
2.34	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ laginen DSC eta $M(T)$ neurketak	68
3.1	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren DSC eta $M(T)$ neurketak	72
3.2	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ hauts-laginen SEM eta TEM mikrografien irudiak . . .	73
3.3	In_{16-10} eta In_{16-40} laginen DSC neurketak	75
3.4	In_{16-40} laginaren XRD neurketak	76
3.5	In_{16-10} eta In_{16-40} laginen ZFC/FC/FH kurbak	77
3.6	5 K-etara neurtutako In_{16-40} eta suberatutako In_{16-40} laginaren his- teresi zikloak	78
3.7	In_{16-40} laginaren $M(T)$ kurbak	80
3.8	In_{16-40} laginean, suzeptibilitatearen alde errearen temperaturaren mendekotasuuna	80
3.9	In_{16-40} laginaren Almeida-Thouless legearen doiketa	82
3.10	In_{16-40} laginaren <i>In-situ</i> PND neurketak	83
3.11	In_{16-40} laginean, (111) islapenaren integratutako intentsitatearen ten- peraturarekiko bilakaera	84
3.12	In_{16-40} laginean, 538 K, 630 K eta 1170 K-etara neurtutako PND difraktogramak	85
3.13	Mikroesfortzuen, kristal-tamainaren eta sare-parametroaren bilakaera suberatutako In_{16-40} laginean	86
3.14	In_{16-40} laginean 175 - 275 K tartean neurtutako $M(H)$ kurbak	88
3.15	Berretzaile kritikoen doiketak	89

3.16	$\mu_0 H$ -ren funtzio, In_{16-40} laginean neurtutako $M(T)$ kurbak	91
3.17	In_{16-40} eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ <i>bulk</i> laginen efektu magnetokalorikoa	92
4.1	EL eta S673 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginen neurketa magnetikoak	97
4.2	EL eta suberatutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginen DSC neurketak	98
4.3	EL eta suberatutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginen giro-tenperaturako XRD neurketak	99
4.4	ΔT , ale-tamaina eta barne esfortzuen arteko erlazioa	100
4.5	EL eta S673 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginen PND neurketak	101
4.6	Ni-Mn-Sn aleazioen kristal-egituraren irudia	102
4.7	^{119}Sn -MSespektroak	104
4.8	Anti-fase muga baten irudikapena	105
4.9	EL-ren ta suberatutako laginen 10 K-etako $M(H)$ kurbak	107
4.10	M_s , P_{eff} eta barne esfortzuen arteko erlazioa	108
4.11	Suberaketa-tenperaturarekiko T_0 eta ΔT -ren bilakaerak	109
4.12	ΔT , I_s eta barne tentsioen arteko erlazioa	110
4.13	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginen ^{119}Sn -MS espektroak	112
4.14	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren $M(T)$ eta $M(H)$ neurketak	114
4.15	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginen PND difraktogramak	115
4.16	$\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS laginetako efektu magnetokalorikoa	117
4.17	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginen $M(T)$ kurbak	120
4.18	^{57}Fe eta ^{119}Sn eMS neurketak $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ laginean	121
4.19	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren ^{57}Fe -eMS espektroak	122
4.20	Igorpenezko eta transmisiozko Mössbauer neurketen alderaketa	124
5.1	Sn_x laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ balio esperimentalak	136
5.2	In_x laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ balio esperimentalak	137
5.3	Austenita eta martensita faseen irudikapen eskematikoak	140
5.4	Positroi-bizidenbora teorikoen balioak Sn_x laginetan	141
5.5	Positroi-bizidenbora teorikoen balioak In_x laginetan	142
5.6	Kalkulatutako positroi-dentsitatea	143
5.7	PALS teknikaren sentikortasuna	149
5.8	Sn_x eta In_x laginetan estimatutako $C_v(\bar{\tau})$ erlazioa	150
5.9	AQ egoerako eta suberatutako Sn_{13} DSC kurbak	151
5.10	$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ -ren T_{TM} -aren bilakaera T_q -ren funtzio	153
5.11	Q873 eta Q1173 laginen DSC kurbak	154
5.12	Lagin guztientzako T_{TM} -ren T_1 -rekiko bilakaera	155
5.13	PALS emaitza $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioan	155
5.14	Ni-Fe-Ga aleazioen austenita eta martensita egiturak	156
5.15	$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ -n, teorikoki kalkulatutako positroi-bizidenboren emaitzak	157
5.16	C_v^{Ni} eta T_1 -ren erlazioa $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ -n	160
5.17	T_{TM} eta $\bar{\tau}$ -ren arteko erlazioa $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ -n	161
5.18	T_{TM} eta C_v^{Ni} -ren arteko erlazioa $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ -n	161

Taulen Zerrenda

2.1	^{119}Sn Mössbauer nukleoaren parametro aipagarrienak	44
2.2	Aztertutako laginen T_{TM} eta T_c temperaturak	67
4.1	EL eta suberatutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginen tenperatura bereizgarriak	98
4.2	PND neurketetatik lortutako okupazioak eta momentu magnetikoak .	103
4.3	^{119}Sn -MS espektroak doitzetik lortutako parametro ezberdinen balioak	105
4.4	Momentu magnetikoen balioak $\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS aleazioentzat .	116
5.1	Kalkulu teorikoetan erabilitako datu kristalografikoak	138
5.2	Ni_2MnGa -en kalkulu teorikoetan erabilitako parametroak	146
5.3	Sn_x eta In_x laginetan $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturako positroi-bizidenborak	148
5.4	Kalkulu teorikoetan erabilitako parametroak, eta positroi-bizidenboraren emaitzak	158

Laburtzapenak

APB Anti-fase Mugak

AQ Tenplatu Landugabe Egoera

DSC Ekorketa Diferentzialeko Kalorimetria

eMS Igorpeneko Mössbauer Espektroskopia

FC Eremu-Hoztea

FH Eremu-Berotzea

MS Mössbauer Espektroskopia

PALS Positroi-Deuseztapen Bizidenboren Espektroskopia

PND Hautsen Neutroi-Difrakzioa

RKKY Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida

SEM Ekorketako Mikroskopio Elektronikoa

¹¹⁹**Sn-MS** ¹¹⁹Sn Mössbauer Espektroskopia

SQUID Interferentzia Kuantikoko Gailu Supereroalea

TEM Transmisiozko Mikroskopia Elektronikoa

TM Transformazio Martensitikoa

VSM Lagin Dardarkorreko Magnetometroa

XRD X Izpien Difrakzioa

ZFC Eremu Gabeko Hoztea

I_s Singlete Osagaiaren Intentsitatea

T_{TM} TM-aren Tenperatura

T_i Suberaketa-Isokronoaren Tenperatura Maximoa

$\bar{\tau}$ Positroien Batezbesteko Bizidenbora

*L^AT_EX-eko euskarazko hiztegiarekin izandako arazoengatik,
hitz batzuen silaba-banaketa ez da behar den bezala gelditu lerro-aldaketa batzuetan.*

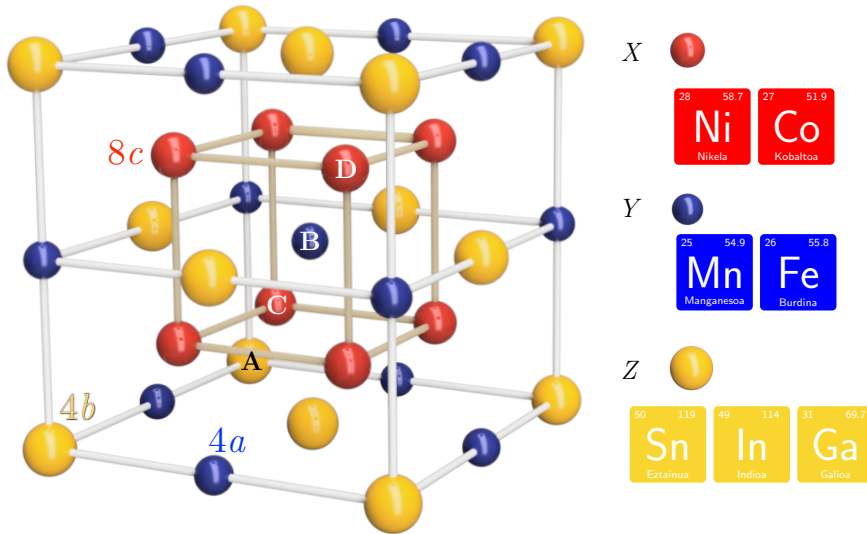
MATERIAL funtzionalek (material aktibo edo adimendun bezala ere ezagutzen direnak), kanpoko estimulu baten funtzio, erantzun jakin bat erakusten duten materialak dira. Erantzun hori zehazki, teknologikoki adierazgarria den magnitude batek jasaten duen aldaketa da [1]. Guzti honen ondorioz, material hauek propietate multifuntzional anitzak erakusten dituzte. Propietate interesgarrien artean, ferroelekttrizitatea, termoelekttrizitatea, piezoelekttrizitatea eta forma-oroimendun propietateak aipa daitezke. Multifuntzionalitate honen ondorioz, material aktiboek aplikazio potentzialen garapena ahalbideratzen dute eremu ezeberdin askotan, adibidez, fase-trantsiziodun materialetan, sentsoare eta eragile bezalako material magnetoestriktibo eta elektroestriktiboetan, baita estaldura funtzional moderno zein geruza meheen eremuetan ere [2, 3, 4]. Testuinguru honetan, propietate multifuntzional anitzak erakusten dituzten materialen ikerketa eta garapena geroz eta garrantzi handiagoa hartzen ari da azken urteotan, gehienbat, materialen zientziaren aurrerapenean erdietsi duten garrantzia dela eta.

Honekin lotuta, Heusler konposatuek berebiziko ospea hartu dute hainbat ikerketa eremu garaikidetan. Konposatu hauen egitura elektronikoaren malgutasuna dela eta [5], aplikazio potentzial anitzak ahalbideratzen dituzte erdieroale, supereroale eta material magneto-mekanikoen eremuetan, baita material termoelektriko zein espintronikarako materialen eremuetan ere [6, 7]. Bestalde, Ni-Mn-Sb aleazioetan beha-

turiko erdi-metal ferromagnetismoaren aurkikuntzatik, baita Ni_2MnGa [8] aleazioetan behatutako forma-oroimendun efektuagatik ere, Heusler aleazioen ikerketa geroz eta garrantzi handiagoa hartzen ari da alde teoriko zein esperimentaletik [9].

1.1 Heusler Aleazioen Egitura

Heusler aleazioak Fritz Heusler ikerlariak aurkitu zituen 1903. urtean. Fritz Heusler-ek, Cu_2MnAl aleazioak material ferromagnetiko bezala jokatzeko zuela ikusi zuen, nahiz eta aleazio honen osagai bat bera ere ez izan ferromagnetikoa bere egoera puruan [10]. Gaur egun, Heusler konposatu bezala ezagutzen den familiak 1000 konposatutik gora barnebiltzen ditu. Heusler konposatuak, X_2YZ adierazpen orokorreko definitutako aleazio intermetaliko, ternario eta magnetikoak dira¹. X eta Y trantsizio metalak dira eta Z aldiz, taula periodikoko IIIA (13), IVA (14) eta VA (15) taldeetako elementua [5].



1.1 Irudia: X_2YZ Heusler aleazioen L_{21} kristal-egitura. Tesi honetan zehar erabilitako X, Y eta Z elementuak Ni, Co, Mn, Fe, Sn, In eta Ga elementuak izan dira.

1.1 Irudian ikus daitekeen bezala, Heusler aleazioen L_{21} kristal-egitura ($Fm\bar{3}m$, talde espazial zk. 225) lau aurpegi zentratutako lau egitura kubiko ezberdinez osatua dago, non atomoak A(0,0,0), B(1/2,1/2,1/2), C(1/4,1/4,1/4) eta D(3/4,3/4,3/4)

¹ XYZ notazioaz adierazitako konposatu intermetaliko eta ternarioak erdi-Heusler aleazio bezala ezagutzen dira

posizioetan kokatzen diren. Aleazio estekiometriko ordenatuetan, A, B, C eta D posizioak Z, Y, X eta X elementuek betetzen dituzte, hurrenez hurren. Beste era batera esanda, X atomoek 8c Wyckoff posizioak okupatzen dituzte (C eta D), eta Y eta Z elementuek aldiz 4a (B) eta 4b (A) Wyckoff posizioak, hurrenez hurren. Hala ere, guztiz ordenaturiko Heusler aleazioak lortzea ez da beti posible izaten eta praktikan, aleazio hauetan beti dago desordena-graduren bat. Adibidez, X elementuak bere jatorrizko posizioetan egonik, desordena, Y eta Z atomoen artean gertatzen bada, L2₁ kristal-egitura B2 delako egiturara aldatzen da ($Pm\bar{3}m$, talde espazial zk. N^o 221). Bestalde, X, Y eta Z elementu guztiak ausaz kokaturik badaude, A2 erako kristal-egitura osatzen dute ($Im\bar{3}m$ talde espazial zk. 229) [11]. B2 eta A2 faseak tenperatura altuko faseak dira.

Aipaturiko egitura hauetaz gain, Heusler konposatu batzuek transformazio martensitikoa (TM) deritzon fase-transformazioa ere jasaten dute, eta ondorioz, beste egitura kristalografiko bat ere erakusten dute tenperatura baxuagoetan. Gainera, fase-transformazio hau da Heusler aleazioen propietate multifuntzionalak ahalbideratzen dituen fenomeno. Heusler aleazio jakin hauek erakusten duten magnetoegiturako mihizadura dela eta, egiturazko aldaketak maiz aldaketa magnetikoekin batera gertatzen dira. Mihizadura honek egiturazko propietateen eta propietate magnetikoen aldibereko eraldaketa ahalbideratzen du, eta ondorioz, honekin loturiko propietate multifuntzionalena ere bai.

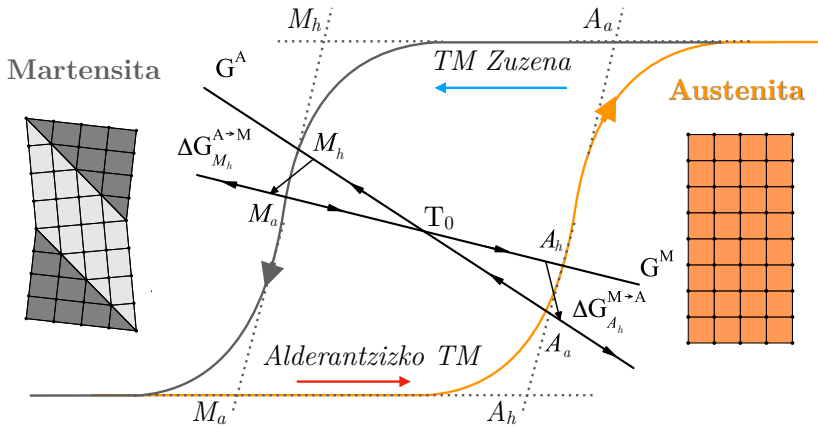
1.2 Transformazio Martensitikoa Heusler Aleazioetan

TM-a lehen ordenako solido-solido fase-transformazio bat da. Transformazio hau, simetria altuko egitura kubikoaren (austenita) eta simetria baxuagoko martensita fasearen artean gertatzen da. Lehen ordenako fase-transformazioa izaki, martensita eta austenita faseak aldi berean existitzen dira TM-an zehar. Desordenamendu prozesuetan ez bezala, TM-a ebakidura-mekanismoen (zizailadura) bidez gertatzen da. TM-a sarearen deformazio gisa ulertu daiteke, non kristala osatzen duten atomoak koletiboki mugitzen diren inongo difusio-prozesu gabe [12]. Izatez, TM-ak dirauen bitartean ez da irispide luzeko atomoen desplazamendurik gertatzen. TM-a ahalbideratzen duen indar eragilea propietate elektronikoetan dago oinarritua, eta bere jatorri mikroskopikoa Jan-Teller desdoblamenduaren mekanismoaren bitartez azaltzen da [13, 14]. Hala ere, TM-a ahalbideratzen duen oinarritzko mekanismoa energia askean oinarrituriko azterketa fenomenologikoen bitartez azaldu ohi da.

Demagun austenita eta martensita faseei dagokien Gibss-en energia askeen funtzioak² (G^M eta G^A hurrenez hurren) tenperaturarekiko funtzio beherakorrak direla [15]. 1.2 Irudian ikus daitekeen bezala, bi kurba hauen elkargunean oreka termodinamikoa

² $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ non ΔH eta ΔS entalpia eta entropia-aldaketak diren

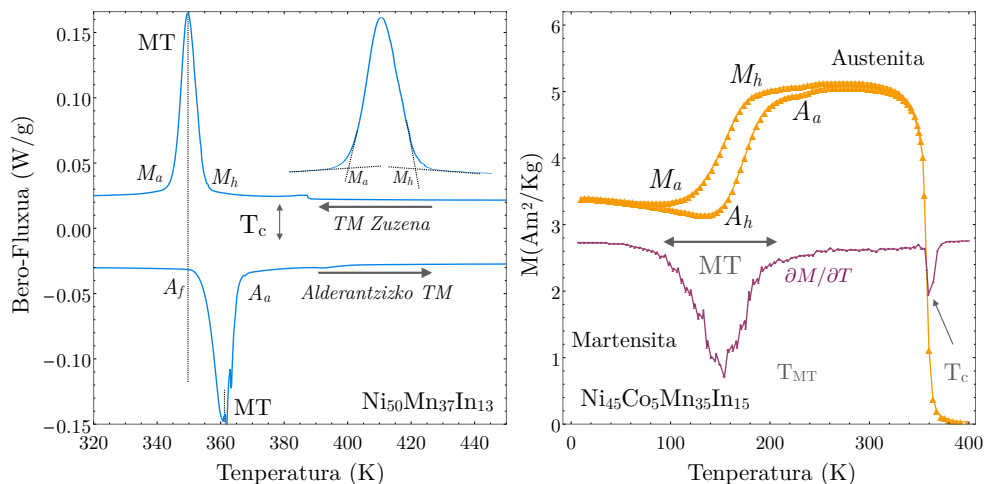
lortzen da. Ondorioz, austenitaren eta martensitaren Gibbs-en energia askeen arteko diferentzia nulua da. Puntu honi, T_0 oreka-temperatura deritzo. 1.2 Irudian erakusten den bezala, $T < T_0$ temperaturretarako, martensita fasea da energetikoki mesedegarriena den fasea. Aldiz, $T > T_0$ temperaturretarako, austenita da termodinamikoki mesedegarriena den fasea. Horrela, temperaturaren eta TM-an parte hartzen duten indar eragileen arabera ($\Delta G_{A_s}^{M \rightarrow A}$ eta $\Delta G_{M_s}^{A \rightarrow M}$), austenita fasea martensita fasera eralda daiteke, eta alderantziz.



1.2 Irudia: TM-aren histeresiaren irudi eskematikoa. Lerro gris eta laranja-jek hozte- eta berotze-prozesuak adierazten dituzte, hurrenez hurren. Austenita hasiera- eta austenita amaiera-temperaturak, A_h eta A_a bezala adierazten dira. Martensita hasiera- eta martensita amaiera-temperaturak aldiz, M_h eta M_a bezala adierazten dira.

TM-aren propietate bereizgarriena transformazioak erakusten duen histeresia da, honek magnitude fisiko askoren portamoldea ere baldintzatzen duelarik. Aipatzekoak dira adibidez, erresistibitateak, magnetizazioak, eroankortasun elektrikoak eta transformazioarekin lotutako bero-fluxuak temperaturarekiko erakusten duten histeresia. Efektu hau 1.2 Irudian ikus daiteke. Temperatura jaitsi ahala, austenita fasea martensitara eraldatzen hasten da M_h temperaturatik behera (martensitaren hasiera-temperatura). Transformazioak dirauen bitartean, bi faseen arteko koexistentzia dago. Azkenik, M_a temperaturan (martensitaren amaiera-temperatura), lagin guztia martensita fasean aurkitzen da. Hozte-prozesu batean zehar gertatzen den TM-a, zuzeneko TM bezala ezagutzen da. Bestalde, alderantzizko TM-an (hau da, beroketa prozesu batean zehar), martensita fasea austenita fasera eraldatzen hasten da A_h temperaturan. Alderantzizko TM-an, lagin guztia austenita fasean dagoenean (A_a temperaturan) bukatzen da. Ondorioz, TM-aren histeresia, A_h eta M_a temperaturen arteko diferentziaz kalkula daiteke. Aurretiaz esan bezala, magnitude fisiko ezberdinek TM-an zehar jasaten duten aldaketak aztertuz, TM-aren temperatura bereizgarri ezaugarritu daitezke.

Testuinguru honetan, ekorketa diferenzial bidezko neurketa kalorimetrikoak (DSC) eta neurketa magnetikoak dira gehien erabili ohi direnak TM-a ezaugarritzeko. Alde



1.3 Irudia: DSC eta $M(T)$ neurketek TM-an zehar erakusten duten ohiko portoldea. Ezkerreko irudian ageri den bezala, neurketa magnetikoen bitartez T_c eta T_{TM} temperaturak ezugarritu daitezke. Eskuin aldeko irudian, DSC neuketetan ikusten diren gailur exotermiko eta endotermikoak identifikatuz, T_c eta T_{TM} temperaturak zehaztu daitezke.

batetik, DSC neurketen bitartez, Ni-oinarridun Heusler aleazioen temperatura bereizgarriak ezaugarritu daitezke. Temperatura hauek, TM-ari dagokion temperatura eta trantsizio-magnetikoari dagokion temperaturak dira, T_{TM} eta T_c , hurrenez hurren. 1.3 Irudiko ezker aldean ikusi daitezkeen gailur exotermiko eta endotermiko handiak, TM-arekin daude lotuta. Gailur exotermikoa TM zuzenarekin dago erlazionatuta, eta gailur endotermikoa aldiz, alderantzizko TM-arekin. Gailur hauetatik TM-aren temperatura bereizgarriak kalkula daitezke. 1.3 Irudiaren goiko zatian ageri den bezala, transformazioaren hasieran irudikatzen diren lerro tangentzialen arteko ebakidurek zehazten dituzte transformazioaren hasiera eta amaiera temperaturak. Bestalde, 490 K inguruan ikus daiteken hondoko marraren aldaketak (λ erako gailurra), T_c temperatura adierazten du. Temperatura hau egitura ferromagnetiko eta paramagnetikoen artean gertatzen den trantsizio magnetikoari dagokio.

Lehenago esan bezala, neurketa magnetikoak maiz erabiltzen dira TM-aren ezaugarritzerako ere, are gehiago DSC-ak ekortu ezin dituen tenperatu baxuetako trantsizioak aztertzeko. $M(T)$ -ari dagokion ZFC-FC-FH termomagnetizazio ohiko kurbak 1.3 Irudiko eskuin aldean ikus daitezke. Sekuentzia honen helburua egiturazko trantsizio zein trantsizio magnetikoak hautematea da. Neurketa hasi orduko, lagina posiblea den tenperaturarik baxuenera eramaten da (≈ 5 K) eremu magnetikorik aplikatu gabe (ZFC egoera). Ondoren, eremu magnetiko txiki bat aplikatu ostean (0.01 T adibidez), temperatura igo ahala magnetizazioa neurtzen da (ZFC kurba). Goreneko tenperaturara heldu ostean temperatura jaisten da berriro baina eremu magnetikoa kendu gabe (FC kurba). Bukatzeko, azkeneko kurba bat neurtzen da, non eremu magnetikoa bere horretan utziz, magnetizazioa neurtzen den temperatura

handitu ahala (FH). FC-FH kurben arteko histeresirik badago, egiturazko trantsizio bat gertatu delaren seinale izango da (tesian aztertu denarekin erlazioan, TM-a) [16]. Izatez, 1.3 Irudian magnetizazioak 100-200 K temperatura tartean erakusten duen histeresia, TM-arekin lotuta dago. Bestalde, 3. Atallean ikusiko den bezala, ZFC eta FC kurben portamolde ezberdin batek mihiztadura antiferromagnetikoen presentzia adierazi dezake [16]. Azkenik, magnetizazioak ≈ 390 K-etan jasaten duen bat-bateko jaitsierak T_c -a adierazten du.

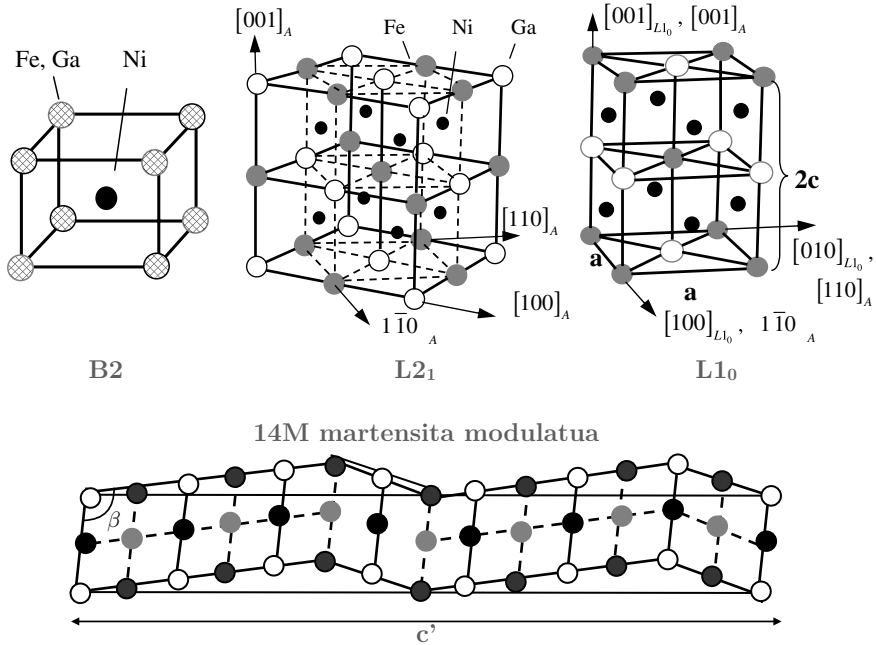
Nahiz eta hasiera batean Heusler aleazioen ikerketak ikuspuntu magnetiko zein egituraren ikuspuntu batetik bideratu ziren, material hauen ikerketa gaur egun, konposatu hauek erakusten dituzten propietate multifuntzionalen inguruan egiten da gehienbat. Testuinguru honetan, transformazio martensitikodun Heusler aleazioen ikerketak berebiziko garrantzia hartu du. Zehazki, magnetikoki eragindako forma-oroimen efektua dela eta, forma-oroimendun aleazio magnetiko bezala ezagutzen diren aleazioek arreta berezia piztu izan dute. Efektu hau bereziki esanguratsua egiten da Y atomoa Mn-a edo Fe atomoa denean, nahiz eta beste trantsizio elementu batzuk ere posible diren [16].

Horrela, $Ni_2(Mn,Fe)Z$ (Z = Ga, Sn, In) Heusler aleazioen propietate multifuntzional aintzak direla eta, konposatu hauek geroz eta arreta handiagoa pizten ari dira materialen zientziaren komunitatean. Aipatzekoak dira, magnetikoki eraginda lortzen diren esfortzu erradioiak [8, 17], magnetoerresistentzia efektua [18, 19], efektu magnetokalorikoa [20, 21, 22, 23], elkartruke-zehartua [24, 25] eta forma-oroimendun efektua [26]. Guzti honen ondorioz, material hauen erabilera geroz eta gehiago hedatzen ari da espintronika, eguzki-zelula, energia-bilketa zein hozte-magnetikoen teknologia-eremuetan [27].

1.3 Ni-Fe-Ga eta Ni-Mn-Z (Z = Sn, In) Heusler Aleazioak

Forma-oroimendun aleazio ferromagnetiko bezala ezagutzen diren aleazioetan, TM-a prozesu itzulgarri bat da. Eredu magnetiko bidez eragindako martensita-aldaeren birkokapena dela eta, aleazio hauetan forma-oroimen efektua eta magnetikoki eragindako tentsio handiak eragin daitezke [29]. Martensita-aldaeren birkokapena hauen mugen mugimenduek ahalbideratzen dute. Izan ere, Ni_2MnGa monokristaletan [8, 17] behatutako %10erarteko esfortzu handiek eragin dute Ni-oinarriko Heusler aleazioak horren aztertuak izatea. Hala ere Ni-Mn-Ga aleazioen hauskortasunaren eta propietate mekaniko eskasen ondorioz, propietate hobeak dituzten beste aleazio ferromagnetiko batzuen ikerketa areagotu da (adibidez, Co-Ni-Ga eta Co-Ni-Al aipagarrien artean). Testuinguru honetan, Mn atomoa Fe atomoaz ordezkatuta, Ni-Mn-Ga laginen zailtasunaren hobekuntza nabaria lor daitekeela frogatu dute Oikawa *et al.*-ek [30].

Ondorioz, Ni-Fe-Ga aleazioek deformazio-portamolde eta propietate mekaniko



1.4 Irudia: Ni-Fe-Ga aleazioen B2, L2₁ eta L1₀ kristal-egiturak. Azpiko irudiak 14M martensita modulatuaren egitura irudikatzen du, gelaxka unitate monoklinikoaz osatzen dena ain zuzen ere [28].

hobetuak dituztenez, geroz eta arreta handiagoa pizten ari dira azken urteotan [31, 32, 33]. Berriki, giro-tenperaturatik hurbil efektu elastokaloriko erraldoiak erdietsi dira Ni-Fe-Ga alezioetan [34]. Estekiometriatik kanpoko Ni-Fe-Ga konposatuak erakusten duten harikortasun propietate hobeak direla eta, aleazio hauek, Ni-Mn-Ga aleazioak ordezkatzeko hautagai baliagarri bezala bilakatzen ari dira [35]. Gainera, martensitaren egitura modulatuak izaki, magnetikoki eragindako tentsio altuen ahalbiderapena errazten du [36]. Ni-Mn-Ga aleazioekin alderatuz, Ni-Fe-Ga sistemetan T_{TM} -a, konposizioaren aldaketa txikiekin alda daiteke, T_{TM} giro-tenperaturatik hurbil egotea ahalbideratu daitekeelarik [30]. Bestalde, Ni-Fe-Ga aleazioetan T_c -a 430 K erarte igo daiteke konposizio egokia aukeratzuz [37].

1.4 Irudian Ni-Fe-Ga aleazioen kristal-egitura ezberdinak ageri dira. Batetik, Ni atomoa X posizioetan kokatuta dagoenean, eta Fe eta Ga atomoak ausaz kokatzen badira Y eta Z posizioetan (ikus 1.1 Irudia), Ni-Fe-Ga kristalek B2 kristal egitura erakusten dute. Izan ere NiGa oinarritzko konposatuaren kristal-egitura berbera da. B2 fasea. Bestetik, NiGa fasea Fe atomoek dopatzen denean, konposatu ternarioak L2₁ erako kristal egitura hartzen du. B2 tik L2₁-rako bigarren bizilagunen ordenamenduari dagokion trantsizioa $T_{\text{L2}_1\text{-B2}} \approx 900$ K temperaturan gertatzen da. Noski, temperatura hori konposizioaren funtzio ere bada. L2₁ egituraz gaindi, Fe-aren dopaketak TM-aren gertaera ere ahalbideratzen du, eta $T_{\text{L2}_1\text{-B2}}$ -arekin gertatu

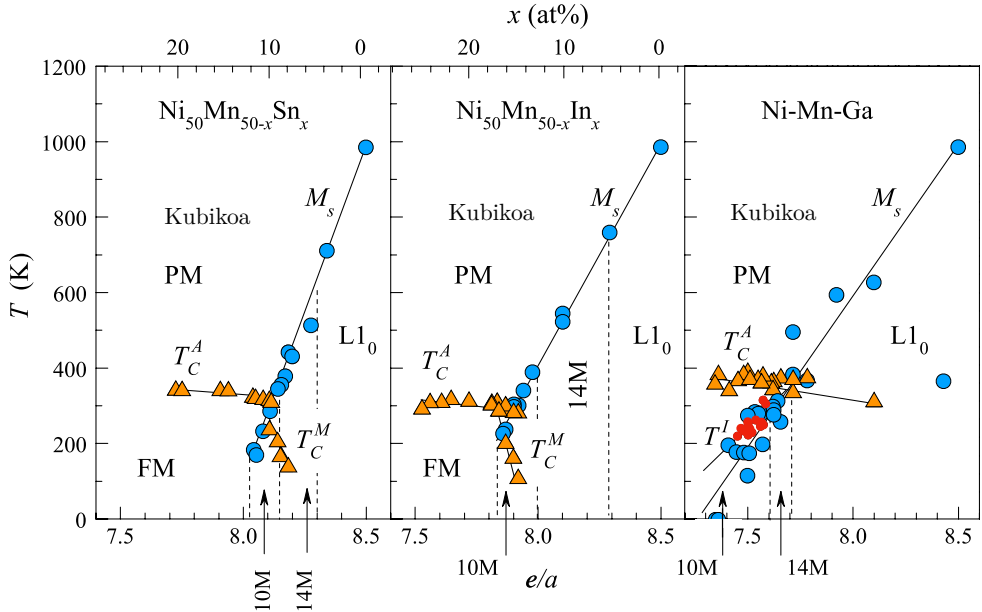
bezala, konposizioaren arabera aldatzen da. 1.4 Irudian ageri den bezala, $L2_1$ egituran Ni atomoak $8c$ posizioetan kokatzen dira, eta Fe eta Ga atomoak aldiz, $4a$ eta $4b$ posizioetan, hurrenez hurren. TM-aren ondorioz, $L2_1$ egitura $L1_0$ kristal-egiturara transformatzen da. Hala ere, posible da martensita modulatu bat lortzea edota transtizio intermartensitikoak ematea 10M (5 modulazio-periododuna) eta 14M (7 modulazio-periododuna) egituretan zehar. 14M martensita modulaturik, 1.4 Irudian ikus daitekeen bezala, gelaxka unitate monoklinikoa du oinarri bezala [28].

NiGa fasea Fe-z dopatzean, TM-a ahalbideratzeaz gain, $L2_1$ krista-egiturak izaera ferromagnetikoa erakusten du. Ni-Fe-Ga aleazioen magnetismoa eroapen-elektroien bidez artekaritzen den Fe-Fe atomoen zeharkako truke-elkarrekintzen bitartez gauzatzen da [38, 39]. Zehazki, truke-elkarrekintzek erakusten duten izaera oszilakorra dela eta, hauek, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) elkarrekintzen bidez azal daitezke [33]. Horrela, Fe atomoek berebiziko garrantzia dute propietate magnetikoetan. Fe atomoen arteko elkarrekintza askoz ere indartsuagoa da azpisare ezberdinetan zehar dauden Fe atomoen artean, azpisare bereko Fe atomoen artean baino. Ondorioz, propietate magnetikoak azpisare ezberdinen arteko elkarrekintzek baldintzatzen dituztela esan daiteke. Ni-Mn-Ga aleazioetan ez bezala, non azpisare ezberdinen arteko Mn-Mn elkarrekintzak gehienbat antiferromagnetikoak diren, Ni-Fe-Ga sistemetan elkartrukea ferromagnetikoa da [33]. Adibidez, konposatu estekiometrikoetan Fe atomoen momentu magnetikoaren balioa $2.9\mu_B$ da. Estekiometriatik kanpoko konposatuetan, Ni posizioetan kokaturiko Fe atomoen momentu magnetikoaren balioa $1.99\mu_B$ da, eta nahiz eta balio txikiagoa izan, positiboa izaten jarraitzen du. Bestalde, Ga posizioetan kokatzen diren Fe atomoen momentu magnetikoaren balioa $3\mu_B$ [33] da.

Forma-oroimendun aleazio ferromagnetikoen kasuan (Ni-Mn-Ga eta Ni-Fe-Ga kasu), TM-a propietate magnetiko antzekoak dituzten austenita eta martensita egituren artean gertatzen da. Hala ere, forma-oroimen magnetikoa ahalbideratzeko, transformazioa gauzatzea ahalbideratzen duten indar eragileak, martensita-aldaeren edota fase-mugimugimendua ahalbideratzeko bezain indartsuak izan behar dira. Aleazio ferromagnetikoetan, austenita eta martensita faseen arteko magnetizazioaren diferentzia (ΔM) oso txikia da. Austenita eta martensita faseek duten propietate magnetiko antzekoen ondorioz, eremu bidez eragindako transformazioa behatzea oso zaila izaten da [40], eta praktikan, egoera oso berezi batzuetan soilik gerta daiteke; A_a tenperaturatik gertu edota fase konkretu batzuk agertzen direnean, ain zuzen ere [41]. Testuinguru honetan, forma-oroimendun aleazio metamagnetikoei Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn, Sb}$), arreta berezia piztu dute, aleazio hauen propietate metamagnetikoak, eremu bidez eragindako TM-a ahalbideratzen dutelako.

Ni-Fe-Ga eta Ni-Mn-Ga [42] aleazioetan ez bezala, forma-oroimendun aleazio metamagnetikoen kasuan, TM-a austenita ferromagnetikoaren eta magnetikoki ahalagoa den martensita fasearen (edota paramagnetikoa) artean gertatzen da [26]. TM-an zehar ematen diren distantzia interatomikoaren aldaketek elkarrekintza magnetikoak aldatzen dituzte. Horrela, martensita fasearen propietate magnetiko edota ordenamendu magnetikoak guztiz ezberdinak izan daitezke austenita faseari dagokienezkin alderatuz [15]. Austenita eta martensita faseen arteko ΔM -k Zeeman en-

ergia magnetikoa sortzen du, eta hau, fase-transformazioa ahalbideratzen duen in-
 dar eragilearen osagai nagusia bihurtzen da. TM-aren propietate metamagnetikoa
 dela eta, aleazio hauek beste propietate multifuntzional batzuk erakusten dituzte,
 hala nola, eremu bidezko alderantzizko forma-oroimen efektua [43], efektu magne-
 tokalorikoa [22, 23], martensitaren harrapaketa-zinetikoa [19] eta elkartuke-zehartuaren
 efektua [24, 25].



1.5 Irudia: Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Ga aleazioen egituren fase-diagrama magnetikoa, baita magnetikoa ere. T_C eta T_M^l triangeluez eta zirkuluez adierazita daude, hurrenez hurren. Ni-Mn-Ga kasuan, gorri koloreko zirkulu txikiek transformazio premartensitikoaren tenperaturak adierazten dituzte [20].

Aleazio metamagnetikoen propietate magnetiko zein egiturazko propietateak, Ni-
 Fe-Ga sistemetan azaldutakoen antzerakoak dira. Aleazio metamagnetikoetan, austeni-
 nita fasearen kristal-egitura $L2_1$ da ($Fm\bar{3}m$ talde espaziala). 1.1 Irudian adier-
 azitako kristal-egituran azaltzen den bezala, Ni-Mn-Z (Z = Sn, In, Sb) lagin es-
 tekimetroetan, Ni, Mn eta Z atomoak 8c, 4a eta 4b posizioetan kokatzen dira,
 hurrenez hurren. Hala ere, Ni-Mn-Ga eta Ni-Fe-Ga sistemetan ez bezala, lagin es-
 tekimetroek ez dute TM-rik erakusten, lagin hauetan egituraren egonkortasunak
 konposizioarekiko duen mendekotasuna ezberdina delako. 1.5 Irudian ikus daiteken
 bezala, TM-a, Sn eta In osagaien kontzentrazioa %15-16 ingurutik aurrera jaisten
 denan gertatzen da, eta ez lehenago [44, 16]. Martensita fasearen egiturak ere kon-
 posizioaren mendekotasun handia dauka. Horrela, 10M edo 14M erako martensita
 modulatuak hasita, martensita monoklinikoak [44] ere lor daitezke, baita ere egitura
 ortorronbikodun martensitak [45, 46]. Z osagaiaren kontzentrazio baxuetarako aldiz,
 asutenita fasea $L1_0$ matensita tetragonalera eraldatzen da ($P4/mmm$, talde espazial

zk. 123), egitura hau oinarrizko NiMn konposatuaren berbera izanik [20].

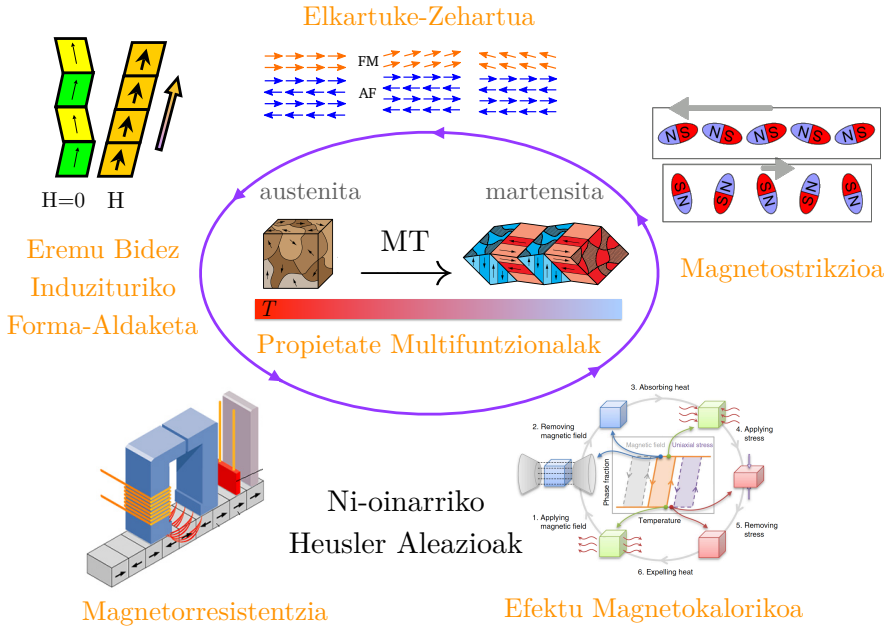
Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn, In, Sb}$) aleazio metamagnetikoen magnetoegiturako mihiztaduraren ondorioz, TM-an ematen den egituraren aldaketa, maiz aldaketa magnetikoekin batera ematen da. Nahiz eta konposatu hauek metal izaera duten, momentu magnetikoa Mn atomoetan konfinatzen da gehienbat ($\approx 4\mu_B$ balioduna). Mn atomo ezberdinei dagokien $3d$ elektroiak ez dira gainontzeko Mn atomoenekin bereziki gainezartzen. Horrela Ni-Fe-Ga aleazioetan gertatzen den bezala, aleazio metamagnetikoetan izaera ferromagnetikoa zeharkako truke-elkarrekintzen bidez gauzatzen da. Elkarrekintza hau eroapen-elektroien bitartekaritzarekin burutzen da, eta RKKY elkarrekintza bidez deskribatzen da. Ondorioz, aleazio metamagnetikoen egiturazko propietate zein propietate magnetikoak, balentziako e/a elektroien-dentsitatearen arabera sailkatzen dira. 1.5 Irudian ikus daiteken bezala, e/a ratioa konposizioa aldatu ahala ere aldatzen da, eta T_c eta T_{TM} tenperaturak, e/a ratioaren funtzio linealak dira.

Lehenago ikusi den bezala, TM-aren ondoriozko distantzia interatomikoaren aldaketek Ni-oinarridun Heusler aleazioen egiturazko propietateetan zein propietate magnetikoetan eragiten dute [15]. Bestalde, sare-parametroa eta erabilgarri dauden balentzia elektroien kontzentrazioa Z elementuaren arabera ere alda daitekenez, truke-elkarrekintzaren intentsitateak Z elementuaren mendekotasuna ere erakusten du. Nahiz eta baldintza estekiometrikoetan Mn arteko mihiztaduran ferromagnetikoa izan, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ ($x = 25, 20, 16, 15, 13, 10$) lagin ez estekiometrikoetan, Mn atomoek Z -ren posizioak betetzen dituzte [44, 16]. Ondorioz, Mn atomoen arteko distantzia aldatu egiten da eta $4a$ eta $4b$ posizioetan kokaturiko Mn-en arteko mihiztadura antiferromagnetikoa izan daiteke. Honen ondorioz, estekiometriatik geroz eta urrunago dauden laginetan, magnetizazio makroskopikoa jaitسي egiten da.

1.4 Transformazio Martensitikoaren Doiketa

Ni-oinarridun Heusler aleazioen propietate multifuntzional anitzak TM-arekin daude zuzenean lotuta, ikus 1.6 Irudia. Aleazioen egitura-oreka zein TM-a baldintzatzen duten parametroen gaineko kontrola ezinbesteko bihurtzen da material hauen propietate multifuntzionalak optimizatzeko. Horrela, T_{TM} -aren eta TM-aren propietateen gaineko kontrola izatea ezinbestekoa da, T_{TM} -ak finkatzen baitu propietate multifuntzionaletaz baliatzeko edukiko den tenperatura-tartea. Era honetan, T_{TM} -a eta honekin lotutako ezaugarriak dira aplikazioen ikuspuntutik garrantzi handiena hartzen duten parametroak. Adibidez, material hauetan oinarritutako etxeko aire girotuak egiteko T_{TM} -a giro-tenperaturatik hurbil egon behar da.

Testuinguru honetan, laginaren konposizioa da T_{TM} -an gehien eragiten duen parame-troa [26, 16, 44, 24]. 1.5 Irudian ikus daiteken bezala, konposizioaren aldaketa txikiak T_{TM} -aren eta T_c -aren aldaketa oso handiak eragin ditzateke. Horre-



1.6 Irudia: Transformazio martensitiko dago Ni-oinarridun Heusler aleazioek erakusten dituzten propietate multifuntzionalen oinarrian. Horrela, TM-a ezaugarrituz eta doituz, propietate multifuntzionalak hobetu daitezke.

gatik, konposizioaren aukeraketa egoki batekin materialak bete beharreko zehaztapenak (adibidez, T_c eta T_{TM} -ren balio zehatz batzuk) kontrola daitezke. Aurretiaz esan bezala, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn lagin estekiometrikoek ez dute TM-a jasaten, baina ferromagnetikoak izaki, trantsizio magnetikoari dagokion tenperatura, T_c , 350 K ingurukoa da. Sn edota In elementuen kantitateak Mn-z ordezkatzen badira (Ni %50 mantenduz), T_c -a jaitsi egiten da. Izatez, $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ ($x = 25, 20, 16, 15, 13, 10$) aleazio metamagnetikoetan, T_{TM} igo egiten da Z jaitsi ahala. Bestalde, T_c -aren balioa jaitsi egiten da Mn kantitatea handitu ahala.

Sn eta In elementuen kontzentrazioak \approx %15 ingurura jaisten direnean, lagin hauek TM-a erakusten hasten dira. Adibidez, $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ T_{TM} tenperatura 220 K-etakoa da. Horrela, $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ sistemen artean, $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$, $Ni_{50}Mn_{40}Sn_{10}$ eta $Ni_{50}Mn_{37}In_{13}$ laginak dira gehien ikertu direnak. Azken hiru lagin hauetan, T_{TM} -a giro-tenperaturatik hurbil kokatzen da. Bestalde, nahiz eta $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ laginaren T_{TM} -a giro-tenperaturaren azpitik egon, azken lagin hau ikerketa askoren ardatz izan da TM-arekin erlazionatuta erakusten duen alderantzizko efektu magnetokaloriko handia dela eta. Horrekin batera, T_c trantsizio-magnetikoarekin lotutako efektu magnetokalorikoa ere erakusten du lagin honek [47].

Hala eta guztiz ere, Mn kontzentrazioa asko handitzen denean Mn-Mn arteko mi-hizadura antiferromagnetikoa izatera pasa daiteke [16], eta $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ laginen propietate magnetikoak asko jaisten dira. Propietate magnetiko hauek indartzera

bidean, maiz, Ni atomoen %3-5a beste trantsizio elementu batekin ordezkatu ohi da (adibidez Co). Dopaketa honek T_c handitzen du eta T_{TM} jaitsi [48]. Izatez, Kobaltoaren dopaketa egoki batekin Ni-Mn-In aleazioen martensita fasearen magnetismoa erabat deuseztatu daiteke, martensita ia paramagnetiko bat lortzeraino. Honen ondorioz, bi faseen arteko ΔM handitu egiten da eta horrela, alderantziko efektu magnetokaloriko erraldoiak lor daitezke [27]. Testuinguru honetan, Ni-oinarridun Heusler aleazioen dopaketa, TM-aren zein trantsizio magnetikoaren tenperaturak doitzeko modu eraginkorra da.

Azkenik, aleazio hauen egiturazko propietateak eta propietate magnetikoak tratamendu termiko ezberdinen bitartez ere doitu daitezke. Ni-oinarridun Heusler aleazioen konfigurazio-ordenak eragin handia du egituraren propietateetan zein propietate magnetikoetan. Izan ere, tratamendu termiko arrunten bitartez kristal-sareko posizio atomikoen okupazioak alda daitezke. Aldaketa honek propietate elektronikoak aldatzea eragiten du aldi berean [49]. B2 fasetik $L2_1$ egiturara egindako tenplaketa tratamenduek, B2 egituraren ordena atomikoa partzialki mantentzea ahabideratzen dute. Ondorioz, T_c eta T_{TM} tenperaturek dozenaka graduko tenperatura aldaketak jasan ditzateke. Gainera, tenplaketan zehar atxikituriko egitura metaestablea, suberaketa tratamendu sinpleekin eralda daiteke. Egituraren ordena atomikoak eragin zuzena du $Ni_{50}Mn_{50-x}Z_x$ aleazioetan tenperatura bereizgarrietan, eta T_c eta T_{TM} tenperaturek gora egiten dute ordena atomikoa handiagotu ahala. Hala ere, Ni-Fe-Ga aleazioetan, T_{TM} eta T_c tenperaturak jaisti egiten dira ordena atomikoa handitzen denean.

1.4.1 Ni-oinarridun Heusler Aleazioen Eragozpenak

Aurretik esan bezala, Ni-oinarridun aleazioen T_{TM} -a, propietate magnetikoak eta TM-a modu ezberdin eta anitzez (dopaketa, tratamendu termikoak etab.) doitu daitezke. Doiketa horien azken helburua TM-rekin erlazioanatura dauden propietate multifuntzionalak hobetzea da. Nahiz eta aleazio hauek propietate interesgarri asko erakutsi, oso propietate mekaniko eskasak dituzte. Izatez, aleazio hauen hauskortasuna da aplikazio zein gailu praktikoen garapena oztopotzen duen faktorerik erabakigarriena. Horrela, Ni-oinarridun Heusler aleazioetan oinarritutako elementu aktiboaren garapenerako bidean, azken hamarkadan, material hauen propietate mekanikoak hobetzea izan da helburu nagusia.

Testuinguru honetan, eta aleazio hauen *bulk* laginaren mugak gainditze aldean, zenbait bide ezberdin jorratu dira azken urteotan. Aipagarrien artean, zinta [50], belaki [51] zein film [52] erako aleazioak erabiltzearena azpimarra daitezke, baita forma-oroimendun partikulak matrize polimerikoetan txertatzearena [53, 54] ere. Honen ondorioz, mikropartikulak eta nanopartikulak elementu aktibo gisa erabiltzearen planteamendua konponbide eraginkor bezala finkatzen ari da azken urteotan [55, 56, 57, 58]. Gainera, berriki proposatu den bezala, partikula-tamaina zehatz batetik behera lagin hauek histeresi gabeko portamoldea erakusten dute [59]. Prozedura honen bitartez propietate mekaniko zein funtzionalen aldibereko hobetzea lortzen da.

Nahiz eta Ni-oinarridun Heusler aleazioetan oinarritutako hauts-laginen jokaerak

abantaila aipagarriak erakusten dituzten, eskala hauetan, akatsen, dislokazioen, hutsuneen, tokiko esfortzuen, tentsioen etab.-en kontrola ezibestekoa bilakatzen da. Hauek TM-an zuzenean eragiten dute [60, 61, 62]. Horrela, mikroegituraren gainerako kontrolak oraindik eta garrantzi handiagoa hartzen du hauts-laginekin lotutako propietate multifuntzionalak doitzerako orduan. Ikerketa berriek erakusten duten bezala, mikroegituraren kontrol zehatz batekin posible da TM eta propietate multifuntzionalak aldi berean doitzea [63, 64, 65]. Laburbilduz, hauts erako mikropartikula eta nanopartikulen erabileraren bitartez, *bulk* laginen propietate eskasak gaititu daitezkeela esan daiteke, baina mikro eta nano eskalan egonik, beste arazo berri batzuk kontutan hartu behar dira.

Azken urteotan ikerketa asko burutu izan dira, akatsek propietate magnetiko zein egiturazko propietateetan izan ditzaketen eragina zehaztera bidean. Ikerketa hauek, laser erauzketa bidez eta bola-errota bidez prestatutako Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleaziotan burutu dira gehienbat [66, 67, 68, 69, 70]. Hala ere, oso ikerketa gutxi burutu dira akatsek TM-an zein mikro eta nano eskalako partikulen propietateetan izan ditzaketen eraginaren azterketan. Ikerketa hauek guztiz beharrezkoak dira Ni-oinarridun Heusler aleazioen hauts-laginen portamoldea ulertzeko, noski. Partikula hauen aurretiazko ezaugarritze orokorrak ere berebiziko garrantzia hartzen du partikula hauen portamoldea auresan ahal izateko.

Ale-tamainak, barne tentsioek edota tokiko esfortzuek energia elastikoaren osagaian duten eragina dela eta [61], zuzenean eragiten die TM-ari, baita honen ezaugarri ere. Jakina da hondar tentsio zein esfortzu lokalen presentziak, TM-aren histeresi termikoa eta itzulezintasuna handitzen dutela [71]. Lagina TM-an zehar behin eta berriz ziklatzen denan, tokiko tentsio eta esfortzuak sortzen dira [72], formoroimenaren, deformazio-portamoldearen eta TM-aren degradazioaren arrazoi nagusiak direlarik [73]. Ondorioz, mikropartikula eta nanopartikulen sintesi prozesuan (bola-errota, laser-ablazio edota hariaren eztanda elektrikoaren bidez) sor daitezkeen akatsek eta tentsioek TM-a galarazi dezakete [74]. Gainera, akatsek elkarrekintza ferromagnetikoa alda dezakete [75, 64], eta ondorioz, baita ezaugarri magnetikoak ere. Laburbilduz, sintesi prozesuan eman daitezkeen akatsen ezaugarritzeak, berebiziko garrantzia dauka mikro- eta nano- eskalan.

Konposizioaren eta mikroegituraren eraginaz gaindi, irispide luzeko ordena atomikoak Ni-Mn-Z ($Z = \text{Sn, In}$) [49, 63, 15, 76, 77, 78] aleazioen T_{TM} -a, MT-a eta propietate magnetikoak ere baldintzatzen ditu. Adibidez, Ni-Mn-Ga eta Ni-Mn-In laginei dagokienez, eta Sanchez-Alarcos *et al.*-ek [76] frogatu zuten bezala, posible ta T_c , T_{TM} , eta magnetizazioaren balioak tenplaketa bidez aldatzea (1000 K eta 1200 K arteko tenperaturetatik tenplatuta). Tenperatura altu hauetan, Ni-MnZ eta Ni-Fe-Ga aleazioen fasea B2 fasea da (ikus 1.4 Irudia). Tenplaketan zehar, B2 fase horren frakzio bat harrapatuta gelditzen da [63], eta ondorioz, ordena atomikoa aldatzen da. Bestalde, tenplaketan zehar hutsune erako akatsak ere sortzen dira, eta hauek ordena atomikoa aldatzen dute.

Tenplaketa bidez eragindako ordena atomikoaren aldaketek eta jarraian eginiko suberaketa-prozesuek eragin handia dute aleazio hauen tenperatura bereizgarrietan, $\Delta T_{\text{TM}} \approx 100$ K-eko aldaketak behatu daitezkeelarik [49]. Beraz, tenplaketa eta

suberaketa tratamenduen konbinazio egoki batez posible da T_{TM} eta T_c temperaturak nahi bezala aldatzea. Bi teknika hauekin irispide luzeko ordena atomikoaren maila alda daiteke, eta ondorioz, temperatura bereizgarriak ere bai. Hala ere, Ni-Mn-Sn sistemetan ez da horrelakorik gertatzen. Lagin hauetan $L2_1$ kristal-egituraren egonkortasun handia dela eta, desordena atomikoa ez da Ni-Mn-Ga eta Ni-Mn-In sistemetan egin daitekeen bezain erraz eragiten [63]. $L2_1$ kristal-egituraren egonkortasun handia dela eta, Ni-Mn-Sn aleazioek ez dute $L2_1$ -B2 trantsizioerik jasaten.

Horrela, eta nahiz eta Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) aleazioen egiturazko ordena Z elementuaren independentea izan, ordenamendu-egonkortasuna guztiz ezberdina da. Honek aleazio hauetan akatsen dinamikak duen garrantzia azaleratzen du. Izatez, Ni-Mn-Ga [79, 80] aleazioetan buru diren ikerketek aurreko hipotesia baieztatzen dute. Hala ere, akatsen izaera saihezkorra dela eta, hauek TM-an eta propietate magnetikoetan duten eragina ez da guztiz ondo ulertzen oraindik. Hutsune erako akatsen dinamika eta ordena atomikoaren mekanismoak guztiz lotuta daude. Biek irispide luzeko ordena atomikoan eragiten dute, eta ondorioz, T_{TM} eta T_c -an. Horrela, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In eta Ni-Fe-Ga sistemetan behatutako ordenamendu-prozesu ezberdinek aukera ezin hobea eskeintzen dute hutsuneen dinamika eta ordena atomikoaren arteko erlazioa aztertzeko.

Laburbilduz, Ni-oinarridun Heusler aleazioen propietate multifuntzionalen abaintailak baliatze aldera, elementu-eragileen miniaturizazioak emaitza itxaropentsuak eman ditu orain arte. Izan ere, miniaturizazio hau, *bulk* laginek erakusten dituzten propietate mekaniko eskasak gainditzeko ikuspuntu baliagarri bezala finkatzen ari da. Hala ere, eta aurretik eztabaidatutakoarekin batera, mikro- eta nano-eskalako akatsek propietate estruktural eta magnetikoetan duten eragina oso handia da. Horrela, hutsuneek, tokiko tentsioek, esfortzuek eta mikroegituraren akatsek TM-an eta propietate magnetikoetan duten eraginaren ezaugarritzea ezinbestekoa da. Ezaugarritze honek, Ni-oinarridun Heusler aleazioak aplikazio eremu zabaletan erabili ahal izateko behar duten garapena ahalbideratu dezake [58, 81].

1.5 Tesiaren Helburuak eta Egitura

Tesi honen helburu nagusia ondorengoa da: mikroegiturako akatsek, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$ ($x = 25, 20, 16, 15, 13, 10$) eta Ni-Fe-Ga aleazioen TM-an eta propietate magnetikoetan duten eragina aztertzea. Ni-oinarridun elementu-eragileen miniaturizazioaren planteamenduaren arrakastaren baitan, akatsek propietate multifuntzionaletan eta TM-an duten eraginaren ezaugarritzea ezinbestekoa da. Nanoeskalako akatsen hautematearen zailtasuna gainditze aldera, tesi honetan, ezaugarritze-teknika arruntak, bi teknika nuklear berezirekin bateratu dira; positroi-deuseztapen bizidenearen espektroskopia (PALS) alde batetik, eta Mössbauer espektroskopia (MS) bestetik. Teknika nuklear hauen erabileraren helburua maila atomikoko egiturazko ezaugar-

ritzea, zein ezaugarritze magnetikoa burutzea izan da. Helburu hauek lortzeko, tesia ondorengo eran antolatu da:

- Hasiara batean, 2. Atallean, tesi hau aurrera eramateko erabili diren ezaugarritze teknika ezberdinak laburbiltzen dira. Lehenik eta behin ezaugarritze-teknika arruntan berriskuspen bat egiten da, hala nola XRD, PND, SEM etab. Ondoren, PALS eta Mössbauer espektroskopien oinarri teoriko zein praktikoak era sakon batean aztertzen dira. Teknika hauetaz gain, tesi hau burutu ahal izateko garatu diren beste gailu batzuen muntaia eta doiketa-prozesuak ere azaltzen dira. Atal honen bukaeran, tesian zehar erabilitako laginak deskribatzen dira.
- 3. Atallean, mekanikoki eragindako akatsek, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren propietate magnetikoetan duten eragina aztertzen da. Bola-errota teknika, material nanoegituratuak lortzeko biderik merke eta errezena izaki, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ oinarritutako mikropartikula eta nanopartikuak lortzeko erabili dena izan da. Atal honetan, bola-errota bidez lortutako hauts-laginak, ezaugarritze-teknika askoren bitartez aztertzen dira. Hasiara batean, lortutako hauts-laginen izaera magnetikoa neurketa magnetiko anitzekin ezaugarritzen da. Ondoren, lagin hauen suberaketa prozesuan zehar ematen den kristalizazio-prozesua aztertzen da, kristalizazio-fase ezberdinak identifikatuz. Bukatzeko, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ -ko hauts-laginek eta *bulk* laginek erakusten duten efektu magnetokalorikoaren arteko alderaketa bat egiten da. Alderaketa honen helburua, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren propietate multifuntzionalak hobetzera bidean bola-errotaren eta ondorengo suberaketen arteko elkarketaren egokitasuna aztertzea da.
- 3. Atalleko emaitzak kontutan izanik, 4. Atallean Ni-Mn-Sn sistemak ikertzen dira. Hala ere, atal honetan, bola-errota prozedura alde batera utzi eta hauts-laginak agata mortero baten bitartez lotu dira. Aldaketa honen arrazoia ehotze-prozesuaren kontrol hobeago bat edukitzearena izan da. Ni-Mn-Sn sistemek erakusten duten $L2_1$ kristal-egituraren egonkortasun handia dela eta, atal honen helburu nagusia, sistema hauen TM-aren ezaugarriak doitzeko beste modu bat aurkitzea da. Ehotze-prozesuan eragindako tokiko tentsioen eta esfortzuen ezaugarritzea ^{119}Sn -MS teknika erabiliz burutzen da. Ikusiko den bezala, teknika honek TM-aren zabaleraren bilakaera zehaztea ahalbideratzen du. Honekin batera, mikroegituraren egoera, propietate magnetikoen eta egiturak erakusten duten bilakaerarekin lotzen da. Ondoren, ikerketa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ aleazioetara hedatzen da. Azkenik, akatsek efektu magnetokalorikoari egiten dioten ekarpena $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ laginean aztertzen da.
- 5. Atallean, Ni-Mn-Z eta Ni-Fe-Ga aleazioetan ager daitezkeen hutsune erako akatsak aztertzen dira. Honekin batera, hutsuenek T_{TM} -an izan dezaketen eragina ere aztertzen da. Hasteko, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In laginaren konposiziotarte handi batearako PALS neurketak burutzen dira. Emaitza esperimenteral hauek, elektroi-positroi kalkulu teorikoekin bateratzen dira. Ni-Mn-Ga aleazioetan existitzen diren PALS neurketa esperimenteralez baliatuz, ikerketa,

lagin hauetara ere hedatzen da. Guzti honekin, eta neurketa esperimental eta teorikoak elkartuz, Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, Sn, In}$) laginetako balizko hutsunerako akatsak eztabaidatu eta zehazten dira. Azkenik, ikerketa hau Ni-Fe-Ga aleazioetara hedatzen da. Tenplatutako eta suberaturako $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioetan behatzen den T_{TM} -aren bilakaera hutsuneen dinamikarekin erlazionatzen da.

- Bukatzeko, azkeneko 6. Atalean tesi honetako emaitza eta ondorio nagusiak laburbiltzen dira.

2

Teknika Esperimentalak

MIKROEGITURAKO akatsek, Ni-oinarridun Heusler aleazioen TM-an eta propietate magnetikoetan duten eraginaren azterketa burutzeko, arlo ezberdinetako hainbat teknika esperimental erabili dira. Atal honetan, tesian zehar aztertutako laginen sintesi-prozesua, prestatzea eta ezaugarritzea ahalbideratzeko erabilitako prozedurak azaltzen dira.

Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) lagin guztiak arku elektrikoan fusio-labea erabiliz sintetizatu dira. $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioak aldiz, indukziozko fusio-labe bat erabiliz sintetizatu dira. PND eta Mössbauer ikerketak burutzeko, sintetizatutako lagin batzuk hauts moduan prestatu dira, ehotze-teknika desberdinen bidez. Positroien azterketarako, *bulk* laginak zenbait tratamendu termikoren bidez doitu dira, hala nola suberaketa isokrono eta tenplaketa tratamenduekin. Aztertutako laginek duten magnetoegituraren mihiztaduraren ondorioz, ezaugarritzea ikuspuntu magnetiko eta estrukturaletik bideratu da.

Erabilitako tekniken deskribapena bi zatitan banatzen da. Lehenik eta behin, ohikoak diren ezaugarritze teknikak deskribatzen dira, hala nola DSC, neurketa magnetikoak, SEM eta abar. Ondoren, PALS eta Mössbauer berariazko espektroskopia teknikak aztertu eta azaltze dira era sakonago batean, oinarri teorikoa eta neurketa esperimentalen garapena aurkezten direlarik. Azkenik, aztertutako lagin guztien hasierako ezaugarritzearen emaitzak laburtzen dira.

2.1 Laginen Prestatzea

Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) sistemetako lagin guztiak Nafarroako Unibertsitate Publikoko Fisika Saileko Materialen Laborategian (UPNA) sintetizatu dira, V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal eta V. Recarte doktoreekin lankidetzan. Bestalde, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ lagin polikristalinoak Espainiako Balear Uharteetako Unibertsitateko Fisika Sailean (UBI) hazitakoak dira, E. Cesari-ren taldean.

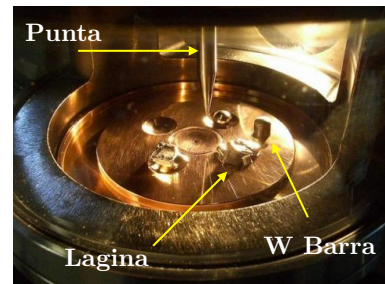
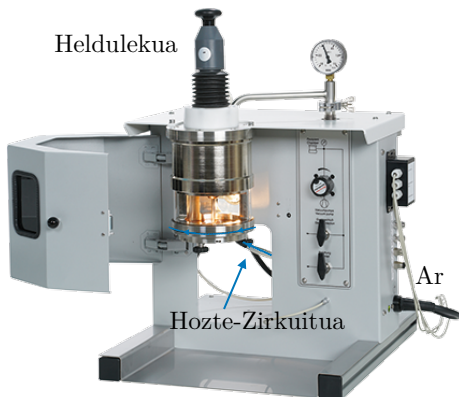
2.1.1 Arku Elektrikozko Fusio-Labea

Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) lagin polikristalinoak sintetizatzeko, 2.1 Irudiko Edmund Bühler MAM-1 arku elektrikozko fusioko-labea erabili da (ezker aldeko irudia). Goodfellow-en bitartez lortutako purutasun handiko Ni, Mn, Sn eta In elementuak, 2.1 Irudian ageri den arragoan nahasten dira (eskuin aldeko irudia).

Fusio-labe honen bitartez, 15-20 g arteko laginak sintetizatu daitezke. Lagin handiagoen sintesia guztiz ezinezkoa ez den arren, lortutako *bulk* laginen kontrola eta kalitatea murriztu egiten da masa handitu ahala. Hala, *bulk* laginen m_T masa, aldez aurretik kontuan hartu beharreko faktorea da. Horrela, sintetizatu nahi den lagina osatzen duten oinarritzko elementuen masak, m_T -ren arabera neurtu behar dira (estekiometriarekin batera). Adibidez, kontsidera dezagun $\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Z}_\gamma$ lagina. Estekiometria horren arabera, beharrezkoa den Ni elementuaren masa,

$$m_{\text{Ni}} = \frac{\alpha M_{\text{Ni}}}{\alpha M_{\text{Ni}} + \beta M_{\text{Mn}} + \gamma M_{\text{Z}}} \cdot m_T \quad (2.1)$$

izango da, non M_{Ni} , M_{Mn} eta M_{Z} , Ni, Mn eta Z elementuen masa atomikoak



2.1 Irudia: Ezker aldean, Edmund Bühler MAM-1 arku elektrikozko fusioko-labea. Eskuin aldean, aragoaren ikuspegi zehatza. *Kreditua:* MSE Supplies LLC eta ETH Zurich/LMPT, hurrenez hurren.

diren, hurrenez hurren. Gainerako elementuen masak prozedura berari jarraituz kalkulatu dira eta arragoan kokatzen dira. Ondoren, fusio-ganbera 3-4 aldiz purgatzen da Argon gas-fluxua erabiliz. Azken purgaketaren ondoren, ganbera 1.5 baretan mantentzen da Argon atmosferapean. Atmosfera horrek, elementuen oxidazioa (bereziki Mn-arena) ekiditzeaz gain, deskarga elektrikoa gertatzeko beharrezko baldintzak ahalbideratzen ditu.

Arku elektrikoa gertatzeko, punta baten eta arragoan kokaturiko barra baten arteko tentsio-diferentzia eragiten da. Tentsio altu hori transformadore batek elikatzen du. Punta, labearen kanpoan dagoen helduleku baten bidez kontrolatzen da, eta wolframiozko barrara hurbildu ahala, bat-batean haustura dielektrikoa gertatu eta arku sortzen da. Arkuaren kokapena erraz egokitzen da helduleku horren bidez. Ondoren, arku, elementuak dauden lekuan koka daiteke. Prozesu horretan lortzen diren 4000 K-erainoko tenperaturek, elementu guztien fusioa bermatzen du, eta, ondorioz, elementu guzti hauen nahasketa duen tanta bat sortzen da. Arragoa ur konstanteko korronte batek hozten du azpitik, gainberotzea saihesteko. Bukatzeko, tentsioa itzali egiten da eta arku desagertu egiten da; tanta, berriz, segundo gutxiren buruan solidotzen da. Prozesu hori zortzi aldiz errepikatzen da sintetizatutako laginen homogeneotasuna ziurtatzeko.

2.1.2 Hauts-Laginen Prestatzea

Hasierako *bulk* laginak hauts moduan lortzeko, 2.2 Irudian ageri diren hiru ehotze-teknika ezberdin erabili dira. Lehenengo metodoa, agata mortero bat erabiltzean datza. Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) laginen hauskortasuna dela eta, erraz hausten dira partikula txikietan. Agata mortero baten bidez, lortutako aleazio-partikulen tamaina mm-tik behera murriztu daiteke. Agata morteroan ehotako laginak ez dira esanguratsuki amorfizatzen, eta horrek lortutako mikropartikulen kristalinitate-maila egokia bermatzen du.



2.2 Irudia: Ezkerretik eskuinera, agata morteroa, PM400 bola-errot planetarioa eta Emax gailua. *Kreditua: Retsch*

Partikulen tamaina are gehiago txikitzeko, 2.2 Irudian ageri den energia handiagoko PM400 bola-errota planetarioa erabili da. Bola-errota honek tungsteno karburozko (WC) 4 poto ditu, bakoitza 10 ml-ko bolumenekoak. Horrez gain, 10 mm-ko diametroa duten WC bolak poto horien barruan sartzen dira. Hasiera batean, eskuz birrindutako hauts-laginak³ ehotze-bolekin nahasten dira. PM400 gailuak gehienez ere 300 b/min-ko abiadura har dezake. Hozte-sistematik ez dagoenez, ehotze-sekuentzia eten egiten da noizean behin, lagina gehiegi berotu ez dadin. Izatez, lagina 10 minutuz ehotzen da, eta, ondoren, ehotze-prozesua beste 10 minutuz eteten da. Nahiz eta PM400 bola-errota planetarioaren abiadura maximoa horren azkarra ez izan, ehotze-denbora eraginkorren aldi luzeek (≈ 40 h) laginak amorfizatzea eragin dezake (ikus 3. Atala).

Azkenik, Ni-Mn oinarritutako nanopartikulak lortzeko, hirugarren metodo bat erabili da. 2.2 Irudian ageri den Emax bola-errotaren bidez, hautsak energia handiko ehotze-prozesua jasaten dute. Gailu honek 1.600 b/min-ko abiadurak lor ditzake, lortutako hautsa osatzen duten partikulen tamaina < 100 nm-koa izanik. Hala ere, energia handiko ehotzearen ondorioz, laginak amorfizatu egiten dira, eta ez dute batere kristalinitaterik erakusten. Ondorioz, egitura berreskuratzeko, temperatura altuko suberaketak egin behar izaten dira. Hauts hauen gainazal/bolumen erlazio handia dela eta, suberaketa-prozesua era kontrolatuan burutu behar da.

2.1.3 Tratamendu Termikoak

2.1.3.1 Sintetizatutako Laginen Homogeneizazioa

Sintetizatutako laginak arku elektrikoazko fusio-labearen barruan behin baino gehiagotan urtzen diren arren, lingotearen solidotze-prozesua ez da homogeneoa. Hozte-sistemaren ondorioz, sintetizatutako lingotearen tenperatura baino askoz txikiagoa da arragoaren tenperatura, eta solidotze-prozesua guztiz norabidetua da; beheko aldetik goiko alderaino, eta ertzetatik tantaren erdiraino. Ondorioz, sintesi ondoko suberaketa-tratamendu gehiago behar dira lagina homogeneizatzeko. Nola ez, lortutako laginaren urtze-puntua kontuan hartu behar da suberaketa-tenperatura egokia hautatzeko.

Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) sistemen artean, Ni-Mn-In laginek dute urtze-punturik baxuena, 1200 – 1300 K ingurukoa. Fusio-puntua laginen estekiometriaren arabera denez, Ni-Mn-In lingoteak 1173 K homogeneizatzen dira, 24 orduz. Ni-Mn-Sn laginen kasuan. Ni-Mn-Sn laginei dagokienez, eta Ni-Mn-In sistemetan ez bezala, lingotearen solidotze azkar eta inhomogeneoak egitura dendritikoa sortzea eragin dezake [82]. Egitura dentritiko horien urtze-puntua Ni-Mn-Sn aleazioarena baino altuagoa denez, ezhomogeneotasun horiek ezabatzeko bitarteko suberatzeko gehigarri bat egiten da 1273 K-ra 4 orduz. Ni-Fe-Ga aleazioen kasuan, laginak kuartzozko anpulu batean kapsulatzen dira, eta Ar atmosferapena homogeneizatu 1423 K-ra 24 ordutan zehar.

³Ehotzearen eraginkortasuna handitzeko, *bulk* laginak lehenengo mailu batez zanpatzen dira mm inguruko partikula txikiak lortzeko.

2.1.3.2 Tenplaketa

Tenplaketa-prozesua, temperatura altuan dauden laginak azkar hoztean datza. Tesi honetan laginak 273 K-tan dagoen uretara tenplatu dira (ur izoztua). Prozesu hau zenbait propietate lortzeko erabiltzen da, hala nola egitura gogortzeko, orekatik kanpoko faseak lortzeko eta abar. Tesi honen baitan, tenplaketa ondorengo helburu hauek lortzeko erabili da: *i*) aztertutako laginen egiturazko-desordena lortzeko, eta, ondoren, propietate magnetikoak berreskuratze-prozesuan zehar nola aldatzen diren ikertzeko, eta *ii*), temperatura altuko B2 fasetik L₂₁ fasera tenplatutako laginetan hutsuneen-kontzentrazioa eraldatzeko.

Tenplaketa prozesua, bertikalki egokitutako labe batean egiten da. Hauek dira labearen osagaiak: labea, temperatura-kontrolatzailea, kuartzo-hodia edo ganbera, Argon gas-hornidura, huts-ponpa eta lagina kuartzo-hodiaren barruan eusten duen euskarria. Hasieran, lagina euskarritik zintzilik dago, eta labearen erdialdean kokatzen da temperatura uniforme izan dezan. Sistema osoa zigilatuta uzten da kanpoko airea sartu ez dadin. Ondoren, ganbera behin baino gehiagotan purgatzen da, huts-ponpa erabiliz. Purga bakoitzean, kuartzozko hodia Ar gasarekin betetzen da gainerako aire-molekulak kentzeko. Azkenik, kuartzozko hodia Ar gasez betetzen da 800 mbar-eko presiora.

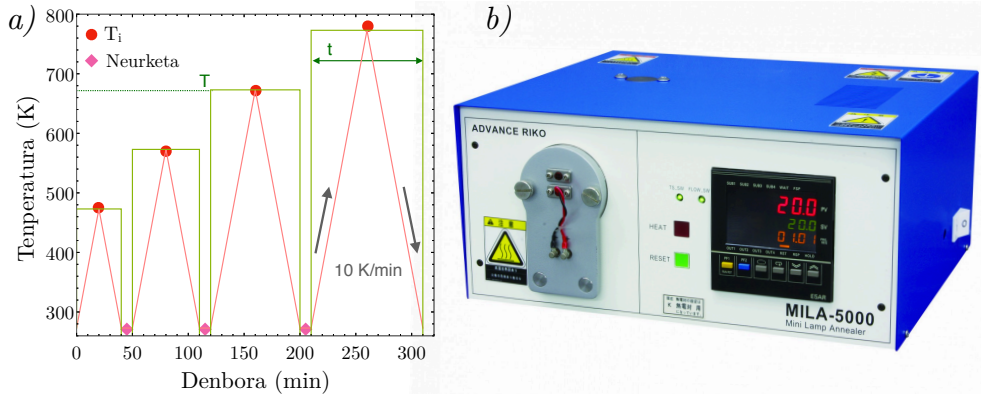
Tenplaketa hasi aurretik, lagina berotu egiten da nahi den temperaturara, eta 30 minutuz mantentzen da termalizazio egokia ziurtatzeko. Tesi honen baitan aztertutako lagin guztiak 1173 K-tik tenplatu dira. Ar gasak 1173 K-ean duen espantsioaren ondorioz, suberaketa-ganberaren barruko presioa (lagina dagoen lekuan) handitu egiten da hasierako 800 mbar-etik 950 mbar-era gutxi gorabehera. Ganberaren kanpoaldearen eta barrualdearen arteko presio diferentzia txikiari esker, erraz ken daiteke kuartzozko hodiaren behealdean jarritako brida. Aldi berean, laginari eusten dion euskarria askatzen da, eta lagina labearen azpian dagoen ontzi batean erortzen da, ur izoztua duena.

2.1.3.3 Suberaketa Isotermo eta Isokronoak

Suberaketa-tratamenduak, termikoki aktibatutako prozesuak behar bezala ezaugarritzeko materialaren zientzian gehien erabiltzen diren tratamenduetako bat dira. Suberaketa-tratamenduei dagokionez, bi mota erabili dira tesin honetan. 2.3(a) Irudiko kurba berdeak erakusten duen bezala, suberaketa isotermikoan, laginak temperatura jakin bateraino berotzen dira, ahalik eta berotze-abiadura azkarrenarekin. Ondoren, lagina temperatura horretan uzten da denbora jakin batean, eta ikertu beharreko magnitudearen bilakaera T temperaturaren eta t denboraren funtzio gisa aztertzen da.

Bestalde, suberaketa isokronoko tratamenduetan, laginen berotzea eta hoztea abiadura kontrolatuan egiten da. Tesi honetan erabilitako suberaketa isokronoen zikloen ilustrazio eskematikoa 2.3(a) Irudian ikus daiteke. Lagina berotze-abiadura konstantean berotzen da giro-tenperaturatik gehienezko T_1 temperaturara. Aurrerago aipatu

2.2 Suberaketa-Labe Baten Garapena eta Doiketa



2.3 Irudia: (a) Tratamendu isotermo (berdea) eta isokronoen (gorria) irudi eskematikoa. (b) Tratamendu horiek burutzeko erabili den Mila-5000 mikrouhin labearen irudia.

dugunez, DSC neurketetan erabiltzen den berotze-abiadura estandarra 10 K/min da. Horrela, emaitzen alderaketa ahalbideratzeko, tesi honetan, suberaketa isokrono ziklo guztietan erabilitako berotze-abiadura 10 K/min-koa izan da. T_i tenperaturara iritsitakoan, lagina hasierako tenperaturara hozten da 10 K/min-ko abiaduran. Ziklo bakoitzaren ondoren, neurketak egiten dira (adibidez, PALS, Mössbauer eta abar), non suberaketa isokronoak magnitude jakin batean duen eragina (adibidez, hutsuneen-kontzentrazioa, magnetismoa, etab.) T_i tenperaturaren funtzio aztertzen den.

Tratamendu termiko horiek egiteko, funtsezkoa da berotze- eta hozte-abiadura kontrolatzea. Bai suberaketa isotermikoak bai suberaketa isokronoak 2.3(b) Irudiko Mila-5000 mikrouhin labea erabiliz egin dira. Labe horrek, tenperatura 0.2 K-ko doitasunez kontrolatzea ahalbideratzen du, bai berotze- eta hozte-arrapaletan. Gainera, labeak hutsaren ponpaketa turbomolekularreko estazio bat eta Ar, N eta He-ren zirkulazio konstanteko sistemak ditu. Sistema horiek hainbat suberaketa-baldintza eskaintzen ditu, hala nola huts altuan eginiko suberaketak edo atmosfera kontrolatuko suberaketak, laginen oxidazioa saihesteko.

2.2 Suberaketa-Labe Baten Garapena eta Doiketa

2.1.2. Atalean ikusiko den bezala, hauts-laginen suberaketa egokia burutzeko, suberaketa-atmosferaren kontrola ezinbestekoa da. Hautsen gainazal-bolumen erlazio handia dela eta, laginen oxidazioa da kontuta hartu beharreko arazo nagusia, batez ere laginak tenperatura altuan suberatzen direnean. Gainera, kasu honetan, Ni-Mn-

Z ($Z = \text{In, Sn}$) hauts-laginek Mn-aren kantitate handia dutenez, gerta litezken oxidazio-prozesuak oso kezkarriak dira. Lagin hauen elementu eratzaileen lurrunpresio txikia dela eta (bereziki Sn, In eta Mn), hutsune ultra altuko baldintzetan burututiko tenperatura altuko suberaketek elementu hauen lurruntzea eragiten du, konposizio-aldaketak eraginez. Bestalde, tenperatura altuko baldintzetan, hutsa zigilatzeke erabiltzen diren ohiko sistemek dituzten prestazio baxuen ondorioz, suberaketetan Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) hauts-laginak guztiz oxidatzen dira. Hala, Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn}$) hautsen tenperatura altuko suberaketa egokia ahalbideratzeko, suberaketa-labe bat diseinatu, eraiki eta doitu da.

2.2.1 Labearen Zehaztapenak eta Bete Beharreko Baldintzak

Aurretik azaldutako beharretara egokituko den suberaketa-labeak, suberaketa-ganbera (hodi bat) barruan barnebilduko duen labe batez osatuta egon beharko da. Gainera, hodi hori gai izan behar da suberatu diren hauts-laginak bere baitan sartu eta kontrolatutako atmosfera bat jasateko. Suberaketa-ganberak egonkortasun ona izan behar duenez tenperatura altuetan, *Sandvic*-en bidez eskuratutako Khantal APMTM-ko hodi bat (FeCrAl) erabili da. Zehazki, burdin-kromo-aluminio ferritikoazko aleazio bat da, 1520 K-erarteko tenperaturak jasateko gai dena. Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) laginen suberaketa-tenperatura inoiz ez da 1120 K baino handiagoa izango; beraz, hodiaren egonkortasuna bermatuta dago suberaketetan zehar.

APMTM Khantal eta DN40 CF bridaren arteko akoplamentua, soldadura bidez burutu da. Erabilitako prozedura 2.4 Irudian ikus daiteke. Hasiera batean, DN40 CF brida zulatu egin da, APMTM Khantal hodiaren kanpo-diametroarekin bat etor dadin. Ondoren, brida mutur batera soldatu da, eta hodiaren beste muturra zigilatu egin da, APMTM Khantal-ko pieza bat erabiliz. DN40 CF brida ISO-K DN25 erreduktore batekin lotzen da, kuprezko iragazgaitasun-juntura bat erabiliz. Sistema honen bidez, $< 10^{-9}$ mbar l/s-ko ihes-abiadurak bermatzen dira.

Suberaketa-atmosferaren eskakizunari dagokionez, gas noble erreduzitzaile bat erabili da tratamenduetarako. Zehazki, $\text{Ar} + \text{H}_2$ nahasteko gasa aukeratu da. Hala, suberaketa-ganbera barruan gelditu daiteken oxigeno desiragaitza (oxidazioa eragiten duena ain zuzen ere) H_2 -arekin erreakzionatuko du lehenik, eta hauts-laginak osatzen dituzten elementuak ez dira oxidatuko.

Bestalde, lagina suberaketa-ganberan sartu/atera eta nahi den atmosfera sartzea prozesu erraza izan behar da. Suberaketa-ganberaren eta instalazioaren gainerako zatiaren arteko lotura (ponpaketa, presioaren irakurketa eta gasa sartzeko sistema) ohiko KF briden eta O-eraztunen bidez egin da. Muntaiaren benetako irudia eta diagrama 2.5 Irudian ageri da. Brida desmuntagarriaren (zati atxikigarria) ezker aldean dagoen sistema guztia, suberaketa-ganbera eta labearen independenteak dira. Biak bereizita eraldatu daitezke, eta, hala, laginak erraz sartu eta kendu daitezke.

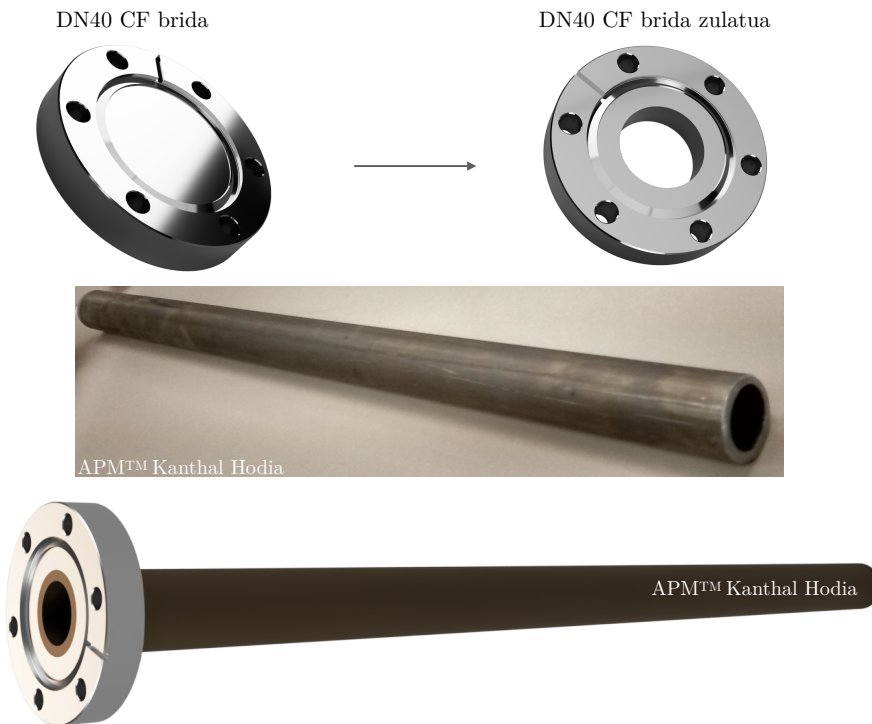
APMTM tutuak suberaketa-prozesuan hartu dezakeen duen tenperaturari dagokionez, O-eraztuna kokatuta dagoen zati desmuntagarriaren tenperatura, eraztuna kaltetzen hasten deneko tenperatura baino baxuagoa dela ziurtatu behar da. Horretarako, hozte-sistema bat gehitu da: ur-fluxu konstantez betetako kuprezko-hodi bat da, la-

betik kanpo gelditzen den suberaketa-ganberaren inguruan jartzen dena, ikus 2.5 Irudia. Gainera, erradiazioak eragindako bero-transferentzia ahalik eta txikiena izan dadin, metalezko pieza islatzaile bat ere jartzen da tutuaren barruan, hodiaren material berekoa dena alegia (ikus 2.6 Irudia).

Nahi den atmosfera ganberan sartu aurretik, hodia behin baino gehiagotan purgatu behar da. Horretarako, nEXT Edwards Turbo Pumping estazioa erabili da. Ponpaketa-estazioko huts-ponpa erabiliz eta $\text{Ar} + \text{H}_2$ nashatea sartuz, ganbera purgatu eta hainbat aldiz betetzen da gasarekin, 2.5 Irudian ageri diren bi balbulak konbinatuz. Prozedura hori bost aldiz errepikatzen da ezpurutasunak behar bezala ezabatzen direla ziurtatzeko. Ondoren, huts-ponpa turbomolekularra erabiliz ponpatzen da suberaketa ganbera, $\approx 10^{-7}$ hutsa lortu arte. Azkenik, suberaketa-prozesua hasi baino lehen, ganbera 200 mbar eta 600 mbar bitarteko gas-nahastearekin betetzen da.

Giro-presiotik hasi eta 10^{-4} mbar arteko presioak neurtzeko, irakurgailu gehitu zaio labeari. Gainera, pantailak denbora errealeko balioak ematen ditu, ihesak detektatzeko erabil daitekena. Zehazki, 2.7 Irudiko txertaketan ikusten den Leybold-eko Thermovac TM101 DN16 KF gailu digitala erabili da.

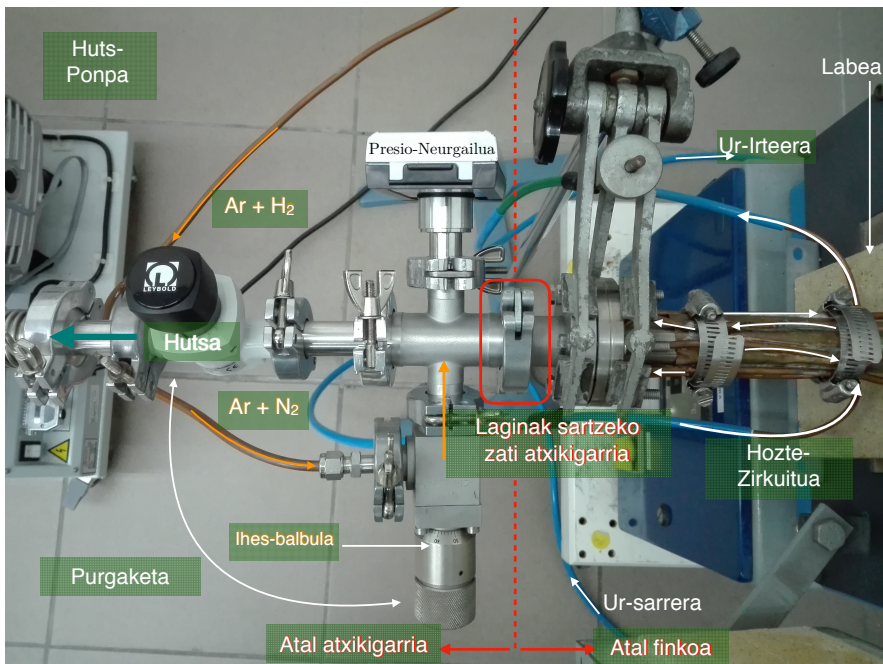
Arestian esan bezala, Ni-Mn-Z ($Z = \text{In}, \text{Sn}$) laginen elementu eratzaileen lur-



2.4 Irudia: APM Khantal™ hodia, DN40 CF bridara moldatua.

runtzea ekiditzeko, ganbera presio jakin batean uzten da pixka bat murriztailea den atmosfera erabiliz. Hainbat proba egin ondoren, presio egokia $\approx 200 - 600$ mbar tartekoa dela behatu da. Hala ere, suberaketa-prozesuan, gasa berotu egiten da eta ganberaren barruko gasa hedatu eta presioa handitzen da. Hodiaren barruko presioak giro-presioaren hurbileko balioak lortu edo gainditzen badu, orduan hutsa zigilatzeke osagarrien eraginkortasuna galdu egiten da, zigilatzea bera arriskuan jarritz. Beraz, suberaketa-prozesuan lortzen diren presio maximoa, hutsa mantentzeko erabiltzen diren osagarrien eraginkortasuna egokia izateko tarte batean egon behar da (giro-presioaren zertxobait azpitik egonik, osagarriek zigilatzea errazten baitute). Hala, suberatzean lortutako presio maximoa hasierako presioaren eta suberaketa-temperaturaren funtzio gisa zenbatetsi da.

Demagun $\text{Ar} + \text{H}_2$ gasa, gas ideal bezela deskribatu daitekeela, eta ondorioz, $PV = nRT$ ekuazio ezagunaren bidez definituko da. Hasierako unean, hau da, giro tenperaturaren, bolumena, presioa eta temperatura P_i , V_i eta T_i bidez adierazten dira, hurrenez hurren. Beraz, hasierako temperatura T_i giro-temperatura da, ≈ 300 K. Bestalde, suberaketa-prozesuan lortutako temperatura maximoa unean gasaren presioaren, bolumenaren eta tenperaturaren balioa P' , V' and T' badira, tratamendu



2.5 Irudia: FUPOG Labearen Osagarrien Irudia. Labea suberaketa-ganberaren eskuin aldean dago eta hutsaren ponpaketa-estazioa ezker aldean. APM^{TM} Khantal-eko ganbera inguratzen duen hozte-sistemak kontaktu termiko ona izan dezan, tutua koprezko xafila batez inguratu behar da. DN40 CF brida pieza erreduktore bati konektatuta dago, eta pieza hori, era berean, T pieza bati konektatuta dago. T pieza horri esker, presioa irakurri, gasa sartu eta sistema bi balbulen bidez ponpatzen da.



2.6 Irudia: Lagina Wolframiozko (W) xafla batekin inguratzen ta eta aluminazko arragoan kokatzen da. Guzti hau hagatxo edo amu baten laguntzarekin sartzen eta ateratzen da suberaketa-ganberatik. Pieza islatzailearen helburua, tutuaren kanpoko zatia erradiazio termikoaren bidez berotzea sahiesteko jartzen da.

termikoan zehar ondorengo erlazio hau beteko da:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P' V'}{T'} \quad (2.2)$$

n konstante mantenduko delako. Hala ere, berotzen den ganberaren bolumena ez da ganberaren bolumen osoa, hodiaren heren bat baizik (gainerakoa labetik kanpo dago). Hodiaren kanpoko mutur horretan konektatutako hozte-sistemaren ondorioz, mutur horretako tenperatura konstantea dela kontsideratu daiteke suberaketa-prozesuan. Horren ondorioz, (2.2) ekuazioa honela geratzen da:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = P' \left(\frac{2V_i}{3T_i} + \frac{V_i}{3T'} \right) \quad (2.3)$$

$$P_i \cancel{V_i} = \frac{2P' \cancel{V_i}}{3} + \frac{P' T_i \cancel{V_i}}{3T'} \quad (2.4)$$

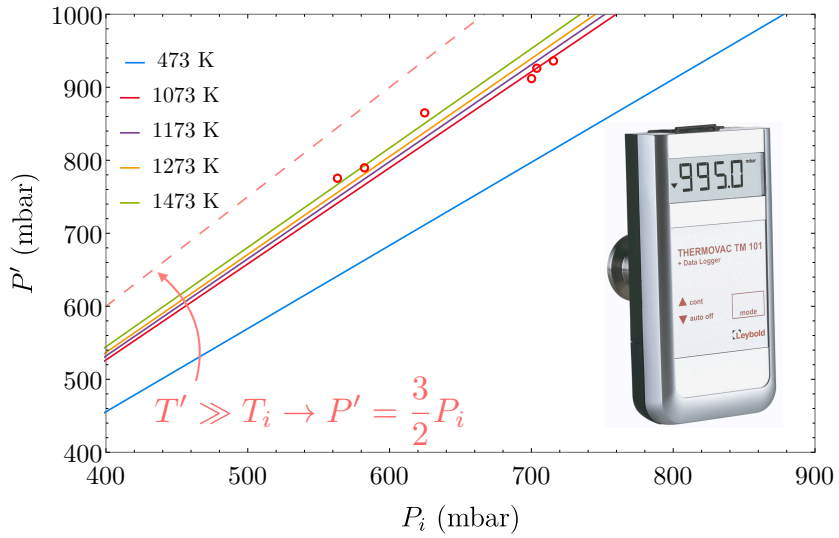
Ondorioz, suberaketa-prozesuaren T' tenperatura maximoan lortuko den P' presio maximoa

$$P' = \frac{3P_i T'}{2T' + T_i} \quad (2.5)$$

izango da. 2.7 Irudiak, T' suberaketa-tenperatura maximoaren balio ezberdinetarako, (2.5) ekuazioa erakusten du. Bestalde, experimentalki neurtutako P' balioak ere adierazten dira, (2.5) ekuazioaren eta labearen errendimenduaren arteko adostasuna ona berretsiz.

Tenperatura altuko FUPOG (FUPOG⁴) suberaketa-labearen osagarri guztiak 2.8 Irudian ageri dira. Labea bertikalki jartzen da suberaketa-ganbera horizontal egon dadin. Hodiak bi besarkagailu ditu, tutua labeko hormen gainean sostengatu ez dadin. Ponpaketa-sistema, huts-balbula eta osagarri ezberdinen bidez akoplatzen da (xehetasun gehiago nahi izanez gero, ikus 2.5 Irudia). Ar + H₂ gas-nahastea duen botila segurtasun-arrazoiengatik alboratu egiten da. Suberaketa-ganbera gazez betetzeko, ihes-balbula bat erabiltzen da, zehazki kalibratutako gasa sartzea ahalbidetzen duelako.

⁴Feuchtwanger-Unzueta-Pérez-Orue-García Furnace.



2.7 Irudia: (2.5) ekuazioaren $P'(P_i)$ grafika. Temperatura handitu ahala, ganberako presioa $P' = 3P_i/2$ baliora hurbiltzen da.



2.8 Irudia: Temperatura altuko FUPOG suberaketa-labearen irudia.

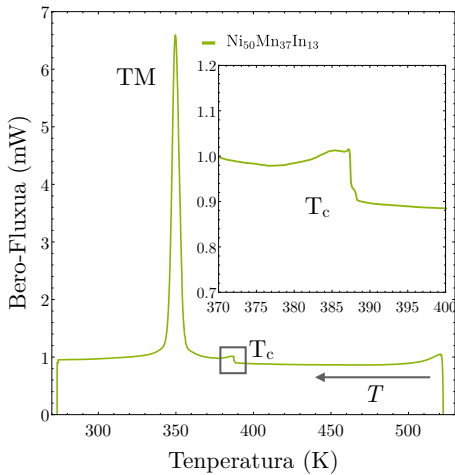
Azkenik, labea hainbat alditan probatu da, ordu gutxitik hasi eta 24 ordu bitarteko suberaketa-denborekin 1173 K-ko tenperaturara. Lortutako hauts-laginak ez dute hauteman daitekeen oxidazio-prozesurik jasan suberaketan, eta horrek labearen errendimendu ona adierazten du.

2.3 Ohiko Ezaugarritze Teknikak

Sintetizatutako laginak, hainbat ezaugarritze-tekniken bitartez ezaugarritu eta aztertu dira. Teknika hauek bi multzo ezberdinetan banatu dira. Batetik, ohiko ezaugarritze-teknikak daude, hala nola DSC-a, SEM-a, neurketa magnetikoak eta abar, eta, bestetik, tesi honen baitan erabili diren berariazko ezaugarritze-teknikak, hala nola PALS eta Mössbauer espektroskopia.

2.3.1 Ekorketa Diferentzialeko Kalorimetria DSC

Ekorketa diferentzialeko kalorimetria (DSC) ezaugarritze termoanalitikoko teknika bat da, non aztertu nahi den lagin baten eta erreferentziako-lagin baten tenperatura handitzeko behar den bero-kantitatearen diferentzia, tenperaturaren funtzio neurtzen den. Normalean, tenperatura linealki igotzen da denboraren arabera, non bai aztertu nahi den lagina bai erreferentziako-lagina tenperatura berean man-



2.9 Irudia: Ezker aldean, DSC termograma baten itxura prototipikoa, non TM-arekin eta trantsizio magnetikoarekin lotutako bero-fluxuaren aldaketak behatu daitezken. Txertaketan, T_c-aren inguruko trantsizioa era zehatzago batean ageri da. Eskuin aldean, DSC-ak egiteko erabili den TA Q2000 DSC tresneria.

tentzen diren. Tesi honen baitan, berotze- eta hozte-abiadura 10 K/min izan da. Ziklo termikoan laginak fase-trantsizio bat edo erreazio kimiko bat jasaten badu (adibidez, oxidazio-prozesu bat), laginaren tenperatura konstante mantentzeko behar den bero-kantitatea eta erreferentziakorena ezberdina izango da. Desbideratze hori behatuz, berotze- zein hozte-prozesuetan gertatzen diren fase-trantsizioak eta erreazio kimikoak aztertu daitezke, baita prozesu horien tenperatura bereizgarriak eta dagokien entalpia zehaztu ere.

Adibidez, lagin baten urtze-prozesuan (demagun izotza-ura fase-trantsizioa) bero gehiago jariatu behar da laginera, erreferentziako-laginaren tenperatura eta urtzen ari den laginaren tenperaturak berdin mantentzeko. Laginak beroa xurgatzen duenez, prozesu endotermiko gisa islatzen da bero-fluxuaren diagraman. Era berean, laginak prozesu exotermiko bat jasaten badu (adibidez, kristalizazioa), erreferentziako-laginaren tenperaturara egokitzeko behar den bero kantitatea txikiagoa da. Hain zuzen, kristalizazio-prozesuan zehar laginak beroa igortzen duenez, piku exotermiko bat sortzen da.

DSC ezaugarritze-teknika, T_c eta T_{TM} trantsizio-tenperaturak zehazteko erabili da, baita TM-aren gailur exotermiko zein endotermikoen ezaugarriak neurtzeko ere. 2.9 Irudian (ezker aldean), transformazio martensitikoa zein Curie-ren trantsizio magnetikoa erakusten duen lagin baten DSC termograma prototipiko bat ageri da. Hain zuzen, hozte-prozesuan piku exotermiko handi bat behatu daiteke 350 K-tan, TM-arekin lotuta dagoena ain zuzen ere. Bestalde, 385 K-tan behatutako hondokorroaren aldaketa (λ erakoa) T_c trantsizio magnetikoarekin lotuta dago.

DSC neurketak, 2.9 Irudiko (eskuin aldean) TA Q2000 ekipo batean burutu dira. Lagina aluminiozko arrago batean muntatzen da eta erreferentzia gisa, hutsik dagoen beste aluminiozko arrago bat erabiltzen da. Bi laginak tenperatura berean mantentzeko behar den beroa alderatzean, fase-trantsizioak neurtu daitezke. Tesi honen testuinguruan, DSC neurketak 100 - 673 K-ko tenperatura-tartean burutu dira.

2.3.2 Mikroskopia Elektronikoa eta Energia Dispersiozko Analisia

Mikroskopia elektronikoen, ohiko mikroskopia optikoen ez bezala, fokalizatutako elektro-sorten bidez irudiak sortzen dituzte. Mikroskopiaen bereizmena lagina ikertzeko erabilitako erradiazioaren uhin-luzeraren arabera denez, mikroskopia elektronikoen, optikoen alderatuz duten abantailarik nagusia, lor dezaketen bereizmen hobetua da.

Mikroskopia elektronikoen garapena, elektroien uhin-luzerak eskaintzen dituen aplikazio potentzialen aurkikuntzarekin batera hasi zen. De Broglie-ren hipotesiaren arabera, partikula guztiek, ez fotoiek bakarrik, uhin izaera dute [83], non partikularekin erlazioatutako uhin horren λ , partikularen p momentuaren proportzionala den; $\lambda = h/p$ (h Planck-en konstantea da). Argi ikusgaiaren uhin-luzera 400 - 700 nm bitartekoa izan arren, elektroien uhin-luzera erraz aukeratu daiteke, materia-partikula baten uhin-luzera, partikularen energia zinetikoaren mendekoa dela kontutan hartzen badugu.

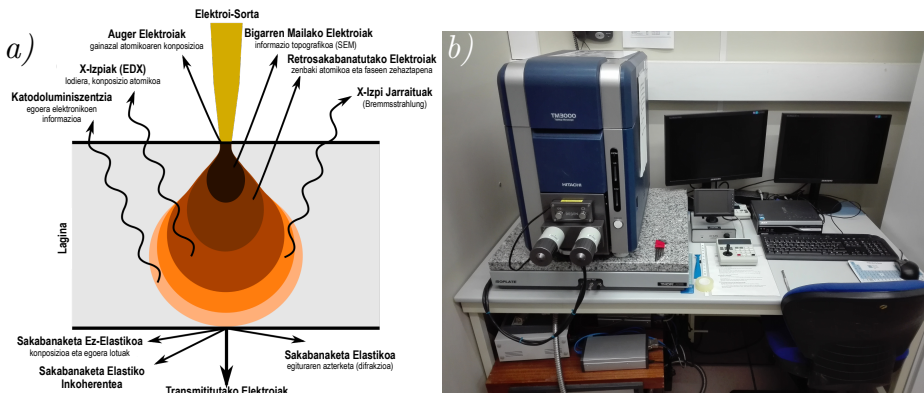
Mikroskopia elektronikoetan, elektroiak V tentsio altuekin azeleratzen dira. Horren ondorioz, eV energia potentzial elektrostatikoa, $1/2m_e v^2$ energia zinetiko bihurtzen da:

$$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{m_e} \frac{1}{\sqrt{\frac{2eV}{m_e}}} = \sqrt{\frac{h^2}{2m_e V e}} = \frac{1.23}{\sqrt{V}}, \tag{2.6}$$

non m_e elektroia masa den. Azken ekuazioaren arabera, elektroien uhin-luzera eta, ondorioz, mikroskopiaaren bereizmena erraz doi daitezke V -ren balio egokia hautatuz.

Lagina erasotzen duten elektroiak filamentu espezifiko batean sortzen dira (LaB₆, W, etab.), eta 40-400 keV bitarteko tentsio altuko etapa bat erabiliz azeleratzen dira. Ondoren, elektroia sorta zenbait lente elektromagnetikoren bidez fokalizatzen da, eta lente horren bidez definitzen dira irudiaren ezaugarriak. Sorta maneiatu eta fokatu ondoren, elektroiek aztertu beharreko laginarekin elkarrengaitan gertatzen diren prozesuak erakusten ditu. Prozesu-mota bakoitzak informazio zehatz bat ematen du. Adibidez, elkarrekintza-bolumenaren barruan sortzen diren bigarren mailako elektroiek zein retrosakabanatutako elektroiek irudi-eraketa helburuetarako erabiltzen dira nagusiki. Bi elektroia mota hauen igorpena eraso-angeluaren eta laginaren zimurtasunaren arabera da. Aztertu beharreko laginaren eremu laukizuzen bat, elektroia sorta fokatu batekin zundatzean denean (Ekorketako Mikroskopia Elektronikoa, SEM), laginaren gainazalaren kalitate handiko irudiak lor daitezke.

Bigarren mailako elektroien, Auger elektroien eta retrosakabanatutako elektroien igorpenarekin batera, X izpien igorpena ere gertatzen da. X izpien espektro jarraiaz gain, X izpi bereizgarriak ere igortzen dira, eta horiek atomo igorlearen izaeraren mendekotasuna dute soilik. Horren ondorioz, sakabanatutako X izpien anal-



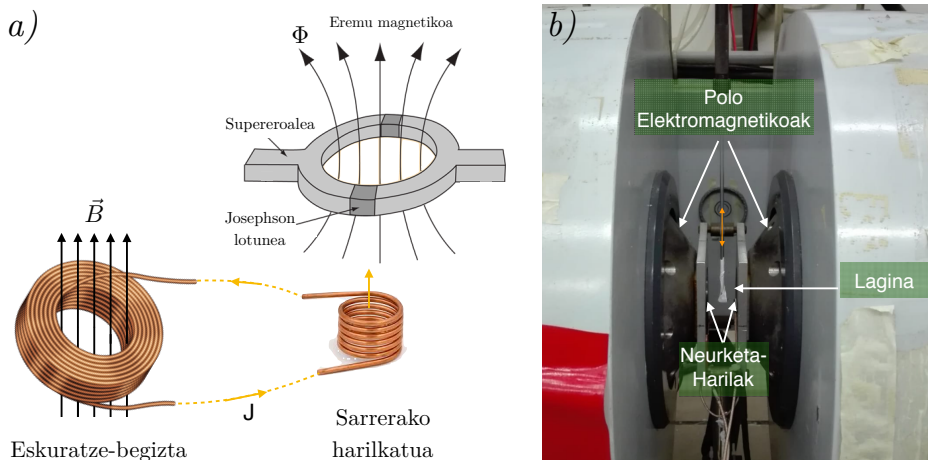
2.10 Irudia: (a) Energia altuko elektroien eta materiaren arteko elkarrekintzarekin lotutako hainbat prozesu. (b) Laginak ezaugarritzeko erabiltzen den mahaigaineko SEM ekipoaren irudia.

isiaren bidez (EDX), laginaren konposizioaren informazioa lor daiteke. Bestalde, lagina oso fina denean (\approx nm), laginean zehar transmititutako elektroiak ere azter daitezke espazioan bereizmen handiagoa izateko (Transmisiozko Mikroskopia Elektronikoa, TEM). Tesi honen baitan, bai konposizio-xedeetarako, bai helburu topografikoetarako, 2.10(b) Irudiko Hitachi TM3000 Desktop mahaigaineko SEM-a erabili da. Zerbitzu orokorretako Hitachi H600 100 keV TEM eta Jeol JSM-5610LV SEM mikroskopia ere erabili da puntualki.

2.3.3 Ezaugarritze Magnetikoa: SQUID eta VSM

Laginen ezaugarritze magnetikoa UPV/EHUko SGIKER Ikerketa Zentro Aurreratuan eta Nafarroako Unibertsitate Publikoko Fisika Saileko Materialen Laborategian (UPNA) egin da. Propietate magnetikoak neurtzeko, interferentzia kuantiko gailu supereroalea (SQUID) eta lagin dardarkorreko magnetometro bat (VSM) erabili dira.

SQUID magnetometroa oso gailu sentikorra da, momentu magnetikoak eta eremu magnetikoak neurtzeko balio duena, eta 10^{-14} T bezalako eremu txikiak detektatzeko gai dena. Gailu esperimental hau, supereroankortasunaren aplikazio garrantzitsuenetakoa bat da, eta SQUID gailuaren neurketa-printzipioa Josephson efektua deritzon oinarritzen da [84]. Efektu hori bi supereroaleren artean (Josephson lotura) material ez-supereroale bat jartzen denean gertatzen da (Josephson lotunea). SQUID magnetometroa, bi Josephson lotunek etendako material supereroale baten eraztun edo begizta bat da. Lotura horiek elektroiek zeharkatu beharreko oztopo gisa jokatu dute. Begiztako korrontea lotuneen ezaugarrien eta berau zeharkatzen duen Φ fluxu magnetikoaren araberakoa da. Uneko J korreontea honela definitzen da:



2.11 Irudia: (a) interferentzia kuantikoko gailu supereroalearen (SQUID) eskema eta (b), lagin dardarkorreko magnetometroaren (VSM) irudia.

$$J \propto \sin \phi \cos \left(\frac{e\Phi}{h} \right) + \frac{2V}{R}, \quad (2.7)$$

non V potentzial-diferentzia den, R lotuneen erresistentzia eta ϕ , lotune bakoitzaren muturren arteko supereroankortasuna eragiten duten Cooper bikoteen portaera kuantikoa deskribatzen duen uhin-funtzioaren fase-diferentzia den. Beraz, fluxu magnetikoan aldaketa txikiak gertatuz gero, neurtutako J korronea aldatu egingo da. Hala ere, eraztun supereroalea ez denez lagin-euskarri bat barnebiltzeko behar bezain handia, neurtu beharreko eremu magnetikoa beste eskuratze-begizta supereroale baten bidez jasotzen da (ikus 2.11(b) Irudia). Eskuratze-begiztan induzitutako superkorrontea sarrerako harilkatura eramaten da. Azken harilak sortutako fluxua da beraz SQUID-aren bidez neurtzen dena. SQUID-ean neurtutako fluxutik, aztertutako laginaren momentu magnetikoa lortu ahal izateko, magnetometroa Paladiozko erreferentzia-lagin bat erabiliz kalibratzen da. Tesi honetan Quantum Design MPMS-2 SQUID VSM ekipoa erabili da. Tresna honek, neurketak 1.7 K-tik 400 K-era bitarteko tenperaturetan egitea ahalbideratzen du, aplikaturiko eremu magnetiko maximoa 7 T-koa izanik.

Laginen tenperatura altuko ezaugarritze magnetikoa egiteko, lagin dardarkorreko magnetometroa (VSM) erabili da [85, 86]. Honen bitartez, $M(T)$ eta $M(H)$ zikloak neurtu daitezke 77 K eta 673 K-ko tenperatura-tartean 1.8 T-ko eremu magnetikoarekin. VSM batean, material magnetiko bat eremu magnetiko uniforme baten barruan bibratzen jartzen da. Eremu magnetiko hori elektroiman batek edo iman supereroale batek sor dezake, ikus 2.11(b) Irudia. Faraday-ren legearen arabera, lagin magnetikoaren bibrazioak eragindako fluxu-aldaketak indar elektroeragile bat eragiten du, eta indar elektroeragile hori neurtzeko xedearekin, bi neurketa-haril jartzen dira. VSM bateko neurketa-hariletan induzitutako V_{vsm} tentsioa honela adierazten da:

$$V_{vsm} = A\nu G(z)m, \quad (2.8)$$

non A bibrazio-anplitudea den, ν bibrazio-maiztasuna eta m laginaren momentu magnetikoa. $G(z)$, laginak neurketa-harilekiko duen posizioaren eragina barnebiltzen duen sentikortasun-funtzio bat da. Hala, induzitutako V_{vsm} tentsioa momentu magnetikoarekiko proportzionala da.

2.3.4 Difrakzio Neurketak: X Izpiak eta Neutroi-Difrakzioa

Ehotze-prozesuak Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn hauts-laginen magnetoegiturako propietateetan duen eragina bi difrakzio-teknikaren bidez aztertu da: X izpien difrakzioa (XRD) eta hautsen neutroi-difrakzioa (PND). Difrakzio-teknika horiek erabiltzearen helburu nagusietako bat, suberaketa prozesuek ordena atomikoaren bilakaeran duten eragina aztertzea izan da, baita ehotako laginen kristalizazio-prozesua ere.

XRD teknika, X izpien interferentzia eraikitzaile eta suntsitzailean oinarritzen da. Aztertutako laginak osatzen dituzten atomoak, X izpien kanpo-iturri bat erabiliz irradiatzen dira. Tesi honen baitan, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ -ko Cu $K\alpha$ erradiazioa erabili

da. Laginera irradiaturiko X izpiak, xurgatu eta igorle puntual gisa igortzen dira. X izpi horiek, detektatu bitartean jarraitu duten ibilbidearen diferentziaren arabera, interferentzia suntsiztailedun edo eraikitzailedun patroia behatzen da. Baldintza hori Bragg-en legearen [87] bitartez azaltzen da:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

non d_{hkl} , Miller-en h, k, l indizeek definitzen duten planoen arteko tartea den, λ X izpi erasotzaileen uhin-luzera, θ Bragg-en angelua, eta n islapen-ordenaren zenbakia. X izpien neurketak, islapen-geometria egokian egokitutako Siemens X-Ray Diffractometer D5000X-Ray espektrometro batean burutu dira (Bragg-Brentano-ren konfigurazio bezala ezagutzen dena). Konfigurazio horretan, bai X izpien iturria bai detektagailua 2θ -ko angelua osatuz kokatzen dira. Neurketa-prozesuan, iturria eta detektagailua batera mugitzen dira, 2θ -dun geometria denbora osoan mantenduz. Tresneriaren konfigurazio errazak eta laginak egoera ezberdinean aztertze egokitasunak, espektrometro hauek ezin hobeagoak bihurtzen dituzte hauts-laginetan X izpien difrakzio-neurketak egiteko.

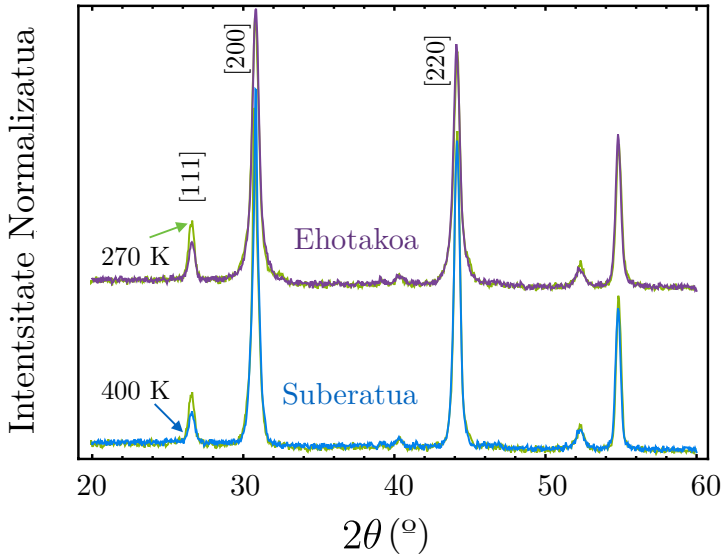
Ni-oinarridun Heusler aleazioek erakusten duten magnetoegiturazko mihizadura dela eta, lagin hauen egitura-aldaketak aldaketa magnetikoekin batera izaten dira maiz, eta alderantziz. Hala, XRD neurketak difrakzio teknika osagarri batekin bateratu dira, hautsen neutroi-difrakzioaren teknikarekin alegia (PND). Teknika honek, laginen egiturazko propietateen zein propietate magnetikoaren aldebereko ezaugarritzea halbideratzen du. Neutroien difrakzioan erabiltzen den uhin-luzera, X izpien kasuan erabiltzen denaren antzekoa den arren, neutroien uhin-luzera doitu egin daiteke energia zinetikoa aldatuz⁵. Horretaz gain, eta X izpiek ez bezala, neutroiek berezko momentu magnetikoa dute, eta ondorioz, egitura magnetikoarekiko zunda sentikorra da.

Neutroi bat solido batean sartzen denean, nukleoekin eta atomo-elektroiekin elkarrreragiten du. Neutroien eta nukleoen arteko elkarrekintza indar nuklear indartsuak bitartekatzen du, simetria esferikoa duen sakabanatze-prozesua eraginez. Indar nuklear indartsuaren elkarrekintza-luzera $\propto 10^{-15}$ m denez, neutroien egiturabereizmena XRD teknikarena baino hobea da. Gainera, XRD-n gertatzen denaren kontra, elkarrekintza nuklear indartsuaren zeharkako sekzioa ez dago angeluaren mende, eta neutroien islapenen intentsitatea ez da angeluaren arabera murrizten.

Bestalde, momentu magnetiko intrintsekoaren ondorioz, neutroiak lagineko elektroiz guztiekin ere elkarrreragiten du. Nolanahi ere, elektroiz binakatuen ekarpena zero den bitartean, elektroiz binakatugabeekin zerikusia duen neutroien sakabanatzearen ekarpena da nagusi. Ondorioz, neutroi-difrakzioaren teknikaren bidez, egitura magnetikoa ere bereizi daiteke. Hala ere, XRD-n gertatzen den bezala, ekarpen magnetikoaren intentsitatea txikitu egiten da sakabanatze-angelua handitzen den bitartean.

Neutroien difraktogramak aztertutako laginaren egoera magnetikoaren arabera-akoak dira. Ni-Mn-Z ($Z = \text{In, Sn}$) laginei dagokienez, ferromagnetismoa eta para-

⁵(2.6) ekuazioko adierazpenari jarraituz, neutroien uhin-luzera, hauen energia zinetikoa aldatuz aukeratu daiteke. Hala ere, berezimen egokia izateko, difrakzio-teknika hauetan aztertutako sistema fisikoaren magnitude-ordena bereko uhin-luzera erabiltzen da.



2.12 Irudia: Egoera ferromagnetikoan eta paramagnetikoan neurtutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ hautsen neutroi-difrakzio espektroak. Egoera FM eta PM-ko ekarpen magnetiko ezberdinak 111 gailurraren intentsitate ezberdinetan behatu daitezke (urdina eta berdea, hurrenez hurren).

magnetismoa ageri dira batez ere. Horren ondorioz, ekarpen magnetikoa, ekarpen estrukturalari edo hondoko zaratari gainjartzen zaio (ferromagnetismo edo paramagnetismoa, hurrenez hurren)⁶. Efektu hori 2.12 Irudian ikus daiteke, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ ko laginean, ekarpean magnetikoa egiturazko gailurrekin nola gainezartzen diren azaltzen delarik. 2.12 Irudiko ehotako eta suberatutako laginak egoera ferromagnetikoan (270 K, lerro berdea) eta egoera paramagnetikoan (400 K, lerro urdina) neurtzen dira. 4. Atalean ikusiko den bezala, intentsitatean dagoen diferentzia espektroari egindako ekarpen magnetikoa da. Horrela, Mn atomoen mihizadura FM eta AF kuantifikatu daitezke. Egitura-parametroak eta parametro magnetikoak difrakzio-espektroak doituz lortzen dira. Hala ere, XRD eta PND espektro esperimentalen doiketa-prozesua oztopatu egiten da maiz, islapen ezberdinei dagozkien gailurren arteko gehigizko gainjartzea dela eta. Muga hori, doiketak egiteko erabiltzen den Rietveld-en metodoaren bidez gainditu daiteke [88, 89]. Rietveld-fintzean, egitura-parametroak, hondoko koefizienteak eta espektroekin lotutako parametroak karratu txikien erregresioa erabiliz doitzen dira, espektro esperimentalen eta simulatuen arteko adostasun egokia lortu arte.

Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) ezaugarri magnetikoak eta mikroegituraren propietateak elkar erlazionatzeko, arreta berezia jarri zaie Rietveld analisitik ateratako hiru parametroi.

⁶Orokorrean, ekarpen magnetikoa eta egiturazko-ekarpenak ez dira zertan berdinak izan behar. Egiturazko difrakzioaren gailurrez gain, egitura magnetikoari lotutako gailur gehigarriak ager daitezke.

Ehotako eta suberatutako laginen ordena atomikoaren mailaren bilakaera, austenita eta martensita faseetako posizio atomikoen okupazioa aztertuz zenbakitu da. Gainera, islapen austenitikoaren [111] intentsitate integratua, zeina era horretako ordenari soilik lotuta dagoen [63], $L2_1$ egituraren ordena atomikoari buruzko informazio gehigarria ematen du (gailur hau 2.12 Irudian adierazten da).

Tokiko tentsio eta esfortzuen presentzia XRD eta PND espektroetako gailurren zabalerak aztertuz kuantifikatu dira. Erabat ordenatuta dagoen sare atomiko infinitu batean, difrakzio-gailurrek Dirac-en deltaren, δ , forma izango lukete. Praktikan baina faktore ezberdinen eraginez, espektro esperimentalen difrakzio-gailurrek beti zabalera jakin bat izaten dute. Alde batetik, neurketak egiteko erabilitako tresneriaren bereizmenak gailurren zabalera handitzen du. Ekarpen hori, ordea, erraz ken daiteke tresneria behar bezala kalibratu ondoren. Bestalde, laginen domeinu kristalinoen tamainak eta tokiko tentsio zein esfortzuek ere gailurren zabalera eragiten dute. Zabalera hau domeinu kristalinoen tamainaren alderantziz proportzionala da, eta tamaina kristalinoa txikitzen den heinean, gailurrak zabaldu egiten dira. Bestalde, mikroegituraren distortsio txikiek ere zabalera handiagotu dezakete. Tokiko tentsioen, esfortzuen, akatsen eta sare atomikoaren ezpurutasunen ondorioz, gerta daiteke hasiera baten plano berdinak izan beharko liratekenak modu berean orientatuta ez egotea. Ondorioz islapen-gailurren zabalera ere handitu egiten da. Beraz, aztertutako laginen partikula-tamaina, barne tentsio eta esfortzuak, XRD eta PND gailurren zabalera azterketaren bidez bidez kuantifikatu dira.

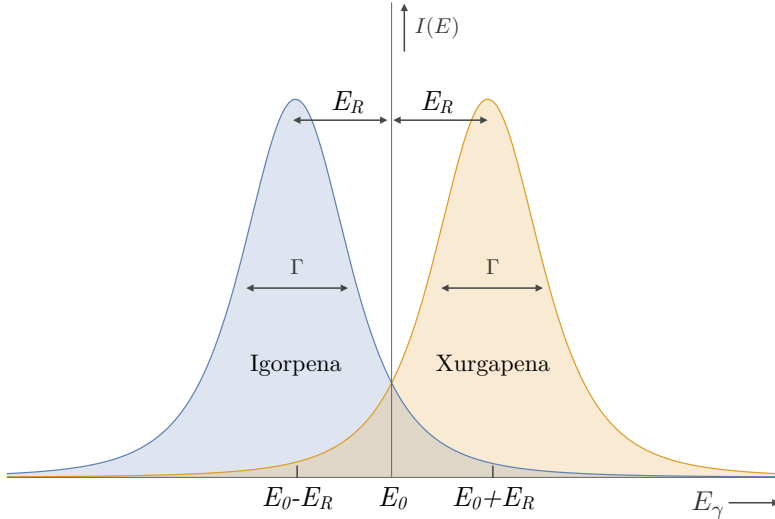
PNDren esperimentuak Laue-Langevin Institutuan (ILL, Grenoble, Frantzia) burutu dira, D1B eta D2 difraktometroetan. Neutroiak instalazioaren erdian jartzen den erreaktore batean sortzen dira. Horretarako, ^{235}U fisio nuklearreko prozesu bat erabiltzen da. Neutroien uhin-luzera egokia monokromatzaile baten bidez hautatzen da. Instalazio hauetako neutroien intentsitate handia dela eta, difraktogramak minutu gutxitan lor daitezke. Horrela, kristalizazio- eta/edo berreskurtaze-prozesuak tokian bertan (*in situ*) aztertu daitezke. Tesi honetan erabilitako neutroien uhin-luzerak 1.23 Å eta 1.33 Å izan dira.

2.4 Mössbauer Espektroskopia

Mössbauer espektroskopia, eskala atomikoko informazio estruktural eta magnetiko paregabea ematen duen teknika nuklear bat da. Teknika hori Mössbauer efektuan oinarritzen da. Efektu hori, era berean, R. L. Mössbauer-ek 1957-an [90] aurkitu zuen xurgapen erresonantearen fenomenoan oinarritzen da, 1961. urtean fisikako nobel saria irabazi zuelarik. Mössbauer espektrometroa erraz aplikatzen denez, oso teknika erabilia izan da materialen zientziaren esparruan. Aitzitik, oro har, Mössbauer espektroskopiaren bidez neurtutako propietateen eta solidoen propietate makroskopikoen arteko erlazioa eztabaidagai izan da. Beraz, datorren atalean zehatzago azaltzen dira

Mössbauer efektuaren oinarriak.

2.4.1 Xurgapen Erresonantea



2.13 Irudia: Xurgapen erresonante nuklearreko igorpen- eta xurgapen-banaketa estatistikoak.

Mössbauer efektua, atzerapenik gabeko xurgapen erresonante nuklearraren prozesuan oinarritzen da. Prozesu hau, E_e egoera kitzikatu dagoen atomo edo nukleo batek, E_g oinarritzko egoerara deskitzikatzen denean igortzen duen γ izpia igorpenarekin hasten da. Espezie bereko nukleo batek γ izpi hau xurgapen badu, kitzikatu egingo da. Prozesu horri xurgapen erresonantea deritzo. Beraz, atomo zein nukleoaren energia-mailen kuantizazioa dela eta, xurgapena gertatzen da soilik baldin eta xurgatutako γ izpiaren energia eta egoera kitzikatuarena bat badatoz.

Nukleo batek γ izpia igortzen duenean atzerapena jasaten du, sistema osoaren momentuaren kontserbazioa bete behar delako. Horren ondorioz, nukleo batek igorritako γ izpiaren E_γ energia ondorengoa da:

$$E_\gamma = E_0 + E_R + E_D, \tag{2.10}$$

non $E_0 = E_e - E_g$, E_R atzerapen-energia den eta E_D Doppler efektuaren bidezko energia. Azken hau, nukleoaren tenperatura jakin batean egoteagatik jasaten dituen fluktuazio termikoak (adibidez, bibrazioak) barnebiltzen dituen energia-gaia da. $T = 0$ K-tan dagoen nukleo asken baten kasuan, atzerapen-energia momentuaren kontserbazio-printzipioak zehazten du:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}, \tag{2.11}$$

non c hutseko argiaren abiadura baita eta M nukleoaren pausaguneko masa. Adibidez, ^{57}Fe -aren kasuan $E_R = 1.95 \cdot 10^{-3}$ eV [91] da. Beraz, deskitzikatze-prozesuan igorritako γ izpiek ez du nukleoaren oinarrizko egoeraren eta egoera kitzikatuaren arteko energia-diferentzia oinordekotzen, energiaren zati bat atzeratutako nukleora transmititzen delako. Horren ondorioz, (2.10) ekuazioan adierazitako igorritako γ izpien energia-banaketa lerratu egiten da $-E_R$ balioaz. Era berean, nukleo bat oinarrizko egoeratik egoera kitzikatura kitzikatzeko behar den energiak $+E_R$ -eko energia gehigarria behar du.

2.13 Irudian ikus daitekeenez, igorpen- eta xurgapen-banaketak gainjartzen direnean bakarrik gertatzen da xurgapen erresonantea. Gainezarpen hori igorpen- eta xurgapen-banaketen berezko zabaleraren (Γ) arabera ere bada. Heisenbergen ziurgabetasun-printzipioaren arabera, egoera kitzikatu baten bizidenbora, honen E_0 energiaren alderantzizkoa da. ^{57}Fe -aren kasuan adibidez, egoera kitzikatuaren batezbesteko bizidenbora $\approx 10^{-7}$ s da, eta ondorioz, $\Gamma_{\text{Fe}} \approx 10^{-9}$ eV. ^{57}Fe -aren atzerapen-energia 10^{-3} eV ingurukoa dela kontuan izanda gutxi gorabehera, igorpen- eta xurgapen-banaketen arteko desplazamendua $\propto 10^6$ ordenakoa da. Funtsean, xurgapen erresonantea ez da gertatzen nukleo askeetan.

Hala ere, igorpen- eta xurgapen-lerroen Γ zabalera efektu termikoen bidez handitu daiteke. $T \neq 0$ -an dagoen nukleo bat bibratzen hasten da eta energia termiko horrek igorpen- eta xurgapen-lerro bereizgarriak handitzen ditu. Doppler efektua, igorlearen eta xurgatzailearen v abiadura erlatiboarekiko proportzionala dena, lerro bereizgarri hauek zabaltzeko erabili daiteke. Doppler zabalkuntzaren ondoriozko handitzea honela ematen da:

$$\Delta E_D = \frac{E_0 v}{c}. \quad (2.12)$$

Doppler efektuaren bidez, aurretik azaldutako $2E_R$ -en diferentzia hori ΔE_D -z txikitu daiteke. Horrela, aldi baterako, igorpen- eta xurgapen-banaketen arteko gainjartzea lortzen da, xurgapen erresonantea ahalbidetuz.

Hala ere, γ izpia igorri duen nukleoaren espezie berdineko nukleo hartzailea solido batean dagoenean, atzerapen-energia hori sare-kitzikapen kolektiboetara transmititzen da (adibidez, fonoiak). Izan ere, fonoien energia-eskala bereizgarria eta atzerapen-energia magnitude-ordena berekoak dira, $\approx meV$. Hala ere, atzerapen-energia ez bada nahikoa energia txikieneko fonoi kitzikatzeko, atzerapen-energia hori solido/kristal osora transmititzen da. Solido baten masa, gutxi gorabehera, atomoen masa baino 10^{30} aldiz handiagoa denez, atzerapenik gabeko xurgapen erresonantea gertatzen da. Atzerapenik gabeko nukleoei Mössbauer nukleo deritze. Horren ondorioz, 2.13 Irudian ageri diren igorpen- eta xurgapen-lerroak asko gainjartzen dira $E_R = 0$ delako, xurgapen erresonantearen prozesua ahalbideratuz.

2.4.2 Mössbauer Efektuaren Neurketa-Prozesua

Xurgapen erresonantea solidoetan gertatzen den arren, energia-maila nuklearrak nukleoaren ingurune atomikoarekiko oso sentikorak dira. Nukleoaren eta sare atomikoaren arteko elkarrekintza elektromagnetikoa, egitura nuklearra baldintzatzen duen

elkarrekintza nuklearrarekin alderatuta oso ahula den arren (10^{-10} aldiz txikiagoa), nahikoa da energia nuklearraren mailak pixkat aldatu eta xurgapen erresonantea suntsitzeko. Izan ere, sare atomikoaren eta nukleoaren arteko elkarrekintza hauen energia-eskala $\approx 10^{-6}$ eV ordenakoa da, Γ -rena baino hiru magnitude-orden handiagoa. Horrek esan nahi du xurgapen erresonantea desagertu egin daitekeela zunda-atomoaren ingurune atomikoaren ondorioz; izan ere, ingurune hori benetan sentikorra da aldaketa kimiko eta estruktural txikiekiko. Nukleoaren eta ingurune atomikoaren arteko elkarrekintzei elkarrekintza hiperfinak deritze.

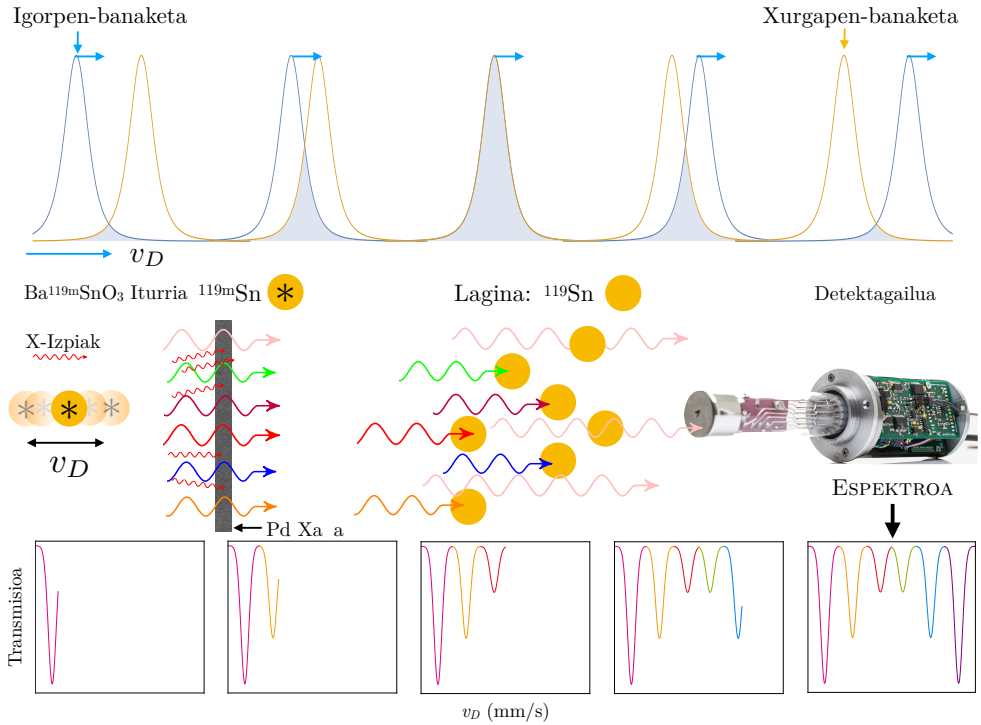
Hala, elkarrekintza hiperfin hauek esparru teoriko egoki batekin aztertuz gero, zunda-atomoa inguratzen duen ingurune atomikoaren azterketa burutu daiteke, eta, horren ondorioz, lagin baten egitura-propietateak eta propietate magnetikoak eskala atomikoan aztertu. Hain zuzen, horixe da Mössbauer espektrometriaren atzean dagoen ideia nagusia. Lehenago esan bezala, zunda-atomoen ingurune atomikoak energia nuklearretako mailetan eragindako aldaketek, xurgapen erresonantearen fenomenoak murriztu ditzake. Hala ere, (2.12) ekuazioan deskribatutako efektuaren ildotik, maila nuklearretako energia-aldaketak Doppler efektuaren bidez ekortu daiteke. Igorritako γ izpiaren energia, v abiadura bibratzen duen transduttore baten bidez handitzen/txikitzen da. Horrela, xurgatzailearekiko, igorritako γ izpiaren E'_γ energia,

$$E'_\gamma = \left(1 \pm \frac{v}{c}\right) E_0 \quad (2.13)$$

da. Beraz, nukleo igorlearen egoera kitzikatua eta oinarritzko energiaren arteko energia-diferentziari dagokion γ izpiaren E_0 energia, elkarrekintza hiperfinen energia-eskalaren ekorketa ahalbideratzeko moduan lerratzen da. Hain zuzen ere, $v = 1$ mm/s-ko abiadurak 10^{-6} eV-ko ekorketa-energia suposatzen du, ain justu elkarrekintza hiperfinen magnitude-ordena berekoa dena. Hala, elkarrekintza hiperfinen ondorioz alde aurretik suntsitu den xurgapen erresonantea berreskuratu egiten da, horretarako, Doppler efektuaren bidez, γ izpiaren energia gehigarria gehituz edo kenduz.

Mössbauer neurketa, ikertutako laginean dagoen Mössbauer nukleo egonkor egoki baten xurgapen erresonantea detektatzean datza [92]. Tesian zehar burututako Mössbauer transmisio-esperimentuetan erabilitako nukleo igorlea, $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ lagin erradioaktiboko Sn atomoa da. Xurgatzailea aldiz, tesian zehar aztertutako Ni-Mn-Sn eta Ni-Co-Mn-Sn aleazioen Sn atomo egonkorra da. Transmisio-geometrian, lagina (xurgatzailea) Mössbauer iturriaren eta detektagailu baten artean jartzen da. Xurgapen erresonantea gertatzen bada, laginaren bidez transmititutako γ izpien kopurua murriztu egingo da. Hala, detektatutako izpien murrizketa abiadura erresonanteen funtzio aztertuz, Mössbauer espektroa lortzen da. Elkarrekintza hiperfinak ekortzen dituen energia aldakorreko γ izpia, iturriaren eta xurgatzailearen arteko abiadura erlatiboa sortzen duen transduttore baten bitartez lortzen da. Transduttoreak mm/s-ko abiadurekin bibratzen du, eta, hala, Doppler efektuagatik γ izpien energia modulatu du.

Igorpen- eta xurgapen-banaketen arteko gainezarpena 2.14 Irudian ageri da. Transmisio-geometrian, $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ iturria $+v$ abiadura handitik $-v$ abiadura txikietara mugitzen da. Xurgatzailea (lagina) pausagunean dagoenez, iturriaren γ izpiak lerratu egiten



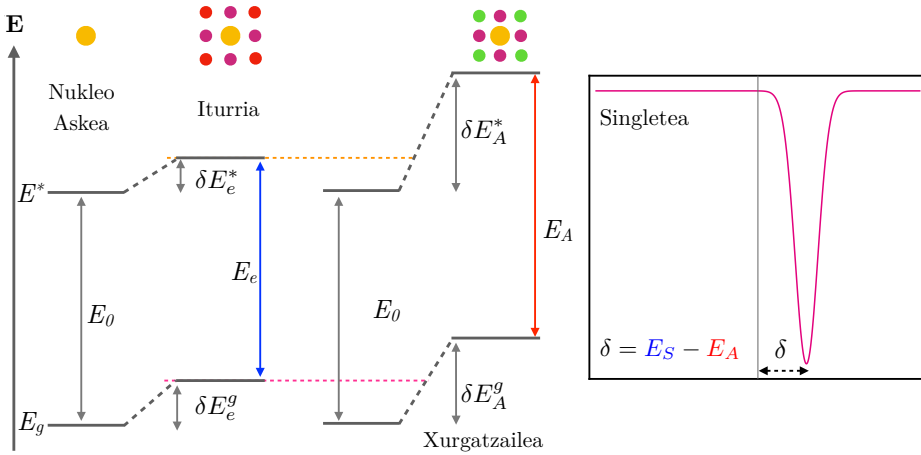
2.14 Irudia: Mössbauer neurketa baten denbora-sekuentzia eskematikoa. Iturriak igorritako γ izpia, maila hiperfinen energiak ekortu ahal izateko moduan lerratzen dira Doppler efektuaren bidez. ^{119}Sn -MS-aren kasuan Paladiozko xafla bat jartzen da iturriaren eta laginaren artean hondoko zarata gutxitzeko.

dira Doppler efektuaren ondorioz, eta xurgapen erresonantea gertatzeko aukera ematen du. Xurgapen hori 2.14 Irudian ageri da, xurgapen- eta igorpen-profilen gainezarpene behatzen delarik. Hondoko gehiegizko zarata saihesteko, $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ iturriaren eta laginaren artean $50\mu\text{m}$ -ko lodierako Pd xafla bat jartzen da, ^{119m}Sn -en nukleo erradiaktiboen deuseztapen-prozesuan sortutako X izpi bereizgarriak gelditzen dituen. Horren ondorioz, detektagailuak jasotako γ izpien kontuak biltzen ditu iturriaren abiaduraren funtzio. Iturria atxikituta duen transduktoreak abiadura konstantean bibratzen du, uhin trianguludun profilarekin ain zuzen ere. Azkenik, abiaduraren arabera jasotako kontuak kanal anitzeko analizatzailean (MCA) irudikatzen dira, Mössbauer espektroa alegia.

2.4.3 Elkarrekintza Hiperfinak

2.4.2.1 Aldakuntza Isomerikoa δ

Aldakuntza isomerikoak, aldakuntza kimiko bezala ere ezagutzen denak bi ekarpen nagusi barnebiltzen ditu. Batetik, karga nuklearraren banaketa ez-puntualaren eta



2.15 Irudia: δ aldakuntza isomerikoak energia-mailetan duen eragina. Efektu honekin lotutako xurgapen erresonantea gertatzen denean, singlete bezala ezagutzen den xurgapen-lerro bakarrek osagaia ikus daiteke Mössbauer espektroan.

egoera kitzikatuaren eta oinarrizko egoeraren arteko bolumen nuklearraren (erradioa) desberdintasuna dago. Nukleoaren bolumen finituaren barruan s elektroiak aurkitzeko probabilitatea ez da nulua, eta nukleoaren tamainaren aldakuntzak eragina du nukleoaren eta s elektroien arteko elkarrekintza-energian. Horren ondorioz, δ aldakuntza gertatzen da. Bestetik, iturriko/lagineko γ izpia igortzen/xurgatzen duten Mössbauer nukleoaren inguruko s elektroien dentsitate ezberdinek ere aldakuntza isomerikoa eragiten dute.

Zunda-atomoaren nukleoaren inguruko s elektroien $|\Psi_s(0)|^2$ karga-dentsitateak, nukleoaren ingurunearen mendekoa da. Horrela, aldakuntza isomerikoan duen ekarpena ezberdina da nukleo igorle eta xurgatzailean. Elkarrekintza hiperfinak ekortzeko erabili beharreko Doppler efektuaren bidezko lerrakuntza ondorengo da:

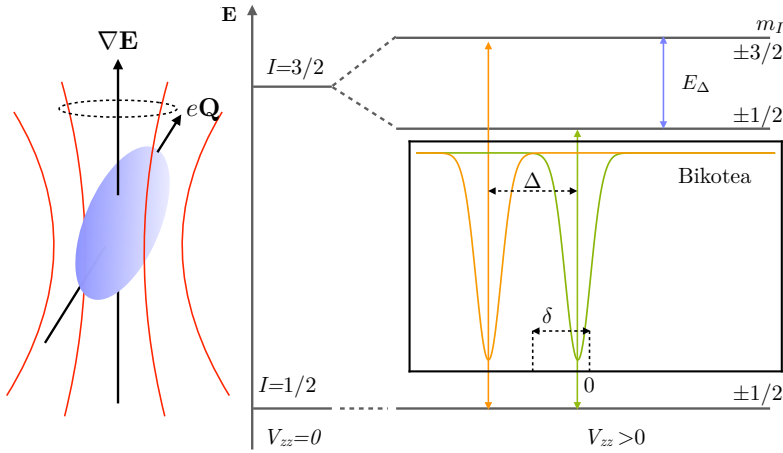
$$v_\delta = \left(\frac{4\pi c}{5E_\gamma} \right) Z e^2 \left[|\Psi_s(0)|_A^2 - |\Psi_s(0)|_E^2 \right] \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 \quad (2.14)$$

non δR nukleoaren oinarrizko egoera eta egoera kitzikatuaren arteko erradio-diferentzia den, Z karga atomikoa eta E_γ nukleoaren trantsizio-energia. $|\Psi_s(0)|_A^2 - |\Psi_s(0)|_E^2$, iturriko eta lagineko nukleoaren arteko s elektroien karga-dentsitatearen diferentzia da. Horrela, aldakuntza isomerikoa, zunda-atomoak eta iturriko nukleoak duten ingurune kimiko ezberdinen deskribapen bezala ulertu daiteke.

2.15 Irudian erakusten den bezala, iturriaren eta xurgatzailearen arteko ingurune elektroniko ezberdinek aldatu egiten dute xurgapen erresonantea lortzeko behar den Doppler abiadura. Xurgapen- edo igorpen-gailur horri singlete deritzo.

2.4.2.2 Anizkoizketa Kuadrupolarra Δ

Monopolo elektrikoaren elkarrekintza eta ondoriozko aldakuntza isomerikoa aztertzer-akoan, inplizituki onartzen da karga nuklearraren banaketa esferikoa dela [91]. Hala ere, nukleoak esferikoki simetrikoa ez den karga-banaketa badu (adibidez nukleoaren momentu angeluar nuklearra $I > 1/2$ -koa den egoeretan), Q momentu kuadrupolar nuklearra izango du. Momentu kuadrupolar honek karga-banaketa elektronikoko asimetriko batekin elkarreragiten duenean, elkarrekintza elektriko kuadrupolarak, energia nuklearen mailetan Δ anizkoizketa eragiten du, ikus 2.16 Irudia. Banaketa hori, momentu kuadrupolarren eremu elektrikoaren gradientearen ardatz nagusiarekiko dituen lerrokatze ezberdinen ondorio da. Koordenatu-sistema egoki bat aukeratuz gero, eremu elektrikoaren gradientearen hiru ardatz nagusien bidez adierazi daiteke: V_{xx} , V_{yy} eta V_{zz} non $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Ondorioz, eremu elektrikoaren gradientearen deskribatzeko nahikoa da bi parametro ezberdin erabiltzea. Asimetria-parametroa deritzon η ,



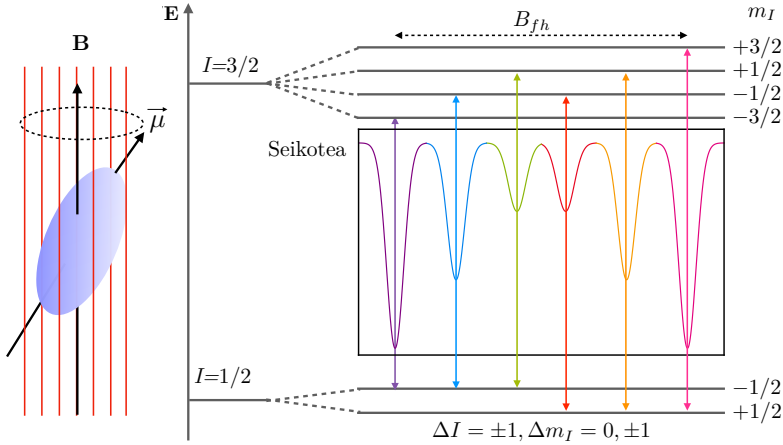
2.16 Irudia: Elkarrekintza kuadrupolar elektrikoaren irudi eskematikoa. Momentu kuadrupolarren eremu elektrikoaren gradientearekiko duen prezio bezala ulertu daiteke, eta $I = 3/2$ energia-maila $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$ azpimailetan anizkoizten du. Elkarrekintza honek, bikote bezala ezagutzen diren intentsitate berdineko eta E_Δ energia-diferentzia duten bi trantsizio-lerro sortzen ditu Mössbauer espektroan.

$$\eta = \left(\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right), \quad (2.15)$$

bezala definitu daiteke, non $0 < \eta < 1$. Horrela, eremu elektrikoaren gradiente V_{zz} eta η -ren bidez defini daiteke. Elkarrekintza kuadrupolarren ondorioz anizkoiztutako energia-mailei dagozkien E_Δ autobalioak

$$E_\Delta = \frac{eQ_{zz}}{4I(2I-1)} (3m^2 - I(I-1)) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

dira, non $m = I, I-1, \dots, -|I|$ eta e elektroiaren karga den. Bi energia-mailen arteko energia-diferentzia aldiz:



2.17 Irudia: Anizkoizketa magnetikoak energia nuklearraren mailetan duen eragina (anizkoizketa kuadrupolarra kontutan hartu gaib). Energia-mailen banantzearen magnitudea, nukleoko eremu magnetiko osoarekiko proportzionala da.

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (2.17)$$

2.16 Irudian ageri den bezala, anizkoizketa kuadrupolarren ondorioz bikotea diritzen bi xurgapen-lerro agertzen dira Mössbauer espektroan. Banaketa honek, zunda-atomoak duen ingurunearen simetriaren neurria adierazten du. Bestalde, lotura kimikoari buruzko informazioa eskeintzen du eta ingurune hurbileko kristal-egitura kubikoa den ($V_{zz} = 0$) edo ez den ($V_{zz} \neq 0$) zehaztu daiteke.

2.4.2.3 Anizkoizketa Magnetikoa B_{hf}

Mössbauer zunda-atomoaren inguruko elektroiei zein ioieki nukleoan sortzen duten \mathbf{B} eremu magnetikoaren eta μ momentu magnetiko dipolar nuklearraren arteko elkarrekintzari, elkarrekintza hiperfin magnetikoa esaten zaio (Zeeman efektua alegia) [91]. Nukleoak somatzen den eremu magnetikoa, kanpoko iturri batetik, atomotik bertatik eta parekatu gabeko inguruko elektroietatik sor daiteke. Zeeman efektu nuklearraren energia

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g_n \mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{B} \quad (2.18)$$

da, non g_n Landé-ren faktorea den eta $\mu_N = e\hbar/2M$ magnetoi nuklearra, M nukleoaren masa izanik. Eremu magnetikoaren presentziak energia-maila nuklearraren endekapena erabat ezabatzea dakar. $I = 1/2$ oinarritzko egoera bi azpimailatan banatzen da; $I = 3/2$ egoera kitzikatua berriz, lau azpimailatan banatzen da, 2.17 Irudian ageri den moduan. \mathcal{H}_m , energia-maila nuklearraren perturbazio-termino

bezala hartzen bada, anizkoizketa magnetikoaren ondoriozko energia-banaketa m -rekiko proportzionala da:

$$E_m = -g_n \mu_N m B \quad (2.19)$$

$\Delta m = 0, \pm 1$ eta $\Delta I = 0$ hautapen-erregelak sei trantsizio posible ahalbidetzen ditu, eta sei lerrotan banatutako espektroa sortzen du. Osagai hau seikote bezala ezagutzen da. Printzipioz, xurgapen-lerroen intentsitate erlatiboak, fotoi erasotzaileen $\vec{\gamma}$ norabideak eremu magnetiko hiperfinarekiko duen norabidearen arabera dira. Hala ere, hauts-lagin polikristalinoetan, eremu magnetiko hiperfina ausaz lerrotatzen da $\vec{\gamma}$ -rekiko. Ondorioz, xurgapen-lerroen 3:2:1:2:3 intentsitate-erlazioa lortzen da.

Zeeman anizkoizketa edo anizkoizketa magnetiko hau, gai nuklear konstante baten eta egitura elektronikoak eragindako osagai magnetiko aldakor baten konbinaketaren ondorioa da. Nukleoan somatzen duen \mathbf{B}_{eff} eremu magnetiko eraginkorra, hainbat terminoren bitartez adierazi daiteke. Adierazpen orokorra honako hau da [93, 94]:

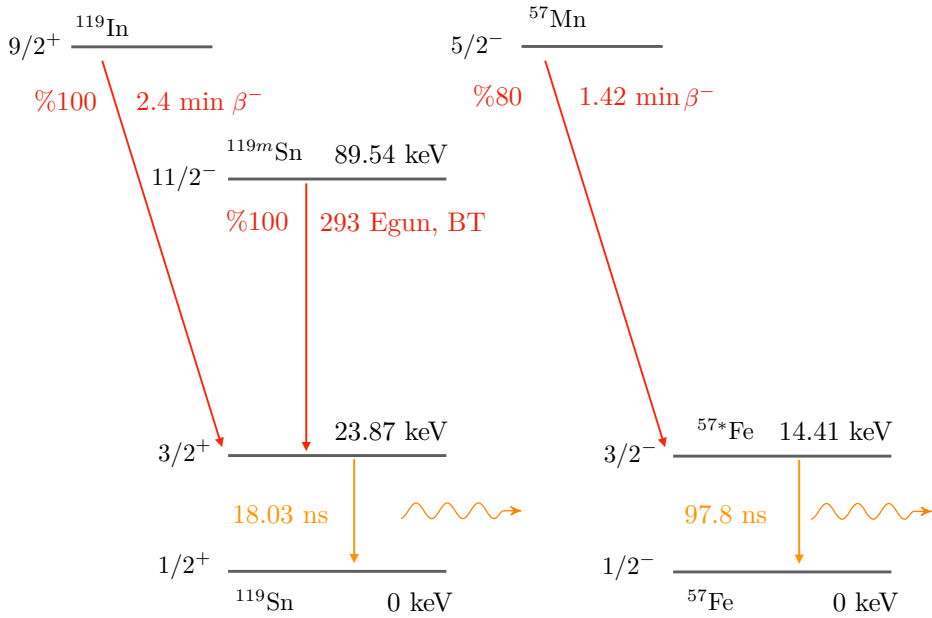
$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_{\text{loc}} + \mathbf{B}_{hf} \quad (2.20)$$

$$= \left(\mathbf{B}_{\text{ext}} - DM + \frac{4\pi}{3} \mathbf{M} \right) + (\mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_D) \quad (2.21)$$

non \mathbf{B}_{ext} aplikatutako kanpo-eremu magnetikoa den, DM desmagnetizazio-eremua, $4/3\pi\mathbf{M}$ Lorentz-en eremua izenekoa, \mathbf{B}_S Fermiren kontaktu-gaia, \mathbf{B}_L orbital magnetikoaren gaia eta \mathbf{B}_D gai dipolarra diren. Azken hiru gai hauek, \mathbf{B}_{hf} eremu hiperfina bezala ezagutzen den gai bakarrean konbina daitezke. Desmagnetizazio-eremua eta Lorentz-en eremua arbuigarriak dira gainontzeko gaiekin alderatuz gero [95]. \mathbf{B}_D gaiko eremu dipolarri dagokionez, balentzia-elektroi guztien espinen momentu magnetikoek sortzen dute. \mathbf{B}_L , aldiz, parekatu gabeko elektroien orbita-higidurek eragindako eremua da [95]. Hurrengo ataletan eta tesi osoan zehar ikusiko den bezala, ekarpen nagusia egiten duena \mathbf{B}_S Fermiren kontaktu-gaia da.

2.4.2.4 ^{119}Sn Mössbauer Espektroskopia

Existitzen diren 18 Mössbauer nukleo erabilgarrien artean, Mössbauer espektroskopian erabiltzen den isotopo arruntena ^{57}Fe da, %2,2ko ugaritasun natural erlatiboa duena. Hala ere, ^{57}Fe [90] isotopoaren aurkikuntza baino hilabete batzuk geroarego aurkitu zen ^{119}Sn erresonantzia da materialen zientzian erabili den hurrengo Mössbauer isotopoa, %8,58ko ugaritasun natural erlatiboarekin. Izatez, tesi honen testuinguruan berebiziko garrantzia hartzen du isotopo honen Mössbauer espektroskopiak (^{119}Sn -MS). Izan ere, Ni-Mn-Sn aleazioetan burututako azterketetan Sn nukleoaren ingurune kimikoa guztiz bermatzen du ^{119}Sn -MS-ak. 2.18 Irudian ageri da Mössbauer esperimuntuetan iturri gisa erabiltzen den ^{119m}Sn atomo erradioaktiboaren desintegrazio-eskema. ^{119}Sn Isotopoaren parametro esanguratsuenak 2.1 Taulan daude laburtuak.



2.18 Irudia: ^{119}In , ^{119m}Sn (trantsizio isomerikoa) eta ^{57}Mn nukleoen desintegrazio-eskema [96].

^{119}Sn -MS-ko transmisio-esperimentuak egiteko erabiltzen den jatorrizko nukleoa ^{119m}Sn da, eta fluxu altuko neutroiak ^{118}Sn laginera bonbardatzearekin sintetizatu daiteke. 2.18 Irudian ageri den bezala, 23.87 keV-eko energia-mailaren erdibizitza 293 egunekoa da eta trantsizio isomeriko horren ondoren, ^{119m}Sn -ren oinarritzko egoerara deskitzikatzen da. Nahiz eta igorritako 23.9 keV-ko γ izpiaren atzerapen-frakzio askea handiak giro-tenperaturaren gainera neurketak egiteko aukera ematen duen, ^{119}Sn erresonantziaren energia-bereizmena ^{57}Fe -rena baino bost aldiz txikiagoa da, gutxi gorabehera. Tesi honetan, Eurostandard CZ-ren bidez eskuratutako $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ iturria erabili da ^{119}Sn -MS transmisio-esperimentuak egiteko. $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ matrizearen simetria kubikoa dela eta, igorpen-lerroen zabaleraren nahiko estua izaten da. Hondoko erradiazio parasittoa saihesteko, $50\mu\text{m}$ -ko Pd xafra bat jartzen da iturriaren eta xurgatzailearen artean (lagina).

Sn atomoa, trantsizio-elementu bat ez den heinean, nukleoak ez du somatzen bere

$E^* - E_g$	I_g	I^*	g	g^*	$t_{1/2}$	Abundance
23.9 keV	$1/2^+$	$3/2^+$	1.047	0.658	17.75 ns	% 8.58

2.1 Taula: Ezkerretik eskuinera, $E^* - E_g$ trantsizio-energia, oinarritzko egoeraren (I_g) eta egoera kitzikatua (I^*) espin nuklearrak, oinarritzko egoeraren eta kitzikatuaren g -faktoreak (g eta g^* , hurrenez hurren), Mössbauer energia-mailaren erdibizitza eta ^{119}Sn Mössbauer nuklidoaren ugaritasun naturala.

elektroi-geruza irekiet sortuko luketen eremu hiperfin intrintsekorik. Horren ondorioz, sarritan, aldakuntza isomerikoaren eta anizkoizketa kuadrupolarrari dagozkion zantzuak baino ez dira behatzen Mössbauer espektroetan. Hala ere, egoera batzuetan, Zeeman efektu nuklearrari dagokion anizkoizketa magnetikoa behatzen da ^{119}Sn -MS-an. Kasu horietan, eremu hiperfinari *transferitutako eremu hiperfina* deitzen zaio. Transferitutako eremu hiperfina deritzona, magnetikoki ordenatutako inguruko espinek, zuzeneko elkartruke-elkarrekintzaren ondorioz sortzen duten eremua da. Ioi diamagnetiko baten s orbital itxi bateko elektroi espinak polarizatzearen ondorioz, edota nukleoan eroapen-elektroi polarizatuen presentziagatik sortzen den eremua da ain zuzen ere [95, 97]. Metaletan, espero den ekarpen nagusia inguruko ioi magnetikoen eroapen-elektroien momentu magnetikoek eragindako polarizazioa da. Hala, tesi honetan aztertutako sistemetan, osagai nagusia Fermiren \mathbf{B}_S kontaktu-gaia da [95]:

$$\mathbf{B}_S = -\frac{2\mu_0}{3}\mu_B \sum_n \left(|\Psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right)^2 \quad (2.22)$$

non μ_B Bohr-en magnetoia den eta $|\Psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\Psi_{ns\downarrow}(0)|^2$ nukleoko goraka eta beheraka dauden espin-dentsitatea [91]. Ni-Mn-Sn aleazioen kasuan, Mn atomoen momentu magnetikoak ^{119}Sn -ren eroapen-elektroiak polarizatzen ditu, eta anizkoizketa magnetikoaren edo Zeeman efektuaren ondorioz, espektroetako seikote ezaugarria lortzen da. Polarizazio hori Sn atomoaren s elektroi-geruzetara hedatzen da zeharkako elkartruke-elkarrekintzaren bidez, Fermi-ren kontaktu-eremua sortuz. Gainera, beste ekarpen batzuek, hala nola ioi magnetikoen d -elektroiek Sn atomoko $4s$ elektroiekin gainjartzeak, antzeko eragina izan dezake [95].

4. Atalean erakutsiko den bezala, ^{119}Sn -MS Mössbauer neurketetan Ni-Mn-Sn eta in Ni-Mn-Sn-Co laginak aztertu dira, biak ere ^{119}Sn Mössbauer nukleoa dutenak. Hala ere, Mössbauer elementu aktiborik ez duten laginetan, Ni-Mn-In laginetan adibidez, Mössbauer neurketak ISOLDE-n burutu dira ioi konkretu batzuk laginean ezartuz. Ni, Mn eta In atomoak ez dira Mössbauer nukleo aktiboak, eta, beraz, Ni-Mn-In laginak ^{57}Mn and ^{119}In ioiekin ezartu dira. Ioi horiek $^{57*}\text{Fe}$ and ^{119m}Sn Mössbauer egoeretara desintegratzen dira, hurrenez hurren, Mössbauer neurketak egitea ahalbideratuz. Ioi horien desintegrazio-eskema 2.18 Irudian ageri da.

2.4.4 Igorpenezko Mössbauer Espektroskopia ISOLDE-n (CERN)

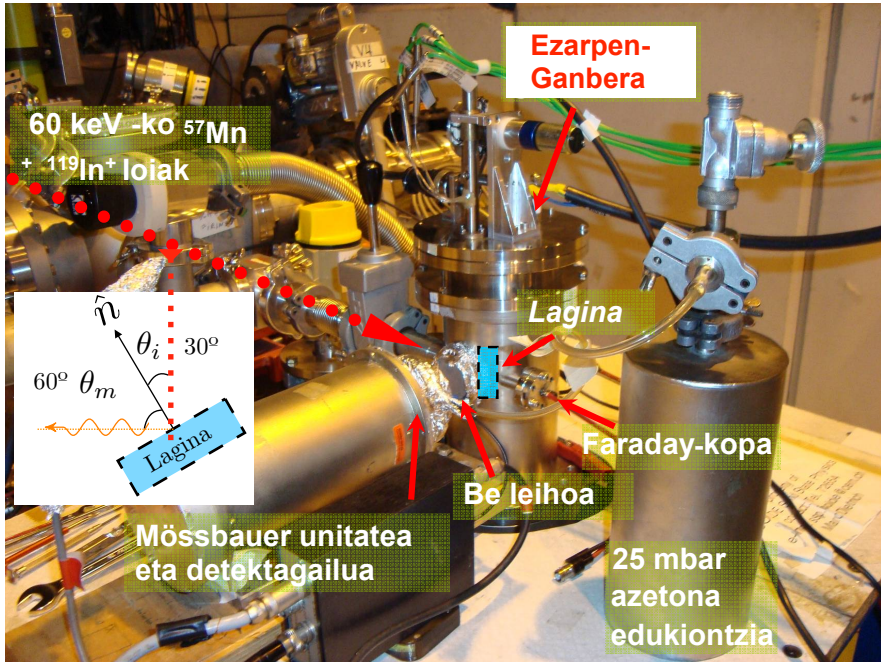
Igorpenezko Mössbauer espektroskopiaren neurketak (eMS), ISOLDE (Isotope Separator On-Line-DEvice) instalazioan burutu dira *Mössbauer Collaboration at ISOLDE/CERN* kolaborazio internazionalarekin elkarlanean. ISOLDE instalazioa CERN-en dago, Suitzaren eta Frantziaren arteko mugan eta Genevatik gertu. ISOLDE, CERN guztia osatzen duen hainbat instalazio esperimental batzuetako beste zati bat baino ez da, hala nola LHC, ATLAS, SPS, etab. ISOLDEk ioi-sorta erradiaktibo ugari eskaintzen ditu fisika nuklearreko zein atomikoko, egoera solidoko fisikako, materialen zientziako eta bizitzaren zientzietako hainbat esperimentuetarako.

ISOLDE instalazioaren diseinua 2.19 Irudian ageri da. Ioi-sorta erradioaktiboak sortzeko, energia altuko protoiak material konkretu batez eginiko itu finko batera bideratzen dira. Hasieran, protoiak azeleragailu lineal batean sortzen eta azeleratzen dira, 50 MeV-eraino. Ondoren, Proton Synchrotron Booster delako eraztunean sartzen dira protoiak. 25 m-ko erradioa duten lau eraztun ditu, eta protoiak 1.4 GeV arte azeleratzen dira. Azkenik, esperimentueta erabiltzen diren ioi erradioaktiboak 1.4 GeV protoiek UC₂ uranio-karburuzko ituan eragindako fisio nuklear bat erabiliz sortzen dira. Itua robot bidez jartzen dira.

Protoiak ituan ezartzen diren bitartean, itua bera 2000 K-ean mantentzen da, fisio-zatiak gainazalera difunditzea erraztuz. Fisio-zati horiek (hau da, atomo erradioaktiboak) desorbatu eta ionizatu egiten dira laser bidezko ionizazio-prozesu multifotoi hautakor batekin [99, 100]. Laserrak, isotopoen ionizazio hautakorrerako erabiltzen dira, baita itua kontrolik gabeko fisioaren ondoriozko sortzen den kutadura isotopikoarekiko eraginkortasuna handitzeko ere. Fe eta Sn isotopoen igorpenezko Mössbauer-esperimentuak, ⁵⁷Mn eta ¹¹⁹In ioi erradioaktiboen ezarpenaren bitartez burutu dira, hurrenez hurren (ikus 2.18 Irudia). Ondoren, ionizatutako ⁵⁷Mn⁺ eta ¹¹⁹In⁺ isotopoak 40-60 keV arte azeleratzen dira, eta eremu magnetiko indartsuen bidez ⁵⁷Mn⁺ eta ¹¹⁹In⁺ ioidun ioi-sorta puruak lortzen dira. Ioi-sorta erradioaktiboa eMS neurketak burutzen diren tresneriara bideratzen da azkenik, zehazki helburu orokorreko bereizgailuaren bukaera batean kokatzen dena (General Purpose Separator, GPS, ikus 2.19 Irudia). Neurketa-denbora hasi aurretik, ezarpen-ganbera lerrotatzen da, baita ioi-sortaren propietateak ere (masa, laserrak eta efektorea esaterako). ISOLDE/CERN-en eskuragarri dagoen ioi-sortaren intentsitatearekin (≈ 10⁸



2.19 Irudia: ISOLDE instalazioaren banaketa-eskema 1.4 GeV-ko energiadun protoiak ioi erradiaktiboak lortzen diren itu batera bideratzen dira.



2.20 Irudia: ISOLDE (CERN)-en eMS neurketak burutzeko erabiltzen den huts altuko ezarpen-ganberaren irudia. Laginak, lagin-euskarriz betetako estalki ezberdinetan jartzen dira ioi-sorta erradioaktiboak ezartu ahal izateko. Mössbauer espektroak, azetona gazez betetako detekttagailu baten bidez lortzen dira. T. S. Molhølt-en tesitik [98] eraldatutako irudia.

ioi/s), estatistika oneko Mössbauer espektroak minutu gutxitan lortzen dira.

eMS neurketak burutzeko tresneriaren eta ezarpen-ganberaren antolakuntza 2.20 Iru-dian ikus daiteke. ISOLDE-k emandako ioi-sorta ezin hobea aprobetxatzeko, eta neurtutako laginak sorta horrekin ondo lerrokatua dagoela ziurtatzeko, ezarpen-ganbera, ioi-sortaren hedapen-lerroarekiko lerrokatu behar da. Ezarpen-ganbera laserrak erabiliz lerrokatzen da eta Faraday-kopa batekin egiaztatzen da. Faraday-kopa ezarpen-ganberako atzealdean jartzen da. ^{40}K -ko ioi-sorta egonkor baten bidez (ez erradioaktiboa), Faraday-kopako korronea neurtzen da eta ezarpen-ganberaren aurretik neurtzen den korronearekin alderatuz lortzen da transmisioa⁷

Ganbera behar bezala lerrokatuta dagoenean, lehen etapako huts-ponpa eta huts-ponpa turbomolekularraren bitartez ganberan $\approx 10^{-6}$ mbar-erainoko hutsa egiten da. Horren ondoren, ezarpen-ganbera GPS-arekin lotzen da hutsean erabiltzen diren brida berezi batzuekin, Mössbauer neurketek dirauten bitartean bibrazioak ekiditzen dituen alegia. Puntu honetan, ezarpen-ganbera zuzenean konektatuta dago sorta erradioaktiboa datorren transmisio-etaparekin. Ganberan egon daitezken arazoek ituari ez eragiteko, transmisio-etapak beti huts ultra altuan egon behar du. Neurketetan

⁷Prozedura honetan ioi-sorta, normalean laginak eusten dituen zulo batetik pasatzen uzten da.

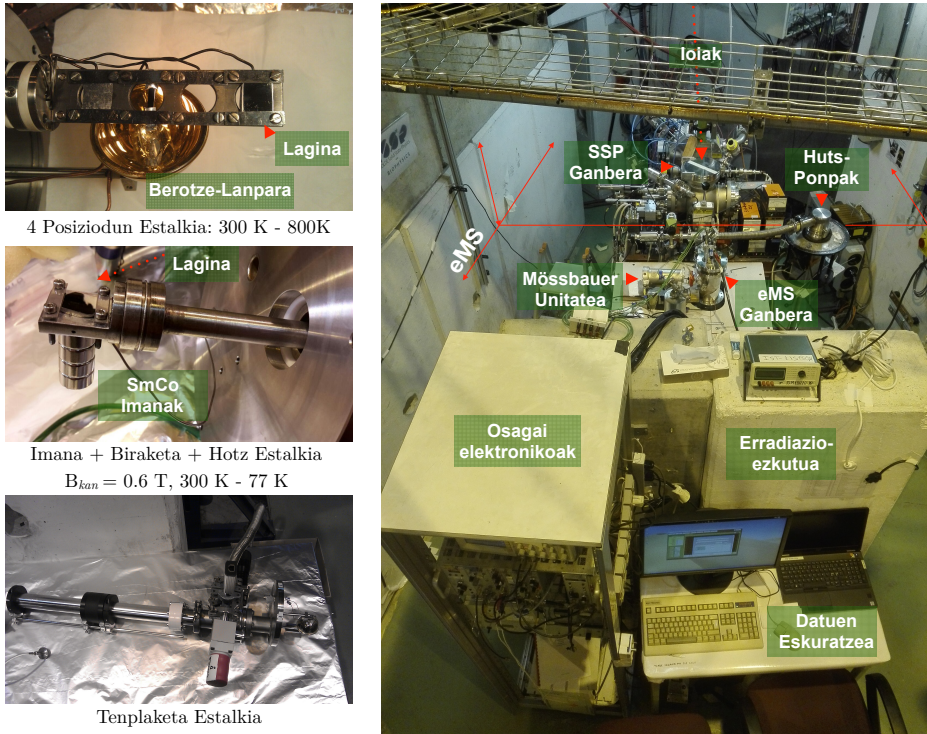
zehar ezarpen-ganbera behin eta berriz irekitzen denez laginak sartu ahal izateko, zenbait balbullen bitartez hutsune hori mantentzen dela egiaztatzen da.

2.20 Irudian ageri den bezala, ioiak laginaren \hat{n} normalarekiko $\theta_i = 30^\circ$ eraso-angeluan ezartzen dira, eta neurketa $\theta_m = 60^\circ$ -tara egiten da ($\theta_i + \theta_m = 90^\circ$). Erresonantziako detektagailua atxikitua duen azelerazio konstanteko Mössbauer unitatea ezarpen-ganberaren kanpoaldea kokatzen da, ioi-sortaren norabidearekiko 90° -tara ain zuzen ere. β^- desintegrazioan sortzen diren energia altuko elektroiak kentzeko, Beriliozko lehiio bat jartzen da ezarpen-ganberaren hutsune altuetarako lehiioan (ultra high vacuum, UHV). Iragazki horrek elektroiak blokeatzen ditu, eta Mössbauer trantsizioekin lotutako γ izpien transmisioa ahalbidetzen du, %90 batean. Transmisio-geometriari ez bezala, eMS-n laginak iturri gisa jokatu du, ioi erradioaktiboak laginaren barruan ezartzen baitira. Segurtasunaren eta praktikotasunaren aldetik, lagin erradioaktiboa geldi mantentzen da ezarpen-ganberan, eta detektagailua, xurgatzaile gisa aritzen dena, Mössbauer unitatearekin bat mugitzen da.

eMS neurketak hainbat baldintza esperimental ezberdinetan egiteko, xede anitzeko ezarpen-ganbera erabiltzen da. Ganbera horren gainean jartzen diren estalki ezberdinak 2.21 Irudian ageri direnak dira. Tenperatura altuko eMS neurketak *lau posizio*ko estalkia deritzona erabiliz egin dira. Lagin mugikorrek euskarri batek laginaren posizioa aldatzeko aukera ematen du estalkia kendu gabe, eta, hala, estalkiak kendu eta muntatzeko behar den denbora aurrezten da, neurketa-denbora lehiakorragoak eginez. Estalkiari akoplatutako beroketa-lanpara bati esker, eMS-ren neurketak 300 - 800 K-ko tenperatura-tartean burut daitezke.

Beste neurketa batzuk egiteko *biraketa-estalkia* deritzona erabili da. Estalki honeri esker lagina biratu egin daiteke neurketa-prozesuan zehar, eta jasotako espektroaren mendekotasun angeluarra zenbatetsi daiteke. Hasieran, laginean ioiak lau minututan zehar ezartzen dira, neurketa burutzen den bitartean (online neurketa, $\theta_i = 30^\circ$ edota $\theta_m = 60^\circ$). Denbora horren ondoren, ioi-sorta itzali egiten da eta estalkia biratu egiten da laginaren \hat{n} -a detektagailuaren paraleloa izan arte ($\theta_i = 90^\circ$, ikus 2.20 Irudia) eta desintegrazio-erradiazioa beste lau minutuz neurtzen da. Prozesu osoa hainbat aldiz errepikatzen da estatistikak hobetzeko. Estalki honen bitartez Mössbauer-igorpenaren angelu-mendekotasuna ere aztertu daiteke. Laginaren atzealdean NdFeB edo SmCo iman iraunkorrak itsatsiz, laginaren \hat{n} -rekiko $B_{ext} = 0.6$ T-ko eremu magnetikoak lortu daitezke.

Tenperatura baxuko neurketak egiteko, beste lagin-euskarri bat erabili da, *estalki hotza* deritzona. Tenperatura kontrolatzeko, lagina hozten duen hagatxo hotz baten bidez N_2 likidoa xurgatzen da. Neurketa-tenperatura 90 - 300 K bitartekoa da, eta k motako termopare batek kontrolatzen du. Estalki honen laguntzaz tenplaketa-esperimentuak ere egin daitezke. 4. Atalean ikusiko den moduan, ioiak ezartzean eragindako ezarpen-kaltea arubiagarritzat hartu daiteke tenperatura altuetan egiten denean. Hala ere, tenperatura baxuetan, ezarpen-kaltearen osagaia, informazioa lortzea ekiditzen duen Mössbauer espektroaren osagai nagusia izatera heldu daiteke. Tenperatura baxuaren propietateak aztertzeko eta ioi-ezarpenak eragindako kaltea gainditzeko, tenplaketa esperimentuak burutu dira. Lagina giro-tenperaturen gaineko tenperatura altu batera berotzen da (adibidez, 700 K-tara), eta ondorioz ez da



2.21 Irudia: Ezker aldean, lau posizioko estalkiaren, biraketa-estalkiaren, estalki hotzaren eta tenplakete-tarako erabilitako estalkien irudiak. Eskuin aldean, eMS neurketak egiten diren tresneria osoaren irudia.

ezarpen-kalterik eragiten. Temperatura horretan sare kristalinoaren berreskurapena berehalakoa dela onartzen da [98]. Ondoren, lagina N_2 likidoan tenplatzen da, eta 90 K-eko temperatura termalizatzen da ia bat-batean. Lagina hoztutakoan, inplantazio-ganberaz kanpoko (lineaz kanpo edo *off-line*) eMS neurketa egiten da, laginaren barruan dagoen zunda atomoaren desintegrazio-erradiazioa jasoz.

Testuinguru honetan, ioi-ezarpenaren ondorengo suberaketa-tratamenduek ere lagundu dezakete eragindako ezarpen-kaltea ezabatzen. Horretarako beste laborategi batean eMS neurketak egitea ahalbideratzen duen tresneria edukitzea ezinbestekoa da. Hala ere, laginetan ezarritako ioien erdibizitzaren balio txikia dela eta (^{57}Mn -aren kasuan 1.5 min eta ^{119}In -arenean 2.1 min), laginaren aktibitate erradioaktiboak ez du suberaketa-tratamenduren osteko neurketarik ahalbideratzen. Erdibizitza labur horiek direla eta, lagina 45 minutu igaro ondoren erradioaktiboa izateari uzten dio.

Hala ere, erdibizitza luzeko ioiak ezarritz, hala nola ^{119m}Sn (ikus 2.18 Irudia), desintegrazio-erradiazioa denbora luzeagoan zehar jaso daiteke⁸. Izan ere, lagina erradioaktiboa den bitartean, hauei suberaketa-tratamenduak egin dakizkieke ezarpen-kaltea kentzeko. Lagin hauen igorpen-espektroa *off-line* neur daiteke, baina horre-

⁸Ioi-ezarpen horiek egoera solidoko fisika-ganberan (SSP chamber) burutzen dira.

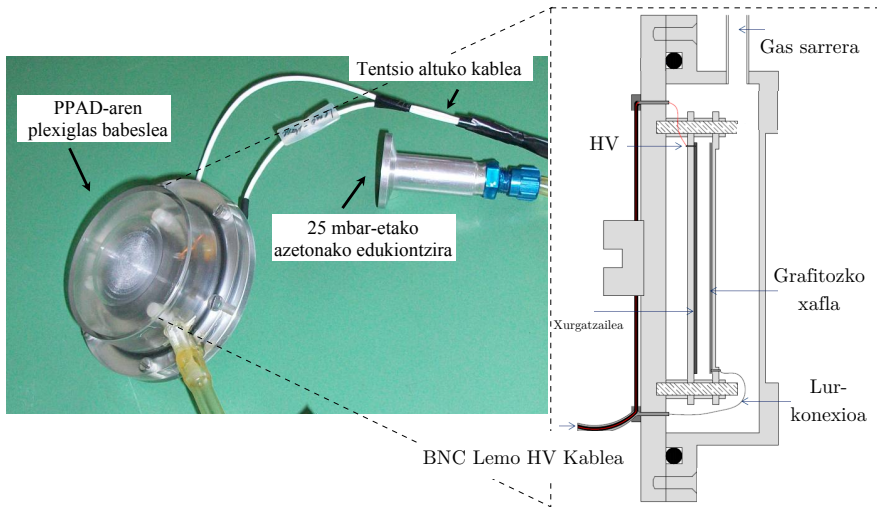
tarako espektrometro egokia duen laborategi gainbegiratu bat behar da.

2.4.5 Off-Line Neurketetarako eMS Espektrometro Baten Muntzia

Lineatik kanpoko eMS neurketak egiteko, lehenik eta behin laginak erdibiditza luzeko isotopo zehatz batekin ezartzen dira, uneko kasuan, ^{119m}Sn alegia. Printzipioz, $\approx 3\mu\text{Ci}$ -ko (0.1 MBq) altibitatea duen lagin bat nahikoa da urtebetez *off-line* neurketak egitea ahalbideratzen duen iturri erabilgarri bat izateko [98]. Ioi-ezarpena egoera solidoko fisika-ganberan egiten dira (SSP, ikus 2.21 Irudia), eta sortaren fluxua kontuan hartuta, nahi den aktibitadedun iturri bat lortzeko dagokion denbora-tarte jakin batean ezartzen da lagina. Ioi-sortaren azalera $\approx 0.3\text{ cm}^2$ -koa denez, laginak nahiko txikiak izaten dira.

Ioi erradioaktiboak zuzenean laginean ezartzen dira, eta, horren ondorioz, *off-line* neurketetan lagina γ izpien iturria da. Beraz, igorpen-espektroa neurtzeko xurgatzaile egokia duen detektagailua behar da. Horretarako, erresonantzia-detektagailu bat erabiltzen da. Xurgatzaile/detektagailu baten xaflan dauden Mössbauer atomoak deskitzikatzean sortutako konbertsio-elektroiak dira jasotzen direnak. Iturri gisara jokatzeko duen laginetik eratorritako Mössbauer trantsizio γ izpiak detektagailuak xurgatzen ditu, xafla horrek erresonantzia-xurgapena ahalbidetzen duen isotopo egokiak baititu (adibidez egonkorra ^{119}Sn isotopo egonkorra). Detektagailuan dagoen nukleo egonkorra xurgapen erresonantearen ondorioz γ izpia xurgatzen duenean, nukleoa egoera kitzikatura igarotzen da, eta egoera hori berriro oinarrizko egoerara itzultzen da. Trantsizio horretan, dagokion γ izpiaren igorpenarekin batera, konbertsio-elektroiak ere sortzen dira. Hala, ^{119}Sn nukleoaren deskitzikatze-prozesuaren ondoriozko konbertsio-elektroien detekzioa, xurgatze-gertaeren detekzioaren sinonimoa da (hau da, lagin erradiaktiboko ezartutako ioien igorpen-gertaerak).

Hala ere, konbertsio-elektroiek suposatzen duten karga ez da nahikoa seinale erabilgarri bat sortzeko. Hala, erresonantzia-detektagailua, 2.22 Irudian ikus daitekeen xafla paraleloz osatutako elektroiolde detektagailua batez hornitzen da (PPAD). PPAD bat bi plaka paralelo eroalez osatzen da, eta horien artean tentsio-diferentzia bat aplikatzen da eremu elektriko homogenea sortzeko. Xaflako bat Mössbauer erradiazioa xurgatzen duen material xurgatzailez egina dago (xurgatzailea), eta detektagailu guztia gasez betetzen da (kasu honetan azetona). Detektagailuaren helburua hasierako seinale ahula elektroiolde baten bitartez amplifikatzea da. Detektagailuaren presioa gasaren haustura dielektrikoaren balioaren arabera ezartzen da, eta tentsio hori, era berean, xurgatzailearen eta kolektore-xaflen arteko distantziaren eta presioaren arabera ere bada (Paschen-en Legea [102]). Detektagailua azetona-gasaren 25 mbar-eko presioarekin betetzen da [101]. Haustura dielektrikoaren tentsioa gasaren presioaren eta honen izaeraren mende dagoenez, azetona-gasaren edukiontzia bat ere erabiltzen da, denborarekin detektagailuaren baldintzak astiroago aldatzeko. Hala, laginetik igorritako γ izpi bat detektagailuak xurgatzen duenean, konbertsio-elektroiak azeleratu egiten dira xurgatzailetik katodoraino (kolektorea), eta konbertsio-elektroiek eragindako elektroioldearen proportzionala den pulsu bat detektatzen da. PPADaren bereizmen-denbora azkarrak (10^{-9} s) eta seinale-



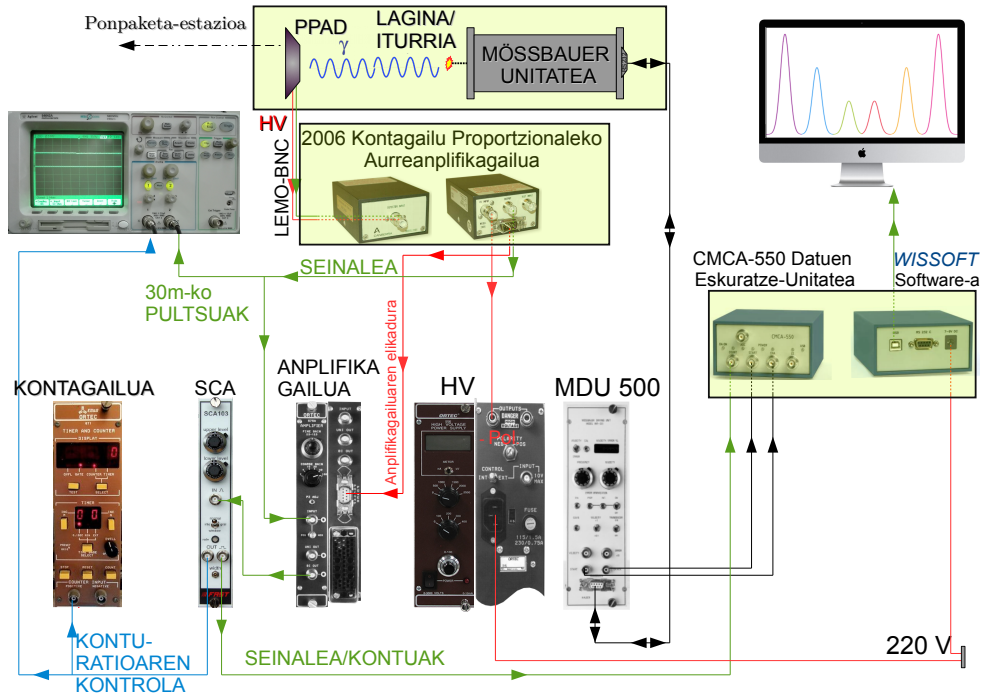
2.22 Irudia: Ezkeretik eskuinera, PPAD-aren argazkia eta honen zeharkako ikuspegia. Irudiak T.E. Molhølt [98] eta H. Masenda-ren [101] tesietatik eraldatuta daude.

zarata ratio bikainak, ezin hobeagoa egiten du igorpenezko Mössbauer *off-line* neurketak burutzeko.

Lineaz kanpoko eMS Mössbauer espektrometroaren diagrama elektronikoa 2.23 Irudian ageri dena da. ISOLDEn bertan burutzen diren neurketetan ez bezala, ioi egokiez ezarritako lagina Mössbauer unitatean jartzen da. Lagin hauek normalean txikiak direnez, errazagoa da detektagailuaren ordez lagina bera mugitzea. Hau, Mössbauer Drive Unit 500 (MDU 500) izeneko unitate bati konektatuta dago, eta unitate horrek funtzio digitalen sorgailu bat du barruan. Detektagailua ponpatu eta azetonagasarekin betetzen da hainbat aldiz, eta, azkenik, 25 mbar-etan mantentzen da. Ondoren PPAD-a, Model 2006 Proportional Counter Preamplifier izeneko kontagailu proportzionaleko aurreanplifikadoreari konektatzen ziao Lemo-BNC kable berezien bidez. Honen helburua bikoitza da. Batetik detektagailuaren tentsio-diferentzia (HV) elikatzen du eta PPADek jasotako seinalea aurreanplifikatzeko balio du. Seinalea osziloskopio batera konektatuta dago, 30 mV-etik beherako pultsuen (negatiboak) altuera ikusteko doitzen dena. Pultsuen anplitudea HV Ortec 556 unitateak hornitutako tentsioa aldatuz doi daiteke. Gainera, seinalea anplifikatu eta SCA 103 deritzon kanal bakareko analizatzailean sartzen da.

SCA-ren irteera Ortec 971 tenporizadore eta kontagailuaren moduluarekin konektatuta dago. Pultsuen forma eta kontu-ratioa monitorizatzea funtsezkoa da detektagailuak izan ditzakeen arazoak antzemateko eta detektagailuko gasaren ihesak sor ditzaken arku elektrikoak ekiditzeko. Bestalde, CMCA-550 datuak eskuratzeko unitateak SCA-ren seinalea irakurtzen du. Modulu honek Mössbauer unitatetik datozen hasiera- eta aurrerapen-seinaleak ere hartzen ditu. Hiru sarrera horiek digitaiki kudeatzen dira kanal anitzeko Multi Channel Analyzer (MCA) analizatza-

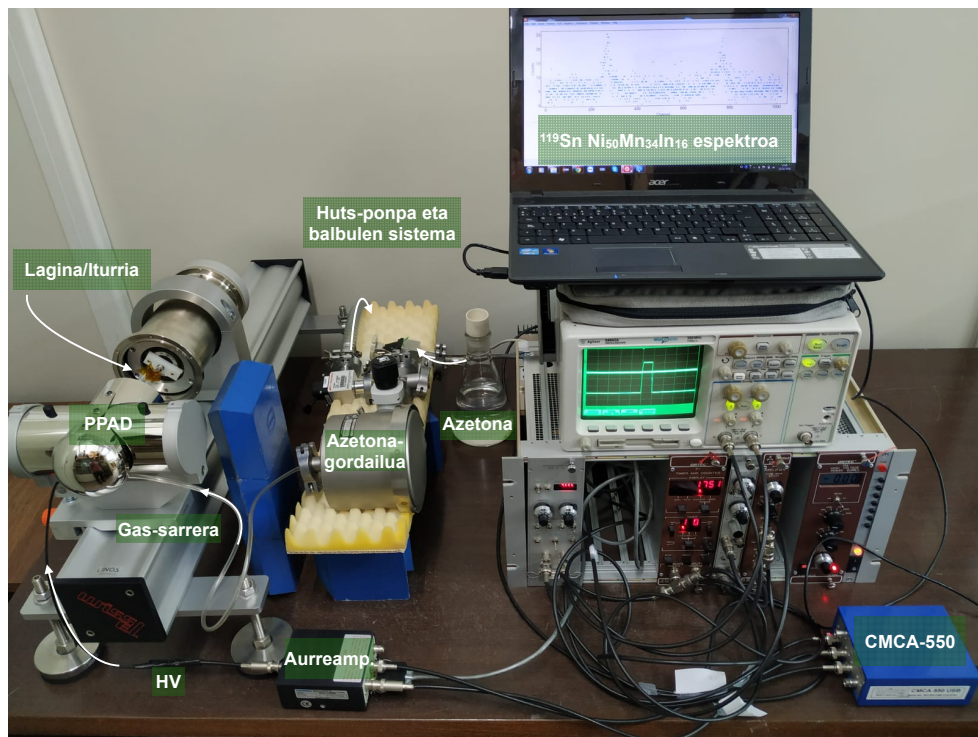
2.5 Positroi-Deuseztapen Bizidnoren Espektroskopia (PALS)



2.23 Irudia: Lineaz kanpoko eMS espektrometroaren elektronikaren irudi eskematikoa.

ilean, CMCA-550 unitatean atxikituta duen datuak eskuratzeko modulu batean ain zuzen ere. Azkenik, modulua ordenagailu batera konektatuta dago igorpenezko Mössbauer espektroa erakusteko. Tresneria osoaren benetako ikuspegia eta antolakuntza [2.24](#) Irudian ageri da.

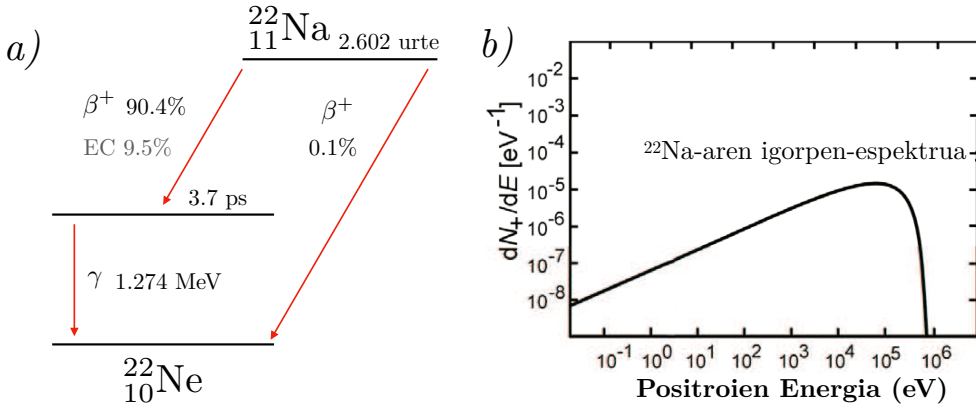
^{119}Sn -MS transmisio-esperimentuetan, 12 K-ko ziklo itxiko hozkailu-sistema batekin hornitutako eta bibrazioak isolatzeko euskarridun Mössbauer espektrometro batean burutu dira UPV/EHU-ko Teknika Nuklearretako Laborategia. Espektrometro honekin, espektroak 15 - 315 K-ko tenperatura-tartean neurtu daitezke. Beste neurketa batzuk bigarren Mössbauer espektrometro batean ere burutu dira, non nitrogeno likidozko kriostatato bat erabili den ^{119}Sn -MS-aren 77 - 400 K-ko tenperatura-tarteko neurketa egiteko. ^{119}Sn -MS espektroen analisisia oihiko NORMOS [103] eta VINDA [104] programak erabiliz burutu dira.



2.24 Irudia: H. P. Gunnlaugsson doktorearen laguntzaz, UPV/EHU-ko Teknika Nuklearretako Laborategian garatutako eMS neurketak burutzeko *off-line* tresneriaren irudia.

2.5 Positroi-Deuseztapen Bizidnboren Espektroskopia (PALS)

Positroi-deuseztapen bizidnboren espektroskopia (PALS) teknika ez-suntsitzailea da, eta solidoetan dauden akatsak aztertzeke erabiltzen da [105]. Teknika honen oinarria, positroiak (e^+) solido batean sartzean inguruko elektroiekin deuseztatzen direlarena da. Positroien bizidnbora aztertzen den solidoaren dentsitate elektronikoaren guztiz mendekoa da; izan ere, elektroiekin deuseztatzearen ahala positroien deuseztapen-abiadura ere handitzen da, eta alderantziz. Hutsune erako akatsek zein dislokazioek, positroien harrapaketa-zentru bezala jokatzen dute metaletan eta erdieroaleetan [106]. Akats horietan harrapatuta dauden positroiek sumatzen duten elektroiekin deuseztatzea ez da akatsik gabeko solidoaren elektroiekin deuseztatzearen berdina. Horrela, positroiak elektroiekin "topo" egiteko probabilitatea aldatu egiten da, eta positroien bizidnbora ez da solido perfektuaren kasuan edukiko duenaren berdina izango. Laburbilduz, positroi-bizidnbora neurtuz, aztertutako laginaren



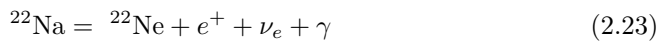
2.25 Irudia: (a) ^{22}Na isotopoaren desintegrazio eskema. (2.23) ekuazioaren arabera, %90.4etan positroi bat, neutrino elektronikoa bat eta 1.274 MeV energiadun γ izpia igortzen da. ^{22}Ne -aren oinarriko egoerarinoko zuzeneko-trantsizioaren probabilitatea arbuia garritzat har daiteke. (b) Positroiaren igorpen-espektra. dN_+/dE energia-kanal bakoitzeko positroiaren kopurua da eta igorritako positroiaren energia maximoa $E_{max} \approx 0.57$ MeV-koa da. [106].

kristal-egituraren akatsak eta hauen propietateak aztertu daitezke.

Elektroi-positroi deuseztapena, fotoi baten, biren, hiruren edo fotoi gehiagoren igorpenaren bidez gerta daiteke⁹. Solidoetan, deuseztapen-kanalik balizkoena bi γ izpien igorpena barnebiltzen duena da [107], eta hiru fotoiaren igorpen bidezko deuseztapen-prozesuen probabilitatea oso txikia da: %0.3koa¹⁰.

2.5.1 Positroi-Iturriak

PALS espektroskopiarako positroiak lortzeko modurik ohikoena, β^+ desintegrazioa jasaten duten isotopo erradiaktiboak erabiltzean datza. Isotopo apropos guztien artean (^{64}Cu , ^{58}Co eta ^{68}Ge kasu) ^{22}Na isotopoa da erabiliena, duen erdibizitza luzeagatik (2.6 urte) baita positroiaren ekoizpen-eraginkortasun handia duelako ere. Demagun ^{22}Na isotopoa β^+ bidez desintegratzen dela. Prozesu horretan protoi bat neutroi batean bihurtzen da, eta e^+ positroiaren sorrerarekin batera, ν_e neutrino elektronikoa bat eta γ izpi bat igortzen da:



2.25 Irudian ageri den bezala, desintegrazioen %90.4etan ^{22}Na isotopoa ^{22}Ne isotopoaren egoera kitzikatura desintegratzen da. Momentu horretan positroiak eta

⁹Nahiz eta γ izpi bakarraren igorpenak hasiera batean energiaren eta momentuaren kontserbazioa bortxatuko lituzkeen, eremu kuantikoaren teoriaren arabera, prozesu hori, bitarteko behar bezain denbora laburretarako egoera kuantiko gisa, onargarria izan daiteke, energiaren kontserbazioaren bortxaketa Heisenbergen ziurgabetasun-printzipiora egokitu baitaiteke.

¹⁰Hiru fotoi baino gehiagoko deuseztapenak posible diren arren, hauen probabilitatea egitura finaren α konstantearen magnitudea ordenarekin batera txikitzen da.

ν_e neutrinoa sortzen dira. Ondoren ^{22}Ne -a, egoera kitzikatutik oinarrizko egoera igarotzen da 1.274 MeV-eko γ izpi bat igorritik. Nahiz eta elektroi-harrapeketa eta oinarrizko egoerarainoko trantsizio-zuzen prozesuak ere posible diren, bi hauen probabilitatea %10koa da. Horren ondorioz, ^{22}Na isotopoak positroiak sortzen duen eraginkortasuna oso altua da. Aurrerago ikusiko den bezala, 1.274 MeV-ko izpiaren igorpena guztiz funtsezkoa da PALS espektroskopia egin ahal izateko.

2.5.2 Sartze-Sakonera

Iturri erradioaktibo batek igorritako positroien energiak banaketa bereizgarria du. ^{22}Na -aren kasuan, desintegrazioan igorritako positroiek har dezaketen energia maximoa 0.57 MeV-eko da, ikus 2.25 Irudia. Igorritako positroien energiaren arabera, materialetan gehiago edo gutxiago sartuko dira. Positroien ezarpen-profila, $P_+(z)$, ondorengo da:

$$P_+(z) = \alpha_+ e^{-\alpha_+ z}. \quad (2.24)$$

z sartze-sakonera da, eta α_+ xurgapen-koefizientea. Xurgapen-koefizientearen alderantzizkoak, $R_+ = \alpha_+^{-1}$, positroien batezbesteko ezarpen-profila definitzen du. Profil hori positroien energia maximoaren eta solidoaren ρ dentsitatearen araberkoa da [108],

$$\alpha_+ = R_+^{-1} = a \frac{\rho[\text{g}/\text{cm}^3]}{E_{max}^b[\text{MeV}]} \text{cm}^{-1} \quad (2.25)$$

non $a = 17$ eta $b = 1.43$ zenbaki enpirikoak diren¹¹. (2.25) ekuazioko ezarpen-profilak PALS esperimentuak burutzeko behar den materialaren gutxieneko lodiera zehazten du, ezarritako positroi gehienak laginean deuseztatzen direla ziurtatzeko. Ikuspuntu esperimentaletik, sartze-sakonera adota profil horrek positroi bidez ekortuko den lagianaren eskualde bezala ulertu daiteke¹².

2.5.3 Termalizazioa eta Difusioa

Positroi bat solido batean sartzen denean, energia galtzen du solidoarekin oreka termikoa lortu arte. Positroiaren jatorria edozein delarik ere (isotopo-iturriak edo positroi motel mono-energetikoko iturriak), hauen energia zinetikoa solidoaren energia termikoa baino handiagoa izango da [106]. Horren ondorioz, energia-diferentzia hori hainbat prozesu fisikoren bitartez barreiatzen da kristalean; esate baterako, barneko geruzetako elektroien ionizazio-prozesuen bidez [109], plasmoi-kitzikapenen bidez [110], metaletan eroapen-elektroien kitzikatuz, elektroi-zulo bikoteak kitzikatuz erdieroaleetan, edota fonoi-en sakabanaketa bidez [109].

¹¹Balio enpiriko hauek esperimentuetatik eratorritakoak dira.

¹²Sakonerearen araberako akatsen ezaugarritzea egiteko, energia aldakorrek positroi geldoak erabili daitezke, hauen energiaren arabera, ezarpen-profila aldatu daitekeelako.

Energia altueneko positroien kasuan, energiaren galera-ratio handia da: $\approx \text{MeV/ps}$ 100 keV and 1 MeV energia zinetiko bitarteko positroientzako. Hala ere, energia-galeraren ratioa positroien energia zinetikoaren araberkoa da, eta bi magnitude horiek denboran zehar aldatzen dira. Positroiek solidoaren barruan oreka termikoa hartzen duten termalizazio-denbora $\approx 10^{-12}$ - 10^{-13} s ingurukoa da, positroien solidoetan duten batezbesteko bizidenbora baino askoz txikiagoa¹³ [108].

Termalizazioaren ondoren, solidoaren zeharreko difusioa gertatzen da, non positroiek kargatutako partikula gisa jokatzen baitute. e^+ -ren karga positiboa dela eta, nukleoen aldarapen indarrak jasaten dituzte. Ondorioz positroiak aurkitzeko probabilitate-dentsitate maximoa posizio interstizialetan kokatzen da [106]. Difusioan, positroiak luzetarako fonoi akustikoen bidez sakabanatu daitezke [111, 112], baita eta fonoi optikoen bidez [113] ere. Positroien bizidenbora finitua dela eta (τ_b), akatsik gabeko solido batean positroiaren L_+ difusio-luzera mugatua da:

$$L_+ = \sqrt{\tau_b D_+} \quad \text{with} \quad D_+ = \tau_r \frac{k_B T}{m^*}, \quad (2.26)$$

non τ_r sakabanatze-prozesu nagusiaren erlaxazio-denbora den eta m^* positroiaren masa eraginkorra¹⁴. Adibidez, e^+ positroia batek bere bizidenboran zehar 300 K-tan dagoen lagin batean ekortu dezaken luzera $\approx 5000 \text{ \AA}$ [115] da. Difusio-prozesu horretan, posible da positroia elektroi batekin deuseztatu orduko akats batean harrapatuta gelditzea, difusio-luzera eraginkorra txikiagoa izango delarik.

Positroiaren deuseztapen-abiadura, funtsean positroiaren τ bizidenboraren alderantzizkoa dena, $n_+(\mathbf{r})$ positroi-dentsitatearen eta $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren gainezarpeneren bidez kalkulatu daiteke:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi c r_0^2 \int n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.27)$$

non c argiaren hutseko abiadura den, r_0 elektroien erradio klasiko eta $\gamma(\mathbf{r})$ e^+ -aren elkarrekintza Coulombiarrak eragiten duen dentsitate elektronikoaren hazkundea modelizatzen duen gehikuntza-faktorea den.

2.5.4 Positroien Harrapaketa Akatsetan

Akatsik gabeko kristal-sare batean, positroiak desleikututako egoeratik (Bloch egoera) deuseztatzen dira λ_b deuseztapen-abiadurarekin edota edo τ_b bizidenbora bereizgarria igaro ostean. Hala ere, solidoek akatsak izan ohi dituzte beren egituretan, hala nola hutsune erako akatsak edota dislokazioak, eta horiek positroien harrapaketa-zentru gisa joka dezakete. Positroien harrapaketa, positroi bat Bloch-en egoeratik lekututako egoera batera igarotzen denean gertatzen da (funtsean positroiaren uhin-funtzioa akatsean bertan lekutzen da). Akats konkretu batek positroiak harrapatzeko duen

¹³Azpimarratzeko da ere termalizazio-prozesua solidoaren tenperaturaren araberkoa dela. Positroia ezartzen den solidoaren tenperatura zenbat eta txikiagoa izan, orduan eta handiagoa izango da termalizazio-denbora.

¹⁴Positroiaren m^* masa eraginkorra pausaguneko masa baino handiagoa da, fonoi sakabaneketa-prozesuengatik eta sare periodikoaren eraginagatik [114]

ahalmenari harrapaketa-abiadura deritzo, eta hutsune horren C_d kontzentrazioarekin erlazionatuta dago; $\kappa_d = \mu_d C_d$ [116]. μ_d delako parametroa, berariazko harrapaketa-koefiziente deritzo eta bere balioa akats-motaren eta inguruko ingurune atomikoaren araberakoa da [105, 117].

Metaletan, bolumen aske nabarmena duten akatsak (hala nola hutsune erako akatsak) izanten dira positroien harrapaketa-zentru eraginkorrenak. Akats haue-
tan sare kristalinoko ioia falta denez, positroiek atzemandako aldarapena murriztu egiten da, eta akats horiek positroientzako putzu potentzial erakargarri gisa jokutzen dute [115]. Akats horretan harrapatutaik dagoen positroiaren oinarritzko egoera, oro har, sakona da, eta lotura-energia 1 eV baino handiagokoa izaten da [117]. Gainera, akats hauen ezaugarrietako bat bolumen askea dutelarena da. Horrela, akatsik gabeko sarearekin alderatuz, elektroien dentsitatea txikiagoa da hutsune erako akatsetan eta (2.27) ekuazioaren arabera, bolumen askeko akatsetan harrapatutako elektroien harrapaketa-abiadura/bizidenbora txikiago/handiagoa da.

2.5.5 PALS Espektroen Interpretazioa

Lehenago esan bezala, desleikututako positroiak desleikututako Bloch egoeratik deuseztatu daitezke λ_b deuseztapen-abiadurarekin (τ_b bizidenbora ostean) edo, bestela, akats batean harrapatuta geratu eta leikututako egoeratik deuseztu λ ratioarekin (τ bizidenbora ostean).

Izan bedi $n_b(t)$, t aldiunean egoera desleikutuan dauen positroi-kopurua eta λ_b positroi horien deuseztapen-abiadura. Demagun ere solidoan k akats-mota ezberdin daudela, bakoitza bere berariazko λ_i eta κ_i deuseztapen-abiadura eta harrapaketa-abiadurarekin, hurrenez hurren. Bestalde, tenperatura altuetan energia termikoaren eragina dela eta ($k_B T$), posible da positroien batek akats batetik ihes egitea. Desarrapaketa hori δ_i desarrapaketa-abiadurarekin adierazi daiteke¹⁵. t aldiunean akatsetan harrapatutako positroien kopurua $n_i(t)$ bada, orduan egoera hauetan harrapaturiko positroien ekuazio zinetikoak ondorengoak dira:

$$\frac{dn_b(t)}{dt} = - \left(\lambda_b + \sum_{i=1}^k \kappa_i \right) n_b(t) + \sum_{i=1}^k \delta_i n_i(t) \quad (2.28)$$

eta

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = \kappa_i n_b(t) - (\lambda_i + \delta_i) n_i. \quad (2.29)$$

Bi ekuazio zinetiko horiek solido baten positroien harrapatze- eta deuseztapen-prozesuak deskribatzen dituzte. Azpimarratu behar da termalizazio-denbora (≈ 1 ps) positroien batezbesteko bizidenborarena baino askoz txikiagoa dela. Kontuan hartuz $t = 0$ aldiunean solidoan dauden N_0 positroi guztiak desleikututako egoeran daudela, ekuazio diferentzialen sistema horren hasierako baldintzak $n_b(0) = N_0$ eta $n_i(0) = 0$ dira. Beraz, (2.28) eta to (2.29) ekuazioak askatuz

¹⁵Aurrerago ikusiko dugun bezala, hutsune erako akatsetako lotura-energia handia dela eta, desarrapaketa-efektua arbuigarria da metaletan

$$D(t) = \sum_{i=1}^{k+1} I_i e^{-t/\tau_i} \quad (2.30)$$

lortzen da. Aurreko adierazpen honek, t aldiunea igarota positroia ez deuseztatzeko probabilitatea adierazten du. (2.30) ekuazioan ikus daiteken bezala, probabilitatea esponentzialki murrizten denbora igaro ahala. Deslektututako egoerako τ_b berariazko-denboraz gain, akats mota bakoitzak, τ_i berariazko-denbora konstante bat dauka, akatsaren izaeraren eta inguruko ingurunearen araberkoa dena ain zuzen ere [106]. Gainera, intentsitate guztien baturak $\sum_{i=1}^{k+1} I_i = 1$ izan behar du. Hala, $\mathcal{F}(t)$ positroi-bizidenboren espektroa $D(t)$ funtzioaren denborarekiko deribatua da, eta t aldiune batean, positroiak deusezteko duen probabilitatea adierazten du [106]:

$$\mathcal{F}(t) \equiv \left| \frac{dD(t)}{dt} \right| = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} e^{-t/\tau_i}. \quad (2.31)$$

Kontuan hartuz $t = 0$ aldiunean, solidoan dauden positroi-kopuruaren aldaketa deslektututako positroien λ_b deuseztapen-abiaduraren funtzio dela soilik, aurreko adierazpena ondokoan bihur daiteke:

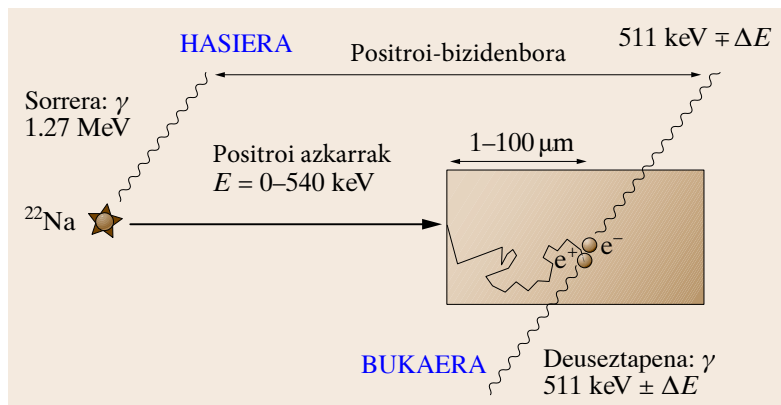
$$\left| \frac{dD(0)}{dt} \right| = \lambda_b = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i}. \quad (2.32)$$

Positroien harrapaketa-zentrurik egon ezean (akatsik gabeko lagina), $k = 0$ da, eta beraz (2.32) ekuazioko τ_i balioa τ_b izango da. Agertoki horretan, PALS espektro esperimentalak osagai bakar bat erakusten du, laginaren elektro-dentsitatearekin lotutako τ_b bizidenbora bereizgarria dena. Hala ere, akats mota bat edo gehiago badaude solidoan, estatistikoki indartsuena den $\bar{\tau}$ parametroa honela definitzen da:

$$\bar{\tau} = \int_0^{\infty} t \left(\frac{dD(t)}{dt} \right) dt = \sum_{i=1}^{k+1} I_i \tau_i. \quad (2.33)$$

(2.33) ekuazioan positroien batezbesteko $\bar{\tau}$ bizidenbora definitzen da. τ_b osagaiarekin batera, solidoan dauden beste akats-moten ekarpena osagai bakar batean nahasita ageri $\bar{\tau}$ -n. Beraz, akats mota bakoitzak $\bar{\tau}$ -ri egiten dion ekarpenak eta hauekin lotutako bizidenborak espektrotik erauzteko, espermentalki neurtzen den $\bar{\tau}$ deskonposatu egin behar da.

Aurreko atalean deskribatu denaren hildotik, positroiak solidoan ezarri ondoren duten bilakaera 2.26 Irudian laburbiltzen da. ^{22}Na isotopoaren desintegrazioaren ondoren, eta positroiaren sorrerarekin batera, 1.27 Mev-eko γ izpia igortzen da. Izpi hori hautemateak positroiaren bizidenboraren hasierako momentua finkatzen du. Sarri, fotoi horri START fotoi bezala ezagutzen da. Arestian esan bezala, positroien igorpena eta termalizazioa barnebiltzen duen prozesu-denbora (≈ 1 ps) askoz laburragoa da positroien batezesteko bizidenborekin alderatuz (100 - 500) ps. Hala, γ fotoia hautematea, positroiaren bizidenboraren $t = 0$ aldiunea finkatzearen sinonimoa da.



2.26 Irudia: Positroiaren sorreraren eta deuseztapenaren arteko bizidenboraren diagrama. Hasierako 1.27 MeV-eko γ izpiak balizko erloju atomikoaren hasierako uneko seinale gisa hartzen da. Positroia, inguruko elektroiekin deuseztatzen dena, 511 keV energiako bi γ izpietako bat hautematean positroiaren bizidenboraren amaiera zehazten da. Ref. [115] erreferentziatik lortutako irudiko moldaketa.

Termalizazio-prozesuaren ondoren, positroia solidoan zehar difunditzen da, inguruko elektroiekin deuseztatzen den arte. $e-e^+$ deuseztapen-prozesuan, partikula bakoitzaren pausaguneko masa energia bihurtzen da $E = m_0c^2$ -ren arabera, hau da, 511 keV-eko bi γ izpi igortzen dira. 511 keV-ko γ izpia hautemateak, positroiaren bizidenboraren amaierako unea zehazteko du (STOP fotoia). Hala, positroiaren bizidenbora neurtzeko, START eta STOP izpien arteko denbora-tartea neurtzen da.

Aipatu behar da aurreko eskema, solidoan aldi berean positroi bakarria baldin badago soilik aplikatu daitekeela. Baldintza hori betetzen ez bada, START eta STOP seinale desberdinak nahas daitezke. Positroien sorrera- eta deuseztapen-gertaera desberdinekin nahastuz, positroien bizidenboren balio okerra neurtuko litzateke. Hala ere, aztertutako solidoan ezartzen diren positroien kopurua ^{22}Na iturriaren aktibitatearekin kontrola daiteke. Tesi honetan, 20 μCi -ko ^{22}Na -eko iturriak erabili dira eta denbora-tarte jakin batean positroi bakarria egotearen baldintza aisa betetzen da.

2.5.6 Harrapaketa-Ereduak: *Harrapaketa-Zentru Bakarreko ereduak*

Solidoan bolumen askeko akats-mota bakar bat bakarrik dagoenean (hutsune erako akatsak dira aztertutako direnak), positroiek desleikututako egoeratik λ_b deuseztapen-abiadurarekin deuseztatu daitezke, edota, hutsune horien kontzentrazioa nahikoa altua bada, posible da positroi batzuk bertan harrapatuta geratzeko. Positroi bat hutsune erako akats horretatik desarrapatzeko probabilitatea arbuigarria bada, positroiak leikututako egoeratik deuseztatutako dira λ_v deuseztapen-abiadurarekin. Noski, $\lambda_b > \lambda_v$ izango da eta ondorioz $\tau_b < \tau_v$. Hutsuneak harrapaketa-zentru sakonak dira positroientzat. 1 eV-etik gorako lotura-energiek, energia termikoaren ondoriozko desarrapaketa termikoa erabat ezinezko bihurtzen du praktikan. Orduan, (2.28)

eta (2.29) ekuazioen arabera, hutsune erako akats mota bakarren kasurako positroi-deuseztapenaren ekuazio zinetikoak ondorengoak dira:

$$\frac{dn_b(t)}{dt} = -(\lambda_b + \kappa_v)n_b(t) \quad (2.34)$$

$$\frac{dn_v(t)}{dt} = -\lambda_v n_v(t) + \kappa_v n_b(t). \quad (2.35)$$

Termalizazio-prozesuan positroiak harrapaketarik jasaten ez dutela kontutan hartuta, hasierako baldintzak $n_b(0) = N_0, n_d(0) = 0$ dira, non $N_0, t = 0$ aldienean positroien kopurua den. Aurreko bi ekuazioen emaitza, $k = 1$ kasurako (2.30) ekuazioaren positroi-bizidenboren espektroa da,

$$D(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} \quad (2.36)$$

non

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_v}, \quad \tau_2 = \lambda_v^{-1} \quad (2.37)$$

$$I_1 = 1 - I_2, \quad I_2 = \frac{\kappa_v}{\lambda_b - \lambda_v + \kappa_v}. \quad (2.38)$$

diren. Positroien λ deuseztapen-abiaduraren ordez, erosoagoa eta ohikoagoa da positroiaren τ bizidenborak erabiltzea. Hala ere, kontuan hartu behar da, oro har, (2.36) ekuaziotik kalkulaturako bizidenborak eta (2.31) ekuazioko positroi-bizidenboren espektrotik lortutako bizidenborak ez direla zuzenean akatsik gabeko laginaren eta akatsarekin lotutako positroi-bizidenboren berdinak. (2.37) ekuazioan ageri den bezala, κ_v gaia dela eta, τ_1 -ri sarritan sare perfektuko positroi-bizidenbora murritzua deitzen zaio. Bestalde, τ_2 -a akatsean harrapatutako positroiaren deuseztapen-abiaduraren funtzio da soilik. Horrela, $\tau_v = \lambda_v^{-1}$ eta $\tau_b = \lambda_b^{-1}$ gaiak eran berdefinitu daitezke. Akatsen harrapaketa-abiadura akats horien C_v kontzentrazioaren proportzionala dela gogoraturaz, eta (2.37) eta (2.38) ekuazioak erabiliz, positroien bizidenbora eta akatsen-kontzentrazioa erlazionatu daitezke:

$$\kappa_v = \mu_v C_v = I_2 \left(\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right) = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_v} \right). \quad (2.39)$$

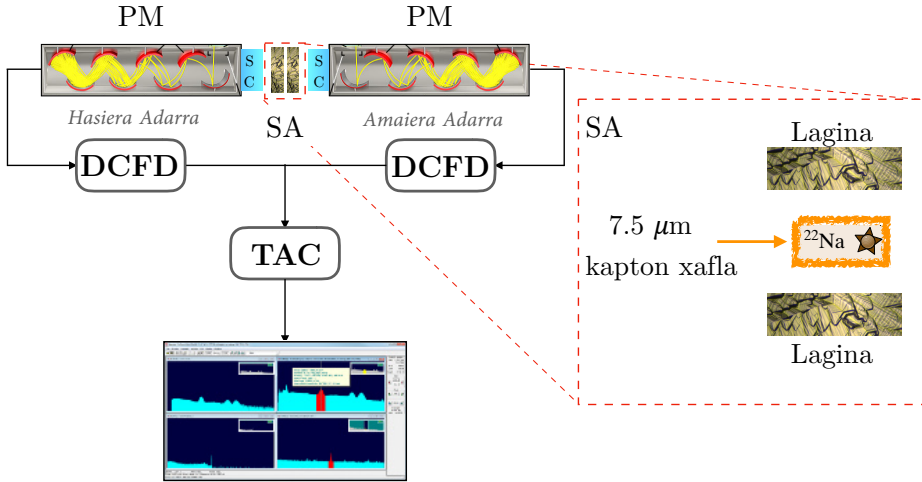
Horrez gain, (2.33) ekuazioko $\bar{\tau}$ -ren definizioa kontutan hartuz eta aurreko ekuazioarekin bateraturaz, *harrapaketa-zentru bakarreko eredua* lortzen da:

$$\bar{\tau} = \tau_b \frac{1 + \kappa_v \tau_v}{1 + \kappa_v \tau_b} \quad \kappa_v = \mu_v C_v = \frac{1}{\tau_b} \frac{\bar{\tau} - \tau_b}{\tau_v - \bar{\tau}} \quad (2.40)$$

non μ_v hutsune erako akatsaren berariazko harrapaketa-koefizientea den. Koefiziente honek akatsaren izaeraren mendekotasuna du, baita akatsaren ingurune hurbilako sare kristalinoarena ere [117].

2.5.7 PALS Neurketen Oinarriak

2.27 Irudian PALS espektrometro baten eskema adierazten da laginaren eta iturri erradioaktiboaren Sandwich antolaketarekin (SA) batera.

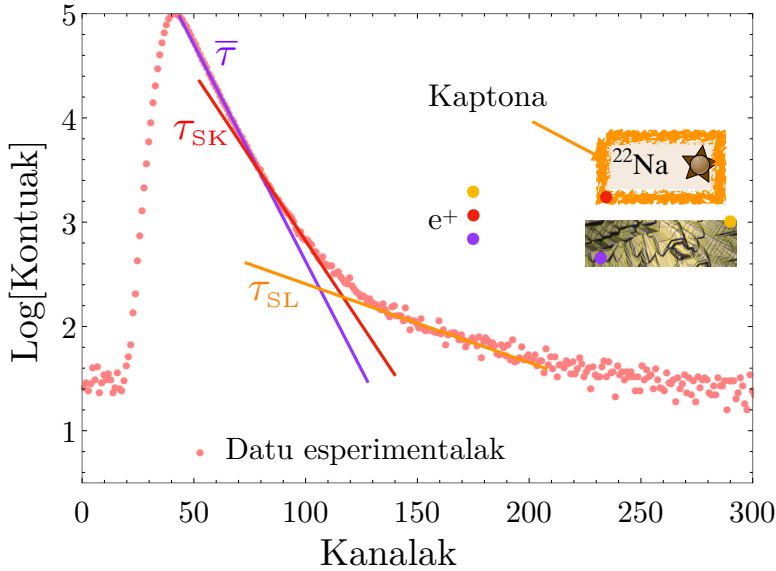


2.27 Irudia: Kointzidentziako PALS espektrometro baten diagrama eta lagin-iturriaren antolaketa.

Laginak geometria ardatzkidean jartzen dira bi hodi fotobiderkatzaile tuturen artean (PM). Fotobiderkatzaile bakoitza energia konkretu bateko γ izpiak hautemateko moduan doitu dago; hala, HASIERA adarrean 1.27 MeV-ko γ izpiak hautemateko, eta AMAIERA adarrean positroi-deuseztapenaren ondorioz igortzen diren 511 keV-ko bi γ izpietako bat hautemateko. ^{22}Na -a desintegratzen denean, positroien sorrerarekin batera igorritako 1.27 MeV-eko γ HASIERA kanalean hautematen da. Izpi hori behar bezala hautemateko, hodi fotobiderkatzaileari plastikozko izarnitzaile bat (SC) atxikitzen zaio (SC). Izarnitzailea lagin-iturri antolaketaren eta hodi fotobiderkatzailearen artean kokatzen da. Adar horren hautemaketari dagokion energia-leiho DCFD modularen SCA-an hautatzen da. Bukatzeko, positroia deuseztatzen denean, 511 keV-ko γ izpietako bat hautematuko da STOP adarrean.

Seinale elektrikoaren behar bezala prozesatu ostean, PALS espektroak jaso eta bistaratu egiten ditu MCA-k. 2.28 Irudian ikus daitekenez, histograma bat lortzen da. Espektro esperimentaletatik positroi-bizidenborak erauzteko, Gauss-Newton-en doiketa ez-linealen errutinetan oinarritutako ohiko programa informatikoak erabiltzen dira (adibidez, LIFSPECFIT edo POSITRONFIT [118]), espektro esperimentaletik ken daitezke positiboan bizitzak.

2.28 Irudiak, PALS espektro esperimental prototipiko bat erakusten du. Orokorrean PALS espektroak hiru osagai ezberdin nagusiz osatzen dira, $\bar{\tau}$, τ_{SL} eta τ_{SK} eran izendatu direnak. Hiru osagai horietatik baina, $\bar{\tau}$ da aztertutako laginean deuseztatzen diren positroiekin erlazionatutako osagai bakarra. Zehazki, (2.33) ekuazioan definitutako lekututako egoeretatik eta deslekutuko egoeretatik deuseztatzen diren



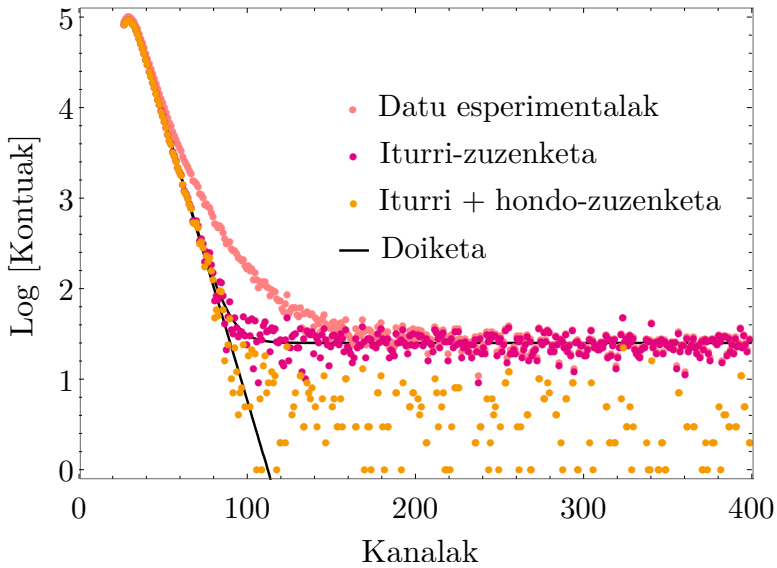
2.28 Irudia: PALS espektro esperimental baten adibidea, berau osatzen duten osagaiak agertzen direlarik. $\bar{\tau}$ laginean bertan deuseztatzen diren positroiekin erlazionatuta dago, eta τ_{SL} eta τ_{SK} osagaiak aldiz, iturri-osagaiko azpitosagaiak dira.

ekarpenak barnebiltzen ditu $\bar{\tau}$ osagaiak. τ_{SL} eta τ_{SK} osagaiak, iturri-osagaia izenez ezagutzen dena osatzen dute. 2.27 Irudiko txertaketan erakusten den bezala, ^{22}Na iturria $7.5\mu\text{m}$ -ko lodierako Kapton[®] xafla baten barnean biltzen da. Horrela, positroi batzuk Kapton[®]-ean bertan deuseztatzen dira eta neurtutako PALS espektro esperimentalean ere agertzen da osagai hori. Hala ere, Kapton[®]-ean deuseztatutako positroiekin erlazionatutako bizidenboraren balioa zehaztasun handiz ezagutzen da eta 382 ps-koa da [119, 120]¹⁶. Iturri-osagaiaren bigarren gaia, τ_{SL} , laginaren eta iturriaren arteko interfasean sortzen den positronioarekin dago erlazionatuta eta 1500 ps-ko bizidenbora du gutxi gorabehera [121, 122]. Horrela, espektro esperimentalak aztertu aurretik ezinbesteko da neurtutako espektroetan bi osagai hauek erazte. Prozesu horri, iturri-zuzenketa deritzo eta hondoko zarataren eraztearen prozesuarekin batera erakusten da 2.29 Irudian.

2.5.8 PALS Espektrometro Baten Garapena eta Doiketa

Hainbat material-mota ezaugarritzeko, PALS espektrometro bat garatu eta doitu da tesiaren neurketak egiteko. Gainera, etorkizuneko aukerak kontuan hartuta, 10 K - 350 K tenperatura-tartean jarduteko diseinatu da. Horren ondorioz, espektrometroa ezartzeko, huts-sistema ultra altua, tenperatura-kontrolatzailea, tenper-

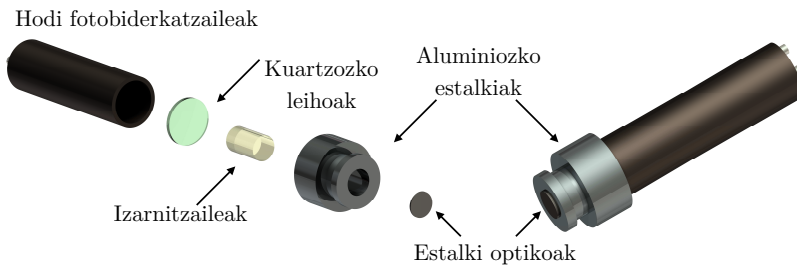
¹⁶Nahiz eta xafla $7.5\mu\text{m}$ -koa izan, laginean islatutako positroiak bueltan datozenean deuseztatzen dira, eta beraz, efektu hau kontutan hartu behar izaten da [121].



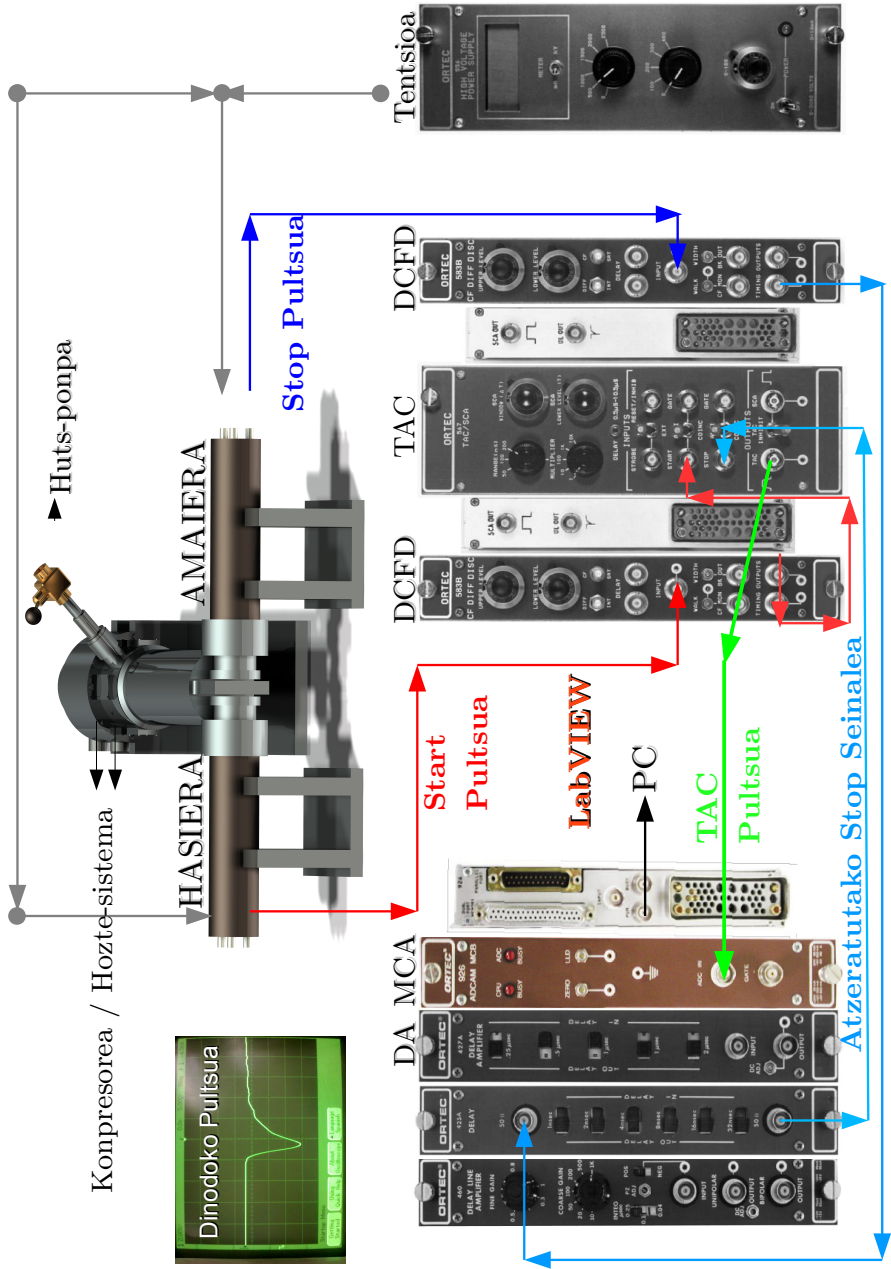
2.29 Irudia: Iturri- eta hondo-zuzenketa osteko PALS espektroa.

atura baxuetan neurketak egiteko aukera ematen duen kriostato erabilgarria eta lagina sartu/kentzeko sistema erraz bat behar da. 2.31, 2.30 eta 2.32 Irudietan espektrometroaren diagramak eta irudiak ageri dira:

Hodi Fotobiderkatzaileak eta Izarnitzaileak

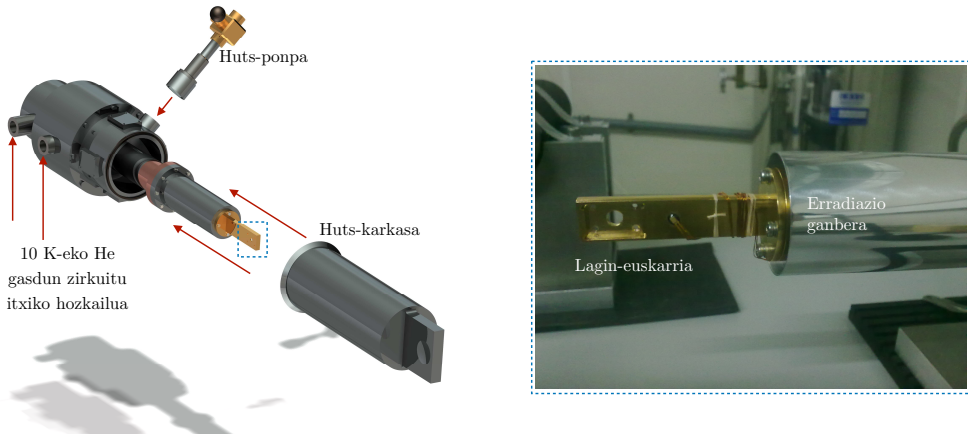


2.30 Irudia: Hodi fotobiderkatzaile baten osagaien zeharkako ikuspegia.



2.31 Irudia: PALS espektrometroaren diagrama elektronikoa.

Temperatura Baxuko Kriostatoa



2.32 Irudia: Ezker aldean, kriostatoaren ikuspegi orokorra. Eskuin aldean lagin-euskarriaren ikuspegi zehatzagoa ageri da.

Behin espektrometroa bukatuta, erreferentziatzeko Al lagin bat neurtu da neurketak ondo egiten direla ziurtatzeko. Aluminioarekin erlazionatutako positroien bizidenborak balio zehatz eta jakina du, 165 ps-koa ain zuzen ere. Diseinatutako espektrometroarekin egindako neurketetan lortutako $\bar{\tau}$ -ren balioa 164 ps izan da. Emaiza hau guztiz bateragarria da aurreko lan batzuetan neurtutako balioekin [123].

Espektrometroaren funtzionamendua frogatzeko, Bi_2Se_3 lagin baten neurketak egin dira, lagin hauekin erlazionatutako positroi-bizidenborek temperaturarekiko mendekotasun handia dutelako. Horrela, neurketak 10 - 325 K temperatura-tartean burutu dira [124]. Espektrometro honetan burututako neurketei esker, lagin hauek erakusten duten n motako eroankortasunaren oinarria, Se hutsuneetan geratzen den karga-deslektutze prozesuak daudela frogatu da [125]¹⁷.

2.6 Sintetizatutako Laginen Laburpena

1.5. Atalean definitutako tesiaren helburuak betetzeko, hainbat konposizi ezberdineko laginak sintetizatu dira. Aleazio metamagnetikoen familiari dagokionez, tesi honen baitako azterketa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$

¹⁷Lanaren inguruko zehatasun gehiago izateko, ikus “I. Unzueta, N. Zabala, V. Marín-Borrás, V. Muñoz-Sanjosé, J. A. García and F. Plazaola *Observation of a Charge Delocalization from Se Vacancies in Bi_2Se_3 : A Positron Annihilation Study of Native Defects* *Physical Review B*, **94**, 014117 (2016)”.

($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginetara mugatu da. Nahiz eta $x = 25$ eta $x = 20$ laginek ez duten transformazio martensitikorik jasaten, ikerketaren konposizio-sorta osoa betetzeko azterti dira, baita erreferentzia-lagin bezala erabiltzeko ere. Erreferentziatzako laginak izatea Mössbauer eta PALS espektroskopietako neurketetan lortutako emaitza interpretatzea ahalbideratzen du, batez ere estekiometriaz-kanpoko laginetan. Tesian zehar sintetizatutako laginak ondorengoak dira:

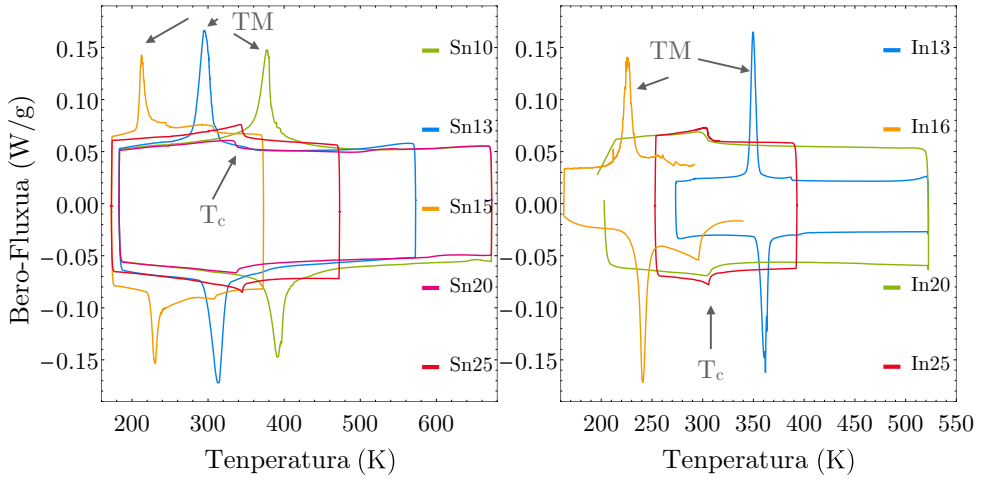
- $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginak bola-errota planetarioko ikerketetzako. Nahiz eta lagin guztiz bola-errota planetario bidez ehotu diren, ez da laginaren konposizioaren menpeko aldaketa nabaririk behatu. Hala ere, emaitza interesgarriena $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginean lortutakoa izan da. TM-a erakustez gain, ehotako laginek propietate magnetiko bereziak erakusten dituzte tenperatura baxuetan. Bestalde, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ nanopartikulen kristalizio-prozesuaren inguruan literaturan dagoen gabeziak, ikerketa-adar hau interes handikoa da. 3. Atalean $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginean bola-errota bidezko ehotzeak egiturazko propietateetan zein propietate magnetikoetan duen eraginaren azterketa azaltzen da. Are gehiago, atal horretan kristalizio-prozesuaren nondik norakoak ere azaltzen dira.
- $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginak positroi-bizidenez ikerketetarako. Bi lagin-sorta hauetako hutsune erako akatsak, PALS neurketa esperimental zein teorikoak bateratuz aztertu dira. Konposizioaren mendeko azterketaren ondorioz, Ni-Mn-Sn, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Ga laginetan dauden hutsune-motak zehaztea ahalbideratu du. Ikerketalerro honen emaitzak The results 5. Atalean azaltzen dira. Bide batez, hutsuneek TM-an duten eraginaren azterketa ere egiten da.
- Mössbauer ikerketetarako gainontzeko $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) lagin-sorta. Bola-errota bidez ehotako laginek erakusten duten amorfizazioa dela eta, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) lagin-sortan teknika kontrolatuago bat erabili da. Lagin hauek bola-errotaz ehotu ordez, laginak eskuz ehotu dira kristalinitate-maila ona mantendu dezaten. Nahiz eta Ni-Mn-Sn-ko lagin denak ehotu eta diren, tesi honetan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginetan lortutako emaitzak plazaratu dira bakarrik. Honen arrazoia, TM-aren eta maila atomikoko propietateen arteko erlazio zuzena hobekien erakusten duten laginak direlako da. Erabilitako prozedura eta emaitzak 4. Atalean laburbiltzen dira.
- $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 16, 13$) eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 15, 13$) Co elementuaren dopaketak propietate magnetikoetan duen eragina aztertzeko. Lagin hauetatik baina, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren emaitzak erakusten dira soilik. Izatez, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ laginen arteko alderaketari esker, aleazio kuaternarioko hauts-laginak pixkat ehotuz sortzen den desordenak, TM-arekin lotutako efektu magnetokalorikoa hobetzen duela behatu da. Emaitza hauek ere 4. Atalean biltzen dira.

- $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioari dagokionez, lagin polikristalino zein monokristalinoak aztertu dira tesi honetan. Hala ere, bi lagin hauetan neurtutako hutsuneen-dinamika nahiko antzekoak direnez, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ lagin polikristalinoan neurtutako emaitzak eta ondorioak plazaratzen dira soilik. $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioan burututako PALS ikerketa, hutsune-motako akatsek T_{TM} zein TM-an duten eragina aztertzeke asmoarekin egin da. $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ konposizioa, T_{TM} -ak tenplaketa- eta suberaketa-tratamenduekiko erakusten duen mendekotasun nabariagarik aukeratu da, horrek, hutsuneek TM-an izan dezaketen eragina zehazten lagundu dezakeelako.

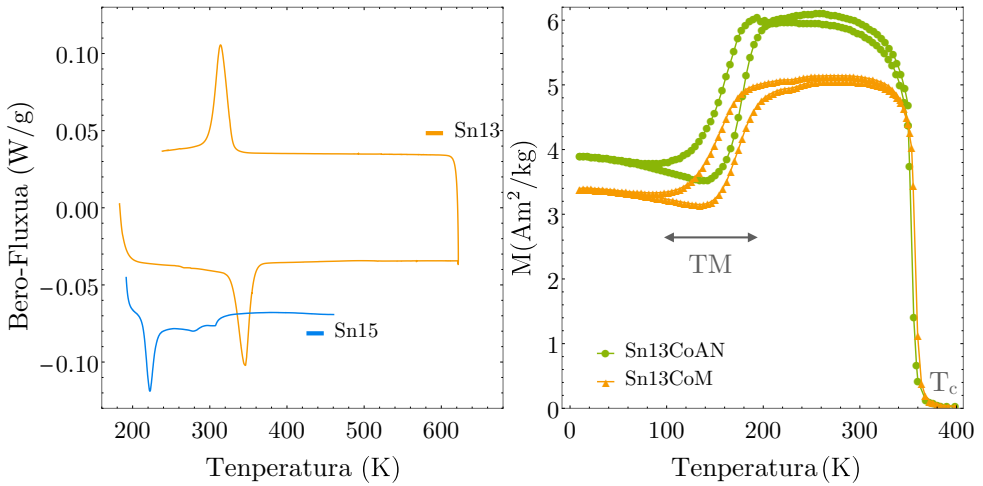
Behin sintetizatuta, aurreko lagin guzti horiek DSC eta neurketa magentikoen bidez ezaugarritu dira, laginen egokitasun-maila zehazteko. Neurketa batzuk 2.33 eta 2.34 Irudietn ageri dira, eta lagin guztien temperatura bereizgarriak 2.2 Taulan biltzen dira.

Atala	Konposizioa	Tenperatura Bereizgarriak		
		Label	T_{TM} (K)	T_c (K)
3. Atala	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$	In_{16-10} , In_{16-40}	241	300
4. Atala	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$	Sn_{15}	209	320
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$	Sn_{13}	320	$\approx T_{\text{TM}}$
	$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$	Sn_{13}Co	160	370
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$	(—)	(—)	325
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$	(—)	280	300
5. Atala	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$	Sn_{25}	(—)	340
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$	Sn_{20}	(—)	335
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$	Sn_{15}	223	313
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$	Sn_{13}	310	$\approx T_{\text{TM}}$
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$	Sn_{10}	373	$\approx T_{\text{TM}}$
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$	In_{25}	(—)	320
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{In}_{20}$	In_{20}	(—)	320
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$	In_{16}	225	300
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$	In_{13}	360	380
	$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$	In_{10}	(—)	(—)
	$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$	(—)	300	$\approx T_{\text{TM}}$

2.2 Taula: Aztertutako laginen hasierako ezaugarritzetik lortutako konposizioaren eta T_{TM} eta T_c tenperatura bereizgarrien balioak.



2.33 Irudia: Ezker aldean, $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) laginen DSC neurketak. Eskuin aldean, $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) laginaren DSC neurketak.



2.34 Irudia: $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ eta $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ laginen DSC neurketak, $Ni_{45}Co_5Mn_{37}In_{13}$ laginaren $M(T)$ neurketarekin batera.

3

Ni-Mn-In Hauts Laginen Kristalizazioaren Dinamika

N I-oinarridun Heusler aleazioen propietate mekaniko eskasak direla eta, mikroer-agile funtzioa beteten duten mikropartikulen erabileraren planteamenduak geroz eta arreta handiagoa pizten ari da azke urteotan. Ikuspuntu berri honek, *bulk* aleazioek erakusten duten hauskortasunaren arazoa sahiestea ahabideratzen du. 1.4.1. Atalean esan bezala, hauts-laginen eta nanopartikulen sintesi prozesuaren berezitasunak direla eta, lagin hauek partzialki desordenatutako egitura erakusten dute askotan. Halaber, akatsen presentzia ere oso arrunta izaten da. Akats hauek, berebiziko eragina dute TM-an eta propietate magnetikoetan. Izan ere, akats hauek propietate multifuntzional anitzen galera edota degradamendua suposa dezakete. Azken urteotan, ikerketa ugari burutu izan dira sintesi prozesuan zehar sorturiko akats hauen eragin zehatza ezaugarritze bidean. Ikerketa hauek, laser-ablazio, bola-errota zein *melt-spinning* bidez prestatutako Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleazioetan burutu da gehienbat [66, 67, 68, 69, 70].

Testuinguru honetan, bola-errota teknika oso teknika merkea eta eraginkorra da material nanoegituratuak prestatzeko. Izatez, bola-errota bidez lortutako partikula-tamainaren txikitzeak, lagin hauen efektu magnetokalorikoa hobetzea ahalbideratu

dezake. Hau TM-a ematen den temperatura-tarte handituz lor daiteke [126], edota transformazioarekin lotutako galera histeritikoak murriztuz [127]. Hala ere, ale-tamainaren murrizpenaz gain, bola-errotaren erabilerak akats pila sortzen ditu bolaz ehotako laginetan, hala nola, hutsuneak, dislokazioak, desordena-kimikoa, tokiko tentsio eta esfortzuak etab.

Bola bidezko ehotzeak magnetoegiturako propietateetan duen eraginaren azterketa Ni-Mn-Ga aleazioetan burutu da gehienbat [67, 68]. Lan hauetan, partikula-tamaina txikitzearen helburuz, egituraren desordena eragin ahal dela frogatu da. Eragindako distortsio-maila dela eta, lagin hauek oso temperatura altuetara suberatu behar izaten dira (1073 K) $L2_1$ kristal-egituraren kristalizazioa eta TM-a berreskuratzeke. Temperatura baxuetara burututako suberaketek (< 573 K) gorputzean zentratutako egitura kubiko ez-ordenatu baten kristalizazioa ahalbideratzen dute bakarrik [68]. Ni-Mn-Ga aleazioetan ez ezik, Ni-Mn-Sn sistemetako nanopartikulak ere lortu izan dira bola-errotaren teknikaren bitartez [75, 74]. Hala ere, Ni-Mn-Ga kasuan gertatu bezala, desordena atomikoak eta barne tentsioek TM-a galarazten dute. $L2_1$ egituraren kristalizazioa lortzeko laginak 1123 K-etarate suberatu behar izaten dira kasu honetan ere [128].

Halaber, bola-errotaren teknika oso gutxi erabili da Ni-Mn-In nanopartikulak bilatzerako orduan [129, 130]. Lagin hauetan, ehotze-prozesuan sorturiko akatsen presentzia dela eta, egoera paramagnetikotik espin-beira erako egitura magnetiko baterako trantsizioa gertatzen dela iradoki izan da. Bola-errotak sorturiko egiturazko akatsak dira ain zuzen ere, nanopartikulen [131], aleazio metalikoen [132, 133, 134] eta oxido magnetiko batzuek [135, 136, 137, 138] erakusten duten espin-beira erako egitura magnetikoaren arrazoa.

Espin-beira sistemak, egituraren eta magnetismoaren desordena bateratzen duten sistema bezala deskribatzen dira, frustazio magnetikoa eta irispide laburreko ordena erakusten dutenak ain zuzen. Sistem hauetan, izozte-temperatura deritzon tenperatura bereizgarri bat definitzen da, T_f . Temperatura honen azpitik espinak ausaz ordenaturik daude. Orokorrean, espin-beira kanoniko eta eta sorta erako espin-beira sistemak bereizi daitezke. Espin-beira kanonikoak ausaz ordenaturiko momentu magnetiko isolatuekin osatutako sistemak dira. Bestalde, sorta erako espin-beira-ak, espin-eremu desaordenatu ezberdinez osaturik daude. Sorta hauek, sare metalikoan zehar sakabanatuta daude, eta RKKY zeharkako elkartruke-elkarrekintzen bidez interakzionatzen dute [134]. Bi sistema hauen ezberdintasuna elkarrekintzen eta dinamika ezbedinen portamoldean datza.

Horrela, bolaz ehotako laginen ezaugarritze egoki batekin, akats hauek TM-an eta propietate magnetikoetan izan dezaketeen eraginaren inguruko informazio baliagarria lor daiteke. Testuinguru honetan, orain arteko ikerketa gehienak Ni-Mn-Sn aleazioetan burutu dira, lagin hauen $L2_1$ egitura egonkorra eraldatzeko asmoz. Alabaina, Ni-Mn-In laginen kasurako, oraindik ez dago mikroegituraren egoearen eta magnetoegituraren propietateak lotzen dituen ikerketarik. Horrela, atal honen helburua ondorengoa da; mikroegituraren egoeraren funtzio, bola-errotaren bidez prestatutako Ni-Mn-In aleazioko nanopartikulen TM-an eta propietate magnetikoetan ematen den bilakaera aztertzea. Bola-errotaren bidez, partikula-tamaina txikitzeaz ez ezik,

akatsak ere sortzen dira. Beraz, akats hauen ezaugarritzearekin batera akats hauen eraginaren azterketa ere egitea da helburua. Gainera mikroegiturako parametro zehatzek, mikro eta nano eskalako propietate magnetikoetan eta TM-an duten eragina aztertu daiteke.

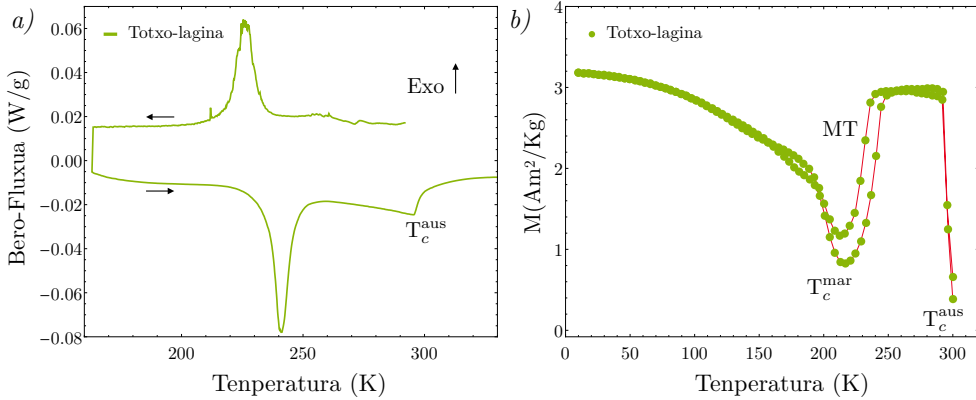
Tesiko atal honetan zehar plazaratuko den bezala, bolaz ehotako laginek, egitura kristalografiko amorfoaz gain, espin-beira kanonikoarekin bateragarri den egitura magnetikoa erakusten dute. Ondoren, laginak suberatu egin dira eta kristalizazio-prozesua aztertu da jarraian. Kristalizazio-prozesuaren hasieran, egitura amorfoak B2 erako kristal-egiturara kristalizatzen du. Horrela, temperatura altukoa den B2 fasea askoz ere tenperatura baxuagoetan lortzen da. Suberaketa-tenperatura igo ahala, erlaxazio-prozesu batekin batera B2-L2₁ ordenamendu-prozesua gertatzen da (700 K inguruan). Prozesu honekin lotuta, espantsio termiko ez-ohiko bat gertatzen da. Bi prozesu hauek ahalbideratuta, TM-aren gertaera behatzen da bolaz ehotako hauts-laginetan. Bukatzeko, hasierako *bulk* aleazioan eta bolaz ehotako hauts-laginetan efektu magnetokalorikoari lotutako hozte-ahalmen erlatiboaren balioak aztertzen dira.

3.1 Laginen Prestatzea eta Prozedura Esperimentala

Sintetizatutako Ni₅₀Mn_{50-x}In_x ($x = 25, 20, 16, 13$) lagin guztien artean, bola-errotatutako Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ aleazioan erabili da soilik. Alde batetik $x = 25$ eta $x = 20$ laginek ez dutenez TM-rik erakusten lagin hauek ez dira ikerketa honetan kontutan hartu. Nahiz eta Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ laginaren T_{TM} giro-tenperaturaren azpitik egon, TM-arekin lotuta erakusten duen efektu magnetokalorikoa dela eta, ikerketa askoren subjektu izan da azken urteotan lagin hau. Bestalde, lagin honen trantsizio-magnetikoaren izaera dela eta (fase ferromagnetikotik paramagnetikora, eta alderantziz), giro-tenperaturan efektu magnetokalorikoa ere erakusten du [47]. Tesiko atal honen helbura, akatsek propietate multifuntzionaletan duten eraginaren azterketa egitea dela kontutan hartuta, $x = 13$ eta $x = 16$ laginen artean, austenita eta martensita faseen magnetizazio diferentzia handiena (ΔM) erakusten duena hautatu da, hau da, Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ lagina.

Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ lagina arku elektrikozko fusio-labea erabiliz prestatu da. 15 h-tan zehar 1073 K-etara burutu den homogeneousazio prozesuaren ostean, aleazioa mailu baten bidez puskatu da. Puskatze honen helburua, bola-errotaren hasierako hauts-lagina lortzea besterik ez da. Oxidazio prozesuak ekiditzeko, lagina 5 minutuz ehotzen da (ehotze-denbora eraginkorra). Ondoren ehotze-prozesua eten egiten da 10 minutuz. Denbora honetan lagina eta ehotze-ontzia hozten uzten dira. Horretaz gain, Ni₅₀Mn₃₄In₁₆ lagina Ar atmosfera babesgarri batean ehotu da. Hauts-laginak 10 orduz eta 40 orduz (denbora eraginkorra) ehotu dira. Lagin hauek In₁₆-10 eta In₁₆-40 lagin bezala izendatzen dira testuan zehar, hurrenez hurren.

3.1 Laginen Prestatzea eta Prozedura Esperimentala



3.1 Irudia: (a) $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginean burututako DSC neurketen grafika. (b) Lagin berdinen tenperaturaren mendeko magnetizazioaren bilakaeraren neuketa $M(T)$, 0,01 T-ko eremu magnetikoa aplikatuta.

Bola bidezko ehotze-prozesua Retsch PM4 gailuan burutu da 300 bira/min abiadura erabiliz. Halaber, WC-ko ontziak eta bolak erabili dira. Guztira 5 mm-ko 7 bola erabili dira ehotze-prozesuan eta lagin-masa:bola-masa ratioa 7:1-ekoa izan da. Ehotako laginen konposizio kimikoa Jeol JSM-5610LV SEM mikroskopia elektronikoko baten bitartez burutu da. In_{16-10} eta In_{16-40} laginen konposizioa hasierako laginaren berdintsuak direla frogatu da, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ -eko ain zuzen ere.

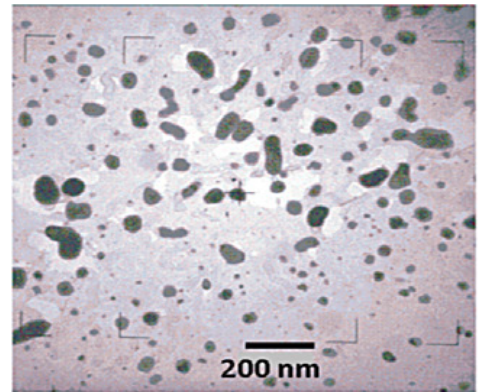
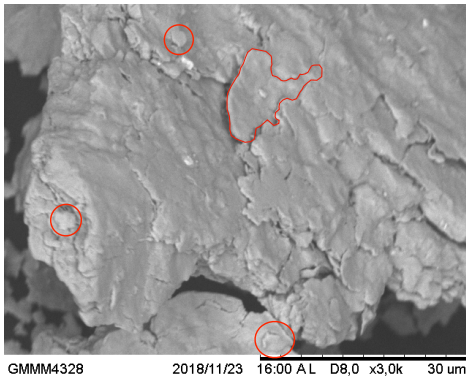
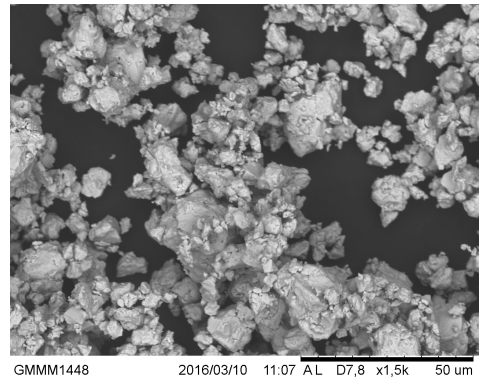
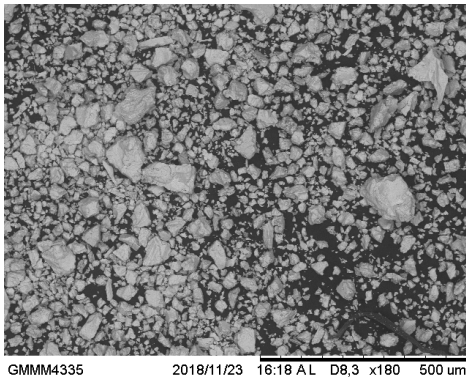
In_{16-10} eta In_{16-40} laginen TM-ak eta ordenamendu-prozesuen ezaugarritzea TA Q100 DSC-a erabiliz egin da, 10 K/min-ko berotze- eta hozte-abiadurak erabilita. Neurketa hauetan 50mL/min nitrogeno-fluxua erabili da. Bolaz ehotako laginen egitura kristalografikoa zehazteko, giro-tenperaturako X izpien neurketak Siemens D5000 difraktometro bat erabiliz egin dira (0.02°-ko bereiztasunarekin). Neurketa magnetikoak (magnetizazioa eta suzeptibilitate magnetikoko neurketak) QD MPMS XL-7 SQUID magnetometro batean egin dira.

Partikula-tamainak eta hauen itxurak Hitachi H600 100 kV TEM transmisiozko mikroskopia elektronikoko baten bitartez ezaugarritu dira. Bestalde, kristal-egitura, irispide luzeko ordena atomikoa, ale-tamaina eta mikroesfortzuak, PND neurketen bitartez ezaugarritu dira, Institute Laue-Langevin (Grenoble, France)-ko fluxu altuko bi ardatzeko D1B difraktometroan. Horretarako, 1.28 Å-ko uhin-luzerako neutroiak erabili dira. Difrakzio neurketak giro-tenperaturatik hasi eta 1173 K bitartean burutu dira 1 K/min-ko berotze-abiadurarekin. Bukatzeko, neurketen doiketak Rietveld metodoa jarraituz egin dira FullProf programaren bitartez [139].

3.1(a) Irudiak, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginean 350 K eta 165 K artean burutako DSC termograma erakusten du. Lehen ordenako TM-aren geratera, giro-tenperaturatik behera gertatzen dena ain zuzen, gailur exotermiko eta endotermikoen bidez ikus daiteke. Bi gailur hauek TM zuzena eta alderantzizko TM-a adierazten dute, hurrenez hurren. Honekin batera, bigarren ordenako fase-trantsizio magnetikoa ere ikus daiteke, 300 K inguruan gertatzen den hondoko-lerroaren aldaketarekin identifika

daitekena ain zuzen. Histeresi termikorik ez duen λ erako kurba honek, T_c -an gertatzen den fase ferromagnetikotik paramagnetikorako trantsizioa adierazten du.

TM-aren temperaturak, DSC kurbetan ageri diren gailurrei dagokien maximoen posiziak kontsideratuz, $T_{TM}^f = 226$ K eta $T_{TM}^r = 241$ K dira. Honek, TM-ak 15 K-eko histeresia erakusten duela esan nahi du. Bestalde, magnetoegituraren transformazioaren sekuentzia osoa neurketa magnetikoen bitartez ere burutu da. 3.1(b) Iru-dian, 0.01 T-ko eremu magnetikoa aplikatuz neurtutako $M(T)$ kurbak ageri dira. Ikus daiteken bezala, temperatura jaitsi ahala magnetizazioa hazi egiten da (300 K inguruan). Magnetizazioaren handipen hori, austenitaren Curie-ren temperaturan (T_c^{aus}) ematen den ordena ferromagnetikoaren agerpenarekin dago erlazionatuta. Temperatura jaitsi ahala, magnetizazioaren balioa bat-batean jaisten da martensita fasearen agerpenarekin. Ondoren, temperatura oraindik eta baxuegotan, magnetizazioaren balioa berriro hazten da. Igoera hau martensitaren ordenamendu magnetikoarekin erlazionatuta dago, T_c^{mar} temperaturan gertatzen dena ain zuzen ere.



3.2 Irudia: $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ hauts-laginen SEM eta TEM mikrografien irudiak. Ezker aldeko goiko ertzean mailuz txikitutako $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ laginen mikrografia ikus daiteke. Goiko eskuin aldeko ertzeko irudian In_{16-10} laginaren SEM mikrografia ikus daiteke, partikula handien izaera konglomeratua ikusi daitekalarik. Azpiko irudiko TEM argazkian, In_{16-40} lagina osatzen duten esfera-formako nanopartikulak ikusi daitezke.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren hasierako ezaugarritzea burutu ostean, laginari bola bidezko ehotze-prozesua aplikatu zaio. Prozesu honen helburua, nanopartikulak lortzea ez ezik, laginetan aurrerago aztertuko diren akatsak sortzea ere bada. Prozedura esperimentalen atalean azaldu bezala, hasierako lagina mailu baten bitartez txikitu da, hauts-laginetik hasita, ehotze-prozesuaren eraginkortasuna handiagotzen delako. **3.2.** Irudiko ezker aldean, txikitutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren SEM mikrografia erakusten da, milimetrotik beherago dauden partikula handiez osaturiko hauts-lagina erakutsiz. Txikitutako hautsak erakusten duen partikula-tamainen dispersioa berehala txikitzen da bola bidezko ehotze-denbora igo ahala. **3.2** Irudiko eskuin aldeko argazkian ikus daiteken bezala, In_{16} -10 hauts-lagina tamaina txikiagoko partikulez osatuta dago, eta tamainaren dispersioa ez da hasieran bezain handia.

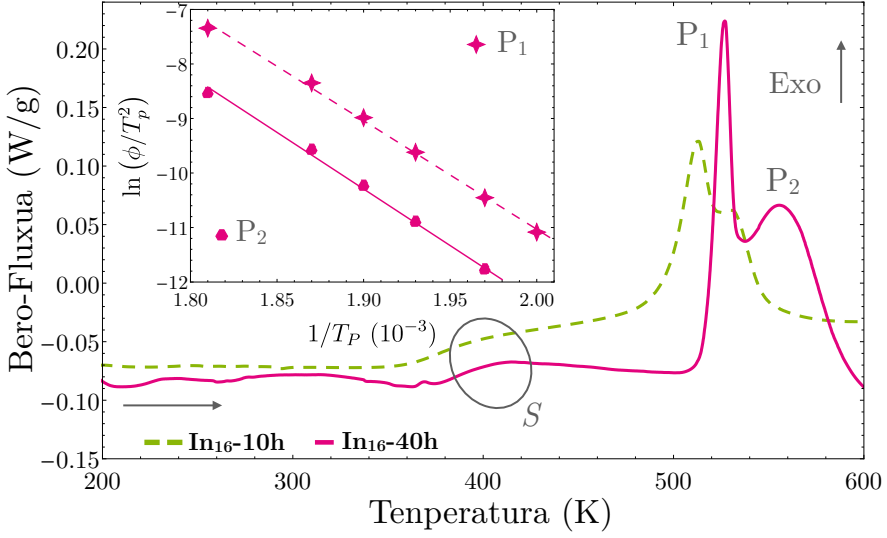
Hala ere, ehotze-denbora handitu arren (In_{16} -40) ez da partikularen tamainaren aldaketa nabaririk ikusten. Badirudi partikularen tamainak asetatsun maila bat lortzen duela. **3.2** Irudian (eskuin aldean) ikus daiteken bezala, SEM bidez ikusten diren partikulak beste partikula txikiago batzuekin osatuta daude. Partikula txikiak elkarrekin konglomeratzen dira partikula handiagoak osatuz. Horrela dela frogatzeko, In_{16} -40 lagina transmiziozko mikroskopia elektronikoko baten bitartez aztertu da. **3.2** Irudiko azpialdeko argazkian ikus daiteken bezala, transmiziozko mikroskopia elektronikoaren bidez ikusten den partikula-tamaina ez da SEM-ak erakusten duenaren berdina. In_{16} -40 lagina esfera-formako nanopartikulez osatuta dagoela ikusten da, hauen tamaina dozenaka nanometrokoa izanik. Partikula txiki hauekin batera, partikula handiagoak ere ikus daitezke. Guzti honekin, bola bidez ehotako hautsa, partikula nanometrikoz osatuta dagoela ondoriozta daiteke. Hala ere, partikula hauek konglomeratu egiten dira ehotze-prozesuan zehar, partikula-tamaina handiago baten itxura emanez.

3.2 Bolaz Ehotako Laginen Egituraren Azterketa

Aztertutako laginak bola bidez ehotzeak duen efektua aztertzeko, lortutako hauts-laginak DSC neurketen bitartez ezaugarritu dira. **3.3** Irudian In_{16} -10 eta In_{16} -40 hauts-lagin amorfoen termogramak ageri dira (berotze-prozesuan). Termograma hauek 1 K/min berotze-abiadurarekin neurtu dira 700 K-etaraino berotuz.

DSC kurbetatik, zalantza gabe ondoriozta daiteke ehotako laginek ez dutela TM-arik erakusten, ez giro-tenperaturatik behera, ezta giro-tenperaturatik gora ere. Horren ordez, hiru gailur exotermiko bereiz daitezke 350 K-tik gora; S itxurako sorbalda bat eta P_1 eta P_2 eran izendatutako bi gailur bizi. P_1 gailur zorrotza, aldi berean, P_2 gailur zabalago batekin gainezartzen da 500-600 K tartean.

S itxurako sorbalda hori beira-trantsiziozko tenperaturarekin erlazionatzen da beste aleazio metaliko batzuetan [140], eta gehienetan kristalizazio-prozesuarekin erlazionatutako gailur exotermikoekin batera agertzen da. Aztertutako In_{16} -10 eta



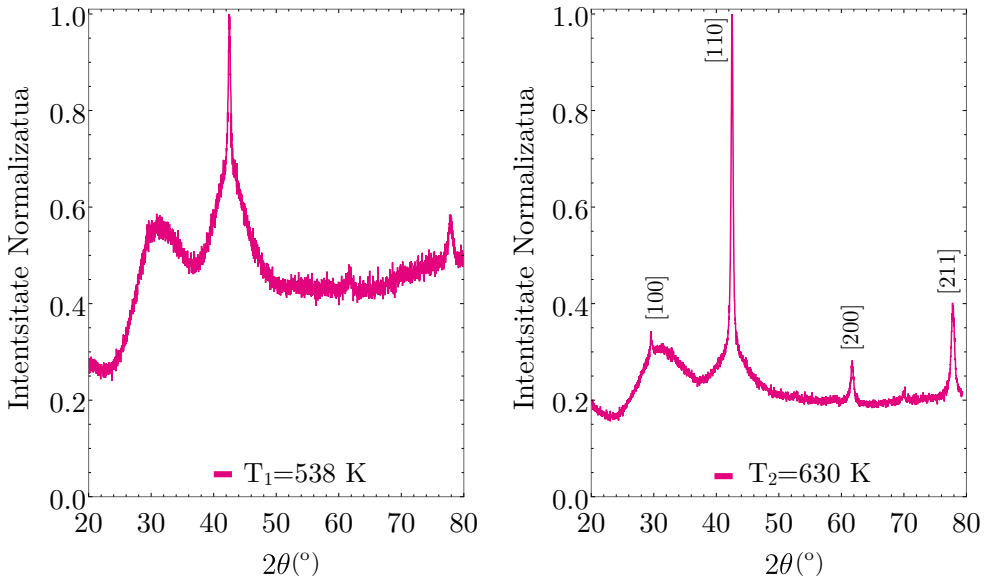
3.3 Irudia: In₁₆-10 eta In₁₆-40(Ni₅₀Mn₃₄In₁₆) laginen DSC neurketak. Txertaketan Kissinger metodoaren bidez lortutako $\ln(\phi/T_p^2) - 1/T_p$ funtzioaren doiketa erakusten da In₁₆-40 laginarene P₁ eta P₂ gailurren kasurako.

In₁₆-40 laginetan *S* formako sorbaldari dagokion temperatura berdina den bitartean, P₁ eta P₂ gailurrak temperatura altuagoetara mugitzen dira ehotze-denbora handitu ahala. Bi gailur hauekin lotutako entalpia ($\Delta H \approx 70$ J/g) beste aleazio metaliko batzuen kristalizazio prozesuekin lotutakoaren berdintsua da [141]. Guzti honekin, P₁ eta P₂ gailurrak, egitura amorfoaren kristalizazioarekin erlazionatutako gailur exotermikoak direla ondoriozta daiteke.

Kristalizazio prozesu honekin lotutako zinetika *Kissinger* [142] metodoaz ezagutzen denarekin aztertu da. Metodo honekin, prozesu bati dagokion aktibazio-energia kalkulatu da. Horretarako, DSC-aren gailurrari dagokion temperaturaren (T_p) bilakaera aztertzen da ϕ berotze-abiaduraren funtzio. Magnitude hauen arteko erlazioa ondorengo da:

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \frac{-E_a}{k_B T} + \beta \quad (3.1)$$

non k_B Boltzmann-en konstantea den, E_a aktibazio-energia eta β konstante bat. 3.3 Irudiko txertaketan $\ln(\phi/T_p^2)$ vs $1/T_p$ doiketaren emaitza ikus daiteke. Horrela, P₁ eta P₂ gailurrei dagokien aktibazio-energien balioak $E_a = 1.7$ eV eta $E_a = 1.8$ eV dira, hurrenez-hurren. Bi balio hauek Fe₂MnGe aleazioen kristalizazio prozesuekin lotutako aktibazio-energien berdintsuak dira [141]. Horrela, eta aurretik esandakoaren ildotik, bi gailurrak kristalizazio-prozesuarekin lotutakoak direla berresten da. Kristalizazio-prozesuarekin batera, egitura amorfoaren bilakaera bat ere espero daitekenez, bolaz ehotako laginen egitura XRD neuketen bitartez behatu da.

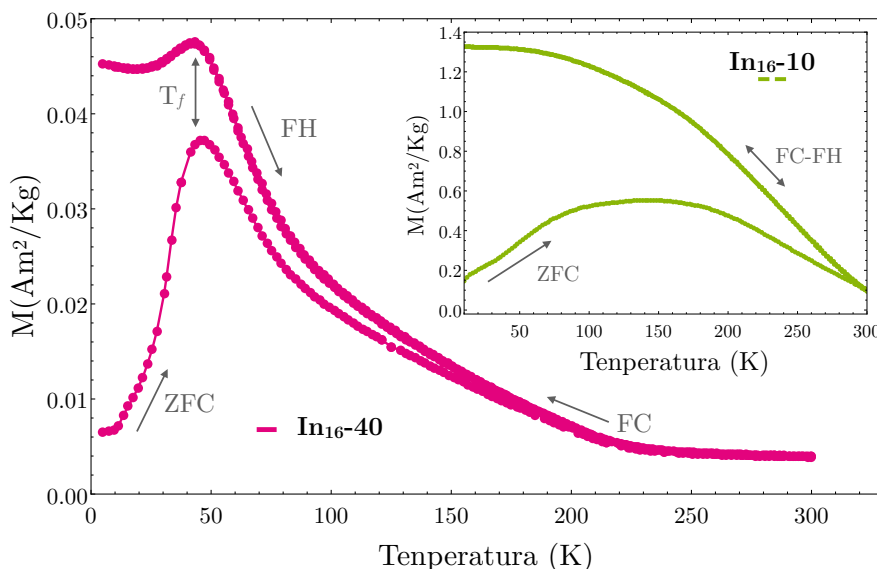


3.4 Irudia: In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginaren XRD neurketak, $T_1 = 538$ K (P_1 gailurraren ondoren) eta $T_2 = 630$ K (P_2 gailurraren ondoren) tenperaturetara suberatu ostean.

DSC neurketen ildo beretik, In_{16-10} eta In_{16-40} laginen XRD espektroek ez dute egitura kristalografiko garbirik erakusten. Neurketa hauek, bola bidezko ehotzeak lagin hauetan duten eragina berresten dute. Ehotze-prozesuaren ondorioz, laginen kristal-egitura guztiz aldatzen da, eta ondorioz, lagin batek ere ez du TM-rik jasaten. Berreskuratze-prozesua aztertzeke, In_{16-40} lagina $T_1 = 538$ K eta $T_2 = 630$ K tenperaturetara suberatu da, non $T_{P_1} < T_1 < T_{P_2}$ eta $T_2 > T_{P_2}$ den. Horrela, P_1 eta P_2 gailurrekin lotutako kristal-egituraren bilakaera aztertu da.

Bolaz ehotako laginak (In_{16-40}) P_1 gailurrari dagokion tenperaturaren gainetik suberatu ostean (538 K), XRD neurketetan islatze-egiturak ageri dira, ikus 3.4 Irudia. Islatze-gailur hauek bateragarriak dira B2 kristal-egiturari dagokionekin. 630 K-etara suberatu ostean aldiz (hau da, P_2 gailurrari dagokion tenperaturaren gainetik), ez da bilakaera nabaririk behatzen. Suberaketa honen ondorioz, B2 egiturari dagokion islatze-gailurren zabalerak estutu egiten dira, 3.4 Irudian ikus daitekeen bezala. Horrela, DSC neurketetan ikusten diren bi gailurrek, egoera amorfotik B2-ra ematen den kristalizazio-prozesua bi urrats ezberdinetan gertatzen dela adierazten dute¹⁸. Jarraian egindako DSC neurketek, espero bezala, erakusten dute B2 egituraren kristalizazioa ez dela nahikoa ehotako laginek TM erakusteko. Aurrerago ikusiko den bezala, ehotako laginetan TM-a berreskuratzeke, hauek 1173 K-etara suberatu behar dira. Suberaketa horren ondorioz austenitaren $L2_1$ kristal-egitura berreskuratzen da.

¹⁸Ni, Mn eta In atomoen X Izipien dispersio berdintsua dela eta, ezin izan da egitura amorfoko zein suberaturako egituren irispide luzeko ordena atomikoa zehaztu



3.5 Irudia: 0.01 T-ra neurtutako In_{16-10} eta In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginen ZFC/FC/FH neurketak.

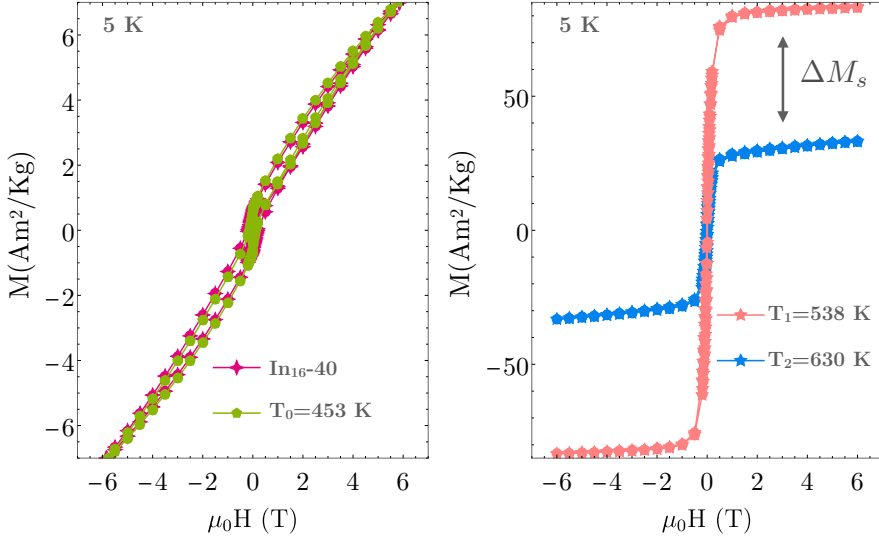
3.3 Bolaz Ehotako Aleazioen Propietate Magnetikoak

Orain arteko ezaugarritze-teknikan bitartez, bolaz ehotako In_{16-10} eta In_{16-40} laginen egitura amorfoa dela zehaztu da, baita lagin hauetan ez dela TM-rik gertatzen. Beste Ni-Mn-In aleazio batzuetarako proposatu denaren hildo beretik [129], posible da ehotako laginen egitura amorfoak espin-beira erako egitura magnetikoa erakustea. Horrela den ala ez ikusteko, In_{16-10} eta In_{16-40} laginak magnetizazio eta suzeptibilitate magnetiko neurketen bitartez aztertu dira.

0.01 T-ko eremu magnetikoarekin neurtutako ZFC/FC/FH kurbak 3.5 Irudian ageri dira. Esperotakoarekin bat, In_{16-40} laginaren magnetizazioaren balioa askoz baxuagoa da In_{16-10} laginarenarekin alderatuz. Hala ere, magnetizazioak tenperaturarekiko erakusten duen mendekotasuna guztiz ezberdina da bi laginetan. Alde batetik, sarrerako atalean azaldu bezala, FC-FH neurketetan ager daitezkeen histeresiak, egiturazko-trantsizioen berri ematen du [16]. In_{16-10} eta In_{16-40} laginetan ikus daiteken bezala, bai FC zein FH neurketak berdinak dira. Horrela, eta lehen esandakoaren hildotik, laginen amorfizazioaren ondorioz ez da egituraren trantsiziorik gertatzen ehotako laginetan.

Bestalde, ZFC eta FC kurbek adierazi dezaketen bilakaera ezberdinek, mihiztdura antiferromagnetikoen presentzia adierazi dezakete, baita izozte zein blokeo fenomenoak [16]. In_{16-10} laginean ageri den ZFC kurbaren gailur zabala, amorfizazio ezberdineko eremuekin loturiko espin-beira distribuzioen ondorio izan daiteke. In_{16-40} laginaren

kasuan aldiz, magnetizazioak temperatura baxuan erakusten duen bilakaera espin-beira izaerarekin bateragarria da. Ain zuzen ere, 50 K inguruan, magnetizazioaren beheraka nabarmena ikus daiteke ZFC kurban [131]. ZFC-FC kurbek erakusten duten joera hau egitura magnetiko frustratuen portamolde bereizgarria da. In_{16-10} laginarekin alderatuta, In_{16-40} laginaren amorfizio homogeneousagoa dela dirudi, azken honetan ikusten den ZFC-FC desdoblamendua nabariagoa delako.



3.6 Irudia: 5 K-etara neurtutako In_{16-40} eta suberututako In_{16-40} laginaren histeresi zikloak. Suberaketak $T_0 = 453$ K ($T_0 < T_{P_1}$, S formako gailurraren ginetik), T_1 eta T_2 temperaturetara burutu dira.

Egitura magnetikoaren ezaugarritze zehatzago bat egiteko, $M(H)$ neurketa magnetikoak burutu dira $T_0 = 453$ K ($T_0 < T_{P_1}$, S formadun sorbaldaren ginetik), T_1 eta T_2 temperaturetara suberututako In_{16-40} laginean¹⁹. Laburki esanda, $M(H)$ kurbek erakusten dituzten ezaugarriak espin-beira izaera berresten dute. 5 K-etara neurtutako In_{16-40} eta suberututako In_{16-40} laginaren histeresi zikloak 3.6 Irudian ikus daitezke. Ehotako In_{16-40} laginak eremu koertzitibo handia (≈ 0.2 T), anisotropia magnetiko handia (asetu gabeko sistema magnetikoa) eta magnetizazioaren balio oso baxua ($8 \text{ Am}^2/\text{Kg}$, 6 T-ko eremua aplikatuz) erakusten du. Propietate hauek espin-beira erako egitura magnetikoaren bereizgarri dira [138]. S formako gailurrari lotutako prozesurik ikusten ez den arren, koertzibitatearen jaitziera eta (ΔM_s) asetasuneko-magnetizazioaren berreskurapen nabariak behatzen dira P_1 eta P_2 gailurrei dagokien temperaturen ginetik suberatzen denean lagina. Izatez, suberaketa hauen ondorioz, ondo garatutako egoera ferromagnetikoa lortzen da.

Zehazki, 6 T-tara neurtutako magnetizazioaren balioa $33 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ eta $83 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ -

¹⁹ P_1 eta P_2 gailurrak hobeto bereizten direlako, eta amorfizioa homogeneousagoa delako, hemendik aurrerako azterketak In_{16-40} laginean burutuko dira.

ko balioetara hazten da In_{16-40} lagina 538 K eta 630 K-etara suberatzen denean, hurrenez hurren. Igoera hau, proposaturiko kristalizazio-prozesuarekin bat dator, hau da, bi urratsetan ematen dena. 3.7 Irudiko ezker aldean, 538 K eta 630 K-etara suberatu ondorengo In_{16-40} laginaren magnetizazioaren kurbak ageri dira (0.01 T-ra neurtuak). Aurretik esandakoarekin batera, ez da TM-arekin lotu daiteken ezaugarri adierazgarririk ikusten. Bestalde, bi $M(T)$ kurben ezaugarriak antzekoak dira. Temperatura altuetan laginak paramagnetikoak diren arren, 250 K-etik bera ordena ferromagnetikoa erakusten dute. Trantsizio-tenperatura hau, *bulk* laginaren T_c^{aus} -rena baino baxuagoa da (ikus 3.1 Irudia). Ezberdintasun hau aldiz B2-ren desordena atomiko handiagoaren ondorio da, non Mn atomoen mihiztadura antiferromagnetikoen ekarpena handiago izaki, T_c^{aus} txikiagotzen delarik [49].

L_{21} egituraren kristalizazioa aztertzeko, In_{16-40} lagina $T_3 = 1173$ K-ra suberatu da [128]. Kristalizazio prozesu honekin lotuta, TM-aren berreskurapena 900 K-etatik goragoko tenperaturetara suberatu ostean ikusten da, hau da, B2- L_{21} trantsizio-tenperaturen gainera eta In_{16-40} laginean mikroegituraren erlaxazioa eman ondoren. Adibide bezala, 3.7 Irudian, In_{16-40} lagina 1173 K-etara suberatu ostean egindako $M(T)$ neurketa ageri da, 0.01 T-ra neurtua izan dena. Magnetizazioaren bilakaera orokorra, 3.1 Irudian ikus daiteken *bulk* laginaren berdina da; trantsizio ferromagnetiko-paramagnetikoari dagokion magnetizazioaren bat-bateko igoera, eta TM-a adierazten duen 220-300 K-tara ageri den histeresi zikloa. Hauts-laginaren eta erreferentziako *bulk* laginaren arteko antzekotasun honek laginaren konposizioa aldatu ez delaren adierazgarri da²⁰.

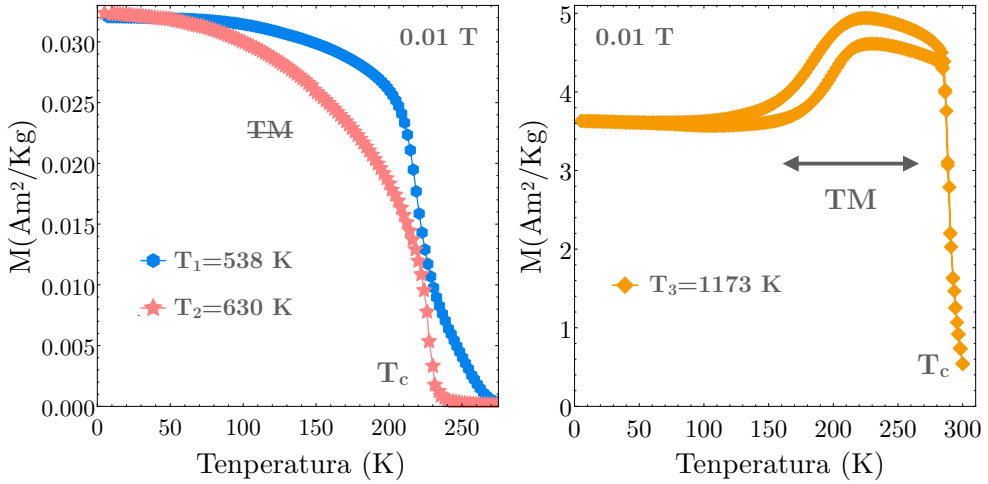
Orain arte emaitzek bolaz ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginek egitura amorfoa erakusten dutela berresten dute, eta ondorioz, lagin hauek ez dute TM-rik jasaten. Neurketa magnetikoek bestalde, ehotako laginen egitura magnetikoa espin-beirazko egiturarekin bateragarriak direla adierazten dute.

3.4 Espin-Beira Egitura Magnetikoaren Azterketa

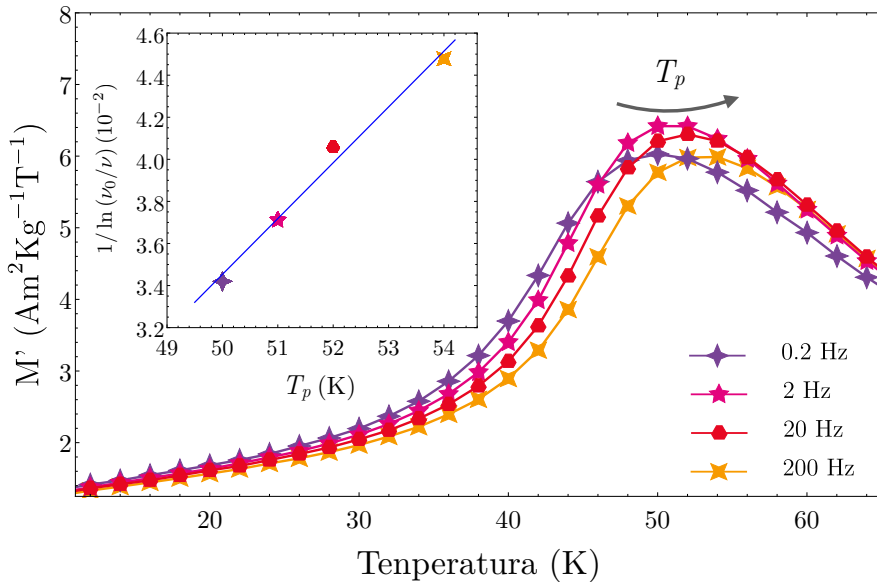
Bolaz ehotako hauts-lagin amorfoen ezaugarriak AC suzeptibilitate neurketen bidez aztertu dira. 3.8 Irudian, 0.02 – 200 Hz frekuentzia-tartean neurtutako AC suzeptibilitatearen neurketak ikus daitezke.

Izozte-tenperatura edo blokeo-tenperaturatik hurbil (T_f), espin-beira sistemek AC frekuentziaren mendekotasuna erakusten dute. Horren ondorioz, neurketa-frekuentzia ($\omega = 2\pi\nu$) handitzen den heinean, magnetizazio-kurbetan ikus daiteken (ΔT_p) gailurraren posizioa aldatu egiten da. Testuinguru honetan, c parametro bereizgarri bat definitzen da:

²⁰3.5.1. Atalean ikusiko den bezala, tenperaturen arteko ezberdintasunak suberaketa-prozesuan emandako oxidazio-prozesu txikien ondorio izan daitezke (ikus 3.10 Irudia.)



3.7 Irudia: Eskuin aldean, 0.01 T-ra neurtutako In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginaren $M(T)$ kurbak, 538 K, 630 K eta 1173 K-etara suberatu ostean. P_1 eta P_2 kristalizazio-gailurren gaitetik suberatzea ez da nahikoa In_{16-40} laginak berriz TM- jasateko. Ezker aldean, 0.01 T-ra neurtutako In_{16-40} laginaren $M(T)$ kurbak $T_3 = 1173$ K tenperaturara suberatu ostean, honetan TM-a ikus daitekeelarik.



3.8 Irudia: In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginean, ν frekuentzia ezberdinetara (0.2, 2, 20, 200 Hz) neurtutako suzeptibilitatearen alde errearen tenperaturaren mendekotasuuna. Txertaketak, (3.3) ekuazioko Vogel-Fulcher legearen doiketa erakusten du.

$$c = \frac{\Delta T_p}{T_p \Delta \text{Log}_{10} \omega}. \quad (3.2)$$

Parametro honen balioaren arabera, nanopatikulen arteko elkarrekintzen nolabaiteko indarrak ezaugarritzen dira. Adibidez, c parametroaren balio txikientzako, handiagoak dira elkarrekintza-indarrak [135]. Beraz, c parametro horren balioaren arabera, hiru eremu ezberdin defini daitezke; elkarrekintza gabeko eremu superparamagnetikoa ($c > 0.3$), elkarrekintza ertaineko eremua ($0.05 < c < 0.13$) edo elkarrekintzadun espin-beira eremua ($0.005 < c < 0.05$). Bolaz ehotako In_{16-40} laginari dagokion c parametroaren balioa $c = 0.02$ da. Aurreko sailkapenaren hildotik, elkarrekintzadun espin-beira eremuari dagokio.

Elkarrekintzadun espin-beira sistemetan, T_f -temperaturak frekuentziarekiko erakusten duen mendekotasuna, jarraian adierazten den Vogel-Fulcher legearen bidez azal daiteke [138, 143].

$$\nu = \nu_o \exp\left(\frac{-E_a}{k_B(T_p - T_0)}\right) \quad (3.3)$$

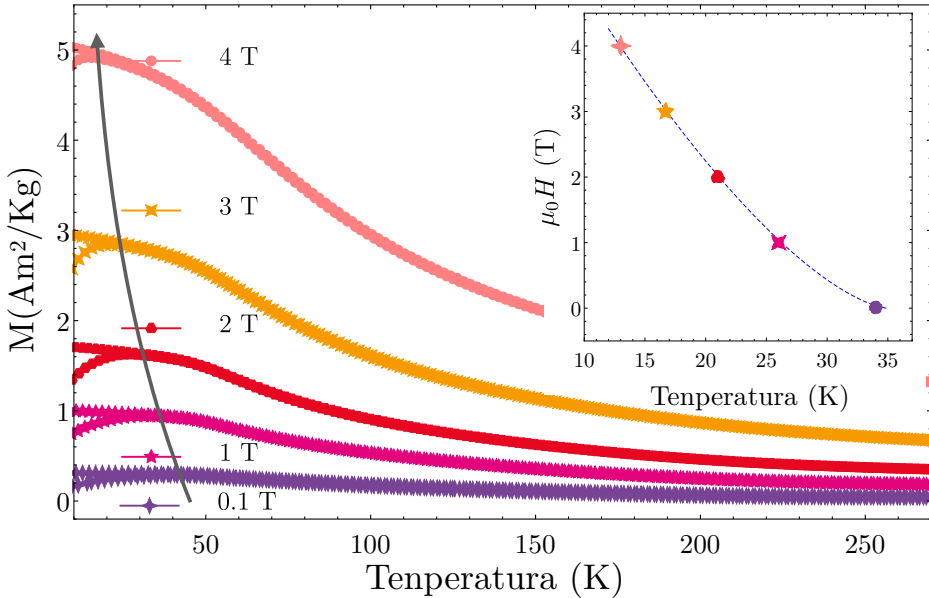
non ν frekuentzia den, ν_o berezo frekuentzia eta T_0 , momentu magnetikoen arteko elkartruke-elkarrekintzak eta elkarrekintza dipolarren indarrak neurtzen dituen parametroa den. 3.8 Irudian, datu esperimentalen (3.3) ekuazioko Vogel-Fulcher legearen doiketa adierazten da. Doiketa honetatik ateratako emaitzak, $T_0 = 47$ K, $\nu_o = 6.4105$ Hz eta $E_a/k_B = 40$ K dira. Elkarrekintza magnetiko oso txikiak dituzten sistemen kasuan $T_0 = 0$ dela kontuan hartuz [134], In_{16-40} laginaren kasurako lortzen den T_0 balio altuak, momentu magnetikoen arteko elkarrekintza indartsua dela adierazten du. Bestalde, $(T_p - T_0)/T_p$ koefizientearen arabera (non T_p ZFC kurbaren maximoari dagokion tenperatura den), espin-beira kanoniko sistema (< 0.1) edota sorta erako espin-beira sistemak (> 0.5) defini daitezke [137, 144]. Honekin batera, $\tau_0 = \nu_o^{-1}$ parametroaren balioaren arabera ere, espin-beira sistema ezberdinak defini daitezke, non 10^{-4} s baino handiagoko τ_0 balioentzako espin-beira kanonikoa definitzen den, eta 10^{-7} s-tik beherako τ_0 balioentzako, sorta erako espin-beira sistema definitzen den [144]. In_{16-40} laginaren kasuan, $(T_p - T_0)/T_p = 0.04$ da, eta $\tau_0 = 10^{-5}$ s. Horrela, bolaz ehotako In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginaren egitura magnetikoa espin-beira kanonikoarekin bat datorrela esan daiteke.

In_{16-40} laginaren izaera magnetikoaren azterketarekin jarraitzeko, 0.01 T eta 4 T-tarteko eremu magnetikoetann neurtutako hainbat ZFC/FC kurba neurtu dira. Kurba hauek 3.9 Irudian ikus daitezke. Alde batetik, eremu magnetikoa handitu ahala, ZFC kurbari dagokion maximoaren tenperatura T_p tenperatura baxuagoetara mugitzen dela ikusten da. T_p -ren desplazamendua, espin-beiraren egoeraren eta tenperatura altuko egoeraren arteko energia-barreraren aldaketarekin azaldu daiteke. Horrela, H_0 eremu magnetiko kritiko baterako, ZFC/FC kurben itzulezintasuna desagertu egiten da (egitura magnetiko frustratuaren egoera gainditzen delako). Energia-barrera honek eremu magnetikoarekiko erakusten duen mendekotasuna Almeida eta Thouless-en legearekin deskribatzen da [145];

$$H = H_0 \left(1 - \frac{T_p}{T_f}\right)^{3/2}. \quad (3.4)$$

3.9 Irudiko txertaketan, aurreko ekuazioari dagokion doiketa adierazten da. Doiketa horretatik ateratako balioak $T_f = 35$ K eta $\mu_0 H = 8$ T dira. Balio hauek elkarrekintza magnetiko indartsuen presentzia berresten dute, Vogel-Fulcher legearen doiketarik ateratako T_0 balio altuarekin bat datozelarik (ikus 3.8 Irudia).

Laburbilduz, bolaz ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginetan ez da TM-rik behatzen, eta magnetizazioaren balioak lagin hauetan oso baxuak dira. Bestalde, In_{16-40} laginean burututako azterketek espin-beira kanonikoarekin bat datorren egitura magnetikoa erakusten dute. Izozte-tenperaturak frekuentziarekiko erakusten duen mendekotasuna $T_f(\nu)$, Vogel-Fulcher legearekin doitzen da. Are gehiago, eremu magnetiko ezberdinak aplikatuz behatzen den T_p -aren aldaketak Almeida Thouless -en legeari jarraitzen dio, In_{16-40} laginaren espin-beiraren izaera kanonikoa berretsiz. Bestalde, P_1 eta P_2 kristalizazio gailurren gaintetik suberatutako In_{16-40} laginak ez du TM-rik erakusten. Izatez, TM-aren gertaera ahalbideratzen duen mikroegituraren berreskurapena P_1 eta P_2 gailurrei dagokien temperaturena baino handiagoa da.



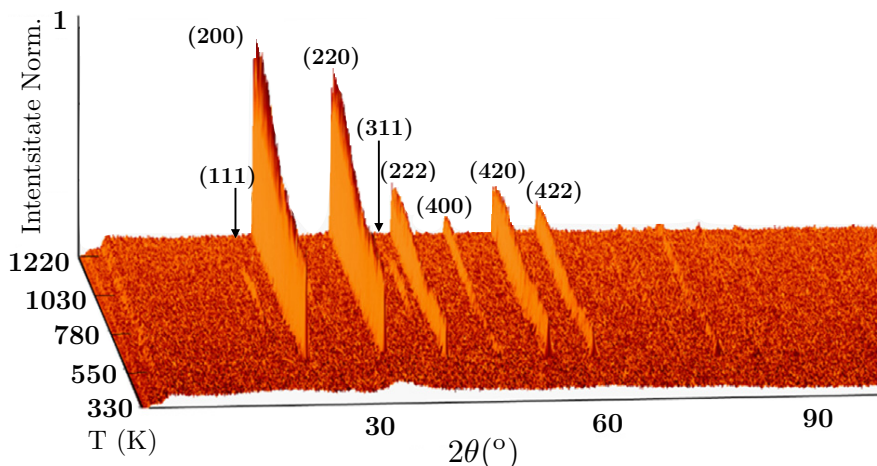
3.9 Irudia: In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginean, 0.1 T eta 4 T bitartean neurtutako ZFC/FC neurketak. Txertaketan, (3.4) ekuazioko Almeida-Thouless-en doiketa ageri da.

3.5 Kristalizazio-Dinamikaren Azterketa

3.7 Irudiko $M(T)$ neurketak adierazten duten bezala, bolaz ehotako In_{16-40} lagina 1173 K-etararte suberatu behar da TM berreskuratu ahal izateko. Ni-oinarridun nanopartikulen propietate multifuntzional anitzetaz baliatzeko ezinbestekoa da hauek TM-a erakustea. Horrela, bolaz ehotako In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginaren kristalizazio-prozesuaren azterketa burutu da.

3.5.1 Neutroi-Difrakzioa

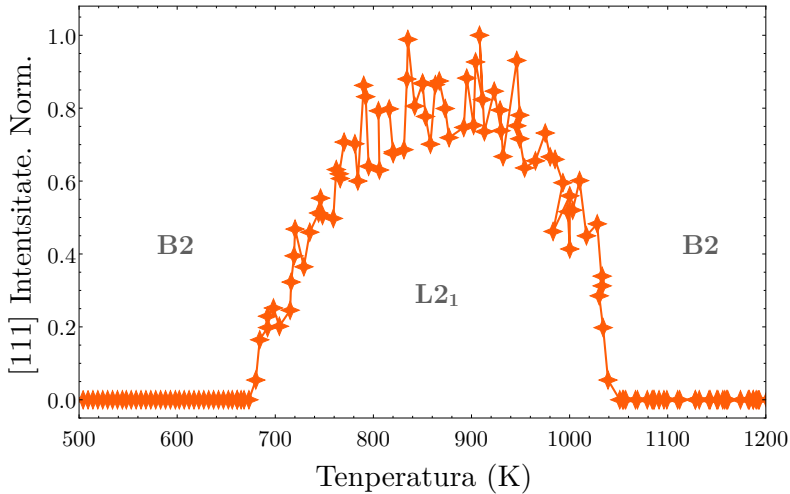
In_{16-40} lagin amorfoaren suberaketan zehar gertatzen den mikroegituraren berreskuratzea, *in-situ* buruturiko PND neurketen bitartez burutu da. 3.10 Irudian, giro-temperaturatik hasita 1220 K-etrarte (1 K/min berotze-abiadurarekin) suberaturako In_{16-40} laginaren termodifraktograma ageri da.



3.10 Irudia: 330 K - 1220 K tartean, In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginaren *In-situ* PND termodifraktogramak (1 K/min berotze-abiadurarekin).

Aurreko termodifraktogramek adierazten duten bezala, In_{16-40} laginaren egitura amorfoa 500-550 K-etararte mantentzen da. Temperatura horretatik aurrera, bat-batean, Bragg islapenak agertzen dira. Aurreko ataletan azaldutakoaren lerro beretik, neurketa hauek bolaz ehotako laginen izaera amorfoa berresten dute. Gainera, PND neurketetan ikusten den bat-bateko kristalizazio prozesu hori bat dator DSC neurketetan ikusitako P_1 eta P_2 gailurrekin (ikus 3.3 Irudia).

XRD neurketek aurretik erakutsi bezala, In_{16-40} lagin amorfoa desordenatutako B2 egitura kubikora kristalitzen dela erakusten dute PND neurketek ere. 700 K-tik goragoko tenperaturetan hala ere, $L2_1$ kristal-egituraren lehen islapen-

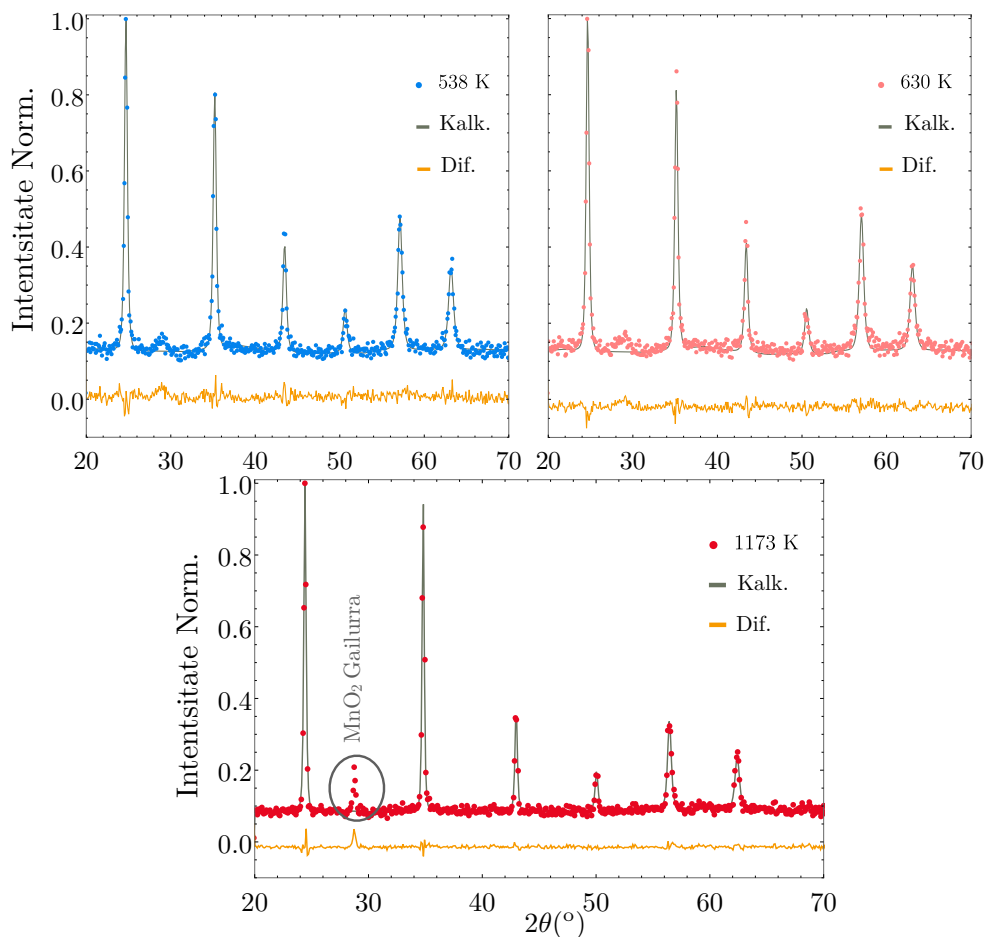


3.11 Irudia: In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginean, (111) islapenaren integratutako intentsitatearen tenperaturarekiko bilakaera. L_{21} egitura 700 K-tik gorako tenperaturetan antzeman daiteke. 1050 K-tik gora bestalde, B2 egitura erakusten du laginak.

nak agertzen dira termodifraktogrametan, B2- L_{21} ordenamendu-prozesuaren berri ematen duelarik. Azpimarratzekoa da ordenamendu prozesu hau tenperatura altutik tenplatutako zenbait Ni-Mn-In *bulk* laginetan ere ematen dela. Lagin hauen kasuetan, B2- L_{21} ordenamendu-prozesuaren tenperatura, zeina tenplaketan zehar izoztutako desordena-atomikoaren funtzio den, 500 K eta 600 K tenperatura-tartean ematen dela ikusi da [49, 15]. Suberaketa-tenperatura 900 K-tik gora igo ahala, L_{21} kristal-egituraren islapen-gailurren intentsitatea txikitu egiten da, 1050 K inguruan L_{21} -B2 trantsizioa amaitutzat ematen delarik [49, 15]. Zentzu honetan, PND termodifraktogrametako [111] islapenaren bilakaerak, partikula nanometrikoen irispide luzeko L_{21} ordena atomikoaren bilakaeraren berri ematen du. 3.11 Irudian, [111] islapenaren intentsitate integratuak tenperaturan zehar duen bilakaera erakusten du. L_{21} egiturarekin erlazioatutako [111] islapenaren intentsitatearen gorakadak eta jaitzierak erreparatuz, B2- L_{21} eta L_{21} -B2 ordenamendu-prozesuak oso ondo bereizi daitezke.

Suberaketan zehar mikroegiturak izan duen erlaxazioa PND difraktogramen gailurren zabalerak neurtuz azter daiteke. Horretarako, *Integral Breadth Method* [146] bezala ezagutzen den teknika erabili da. Teknika hau oso erabilia da difrakzio-gailurretatik mikroegituraren egoerak ondorioztatzeko. Metodo honekin posible da difrakzio-gailurren zabaleran (FWHM) eragiten duten kristal-tamainaren eta mikroesfortzuen ekarpenak bereiztea. Horretarako, gailur horiek Thompson-Cox-Hasting pseudo-Voigt erako funtzio batera doitzen dira, eta bertatik ekarpen mikroestruturalak ondorioztatu [88].

Hala ere, eta doiketa prozesu horretan instrumentazio-errorearen osagaia kentzeko, instrumentazio-bereizmenaren profila kalkulatu da. Horretarako $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ er-

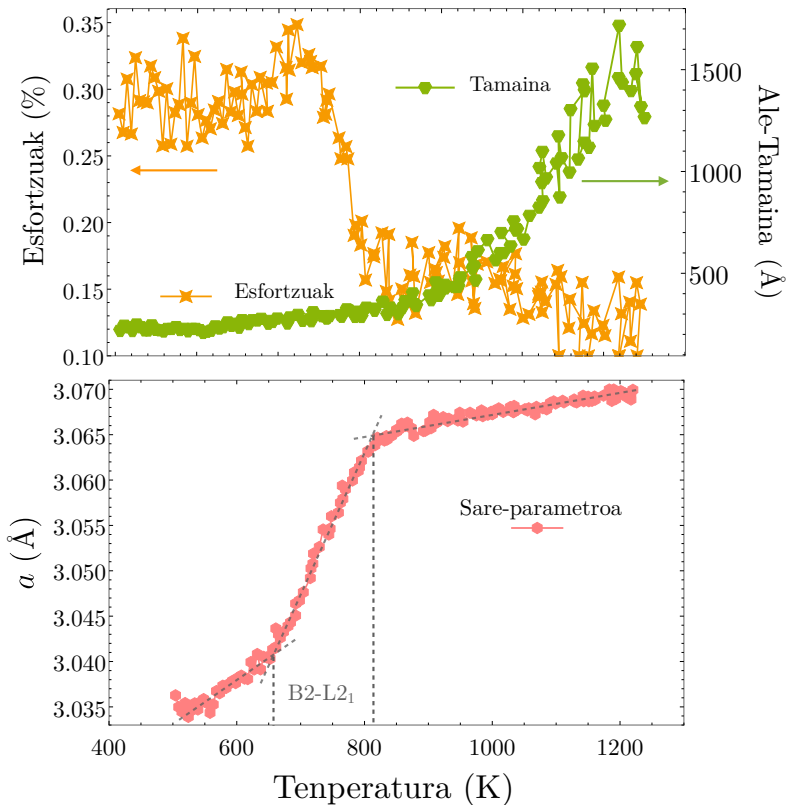


3.12 Irudia: In_{16-40} ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$) laginean 538 K, 630 K eta 1170 K-tara neurtutako PND difraktogramak (puntuak), kalkulaturako profila (lerroa) eta bi hauen arteko diferentzia. 538 K eta 630 K-en tenperaturak, DSC-an behatutako P_1 eta P_2 gailurren tenperaturek dira (ikus 3.3 Irudia).

referentziatzeko lagina neurtzen da (giro-temperaturan neurtua). Adibide bezala, 3.12 Irudian, hiru tenperatura ezberdinetan neurtutako PND difraktogramak ageri dira, hauen Rietveld doiketarekin batera. Neurketa hauek B2 fasea neurtu dira. Neurketa edo suberaketa-tenperatura handitu ahala, difraktograma osatzen duten gailurren zabalera estutu egiten dela ikusten da. Efektu hau oso nabaria da 1173 K-tan neurtutako espektroaren kasuan. Bilakaera hau, In_{16-40} laginaren mikroegituraren erlaxazioaren seinale da. Azken espektro honetan aipatzekoa da $2\theta = 29^\circ$ angeluan bereiz daiteken gailur osagarria, ziurenik, suberaketan zehar ager daiteken manganeso oxidorekin erlazionatuta dagoena. Hala ere, eta gailurren intentsitate erlatiboei erreparatuz, oxido horren masa-ekarpena oso txikia dela ondoriozta daiteke.

Ondorioz, oxidazio prozesu honek ez du egiturazko propietateetan ezta propietate magnetikoetan inongo eraginik.

Difraktogramen doiketetatik ondorioztatutako mikroesfortzuen eta kristal-tamainaren bilakaera 3.13 Irudian ikus daitezke. Erlaxazio-prozesu garrantzitsuena 700 K eta 800 K tarteko tenperaturetan ematen da, non mikroesfortzuak %0.35tik %0.1ra jaisten diren. Tenperatura hau da gainera B2-L2₁ ordenamendu-prozesua ematen den tenperatura-tartea (ikus 3.11 Irudia). Ordenamendu atomikoa atomoen difusioen bidez ematen dela kontutan harturik [79], hutsuneen deuseztapenak edota hutsuneen bitartekaritzarekin emandako dislokazioen deuseztapenak izan litezke ordenamendu hau ahalbideratzen duten mekanismo nagusienak. Suberaketa-prozesuarekin jarraituz, aipatzekoa da kristal-tamainaren hazkunde esponontziala, giro-tenperaturan 20 nm-tik hasi (TEM neurketekin bateragarria dena) eta 150 nm-rarte handitzen dena 1100 K-tara.



3.13 Irudia: Suberatutako In₁₆₋₄₀ (Ni₅₀Mn₃₄In₁₆) laginaren mikroegituraren bilakaera. Goiko irudiak laginaren mikroesfortzuen eta kristal-tamainaren bilakaera erakusten du. Azpiko irudiak aldiz, sare-parametroak suberaketa-tenpereturaren arabera jasaten duen aldaketa adierazten du (B2 sare-parametroarekiko neurtuta).

Espero bezala, kristal-tamainaren handitze-tasa handiena 800 K-etara ematen da. Prozesu hau zehazki, mikroesfortzuek jasaten duten jaitsierakin ondoriozta daiteken berreskurapen prozesuaren ondoren ematen da. Bestalde, 3.13 Irudian ikusten den bezala, In₁₆-40 laginaren sare-parametroaren balioak aldaketa nabaria jasaten du 700 K eta 800 K tartean. Prozesu hau B2-L2₁ ordenamendu-prozesuarekin eta erlaxazio prozesuarekin batera ematen da. Horrela, bi gertaera-segidatan gertatzen den espantsio-termiko ez-ohiko bat behatzen da bolaz ehotako In₁₆-40 laginetan.

Lagin hauen magnetoegituraren mihizadura dela eta, egituraren berreskurapean ematen den bilakaerak zuzenean eragiten du propietate magnetikoetan. Honekin lotuta, eta 3.3. Atalean ikusi denaren hildotik, bolaz ehotako In₁₆-40 lagina suberatu ahala, magnetizazioaren balioak ere gora egiten duela ikusi da.

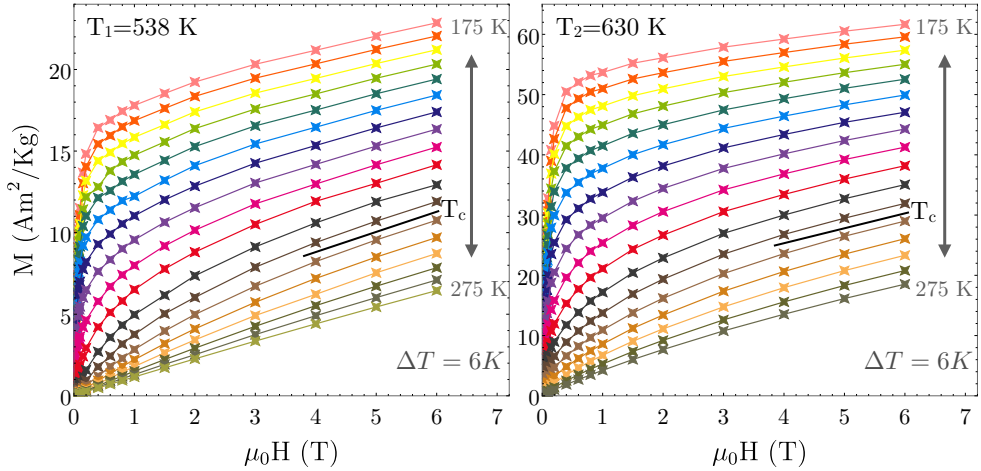
3.5.2 Kristalizazio-Prozesuko Magnetismoaren Indarberritzea

P₁ eta P₂ kristalizazio-prozesuekin lotutako magnetizazioaren indarberritzea aztertzeke, T_c temperaturaren inguruan neurketa magnetikoak burutu dira. Horretarako, In₁₆-40 lagina 538 K eta 630 K-etara suberatu da. Ehotako laginari dagokion T_c-a, 3.7 Irudiko ezker aldean ikusten den magnetizazioaren bat-bateko jaitsierak definitzen du, 240 K-tara ikus daitekena ain zuzen ere. Hori dela eta, magnetizazioaren neurketak 175 K eta 275 K bitartean egin dira eta eremu magnetiko maximoaren balioa 6 T-koa izan da. Neuketa hauek 3.14 Irudian ageri dira. 630 K-etara suberaturako In₁₆-40 laginari dagokionez, $M(H)$ kurben formak trantsizio paramagnetiko-ferromagnetiko baten eite berbera dute. 3.14 Irudiko eskuin aldean ikus daiteken bezala, temperatura altuetan (T_c-ren gainetik), magnetizazioaren balioa linealki handitzen da aplikatutako eremu magnetikoarekiko. Bestale, T_c-ren azpitik, magnetizazioak bat-bateko igoera erakusten du eremu magnetiko baxuetan, eta azken hau handitu arren, magnetizazioaren balioa ez da horren azkar handitzen. Hala ere, eremu magnetiko handien kasurako (6 T), magnetizazioa asetasun balioruntz hurbiltzen da ($\approx 75 \text{ Am}^2/\text{Kg}$).

Bestalde, 538 K-etara suberaturako laginaren kasuan (ikus 3.14 Irudia, ezker aldean), magnetizazioaren balio ez da inolaz asetasunezko baliorantz hurbiltzen. Eremu ferromagnetikoan egonik ere, $\approx 24 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ balio maximoa erakusten du magnetizazioak. Balio baxu honen zergaitia desordena magnetikoaren, homogeneitate-magnetikoaren gabeziaren edota sorta antiferromagnetikoen presentzien ondorio izan daiteke. Izaera hauek zehazte aldera, irispide laburreko korrelazio-magnetikoak eta trantsizio-magnetikoaren ezaugarriak berretzaile kritikoen analisiaren bitartez aztertu dira. Lehenik eta behin Arrott-en metodoa erabili da. Metodo hau Arrott-Noakes-en egoera-ekuazioetan oinarritzen da [147];

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{1/\gamma} = a\epsilon + bM^{1/\beta} \quad (3.5)$$

non $\epsilon = (T - T_c)/T_c$ temperatura-laburtua den, a eta b konstanteak, eta γ eta β berretzaile kritikoak. Azken bi hauek bigarren ordenako trantsizio-magnetikoaren izaera zehazten dute (T_c-n ematen dena). γ eta β , bat-bateko magnetizazioaren



3.14 Irudia: 175 - 275 K tartean neurtutako $M(H)$ kurbak, 538 K-etara (ezker alde) eta 630 K-etara (eskuin alde) suberututako $\text{In}_{16}\text{-40 Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginean.

M_s eta berezko suzeptibilitatearen χ_0 balioarekin erlazionatzen dira. Erlazio hau ondorengo bi ekuazioek ematen dute [148];

$$M_s(T) = M_0 (-\epsilon)^\beta \quad \epsilon < 0 \quad (3.6)$$

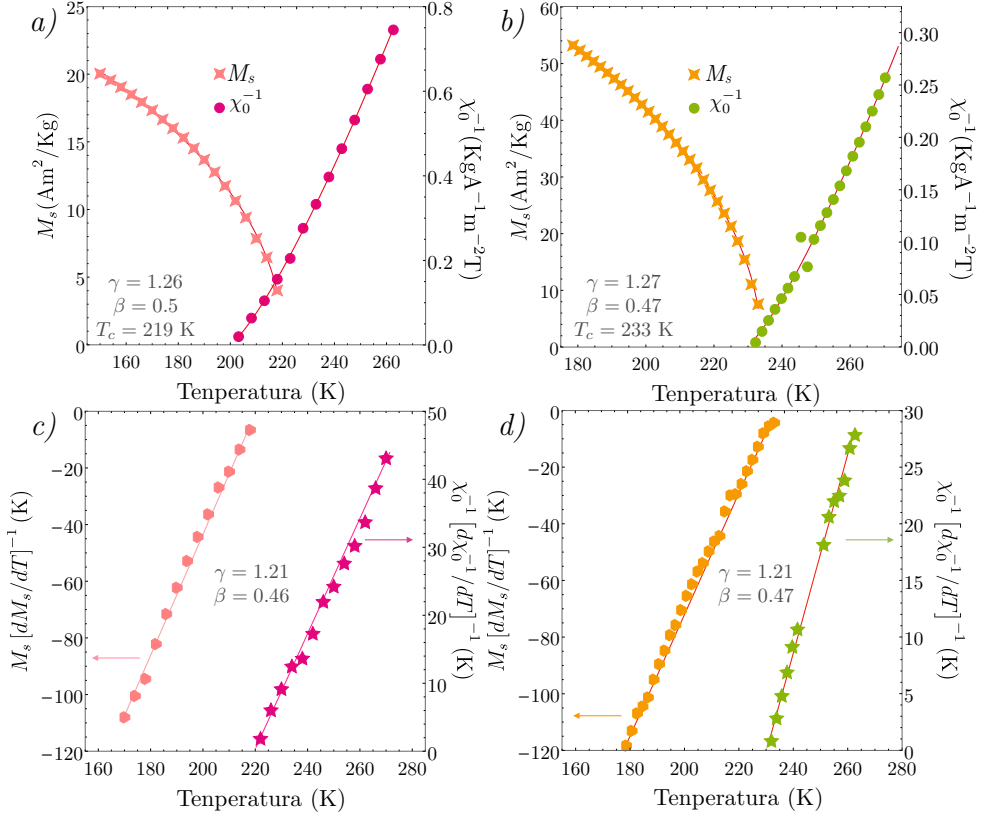
eta

$$\chi_0^{-1}(T) = \left(\frac{H_0}{M_0}\right) \epsilon^\gamma \quad \epsilon > 0. \quad (3.7)$$

Azken bi ekuazio hauekako M_0 eta (H_0/M_0) magnitudeak, anplitude kritikoak dira. Arrott-Noakes-en (3.5) ekuazioa kontutan izanik, T_c -tik hurbil neurtutako tenperatura ezberdinei dagozkien $M^{1/\beta} - (H/M)^{1/\gamma}$ grafikak, elkarrekin paraleloak diren lerro zuzenak dira. Lerro zuzen horien absiza ardatzaren ebakidura puntua T_c da. $\beta = 0.5$ eta $\gamma = 1.0$ hasierako balioetatik hasita, $M_s(T)$ eta χ_0^{-1} datuak lortzen dira. Datu hauek, estrapolatutako lerro zuzenek $M^{1/\beta}$ eta $(H/M)^{1/\gamma}$ ardatzetan duten mozketak puntuarekin lortzen da. Ondoren, (3.6) eta (3.6) ekuazioak erabiliz, parametroen balioa lortzen da, non hurrengo doiketa prozesurako hasierako balio bezala erabiltzen diren. Prozesu iteratibo hau behin eta berriz errepikatzen da β eta γ parametroen balioak konbergitzen dutenerarte.

Azken prozesu iteratibotik lortutako berretzaile kritikoaren balioak 3.15(a,b) Iru-dian ageri dira. Lortutako balioak $\beta = 0.5$, $\gamma = 1.26$, eta $T_c = 219$ K dira P_1 gailurrari dagokion tenperaturatik gora suberututako $\text{In}_{16}\text{-40}$ laginaren kasurako. Aldiz, P_2 gailurrari dagokion tenperaturatik gora suberututako laginari dagokionez, lortutako balioak $\beta = 0.47$, $\gamma = 1.27$ eta $T_c = 233$ K dira²¹. Aldi berean, berretzaile kritikoaren

²¹ Ikus 3.3 Irudia P_1 eta P_2 gailurrak identifikatzeko.



3.15 Irudia: M_s -ren temperaturekiko mendekotasuna eta berezko suzeptibilitatearen balioaren alderantzizkoa χ_0^{-1} , (3.6) eta (3.6) ekuazioen doiketekin batera. (a) 538 K-tara suberaturako In_{16-40} laginarentzat eta (b) 638 K-tara suberaturako In_{16-40} lagina. Bestalde, (c) 538 K eta (d) 638 K-etara suberaturako In_{16-40} laginen Kouvel-Fisher-en doiketak.

balioak Kouvel-Fisher Metodoaren [149] bitartez ere kalkulatu dira. Horretarako, ondorengo erlazioak erabili dira:

$$M_s \left[\frac{dM_s}{dT} \right]^{-1} = \frac{(T - T_c)}{\beta} \quad (3.8)$$

eta

$$\chi_0^{-1} \left[\frac{d\chi_0^{-1}}{dT} \right]^{-1} = \frac{(T - T_c)}{\gamma} \quad (3.9)$$

3.15(c,d) Irudiek (3.8) eta (3.8) ekuazioen doiketak erakusten dituzte. Doiketa hauetatik kalkulaturako berretzaile kritikoen balioak $\beta = 0.46$, $\gamma = 1.21$ eta $T_c = 219$ K dira, P_1 gailurrari dagokion temperaturatik gora suberaturako In_{16-40} laginaren

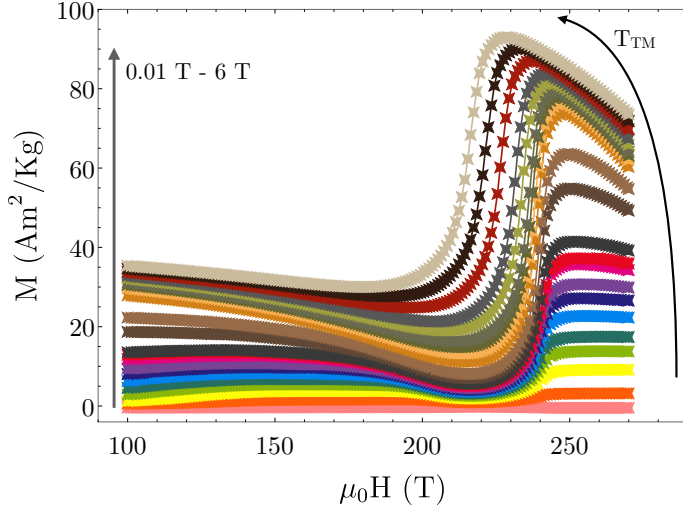
kasurako. Aldiz, P_2 gailurrari dagokion tenperaturatik gora suberaturako laginari dagokionez, lortutako balioak $\beta = 0.47$, $\gamma = 1.21$ eta $T_c = 233$ K dira. Balio hauek, Arrot metodoaren bidez lortutako balioen oso berdintsuak dira. Hala ere, aipatzekoa da P_2 gailurrari dagokion tenperaturaren gainetik suberaturako In_{16-40} laginaren T_c -aren balioa 14 K-etan handitzen dela. Hau B2 kristal-egituraren ordena-parametroaren handitzearekin bat datorrelarik. Bi doiketa metodoekin lortutako balioak proposaturako Ising modeloarekin bat datoz ($\gamma = 1.24$) [149], baita batezbesteko eremu-teoriarekin ($\beta = 0.5$). Balio hauek, B2 egiturarekin loturiko irispide luzeko eta irispide laburreko mihiztaduren arteko elkarrekintzak adierazten dituzte.

Erabilitako berretzaile kritikoen bi metodoen emaitzak oso berdintsuak dira 538 K eta 638 K-etara egindako suberaketen kasuan. Horrela, P_1 eta P_2 gailurreki lotutako kristalizazio-prozesuaren izaera berdintsua dela esan daiteke. 3.6 Irudian adierazten den ΔM ezberdintasunak B2 kristal-egituraren orden handiago baten ondorio izan daitezke. Alta, posible da ere kristalizazio-prozesu hori ez bukatzea 538 K-tan eta amorfizatutako frakzioaren bat oraindik kristalizatzeke egotea. Edozein kasutan, ez da P_2 gailurrari loturiko egiturazko trantsizio eta trantsizio-magnetiko adierazgarriak behatzen.

3.6 Efektu Magnetokalorikoaren Ebaluazioa

3.3. Atalean ikusi den bezala, bolaz ehotako laginak 1173 K-tara suberatu ondoren berreskuratzen da TM-a, B2-L2₁ trantsizioa eta mikroegituraren erlaxazioa eman ondoren, zehazki. 3.7 Irudian ikusi bezala, bolaz ehotako In_{16-40} laginaren $M(T)$ kurbaren bilakaera eta erreferentziako *bulk* aleazioaren kurbaren bilakaera (ikus 3.1 Irudia) berdintsuak dira. Hala ere, eta partikula tamaina txikiaren ondoriozko esfortzu-energia ahalmen handiagoa dela eta, ehotako laginaren kasuan TM-a tenperatura tarte handiagoan zehar hedatzen da. Bi lagin hauen propietate multifuntzionalen alderaketa bat egite aldera, *bulk* laginarekin eta In_{16-40} laginarekin lotutako efektu magnetokalorikoa aztertu da.

Lehenik eta behin, In_{16-40} eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ *bulk* laginentzako, eremu magnetiko ezberdinetan neurtutako hainbat termomagnetizazio kurba neurtzen dira. Adibidez, eta In_{16-40} kasurako neurtu diren $M(T)$ kurba ezberdinak 3.16 Irudian erakusten dira (*bulk* laginari dagokizkionak ez dira hemen erakusten). Bi lagin hauetan, TM-arekin lottutako magnetizazioaren jaitiera (ΔM) bereizgarria, geroz eta tenperatura baxuagoetan ematen da, eremu magnetikoa handitu ahala. T_{TM} -ak, aplikaturiko $\mu_0 H$ eremu magnetikoaren mendeko erakusten duen desplazamendua jarraian ageri den *Clausius-Clapeyron* izenaz ezagutzen den ekuazioak azaltzen du,



3.16 Irudia: $\mu_0 H$ -ren funtzio (0.01-6 T), In_{16-40} laginean neurtutako $M(T)$ kurbak. Eredu magnetikoa handitu ahala, T_{TM} -a jaitsi egiten da.

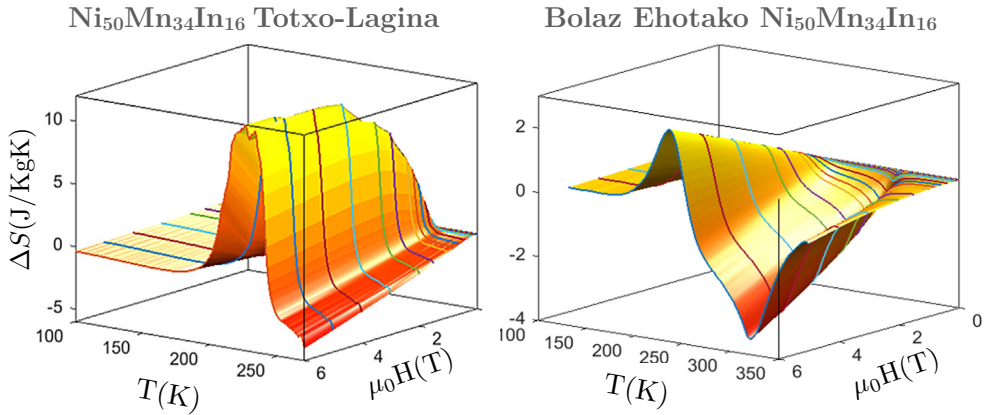
$$\frac{dT_{\text{MT}}}{dH} = -\mu_0 \frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (3.10)$$

non ΔS T_{TM} -arekin lotuta dagoen entropia-aldaketa den. Austenita eta martensita faseen arteko elkartruke-elkarrekintza ezberdinak direla eta, entropia magnetikoaren aldaketak etenaldi bat erakusten du. Horrela, T_{TM} -tik hurbil aplikaturiko eremu magnetikoen ondorioz posible da TM-a eragitea, eta beraz, entropia magnetikoaren aldaketa eragitea; efektu magnetokalorikoa eragitea ain zuzen ere. Baldintza isotermotan ematen den entropia-aldaketa magnetizazioaren tenperaturarekiko deribatu numerikoaren bitartez kalkula daiteke. Zehazki, ondorengo adierazpenaren bitartez kalkulatu da [150],

$$\Delta S_{\text{iso}} = S(T, H) - S(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3.11)$$

Erreferentziako *bulk* laginaren TM-arekin lotutako efektu magnetokalorikoa 3.17 Irudiko ezker aldean ikus daiteke, tenperaturaren eta eremu magnetikoaren funtzio adierazten dena. TM-rekin loturako goranzko gailur bat ikus daiteke (alderantzizko efektu magnetokalorikoa dena). 6 T-ko eremuak aplikatuz, $\Delta S = 12 \text{ J/KgK}$ -ko balioak lor daitezke, aurreko lan batzutan lortutako balioekin bat datozelarik [151].

Bolaz ehotako In_{16-40} laginari dagokionez, honek TM-arekin lotutako alderantzizko efektu magnetokalorikoa ez ezik, bigarren ordenako fase-trantsizio magnetikoarekin lotutako efektu magnetokaloriko zuzena ere erakusten du. Lagin honetan lortutako entropia-aldaketa positiboaren balio maximoa $\Delta S = 2 \text{ J/KgK}$ -koa da, 6 T-ko eremu magnetikoa aplikatuta lortzen dena. Nahiz eta balio hau erreferentziazko *bulk*



3.17 Irudia: Ezker aldean $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ *bulk* laginareneko efektu magnetokalorikoa, eta eskuin aldean, bolaz ehotako In_{16-40} $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginareneko efektu magnetokalorikoa, biak temperatura eta aplikatutako eremu magnetikoen funtzio.

laginean lortutakoarena baino txikiagoa izan, In_{16-40} laginak erakusten duen TM-aren zabalera handiagoa da ($\Delta T = 75$ K). Horrela, ehotako laginak hozte-ahalmen erlatibo balio esanguratsua erakusten du.

Hozte-ahalmen erlatiboa $\Delta S \cdot \Delta T$ eran defintzen da eta material magnetokalorikoen eraginkortasuna neurtzerako orduan adierazgarri den parametroa da. Parametro honek ziklo termodinamiko batean erazitako bero-kantitatea neurtzen du hain zuzen ere [152]. In_{16-40} laginean, 150 J/Kg-ko hozte-ahalmen erlatiboa lortzen da, beste *bulk* aleazio batzuetan lortzen diren balioekin alderagarria dena [153]. Emaitza honek erakusten duena da, ehotze- eta suberaketa-prozesuen konbinazio egokiak erabiliz, posible dela hozte-sistema magnetikokdun aplikazioetan erabiliak izan daitezkeen Ni-Mn-In nanopartikulak sintetizatzea (150 nm suberatu ostean).

4

Tokiko Tentsioen Eragina Ni-Mn-Sn Aleazioen TM-an

AURREKO Atalean, mekanikoki eragindako akatseak egiturako propietateetan eta propietate magnetikoetan duten eragina aztertu da bolaz ehotako Ni-Mn-In nanopartikuletan. Hala ere, bolaz ehotzeak eragindako amorfizazio handiaren ondorioz, ezin izan da tokiko tentsioek TM-an duten eraginaren azterketa burutu. Ikusi den bezala, bolaz ehotako laginak 1173 K-etararte suberatu behar izan dira TM-a berreskuratu ahal izateko. Egituraren amorfizazio kritikoa ekiditeko, eta ehotako laginek TM-a erakustea ahalbideratzen duen egitura bat mantentzeko, akatsak era kontrolatuago batean eragitea ahabideratzen duen beste teknika bat erabili da atal honetan.

Tesi honen sarreran aipatu den bezala, Ni-Mn-In eta Ni-Fe-Ga aleazioen temperatura bereizgarriak (T_{TM} eta T_c), tratamendu termiko arrunten bidez eraldatu daitezke. Hala ere, Ni-Mn-Sn aleazioen $L2_1$ kristal-egiturak desordena atomikoarekiko erakusten duen egonkortasun handia dela eta, tratamendu termiko arruntek ez dute ordena atomikoaren aldaketarik eragiten [63]. Ondorioz, Ni-Mn-Sn aleazioetan TM-ren ezaugarriak aldatzeko ezin dira tratamendu termikoak erabili, nahiz eta hauek diren Ni-oinarridun Heusler aleazioetan T_{TM} eta T_c -a aldatzeko erabilienak diren trata-

mendu motak. Horrela, Ni-Mn-Sn aleazioen TM-a eta honekin lotutako propietate multifuntzionalak doitzeko modu bakarrenetarikoa, akatsen konfigurazioan egon daiteke.

Testuinguru honetan Mañosa *et al.*-ek [154] frogatu dute, histeresi termikoa, propietate multifuntzionalak degradatu ordez, propietate hauek hobetzeko erabili daitezkeela (Ni-Mn-In aleazio batean). Efektu magnetokalorikoa handitu ahal izateko, TM-arekin lotuta dagoen histeresi termikoa txikitu egin behar denaren ustearen aurka, Mañosa *et al.*-ek, histeresi honetaz baliatuta efektu magnetokaloriko hobeak lor daitezkeela frogatu dute. Jakina da Ni-Mn-Sn aleazioen T_{TM} -a ez dela tokiko tentsio eta esfortzuen ondorioz aldatzen ($L2_1$ egituraren egonkortasunaren hildo beretik), baina TM-a hedatzen den tenperatura-tartea asko handitu daiteke [155, 156]. Ehotze kontrolatu baten bidez eragindako tokiko tentsio eta esfortzuak izan daitezke TM-aren zabaltze horren arrazoiak, eta efektu hau, efektu magnetokalorikoa hobetzeko erabili daiteke. Aipatzekoa da, tokiko tentsioen suberaketak elkarrekintza ferromagnetikoan, elkartruke-zehartuan eta efektu magnetokalorikoan duten eragina [75, 74].

Horrela, atal honetan, Ni-Mn-Sn aleazioen TM-aren ezaugarriak aldatzeko beste modu bat ikertzen da. Helburu nagusia, aleazio hauetan mikroegituraren desordena kontrolatu bat eragitearena da, eta horren ondorioz, TM-aren ezaugarriak aldatzea posible den ikustea ere. Ikerketa hau burutzeko Ni-Mn-Sn laginak agata mortero batean ehotu dira, lagin hauen mikroegituraren distortsio neurtuak eraginez. Eragindako tokiko tentsioek, esfortzuek eta akatsek Ni-Mn-Sn aleazioen TM-an duten eragina aztertzeko, ezaugarritze-teknika arruntak erabili dira, hala nola, DSC, PND eta neurketa magnetikoak. Ezaugarritze hau ^{119}Sn Mössbauer espektroskopiaren bidez (^{119}Sn -MS) osatu da. Mössbauer espektroskopiaren bidez, maila atomikoko mikroegitura eta propietate magnetikoen ezaugarritzea burutu daiteke. Aleazio hauek erakusten duten magnetoegiturako mihiztadura dela eta, ^{119}Sn -MS espektroskopia oso baliagarria izan daiteke Ni-Mn-Sn aleazioak ikertzeko. Nahiz eta Fe-z dopatutako Ni-Mn-Sn sistemetan egindako ^{57}Fe -MS ikerketak asko diren [75, 157, 158, 159], ^{119}Sn -MS oso gutxitan erabili izan da material hauek aztertzeko [160]. ^{119}Sn -MS teknikak ez du dopaketaren beharrik eta Sn atomoen inguru kimikoa zehatz aztertzea ahalbideratzen du. Horregatik, ^{119}Sn -MS bidezko ikerketa oso baliagarria izan daiteke Ni-Mn-Sn aleazioen kasurako, nanoeskalako propietateak TM-rekin lotzea ahalbideratu dezakeelarik.

Tratamendu termomekanikoen bidez lortutako mikroegitura ezberdinak era sistematikoki batean aztertzen dira. Halaber, egoera hauek eta Ni-Mn-Sn aleazioen magnetoegiturako propietateak era kuantitatibo batean erlazionatzen dira. Ikusiko den bezala, transformazioaren zinetika, tokiko magnetismoaren eta magnetismo makroskopikoaren zinetika, zuzenean erlazionatzen dira barne-esfortzuen eta tentsioen egoerarekin. Ehotako laginak suberatu ahala, inklusio ez magnetikoekin eta dislokazioekin lotutako tentsio-eremuak desargetu egiten dira, honek, asetasuneko-magnetizazioaren balio handitzen duelarik. Zehazki, Mn atomoen arteko mihiztadura ferromagnetikoa izatetik antiferromagnetikoa izatera pasatzen da anti-fase mugen inguruan (APB). Hauek propietate magnetikoetan eta asetasuneko-magnetizazioan eragiten dute. Berreskurapen honen ondorio da ere TM-a hedatzen den tenperatura-tarteak jasaten duen murrizketa. Atal honetan ikusiko den bezala, suberaketan zehar jasandako al-

daketa hauek efektu magnetokalorikoa hobetzen dute. Nahiz eta ehotze-prozesuak eta ondorengo tratamendu termikoek ez duten T_{TM} , T_c -a ezta ordena atomikoa aldatzen, ehotzean zehar eragindako mikroegituraren distortsioak eragin handia dute TM-aren zabaleran. Azkenik, Ni-Mn-Sn sisteman burututako lan hau beste konposizio batzuetara hedatzen da, adibidez, Co-z dopatutako Ni-Mn-Sn laginera. Azken honetan ere, ehotako laginen efektu magnetokalorikoa aztertzen da.

Atal honetan lortutako emaitzek erakusten dutena da, behin konposizioaren bidez T_{TM} -a finkatu ostean, termomekanikoki eragindako mikroegituraren aldaketa dela Ni-Mn-Sn aleazioen propietate multifuntzionalak doitzeko modurik egokiena. Gainera, ehotzean zehar eragindako mikroegituraren distortsioa, ^{119}Sn -MS espektroek erakusten duten osagai ez-magnetikorekin erlazionatuta dagoela ikusten da. Emaitza honek, akatsek TM-an duten ekarpena kuantifikatzea ahalbideratzen du. Azkenik, suberaturako laginekin alderatuz, ehotako Ni-Mn-Sn-Co aleazioetan lortzen den efektu magnetokalorikoa erakutsen du nola, akatsak, propietate multifuntzionalak kaltetzetik haratago, hauek doitzeko erabili ahal direla.

4.1 Prozedura Esperimentalak

Akatsek, tokiko tentsioek eta esfortzuek TM-an duten eraginaren azterketan hiru Ni-Mn-Sn aleazio ezberdinetan burutu da. Beraz, TM-rik erakusten ez duten laginak ($\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$) azterketa honetatik kanpo utzi dira. Ikerketa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginean egin da, non $T_{TM} = 220$ K eta $T_c = 310$ K. Horrela, austenita fasea ferromagnetikoa den tenperatura-tartea zabala da. Aurrerago ikusiko den bezala, austenitaren izaera ferromagnetikoa, osagai magnetikoaren eta osagai ez-magnetikoaren arteko bereizmen egokia ahalbideratzen du, baita akatsek TM-an duen eragina zehaztea ere. Ondoren, ikerketa hau $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ aleazioetara hedatzen da, bi aleazio hauek lortutako emaitzak alderatzen direlarik.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ aleazioaren lingote polikristalinoa purutasun handiko elementuekin sintetizatu da arku elektrikozko fusio-labearen bidez, argon atmosferapean. Lortutako aleazioa 24 orduz 1173 K-ean homogeneizatu da eta bere konposizioa EDX-en analisiaren bidez egiaztatu. Tokiko tentsioak eta akatsak eragiteko asmoz, aleazioa mekanikoki ehotu da agata mortero batean. Hautsa egoera egonkor batera heldu dela ikusi arte (≈ 20 min) ehotu da (^{119}Sn -MS erabiliz). SEM bidez neurtutako partikula-tamainaren batezbestekoa $10 \mu\text{m}$ -koa izan da.

Ondoren, eta mikroegituraren bilakaera aztertzeko asmoz, ehotako laginaren (EL) 5 hauts-lagin hartu dira eta bakoitza 573, 673, 773 eta 873 K-eko tenperatura ezberdinetara suberatu da 5 minutuz (laginak, S573, S673, S773 eta S873 eran izandatu dira, hurrenez hurren). Neurketa kalorimetrikoak (DSC), 10 K/min-ko berotze/hozte-abiaduran burutu dira TA Q100 DSC tresnan, eta ezaugarritze magnetikoa, berriz,

QD MPMS XL-7 SQUID magnetometro baten bidez egin da (0.01 T eta 6 T bitartean neurtuak). Mikroegituaren bilakaera XRD neurketen bitartez ezaugarritu da (giro-temperaturan), Cu K α erradiazio erabiltzen duen Siemens Diffractometer D5000 aparailu batean. Bestalde, hauts-laginen neutroi-difrakzio neurriak (PND) Laue-Langevin Institutoko (Grenoble-Frantzia) D2B instrumentuan ($\lambda = 1.59 \text{ \AA}$) egin dira [161]. PND eta XRD espketruen Rietveld finketa FullProf programaren bitartez egin da [139].

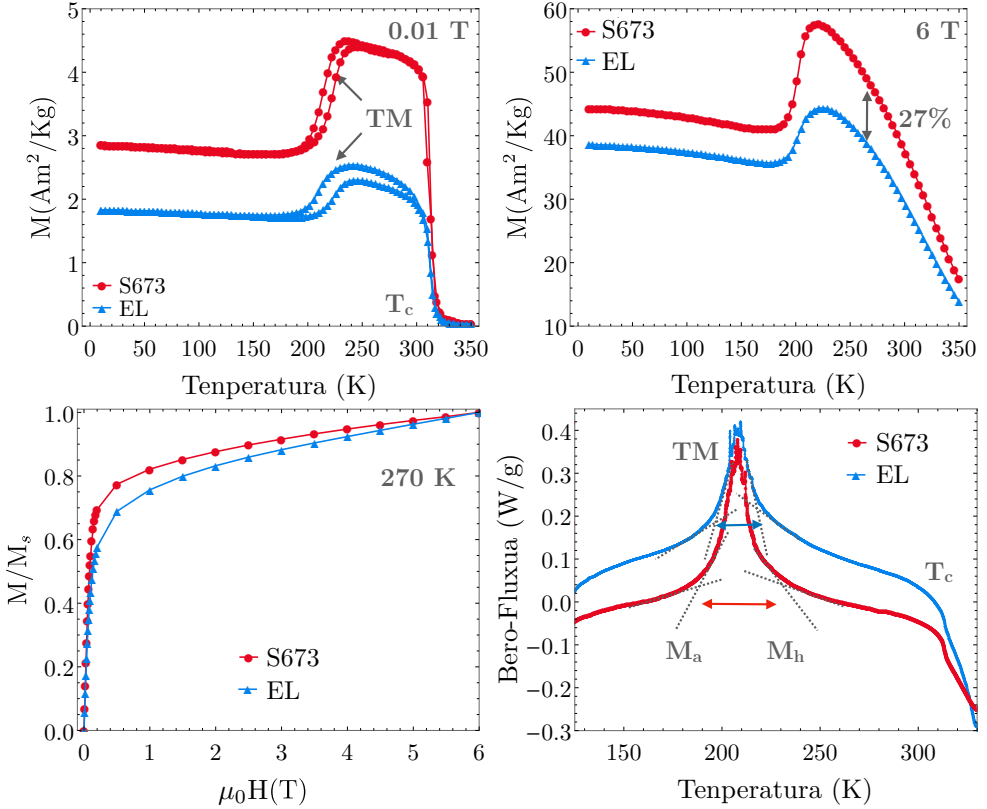
Mössbauer espektroak transmisio-konfigurazioan neurtu dira 270 K-tara (austenita ferromagnetikoa) Ba^{119m}SnO₃ iturri bat erabiliz. Neurketak 8, 12 eta 16 mm/s-ko abiaduretan egin dira (uhin triangeluarrak erabiliz) eta NORMOS programaren bidez egokitu dira [103].

4.2 Tokiko Tentsio eta Esfortzuen Eragina Ni₅₀Mn₃₅Sn_{15-n}

4.2.1 Neurketa Kalorimetriko eta Magnetikoak Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ Aleazioan

4.1 Irudian, bai EL-ean zein S673 laginentzat, temperaturaren araberako $M(T)$ magnetizazio-kurbak irudikatzen dira, 0.01 T (goian ezker aldean) eta 6 T-ko eremu magnetikoak aplikatuz, (goian eskuin aldean). Eremu baxuko magnetizazioaren neurketek adierazi bezala, suberatzeak ez du Curie-ren temperaturan (T_c) ezta T_{TM} -an eragiten. Suberatutako eta ehotako laginen arteko ezberdintasun nagusiena, magnetizazioaren aldaketa da. Portamolde hau, eremu magnetiko handiak aplikatuz (6 T) lortzen diren austenita zein martensita faseko magnetizazioen kurbetatik berresten da, suberatutako laginaren eta ehotako laginaren temperatura bereizgarriak berdinak direlarik (ikus 4.1 Irudia, goiko eskuin aldeko irudia). Bestalde, 4.2.4. Atalean ikusiko den bezala, 270 K-tan neurtutako $M(H)$ ziklo normalizatuak erakusten duten asetasuneranzko joera ezberdinak, ehotako laginean momentu magnetikoen ekarpen antiferromagnetikoa handiagoa dela islatzen du, suberatutako S673 laginarekin alderatuz gero. Aipatzekoa da $M(H)$ kurba hauek austenita ferromagnetikoari dagokion fasean neurtu direla.

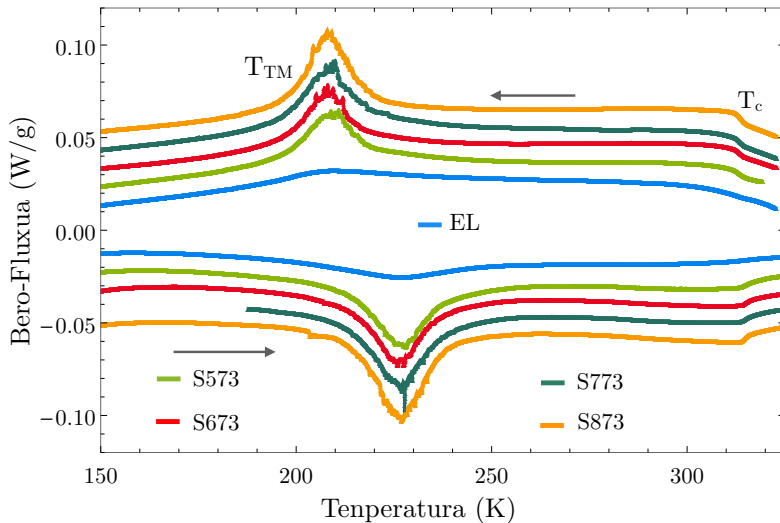
Ehotako eta suberatutako laginen artean ikusten den T_c eta T_{TM} temperaturen aldaketa eza, DSC neurketetatik ere ondoriozta daiteke, ikus 4.1 eta 4.2 Irudiak. S673 laginean, TM-a hedatzen den temperatura-tartea txikiagoa da EL-ean behatzen denarekin alderatuz. Aldaketa hau suberaketaren ondoriozko energia elastikoaren murrizketarekin azaldu daiteke [61]. Efektu hau suberatutako gainontzeko laginetan ere behatzen da. 4.2 Irudian ehotako eta suberatutako lagin guztien DSC neurketak ageri dira, T_{TM} -aren inguruan neurtu direnak zehazki. Hozte- eta berotze-prozesuan zehar ikus daitezkeen gailur exotermiko eta endotermikoek TM-a adierazten dute. Bestalde, 325 K-etra ikus daiteken λ erako gailurra trantsizio magnetikoarekin dago erlazionatuta, eta T_c -a adierazten du. DSC neurketa hauetatik kalkulaturako TM-



4.1 Irudia: Goiko lerroan, EL eta S673 laginen $M(T)$ kurbak 0.01 T (ezker alde) eta 6 T eremu magnetikoa aplikatuz (eskuin alde). Beheko lerroan, EL eta S673 laginetan normalizatutako $M(H)$ kurbak (ezker alde), eta EL eta S673 laginen DSC neurketak (eskuin alde).

aren eta trantsizio-magnetikoaren tenperaturak 4.1 Taulan laburbiltzen dira. Transformazioarekin lotutako entalpia aldaketa ΔH , TM-aren bi gailurren azaleraren batezbesteko bezala kalkulatu da. Bestalde, TM-aren zeharreko entropia-aldaketa, $\Delta S = \Delta H/T_p$ adierazpenaren bitartez kalkulatu da, non T_p , TM-aren gailurrari dagokion tenperatura den. 4.1 Taulan ageri diren tenperatura bereizgarrien balio berdintsuek aurretik esandaka berresten dute, hau da, suberaketak ez duela tenperatura bereizgarrietan eragiten. Suberaketaren eragin bakarra, TM-aren gailurren zorrotasunean nabaritzen da.

Aurrekoaren hildo beretik, TM-a hedatzen den tenperatura-tartea (ΔT) geroz eta estuagoa egiten da suberaketa-tenperatura handitu ahala. Tenperatura-tarte hau 90 K-tik 70 K-ra txikitzen da ain zuzen ere (ikus 4.1 Taula). Tenperatura-tarte hau zuzeneko TM-ren eta alderantzizko TM-aren hasiera eta amaierako tenpereturen (M_h - M_a eta A_h - A_a zehazki) batezbesteko balioak kalkulatzuz lortu da. Horrela, nahiz eta T_{TM} eta T_c tenperaturak ez diren suberaketa-prozesuan zehar aldatzen, TM-aren



4.2 Irudia: EL eta suberaketa $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginen DSC neurketak.

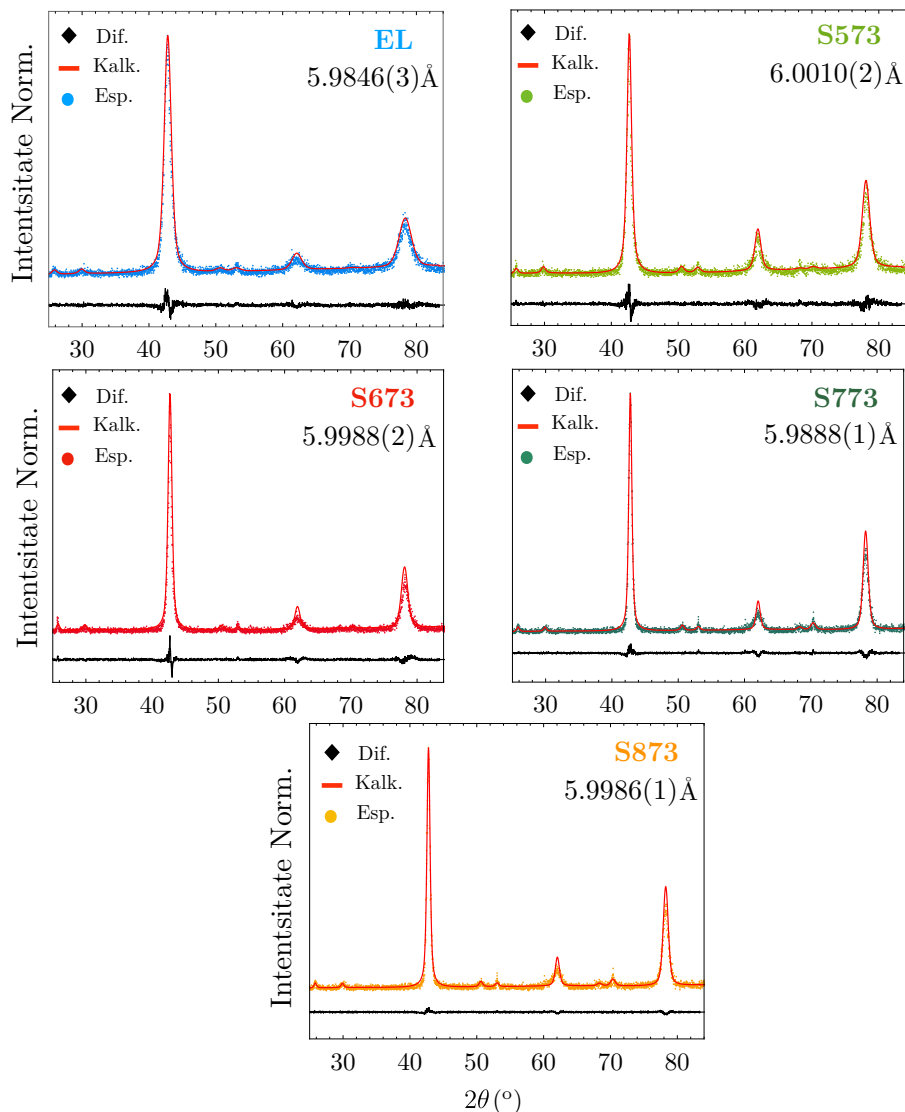
zabaleraren estutzeak transformazioaren dinamikak aldaketa nabariak jasaten dituela ondoriozta daiteke. Aldaketa hauek suberaketa-prozesuan gertatzen den mikroegituraren bilakaeraren ondorio izan daitezke. Bestalde, T_c eta T_{TM} temperaturak oso sentikorrek dira ordena atomikoarekiko [162] eta hauen aldaketa ezak, suberaketak ordena atomikoan duen eragin nulua berresten du [63].

Sample	M_p (K)	A_p (K)	T_c (K)	Hys (K)	ΔT (K)
EL	208(1)	228(1)	317(1)	19(2)	92(2)
AN573	209(1)	228(1)	322(1)	18(2)	85(2)
S673	208(1)	226(1)	321(1)	18(2)	83(2)
S773	209(1)	227(1)	322(1)	19(2)	75(2)
S873	208(1)	227(1)	322(1)	20(2)	70(2)

4.1 Taula: EL eta suberaketa laginen TM zuzenaren (M_p) eta alderantziko TM-aren (A_p) temperaturak, T_c -a, TM-ren histeresia (Hys) eta TM-a hedatzen den tenperatura-tartea (ΔT).

4.2.2 Suberaketen Ondoriozko Mikroegituraren Bilakaera

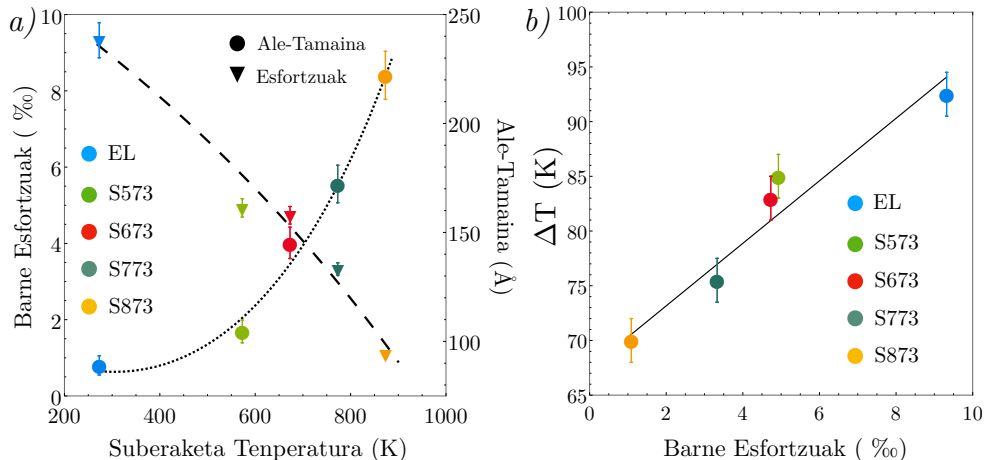
Suberaketa zehar mikroegiturak jasaten duen bilakaera aztertzeko, XRD neurketak, giro-tenperaturan eta austenita fasean burutu dira. 4.3 Irudian, lagin guztietan burututako XRD neurketen difraktogramak ageri dira. Lagin guztien espektroetan [220], [400] eta [422] erreflexio-gailurrak ikusi daitezke. Gailur hauek $L2_1$ kristal-egiturari dagokie [63]. Aztertutako lagin guztietan sare-parametroaren balioa berbera



4.3 Irudia: EL, AN573, S673, S773 eta S873 lagintzat, giro-tenperaturako XRD neurketak. Puntuak datu esperimentalak dira, lerro gorriek doiketa adierazten dute eta lerro beltzek aldiz, doiketa eta datu esperimentalen arteko diferentzia.

da (4.3 Irudiko difraktograma bakoitzean eskuin aldeko goiko aldean daude balio hauek). X izpiek neurketa hauek, EL eta suberaturako laginen artean desordena-atomikorik ez dagoela berresten dute. Hala ere, DSC neurketek erakusten duten hildo beretik, XRD gailurrak geroz eta estuagoak egiten dira suberaketa-temperatura

handitu ahala, honek, mikroegituraren bilakaera adierazten duelarik.



4.4 Irudia: Lagin guztientzako, (a) suberaketa-temperaturaren funtzio, ale-tamainaren eta barne esfortzuen bilakaera, eta (b) TM-aren temperatura-tartearen ΔT bilakaera, barne esfortzuen funtzio.

4.4(a) Irudiak lagin guztien XRD difraktogrametatik ateratako barne tentsio, esfortzu eta ale-tamainaren bilakaera erakusten du. Azterketa hau Le Bail-en analisiaren bidez burutu da [163]. Suberaketa-temperatura handitu ahala, barne tentsio eta esfortzuak txikitu egiten direla ikusten da, ale-tamaina aldiz handitu egiten delarik. Izatez, EL-ean neurtutako $88.98 \pm 0.02 \text{ \AA}$ eta $9.32 \pm 0.03 \%$ esfortzu eta ale-tamainaren balioetatik, $222.08 \pm 0.06 \text{ \AA}$ eta $1.09 \pm 0.03 \%$ balioetara handitzen da 873 K-tara suberatu ostean (S873 lagina). Guzti honen ondorioz, eta ehotze-prozesuan eragindako barne tentsio eta esfortzuak txikitu ahala, TM-aren temperatura-tartea estutu egiten da. ΔT eta barne esfortzuen arteko erlazioa 4.4(b) Irudian ikus daiteke. TM-an zeharreko energia elastikoaren ekarpenarekin lotuta, ΔT linealki aldatzen da barne esfortzuen gutxitzearekin. Bien arteko erlazio zuzen honek, TM-ak erakusten duen estutzea mikroegituraren aldaketen ondorio dela frogatzen du.

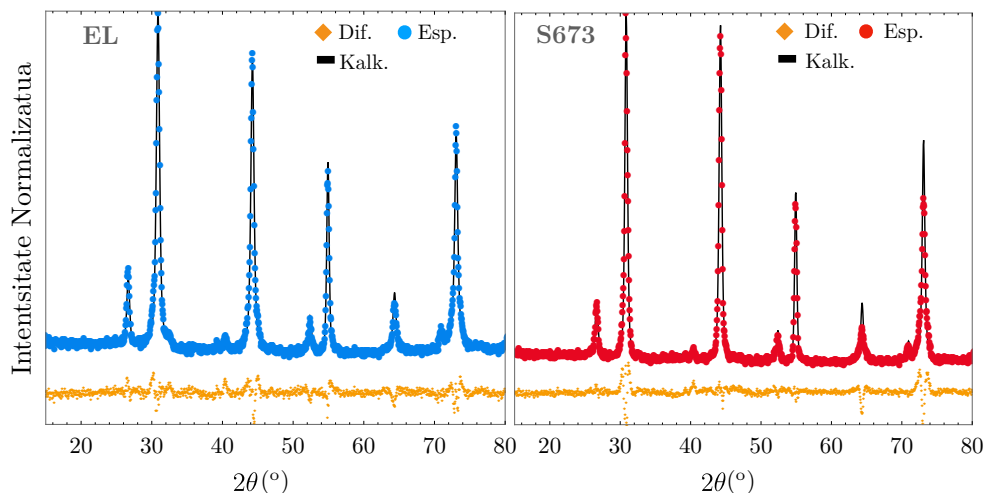
Jakina da TM-an zeharreko marruskadura-ekarpenaren eta ekarpen elastikoaren ondorioz, TM-a temperatura-tarte finitu batean zehar gertatzen dela. Gainera, TM-ak histeresia ere erakusten du [61, 164]. $T < T_0$ tartean, oreka-egoera TM-ko zuzenaren lehen lerroko frontearen ematen da

$$-\Delta G_{ch}^{a \rightarrow m} + E_{el}^{a \rightarrow m} + E_{fr}^{a \rightarrow m} = 0 \quad (4.1)$$

non $\Delta G_{ch}^{a \rightarrow m}$ martensitaren eta austenitaren arteko energia askearen diferentzia den (ekarpen kimikoa), eta $E_{el}^{a \rightarrow m}$ eta $E_{fr}^{a \rightarrow m}$, TM-an zehar metatutako energia elastikoa eta barreiatutako marruskadura-energia, hurrenez hurren. Temperatura jaitsi ahala, ekarpen kimikoak transformazioaren indar eragile bezala egiten du. Indar eragile kimiko honek, TM-a galarazten duten osagai elastikoari eta marruskadurarekin erlazioatutako osagaiari egiten dio aurre [61, 164]. Honen ondorioz, suber-

aketan zeharreko akatsen gutxitzeak, azken bi osagai hauen ekarpena txikitzen du, eta TM-a gertatzen den tenperatura-tartea estutu egiten da. Beraz, ΔT -ren bilakaera, ehotze-prozesuan zehar eragindako akatsekin erlaxionatuta dago.

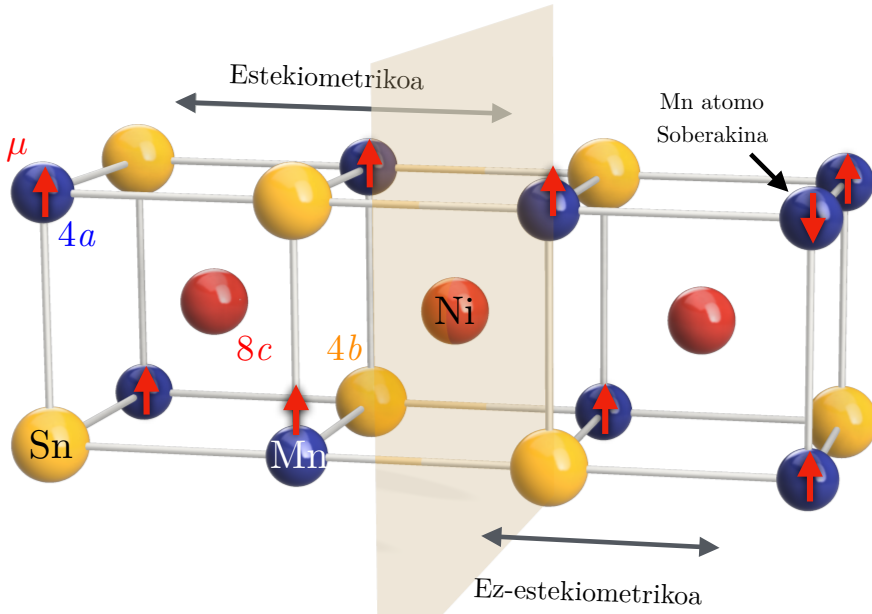
Lagin hauen magnetoegiturazko mihizadura dela eta, mikroegituraren aldaketek propietate magnetikoen aldaketa eragin ditzakete. PND neurketek maila atomikoko magnetismoaren eta egituraren aldibereko informazioa eskuratzea ahalbidertzen dute. Ikertutako laginen egitura kristalografikoa eta irispide luzeko ordena atomikoa PND neurketetatik aztertu da.



4.5 Irudia: 270 K-tan neurtutako EL eta S673 laginen PND neurketak eta Rietveld fintzearen emaitzak.

4.5 Irudian, EL-an eta S673 laginean 270 K-etan (austenita ferromagnetikoa) esperimentalki lortutako eta egokitutako difraktogramak ageri dira. 4.2.3. Atalean ikusiko den bezala, tenperatura hori Mössbauer espektroskopiaren bidez behatutako osagai magnetikoaren eta osagai ez-magnetikoaren arteko bereizmen egokia lortzeko aukeratu da. Bi laginek L21 ($Fm\bar{3}m$) egitura kubikoa erakusten dute sare-parametroaren balio berberarekin (6.004(1) Å EL-ean eta 6.003(1) Å S673 laginean). Balio hauek bateragarriak dira XRD neurketekin. Rietveld fintzearen bidez lortutako 4a, 4b eta 8c posizio-atomikoen egitura-parametroak zein parametro magnetikoak 4.2 Taulan ageri dira. Okupazioak ia berdinak dira EL eta S673 laginetan. 4.6 Irudian ikus daitezenez, egoera estekiometrikoan, 4a posizioak Mn atomoek betetzen dituzte eta 4b posizioak aldiz, Sn atomoek [16]. Hala ere, baldintza ez estekiometrikoetan, Mn atomo soberakinak 4b posizio-atomikoetan ezartzen dira, eta beraz 4b posizioetako momentu magnetikoak Mn atomoena islatzen du ere.

Beraz, aztertutako laginetan L2₁ ordena atomikoaren maila berbera dela ondorioztatu daiteke, suberaketek ordena atomikoan aldaketarik eragiten ez dutela berretsiz. Hala ere, 4.2 Taulan ikus daitekeen bezala, interesgarria da 4a eta 4b posizioetako Mn atomoen arteko mihizadura magnetikoa, mihizadura antiferromagnetikotik mihizadura ferromagnetikora nabarmen aldatzen dela jabetzeaz, nahiz eta ordena atom-



4.6 Irudia: Ni-Mn-Sn laginen egoera estekiometriko zein ez-estekiometrikoetako Ni, Mn eta Sn atomoen okupazioak. Mn atomo soberakinak 4b posizioak betetzen dituzte. Ondorioz, Mn-Mn distantzia txikiagoa dela eta, momentu magnetikoak antiferromagnetikoki mihiztatzen dira.

ikoa eta sare-parametroak ez diren aldatzen. Zehazki, 4b posizioari dagokion momentu magnetikoaren balioa $-0.45\mu_B$ -tik $0.37\mu_B$ -ra aldatzen da EL-etik S673 laginera. Bilakaera hori, hain zuzen ere, eremu magnetiko handia erabiliz lorturiko magnetizazioan behaturiko hazkunderekin bat dator.

Orain arteko XRD eta PND neurketek erakusten dute sare-parametroak eta ordena atomikoa berdinak direla ehotako eta suberaturako laginen artean. Horri dagokionez, kontuan hartu behar da difrakzio gailurrak zabalagoak direla EL-n suberaturakoekin alderatuz. Honek, egitura magnetikoaren aldibereko mikroegituraren bilakaera egon daitekela adierazi dezake (ale-tamaina handiagoak edo mikrotentsio txikiagoak suberaturiko laginean). Izatez, PND neurketetan behatutako Mn-Mn atomoen mihizadura antiferromagnetikoa izan daiteke TM-aren zabaleran ikusten den bilakaeraren oinarria, TM-aren indar eragile magnetikoaren ekarpena aldatu daitekeelako. Hau dela eta, maila atomikoko magnetismoaren azterketak, propietate magnetiko makroskopikoaren eta TM-aren portaera azaltzen lagun dezake.

4.2.3 ^{119}Sn Mössbauer Espektroskopia

Propietate magnetiko makroskopikoa hobeto ulertu ahal izateko, magnetismoa maila atomikoan ikertu da ^{119}Sn -MSerabiliz. 4.7 Irudian lagin guztien ^{119}Sn -MSespektro esperimentalak eta egokituak ageri dira.

	4a Posizioa		4b Posizioa		8c Posizioa
	Okupazioa	$\mu(\mu_B)$	Okupazioa	$\mu(\mu_B)$	Okupazioa
EL	Mn 0.95(4)		Mn 0.41(4)		Mn 0.08(1)
	Ni 0.05(4)	1.26(6)	Ni 0.02(0)	-0.45(6)	Ni 0.92(1)
	Sn (—)		Sn 0.57(4)		Sn (—)
S673	Mn 0.94(3)		Mn 0.43(3)		Mn (—)
	Ni 0.06(3)	2.58(2)	Ni 0.05(0)	0.37(2)	Ni 1(-)
	Sn (—)		Sn 0.52(3)		Sn (—)

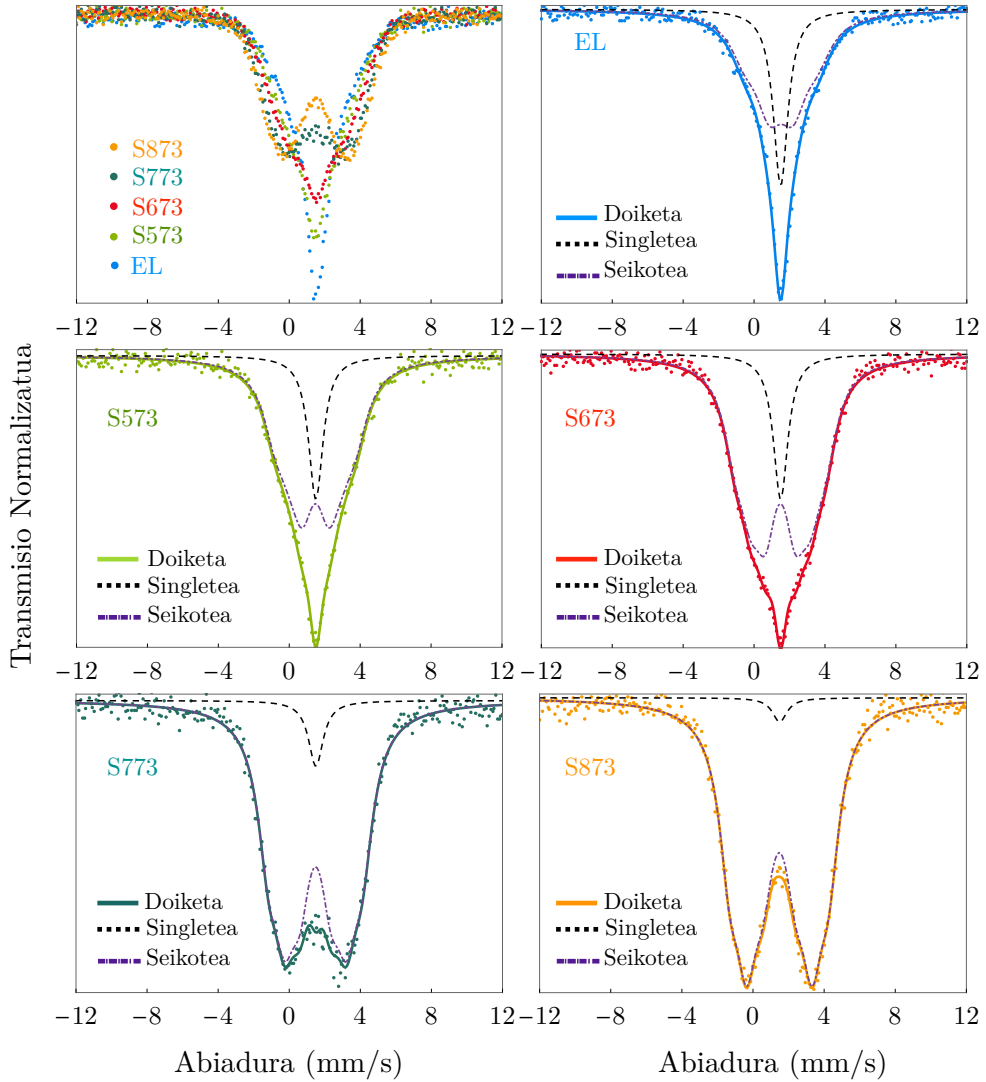
4.2 Taula: EL eta S673 laginetan, Rietveld fintzearen bidez lortutako 4a, 4b eta 8c posizioen okupazio eta momentu magnetikoen (μ) balioak. 8c posizioarentzat, $\mu = 0$ finkatu da.

EL-ren espektroak bi osagai ditu; nagusia, singlete ez-magnetiko batez osatutakoa, eta hondar ekarpen bat, guztiz bereizi gabeko osagai magnetiko batez osatuta dagoena. Bi osagaien arteko intentsitate erlatiboa pixkanaka-pixkanaka aldatu egiten da suberaketa-tenperatura handitu ahala, eta S873 laginaren kasuan azpi-espektro magnetikoa da ia espektroaren ekarpen bakarra. Horrela, espektro guztiak bi ekarpen diskretu hauekin soilik egokitu dira.

Mössbauer espektroen egokitzapenetik lortutako balioak 4.3 Taulan ageri dira. Ezaugarri nagusienak, suberaketa-tenperatura handituz doan heinean, singlete ekarpenaren intentsitatearen (I_s) txikitzea, eta B_{hf} eremu magnetiko hiperfinaren handitzea dira. Lagin guztietan bi azpi-ekarpen hauei dagokien δ aldaketa-isomerikoaren antzeko balioak lortzen dira, Sn atomoen inguruko ordena kimikoa berdina izaten jarraitzen duela adieraziz, zeinahi delarik ere suberaketa-prozesua [165]. Hala ere, 4.3 Taulan ageri den lerro-zabaleraren Γ parametroa txikituz doa suberaketa-tenperatura handitzen doan heinean. Γ parametroa Mössbauer zunda-atomoen inguruko distortsio txikiekiko sentikorra denez [166], balio honen txikitzeak Sn atomoen ingurune atomiko hurbileko mikroegituraren berreskurapena adierazten du. Guzti honekin, eta propietate magnetikoen eta TM-aren zabaleran behaturiko aldaketekin batera, ehotzearen bidez tokiko tentsioak eta akatsak sortzen direla ondoriozta daiteke.

Aurreko XRD eta PND neurketekin batera, ¹¹⁹Sn-MS neurketek ere berresten dute irispide luzeko ordena atomikoa berdina dela EL-aren eta suberaturutako laginen artean. TM-aren zabaleran behaturutako bilakaera halaber, Mössbauer espektroskopiaren bidez behatuta Γ parametroaren txikitzearekin erlaziona daiteke, Γ parametroaren aldaketa, mikroegitura-parametroen bilakaera adierazten duelarik. Horrela, ΔT -ren aldakuntza ehotzean eragindako akatsen eta barne tentsioen eboluzioarekin azaldu daiteke.

Aurretiaz ikusi izan den bezala, Heusler-en aleazio batzuetan tratamendu mekanikoen bitartez (hau da, hotzeko konformazioaren bidez) tokiko distortsioak (dislokazioek sortuak) eta akatsak sor daitezke desordena atomikorik eragin gabe [167, 168]. Ni-Mn-Sn-aren kasuan supersare dislokazioak anti-fase mugekin (APB) batera agertzen

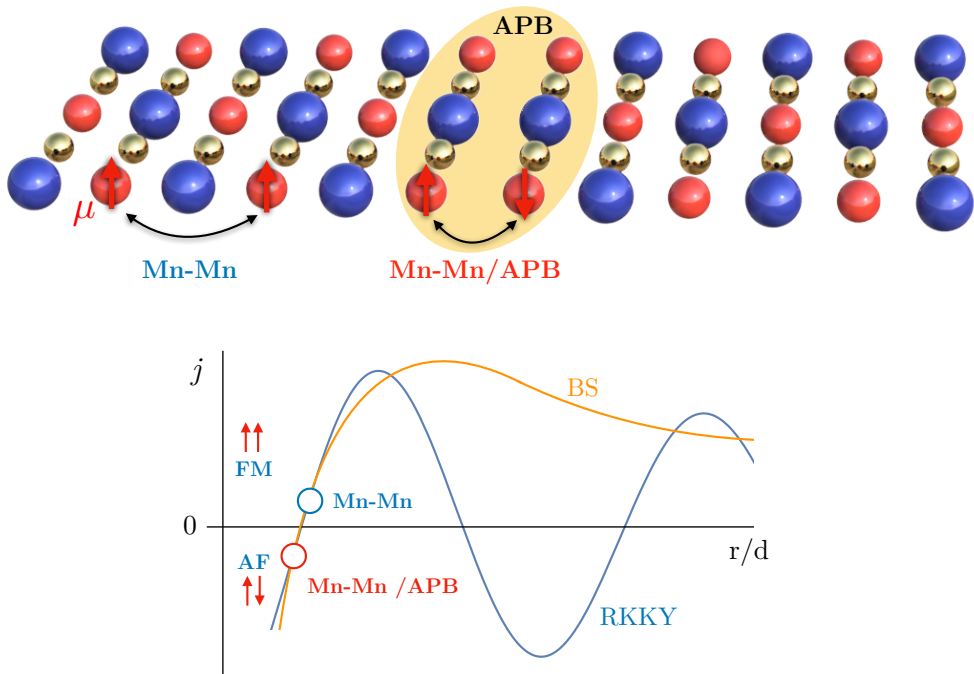


4.7 Irudia: Goian eskuin aldean, ^{119}Sn -MS neurketa esperimentalak. Hurrenez hurren, ezkerretik eskuinera eta goitik behera, EL, AN573, S673, S773 eta S873 laginen ^{119}Sn -MS espekto doituak. Neurketak 270 K-etan egin dira, $Fm\bar{3}m$ fase ferromagnetikoan.

dira [169, 170]. Gainera, APM-an mugan zehar kokaturiko Mn atomoen bigarren bizilagunen arteko elkartruke-elkarrekintza antiferromagnetikoa bihur daiteke, gainontzeko eskualdetan materiala ferromagnetikoa den bitartean [171, 172]. 4.8 Iru-dian, APB-ren irudi eskematiko bat ageri da, non Mn atomoak gorritz ageri diren. Sare perfektu batean Mn-Mn atomoak ferromagnetikoki mihizatzen diren bitartean,

Lagina	Singletea	Seikotea		Parametro-Lotuak	
	I _s	B _{hf} (T)	I _{hf} (%)	δ(mm/s)	Γ(mm/s)
EL	%31(3)	4.1(1)	%31(3)	1.53(1)	1.96(1)
S573	%18(1)	4.6(2)	%18(1)	1.48(1)	1.67(7)
S673	%15(1)	5.2(1)	%15(1)	1.48(1)	1.54(5)
S773	%6(1)	5.3(1)	%6(1)	1.48(1)	1.51(4)
S873	%1(1)	5.6(1)	%1(1)	1.48(1)	1.50(2)

4.3 Taula: ¹¹⁹Sn-MS espektroen doiketetatik lortutako B_{hf} eremu hiperfinaren balioa, osagai ez-magnetikoaren I_s intentsitatea, δ aldaketa-isomerikoa eta Γ lerro-zabalera. δ eta Γ balioak bi azpiespektroetan balio berdinak izatera behartu da.



4.8 Irudia: Anti-fase muga baten irudikapena, non APB-tan zehar kokatutako Mn atomoak antiferromagnetikoki mihiztatzen diren ([173]-tik egokitua). Azpian, Bethe-Slater (BS) eta RKKY elkartruke-elkarrekintzaren (j) kurbak ageri dira, non Mn-Mn distantziaren arabera mihiztaduraren aldaketak azaltzen diren ([174]-tik egokitua).

APB-en mugetan kokatutako Mn atomoak antiferromagnetikoki mihiztatu daitezke. Mn atomoen arteko mihiztadura RKKY elkartruke-elkarekintzek definitzen dutenez, distantzia interatomikoen aldaketek, $4a$ eta $4b$ posizioetan kokatutako Mn atomoen arteko mihiztadura aldatu dezakete.

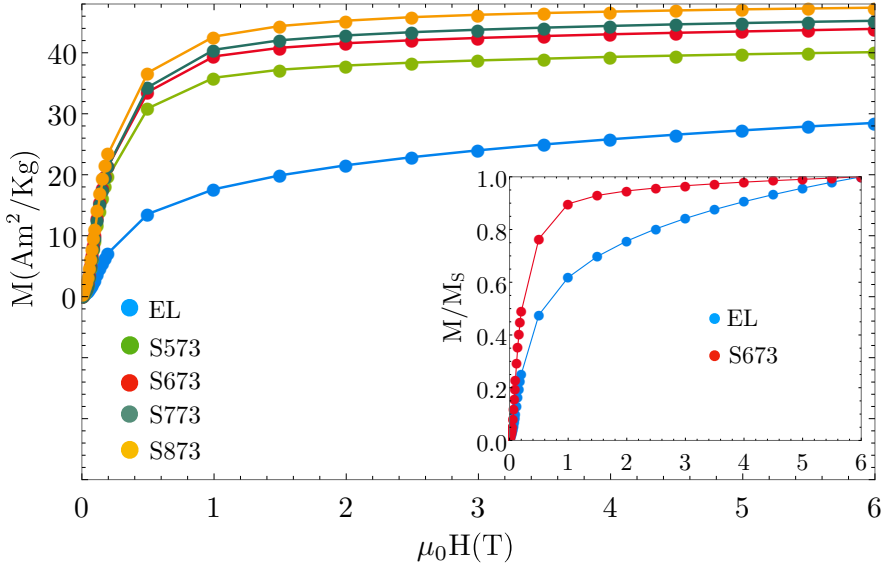
APB hauetan, Mn atomoen bigarren bizilagunak $4b$ posizioetan kokaturiko Sn atomoak izan arren, estekiometriatik kanpoko baldintzetan, Mn atomo soberakinak $4b$ posizioak betetzen dituzte (ikus 4.6 Irudia). EL-an, 4.2 Taulan zerrendatu bezala, $4a$ eta $4b$ posizioen mihizadura gehienbat antiferromagnetikoa da. Hala ere, laginak suberatu ondoren, mihizadura ferromagnetikoa berreskuratzen da. Antiferromagnetikoki mihizatutako Mn atomoen kopurua dislokazio-dentsitatearen proportzionala dela kontuan hartuz [169], dislokazioen ezabapenak APB dentsitateen beherakada bat ere suposatzen du. Horrela, antiferromagnetikoki mihizatutako Mn atomoen kopurua ere txikitu egiten da eta ondorioz elkarrekintza ferromagnetikoa berreskuratzen egiten da. Horregatik, S673 laginaren magnetizazioa handiago da EL-an neurtutakoarekin alderatuz. Gainera, 4.1 Irudian erakusten den bezala, S673 laginaren $M(H)$ magnetizazioa era hobean hurbiltzen da asetasuneko baliorantza EL-an baino.

Dislokazioen ezabapenak suberaketaren ondoriozko Γ parametroaren txikitzea eta PND gailurren estutzea azaltzen dute ere [172]. Dislokazioekin loturiko tokiko tentsioen lasaikuntzak Sn atomoen ingurunea homogeneizatzen du eta, ondorioz, Γ -ren balioa txikitzen da. 4.3 Taulan ageri den bezala, Γ -ren berreskurapenik esanguratsua lehenengo bi suberaketa-prozesuetan ematen da, 573 K eta 673 K tenperaturetara hain zuzen. Tenperatura-ordena horietan ematen diren dislokazioen deuseztapenenak beste Heusler aleazio batzuetan ere behatu izan da lehenago [167, 170]. Hala ere, ¹¹⁹Sn-MS bitartez, 4.5 Irudian ikus daiteken bezala, berreskurapen prozesuak 673 K baino tenperatura handiagoetan ere jarraitzen du, nahiz eta Γ -ren aldateta esanguratsurik ez den ikusten. Tenperatura-eskualde horretan, hutsune motako akats puntualen deuseztapenek artekarituko lukete berreskurapena [79].

Sn atomoak ez du momentu magnetiko intrintsekorik, baina hurbileko ioi magnetikoetatik (Ni-Mn-Sn aleazioaren kasuan, Mn-ak) transferituriko eremu hiperfinak eragina izan dezake nukleoan [95]. Horrela, ¹¹⁹Sn-MS espektroek, orokorrean, Sn atomoek sentitutako tokiko eremu magnetikoa islada dezakete. Hala ere, ¹¹⁹Sn-MS espektroetan behatzen den I_s osagai ez-magnetikoak (ikus 4.5 Irudia), dislokazioek eta APB-ek eragindako tokiko tentsioen ondoriozko eremu magnetikoaren gabezia adierazten du. Horrela, osagai honek APB-ren eragite-eskualdean ordena ferromagnetikoa aldatu egiten dela adierazten du, izan ere, Sn atomoen kokapenetara transferituriko eremu dipolar osoa zero da. Tenperatura handiagoetara suberatzean aldiz, dislokazio kopurua eta APB-ak deuseztatzen dira eta ondorioz I_s txikitu egiten da. Aitzitik, $4b$ posizioetako B_{hf} handitu egiten da (ikus 4.3 Taula). Izan ere, $B_{hf} \approx 27\%$ handiagoa da S673 laginean EL-ean baino; hau da, 4.1 Irudian ikus daiteken bezala, 270 K-etan behatzen den $M(T)$ -ren diferentzia zehazki balio berekoa da, %27koa ain zuzen ere. B_{hf} -ren gehikuntzak zunda atomoak somatzen duen eremu magnetikoaren sendotzea adierazten du, akatsen birkonbinazioa eta mihizadura ferromagnetikoa berreskuratzearekin zerikusia duena.

4.2.4 Ezaugarri Magnetikoa

Suberaketa-prozesuan mikroegiturak jasaten duen bilakaerak propietate magnetikoetan duen eragina aztertzeko, neurketa magnetikoak burutu dira tenperatura baxuetan.



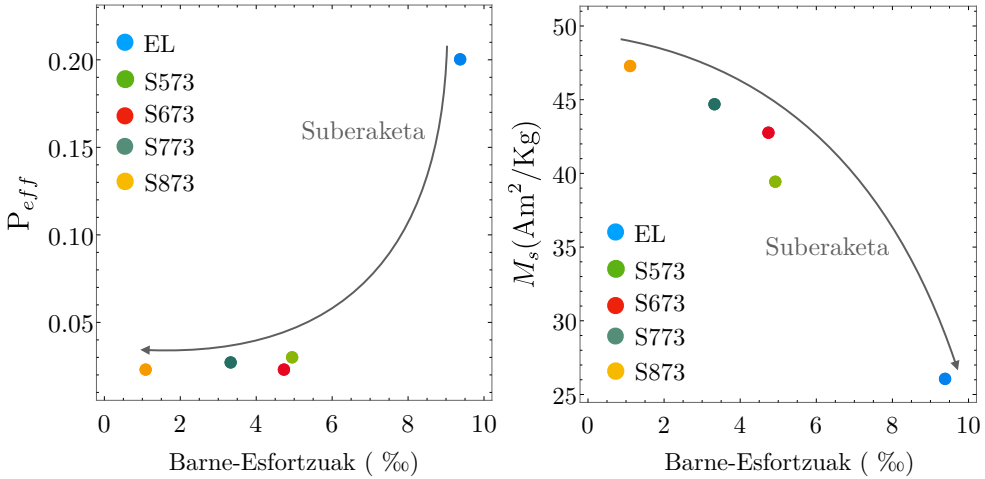
4.9 Irudia: 10 K-etara martensita fasean neurtutako $M(H)$ kurbak, EL eta suberaturako laginentzat. Irudiko txertaketak EL eta S873 laginen normalizaturako M/M_s kurbak erakusten ditu, non asetasuneranzko joeren arteko ezberdintasuna ikusten den.

Lagin guztietan 10 K-tan egindako $M(H)$ neurrak hauek 4.9 Irudian ageri dira. Kurba ezberdinak alderatzean ikusten den ezaugarriarik deigarriena da, suberaketa-tenperatura igo ahala M_s -a handitzen dela. Bestalde, lagin ezberdinen magnetizazioak erakusten duen asetasuneranzko joera ere aldatzen da. 4.9-ko txertaketan EL eta S673 laginen 10 K-tan neurtutako $M(H)$ kurba normalizatuak ageri dira, non asetasuneranzko joera ezberdinak garbi ikusten diren. Neurrak hauek, eta 4.2 Taulako balioen hildo beretik, EL eta S673 laginen momentu magnetikoen mihiztadura ezberdina iradokitzen dute, non EL-ean ekarpen antiferromagnetikoa handiagoa den. Suberaketa-tenperatura handitu ahala behatzen den mihiztadura antiferromagnetikoaren txikitzea, supersare-dislokazioen deuseztapenekin azaldu daiteke [155]. Suberaketa-tenperatura handitu ahala, supersare-dislokazio hauen (APB batetaz banaturako dislokazio bikoteekin agertzen direnak) dentsitate txikitzen da, eta ondorioz, ordena atomikoa eta mihiztadura ferromagnetikoa berreskuratzen da.

4.9 Irudiko magnetizazio-kurbak, ondorengo forma hartzen duen asetasuneranzko joeraren lege klasikoaren bidez doitu dira [175, 176];

$$M = M_s \left(1 - \frac{\alpha}{H} - \frac{\beta}{H^2} \right) + \chi H \quad (4.2)$$

non $\mu_0 H$ eremu magnetikoa den, χ suzeptibilitatea eta α eta β , laginen egiturako propietatearekin eta propietate magnetikoekin lotutako parametroak diren. Zehazki, α parametroa dislokazioek eta inklusio ez-magnetikoei sortzen duten tentsio-eremuekin dago erlazionatua [177]. Horrela, $\alpha \approx 4\pi\rho M_s P_{eff}$ bezala adierazi daiteke,



4.10 Irudia: Inklusio ez-magnetikoen frakzioaren eta asetasuneko-magnetizazioaren bilakaera barne esfortzuen funtzio.

non ρ materialaren dentsitatea eta P_{eff} inklusio ez-magnetikoen eta porositateen frakzioa diren. Doiketetatik lortutako P_{eff} eta M_s balioak 4.10 Irudian ikus daitezke barne esfortzuen funtzio.

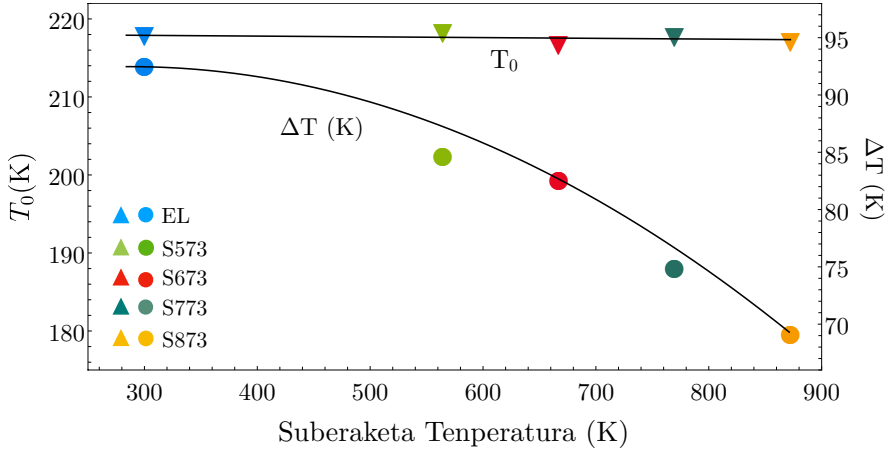
EL-aren kasurako, doiketatik ateratako inklusio ez-magnetikoen frakzioaren balioa oso handia da ($P_{eff} = 0.2$) suberatutako laginekin alderatuz. Balio horrek dislokazio eta akatsen dentsitate handia dagoela adierazten du, hauen inguru hurbilean ordena ferromagnetikoa galtzen delarik. Mihizadura magnetikoaren ahultasuna hori, asetasuneko-magnetizazioaren balio murriztetik ere ondoriozta daiteke lakin honetan, non $M_s \approx 26$ Am²/Kg den. Lehen suberaketarekin barne esfortzuak %50ean gutxitzen dira eta inklusio ez-magnetikoen dentsitateak asko txikitzen dira, $P_{eff} = 0.02$ balioraino ain zuzen ere. Ondorioz, aseatsuneko magnetizazioaren balioak gora egiten du (40 Am²/Kg). Hortik aurrerako P_{eff} eta M_s balioen aldaketa motelak adierazten du, mikroegituraren berreskuratze prozesurik garrantzitsuenaren lehen suberaketa-prozesuan ematen dela.

Horrela, maila atomikoko magnetismoaren bilakaerak zuzenean eragiten dio magnetismo makroskopikoari, baita TM-ri ere. DSC neurketek 4.1 Irudian erakusten duten bezala, TM-aren dinamika (hau da ΔT zabalera) suberaketa-tenperaturarekin aldatzen da. Bilakaera hau halaber, ¹¹⁹Sn-MS neurketetan behatutako berreskuratze prozesuarekin azaldu daiteke. Horrela, maila atomikoko magnetismoaren bilakaerak TM-ren berreskurapenaren informazio baliagarria eman dezake.

4.2.5 Transformazio Martensitikoaren eta Singletearen Arteko Erlazioa

Aurreko atalean ikusi bezala, maila atomikoko magnetismoaren berreskurapena eta magnetismo makroskopikoaren berreskurapenak erlazio zuzena dute. Horrela, tokiko

tentsio eta barne esfortzuen gutxitzeak, TM-aren zabaleraren bilakaeran eragin zuzena duela espero daiteke. 4.11 Irudian, T_0 oreka-temperaturak eta ΔT -rak suberaketa-temperaturarekiko duten mendekotasuna erakusten da.



4.11 Irudia: Suberaketa-temperaturarekiko T_0 (triangeluak) eta ΔT (zirkuluak) parametroen bilakaera.

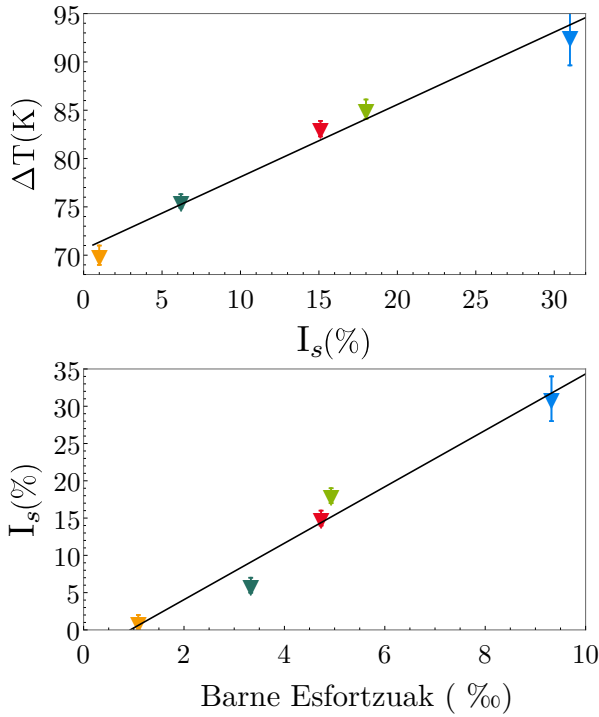
Alde batetik, austenita eta martensita faseen arteko T_0 oreka temperatura ez da suberaketa-temperaturarekiko aldatzen. T_0 balio hau, zuzeneko eta alderantzizko TM-ri dagokien temperaturen batezbesteko bezala kalkultzan da;

$$T_0 = \frac{(M_s - M_f) - (A_s - A_f)}{2} \quad (4.3)$$

Nabarmentzekoa da eskala atomikoko magnetismoaren berreskurapenak eta dislokazioen eta akatsen gutxitzeak ez diotela eragiten fase austenitikoaren eta martensitikoaren arteko T_0 oreka temperaturari. 4.11 Irudian ikus daitekenez, suberaketa-temperatura edozein izanik ere, T_0 -ren balioa berdina izaten jarraitzen du. T_0 ordena atomikoarekiko oso sentikorra den parametroa izaki [15], ikertutako laginen arteko ordena atomikoen arteko ezberdintasun eza berresten du.

Hala ere, 4.11 Irudian ikus daiteken bezala, TM-a ematen den temperatura-tartea ΔT , 92.5 K-tik 70 K-ra jaisten da EL eta S873 laginen artean. Suberatze temperatura handitzen denean, dislokazioen inguruko eskualde ez-magnetikoak gutxituz doaz eta beraz, ¹¹⁹Sn-MS-k erakusten duen I_s osagai ez-magnetikoaren intentsitatea horrekin batera gutxitzen da. Mössbauer espektroetan ageri den singletea, TM-an eragiten duten barne tentsio eta eskualde distortsionatuekin zuzenean lottuta dago. Hori dela eta, mikroegituraren berreskurapenak TM-an duen eragina zuzenean azter daiteke ¹¹⁹Sn-MS-ean ageri den osagai ez-magnetikoa behatuz.

Horri dagokionez, 4.12 Irudiaren txertaketak agerian erakusten du I_s eta ΔT -ren lotura zuzena dela. Bestalde, 4.12 Irudiak ¹¹⁹Sn-MS bidez neurtutako I_s eta barne esfortzuen arteko erlazioa zuzena dela ere erakusten du. 4.4 Irudian ikus daiteken ΔT eta barne esfortzuen arteko erlazioa kontutan hartuta, zuzenean ondoriozta daiteke



4.12 Irudia: Goiko irudiak, TM-ren temperatura-tarteak (ΔT), singletearen I_s (%) osagaiaren funtzio duen bilakaera erakusten du. Azpiko irudiak aldiz, I_s eta barne tentsioen arteko erlazioa erakusten du.

I_s -ak zuzenean kuantifikatzen duela distortsionatutako eskualdeen ekarpena. Gainera, I_s -ren desagertzea B_{hf} -ren berreskurapena ere suposatzen du (eta alderantziz), 4.1 Irudian ikus daitekeen magnetizazioaren berreskurapena azaltzen duelarik. Suberaketaren eraginez eskualde ez-magnetikoak murriztuz doazenez, ΔT -ak modu berean egiten du, eta bilakaera hau ¹¹⁹Sn-MS bitartez kuantifika daiteke.

4.3 Co-aren Dopaketaren Eragina Ni₅₀Mn₃₇Sn₁₃ Laginean: Ikerketa Konparatiboa

4.2. Atalean burututako ikerketaren ondorio nagusienetako bat ¹¹⁹Sn-MS-aren bidez neurtutako singletearen intentsitateak, tokiko tentsioen eta esfortzuek TM-ari egiten dioten ekarpena zehazteko erabili daitekela da. Izan ere, TM-aren zabaleraren eta

singletearen intentsitatearen arteko erlazioa zuzena da. Zentzu honetan aipatzekoa da $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginaren kasurako, neurketak 270 K-etan egin direla, hau da, TM-a gertatu orduko. Tenperatura hau osagai magnetikoaren eta singletearen arteko bereizmen egoki bat lortzeko aukeratu da. Bereizmen hori dela eta, posible izan da singletearen intentsitatea ondo kuantifikatzea. Gauzak honela, zentzuzkoa da pentsatzea aurreko ataleko planteamendu hori osagai magnetiko handia (B_{hf} handia) erakusten duten aleazioetan bakarrik egin daitekeela. Adibidez, beste Ni-Mn-Sn aleazio batzuetan posible da B_{hf} txiki baten ondorioz osagai magnetikoa eta ez-magnetikoa ezin bereiztea.

Testuinguru honetan, Co-aren dopaketa austenitaren magnetismoa handitzeko erabili daiteke, baita martensitaren magnetismoa txikitzeko ere. Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleazioetan Co-aren dopaketak TM-aren tenperatura jaisten duen bitartean, austenitaren T_c -a handitzen du [48]. Horren ondorioz, martensita eta austenita faseen arteko ΔM -a handitzen da, Ni-oinarridun Heusler aleazioen propietate multifuntzionalak hobetzera bidean oso puntu garrantzitsua izanik. Bi faseen arteko ΔM handiek, eremu bidez eragindako forma aldaketak erraztu [43] eta alderantzizko efektu magnetolakoriko hobeak ahalbideratzen dituzte [22, 23]. Metamagnetismo horren efektua bereziki deigarria da Ni-Mn-In-Co aleazioetan, non Co-aren dopaketari esker martensita ia PM bat lortzen den. Horren ondorioz, efektu magnetokaloriko oso handia erakusten dute aleazio hauek [27]. Ni-Mn-Sn aleazioen kasuetan halaber, ez da Ni-Mn-In aleazioetan bezain besteko izaera metamagnetikoa lortzen. Hala ere, Ni-Mn-Sn sistemek desordena atomikoarekiko erakusten duten egonkortasun handia dela eta, ziklo-termikoetan oinarritutako aplikazioetarako hautagai sendo bezala finkatzen ari dira azken urteotan [63].

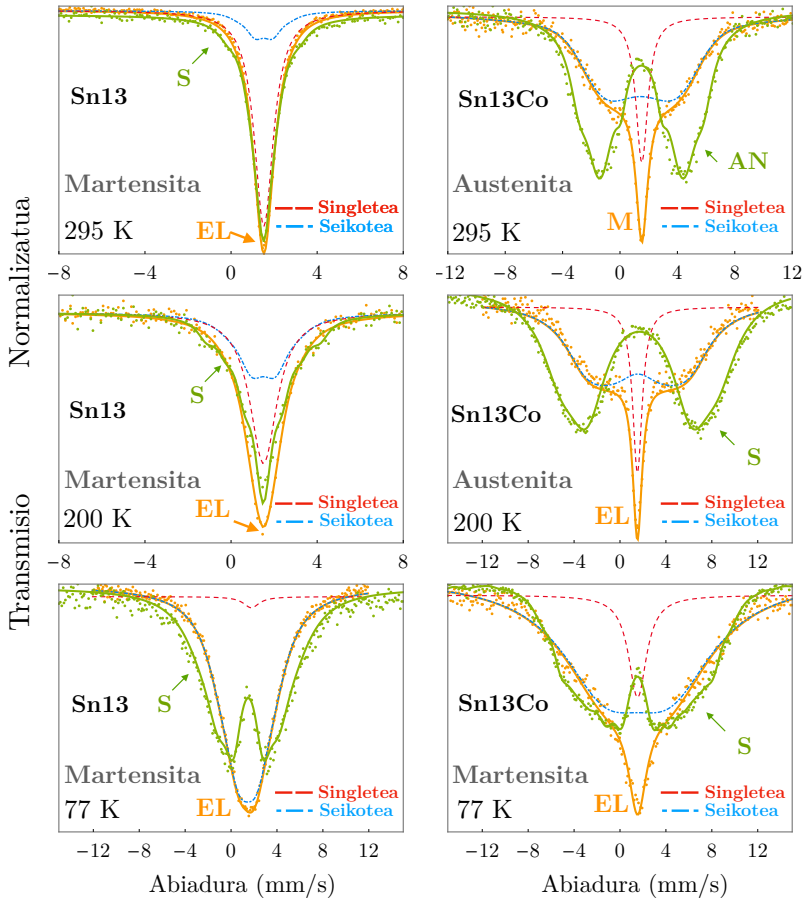
4.2. Atalean aztertutako planteamendua hedatze aldera, ikertutako Ni-Mn-Sn aleazioak beste konposizio batzuetara hedatu dira, hala nola, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ ²². Ezaugarritze magnetikoaren neurketen arabera, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren T_c eta T_{TM} -ak oso berdintsuak dira, ≈ 320 K. Lagin kuarternarioaren kasurako ($\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$), $T_{\text{TM}} = 160$ K eta $T_c = 390$ K. Bi laginen kasuetan lortutako tenperaturak bat datoz aurretik egindako lanekin [178, 179]. Konposizioaz gain, ^{119}Sn -MS bidezko ezaugarritzea martensita fasera ere hedatu da aleazio haue-
tan.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginarekin erabilitako planteamenduaren hildotik, eta tokiko tentsio eta esfortzuak sortzeko, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginak mekanikoki ehotu dira agata mortero batean. Ehotze-prozesua ^{119}Sn -MS espektroak egoera egonkor batera heldu arte luzatu da. Horren ondoren ehotako laginaren hauts-lagin bat hartu da eta 873 K-tara suberatu da bost minutuz. Atal honetan erabilitako laginak ondorengo eran izendatu dira: Sn13EL, Sn13S, Sn13CoEL eta Sn13CoS non Sn13 edo Sn13Co izenak konposizioari egiten dion erreferentzia, eta EL-ak edo S-ak aldiz, hauts-laginen egoerari. Lagin hauen egitura magnetiko eta estruktural ezberdinak aztertzeko asmoz, neurketak giro-tenperaturan (295 K), 200 K-tan eta 77 K-tan egin dira.

²²Lagin hauek sintetizatzen erabilitako prozedura, aurreko atalean $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ -aren kasurako azaldukoaren berdina da, ikus 4.1. Atala

4.3.1 ^{119}Sn -MS $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta in $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Laginetan

4.13 Irudiak ^{119}Sn -MS espektro esperimental zein doituak erakusten ditu ehotako eta suberaturako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginetan. Lehen esan bezala, espektroak 295 K, 200 K eta 77 K-tara neurtu dira. Aipatu beharrekoa da $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginarean T_{TM} -a 320 K ingurukoa izaki, neurketa denak martensita fasean eginda daudela (eta austenitaren T_c -aren azpitik). Bestalde, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginarean T_{TM} -a 160 K-koa izanik, 295 K eta 200 K-etara neurtutako espektroak austenita fasean neurtu dira, eta 77 K-ko espektroa aldiz, martensita fasean.



4.13 Irudia: 295 K, 200 K eta 77 K-etara neurtutako ^{119}Sn -MS espektro esperimental zein doituak, ehotako eta suberaturako Sn13EL, Sn13S, Sn13CoEL eta Sn13CoS laginetan. Azpiespektroak ehotako laginarean kasurako bakarrik erakusten dira.

Alde batetik, 295 K-tara neurtutako Sn13EL eta Sn13S laginek ez dute ezaugarri magnetiko argirik erakusten. Hala ere, badirudi osagai magnetiko txiki bat bereizi

daitekeela hondoan. Osagai magnetiko txiki hau nabarmenagoa egiten da tenperatura baxuagoetan, 200 K-tara neurtutako espektroan adibidez (ikus 4.13 Irudia).

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean ikusitakoa guztiz ezberdina da 4.2. Atalean $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ aleazioan ikusitakoarekin alderatuz. ^{119}Sn -MS espektroetan ez da aintzat hartzeko eraginik ikusten ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginarenean era suberatutako laginarenean. Are gehiago, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean ez da posible tokiko tentsio eta esfortzuekin erlazionatutako singletearen I_s osagaia bereiztea. Singletearen nolabaiteko bilakaera hautemangarria, 77 K-tara neurtutako Sn13EL eta Sn13S laginen artean ikus daiteke soilik, ikus 4.13 Irudia.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean neurtutako singletearen eta osagai magnetikoaren arteko bereizmen eza bi arrazoi nagusiren ondorio da. Alde batetik, eta lagin honen T_c -ren balioa kontutan hartuta (giro-tenperaturatik oso gertu), osagai magnetikoaren adierazgarritasuna tenperatura erlatiboki baxuetan ikusten da soilik. Bestalde, lagin hauen izaera metamagnetikoa dela eta, martensitaren magnetismoa oso baxua da. Horrela, ^{119}Sn -MS bidez neurtutako $\langle B_{hf} \rangle$ -a²³ askoz ere txikiagoa da $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginean neurtzen denarekin alderatuz. Horrela, singletearen eta osagai magnetikoaren arteko bereizmena egitea ez da posible izan $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean.

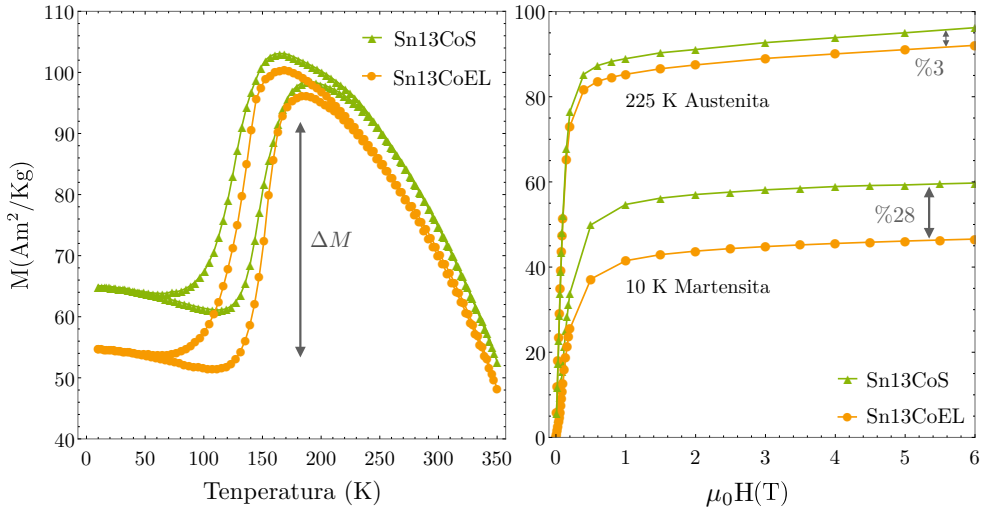
$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean bestalde, $\langle B_{hf} \rangle$ -ren balioa askoz ere handiagoa da bere kide ternarioarekin alderatuz gero. 4.13 Irudian ikusten den bezala, lagin honetan neurtutako espektro guztiek ezaugarri magnetikoak erakusten dituzte. 295 K eta 200 K-tara neurtutako Sn13CoEL laginen kasuan, disortсионatutako inguruarekin erlazionatutako singletearen osagaia erraz identifika daiteke begi hutsez. Laginak suberatu ostean, osagai ez-magnetikoaren intentsitatea guztiz ezabatzen da, eta ondorioz, espektroek osagai magnetikoa bakarrik erakusten dute. Horrela, Sn13CoEL eta Sn13CoS laginak alderatuz, barne tentsio eta esfortzuekin lotutako singletearen osagaia errez identifika daiteke lagin kuarternarioan, 4.2.3. Atalean $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ aleazioaren kasurako behatutakoarekin bat datorrelarik. Horrela, Co-aren eraginaren ondorioz, posible da singletearen osagaiaren jarraipen bat egitea.

Nahiz eta Co-arekin dopatzeak Ni-Mn-Sn laginen izaera metamagnetikoa handitu, 4.13 Irudiko espektroetan ikus daiteken bezala, 200 K tara eta 77 K-tara neurtutako Sn13CoS laginen sakabanaketa magnetikoa oso antzekoa da. Martensitaren magnetismoa austenitarena baino askoz txikiagoa dela jakinik, ^{119}Sn -MS bidez neurtutako eremu hiperfinaren balioak ere hildo beretik jarraitzea da espero beharko litzatekeena.

4.3.2 Neutroi-Difrakzio eta Neurketa Magnetikoak

$\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginarenean austenita eta martensita faseen arteko ΔM neurtzeko asmoz, neurketa magnetikoak burutu dira Sn13CoEL eta Sn13CoS laginetan. 6 T-tara neurtutako $M(T)$ kurbak 4.14 Irudian ikusi daitezke (ezker aldean). Aldiz, austenita (225 K) eta martensita (10 K) faseetan neurtutako $M(H)$ kurbak eskuin aldean ageri dira.

²³Ehotako eta suberatutako laginen ^{119}Sn -MS osagai magnetikoa eremu hiperfinen distribuzioak erabilia modelatu denez, $\langle B_{hf} \rangle$ eremu hiperfinaren batezbesteko balioaren bidez adierazi da.



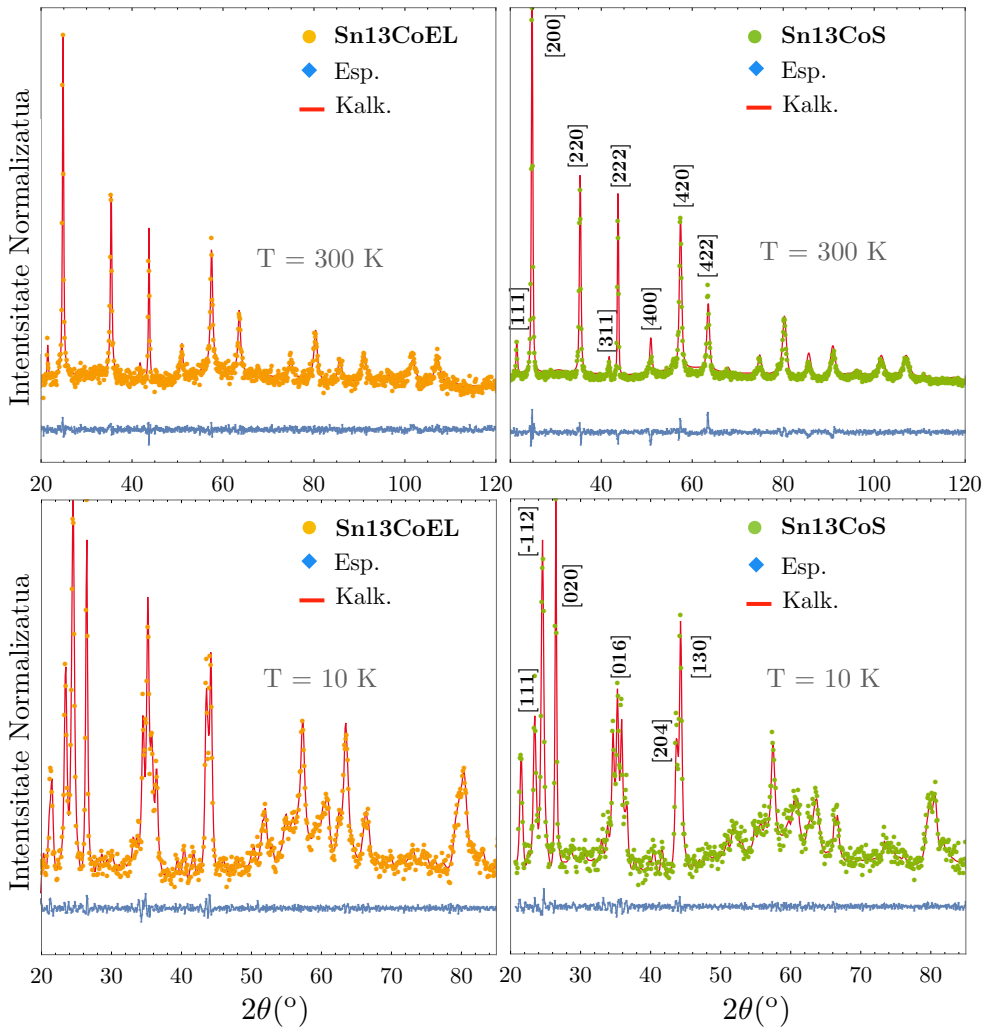
4.14 Irudia: $\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS laginentzat, 6 T-ra neurtutako $M(T)$ (FC-FH) termomagnetizazio kurbak (ezker aldean). Austenita (225 K) eta martensita (10 K) faseetan neurtutako $M(H)$ zikloak (eskuin aldean).

$\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS laginen $M(T)$ neurketek, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginarenean izatera metamagnetiko nabaria berresten dute. TM-aren azpitik, magnetismoaren balioa asko gutxitzen da austenitaren fasearekin alderatuz. TM-a FC-FH kurbek erakusten duten histeresiarekin identifika daiteke, 150 K inguruan gertatzen dena. Hala ere, $\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS laginen austenita eta martensita faseen arteko magnetizazioaren aldaketei erreparatuta, ehotako laginareneko ΔM handiagoa dela ikusten da suberaturako laginarenean baino. Joera bitxi hau, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginareneko kasuan behatutakoaren ezberdina da (ikus 6 T-tara neurtutako $M(T)$ neurketa 4.1 Irudian).

Ehotako eta suberaturako laginen arteko ΔM -ren aldaketa hau 4.14 Irudiko $M(H)$ neurketetan ere ikusten da. $\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS laginen kasurako, M_s -aren hazkundera handiagoa da martensita fasean austenita fasean baino. Izan ere $\Delta M_s^{\text{aus}}/M_s^{\text{aus}} \approx \%3$ da, eta $\Delta M_s^{\text{mart}}/M_s^{\text{mart}} \approx \%28$ da. Aurreko 4.2.3. Atalean aztertutako aleazio ternarioan gertatu ez bezala, izaera metamagnetikoa handiagoa da ehotako laginean suberaturako laginean baino. Atal horretan eztabaidatutakoaren hildo beretik, ehotako eta suberaturako $\text{Sn}_{13}\text{CoEL}$ eta Sn_{13}CoS laginen artean ikusten den ΔM -aren joera bitxi horrek, Mn atomoen mihizadura ezberdinean izan dezake jatorria. Azken hipotesi hau zehazteko, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean PND neurketak burutu dira. Esperimentu hauen espektroak 4.15 Irudian ageri dira.

PND datuen Rietveld finketaren prozesutik ateratutako momentu magnetikoen balioak 4.4 Taulan ageri dira. Alde batetik, momentu magnetikoaren ekarpenik handiena Mn atomoetatik datorrela ikus daiteke, austenita fasean $4a$ posizioetan kokatzen dena, eta martensita fasean aldiz, a , $1h$, $2n$, $2m$ posizioetan. Hala ere, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ eta $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginen kasurako, eta Sn atomoen dagokien posizio atomikoen mo-

mentu magnetikoak alderatuz gero ($4b$ eta $1b$, $1g$, $2m'$, $2n'$ posizioak), ezberdintasun esanguratsu bat ikusten da bi lagin hauen artean.



4.15 Irudia: Austenita (300 K) eta martensita (10 K) faseetan neurtutako $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginen PND difraktogramen espektroak.

Ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ laginaren kasuan, $4a$ eta $4b$ posizioen arteko mihizadura antiferromagnetikoa da austenita fasean ($-0.45\mu_B$, ikus 4.2 Taula). Lagin hau suberatu ostean, bi posizio horien arteko mihizadura magnetiko positiboa bihurtzen da ($-0.37\mu_B$) eta mihizadura ferromagnetikoa berreskuratzen da. Baina lagin kuarternarioan ez da berdina gertatzen. Nahiz eta ehotzearen ondorioz barne tentsioak eta esfortzuak sortu, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren austenita fasean, $4a$ eta $4b$ posizioen

4.3 Co-aren Dopaketaren Eragina $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ Laginean: Ikerketa Konparatiboa

Egitura	Lagina	$\mu_{4a}(\mu_B)$	$\mu_{4b}(\mu_B)$	$\mu_{8c}(\mu_B)$
$Fm\bar{3}m$	SnCo13M	3.119	1.145	0.56
Austenita	SnCo13AN	3.114	1.19	0.56
		$\mu_*(\mu_B)$	$\mu_{\ddagger}(\mu_B)$	$\mu_{\dagger}(\mu_B)$
P2/m	SnCo13M	2.47	-0.91	0.296
Martensita	SnCo13AN	2.505	-0.56	0.28

* $1a, 1h, 2n, 2m$ † $1b, 1g, 2m', 2n'$ ‡ $2j, 2k, 4o, 4o'$

4.4 Taula: Sn13CoEL eta Sn13CoS laginen PND datuen Rietveld fintzetik lortutako momentu magnetikoen balioak.

mihiztadura ferromagnetikoa da ($1.145\mu_B$, ikus 4.4 Taula). Suberaketaren ostean, mihiztadurak ferromagnetikoa izaten jarraitzen du ($1.19\mu_B$), eta gainera, momentu magnetikoaren balioak ez du aldaketa adierazgarririk jasaten. $4a$ eta $4b$ posizioen momentu magnetikoen portamolde honek, Sn13CoEL eta Sn13CoS laginen austenita fasean ikusten den M_s -ren aldaketa txikia azaltzen du (ikus 4.14 Irudiko $M(H)$ neurketak).

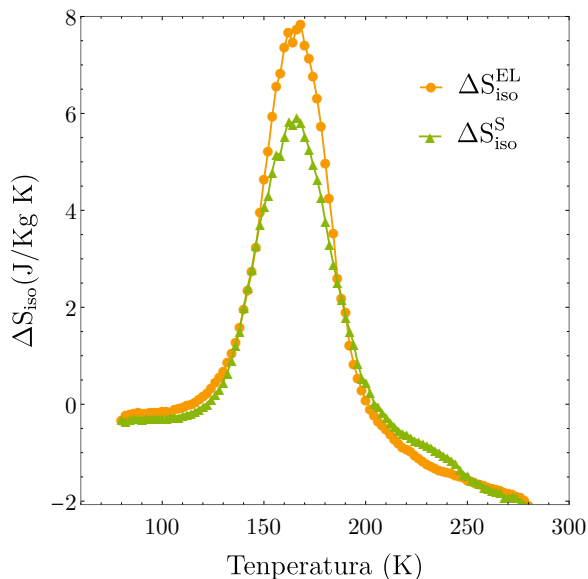
Bestalde, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren martensita faseari dagokionez, Sn atomoen posizio naturalekin lotutako momentu magnetikoaren balioa negatiboa da, bai ehotako zein suberaturako Sn13CoEL eta Sn13CoS laginentzat. 4.4 Taulan ikus daiteken bezala, Sn posizioekin lotutako momentu magnetikoaren balioa $-0.91\mu_B$ -tik $-0.56\mu_B$ baliora aldatzen da martensita fasean. Laburbilduz, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren kasuan, austenitaren magnetismoak ez du aldaketa aipagarririk jasaten, baina martensita fasean momentu magnetikoen balioak asko aldatzen dira. Horrela, 4.14 Irudiko $M(H)$ kurbek erakusten duten bezala, asetasuneko-magnetizazioaren aldaketa handiagoa da martensita fasean, austenita fasean behatzen denarena baino.

Aipatzeko da 4.2. Atalean ikusitakoaren hildo beretik, $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginean egindako PND neurketak erakusten dute ez dela sare-parametroaren balioaren eta irispide luzeko ordena atomikoaren aldaketarik gertatzen suberaketa-prozesuan zehar. Beraz, M_s -ak eta momentu magnetikoez jasaten dituzten aldaketak mikroegituraren erlazazio-prozesuen ondorio dira [64]. $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ laginaren austenita fasean, Co-aren presentziak $4a$ eta $4b$ posizioen arteko mihiztadura ferromagnetikoa izatea ahalbideratzen du, nahiz eta APM-ak, akatsak eta tokiko tentsio zein barne esfortzuak egon. Horrela, neurketa magnetikoez erakusten duten M_s -aren aldaketa txikia Mn atomoen arteko mihiztadura ferromagnetikoaren ondorio bezala uler daiteke.

Martensitaren kasuan baina, TM-an zehar gertatzen den distantzia interatomikoen aldaketen ondorioz, Mn atomoak ferromagnetikoki edo antiferromagnetikoki mihiztatzen dira. Horrela, akatsek, APB-ek edota tokiko tentsioek eragindako Mn-Mn distantzien aldaketek, Sn13CoS laginak erakusten duen ekarpen antiferromagnetikoa azaldu dezakete, non Sn13CoEL laginarekin alderatuta, akats hauen presentzia txikiagoa den.

4.3.3 Efektu Magnetokalorikoa Ni-Mn-Sn-Co Laginean

4.14 Irudian ikus daitezkeen neurketa magnetikoek adierazten duten bezala, Sn13CoEL eta Sn13CoS laginen magnetizazioaren bilakaera ezberdina da austenita eta martensita faseetan. Sn13CoEL laginak, suberaturakoaren aldean erakusten duen ΔM handiagoa dela eta, ehotako laginak propietate magnetokaloriko hobeak izan ditzake. Azken hipotesi hau argitze aldera, efektu magnetokalorikoa Sn13CoEL eta Sn13CoS laginetan ebaluatu da. Horretarako, 3.6. Atalean azaldutako prozedura jarraitu da.



4.16 Irudia: Sn13CoEL eta Sn13CoS laginetako efektu magnetokalorikoa. Egoera isotermoan, magnetikoki eragindako entropia-aldaketa 6 T-ko eremu magnetikoa aplikatuz.

Clausius-Clapeyron-en ekuazioaren arabera, TM-aren temperaturaren inguruan egonik eta eremu magnetiko bat aplikatuz, azken honek laginean TM-a eragin dezake, eta ondorioz, eremu magnetiko bidezko entropia-aldaketa ere eragin (hau da, efektu magnetokalorikoa). 3.11 ekuazioren arabera, entropia-aldaketa isotermoaren balioa, $M(T)$ neurketen ($\partial M/\partial T$) funtzioak integratuz lor daiteke. Sn13CoEL eta Sn13CoS laginei dagokien efektu magnetokalorikoa 4.16 Irudian ikusi daiteke.

Sn13CoEL eta Sn13CoS laginetan 6 T-ko eremu magnetikoren bidez lortutako balio maximoak, $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{M}} = 8 \text{ J/KgK}$ eta $\Delta S_{\text{iso}}^{\text{M}} = 6 \text{ J/KgK}$ dira, hurrenez hurren. Eraitza honek erakusten du, akatsek efektu magnetokalorikoa hobetzen lagundu dezaketela aiezio hauetan. Sn13CoEL laginean egoera isotermoan lortutako entropia-aldaketa handiagoa da suberaturako laginarekin alderatuz. Honek, ehotako laginaren entropia-aldaketa intrintsekoa handiagoa dela esan nahi du. TM-a, difusio gabeko fase-trantsizioa izanik, konfigurazio-ekarpenak nuluak dira transformazioan zehar. Horrela, TM-arekin lotutako ΔS -ak ondorengo ekarpen ezberdinez osatzen da [180]:

$$\Delta S = \Delta S_{bib} + \Delta S_M + \Delta S_E \quad (4.4)$$

non ΔS_{bib} bibrazioen ekarpena den, ΔS_M ekarpen magnetikoa eta ΔS_E eroapen-elektroien ekarpena. Eroapen-elektroien ekarpena arbuia garrantzat har daiteke, are gehiago transformazioan zehar konposizioa aldatzen ez bada [181]. Horrela, ΔS_{bib} eta ΔS_M ekarpenak dira entropia-aldaketan eragiten dutenak.

Aleazio metamagnetikoen kasuan, martensitatik austenitarako TM-an $\Delta M > 0$ da. Bestalde, ekarpen bibrazionala eta ekarpen magnetikoak positiboak eta negatiboak dira, hurrenez hurren, non ekarpen bibrazionala magnetikoarena baino handiagoa den derrigorrez. ΔS_M eta TM-an zeharreko ΔM -a elkarrekin lotuta denez, ΔS txikiago bat espero beharko litzateke ehotako laginaren kasuan. Zentzu honetan, Sn13CoEL laginean ΔS , Sn13CoS laginarenarena baino handiagoa izatea harrigarria da. Izan ere, suberaketaren eragindako mikroegituraren berreskurapena dela eta, ΔS handitu egiten da [156]. Horrela, emaitza honek ΔS_{bib} -a askoz ere handiagoa dela erakusten du Sn13CoEL laginean, Sn13CoS laginean baino. PND neurketek frogatzen duten bezala, aipatzekoa da bi laginen egitura kristalografikoa berdina dela. Horrela, suberatutako eta ehotako laginen arteko ΔS_{bib} ezberdintasunak, akatsek entropia-bibrazionalean duten eragina erakusten du. Gainera, akats hauek entropia-bibrazionalean duten eragina askoz ere esanguratsuagoa da austenita fasean martensita fasean baino.

Bukatzeko, Ni-Mn-Sn sistemen ordena atomikoaren egonkortasuna kontutan hartuz, lagin kuaternarioan lortutako emaitzek aleazio hauen propietate multifuntzionalak doitzeko beste modu bat erakusten dute. Behin konposizioa finkatuta, mikroegiturako akatsak propietate multifuntzionalak hobetzeko erabili daitezke frogatu da.

4.4 eMS Neurketak Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) Aleazioetan

Aurreko ataleko emaitzek argi erakusten dute mikroegiturako akatsek, Ni-oinarridun aleazioen propietate multifuntzionalak hobetzeko duten garrantzia. Bestalde, ^{119}Sn -MS bidez neurtutako osagai ez-magnetikoari erreparatuz, posible da akatsek, tokiko tentsio eta esfortzuek TM-an duten ekarpena zehaztea. Hala ere, Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) laginetan, ^{119}Sn da Mössbauer nukleo bakarra, eta ondorioz, 4.2 eta 4.3. Ataletan egindako azterketa ezin da Ni-Mn-In-ko sistemetara hedatu. Arazo honi aurre egiteko, igorpenezko Mössbauer neurketak (eMS) egin dira ISOLDE-n (CERN), non azergai diren laginak ioi erradiaktiboekin inplantatzen diren. Esperimentu hauek IS578 proiektuarn baitan burutu dira; *Atomic Scale Properties of Magnetic Mn-based Alloys Probed by Emission Mössbauer Spectroscopy*

Teknika honen funtsa, ioi erradioaktibo zehatz batzuk laginetan inplantatzean

datza. Horrela, laginak iturri bezala jokatzeko du igorpenezko Mössbauer neurkete-tan, xurgatzailea aldiz detektagailua delarik. Tesi honen baitan ezartutako ioi erra-dioaktiboak ^{57}Mn eta ^{119}In ioiak izan dira. Ioi horrek laginean inplantatzen direan, pikosegundu gutxiren buruan termalizatzen dira. Ondoren, ^{57}Mn kasuan adibidez, ioiak Mn atomoei dagokien posizio atomikoetan kokatzen dira [101]. Azkenik, β^- desintegrazioaren bidez (1.42 minutuko erdibizitza denbora) ^{57}Fe -ko Mössbauer ego-erara desintegratzen da. ^{119}In -aren kasurako prozesua berdina da. ^{119}In ioiaren erdibizitza denbora 2.4 minutukoa da, non β^- desintegrazio bidez, ^{119}Sn $3/2^+$ Möss-bauer egoerara transmutatzen den (ikus ?? Irudia).

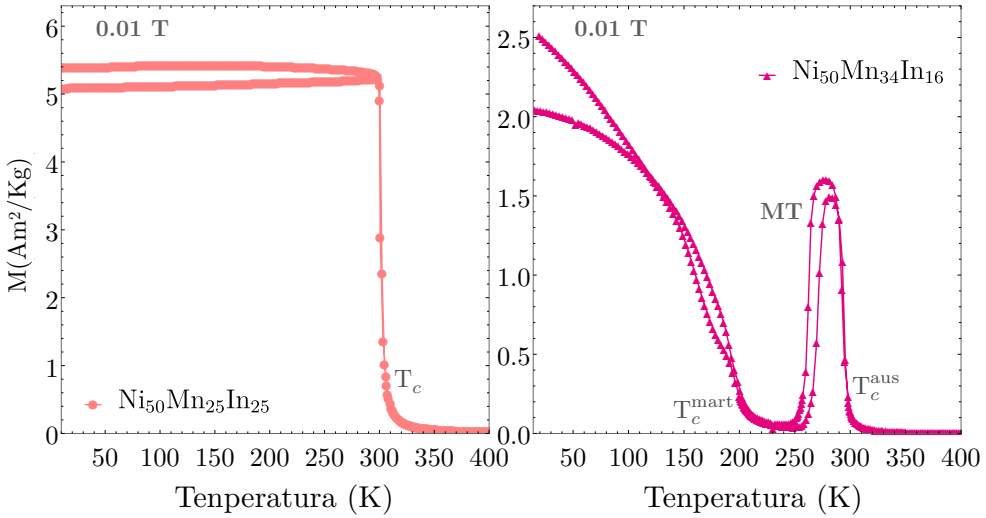
^{57}Mn eta ^{119}In ioi erradioaktiboek ezarpenak, Mn eta In posizio atomikoen eremu hiperfinuak ezaugarritzea ahalbideratzen du. Ioi-ezarpena eta eMS teknika konbi-natuz 10^{-4} at. %ko ezpurutasunak azter daitezke, materialen propietate intrintsekoen ezaugarritzea ahalbideratuz. Bestalde, desintegratutako atomoaren atze-rapen-energi-az baliatuz, akats interstizialak ere sortu eta aztertu daitezke. Ezartutako dosi baxua dela eta ($\propto 10^{12}$ ioi/cm²), ezartutako atomoak ez dira hauspeatzen.

4.4.1 ^{57}Mn eta ^{119}In Ioi-Ezarpen Ondorengo eMS Neurketak

^{57}Mn eta ^{119}In ioi erradioaktiboak ISOLDE-n sortzen dira. Horretarako, energia altuko protoiekin bonbardeatuz, UC_2 ituaren fisioa eragiten da. Laser-ionizazio hau-takor etapa baten ostean, ioi erradioaktiboak 50-60 keV-etara azeleratzen dira eta 10^8 ions/s ioi-sortak lor daitezke. Ioi erradioaktiboek ezarpena Mössbauer-ganbera batean egiten da. Ioi-sorta erradioaktiboak 30° angeluarekin inziditzen du lagina (lag-inaren azaleraren normalarekiko). Detektagailua aldiz, laginaren normalarekiko 60° -ra kokatzen da. ^{57}Fe -eMS eta ^{119}Sn -eMS neurketei dagokionez, neurketa-abiadurak $\alpha\text{-Fe}$ eta BaSnO_3 konposatuekiko ematen dira eta neurtutako espeketroak VINDA programarekin doitu dira [104].

Hasieran, eta ezarpenak eragindako eraginak ulertu ahal izateko, ^{57}Mn eta ^{119}In ioi erradioaktiboek ezarpenak $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ lagin estekiometrikokoan (erreferentzia gisa erabiliko dena) burutu dira. 4.17 Irudiko neurketa magnetikoek erakusten duten bezala, lagin honek ez du TM-rik jasaten, eta 320 K-tara ikusten den magneti-zazioaren bat-bateko jaitzierak T_c -a adierazten du. Horrela, ezarpenak propietate magnetikoetan duen eragina aztertzeke, neurketak T_c -aren goitik eta azpitik egin dira.

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ laginean burututako ^{57}Fe eta ^{119}Sn ioi-ezarpenen ondorengo eMS neurketa esperimentalak eta doiketak 4.18 Irudian ageri dira. Espeketro esperimen-talen doiketak zehatzenak osagai ez-magnetiko zabal bat erabiliz lortu dira. Espek-tro hauen ezaugarri harrigarriena, T_c -ren goitik eta azpitik neurtutako espek-troen antzekotasuna da. Alde batetik, eta austenita paramagnetiko batean egindako neurketetan espero daitekeen bezala, ^{57}Mn -z ezartutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ laginak ez du ezaugarri magnetikorik adierazten (ikus 4.18 Irudian, goiko eskuin aldeko irudia). Neurketa bera T_c -ren azpiko tenperaturetan egiten denean baina, espeketroaren forma ez da aldatzen. δ -ren eta zabaleraren aldaketa txikietatik aparte, 270 K-tara neur-tutako espeketroak ez du ezaugarri magnetikorik erakusten (ikus reffigIS:18 Irudian,



4.17 Irudia: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ (ezker aldean) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ (eskuin aldean) laginen (FC/FH) $M(T)$ kurbak.

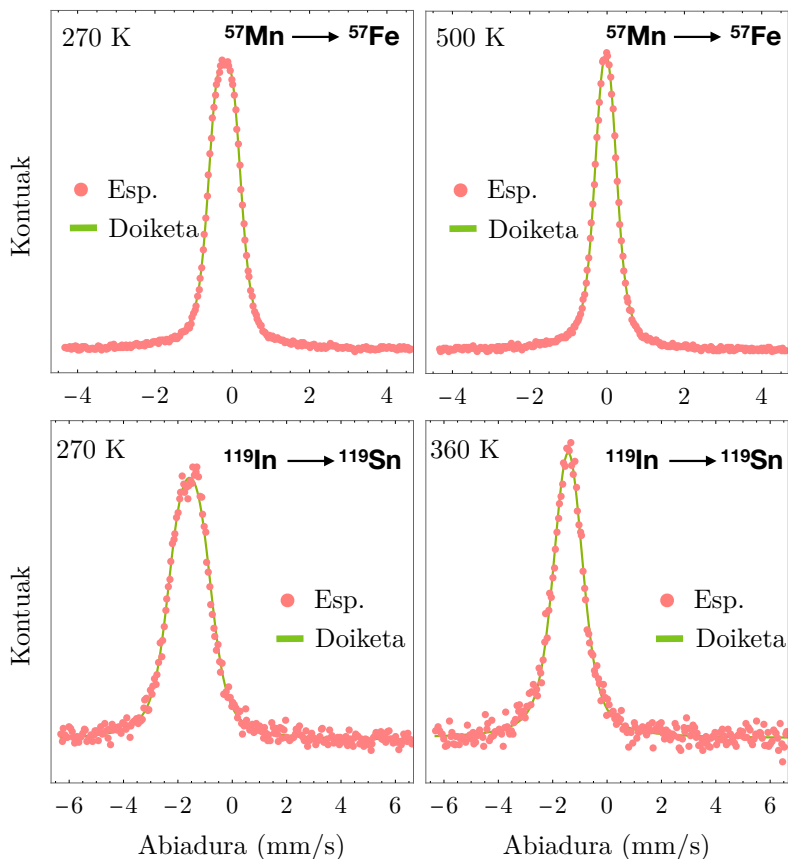
goiko ezker aldeko irudia). $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ laginaren izaera ferromagnetiko indartsuaren ondorioz, T_c -ren azpitik egindako eMS neurketek osagai magnetiko argiak erakutsi beharko litzukete.

Bestalde, 4.18 Irudiko azpiko lerroan ^{119}In -z ezarturiko $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ laginen eMS espektrak ageri dira. Hauetan ere, ^{57}Mn -ren kasuan ikusten denaren berdina gertatzen da. T_c -ren gainera eta azpitik neurtutako espektrorik ez dute ezaugarri magnetikorik erakusten. Honekin lotuta, eta 4.2.3.. Atalean ikusitako ^{119}Sn -MS neurketen hildo beretik, lagin honetan osagai magnetiko argi bat ikusi beharko litzateke.

Lagin estekiometrikoaz gain, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ lagina ere ezartu da (^{57}Mn). 4.17 Irudian ikus daitekeen bezala (eskuin aldean), lagin honek TM-a jasaten du eta egiturazko trantsizioa eta trantsizio-magnetikoak batera gertatzen dira. Izaera metamagnetikoa dela eta, $T_c^{\text{aus}} = 300 \text{ K}$ -tik behera, magnetizazioaren balioa jaitsi egiten da austenitarenarekin alderatuz. Temperatura gehiago jaitsi ahala, martensita fasearen magnetizazioa handitu egiten da $T_c^{\text{mart}} = 200 \text{ K}$ tenperaturatik aurrera. Horrela, lagin honek martensita magnetiko edo ez magnetikoaren Mn eta In posizio atomikoen propietateak aztertzea ahalbideratzen du.

^{57}Mn ioarekin ezartutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren eMS neurketen emaitzak 4.19 Irudian ageri dira²⁴. Giro-tenperaturan neurtutako espektrak gailur txiki bat erakusten du -2 mm/s -ko abiadurretan. Temperatura jaitsi ahala, espektrorik bilakaera argi bat erakusten dute, baina kasu honetan ere ez da ezaugarri magnetikorik hautematen. 4.17 Irudian ageri diren neurketa magnetikoak eta eMS neurketen tenperatura-tarteak kontutan hartuz, eMS espektrorik aldaketa magnetiko argiak ikusi beharko

²⁴ ^{119}In ioiekin ezartutako neurketen antzekotasuna dela eta, ^{57}Mn ioi-ezarpenen bidez lortutako emaitzak jorratzen dira soilik.



4.18 Irudia: ^{57}Mn ezarpen bidez (goiko lerroa) eta ^{119}In ezarpen bidez (azpiko lerroa) neurtutako ^{57}Fe eta ^{119}Sn eMS neurketak $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ laginean.

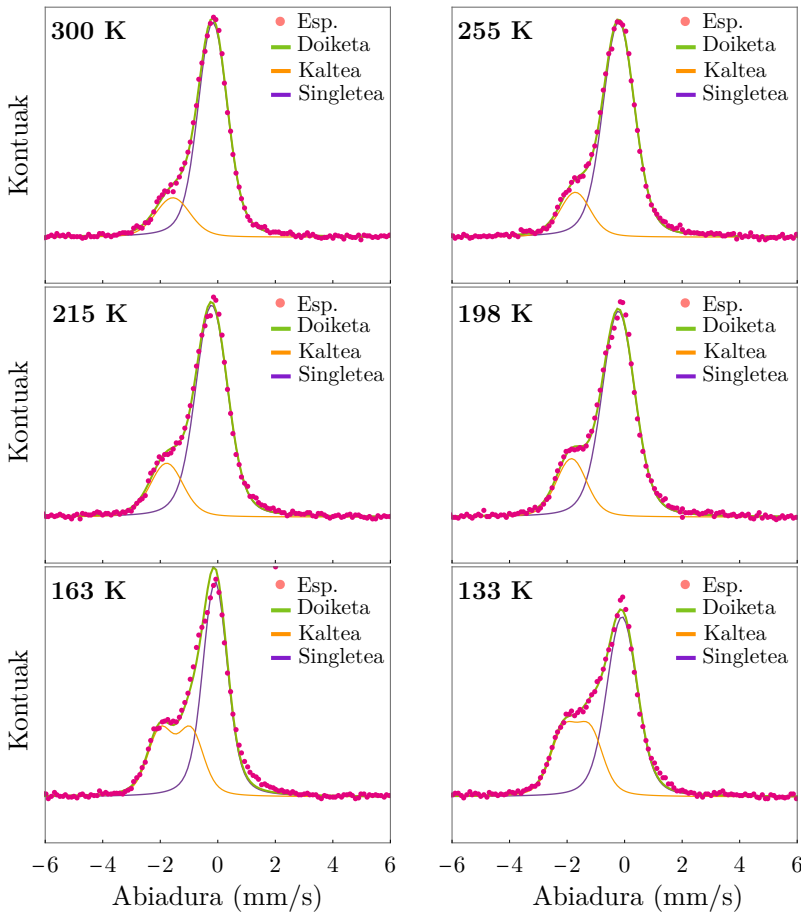
lirateke.

Laburbilduz, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{In}_{25}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginetan burututako ^{57}Fe -eMS eta ^{119}Sn -eMS neurketek ez dute inolako ezaugarri magnetikorik erakusten, jakina de-nean lagin hauek magnetikoak direla. Emaitza hauek azalarazten dutena da ^{57}Fe eta ^{119}Sn zunda-atomoak ez direla posizio magnetikoetan kokatzen. Testuinguru honetan, Khovaylo *et al.*-ek [182] frogatu zuten Fe zunda-atomoak desdoblamendu magnetikoak erakusten zituela, Mn eta In atomoen posizioetan egonik ere. Bestalde, Ni posizioei dagokionez, Rayar *et al.*-ek [183] ere berdina frogatu zuten. Horrela, suposatzekoa da ^{57}Fe eta ^{119}Sn zunda-atomoek ez dutela posizio atomiko horietan bukatzen.

Horrela, posible da zunda-atomoak posizio interstizialetan kokatzea. ^{57}Fe eta ^{119}Sn atomo interstizialak ezarpenaren zuzenezko prozesu bezala sortu ahal dira, edota ^{57}Mn eta ^{119}In ioien β^- desintegrazioaren atzerapen-energiaren ondorioz. Adibidez,

^{57}Mn ioi erradiaktiboaren desintegrazioa, ^{57}Fe nukleoak 40 eV-ko atzerapen-energia izaten du eta posible da posizio interstizialetan bukatzea.

Azkenik, zunda-atomoek ezaugarri magnetiko argirik ez erakustea, ezarpenak eragindako kaltearen ondorio ere izan daiteke. Kalte hau dela eta, zunda-atomoak ingurune amorfo batez inguratuta egon daitezke. Posible da kristal-sareak energia nahikorik ez izatea ezarpenak eragindako kaltea berreskuratu ahal izateko. Horrela, ezarpenak eragindako kaltearen ondorioz zunda-atomoak somatzen duen inguru amorfoak, 4.18 eta 4.19 Irudian ikusitako espektroak azalduko lituzke. Inplantazio-kalte honek eMS espektroetan duen eraginaren azterketa aurreko ikerketa batzuetan egin izan da [98, 101].



4.19 Irudia: 133 - 300 K temperatura-tartean neurtutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginaren ^{57}Fe -eMS espektroak. Ezarpenak eragindako kaltea giro-temperaturan ikus daiteke, eta temperatura jaitsi ahala, bere ekarpena handiagoa egiten da.

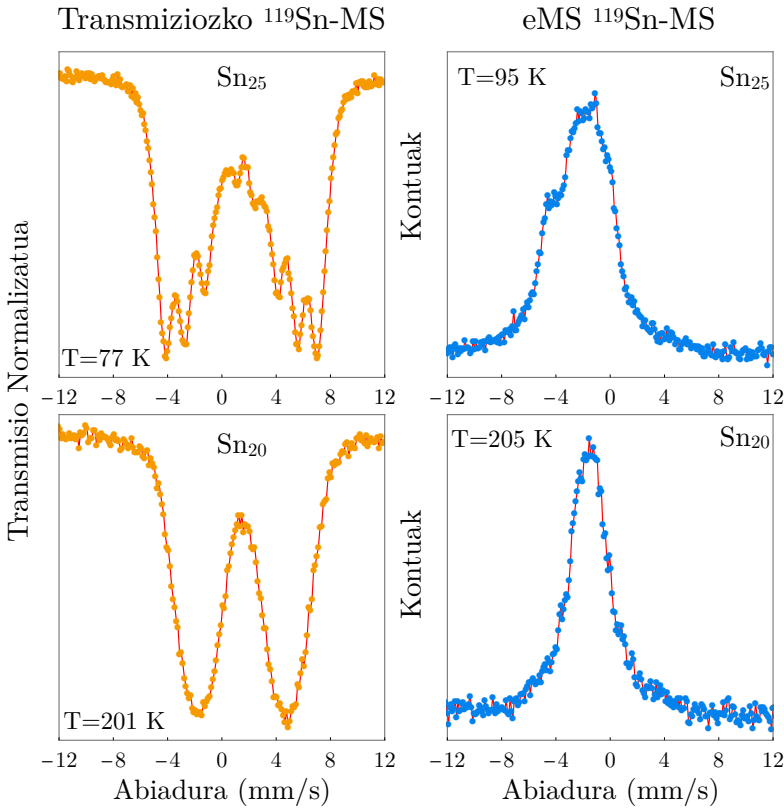
Ezarpen-kaltearen osagaiak temperaturarekiko mendekotasun handia erakusten du. Aurreko ikerketek iradokitzen duten bezala, osagai hau bikote asimetriko baten modura modelatu daiteke Mössbauer espektroetan. Osagai honek, aldaketa-isomeriko eta elkarrekintza-kuadrupolar ezberdina duten ingurune amorfo ezberdinen ekarpena hartzen du kontutan [98]. Izan ere, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ laginean -2 mm/s abiaduren inguruan ageri den gailur hori ezarpenak eragindako kalteari atxekitu dakioke, neurtutako espektroen doiketa on bat lortzen delarik (ikus 4.19 Irudia). Espero bezala, osagai honen intentsitatea handituz doa temperatura jaitsi ahala. Temperatura baxuetan, sareak ez du energia nahikorik Ezarpenaren bidez eragindako kaltea berreskuratzeke, eta osagai honen ekarpena %17tik %40ra hazten da 300 K -tik 133 K -etara jaistean. Aipatzeko da ere osagai hau giro-temperaturan ere ikus daitekela. Beraz, Ezarpen-kaltea ekiditzeko, ezarpenak eta neurketak kalte honen kristalizazioa edota berreskurapena ahalbideratuko duen tenperaturetara egin behar dira.

Ioien ezarpenak aztertutako aleazioen propietate magnetikoetan duten eragina, 4.20 Irudian ageri den transmisiozko eta igorpenezko Mössbauer neurketen alderaketarekin berresten da. 77 K -tan neurtutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ laginaren transmisiozko ^{119}Sn -MS espektroak erakusten duen bezala, austenita fasearen izaera ferromagnetikoarekin bat datorren seikotea (osagai magnetikoa) bereizten da. ^{119}In ezartutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ laginean aldiz (igorpenezko Mössbauerra), ez da osagai magnetikorik ikusten, nahiz eta bietan Sn elementuaren Mössbauer espektroskopoiaren neurketak diren. eMS bidez neurtutako espektroak singlete baten antza handiagoa daukate seikote batena baino, eta hauetan ez transmisiozko neurketek erakusten duten osagai magnetikorik ikusten.

Ezartutako laginen espektroen forma, 4.2.3. Atalean lortutako emaitzekin azaldu daiteke. Izan ere, Ni-Mn-Sn sistemetan maila atomikoko magnetismoa oso sentikorra dela ikusi da tokiko tentsio, barne esfortzu eta akatsekiko. Desordenatutako laginetan, Mössbauer espektroek singlete erako forma erakusten dute, eta osagai horren intentsitatea ingurune desordenatuarekin erlazionatzen da. Ezarturiko laginetan eragiten den kalteak, 4.2.3. Atalean ehotzearen bidez lortutako desordenaren ondorio berdinak ditu. Ezarpenean eragindako tokiko tentsioek eta esfortzuek zunda atomoaren inguruko ordena magnetikoa suntsitzen dute. Horren ondorioz, ^{57}Fe eta ^{119}Sn Mössbauer espektroetan, desordenatutako eremuekin erlazionatutako osagai ez-magnetikoaren ekarpena nagusitzen da.

4.4.2 Etorkizuneko Erronkak

4.2.3. Ataleko ondorien hildo beretik, eMS neurketek erakusten dutena da, Ezarpenaren ondorioz eragiten diren tokiko tentsio eta esfortzuek (Ezarpen-kaltea) maila atomikoko magnetismoa suntsitzen dutela. Horrela, eta Ezarpenarekin erlazionatutako kaltea gutxitzeko, lagin hauek suberatu egin behar dira. Ezarpenaren osteko suberaketa eta tratamendu termikoen bidez, zunda atomoaren inguruko distortsioa berreskuratu daiteke. ISOLDE-n burututako tenplaketa esperimntuen atariko emaitzek erakusten duten bezala, temperatura altuan ezartutako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ laginak nitrogeno likidora tenplatzen direnean osagai magnetiko handiago bat neurtzen da. Ezartu-



4.20 Irudia: eMS neurketen eta transmiziozko ^{119}Sn -MS neurketen alderaketa, $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ laginetan. Ioi-ezarpenak eragindako kalteak eragin adierazgarria du aleazio hauen egituazko propietateetan eta propietate magnetikoetan.

tako tenperatura altuetan, kaltearen berreskurapena ia bat-batekoa da, eta ondorioz, zunda atomoaren ingurunea askoz ere homogeenagoa da. Hala ere, ezarturiko ^{57}Mn eta ^{119}In ioien erdibizitza-denbora laburra dela eta (1.42 eta 2.4 minutu, hurrenez hurren), ioi-ezarpen osteko suberaketak egitea ez da posible, minutu gutxiren buruan laginen aktibitatea ia nulua bihurtzen delako.

Arazo hau bizidena-luzeko ioi erradioaktiboen ezarpenak eginez konpondu daiteke, hala nola, ^{119m}Sn eta ^{57}Co ioiekin. Nukleo hauen erdibizitza denbora 293 eta 271 eguneko dira, hurrenez hurren. Horren ondorioz, posible da ioi-ezarpen osteko suberaketak burutzeko, laginaren aktibitatearen galera adierazgarririk izan gabe. ^{119m}Sn ioiekin ezartutako Ni-Mn-Sn laginetatik ateratako behin-behineko ondorioek ikuspuntu honen baliagarritasuna frogatzen dute.

5

Hutsuneak Ni-Mn-Z eta Ni-Fe-Ga Aleazioetan

Ni-oinarridun Heusler aleazioen tenperatura bereizgarriak (T_{TM} eta T_c), aleazioen irispide luzeko ordena atomikoaren mendekotasun handia erakusten dute. 1.4.1 Atalean eztabaidatu den bezala, tenplaketa eta tratamendu termikoek eragindako $L2_1$ ordena-atomikoaren aldaketek T_{TM} -aren 100 K-etako aldaketak eragin ditzateke. Ni-oinarridun Heusler aleazioen T_{TM} eta T_c temperaturek suberaketa-temperaturekiko erakusten duten mendekotasuna, irispide luzeko ordena atomikoaren berreskurapenarekin dago erlazionatuta [49]. Ordenamendu prozesu hau difusio bidez ematen da, eta prozesu hau ahalbideratzen duen mekanismorik garrantzitsuena hutsuneen difusioa da [184]. Hutsuneak difusioaren artekari izanik, hauen bilakaerak ordenamendu-prozesua baldintzatzen dute, eta ondorioz, aleazioen tenperatura bereizgarriak ere.

Testuinguru honetan, ikerketa askok azpimarratu dute, hutsuneek, Ni-oinarridun Heusler aleazioen propietate magnetiko zein TM-an duten berebiziko garrantzia. Izan ere, Zhang *et al.*-ek [185], zinta-formako Ni-Mn-Sn aleazioetan behatutako entropia-aldaketa magnetikoa, hutsuneen deuseztapenak eragindako ordena atomikoaren berreskurapenarekin erlazionatu dute. Bestalde, Zhenni *et al.*-ek [186] eta Kustov *et al.*-ek [187, 188], hutsuneek TM-aren harrapatzean duten garrantzia azpimarratzen dute.

Sánchez-Alarcos [76] *et al.*-ek eta Santamarta *et al.*-ek [189] aldiz, Ni-Mn-Ga eta Ni-Fe-Ga aleazioetan behatutako T_c eta T_{TM} -ren aldaketak hutsuneen kontzentrazio-aldaketekin erlazionatzen dute, hurrenez hurren. Berriki argitaraturako lan batean, Hedayati *et al.*-ek [190], Sn atomoen hutsuneen bidez TM-aren tenperatura 80 K-etan aldatu daitekela iradokitzen dute Ni-Mn-Sn aleazioetan. Hala ere, aurreko lan guzti hauetan ez da hutsuneen froga esperimentalik aurkeztu.

Izan ere, hutsuneei Ni-oinarridun aleazioen TM-an eta propietate magnetikoetan izan dezaketeen eraginaren azterketa, ikuspuntu teorikotik soilik aztertu izan da orain arte. Adibidez, Bai *et al.*-ek [191, 192, 193] eta Kulkova *et al.*-ek [194, 195], hainbat Ni-oinarridun Heusler aleazioen hutsuneen eta antikokapen erako akatsen formazio-energiak kalkulatu dituzte. Lan berriago batzuetan, Kosogor *et al.*-ek [196] Monte Carlo simulazioen bitartez, eta Wang *et al.*-ek [197] oinarrizko printzioetatik hasita, hutsuneen kontzentrazioa (C_v) ordenamendu-prozesuekin eta T_{TM} -ren aldaketarekin erlazionatzen dute. Bestalde, Tehrani *et al.*-ek [198], hutsuneei T_{TM} -an izan dezaketeen eragina adierazten dute ere. Nahiz eta ikerketa askok hutsuneei TM-an izan dezaketen eraginaz hitz egiten duten, hutsuneei erlazionatutako ikerketa esperimental oso gutxi aurki daitezke. Hau horrela izatearen arrazoi nagusia hutsuneen hautematearen zailtasuna da.

Ni-oinarridun aleazioen hutsuneen inguruan orain arte burutu den ikerketarik sakonena, Merida *et al.*-ek [79, 80] burutu dute Ni-Mn-Ga laginean. Positroi-deuseztapen bizidengaren espektroskopioaren bidez (PALS), Ni-Mn-Ga aleazioen C_v -a ezaugarritu dute. Konposizio ezberdinetarako, hutsuneen kontzentrazioa eta hauen migrazio-energia zein formazio-energiak aldatu egiten direla ere ikusi dute. Bestalde, tenplaketa eta suberaketa-tratamenduen konbinazio egokiarekin, hutsuneen kontzentrazioa 2000 - 10 ppm bitartean alda daitekela erakutsi dute ere [79]. Lan hauek, Ni-oinarridun Heusler aleazioen hutsuneen ezaugarritzerako, PALS teknikaren egokitasuna berresten dute. Izan ere, teknika hau hamarkada askotan zehar erabili izan da metalen akatsen ezaugarritzerako [105]. Positroien bizidengaren, aztertutako laginaren dentsitate elektronikoen mendekoa da. Kristal-egituraren akatsek eta hutsuneei maila atomikoko dentsitate elektronikoa aldatzen dute, eta positroi bat bertan harrapatuta gelditu ezker, positroien bizidengaren aldatu egiten da. Horrela, positroi-bizidengorak neurtuz, hutsuneen inguruko informazioa lortu daiteke.

Atal honetan, Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-Ga sistemen hutsuneei aztertzen dira PALS teknikaren bidez. Ni-Fe-Ga aleazioaren kasuan gainera, C_v -aren eta T_{TM} -aren arteko elazioa ere aztertzen da. Neurketa esperimental guztiak Dentsitate-Funtzionalaren Teorian (DFT) oinarritutako kalkulu teorikoekin alderatzen dira. Gainera, positroien presentziak eragiten duen dentsitate elektronikoen hazkundea modelizatzen duen gehikuntza-faktorearen parametrizazio ezberdinak ere aztertu dira. Zehazki, bost parametrizazio ezberdin aztertu dira Ni-Mn-In, Ni-Mn-Sn, eta Ni-Fe-Ga aleazioetan.

Atal honetan ikusiko den bezala, neurketa esperimentalak hobekien aurreratu dituen gehikuntza-faktorearen parametrizazio egokiena Boronski-Niemenen-en parametrizazioa da. Parametrizazio honen balioak eta emaitza esperimentalak batuz, aztertutako aleazioetan ageri den hutsune mota, Ni hutsunea (V_{Ni}) dela frogatzen da. Are gehi-

ago, literaturako Ni-Mn-Ga PALS emaitza esperimentalaz [79, 80] baliatuz, eztabaida Ni-Mn-Ga sistemetara ere hedatzen da. Ni-Mn-Ga aleazioetan gertatu ez bezala, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleazioek oso C_v altuak erakusten dituzte. Gainera, hutsuneen kontzentrazioa ez da Ni-Mn-Ga aleazioetan bezain errez aldatzen eta tratamendu termikoen eragina ez da horren adierazgarria alezio hauetan. Ni-Fe-Ga aleazioaren kasuan baina, ΔT_{TM} -ren eta hutsuneen bilakaeraren arteko erlazioa zuzena dela ikusten da. Tenplaketa eta suberaketa-tratamenduak erabiliz, TM-ak jasaten duen aldaketa (50 K-erainokoa) hutsuneen kontzentrazioarekin erlazionatzen da zuzenean. Bestalde, B2 edo $L2_1$ fasetik tenplatutako Ni-Fe-Ga laginen hutsune-kontzentrazioaren dinamikak ezberdinak direla frogatzen da. Emaitza hauek, T_{TM} -aren doikuntzan hutsuneek duten garrantzia frogatzen dute.

5.1 Kalkulu Teorikoak: Elektroi-Positroi DFT Teoria

PALS neurketa esperimentalen interpretazioa errezteko, positroi-bizidengoren kalkulu teorikoak burutu dira. Elektroi-positroi kalkulu hauek DFT teorian oinarritzen direnez, hurrengo ataletan DFT teoriaren oinarrian dauden printzipioak azaltzen dira.

5.1.1 Printzipio Bariasionala

Metodo bariasionala, aztergai den sistema deskribatzen duen magnitude bereizgarri baten minimizazioan edo maximizazioan datza. Horretarako, funtzio parametrizatua erabiltzen dira. Mekanika kuantikoaren baitan, oinarritzko egoeraren autofuntzio eta autobektoreak metodo honen bidez kalkula daitezke. Hasierako proba-funtzio parametrizatu batetik hasita, parametro horien balioa operazio matematiko ezberdin batzuek aldatzen da. Prozedura honen helburua sistema kuantikoa deskribatzen duen magnetiduen itzarotako balioak minimizatzea da.

Demagaun $\hat{\mathcal{H}}$ Hamiltondar bati dagozkion oinarritzko egoeraren energiak eta uhin-funtzioak ezin direla analitikoki ebatzi. Hala ere, oinarritzko egoeraren uhin-funtzioaren parametrizazio onargarri bat defini daiteke, adibidez, $|\hat{0}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)\rangle$, non $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ uhin-funtzio parametrizatuaren parametro ezezagunak diren. Horrela, metodo bariasionalean ondorengo adierazpena,

$$\bar{E} = \langle \hat{0}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) | \hat{\mathcal{H}} | \hat{0}(\lambda_1, \dots, \lambda_n) \rangle \quad (5.1)$$

$\lambda_1, \dots, \lambda_n$ parametroekiko minimizatzen da, beraz,

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial \bar{E}}{\partial \lambda_2} = \dots = 0. \quad (5.2)$$

Oinarrizko egoerari dagokion uhin-funtzioa, minimizazio-prozesutik kalkulatu-tako $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ balioak erabiliz lortzen da²⁵. Aipatu beharra dago, hala ere, metodo barietatearen bidez lortutako oinarrizko egoeraren energia beti izango dela benetako sistemari dagokiona baino handiagoa. Kasurik onenean, hau da, proba-funtzioa sistema definitzen duen benetako funtzioa denean, lortutako emaitza oinarrizko egoerari dagokionaren berdina izango da. Definizioz, sistema bat $\hat{\mathcal{H}}$ Hamiltondarraren bidez deskribatzen bada, oinarrizko egoera energia minimoari dagokion egoera da;

$$\hat{\mathcal{H}}|0\rangle = E_0|0\rangle. \quad (5.3)$$

Egoera kitzikatuak aldiz, energia handiagoa dute

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad E_n > E_0. \quad (5.4)$$

Hasierako $|\hat{0}\rangle$ proba-funtzioa orokorrean benetako $|0\rangle$ uhin-funtzioaren ezberdina dela kontutan izanik, proba-funtzio hori, $\hat{\mathcal{H}}$ Hamiltondarraren uhin-funtzioen konbinazio lineal bezala adierazi daiteke

$$|\hat{0}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle \langle n|\hat{0}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |n\rangle. \quad (5.5)$$

Proba-funtzioa sistema kuantikoaren oinarrizko egoera definitzen duen benetako uhin-funtzioaren berdina denean, $c_n = 0$ dira, eta ondorioz, $c_0 = 1$. Kasu horretan energiaren itzarotako balioa,

$$\langle \hat{0}|\hat{H}|\hat{0}\rangle = |c_0|^2 E_0 + \sum_{n \neq 0} |c_n|^2 E_n \geq E_0 \quad (5.6)$$

da. Frogapen honetan ikusten den bezala, oinarrizko energiaren balioa inoiz ezin da gutxietsi. Beraz, ezinezkoa da metodo barietatearen bidez sistemaren oinarrizko egoerari dagokion E_0 energia baino balio txikiagoak lortzea.

5.1.2 Dentsitate-Funtzionalaren Teoria, DFT

Dentsitate-funtzionalaren teoria, materiaren egitura elektronikoa simulatzeko hurbilketa-metodo bat da, aurreko atalean azaldutako metodo barietatearen oinarrituta dagoena. DFT teorian baina, atomo multielektroniko, konposatu eta molekulen oinarrizko egoerak, dentsitate elektronikoen mendekoa den energia funtzionala minimizatuz lortzen dira. DFT teorian, aztergai den sistema ezaugarritzen duten magnitudeak funtzionalak dira, hau da, beste funtzio baten menepokotasuna duten funtzioak. Kasu honetan, mendeko funtzio hori $n(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoa da. DFT teoria, Hohenberg-Kohn-en bi teoremetan [199] oinarritzen da.

²⁵Hasierako proba-funtzioa benetako uhin-funtzioaren adierazpena hurbildu ahala, lortutako emaitzak are eta zehatzagoak izango dira.

Teorema 5.1. (I. Hohenberg-Kohn Theorem)

$V_{ext}(\mathbf{r})$ potentzialaren eraginpean higitzen den edozein elkarrekintzadun partikula-sistemarentzat, $n(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoa bakarra da. Beste era batera esanda, $V_{ext}(\mathbf{r})$ potentziala dentsitate elektronikoaren funtzionala da soilik.

Teorema 5.2. (II. Hohenberg-Kohn Theorem) $n(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren funtzionala den $E[n]$ funtzional unibertsal eta orokor bat defini daiteke, non oinarritzko egoera, $E[n]$ funtzional horren minimo absolutua den.

I. Hohenberg-Kohn-en Teorema-ren arabera, bi sistema ezberdinek $n(\mathbf{r})$ berdina badute, orduan bi sistema horien potentziala berdina izan behar da (edota konstante batean bereizi behar dira soilik). Bestalde, *II. Hohenberg-Kohn-en Teorem*-aren arabera, oinarritzko egoerari dagokion energia, dentsitate elektronikoaren funtzional gisa adierazi daiteke.

DFT teorian, hasierako proba-funtzioaren parametroak minimizatzen dira oinarritzko egoeraren energia lortzeko. Ondoren, $E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ energia funtzionala definitu eta minimizatzen da. Funtzio hau $n(\mathbf{r})$ -rekiko minimizatzen da. Metodologia honegatik da DFT teoria horren indartsua. Beste teknika batzuetan ez bezala (adibidez Hartree-Fock), non minimizazioa $3N$ -dun espazio batean egin behar den, DFT teorian, oinarritzko egoera $E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ minimizatuz lortzen da.

5.1.3 Kohn-Sham Ekuazioak

Kohn-Sham formalismoan [200], elkarrekintza guztiak kontutan hartzen dituen potentziala, $V_{ks}(\mathbf{r})$ potentzial idealizatu batekin ordezkutzen da. Potentzial berri hone-tan, elektroiak beraien arteko elkarrekintzarik gabe mugitzen dira, eta hauen bilakaera potentzial horrek zehazten du. Hartree-Fock formalismoan $V_H(\mathbf{r})$ potentzialak elektroiaren arteko elkarrekintza guztiak hartzen dituen kontutan, elektroiak $V_H(\mathbf{r})$ potentzialaren pean aske mugitzen direla kontsidera daiteke. DFT-ren ikuspuntua Hartree-Fock-enaren berdina da. Horrela, $V(\mathbf{r})$ potentziadun sistema batean printzipio bariatzionalak ondorego forma dauka.

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E_0 \quad (5.7)$$

non $\tilde{n}(\mathbf{r})$ eta $T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ oinarritzko egoerari dagokion dentsitate elektronikoa eta elektroiaren energia zinetikoak diren (elektroi-elektroi interakziorik gabeko sistema). *II. Hohenberg-Kohn Theorem*-aren arabera, oinarritzko egoerari dagokion energia, energia-funtzionala minimizatuz lortzen da. Minimizazio hau Lagrangeren biderkatzaile metodoa erabilia egiten da [201]

$$\delta E_v[\tilde{n}] = \int \delta\tilde{n}(\mathbf{r}) \left(V(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\tilde{n}(\mathbf{r})} T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}=n} - \epsilon \right) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.8)$$

non ϵ Lagrangere biderkatzailea den. Horrekin N elektroi-kopurua konstante mantentzen dela ziurtatzen da. Elektroiak $V(\mathbf{r})$ potentzialaren eraginpean aske

higitzen direnez, oinarrizko egoera ondorengo Schrödinger-en ekuazioa askatuz lor daiteke,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] |\Phi_i(r)\rangle = \epsilon_i |\Phi_i(r)\rangle. \quad (5.9)$$

Hala ere potentzial honek ez du elektroi-elektroi elkarrekintza-energia kontutan hartzen. Kohn-Sham formalismoan elkarrekintza-energia hori $F[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ funtzionalaren bitartez hartzen da kontutan. Horrela, funtzional hau ondorengo eran definitzen da.

$$F[n(r)] = T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')\tilde{n}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (5.10)$$

Lehen osagaiak elektroi askeen energia zinetikoa adierazten du, eta bigarrenak elektroi-elektroi elkarrekintzak kontutan hartzen dituen da [201]. Azken hau elkarrekintza elektrostatoiko klasikoari dagokion Hartree energia bezala uler daiteke. Hirugarren osagaia aldiz elkartruke-korrelazio potentzial bezala definitzen da. $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ funtzionalak, $V(\mathbf{r})$ potentzialetik Kohn-Sham formalismoko $V_{ks}(\mathbf{r})$ potentzialera egin-dako idealizazioan kontutan hartu gabe geratzen diren elkarrekintza-energiak barnebiltzen ditu. $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ -k elektroi-elektroi elkarrekintzaren osagai ez-klasikoak barnebiltzen ditu, adibidez, elkartruke-korrelazio energia. $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ ezaguna izango balitz, orduan, DFT teoriaren bidez lorturiko emaitzak guztiz zehatzak izango lirateke. Horrela, $E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ osagaiaren modelizazioan datza DFT teoriaren erronkarik handiena. (5.10) ekuazioa kontutan hartuz, (5.7) ekuazioa ondorengo eran ere idatzi daiteke:

$$E_v[\tilde{n}(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\tilde{n}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\mathbf{r}')\tilde{n}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \geq E_0. \quad (5.11)$$

Kasu honetan, Lagrangeren minimizazio metodoaren bitartez eginiko minimizazioak ondorengo da [201],

$$\delta E_v[\tilde{n}] = \int \delta\tilde{n}(\mathbf{r}) \left(V_{ks}(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta\tilde{n}(\mathbf{r})} T_s[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} - \epsilon \right) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.12)$$

non $V_{ks}(\mathbf{r})$

$$V_{ks}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad \text{eta} \quad (5.13)$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\tilde{n}(\mathbf{r})} E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \Big|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})} \quad (5.14)$$

eran defini daitezkeen. (5.8) eta (5.12) ekuazioak berdinak direnez, Kohn-Sham-en formalismoan elektroiak aske higitzen dira $V_{ks}(\mathbf{r})$ potentzialean, benetako $V(\mathbf{r})$ potentzialean barik. Bi sistema hauen arteko diferentzia, ikusiko den bezala, funtzional

ezberdinetan datza. Egoera honetan, oinarritzko egoeraren dentsitate elektronikoa Schrödinger-en ekuazioa askatuz kalkula daiteke.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ks}(\mathbf{r}) \right] |\Phi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\Phi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (5.15)$$

non

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{eta} \quad V_{ks}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (5.16)$$

Azkenik, Hohenberg-Kohn eta the Kohn-Sham-en formalismoak konbinatuz, oinarritzko egoeraren energia ondorengo eran kalkula daiteke:

$$E_0 = \sum_i \epsilon_i + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int V_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (5.17)$$

(5.15), (5.16) eta (5.17) ekuazioak, Kohn-Sham-en Ekuazio Autobateragarriak dira.

5.1.4 $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ -ren Hurbilketak

DFT kalkuluen zehaztasuna, erabilitako $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ funtzionalaren araberakoa izango da. Aztertutako sistema fisikoaren arabera, hurbilketa anitzak garatu dira DFT teoriaren baitan. Hala ere, gehien erabilitako hurbilketek aldaera kuasilokala erabiltzen dute, non

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int e_{xc}(\mathbf{r}; [\tilde{n}(\mathbf{r})]) n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (5.18)$$

den. Aurreko adierazpenean $e_{xc}(\mathbf{r}; [\tilde{n}(\mathbf{r})])$ gaia elkartruke korrelazio-energia da. Funtzional hori, r -ren inguruko \tilde{r} posizioiko $\tilde{n}(\mathbf{r})$ dentsitatearen funtzional bezala definitzen da.

- **Tokiko Dentsitatearen Hurbilkearen (LDA):** LDA-ren hurbilketaren oinarrian dagoen ideia, ondo ezagutzen den elektroi-gas sistemaren emaitzetatik abiatuz, hauek sistema ez homogeneoetara hedatzean datza, lokalki aplikatuz. Hurbilketa honetan (5.18) ekuazioak ondorengo itxura hartzen du:

$$E_{xc}^{LDA} = \int e_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (5.19)$$

Nahiz eta korrelazio-potentzialari dagokion adierazpen espliziturik ez egon, LDA-ak ongi funtzionatzen du dentsitate elektronikoen aldaketa leunak dituzten sistemetan. Bestalde, elektroi-gas homogeneoak simulatzeko erabilitako Monte-Carlo simulazio kuantiko numerikoen emaitzak erabili daitezke berau modelizatzeko [202]. Hala ere, elektroien arteko elkarrekintza indartsua den sistemetan LDA hurbilketak ez ditu emaitza egokirik aurratsen.

- **Gradiente Orokortuaren Hurbilketa (GGA):** Hainbat sistemetan, hala nola, molekuletan eta zenbaki atomiko altuko konposatuetan, dentsitate elektronikoaren tokiko aldaketak handiak izan daitezke. Horrela, GGA-n, dentsitate elektroniko ez-uniformeak hartzen dira kontutan eta $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ funtzionalak, dentsitate elektronikoaren eta dentsitate horren gradientearen mendekotasuna dauka;

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (5.20)$$

GGA hurbilketaren parametrizazio ezagunenak Perdew, Burke, Ernzerhof [203] eta Becke, Lee, Yan, Parr [204] lanetan azaldutakoak dira.

- Tesi honetan, positroi-bizidiboren kalkuluak LDA eta GGA hurbilketen baitan burutu dira. Hala ere, beste hurbilketa batzuk ere erabili daitezke, hala nola Gradientearen Espantsioaren Hurbilketa (GEA), Meta-GGA, Elkartruke-Zehatza (EXX) eta Funtzional Hibridoak dagozkienak.

5.1.5 Positroi-Bizidiboren Kalkulu Teorikoak

PALS neurketa esperimentalak hobeto interpretatu ahal izateko, positroi-bizidiboren kalkulu teorikoak burutu dira Bi Osagaiko Dentsitate-Funtzionalaren Teoria [205, 206] erabiliz. Kalkulu mota honek aurretik garatutako Kohn-Sham ekuazioen hedapena da, eta sistemaren energia osoaren funtzionala, $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren eta $n_+(\mathbf{r})$ positroi dentsitatearen funtzio da. Horrela, energia zinetikoaren eta elkartruke-korrelazioaren funtzionalak $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren eta $n_+(\mathbf{r})$ dentsitate positronikoaren funtzio dira aldi berean. Horren ondorioz, beste gai berri bat ere kontsideratu behar da sistema ongi deskribatzeko; elektroi-positroi elkartruke-korrelazio potentziala. Bi Osagaiko Dentsitate-Funtzionalaren Teorian sistema osoaren energia elektroi eta positroi dentsitateen funtzio bezala adierazten da, eta (5.11) Ekuazioak ondorengo itxura hartzen du,

$$\begin{aligned} E_v[\tilde{n}_-(\mathbf{r}), \tilde{n}_+(\mathbf{r})] &= \int V_{ks}(\mathbf{r})[\tilde{n}_-(\mathbf{r}) - \tilde{n}_+(\mathbf{r})] d\mathbf{r} - \int \frac{\tilde{n}_-(\mathbf{r}')\tilde{n}_+(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &+ \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}_-(\mathbf{r}')\tilde{n}_-(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}_+(\mathbf{r}')\tilde{n}_+(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \\ &+ E_{xc}[\tilde{n}_-(\mathbf{r})] + E_{xc}[\tilde{n}_+(\mathbf{r})] + E_{xc}^{-+}[\tilde{n}(\mathbf{r})] \quad (5.21) \\ &+ T_s[\tilde{n}_-(\mathbf{r})] + T_s[\tilde{n}_+(\mathbf{r})] \quad (5.22) \end{aligned}$$

non $E_{xc}^{-+}[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ elektroi eta positroiaren arteko korrelazio-energiaren funtzionala den. Metodo bariazionala aplikatuz, ekuazioa iteratiboki ebazten da eta oinarrizko egoeraren autofuntzio eta autobalioak lortzen dira. Positroi-deuseztapen bizidiboren kalkuluei dagokionez, λ deuseztapen-abiadura (τ bizidiboraren alderantzizko

dena) $n_+(\mathbf{r})$ positroi dentsitatearen eta $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoaren gainezar-menaren bidez kalkulatu da

$$\lambda = \tau^{-1} = \pi c r_o^2 \int n_+(\mathbf{r}) n_-(\mathbf{r}) \gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.23)$$

non c hutseko argiaren abiadura den, r_0 elektroiaren erradio klasikoa den eta $\gamma(\mathbf{r})$, e^+ -aren presentziak eragiten duen dentsitate elektronikoaren hazkundera modelizatzen duen gehikuntza-faktorea den. Solido perfektu zein akatsdunetan kalkulaturiko positroi-bizidengarriak Gainezarmen Atomikoaren Metodoaren bidez kalkulatu dira (AT-SUP) [207]. Metodo honek, metal eta erdieroaleetan neurtutako datu esperimentalak ondo aurratsatu ditu, eta orokorrean neurketa esperimentalekin bat datozen balioak aurratsatu ditu [123, 208, 209, 210]. Simulatutako kristalaren $n_-(\mathbf{r})$ dentsitate elektronikoak eta kristalaren $V_c(\mathbf{r})$ potentzialak, \mathbf{R}_i posizioetan kokatutako atomo bakoitzaren banakako $n_-^{at}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ kargak eta $V^{at}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$ potentzialak gehitzen eraikitzen dira. Positroiak somatzen duen $V_+(\mathbf{r})$ potentziala, $V_{korr}[n_-(\mathbf{r})]$ positroi-elektroi korrelazio-potentziala eta potentzial Coulombiarra gehitzen eraikitzen da:

$$V_+(\mathbf{r}) = V_c(\mathbf{r}) + V_{korr}[n_-(\mathbf{r})] \quad (5.24)$$

$$= \sum_i V^{at}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) + V_{korr} \left[\sum_i n_-^{at}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|) \right]. \quad (5.25)$$

(5.23) ekuazioko gehikuntza-faktorea eta (5.25) ekaziko korrelazio-potentziala bi hurbilketen baitan modelizatu dira; (i) Tokiko Dentsitatearen Hurbilkearen (LDA) eta (ii) Gradiente Orokortuaren Hurbilketen (GGA) hurbilketen baitan modelizatu dira.

LDA hurbilketaren baitan, $V_{korr}[n_-(\mathbf{r})]$ potentziala Boronski eta Nieminen-ek proposatutako interpolazio formulatan modelizatu da [211]. Interpolazio hori aldi berean, Arponen eta Pajanne-en emaitzetan oinarrituta dago [212]. $\gamma(\mathbf{r})$ gehikuntza-faktoreari dagokionez, hiru parametrizazio ezberdin erabili dira. Alde batetik, Lantto [213]-ren partikula-anitzeko kalkuluetan oinarrituta, Boronski eta Nieminenek [211] proposatutakoa (LDA-BN izenez deitua)

$$\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}} = 1 + 1.23r_s + 0.8295r_s^{3/2} - 1.26r_s^2 + 0.3286r_s^{5/2} + \frac{1}{6}r_s^3 \quad (5.26)$$

non $r_s = (3/4\pi n_-)^{1/3}$ den. $\gamma(\mathbf{r})$ -ren gainontzeko bi adierazpenak, Barbiellini *et al.*-ek [214] proposatutakoak dira, aldi berean Arponen eta Pajanne-ren [212] emaitzetan oinarritzen direnak. Alde batetik, LDA-AP1 deituriko parametrizazioa ondorengo da,

$$\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}} = 1 + 1.23r_s - 0.0742r_s^2 + \frac{1}{6}r_s^3. \quad (5.27)$$

Bestetik, LDA-AP2 deritzon parametrizazioa,

$$\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}} = 1 + 1.23r_s - 0.91657r_s^{3/2} + 1.0564r_s^2 - 0.3455r_s^{5/2} + \frac{1}{6}r_s^3. \quad (5.28)$$

GGA hurbilketaren baitan, bai korrelazio-funtzioa baita gehikuntza-faktorea ere, Arponen eta Pajanne-en lanetan oinarritutako [212] Barbiellini *et al.*-ek erabilitako adierazpenekin modelizatu dira [209, 214]. Garrantzitsua da aipatzea GGA-ren baitan kalkulaturako parametrizazioak LDA-ren baitan kalkulaturakoetatik eratorriak direla. GGA-ren baitan, dentsitate elektronikoko ez-uniformearen efektua $\epsilon = |\Delta \ln n_-|^2 / q_{TF}^2$ parametroarekin hartzen da kontutan. Parametro honek positroiaren presentziaren ondoriozko apantailamendu efektuaren txikitzea modelizatzen du, non q_{TF} tokiko Thomas-Fermi-ren apantailamendu-luzera den. Azkenik α parametro bat ere gehitzen da. Horrela, GGA hurbilketaren baitan, gehikuntza-faktorearen adierazpena ondokoa da

$$\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}} = 1 + (\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}} - 1) e^{-\alpha\epsilon}. \quad (5.29)$$

Erdieroale zein metaletan neurtutako datu esperimentalak hobekien aurretan dituen α -ren balioa 0.22 dela frogatu da [214]. Horrela, (5.29) ekuazioko $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}$ -parametroa modelizatzeko bi parametrizazio ezberdin erabili dira: (i) (5.27) ekuazioko adierazpena ($\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}^{\text{AP1}}$) eta (ii), (5.28) ekuazioko adierazpena ($\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}^{\text{AP2}}$). Aipatzekoa da $\alpha \rightarrow 0$ denean, (5.29) ekuazioa $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}} = \gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}$ bihurtzen dela.

5.2 PALS Neurketak Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn Aleazioetan

5.2.1 Prozedura Esperimentala

$\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13$) (Sn_x eta In_x eran izendatutakoak, hurrenez hurren) lingote polikristalinoak purutasun handiko elementuekin sintetizatu dira arku elektrikozko fusio-labearen bidez, argon atmosferapean. Sn_x eta In_x laginak, 24 orduz 1173 K-ean homogeneizatu dira eta hauen konposizioak EDX-en analisiaren bidez egiaztatu dira. Sn_x laginek kasuan, 1273 K-tara beste lau orduz suberatu dira, hozte-prozesuan sortzen diren egitura dendritikoak desagerrarazteko [82]. Lortutako laginak ezaugarritzeko, laginaren zentrutik ateratako zati txikiak erabili dira. Horretarako diamante-zerra batez erabili da. Ezaugarritzea EDX analisiaren eta DSC neurketekin egin da., lagin bakoitzaren T_{TM} -a eta T_c -a ezaugarrituz. Lortutako emaitza hauek 2.2 Taulan ageri dira, eta bat datoz beste ikerketa batzuetan lortutakoekin [44, 16].

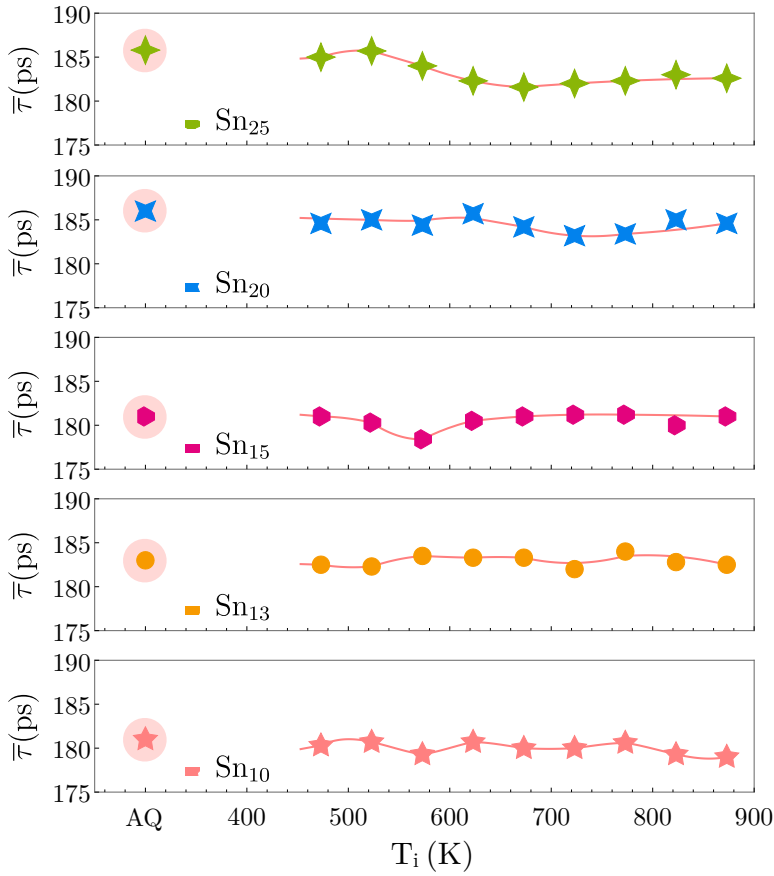
Ondoren, Sn_x eta In_x laginak 1173 K-eko temperaturatik tenplatu dira. Oreka-termikoa ziurtatzeko, laginak 30 minutuz eduki dira temperatura horretan, eta ondoren 0°C -tara dagoen uretara tenplatu dira (AQ egoera). Hutsuneen bilakaera, tenplaketaren osteko suberaketa-prozesuekin aztertu da. Horretarako [79] Erf. erabilitako planteamendu bera jarraitu da. Tenplatatuko laginei, suberaketa isokronoa deritzen prozesua aplikatzen zaie; laginen tenplaketaren ostean, hauen temperatura 10 K/min berotze-abiadurarekin igotzen da T_i izendatu den temperatura maximo baterarte. Ziklo bakoitzetik bestera, temperatura maximoaren balioa 50 K-etan igo da, 473 K-tik hasita 873 K-etaraino. Behin temperatura maximora iritsita, lagina hasierako temperaturara hozten da berriro 10 K/min-ko hozte-abiadurarekin.

Suberaketa isokrono ziklo bakoitzaren ostean, PALS neurketak burutu dira giro-tenperaturaren inguruan. Horretarako, 250 ps-ko bereizmena duen PALS espektrometro bat erabili da. Espektrometroa, bi H1949-50 Hamamatsu hodi fotobiderkatzailearekin osatuta dago, eta hodi hauen hasieran Saint Gobain-eko BC-442 plastiko izarnitzaileak jartzen dira. Positroi iturri bezala, $20\mu\text{Ci}$ -ko $^{22}\text{NaCl}$ iturri bat erabili da. Iturria $7.5\ \mu\text{m}$ lodi den Kapton[®] xafla mehe batez ingurutatuta dago, eta hau, laginaren bi zati berdinen artean jartzen da (Sandwich bat bezala). Neuritutako espektroen estatistika 3×10^6 kontu baino handiagoa izan da eta espektroak POSITRONFIT [118] kodearekin doitu dira. Analisi hau burutzeko, lehenengo iturri-osagaia deritzona kendu zaio. Iturri-osagai honek aldi berean bi osagai ezberdin barnebiltzen ditu. Alde batetik, lehen osagaiak ≈ 1500 ps [121, 122] positroi-bizidena duena da, eta honen intentsitatea %2.5 ingurukoa izan da. Bigarren osagaia, %13 inguruko intentsitatearekin, iturria biltzen duen Kapton[®] xaflan deuseztatutako positroien ekarpena da. Kapton[®]-aren positroi-bizidena balioa oso ondo ezagutzen da, 382 ps [119, 120] ain zuzen ere. Doitutako espektroen χ^2 balioa 1.2 baino txikiagoa izan da kasu denetan.

5.2.2 Emaidza Esperimentalak

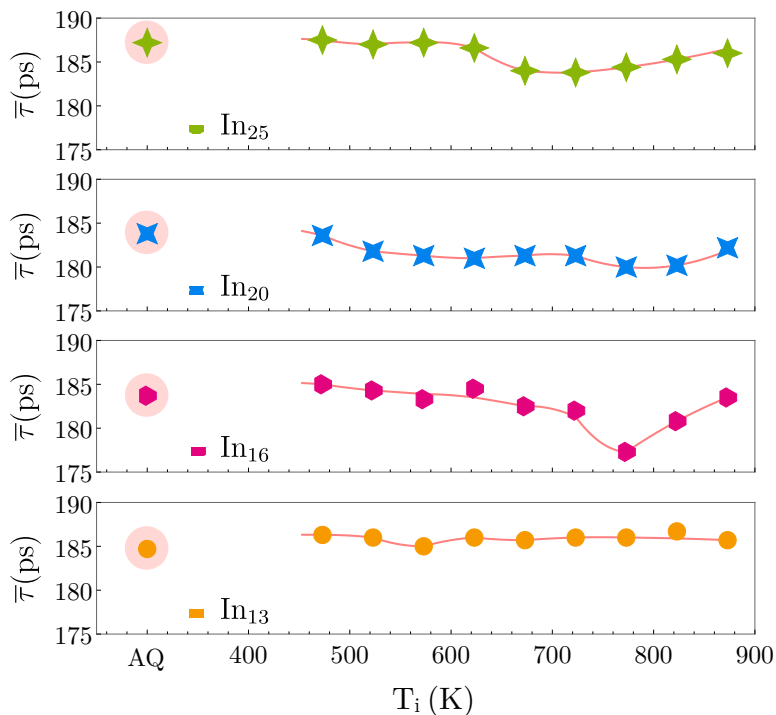
5.1 eta 5.1 Irudiak, Sn_x eta In_x laginetan neurtutako PALS neurketak erakusten dituzte, non batezbesteko positroi-bizidena ($\bar{\tau}$), T_i -ren funtzio irudikatzen den. PALS emaitzen lehen puntuak, tenplaketaren ostean neurtutako $\bar{\tau}$ balioak dira (AQ egoera). Bi sistemen kasuan, AQ egoerako $\bar{\tau}$ balioak 181 - 187 ps artean kokatzen dira. Tenplaketa-esperimentuak behin eta berriro egin arren, lortutako balioak berdina izan dira kasu guztietan. Tenplaketan zehar eragindako hutsuneen dinamika aztertu asmoz, suberaketa isokronoko ziklo ezberdinak egin dira AQ laginetan. Sn_x zein In_x sistemetan, 2 - 3 ps-ko aldaketa txikietatik aparte, $\bar{\tau}$ magnitudeak ez du T_i -rekiko aldaketa nabaririk erakusten. Izatez, In_{16} eta Sn_{15} laginetan soilik ikusi daiteke aldaketarik nabariena, non 773 K eta 573 K etara suberatutako laginen $\bar{\tau}$ balioa 178 ps-ko baliora jaisten den. Hala ere, aldaketa hori azkar berreskuratzen da hurrengo suberaketa isokronoko zikloetan eta $\bar{\tau}$ hasierako AQ-ko balioetara hurbiltzen da. $\bar{\tau}$ magnitudeak T_i -rekiko erakusten duen bilakaera, positroien harra-paketa azaltzen duen fisikaren bitartez uler daiteke.

Positroia solido baten barruan sartzen denean, termalizatu egiten da eta sare



5.1 Irudia: Sn_x laginetan neurtutako positroi-bizideneren batezbesteko $\bar{\tau}$ balioak. Gorritz inguratutako puntuek AQ egoeran neurtutako $\bar{\tau}$ balioak dira. Gainontzeko puntuak T_i -ren funtzioan lortutako $\bar{\tau}$ balioak dira. Puntuak lotzen dituzten lerroak gida-lerroak dira eta erroreak puntuen tamainaren ordenakoak dira.

kristalinoan zehar difunditzen da. Denbora baten ostean, positroiak solidoko elektroiek batekin elkareragiten du eta ondorioz, positroia eta elektroia deuseztatu egiten dira. Positroia Bloch egoera honetan dagoenean deuseztatzen bada, desleikututako egoera batetik deustatzen dela esaten da, batezbesteko λ_b deuseztapen-abiadurarekin (edota τ_b positroi-bizidenera bereizgarriarekin). Baina sare kristalinoaren baitan bolumen askeko akatsak badaude, hauek, positroien harrapaketa-zentru bezala jokatzen dute. Hutsuneen kasu partikularren kasuan, hauek positroien harrapaketa-zentru sakonak dira, falta den ioiaren ondorioz lokalki sortzen den elkarrekintza Coulombiarra dela eta. Positroiaren harrapaketa, positroia desleikututako egoera batetik (Block egoera) lekututako egoera batera igarotzen denean gertatzen da (hau da, positroiaren uhin-funtzioa hutsunean lekutzen da). Hutsune erako akatsetan, falta den ioiak bolumen aske bat sortzen du, eta bolumen aske horri dagokion dentsitate



5.2 Irudia: In_x laginetan neurtutako positroi-bizidenearen batezbesteko $\bar{\tau}$ balioak. Gorriz inguratutako puntuek AQ egoeran neurtutako $\bar{\tau}$ balioak dira. Gainontzeko puntuak T_i -ren funtzioan lortutako $\bar{\tau}$ balioak dira. Puntuak lotzen dituzten lerroak gida-lerroak dira eta erroreak puntuen tamainaren ordenakoak dira.

elektronikoa txikiagoa da sare perfektuenarekin alderatuz.

(5.23) ekuazioan ikus daitekeen bezala, dentsitate elektronikoa txikiago batez inguratutako positroiaren kasuan λ txikitu egiten da. Horrela, deslekatutako egoera batetik deuseztatzen den positroiaren λ_v deuseztapen-abiadura, deslekatutako egoeratik deuseztatzen den positroiaren λ_b deuseztapen-abiadura baino txikiagoa da. Ondorioz, hutsune erako akatsetan lekatutako positroi-bizidenearen balioa, deslekatutako egoeratik deuseztatzen denarena baino handiagoa da, eta $\tau_v > \tau_b$ betetzen da. Horrela, 5.1 eta 5.2 Irudietan ikus daitekeen $\bar{\tau}$ -aren balioa ia konstantea azaltzeko, bi agertoki ezberdinekin planteatu daitezke. Alde batetik, demagun laginean bolumen askeko akatsik ez dagoela (hutsunerik ez). Egoera horretan positroi guztiak deslekatutako egoera batetik deuseztatuko dira, eta esperimentalki neurtutako balioa τ_b -ren oso hurbilekoa izango da. Bestalde, hutsuneen kontzentrazio oso handi baten ondorioz posible da neurtutako $\bar{\tau}$ magnitudearen ekarpenik nagusia hutsuneetan deuseztatzen diren positroiarena izatea. Kontzentrazio oso altu baten ondorioz, positroi denak hutsuneetan harrapatuta gera litezke, eta deslekatutako egoeratik deuseztatzen diren positroiaren ekarpena nulua izango litzateke. Azken egoera honetan, neurtutako $\bar{\tau}$ balioa, hutsuneekin erlazionatutako τ_v balioaren oso berdintsua izango litzateke.

Neurtutako PALS espektroen deskonposaketaren bidez, $\bar{\tau}$ magnitudearen ekarpen ezberdinak lor daitezke. Deskonposaketa horrek informazio oso baliagarria emango lukeen arren, espektroen deskonposaketa ez da posible izan. Aurrerago ikusiko den bezala, hutsuneen asetasun-harrapaketaren eskualdean ezinezkoa da PALS espektroak deskonposatzea. Hala ere $\bar{\tau}$ magnitudearen neurketarekin eta kalkulu teorikoen laguntzarekin posible da interpretazio egokiak egitea [215]. Horrela, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak hutsuneetan deuseztatutako positroiekin erlazioanatura dauden ala ez ikusteko, PALS neurketa esperimentalak elektro-positroi kalkuluekin osatu dira.

5.2.3 Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn Aleazioetako Elektro-Positroi Kalkuluen Emaitzak

Positroi-bizidenboren kalkuluak Sn_x eta In_x laginetan burutu dira. Nahiz eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{In}_{10}$ lagina ez den ez sintetizatu ezta neurtu, kalkuluak konposizio honetara hedatu dira bi sistemen arteko emaitzak alderatzeko. Kalkuluetan zehar erabilitako balio kristalografikoak 5.1 Taulan biltzen dira. Lagin bakoitzarentzat simulatu den egitura kristalografikoa, lagin hauek giro-tenperaturan erakusten duten fasearen arabera aukeratu da. Horrela, TM-rik erakusten ez duten laginetan eta TM-a giro-tenperaturaren azpitik duten laginen kasuan (Sn_{25} , Sn_{20} , In_{25} , In_{20} and Sn_{15} , In_{16}), kalkuluak $L2_1$ egitura kubikoa simulatuz egin dira. Bestalde, aztertutako laginetan burututako zenbati ikerketek [16, 44, 45, 46], martensita fasea modulazio ezberdina duen martensita monoklinikoa dela zehaztu dute. Hala ere, eta lan konputazionala gutxitzeko (batez ere hutsuneen kalkuluetan) modulaziorik gabeko martensita ortorronbiko bat kontsideratuz burutu dira kalkuluak (egitura monoklikoaren sare-parametroak erabiliz, eta $\beta = 90^\circ$ ezarriz).

Datu Kristalografikoak			
Izena	Sare-Parametroa (Å)	Simulatutako Fasea	Erf.
Sn_{25}	$a = b = c = 6.046$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	[16]
Sn_{20}	$a = b = c = 6.024$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	[16]
Sn_{15}	$a = b = c = 5.995$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	[16]
Sn_{13}	$a = 4.317$ $b = 5.621$ $c = 4.361$	Pmma	[45]
Sn_{10}	$a = 4.333$ $b = 5.570$ $c = 4.281$	P2/m	[16]
In_{25}	$a = b = c = 6.071$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	[44]
In_{20}	$a = b = c = 6.031$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	[44]
In_{16}	$a = b = c = 6.004$	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	[44]
In_{13}	$a = 4.391$ $b = 5.620$ $c = 4.331$	P2/m	[46]
In_{10}	$a = 4.284$ $b = 5.811$ $c = 4.301$	P2/m	[44, 46]

5.1 Taula: $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginen AT-SUP kalkuluetan erabilitako datu kristalografikoen zerrenda.

(5.23) ekuazioko deuseztapen-abiaduraren kalkulu teorikoak Brillouin zonaldearen

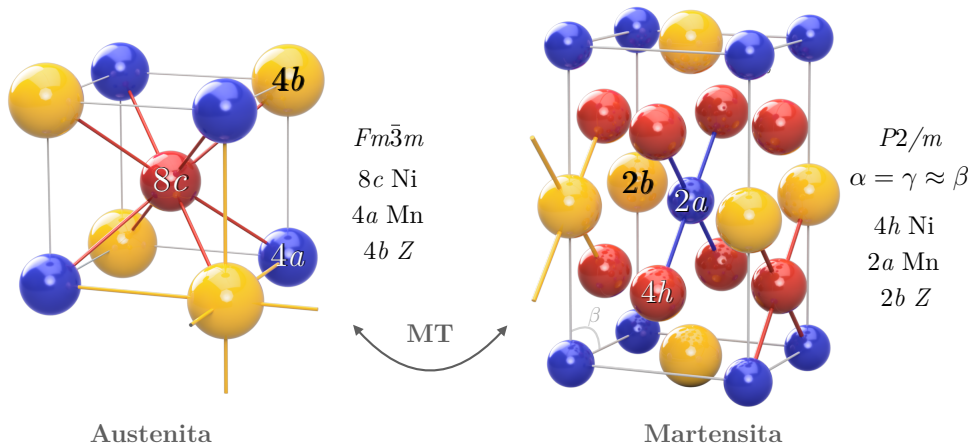
Γ eta L puntuetan burutu dira, baita Γ eta L puntuetako positroiaren uhin-funtzioaren batezbesteko balioa kalkulatu ere. Simulazioak supergelaxkak erabilia egin dira. Estekiometriatik kanpoko laginen supergelaxkak sortzeko, lagin estekiometrikoen konfiguraziotik abiatu da. Mn atomoak Sn/In atomoek ordezkatu dira laginen konposizio zehatza lortu arte. Horren ostean, supergelaxka hauek, kalkulaturiko bizidengoren balioak 0.1 ps-an konbergitzeko adina handitu dira. Hutsuneen kalkuluetan aldiz, muga-baldintza periodikoen ondoriozko akats-akats itxurazko elkarrekintza baztertzeko, hutsunedun supergelaxken tamainua are gehiago handitu da. Konbergentziaren balioa berriz ere 0.1 ps-koa izatera behartu da positroi-bizidengoren, eta 0.01 eV positroien lotura-energian.

Hutsuneen kalkuluetan erabilitako atomo kopuru maximoa 500 atomokoa izan da austenita fasean, eta martensita fasean berriz, 512 atomokoa. Horretarako hasierako gelaxka $5 \times 5 \times 5$ eta $4 \times 4 \times 4$ alditan handitu da, hurrenez hurren. Bi faseetako Brillouinen zonaldea 160^3 tamainuko sarean zatitu da. Azkenik, (5.25) ekuazioan definitutako $V_{\pm}(\mathbf{r})$ potentziala (positroiek somatzen duten potentziala) eta $\gamma(\mathbf{r})$ gehikuntza-faktoreak kontutan hartuz, Schrödinger-en ekuazioa iteratiboki ebatzi da sareko puntu bakoitzean erlaxazio metodorean bitartez [216]. Bertatik, positroiaren uhin-funtzioak eta energiak lortzen dira eta (5.23) ekuazioko λ parametroa zenbatesten da.

Sn_x eta In_x laginen sare perfektuaren eta akatsdun sarearen kalkulu teorikoak AT-SUP metodoaren erabiliz egin dira. Kalkuluak hutsune mota ezberdinak kontsideratuz egin dira. 5.3 Irudian austenita eta martensita faseen egitura ikus daiteke, baita atomo bakoitzaren lehen bizilagunak zeintzuk diren ere. $Fm\bar{3}m$ egiturako austenita estekiometrikoaren kasuan, Ni atomoek 8c posizioak betetzen dituzte, Mn atomoek 4a posizioak eta (Ga/Sn/In - Z) atomoek 4b posizioak. Baldintza ez estekiometrikoetan aldiz, Mn atomoen kantitatea handitu egiten da Z atomoen kontura. Horrela, Mn atomoak 4b posizioak betetzen dituzte [16, 44]. Horren ondorioz, estekiometriatik kanpoko laginetan, bi Mn atomo ez-baliokide aurki daitezke.

Azterturiko Sn_x eta In_x laginetan Ni elementuaren kantitatea %50ean finkatu da eta Mn/Z ratioa izanda konposizio ezberdinak lortzeko aldatu dena. Horrela Mn, In eta Sn atomoen hurbileko bizilagunak (4a eta 4b posizioena ain zuzen ere) Ni atomoak dira Sn_x eta In_x lagin guztietan. Ni atomoek dagokienez bi egoera bereizi daitezke. Baldintza estekiometrikoetan, Ni atomoa 4 Mn atomoz eta 4 Z atomoz inguratutako dago. Baldintza ez-estekiometrikoetan aldiz, Mn kantitatea handitu ahala, Ni atomoa geroz eta Mn atomo gehiagoz koordinatuta egoteko probabilitatea handiago da. Horren ondorioz, Ni - Z atomoen arteko koordinazio-probabilitatea jaitsi egiten da. Hutsuneen kalkuluetarako beraz, Ni, Mn eta Z hutsuneetatik gaindi (V_{Ni} , V_{Mn} eta V_{Z} izendatutakoak, hurrenez hurren), baldintza ez-estekiometrikoetan ager daitezkeen hutsuneak ere kontsideratu dira. Alde batetik $V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$, 4b posizioetan kokaturiko antikokapen erako Mn atomoaren hutsuneari dagokiona, eta bestetik, V_{Ni}^{i} hutsuneak. Azken hutsune hauek Mn/Z ratio ezberdinei dagozkioen Ni atomoen hutsuneak dira.

Deskribapen hau martensita fasera ere hedatu daiteke. Hala ere, TM-aren ondoriozko gelaxkaren uzkurdua dela eta, simetria kubikoa hausten da eta Ni atomoen hurbileko bizilagunak ere bai. 5.3 Irudian ikus daiteken bezala, martensita fasean

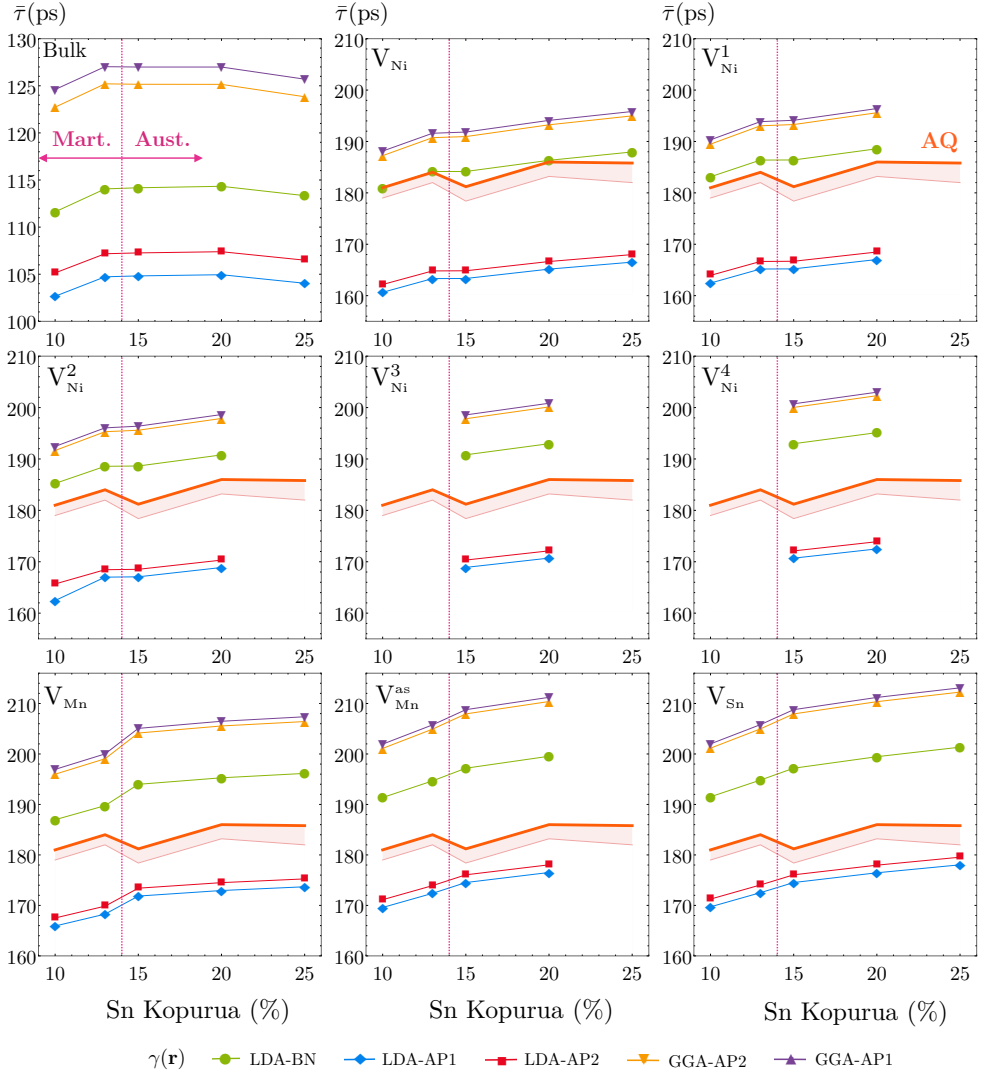


5.3 Irudia: Austenita eta martensita faseen irudikapen eskematikoak. Austenita fasean Ni atomoak 4 Mn atomo eta 4 Sn/In atomori koordinatuta daude. Bestalde Z eta Mn atomoen hurbileko bizilagunak 8 atomo dira. Martensita egituraren simetria kubikoaren gabeziaren ondorioz, Z eta Mn atomoak 4 Ni atomori koordinatuta daude, eta Ni atomoak berriz 2 Mn eta 2 Z atomoei. Baldintza ez-estekiometrikoetan Mn atomoak 4b eta 2b posizioak betetzeko joera dute.

(egitura kubikoak ez bezala) Ni atomoak 4 atomori daude koordinatuta (bi Mn atomo eta bi Z atomo baldintza estekiometrikoetan). Austenita fasean esan denaren hildo beretik, Mn atomo soberakinek 2b posizioak betetzen dituzte eta ondorioz, Ni atomoa geroz eta Mn atomo gehiagori koordinatuta egoteko aukera handiagoa da estekiometriatik urrunagoko joan ahala. Adibidez, Sn₁₃, Sn₁₀, In₁₃ eta In₁₃ laginetan kontutan hartu beharreko efektua da hau.

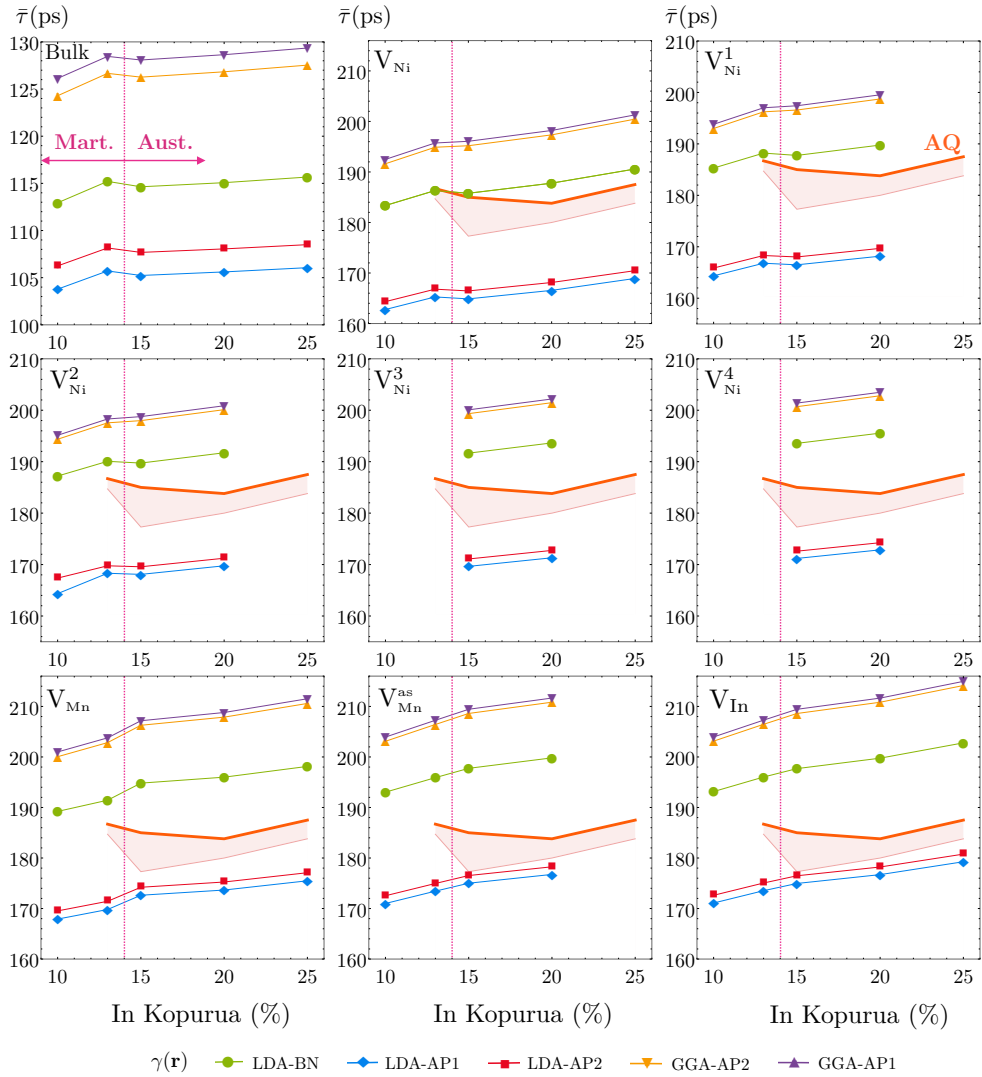
Laburbilduz, Sn₂₅ eta In₂₅ lugin estekiometrikoetan hiru hutsune ezberdin kontsideratu dira kalkuluak egiterako orduan: V_{Ni} , V_{Mn} eta V_Z . Lugin ez estekiometrikoen kasuan, aurrekoetaz aparte, V_{Mn}^{as} , V_{Ni}^1 , V_{Ni}^2 , V_{Ni}^3 eta V_{Ni}^4 hutsuneak ere kontsideratu dira. 4 Mn atomoz eta 4 Z atomoz inguratutako Ni atomoari dagokion hutsunea V_{Ni} bezala izendatu da. V_{Ni}^1 hutsunea aldiz, 5 Mn atomo and 3 Z atomoiez inguratutako Ni atomoari dagokion hutsuneari deritzo. Ni atomoaren hutsune ezberdin posibleak, arrazoiketa berdina jarraituz adierazi dira, non V_{Ni}^4 -k, 8 Mn atomoiez inguratutako Ni atomoaren hutsuneari egiten dion erreferentzia. Martensita fasearen kasurako aldiz, 3 eta 4 Mn atomoz inguratutako Ni atomoen hutsuneak V_{Ni}^1 eta V_{Ni}^2 bezala izendatu dira, hurrenez hurren.

Sn_x eta In_x laginetan burututako kalkulu teorikoen emaitzak 5.4 eta 5.5 Irudietan ageri dira. Irudi bakoitzak, sare perfektuaren eta hutsuneei dagozkioen positroi-bizideneboren (τ) emaitzak biltzen ditu. Irudi hauek halaber, 5.1.5. Atalean deskribatutako $\gamma(\mathbf{r})$ -ren parametrizazio ezbedinekin burututako kalkuluen emaitza ezberdinak ere biltzen dituzte. Azkenik, esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioak ere ageri dira gorritz.



5.4 Irudia: Positroi-bizidena teorikoen balioak $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginetan. Kalkuluak sare perfektuan zein hutsune ezberdinak kontsideratuz egin dira. Gorritz irudikatutako eremuak, suberaketa isokronoko ziklo bakoitzaren ostean neurturiko $\bar{\tau}$ balio esperimental maximo eta minimoak adierazten ditu. Eskualde horri honetako lerro gorriak AQ egoeran neurtutako balioak adierazten ditu.

Emaitzei erreparatuz esan daitekeen lehen gauza GGA-ren baitan kalkulaturako emaitzak LDA-ren baitan kalkulaturakoenak baino handiagoak direla. AP1 eta AP2 parametrizazioen bidez kalkulaturako $\bar{\tau}$ balioak berdintsuak izan arren, GGA eta LDA-ren baitan kalkulaturako AP1 eta AP2 balioen arteko ezberdintasuna oso handia da. Izan ere, ≈ 30 ps-ko diferentzia dago bi parametrizazio-esparruetan kalku-



5.5 Irudia: Positroi-bizidena teorikoen balioak $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginetan. Kalkuluak sare perfektuan zein hutsune ezberdinak kontsideratuz egin dira. Gorritz irudikatutako eremuak, subaraketa-ziklo isokrono bakoitzaren ostean neurturiko $\bar{\tau}$ balio esperimental maximo eta minimoak adierazten ditu. Eskualde horri honetako lerro gorriak AQ egoeran neurtutako balioak adierazten ditu.

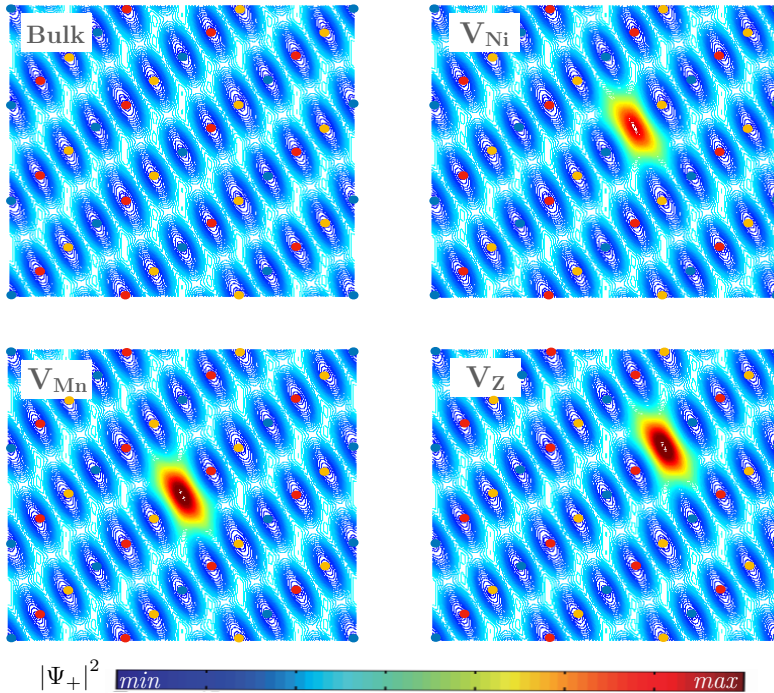
latutako balioen artean. Bestalde, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioak aurreko bien tarteko balioak aurrezatu ditu.

5.1 Irudian behatutako $\bar{\tau}$ balio esperimentalen bilakaera azaltzeko, 5.2.2. Atalean bi agertoki ezberdin planteatu dira. Lehenengo agertokian, eta laginak hutsunerik ez dutela kontsideratuz, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak desleketutako egoeratik deuseztatzen

diren positroien ekarpena isladatzen duela suposatu da. Agertoki honetan $\bar{\tau} \approx \tau_b$ litzateke. 5.4 eta 5.5 Irudietan ageri diren sare perfektuarekin lotutako τ balioak baina 100 - 130 ps bitartekoak dira. Neurketa esperimentalak neurtutako $\bar{\tau}$ balioak aldiz, 177 - 190 ps bitartekoak dira. $\gamma(\mathbf{r})$ parametrizazio ezberdinekin lortutako balioen dispersio maximoa 30 ps-koa dela kontutan hartuz, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak τ_b balioetatik esanguratsuki urrun daudela esan daiteke.

Bigarren agertoki batean proposatutako aldiz, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak hutsuneekin erlazionatuta daudela izan da. Tenplaketan zehar eragindako hutsuneen C_v handiaren ondorioz, akats hauetan deuseztatutako positroien ekarpena da $\bar{\tau}$ magnitudean gailentzen dena, deslekatutako egoeratik deuseztatutako positroiaren hautematezina bihurtuz. Agertoki honetan, $\bar{\tau} \approx \tau_v$ litzateke. Testuinguru honetan, aipatzekoa da hutsuneekin erlazionatutako positroi-bizidena teorikoak (170 - 210 ps bitartekoak) bateragarriak direla neurtutako balio esperimentalekin.

Bestalde, 5.6 Irudiko positroi-dentsitate grafikek erakusten duten bezala, positroi-dentsitatea hutsuneetan lekututa dagoela ikusten da (positroiaren probabilitate-dentsitatea maximoa da hutsunean). Akatsik gabeko solidoaren kasuan, positroiaren probabilitate-dentsitate maximoa posizio interstizialetan aurkitzen da, eta $|\Psi_+|^2$ nukleoan ingu-



5.6 Irudia: Ezkerretik eskuinera, sare perfekturako eta V_{Ni} , V_{Mn} eta V_Z hutsuneetarako kalkulaturako positroi-dentsitatea (110 plano [217]). Hutsune denek erakusten duten harrapeketa-ezaugarriak berdintsuak dira.

ruan nulua da. Eletroi-positroi DFT simulazioetatik kalkulaturako positroi-akats lotura-energiak $\approx 2\text{-}3$ eV ingurukoak dira. Balio hau gainera berdintsua da konposizio, egitura eta hutsune mota guztientzako. 5.6 Irudiak, hutsuneak positroi harrapaketa-zentru indartsuak direla frogatzen du. Honetaz gain aipatzekoa da Ni-Mn-Ga aleazioetan burututako PALS neurketetan neurtutako ≈ 180 ps-ko $\bar{\tau}$ balioak hutsunekin erlazionatu izan direla [79, 80]. Horrela, zentzuzkoa da Sn_x eta In_x laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ balioa ere hutsuneein erlazionatuta dagoela pentsatzea. Hori horrela izanik, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak bi ekarpen ezberdin barnebiltzen ditu.

Defini dezagun η_1 , deslekatutako egoeratik deuseztatzen diren positroien ehuneko kopurua dela (τ_b positroi-bizidena bereizgarriarekin). Positroiak harrapatzen dituen hutsune baten presentzia kontsideratuz (edo hutsune askoren harrapaketa kontutan hartzen duen τ_v [79] balioko hutsune efektiko bat kontsideratuz), deslekatutako egoeratik deuseztatzen ez diren gainontzeko η_2 positroiak, lekututako egoeratik deuseztatuko dira, hau da, hutsuneein erlazionatutako τ_v balio bereizgarriarekin. Horrela, espermentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioak bi ekarpen hauek barnebiltzen ditu, non $\bar{\tau} = \eta_1 \tau_b + \eta_2 \tau_v$ den. Horrela, C_v handi batek positroiak hutsuneetan harrapatzeko probabilitatea handitzen du. Harrapaketa-zentru bakar dagoen kasuan, C_v eta $\bar{\tau}$ -aren arteko erlazioa (2.40) ekuazioko *harrapaketa-zentru bakarreko eredu*-aren bidez definitzen da

$$\kappa_v = \mu_v C_v = \frac{1}{\tau_b} \frac{\bar{\tau} - \tau_b}{\tau_v - \bar{\tau}} \rightarrow C_v = \frac{1}{\tau_b \mu_v} \frac{\bar{\tau} - \tau_b}{\tau_v - \bar{\tau}} \quad (5.30)$$

non κ_v harrapaketa-abiadura den [116]. Berariazko harrapaketa-koefiziente bezala ezagutzen den μ_v parametroaren balioa hutsunearen propietatearen eta hutsunea inguratzen duen tokiko sare kristalografikoaren mendekoa da [117]. κ_v parametroak hutsune baten harrapaketa-prozesuaren eraginkortasuna zehazten du. (5.30) ekuazioan ikus daitekeen bezala, μ_v edo C_v -aren balio altuek, $\bar{\tau}$ balioa τ_v baliorantz hurbiltzea eragingo luke. Hala ere, erdieroletan ez bezala, metaletako hutsuneein μ_v -ren balioa konstantea da eta ez du tenperaturarekiko mendekotasunik erakusten [117]. Tesi honetan, Ni-aren kasurako erabili izan den bezala [218, 219], $\mu_v = 1.5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ balioa erabili da.

Espermentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioei erreparatuz esan daiteke, hutsuneein $\bar{\tau}$ -n duten ekarpena ez dela suberaketa-tenperaturen funtzio aldatzen. Bestalde, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak kalkulu teorikoek aurratsen duten τ_b balioenak baino askoz handiagoak dira. Izan ere, $\bar{\tau}$ balioak, hutsuneein erlazionatutako bizidena baren balioetatik gertuago daude. Aipatzekoa da ere espektroen deskonposaketarik egin ezin izatearena. Horrela, guzti honekin esan daiteke neurtutako $\bar{\tau}$ magnitudea aetasun-harrapaketa-aren eskualdean dagoela. Eskualde honetan, non $|\bar{\tau} - \tau_v| < 10$ ps [215] den, hutsuneein eskualde handia baten ondorioz ezin da deskonposaketarik egin. *harrapaketa-bakarreko eredu*-n egonik, positroien $D(t)$ desintegrazio-espektroa

$$D(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (5.31)$$

da, non

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_b + \kappa_v}, \quad \tau_2 = \frac{1}{\lambda_v}, \quad I_2 = \frac{\kappa_v}{\lambda_b - \lambda_v + \kappa_v} \quad I_1 = 1 - I_2. \quad (5.32)$$

diren. C_v oso handia denean positroi gehienak hutsuneetan harrapatuta gelditzen dira, eta ondorioz lekututako egoeratik deuseztatzen dira. Horrela, $\lim_{\kappa_v \rightarrow \infty} C_v = \infty$ and $\lim_{\kappa_v \rightarrow \infty} I_2 = 1$. Bestalde, C_v balio handientzat eta $I_1 = 1 - I_2$ dela kontutan izanik, (5.31) ekuazioko lehen osagaia desagertu egiten da (hau da, $I_1 \rightarrow 0$). Aipatzekoa da ere $\lim_{\kappa_v \rightarrow \infty} \tau_1 = 0$ dela. $\lim_{\kappa_v \rightarrow \infty} \tau_1 = 0$. Kontutan izan behar da *harrapaketa-bakarreko eredu*a-ren baitan, τ_1 dela espermentalki neurtzen den denbora dela (τ_2 -rekin batera, noski) eta ez τ_b . Beraz, hutsuneen kontzentrazioa handia denean, positroi gehienak lekututako egoeratik deuseztatzen dira eta τ_1 eta $I_1 \rightarrow 0$. Asetasun-harrapaketa eskualdean, positroiaren desintegrazio-espektroan osagai bakar bat agertzen da, $\tau_2 = \lambda_v^{-1} = \tau_v$ ain zuzen ere. Osagai hau ain justu, hutsuneetatik deuseztatzen diren positroien ekarpena da. Beraz, eskualde honetan $\bar{\tau} \approx \tau_v$. Espermentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioetan orduan, AQ egoeran neurtutako $\bar{\tau}$ balioak izango dira beraz, hutsuneekin erlazionatutako positroi-bizideneboretara hobekien hurbilduko diren balioak.

5.4 eta 5.5 Irudietan, espermentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioak (gorrian) eta teorikoki kalkulaturako balioak gainezartzen dira. Aurretiaz esan bezala, badirudi GGA bidez kalkulaturako balioak altuagoak direla espermentalki neurtutako balioekin alderatuz. Izan ere, V_{In} eta V_{Sn} hutsuneen kasuetan, auresandako balioak 210 ps tik gorakoak dira eta espermentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioena (178 - 190 ps) baino 20 ps handiagoak. Hala ere esan beharra dago honek ez duela zuzenean frogatzen $\gamma(\mathbf{r})_{GGA}$ -ak auresandako balioak gaizki daudenik. Printzipioz, (2.40) ekuazioaren arabera, asetasun-harrapaketa eskualdetik kanpo posible da $\tau_v > \bar{\tau} > \tau_b$ izatea. Baina $\gamma(\mathbf{r})_{GGA}$ -ren bidez auresandako balioak ongi baleude, orduan $\bar{\tau}$ ez litzateke asetasun-harrapaketa eskualdean egongo, eta ondorioz, espektroen deskonposaketa egitea posible izango litzateke. Deskonposaketa egitea ezinezkoa denez, $\gamma(\mathbf{r})_{GGA}$ -ren bidez kalkulatu diren balioak ez direla egokiak ondoriozta daiteke.

Beste alde batetik, LDA hurbiltetaren baitan, bai $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP1}$ baita $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP2}$ parametrizazioekin eginiko kalkuluek ere $\bar{\tau}$ -ren balioa gutxiesten dutela esan daiteke. Zentzu honetan, $\bar{\tau} \leq \tau_v$ ($\lim_{\kappa_v \rightarrow \infty} \bar{\tau} = \tau_v$) baldintza beti behar denez, $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP1}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP2}$ -kin kalkulaturako balioek ezin dezakete espermentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioak azaldu. 5.5 Irudian ikus daiteken bezala, In_{15} laginaren kasurako bakarrik hurbiltzen dira espermentalki neurtutako balioak, eta V_{Mn}^{as} eta V_{In} hutsuneen kasurako auresaten diren bizideneboreen balioak ($\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP1}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP2}$ erabiliz). Baina kalkulaturako balio hauek oraindik ere AQ egoeran neurtutako balioetatik urruti daude. $\bar{\tau}$ balioen azpiko mugak ez du hutsunearekin erlazionatutako bizideneboreen balioa islatzen. Suberaketa-prozesuaren ostean posible da hutsuneen kontzentrazioa aldatzea eta $\bar{\tau} \tau_v$ -tik aldentzea. Horrela, kasu honetan ere ondoriozta daiteke $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP1}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP2}$ parametrizazioekin kalkulaturako balioak ez direla egokiak.

Bukatzeko, eta $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{BN}$ -en bidez kalkulaturako positroi-deuseztapen denboreen balioak, GGA eta $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP1}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{AP2}$ parametrizazioek auresandakoen bitartean daude. 5.4 eta 5.5 Irudietan ikusi daiteken bezala, badirudi parametrizazio honek au-

resandako balioak direla esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioetara hobekin hurbiltzen direnak.

5.2.4 Kalkulu Teorikoak Ni₂MnGa Aleazioan

Sn_x eta In_x laginetan $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioarekin lortutako emaitzen zehaztasuna ziurtatze eta baieztatze aldera, positroi-deuseztapen denboren kalkulu teorikoak burutu dira Ni₂MnGa aleazioan. Lagin honetan aurretiaz burutu diren neurketez baliatuz [79, 80], lagin honetan kalkulu teorikoak egin dira datu esperimental hauekin alderatzeko. Ni₂MnGa aleazioko kalkuluak burutzeko erabilitako datu kristalografikoak eta emaitzak 5.2 Taulan biltzen dira. Kalkuluak bai austenita fasean ($Fm\bar{3}m$) [220] baita martensita fasean ($I4/mmm$) [221] ere burutu dira. Erabili den metodologia 5.1.5. Atalean azaldutakoaren berdina da.

Egitura	Sare-Parametroa		τ
	Atomoa	posizioetan	
Austenita [220] Erf. $Fm\bar{3}m$, 225 $a = 5.8229\text{\AA}$	Ni	8c (1/4,1/4,1/4)	182 ps
	Mn	4a (0,0,0)	185 ps
	Ga	4b (1/2,1/2,1/2)	185 ps
	Bulk		108 ps
Martensita [221] Erf. $I4/mmm$, 139 $a = b = 3.865\text{\AA}$ $c = 6.596\text{\AA}$	Ni	4d (0,1/2,1/4)	178 ps
	Mn	2b (0,0,1/2)	182 ps
	Ga	2a (0,0,0)	181 ps
	Bulk		106 ps

5.2 Taula: Ni₂MnGa aleazioan, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez burututako kalkuluetan erabilitako parametro kristalografikoak. Azkeneko zutabeak teorikoki lortutako positroi-bizidiboren balio teorikoak ageri dira, bai hutsuneen kasurako, baita sare perfektuaren kasurako ere (τ_b).

Ni₂MnGa laginean $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturako hutsuneekin erlazioatutako positroi-bizidiboren balioak 178 - 184 ps tartekoak dira austenita fasean. Martensita fasean kalkulaturako balioak aldiz, ≈ 3 -4 ps baxuagoak dira. Bestalde, Sn_x eta In_x laginetako kalkulu teorikoetan ikusi bezala, V_{Mn} eta V_{Ga} hutsuneekin erlazioatutako bizidiboren balioa V_{Ni} hutsuneekin erlazioatutakoena baino handiagoak dira. Gainera, Ni₂MnGa aleazioaren sare perfekturako eta hutsuneekin erlazioatutako positroi-bizidiboren balio teorikoak, Sn_x eta In_x laginetan kalkulaturako balioen oso antzekoak dira.

Testuinguru honetan, Merida *et al.*-ek tenplatutako (AQ egoera) Ni₂MnGa laginetan neurtutako positroi bizidiboren balioak 181 ps [222] eta 182 ps-koak [223] dira. Balio hauek bat datoz 5.2 Taulako balioekin. Aipatzekoa da Merida *et al.*-ek neurtutako $\bar{\tau}$ balioak austenita fasean neurtu direla, lagin estekiometriko hauen $T_{\text{TM}} \approx 200$ K delako. Tenplatutako Ni₂MnGa laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ balioak hutsuneekin

erlazionatu dira lan hauetan, eta estimatutako C_v -a 1000 - 2000 ppm ingurukoa izan da. Horrela, Ni_2MnGa laginean burutako positroi-deuseztapen bizidenboren kalkulu teorikoak bat datoz Merida *et al.*-ek lagin hauetan lortutako hutsuneekin erlazionatutako $\bar{\tau}$ balio esperimentalekin (gogoratu asetasun-harrapaketa eskualdean $\bar{\tau} \approx \tau_v$ dela). Sn_x eta In_x laginei dagokionez, emaitza esperimentalak hobekien aurreساتen dituen parametrizazioa $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ da. Horrela, puntu honetatik aurrera, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ bidez lortutako emaitza eztabaidatuko dira soilik.

5.2.5 Hutsune-Mota eta Hutsune-Kontzentrazioaren Zehaztapena

$\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturiko positroi-bizidenboren balioak 5.3 Taulan ageri dira. Alde batetik, $V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$ eta V_Z hutsuneekin erlazionatutako balioak berdinak direla ikusi daitezke. 5.2 Irudian azaldu bezala, Mn atomo soberakinak Z atomoei dagozkien posizioak betetzeko joera dute. Horrela, Z atomoen eta antitokapen erako Mn atomoen ingurune hurbila berdina da (8 Ni atomo). Horren ondorioz, bi akatsa hauekin erlazionatutako bizidenboren balioak berdinak dira. Bestalde, V_{Sn} eta V_{In} hutsuneeen balioak dira bizidenbora balio handienak erakusten dituztenak, In_x lagin batzuen kasuan, 200 ps-tik gorakoak direlarik. V_{Mn} eta $V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$ atomoen hutsuneekin erlazionatutako balioak dira jarraian handienak direnak, esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioetatik nahiko urrun gelditzen direnak alegia.

Sn_x eta In_x laginetako konposizio guztien kasuan, V_{Ni} da positroi-bizidenbora baliorik txikienak erakusten duena. Balio hau gainera, estekiometriatik haratagoko konposizioetan txikitu egiten da, 190 pstik hasi eta 181 ps-raino. Bestalde V_{Ni}^i -ekin erlazionatutako bizidenboren balioa handitu egiten da Mn atomo gehiagok $4b$ posizioak bete ahala (lagin konkretu bakoitzaren baitan). Izatez, Ni atomoaren inguruan Mn atomo bat baino gehiago kokatuta, positroi-bizidenboren balioak batezbestean ≈ 2 ps handitzen dira, ikus 5.3 Taula. Sn eta In atomoak elektroi gehiago dituzte Mn atomoekin alderatuz. Horrela, Mn atomoak $4b$ posizioak betetzen dituztenean Ni atomoaren inguruko dentsitate elektronikoa txikitu egiten da. (5.23) ekuazioaren arabera, dentsitate elektronikoa txikiago batek λ_v deuseztapen-abiadura txikiagoa suposatzen du, eta ondorioz, hutsune horrekin erlazionatutako positroi-bizidenbora balioa handitu egiten da

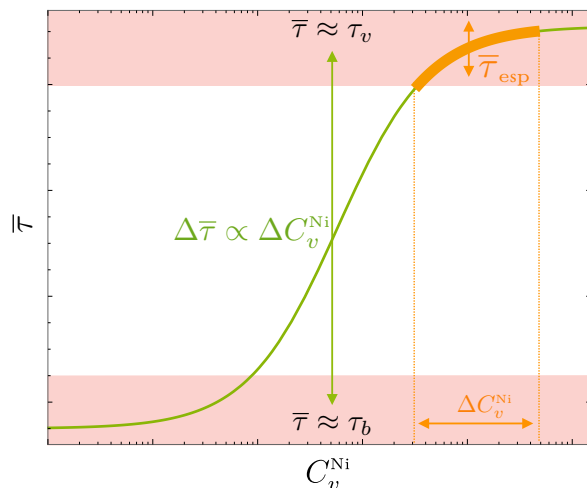
Akats-motaren zehaztapenarekin amaitzeko, 5.3 eta 5.4 Irudietan ikusi daiteken bezala, V_{Ni} -ri dagokion bizidenbora da AQ laginen $\bar{\tau}$ balio esperimentalak hobekien aurreساتen dituen (lerro gorria). Sn_x sisteman, Sn_{25} , Sn_{20} , Sn_{13} eta Sn_{10} laginen kasurako, $\bar{\tau}$ balioak eta V_{Ni} -ren balioak guztiz bat datoz. Sn_{15} -aren kasurako aldiz, desbiderazioa 1 ps-koa da. Gainontzeko akatsekin erlazionatutako balio teorikoen eta esperimentalen arteko desadostasuna 4 ps ingurukoa da. In_x sistemari dagokionez, balio esperimentalak hobekien aurreساتen dituen hutsune mota V_{Ni} da berriz ere. In_{16} eta In_{13} laginen kasuetan adibidez, balio esperimental eta teorikoak guztiz bat datoz, eta In_{20} eta In_{25} kasuan aldiz, desbiderapena 2 ps ingurukoa da. Horrela, datu esperimental eta teorikoei babestuta, eta Ni_2MnGa sisteman eginiko kalkuluetan frogatu den $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren zehaztasunarekin, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In lagine hutsune-mota V_{Ni} dela baieztatu daiteke.

Z_x	τ_b	V_{Ni}					V_{Mn}		V_z
		V_{Ni}	V_{Ni}^1	V_{Ni}^2	V_{Ni}^3	V_{Ni}^4	V_{Mn}	$V_{\text{Mn}}^{\text{as}}$	
Sn ₂₅	113	187	(-)	(-)	(-)	(-)	196	(-)	201
Sn ₂₀	114	186	189	191	193	195	195	200	200
Sn ₁₅	114	184	186	189	191	193	194	197	197
Sn ₁₃	114	184	186	189	(-)	(-)	190	195	195
Sn ₁₀	111	181	183	185	(-)	(-)	187	191	191
In ₂₅	116	191	(-)	(-)	(-)	(-)	198	(-)	203
In ₂₀	115	188	190	192	194	196	196	200	200
In ₁₆	114	186	188	190	192	194	195	198	198
In ₁₃	115	186	188	190	(-)	(-)	191	196	196
In ₁₀	113	183	185	187	(-)	(-)	189	193	193

5.3 Taula: Sn_x eta In_x laginetan, hainbat hutsuneentzako eta sare perfekturako $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturiko positroi-bizidenearen balioak (ps-tan).

Esperimentalki frogatutako ondorio hau bat dator aurretiaz eginiko beste ikerketa teoriko batzuen emaitzekin. Wang *et al.*-ek [197] berriki eginiko ikerketa teorikoan Ni-Mn-Ga laginetako hutsune motarik balizkoena V_{Ni} dela frogatu dute. Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In aleazioei dagokienez, zenbait ikerketa teorikok auresaten dute V_{Ni} dela hutsune motarik probableena. Kulkova *et al.*-ek frogatu bezala [194, 195], Ni₂MnSn eta Ni₂MnIn laginetan, V_{Ni} hutsunea da E_f formazio-energia baxuena duen hutsune erako akatsa ($E_f = 0.4$ eV eta $E_f = 0.7$ eV formazio-energiekin, hurrenez hurren). Bestalde, V_{Mn} eta V_z hutsune-moten formazio-energien balioak askoz ere altuagoak direla ere auresaten dute; Ni₂MnSn laginetan akats hauen formazio-energiak 1.04 eV eta 2.59 eV dira hurrenez hurren, eta Ni₂MnIn kasuan 1.58 eV eta 2.29 eV. Bai *et al.*-ek [191, 192, 193] eginiko ikerketetan ere ondorio bera plazaratzen da, non V_{Ni} hutsuneen formazio-energiaren balioa $E_f = 0.59$ eV den Ni₂MnIn kasurako (txikiena gainontzeko hutsune-moten artean). Horrela, lan honetako emaitza teoriko eta esperimentalak eta literaturan aurki daitezkeen lanak kontutan hartuz, Ni-Mn-Ga, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In sistemetan agertzen diren hutsuneak V_{Ni} direla ondorioztatzen da.

V_{Ni} hutsuneen kontzentrazioa (C_v^{Ni}) (5.30) ekuazioaren bitartez estimatu daiteke. Normalean, τ_v eta τ_b balioak espektroen deskonposaketatik ateratzen dira. Hala ere, aurretik esan bezala, Sn_x eta In_x laginetan neurtutako espektroen deskonposaketa egitea ez da posible izan. Hala ere PALS esperimentuen eta kalkulu teorikoen arteko adostasuna dela eta, 5.3 Taulan ageri diren τ_v eta τ_b balioak erabili dira (2.40) ekuazioa ebaluatzeko. Ekuazio hau ebaluatuta lortzen den C_v eta $\bar{\tau}$ magnitudeen arteko erlazioa 5.7 Irudian ageri da. Hutsuneen kontzentrazio oso txikia denean, esperimentalki neurtzen den $\bar{\tau}$ -ren balioa τ_b -ren balioaren oso antzekoa da (hau da, sare perfektuari dagokion balioa). Eredu honetan, C_v -ren aldaketek ez dute

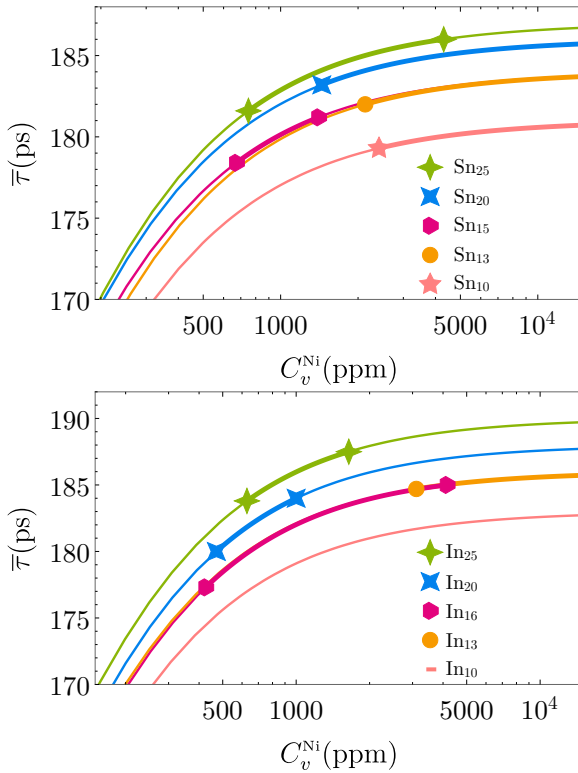


5.7 Irudia: (5.30) ekuazioaren arabera, positroi-deuseztapen bizidenezko C_v -riko duen sentikortasunaren kurba.

$\bar{\tau}$ -ren aldaketa adierazgarrikeragiten. Hutsuneen kontzentrazio egoki baterako halaber, C_v eta $\bar{\tau}$ -ren arteko erlazioa lineala da, eta eremu honetan, C_v -ren aldaketak eragin handia dute $\bar{\tau}$ -n. C_v oso handia denean aldiz, PALS teknikaren sentikortasuna jaitsei egiten da berriro, eta asetasun-harrapaketa eskualdean $\bar{\tau} \propto \tau_v$ da. 5.7 Irudiko lerro gorriak, Sn_x eta In_x sistemetan neurtutako $\bar{\tau}$ balioak asetasun-harrapaketa eskualdean daudela erakusten du.

5.8 Irudiak Sn_x eta In_x sistementzat estimatutako C_v^{Ni} balioak erakusten ditu. Lerro lodiek mugatzen dituzten puntuek (markak), esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balio maximoak eta balio minimoak adierazten dituzte, baita hauei dagokien estimatutako C_v^{Ni} -ren balioak ere. Bai Sn_x baita In_x sisteman ere, esperimentalki lortutako hutsune-kontzentrazio baxuena ≈ 500 ppm ingurukoa izan da. Bestalde, hutsune-kontzentrazio baliorik altuena 10^4 ppm ingurukoa da. Sn_x sistemaren kasuan estimatutako C_v^{Ni} balioak, asetasun-harrapaketa eskualdean PALS teknikak duen sentikortasun gabeziaren ondorio izan daitezke. Hala ere, C_v^{Ni} balioen beheko muga ehundaka ppm-koa da kasu guztietan, Ni-Mn-Ga sistemetan lortutako balioekin alderatuz, oso handiak direnak [79, 80] (10 - 50 ppm). Edozein delarik laginen konposizioa, guztiek asetasun-harrapaketa eskualdeko ezaugarriak erakusten dituzte. Beraz, Ni-Mn-Ga sistemetan gertatu ez bezala, Ni-Mn-Z (Z = In, Sn) laginak oso C_v handia erakusten dute. Honen ondorioz, tratamendu termikoen bidezko C_v -ren doiketa egitea ez da posible.

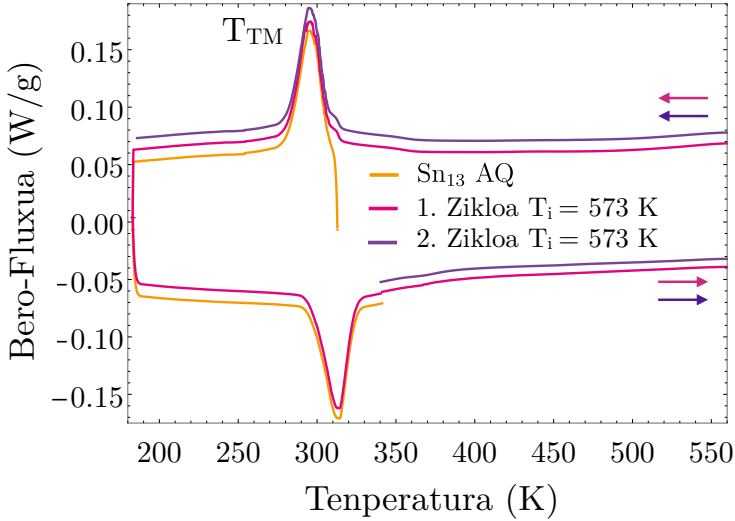
Emaitza hauek Hedayati *et al.*-ek [190] lortutako emaitzak gezurtatzen dituzte. Hauek, Ni-Mn-Sn aleazioen T_{TM} -a V_{Sn} hutsuneen kontzentrazioaren bidez alda daitezkeela baieztatzen dute. Hala ere ez dute Sn atomoen hutsuneen inongo froga esperimentalik plazaratzen. Tesi honetan Ni-Mn-Sn aleazioetan agertzen diren hutsuneak V_{Ni} hutsuneak direla frogatzen da. Bestalde, hutsune hauen kontzentrazioa oso handia



5.8 Irudia: Goitik behera, $Ni_{50}Mn_{50-x}Sn_x$ ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta $Ni_{50}Mn_{50-x}In_x$ ($x = 25, 20, 16, 13, 10$) laginetan kalkulaturako C_v ($\bar{\tau}$) bilakaera. C_v^{Ni} balioak (5.30) ekuazioaren erabiliz kalkulatu dira non τ_b eta τ_v balioak 5.3 Taulan ageri direnak diren. Lerro lodiek mugatzen dituzten puntuak (markak) esperimentalki neurtutko $\bar{\tau}$ - C_v^{Ni} balioak dira.

da edozein delarik lagin hauei egiten zaien suberaketa-tratamendua.

5.9 Irudian, $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ laginari dagokion DSC kurbak ageri dira. Lagin hau Hedayati *et al.*-ek aztertutako laginetako bat da. Irudi horretan ikusten den bezala, suberaketa isokronoko ziklo ezberdinen ostean T_{TM} -ak bere horretan dirau, eta nahiz eta C_v^{Ni} -a suberaketa hauetan zehar aldatu egiten den, T_{TM} -a ez da inolaz ere aldatzen. Ni-Mn-Sn aleazioek erakusten den propietate hau oso ezaguna da aspalditik, non $L2_1$ kristal-egituraren egonkortasunak irispide luzeko ordena atomikoaren desordena ekiditen duen, eta ondorioz, temperatura bereizgarrien aldaketa ere [63]. Tesi honetako emaitzen argitan, V_{Sn} hutsuneen kontzentrazioa ez dirudi Ni-Mn-Sn aleazioen T_{TM} -a doitzeko parametro erabilgarri bat denik.



5.9 Irudia: AQ egoeran eta suberaketa isokronoko zikloen osteko ($T_i = 573$ K) Sn_{13} laginaren kurbak. T_{TM} -a ez da aldatzen nahiz eta suberaketa-ziklo hauen ostean C_v^{Ni} -a aldatzen den. Ziklo bakoitzaren ostean neurtutako kurbak bereizi ahal izateko eskuz sartutako balio batez aldendu dira.

5.3 PALS Ni-Fe-Ga Aleazioetan

Ni-Mn-Ga aleazioetan gertatu ez bezala, Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In aleazioen hutsune-kontzentrazioa ezin da tratamendu termiko arruntan bidez kontrolatu. Izan ere, aztertutako laginetan ezin izan da 500 ppm-tik beherako kontzentrazioarik lortu. Balio hau Ni-Mn-Ga aleazio batzuetan lortutako 10-50 ppm balioaren oso goitik dago. Horrela, hutsuneek TM-an izan dezaketen eraginaren azterketa ezin izan da aurrera eramán Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In aleazioen kasuetan.

Ni-Fe-Ga aleazioen kasuetan jakina da T_{TM} -ak suberaketa-tenperaturarekiko erakusten duen mendekotasuna. Izan ere, irispide luzeko ordena atomikoaren aldaketek eragin zuzena dute aleazioa hauen T_c eta T_{TM} -an. Honekin lotuta, Ni-Fe-Ga aleazioek, gainontzeko aleazioekin alderatuz erakusten dituzten propietate mekaniko eta deformazio-propietate hobetuak direla eta, geroz eta ikerketa gehiagoren ardatz bihurtu dira azken urteotan [31, 32, 33]. Horren ondorioz, eta Ni-Fe-Ga lagin ez-estekiometrikoen harikortasun propitate hobetuak direla eta, Ni-Mn-Ga sistemak ordezkatzeko alternatiba sendo bezala finkatzen ari dira alezio hauek [35]. Berriki, giro-tenperaturatik hurbil, efektu elastokaloriko erraldoi itzulgarria behatu da Ni-Fe-Ga aleazioetan [34]. Bestalde, konposizio aldaketa neurtuen bidez, posible da Ni-Fe-Ga aleazioen TM-a giro-tenperaturaren inguruan finkatzea [30]. Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) aleazioen kasuetan ematen den bezala, mikroegiturak ere eragin han-

dia du Ni-Fe-Ga aleazioetan [224], magnetismoa Fe atomoetan lekututa egonik, Fe-Fe distantzien aldaketek zuzenean eragiten bait die mihiztadura-elkarrekintzei [38, 39].

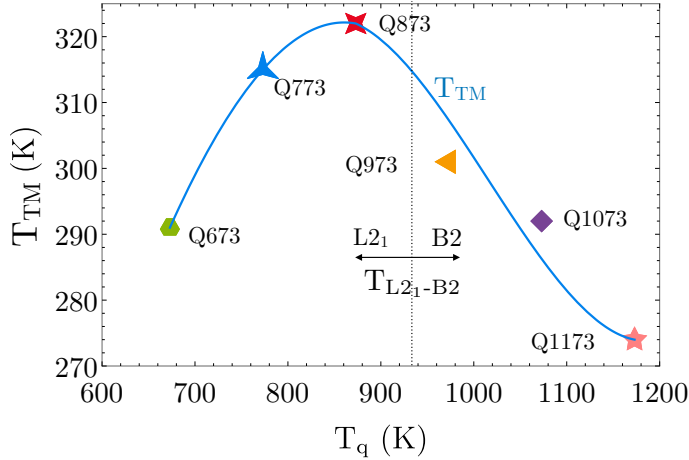
Hutsuneei dagokionez, eta tenplatutako Ni-Fe-Ga aleazioetan behatutako T_{TM} -aren aldaketa azaltzeko, Santamarta *et al.*-ek, Font *et al.*-ek eta Oikawa *et al.*-ek, $L2_1$ eta B2 egituren C_v -an oinarritu izan dira [225, 189, 226]. Hutsuneei ordenamendu-prozesua ahalbideratzen dutenez, bi fase hauen arteko C_v ezberdin batek printzipioz T_{L2_1-B2} -ren goitik eta behetik tenplatutako laginetan behatzen diren T_{TM} -aren bilakaera ezberdinak azalduko lituzke (irispide luzeko ordena atomikoa aldatuz). Zentzu honetan, Hsu *et al.*-ek [227], hutsuneei $L2_1$ -B2 prozesuen artekoari bezala portatzen direla iradokitzen dute. Hala ere, aurreko lan batean ere ez da hutsuneei froga esperimentalik plazaratzen. Hutsuneei hautematearen zailtasuna dela eta, hauen efektuen ikerketa askoz ere txikiagoa izan da beste magnetidu fisikoen ikerketarekin alderatuz. Horrela, literaturan ez dago hutsuneei aurreko prozesu guztiak baldintzatzen dituelaren froga esperimentalik.

Beraz, literaturako gabezia hori betetze aldera, lan honetan, $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ hutsuneei ΔT_{TM} -an duten eragina aztertu da. Horretarako, DSC eta PALS neurketak erabili dira. $L2_1$ eta B2 faseetatik tenplatutako laginek erakusten duten T_{TM} -aren bilakaera ezberdina ere aztertu da gainera. PALS neurketa esperimentalak bestalde, positroi-bizidiboren kalkulu teorikoekin osatu dira.

Purutasun handiko Ni, Fe eta Ga elementuetatik hasita, lingote polikristalinoak sintetizatu dira indukziozko fusio-labe baten bidez. Sintesi-prozesuko oxidazioa ekiditeko, Ar atmosfera erabili da. Lingotea hainbat alditan urtu da laginaren homogeneitatea ziurtatzeko. Horren ondoren lagina kuartzozko ontzi itxi batean sartu da eta 1423 K-ko tenperaturan suberatu da 24 orduz. Hemen ere, Ar atmosfera erabili da. EDX eta DSC tekniken bitartez sintetizatutako laginaren tenperatura bereizgarriak zehaztu dira, non $T_c \approx T_{TM} \approx 300$ K den [42]. Laginaren hasierako ezaugarritzea egin ostean $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ laginak, 673 - 1173 K bitarteko tenperaturetaik tenplatu dira, (100 K-eko tenperatura-tarteetan). Lagin horiek T_q tenplaketa-tenperaturaren arabera izendatu dira; Q673, Q773, Q873, Q973 Q1073 eta Q1173. PALS eta DSC neurketak, zein kalkulu teorikoak egiteko erabilitako konputazio metodoak 5.2.1 eta 5.1.5. Atalean deskribatzen direnen berdinak dira.

5.3.1 Tenplaketa-Temperaturaren Eragina T_{TM} -an

Tenplaketa-tenperaturak T_{TM} -an duen eragin aztertzei DSC neurketak burutu dira. 5.10 Irudian ikus daitekeen bezala, $T_q < 900$ K laginetan T_{TM} -a handitu egiten da tenplaketa-tenperatura handitu ahala. Aldiz, $T_q > 900$ K deneko laginetan, T_{TM} -a jaitsi egiten da T_q handiagoetarako. Ni-oinarridun Heusler alezioen eta Ni-Fe-Ga alezioen T_{TM} -a oso sentikorra da irispide luzeko ordena atomikoarekiko [77, 15, 63, 189]. Beste Ni-Mn oinarritun Heusler aleazioetan gertatu ez bezala [78], $L2_1$ ordena atomiko handitu ahala, T_{TM} -a txikitu egiten da Ni-Fe-Ga aleazioetan [189, 228]. Horrela, $T_q < 900$ K laginen kasuan behatzen den T_{TM} -aren hazkundeak, tenplaketa-prozesuaren ondorioz egitura desordenatuago bat lortzen dela adierazten du. Bestalde, $T_q > 900$ K kasuan T_{TM} jaitsi egiten da T_q handitu ahala. Azken



5.10 Irudia: T_{TM} -eren bilakaera T_q -ren funtzio, Q673, Q773, Q873, Q973, Q1073 eta Q1173 $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ laginetan. T_{TM} -a T_q -reki batera handitzen da. Tenplaketa-temperatura $T_{L_{21}-B_2}$ baino handiagoa denean aldiz, T_{TM} -a jaitsi egiten da.

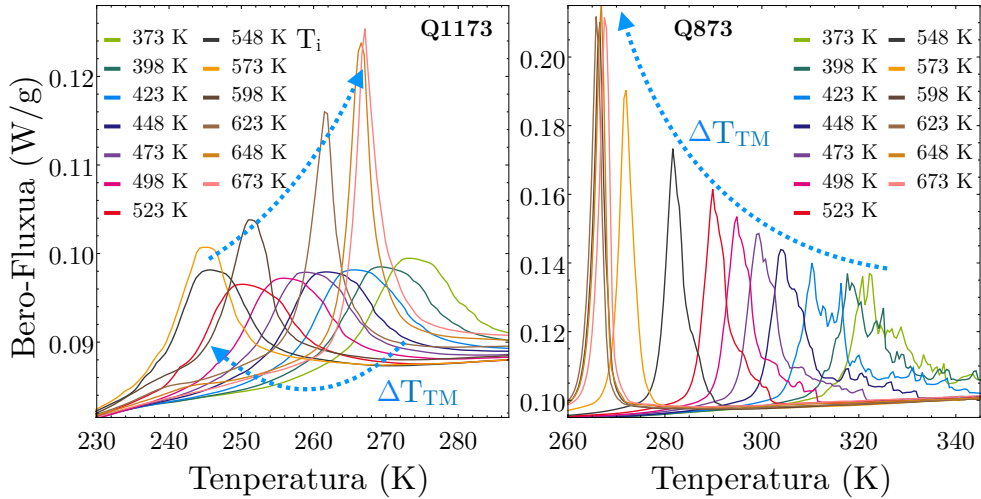
kasu honetan tenplaketa-temperatura handitu ahala geroz eta egitura ordenatuago bat lortzen dela ondoriozta daiteke.

T_{TM} -ak tenplaketa-temperaturarekiko erakusten duen mendekotasuna, 930 K-etan ematen den L_{21} - B_2 trantsizioarekin bat dator, ikus 5.10 Irudia. Horrela, Q673, Q773 eta Q873 laginak L_{21} egituratik L_{21} egiturara tenplatu diren bitartean, Q973, Q1073 eta Q1173 laginak, B_2 egituratik L_{21} egiturara tenplatuak izan dira. Lehen esan bezala, temperatura honek irispide luzeko ordena atomikoaren mendekotasun handia erakusten du, eta geroz eta ordena atomiko handiagoa, orduan eta txikiagoa da T_{TM} . Horrela, tenplatatuko laginei suberaketa-prozesua aplikatuz, posible da tenplaketan zehar eragindako desordenaren berreskurapen hau T_{TM} -ari erreparatuz aztertzea. Bilakaera hau aztertzeke, tenplatatuko laginei suberaketa isokronoko ziklo ezberdinak aplikatu zaizkie (DSC batean), non temperatura maximoari dagokion tenperatura 398 K-tik 698 K-tara handitu den 25 K-eko tartetean.

5.11 Irudian Q1173 eta Q873 laginen DSC kurbak ageri dira. DSC kurba horietan ikus daiteken gailur exotermikoa, zuzeneko TM -ari dagokio. Gailur horiek horrela, T_{TM} -a zehazten dute.

Q873K laginean, T_{TM} -a monotonikoki jaisten da T_i -rekin batera. Q1173 laginean aldiz, hasieran T_{TM} -a T_i -arekin batera jaisten da baina $T_i \approx 570$ K tenperaturatik aurrera, T_{TM} -a handitu egiten da T_i handitu ahala. Nahiz eta lagin guztien kurbak ez diren esplizituki adierazten, $T_q < T_{L_{21}-B_2}$ eta $T_q > T_{L_{21}-B_2}$ baldintzaren arabera behatutako jokaera berdina da lagin guztientzako. Honekin erlazionatuta, 5.12 Irudian lagin guztien T_{TM} -aren bilakaera erakusten da.

Q873 eta Q1173 laginetan gertatu bezala, tenplatatuko gainontzeko laginek portaera berdina erakusten dute, hauek, $T_{L_{21}-B_2}$ -ren gainetik edo azpitik tenplatura egotearen arabera. Alde batetik, $T_{L_{21}-B_2}$ -aren azpitik tenplatatuko laginen T_{TM} -



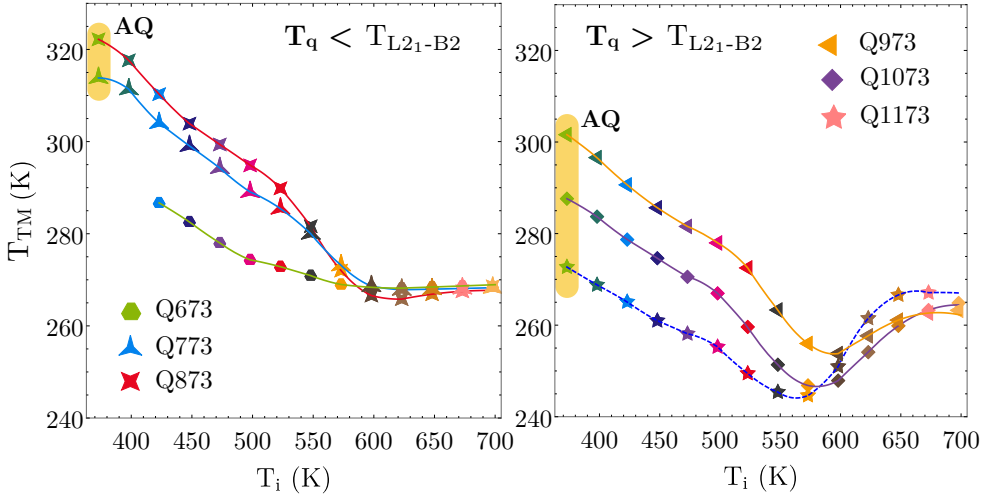
5.11 Irudia: T_i ezberdinetarako Q873 eta Q1173 laginen DSC kurbak. Espero bezala, T_i handitu ahala T_{TM}-a ere handitzen da. Hala ere, Q1173 laginean T_i > 573 K-tatik gora, T_{TM} jaitsi egiten da.

a altuagoa da trantsizio tenperaturatik gorago tenplatuta dauden laginekin alderatuz. Aurretik azaldutako argudioen hildo beretik, B2 faseetik tenplatutako laginekin desordena atomiko txikiago erakusten dutela esan daiteke. T_{L21-B2}-ren azpitik tenplatutako laginak aldiz, desordena atomiko handiagoa dute. T_{TM}-k T_q-ren funtzio duen joera hori, B2 eta L₂₁ faseetako C_v ezberdinaren ondorioz gerta daitekeela baieztatzen dute Santamarta *et al.*-ek [189, 229] eta Oikawa *et al.*-ek [226]. Fe-Ni sistemetan burututako beste lan batzuk ere hipotesi honetan oinarritzen dira T_{TM}-ak erakusten duen bilakaera azaldu ahal izateko [227]. Hala ere, eta atal honen sarreraren esan bezala, aurreko lanetariko batean ere ez da hutsune-kontzentrazio diferentzia honen neurketa esperimentalik plazaratzen.

Hutsuneez ordenamendu-prozesuaren artekari direnez [80], bi faseen C_v ezberdin batek printzipioz, T_{TM}-aren joera azal dezake. Honekin lotuta, jakina da PALS neurketa esperimentalen eta kalkulu teorikoen arteko konbinazioa oso tresna indartsua dela metal eta erdieroaleen hutsune erako akatsen ezaugarritzerako [105, 230]. Horrela, T_{TM}-ak erakusten duen portamoldea hutsuneekin erlazionatzeko asmoz, PALS neurketak burutu dira Ni₅₅Fe₁₇Ga₂₈ aleazioan. Gainera, neurketa esperimental hauek kalkulu teorikoekin osatu dira.

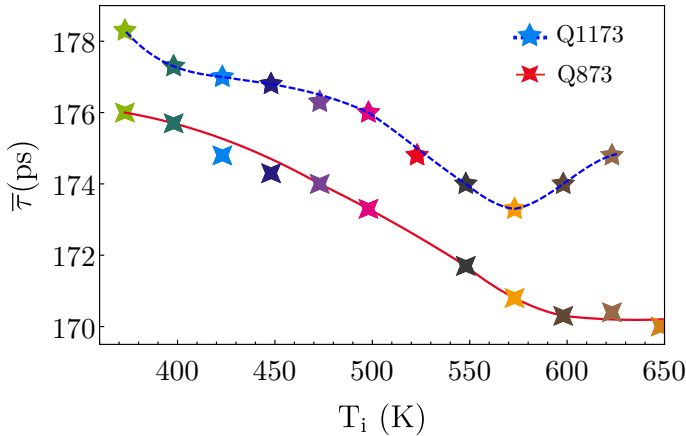
5.3.2 PALS Neurketen Emaitzak Ni₅₅Fe₁₇Ga₂₈ Aleazioan

T_{L21-B2} tenperaturaren gaintetik eta azpitik tenplatutako laginen hutsuneeen dinamika aztertzeko, AQ laginetan hainbat suberaketa isokronoko ziklo burutu dira (5.2.1. Atalean deskribatzen da). DSC neurketen emaitzekin alderatu ahal izateko, ziklo hauek 10 K/min-ko berotze- eta hozte-abiadurarekin egin dira. Ni₅₅Fe₁₇Ga₂₈ laginak girotenperaturatik hasi eta 398 K - 698 K tarteko T_i-etarate berotu dira. Temperatura-



5.12 Irudia: Tenplaturako lagin guztietan T_{TM} -ren bilakaera T_i temperaturarekiko.

tarte horretan, T_i -a 25 K-ero aldatu da.



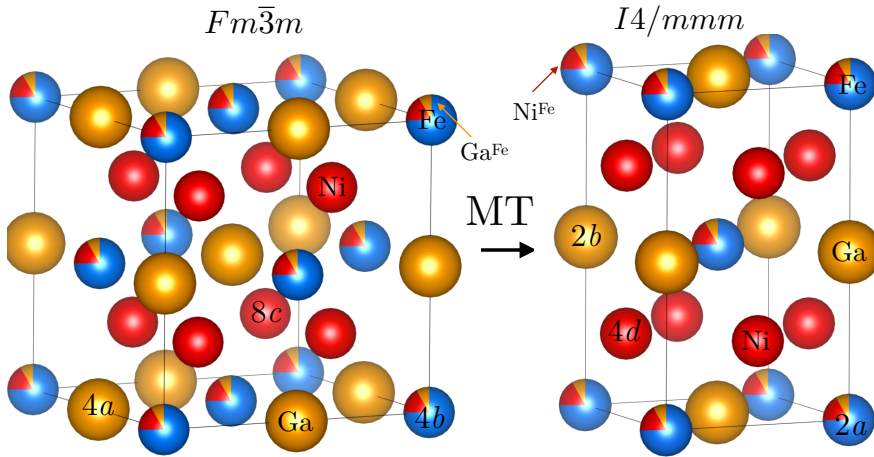
5.13 Irudia: T_{L21-B2} temperaturaren goitik (Q1173) eta azpitik (873) tenplaturako laginen PALS neurketak. Irudiak, $\bar{\tau}(T_i)$ funtzioa adierazten du. DSC neurketetan ikusi bezala, Q1173 eta Q873 laginek erakusten duten bilakaera ezberdina da.

5.13 Irudiak, Q873 eta Q1173 laginetan esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ -ren balioak adierazten ditu (T_i -ren funtzio). Nahiz eta $\bar{\tau}$ -ren balioa nahikoa aldatzen den T_i -ren funtzio, kasu honetan ere ezin izan da espektroen deskonposaketarik burutu positroien asetasun-harrapeketaren ondorioz [215] (Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In kasuetan ikusi bezala). Hala ere, harrapeketa-zentru bakarreko kasua kontsideratuz, $\bar{\tau}$, C_v -ren funtzio da soilik (desleketutako egoeratik deuseztatzen diren positroietaz gain,

noski), eta ondorioz, (5.30) ekuazioaren arabera,

$$C_v = \frac{1}{\tau_b \mu_v} \frac{\bar{\tau} - \tau_b}{\tau_v - \bar{\tau}} \quad (5.33)$$

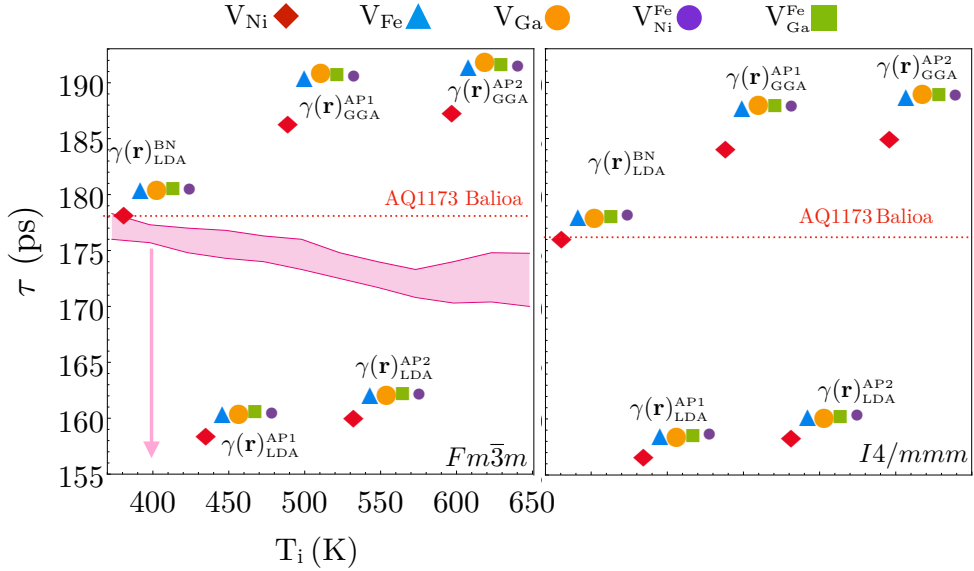
Kasu honetan, eta Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleazioetan egin bezala, $\mu_v = 1.5 \times 10^{14} \text{s}^{-1}$ [219, 218, 79, 80] balioa hautatu da $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ -rentzat. *harrapaketa-zentru bakarreko eredu*-tik ondorioztatu daiteken bezala $\bar{\tau}$ -ren balio handi batek C_v balioa handia barnebiltzen du (ikus 5.7 Irudia). Horrela, τ_b eta τ_v balioak eza-gunak badira, esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioekin erlazioztatutako C_v -ren balioa (5.33) ekuaziotik kalkula daiteke. Balio hauek normalean, espektroen deskonposaketatik kalkultza dira, baina kasu honetan ere ez da posible izan deskonposaketa egitea. Horrela, neurtuta esperimental hauek DFT kalkuluekin osatu dira, AT-SUP metodoa erabiliz ain zuzen ere [207].



5.14 Irudia: Ni-Fe-Ga aleazioen austenita eta martensita egituren irudikapenak. Ni-Fe-Ga sistemetan Ni eta Ga soberakinek, Fe-aren posizioak betetzen dituzte.

5.1.5. Atalean deskribatu bezala, positroi-bizidengoren kalkuluak $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ laginaren (5.23) ekuazioaren bitartez kalkulatu da, $n_+(\mathbf{r})$ positroi dentsitatea eta $n_-(\mathbf{r})$ dentsitatea gainezarriz. Deuzestapen-abiadura Brillouin zonaldeko Γ eta L puntuetan kalkulatu da, baita bi puntu horietan lortutako uhin-funtzioen batezbestekoaren bidez ere. Hutsunekin erlazioztatutako bizidengoren kalkulorako, eta muga-baldintza periodikoen ondorioz agertzen den akats-akats alegiazko elkarrekintza ekiditeko, supergelaxkaren metodoa erabili da akatsdun sareak simulatzeko.

Gelaxken tamaina ondorengo konbergentzia baldintzak betetzeko beste handitu da; 0.1 ps-ko konbergentzia positroi-deuseztepen bizidengorentzako, eta 0.01 eV positroien lotura-energiarako. Austenita fasea simulatzeko, gelaxka unitate primitiboan [231] $5 \times 5 \times 5$ aldiz handitu da eta guztira 500 atomo simulatu dira. Martensita fasea simulatzeko aldiz, gelaxka unitate primitiboaren [231] $3 \times 3 \times 3$ -ko handipena



5.15 Irudia: $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28-n}$, teorikoki kalkulaturako positroi-bizidiboren emaitzak. Kalkuluak hainbat hutsune mota kontsideratuz egin dira (austenita eta martensita fasean), baita $\gamma(\mathbf{r})$ gehikuntza-faktorearen bost parametrizazio ezberdin erabilita. Gorrizko eremuak esperimenterki neurtutako $\bar{\tau}$ balio maximoak eta minimoak islatzen ditu. Lerro eten gorriak aldiz, tenplaturako (AQ egoea) laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ balioak definitzen ditu.

egin da, 108 atomo simulatuz. 160^3 sare-tamaina erabili da austenita eta martensita diskretizatzeke. Azkenik, diskretizatutako puntu bakotzean Schrödinger-en ekuazioz ebatzi da erlaxazio-numericoren metodoa erabiliz [216].

Lagin ez estekiometrikoetan, Ni eta Ga atomo-soberakinek Fe atomoen posizioak betetzen dituzte [231], eta horren ondorioz Ni eta Ga atomoen bi posizio ez-baliokide aurki daitezke. Estekiometriatik kanpoko egoera hau 5.14 Irudian ikusi daiteke. Horrela, simulaturako laginean bost hutsune mota ezberdin bereizi daitezke; V_{Ni} , V_{Fe} eta V_{Ga} , eta antikokapen erako $V_{\text{Ni}}^{\text{Fe}}$ eta $V_{\text{Ga}}^{\text{Fe}}$. Azken bi hauek, Fe posizioak betetzen dituzten Ni eta Ga atomoen hutsuneei egiten die erreferentzia. Kalkuluak austenita ($Fm\bar{3}m$) eta martensita ($I4/mmm$) faseetan burutu dira. Kalkulu hauek egiteko datu kristalografikoak 5.4 Taulan ikusi daitezke.

Kasu honetan, (5.23) ekuazioko $\gamma(\mathbf{r})$ gehikuntza-faktorea LDA eta GGA hurbilketen baita modelizatu da bost parametrizazio ezberdin erabiliz; $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}}$, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}}$, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}^{\text{AP1}}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}^{\text{AP2}}$ (ikus 5.1.5. Atala). Teorikoki kalkulaturako positroidenboren balioak 5.15 Irudian ikusi daitezke. Gorriz irudikatutako eremua, 5.13 Irudiko $\bar{\tau}$ balio esperimenteralei dagokio. Ni-Mn-In eta Ni-Mn-Sn aleazioetan ikusi bezala, sare perfektuari dagokion kalkulaturako τ_b bizidibora 100 - 130 ps-ko balioen artekoa da, eta balio hauek ez dira taulan esplizituki adierazi. $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ laginean ere, neurtutako $\bar{\tau}$ balioak ulertzeko hutsunean daudela kontsideratu behar da.

Erabilitako parametrizazioa eta kalkulatu den fasea edozein delarik ere, positroi-bizidena laburren V_{Ni} -rekin lotutakoak dira. Bestalde, parametrizazio ezberdinen artean dispersio argi bat ikusten da. 5.15 Irudiko gune gorria eta kalkulu teorikoek auresandako balioak alderatuz, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP1}}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{AP2}}$ parametrizazioek positroi-bizidena balioak gutxiesten dutela esan daiteke. Horrela, eta Ni-Mn-Sn eta Ni-Mn-In aleazioetan azaldu denaren hildo beretik, auresandako balio hauekin ez da posible $\bar{\tau}$ balio esperimentalak azaltzea, zeren $\bar{\tau} \leq \tau_v$ izan behar da. Bestalde, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}^{\text{AP1}}$ eta $\gamma(\mathbf{r})_{\text{GGA}}^{\text{AP2}}$ parametrizazioek esperimentalki neurtutako $\bar{\tau}$ balioak baino bizidena handiagoak auresaten ditu (≈ 12 ps handiagoak). Laburbilduz, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioan eginko kalkuluen portamoldea, Ni-Mn-Z aleazioen kasuan ikusi denaren antzekoa da.

$\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioan neurtutako $\bar{\tau}$ balioak asetun-harrapaketa eskualdean kokatzen dela esan daiteke. Egoera horretan, hutsuneetatik deuseztatzen diren positroien ekarpena da $\bar{\tau}$ -n gailentzen dena. Ondorioz $\bar{\tau}$ -k hutsune horrekin lotutako positroi-bizidena isladatuko du, $\bar{\tau} \approx \tau_v$ [215]. Horretaz gain, tenplaketa ezberdinetan neurtutako $\bar{\tau}$ balio maximoa 178 ps-koa izan da kasu guztietan. Beraz, Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$) sistemetan gertatu bezala, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioan neurtutako positroi-bizidena balioak hobekien auresaten duen parametrizazioa $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioa da.

Egitura [220] Erf.	Sare Parametroa			τ_v
	Hutsunea	Posizioa	Okupazioa	$\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$
Austenita $Fm\bar{3}m$, 225 $a = 5.774\text{\AA}$	V_{Ni}	8c (1/4,1/4,1/4)	1.00	178 ps
	$V_{\text{Ni}}^{\text{Fe}}$	4a (0,0,0)	0.16	180 ps
	V_{Ga}	4b (1/2,1/2,1/2)	1.00	181 ps
	$V_{\text{Ga}}^{\text{Fe}}$	4a (0,0,0)	0.08	180 ps
	V_{Fe}	4a (0,0,0)	0.76	181 ps
	Bulk	(—)	(—)	106 ps
Martensita $I4/mmm$, 139 $a = b = 5.818\text{\AA}$ $c = 6.49600$	V_{Ni}	4d (0,1/2,1/4)	1.00	176 ps
	$V_{\text{Ni}}^{\text{Fe}}$	2a (0,0,0)	0.16	178 ps
	V_{Ga}	2b (0,0,1/2)	1.00	178 ps
	$V_{\text{Ga}}^{\text{Fe}}$	2a (0,0,0)	0.08	178 ps
	V_{Fe}	2a (0,0,0)	0.76	178 ps
	Bulk	(—)	(—)	104 ps

5.4 Taula: Positroi-bizidena kalkulatu teorikoak egiteko erabilitako parametroak. Azken zutabea, $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ parametrizazioaren bidez lortutako emaitzak laburbiltzen dira.

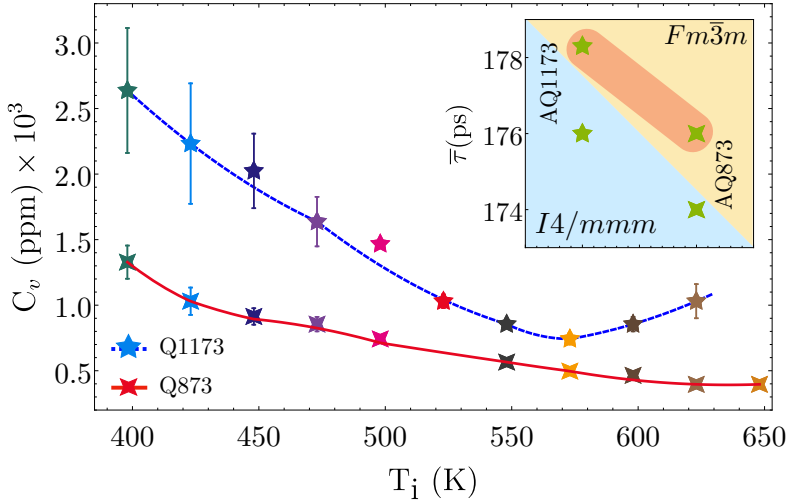
5.16 Irudiko txertaketan AQ Q1173 (AQ1173) eta AQ Q873 (AQ873) laginetan neurtutako $\bar{\tau}$ -en balioak adierazten dira. Neurketa hauek austenita fasean ($Fm\bar{3}m$, eremu horia) eta martensita fasean ($I4/mmm$, eremu urdina) egin dira. Gorri inuraturata dagoen eremuak erakusten duen bezala, AQ1173 laginarenean austenita fasean neurtutako $\bar{\tau}$ balioa AQ873 laginean neurtutakoarena baino handiagoa da. Gauza

bera ikus daiteke martensita fasean neurtutako AQ1173 eta AQ873 laginen kasuan. Hau, B2 fasea C_v handiagoz ezaugarritzen delaren froga da. Hutsune-kontzentrazio handiago batek ordenamendu atomikoa erretzen du (difusio bidez) tenplaketan zehar. Ondorioz, AQ1173 laginean lortutako $L2_1$ ordena atomikoa handiagoa da AQ873 laginean lortzen denarekin alderatuz, eta AQ1173 laginarean T_{TM} -a baxuagoa da AQ873-rena baino.

5.4 Taulako azken zutabearen $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{BN}$ parametrizazioaren bidez kalkulaturako positroi-deuseztapen bizidengoren balioak ageri dira. Aipatzekoa da Q1173 eta Q873 laginen PALS neurketak 350 K-etan neurtu direla, hau da, austenita fasean ($Fm\bar{3}m$). Zentzu honetan, AQ1173 laginean neurtutako 178 ps-ko $\bar{\tau}$ -en balioa hobekien azaltzen duen hutsune mota V_{Ni} da. Bestalde suberaketa isokronoko zikloak egin orduko, bi lagin hauek martensita fasean ere neurtu dira, 273 K-etara. Fase honetan neurtutako balioak 176 ps eta 174 ps-takoa izan da AQ1173 eta AQ873 laginetan, hurrenez hurren (ikusi 5.16 Irudiko txertaketa). 5.16 Irudian eta txertaketan ikusi daitekeen bezala, 176 ps-ko balioa, martensita fasean ($I4/mmm$) V_{Ni} -rentzat auresandakoren balio berdina da. Horrela, AQ1173 laginean neurtutako hutsune-kontzentrazioa handiagoa da AQ873 laginean neurtu denarekin alderatuz. Izan ere AQ873 laginak 178 ps tik beherako balioak erakusten ditu austenita fasean, eta 176 ps-tik beherako balioak martensita fasean. V_{Ni} -ren hutsunearen zehaztapena, literaturan aurki daitezkeen hainbat lan teorikoek auresandako emaitzekin bat dator [197, 191, 192, 193, 195]. Lan hauetan $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ aleazioetan aurki daitekeen hutsunerik probableena V_{Ni} dela diote, 0.4 eV eta 0.7 eV-ko formazio-energia duena ain zuzen ere. Beraz, $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ laginean behatzen den T_{TM} -aren aldaketan eragiten duen hutsune mota V_{Ni} dela esan daiteke. Aipatzekoa da ere emaitza hau Ni-Mn-Z ($Z = Ga, In, Sn$) sistemetan lortutakoaren berdina dela eta kasu bietan, parametrizazio hoberena $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{BN}$ dela ikusten da.

Horrela, DFT kalkulu teorikoen eta PALS datu esperimentalen arteko batergarritasunaz baliatuz, C_v^{Ni} estima daiteke 5.13 Irudiko $\bar{\tau}$ balio esperimentaletatik abiatuz. C_v^{Ni} , (5.33) ekuazioa ebaluatuz lor daiteke, ekuazio honetan V_{Ni} -rekin lotutako $\tau_b = 106$ ps eta $\tau_v = 178$ ps balioak erabiliz. Horrela, C_v^{Ni} -k suberaketa isokronoaren temperatura maximoarekiko duen mendekotasuna aztertu daiteke, 5.16 Irudian ageri dena, alegia.

Aipatzekoa da C_v^{Ni} -ren bilakaera kualitatiboa, $\bar{\tau}$ -k T_i -rekiko duen berbera dela. Q1173 eta Q873 laginen konparaketa egiterakon arreta gehien deitzen duena, bi lagin hauetan C_v^{Ni} -k T_i -rekiko erakusten duten joera ezberdina da. Q873 laginarean kasuan, C_v^{Ni} monotonikoki jaisten da T_i handitu ahala. Q1173 laginean aldiz, C_v^{Ni} txikitzen joaten da hasieran baina ≈ 570 K temperaturatik aurrera, C_v^{Ni} goraka hasten da T_i -rekin batera. Honek, T_{L2_1-B2} temperaturaren azpitik eta goitik tenplaturako laginetako hutsuneen dinamika ezberdina dela frogatzen du. Gainera, C_v^{Ni} -ak T_i -rekiko erakusten duen bilakaera T_{TM} -ak T_i -rekiko erakusten duenaren berdina dela kontutan hartutik, T_{TM} -ak T_q -rekiko erakusten duen mendekotasunean hutsuneek eragina izan dezaketela ere adierazi dezake (ikusi 5.8 eta 5.9 Irudiak).

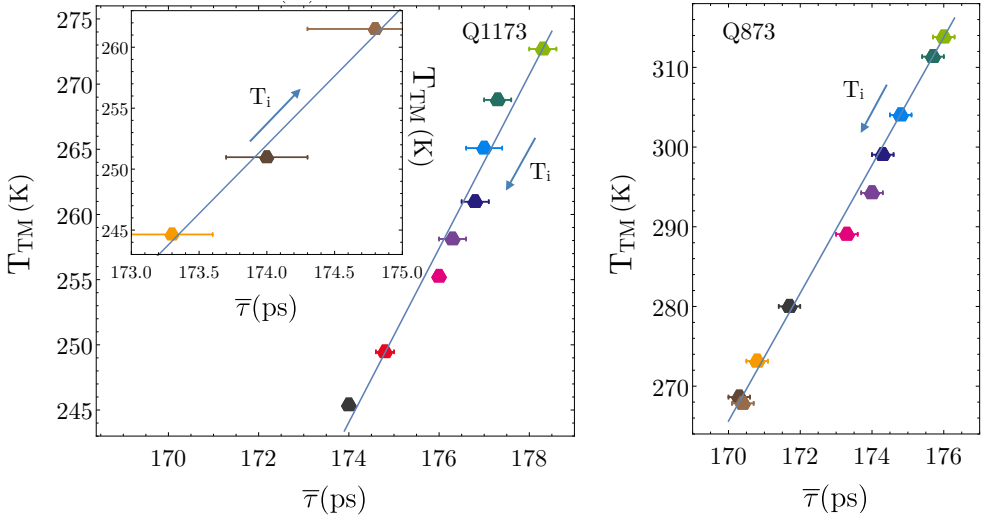


5.16 Irudia: (5.33) ekuazioan $\tau_b = 106$ ps eta $\tau_v = 178$ ps balioak ordezkatuz kalkulaturako C_v^{Ni} balioa. Txertaketak AQ1173 eta AQ873 laginetan neurtutako balioak adierazten ditu. Austenitan neurtutako balioak (350 K) gune horian daudenak dira. Martensita fasean neurtutakoak aldiz (273 K), gune urdinak barnebiltzen dituenak dira.

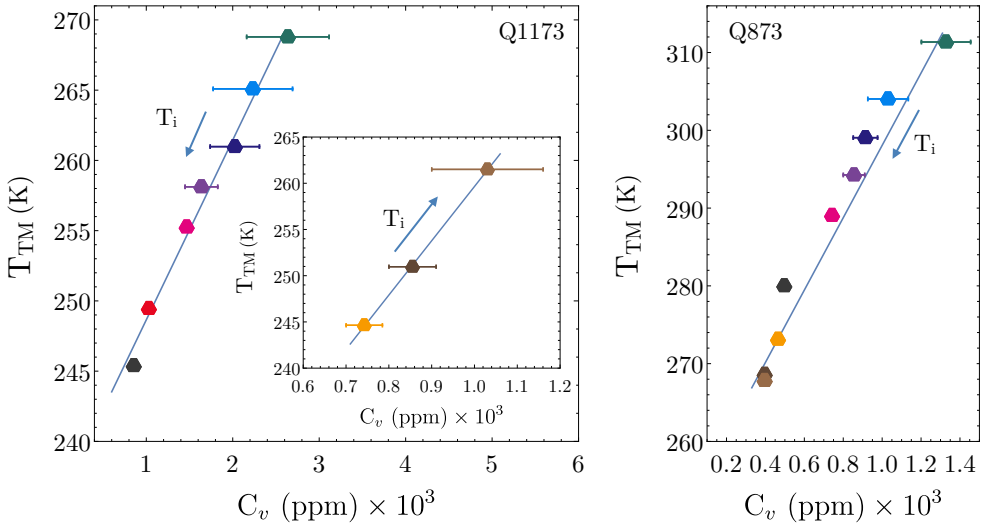
5.4 T_{TM} eta C_v Arteko Erlazioa $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ -n

$Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ an lortutako emaitza esperimentera eta teorikoak, Ni-Mn-Z ($Z = Ga, In, Sn$) aleazioen kasuan lortutakoaren berdintsuak dira. Bi kasuetan, datu esperimentera hobekien aurreratu dituen parametrizazioa $\gamma(\mathbf{r})_{LDA}^{BN}$ da. Bateragarritasun horren ondorioz, $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ eta Ni-Mn-Z ($Z = Ga, In, Sn$) aleazioetan agertzen diren hutsuneak V_{Ni} direla zehaztu daiteke. Hala ere, eta Ni-Mn-Sn zein Ni-Mn-In-ko kasuetan ez bezala, $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ aleazioetan neurtutako $\bar{\tau}$ -k T_i -reki bilakaera argi bat erakusten du, eta ondorioz, baita C_v^{Ni} -k ere. Hutsuneek ordenamendu-prozesua parte hartzen dutenez, C_v^{Ni} -ren gutxitzeak laginen irispide luzeko ordena atomikoaren hobekuntza bat eragiten du, eta ondorioz, T_{TM} -an ikus daiteken bilakaera azaldu egiten da.

5.17 Irudiak T_{TM} eta $\bar{\tau}$ -ren arteko erlazio lineala erakusten du. Q1173 laginean, suberaketa-prozesuan zehar ematen den ordenamendu-prozesuak $\bar{\tau}$ balioaren jaitsiera ere suposatzen du. Jaitsiera honek T_{TM} -ak erakusten duenarekin bat egiten du (ikus 5.12 Irudia). Garrantzitsua da aipatzea $\bar{\tau}$ balioen jaitsierak C_v^{Ni} -ren jaitsiera suposatzen duela. Hutsuneen difusio eta deuseztatenean zehar lagina ordenatu egiten da, eta horren ondorioz $L2_1$ ordena atomikoa handitu egiten da. Horrela, T_{TM} jaitsi egiten da. Bestalde 5.17 Irudiko txertaketan ikusi daiteken bezala, 550 - 600 K tartean, T_{TM} -a handitu egiten da $\bar{\tau}$ -rekin batera. Prozesu hauek biak temperatura-eremuan



5.17 Irudia: Q1173 eta Q873 laginetan T_{TM} -ren eta $\bar{\tau}$ -ren arteko erlazioa. Argiago ikusi ahal izateko, T_{TM} eta $\bar{\tau}$ handitu egiten diren eremua txertaketan ageri da. Bi kurbek $\bar{\tau}$ eta T_{TM} -ren arteko erlazio zuzena adierazten dute.



5.18 Irudia: Q1173 eta Q873 laginetan T_{TM} -ren eta C_v^{Ni} -ren arteko erlazioa. Argiago ikusi ahal izateko, T_{TM} eta C_v^{Ni} handitu egiten diren eremua txertaketan ageri da. Bi kurbek $\bar{\tau}$ eta ΔT_{TM} -ren arteko erlazio zuzena adierazten dute.

berean ematen dira. Honekin lotuta, C_v -ren eta T_{TM} balioak elkarrekin batera handitzen dira, beraien arteko erlazioa zuzena dela erakutsiz (ikus 5.18). Prozesu honetan,

termikoki sortutako hutsuneak desordena handiagotzen du (L_{21} ordena txikitu), eta ondorioz T_{TM} handitu egiten da. Q873 laginaren kasurako 5.17 Irudiak erakusten duen bezala, T_{TM} eta $\bar{\tau}$ -ren arteko erlazioa zuzena da, eta ondorioz C_v^{Ni} -ren eta T_{TM} -aren arteko erlazioa zuzena da ere. Suberaketa-prozesuen ostean, T_{TM} monotonikoki jaiste da eta ez du Q1173 laginaren jokaera berdina erakusten. Hala ere, Q873 laginean T_{TM} -ren aldaketa C_v^{Ni} -ren bilakaerarekin bat dator.

Q1173 eta Q873 laginen C_v^{Ni} -ak T_i -rekiko erakusten duen mendekotasun ezberdinak, $T_{L_{21-B2}}$ -ren azpitik eta goitik tenplatutako laginen hutsune-dinamika ezberdina dela frogatzen du. Honek T_{TM} -ak T_i -rekiko erakusten duen bilakaera ere baldintzatzen du. Bi laginetan behatu den C_v^{Ni} eta T_{TM} -aren arteko erlazio zuzenak, hutsuneek T_{TM} -an duten eragina islatzen dute. Puntu honetan aipatzekoa da T_{TM} -ak suberaketa-prozezuan zehar jasaten duen ordenamendua, tenplatutako AQ1173 eta AQ873 laginetan harrapatutako ordena atomikoaren mailaren arabera dela. Hutsuneek T_{TM} -an duen eraginaren mekanismo fisikoa hainbat faktorek baldintza dezakete, hala nola, dislokazioekin erlazioantutako hutsuneak [227] eta hutsuneak transformazioaren blokeo-zentru bezala jokatzea [232, 198], beste askoren artean. Zehazki, Ren-ek eta Otsuka-k [233, 234] frogatu dute faseen arteko irismen laburreko ordena egokitzeko laginak zahartu egin behar direla, eta horrek hutsuneak egokitzeko denbora gehigarria ematen du. Simetria berriari dagozkion puntu-akatsen difusioa, T_{TM} -aren ezaugarriak aldatu ditzaken mekanismo onargarri bat izan daiteke. Hala ere 5.18 Irudian ikusten den bezala, $Ni_{55}Fe_{17}Ga_{28}$ aleazioan burutako neurketa hauek, hutsuneek T_{TM} -an duten eragina azaleratzen dute.

6

Ondorioak

TESI honetan, mikroegiturako akatsek Ni-Mn-Z ($Z = \text{Ga, In, Sn}$) eta Ni-Fe-Ga aleazioen propietate magnetikoetan eta transformazio martensitikoan duten eragina aztertu da. Horretarako, ezaugarritze-teknika orokorretatik haratago, bi teknika nuklear berezi erabili dira, positroi-deuseztapen bizidengoren espektroskopia, eta Mössbauer espektroskopia. Positroien neurketak egin ahal izateko, PALS espektrometro bat diseinatu eta garatu da. Espektrometroa Bi_2Se_3 lagin bat erabiliz probatu da (ikus [125] Erf.). Mössbauer espektroskopiari dagokionez, igorpenezko Mössbauer espektroskopiaren neurketak egiteko espektrometro bat ere diseinatu da. Bukatzeko, hauts-laginak suberatzeko atmosfera kontrolatuko labe bat ere diseinatu da.

Tesi honen ondorio nagusiak honako hauek dira.

- Mekanikoki eragindako akatsek bolaz ehotako Ni-Mn-In hauts-laginen propietateetan duten eraginari dagokionez, ehotze-denbora luzeek (≈ 40 ordu) laginaren amorfizazioa eragiten duela ikusi da. Ondorioz, irispide luzeko ordena atomikoa desagertzen da, baita TM-a ere. Ehotzearen ondorioz, frustratutako egoera magnetiko bat lortzen da. Ehotako $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ hauts-laginen egoera magnetikoa espin-beira kanoniko bezala sailkatu da.

- Bolaz ehotako mikro- eta nano-partikulez osatutako laginen kristalizazio-prozesua aztertu da tesi honetan. Kristalizazio-prozesu hori bi fase ezberdinetan gertatzen da. Ehotako hauts-laginak berotzean bapateko kristalizazioa gertatzen da 500 K inguruan, kristalizatzen den egitura B2 delarik. Hala ere prozesu hau ez da nahikoa TM-a berreskuratzeko. Berotze-prozesuak jarraitu ahala, erlaxazio prozesu bat ematen da 700 K-etara, eta honen segidan B2-L2₁ ordenamendua. Honekin lotuta, bi gertaera-segidan ematen den espantsio-termiko ez-ohikoa behatzen da. Emaitza honek, ehotze- eta suberaketa-prozesu egokiak konbinatuz tenperatura altuko B2 fasea askoz tenperatura baxuagoetan lor daitezkeela erakusten du. Bukatzeko, suberatutako mikro- eta nano-partikulek efektu magnetokalorikoarekin lotutako hozte-ahalmen erlatibo egokia erakusten dute. Emaitza hauek, bolaz ehotako laginek nanoeskalako hozte-sistema magnetikodun aplikazioetan erabiliak izan daitezkeela erakusten dute.
- Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ laginean mikroegituraren zenbait egoera ezberdin aztertu dira tramendu termiko eta mekaniko neurtuak erabiliz. Ni₅₀Mn₃₅Sn₁₅ laginak eskuz ehotuz, tokiko tentsio eta esfortzu handiak eragin dira, ale-tamaina ere txikitu delarik. Honen ondorioz, transformazio martensitiko hedazten den tenperatura tartea zabaldu egiten da, nahiz eta honek ez duen martensitaren eta austenitaren oreka-tenperaturaren aldaketarik eragiten. ¹¹⁹Sn-MS bidez egindako neurketen bidez, transformazio martensitikoaren eta mikroegituraren arteko erlazioa zehaztu da. Suberaketa prozesuan zeharreko transformazio martensitikoaren berreskurapenaren eta ¹¹⁹Sn-MS bidez neurtutako osagai ez-magnetikoaren arteko erlazioa zuzena dela zehaztu da. Ni-Mn-Sn sistemen L2₁ kristal-egituraren egonkortasuna handia dela eta, emaitza hauek, Ni-Mn-Sn sistemen propietate multifuntzional anintzak hobetzeko bide berri bat erakusten dute. Ikuspuntu teknologiko batetik, behin trantsizio-tenperatura finkatuta dagoenean, transformazio martensitikoaren ezaugarriak tratamendu termomekanikoen bidez doitu daitezkeela erakusten du lan honek.
- Tokiko tentsioek eta esfortzuek transformazio martensitikoan duten eraginaren azterketa beste konposizio batzuetara hedatu da. Ni₄₅Co₅Mn₃₇Sn₁₃ laginean eragindako mikroegiturako akatsek efektu magnetokalorikoa hobetzeko erabili ahal direla ikusi da. Dislokazioekin lotutako antifase-mugen presentzia dela eta, austenita eta martensita faseen arteko Mn arteko elkartruke-elkarrekintzak ezberdinak dira. Horren ondorioz, transformazio martensitiko gertatzen den magnetizazioaren aldaketa handiagoa da ehotako laginean suberatutakoan baino.
- Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x ($x = 25, 20, 15, 13, 10$) eta Ni₅₀Mn_{50-x}In_x ($x = 25, 20, 16, 13$) laginetan PALS ikerketa teorikoa eta esperimentalak burutu da. Sistema hauetan lortutako PALS emaitza esperimentalak hobekien auresaten duen gehikuntza-fakorearen parametrizazioa $\gamma(\mathbf{r})_{\text{LDA}}^{\text{BN}}$ dela frogatzen da. Are gehiago, sistema hauetako hutsune mota zehaztea ere lortu da, V_{Ni} ain zuzen ere. Akats honekin lotutako positroi-bizidenboraren balioa 181 - 191 ps bitartekoa da. Suberaketa-prozesu ezberdinen funtzio ere, V_{Ni} hutsune-konzentrazioak neurtu dira.

- PALS ikerketa $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleaziora hedatu da. Elektroi-positroi kalkulu teorikoak eta emaitza esperimentalak batuz, lagin hauetan agertzen den hutsune mota V_{Ni} dela zehaztu da. Bestalde, T_{L2_1-B2} temperaturaren azpitik eta gainetik tenplatutako $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ laginek erakusten duten T_{TM} -aren eta hutsuneen arteko erlazioa frogatu da, baita lagin hauek hutsune-dinamika ezberdina dituztela ere. Azkenik, $\text{Ni}_{55}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{28}$ aleazioan esperimentalki frogatzen da T_{TM} -aren bilakaera eta C_v^{Ni} -aren bilakaera elkar lotuta daudela. Ikerketa honek, hutsuneak erabiliz T_{TM} -aren ≈ 50 K-erainoko aldaketak eragin daitezkeela erakusten du.

Hiztegia

A

- Annihilation rate: deuseztapen-abiadura
- Antisite (defect): antitokapen (akats)
- Arc melting furnace: arku elektrizko fusio-labe
- Avalanche detector: elektroi-olde dektekgailu

B

- Binding energy: lotura-energia
- **Bulk samples:** *bulk* lagin²⁶.

C

- Conduction electron: eroapen-eletroi
- Crucible: arrago

D

- Delocalized state: desleikututako egoera
- Detrapping: desarrapaketa
- Doublet: bikote

E

- Energy Harvesting: energia-bilketa

²⁶ *bulk* hitzak hainbat adiera ditu materialen-zientziaren esparruan. Adibidez, positroi-bizidiboren espektroskopiaren testuinguruan, *bulk* hitzak, akatsik gabeko sare perfektuari egiten dio erreferentzia. Metalurgiaren testuinguran aldiz, *bulk* adierak, *bolumenezko* laginari, edo lagin *masibo* bati egiten dio erreferentzia. Azken honen kasuan, ingelesezko *ingot/bulk sample* hitza hobekien adierazten dituzten hitzak *totxo-lagin* edo *solteko lagin* adierak dira. Hala ere, irakurmena horrenbeste ez zailtzeko, hauts-laginak ez diren lagin *masibo* edo *bolumenezkoak* adierazteko *bulk* hitza mantendu da testuan.

- Enhancement factor: gehikuntza-faktorea
- Exchange: elkartruke
- Exchange Bias: elkartuke-zehartua

F

- Fermi Contact Term: Fermiren kontaktugai
- Field Cooling: eremu-hoztea
- Field Heating: eremu-berotzea

G

- Generalized Gradient Approximation (GGA): gradiente orokortuaren hurbilketa

H

- Half-life: erdibizitza
- Hipefine Interaction: elkarrekintza hiperfin
- Hole: zulo

I

- Induction melting furnace: indukziozko fusio-labe
- Ingot: lingote
- Implantation damage: ezarpen-kalte
- Implantation chamber: ezarpen-ganbera
- Ioi implantation: ioi-ezarpenera
- Isochronal annealing: suberaketa isokrono
- Isomer Shift: aldakuntza isomerikoa
- Isothermal annealing: suberaketa isotermo

L

- Lifetime: bizidenbora
- Local Density Approximation (LDA): dentsitate lokalaren hurbilketa
- Localized State: lekututako egoera
- Local Stress: tokiko esfortzu
- Local Strain: tokiko tentsio
- Long-Range Atomic Order: irispide luzeko ordena atomiko

M

- Magnetic Splitting: anizkoizketa magnetiko
- Magnetosstructural coupling: magnetoegiturazko mihizadura
- Martensite Twin Variants: martensitaldaerak

O

- Open volume (defect): bolumen aske (akatsa)
- One-Trap Model: harrapaketa-zentru bakarreko eredu

P

- Pickup coil: eskuratze-begizta
- Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy: positroi-deuseztapen bizidnboren espektroskopia

Q

- Quadrupole Splitting: anizkoizketa kuadrupolar
- Quenching: tenplaketa

R

- Recoil energy: atzerapen-energia
- Residual stress: hondar tentsio
- Resonant absorption: xurgapen erresonante

S

- Saturation-Trapping Regime: asetasun-harrapaketa eskualde
- Scintillator: Izarnitzaile
- Sealing gasket: iragazgaitasun-juntura
- Sextet: seikote
- Shape Memory Alloy: forma-oroimendun aleazio
- Shear: ebakidura, zizailadura
- Shift: aldakuntza, lerrakuntza
- Singlet: singlete
- Source correction: iturri-zuzenketa
- Spin Glass: espin-beira
- Splitting: anizkoizketa
- SQUID: interferentzia kuantiko gailu supereroalea
- Strain: tentsio
- Stress: erfortzu
- Supercell: supergelaxka

T

- Transferred Hyperfine Field: transferitutako eremu hiperfin
- Trial function: proba-funtzio

V

- Vacancy (defect): hutsune (akatsa)
- VSM: Lagin dardarkorreko magnetometro

Bibliografia

Certainly the plagiarism, and dealing with the fallout of it, was the most difficult thing I've ever faced since I started writing.

-Nora Roberts

- [1] P. Vilarinho, “*Functional Materials: Properties, Processing and Applications*”, in *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and Device Application of Functional Materials*, P. M. Vilarinho, Y. Rosenwaks, and A. Kingon, eds., pp. 3–33. Springer Netherlands, Dordrecht, 2005.
- [2] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*. North Holland, 1991.
- [3] B. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*. Academic Press, London & New York, 1971.
- [4] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Magnetostrictive Materials*, pp. 171–175. Springer US, Boston, MA, 2003. https://doi.org/10.1007/0-306-48408-0_16.
- [5] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, “*Simple Rules for the Understanding of Heusler Compounds*”, *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1 - 50 (2011).
- [6] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser, “*Crystal Structure of New Heusler Compounds*”, *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie* **635**, 976-981 .

-
- [7] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, “*New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets*”, *Physical Review Letters* **50**, 2024–2027 (1983).
- [8] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O. Handley, and V. V. Kokorin, “*Large Magnetic-Field-Induced Strains in Ni₂MnGa Single Crystals*”, *Applied Physics Letters* **69**, 1966–1968 (1996).
- [9] G.-H. Yu, Y.-L. Xu, Z.-H. Liu, H.-M. Qiu, Z.-Y. Zhu, X.-P. Huang, and L.-Q. Pan, “*Recent progress in Heusler-type Magnetic Shape Memory Alloys*”, *Rare Metals* **34**, 527–539 (2015).
- [10] F. Heusler, “*Über Magnetische Manganlegierungen*”, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* **5**, 219 (1903).
- [11] P. J. Webster, “*Heusler Alloys*”, *Contemporary Physics* **10**, 559–577 (1969).
- [12] J. W. Christian, G. B. Olson, and M. Cohen, “*Classification of Displacive Transformations: What is a Martensitic Transformation?*”, *J. Phys. IV France* **05**, C8-3-C8-10 (1995).
- [13] C. P. Opeil, B. Mihaila, R. K. Schulze, L. Mañosa, A. Planes, W. L. Hults, R. A. Fisher, P. S. Riseborough, P. B. Littlewood, J. L. Smith, and J. C. Lashley, “*Combined Experimental and Theoretical Investigation of the Premartensitic Transition in Ni₂MnGa*”, *Physical Review Letters* **100**, 165703 (2008).
- [14] M. Ye, A. Kimura, Y. Miura, M. Shirai, Y. T. Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Ueda, K. Kobayashi, R. Kainuma, T. Shishido, K. Fukushima, and T. Kanomata, “*Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculation*”, *Physical Review Letters* **104**, 176401 (2010).
- [15] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, and J. Rodríguez-Velamazán, “*Role of magnetism on the martensitic transformation in Ni-Mn-based magnetic shape memory alloys*”, *Acta Materialia* **60**, 459 - 468 (2012).
- [16] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “*Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni-Mn-Sn alloys*”, *Physical Review B* **72**, 014412 (2005).
- [17] M. Chmielus, X. X. Zhang, C. Witherspoon, D. C. Dunand, and P. Mullner, “*Giant Magnetic-Field-induced Strains in Polycrystalline Ni-Mn-Ga Foams*”, *Nature Materials* **8**, 863–866 (2009).
- [18] S. Y. Yu, Z. H. Liu, G. D. Liu, J. L. Chen, Z. X. Cao, G. H. Wu, B. Zhang, and X. X. Zhang, “*Large Magnetoresistance in Single-Crystalline Ni₅₀Mn_{50-x}In_x Alloys (x = 14 – 16) Upon Martensitic Transformation*”, *Applied Physics Letters* **89**, 162503 (2006).
- [19] W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, and T. Kanomata, “*Kinetic Arrest of Martensitic Transformation in the NiCoMnIn Metamagnetic Shape Memory Alloy*”, *Applied Physics Letters* **92**, 021908 (2008).
- [20] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, “*Magnetocaloric Effect and Its Relation to Shape-Memory Properties in Ferromagnetic Heusler Alloys*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 233201 (2009).

- [21] L. Mañosa, D. González-Alonso, A. Planes, E. Bonnot, M. Barrio, J.-L. Tamarit, S. Aksoy, and M. Acet, “*Giant Solid-State Barocaloric Effect in the Ni-Mn-In Magnetic Shape-Memory Alloy*”, *Nature Materials* **9**, 478–481 (2010).
- [22] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, H. C. Xuan, B. X. Gu, and Y. W. Du, “*Low-Field Inverse Magnetocaloric Effect in $Ni_{50-x}Mn_{39-x}Sn_{11}$* ”, *Applied Physics Letters* **90**, 042507 (2007).
- [23] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, and A. Planes, “*Inverse Magnetocaloric Effect in Ferromagnetic Ni-Mn-Sn Alloys*”, *Nature Materials* **4**, 450–454 (2005).
- [24] M. Khan, I. Dubenko, S. Stadler, and N. Ali, “*Magnetostructural Phase Transitions in $Ni_{50}Mn_{25+x}Sb_{25-x}$ Heusler Alloys*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 235204 (2008).
- [25] Y. B. Yang, X. B. Ma, X. G. Chen, J. Z. Wei, R. Wu, J. Z. Han, H. L. Du, C. S. Wang, S. Q. Liu, Y. C. Yang, Y. Zhang, and J. B. Yang, “*Structure and Exchange bias of $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{13}$ Ribbons*”, *Journal of Applied Physics* **111**, 07A916 (2012).
- [26] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, “*Magnetic and Martensitic Transformations of $NiMnX$ ($X=In,Sn,Sb$) Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, *Applied Physics Letters* **85**, 4358-4360 (2004).
- [27] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, “*Giant Magnetocaloric Effect Driven by Structural Transitions*”, *Nature Materials* **11**, 620–626 (2012).
- [28] R. Hamilton, H. Sehitoglu, C. Efstathiou, and H. Maier, “*Inter-Martensitic Transitions in Ni-Fe-Ga Single Crystals*”, *Acta Materialia* **55**, 4867 - 4876 (2007).
- [29] A. Sozinov, N. Lanska, A. Soroka, and W. Zou, “*12% Magnetic Field-Induced Strain in Ni-Mn-Ga-Based Non-Modulated Martensite*”, *Applied Physics Letters* **102**, 021902 (2013).
- [30] K. Oikawa, T. Ota, T. Ohmori, Y. Tanaka, H. Morito, A. Fujita, R. Kainuma, K. Fukamichi, and K. Ishida, “*Magnetic and Martensitic Phase Transitions in Ferromagnetic Ni-Ga-Fe Shape Memory Alloys*”, *Applied Physics Letters* **81**, 5201-5203 (2002).
- [31] P. Álvarez-Alonso, C. Aguilar-Ortiz, E. Villa, A. Nespoli, H. Flores-Zúñiga, and V. Chernenko, “*Conventional and Inverse Elastocaloric Effect in Ni-Fe-Ga and Ni-Mn-Sn Ribbons*”, *Scripta Materialia* **128**, 36 - 40 (2017).
- [32] Y. Xu, B. Lu, W. Sun, A. Yan, and J. Liu, “*Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase $Ni_{54}Fe_{19}Ga_{27}$ superelastic alloys*”, *Applied Physics Letters* **106**, 201903 (2015).
- [33] S. Chabungbam, P. Borgohain, S. Ghosh, N. Singh, and M. B. Sahariah, “*Martensitic Transformation and Magnetism in Ni and Fe-rich Compositions of Ni-Fe-Ga Shape Memory Alloys*”, *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 199 - 207 (2016).
- [34] Y. Li, D. Zhao, and J. Liu, “*Giant and Reversible Room-Temperature Elastocaloric Effect in a Single-Crystalline Ni-Fe-Ga Magnetic Shape Memory Alloy*”, *Scientific Reports* **6**, 25500 EP - (2016).

-
- [35] J. Pons, E. Cesari, C. Seguí, F. Masdeu, and R. Santamarta, “*Ferromagnetic Shape Memory Alloys: Alternatives to Ni-Mn-Ga*”, *Materials Science and Engineering: A* **481-482**, 57 - 65 (2008). Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [36] R. C. O’Handley, “*Model for Strain and Magnetization in Magnetic Shape-Memory Alloys*”, *Journal of Applied Physics* **83**, 3263-3270 (1998).
- [37] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, and G. Xiao, “*Martensitic Transformation and Shape Memory Effect in Ferromagnetic Heusler alloy Ni₂FeGa*”, *Applied Physics Letters* **82**, 424-426 (2003).
- [38] Z. H. Liu, H. N. Hu, G. D. Liu, Y. T. Cui, M. Zhang, J. L. Chen, G. H. Wu, and G. Xiao, “*Electronic Structure and Ferromagnetism in the Martensitic-Transformation Material Ni₂FeGa*”, *Physical Review B* **69**, 134415 (2004).
- [39] Y. Qawasmeh and B. Hamad, “*Investigation of the Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Ni-based Heusler Alloys From First Principles*”, *Journal of Applied Physics* **111**, 033905 (2012).
- [40] H. Karaca, I. Karaman, B. Basaran, Y. Chumlyakov, and H. Maier, “*Magnetic field and stress induced martensite reorientation in NiMnGa ferromagnetic shape memory alloy single crystals*”, *Acta Materialia* **54**, 233 - 245 (2006).
- [41] J. hoon Kim, T. Fukuda, and T. Kakeshita, “*A New Phase Induced in Ni₂MnGa by Uniaxial Stress*”, *Scripta Materialia* **54**, 585 - 588 (2006).
- [42] J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, P. Lázpita, J. Gutiérrez, and J. Feuchtwanger, “*Effect of Martensitic Transformation and Magnetic Field on Transport Properties of Ni-Mn-Ga and Ni-Fe-Ga Heusler Alloys*”, *Physical Review B* **80**, 104404 (2009).
- [43] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Oikawa, A. Fujita, T. Kanomata, and K. Ishida, “*Magnetic-Field-Induced Shape Recovery by Reverse Phase Transformation*”, *Nature* **439**, 957–960 (2006).
- [44] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, “*Ferromagnetism in the Austenitic and Martensitic States of Ni–Mn–In Alloys*”, *Physical Review B* **73**, 174413 (2006).
- [45] P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, K.-U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck, “*The Magnetic and Structural Properties of the Magnetic Shape Memory Compound Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 2249 (2006).
- [46] H. Yan, Y. Zhang, N. Xu, A. Senyshyn, H.-G. Brokmeier, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, “*Crystal Structure Determination of Incommensurate Modulated Martensite in Ni-Mn-In Heusler alloys*”, *Acta Materialia* **88**, 375 - 388 (2015).
- [47] V. K. Sharma, M. K. Chattopadhyay, and S. B. Roy, “*Large Inverse Magnetocaloric Effect in Ni₅₀Mn₃₄In₁₆*”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 1869 (2007).
- [48] H. Liu, C. Zhang, Z. Han, H. Xuan, D. Wang, and Y. Du, “*The Effect of Co Doping on the Magnetic Entropy Changes in Ni_{44-x}Co_xMn₄₅Sn₁₁ Alloys*”, *Journal of Alloys and Compounds* **467**, 27 - 30 (2009).

- [49] V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, V. Sánchez-Alarcos, and J. Rodríguez-Velamazán, “*Dependence of the Martensitic Transformation and Magnetic Transition on the Atomic Order in Ni-Mn-In Metamagnetic shape memory alloys*”, *Acta Materialia* **60**, 1937 - 1945 (2012).
- [50] J. L. S. Llamazares, H. Flores-Zúñiga, D. Ríos-Jara, C. F. Sánchez-Valdes, T. García-Fernández, C. A. Ross, and C. García, “*Structural and Magnetic Characterization of the Intermartensitic Phase Transition in Ni-Mn-Sn Heusler Alloy Ribbons*”, *Journal of Applied Physics* **113**, 17A948 (2013).
- [51] M. Acet, “*Magnetic Shape Memory: Magnetoelastic Sponges*”, *Nature Materials* **8**, 854-855 (2009).
- [52] R. Niemann, O. Heczko, L. Schultz, and S. Fähler, “*Metamagnetic Transitions and Magnetocaloric Effect in Epitaxial Ni-Co-Mn-In films*”, *Applied Physics Letters* **97**, 222507 (2010).
- [53] J. Feuchtwanger, M. L. Richard, Y. J. Tang, A. E. Berkowitz, R. C. O’Handley, and S. M. Allen, “*Large Energy Absorption in Ni-Mn-Ga/Polymer Composites*”, *Journal of Applied Physics* **97**, 10M319 (2005).
- [54] J. Liu, N. Scheerbaum, S. Kauffmann-Weiss, and O. Gutfleisch, “*Ni-Mn-Based Alloys and Composites for Magnetically Controlled Dampers and Actuators*”, *Advanced Engineering Materials* **14**, 653-667 (2012).
- [55] M. Schmitt, A. Backen, S. Fähler, and M. Kohl, “*Freely Movable Ferromagnetic Shape Memory Nanostructures for Actuation*”, *Microelectronic Engineering* **98**, 536 - 539 (2012).
- [56] M. Kohn, D. Brugger, M. Ohtsuka, and T. Takagi, “*A Novel Actuation Mechanism on the Basis of Ferromagnetic SMA Thin Films*”, *Sensors and Actuators A: Physical* **114**, 445 - 450 (2004). Selected papers from Transducers 03.
- [57] C. Biffi and A. Tuissi, “*Micro-Processing of Ni-Mn-Ga Shape Memory Alloy by Using a Nanosecond Fiber Laser*”, *Optics & Laser Technology* **78, Part B**, 42 - 49 (2016).
- [58] S. V. Kumar, R. Singh, M. M. Raja, A. Kumar, S. Bysakh, and M. Mahendran, “*Microstructure and Nanomechanical Properties of Mn-rich Ni-Mn-Ga Thin Films*”, *Intermetallics* **71**, 57 - 64 (2016).
- [59] Z. Zhang, X. Ding, J. Sun, T. Suzuki, T. Lookman, K. Otsuka, and X. Ren, “*Nonhysteretic Superelasticity of Shape Memory Alloys at the Nanoscale*”, *Physical Review Letters* **111**, 145701 (2013).
- [60] K. V. Peruman, S. Vinodh Kumar, K. Pushpanathan, and M. Mahendran, “*Structural and Martensitic Transformation of Bulk, Disordered and Nanocrystalline Ni₂MnGa Alloys*”, *Funct. Mater. Lett.* **04**, 415-418 (2011).
- [61] J. Ortín and A. Planes, “*Thermodynamic Analysis of Thermal Measurements in Thermoelastic Martensitic Transformations*”, *Acta Metallurgica* **36**, 1873 - 1889 (1988).
- [62] A. Roytburd, T. Kim, Q. Su, J. Slutsker, and M. Wuttig, “*Martensitic Transformation in Constrained Films*”, *Acta Materialia* **46**, 5095 - 5107 (1998).
- [63] V. Sánchez-Alarcos, J. Pérez-Landazábal, V. Recarte, I. Lucía, J. Vélez, and J. Rodríguez-Velamazán, “*Effect of High-Temperature Quenching on the*

-
- Magnetostructural Transformations and the Long-Range Atomic Order of Ni-Mn-Sn and Ni-Mn-Sb metamagnetic shape memory alloys*”, *Acta Materialia* **61**, 4676 - 4682 (2013).
- [64] V. Sánchez-Alarcos, J. López-García, I. Unzueta, J. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. Beato-López, J. García, F. Plazaola, and J. Rodríguez-Velamazán, “*Magnetocaloric Effect Enhancement Driven by Intrinsic Defects in a Ni₄₅Co₅Mn₃₅Sn₁₅ Alloy*”, *Journal of Alloys and Compounds* **774**, 586 - 592 (2019).
- [65] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, S. Larumbe, R. Caballero-Flores, I. Unzueta, J. García, F. Plazaola, and J. Rodríguez-Velamazán, “*Mechanically Induced Disorder and Crystallization Process in Ni-Mn-In Ball-Milled Alloys*”, *Journal of Alloys and Compounds* **689**, 983 - 991 (2016).
- [66] S. Aksoy, “*Synthesis and Characterization of Ni-Mn-In Nanoparticles*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **373**, 236 - 239 (2015). Recent Advances in Nanomagnetism and Spintronics.
- [67] Y. D. Wang, Y. Ren, Z. H. Nie, D. M. Liu, L. Zuo, H. Choo, H. Li, P. K. Liaw, J. Q. Yan, R. J. McQueeney, J. W. Richardson, and A. Huq, “*Structural Transition of Ferromagnetic Ni₂MnGa Nanoparticles*”, *Journal of Applied Physics* **101**, 063530 (2007).
- [68] B. Tian, F. Chen, Y. Liu, and Y. Zheng, “*Structural Transition and Atomic Ordering of Ni_{49.8}Mn_{28.5}Ga_{21.7} Ferromagnetic Shape Memory Alloy Powders Prepared by Ball Milling*”, *Materials Letters* **62**, 2851 - 2854 (2008).
- [69] R. Das, A. Perumal, and A. Srinivasan, “*Effect of Particle Size on the Magneto-Caloric Properties of Ni₅₁Mn₃₄In₁₄Si₁ alloy*”, *Journal of Alloys and Compounds* **572**, 192 - 198 (2013).
- [70] K. V. Peruman, M. Mahendran, S. Seenithurai, R. Chokkalingam, R. Singh, and V. Chandrasekaran, “*Internal Stress Dependent Structural Transition in Ferromagnetic Ni-Mn-Ga Nanoparticles Prepared by Ball Milling*”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**, 1540 - 1544 (2010).
- [71] A. A. Prasanna and S. Ram, “*Local Strains, Calorimetry, and Magnetoresistance in Adaptive Martensite Transition in Multiple Nanostrips of Ni_{39+x}Mn₅₀Sn_{11-x} (x ≤ 2) alloys*”, *Science and Technology of Advanced Materials* **14**, 015004 (2013).
- [72] H. Scherngell and A. Kneissl, “*Generation, Development and Degradation of the Intrinsic Two-way Shape Memory Effect in Different Alloy Systems*”, *Acta Materialia* **50**, 327 - 341 (2002).
- [73] G. Rao, J. Wang, E. Han, and W. Ke, “*Study of Residual Stress Accumulation in Ti-Ni Shape Memory Alloy During Fatigue Using EBSD Technique*”, *Mater. Lett.* **60**, 779 - 782 (2006).
- [74] A. Ghotbi Varzaneh, P. Kameli, V. R. Zahedi, F. Karimzadeh, and H. Salamati, “*Effect of Heat Treatment on Martensitic Transformation of Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃ Ferromagnetic Shape Memory Alloy Prepared by Mechanical Alloying*”, *Met. Mater. Int* **21**, 758-764 (2015).
- [75] A. L. Alves, E. C. Passamani, V. P. Nascimento, A. Y. Takeuchi, and C. Larica, “*Influence of Grain Refinement and Induced Crystal Defects on the Magnetic Properties of Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler Alloy*”, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 345001 (2010).

- [76] V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, and G. Cuello, “*Correlation between atomic order and the characteristics of the structural and magnetic transformations in Ni-Mn-Ga shape memory alloys*”, *Acta Materialia* **55**, 3883 - 3889 (2007).
- [77] V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. A. Rodríguez-Velamazán, and V. A. Chernenko, “*Effect of Atomic Order on the Martensitic and Magnetic Transformations in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 166001 (2010).
- [78] V. Sánchez-Alarcos, J. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, and V. Recarte, “*Influence of the Atomic Order on the Magnetic Characteristics of a Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, e160 - e163 (2008).
- [79] D. Merida, J. A. García, V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, and F. Plazaola, “*Vacancy dynamic in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys*”, *Applied Physics Letters* **104**, 231905 (2014).
- [80] D. Merida, J. García, V. Sánchez-Alarcos, J. Pérez-Landazábal, V. Recarte, and F. Plazaola, “*Characterisation and Modelling of Vacancy Dynamics in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, *Journal of Alloys and Compounds* **639**, 180 - 186 (2015).
- [81] G. D. Liu, X. F. Dai, H. Z. Luo, H. Y. Liu, F. B. Meng, Y. Li, X. Yu, J. L. Chen, and G. H. Wu, “*The Effect of Internal and External Stress on Two-Way Shape-Memory Behaviour in $Co_{49}Ni_{21.6}Ga_{29.4}$ single crystals*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 045002 (2011).
- [82] D. Schlagel, R. McCallum, and T. Lograsso, “*Influence of Solidification Microstructure on the Magnetic Properties of Ni-Mn-Sn Heusler Alloys*”, *Journal of Alloys and Compounds* **463**, 38 - 46 (2008).
- [83] L. de Broglie, “*Rayonnement Noir Et Quanta de Lumière*”, *Journal de Physique* **3**, 422 (1922).
- [84] B. D. Josephson, “*The Discovery of Tunnelling Supercurrents*”, *Review of Modern Physics* **46**, 251–254 (1974).
- [85] F. Simon, “*Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer*”, *Review of Scientific Instruments* **30**, 548-557 (1959).
- [86] G. W. Van Oosterhout, “*A Rapid Method for Measuring Coercive Force and Other Ferromagnetic Properties of Very Small Samples*”, *Applied Scientific Research, Section B* **6**, 101–104 (1957).
- [87] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd Edition, Prentice Hall, (2001).
- [88] H. M. Rietveld, “*Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement*”, *Acta Crystallographica* **22**, 151–152 (1967).
- [89] H. M. Rietveld, “*A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*”, *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65–71 (1969).
- [90] R. L. Mössbauer, “*Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in ^{191}Ir* ”, *Zeitschrift für Physik* **151**, 124–143 (1958).

-
- [91] Y. L. Chen and D. P. Yang, *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Wiley-VCH, 2007.
- [92] D. L. Williamson, L. Niesen, G. Weyer, R. Sielemann, and G. Langouche, *Hyperfine Interaction of Defects in Semiconductors*. Elsevier, Netherlands, 1992.
- [93] P. Gütllich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag, 2011.
- [94] W. K. Gunther, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. Academic Press, New York and London, 1964.
- [95] P. K. Michael Kalvius, *The Rudolf Mössbauer Story*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [96] Live Chart of Nuclides [IAEA NDS](#).
- [97] I. Nowik, I. Felner, Z. Ren, G. H. Cao, and Z. A. Xu, “Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity: Magnetization and Mössbauer Studies of $\text{EuFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 065701 (2011).
- [98] T. E. M. It, *Paramagnetism in Ion-Implanted Oxides*. PhD thesis, Faculty of Physical Science, University of Iceland, 2012.
- [99] V. Fedoseyev, K. Bätzner, R. Catherall, A. Evensen, D. Forkel-Wirth, O. Jonsson, E. Kugler, J. Lettry, V. Mishin, H. Ravn, and G. Weyer, “Chemically Zelective Laser ion Source of Manganese”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **126**, 88 - 91 (1997). International Conference on Electromagnetic Isotope Separators and Techniques Related to Their Applications.
- [100] M. Deicher, G. Weyer, T. Wichert, and the ISOLDE Collaboration, “Solid state physics at ISOLDE”, *Hyperfine Interactions* **151**, 105–123 (2003).
- [101] H. Masenda, *Are Fe and Co implanted ZnO and III-Nitride Semiconductors Magnetic?* PhD thesis, Faculty of Science, University of Witwatersrand, Johannesburg, 2014.
- [102] F. Paschen, “Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei Verschiedenen Drucken Erforderliche Potentialdifferenz”, *Annalen der Physik* **273**, 69-96 (1889).
- [103] Brand RA (1998) NORMOS-98 Mössbauer Fitting Program Package.
- [104] H. P. Gunnlaugsson, “Spreadsheet based analysis of Mössbauer spectra”, *Hyperfine Interactions* **237**, 79 (2016).
- [105] P. Hautöjarvi, *Positrons in Solids. Topics in Current Physics*, volume 12. Springer, Heidelberg, 1979.
- [106] H. L. R. Krause-Rehberg, *Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies*, volume 27. Springer-Verlag, Berlin, 1999.
- [107] L. Sodickson, W. Bowman, J. Stephenson, and R. Weinstein, “Single-Quantum Annihilation of Positrons”, *Physical Review* **124**, 1851–1861 (1961).
- [108] W. Brandt and R. Paulin, “Positron Implantation-Profile Effects in Solids”, *Physical Review B* **15**, 2511–2518 (1977).
- [109] A. Perkins and J. P. Carbotte, “Effect of the Positron-Phonon Interaction on Positron Motion”, *Physical Review B* **1**, 101–107 (1970).

- [110] J. Oliva, “*Inelastic Positron Scattering in an Electron Gas*”, *Physical Review B* **21**, 4909–4917 (1980).
- [111] J. Bardeen and W. Shockley, “*Scattering of Electrons in Crystals in the Presence of Large Electric Fields*”, *Physical Review* **80**, 69–71 (1950).
- [112] E. Soininen, H. Huomo, P. A. Huttunen, J. Mäkinen, A. Vehanen, and P. Hautojärvi, “*Temperature Dependence of Positron Diffusion in Cubic Metals*”, *Physical Review B* **41**, 6227–6233 (1990).
- [113] E. Soininen, J. Mäkinen, D. Beyer, and P. Hautojärvi, “*High-Temperature Positron Diffusion in Si, GaAs, and Ge*”, *Physical Review B* **46**, 13104–13118 (1992).
- [114] P. J. Schultz and K. G. Lynn, “*Interaction of Positron Beams with Surfaces, Thin Films, and Interfaces*”, *Review of Modern Physics* **60**, 701–779 (1988).
- [115] F. Tuomisto, *Defect Characterization in Semiconductors with Positron Annihilation Spectroscopy*, pp. 1551–1579. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_46.
- [116] W. Brandt and R. Paulin, “*Positron Diffusion in Solids*”, *Physical Review B* **5**, 2430–2435 (1972).
- [117] M. Puska and R. Nieminen, “*Theory of Positrons in Solids and on Solid Surfaces*”, *Review of Modern Physics* **66**, 841–897 (1994).
- [118] P. Kirkegaard and M. Eldrup, “*Positronfit extended: A new version of a program for analysing position lifetime spectra*”, *Computer Physics Communications* **7**, 401 - 409 (1974).
- [119] K. Plotkowski, T. J. Panek, and J. Kansy, “*Positron Implantation Profile in Kapton*”, *Il Nuovo Cimento D* **10**, 933–940 (1988).
- [120] I. K. MacKenzie and J. Fabian, “*Temperature Dependence of the Source Component in Positron Annihilation Measurements*”, *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)* **58**, 162–168 (1980).
- [121] M. Bertolaccini and L. Zappa, “*Source-Supporting Foil Effect on the Shape of Positron Time Annihilation Spectra*”, *Il Nuovo Cimento B (1965-1970)* **52**, 487–494 (1967).
- [122] B. Somieski, T. Staab, and R. Krause-Rehberg, “*The Data Treatment Influence on the Spectra Decomposition in Positron Lifetime Spectroscopy Part 1: On the Interpretation of Multi-Component Analysis Studied by Monte Carlo Simulated Model Spectra*”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **381**, 128 - 140 (1996).
- [123] J. M. C. Robles, E. Ogando, and F. Plazaola, “*Positron Lifetime Calculation for the Elements of the Periodic Table*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 176222 (2007).
- [124] I. Unzueta, “*Desarrollo y Optimización de un Espectrómetro de Tiempos de Vida de Aniquilación de Positrones: Aplicación al Aislante Topológico Bi_2Se_3* ”, Master’s thesis, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Fisika Aplikatua II, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, 2013.

-
- [125] I. Unzueta, N. Zabala, V. Marín-Borrás, V. Muñoz Sanjosé, J. A. García, and F. Plazaola, “*Observation of a Charge Delocalization from Se Vacancies in Bi₂Se₃: A Positron Annihilation Study of Native Defects*”, *Physical Review B* **94**, 014117 (2016).
- [126] P. Gorria, P. Álvarez, J. S. Marcos, J. L. S. Llamazares, M. J. Pérez, and J. A. Blanco, “*Crystal structure, Magnetocaloric Effect and Magnetovolume Anomalies in Nanostructured Pr₂Fe₁₇*”, *Acta Materialia* **57**, 1724 - 1733 (2009).
- [127] W. Dagula, O. Tegus, X. W. Li, L. Song, E. Brück, D. T. Cam Thanh, F. R. de Boer, and K. H. J. Buschow, “*Magnetic Properties and Magnetic-Entropy Change of MnFeP_{0.5}As_{0.5-x}Si_x (x = 0 – 0.3) Compounds*”, *Journal of Applied Physics* **99**, 08Q105 (2006).
- [128] A. G. Varzaneh, P. Kameli, F. Karimzadeh, B. Aslibeiki, G. Varvaro, and H. Salamati, “*Magnetocaloric Effect in Ni₄₇Mn₄₀Sn₁₃ Alloy Prepared by Mechanical Alloying*”, *Journal of Alloys and Compounds* **598**, 6 - 10 (2014).
- [129] D. M. Liu, Z. H. Nie, Y. Ren, Y. D. Wang, J. Pearson, P. K. Liaw, and D. E. Brown, “*Structural Transitions and Magnetic Properties of Ni₅₀Mn_{36.7}In_{13.3} Particles with Amorphous-Like Phase*”, *Metallurgical and Materials Transactions A* **42**, 3062 (2011).
- [130] X. P. Fei, W. Li, J. Liu, F. Xu, G. D. Tang, W. S. Tan, and S. D. Li, “*Phase Transition of Ball-Milled Ni_{50-x}Mn₃₇In₁₃Co_x (x = 0, 5) Alloy Powders*”, in *2014 China Functional Materials Technology and Industry Forum*, volume 809 of *Materials Science Forum*, pp. 377–383. Trans Tech Publications, 2015.
- [131] J. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J. Sinnecker, and M. Novak, “*Investigation of the Static and Dynamic Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, e327 - e330 (2008).
- [132] L. Ma, W. H. Wang, J. B. Lu, J. Q. Li, C. M. Zhen, D. L. Hou, and G. H. Wu, “*Coexistence of Reentrant-Spin-Glass and Ferromagnetic Martensitic Phases in the Mn₂Ni_{1.6}Sn_{0.4} Heusler Alloy*”, *Applied Physics Letters* **99**, 182507 (2011).
- [133] D. Aurongzeb, M. Holtz, and L. Menon, “*Diffusion Process and Formation of Super-Spin-Glass State in Soft Magnetic Fe/Pt System*”, *Applied Physics Letters* **89**, 092501 (2006).
- [134] Fernández Barquín, L., Gómez Sal, J. C., Gorria, P., Garitaonandia, J. S., and Barandiarán, J. M., “*Dynamic Susceptibility of Reentrant Fe-Rich Inhomogeneous Amorphous Alloys*”, *European Physics Journal B* **35**, 3-12 (2003).
- [135] B. Aslibeiki, P. Kameli, H. Salamati, M. Eshraghi, and T. Tahmasebi, “*Superspin glass state in MnFe₂O₄ nanoparticles*”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 2929 - 2934 (2010).
- [136] S. N. Jammalamadaka, S. S. Rao, J. Vanacken, A. Stesmans, S. V. Bhat, and V. V. Moshchalkov, “*Martensite-like transition and spin-glass behavior in nanocrystalline Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃*”, *AIP Advances* 042151 (2011).
- [137] S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar, and P. A. Joy, “*Static and Dynamic Response of Cluster Glass in La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃*”, *Physical Review B* **54**, 9267–9274 (1996).

- [138] A. Kumar, R. P. Tandon, and V. P. S. Awana, “*Study of Spin Glass and Cluster Ferromagnetism in $RuSr_2Eu_{1.4}Ce_{0.6}Cu_2O_{10-\delta}$ magneto superconductor*”, *Journal of Applied Physics* **110**, 043926 (2011).
- [139] J. Rodríguez-Carvajal, “*Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*”, *Physica B* **192**, 55 - 69 (1993).
- [140] M. Lee, D. Bae, W. Kim, and D. Kim, “*Ni-Based Refractory Bulk Amorphous Alloys with High Thermal Stability*”, *Materials Transactions* **44**, 2084-2087 (2003).
- [141] L. Zhang, E. Brück, O. Tegus, K. Buschow, and F. de Boer, “*The Crystallization of Amorphous Fe_2MnGe Powder Prepared by Ball Milling*”, *Journal of Alloys and Compounds* **352**, 99 - 102 (2003).
- [142] H. E. Kissinger, “*Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*”, *Analytical Chemistry* **29**, 1702–1706 (1957).
- [143] C. A. Cardoso, F. M. Araujo-Moreira, V. P. S. Awana, E. Takayama-Muromachi, O. F. de Lima, H. Yamauchi, and M. Karppinen, “*Spin Glass Behavior in $RuSr_2Gd_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$* ”, *Physical Review B* **67**, 020407 (2003).
- [144] O. F. de Lima, J. A. H. Coaquira, R. L. de Almeida, and S. K. Malik, “*Magnetic phase separation and cluster-spin-glass behavior in $LaMn_{1-x}Fe_xO_{3+y}$* ”, *Journal of Applied Physics* **107**, 09E107 (2010).
- [145] J. R. L. de Almeida and D. J. Thouless, “*Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a Spin Glass Model*”, *Journal of Physics A: Mathematical and General* **11**, 983 (1978).
- [146] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [147] A. Arrott and J. E. Noakes, “*Approximate Equation of State For Nickel Near its Critical Temperature*”, *Physical Review Letters* **19**, 786–789 (1967).
- [148] H. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. London Oxford University Press, London, 1971.
- [149] J. S. Kouvel and M. E. Fisher, “*Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point*”, *Physical Review* **136**, A1626–A1632 (1964).
- [150] L. Tocado, E. Palacios, and R. Burriel, “*Entropy Determinations and Magnetocaloric Parameters in Systems with First-Order Transitions: Study of $MnAs$* ”, *Journal of Applied Physics* **105**, 093918 (2009).
- [151] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf, “*Magnetic Superelasticity and Inverse Magnetocaloric Effect in $Ni-Mn-In$* ”, *Physical Review B* **75**, 104414 (2007).
- [152] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, “*Magnetocaloric Materials*”, *Annual Review of Materials Science* **30**, 387-429 (2000).
- [153] N. M. Bruno, C. Yegin, I. Karaman, J.-H. Chen, J. H. Ross, J. Liu, and J. Li, “*The Effect of Heat Treatments on $Ni_{43}Mn_{42}Co_4Sn_{11}$ Metamagnetic Shape Memory Alloys for Magnetic Refrigeration*”, *Acta Materialia* **74**, 66 - 84 (2014).
- [154] T. Gottschall, A. Gràcia-Condal, M. Fries, A. Taubel, L. Pfeuffer, L. Mañosa, A. Planes, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch, “*A Multicaloric Cooling Cycle that Exploits Thermal Hysteresis*”, *Nature Materials* **17**, 929–934 (2018).

-
- [155] I. Unzueta, J. López-García, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Pérez-Landazábal, J. A. Rodríguez-Velamazán, J. S. Garitaonandia, J. A. García, and F. Plazaola, “ ^{119}Sn Mössbauer Spectroscopy for Assessing the Local Stress and Defect State Towards the Tuning of Ni-Mn-Sn Alloys”, *Applied Physics Letters* **110**, 181908 (2017).
- [156] J. López-García, I. Unzueta, V. Sánchez-Alarcos, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, J. Rodríguez-Velamazán, J. García, and F. Plazaola, “Correlation between defects and magneto-structural properties in Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys”, *Intermetallics* **94**, 133 - 137 (2018).
- [157] E. C. Passamani, C. Córdova, A. L. Alves, P. S. Moscon, C. Larica, A. Y. Takeuchi, and A. Biondo, “Magnetic studies of Fe-doped martensitic Ni₂Mn_{1.44}Sn_{0.56}-type Heusler alloy”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 215006 (2009).
- [158] R. Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa, and K. Ishida, “Mössbauer study on martensite phase in Ni₅₀Mn_{36.5}Fe_{0.557}Sn₁₃ metamagnetic shape memory alloy”, *Applied Physics Letters* **93**, 042509 (2008).
- [159] R. Y. Umetsu, K. Sano, K. Fukushima, T. Kanomata, Y. Taniguchi, Y. Amako, and R. Kainuma, “Mössbauer Spectroscopy Studies on Magnetic Properties for 57Fe-substituted Ni-Mn-Sn Metamagnetic Shape Memory Alloys”, *Metals* **3**, 225–236 (2013).
- [160] E. Passamani, V. Nascimento, C. Larica, A. Takeuchi, A. Alves, J. Proveti, M. Pereira, and J. Fabris, “The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7826 - 7832 (2011).
- [161] J. López-García, J. I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. A. Rodríguez-Velamazán, V. Sánchez-Alarcos, and I. Unzueta *Institut Laue-Langevin (ILL)* (2016).
- [162] V. V. Sokolovskiy, V. D. Buchelnikov, M. A. Zagrebin, P. Entel, S. Sahoo, and M. Ogura, “First-principles Investigation of Chemical and Structural Disorder in Magnetic Ni₂Mn_{1+x}Sn_{1-x} Heusler Alloys”, *Physical Review B* **86**, 134418 (2012).
- [163] A. Le Bail, “Whole Powder Pattern Decomposition Methods and Applications: A Retrospection”, *Powder Diffraction* **20**, 316-326 (2005).
- [164] J. Ortín and A. Planes, “Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations”, *Acta Metallurgica* **37**, 1433 - 1441 (1989).
- [165] O. C. Kistner and A. W. Sunyar, “Evidence for Quadrupole Interaction of Fe^{57m}, and Influence of Chemical Binding on Nuclear Gamma-Ray Energy”, *Physical Review Letters* **4**, 412–415 (1960).
- [166] F. J. B. Dominic P. E. Dickson, *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University press, Berlin, 1986.
- [167] J. Schaf, K. L. Dang, P. Veillet, and I. A. Campbell, “Extended and local effects of cold work in Heusler alloys”, *J. Phys. F: Metal Physics* **13**, 1311 (1983).
- [168] T. Shinohara, K. Sasaki, H. Yamauchi, H. Watanabe, H. Sekizawa, and T. Okada, “On the Reduction in Magnetization by Clod Working on the Ferromagnetic Heusler Alloy Pd₂MnSn”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2904-2908 (1981).

- [169] K. Ikeda and S. Takahashi, “Cold-working effect on magnetic properties in the Heusler alloys”, *Physical Review B* **30**, 3808–3814 (1984).
- [170] S. Takahashi and T. Shinohara, “Magnetic moment distribution in deformed Heusler alloy Pd_2MnSn ”, *J. Phys. F: Metal Physics* **12**, 3115 (1982).
- [171] A. P. Young and J. P. Jakubovics, “The effect of planar defects on exchange interactions in ferromagnetic metals”, *J. Phys. F: Metal Physics* **5**, 1866 (1975).
- [172] T. Kamiyama, T. Shinohara, S. Tomiyoshi, Y. Minonishi, H. Yamamoto, H. Asano, and N. Watanabe, “Effect of deformation on Pd_2MnSn Heusler alloy studied with transmission electron microscopy, profile analysis of neutron powder diffraction pattern, and magnetization measurement”, *Journal of Applied Physics* **68**, 4741-4750 (1990).
- [173] K. Niitsu, K. Minakuchi, X. Xu, M. Nagasako, I. Ohnuma, T. Tanigaki, Y. Murakami, D. Shindo, and R. Kainuma, “Atomic-Resolution Evaluation of Microsegregation and Degree of Atomic Order at Antiphase Boundaries in $Ni_{50}Mn_{20}In_{30}$ Heusler alloy”, *Acta Materialia* **122**, 166 - 177 (2017).
- [174] P. Lázpita, J. M. Barandiará, J. Gutiérrez, J. Feuchtwanger, V. A. Chernenko, and M. L. Richard, “Magnetic Moment and Chemical Order in Off-Stoichiometric $Ni-Mn-Ga$ Ferromagnetic Shape Memory Alloy”, *New Journal of Physics* **13**, 033039 (2011).
- [175] E. Schlömann, “Properties of Magnetic Materials with a Nonuniform Saturation Magnetization. I. General Theory and Calculation of the Static Magnetization”, *Journal of Applied Physics* **38**, 5027-5034 (1967).
- [176] H. Zhang, D. Zeng, and Z. Liu, “The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **322**, 2375 - 2380 (2010).
- [177] G. F. Dionne, J. A. Weiss, and G. A. Allen, “Hysteresis loops modeled from coercivity, anisotropy, and microstructure parameters”, *Journal of Applied Physics* **61**, 3862-3864 (1987).
- [178] R. Caballero-Flores, L. González-Legarreta, W. Rosa, T. Sánchez, V. Prida, L. Escoda, J. Suñol, A. Batdalov, A. Aliev, V. Koledov, V. Shavrov, and B. Hernando, “Magnetocaloric effect, Magnetostructural and Magnetic Phase Transformations in $Ni_{50.3}Mn_{36.5}Sn_{13.2}$ Heusler Alloy Ribbons”, *Journal of Alloys and Compounds* **629**, 332 - 342 (2015).
- [179] S. Ma, Q. Cao, H. Xuan, C. Zhang, L. Shen, D. Wang, and Y. Du, “Magnetic and Magnetocaloric Properties in Melt-Spun and Annealed $Ni_{42.7}Mn_{40.8}Co_{5.2}Sn_{11.3}$ Ribbons”, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 1111 - 1114 (2011).
- [180] V. V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, and T. Takagi, “Entropy Change at the Martensitic Transformation in Ferromagnetic Shape Memory Alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$ ”, *Journal of Applied Physics* **93**, 8483-8485 (2003).
- [181] G. Fraga, D. B. ao, and J. Sereni, “Specific Heat of X_2MnSn ($X = Co, Ni, Pd, Cu$), X_2MnIn ($X = Ni, Pd$) and Ni_2MnSb Heusler Compounds”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **102**, 199 - 207 (1991).
- [182] V. V. Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R. Y. Umetsu, H. Morito, and H. Miki, “Magnetic properties of $Ni_{50}Mn_{34.8}In_{15.2}$ Probed by Mössbauer spectroscopy”, *Physical Review B* **80**, 144409 (2009).

-
- [183] J. Ray, G. Chandra, and C. Bansal, “Distribution of ^{57}Fe Hyperfine Fields in Ni-Mn Alloys: A Mössbauer Effect Study”, *Journal of Physics F: Metal Physics* **6**, 265 (1976).
- [184] G. Erdélyi, H. Mehrer, A. Imre, T. Lograsso, and D. Schlagel, “Self-Diffusion in Ni_2MnGa ”, *Intermetallics* **15**, 1078 - 1083 (2007).
- [185] Y. Zhang, L. Zhang, Q. Zheng, X. Zheng, M. Li, J. Du, and A. Yan, “Enhanced Magnetic Refrigeration Properties in Mn-rich Ni-Mn-Sn Ribbons by Optimal Annealing”, *Scientific Reports* **5**, 11010 EP - (2015).
- [186] Z. ni Zhou, L. Yang, J. ge Wang, T. Jin, Y. Huang, J. Li, Q. Hu, and J. guo Li, “Internal Friction Behaviors of Ni-Mn-In Magnetic Shape Memory Alloy with Two-Step Structural Transformation”, *Progress in Natural Science: Materials International* **27**, 356 - 361 (2017).
- [187] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, and J. V. Humbeeck, “Pinning-Induced Stabilization of Martensite: Part I. Stabilization Due to Static Pinning of Interfaces”, *Acta Materialia* **52**, 3075 - 3081 (2004).
- [188] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, and J. V. Humbeeck, “Pinning-Induced Stabilization of Martensite: Part II. Kinetic Stabilization in Cu-Zn-Al Alloy Due to Pinning of Moving Interfaces”, *Acta Materialia* **52**, 3083 - 3096 (2004).
- [189] R. Santamarta, E. Cesari, J. Font, J. Muntasell, J. Pons, and J. Dutkiewicz, “Effect of Atomic Order on the Martensitic Transformation of Ni-Fe-Ga Alloys”, *Scripta Materialia* **54**, 1985 - 1989 (2006).
- [190] H. Hedayati, P. Kameli, A. G. Varzaneh, S. Jannati, and H. Salamati, “Effects of Sn Vacancy and Excess Sn Doping on Structural, Magnetic and Electrical Properties of $\text{Ni}_{47}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{13}$ Ferromagnetic Shape Memory Alloy”, *Intermetallics* **82**, 14 - 19 (2017).
- [191] J. Bai, J. M. Raulot, Y. D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, “Defect Formation Energy and Magnetic Structure of Shape Memory Alloys Ni-X-Ga ($X = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) by First Principle Calculation”, *Journal of Applied Physics* **108**, 064904 (2010).
- [192] J. Bai, N. Xu, J.-M. Raulot, Y. D. Zhang, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, “Defect Formation Energy and Magnetic Properties of Off-Stoichiometric Ni-Mn-In Alloys by First-Principles Calculations”, *Journal of Applied Physics* **113**, 174901 (2013).
- [193] J. Bai, N. Xu, J. M. Raulot, C. Esling, X. Zhao, and L. Zuo, “First-principles Investigation of Magnetic Property and Defect Formation Energy in Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy”, *International Journal of Quantum Chemistry* **113**, 847-851 .
- [194] S. Kulkova, S. Eremeev, S. Kulkov, and V. Skripnyak, “Ab Initio Investigations of Magnetic Properties of Thin Film Heusler Alloys”, *Materials Science and Engineering: A* **481-482**, 209 - 213 (2008). Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [195] S. Kulkova, S. Eremeev, Q. Hu, C. Li, and R. Yang, “The Influence of Defects and Composition on the Electronic Structure and Magnetic Properties of Shape Memory Heusler Alloys”, in *ESOMAT 2009 (Czech Republic, September 7-11, 2009)*, no. 02017. EDP Sciences, Les Ulis, France, 2009.

- [196] A. Kosogor, V. V. Sokolovskiy, V. A. L'vov, and V. V. Khovaylo, “*Martensitic Transformation in Shape Memory Crystal with Defects: Monte Carlo Simulations and Landau Theory*”, *Physica Status Solidi (B)* **252**, 2309-2316 (2015).
- [197] Y. Wang, D. Salas, B. Medasani, P. Entel, I. Karaman, R. Arróyave, and T. C. Duong, “*First-Principles Characterization of Equilibrium Vacancy Concentration in Metamagnetic Shape Memory Alloys: An Example of Ni₂MnGa*”, *Physica Status Solidi (B)* **255**, 1700523 (2018).
- [198] A. Mansouri Tehrani, H. Shahrokhshahi, N. Parvin, and J. Brgoch, “*Influencing the Martensitic Phase Transformation in Ni-Ti Through Point Defects*”, *Journal of Applied Physics* **118**, 014901 (2015).
- [199] P. Hohenberg and W. Kohn, “*Inhomogeneous Electron Gas*”, *Physical Review* **136**, B864–B871 (1964).
- [200] W. Kohn and L. J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”, *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (1965).
- [201] W. Kohn, “*Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*”, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253–1266 (1999).
- [202] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*”, *Physical Review Letters* **45**, 566–569 (1980).
- [203] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “*Generalized Gradient Approximation Made Simple*”, *Physical Review Letters* **77**, 3865–3868 (1996).
- [204] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “*Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*”, *Physical Review B* **37**, 785–789 (1988).
- [205] R. M. Nieminen, E. Boronski, and L. J. Lantto, “*Two-component Density-Functional Theory: Application to Positron States*”, *Physical Review B* **32**, 1377–1379 (1985).
- [206] E. Boroński and R. M. Nieminen, “*Electron-Positron Density-Functional Theory*”, *Physical Review B* **34**, 3820–3831 (1986).
- [207] M. J. Puska and R. M. Nieminen, “*Defect Spectroscopy with Positrons: A General Computational Method*”, *Journal of Physics F: Metal Physics* **13**, 333 (1983).
- [208] K. O. Jensen, “*Local Density Calculation of Positron Annihilation in Metals*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 10595 (1989).
- [209] B. Barbiellini, M. J. Puska, T. Korhonen, A. Harju, T. Torsti, and R. M. Nieminen, “*Calculation of Positron States and Annihilation in Solids: A Density-Gradient-Correction Scheme*”, *Physical Review B* **53**, 16201–16213 (1996).
- [210] T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, “*First-Principles Calculation of Positron Annihilation Characteristics at Metal Vacancies*”, *Physical Review B* **54**, 15016–15024 (1996).
- [211] E. Boroński and R. M. Nieminen, “*Electron-Positron Density-Functional Theory*”, *Physical Review B* **34**, 3820–3831 (1986).
- [212] J. Arponen and E. Pajanne, “*Electron Liquid in Collective Description. III. Positron Annihilation*”, *Annals of Physics* **121**, 343 - 389 (1979).
- [213] L. J. Lantto, “*Variational Theory of Multicomponent Quantum Fluids: An Application to Positron-Electron Plasmas at T=0*”, *Physical Review B* **36**, 5160–5170 (1987).

-
- [214] B. Barbiellini, M. J. Puska, T. Torsti, and R. M. Nieminen, “Gradient Correction for Positron States in Solids”, *Physical Review B* **51**, 7341–7344 (1995).
- [215] F. Tuomisto and I. Makkonen, “Defect Identification in Semiconductors with Positron Annihilation: Experiment and Theory”, *Review of Modern Physics* **85**, 1583–1631 (2013).
- [216] G. E. Kimball and G. H. Shortley, “The Numerical Solution of Schrödinger’s Equation”, *Physical Review* **45**, 815–820 (1934).
- [217] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Thomson Learning Inc, 1976.
- [218] H.-E. Schaefer, “Investigation of Thermal Equilibrium Vacancies in Metals by Positron Annihilation”, *Physica Status Solidi (A)* **102**, 47–65 .
- [219] T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Vetter, and B. Kieback, “The Influence of Microstructure on the Sintering Process in Crystalline Metal Powders Investigated by Positron Lifetime Spectroscopy: III. Nickel Reduction Powder”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 1807 (1999).
- [220] P. J. Brown, J. Crangle, T. Kanomata, M. Matsumoto, K.-U. Neumann, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck, “The Crystal Structure and Phase Transitions of the Magnetic Shape Memory Compound $Ni_{2}MnGa$ ”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 10159 (2002).
- [221] D. Y. Cong, P. Zetterström, Y. D. Wang, R. Delaplane, R. L. Peng, X. Zhao, and L. Zuo, “Crystal Structure and Phase Transformation in $Ni_{53}Mn_{25}Ga_{22}$ Shape Memory Alloy from 20 K to 473 K”, *Applied Physics Letters* **87**, 111906 (2005).
- [222] D. Merida, J. A. García, E. A. naniz, F. Plazaola, V. Sánchez-Alarcos, J. I. Pérez-Landazábal, and V. Recarte, “Positron Annihilation Spectroscopy Study of Ni-Mn-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys”, *Physics Procedia* **35**, 57 - 62 (2012). Positron Studies of Defects 2011.
- [223] D. Merida, *Caracterización de la Dinámica de Vacantes en Aleaciones Ferromagnéticas con Memoria de Forma del Sistema NiMnGa*. PhD thesis, University of the Basque Country, The address of the publisher, 2016. <https://addi.ehu.es/handle/10810/19740>. An optional note.
- [224] H. R. Zhang, C. Ma, H. F. Tian, G. H. Wu, and J. Q. Li, “Martensitic Transformation of $Ni_{2}FeGa$ Ferromagnetic Shape-Memory Alloy Studied via Transmission Electron Microscopy and Electron Energy-Loss Spectroscopy”, *Physical Review B* **77**, 214106 (2008).
- [225] J. Font, J. Muntasell, R. Santamarta, J. Pons, E. Cesari, V. Recarte, J. Pérez-Landazábal, C. Gómez-Polo, and J. Dutkiewicz, “Thermal Stability and Ordering Effects in Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys”, *Materials Science and Engineering: A* **481-482**, 262 - 265 (2008). Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [226] K. Oikawa, T. Omori, Y. Sutou, H. Morito, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase Equilibria and Phase Transition of the Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloy System”, *Metallurgical and Materials Transactions: A* **38**, 767–776 (2007).
- [227] T. Y. Hsu and Y. Linfah, “The Effect of Quenched-in Vacancies on the Martensitic Transformation”, *Journal of Material Science* **18**, 3213–3218 (1983).

-
- [228] C. Picornell, J. Pons, E. Cesari, and J. Dutkiewicz, “*Thermal Characteristics of Ni-Fe-Ga-Mn and Ni-Fe-Ga-Co Ferromagnetic Shape Memory Alloys*”, *Intermetallics* **16**, 751 - 757 (2008).
- [229] R. Santamarta, J. Font, J. Muntasell, F. Masdeu, J. Pons, E. Cesari, and J. Dutkiewicz, “*Effect of Ageing on the Martensitic Transformation of Ni-Fe-Ga Alloys*”, *Scripta Materialia* **54**, 1105 - 1109 (2006). Viewpoint set no. 40: Grain boundary engineering.
- [230] B. Barbiellini, *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*. Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [231] P. J. Brown, A. P. Gandy, K. Ishida, R. Kainuma, T. Kanomata, H. Morito, K.-U. Neumann, K. Oikawa, and K. R. A. Ziebeck, “*Crystal structures and magnetization distributions in the field dependent ferromagnetic shape memory alloy Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇*”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 016201 (2007).
- [232] S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, and J. V. Humbeeck, “*Pinning-Induced Stabilization of Martensite: Part II. Kinetic Stabilization in Cu-Zn-Al Alloy due to Pinning of Moving Interfaces*”, *Acta Materialia* **52**, 3083 - 3096 (2004).
- [233] X. Ren and K. Otsuka, “*Universal Symmetry Property of Point Defects in Crystals*”, *Physical Review Letters* **85**, 1016–1019 (2000).
- [234] X. Ren and K. Otsuka, “*Origin of Rubber-Like Behaviour in Metal Alloys*”, *Nature* **389**, 579 EP - (1997).