

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese, caracterização estrutural e magnética de
hexaferritas de bário dopadas com La^{+3} e Co^{+2}**

LUCAS MARQUES DA SILVA

ORIENTADOR: DR. JOSÉ HUMBERTO ARAUJO

NATAL-RN, BRASIL
ABRIL 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA TEÓRICA E EXPERIMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Síntese, caracterização estrutural e magnética de
hexaferritas de bário dopadas com La^{+3} e Co^{+2}**

LUCAS MARQUES DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física Teórica e Experimental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos pré-requisitos à obtenção do título de **MESTRE** em **FÍSICA**.

Orientador: Dr. José Humberto Araujo

NATAL RN, BRASIL
ABRIL 2018

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Silva, Lucas Marques da.

Síntese, caracterização estrutural e magnética de hexaferritas de bário dopadas com La^{3+} e Co^{2+} / Lucas Marques da Silva. - 2018.

97f.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Física. Natal, 2018.
Orientador: Dr. José Humberto de Araújo.

1. Física – Dissertação. 2. Hexaferritas dopadas – Dissertação. 3. Nanopartículas – Dissertação. 4. Terra rara – Dissertação. 5. Quitosana – Dissertação. 6. Propriedades magnéticas – Dissertação. 7. Efeito Hopkinson – Dissertação. I. Araújo, José Humberto de. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 53(043.3)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aqueles que me ensinaram os verdadeiros valores da vida e que contribuíram de maneira decisiva para a pessoa que sou hoje:

Minha Mãe Geane Marques da Silva

e

Meu Pai Reginaldo Lindolfo da Silva.

"A coragem é a primeira das qualidades humanas porque garante todas as outras."

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

A **Deus** pela dádiva da vida e por me proporcionar a cada dia mais oportunidades, sabedoria e por estar sempre presente em todos os momentos de minha vida.

Ao meu Orientador Professor Dr. **José Humberto de Araújo** pela sua orientação clara e objetiva, por todo seu conhecimento transmitido, por se mostrar sempre solícito em tirar minhas dúvidas, pela confiança depositada em mim e por sua grande paciência que teve comigo ao longo desses dois anos.

Agradeço profundamente aos meus Pais, **Geane** e **Reginaldo**, por tudo que fizeram por mim, desde meu nascimento até agora. Sou extremamente grato pela firme educação que deram, me mostrando de maneira clara o que era certo e o que era errado, pois foi graças a esta educação que cheguei onde estou.

A minha esposa **Maria de Fátima**, com a qual compartilho minha vida. Obrigado pelo seu apoio, pela sua dedicação, pelo seu empenho em me manter focado seguindo sempre na direção de meus objetivos e, além disso, muito obrigado pela extrema paciência e compreensão que tem tido comigo nos últimos tempos.

Obrigado ao Professor **Dr. Marco Morales**, pelas conversas sobre meu trabalho, e por se mostrar sempre atencioso em tirar minhas dúvidas.

Obrigado a todos os professores que contribuíram com minha formação, **Dr. Francisco Alexandre**, **Dr. Gandhi Mohan**, **Dr. Francisco Brady**, **Dr. Marcio Assolin**, **Dra. Suzana Nóbrega** e **Dr. Felipe Bonh**.

Obrigado aos meus colegas de sala **Rafael**, **Núbia**, **Eric** e **Naza** por todos os excelentes momentos compartilhados, as brincadeiras, as conversas sobre nossos trabalhos e pelo apoio dado um ao outro. Em especial, obrigado **Rafael** por todas as suas orientações, conselhos e principalmente, sua amizade.

A todos que compõem o GNMS, em especial ao John, Acácio, Carlos, Carlinhos e Diego. A coordenação do PPGF que se mostra sempre competente em resolver questões organizacionais e burocráticas.

Aos funcionários do DFTE-UFRN em especial a Paulo, Silvestre e o bolsista Michel, que se mostram sempre muito prestativos em resolver questões referente a secretaria. Aos técnicos da oficina, Abner, Paulo e o Seu Carlos.

Obrigado aos idealizadores do SCI-HUB e Library Genesis por todo conteúdo disponível, fundamentais para minha pesquisa.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Síntese, caracterização estrutural e magnética de hexaferritas de bário dopadas com La^{3+} e Co^{2+}

Autor: Lucas Marques da Silva

Orientador: Dr. José Humberto de Araújo

A hexaferrita de bário, um óxido de ferro de geometria hexagonal, desempenha atualmente um importante papel tecnológico em aplicações como ímãs permanente, dispositivos de microondas e gravação magnética. Neste trabalho, investigamos os efeitos da dopagem com íons de La^{3+} e Co^{2+} sobre as propriedades magnéticas e estruturais da hexaferrita de bário. Duas séries de amostras foram produzidas, $\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_\alpha\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ com $\alpha=0,30$, $x=(0,0; 0,25; 0,50; 0,75; \text{ e } 1,0)$ e $\alpha=0,10$, $x=(0,25 \text{ e } 0,50)$. As amostras foram sintetizadas através do método de Reação por Coordenação Iônica em matriz polimérica de quitosana e calcinados ao ar em $900^\circ\text{C}/4 \text{ h}$. A caracterização foi realizada por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, magnetometria de amostra vibrante, espectroscopia Mössbauer e o sistema de medição de propriedades físicas. Os difratogramas de raios X revelaram a presença da fase cristalina do tipo $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ em todas as amostras, com tamanho médio de partícula variando entre 58 - 71 nm, diminuindo com a dopagem. As micrografias eletrônicas apresentaram uma morfologia de partícula na forma de nanobastões, com comprimentos e diâmetros em torno de 190 nm e 70 nm, respectivamente. As análises detectaram impurezas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, para a série com $\alpha=0,30$. Os resultados das curvas $M \times H$ mostraram uma dependência da magnetização de saturação e coercividade com a dopagem, variando entre 62,9 - 68,8 emu/g, e 5,78 - 2,79 kOe, respectivamente. Uma melhora significativa ($\sim 10\%$) na magnetização de saturação e um incremento no campo coercitivo foi observada na amostra $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{19}$. As investigações através da espectroscopia Mössbauer demonstraram que a substituição do íon de Fe^{3+} por íons de Co^{2+} ocorreram com maior preferência nos sítios $4f_1$ e $2a$ da hexaferrita de bário. Nas medidas $M \times T$ foi detectado o efeito Hopkinson, um aumento da magnetização nas proximidades da temperatura de Curie.

PALAVRAS-CHAVE: Hexaferritas dopadas, nanopartículas, terra rara, quitosana, propriedades magnéticas, efeito Hopkinson.

ABSTRACT

Synthesis, structural and magnetic characterization of barium hexaferrites doped with La^{3+} and Co^{2+}

Author: Lucas Marques da Silva

Adivisor: Dr. José Humberto de Araújo

The barium hexaferrite, an iron oxide of hexagonal geometry, currently plays an important technological role in applications such as permanent magnets, microwave devices and magnetic recording. In this work, we investigated the effects of doping with La^{3+} and Co^{2+} ions on the magnetic and structural properties of barium hexaferrite. Two series of samples were produced, $\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_{\alpha}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ with $\alpha=0.30$, $x=(0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ and $1.0)$ and $\alpha=0.10$, $x=(0.25$ and $0.50)$. The samples were synthesized by the Ionic Coordination Reaction technical in chitosan polymer matrix and calcined in air $900^\circ\text{C}/4$ h. The characterization was performed by X ray diffractometry, scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometry, Mössbauer spectroscopy and the physical properties measurement system. The X ray diffractograms revealed the presence of the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ type crystalline phase in all samples, with mean particle size ranging from 71 - 58 nm, decreasing with doping. The electron micrographs presented a particle morphology in the form of nanorods, with lengths and diameters around 190 nm and 70 nm, respectively. The analysis detected impurities of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, for the series with $\alpha=0.30$. The results of the M x H curves showed a dependence of saturation magnetization and coercivity with doping, ranging from 62.9 - 68.8 emu/g, and 5.78 - 2.79 kOe, respectively. A significant improvement ($\sim 10\%$) at saturation magnetization and an increase in the coercive field was observed in sample $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{11.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_{19}$. Investigations using Mössbauer spectroscopy demonstrated that the substitution of the Fe^{3+} by Co^{2+} ions occurred more strongly in $4f_1$ and $2a$ sites of barium hexaferrite. In the M x T measurements, was detected the Hopkinson effect, an increase in magnetization near the Curie temperature.

KEY-WORDS: Hexaferrites doped, nanoparticles, rare earth, chitosan, magnetic properties, Hopkinson effect.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	1
2 Revisão Teórica	4
2.1 Origem do Magnetismo	4
2.2 Interação de Troca	6
2.2.1 Interação de Troca Direta	8
2.2.2 Interação de Super Troca	8
2.3 Teoria do Ferrimagnetismo	9
2.3.1 Ferromagnetismo	9
2.3.2 Ferrimagnetismo	12
2.4 Anisotropia Magnetocristalina	15
2.5 Lei de Aproximação a Saturação	17
2.6 Modelo de Stoner-Wohlfarth	18
3 Hexaferritas	20
3.1 Ferritas Hexagonais	20
3.2 Campo Cristalino e Estados de Spin	22
3.2.1 Ambiente Octaedral	22
3.2.2 Ambiente Tetraedral	24
3.2.3 Ambiente Bipiramidal Trigonal	25
3.3 Efeito Hopkinson em BaM	26
3.4 Métodos de Sínteses	29
3.5 Hexaferritas Dopadas	30
3.6 Aplicações	31

4	Procedimento Experimental e Caracterização	34
4.1	Preparação das Amostras	34
4.2	Processo de Síntese	34
4.3	Reação por Coordenação Iônica	35
4.4	Técnicas de Caracterização	37
4.4.1	Difratometria de raio X	37
4.4.2	Magnetometria de Amostra Vibrante - MAV	40
4.4.3	Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS	44
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS	45
4.4.5	Espectroscopia Mössbauer	47
5	Resultados e Discussões	53
5.1	Hexaferritas $Ba_{0,7}La_{0,3}Fe_{12-x}Co_xO_{19}$	53
5.1.1	Difração de Raios X	53
5.1.2	Análise morfológica	56
5.1.3	Curvas M x H	58
5.1.4	Curvas de Magnetização Inicial	62
5.1.5	Curvas M x T e o Efeito Hopkinson	63
5.1.6	Espectroscopia Mössbauer	66
5.2	Hexaferritas $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-x}Co_xO_{19}$	69
5.2.1	Difração de Raios X	69
5.2.2	Curvas M x H	71
5.2.3	Curvas M x T	72
6	Conclusões e Perspectivas	74
6.1	$Ba_{0,7}La_{0,3}Fe_{12-x}Co_xO_{19}$	74
6.2	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-x}Co_xO_{19}$	75
6.3	Perspectivas	75
	Referências bibliográficas	77

LISTA DE FIGURAS

1.1	Número de publicações a cada ano sobre o tema hexaferrita, de 1960 até 2017. Disponível em: www.scopus.com/search/form.uri . Acesso em: 14/02/2018.	2
2.1	Tipos de magnetismo. Imagem adaptada da referência [10].	7
2.2	Acoplamento de super troca entre dois cátions Fe^{3+} vizinhos através do ânion O^{2-} . Imagem adaptada da referência [14].	9
2.3	Ordenamento de <i>spins</i> de um material ferromagnético sob ação de um campo externo $\vec{H}$	9
2.4	Solução gráfica das equações 2.17 e 2.18, (a) para $H = 0$ e (b) para $H \neq 0$. Figura retirada da referência [10].	11
2.5	Arranjo ferrimagnético interpretado como uma composição de duas sub-redes ferromagnéticas A e B , com magnetizações espontânea de intensidades diferentes e orientação antiparalela. Imagem adaptada da referência [9].	13
2.6	Interações entre as sub-redes de um ordenamento ferrimagnético. Imagem adaptada da referência [10].	13
2.7	Magnetização de um sistema ferrimagnético composto por duas sub-redes A e B . Figura adaptada da referência [10].	16
2.8	Superfície de anisotropia uniaxial associada a equação 2.42, quando $K_0 = 0,1$, $K_1 = 1$, $K_2 = 0$. Figura retirada da referência [16].	17
2.9	Rotação da magnetização de partícula monodomínio sobre aplicação de um campo externo aplicado. Imagem adaptada da referência [11].	18
2.10	(a) curvas de magnetização do modelo de Stoner-Wohlfarth, para diferentes de valores de φ e (b) previsão teórica da histerese magnética descrita pelo modelo. Figuras retiradas da referência [14].	19
3.1	Estrutura da hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Com átomos, sítios cristalinos e blocos de composição. Figura retirada da referência [5]. . . .	21

3.2	Distribuições angulares dos orbitais da camada de valência d . Da direita para esquerda, temos a distribuição angular como lóbulos entre os eixos x e y (d_{xy}), lóbulos entre os eixos x e z (d_{xz}), lóbulos entre os eixos y e z (d_{yz}), lóbulos sobre os eixos x e y ($d_{x^2-y^2}$) e lóbulos sobre eixo z (d_{z^2}). Imagem adaptada da referência [9].	22
3.3	(a) íon de Fe^{3+} livre com estados eletrônicos degenerados, (b) aproximação dos íons O^{2-} (ligantes) nos vértices octaédrais desestabilizando os estados eletrônicos para um nível de energia mais alto e (c) efetivação da ligação levando a um desdobramento energético dos estados eletrônico. Figura adaptada da referência [9].	23
3.4	Níveis de energia para uma ambiente de geometria octaédrica, (a) apresenta uma configuração de <i>low spin</i> que ocorre quando $P < \Delta$, (b) mostra uma configuração de <i>high spin</i> que ocorre quando $P > \Delta$. Figura adaptada da referência [9].	24
3.5	(a) desdobramento do campo cristalino para o complexo tetraédrico, (b) configuração de <i>low spin</i> e (c) configuração de <i>high spin</i> . Figura adaptada da referência [9].	25
3.6	(a) desdobramento do campo cristalino para o ambiente bipiramidal trigonal, (b) configuração para $P > \Delta_1 + \Delta_2$, (c) configuração para $P > \Delta_1$ e $P < \Delta_1 + \Delta_2$ e (d) configuração quando $P < \Delta_1$. Figura adaptada da referência [9].	26
3.7	Curvas $M \times T$ (sob ação de um campo de 2 kOe constante) para as amostras com $x = 0,0$ e $x = 1,0$ calcinadas a 1100°C e para a amostra com $x = 0,0$ calcinada a 1350°C . Figura retirada da referência [24].	28
3.8	(a) magnetização de saturação e (b) coercividade de amostras de hexaferitas de bário dopadas com La ou Pr.	30
3.9	Magnetização de saturação $M_s(\text{A.m}^2/\text{kg})$ e coercividade $H_c(\text{kA/m})$. Os fatores de conversão para as unidades usadas nesta dissertação são: $1 \text{ A.m}^2/\text{kg} = 1 \text{ emu/g}$ e $1 \text{ kA/m} = 4\pi \text{ Oe}$. Figura retirada da referência [8].	31
3.10	Imãs permanente constituídos de ferritas.	32
4.1	Forno tubular da marca Jung pertencente ao Laboratório dos Fornos DFTE-UFRN.	36
4.2	Descrição esquemática do processo de síntese.	36
4.3	Representação idealizada da difração de raio X em um cristal. Figura adaptada da referência [57].	38
4.4	A figura (a) mostra difratômetro de raio X do Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais DFTE-UFRN, (b) exibe a visão interna do equipamento.	38
4.5	Arranjo Bragg-Bretano de funcionamento do difratômetro Rigaku modelo Miniflex II.	39

4.6	(a) MAV <i>Lake Shore</i> modelo 7404 usado no Laboratório de Caracterização Elétrica e Magnética e (b) o esquema dos componentes de funcionamento e o mecanismo de operação do MAV.	41
4.7	A figura (b) foi retirada de [64].	43
4.8	Ciclo de histerese magnética arbitrário e parâmetros magnéticos extraídos da medida.	43
4.9	Sistema de Medidas de Propriedades Magnéticas do Laboratório de Altos Campos e Baixas Temperaturas DFTE-UFRN.	45
4.10	Representação esquemática simplificada da coluna óptica-eletrônica dos componentes que constituem o MEV. Imagem retirada da referência [67].	46
4.11	Volume de interação dos elétrons do feixe incidente sobre a superfície da amostra que está sendo analisada. Imagem retirada da referência [67].	47
4.12	Efeito Mössbauer e princípio de funcionamento da espectroscopia mössbauer. Imagem adaptada da referência [9].	48
4.13	Deslocamento isomérico representado como um afastamento em relação ao centro de velocidade. Imagem adaptada da referência [72].	50
4.14	Intervalos do <i>isomer shift</i> relacionados com o estado de valência e momento de spin do íon de ferro presente em uma amostra. Imagem retirada da referência [72].	51
4.15	Desdobramento quadrupolar para o estado excitado ($I_e = 3/2$) do átomo de ^{57}Fe . Imagem adaptada da referência [72].	52
4.16	Desdobramento dos níveis de energia fundamental ($I_f = 1/2$) e excitado ($I_e = 3/2$), decorrente da interação entre o momento magnético do núcleo e campo nuclear. Imagem adaptada da referência [72].	52
5.1	Defratogramas de raio X das amostras que compõe a Série 1.	54
5.2	Parâmetros de rede a e c em função da concentração de cobalto. Os símbolos $\otimes$ e $\boxplus$ representam, os parâmetros a e c da amostra pura, respectivamente.	55
5.3	As figuras (a) e (b) são imagens MEV da amostra pura, enquanto as figuras (c) e (d) são respectivamente imagens da distribuição de diâmetro e comprimento das partículas.	57
5.4	As figuras (a) e (b) são imagens MEV da amostra 1A00 (dopadas apenas com lantânio), enquanto as figuras (c) e (d) são respectivamente imagens da distribuição de diâmetro e comprimento das partículas.	58
5.5	As figuras (a), (b), (c) e (d) são as respectivas imagens MEV das amostras 1A25, 1A50, 1A75 e 1A100.	59
5.6	As figuras (a) e (d), (b) e (e), e por sua vez (c) e (f), são respectivamente os valores médios do comprimento e diâmetro das amostra 1A25, 1A50 e 1A75.	59
5.7	(a) as curvas de histerese medida em temperatura ambiente 300 K e (b) corresponde as curvas de histerese medida em 5 K.	60

5.8	Comportamento dos parâmetros magnéticos em função da concentração de cobalto das amostras médias em (a) 300 K e (b) 5 K. O símbolo $\odot$ representa os dados da amostra pura	61
5.9	A figura (a) curvas de magnetização inicial das amostras da série $\alpha=0,1$. A figura (b) é uma imagem adaptada da referência [24].	62
5.10	Curvas M x T para todas as amostras. Os <i>insets</i> em cada gráfico exibem a derivada de sua respectiva curva.	63
5.11	Curvas MxT medidas sob aplicação de diferentes campos externos.	65
5.12	Espectros mössbauer das amostras.	66
5.13	Parâmetros mössbauer dos sítios da fase da hexaferrita em função da concentração de cobalto. (a) Campo magnético hiperfino (H_{hf}), (b) Desdobramento Quadrupolar (ΔQ), (c) Deslocamento Isomérico (δ), e (d) Percentual das áreas relativa.	67
5.14	Difratogramas de raios X da amostra pura e amostras 2A25 e 2A50.	70
5.15	Histereses magnéticas das amostras da segunda série e suas respectivas curvas de magnetização inicial.	71
5.16	Medidas M x T das amostras pura e 2A25 realizadas sob ação de diferentes campos.	73

LISTA DE TABELAS

4.1	Nomenclatura e fórmulas das respectivas amostras produzidas.	34
4.2	Descrição dos reagentes utilizados no processo de síntese.	35
5.1	Parâmetros estruturais obtidos através do refinamento Rietveld.	55
5.2	Proporção atômica das amostras obtidas através de medidas EDS.	56
5.3	Parâmetros magnéticas extraídas das curvas M x H das amostras medidas em 300 K e 5 K.	60
5.4	Temperaturas T_h , T_H e T_c , referentes a cada amostra.	65
5.5	Distribuição dos íons de Fe^{3+} em uma célula unitária de hexaferrita de bário.	66
5.6	Parâmetros hiperfinos obtidos do refinamento dos espectros mössbauer.	68
5.7	Parâmetros obtidos através do refinamento Rietveld.	71

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Passados mais de seis décadas desde seu descobrimento, as hexaferritas nunca despertaram tanto interesse quanto agora [1]. Isso acontece em resposta ao crescente desenvolvimento tecnológico e industrial que exige cada vez mais materiais magnéticos em suas aplicações. Esta classe de ferritas possui comportamento magnético que contempla uma larga faixa dessas aplicações.

Dentro das ferritas hexagonais um grupo tem ganhando mais atenção, as chamadas hexaferritas tipo M, de fórmula química $AFe_{12}O_{19}$, onde A é um íon divalente, tal como Ba^{2+} , Sr^{2+} e Pb^{2+} . A hexaferrita de bário ($BaFe_{12}O_{19}$), em especial, possui um conjunto de características que constituem um excelente comportamento magnético e estrutural. Sua grande magnetização de saturação, alta coercividade, elevada anisotropia magneto-cristalina, alta temperatura de Curie, resistência a corrosão, boa estabilidade química e, seu relativo baixo custo de produção [2, 3, 4], tornam esse material muito importante cientificamente, tecnologicamente e comercialmente.

Suas propriedades permitem aplicações em ímãs permanentes, gravação magnética de alta densidade, dispositivos de alta frequência, como antenas de micro ondas, tecnologias de radar e até mesmo *plastoferritas* [2, 4, 5, 6].

Um indicador que demonstra o crescente interesse da comunidade científica sobre as hexaferritas é o número anual de publicações sobre o tema, mostrado na Figura 1.1. Podemos observar que desde os anos iniciais que sucederam seu descobrimento, o número de publicações anuais tem crescido exponencialmente. Isto é consequência do contínuo avanço em dispositivos que fazem uso de ímãs permanentes e sistemas de armazenamento magnético de dados, mas principalmente de suas aplicações mais recentes em componentes de micro ondas/altas frequências e tecnologias de radar [6].

Todos esses conjuntos de atributos pertencentes a hexaferrita de bário fazem dessa ferrita hexagonal o material magnético mais produzido em todo mundo, correspondendo a 50% de todo material magnético produzido anualmente em escala global [5, 6]. Devido ao importante papel desempenhado pela hexaferrita de bário, muito se tem feito para

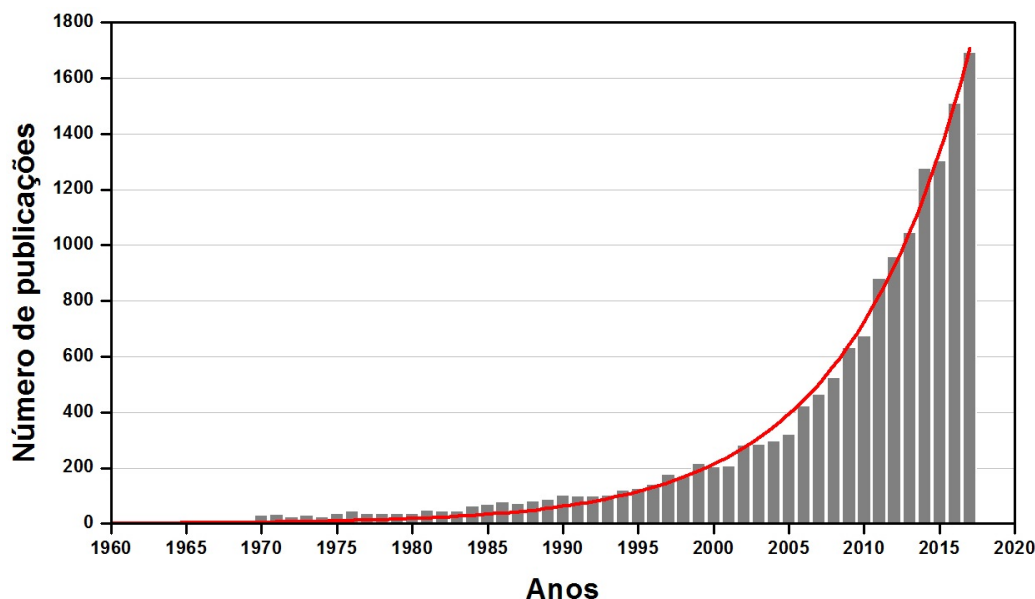


Figura 1.1: Número de publicações a cada ano sobre o tema hexaferrita, de 1960 até 2017. Disponível em: www.scopus.com/search/form.uri. Acesso em: 14/02/2018.

melhorar e controlar suas propriedades magnéticas e estruturais. Alguns estudos se concentram no desenvolvimento e melhoramento de métodos de sínteses, outras pesquisas se dedicam na substituição catiônica dos íons Ba^{2+} e Fe^{3+} de sua estrutura, sendo esta a abordagem desenvolvida neste trabalho.

Nesta dissertação são apresentados e discutidos a síntese, a investigação magnética, estrutural e morfológica, dos efeitos da dopagem da hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) com lantânio (La) e cobalto (Co), simultaneamente, fazendo uso da técnica de Reação por Coordenação Iônica (RCI). Onde é realizado a substituição dos cátions Ba^{2+} e Fe^{3+} por La^{3+} e Co^{2+} , respectivamente, com o propósito de obtermos fases cristalinas do tipo $\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_{\alpha}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$. Esta substituição visa induzir mudanças na rede cristalina, de maneira a alterar suas características estruturais e magnéticas. O domínio da concentração dos elementos dopantes nos permiti controlar suas propriedades magnéticas e estruturais, e assim, podemos buscar níveis de concentrações que leve a máximos nas propriedades magnéticas e possíveis limites de saturação.

A dopagem com lantânio é justificada em razão da substituição de um íon Ba^{2+} por um La^{3+} está associada a mudança na de valência de um íon ferro, de Fe^{3+} para Fe^{2+} [3, 7]. Dependendo da localização do sítio cristalino onde ocorre essa mudança, a estrutura da hexaferrita de bário pode ter um ganho em sua magnetização. Já no que diz respeito a escolha do cobalto (Co^{2+}), como segundo elemento dopante, foi motivada pela sua influência sobre a anisotropia a estrutura [2, 8].

Duas séries de amostras, seguindo a mesma rota de síntese, foram preparadas e caracterizadas estruturalmente e magneticamente: a primeira com $\alpha = 0,3$ e $x = 0,0$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ e $1,0$; e a segunda com $\alpha = 0,1$ e $x = 0,25$ e $0,50$.

O texto desta dissertação está dividido em seis capítulos: No capítulo 2 é feita uma revisão dos aspetos teóricos fundamentais do magnetismo, sendo esses necessários para a

interpretação dos resultados deste trabalho. O capítulo 3 trata das hexaferritas tipo M, abordando sua estrutura cristalina, sua configuração magnética, o efeito Hopkinson, os processos de sínteses e aplicações. No capítulo 4 é explicado a metodologia usada para obtenção das amostras, bem como a descrição das técnicas experimentais e equipamentos usados na caracterização. No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões, e por último, o capítulo 6 dedica-se as conclusões e perspectivas deste trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão sobre os tipos principais de magnetismo, bem como sobre as interações que governam seus ordenamentos magnéticos. Realizamos uma discussão mais aprofundada sobre o ferromagnetismo para embasar a teoria clássica do ferrimagnetismo, que é o ordenamento magnético do material analisado neste trabalho. Posteriormente, discutiremos sobre anisotropia magnetocristalina, Lei de Aproximação da Saturação, usada para obtenção de nossos resultados, e o modelo de Stoner-Wohlfarth.

2.1 Origem do Magnetismo

O magnetismo encontrado nos materiais, é decorrente dos elétrons dos átomos que constitui sua matéria, e das interações desses com seus vizinhos. Considere um modelo atômico simplificado: um elétron girando em torno do núcleo em orbitas constantes. O momento magnético atômico ($\vec{\mu}$) será dado pela soma entre o momento orbital ($\vec{\mu}_L$), atribuído ao movimento do elétron em torno do núcleo, e o momento de *spin* ($\vec{\mu}_S$), associado ao movimento de rotação do elétron em torno do seu próprio eixo. O módulo do momento atômico é dado por:

$$\mu = \frac{e}{2m}(L + gS), \quad (2.1)$$

onde g é o fator giromagnético.

Um sólido é constituído de átomos, portanto podemos considerar um material de volume V , constituído por N átomos, onde cada átomo possui um momento magnético atômico associado. Seja $\vec{\mu}_i$, o momento magnético do i -ésimo átomo deste conjunto. A somatória desses momentos resulta em um momento total de $\vec{\mu}_{total} = \sum_{n=1}^N \vec{\mu}_i$. A grandeza física que quantifica a intensidade dos momentos magnéticos em determinado material, é

denominada de magnetização ($\vec{M}$), definida por

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}_{total}}{V}. \quad (2.2)$$

Em geral essa grandeza é considerada aproximadamente contínua numa escala de dimensão suficientemente grande em relação aos momentos magnéticos atômicos [9], dessa forma $\vec{M}$ pode ser considerado um vetor cujo módulo de sua intensidade varia continuamente, com exceção nas bordas dos materiais. Sua unidade no Sistema Internacional (SI) é A/m e no sistema CGS é emu/cm³, frequentemente, essa grandeza também pode ter sua unidade expressa em termos de massa, como Am²/kg e emu/g.

O vetor magnetização fornece informações sobre o estado magnético de um material, podendo esse ser alterado na presença de um campo magnético externo ao material ($\vec{H}$). A resposta dada pelo sólido exposto a aplicação do campo $\vec{H}$, é denominada de indução magnética ($\vec{B}$). O campo $\vec{B}$ é, na verdade, a soma da contribuição magnética do campo externo mais a contribuição produzida pela magnetização do próprio material. No SI, é expressa por

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (2.3)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo.

No caso especial e simplificado, em que a $\vec{M}$ é linearmente relacionada ao campo $\vec{H}$, o sólido é chamado de material linear, dessa forma podemos escrever

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad (2.4)$$

onde χ é uma grandeza física adimensional, denominada de susceptibilidade magnética. Esta grandeza caracteriza como um sólido magnético responde na presença de um campo externo. Podendo ser usada para classificar diferentes tipos de ordenamentos magnéticos estabelecidos nos materiais.

Ainda em um material linear podemos escrever a expressão para $\vec{B}$ como

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H}, \quad (2.5)$$

sendo $\mu_r = (1 + \chi)$ a permeabilidade relativa do material considerado. Uma simples classificação dos materiais magnéticos pode ser realizada com base nos valores de susceptibilidade apresentado [10, 11, 12], seguindo as classes:

DIAMAGNETISMO: $\chi = \text{constante} < 0$

O fenômeno do diamagnetismo nos materiais se apresenta como um efeito de indução. A aplicação de um campo magnético externo induz momentos magnéticos em orientação antiparalela ao campo aplicado, este efeito, compreendido de um ponto de vista clássico, é atribuído a Lei de Lenz [9].

PARAMAGNETISMO: $\chi = \chi(T) > 0$

Diferentemente do diamagnetismo, o paramagnetismo é decorrente de uma orientação conjunta dos momentos magnéticos. Materiais paramagnéticos na ausência de um campo externo não apresenta magnetização, devido a disposição aleatória dos momentos magnéticos, porém, na presença de um campo externo produz um alinhamento dos momentos em uma direção preferencial.

FERROMAGNETISMO: $\chi(T) \gg 0$

O ferromagnetismo é um fenômeno que depende estritamente de interações entre os momentos magnéticos. Essas interações possibilitam um arranjo entre os *spins* capaz de produzir uma magnetização espontânea. A classe de materiais ferromagnéticas apresenta valores altos de susceptibilidade.

ANTIFERROMAGNETISMO: $\chi(T) > 0$

É o fenômeno que ocorre em uma classe de materiais onde os momentos magnéticos estão dispostos em duas sub-redes atômicas iguais, em intensidade e direção, mas com orientação antiparalela, resultando em momento magnético total nulo.

FERRIMAGNETISMO: $\chi(T) > 0$

Representa um fenômeno de ordenamento semelhante ao antiferromagnetismo, diferindo apenas nas intensidades das magnetizações das sub redes, o que resulta em uma magnetização espontânea.

A figura 2.1 mostra os gráficos do comportamento do recíproco da susceptibilidade magnética em função da temperatura para os ordenamentos magnéticos apresentados acima.

Como o material analisado neste trabalho pertence a classe dos ferrimagnéticos, então a próxima seção será destinada para o aprofundamento sobre esse ordenamento magnético.

2.2 Interação de Troca

A interação de troca está no centro da explicação que justifica o fenômeno de ordenamento dos momentos magnéticos em materiais. Essa interação é decorrente de um efeito sutil e no mínimo perturbador, quando comparado com a situação clássica de um arranjo de ímãs em forma de barra [9].

Quando Weiss em 1906 propõe a ideia de campo molecular, para explicar o ordenamento ferromagnético, e assim a existência da magnetização espontânea, na ausência de campo externo aplicado, teve certo desapontamento com a magnitude de sua intensidade, para estar de acordo com as temperaturas de Curie de alguns materiais. A alta força desse campo molecular parecia absurda, quando se levava em conta que era produzido apenas por dipolos magnéticos. Décadas mais tarde, Heisenberg mostrou que o intenso valor do

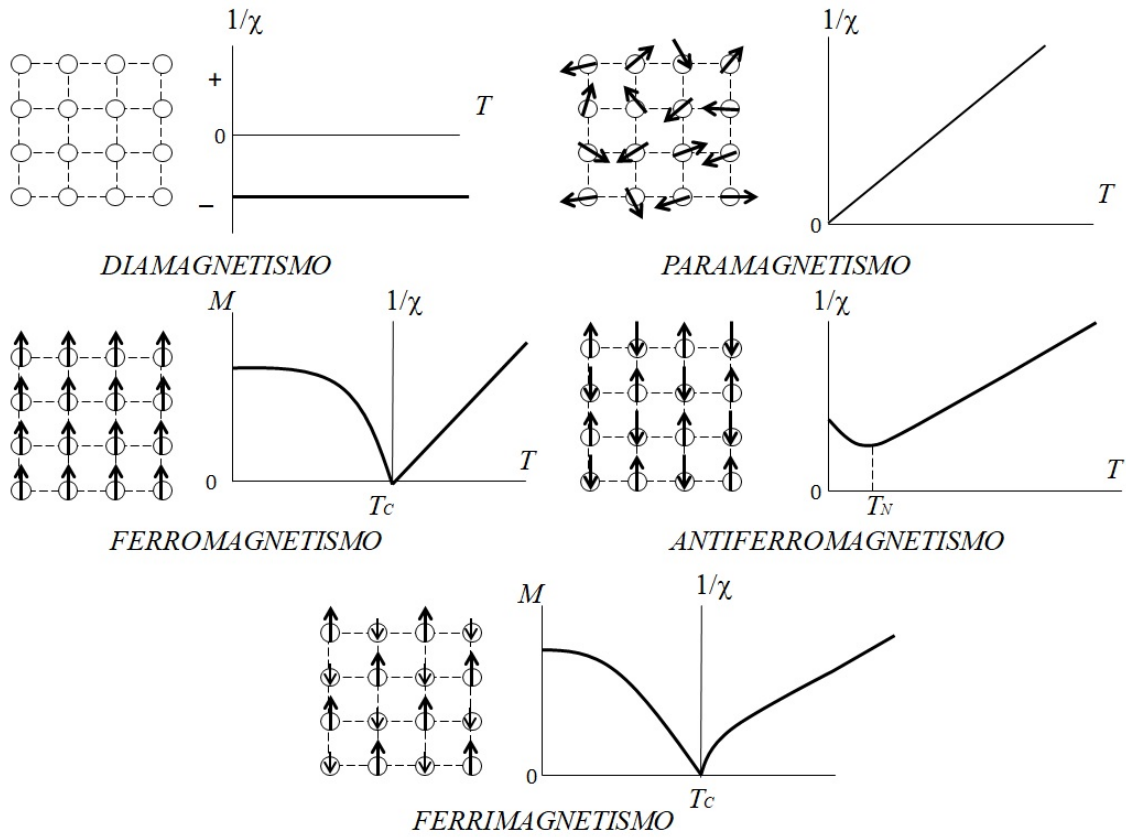


Figura 2.1: Tipos de magnetismo. Imagem adaptada da referência [10].

campo molecular, era na verdade devido a uma interação magnética, chamada por ele, de interação de troca. A interação de troca é decorrente de interações de origem eletrostáticas (coulombianas), resultantes da indistinguibilidade dos elétrons [13], sendo essa também uma consequência do princípio de exclusão de Pauli. O estudo da sua natureza, somente foi possível à luz da mecânica quântica.

Um argumento, de relativa simplicidade, que pode ser usado para apoiar o efeito de interação de troca, é o acoplamento entre dois *spins* eletrônicos i e j [9], de maneira que verificamos, que no âmbito da teoria quântica, a configuração de dois *spins* ($\vec{S}_i$ e $\vec{S}_j$) próximos e orientados de forma que suas componentes S_z estejam paralelas ($\uparrow_i \uparrow_j$), é uma situação possível de ocorrer.

A hamiltoniana que fornece a dinâmica de interação desse sistema é dada por

$$\hat{\mathcal{H}} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.6)$$

onde J_{ij} é uma constante particular, chamada de constante de troca ou integral de troca, que decorre do cálculo do efeito da interação. Essa integral é definida pela diferença de energias dos estados singlete e tripleto, onde os elétrons apresentam orientações antiparalelas e paralelas, respectivamente.

Definida por

$$J = \frac{E_S - E_T}{2}, \quad (2.7)$$

onde E_S e E_T são as energias dos estados singlete e tripleto, dadas respectivamente por

$$E_S = \langle \Psi_S^* | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_S \rangle,$$

$$E_T = \langle \Psi_T^* | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_T \rangle,$$

sendo Ψ_S e Ψ_T as funções de onda conjuntas de cada estado. Assumindo que as funções de onda de cada parte do *spin* sejam normalizadas.

Da equação (2.7), se $J > 0$, então $E_S > E_T$, a ocorrência do estado tripleto é favorecida, o que significa uma configuração de *spins* paralelos, e portando ferromagnético. Já se $J < 0$, então $E_S < E_T$, o estado favorecido é o singlete, o que significa uma configuração de *spins* antiparalela, e portanto antiferromagnética.

Entendido a origem física da interação de troca, vamos estudar dois tipos de interações muito frequentes em sólidos magnéticos, as interações de troca direta e as interações de supertroca.

2.2.1 Interação de Troca Direta

A interação de troca direta acontece quando elétrons de íons (cátions) magnéticos vizinhos interagentes são acoplados via interação de troca, sem o auxílio de um átomo intermediário.

2.2.2 Interação de Super Troca

Uma interação presente em todas as ferritas (óxidos de ferro), e muito influente sobre suas propriedades magnéticas, é a interação de super troca.

Nas ferritas as interações diretas entre os elétrons dos orbitais $3d$ de íons de metais de transição revelam-se muito fracas, de maneira que nesses materiais a interação de super troca mostra-se fundamentalmente mais importante. O mecanismo dessa interação ocorre por intermédio de um ânion (íon negativo), neste caso O^{2-} , no qual dois íons magnéticos positivos, localizados distantes o suficiente para não sofrerem ação de forças de interação da troca direta, mas ao invés disso, eles interagem indiretamente através do íon O^{2-} [10, 11].

A figura 2.2 mostra uma típica ligação de super troca. Neste caso o orbital $3d$ semi cheio (do Fe^{3+}) e o $2p$ (do O^{2-}) estão acoplados antiparalelamente.

A energia de troca associada a esse acoplamento é função da magnitude dos momentos magnéticos dos íons envolvidos, da distância entre cátion-ânion e do ângulo de abertura entre cátion-ânion-cátion [14, 3].

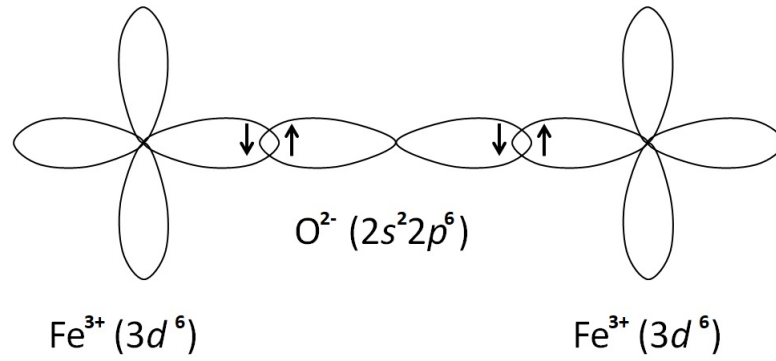


Figura 2.2: Acoplamento de super troca entre dois cations Fe^{3+} vizinhos através do ânion O^{2-} . Imagem adaptada da referência [14].

2.3 Teoria do Ferrimagnetismo

2.3.1 Ferromagnetismo

Um material ferromagnético possui magnetização espontânea, isto é, na ausência de campo magnético externo aplicado. Esta magnetização é proveniente do alinhamento dos seus momentos magnéticos atômicos sob ação de interações de troca, conforme descrito na seção 2.2. A figura 2.3 mostra o ordenamento ferromagnético de um material sob ação de um campo externo $\vec{H}$.

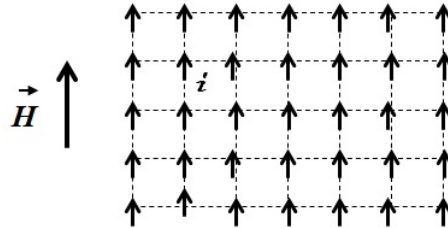


Figura 2.3: Ordenamento de *spins* de um material ferromagnético sob ação de um campo externo $\vec{H}$.

O Hamiltoniano para um material ferromagnético sobre ação de um campo $\vec{H}$ é dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{H}, \quad (2.8)$$

onde o primeiro termo está relacionado a interação entre *spins*, enquanto o segundo fornece a dinâmica de interação entre os momentos e campo aplicado, este termo também é conhecido por *energia Zeeman*. Para efeito de simplificação iremos considerar o momento angular orbital nulo ($L = 0$), logo o momento total se resume a $J = S$.

Uma maneira de simplificar a equação 2.8 é definindo o campo molecular proposto

por Weiss, para o i -ésimo sítio da rede de *spins*, como:

$$\vec{H}_m = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \quad (2.9)$$

Podemos escrever o Hamiltoniano 2.8 apenas para o i -ésimo *spin*, mostrado na figura 2.3,

$$\hat{\mathcal{H}}^i = -2 \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H} = -2 \frac{g\mu_B}{g\mu_B} \vec{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{S}_j + g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H}. \quad (2.10)$$

De maneira simplificada podemos escrever a equação 2.10 em termos do campo molecular definido pela equação 2.9,

$$\hat{\mathcal{H}}^i = g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H}_m + g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{H} = g\mu_B \vec{S}_i \cdot (\vec{H}_m + \vec{H}), \quad (2.11)$$

logo a Hamiltoniano 2.8 para uma material ferromagnético, em termos do campo molecular pode ser reescrito com:

$$\hat{\mathcal{H}} = g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot (\vec{H}_m + \vec{H}). \quad (2.12)$$

Observe que nesta equação, trocamos o termo da interação entre *spins* de Heisenberg, pelo campo molecular proposto por Weiss.

Como o campo molecular é dependente do ordenamento de *spins* da rede, isto é, da magnetização, então podemos assumir a aproximação em que todos os átomos da estrutura estão sob ação do mesmo H_m , logo:

$$\vec{H}_m = \omega \vec{M}, \quad (2.13)$$

onde ω é uma constante associada ao campo molecular.

O hamiltoniano 2.12 é análogo ao hamiltoniano de um material paramagnético sob ação de um campo efetivo $\vec{H}_m + \vec{H}$. Então a magnetização relativa para este sistema pode ser obtida por [10, 9, 12]:

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y), \quad (2.14)$$

$$y = \frac{g_J \mu_B J (H + \omega M)}{kT}, \quad (2.15)$$

sendo $B_J(y)$ a função de Brillouin.

A dependência da magnetização com a temperatura e campo aplicado será dada

por:

$$M(H, T) = M_s B_J \left(\frac{g_J \mu_B J (H + \omega M)}{kT} \right) \quad (2.16)$$

A solução geral para a equação 2.16, pode ser obtida determinando as raízes para as duas seguintes equações:

$$\frac{M}{M_s} = B_J(y) \quad (2.17)$$

$$\frac{M}{M_s} = y \cdot \frac{kT}{g_J \mu_B J (H + \omega M)} \quad (2.18)$$

As figuras 2.4 (a) e (b) ilustram a solução gráfica para as equações 2.17 e 2.18, quando $H = 0$ e $H \neq 0$, respectivamente.

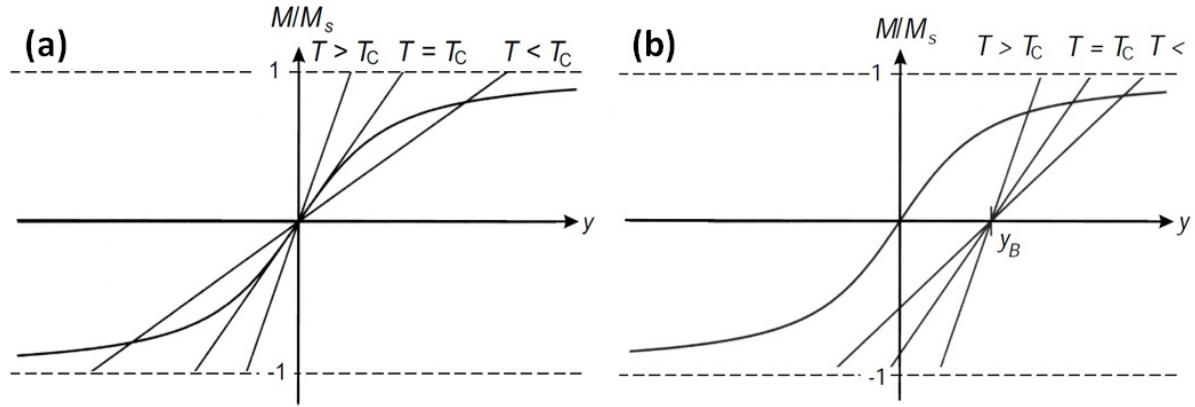


Figura 2.4: Solução gráfica das equações 2.17 e 2.18, (a) para $H = 0$ e (b) para $H \neq 0$. Figura retirada da referência [10].

Para o caso em que $H = 0$, note que o coeficiente angular da reta referente a equação 2.18 é proporcional ao valor da temperatura. Para altas temperaturas $T \geq T_c$, não existe solução, exceto na origem, quando $y = 0$ e $M = 0$. Em baixas temperaturas $T \leq T_c$, quando o coeficiente de inclinação da reta é menor do que o da função $B_J(y)$ na origem, existem três soluções $M = 0$ e $M = \pm a$, onde a é um valor específico. Assim em baixas temperaturas $M \neq 0$ e cresce com o resfriamento do material. Esta é uma característica própria dos material ferromagnético e denominada de magnetização espontânea.

A temperatura em que a transição ocorre é o valor de T para o qual a inclinação da reta é igual a inclinação da curva $B_J(y)$, de modo que podemos igualando as derivadas das equações 2.17 e 2.18 [9, 12]:

$$\frac{d(M/M_s)}{dy} = \frac{kT}{g_J \mu_B J \omega M_s} \quad (2.19)$$

Considerando uma aproximação da função Brillouin, $B_J(y) = y \cdot \frac{J+1}{3J} + O(y^3)$.

$$\frac{d(M/M_s)}{dy} = \frac{J+1}{3J}, \quad (2.20)$$

dessa forma, escrevemos T_c como:

$$T_c = \frac{(J+1)g_J\mu_B\omega M_s}{3k}. \quad (2.21)$$

A magnetização de saturação pode ser escrita como $M_s = ng_J\mu_B J$, sendo n o número de *spins* da rede e $\mu_{eff} = g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$, portanto podemos escrever:

$$T_c = \frac{n\omega\mu_{eff}^2}{3k}. \quad (2.22)$$

Para discussão da susceptibilidade, consideremos um ferromagnético sob ação de um pequeno campo H , em $T > T_c$, isso produzirá uma pequena magnetização, desta forma podemos fazer uso da aproximação da equação 2.17:

$$\frac{M}{M_s} = \frac{g_J\mu_B(J+1)}{3k} \cdot \frac{H + \omega M}{T}. \quad (2.23)$$

Substituindo a equação 2.21 em 2.23 e após algumas manipulações, obtemos:

$$\frac{M}{H} = \frac{T_c}{\omega(T - T_c)} \quad (2.24)$$

Usando a equação da susceptibilidade magnética e tomando o limite de $H \rightarrow 0$, temos:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\mu_0 M}{H} = \frac{\mu_0 T_c}{\omega(T - T_c)} = \frac{C}{T - T_c}. \quad (2.25)$$

O resultado desta equação é conhecido pela Lei de Curie-Weiss, onde C é uma constante.

2.3.2 Ferrimagnetismo

Para a descrição do ferrimagnetismo, vamos considerar um arranjo composto de duas sub-redes ferromagnéticas de orientações antiparalelas, mas com magnitudes de magnetização diferentes [10, 9]. Sejam uma sub-rede A , com arranjo de momentos magnéticos orientados convencionalmente para cima, e uma sub-rede B , com arranjo de momentos magnéticos orientados convencionalmente para baixo, de maneira que a sub-rede A possui magnetização espontânea com sentido para cima e a sub-rede B possui magnetização espontânea, na mesma direção, porém com sentido para baixo, conforme está esquematizado na figura 2.5.

No tratamento simplificado, proposto por Néel, para descrever o ferrimagnetismo

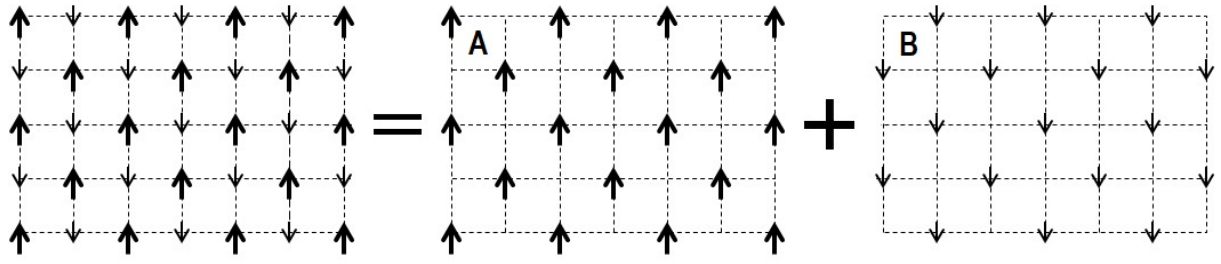


Figura 2.5: Arranjo ferrimagnético interpretado como uma composição de duas sub-redes ferromagnéticas A e B , com magnetizações espontânea de intensidades diferentes e orientação antiparalela. Imagem adaptada da referência [9].

[10, 15], três interações são consideradas: a interação entre os íons da sub-rede A (AA), a interação entre os íons da sub-rede B (BB) e a interação mútua entre os íons de A com os de B (AB). Essas interações são representadas por setas ($\leftrightarrow, \updownarrow$), conforme mostrado na figura 2.6.

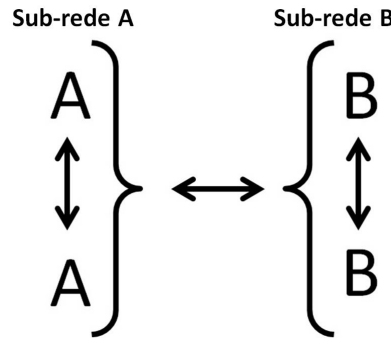


Figura 2.6: Interações entre as sub-redes de um ordenamento ferrimagnético. Imagem adaptada da referência [10].

Considerando a descrição de Weiss, o efeito das interações de troca podem ser expressas através do campo molecular (H_m). Os campos moleculares sob ação dos arranjos A e B são dados, respectivamente por:

$$H_{mA} = -\omega_{AB}M_B + \omega_{AA}M_A, \quad (2.26)$$

$$H_{mB} = -\omega_{AB}M_A + \omega_{BB}M_B, \quad (2.27)$$

onde M_A e M_B são as intensidades das magnetizações das sub-redes A e B , respectivamente, e os coeficientes ω_{AB} , ω_{AA} e ω_{BB} são todos positivos e estão associados as interações entre as sub-redes. O sinal de negativo ($-\omega_{AB}$) é decorrente da interação antiparalela entre A e B , os sinais positivos ($+\omega_{AA}$, $+\omega_{BB}$) são devido a interação paralela entre os momentos que constituem a sub-rede A , e aos momentos que constituem a sub-rede B .

As magnetizações das sub-redes A e B sob ação de um pequeno campo externo

aplicada H , são dadas respectivamente por:

$$M_A = ng_J\mu_B J \cdot B_J \left(\frac{g_J\mu_B J}{kT} \cdot (H - \omega_{AB}M_B + \omega_{AA}M_A) \right), \quad (2.28)$$

$$M_B = mg_{J'}\mu_B J' \cdot B_{J'} \left(\frac{g_{J'}\mu_B J'}{kT} \cdot (H - \omega_{AB}M_A + \omega_{BB}M_B) \right). \quad (2.29)$$

sendo n e m os números de *spins* presentes nas sub-redes A e B , respectivamente.

Acima da temperatura de Curie, podemos fazer uso novamente da aproximação da função Brillouin, $B_J(y) = y \cdot \frac{J+1}{3J} + O(y^3)$, de maneira que escrevemos as equações 2.28 e 2.29, respectivamente como:

$$\vec{M}_A = \frac{ng_J^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} \cdot (\vec{H} - \omega_{AB}\vec{M}_B + \omega_{AA}\vec{M}_A) \quad (2.30)$$

$$\vec{M}_B = \frac{mg_{J'}^2\mu_B^2 J'(J'+1)}{3kT} \cdot (\vec{H} - \omega_{AB}\vec{M}_A + \omega_{BB}\vec{M}_B) \quad (2.31)$$

Definindo as constantes $c_1 = \frac{ng_J^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k}$ e $c_2 = \frac{mg_{J'}^2\mu_B^2 J'(J'+1)}{3k}$, podemos escrever as equações 2.30 e 2.31, respectivamente como:

$$\vec{M}_A = \frac{c_1}{T} \cdot (\vec{H} - \omega_{AB}\vec{M}_B + \omega_{AA}\vec{M}_A) \quad (2.32)$$

$$\vec{M}_B = \frac{c_2}{T} \cdot (\vec{H} - \omega_{AB}\vec{M}_A + \omega_{BB}\vec{M}_B) \quad (2.33)$$

Resolvendo o sistema de equações dado pelas equações 2.32 e 2.33, obtemos:

$$\vec{M}_A = \frac{c_1(T - \omega_{BB}c_2) - \omega_{AB}c_1c_2}{T^2 - T(\omega_{AA}c_1 + \omega_{BB}c_2) + c_1c_2(\omega_{AA}\omega_{BB} - \omega_{AB}^2)} \cdot \vec{H} \quad (2.34)$$

$$\vec{M}_B = \frac{c_2(T - \omega_{AA}c_1) - \omega_{AB}c_1c_2}{T^2 - T(\omega_{AA}c_1 + \omega_{BB}c_2) + c_1c_2(\omega_{AA}\omega_{BB} - \omega_{AB}^2)} \cdot \vec{H} \quad (2.35)$$

A magnetização total da rede ferrimagnética é dada por $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$:

$$\vec{M} = \frac{T(c_1 + c_2) - c_1c_2(\omega_{AA} - 2\omega_{AB} - \omega_{BB})}{T^2 - T(\omega_{AA}c_1 + \omega_{BB}c_2) + c_1c_2(\omega_{AA}\omega_{BB} - \omega_{AB}^2)} \cdot \vec{H} \quad (2.36)$$

Da equação 2.36 podemos calcular o inverso da susceptibilidade:

$$\mu_0 \frac{1}{\chi} = \frac{H}{M} = \frac{T^2 - T(\omega_{AA}c_1 + \omega_{BB}c_2) + c_1c_2(\omega_{AA}\omega_{BB} - \omega_{AB}^2)}{T(c_1 + c_2) - c_1c_2(\omega_{AA} - 2\omega_{AB} - \omega_{BB})} \quad (2.37)$$

Introduzindo os parâmetros adequados χ_0 , σ e θ , podemos reescrever a equação 2.37 de maneira mais simplificada [12, 10]:

$$\mu_0 \frac{1}{\chi} = \frac{T}{c_1 + c_2} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \quad (2.38)$$

Para temperaturas maiores que a temperatura de Curie, a equação 2.38 se reduz a Lei de Curie-Weiss.

$$\mu_0 \frac{1}{\chi} = \frac{T}{c_1 + c_2} + \frac{1}{\chi_0} \quad (2.39)$$

Abaixo de T_c

Como as intensidades das magnetizações M_A e M_B das sub-redes A e B , respectivamente, que constituem o ordenamento ferrimagnético, possuem intensidades de magnetização diferentes. Então a magnitude da magnetização total, em temperaturas inferiores a temperatura de Curie é dada por:

$$|\vec{M}| = |\vec{M}_A| - |\vec{M}_B|, \quad (2.40)$$

onde M_A e M_B são dados pelas equações 2.28 e 2.29.

Substituindo as equações 2.34 e 2.35 na equação 2.40, obtemos uma aproximação para a magnitude da magnetização total, válida para $T < T_c$:

$$M = \frac{T(c_1 - c_2) + c_1c_2(\omega_{AA} - \omega_{BB})}{T^2 - T(\omega_{AA}c_1 + \omega_{BB}c_2) + c_1c_2(\omega_{AA}\omega_{BB} - \omega_{AB}^2)} \cdot H \quad (2.41)$$

A figura 2.7 mostra a magnetização espontânea das sub-redes A e B independentes em função da temperatura, representada pelas linhas tracejadas, e magnetização espontânea resultante representada pela linha contínua.

2.4 Anisotropia Magnetocristalina

A anisotropia magnetocristalina é uma grandeza física magnética intrínseca aos cristais dos materiais, originária de interações de natureza sob atômicas [10], esta reflete fato dos momentos magnéticos presentes em cristais ferromagnéticos e ferrimagnéticos assumirem eixos ou planos preferenciais de fácil magnetização. Esta grandeza, assim como as interações de troca, é um fator determinante no formato da curva de magnetização dos materiais magnéticos, especialmente dos ferromagnéticos e ferrimagnéticos. A anisotropia

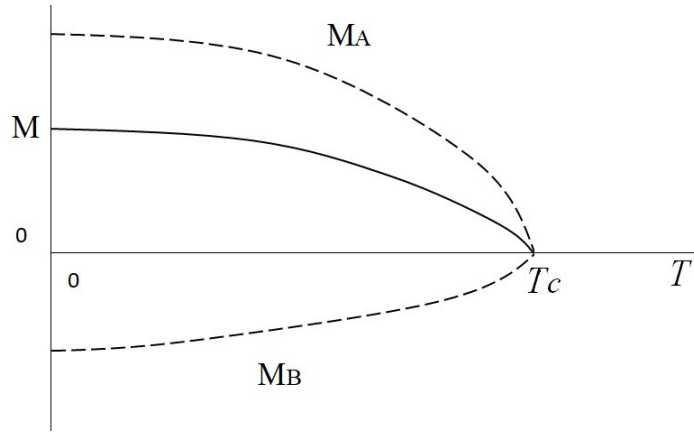


Figura 2.7: Magnetização de um sistema ferrimagnético composto por duas sub-redes A e B . Figura adaptada da referência [10].

é responsável pela distinção de materiais magnéticos duros e macios¹.

No caso da hexaferrita de bário, sua estrutura possui anisotropia do tipo uniaxial, isto é, ao longo de apenas um eixo, no qual como pode ser observado na Figura 2.8. A direção de fácil (preferencial) magnetização está ao longo do eixo c de sua estrutura, de maneira que, em outra direção a orientação dos momentos magnéticos resiste a rotação imposta pelo campo externo. De acordo com essa situação a energia de anisotropia é definida como função apenas do ângulo θ entre a magnetização e a direção do eixo fácil, expressa por:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots \quad (2.42)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 , são as chamadas constantes de anisotropia e possuem dimensão de unidade de energia por de volume, sendo no SI expressa por J/m³ e CGS por ergs/cm³. Sendo essas constantes positivas, a energia mínima é obtida na configuração de $\theta = 0$, como pode ser verificado na Figura 2.8. A origem física da anisotropia magnetocristalina é decorrente das interações spin-órbita, spin-rede e órbita-rede [10, 16], das quais a única contribuição forte é a órbita-rede.

Considerando $K_1 > 0$ e a magnetização fácil ao longo de um eixo, o nível de energia zero é quando a magnetização está sobre esse eixo fácil. Para pequenas variações em torno da posição de equilíbrio, podemos fazer uma aproximação de segunda ordem em θ da equação 2.42 [16]:

$$\begin{aligned} E &\cong K_1 \theta^2 \cong 2K_1 - 2K_1 \cos \theta \\ &= 2K_1 - \mu_0 M_s \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \cos \theta = 2K_1 - \mu_0 \vec{M}_s \cdot \vec{H}_a, \end{aligned} \quad (2.43)$$

¹Os termos duro e macio são usados para classificar curvas de histerese magnética. Um material duro possui grande resistência a magnetização e desmagnetização, e portanto, grande coercividade. Por outro lado, o material macio é facilmente magnetizado sob ação de baixos campos.

onde $H_a = 2K_1/\mu_0 M_s$ é o denominado campo de anisotropia, sendo esse campo responsável pela oposição a rotação da magnetização em relação ao eixo fácil.

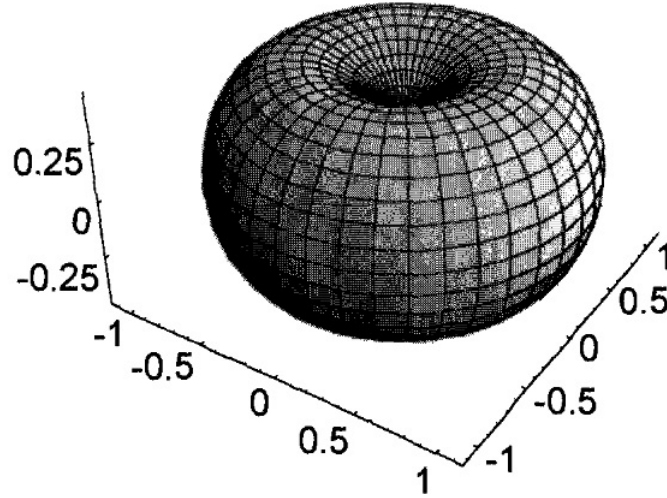


Figura 2.8: Superfície de anisotropia uniaxial associada a equação 2.42, quando $K_0 = 0,1$, $K_1 = 1$, $K_2 = 0$. Figura retirada da referência [16].

2.5 Lei de Aproximação a Saturação

Quando uma amostra sólida é submetida a um campo magnético externo de intensidade H , relativamente forte, em geral a magnetização dessa amostra atinge o estado de saturação, onde todas os domínios magnéticos foram rotacionadas e, a magnetização aponta em uma direção, normalmente, quase paralela ao campo aplicado. Em medidas de curvas de histerese magnética, em que $H \gg H_c$, onde as amostras não alcançam a magnetização de saturação, podemos fazer uso da Lei de Aproximação a Saturação (LAS), expressa por [11, 4]:

$$M = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_0 H, \quad (2.44)$$

onde M é a magnetização, M_s a magnetização de saturação, a constante a surge das inomogeneidades da amostra e a constante b está relacionada com a contribuição da anisotropia magnetocristalina, o último termo está relacionando com a própria magnetização espontânea.

Desprezando o termo $\chi_0 H$, devido sua baixa contribuição, podemos escrever a equação 2.44 em termos de magnetização por massa, com unidade de emu/g:

$$M \left(\frac{1}{H} \right) = M_s - M_s \frac{a}{H} - M_s \frac{b}{H^2}. \quad (2.45)$$

Fazendo $x = 1/H$, a equação 2.45 poderá ser compreendida com uma equação

polinomial do segundo grau:

$$M(x) = M_s - M_s ax - M_s bx^2. \quad (2.46)$$

Portanto, fazendo a curva de $M = M(x = 1/H)$, de uma medida considerada, e em seguida ajustando-o com um função polinomial do segundo grau, obtemos uma função que no limite de $H \rightarrow \infty$, a magnetização tende a magnetização de saturação ($M \rightarrow M_s$).

2.6 Modelo de Stoner-Wohlfarth

É um modelo analítico para descrição da rotação coerente da magnetização de um sistema de partículas sobre ação de campo magnético externo. Esta teoria foi desenvolvida por Edmund Clifton Stoner e Erich Peter Wohlfarth, publicada em 1958 [17].

Considere uma partícula com estado magnético descrito pelo vetor magnetização $\vec{M}$, que rotaciona sob ação de um campo magnético externo aplicado $\vec{H}$. A variação do campo $\vec{H}$ é limitada apenas a direção de aplicação, podendo variar ao longo do sentido positivo ($H > 0$) e negativo ($H < 0$). A partícula em questão possui anisotropia uniaxial descrita pela constante de aniotropia K_u . A medida que o campo magnético aplicado varia sua intensidade, o vetor $\vec{M}$ varia restrito ao plano que contém o eixo de magnetização fácil e o campo aplicado. Essa situação está descrita na figura 2.9: onde φ é o ângulo

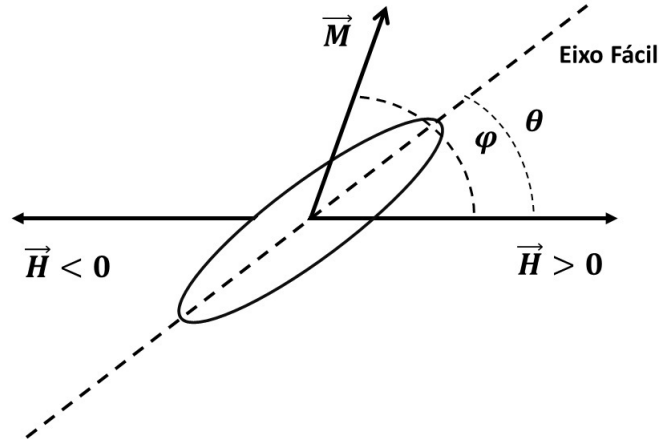


Figura 2.9: Rotação da magnetização de partícula monodomínio sobre aplicação de um campo externo aplicado. Imagem adaptada da referência [11].

entre a magnetização $\vec{M}$ e campo externo $\vec{H}$ aplicado, ao passo que θ é o ângulo entre o eixo fácil e $\vec{H}$.

A energia desse sistema é expressa por [11, 14]:

$$E = K_u V \sin^2(\varphi - \theta) - \mu_0 M_s V H \cos \varphi \quad (2.47)$$

sendo V o volume da partícula, μ_0 a permeabilidade magnética no vácuo e M_s a magnetização de saturação.

O primeiro termo energético da equação 2.47 é referente a energia de anisotropia, enquanto o segundo termo está associado ao campo aplicado.

Usando a identidade $\sin^2(\varphi - \theta) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2(\varphi - \theta)$ e normalizando a equação 2.47, obtemos:

$$\eta = \frac{E}{2K_u V} = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \cos 2(\varphi - \theta) - h \cos \varphi \quad (2.48)$$

onde $h = \mu_0 H M_s / 2K_u$, este h de unidade adimensional representa a razão entre as duas energias presentes na descrição da energia da partícula representada na figura 2.9.

As direções onde a magnetização está em equilíbrio são aquelas onde as forças causadas pela energia de anisotropia e a energia associada ao campo aplicado resultam em zero. Isso ocorre em direções onde $\partial\eta/\partial\varphi = 0$, portanto:

$$\frac{1}{2} \sin 2(\varphi - \theta) + h \sin \varphi = 0 \quad (2.49)$$

Essas direções de equilíbrio serão estáveis se forem mínimos de energia, para isso $\partial^2\eta/\partial\varphi^2 = \cos 2(\varphi - \theta) + h \cos \varphi > 0$.

O formato da curva de histerese tem uma forte dependência com a direção do campo aplicado. A figura 2.10 (a) mostra diferentes curvas de histerese obtidas para diferentes do ângulo φ , entre o eixo de magnetização fácil e o campo aplicado. A figura 2.10 (b) mostra a previsão da curva de histerese segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth.

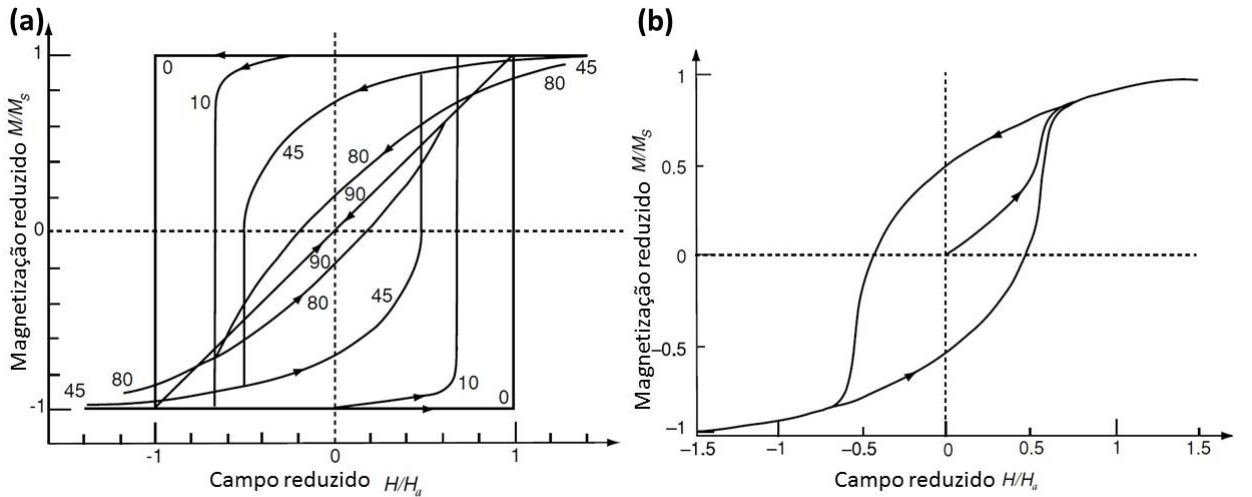


Figura 2.10: (a) curvas de magnetização do modelo de Stoner-Wohlfarth, para diferentes de valores de φ e (b) previsão teórica da histerese magnética descrita pelo modelo. Figuras retiradas da referência [14].

CAPÍTULO 3

HEXAFERRITAS

Este capítulo é destinado a discussão dos aspectos gerais e específicos da hexaferrita de bário. Serão abordados: a história de sua descoberta, sua importância no contexto atual, sua estrutura cristalina e estados de *spin*, propriedades estruturais e magnética, efeito Hopkinson, processos de síntese, hexaferritas dopadas e aplicações.

3.1 Ferritas Hexagonais

As hexaferritas, ou ferritas de geometria hexagonal, constituem uma classe de materiais cerâmicos a base de óxidos de ferro e ordenamento ferrimagnético de *spins*. Sua classificação é dividida em quatro tipos: M, W, Y e Z, que diferem em composição química e estrutura cristalina [6].

Como o material investigado neste trabalho trata-se de uma ferrita hexagonal tipo M, todo este capítulo será direcionado para o estudo das propriedades e fatores importantes relacionados a esse tipo de ferrita.

Sua estrutura cristalina é similar ao mineral magnetoplumbita, de composição química $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ [18]. A hexaferrita tipo-M possui composição química expressa por $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$, onde A é um íon divalente, tal como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} . A hexaferrita de bário, também conhecida por ferrita de bário ou somente BaM, passou a ser investigada apenas após a Segunda Guerra Mundial, quando o Laboratório Philips iniciou a pesquisa e desenvolvimento em ferritas, sobre a direção de J. L. Snoek [6].

A estrutura da célula unitária da BaM pode ser compreendida como um empilhamento de quatro blocos distintos: S (spinel), R (hexagonal), S^* e R^* , onde S^* e R^* têm arranjo equivalente, mas rotacionados 180° em torno do eixo *c*. Os 64 íons (38 de O^{2-} , 2 de Ba^{2+} e 24 de Fe^{3+}) de sua célula unitária, são distribuídos em 11 sítios simetricamente diferentes. Os íons de Fe^{3+} estão localizados em cinco sítios distintos: três sítios octaédricos ($12k$, $2a$, e $4f_2$), um tetraédrico ($4f_1$) e um bipiramidal trigonal ($2b$). O magnetismo existente em sua estrutura se deriva justamente dos íons de Fe^{3+} distribuídos nesses sítios,

onde convencionalmente $12k$, $2a$ e $2b$ são sítios com *spin* para cima e $4f_1$ e $4f_2$ são sítios de *spin* para baixo. A figura 3.1 mostra a estrutura cristalina da BaM com disposição dos íons.

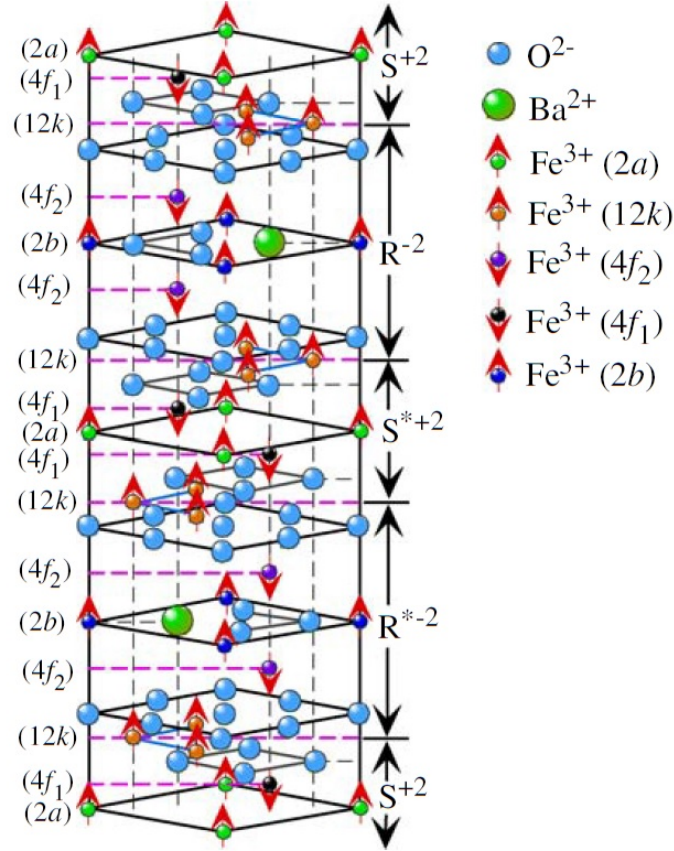


Figura 3.1: Estrutura da hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Com átomos, sítios cristalinos e blocos de composição. Figura retirada da referência [5].

Sua distribuição catiônica da estrutura é dada por:



Existem duas unidades de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ por célula unitária, então teremos 24 íons Fe^{3+} ocupando doze sítios $12k$, dois sítios $2a$, dois sítios $2b$, quatro sítios $4f_1$ e mais quatro sítios $4f_2$. A componente magnética de cada célula unitária pode ser calculada somando as contribuições de cada sítio de Fe^{3+} . Os sítios $12k$, $2a$ e $2b$ possuem mesma direção e sentido e portanto podem ser somados; já os $4f_1$ e $4f_2$ possuem sentidos contrários em relação aos demais, logo serão subtraídos. De maneira que podemos escrever o momento magnético por célula da seguinte forma:

$$\vec{m} = 12\vec{m}_{12k} + 2\vec{m}_{2a} + 2\vec{m}_{2b} - 4\vec{m}_{4f1} - 4\vec{m}_{4f2}.$$

Então por célula unitária teremos uma contribuição líquida de $(16-8) \cdot 5\mu_B = 40\mu_B$, onde $5\mu_B$ é a contribuição do momento magnético de cada íon de Fe^{3+} em configuração eletrônica *high spin*, em $T = 0K$ (zero absoluto).

3.2 Campo Cristalino e Estados de Spin

Para uma melhor compreensão sobre os estados de *high spin* e *low spin* assumidos pelos íons de ferro nos sítios cristalinos, faremos uma breve revisão sobre a Teoria do Campo Cristalino (TCC) e a Teoria do Campo Ligante (TCL). O entendimento sobre essas teorias, aplicada a estrutura cristalina da hexaferrita de bário, nos ajudará a compreender algumas propriedades magnéticas e estruturais desse material.

Todos os íons de ferro presentes na estrutura da BaM possui estado de oxidação Fe^{3+} ($3d^5$), logo possuem cinco elétrons na sua camada de valência. Os estados de *spin* são referentes a distribuição eletrônica sobre os níveis de energia do orbital d [9]. A figura 3.2 mostra as distribuições angulares dos orbitais da camada de valência d , considerando a origem do sistema de eixos x , y e z como sendo o centro do íon metálico.

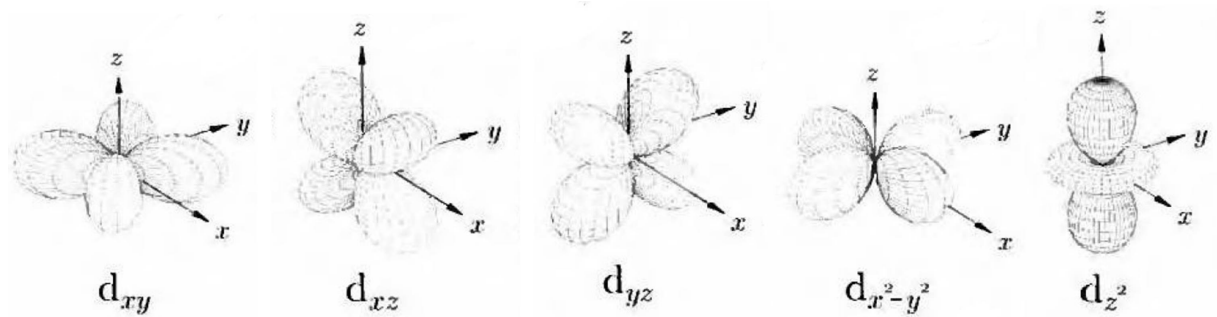


Figura 3.2: Distribuições angulares dos orbitais da camada de valência d . Da direita para esquerda, temos a distribuição angular como lóbulos entre os eixos x e y (d_{xy}), lóbulos entre os eixos x e z (d_{xz}), lóbulos entre os eixos y e z (d_{yz}), lóbulos sobre os eixos x e y ($d_{x^2-y^2}$) e lóbulos sobre eixo z (d_{z^2}). Imagem adaptada da referência [9].

Para um íon metálico rodeados por ligantes em posições fixas e bem determinadas, de modo a formar um complexo de geometria e simetria bem definidas, é possível modelar o campo elétrico gerado por esses ligantes sobre os elétrons de valência do metal [19]. Para cada tipo de complexo presentes na estrutura da BaM há uma configuração energética distinta, conforme será exposto em seguida.

3.2.1 Ambiente Octaedral

Considere inicialmente um íon livre de Fe^{3+} ($3d^5$) com cinco elétrons distribuídos nos orbitais d , para este caso, onde o íon está livre, todos estados eletrônico são degenerados, possuindo a mesma energia, conforme mostra a figura 3.3 (a). Supondo uma distribuição esférica e simétrica dos ligantes (neste caso íons de oxigênios com excesso de elétrons, O^{2-}) nas posições dos vértices específicos de um octaédrico, haverá consequentemente, uma repulsão dos elétrons dos íons O^{2-} com os elétrons do íon Fe^{3+} , desestabilizando os elétrons de valência do metal, produzindo um aumento em suas energias, como mostra a figura 3.3 (b). Uma vez que os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} estão sobre os eixos de ligação com os ligantes, então haverá uma repulsão mais intensa desses lóbulos com os lóbulos dos ligantes, produzindo um desdobramento dos níveis de energia, de maneira que os orbitais

que tem sua disposição sobre os eixos, terão sua energia aumentada, enquanto aqueles que tem sua disposição entre os eixos, terão sua energia reduzida, conforme mostrado na figura 3.3 (c).

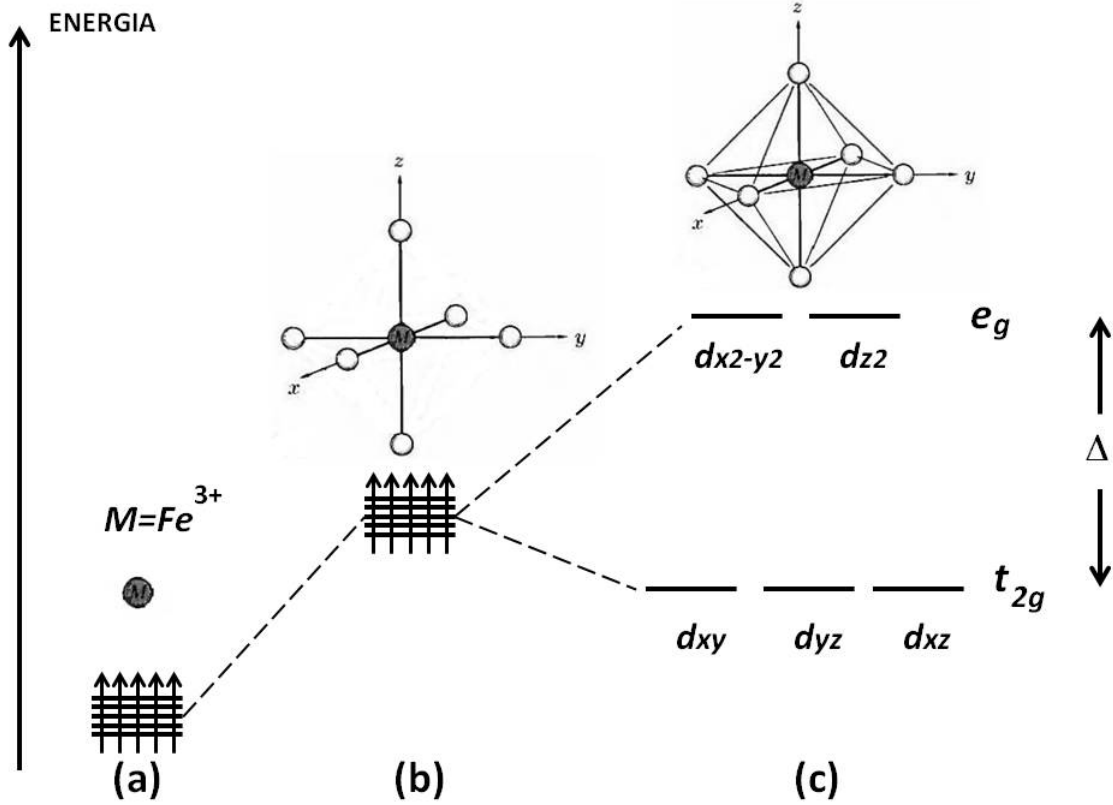


Figura 3.3: (a) íon de Fe^{3+} livre com estados eletrônicos degenerados, (b) aproximação dos íons O^{2-} (ligantes) nos vértices octaedrais desestabilizando os estados eletrônicos para um nível de energia mais alto e (c) efetivação da ligação levando a um desdobramento energético dos estados eletrônico. Figura adaptada da referência [9].

Onde e_g e t_{2g} são grupos de simetria e Δ corresponde ao desdobramento da energia do campo cristalino.

Para um determinado íon de metal de transição com elétrons na camada $3d$, esses elétrons preencherão os níveis de energia t_{2g} antes de preencher os níveis de energia e_g . Contudo a precisa ordem de ocupação depende da competição entre a energia de emparelhamento de elétrons (P) e a energia do campo cristalino (Δ) [9, 19].

Para o íon de Fe^{3+} teremos uma ocupação de mais baixa energia, e portanto mais estável, quando a energia de emparelhamento for menor que a energia do campo cristalino $P < \Delta$, esta configuração é denominada de *low spin* ($S = \frac{1}{2}$), verificada na figura 3.4 (a). No entanto, quando a energia de emparelhamento é maior que a energia do campo cristalino, então teremos a configuração de *high spin* ($S = \frac{5}{2}$), verificada na figura 3.4 (b).

A energia do campo cristalino, fundamental para a determinação da configuração do estado de *spin* é função da natureza do ligante, ou seja, um ligante de campo cristalino fraco, conduz a estado de *high spin*, enquanto um ligante de campo cristalino forte leva

ao estado de *low spin* [19].

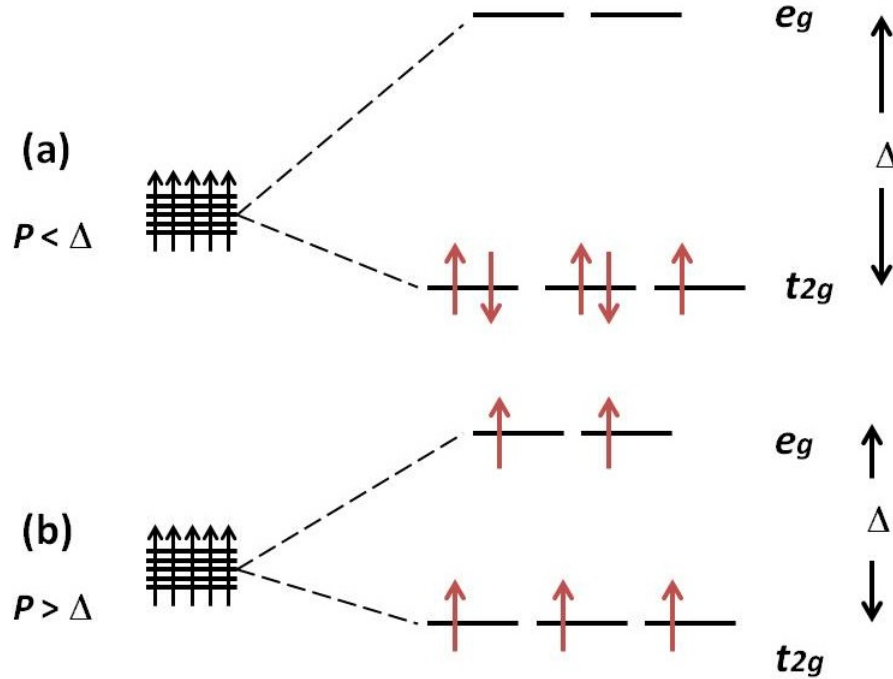


Figura 3.4: Níveis de energia para uma ambiente de geometria octaédrica, (a) apresenta uma configuração de *low spin* que ocorre quando $P < \Delta$, (b) mostra uma configuração de *high spin* que ocorre quando $P > \Delta$. Figura adaptada da referência [9].

3.2.2 Ambiente Tetrahedral

Para complexos tetraédricos, haverá um desdobramento de energia diferente daquele observado para o octaédrico. Neste caso, como a aproximação dos ligantes acontece entre os eixos do sistema de coordenadas, então haverá uma sobreposição de maior intensidade entre os lóbulos dos orbitais dos ligantes e os lóbulos dos orbitais do íon que possuem disposições entre os eixos d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} .

Dessa forma o desdobramento de energia do campo cristalino, levará os orbitais com lóbulos entre os eixos para um nível de maior energia, formando o grupo t_{2g} , enquanto os orbitais com lóbulos sobre os eixos sofrerão menor repulsão e ocuparão um estado de menor energia, formando assim o grupo e_g . A representação para esse desdobramento de energia é mostrado na figura 3.5 (a).

Nos ambientes tetraédricos, devido ao número menor de ligantes e as interações entre os lóbulos não serem frontais, como é observado para os octaédricos, então o desdobramento do campo cristalino será menor em relação aos complexos octaédricos [19]. Sendo assim, em geral, o estado de *spin* observado para Fe^{3+} neste ambiente é o *high spin*. A figura 3.5 (b) e (c) mostra, respectivamente, a configuração de *low spin* ($S = \frac{1}{2}$) e *high spin* ($S = \frac{5}{2}$) para o caso tetraédrico.

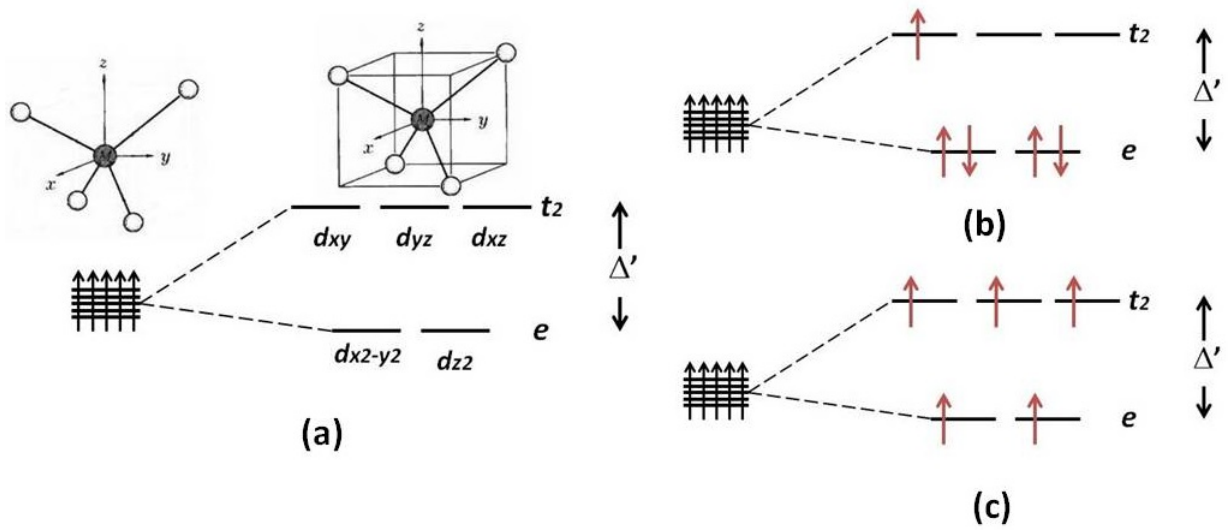


Figura 3.5: (a) desdobramento do campo cristalino para o complexo tetraédrico, (b) configuração de *low spin* e (c) configuração de *high spin*. Figura adaptada da referência [9].

3.2.3 Ambiente Bipiramidal Trigonal

A geometria do complexo bipiramidal trigonal é tal que a interação de maior intensidade ocorre sobre o orbital eletrônico que possui disposição sobre o eixo z (d_{z^2}), já os orbitais que sofrem interação intermediária são d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ e os orbitais que interagem mais fracamente são d_{xz} , d_{yz} , de maneira que o desdobramento energético do campo cristalino assume níveis de energia conforme representados na figura 3.6 (a).

Para este desdobramento de energia do campo cristalino, temos três níveis de energia e portando, Δ_1 e Δ_2 . Quando a energia de emparelhamento for maior que a soma das duas energias de desdobramento, isto é, $P > \Delta_1 + \Delta_2$, então teremos um estado mais intenso de *high spin*, com $S = \frac{5}{2}$, representado na figura 3.6 (b). Quando $P > \Delta_1$, mas $P < \Delta_1 + \Delta_2$, então teremos também uma configuração de *high spin*, com $S = \frac{3}{2}$, conforme mostrado na figura 3.6 (c). Já na ocasião em que $P < \Delta_1$, logo teremos uma configuração *low spin*, com $S = \frac{1}{2}$, exibida na figura 3.6 (d).

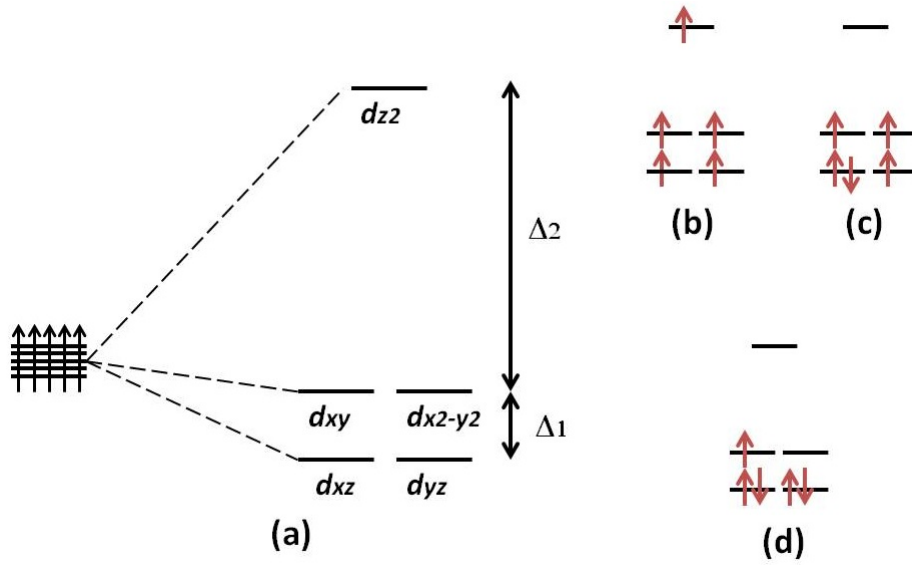


Figura 3.6: (a) desdobramento do campo cristalino para o ambiente bipiramidal trigonal, (b) configuração para $P > \Delta_1 + \Delta_2$, (c) configuração para $P > \Delta_1$ e $P < \Delta_1 + \Delta_2$ e (d) configuração quando $P < \Delta_1$. Figura adaptada da referência [9].

3.3 Efeito Hopkinson em BaM

O surgimento de um máximo nas curvas termomagnéticas ($M \times T$), nas proximidades da temperatura de Curie, foi descoberto por Hopkinson, J. em 1891 [20], e desde então este fenômeno ficou conhecido por efeito Hopkinson. A explicação para este efeito depende do sistema investigado. Para um sistema de partículas monodomínio há duas explicações atualmente apresentadas pela literatura.

Para uma compreensão deste efeito, considere um sistema constituído de partículas monodomínio, de anisotropia uniaxial e orientadas aleatoriamente, de maneira a serem descritas como partículas magneticamente estáveis seguindo o modelo de Stoner-Wohlfarth. A magnetização desse sistema sob ação de uma campo H constante é dada por [17, 21]:

$$M_{SW}(T) = \frac{2}{3} p \frac{M_s(T)}{H_a(T)} H, \quad (3.1)$$

onde M_s é a magnetização de saturação em *bulk*, H_a é o campo de anisotropia das partículas na temperatura T e p é a fração de empacotamento do pó (válido para amostras na forma de pó). Note que tanto $M_s(T)$ como $H_a(T)$ são funções da temperatura e decrescem de maneira não linear com o aumento de T . Esta é a explicação dada por Popov, O. e colaboradores [22, 23], a qual relaciona este efeito a competição entre a energia de anisotropia e energia térmica. Quando uma amostra é aquecida sob ação de campo externo constante, existem duas causas para as mudanças em sua magnetização. A primeira delas é o efeito térmico que contribui para o desordenamento das partículas e assim, para o decréscimo de sua magnetização, no entanto, ao mesmo tempo em que a magnetização diminui, também é observado um decréscimo na anisotropia magnetocristalina. Esta

redução da anisotropia leva a uma reorientação dos momentos magnéticos ao longo da direção do campo aplicado, e por sua vez leva ao aumento da magnetização. Esta competição entre esses dois efeitos resulta no surgimento de um máximo de magnetização na temperatura em que o segundo efeito é dominante.

Uma outra explicação para a ocorrência desse efeito é a presença de partículas superparamagnéticas [24, 21, 25]. Em amostras de hexaferritas que apresentam distribuição de tamanho, onde parte dessas partículas possuem volume inferior ao volume crítico de partículas superparamagnéticas, então, para uma determinada temperatura, denominada temperatura de bloqueio, essas partículas transitam da fase magneticamente ordenada para a superparamagnética. O pico de Hopkison está associado a transição entre essas duas fases magnéticas.

Portando de acordo com Pfeiffer, H. e colaboradores [21], o volume de uma partícula superparamagnética em campo $H = 0$ é dada por:

$$V_{s0}(T) = V_s(H = 0, T) = \frac{50kT}{M_s(T)H_a(T)}, \quad (3.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Assim da equação 3.2, uma partícula de volume V , em $H = 0$, possui temperatura de bloqueio T_{B0} , definida por

$$V_{s0}(T_{B0}) = V. \quad (3.3)$$

A temperatura de bloqueio é a temperatura de transição de uma fase de ordenamento magnético estável (partículas bloqueadas) para o estado superparamagnético (partículas não bloqueadas). O aumento da temperatura produz um incremento em V_{s0} , divergindo em $T \rightarrow T_C$, de modo que todas as partículas passam a ocupar um regime superparamagnético. A magnetização desse sistema no regime superparamagnético com partículas de volume V é dado segundo [21] por:

$$M_{sp} = p \frac{VM_s^2}{3kT} H. \quad (3.4)$$

Substituindo a equação 3.2 na equação 3.4, e calculando a razão entre as duas magnetizações das fases magneticamente estável e superparamagnética, nós obtemos:

$$\frac{M_{sp}}{M_{SW}} = 25. \quad (3.5)$$

Este resultado mostra que magnetização em $T = T_{B0}$ aumenta de um fator 25 na mudança do estado estável para o estado superparamagnético.

No entanto, em geral, nós lidamos com sistemas que possui distribuições de volume que incluem ambos os tipos de partículas. Para este caso, considere uma distribuição de partículas em que as partículas de volume superparamagnéticos estão limitados entre os volumes menor V_1 e maior V_2 , de maneira que cada volume esteja associado a uma tem-

peratura de bloqueio $T_{B0}^{(1)}$ e $T_{B0}^{(2)}$, respectivamente, com $T_{B0}^{(1)} < T_{B0}^{(2)} < T_c$. Para o regime de temperaturas $T < T_{B0}^{(1)}$ todas as partículas encontram-se no estado magneticamente estável (bloqueadas) e sua magnetização é descrita pela equação 3.1, para $T_{B0}^{(1)} < T < T_{B0}^{(2)}$ parte das partículas estão no estado superparamagnético, e finalmente, quando $T \geq T_{B0}^{(2)}$ todas as partículas, com volume inferior ao volume crítico, estão no estado superparamagnético e sua magnetização não depende mais do campo de anisotropia H_a , passando a ser descrita pela equação 3.4. Quando $T \rightarrow T_c$ a magnetização decresce vertiginosamente com M_s^2 [21] até desaparecer quase completamente em $T > T_c$.

Bsoul, I. e colaboradores [24] investigaram o efeito da temperatura de calcinação em hexaferritas de bário puras e dopadas com gadolínio, $\text{BaFe}_{(12-x)}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$.

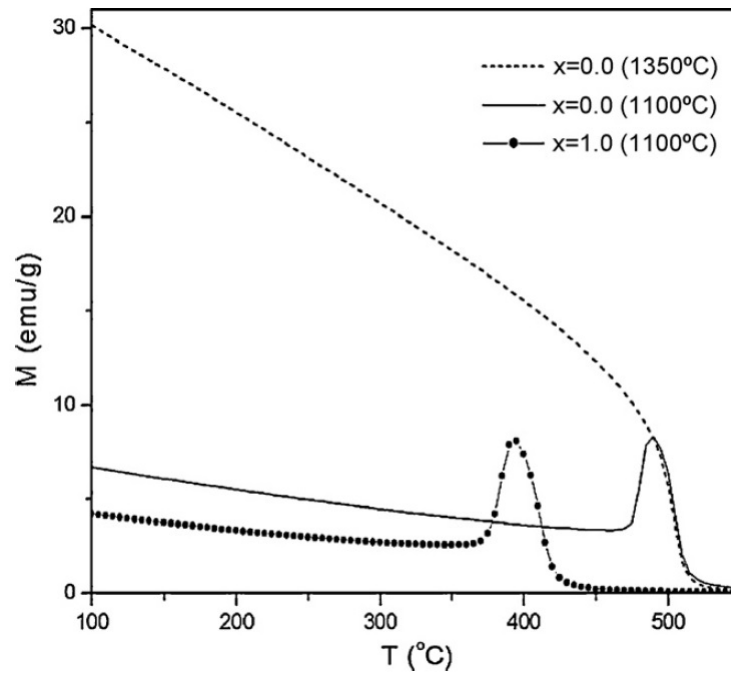


Figura 3.7: Curvas $M \times T$ (sob ação de um campo de 2 kOe constante) para as amostras com $x = 0,0$ e $x = 1,0$ calcinadas a 1100°C e para a amostra com $x = 0,0$ calcinada a 1350°C . Figura retirada da referência [24].

A figura 3.7 mostra curvas da magnetização em função da temperatura das amostras com $x = 0,0$ e $x = 1,0$ calcinadas a 1100°C , e da amostra com $x = 0,0$, calcinada a 1350°C , de maneira que todas essas medidas foram realizadas sob ação de campo de 2 kOe constante. Observe que ambas as curvas calcinadas em 1100°C apresentam efeito Hopkinson, demonstrado pela presença de um pico nas proximidades da temperatura de Curie. Nessas amostras, Bsoul, I. e colaboradores [24] atribuíram esse efeito a presença de partículas superparamagnéticas. Por outro lado, a amostra pura calcinada a 1350°C não apresentou efeito Hopkinson, indicando que a temperatura superior de calcinação conduziu a um considerável crescimento de partículas, de modo que todas se apresentam no estado bloqueado, abaixo de T_c .

3.4 Métodos de Sínteses

Existem vários métodos de obtenção de hexaferritas de bário pura e dopada, dos quais os mais utilizados são o método sol-gel [26, 27, 28], moagem de alta energia [24, 29, 25, 30], reação de estado sólido [3, 2, 31], co-precipitação química [8, 32, 33], processo de combustão de citrato [34, 35, 36], coordenação iônica [37, 38] e método de Pechini [39].

Dos métodos utilizados, o mais frequentemente usado é a reação de estado sólido. Neste processo, os óxidos precursores em estequiometria adequada ao produto que se deseja são misturados, em geral com água, e depois calcinado em temperaturas de 1100-1300 °C. As altas temperaturas exigidas para a formação do produto através deste método, levam a um considerável crescimento do tamanho de partícula.

Um outro método mecânico é a moagem de alta energia, neste processo os pós precursores são colocados dentro de um moinho junto com o elemento de moagem (comumente esferas de aço), para o processamento dos pós que envolve repetidas fraturas, soldagens e re-soldagens, durante várias horas. O processo de mistura deve continuar até que a composição dos pós resulte em uma fase estável, onde cada partícula do composto alcance as proporções do produto desejado.

No entanto se os materiais de partida forem misturados em um nível atômico ou iônico antes da reação, a cristalização pode ocorrer em temperaturas menores, e como resultado, teremos partículas de tamanho menores. Os métodos de síntese química são muito frequentemente utilizados por proporcionar um controle parcial do tamanho de partícula e do surgimento de fases secundárias nos produtos da reação. Segundo Pullar [6] a síntese da hexaferrita tipo M em fase majoritária, através desses métodos, somente é possível em tratamentos térmicos acima de 800 °C.

O método de co-precipitação química de um ácido com uma base, resultando em um precipitado com a mistura dos componentes iniciais em nível iônico para obtenção de BaM foi pela primeira vez usado em 1963 [40], e desde então, tem se mostrado muito eficiente. Liu, Y. e colaboradores [41] obtiveram bons resultados na síntese de hexaferrita de bário dopada com Mn-Sn e Mn-Co, obtendo fase única e partículas em forma de plaquetas com boa uniformidade de tamanho, através de calcinação a 950°C por 4 h.

A síntese via combustão de citrato é outro processo também muito empregado na produção de hexaferritas tipo M. Consiste em dissolver os sais precursores, com estequiometria adequada ao produto de interesse, em uma solução de ácido cítrico e etileno glicol em um 1 M HNO₃ (ácido nítrico). Em seguida é passado por um tratamento térmico sob agitação até a formação gelatinosa, o gel formado é calcinado e então, temos a formação do pó. Ounnunkad, S. [34] relata seus bons resultados na síntese de BaM dopadas com lantânio e praseodímio, ele obteve fase única com boa cristalinidade até para as amostras com alta concentração de conteúdo dopante.

O processo de síntese usado para a produção das amostras analisadas neste trabalho foi a coordenação iônica em matriz polimérica, discutido mais detalhadamente no capítulo 4. As principais vantagens obtidas ao se empregar este método, em relação aos outros, são a formação de partículas com alto grau de homogeneidade de tamanhos e pos-

sibilitar a obtenção de partículas monodomínio, para a temperatura e tempo de calcinação relativamente baixos.

3.5 Hexaferritas Dopadas

Devido ao importante papel desempenhado pelas hexaferritas na indústria de ímãs permanentes e nas mais variadas áreas de aplicações, discutidas na seção 3.6, há um crescente interesse no aperfeiçoamento e adequação de suas características para alguma aplicação particular. Suas propriedades estruturais e magnéticas dependem de vários fatores, dos quais podemos citar as técnicas de síntese, temperatura/tempo de tratamento térmico, tamanho de partícula e pureza da fase [42, 43, 44, 2]. No entanto, uma outra maneira fortemente explorada para alteração de suas propriedades magnéticas e estruturais é através da substituição iônica dos íons de Ba^{2+} e Fe^{3+} , essa substituição tem sido extensivamente investigada nos últimos anos com várias combinações de íons, tais como La^{3+} - Co^{2+} [2, 8], Ce^{3+} - Co^{2+} [45], Co^{2+} - Ni^{2+} [46], Ni^{2+} - Ti^{4+} [47], Ni^{2+} - Zr^{4+} [48], Er^{3+} - Ni^{2+} [49], Cr^{3+} - Zn^{2+} [50], Sn^{4+} - Mg^{2+} [51] e Zr^{4+} - Cd^{2+} [52]. Nesta seção iremos destacar alguns importantes resultados das hexaferritas dopadas.

Estudos realizados sobre BaM dopadas, apenas com lantânio ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$), mostraram que a quantidade x que otimiza suas propriedades magnéticas, magnetização de saturação e coercividade, está entre 0,10 - 0,15 [34, 44, 3]. Ounnunkad, S. [34] realizou estudos sobre a hexaferrita de bário dopada com lantânio (La) ou praseodímio (Pr) e obteve resultados de magnetização de saturação e coercividade, conforme a figura 3.8.

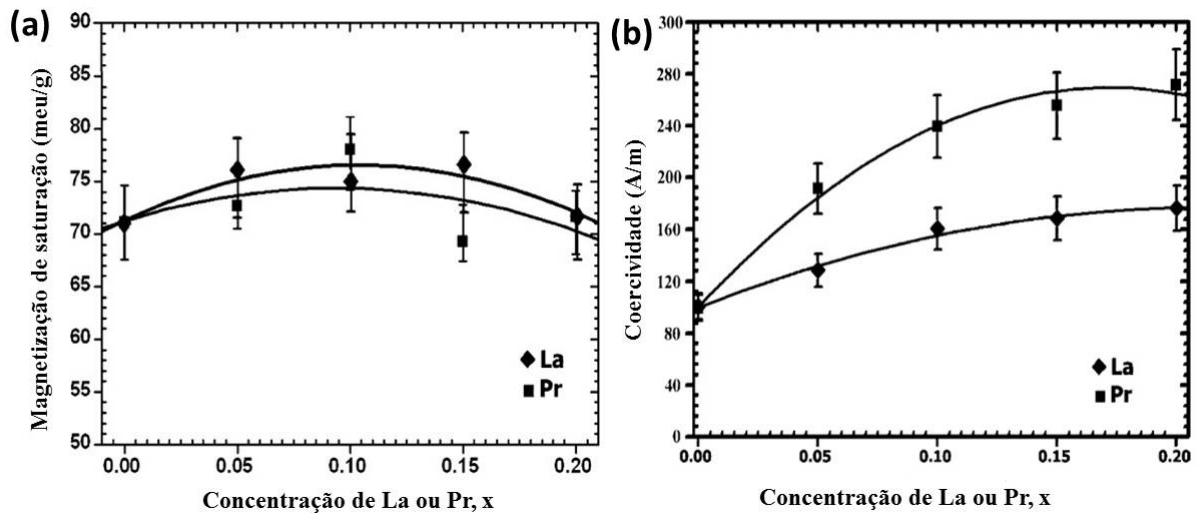


Figura 3.8: (a) magnetização de saturação e (b) coercividade de amostras de hexaferritas de bário dopadas com La ou Pr.

No trabalho sobre a influência magnética e estrutural da fase única de hexaferrita de bário dopada com La-Co, $\text{Ba}(\text{LaCo})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ onde $0,0 \leq x \leq 0,5$, obtida através do método de reação de estado sólido, com tempo de calcinação de 4h e 6h, Li, J. e colaboradores [2] reportaram uma diminuição dos parâmetros de rede a e c com o aumento

da concentração do nível de dopagem e, máximos na magnetização de saturação e coercividade para a dopagem com $x = 0,1$, com valores de $M_s = 63,2$ emu/g e $H_c = 4118,0$ Oe para o tempo de calcinação de 4 h e valores de $M_s = 65,15$ emu/g e $H_c = 4165,0$ Oe para o tempo de calcinação de 6 h.

Liu, Y. e colaboradores [8] sintetizaram hexaferritas de bário dopadas com La-Co, seguindo a respectiva substituição $\text{Ba}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, fazendo uso do método coprecipitação/sal fundido, com tratamento térmico de 450°C por 2 h e calcinado a 950°C por 4 h. As amostras dopadas apresentaram fase única de BaM até a concentração de $x \leq 0,40$. Como resultado do aumento da dopagem foi registrado uma diminuição dos parâmetros de a e c de rede. Em relação as propriedades magnéticas foi reportado uma diminuição da magnetização de saturação com o aumento do valor x , alcançando o máximo de $64,0$ emu/g (para $x = 0,15$) e mínimo de aproximadamente $38,0$ emu/g (para $x = 0,40$). Em relação a coercividade, obtiveram um valor máximo de $5573,2$ Oe para $x = 0,15$, conforme podemos constatar na figura 3.9.

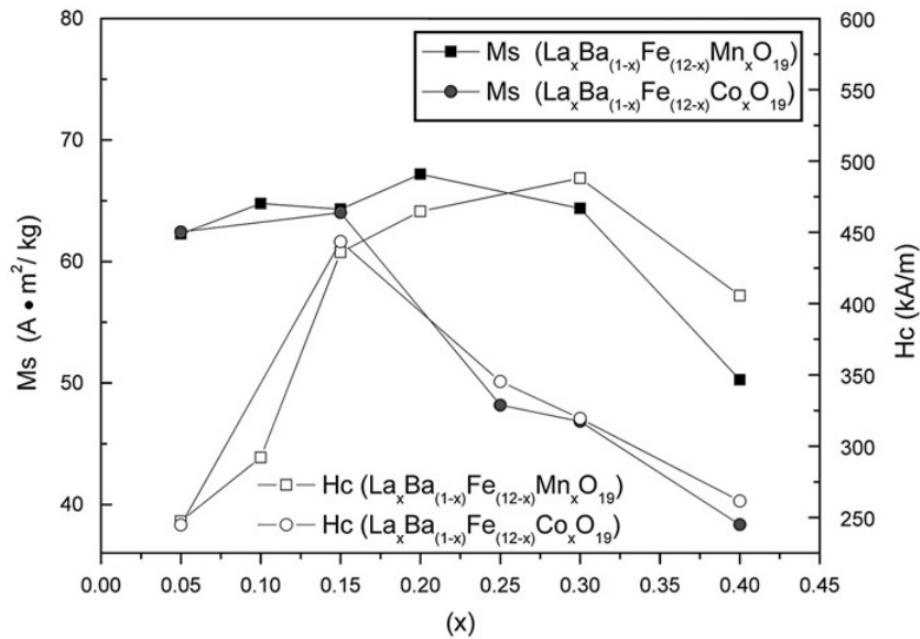


Figura 3.9: Magnetização de saturação M_s (A.m²/kg) e coercividade H_c (kA/m). Os fatores de conversão para as unidades usadas nesta dissertação são: $1 \text{ A.m}^2/\text{kg} = 1 \text{ emu/g}$ e $1 \text{ kA/m} = 4\pi \text{ Oe}$. Figura retirada da referência [8].

3.6 Aplicações

Ímãs permanentes são usados em múltiplas aplicações, por exemplo, motores, geradores, transformadores, sensores magnéticos, dispositivos de armazenamento de informações, alto falantes, aparelhos de emissão de alta frequência, aparatos de diagnóstico médico, entre outros. Os materiais magnéticos adequados para aplicação em ímãs permanentes são os metais e ligas ferromagnéticas ou as cerâmicas ferrimagnéticas (neste caso as hexaferritas). Alguns dos ímãs permanentes constituídos de hexaferritas são mostrados

na figura 3.10.

As propriedades da hexaferrita de bário, tais como: alta anisotropia magnetocristalina, considerável magnetização de saturação e alta coercividade, tornam esse material apropriado para produção de ímãs permanentes em diversas aplicações. O baixo custo de produção, juntamente com as propriedades mencionadas, fizeram desse material o mais usado em aplicações em todo o mundo. Correspondendo a 50% dos materiais magnéticos produzidos em escala global, anualmente [5, 6].



Figura 3.10: Ímãs permanente constituídos de ferritas.

Os dispositivos de micro-ondas (MW) exigem a aplicação dos materiais magnéticos, sobretudo a hexaferrita de bário. Por consequência da globalização, cresce cada vez mais a demanda por dispositivos de processamento de sinais em comunicações móveis, detecção e instrumentação de radar, satélites e GPS, comunicações sem fio entre outros.

A faixa de frequência de particular interesse para aplicações de ferritas hexagonais está entre 1 e 110 GHz [6]. Algumas das mais importantes aplicações das hexaferritas em MW são como dispositivos não recíprocos, como antenas, circuladores (que só permitem a circulação do sinal em uma direção em torno de um circuito, também conhecido como duplexadores) e isoladores (que permitem que o sinal avance, mas é capaz de absorvê-lo se for refletido de volta), o que permite o uso de um componente para transmitir e receber [5].

Um outro campo de aplicações para a hexaferrita de bário é o armazenamento e gravação magnética de dados. Suas propriedades: alta anisotropia uniaxial, alta coercividade e considerável magnetização de saturação, possibilitam seu uso tanto para o registro perpendicular quanto para o longitudinal. Sua boa estabilidade química e resistência mecânica garantem a conservação da mídia armazenada. Na gravação longitudinal, em geral, as partículas (unidades de armazenamento) possuem formatos aciculares, monodomínio

e disposição paralela a direção de movimento; já para a gravação perpendicular os grão, que normalmente são policristalinos, estão dispostos de maneira perpendicular a direção de movimento [6].

Outra aplicação muito explorada comercialmente são as *plastroferritas*, mais conhecidos como "ímãs de porta de geladeira". Esses materiais são constituídos de pós de ferritas incorporados em uma matriz termoplástica que lhe garante resistência e flexibilidade. Seu baixo custo de produção aliado com sua capacidade de serem moldados com alto grau de precisão, fazem desse material um produto muito atrativo para artigos de decoração e propaganda.

CAPÍTULO 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÃO

4.1 Preparação das Amostras

Neste trabalho realizamos a dopagem simultânea da hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) com lantânio (La) e cobalto (Co). Substituindo, os cátions Ba^{2+} e Fe^{3+} por La^{3+} e Co^{2+} , respectivamente, com o propósito de obtermos fases cristalinas do tipo $\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_{\alpha}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$.

Duas séries de amostras foram preparadas: a primeira com $\alpha = 0,3$ e $x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$; e a segunda com $\alpha = 0,1$ e $x = 0,25$ e $0,50$. A tabela 4.1 apresenta as nomenclaturas das amostras produzidas e suas respectivas fórmulas químicas contendo os elementos dopantes.

Tabela 4.1: Nomenclatura e fórmulas das respectivas amostras produzidas.

Série 1: $\alpha = 0,3$	
Pura	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
1A00	$\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$
1A25	$\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{19}$
1A50	$\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_{19}$
1A75	$\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_{19}$
1A100	$\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{11}\text{Co}_1\text{O}_{19}$
Série 2: $\alpha = 0,1$	
2A25	$\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,75}\text{Co}_{0,25}\text{O}_{19}$
2A50	$\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{11,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_{19}$

4.2 Processo de Síntese

A produção de partículas de hexaferrita de bário dopada com La e Co foi realizada através da técnica de Reação por Coordenação Iônica em matriz de solução polimérica de

quitosana (RCI) [38], descrita detalhadamente na seção 4.3.

Primeiramente em um Becker de 100 ml, contendo 50 ml de solução aquosa a 5% de ácido cítrico, foi adicionado 1,0 g de quitosana; esta nova solução foi deixada sob agitação por 1 h até que toda a quitosana fosse homogeneamente dissolvida. Os reagentes com grau de pureza, superior a 98%, foram adicionados, em quantidades adequadas a cada dopagem, seguindo a ordem: nitrato nonahidratado de ferro, nitrato hexahidratado de cobalto, nitrato de bário e nitrato hexahidratado de lantânio. A tabela 4.2 apresenta características dos reagentes utilizados.

Tabela 4.2: Descrição dos reagentes utilizados no processo de síntese.

Fórmula	M_{molar} (g/mol)	Pureza	Procedência
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	$\geq 98\%$	Sigma-Aldrich
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,35	$\geq 99\%$	VETEC
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	$\geq 99\%$	VETEC

As quantidades estequiométricas adequada a cada dopagem, obedeceram a proporção molar (Ba + La):(Fe + Co) fixada como 1:11,5 para todas as amostras, a quantidade de bário em ligeiro excesso também foi utilizado nos trabalhos [8, 53, 33]. O excesso de bário favorece o equilíbrio da reação, sem comprometer a proporção da fórmula da hexaferrita de bário [8].

Após a adição dos sais a solução permaneceu sob agitação magnética por mais 1,5 h, até que os íons fossem distribuídos através de toda a cadeia polimérica e então, 5 ml de reticulante foi adicionado, neste caso o glutaraldeído, finalmente deixado sob agitação por mais 30 min, até o glutaraldeído ser diluído completamente na solução. O Becker contendo a solução final foi armazenada na capela sob abrigo da luz. Com o passar do tempo a solução passou a ganhar um aspecto viscoso, passando da fase líquida para gelatinosa.

Transcorrido 24 h o gel formado foi colocado em ambiente oxigenado e seco sobre uma placa térmica à temperatura de 300 °C por 2h numa taxa de aquecimento elevada gradualmente. Ao final da secagem, o material resultante depositado no fundo do Becker foi macerado, originado-se um pó preto composto dos precursores da hexaferrita. Esse pó foi depositado em um cadinho de alumina que foi conduzido ao forno tubular, onde passou por um tratamento térmico à 900 °C por 4h numa taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após a calcinação as amostras foram deixadas sob resfriamento natural e então, o pó resultante torna-se mais fino e adquire uma coloração amarronzada. A figura 4.1 mostra o forno utilizado no processo de síntese, enquanto a figura 4.2 descreve de maneira esquemática o processo de síntese.

4.3 Reação por Coordenação Iônica

O processo de síntese de Reação por Coordenação Iônica (RCI) em matriz polimérica de quitosana [54], desenvolvido a pouco mais de uma década para a produção de



Figura 4.1: Forno tubular da marca Jung pertencente ao Laboratório dos Fornos DFTE-UFRN.

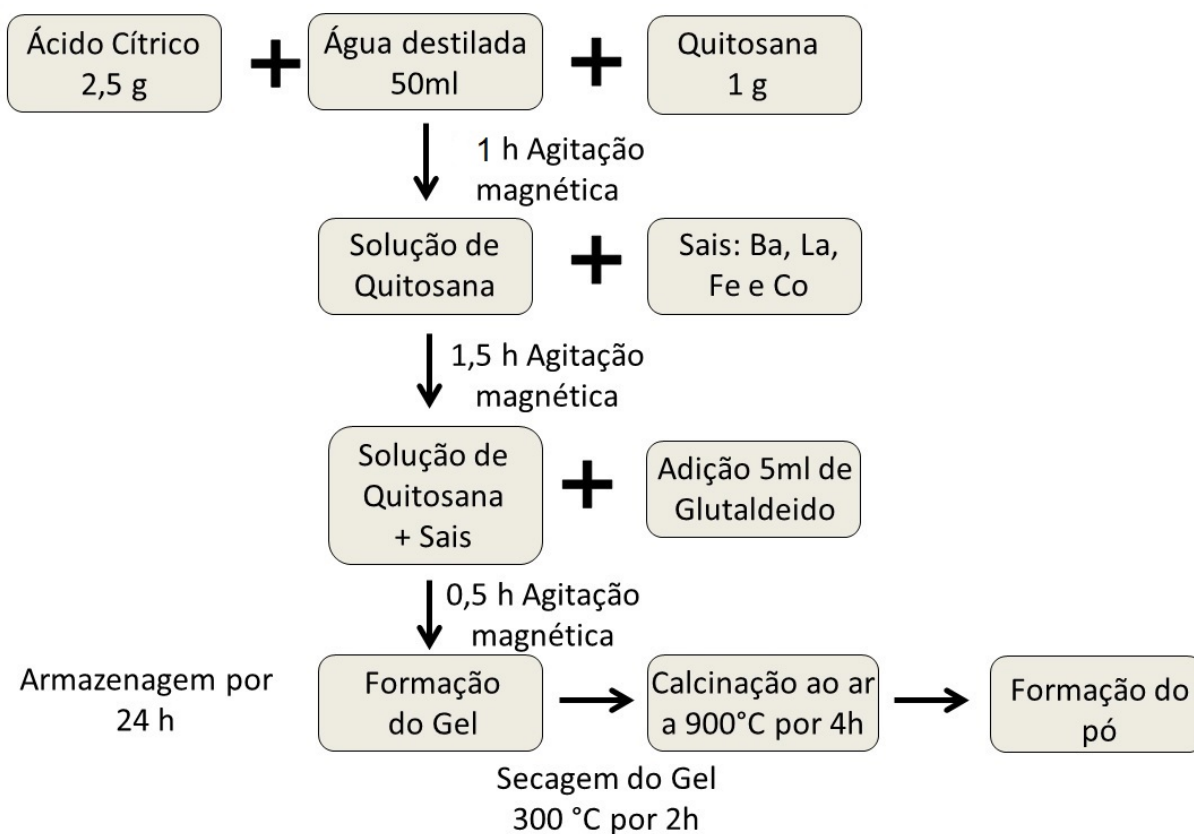


Figura 4.2: Descrição esquemática do processo de síntese.

hexaferritas nanocriatalinas, tem se mostrado até então muito eficiente na produção de ferritas hexagonal tipo M (BaM e SrM) [37, 38]. Neste trabalho, esse método desempenhou o importante papel de obter a fase única de hexaferritas de bário dopadas com lantânio e cobalto, com considerável grau de homogeneidade de tamanho de partícula.

O processo RCI baseia-se na coordenação de íons em uma matriz polimérica. O ácido cítrico usado nesta síntese é responsável por proporcionar um meio ácido, propício

a solubilidade do polímero quitosana, e também atua como agente quelante ajudando na união dos íons metálicos com as cadeias poliméricas.

Após a dissolução dos sais através da solução, os íons metálicos são liberados e dispersos sob agitação magnética. A natureza quelante da quitosana, devido seus grupos amina ($R-NH_3^+$) capazes de capturar os íons metálicos e coordená-los através de sua malha [55, 56], produzindo regiões de complexos de numerosos elementos interligados com baixo grau de dispersão. Devido a coordenação iônica, pontes entre as ramos das cadeias poliméricas e os cátions metálicos, Fe^{3+} , Co^{2+} , Ba^{2+} e La^{3+} são formadas. A solução de quitosana com íons metálicos é reticulada com a adição de um aldeído, formando uma rede de ligações interconectadas entre cadeias poliméricas e íons. Essa reticulação é a responsável pela gelificação da solução. Quando esse gel formado é submetido a um tratamento térmico com presença de oxigênio, a matriz polimérica é evaporada, resultando na formação de óxidos [38].

Uma das vantagens obtidas ao se empregar esse método de síntese é a formação de partículas com alto grau de homogeneidade de tamanhos, além de possibilitar a obtenção de partículas monodomínio para a temperatura e tempo de calcinação considerado.

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Difratometria de raio X

Esta é sem dúvidas uma das técnicas de caracterização e análise mais essenciais e mais amplamente utilizada nos laboratórios em todo o mundo. A difratometria de raio X (DRX) é empregada na identificação de fases cristalinas, parâmetros estruturais, composição química e quantificação de diferentes fases presentes em uma amostra analisada. Esta técnica fundamenta-se em fenômenos ondulatórios que ocorrem quando um feixe de luz atravessa a estrutura de um cristal.

Na técnica de DRX, os raios X incidentes na rede cristalina devem possuir comprimentos de onda da ordem dos espaçamentos interplanares da estrutura ($\lambda \sim d$), essa condição é necessária para que ocorra o fenômeno de difração. Os feixes difratados interferem construtivamente e destrutivamente no aparato de detecção, produzindo os padrões de difração.

Na figura 4.3 está representada a seção transversal de um cristal teórico de distâncias interplanares d . Os feixes a , b e c incidem sobre os planos cristalinos refletindo os raios a' , b' e c' que atingem o detector. A diferença de caminho entre as trajetórias dos feixes b e c é dada por $\Delta l = 2d \sin \theta$, onde θ é o ângulo do raio em relação ao plano atômico incidente, sendo este chamado ângulo de Bragg.

Haverá interferência construtiva quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda ($\Delta l = n\lambda$), e portanto os feixes estarão em fase. Desta forma podemos escrever esta equação que ficou conhecida pela Lei Bragg [57]:

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

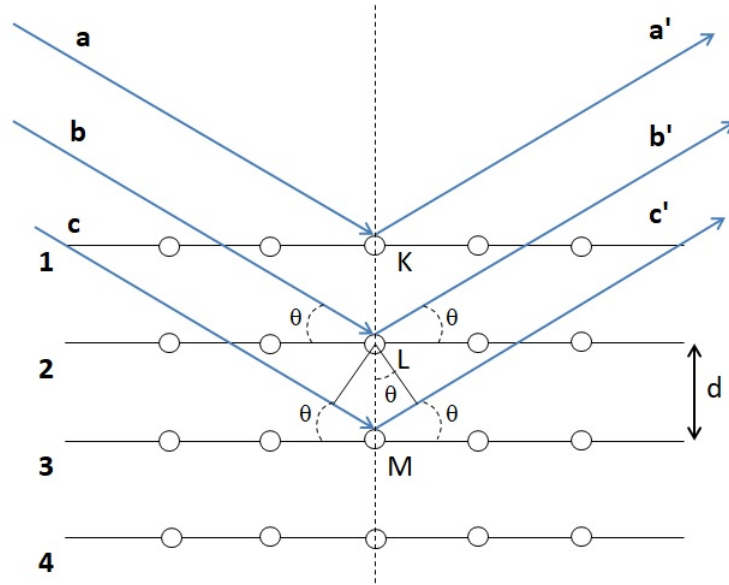


Figura 4.3: Representação idealizada da difração de raio X em um cristal. Figura adaptada da referência [57].

Essa equação apesar de ter sido deduzida a partir dos feixes incidentes nos planos 2 e 3, ela é válida para a interferência entre quaisquer feixes difratados.

O equipamento utilizado para a produção dos padrões de difração das amostras analisadas nesta dissertação é mostrado na figura 4.4. Trata-se de um difratômetro de raio-X da marca Rigaku, modelo Miniflex II, com arranjo de detecção geométrica Bragg-Bretano ($\theta - 2\theta$), com radiação $\text{CuK}\alpha$ de comprimento de onda $\lambda = 0,154 \text{ nm}$. As medidas de difratometria foram executadas no intervalo angular de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, para a primeira série de amostra e, $15^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$, para a segunda série de amostras, ambas com uma variação angular de $0,05^\circ/\text{s}$.

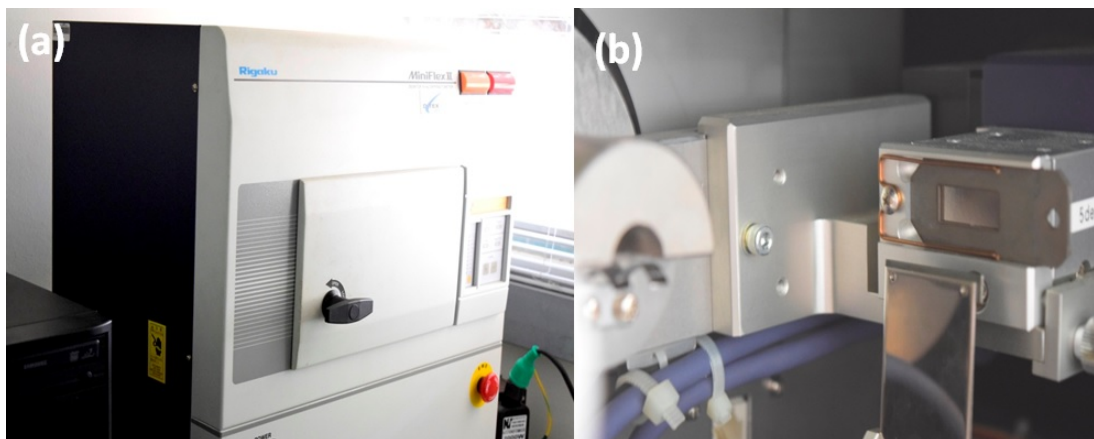


Figura 4.4: A figura (a) mostra difratômetro de raio X do Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais DFTE-UFRN, (b) exibe a visão interna do equipamento.

A figura 4.5 mostra um esquema de funcionamento simplificado da geometria de Bragg-Bretano. Nesta configuração o eixo de rotação da amostra está acoplado mecanicamente com o eixo do detector móvel, de maneira que um deslocamento angular θ da

amostra é acompanhado com uma rotação 2θ do detector.

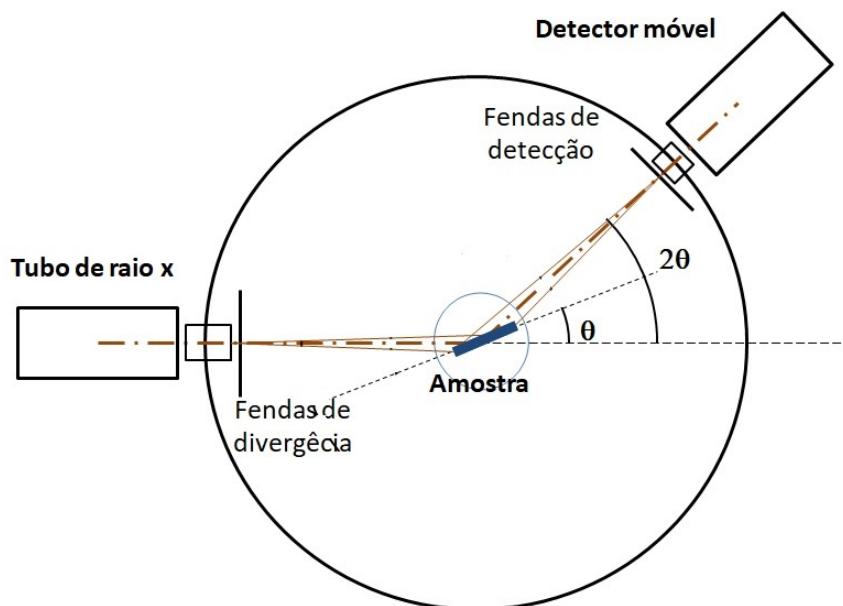


Figura 4.5: Arranjo Bragg-Bretano de funcionamento do difratômetro Rigaku modelo Miniflex II.

As intensidades dos feixes detectados em função do 2θ fornecem o padrão de difração do composto cristalino que está sendo analisado. Os picos apresentados nos difratogramas correspondem aos feixes difratados por conjuntos de planos da rede cristalina de mesma distância interplanar. Esses planos são chamados de *planos de Bravais* e são identificados através dos *índices de Miller* (hkl). As informações estruturais de uma amostra analisada são extraídas das características do seu padrão de difração. As posições, intensidades, formato e largura dos picos de difração estão diretamente associados com os parâmetros estruturais da amostra cristalina. [57, 58].

Método de Refinamento Rietveld

O método Rietveld foi utilizado neste trabalho para o refinamento dos difratogramas obtidos das medidas de difratometria de raio X. Este método, desenvolvido Rietveld, H. M. [59, 60], inicialmente para difração de nêutrons e posteriormente adaptado para raio X [61], consiste no ajuste de um difratograma teórico a um padrão de difração experimental.

Um padrão de difração de uma amostra composta de material cristalino expressa-se como um conjunto de picos cujas características individuais: posição, altura (intensidade), largura e formato, estão diretamente relacionados com os parâmetros estruturais da rede cristalina do material em questão.

O ajuste do difratograma teórico ao experimental é obtido fazendo variar os parâmetros disponíveis pelo modelo Rietveld, de maneira a diminuir a diferença entre as intensidades observadas (y_i^{obs}) e as intensidades calculadas (y_i^{calc}), utilizando o procedimento de minimização baseado no método dos mínimos quadrados, isto é, minimizar a

soma dos quadrados das diferenças entre y_i^{obs} e y_i^{calc} , de acordo com expressão abaixo [60]:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2, \quad (4.2)$$

onde w_i é o peso de cada intensidade dada por $w_i = 1/y_i^{obs}$; onde y_i^{obs} é a intensidade observada e y_i^{calc} a intensidade calculada na i -ésima interação.

Desta forma o refinamento consiste em ajustar os vários parâmetros incluídos no modelo de Rietveld, de modo a calcular a componente y_i^{calc} capaz de minimizar a equação 4.2. Sendo

$$y_i^{calc} = S_t \sum_i L_{Pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi}, \quad (4.3)$$

onde cada termo presente nesta equação são fatores possíveis de ser ajustados: S_t é o fator de escala; k é o índice de Miller para reflexão de Bragg; L_{Pk} é a combinação da função polarização e função de Lorentz; ϕ é a função do perfil de reflexão; P_k é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção; F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg, e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo na i -ésima interação.

Todos os parâmetros estruturais apresentado nesta dissertação, foram resultado dos refinamento Rietveld dos difratogramas das amostra, realizados através do software MAUD® (Material Analysis Using Diffraction) [62].

4.4.2 Magnetometria de Amostra Vibrante - MAV

O Magnetômetro de Amostra Vibrante - MAV (do inglês *Vibrating Sample Magnetometer* - VSM), desenvolvido por Simon Foner em 1955 [63], é um aparato de medição de parâmetros magnéticos baseado na indução eletromagnética de Faraday, na qual a variação do fluxo magnético induz uma *força eletromotriz-fem* em um circuito fechado, expressa por:

$$\varepsilon(t) = -\frac{d\Phi}{dt}. \quad (4.4)$$

Neste caso, o fluxo magnético variável se origina da vibração da amostra magnetizada nas proximidades das bobinas sensoras, essa mudança do fluxo através das bobinas, produz uma voltagem alternada que é diretamente proporcional a magnetização da amostra. Seu princípio de funcionamento simples, faz do MAV um dos aparelhos de medição de propriedades magnéticos mais comum e fortemente usado em laboratórios de caracterização magnética de materiais espalhados pelo mundo.

O diagrama esquemático que mostra os componentes de funcionamento e o mecanismo de operação do MAV, podem ser observado na figura 4.6. Ele é basicamente constituído por um par de eletroímãs responsáveis pela indução do campo externo $\vec{H}$, onde essas devem possuir fontes de alimentação estável, para garantir a estabilidade do campo. O equipamento também é constituído por um dispositivo de vibração (transdutor

eletromecânico); um conjunto de bobinas sensoras, responsáveis pela captação de sinal da amostra e um amplificador *lock-in* para recuperação de sinais *AC*.

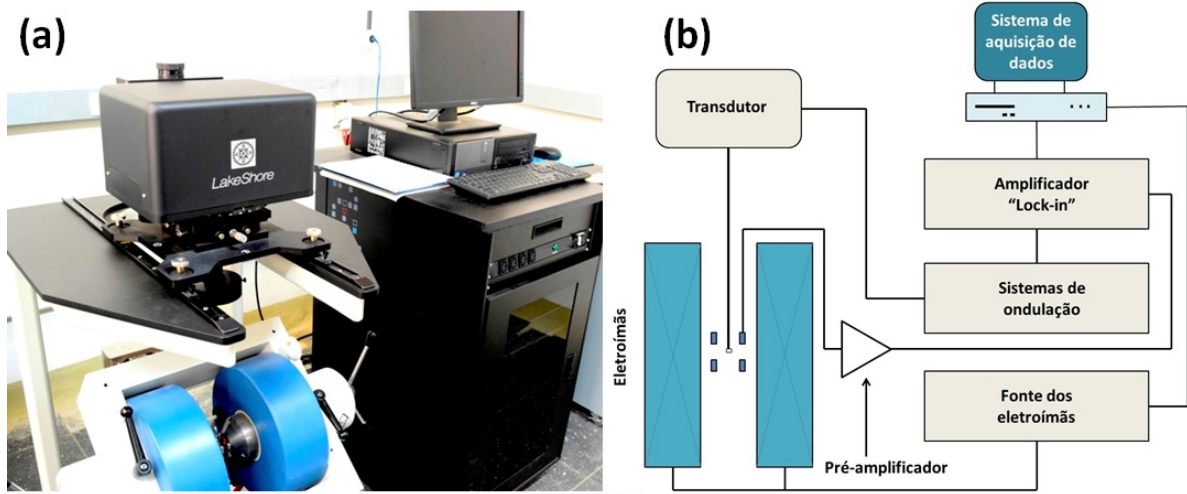


Figura 4.6: (a) MAV *Lake Shore* modelo 7404 usado no Laboratório de Caracterização Elétrica e Magnética e (b) o esquema dos componentes de funcionamento e o mecanismo de operação do MAV.

Neste equipamento a amostra é colocada na extremidade de uma haste rígida, localizada na região de aplicação do campo $\vec{H}$, a outra extremidade da haste está acoplada ao transdutor eletromecânico que produz uma vibração sobre a haste na direção z , mostrado na figura 4.6 (b). A amostra é magnetizada devido o campo produzido pelos eletroímãs. A oscilação da amostra magnetizada produz um fluxo magnético variável no tempo, que é detectado pela arranjo de bobinas sensoras induzindo uma voltagem proporcional a magnetização. Para assegurar uma boa medida a amostra deve ser localizada em um ponto de simetria em relação a configuração de bobinas de captação, o *ponto de sela* é o local geométrico compreendido no arranjo, onde os sinais de fluxo nas direções $\hat{y}$ e $\hat{z}$ são máximos e na direção $\hat{x}$ é mínimo.

Sensibilidade das Bobinas Sensoras

A qualidade das medidas feitas pelo MAV é diretamente proporcional a estabilidade do sistemas, a homogeneidade do campo aplicado, a oscilação puramente senoidal (de frequência e amplitude constantes), boa eletrônica de detecção e principalmente a configuração geométrica do arranjo de bobinas sensoras, este conjunto garantem medidas bem comportadas e de alta precisão.

A escolha específica de um arranjo de bobinas detectoras é determinada pela componente do momento magnético que se deseja medir e também pela simetria do campo aplicado sobre a amostra [64, 65]. O cálculo que determina a melhor geometria a ser utilizada é baseado no *Princípio da Reciprocidade* [66].

Princípio da Reciprocidade

"O fluxo magnético Φ por unidade de momento produzido por um momento magnético μ em um bobina de geometria arbitrária é equivalente ao campo $\vec{B}$ por unidade de corrente (na posição da amostra) produzindo pela mesma bobina conduzindo uma corrente I ".

O fluxo magnético de uma amostra magnetizada pode ser calculado usando as definições de fluxo e momento magnético para uma direção arbitrária de $\vec{\mu}$ e $\vec{B}$ no espaço livre [65].

$$\Phi = \frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{I} \quad (4.5)$$

Para uma amostra com momento magnético μ movendo com velocidade $\vec{v}(t) = \frac{d\vec{r}}{dt}$, o módulo da voltagem induzida $|\varepsilon|$ é dada segundo a Lei de indução de Faraday por, equação 4.4:

$$|\varepsilon| = \frac{d\Phi}{dt} = \nabla\Phi \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} = \nabla \left(\frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{I} \right) \cdot \vec{v}(t) = \mu G(r) v(t) \quad (4.6)$$

Como o deslocamento da amostra acontece somente na direção z , então é considerado apenas componente z do gradiente:

$$G(z) = \left(\frac{d}{dz} \right) (B/I) \quad (4.7)$$

Onde $G(z)$ é a função sensibilidade que representa a distribuição espacial da sensibilidade da bobina. O arranjo de bobinas de detecção com geometria transversal ou geometria de Mallinson [66] é utilizada no MAV da *Lake Shore* modelo 7404 e em outros equipamento de mesma funcionalidade. Nesta configuração, um par de bobinas fica acoplada em cada face do eletroímã, perfazendo um total de quatro bobinas em oposição duas a duas. A figura 4.7 (a) mostra os eletromagnetos, as bobinas sensoras e a haste de acoplação da amostra do MAV *Lake Shore* modelo 7404, enquanto a 4.7 (b) exibe a geometria de Marlinson para o arranjo de bobinas sensores.

Formação da Curva de Histerese e seus Principais Parâmetros

Uma das principais medidas feitas pelo MAV é o ciclo de histerese magnética ou curva de magnetização. Esta curva relaciona o campo magnético externo $\vec{H}$ aplicado sobre a amostra com a magnetização $\vec{M}$ adquirida por ela, nos dando informações sobre como um material se comporta na presença de um campo magnético.

A curva de histerese pode ser descrita da seguinte forma: inicialmente aplica-se $\vec{H}$ com magnitude iniciada a partir do zero, proporcionalmente a intensidade do campo aplicado, as paredes de domínios são rotacionadas em direção preferencial, normalmente a do campo $\vec{H}$, no instante em que todos os momentos magnéticos estiverem alinhados,

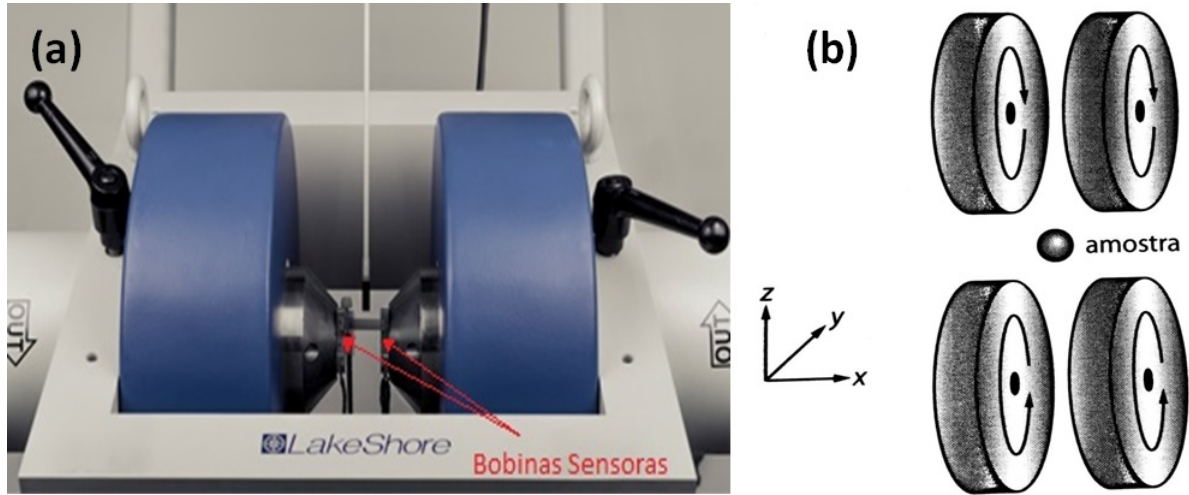


Figura 4.7: A figura (b) foi retirada de [64].

então a amostra atingiu sua magnetização de saturação M_s e como correspondente no eixo das abcissas o campo de saturação H_s . Em seguida sua intensidade é gradualmente diminuída até zero, na ausência de campo, parte dos momentos magnéticos tem sua orientação restituída e outra parte não, dando origem a magnetização de remanente M_r , posteriormente o campo $\vec{H}$ é aplicado em uma direção contrária, obrigando os momentos magnéticos a se orientarem numa polaridade oposta, como consequência, para um certo valor de $\vec{H}$, denominado campo coercitivo $-H_c$, a amostra tem sua magnetização desfeita. Em seguida a amostra é magnetizada em direção oposta chegando a magnetização de saturação $-M_s$, e retornando até concluir o ciclo.

A figura 4.8 mostra um ciclo arbitrário de uma histerese magnética, onde é mostrado os parâmetros que podem ser extraídos de uma medida.

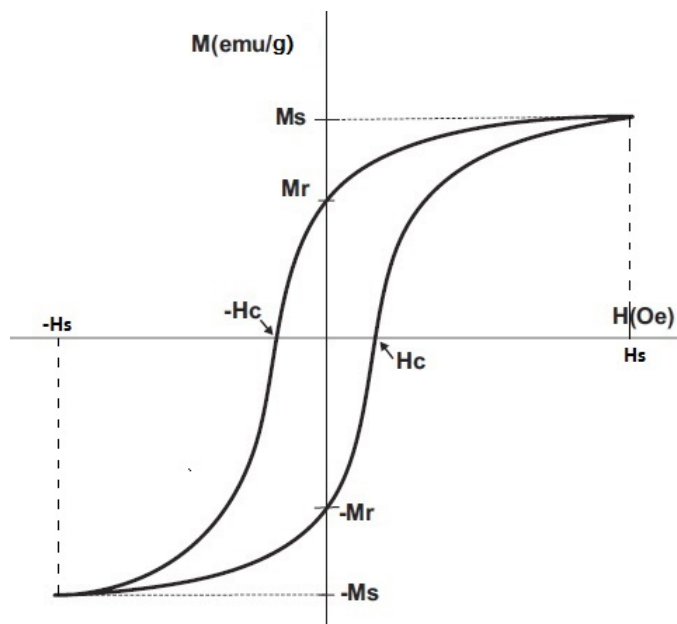


Figura 4.8: Ciclo de histerese magnética arbitrário e parâmetros magnéticos extraídos da medida.

Magnetização de Saturação (M_s) : ocorre quando todas os momentos magnéticos estão alinhados em uma única direção que normalmente é a do campo $\vec{H}$ aplicado, neste estágio as paredes de domínio foram destruídas;

Campo de Saturação (H_s) : é a intensidade mínima necessária do campo aplicado para levar à amostra a seu estado magnetização de saturação;

Magnetização Remanente (M_r) : é a magnetização residual da amostra quando o campo aplicado retorna a zero. A ausência do campo externo deixa livre os momentos magnéticos a se configurarem em um arranjo que minimiza a energia do sistema, isso faz com que parte desses momentos se arranjam de forma aleatória, de modo a reduzir à magnetização;

Campo Coercitivo (H_c) : é o campo mínimo necessário para desfazer a magnetização remanente. A aplicação de um campo numa polaridade oposta à magnetização da amostra, obriga os momentos magnéticos a se alinharem em sua direção, de modo que para um determinado valor do campo H a magnetização resultante será nula.

Esses quatro parâmetros dizem muito sobre a natureza do material investigado, através deles podemos classificar os materiais segundo seu ordenamento magnético *ferromagnéticas*, *paramagnéticas* e *diamagnéticas*, bem como diferenciar materiais *duros* e *moles*.

4.4.3 Sistema de Medidas de Propriedades Físicas - PPMS

Um outro equipamento utilizado para a realização das medidas apresentadas nesta dissertação foi o Sistema de Medidas de Propriedades Magnéticas (do inglês *Physical Properties Measurements System* - PPMS-DynaCool™) da *Quantum Design*. Este equipamento é um sistemas composto por diferentes módulos capazes de executar medidas magnéticas, termomagnéticas e termoelétricas.

Neste trabalho usamos o módulo *VSM*, que trata-se de Magnetômetro de Amostra vibrante, assim como o descrito na subseção 4.4.2, porém neste caso com duas bobinas sensoras (de alta sensibilidade 10^{-7} emu) de geometria longitudinal e bobinas supercondutoras capazes de alcançar altos campo de até 14 T (140.000 Oe). Com este módulo realizamos medidas $M \times H$ em campo máximo de 6 T e 10 T.

Outro módulo usado foi *Oven-VSM*, que também consiste de Magnetômetro de Amostra Vibrante, porém neste a amostra é depositada em haste com sistema de aquecimento, com alcance de temperatura máxima de até 900 K. Realizamos medidas termomagnéticas, $M \times T$, em diferentes campos aplicados, entre as temperaturas de 300 K - 900 K.



Figura 4.9: Sistema de Medidas de Propriedades Magnéticas do Laboratório de Altos Campos e Baixas Temperaturas DFTE-UFRN.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva - EDS

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização morfológica e microestrutural, com poder de resolução muito superior em relação a microscopia óptica. Equipamentos MEV mais sofisticados podem alcançar altas resoluções de até 3-5 nm [67]. As imagens produzidas por esta técnica possui alto grau de profundidade, contribuindo para uma melhor interpretação da microestrutura, morfologia e textura apresentadas pela amostra.

Esta técnica usa um feixe de elétrons com fonte de iluminação e captação de imagens. Uma vez que o comprimento de onda do elétron é dependente da sua energia, de acordo com as relações de De Broglie ($\lambda = h/\sqrt{2Em}$)¹, então o grau de resolução pode ser aumentado, na medida que incrementamos a energia fornecida ao feixe de elétrons.

Uma representação simplificada da coluna óptica-eletrônica dos componentes que constituem o MEV é exibido na figura 4.10. O feixe é produzido dentro de canhão de elétrons localizado na parte superior da coluna, onde um filamento de tungstênio é aquecido até emitir espontaneamente elétrons, que são submetidos a um campo elétrico que lhes confere uma aceleração suficiente para atingir a amostra. Durante o percurso, do canhão até a amostra, o feixe de elétrons passa por vários dispositivos eletromagnéticos, que tem por objetivo, direcionar e colimar o feixe sobre a superfície do material analisado.

¹Nesta expressão, h é a constante de Planck; E é a energia de um elétron e m é sua massa.

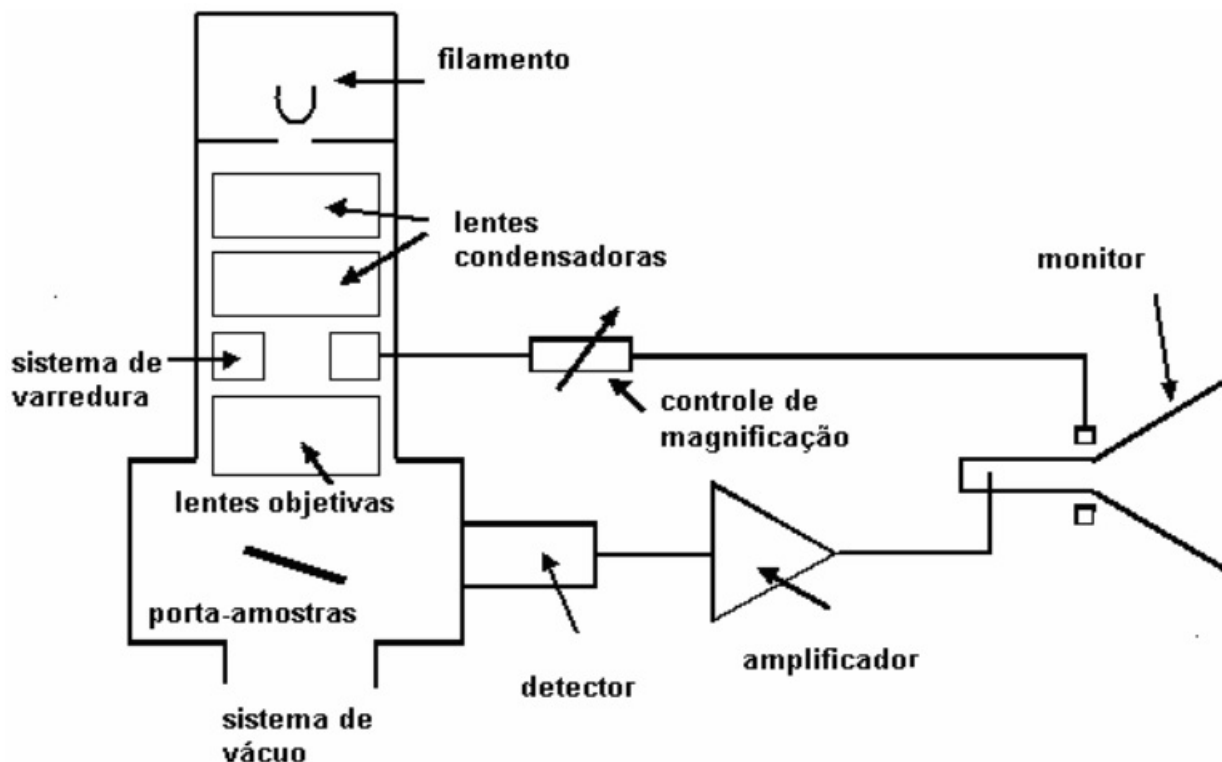


Figura 4.10: Representação esquemática simplificada da coluna óptica-eletrônica dos componentes que constituem o MEV. Imagem retirada da referência [67].

O princípio de operação do MEV, consiste em incidir um feixe de elétrons focalizado sobre a amostra, para estudar sua superfície. A penetração dos elétrons no material analisado dependerá da energia do feixe. Em decorrência do espalhamento dos elétrons dentro do sólido, sua trajetória no interior formará um volume de interação com formato mostrado na figura 4.11.

O feixe ao interagir com o material analisado produz os chamados elétrons secundários e elétrons retroespalhados, que podem ser coletados pelo detector, fornecendo informações sobre a natureza da amostra: morfologia, topografia, composição [67].

A resolução espacial da imagem dependerá da energia com a qual os sinais (elétrons, fótons, ondas eletromagnéticas) fornecidos das interações com a superfície da amostra, atingem o detector. Os elétrons secundários e retroespalhados são a principal fonte de detecção para a formação da imagem. Os secundários são elétrons de baixa energia arrancados da superfície da amostra, eles são muito importante para contraste espacial (relevo) do material analisado, já que carregam informações sobre a superfície. Os retroespalhados, decorrentes de colisões elásticas, além de também contribuírem para a formação de imagens topológicas, fornecem imagem de composição, onde o contraste depende do número atômico.

O processo de espalhamento dos elétrons decorrentes das complexas interações entre elétrons-átomos, na superfície da amostra, é o fator determinante para a formação da imagem [68]. Esses elétrons são dirigidos para uma grade de potencial atrativo, acoplado ao detector, que capta esse sinal e em seguida é amplificado, sua intensidade é usada para

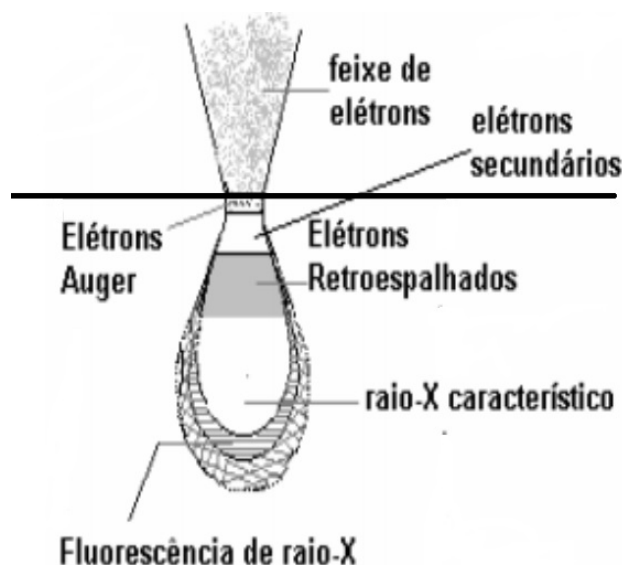


Figura 4.11: Volume de interação dos elétrons do feixe incidente sobre a superfície da amostra que está sendo analisada. Imagem retirada da referência [67].

modular o brilho do monitor e então, formar a imagem.

Em geral, os microscópios eletrônicos de varredura possuem acoplado um sistema EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), no qual é utilizado para determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa dos elementos que compõem a amostra. O princípio de funcionamento do EDS, se baseia na detecção dos raios-X característicos emitidos pelos átomos de uma micro região da amostra bombardeada pelo feixe de elétrons suficientemente energéticos.

4.4.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma das técnicas de maior resolução para a investigação de efeitos interatômicos, capaz de fornecer informações sobre os estados físicos nucleares. Seu princípio de funcionamento é baseado no efeito Mössbauer, ou emissão e absorção ressonante de raios γ sem recuo dos núcleos emissor e absorvedor.

O fenômeno de absorção ressonante de raios γ por emissões sem recuo é conhecido por efeito Mössbauer, em homenagem ao seu descobridor Rodolf Ludwing Mössbauer (1929-2011), que apresentou o fenômeno em sua tese de doutorado (1957, Universidade Técnica de Munique) [69].

A figura 4.12 mostra o esquema simplificado de funcionamento da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe . Uma fonte de ^{57}Co , embebida em uma matriz metálica, decai em núcleos filhos excitados de ^{57}Fe . Quando um núcleo de ferro isolado decai do estado excitado (com energia E_e) para o estado fundamental (com energia E_f), emite um fóton de radiação γ (com energia E_γ) e por consequência sofre um recuo. A este recuo está associado uma energia cinética E_R , de maneira que, num decaimento podemos escrever $E_R + E_\gamma = E_e - E_f$. A amostra analisada contendo núcleos atômicos do mesmo elemento em seu estado fundamental, pode absorver o fóton de energia γ , se a energia do fóton

(E_γ) for igual a diferença de energia entre as energias dos estados excitado e fundamental ($E_e - E_f$).

Da conservação do momento, podemos escrever $|p_N| = |p_\gamma|$, onde $|p_N|$ é o módulo do momento nuclear e $|p_\gamma|$ é o módulo do momento do fóton. Portanto podemos escrever a energia cinética de recuo com:

$$E_R = \frac{|p_N|^2}{2M} \quad (4.8)$$

Para um decaimento do núcleo emissor do estado excitado para o estado fundamental:

$$\frac{|p_N|^2}{2M} + E_\gamma = E_e - E_f \quad (4.9)$$

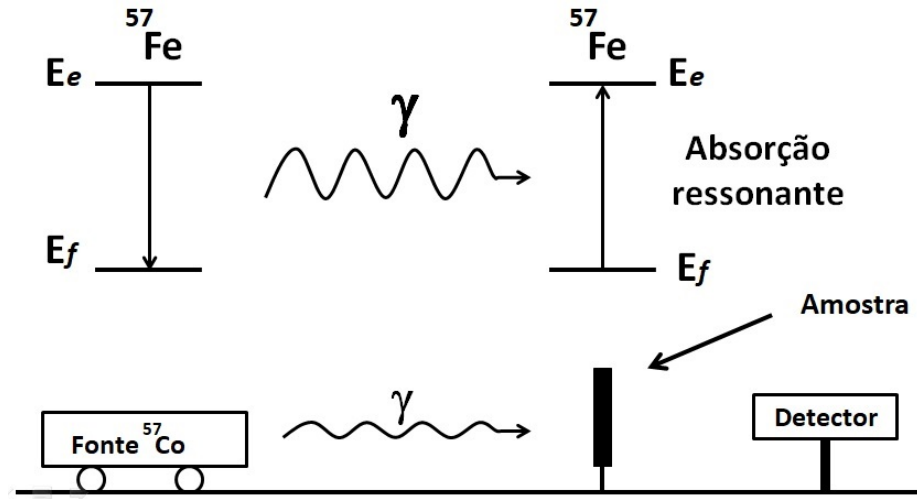


Figura 4.12: Efeito Mössbauer e princípio de funcionamento da espectroscopia mössbauer. Imagem adaptada da referência [9].

O fenômeno de emissão e absorção ressonante, apenas é possível devido a uma pequena fração de núcleos que compõe a fonte e a amostra analisada não sofrerem recuo durante a transição γ [70]. Essa parcela de núcleos que não sofrem recuo durante a emissão e absorção γ estão no estado denominado de fônons zero, rigidamente presos em uma matriz do sólido [71], de modo que a massa M da equação 4.9 é a massa de todo o cristal, sendo assim $\frac{|p_N|^2}{2M} \approx 0$, e então a energia do fóton será igual a diferença de energia entre o estado fundamental e excitado do núcleo absorvedor, logo a equação 4.9 pode ser reescrita:

$$E_\gamma = E_e - E_f \quad (4.10)$$

Como os isótopos de ^{57}Fe presentes na fonte da amostra analisada estão, em geral, em ambientes com condições físico-química diferentes, as energias dos estados nucleares diferem ligeiramente. Então para que haja a emissão e absorção ressonante é necessário

varrer uma faixa de energia em torno de E_γ , isso é conseguido através do *efeito Doppler*. A fonte contendo o núcleo emissor oscila em direção longitudinal em relação a amostra, isso permite que fóton de radiação γ adquira energia de módulo:

$$E(v) = E_\gamma \left(1 \pm \frac{|v|}{c} \right), v \ll c, \quad (4.11)$$

onde v é a velocidade instantânea da fonte em relação a amostra e c é velocidade da luz.

Quando o fóton γ emitido possui energia diferente da necessária para excitar um núcleo da amostra analisada, então o fóton atravessa a amostra e atinge o detector. Por outro lado quando o fóton γ emitido possui energia igual a diferença entre o estado fundamental e excitado, então é absorvido pela amostra e não atinge o detector. Portanto, o experimento consiste em traçar um curva entre a radiação transmitida para a amostra analisada em função da velocidade relativa.

Parâmetros Hiperfinos

Como resultado dos refinamentos das medidas de espectroscopia mössbauer, obtemos os chamadas parâmetros hiperfinos que estão associados a informações sobre interações hiperfinas eletrônicas, nucleares e magnética das amostras analisadas.

Deslocamento Isomérico (δ): Surge como resultado da interação eletrostática entre os núcleos e os elétrons de um sólido, representa os níveis de energia modificados tanto na fonte como no absorvedor. Esse parâmetro é dado pela expressão abaixo [26]:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} Z e^2 [|\varphi_a(0)|^2 - |\varphi_f(0)|^2] (R_e^2 - R_f^2), \quad (4.12)$$

onde e é a carga elétrica elementar, Z é o número atômico, R_e é o raio do núcleo excitado, R_f é o raio do núcleo no estado fundamental, $|\varphi_a(0)|^2$ é a densidade eletrônica do núcleo absorvedor e $|\varphi_f(0)|^2$ é a densidade eletrônica do núcleo fonte. Uma vez que apenas os elétrons do subnível s têm uma função de onda finita no núcleo e os elétrons dos subníveis p e d têm funções de onda que desaparecem no núcleo, então, apenas os elétrons s são responsáveis pelo deslocamento isomérico. Este parâmetro hiperfino se apresenta no espectro mössbauer como um afastamento em relação ao zero de velocidade, conforme mostrado na figura 4.13. O deslocamento isomérico fornece a informações sobre estado de valência e estado de *spin* do átomo investigado. Para o átomo de ^{57}Fe a figura 4.14 fornece a variação da valência e *spin* do íon de ferro em relação ao valor do deslocamento isomérico.

Desdobramento Quadrupolar (ΔQ): É o parâmetro hiperfino decorrente de uma interação de natureza eletrostática entre o momento de quadrupolo nuclear (do núcleo no estado excitado $I = 3/2$) e o gradiente do campo elétrico produzido pelas cargas extranucleares do próprio átomo e cargas de átomos vizinhos, portanto esta interação depende da

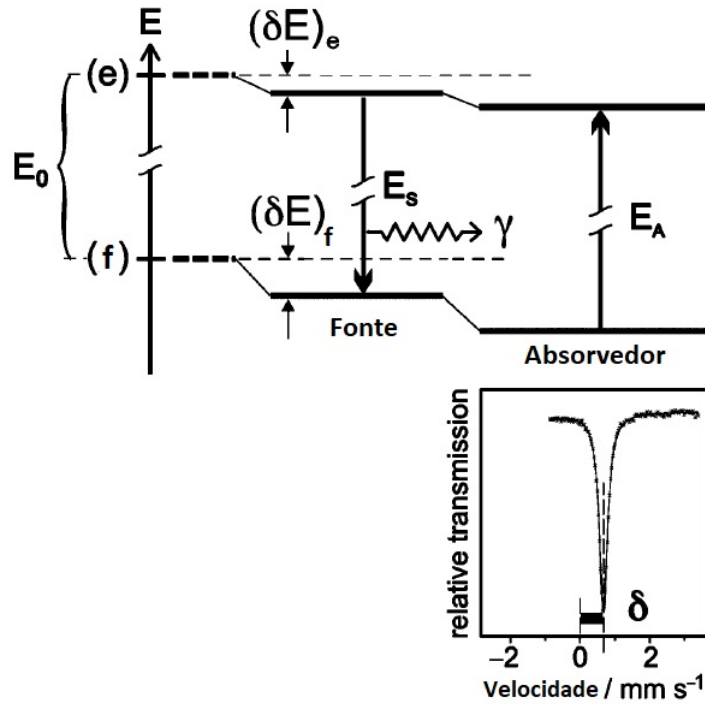


Figura 4.13: Deslocamento isomérico representado como um afastamento em relação ao centro de velocidade. Imagem adaptada da referência [72].

simetria da distribuição eletrônica em torno do núcleo observador. A figura 4.15 mostra o caso para o ^{57}Fe , em que $I_f = 1/2$ é estado fundamental e $I_e = 3/2$ é estado excitado, neste caso a interação quadrupolar não altera o nível fundamental, entretanto produz um desdobramento no primeiro estado excitado em dois sub-níveis ($m_I = \pm 1/2$ e $m_I = \pm 3/2$), originando no espectro o chamado "dubleto quadrupolar".

Desdobramento Magnético (H_{hf}): É decorrente da interação entre o momento de dipolo magnético do nuclear μ_N com o campo magnético do núcleo (H), esta interação é comumente chamada *efeito Zeeman nuclear*. Para o núcleo em um estado com número quântico de *spin* maior que zero, $I > 0$, esta interação produz um desdobramento dos estados de energia nuclear em $2I + 1$ sub-níveis não degenerados.

A solução do hamiltoniano para essa interação pode ser expresso como a energia [26]:

$$E_m = -g_N \mu_N H m_I, \quad (4.13)$$

onde g_N é o fator de Landé e m_I é o número quântico magnético, que possui valores de $m_I = I, (I - 1), \dots, -(I - 1), -I$. Para o caso do ^{57}Fe , a figura 4.16 mostra as transições possíveis que ocorrem no estado fundamental ($I_f = 1/2$) e no estado excitado ($I_e = 3/2$), como resultado o espectro mössbauer apresentará seis linhas, conforme também verificado na figura 4.16.

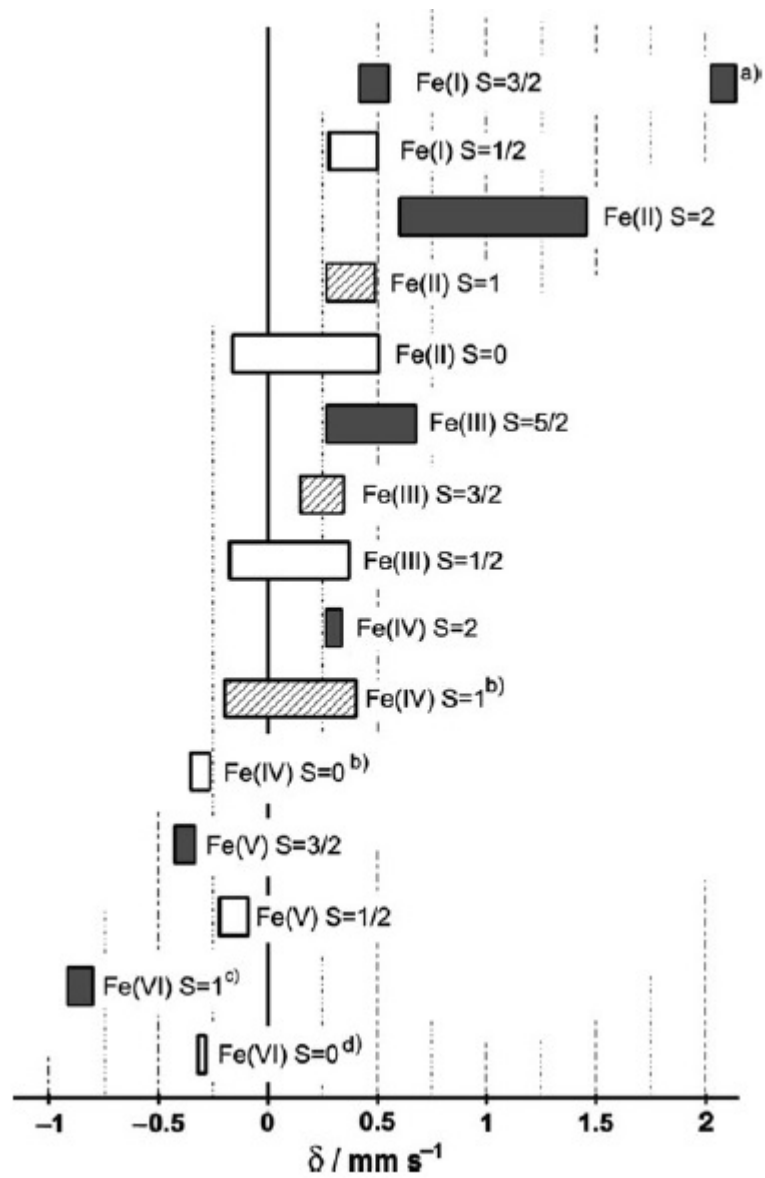


Figura 4.14: Intervalos do *isomer shift* relacionados com o estado de valência e momento de spin do íon de ferro presente em uma amostra. Imagem retirada da referência [72].

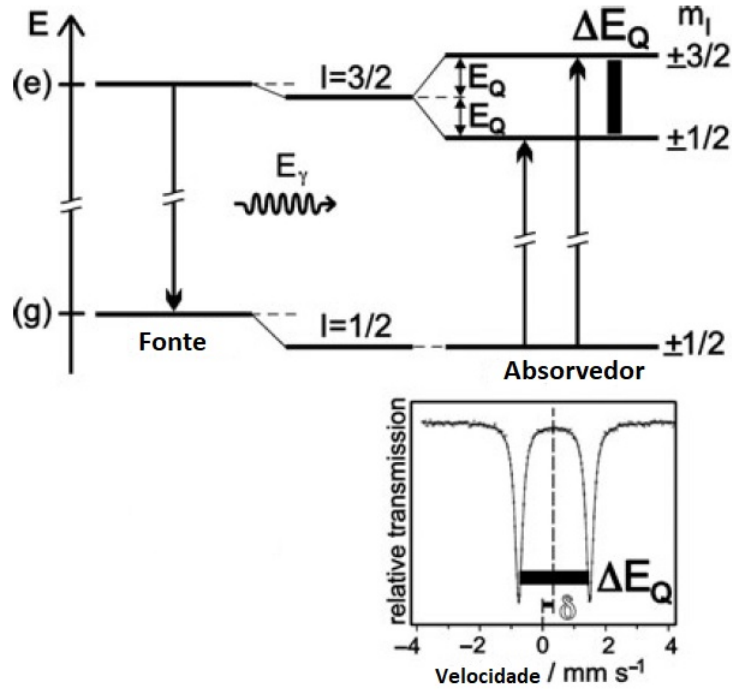


Figura 4.15: Desdobramento quadrupolar para o estado excitado ($I_e = 3/2$) do átomo de ^{57}Fe . Imagem adaptada da referência [72].

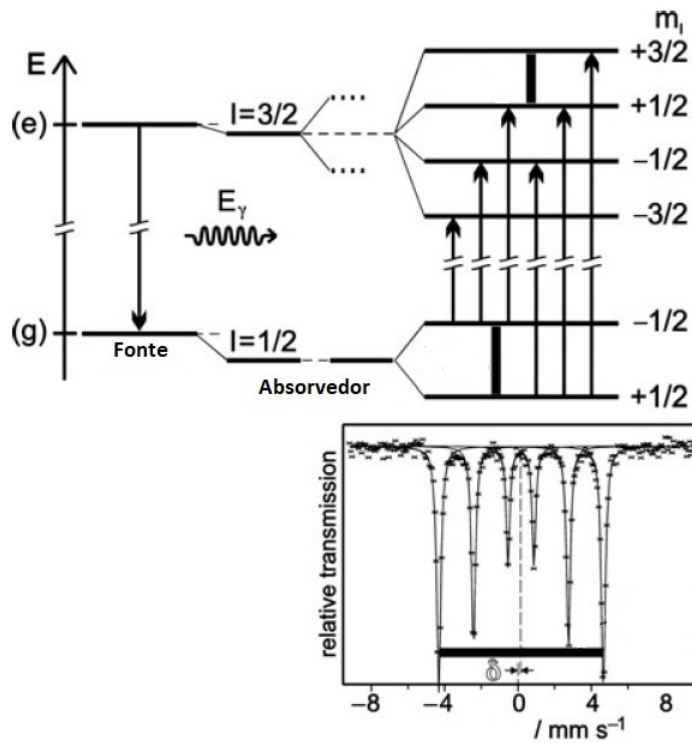


Figura 4.16: Desdobramento dos níveis de energia fundamental ($I_f = 1/2$) e excitado ($I_e = 3/2$), decorrente da interação entre o momento magnético do núcleo e campo nuclear. Imagem adaptada da referência [72].

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Hexaferritas $\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

5.1.1 Difração de Raios X

Afim de maximizar as propriedades magnéticas, nossos esforços foram direcionadas ao objetivo de sintetizar a fase de hexaferrita dopada, $\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, sem a presença de fases espúrias.

Os difratogramas de raios X das amostras com diferentes níveis de concentração de cobalto, que compõem a série 1, são mostrados na figura 5.1.

Todos os padrões de difração mostram claramente a formação da fase tipo $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (60984-ICSD), pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, com alto grau de cristalinidade. O difratograma referente a amostra pura apresenta o padrão de difração da fase de hexaferrita de bário tipo M, livre de impurezas. Nos demais difratogramas foram indexados os picos principais das fases secundárias de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (15840-ICSD) e maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (26410-ICSD). Os refinamentos dos difratogramas foram realizados através do método Rietveld, por intermédio do software MAUD® (Materials Analysis Using Diffraction). A tabela 5.1 apresenta os valores dos parâmetros estruturais de rede a e c , o diâmetro médio do cristalito e os percentuais das fases existentes em cada amostra. Os resultados do refinamento Rietveld, obtidos da amostra 1A00, não apresentaram fases secundária. Contudo nas medidas $M \times T$, descritas na subseção 5.1.5, a curva $M \times T$ para essa amostra, apresenta uma transição de fase em torno de 850 K, possivelmente associado a presença de maghemita.

O comportamento dos parâmetros de redes em função da concentração dos elementos dopantes, é exibido na figura 5.2. Observe que, inicialmente, com a dopagem de 0,3 La^{3+} (apenas lantânio), na amostra 1A00, é registrado uma pequena diminuição dos parâmetros a e c em relação a amostra pura. A explicação para essa contração é principalmente atribuída a substituição do íon de Ba^{2+} (raio iônico 0,135 nm) por La^{3+}

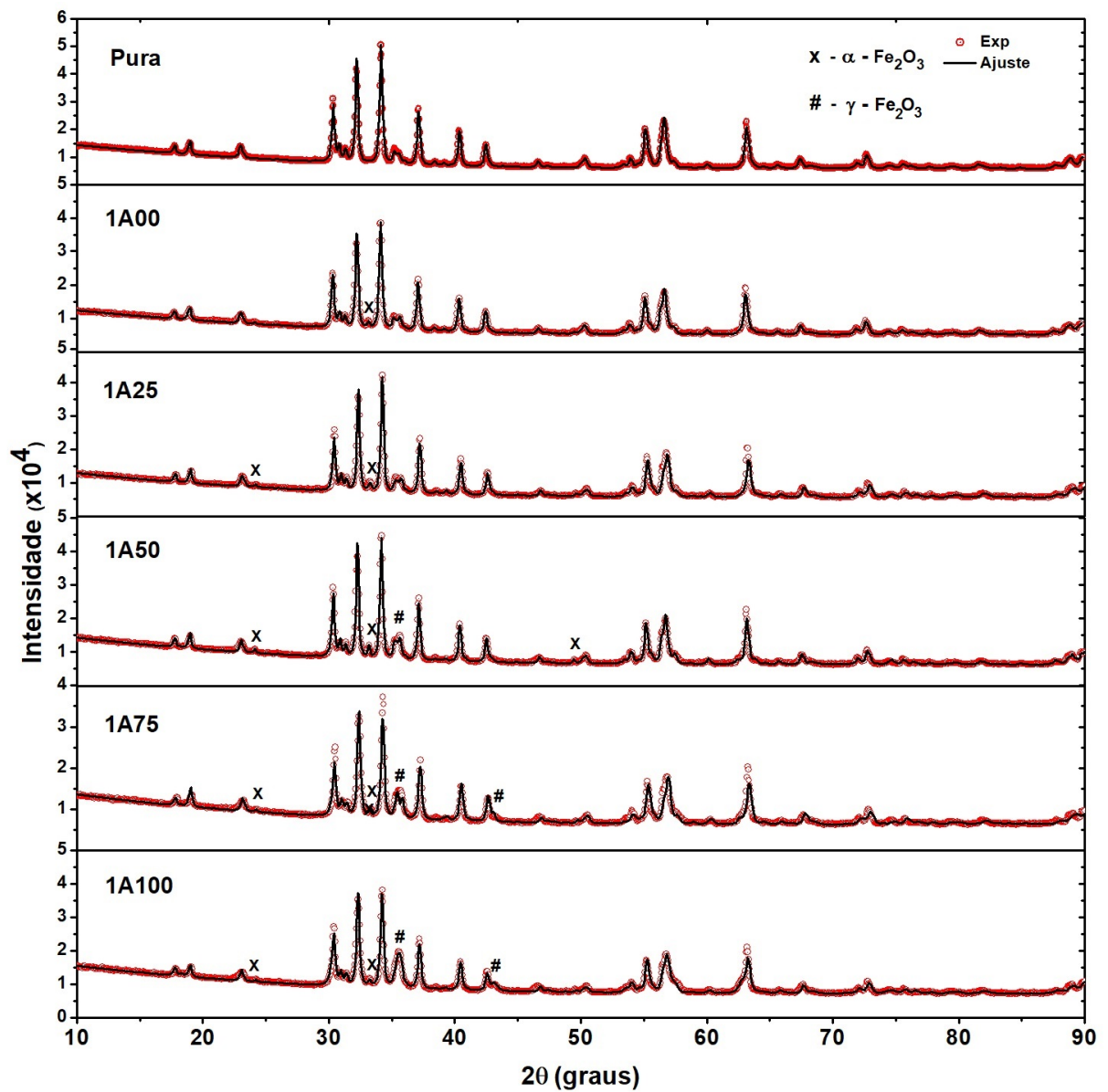


Figura 5.1: Debratogramas de raio X das amostras que compõe a Série 1.

(0,106 nm) na estrutura da hexaferrita, essa diferença de raios iônicos entre os elementos, resulta na diminuição observada [2, 34]. Para as dopagem com $x = (0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1,0)$ de Co, nas respectivas amostras 1A25, 1A50, 1A75 e 1A100, é esperado que ocorra a substituição do Fe^{3+} (0,064 nm) por Co^{2+} (0,074 nm) em decorrência da similaridade de raio iônico [73, 74]. A figura 5.2 mostra uma tendência de diminuição dos parâmetros a e c com o aumento da concentração de Co, essa diminuição também foi registrada nos trabalhos de Corral, H. J. e colaboradores [30] e Liu, Y. e colaboradores [8]. Repare que a variação dos parâmetros de rede estão dentro da segunda casa decimal e em torno dos valores característicos da hexaferrita de bário $a=0,588 \text{ nm}$ e $c=2,31 \text{ nm}$.

Uma outra técnica utilizada para a identificação estrutural qualitativa e semi quantitativa dos elementos químicos presentes em cada amostra foi a espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A tabela 5.2 mostra as proporções atômicas obtidas das medidas de EDS

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais obtidos através do refinamento Rietveld.

AMOSTRA	PARÂMETROS (nm)	D_m (nm)	% DE FASES
Pura	$a=0,5895$	67,70	Hex 100 %
	$c=2,3179$		
1A00	$a=0,5893$	63,94	Hex 97,7 %
	$c=2,3160$		Hem 2,3 %
1A25	$a=0,5873$	71,47	Hex 96,8 %
	$c=2,3068$		Hem 3,2 %
1A50	$a=0,5884$	71,10	Hex 92,4 %
	$c=2,3123$		Hem 3,6 %
			Mag 4,0 %
1A75	$a=0,5868$	59,97	Hex 84,6 %
	$c=2,3040$		Hem 0,4 %
			Mag 13,0 %
1A100	$a=0,5876$	58,24	Hex 70,9 %
	$c=2,3087$		Hem 4,0 %
			Mag 25,1 %

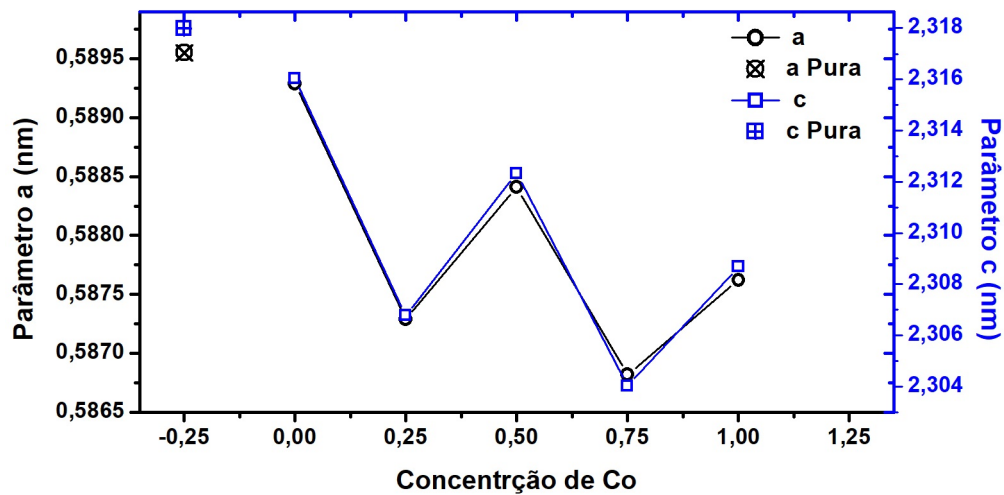


Figura 5.2: Parâmetros de rede a e c em função da concentração de cobalto. Os símbolos $\otimes$ e $\boxplus$ representam, os parâmetros a e c da amostra pura, respectivamente.

realizadas em cada amostra. Observe que os dados abaixo estão de acordo com o esperado para as proporções pretendidas, indicando que as medidas estequiométricas realizadas na preparação foram satisfatórias.

Tabela 5.2: Proporção atômica das amostras obtidas através de medidas EDS.

AMOSTRA	FÓRMULA	Ba	Fe	La	Co
Pura	BaFe ₁₂ O ₁₉	1,13	12,13	-	-
1A00	Ba _{0,7} La _{0,3} Fe ₁₂ O ₁₉	0,66	12,08	0,26	-
1A25	Ba _{0,7} La _{0,3} Fe _{11,75} Co _{0,25} O ₁₉	-	-	-	-
1A50	Ba _{0,7} La _{0,3} Fe _{11,50} Co _{0,50} O ₁₉	0,66	11,26	0,38	0,42
1A75	Ba _{0,7} La _{0,3} Fe _{11,25} Co _{0,75} O ₁₉	0,63	10,19	0,31	0,57
1A100	Ba _{0,7} La _{0,3} Fe _{11,00} Co _{1,00} O ₁₉	0,57	11,6	0,23	0,86

5.1.2 Análise morfológica

Para análise morfológica das partículas foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras.

As figuras 5.3 (a) e (b) mostram duas imagens MEV da amostra pura. Verificamos que as partículas apresentam regularidade em sua morfologia, com formato de nanobastonetes agregados de diâmetro e comprimento médios, respectivamente iguais a 69,5 nm e 194,0 nm. Além das partículas na forma de bastonetes também há partículas de formato irregular e tamanhos diversos. As figuras 5.4 (c) e (d) exibem, respectivamente, as distribuições dos diâmetros e comprimentos das partículas com formato de nanobastonetes, calculados para a amostra pura.

Essa morfologia de partícula de hexaferrita de bário em formato de nano bastonetes com diâmetro e comprimento médios, respectivamente iguais a 60 nm e 300 nm, e com magnetização de saturação de 57,5 emu/g e coercividade de 5340 Oe, inferiores ao de nossa amostra pura, foi obtida por Mu, G. e colaboradores [27] através da técnica sol-gel, usando micro esferas de polimetil-metacrilato como *template*. Lima, A. C. relata [39] que em uma síntese de hexaferrita de bário, via método de Pechini, com tratamento térmico de duração de 4h, verificou uma morfologia de partícula de formato de nanoplaquetas com diâmetro variável, além de partículas com formato de nanobastonetes com comprimento e diâmetro, 470 nm e 90 nm, respectivamente, e com magnetização de saturação de 51 emu/g e coercividade de 4,8 kOe.

A respeito de uma análise visual e das distribuições de tamanho, as dopagens com os elementos lantânio e cobalto influenciaram no comprimento e diâmetro média das partículas. A figura 5.4 mostra imagens MEV da amostra 1A00, dopada apenas com lantânio. Constatamos que tanto nas imagens quanto nas distribuições de diâmetro e comprimento, a adição de La³⁺ causou uma redução no tamanho das partículas, além de ampliar as faixas de distribuições de diâmetro e comprimento. Essa redução no tamanho das partículas vem acompanhada de uma redução nos parâmetros de rede, conforme também registrado por Li, J. e colaboradores [2]. Essa diminuição também foi verificada nos tamanhos médios de partículas obtidos através do refinamento Rietveld dos difratogramas de DRX, conforme verificado na tabela 5.1. A figura 5.4 (b) exibe uma região da amostra com partículas de formato irregular e tamanhos muito diversos.

A figura 5.5 exibe imagens MEV das demais amostras desta série. Nas imagens

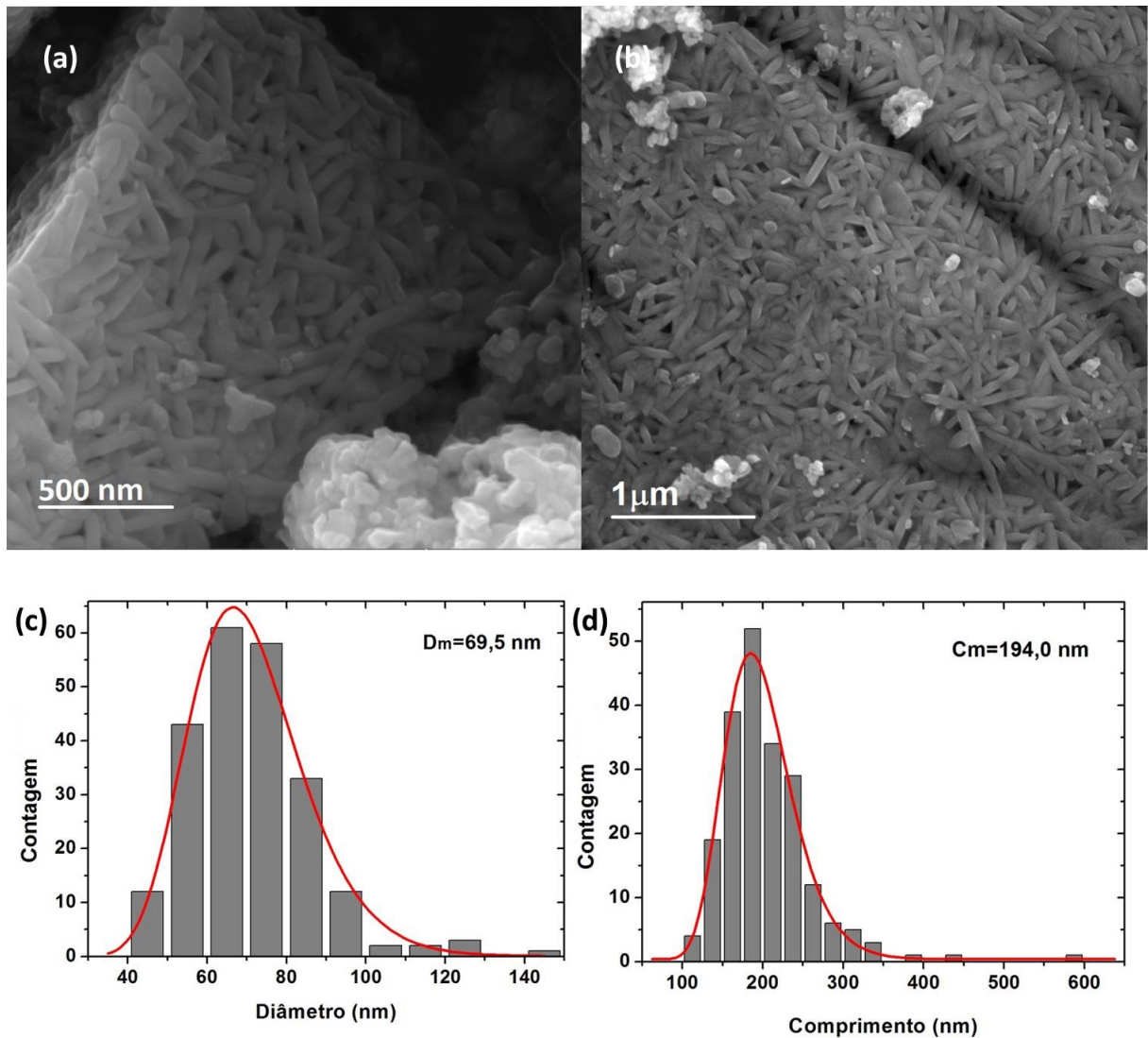


Figura 5.3: As figuras (a) e (b) são imagens MEV da amostra pura, enquanto as figuras (c) e (d) são respectivamente imagens da distribuição de diâmetro e comprimento das partículas.

(a), (b), (c) e (d) podemos notar a permanência do formato de nano bastonetes agregados, mesmo nas amostras com alta concentração de cobalto (1A75 e 1A100), porém com um visível aumento do achatamento das partículas com o incremento da dopagem de Co^{2+} . Nessas imagens podemos observar partículas de formato não definido atribuídas a presença das fases secundárias de hematita e maghemita.

Na figura 5.6 temos as distribuições de diâmetro e comprimento das amostras 1A25, 1A50 e 1A75, podemos verificar a partir desses resultados uma baixa variação dos valores de D_m e C_m em relação a concentração de Co. Essa baixa influência da concentração de cobalto sobre o tamanho de partícula era esperado, em decorrência da similaridade de raios iônicos existente entre Fe^{3+} e Co^{2+} .

Esses valores de tamanho de partícula obtidos são muito menores do que o tamanho crítico de 460 nm reportado por Rezlescu, L. e colaboradores [75], para partículas de hexaferrita de bário no regime de monodomínio.

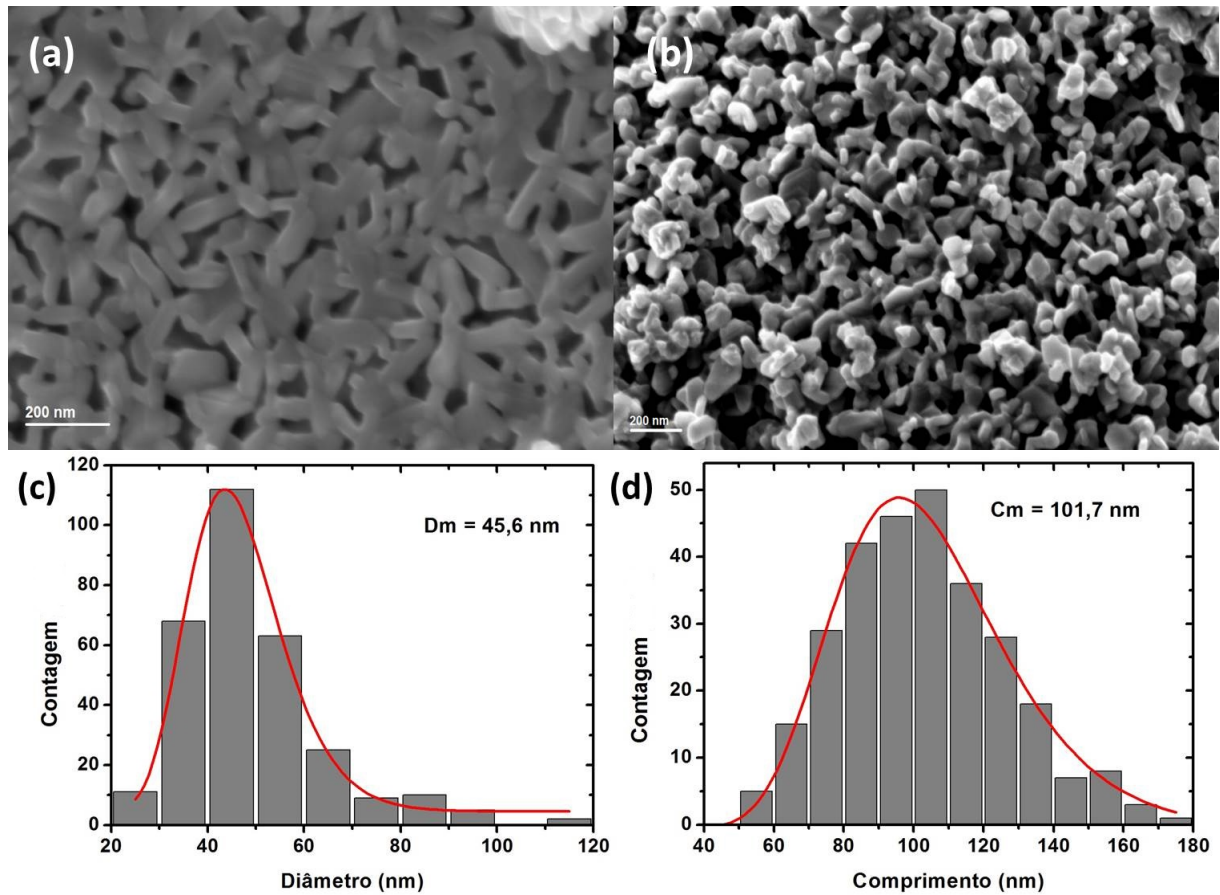


Figura 5.4: As figuras (a) e (b) são imagens MEV da amostra 1A00 (dopadas apenas com lantânio), enquanto as figuras (c) e (d) são respectivamente imagens da distribuição de diâmetro e comprimento das partículas.

5.1.3 Curvas $M \times H$

As curvas de histerese magnética medidas em temperatura ambiente 300 K e em baixa temperatura 5 K, apresentam um comportamento de material magnético duro com alta coercividade, como mostrado na figura 5.7. As curvas realizadas em temperatura ambiente não atingiram completamente a saturação, portanto fizemos uso da Lei de Aproximação a Saturação descrita na seção 2.5, para obtermos os valores da magnetização de saturação. Dados extraídos dos gráficos da figura 5.7 (a) e (b) mostram que tanto a magnetização de saturação (M_s) quanto coercividade (H_c) sofreram influência do conteúdo dopante, variando entre 62,97 – 66,27 emu/g e 4063,1 - 5918,6 Oe para medidas em 300 K, e entre 84,30 – 90,25 emu/g e 4825,0 - 6499,8 Oe para medidas em 5 K.

Todos os principais parâmetros magnéticos: magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercitivo (H_c) e razão M_r/M_s , obtidos a partir das curvas de histerese magnética de cada amostra, das medidas em 300 K e 5 K, são exibidos na tabela 5.3.

Para uma melhor análise do comportamento dos parâmetros, M_s , H_c , M_r e M_r/M_s em função da concentração de cobalto, veja a figura 5.8, onde o símbolo $\odot$ representa os dados da amostra pura. Todas as demais amostras são dopadas com 0,3 de lantânio

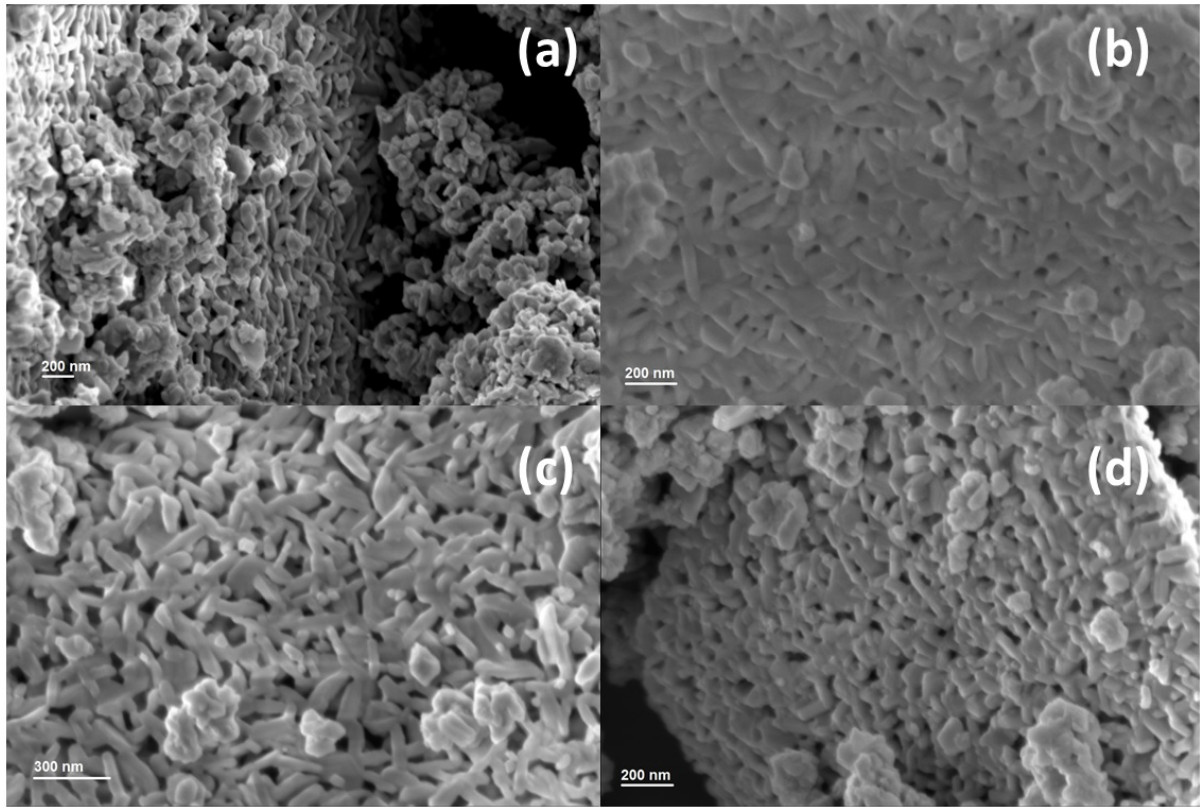


Figura 5.5: As figuras (a), (b), (c) e (d) são as respectivas imagens MEV das amostras 1A25, 1A50, 1A75 e 1A100.

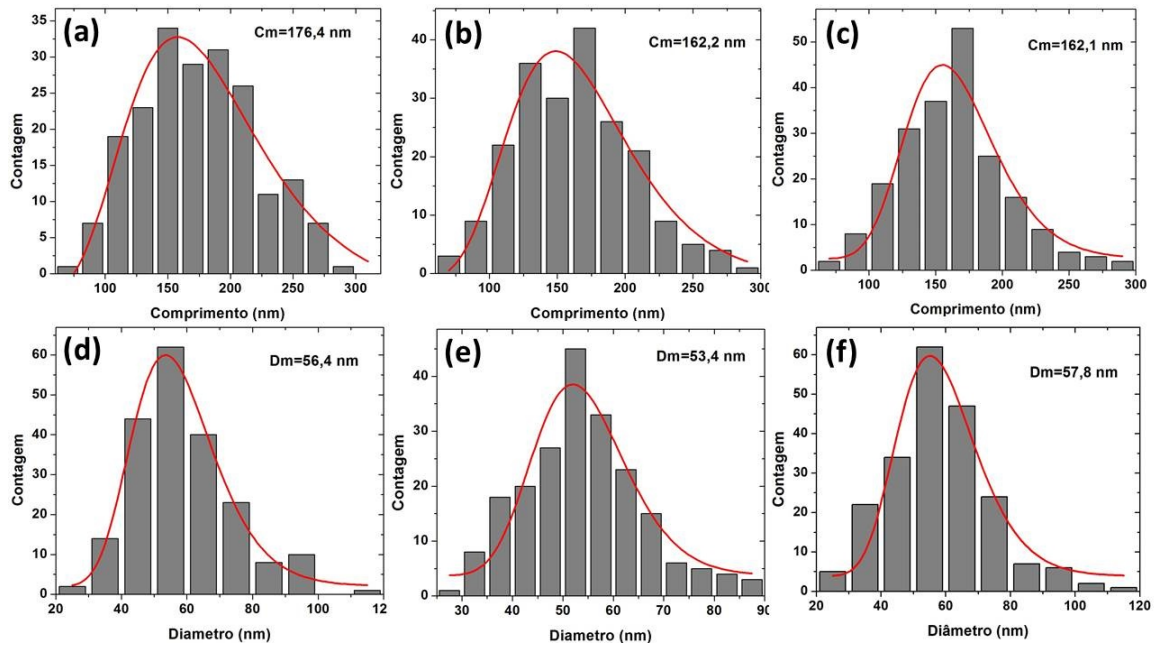


Figura 5.6: As figuras (a) e (d), (b) e (e), e por sua vez (c) e (f), são respectivamente os valores médios do comprimento e diâmetro das amostra 1A25, 1A50 e 1A75.

(La^{3+}) e cobalto (Co^{2+}) com concentração variada $0,0 \leq x \leq 1,0$.

Na amostra 1A00, dopada apenas $0,3 \text{ La}^{3+}$, houve um aumento de M_s e uma diminuição de H_c em relação a amostra pura, mostrando que a dopagem com La^{3+} alterou suas

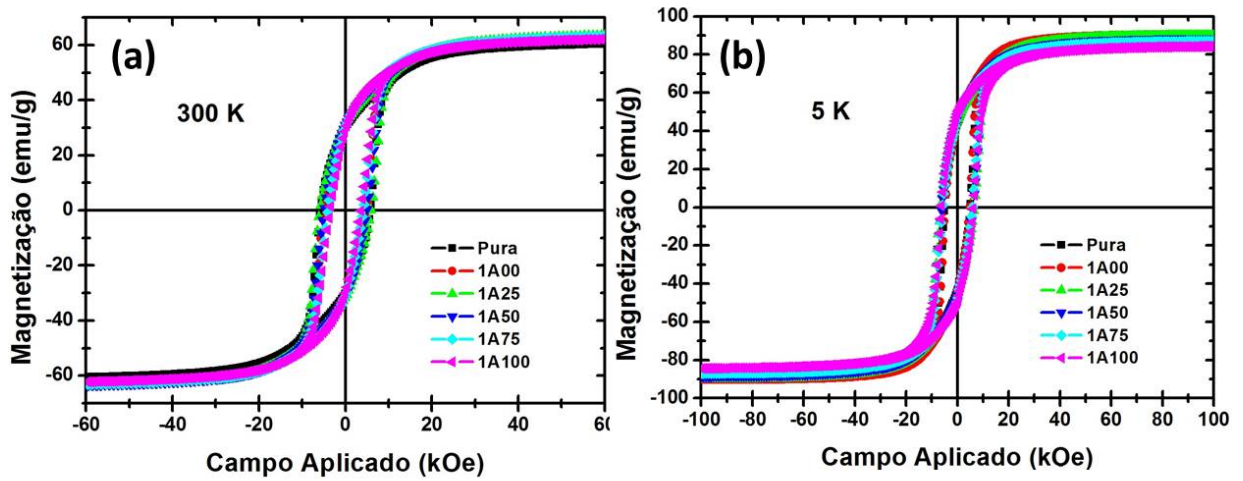


Figura 5.7: (a) as curvas de histerese medida em temperatura ambiente 300 K e (b) corresponde as curvas de histerese medida em 5 K.

Tabela 5.3: Parâmetros magnéticas extraídas das curvas $M \times H$ das amostras medidas em 300 K e 5 K.

300 K				
AMOSTRA	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r/M_s
Pura	62,97	30,05	5786,5	0,48
1A00	65,61	31,24	5030,3	0,48
1A25	66,27	31,55	5918,6	0,48
1A50	65,68	31,13	4925,5	0,47
1A75	65,64	30,82	4063,1	0,48
1A100	64,37	29,67	3536,4	0,46

5 K				
AMOSTRA	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r/M_s
Pura	87,17	44,13	5033,2	0,51
1A00	90,25	45,49	4825,0	0,50
1A25	89,97	45,75	6499,8	0,51
1A50	88,26	46,87	6071,8	0,53
1A75	86,86	48,67	5876,4	0,56
1A100	84,30	49,46	6245,6	0,59

propriedades magnéticas. A diminuição de H_c está relacionada com a elevada quantidade de La^{3+} , uma vez que a coercividade da hexaferrita de bário tende a diminuir quando a concentração de lantânio supera 0,20, conforme relatado por Liu, X. e colaboradores [3]. Por outro lado, o aumento considerável na magnetização de saturação, pode ser atribuído ao fato da substituição de um íon La^{3+} por um íon Ba^{2+} , na estrutura da BaM, está associada a mudança do estado de oxidação de um íon de ferro, alterando de Fe^{3+} para Fe^{2+} , no sítio $2a$ ou $4f_2$ [3, 7]. Como o momento magnético $\mu(\text{Fe}^{2+}) < \mu(\text{Fe}^{3+})$, então com base na teoria do ferrimagnetismo das hexaferritas tipo M, esta mudança no número de valência do íon de ferro deve correr no sítio $4f_2$, produzindo como consequência, um aumento no momento magnético líquido da estrutura, e portanto justificando o aumento de

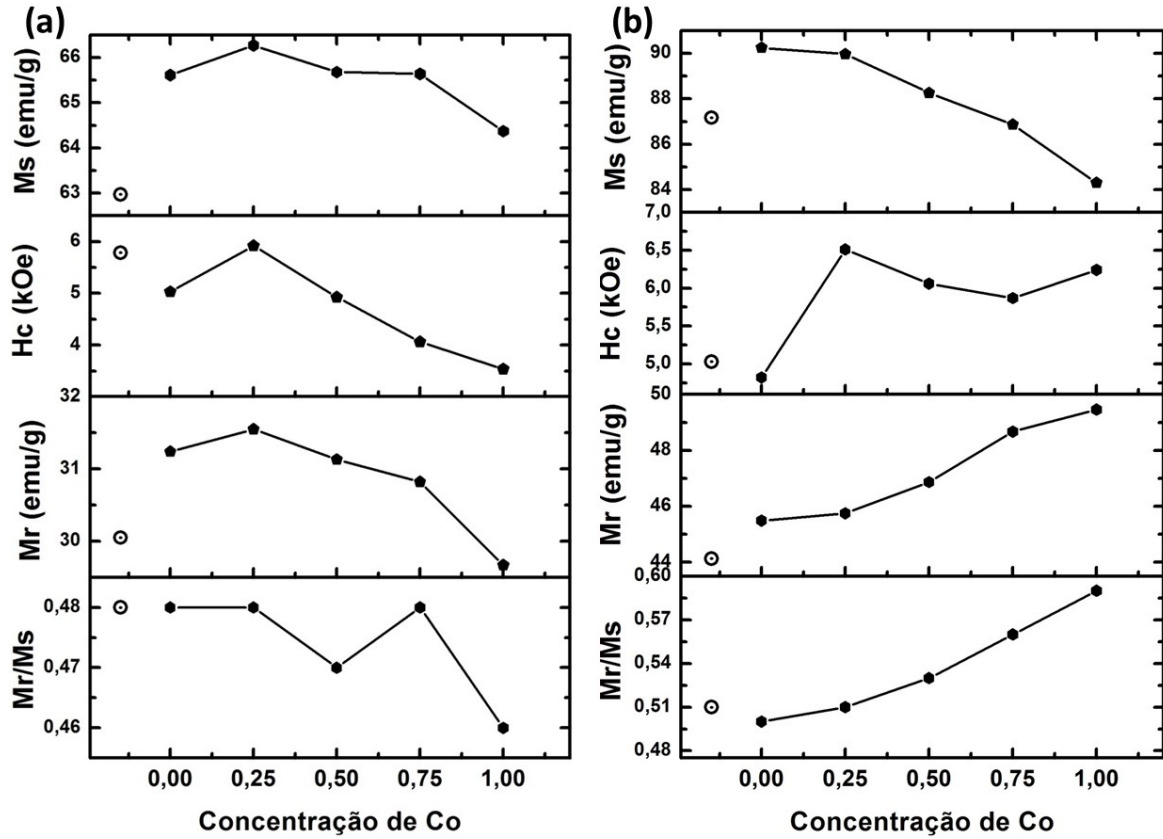


Figura 5.8: Comportamento dos parâmetros magnéticos em função da concentração de cobalto das amostra medias em (a) 300 K e (b) 5 K. O símbolo $\odot$ representa os dados da amostra pura

M_s da amostra 1A00 em relação a pura. No entanto, esse aumento também poderia ser observado, se essa mudando no estado de oxidação ocorresse com o íon de ferro localizado no sítio de $4f_1$, pois esse também é um sítio de *spin* para baixo.

No sistema $\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, quando $x = 0,25$ de Co^{2+} , as medidas em temperatura ambiente alcançam os maiores valores de magnetização de saturação e coercividade, 66,27 emu/g e 5918,6 Oe, respectivamente. Esses valores são superiores aos valores máximos obtidos por Liu, Y. e colaboradores [8], 64,0 emu/g e 5573,2 Oe, para a seguinte dopagem $\text{Ba}_{0,85}\text{La}_{0,15}\text{Fe}_{11,85}\text{Co}_{0,15}\text{O}_{19}$, obtida pelo o método de coprecipitação/sal fundido. Portanto registramos uma melhora de 2,27 emu/g na magnetização de saturação e 345,4 Oe na coercividade, o que demonstra uma melhora nos valores dessas propriedades físicas em relação aos resultados apresentas pela literatura.

No entanto para valores de $x > 0,25$ é observado um decréscimo tanto de M_s quanto H_c , isso possivelmente está ligado a substituição do íons Fe^{3+} por Co^{2+} . Essa permuta de íons contribui negativamente sobre a magnetização da estrutura, uma vez que enfraquece as interações de supertroca entre os íons magnéticos presentes nos sítios octaedral e tetraedral [2]. Esse enfraquecimento na interação de supertroca, com a substituição de Fe^{3+} por Co^{2+} , é devido ao fato do íon Co^{2+} possuir momento magnético inferior ao íon de Fe^{3+} [76]. Outro fator que também contribui para a diminuição das propriedades magnéticas é o aumento da presença de impurezas, conforme relatado por Liu, X. e colaboradores [3]

e Liu, Y. e colaboradores [8].

As medidas realizadas em 5 K, devido o fraco efeito térmico decorrente da baixa temperatura, apresentam valores de M_s , H_c , M_r e M_r/M_s superiores aos das medidas realizadas em 300 K, conforme podem ser verificados na tabela 5.3. A figura 5.8 (b) mostra o comportamentos dos parâmetros magnéticos em função da concentração de Co, em 5 K. Observe que apesar da diferença de valores, os comportamentos de M_s e H_c são semelhantes ao observado em temperatura ambiente, mostrado em 5.8 (a).

5.1.4 Curvas de Magnetização Inicial

A figura 5.9 (a) mostra as curvas de magnetização inicial de nossas amostras, medidas em temperatura ambiente. Observe que a magnetização de nossas amostras aumenta lentamente em baixos campos, seguido por rápido aumento em altos campos.

A curva de magnetização inicial nos diz muito sobre a configuração de domínios magnéticos estabelecida em uma determinada amostra. A figura 5.9 (b) retirada do trabalho de Bsoul, I. e colaboradores, referência [24], apresenta duas curvas de magnetização inicial de amostras, de hexaferrita de bário pura, em regimes de monodomínio (curva contínua) e multidomínio (curva pontilhada). Observe a similaridade das curvas da figura 5.9 (a) com a curva contínuo da figura 5.9 (b). Essa diferença no comportamento da curva de magnetização inicial é decorrente do fato de que quando um campo magnético é aplicado em uma amostra sem memória magnética, ocorre inicialmente uma rotação na magnetização das partículas de domínio único, seguido da superação da barreira imposta pela anisotropia. Mas, no caso de partículas multidomínio, que em geral são maiores que as monodomínio, esta reorientação da magnetização acontece primeiro com o movimento das paredes de domínios, uma vez que a reorientação da magnetização de uma partícula multidomínio inteira é mais difícil do que mover suas paredes de domínio, resultando em um formato da curva apresentado.

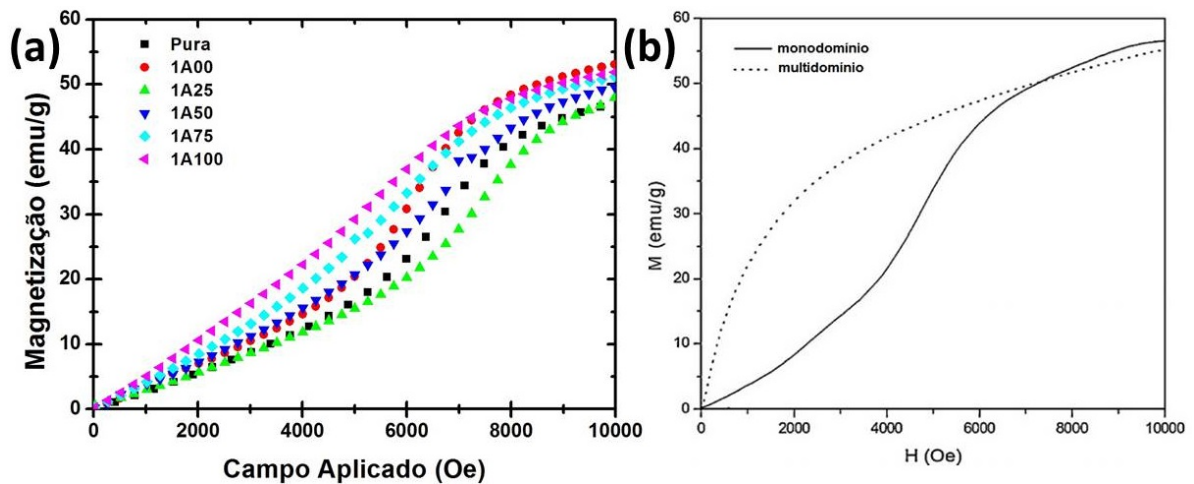


Figura 5.9: A figura (a) curvas de magnetização inicial das amostras da série $\alpha=0,1$. A figura (b) é uma imagem adaptada da referência [24].

5.1.5 Curvas M x T e o Efeito Hopkinson

O estudo da dependência da magnetização com a temperatura, foi realizado sob a aplicação de um campo magnético constante de 200 Oe, para determinar a temperatura de Curie. A figura 5.10 mostra as curvas M x T para todas as amostras analisadas nesta primeira série. O formato das curvas ilustra uma característica peculiar, um aumento repentino na magnetização nas proximidades da temperatura de Curie (T_c) [20], esse fenômeno, como já discutido na seção 3.3, estar associado ao chamado efeito Hopkinson [22, 23].

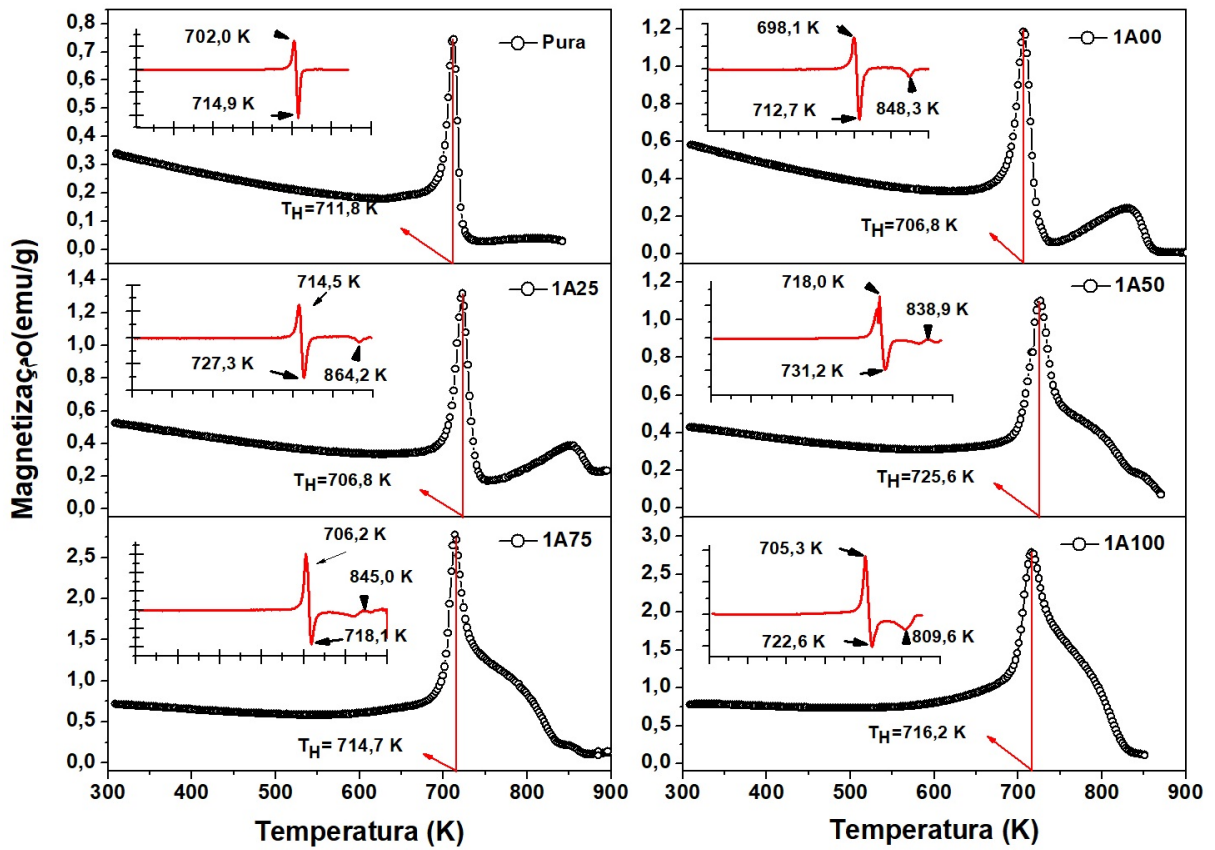


Figura 5.10: Curvas M x T para todas as amostras. Os *insets* em cada gráfico exibem a derivada de sua respectiva curva.

Como nosso sistema é constituído de partículas monodomínio, de anisotropia uniaxial e orientadas aleatoriamente, de maneira a serem descritas como partículas magneticamente estáveis seguindo o modelo de Stoner-Wohlfarth. A magnetização em função da temperatura para um campo aplicado constante, é descrita pelo modelo de Stoner-Wohlfarth, dada por (ver seção 3.3):

$$M_{SW}(T) = \frac{2}{3} p \frac{M_s(T)}{H_a(T)} H \quad (5.1)$$

Sendo $H_a(T)$ o campo de anisotropia apresentado na seção 2.4, expresso por:

$$H_a(T) = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s}. \quad (5.2)$$

Substituindo a equação 5.2 em 5.1, obtemos:

$$M_{SW}(T) = \frac{1}{3} p \mu_0 \frac{M_s^2(T)}{K_1} H. \quad (5.3)$$

Para o campo aplicado H constante, a magnetização dada pela equação 5.3 será:

$$M_{SW}(T) \propto \frac{M_s^2(T)}{K_1}. \quad (5.4)$$

onde a constante de anisotropia também é dependente da temperatura, $K_1 = K_1(T)$.

Em uma medida $M \times T$, realizada sob aplicação de um campo aplicado constante, existem duas principais causas que podem mudar a magnetização da amostra e resultar no efeito Hopkinson. A primeira é o (i) decréscimo de M_s com o aumento da temperatura, isto traz como consequência, a diminuição de $M_{SW}(T)$ e, ao mesmo tempo isso leva a uma (ii) redução na anisotropia magnetocristalina, representada por $K_1(T)$. A redução de K_1 acarreta em um aumento na susceptibilidade magnética, que conduz uma reorientação dos momentos magnéticos das partículas ao longo campo externo H [22, 23], de maneira que este segundo efeito tende a aumentar $M_{SW}(T)$. A competição entre esses dois efeitos resulta em um máximo na magnetização em uma temperatura onde este segundo efeito é dominante, produzindo o efeito Hopkinson.

Os *insets* de cada gráfico da figura 5.10 mostram as derivadas das curvas $M \times T$ de cada amostra. Nestas derivadas é possível notar duas transições. A primeira ocorre na temperatura em que a magnetização começa a aumentar, e podemos atribuí-la ao efeito Hopkinson T_h ; já a segunda corresponde a transição de Curie T_c . Note também na figura 5.10 que as medidas $M \times T$ para as amostras dopadas apresentam também um pico na magnetização em temperaturas em torno de 850 K que está associada a temperatura de Curie da maghemita [77]. A temperatura de Curie da hematita ($T_c \sim 950$ K) não pode ser observada, pois está fora do intervalo de medida.

A tabela 5.4 mostra as variações das temperaturas T_h , T_H e T_c com o incremento da concentração de cobalto, onde T_h é a temperatura onde o segundo efeito (ii) é dominante; T_H é a temperatura do pico e T_c é a temperatura de ocorrência da transição de Curie. As pequenas variações registradas nessas temperaturas podem ser atribuídas as alterações nas interação de supertroca, devido as elementos dopantes [78].

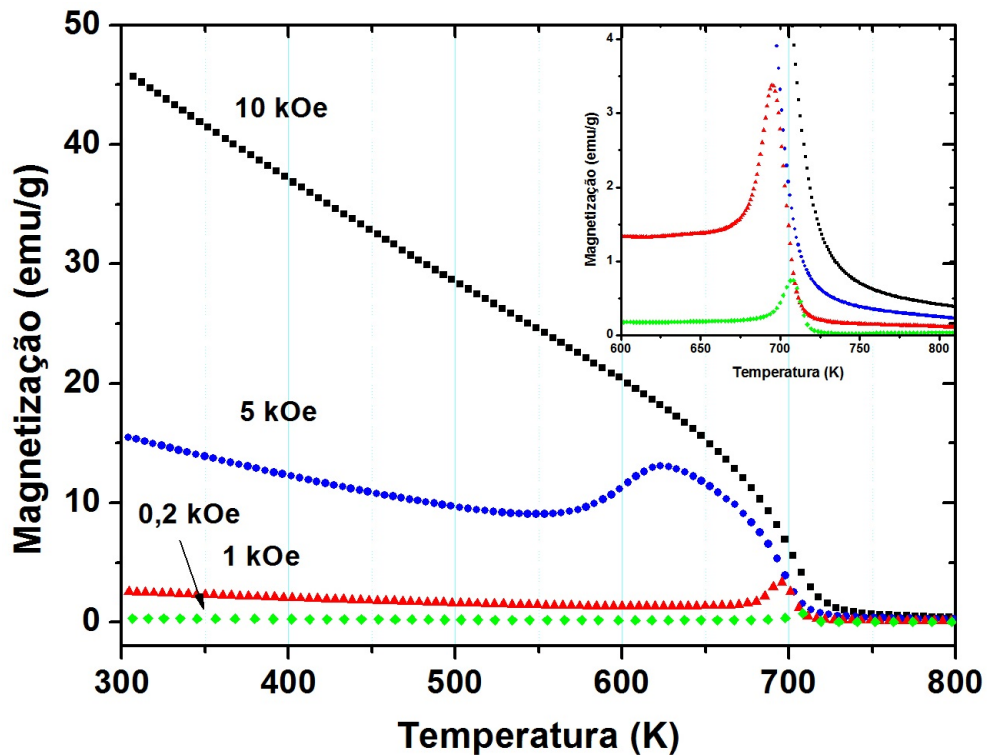
A figura 5.11 mostra as curvas $M \times T$ da amostra pura medida sob aplicação de diferentes campos. A curva laranja (e símbolos $\blacklozenge$) corresponde a medida realizada sob ação de campo de 200 Oe, observe que o pico de Hopkinson, localizado em 711,8 K, possui uma intensidade de aproximadamente 4,2 vezes maior em relação valor mínimo de magnetização atingido antes da temperatura da ocorrência do efeito. A curva vermelha

Tabela 5.4: Temperaturas T_h , T_H e T_c , referentes a cada amostra.

AMOSTRA	T_h	T_H	T_c
Pura	702,0	711,8	714,9
1A00	698,1	706,8	712,7
1A25	714,5	723,6	727,3
1A50	718,0	725,6	731,2
1A75	706,2	714,7	718,1
1A100	705,3	716,2	722,6

(▲) descreve na medida executada em 1.000 Oe, o pico de Hopkinson desta curva ocorreu em uma temperatura menor, 695 K, além de ter sofrido um alargamento, sua intensidade somente aumentou 1,8 vezes em relação ao mínimo. A curva azul (●) exibe a medida realizada sob campo de 5.000 Oe, o máximo de magnetização nesta curva ocorreu em 623 K, seu alargamento é visivelmente maior que o anterior e, sua amplitude aumentou 1,4 vezes em relação ao mínimo. A medida realizada em 10.000 Oe, exposta pela curva preta (■), não apresenta efeito de Hopkinson, sua magnetização decresce monotonicamente até desaparecer na temperatura de Curie.

Essa variação de comportamento, em relação ao campo aplicado, é consequência da dependência da magnetização com o campo aplicado, expresso através da equação 5.1. O aumento da intensidade do campo H , reduz tanto a temperatura onde ocorre este efeito quanto sua intensidade relativa.

Figura 5.11: Curvas $M \times T$ medidas sob aplicação de diferentes campos externos.

5.1.6 Espectroscopia Mössbauer

A hexaferrita de bário possui uma estrutura hexagonal de bastante complexidade, contendo íons magnéticos de ferro (Fe^{3+}) distribuídos em cinco sítios cristalinos conforme descrito na tabela 5.5. Os íons Fe^{3+} presentes nos diferentes sítios contribuem de maneira distinta para as propriedades magnéticas da hexaferrita [29].

Tabela 5.5: Distribuição dos íons de Fe^{3+} em uma célula unitária de hexaferrita de bário.

Sítio	Simetria	Ocupação	Convenção de Spin
12k	Octaedral	12	Up
4f₁	Tetraedral	4	Down
4f₂	Octaedral	4	Down
2a	Octaedral	2	Up
2b	Trigonal bipiramidal	2	Up

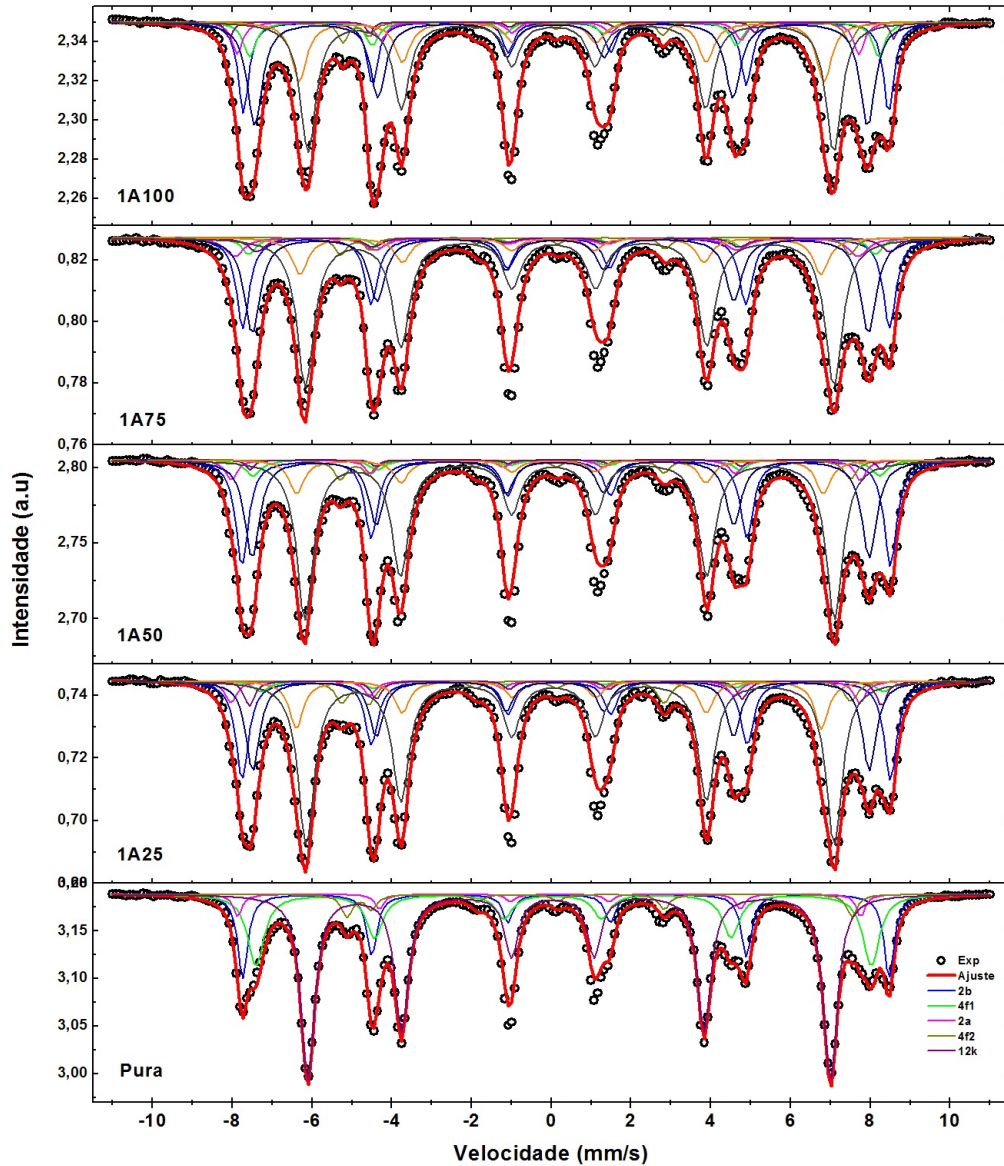


Figura 5.12: Espectros mössbauer das amostras.

A figura 5.12 apresenta os espectros mössbauer para todas as amostras, exceto a dopada apenas com lantânio (1A00), medidos em 300 K. O espectro mössbauer da amostra pura foi adequadamente ajustado com os cinco sextetos das componentes dos cinco sítios cristalinos de Fe^{3+} presentes na hexaferrita de bário. Nos demais espectros, para manter uma coerência com os resultados apresentados pela difratometria de raios X (subseção 5.1.1), foram introduzidos, além das componentes da hexaferrita, uma componente referente a presença da fase da hematita (Hem) e duas componentes da fase da meghemita (Mag), conforme é apresentado na tabela 5.6. Os sextetos correspondem aos cinco sítios cristalinos da BaM, indicando que em todas as amostras há um ordenamento magnético em temperatura ambiente.

As propriedades magnéticas das hexaferritas de bário, tipo M, podem ser modificadas com substituições parciais de íons di-, tri- e tetravalentes para ocupar os estados de *spin* para baixo, nos sítios $4f_1$ e $4f_2$. No caso das substituições do Fe por Zn-Ti e Ru-Ti foi observado na literatura um fraco aumento na magnetização de saturação para uma pequena substituição ($\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, $x < 0,3$) e ($\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{Ru}_x\text{Ti}_x$, $x < 0,3$) [79, 80].

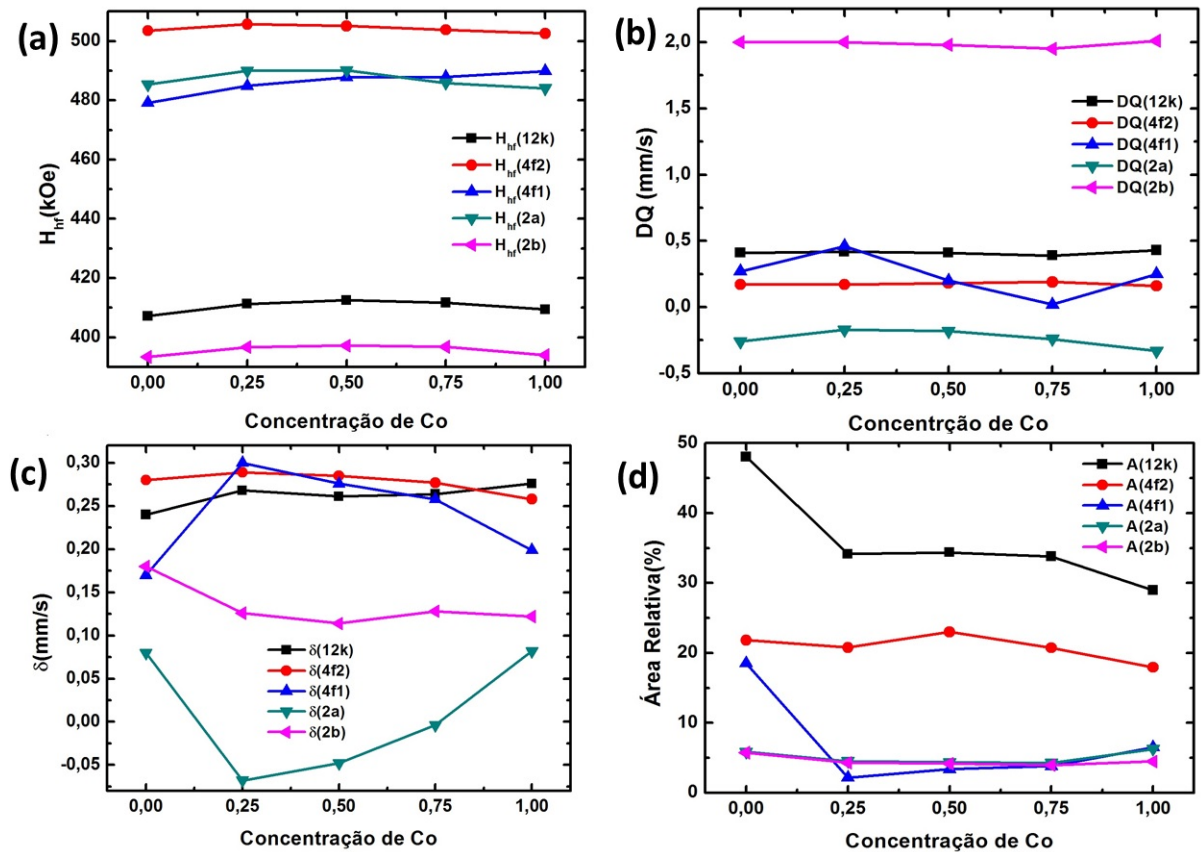


Figura 5.13: Parâmetros mössbauer dos sítios da fase da hexaferrita em função da concentração de cobalto. (a) Campo magnético hiperfino (H_{hf}), (b) Desdobramento Quadrupolar (ΔQ), (c) Deslocamento Isomérico (δ), e (d) Percentual das áreas relativa.

A figura 5.13 apresenta os parâmetros mössbauer em função da concentração de cobalto, para todas as amostras analisadas. Em (a) temos o campo magnético hiperfino

Tabela 5.6: Parâmetros hiperfinos obtidos do refinamento dos espectros mössbauer.

AMOSTRA	SÍTIO	H_{hf} (kOe)	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	A(%)
Pura	12k	407,2	0,41	0,24	48,05
	4f ₂	503,5	0,17	0,28	21,83
	4f ₁	479,2	0,27	0,17	18,51
	2a	485,4	-0,26	0,08	5,87
	2b	393,4	2,00	0,18	5,74
1A25	12k	411,3	0,42	0,268	34,16
	4f ₂	505,7	0,17	0,289	20,78
	4f ₁	484,9	0,46	0,300	2,18
	2a	490,0	-0,17	-0,068	4,54
	2b	396,7	2,00	0,126	4,31
Hem		492,1	0,15	0,276	
1A50	12k	412,5	0,41	0,261	34,37
	4f ₂	505,1	0,18	0,285	23,02
	4f ₁	487,8	0,20	0,276	3,39
	2a	490,1	-0,18	-0,048	4,40
	2b	397,2	1,98	0,114	4,18
Hem		491,6	0,18	0,269	
Mag 1		410,4	0,16	0,136	
Mag 2		480,5	0,14	0,164	
1A75	12k	411,7	0,39	0,264	33,81
	4f ₂	503,8	0,19	0,277	20,73
	4f ₁	487,9	0,02	0,258	3,81
	2a	485,9	-0,24	-0,004	4,28
	2b	396,8	1,95	0,128	3,99
Hem		492,8	0,42	0,334	
Mag 1		405,8	0,18	0,139	
Mag 2		479,8	0,12	0,164	
1A100	12k	409,4	0,43	0,276	28,96
	4f ₂	502,6	0,16	0,286	17,94
	4f ₁	489,9	0,25	0,199	6,51
	2a	484,1	-0,33	0,082	6,27
	2b	394,7	2,01	0,122	4,50
Hem		517,9	-0,01	0,268	
Mag 1		408,9	0,18	0,169	
Mag 2		477,2	0,14	0,177	

(H_{hf}), em (b) o desdobramento quadrupolar (ΔQ), (c) o deslocamento isomérico (δ) e (d) as intensidades das áreas relativas dos sítios 12k, 2a, 2b, 4f₁ e 4f₂. Em todos os gráficos da figura 5.13, os dados referentes a concentração de cobalto 0,00 são os da amostra pura, e os demais são das amostras dopadas com lantânio e cobalto. Esses parâmetros nos fornecem informações microscópicas sobre as mudanças que ocorrem no arranjo da estrutura.

As intensidades dos campos hiperfinos, apresentados na tabela 5.6 seguem a re-

lação $H_{hf}(4f_2) > H_{hf}(2a) > H_{hf}(4f_1) > H_{hf}(12k) > H_{hf}(2b)$, que está de acordo com o trabalho de Pereira e colaboradores [29]. Porém quando a concentração de cobalto é superior a 0,5, verifica-se uma alteração nas intensidades relativas H_{hf} , passando para $H_{hf}(4f_2) > H_{hf}(4f_1) > H_{hf}(2a) > H_{hf}(12k) > H_{hf}(2b)$, conforme a figura 5.13 (a), esta inversão ocorrida nas intensidades dos campos hiperfinos dos sítios $4f_1$ e $2a$ indica que para altas concentrações de cobalto a substituição de íons de Fe^{3+} por Co^{2+} levou a alterações nas interações de supertroca, resultando nesta nova sequência relativa.

A variação do desdobramento quadrupolar em função da concentração de cobalto, apresentado na figura 5.13 (b), mostra um alto valor para $\Delta Q(2b)$, que é devido a intensa quebra de simetria do ambiente bipiramidal gerando um alto gradiente de campo elétrico, conforme reportado por [29]. A variação do desdobramento quadrupolar observada no sítio $4f_1$, pode indicar uma possível ocupação de íons de Co^{2+} nesse sítio.

O valores referentes aos parâmetros de deslocamento isomérico (δ) dos sítios $12k$, $4f_1$ e $4f_2$, para todas as amostras e em todas as concentrações estão no intervalo de 0,17 - 0,30 mm/s, indicando que os íons de ferro presentes nesses sítios das hexaferritas estão no estado de oxidação Fe^{3+} e configuração *high spin*, com $S = \frac{5}{2}$.

Uma notável variação nos valores dos deslocamentos isoméricos para os sítios $4f_1$ e $2a$ são observados. Inicialmente é registrado um aumento do deslocamento isomérico no sítio $4f_1$ e uma diminuição no $2a$, para a concentração de cobalto de $x = 0,25$. Porém, a partir de $x > 0,25$ observamos uma contínua diminuição do δ no sítio $4f_1$ e um contínuo aumento no $2a$, mostrando uma preferência dos íons de Co^{2+} inicialmente pelo sítio $4f_1$, até $x = 0,25$, e posteriormente uma preferência pelo sítio $2a$.

Observe que os valores das áreas relativas dos sítios $12k$ e $4f_1$ diminuem com o aumento do nível de cobalto, isso implica em uma preferência dos íons Co^{2+} por esses sítios. A baixa intensidade das áreas relativas dos sítios $2a$ e $2b$ são justificadas pela reduzida quantidade desses sítios na estrutura da hexaferrita.

5.2 Hexaferritas $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Nesta seção serão apresentados os resultados da segunda série de amostras de hexaferritas de bário dopadas, com $\alpha = 0,1$ e $x = 0,25$ e $0,50$.

Através de pesquisas na literatura, constatamos com base em [3, 34, 44], que a concentração de lantânio que otimiza as propriedades magnéticas, tais como a magnetização de saturação e coercividade para a BaM varia entre 0,1 - 0,15. Portanto para esta série fixamos a concentração em 0,1 e variamos o nível de dopagem com cobalto.

5.2.1 Difração de Raios X

As amostras foram sintetizadas por meio do mesmo processo de síntese já descrito na seção 4.2, seguindo a técnica de Reação por Coordenação Iônica em matriz de quitosana, discutida na seção 4.3.

Os difratogramas de raio X das amostras com diferentes níveis de cobalto, que compõem a série 2, mais o difratograma da amostra pura, são mostrados na figura 5.14. Os padrões de difração das amostras 2A25 e 2A50 mostram claramente a formação da fase única da hexaferrita de Ba pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ (60984-ICSD). A tabela 5.7 apresenta os dados do refinamento Rietveld realizado através do software

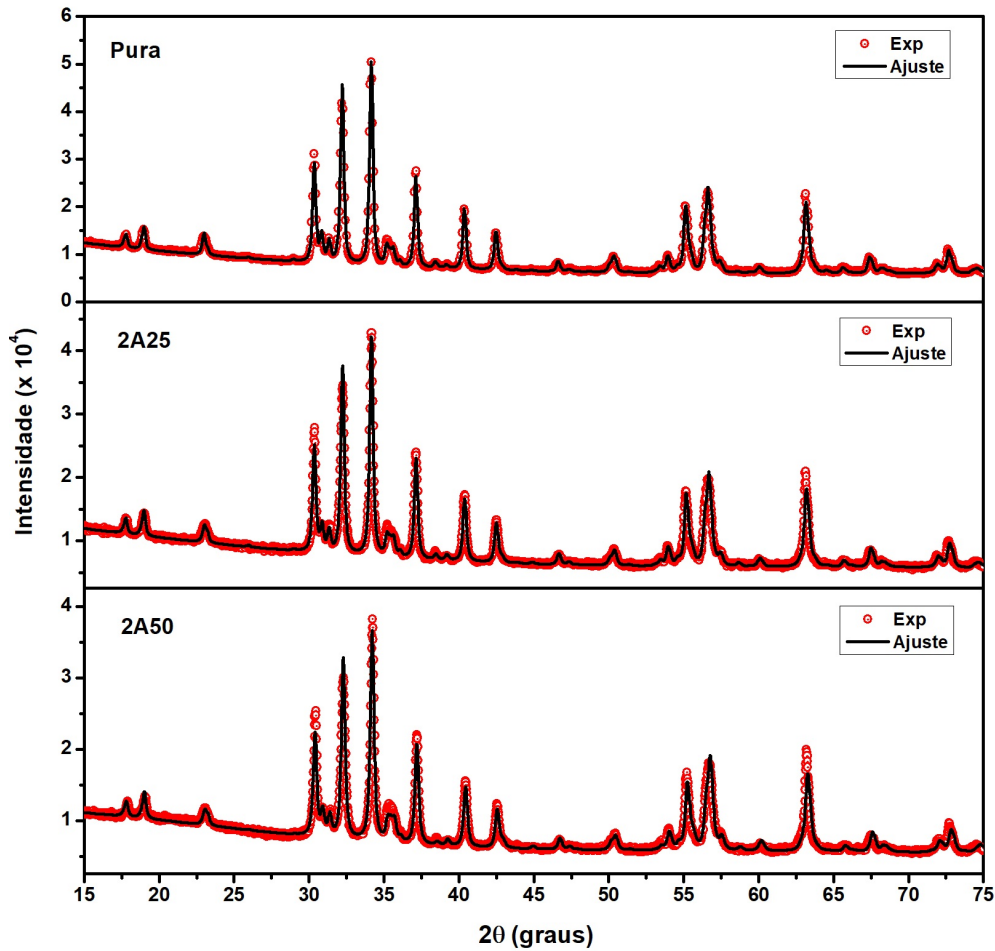


Figura 5.14: Difratogramas de raios X da amostra pura e amostras 2A25 e 2A50.

MAUD. Observe que houve uma diminuição dos parâmetros de rede a e c com a dopagem de La e Co, essa diminuição é principalmente atribuída as diferenças entre os raios iônicos dos elementos dopantes e elementos substituídos Ba^{2+} (0,135 nm), La^{3+} (0,106), Fe^{3+} (0,064 nm), Co^{2+} (0,074 nm) e é frequentemente reportada na literatura [2, 34, 73, 74]. A ocupação de íons com raios menores fazem a estrutura contrair, resultado em tamanhos de partículas inferiores ao da amostra pura. A variação dos parâmetros estruturais a , c e do diâmetro médio D_m , juntamente com a formação da fase única do tipo BaM, demonstram que a substituição dos cátions de La^{3+} e Co^{2+} na estrutura da hexaferrita de bário foi bem sucedida.

Tabela 5.7: Parâmetros obtidos através do refinamento Rietveld.

AMOSTRA	PARÂMETROS (Å)	D_m (nm)
Pura	a=5,8955	67,69
	c=23,1799	
2A25	a=5,8811	61,60
	c=23,1458	
2A50	a=5,8745	55,47
	c=23,1157	

5.2.2 Curvas M x H

A figura 5.15 (a) mostra as curvas de histerese magnética das medidas em temperatura ambiente 300 K, referentes as amostras da segunda série. O formato das curvas refletem um comportamento de um material magnético duro com alta coercividade. Como as curvas não alcançaram a saturação magnética, então o valor de M_s foi encontrado através da Lei da Aproximação a Saturação descrita na seção 2.5. A imagem da figura 5.15 (b) exibe as curvas de magnetização inicial medidas até 10.000 Oe, o formato dessas curvas ilustram a típica evolução da magnetização de partículas monodomínio [24]. A tabela 5.2.2 apresenta os valores obtidos dos parâmetros magnéticos extraídos das medidas M x H.

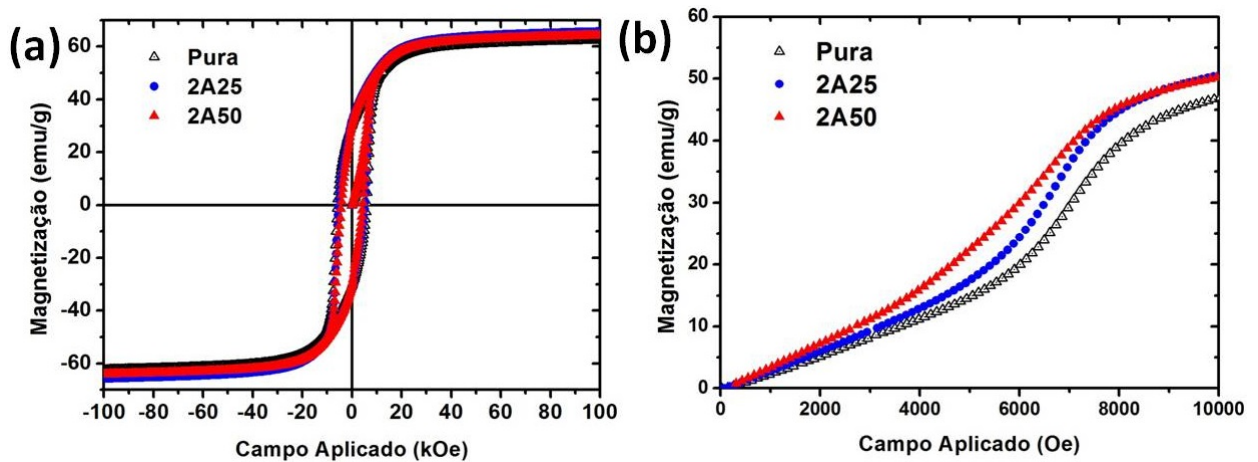


Figura 5.15: Histereses magnéticas das amostras da segunda série e suas respectivas curvas de magnetização inicial.

Table 1: Propriedades Magnéticas extraída das curvas M x H medias a temperatura ambiente.

AMOSTRA	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_r/M_s
Pura	62,97	30,05	5786,5	0,48
2A25	68,80	31,78	5280,6	0,46
2A50	66,40	30,46	4352,4	0,46

O valores da magnetização de saturação e campo coercitivo para a amostra dopada com $x = 0, 25$ (2A25) são maiores do que os valores apresentados por Li, J. e colaboradores para o trabalho de hexaferritas de BaM dopadas com La-Co, onde reportaram resultados

máximos de $M_s=65,15$ emu/g e $H_c=4165,0$.

O aumento da magnetização de saturação da amostra 2A25 em relação a pura pode ser atribuído, semelhante ao explicado para a primeira série, a provável mudança na valência de íon de ferro (de estado $3d^5$ para $3d^6$) presente no sítio cristalino $2a$ ou $4f_2$ em decorrência da dopagem com a terra rara lantânio [3, 7]. Uma vez que essa mudança de valência ocorre em sítio de *spin* para baixo, o enfraquecimento causado nas interações de supertroca resulta em um aumento do momento magnético líquido da estrutura, e por sua vez um aumentando em M_s . Outra razão muito conhecida na literatura para o aumento de M_s é o incremento nos campos hiperfinos dos sítios $12k$ e $2b$ para pequenas substituições de La em BaM [3, 7, 34, 44]. Além disso, os íons de Co^{2+} podem atenuar as interações de supertroca nos sítios de *spin* para baixo e assim também contribuir para o aumento líquido do momento magnético da estrutura. Por outro lado, com o incremento do nível de Co na amostra 2A50, é observado uma queda em M_s , podendo ser atribuído ao enfraquecimento das interações de supertroca em sítios de *spin* para cima, em decorrência do excesso da dopagem com cobalto.

O decréscimo observado na coercividade com incremento do nível de cobalto pode está relacionado com o decréscimo da anisotropia magneto cristalina, além de mudanças na morfologia e tamanho de partícula, que também exercem influências sobre a anisotropia.

5.2.3 Curvas M x T

A título de comparação, a figura 5.16 mostras as curvas M x T das amostras pura e 2A25, realização sob aplicação de diferentes valores de campo externo, no intervalo de temperatura de 300-800 K. Observe que o efeito da dopagem na amostra 2A25 deslocou o pico de Hopkinson para temperaturas menores, esta mudança é consistente com a diminuição da temperatura de Curie, em decorrências de alterações nas interações de supertroca [3, 78]. O alargamento nos picos nas medidas das amostra 2A25 pode está relacionada com a diminuição do tamanho da partícula.

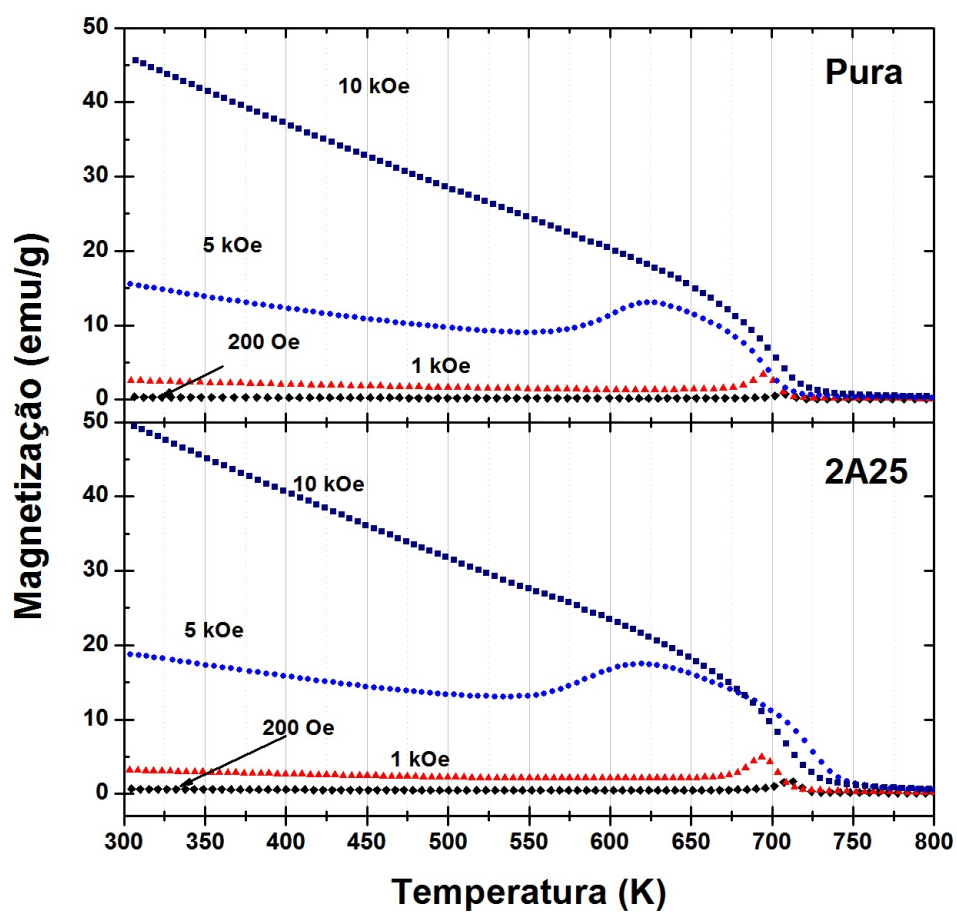


Figura 5.16: Medidas $M \times T$ das amostras pura e 2A25 realizadas sob ação de diferentes campos.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Duas séries de amostras de hexaferritas de bário dopadas com diferentes concentrações de cobalto e lantânio, seguindo a fórmula química $\text{Ba}_{1-\alpha}\text{La}_{\alpha}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$, foram obtidas via método de Reação por Coordenação Iônica em matriz polimérica de quitosana. Todas as amostras foram caracterizadas estruturalmente através das técnicas de difratometria de raio X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, e investigada magneticamente por meio da magnetometria de amostra vibrante, sistema de medidas de propriedades físicas e espectroscopia mössbauer.

As caracterizações das amostras revelaram o sucesso da pesquisa, demonstrando propriedades magnéticas superiores aos resultados registrado na literatura. Além de ser evidenciado uma melhora de aproximadamente 10% na magnetização de saturação e um incremento de mais 100 Oe na coercividade em relação a amostra pura.

6.1 $\text{Ba}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Os resultados obtidos demonstram a eficiência da metodologia usada para obtenção das hexaferritas dopadas. Para as amostras com $\alpha=0,3$ foram identificadas as fases secundárias de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a presença dessas fases foi atribuída ao excesso da concentração de La^{3+} .

Estruturalmente foi registrado uma diminuição dos parâmetros de rede a e c com a dopagem de La^{3+} e o incremento na concentração de Co^{2+} , por consequência da diferença de raios iônicos.

Morfolologicamente foi observado partículas no formato de nanobastonetes e de formato irregular em todas as amostras, sendo as dimensões desses alterados pelo efeito da dopagem. A amostra pura com morfologia de partículas no formato de nanobastonetes apresentou magnetização de saturação e coercividade superiores os trabalho citados que obtiveram partículas de mesmo formato. Constatamos que todas as amostras são constituídas de partículas de tamanho inferior ao tamanho crítico de partículas monodomínio,

confirmadas através do formato da curva de magnetização inicial.

A dopagem apenas com lantânio, na amostra A100, reduziu a coercividade em decorrência do excesso da concentração de lantânio, e aumentou a magnetização devido à mudança de valência ($3d^5 \rightarrow 3d^6$) do íon de ferro no sítio $4f_2$ e $4f_1$. Com a dopagem de cobalto registramos o ponto $x=0,25$ de máximo em suas propriedades magnéticas, magnetização de saturação e coercividade superiores aos resultados apresentados na literatura. Constatamos que há um limite de saturação para M_s e H_c quando $x > 0,25$ atribuído possivelmente ao aumento da presença de impurezas.

O efeito Hopkinson observado nas amostras é atribuído a competição entre a energia térmica e a energia de anisotropia, que variam com o aumento da temperatura. O efeito tem seu pico deslocado para temperaturas menores e intensidade relativa diminuída, com o aumento do campo aplicado. As alterações nas posições do pico de Hopkinson são atribuídas a mudanças na temperatura de Curie, que por sua vez sofre influência do elemento dopante.

Os parâmetros mössbauer apresentaram alterações nos sítios $4f_1$ e $2a$ com a variação da concentração do dopante, indicando a preferência de ocupação dos íons de Co^{2+} por esses sítios.

6.2 $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$

Os resultados de difratometria de raios X das duas amostras que compõem esta segunda série, apresentaram difratogramas da hexaferrita de bário tipo M livre de impurezas. Novamente registramos uma diminuição dos parâmetros de rede e tamanho de partícula com dopagem, atribuído principalmente a diferença de raios iônicos.

O aumento da magnetização também foi atribuído ao enfraquecimento nas interações de supertroca no sítio $4f_2$, de *spin* para baixo, produzida pela mudança de valência no íon de ferro. Além do incremento nos campos hiperfinos dos sítios $12k$ e $2b$ observado em pequenas substituições de lantânio em BaM. Os diâmetros médios e as curvas de magnetização inicial evidenciaram amostras constituídas de partículas de domínio único.

As curvas $M \times T$ da amostra 2A25, medidas em diferentes campos, apresentam o pico de Hopkinson que tem sua posição e larguras afetadas pelas alterações nas interações de supertroca da estrutura, em decorrência da dopagem.

6.3 Perspectivas

Como deste trabalho, vale acentuar:

- Concluir a segunda série de amostras, até a concentração de cobalto $x=1,0$;
- Realizar medidas de espectroscopia mössbauer para compreender o efeito das dopagens do lantânio e cobalto sobre os sítios cristalinos dos íons de Fe^{3+} , e assim descrever as causas das propriedades magnéticas;

- Realizar medidas $M \times T$ em baixa temperatura, para analisar o comportamento da magnetização sob baixo efeito térmico;
- Realizar medidas de MEV para a análise morfológica e microestrutural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A WAWDEH, M.; BSOUL, I.; MAHMOOD, S. H. Magnetic properties and Mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.585:p.465–473, 2014.
- [2] LI, J.; ZHANG, H.; LI, Q.; LI, Y.; YU, G. Influence of La-Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type barium ferrites. **Journal of Rare Earths**, v.31(n.10):p.983–987, 2013.
- [3] LIU, X.; ZHONG, W.; YANG, S.; YU, Z.; GU, B.; DU, Y. Influences of La³⁺ substitution on the structure and magnetic properties of M-type strontium ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.238(n.2):p.207–214, 2002.
- [4] ALSMADI, A. M.; BSOUL, I.; MAHMOOD, S. H.; ALANAWASHI, G.; PROKEŠ, K.; SIEMANSMEYER, K.; KLEMKE, B.; NAKOTTE, H. Magnetic study of M-type doped barium hexaferrite nanocrystalline particles. **Journal of Applied Physics**, v.114(n.24):243910, 2013.
- [5] Ümit Özgür, Yahya Alivov, and Hadis Morkoç. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.20(n.9):p.789–834, 2009.
- [6] PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, n.57(n.7):p.1191–1334, 2012.
- [7] DIEPEN, V.A. M.; LOTGERING, F. K. . Mössbauer effect in LaFe₁₂O₁₉. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.35(n.12):p.1641–1643, 1974.
- [8] LIU, Y.; DREW, M. G. B.; LIU, Y.; WANG, J.; ZHANG, M. Preparation and magnetic properties of La–Mn and La–Co doped barium hexaferrites prepared via an improved co-precipitation/molten salt method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.322(n.21):p.3342–3345, 2010.

- [9] BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. Oxford University Press, 2001.
- [10] CULLITY, B. D.; Graham, C. D. **Introduction to magnetic materials**. John Wiley & Sons, 2011.
- [11] CHIKAZUMI, C. **Physics of Magnetism**. John Wiley & Sons, 1964.
- [12] GETZLAFF, M. **Fundamentals of Magnetism**. Springer, 2000.
- [13] GUIMARÃES, A.P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. Edusp, 2009.
- [14] COEY, J. M. **Magnetism and Magnetic Materials**. Cambridge University Press, 2010.
- [15] NÉEL, M. L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. In **Annales de Physique**, volume 12, pages 137–198, 1948.
- [16] BERTOTTI, G. **Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers**. Academic press, 1998.
- [17] STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v.240(n.826):p.599–642, 1948.
- [18] ADELSKOLD, V. X-ray studies on magneto-plumbite, $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, and other substances resembling “beta-alumina”, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. **Arkiv for Kemi Mineralogich Geologi, Series A-12**, v.29:p.1–9, 1938.
- [19] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Química inorgânica**, volume V.2. Reverté, 1998.
- [20] HOPKINSON, J. et al. I. Magnetic properties of alloys of Nickel and iron. **Proceedings of the Royal Society of London**, v.48(n.292-295):p.1–13, 1891.
- [21] PFEIFFER, H.; SCHÜPPEL, W. Temperature dependence of the magnetization in fine particle systems and the Hopkinson effect. Application to barium ferrite powders. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v.130(n.1-3):p.92–98, 1994.
- [22] POPOV, O.; MIKHOV, M. Hopkinson effect in an assembly of single domain particles- thermomagnetic curves of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}$ B-type ribbons. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.75, (1988).
- [23] POPOV, O.; RACHEV, P.; MIKHOV, M.; CALDERON, F.; SANCHEZ, J.L.; LECABUE, F. Experimental study of the hopkinson effect in fine $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v.99., (1991).

- [24] BSOUL, I.; MAHMOOD, S. H. Magnetic and structural properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v.489(n.1):p.110–114, 2010.
- [25] MANIKANDAN, M.; KUMAR, K. S.; APARNADEVII, N.; VENKATESWARAN, C. Hopkinson effect and temperature-dependent dielectric properties of single domain $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles,. **Phys. Status Solidi.**, v.212, (2015).
- [26] SINGH, V. P.; KUMAR, G.; KUMAR, A.; RAI, R. S.; VALENTE, M. A.; BATO, K. M.; KOTNALA, R. K.; SINGH, M. Structural, magnetic and Mössbauer study of $\text{BaLa}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ nanohexaferrites synthesized via sol-gel auto-combustion technique. **Ceramics International**, v.42(n.4):p.5011–5017, 2016.
- [27] MU, G.; PAN, X.; CHEN, N.; GAN, K.; GU, M. Preparation and magnetic properties of barium hexaferrite nanorods. **Materials Research Bulletin**, v.43(n.6):p.1369–1375, 2008.
- [28] BRIGHTLIN, B. C.; BALAMURUGAN, S. The effect of post annealing treatment on the citrate sol-gel derived nanocrystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder: structural, morphological, optical and magnetic properties. **Applied Nanoscience**, v.6(n.8):p.1199–1210, 2016.
- [29] PEREIRA, F. M. M.; JUNIOR, C. A. R.; SANTOS, M. R. P.; SOHN, R. S. T. M.; FREIRE, F. N. A.; SASAKI, J. M.; PAIVA, J. A. C.; SOMBRA, A. S. B. Structural and dielectric spectroscopy studies of the M-type barium strontium hexaferrite alloys ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.19(n.7):p.627–638, 2008.
- [30] CORRAL, H. J. C.; MENDOZA, S. G. Preparation and magnetic properties of Ir-Co and La-Zn substituted barium ferrite powders obtained by sol-gel. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v.242:p.430–433, 2002.
- [31] WU, C.; YU, Z.; YANG, Y.; SUN, K.; GUO, R.; JIANG, X.; LAN, Z. Brillouin function characteristics for La-Co substituted barium hexaferrites. **Journal of Applied Physics**, v.118(n.10):p.103907, 2015.
- [32] GAO, F. M.; LI, D.C.; SI-YUAN, S. Y. Mössbauer spectroscopy and chemical bonds in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.15(n.29):p.5079, 2003.
- [33] LIU, Y.; DREW, M. G. B.; LIU, Y.; WANG, J.; ZHANG, M. Preparation, characterization and magnetic properties of the doped barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_{x/2}\text{Zn}_{x/2}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, $x= 0.0-2.0$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.322(n.7):p.814–818, 2010.
- [34] OUNNUNKAD, S. Improving magnetic properties of barium hexaferrites by La or Pr substitution,. **Solid State Communications**, v.138, (2006).

- [35] OUNNUNKAD, S.; WINOTAI, P.; PHANICHAPHANT, S. Effect of La doping on structural, magnetic and microstructural properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramics prepared by citrate combustion process. **Journal of electroceramics**, v.16(n.4):p.357–361, 2006.
- [36] DHAGE, V. N.; MANE, M. L.; KECHE, A. P.; BIRAJDAR, C. T.; JADHAV, K. M. Structural and magnetic behaviour of aluminium doped barium hexaferrite nanoparticles synthesized by solution combustion technique. **Physica B: Condensed Matter**, v.406(n.4):p.789–793, 2011.
- [37] SOARES, J. M.; MACHADO, F. L. A.; ARAÚJO, J. H.; CABRAL, F. A. O.; RODRIGUES, H. A. B.; GINANI, M. F. Anisotropy field and transverse susceptibility in nanocrystalline hexaferrites. **Physica B: Condensed Matter**, v.384(n.1-2):p.85–87, 2006.
- [38] SOARES, J. M.; MACHADO, F. L. A.; ARAÚJO, J. H.; CABRAL, F. A. O.; GINANI, M.F. Magnetic properties of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by an ICR technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.310(n.2):p.2529–2531, 2007.
- [39] GALVÃO, S. B.; LIMA, A. C.; MEDEIROS, S. N.; SOARES, J. M.; PASKOCIMAS, C. A. The effect of the morphology on the magnetic properties of barium hexaferrite synthesized by Pechini method. **Materials Letters**, p.115:p.38–41, 2014.
- [40] SHIRK, B. T.; BUESSEM, W. R. Temperature dependence of M_s and K_1 of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals. **Journal of Applied Physics**, v.40(n.3):p.1294–1296, 1969.
- [41] LIU, Y.; DREW, M. G. B.; LIU, Y. Preparation and magnetic properties of barium ferrites substituted with manganese, cobalt, and tin. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.323(n.7):p.945–953, 2011.
- [42] HUA, Z. H.; LI, S. Z.; HAN, Z. D.; WANG, D. H.; LU, M.; ZHONG, W.; GU, B. X.; DU, Y. W. The effect of La–Zn substitution on the microstructure and magnetic properties of barium ferrites. **Materials Science and Engineering: A**, v.448(n.1):p.326–329, 2007.
- [43] CHINNASAMY, C. N.; SAKAI, T. SIVASUBRAMANIAN, S.; YANG, A. F.; VITORIA, C.; HARRIS, V.G. Magnetic and microwave properties of basal-plane oriented $\text{BaFe}_{11}\text{In}_1\text{O}_{19}$ ferrite thick films processed by screen printing. **Journal of Applied Physics**, v.103(n.7):p.07F710, 2008.
- [44] CONG, J. L.; BIN, W.; JIAO, W. N. Magnetic and microwave absorbing properties of electrospun $\text{Ba}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofibers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.324(n.7):p.1305–1311, 2012.

- [45] ZI, Z. F.; LIU, Q. C.; DAI, J. M.; SUN, Y. P. Effects of Ce–Co substitution on the magnetic properties of M-type barium hexaferrites. **Solid State Communications**, v.152(n.10):p.894–897, 2012.
- [46] GÓMEZ, E.; PANÉ, S.; VALLÉS, E. Magnetic composites CoNi–barium ferrite prepared by electrodeposition. **Electrochemistry communications**, v.7(n.12):p.1225–1231, 2005.
- [47] FRANCIS, A.; DAOUSH, W. Synthesis and magnetic characteristics of crystallized ceramic in the BaO–NiO–TiO 2–Fe₂O₃ system. **Journal of materials processing technology**, v.181(n.1):p.213–216, 2007.
- [48] RANE, M. V.; BAHADUR, D.; KULKARNI, S. D.; DATE, S. K. Magnetic properties of NiZr substituted barium ferrite. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v.195(n.2):p.L256–L260, 1999.
- [49] ASHIG, M. N.; IQBAL, M. J.; NAJAM-UL-HAQ, M.; GOMEZ, P. H.; QURESHI, A. M. Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er–Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in High density recording media and microwave devices. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v.324(n.1):p.15–19, 2012.
- [50] ASGHAR, G.; ANIS-UR-REHMAN, M. Structural, dielectric and magnetic properties of Cr–Zn doped strontium hexa-ferrites for high frequency applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v.526:p.85–90, 2012.
- [51] DAVOODI, A.; HASHEMI, B. Magnetic properties of Sn–Mg substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509(n.19):p.5893–5896, 2011.
- [52] ASHIQ, M. N.; IQBAL, M. J.; GUL, I. H. Structural, magnetic and dielectric properties of Zr–Cd substituted strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v.487(n.1):p.341–345, 2009.
- [53] LIU, Y.; DREW, M. G. B.; WANG, J.; ZHANG, M.; LIU, Y. Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.322(n.3):p.366–374, 2010.
- [54] SOARES, J.M.; ARAÚJO, J.H.; CABRAL, F.A.O.; GANANI, M.F. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE HEXAFERRITAS NANOCRISTALINAS. **INPI Ordem de Patente**, PI 0401224-0 A2, 2004.
- [55] GUIBAL, E. VINCENT, T. NAVARRO, R. Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials. **Journal of Materials Science**, v.49(n.16):p.5505–5518, 2014.

- [56] ARAÚJO, B. S.; MORALES, M. A. Magnetic studies of nickel hydride nanoparticles embedded in chitosan matrix. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.441:p.702–709, 2017.
- [57] CULLITY, B. D. **Elements of XRD**. USA *Edison-Wesley P Inc*, 1978.
- [58] PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. Springer Science & Business Media, 2008.
- [59] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica**, v.22(n.1):p.151–152, 1967.
- [60] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied Crystallography**, v.2(n.2):p.65–71, 1969.
- [61] YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E. VON DREELE, R. B. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v.10(n.4):p.262–269, 1977.
- [62] MAUD SOFTWARE- Materials Analysis Using Diffraction. Disponível em: <http://maud.radiographema.eu/>. SITE, Acesso em: 10/03/2018:.
- [63] FONER, S. Vibrating sample magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v.27(n.7):p.548–548, 1956.
- [64] TAKEUCHI, A. Y. **Técnicas de medidas magnéticas**. Editora livraria da Física, 2010.
- [65] ZIEBA, A.; FONER, S. Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers. **Review of Scientific Instruments**, v.53(n.9):p.1344–1354, 1982.
- [66] MALLINSON, J. Magnetometer coils and reciprocity. **Journal of Applied Physics**, v.37(n.6):p.2514–2515, 1966.
- [67] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007.
- [68] MALISKA, A. M. Microscopia eletrônica de varredura. **Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [69] KALVIUS, M.; KIENLE, P. **The Rudolf Mössbauer Story: His Scientific Work and Its Impact on Science and History**. Springer Science & Business Media, 2012.

- [70] JANOT, C. **L'effet Mössbauer et ses applications: à la physique du solide et à la métallurgie physique**, volume v.8. Masson, 1972.
- [71] NASCIMENTO, C. K.; OLIVEIRA, J. M.; BRAGA, J. P.; FABRIS, J. D. Máxima absorção ressonante em espectroscopia Mössbauer. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v.35(n.4):p.4308, 2013.
- [72] GÜTLICH, P.; BILL, E.; TRAUTWEIN, A. X. **Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications**. Springer Science & Business Media, 2010.
- [73] R. D. SHANNON. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, v.32(n.5):p.751–767, 1976.
- [74] MALLICK, K. K.; SHEPHERD, P.; GREEN, R. J. Magnetic properties of cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.312(n.2):p.418–429, 2007.
- [75] REZLESCU, L.; REZLESCU, E.; POPA, P. D.; REZLESCU, N. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallisation of glass. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V.193(n.1):p.288–290, 1999.
- [76] STOJANOVIC, B. **Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides**. Elsevier, 2018.
- [77] SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **The iron oxides**. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, pages 5–18, 2007.
- [78] WU, C.; YU, Z.; SUN, K.; NIE, J.; GUO, R.; LIU, H.; JIANG, X.; LAN, Z. Calculation of exchange integrals and Curie temperature for La-substituted barium hexaferrites. **Scientific reports**, v.6:p.36200, 2016.
- [79] GONZÁLEZ, A. A.; MENDOZA, G. S.; GRUSKOVÁ, A. M.; SLAMA, P. N. J. Magnetic studies of Zn-Ti-substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling,. **Mater. Lett.**, v.59, (2005).
- [80] ALSMADI, A.M.; BSOUFI, I.; MAHMOOD, S.H.; ALNAWASHI, G.; PROKES, K.; SIEMENSMEYER, K.; KLEMKE, B.; NAKOTTE, H. Magnetic study of M-type doped barium hexaferrite nanocrystalline particles,. **J. Appl. Phys.**, v.114, (2013).