



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PHILIPPE DA SILVA SOARES

Estudo das propriedades estruturais e  
magnéticas do sistema cerâmico  
 $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$

Manaus AM, Brasil  
2021

PHILIPPE DA SILVA SOARES

Estudo das propriedades estruturais e  
magnéticas do sistema cerâmico  
 $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física

Professor Dr. Fidel Guerrero Zayas  
Orientador

Manaus AM, Brasil  
2021

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S676e Soares, Philippe da Silva  
Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema cerâmico  $Ba(0,9)La(0,1)Fe(12-y)Al(y)O(19)$  / Philippe da Silva Soares . 2021  
91 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Fidel Guerrero Zayas  
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Propriedades estruturais. 2. Propriedades magnéticas. 3. Hexaferrita. 4. Co-dopagem La-Al. I. Zayas, Fidel Guerrero. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

*"Dêem graças ao Senhor porque Ele é bom. O seu amor dura para sempre!  
E graças a Deus, que sempre nos faz triunfar em Cristo, e por meio de nós manifesta  
em todo o lugar a fragrância do seu conhecimento."  
Salmos 136:1, II Coríntios 2:14*

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo Seu pleno amor, por todas as coisas criadas e também por Seu cuidado para comigo durante toda essa pesquisa.

Agradeço enormemente ao meu querido orientador, Fidel Guerrero Zayas, pela grande paciência comigo durante os anos de orientação, também pelos bons conselhos que me dá, pela disponibilidade de sempre me ajudar com as minhas dúvidas e pelas discussões que viabilizaram a realização desse trabalho.

À minha mãe, Valdenice, que sempre esteve comigo nos momentos difíceis, por me dar os conselhos importantes na minha vida, por me dar forças para continuar a minha jornada e sempre me incentivar a estudar e alcançar os meus objetivos.

Aos professores que tive durante a minha trajetória, pois de maneira direta contribuíram muito para que hoje eu concluísse essa dissertação. Agradeço em especial aos meus professores do Departamento de Física da UFAM, por me fazerem cada dia ter a certeza de que estou no caminho certo e que amo o que escolhi estudar e aos professores do Programa de Pós-graduação em Física, pelas disciplinas ministradas durante o meu tempo de mestrado e por muitas vezes me ajudarem com as dúvidas que ficavam.

À Universidade Federal do Amazonas e o Instituto de Ciências Exatas, pelos anos de aprendizado que essa universidade me possibilitou. Pela formação acadêmica que obtive, pelas amizades que formei nessa universidade e pela infra-estrutura das dependências da UFAM.

À minha amiga Priscila Marques, por sempre me incentivar nos estudos, por acreditar em mim e me motivar a alcançar os meus objetivos.

Aos meus amigos da Pós-graduação em Física pela amizade, pela ajuda sempre que precisei e pelo incentivo à pesquisa. Agradeço aos amigos Luã Catique por me ajudar diversas vezes em que eu estava com dúvidas para entender a estrutura cristalina da hexaferrita tipo M e ao Yan Matheus por muitas vezes me ajudar com os assuntos avançados de Física.

À CAPES pelo financiamento dessa pesquisa durante os dois anos que precisei do apoio financeiro, pois permitiu o andamento e fluidez desse trabalho.

# RESUMO

As ferritas são uns dos materiais de maior aplicação no mundo. Dentre delas as hexaferritas do tipo M são muito pesquisadas por suas excelentes propriedades magnéticas. Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e magnéticas do sistema cerâmico de hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com conteúdo do cátion  $Al^{3+}$  de  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$ . As amostras foram obtidas pela síntese de reação do estado sólido e sinterizada pelo método cerâmico convencional. As medidas de difração de raios x, espectroscopia Raman e magnetometria da amostra vibrante foram realizadas à temperatura ambiente. Primeiramente, foi analisada a influência do dopante  $La^{3+}$  sobre as propriedades estruturais e magnéticas no sistema  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com composição do cátion  $La^{3+}$  de  $x = 0,1$  e  $0,6$ , abaixo e cima de seu limite de solubilidade. Foi estudada a evolução das propriedades estruturais e magnéticas com o conteúdo do cátion  $Al^{3+}$  no sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0$  a  $1,3$  mantendo fixa a concentração de  $La^{3+}$  em  $x=0,1$ . O método de refinamento de Rietveld foi utilizado para a determinação das propriedades estruturais e a lei de aproximação da saturação para determinação da magnetização de saturação. A análise qualitativa e quantitativa de fase mostraram a aparição de uma fase majoritária de hexaferrita de bário, com estrutura hexagonal e grupo espacial  $P6_3/mmc$  e uma fase secundária minoritária de hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) com estrutura romboédrica e grupo espacial  $R-3c$  em todas as amostras, exceto na amostra com  $0,6$  de conteúdo de  $La^{3+}$ . Nessa amostra, além da fase majoritária que correspondeu à hematita e a fase minoritária de hexaferrita, apareceu uma terceira fase, identificada como uma fase de ortoferrita ( $LaFeO_3$ ). Os parâmetros da rede cristalina  $a$  e  $c$  diminuíram com o aumento do conteúdo do cátion  $La^{3+}$ . Estes parâmetros apresentaram um valor mínimo na composição  $y = 0,7$  para o sistema co-dopado com  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$ . O modelo seguido no refinamento de Rietveld adotado admite-se que a substituição do cátion  $Ba^{2+}$  pelo cátion  $La^{3+}$  ocorre nos sítios  $2d$  e para o íon  $Al^{3+}$  nos sítios  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$  na estrutura da hexaferrita, resultou adequado, segundo os parâmetros do refinamento obtidos. Variações dos parâmetros geométricos dos poliedros de oxigênios (comprimento de ligação média, e índice de distorção) foram observadas no sítio Ba(2d), e nos sítios de Fe(2b, e 12k) quando substituído o cátion  $Ba^{2+}$  pelo cátion  $La^{3+}$  e nos sítios Fe( $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$ ,  $12k$ ) quando substituído o cátion  $Fe^{3+}$  pelo cátion  $Al^{3+}$ . A dinâmica da estrutura, estudada através dos espectros Raman, mostraram todos os picos referentes às ligações de Fe-O nos diferentes sítios cristalográficos da hexaferrita. Novos picos foram observados pela presença da fase hematita na amostra com  $x = 0,6$ . Os alargamentos e deslocamentos nos picos foram atribuídos à presença do conteúdo dos dopantes nos sítios da hexaferrita. As medições magnéticas mostraram que não houve uma alta diminuição da magnetização de saturação para a concentração  $0,1$  de  $La^{3+}$ , no entanto, para a concentração  $0,6$  houve uma queda brusca e um aumento do campo coercitivo. A magnetização de saturação atingiu um valor mínimo na composição  $y = 0,7$  e o campo coercitivo aumentou até alcançar o valor máximo em  $y = 1,0$  do íon  $Al^{3+}$  para o sistema  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ . A anisotropia magnetocristalina incrementou para as composições de  $0,1$  a  $0,3$  e permaneceu constante para valores superiores a esta composição.

Palavras-chave: Propriedades estruturais, propriedades magnéticas; hexaferrita, co-dopagem La-Al.

# ABSTRACT

Ferrites are one of the most widely used materials in the world. Among them, M-type hexaferrites are widely researched for their excellent magnetic properties. In this work, the structural and magnetic properties of the hexaferrite ceramic system  $Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  with content of the cation  $Al^{3+}$  were studied of  $y = 0.0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0$  and  $1.3$ . The samples were obtained by solid state reaction synthesis and sintered by the conventional ceramic method. X-ray diffraction, Raman spectroscopy and magnetometry measurements of the vibrating sample were performed at room temperature. First, the influence of the dopant  $La^{3+}$  on the structural and magnetic properties of the system  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  with the cation composition  $La^{3+}$  of  $x = 0.1$  and  $0.6$ , below and above its solubility limit. The evolution of the structural and magnetic properties with the content of the cation  $Al^{3+}$  in the ceramic system  $Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  with  $y = 0.0$  to  $1.3$  keeping the concentration of  $La^{3+}$  fixed at  $x=0.1$ . The Rietveld refinement method was used to determine the structural properties and the saturation approximation law to determine the saturation magnetization. The qualitative and quantitative phase analysis showed the appearance of a major phase of barium hexaferrite, with hexagonal structure and space group  $P6_3/mmc$  and a minor secondary phase of hematite ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) with rhombohedral structure and space group  $R-3c$  in all samples, except for the sample with  $0.6$  content of  $La^{3+}$ . In this sample, in addition to the majority phase that corresponded to hematite and the minority phase of hexaferrite, a third phase appeared, identified as an orthoferrite phase ( $LaFeO_3$ ). The crystal lattice parameters  $a$  and  $c$  decreased with increasing content of the cation  $La^{3+}$ . These parameters presented a minimum value in the composition  $y = 0.7$  for the system co-doped with  $La^{3+}$  and  $Al^{3+}$ . The model followed in the Rietveld refinement adopted assumes that the substitution of the cation  $Ba^{2+}$  by the cation  $La^{3+}$  occurs in the  $2d$  sites and for the ion  $Al^{3+}$  at the sites  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  and  $12k$  in the hexaferrite structure, it was adequate, according to the refinement parameters obtained. Variations in the geometric parameters of the oxygen polyhedra (average bond length, and distortion index) were observed at the Ba( $2d$ ) site, and at the Fe( $2b$ , and  $12k$ ) sites when the  $Ba^{2+}$  cation was replaced by the cation  $La^{3+}$  and at the sites Fe( $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$ ,  $12k$ ) when replacing the cation  $Fe^{3+}$  by the cation  $Al^{3+}$ . The dynamics of the structure, studied through the Raman spectra, showed all the peaks referring to the Fe-O bonds in the different crystallographic sites of the hexaferrite. New peaks were observed by the presence of the hematite phase in the sample with  $x = 0.6$ . The widenings and shifts in the peaks were attributed to the presence of dopants content in the hexaferrite sites. The magnetic measurements showed that there was not a high decrease in saturation magnetization for the  $0.1$  concentration of  $La^{3+}$ , however, for the  $0.6$  concentration there was a sharp drop and an increase in the coercive field. The saturation magnetization reached a minimum value in the composition  $y = 0.7$  and the coercive field increased until reaching the maximum value at  $y = 1.0$  of the ion  $Al^{3+}$  for the system  $Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ . The magnetocrystalline anisotropy increased for the compositions from  $0.1$  to  $0.3$  and remained constant for values above this composition.

Keywords: Structural properties, magnetic properties; hexaferrite, La-Al co-doping.

# Sumário

Lista de Figuras	V
Lista de Tabelas	VIII
Lista de Nomenclaturas	IX
<b>1 APRESENTAÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO . . . . .	1
1.2 OBJETIVO GERAL . . . . .	3
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS . . . . .	3
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS . . . . .	4
2.1.1 Ferrimagnetismo e Materiais Ferrimagnéticos . . . . .	8
2.2 FERRITAS . . . . .	10
2.2.1 Interações de Super Troca . . . . .	11
2.2.2 Hexaferrita de Bário . . . . .	12
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO . . . . .	17
2.3.1 Síntese por Reação do Estado Sólido e Método Cerâmico . . . . .	17
2.3.2 Método de Arquimedes para Medição da Densidade . . . . .	21
2.3.3 Difratometria de Raios X . . . . .	22
2.3.4 Método de Refinamento Rietveld . . . . .	24
2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN . . . . .	32
2.5 MAGNETOMETRIA DA AMOSTRA VIBRANTE . . . . .	37
<b>3 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>39</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS . . . . .	39
3.2 MEDIÇÃO E MODELO PARA O REFINAMENTO RIETVELD . . . . .	40
3.3 MEDIÇÃO E PROCEDIMENTOS PARA ANALISAR OS ESPECTROS RAMAN . . . . .	42
3.4 MEDIÇÃO E PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO MAG- NÉTICA . . . . .	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>46</b>
4.1 EFEITO DA SOLUBILIDADE DO CÁTION $La^{3+}$ SOBRE AS PROPRI- DADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS . . . . .	46
4.1.1 Influência sobre a Estrutura Cristalina . . . . .	46
4.1.2 Influência sobre as Propriedades Magnéticas . . . . .	54

4.2	EVOLUÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS COM A CO-DOPAGEM DOS ÍONS La-Al . . . . .	57
4.2.1	Evolução da estrutura cristalina . . . . .	57
4.2.2	Espectros Raman . . . . .	67
4.2.3	Evolução das Propriedades Magnéticas . . . . .	68
4.2.4	Curvas MxH . . . . .	70
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>77</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>PARÂMETROS GEOMÉTRICOS</b>	<b>88</b>

# Lista de Figuras

2.1	Curvas de magnetização de (a) materiais diamagnéticos; (b) paramagnéticos ou antiferromagnéticos e (c) ferromagnéticos e ferrimagnéticos. . . . .	6
2.2	Curva de histerese de um material ferro/ferrimagnético. . . . .	7
2.3	Disposição dos momentos magnéticos em um material ferrimagnético. O arranjo paralelo/antiparalelo formam duas subredes A e B. . . . .	9
2.4	Acoplamento de super troca entre os íons $Fe^{3+}$ vizinhos, através do íon $O^{2-}$ . . . . .	11
2.5	Aplicações atuais práticas das hexaferritas de bário comercializadas para utilização como ímãs permanentes. Disponível em: [1] . . . . .	12
2.6	Estrutura Cristalina de uma hexaferrita de bário do tipo M pura. . . . .	13
2.7	Sítios Cristalográficos presentes em uma hexaferrita de bário do tipo M pura. Os átomos de bário aparecem dentro de um sítio dodecaedro, notamos também os sítios octaedros, tetraedros e bipiramidais onde estão contidos os íons de ferro. . . . .	15
2.8	Orientação dos spins nos blocos S e R da estrutura cristalina da hexaferrita tipo M. . . . .	16
2.9	Esquema representativo em fluxograma do método de síntese cerâmico convencional. . . . .	19
2.10	Formação de pescoço através da aproximação dos centros. Os parâmetros representativos: $a$ é o raio da partícula, $h$ é o parâmetro de aproximação e $x$ e $s$ são os raios principais de curvatura do pescoço. . . . .	20
2.11	Reflexão dos feixes incidentes sobre os planos formados por átomos. . . . .	23
2.12	Representação esquemática de um difratômetro utilizada a geometria de Bragg-Bretano. A fonte incide sobre a amostra em um ângulo $\theta$ com a superfície da amostra, enquanto que o detector varre o ângulo $2\theta$ . . . . .	24
2.13	Exemplo de refinamento Rietveld para um padrão de difração de raios x para fluorapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ), grupo espacial $P6_3/m$ com 19 parâmetros estruturais e 15 outros parâmetros refinados. . . . .	25
2.14	Espalhamento da luz ocasionado pela interação com a matéria, nesse caso podem ocorrer que o feixe espalhado $\nu_i$ tenha frequência igual ou diferente da frequência do feixe incidente $\nu'$ . . . . .	33
2.15	Representação por níveis de energia de uma molécula a interação do feixe incidente intenso e monocromático sobre seus estados vibracionais. Nota-se o espalhamento inelástico do tipo Stokes à esquerda, espalhamento elástico de Rayleigh no meio e espalhamento Anti-Stokes à direita. . . . .	34
2.16	Espectroscopia Raman para hexaferrita de Bário, referente ao modo vibracional $A_{1g}$ à temperatura ambiente (300 K), obtida por Kreisel (1998). . . . .	36
2.17	Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV). . . . .	37

3.1	Representação em fluxograma para o esquema de preparação das amostras do sistema cerâmico $(Ba_{1-x}La_x)Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ utilizando o método cerâmico convencional. . . . .	40
3.2	Difratômetro do tipo Bruker D8 Advance. . . . .	42
3.3	Esquema representativo simplificado da geometria utilizada nos dispositivos de espectroscopia Raman. . . . .	43
3.4	Magnetômetro da amostra vibrante do tipo Microsense Model EV7. . . . .	45
4.1	Densidades medidas pelo método de Arquimedes de cerâmicas de hexaferritas BaM modificadas com $x=0,0, 0,1$ e $0,6$ de conteúdo de lantânio. . . . .	47
4.2	Padrões de raios x refinados do sistema cerâmico $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0$ (BML00), $0,1$ (BML01) e $0,6$ (BML06). . . . .	48
4.3	Estrutura cristalina da hexaferrita BaM (a), sítios cristalográficos da hexaferrita BaM (b), estrutura cristalina da hematita $Fe_2O_3$ (c) e da ortoferrita $LaFeO_3$ (d) visualizadas no software VESTA. . . . .	50
4.4	Espectros Raman para o sistema cerâmico $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0, 0,1$ e $0,6$ . . . . .	53
4.5	Ajuste do espectro Raman da amostra BML01 utilizando curvas Lorentzianas. . . . .	54
4.6	Curvas de magnetização em função do campo aplicado para o sistema cerâmico $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0, 0,1$ e $0,6$ à temperatura ambiente. . . . .	56
4.7	Densidade das amostras do sistema cerâmico $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $y=0,0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,3$ de composição de alumínio para a composição $x = 0,1$ de lantânio . . . . .	58
4.8	Padrão de difração de raios x para as cerâmicas $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com: $y=0,0, 0,1, 0,3$ e $0,5$ medidos no intervalo angular $(20-90)^\circ$ . . . . .	59
4.9	Padrão de difração de raios x para as cerâmicas $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com: $y=0,7, 1,0$ e $1,3$ medidos no intervalo angular $(20-90)^\circ$ . . . . .	60
4.10	Deslocamento dos picos principais da fase hexaferrita com a variação da concentração dos íons de $Al^{3+}$ . . . . .	61
4.11	Parâmetros da rede ( $a$ e $c$ ) da hexaferrita $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ ; com $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente. . . . .	63
4.12	Comportamento da distância de ligação média (a) e do índice de distorção (b) com a concentração do íon $Al^{3+}$ dos poliedros de oxigênios a temperatura ambiente. . . . .	65
4.13	Dependência do fator de ocupação de cátions e ânions com a concentração de $Al^{3+}$ na célula unitária da hexaferrita de bário co-dopada com íons La-Al. . . . .	68
4.14	Espectros Raman para as cerâmicas $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ à temperatura ambiente. . . . .	69
4.15	Número de onda das bandas para os sítios cristalográficos como função do conteúdo de $Al^{3+}$ para a hexaferrita $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente. . . . .	69
4.16	Curvas de histerese magnética da hexaferrita $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$ à temperatura ambiente. . . . .	70
4.17	Dependência da magnetização de saturação com o quadrado do campo magnético para a hexaferrita $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$ à temperatura ambiente. . . . .	71

- 4.18 Magnetização de saturação e remanente (superior) e fator de quadratura magnética, SRQ (inferior), como função do conteúdo de  $Al^{3+}$  na hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  a temperatura ambiente. . . . . 73
- 4.19 Comportamento coercitivo como função do conteúdo do íon  $Al^{3+}$  para hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  a temperatura ambiente. . . . . 74
- 4.20 Constante de anisotropia magnética e campo de anisotropia magnética como função do conteúdo do íon  $Al^{3+}$  para hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  a temperatura ambiente. . . . . 75

# Lista de Tabelas

2.1	Tipos de composições das hexaferrita de bário. <i>Me</i> representa qualquer metal de transição divalente ou até uma mistura deles. . . . .	13
2.2	Produtos principais e secundários formados pela mistura não estequiométrica de $BaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CoO$ em diversas temperaturas de aquecimento. . .	18
3.1	Nomenclaturas utilizadas para identificação das amostras de hexaferritas de bário pura e modificadas apenas com lantânio. . . . .	41
3.2	Nomenclaturas utilizadas para identificação das amostras de hexaferritas de bário dopadas simultaneamente com lantânio e alumínio. . . . .	41
3.3	Esquema de refinamento seguido para a hexaferrita de bário. . . . .	43
4.1	Densidades medidas e relativas do sistema cerâmico $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0, x = 0,1$ e $x = 0,6$ . . . . .	47
4.2	Parâmetros da rede cristalina para o sistema cerâmicos $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ determinados pelo método de refinamento Rietveld. . . . .	51
4.3	Parâmetros geométricos de todos os sítios cristalográficos para amostras BML00, BML01 e BML06 calculados usando o pacote BondStr do software FullProf suite. . . . .	52
4.4	Bandas Raman experimentais e monocristais para $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0, 0,1$ e $0,6$ reportadas por Kreisel . . . . .	55
4.5	Magnetização de saturação e remanente e campo coercitivo para o sistema $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0, 0,1$ e $0,6$ à temperatura ambiente. . . . .	56
4.6	Densidade das amostras do sistema cerâmico $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $y=0,0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,3$ de composição de alumínio. . . . .	58
4.7	Parâmetros estruturais ( $a, c$ e $V$ ), concentração das fases presentes ( $BaM$ e $Fe_2O_3$ ) e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld ( $R_{wp}$ , $R_{exp}$ e $\chi^2$ ) para o sistema cerâmico $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 1,3$ usando o software Fullprof Suite . . . . .	62
4.8	Posições atômicas refinadas para o sistema cerâmico $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ usando o software FullProf Suite. . . . .	64
4.9	Fator de ocupação iônico obtido pelo refinamento de Rietveld para todas as amostras sob estudo. . . . .	67
4.10	Magnetização de saturação ( $Ms$ ), Magnetização remanente ( $Mr$ ), relação de quadratura $Mr/Ms$ , Campo coercitivo ( $Hc$ ), Constante de anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ), campo de anisotropia magnética ( $Ha$ ) e número de magnétons de Bohr para a hexaferrita $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ com $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ a temperatura ambiente. . . . .	72

A.1	Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) no sítio $2d$ . . . . .	88
A.2	Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) nos sítios $2a$ e $2b$ . . . . .	89
A.3	Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) nos sítios $4f_{IV}$ e $4f_{VI}$ . . . . .	90
A.4	Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) no sítio $12k$ . . . . .	91

# Lista de Nomenclaturas

$\chi^2$	Fator de qualidade de ajuste
$\chi_m$	Susceptibilidade magnética
$\hat{\mathcal{H}}$	Operador hamiltoniano
$\hbar$	Constante de Planck
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\phi_i$	Fator de correção da rugosidade superficial
$a, b$ e $c$	Constantes da rede
$A_k$	Fator de assimetria do perfil
$F_k(hkl)$	Fator de estrutura
$F_{occ}$	Fator de ocupação
$H_a$	Campo de anisotropia magnética
$H_c$	Campo coercitivo
$K_{eff}$	Constante de anisotropia
$L_k$	Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade
$M_r$	Magnetização remanente
$M_s$	Magnetização de saturação
$M_w$	Massa molar
$n_B$	Número de magnétons de Bohr
$P_k$	Função de orientação preferencial
$R_B$	Fator R de Bragg
$R_{exp}$	Valor R esperado
$R_{wp}$	Valor R do perfil ponderado
$S_\Phi$	Fator de escala
$y_i$	Correção da radiação de fundo

Å	Angstrom
Ab	Fator de correção de absorção
BaM	Hexaferrita de bário pura
DIA	Distância interatômica
DLM	Distância de ligação média
DRX	Difração de raios x
ER	Espectroscopia Raman
FWHM	Full Width at Half Maximum - Largura à meia altura da curva de pico
ID	Índice de distorção
LA	Law of approach to saturation - Lei de aproximação à saturação
MAV	Magnetômetro da amostra vibrante
MMQ	Método dos mínimos quadrados
MRR	Método de refinamento Rietveld
NCE	Número de coordenação efetivo
Re	Terras-raras
SRQ	Relação de quadratura

# Capítulo 1

## APRESENTAÇÃO

### 1.1 INTRODUÇÃO

Os materiais com propriedades multiferróicas têm chamado o interesse da comunidade científica devido às variadas aplicações na spintrônica, campo novo da microeletrônica [2–4], elementos de memórias de estados múltiplos, transdutores e novos sensores funcionais [5, 6]. Recentemente foi descoberta a propriedade multiferróica na hexaferrita de tipo M à temperatura ambiente [7–11]. Isso significa a existência de um acoplamento entre as propriedades magnéticas e elétricas [8]. Cerâmicas de hexaferrita  $BaFe_{12}O_{19}$  e  $SrFe_{12}O_{19}$  mostraram polarização espontânea altas a temperatura ambiente [11], e segundo os autores esta polarização é devido à distorção dos octaedros  $FeO_6$  na estrutura cristalina. Uma polarização elétrica induzida por um campo magnético também foi observada em monocristais de hexaferrita de bário dopadas nos sítios do  $Fe^{3+}$  com os íons  $Sc^{3+} - Mg^{2+}$  a uma temperatura de 10 K [7–13].

A incorporação de íons diamagnéticos na estrutura da hexaferrita tem permitido mudanças das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas destes materiais [14–17]. Por exemplo, a substituição de cátion de  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $In^{3+}$  e  $Ga^{3+}$  nos sítios do  $Fe^{3+}$  variam os parâmetros da rede cristalina  $a$  e  $c$ , a magnetização de saturação, o campo coercitivo e a energia de anisotropia em dependência dos sítios cristalográficos ocupados por estes íons. Também mostrou-se o incremento da resistividade deste composto em pequenas quantidades de dopantes diamagnéticos [14]. Esta resistividade é de grande importância para a detecção do efeito magnetoeletrico em materiais magnéticos [15]. A inclusão de íons diamagnéticos ( $In^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ) entre outros na hexaferrita de bário tipo M tem resultado em uma alta polarização espontânea, fazendo com que essas cerâmicas manifestem propriedades multiferróicas [12, 16–18]. Este fato indica que ocorre uma modificação estrutural desde a simetria hexagonal centrossimétrica com grupo espacial  $P6_3/mmc$  (194) a simetria hexagonal não centrossimétrica com grupo espacial  $P6_3mc$  (186) [12, 16–18].

Trukhanov et al [12] mostraram que na solução sólida de  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  na faixa de concentração de 0,1 a 1,2 do íon  $Al^{3+}$  os parâmetros da rede cristalina hexagonal  $a$  e  $c$ , e o volume da célula unitária são menores que na hexaferrita de bário pura e diminuem com o incremento do conteúdo deste íon dentro da célula unitária a temperatura ambiente. A magnetização específica também apresentou uma diminuição de 49,6 a 32,0  $emu/g$  com o incremento da concentração do íon  $Al^{3+}$  a temperatura ambiente e conseguem a saturação perto de 0,2 T. Além disso, os autores explicam que o mecanismo de formação de propriedades multiferróicas é devido ao deslocamento do íon  $Fe^{3+}$  nos sítios 12k [18].

Por outro lado, estudos de modificações das propriedades físicas na hexaferrita do tipo

M, quando dopadas com íons de terras raras (Re) substituindo o íon  $Ba^{2+}$  na estrutura, tem mostrado um incremento da magnetização de saturação em baixas concentrações destes dopantes [19, 20]. Em especial, a incorporação do íon  $La^{3+}$  tem sido estudada em cerâmicas de hexaferrita de bário e de estrôncio na faixa de concentração de 0,1 a 0,6 usando vários métodos de sínteses [19–23]. Estes autores observaram um incremento das magnetização de saturação e a diminuição dos parâmetros da rede cristalina hexagonal  $a$  e  $c$  comparada com a cerâmica de  $BaFe_{12}O_{19}$  quando abaixo do limite de solubilidade do íon  $La^{3+}$ , próximo a concentração de 2,0 deste íon. Para valores de concentração muito acima do limite de solubilidade as propriedades magnéticas são degradadas e aparecem várias fases secundárias em cerâmicas de  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  e  $Sr_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  [24, 25]. A polarização espontânea observada na faixa de temperatura de 10 a 100 K revelou um comportamento multiferróico para cerâmica  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12}O_{19}$  [26]. Também foi indicado que o mecanismo de formação de propriedades dual ferróicas se deve a deslocamento dos íons  $Fe^{3+}$  nos sítios 2b, segundo a notação de Wyckoff [27].

Como se pode perceber, os íons diamagnéticos de  $Al^{3+}$  diminuem as propriedades magnéticas e aumentam a resistividade elétrica das amostras quando substituído na estrutura da hexaferrita de tipo M nos sítios dos íons de  $Fe^{3+}$ . Por outro lado, a substituição de  $La^{3+}$  nos sítios do  $Ba^{2+}$  incrementa a magnetização de saturação para valores baixos desse conteúdo dopante e diminui a resistividade elétrica nas cerâmicas em concentrações abaixo do limite de solubilidade. Por isso, encorajado nestes resultados, no presente trabalho pesquisamos a evolução sobre as propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário de tipo M quando co-dopada com íons de  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$  em composições estequiométricas, segundo o sistema  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ , de maneira que nos permita avaliar as potencialidades deste sistema como candidato para ser usados em aplicações multiferróicas e absorvedor de radiações eletromagnéticas.

## 1.2 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades estruturais e magnéticas do sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0$  a  $1,3$  à temperatura ambiente, utilizando as técnicas: difração de raios x, espectroscopia Raman e magnetometria da amostra vibrante.

## 1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência da solubilidade do cátion  $La^{3+}$  sobre a estrutura cristalina do sistema cerâmico.  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ; com  $x = 0,0, 0,1$  e  $0,6$  usando o refinamento de Rietveld e a espectroscopia Raman e verificar a composição adequada para a co-dopagem La-Al;
- Avaliar o comportamento magnético do sistema cerâmico  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$ ; com  $x = 0,0, 0,1$  e  $0,6$  utilizando a magnetometria da amostra vibrante e verificar a composição adequada para a co-dopagem La-Al;
- Estudar a evolução da estrutura cristalina da hexaferrita de bário co-dopada com cátions La-Al nas composições de  $0,0$  a  $1,3$  usando o refinamento de Rietveld e a espectroscopia Raman;
- Determinar o efeito da variação do conteúdo de  $Al^{3+}$  sobre as propriedades magnéticas do sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ ; com  $y = 0,0$  a  $1,3$  utilizando a magnetometria da amostra vibrante;

A dissertação está organizando da seguinte forma: No primeiro capítulo foi apresentado a introdução e os objetivos deste trabalho; no segundo capítulo é mostrado a revisão bibliográfica sobre os materiais magnéticos, em especial atenção à classe dos ferrimagnéticos e também uma seção sobre ferritas, onde é abordado a hexaferrita de bário tipo M, sua estrutura cristalina e alguns dos trabalhos já relatados na literatura, também é descrito no segundo capítulo as técnicas experimentais de caracterização utilizadas nesse trabalho, bem como o método de síntese de reação em estado sólido para a preparação das amostras e sua densificação em forma de cerâmicas, uma discussão breve sobre as técnicas de difração de raios x, de espectroscopia Raman e a magnetometria da amostra vibrante utilizadas para a caracterização estrutural e magnética das amostras. No terceiro capítulo estão descritos os métodos e procedimentos adotados nesse trabalho baseados nas técnicas abordadas no capítulo 2. No capítulo quatro mostramos e discutimos os resultados. Estes foram divididos em duas partes para seu melhor entendimento; primeiro se aborda a influência da solubilidade do cátion  $La^{3+}$  sobre as propriedades estruturais e magnéticas na hexaferrita de bário tipo M. Na segunda parte se discute a evolução das propriedades estruturais e magnéticas com a co-dopagem dos íons  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$ . No capítulo cinco se apresentam as conclusões e perspectivas desse trabalho. Por fim, se apresentam as referências bibliográficas consultadas e citadas no corpo deste trabalho.

# Capítulo 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS MAGNÉTICOS

O magnetismo em materiais recorre à idade antiga. Os povos antigos já tinham conhecimento do magnetismo presente nos materiais, em especial que o mineral chamado magnetita tinha a capacidade de atrair metais conhecidos, como o ferro. Nos séculos posteriores já haviam algumas aplicações para esse minério, a exemplo a utilização da bússola por navegantes. Somente em 1820 o conhecimento em pesquisas de materiais magnéticos se desenvolveu, através dos estudos de Christian Oersted que descobriu que correntes elétricas produzem campos magnéticos. Desencadeou-se então o desenvolvimento de eletroímãs para muitas aplicações [28].

Hoje sabemos que existem muitos tipos de materiais magnéticos e que nem todos os materiais magnéticos são iguais, isto é, nem todos eles apresentam a mesma característica magnética. Alguns materiais, quando expostos a um campo magnético respondem de forma a se opor ao campo magnético aplicado, enquanto que outros se somam ao campo. A maioria dos processos automatizados que conhecemos hoje se realiza graças a materiais magnéticos, por esse motivo há um grande interesse na busca de novos materiais com propriedades magnéticas mais específicas para cada aplicação [28].

Ao aplicarmos um campo magnético sobre um material, ocorre um alinhamento dos seus dipolos magnéticos constituintes. O alinhamento dos desses dipolos ocorre para a direção paralela ao campo magnético aplicado, o que pode ser entendido como um torque causado pelo campo magnético. O momento associado a esse torque é chamado *momento magnético* e esta grandeza pode ser precisamente medida. Em um material de dimensões macroscópicas existem muitos dipolos magnéticos e o seu momento magnético total é dado pela soma de todos os momentos magnéticos individuais, ou seja, o momento magnético de um material é uma grandeza que depende da quantidade de massa desse material. A unidade de medida para o momento magnético é o *erg/oersted*, ou simplesmente *emu*. Quando for analisada para volumes muito pequenos, como em unidades de célula unitária, o momento magnético pode ser expresso através de uma grandeza chamada *magnéton de Bohr*, onde 1 magnéton de Bohr é  $9,27 \times 10^{-21}$  erg/Oe e corresponde a contribuição eletrônica para o momento magnético total, sendo definido como:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.1)$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck ( $h$ ) dividida por  $2\pi$  e  $m_e$  é a massa do elétron. Da equação 2.1 temos que o momento magnético de spin corresponde a contribuição devido

ao movimento na primeira órbita de Bohr [29].

Para que tenhamos uma grandeza que não dependa da quantidade de volume do material em estudo, define-se a magnetização como a razão entre o momento magnético total pelo volume da amostra magnética. A magnetização quantifica a intensidade do momento magnético total em diferentes materiais. A definição da magnetização é escrita matematicamente conforme a equação 2.2 e sua unidade no sistema CGS é  $emu/cm^3$ .

$$M = \frac{m_{total}}{V} \quad (2.2)$$

Na equação 2.2 o momento magnético total é dado pelo termo  $m_{total}$  e  $V$  é o volume da amostra. A magnetização pode ser expressa em termos da massa molar, unidades de célula ou também em unidades de massa, calculando a magnetização específica, dada pela equação 2.3. No caso da magnetização específica, a unidade no CGS é  $emu/g$ .

$$\sigma = \frac{M}{\rho} \quad (2.3)$$

A magnetização é uma grandeza que não depende das dimensões da amostra. É importante ressaltar que em um material magnético o momento magnético total é igual a soma devido a contribuição de todos os momentos magnéticos individuais, estando paralelos ou antiparalelos. Se dois dipolos magnéticos encontram-se paralelos o efeito é a soma dos momentos magnéticos, no entanto se estes forem de mesma intensidade e em sentidos opostos a soma será nula e a contribuição para o momento magnético total será zero. Nos elétrons temos um momento magnético intrínseco chamado *spin*, este momento magnético, juntamente com o momento angular orbital contribuem para o momento magnético total, isso nos leva ao fato de que apenas os elétrons desemparelhados contribuem para o momento magnético total. A contribuição para o momento magnético total devido ao spin eletrônico é dada pela equação abaixo [29]:

$$m_z = -\frac{e}{m_e} m_s \hbar \quad (2.4)$$

Nesse caso em particular  $m_s$  pode assumir dois valores  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ , pois adota-se a componente  $z$  do momento magnético.

Existem muitos tipos de materiais magnéticos e portanto é importante a classificação dos mesmos de acordo com as suas propriedades. Uma maneira de classificá-los é feita através da observação do comportamento do material após a aplicação de um campo magnético sobre o mesmo. Em geral, todos os elementos químicos podem ser classificados de acordo com o comportamento magnético que exibem ao ser aplicado um campo magnético externo, isto é, de acordo com a susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ). A relação entre a magnetização e a susceptibilidade magnética de um material pode ser expressa de acordo com a equação 2.5, no entanto, esta relação será válida apenas em materiais ditos lineares, ou seja, quando a magnetização  $M$  é linearmente relacionada ao campo  $H$ .

$$M = \chi H \quad (2.5)$$

A susceptibilidade magnética é uma grandeza adimensional e representa o coeficiente de proporcionalidade entre o campo magnético aplicado e a magnetização resultante e nos dá a informação de como a magnetização  $M$  varia com o campo  $H$  aplicado, e portanto serve como critério para classificar os diferentes materiais magnéticos. A partir do comportamento apresentado pela susceptibilidade magnética podem-se agrupar os materiais magnéticos em paramagnéticos, diamagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos

e ferrimagnéticos. Na figura 2.1 vemos as curvas típicas de materiais magnéticos, no eixo  $x$  está o campo magnético em Oersted e no eixo  $y$  temos a magnetização, essas curvas são chamadas curvas  $M \times H$ .

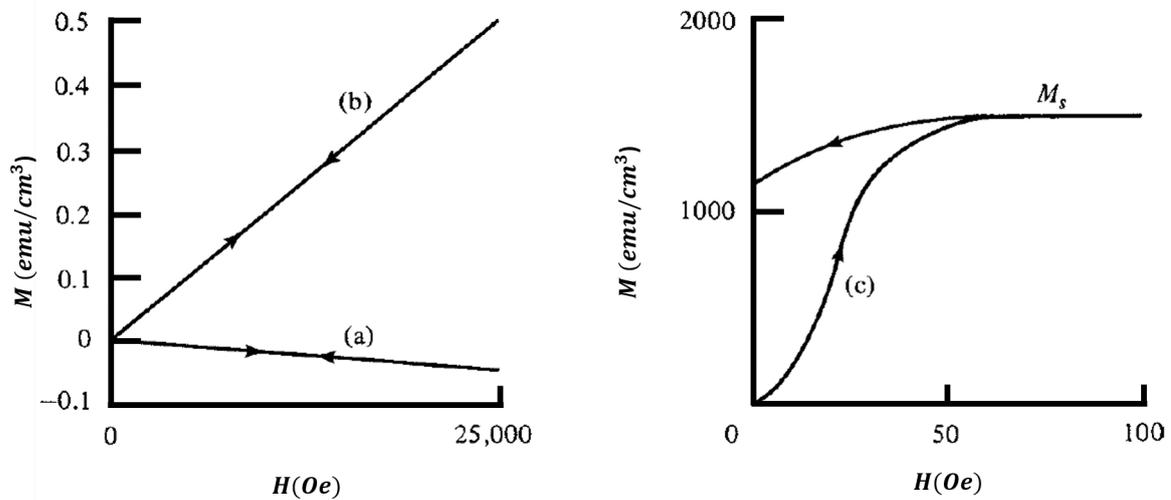


Figura 2.1: Curvas de magnetização de (a) materiais diamagnéticos; (b) paramagnéticos ou antiferromagnéticos e (c) ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Disponível em [28].

A partir da figura 2.1 podemos ver que os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos apresentam uma relação linear entre a magnetização e o campo aplicado, a magnetização desses materiais desaparece quando removido o campo aplicado. Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos essa relação não é linear e podemos notar também que ao ser removido o campo magnético aplicado, o material continua com magnetização. Abaixo, estão brevemente detalhados as classes dos materiais magnéticos.

- **Diamagnetismo:** Quando o material é diamagnético a susceptibilidade  $\chi$  é constante e negativa,  $\chi < 0$  e é válido a relação da equação 2.5. Nos materiais diamagnéticos, a aplicação de um campo magnético externo induz momentos magnéticos orientados na direção oposta ao campo aplicado. A ordem de grandeza da susceptibilidade magnética é da ordem de  $10^{-5}$ .
- **Paramagnetismo:** No paramagnetismo, a susceptibilidade é positiva,  $\chi > 0$ , pois os momentos magnéticos sempre se alinham em uma direção preferencial ao aplicarmos o campo magnético. Nesses materiais, há ausência de magnetização quando é retirado o campo magnético externo, pois nessa situação, os momentos magnéticos estão orientados de forma aleatória fazendo com que a magnetização total seja zero, sendo também válido a relação 2.5. A susceptibilidade magnética desses materiais tem intensidade comparável a dos materiais diamagnéticos.
- **Antiferromagnetismo:** Nesses materiais a magnetização é nula na ausência de um campo magnético externamente aplicado. Nos antiferromagnéticos a ausência de magnetização na ausência de campo aplicado ocorre devido ao alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos, cujas intensidades são iguais.
- **Ferromagnetismo:** A susceptibilidade magnética de materiais ferromagnéticos é alta e positiva,  $\chi \gg 0$ . Nesses materiais os dipolos magnéticos estão paralelamente

alinhados, e por esse motivo há uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo magnético aplicado. Como vemos na figura 2.1, os ferromagnéticos apresentam uma curva específica quando aplicado e retirado um campo magnético. A curva de magnetização traça um caminho diferente ao qual inicialmente 'subiu'. Os materiais ferromagnéticos apresentam as maiores susceptibilidades magnéticas dentre todas essas classes, nos materiais ferromagnéticos a equação 2.5 não pode ser aplicada, pois a magnetização não varia linearmente com o campo magnético aplicado.

- Ferrimagnetismo: O ferrimagnetismo é semelhante ao antiferromagnetismo. Nesses materiais os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente, porém não tem a mesma intensidade, eles mantêm uma diferença residual, o que resulta em uma magnetização espontânea, maior que zero mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos é alta e depende da microestrutura e do campo magnético, para esses materiais a equação 2.5 não é válida.

A susceptibilidade magnética é principalmente medida para materiais diamagnéticos e paramagnéticos pois não depende do campo (somente em altas temperaturas) e obedece a uma equação linear entre a magnetização e o campo aplicado.

Conforme mencionado, os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam uma curva característica (Curva de Histerese) ao aplicar-se um campo magnético na amostra e em seguida diminuir-se até zero e inverter-se o sentido do campo, ao repetirmos esse processo obtemos a curva fechada. A curva de histerese típica desses materiais é mostrada na figura 2.2

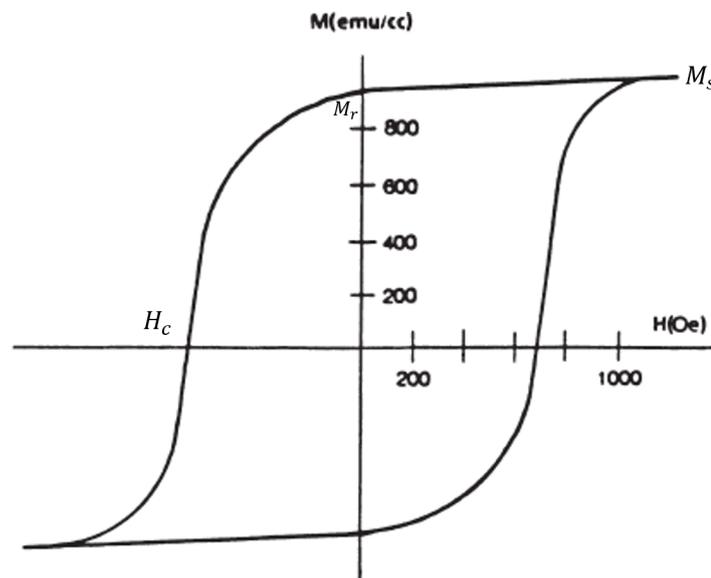


Figura 2.2: Curva de histerese de um material ferro/ferrimagnético. Adaptado da imagem disponível em [30].

Em resposta à aplicação de um campo magnético sobre uma dada amostra ferrimagnética, temos uma magnetização  $M$  no material, ao reduzir o mesmo campo à zero a magnetização porém não se anula e o material apresenta magnetização diferente de zero na ausência de campo magnético, temos uma amostra magnetizada, essa magnetização é

chamada de magnetização remanente,  $M_r$ . Quando a magnetização atinge o seu ponto máximo  $M_s$  é chamada de magnetização de saturação. Ao aumentarmos a intensidade do campo magnético aplicado sobre a amostra não temos resposta quanto a um aumento na magnetização pois permanece constante, nesse momento todos os momentos magnéticos estão alinhados na direção paralela ao campo aplicado. Após a saturação na magnetização reduz-se o campo para o valor nulo e em seguida aplica-se o campo no sentido contrário. A saturação na magnetização novamente ocorre, porém no sentido inverso. Ao se repetir o processo o ciclo de histerese é fechado.

Quanto a facilidade de se atingir a magnetização de saturação os materiais magnéticos podem ser classificados em magneticamente moles, são os materiais que atingem a saturação para baixos valores de campo magnético, e os magneticamente duros que atingem a saturação somente para altos campos magnéticos.

O campo necessário para levar a amostra à magnetização zero, chamado de campo coercitivo  $H_c$ , pode ser visualizado na curva de histerese. O campo coercitivo nos dá a coercividade intrínseca da amostra, sendo essa uma importante variável de estudo nos materiais magnéticos, pois materiais com alta coercividade são geralmente materiais que atingem altas magnetizações e são necessário altos campos para desmagnetiza-lo [28].

### 2.1.1 Ferrimagnetismo e Materiais Ferrimagnéticos

Os materiais ferrimagnéticos apresentam uma boa magnetização espontânea, o que possibilitam inúmeras aplicações presentes na tecnologia moderna, no entanto, para certas temperaturas (temperatura de Curie) a magnetização espontânea desaparece e esses materiais passam a ser paramagnéticos. Nos ferrimagnéticos os momentos magnéticos são alinhados antiparalelos uns aos outros, no entanto esses materiais geralmente são constituídos de mais de um elemento e na sua estrutura molecular temos spins antiparalelos de diferentes intensidades, resultando em uma magnetização líquida diferente de zero. Na figura 2.3 vemos um arranjo de momentos magnéticos alinhados antiparalelamente, porém com intensidades diferentes, de acordo com a teoria dos ferrimagnéticos essa diferença de intensidades entre os momentos magnéticos dá aos ferrimagnéticos uma magnetização espontânea diferente de zero. Os dois arranjos paralelos/anti-paralelo formam duas subredes denotadas A e B.

Os materiais ferrimagnéticos apresentam microrregiões onde não há simetria total paralela/antiparalela dos momentos magnéticos, regiões chamadas de domínios magnéticos, essas regiões são características de onde ocorre inexistência da simetria cristalina, como nos contornos dos grãos. O aumento no tamanho do domínio se dá pela aplicação do campo magnético externo e com isso o alinhamento dos dipolos magnéticos na direção paralela ao campo, esse aumento no domínio se dá as custas da diminuição do tamanho dos domínios antiparalelos ao redor [28, 29].

Os ferrimagnéticos são entendidos dividindo-se a rede cristalina em duas sub-redes A e B, na sub-rede A estão todos os momentos magnéticos apontados na mesma direção, enquanto que na sub-rede B estão todos os outros apontando na direção oposta. Como as magnetizações de ambas as sub-redes são diferentes, a soma será diferente de zero e nesse aspecto o ferrimagnetismo pode ser considerado como um antiferromagnetismo imperfeito [28].

A teoria do campo molecular é uma teoria desenvolvida por Pierre Weiss em 1906 para explicar o comportamento magnético dos materiais, segundo Weiss os momentos magnéticos elementares interagem uns com os outros e essa interação ocorre por meio de

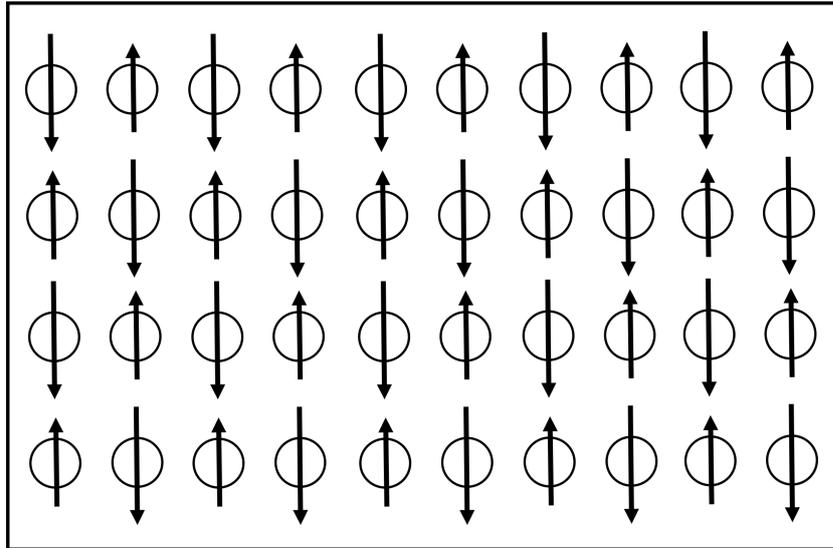


Figura 2.3: Disposição dos momentos magnéticos em um material ferrimagnético. O arranjo paralelo/antiparalelo formam duas subredes A e B.

um campo fictício chamado 'campo molecular'. O campo molecular não é um campo real mas é similar a uma força a qual é responsável por alinhar todos os momentos magnéticos em uma direção preferencial nos materiais ferromagnéticos, é chamado de campo pois produz o mesmo efeito que um campo real [28]. De acordo com a teoria do campo molecular aplicada aos ferrimagnéticos, as subredes A e B interagem a partir da atuação do campo molecular de A em B e vice e versa pelas equações do campo  $H_m$ :

$$H_{mA} = \gamma_{AB}(\alpha\lambda M_a - \nu M_b) \quad (2.6)$$

$$H_{mB} = \gamma_{AB}(\beta\nu M_b - \lambda M_a) \quad (2.7)$$

Nas equações 2.6 e 2.7 o coeficiente  $\gamma_{AB}$  são os coeficientes de campo molecular e são quantidades positivas relacionadas as interações entre as subredes A e B.  $M_a$  e  $M_b$  são as magnetizações das subredes A e B,  $\lambda$  é fração de íons magnéticos por unidade de volume localizados na subrede A e  $\nu = 1 - \lambda$  é a fração de íons magnéticos por unidade de volume localizados na subrede B. Os termos  $M_a$  e  $M_b$  são as magnetizações nas subredes A e B, porquanto, apesar dos íons serem os mesmos, as subredes estão sujeitas a diferentes campos moleculares, portanto, diferentes magnetizações. As constantes  $\alpha$  e  $\beta$  estão relacionadas ao coeficiente  $\gamma_{AB}$  por meio da razão:

$$\alpha = \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \quad \beta = \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \quad (2.8)$$

Nesse caso, os coeficientes  $\gamma_{AA}$  e  $\gamma_{BB}$  estão relacionados com a ação do campo molecular entre as subredes A-A e B-B, respectivamente. A magnetização total pode ser escrita como a soma das magnetizações nas duas subredes A e B, através da equação 2.9 abaixo:

$$M = \lambda M_a + \nu M_b \quad (2.9)$$

É importante ressaltar que as equações acima são válidas tanto para temperaturas acima quanto abaixo da temperatura de Curie. Conforme já mencionado, as duas subredes são opostas e a diferença líquida da magnetização de ambas é então a magnetização total (observável).

Para temperaturas abaixo da temperatura de Currie, a magnetização em cada uma das subredes pode ser calculada através das equações que seguem abaixo. Como em cada subrede a direção dos spins é paralela e uniaxial, a magnetização em cada subrede pode ser calculada de forma similar a um material ferromagnético, por meio das equações:

$$\frac{\sigma_{sA}}{\sigma_{0A}} = B \left( J, \frac{\mu_H \gamma_{AB} \rho (\alpha \lambda \sigma_a - \nu \sigma_b)}{kT} \right) \quad (2.10)$$

$$\frac{\sigma_{sB}}{\sigma_{0B}} = B \left( J, \frac{\mu_H \gamma_{AB} \rho (\beta \nu \sigma_b - \nu \sigma_a)}{kT} \right) \quad (2.11)$$

As equações 2.10 e 2.11 nos dão a magnetização fracionária (razão entre as magnetizações em uma temperatura TK e 0K) de ambas as subredes e são dependentes uma da outra, ou seja, não podem ser resolvidas separadamente. Isto se deve ao fato de que a medida com que uma das subredes é magnetizada depende da magnetização da outra subrede. Sendo assim, a solução das equações acima deve ser resolvida de forma simultânea. A função  $B(j, \mu_H H/KT)$  é chamada função de Brillouin da mecânica quântica. Nas equações 2.10 e 2.11 o campo molecular dado pelas equações 2.6 e 2.7 estão escritos em termos da magnetização específica (equação 2.3) e portanto a fração da magnetização espontânea pode ser calculada em termos da magnetização relativa ao campo molecular nas duas subredes, quando abaixo da temperatura de Currie. Os índices sA/B e 0A/B em  $\sigma$  representam as magnetizações de saturação dos estados saturados (magnetização espontânea) a uma dada temperatura e a magnetização em 0K para as subredes A e B.

A teoria do campo molecular fornece bons resultados para explicação do comportamento apresentado pelos materiais ferromagnéticos, no entanto nada diz sobre a origem do campo molecular. Foi somente após o início da mecânica quântica que entendeu-se que o mecanismo responsável pela orientação dos spins se dá pelas interações de troca. As interações de troca serão abordadas brevemente na seção 2.2.

Como exemplo de um material ferrimagnético, temos na natureza o mineral magnetita. A sua fórmula química é  $Fe_3O_4$  e dos três íons de ferro, dois são  $Fe^{3+}$  e um é  $Fe^{2+}$ . Como veremos mais adiante nesse capítulo, o estado de oxidação do íon Fe está intimamente relacionado a presença de propriedades magnéticas nas ferritas por facilitar as interações quânticas de super troca, e essas interações são responsáveis por alinhar os spins no mesmo eixo, a partir de um terceiro íon. A magnetita é o mineral magnético mais importante da natureza. Exemplos como a magnetita formam uma classe de materiais chamados ferritas, a maioria dos ferrimagnéticos são compostos por ferritas, no entanto, nem todas as ferritas são ferrimagnéticas.

## 2.2 FERRITAS

Ferritas são materiais cerâmicos que possuem o ferro como elemento principal, são óxidos de ferro, produtos da hematita ( $Fe_2O_3$ ) com outros óxidos e carbonetos e muitas das ferritas podem ser encontradas em minerais de rochas [28]. Atualmente tem-se pesquisado muito sobre as propriedades das ferritas devido a sua vasta aplicabilidade tecnológica, suas propriedades magnéticas fazem dela um desejável material para armazenamento de dados por meio de gravações em fitas magnéticas, para usos em dispositivos eletroeletrônicos, processamento de imagens por ressonância magnética, diagnósticos médicos, biossensores, absorvedores de radiação e ainda muitas outras aplicações. [31]

Os primeiros estudos sobre as propriedades magnéticas e estruturais das ferritas foram feitos por Hilpert em 1909. No entanto, a importância das ferritas surgiu após a década de 1950, porque novas aplicações, como rádio, televisão, telefonia, circuitos de computadores, e dispositivos de microondas começaram a se expandir de forma rápida e isso gerou um profundo interesse, por parte de físicos e engenheiros eletrônicos em todo o mundo, no magnetismo único e nas aplicações expandidas de alta frequência de ferritas. Pesquisas científicas em química, cerâmica e metalurgia também começaram a estudar ferritas, atualmente há um grande empenho no desenvolvimento de novas ferritas, aprimoramento das propriedades de ferritas existentes melhora dos processos de fabricação das mesmas [32].

A grande contribuição para o comportamento magnético demonstrado pelas ferritas se deve às interações de super troca entre os íons de ferro  $Fe^{3+}$  nos diferentes sítios que fazem parte das subredes A e B. As interações entre essas subredes pode ocorrer da forma A-B, A-A e B-B [28, 32].

### 2.2.1 Interações de Super Troca

A interação de super troca ocorre nas ferritas, sendo a principal responsável pelo surgimento suas das propriedades magnéticas. Os elétrons desemparelhados no subnível 3d e o acoplamento de elétrons metálicos adjacentes, além da não equivalência de sítios tetraédricos e octaédricos também contribuem para o surgimento de um momento magnético líquido nas ferritas.

Nas ferritas, a super troca ocorre e a mesma influência muito nas propriedades magnéticas. A interação ocorre por meio do íon negativo de oxigênio,  $O^{2-}$ . Se dois íons magnéticos positivos localizados suficientemente distantes a ponto de ignorar a ação das forças de interação de troca direta, essa nova interação trata-se de uma interação de longo alcance e pode ser definida como uma interação de troca indireta através do íon negativo  $O^{2-}$  [28, 33–35]. As interações diretas entre os elétrons dos orbitais  $3d$  de íons de metais de transição são muito fracas, e portanto, as interações de super troca são essencialmente mais importantes nesses materiais. Podemos visualizar, através da figura 2.4 um esquema ilustrador de dois íons de ferro  $Fe^{3+}$  ligados através da interação de super troca por meio de um terceiro íon, nesse caso o íon de oxigênio  $O^{2-}$ .

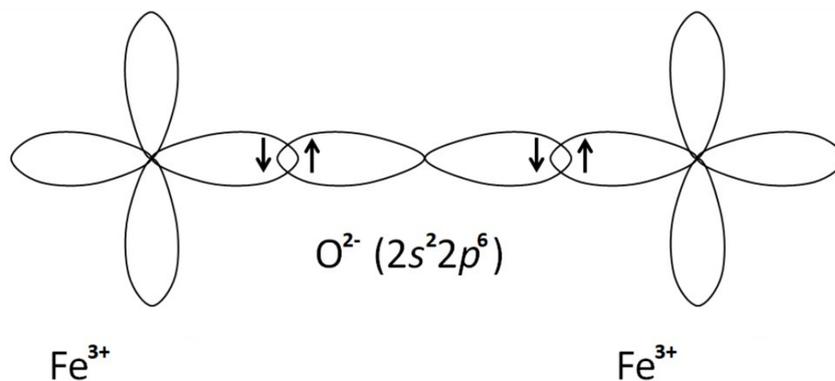


Figura 2.4: Acoplamento de super troca entre os íons  $Fe^{3+}$  vizinhos, através do íon  $O^{2-}$ . Adaptado de [35]

A interação de super troca é uma consequência do princípio de exclusão de Pauli aplicado aos dois átomos. De acordo com o princípio, dois elétrons podem ter a mesma

energia apenas se tiverem spins opostos. Se os spins são antiparalelos, a soma de todas as forças é atrativa e uma molécula estável é formada, pois equilibram as forças repulsivas já existentes (como as forças de origem elétrica); a energia total dos átomos é menor para uma determinada distância de separação do que para distâncias maiores ou menores. Se os spins são paralelos, os dois átomos se repelem [28]. A interação de super troca é um caso particular das interações de trocas que ocorrem, essa pode ser entendida através do hamiltoniano  $H$  que fornece a dinâmica da interação

$$\hat{H} = -2J_{ij}\vec{S}_i \bullet \vec{S}_j = -2JS_iS_j \cos \phi \quad (2.12)$$

Claramente a equação 2.12 nos dá a energia de troca se dois átomos  $i$  e  $j$  têm momento angular de spin  $S_i h/2\pi$  e  $S_j h/2\pi$ .

Na equação 2.12 o termo  $J_{ij}$  é uma integral particular chamada de integral de troca e  $\phi$  é o ângulo entre os spins. Se a integral de troca for positiva, então a menor energia ocorre se os spins forem paralelos ( $\cos \phi = 1$ ), como acontece no ferromagnetismo. Quando a integral de troca é negativa, a menor energia ocorre para a configuração antiparalela dos spins ( $\cos \phi = -1$ ), isto ocorre para os antiferromagnéticos. Na análise do comportamento do hamiltoniano leva-se em conta apenas o átomo vizinho, pois as interações de troca são muito fracas e à distâncias longas não ocorre [28]. Nos ferrimanéticos ocorre o alinhamento paralelo dos spins, assim como nos ferromagnéticos, e o hamiltoniano retorna os valores de energia mínimo para a condição em que a integral de troca é positiva.

### 2.2.2 Hexaferrita de Bário

Nesse trabalho estudamos a ferrita com estrutura hexagonal. Ferritas de geometria hexagonal ou hexaferritas possuem ordenamento ferrimagnético e podem ser obtidas com quantidades estequiométricas de óxidos, suas propriedades magnéticas estão ligadas intrinsecamente a sua estrutura cristalina. As hexaferritas do tipo M são as mais comercializadas devido a sua alta coercividade e por isso são muito utilizados como magnetos permanentes, além da baixa densidade e do baixo custo na produção das mesmas. Na eletrônica por exemplo, as hexaferritas são muito estudadas com o objetivo de se desenvolver ímãs cada vez menores e mais poderosos alimentando a necessidade de eletrônicos com o tamanho cada vez mais reduzido [31]. Na figura 2.5, podemos visualizar algumas aplicações práticas atuais das hexaferritas como ímãs permanentes.



Figura 2.5: Aplicações atuais práticas das hexaferritas de bário comercializadas para utilização como ímãs permanentes. Disponível em: [1]

As hexaferritas existem em seis tipos diferentes, cada tipo está relacionado com a sua

fórmula estequiométrica e pode ser classificada em M, Y, W, Z, X e U. Sendo a hexaferrita do tipo M a principal. A estrutura estequiométrica da hexaferrita tipo M é  $MeFe_{12}O_{19}$ , onde  $Me$  é qualquer metal de transição divalente como  $Ba^{2+}$  na hexaferrita de bário ( $BaFe_{12}O_{19}$ ),  $Sr^{2+}$  na hexaferrita de estrôncio ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) ou ainda  $Pb^{2+}$  na hexaferrita de chumbo ( $PbFe_{12}O_{19}$ ) [36]. A hexaferrita do tipo M tem estrutura cristalina similar ao mineral magnetoplumbita, cuja composição química é  $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$ . O tipo W tem estequiometria  $BaMe_2Fe_{16}O_{27}$ , Y ( $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ), Z ( $Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ ), X ( $Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$ ) e U ( $Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$ ) e novamente  $Me$  é qualquer metal de transição divalente. Na tabela 2.1 estão organizados os tipos de hexaferritas de bário (BaM), suas respectivas composições e empilhamento estrutural.

Tabela 2.1: Tipos de composições das hexaferrita de bário.  $Me$  representa qualquer metal de transição divalente ou até uma mistura deles. Adaptado de [37].

Tipo	Composição Química	Empilhamento Estrutural
M	$BaFe_{12}O_{19}$	RSR*S*
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	TSTSTS
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	RSSR*S*S*
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	RSTSR*S*T*S*
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	RSR*S*S*
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	RSR*S*T*S*

A estrutura cristalina da hexaferrita de bário tipo M é composta por 64 íons organizados em quatro blocos empilhados e denotados por S, R, S\* e R\* [9] nessa sequência, na forma hexagonal compacta, com grupo espacial  $P6_3/mmc$ . Podemos visualizar melhor através da figura 2.6.

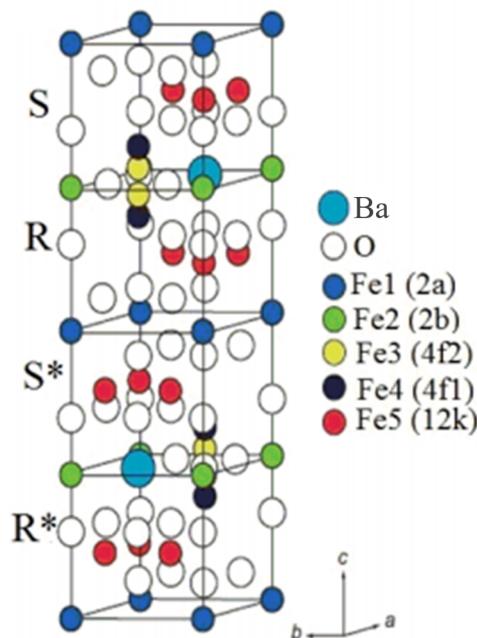


Figura 2.6: Estrutura Cristalina de uma hexaferrita de bário do tipo M pura. Adaptado de [38].

O bloco S tem fórmula química  $Fe_6O_8$ , o bloco S consiste em duas camadas de oxigênio hexagonais compactadas, enquanto o bloco R tem fórmula química  $MeFe_6O_{11}$  e consiste em três camadas com um íon de oxigênio na camada do meio substituído pelo íon  $Ba^{2+}$ ,  $Me$  é um íon divalente, pois essa mesma estrutura vale para outras hexaferritas tipo M, além da hexaferrita de bário. Há também o bloco T em alguns tipos de hexaferritas (ver tabela 2.1), cuja fórmula química é  $Ba_2Fe_8O_{14}$  [39].

Na figura 2.6, os blocos S e R juntos comportam um total de 32 íons da célula unitária, sendo os íons de ferro nas cores azul escuro, verde, amarelo, preto e vermelho, as cores diferem pois cada uma delas identificam sítios cristalográficos diferentes nos quais os íons de ferro estão internos, esses sítios são identificados por  $2a$ ,  $2b$ ,  $4f_2$ ,  $4f_1$  e  $12k$ . Na notação de Wyckoff [27] os sítios  $4f_1$  são identificados como  $4f_{IV}$  e o sítio  $4f_2$  como  $4f_{VI}$ , essa notação facilita na compreensão dos sítios cristalográficos, pois identifica a quantidade de íons de oxigênio coordenados com o íon de ferro central, no primeiro caso, 4 íons de oxigênios estão formando o sítio tetraédrico  $4f_{IV}$  com o íon de ferro  $Fe^{3+}$  no seu centro, e a mesma lógica se aplica ao sítio  $4f_{VI}$ . Os blocos  $S^*$  e  $R^*$  contêm os mesmos íons que os blocos S e R, porém com o arranjo rotacionado em 180 graus com relação ao eixo  $c$ , somando os 64 íons da estrutura cristalina [9, 40].

Os sítios  $2a$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$  apresentam forma de um octaedro, onde os ânions de oxigênio  $O^{2-}$  estão localizados nos vértices do octaedro. O sítio  $4f_{IV}$  se dispõe em uma forma estrutural tetraédrica e o sítio  $2b$ , onde a vizinhança dos íons  $Fe^{3+}$  é formada por cinco átomos de oxigênio distribuídos nas extremidades de uma bipirâmide, com base triangular hexaédrica [38].

Na figura 2.7 podemos visualizar alguns dos sítios presentes na hexaferrita de bário.

Os átomos de oxigênio empacotam aos íons  $Ba^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  nos sítios intersticiais. Há dez camadas de átomos de oxigênio ao longo do eixo  $c$  e os átomos de  $Fe^{3+}$  se colocam nos cinco sítios cristalográficos diferentes. Os blocos S e  $S^*$  são conhecidos como espinelas, com 2 camadas de oxigênio e seis íons  $Fe^{3+}$ . Quatro dos íons  $Fe^{3+}$  se encontram em sítios do tipo octaédrico na estrutura e com seus spins alinhados paralelos entre si. Os dois íons  $Fe^{3+}$  restantes se encontram nos sítios tetraédricos e tem seus spins antiparalelos aos que estão nos sítios octaédricos [43].

Nos blocos R e  $R^*$  há três camadas de oxigênio e em uma das camadas o íon  $Me$  ocupa uma posição simétrica a que é ocupada por um ânion de oxigênio. Cada bloco R contem seis íons  $Fe^{3+}$ , dos quais cinco se encontram em sítios octaédricos, três com spin para cima e dois com polarização de spin para baixo. Além disso, um dos íons  $Fe^{3+}$  está coordenado com cinco ânions  $O^{2-}$ , formando um sítio bipiramidal e tem polarização de spin para cima. Os átomos de  $Fe^{3+}$  no sítio  $2a$  estão coordenados de forma octaédrica com distâncias iguais Fe-O, entretanto os íons Fe dos sítios  $4f_{VI}$  e  $12k$  tem diferentes distâncias interatômicas Fe-O, de aproximadamente 1,85 a 2,37 Å [9, 43, 44].

Dos doze íons  $Fe^{3+}$  da estrutura, os átomos de Fe nos sítios  $4f_{IV}$  estão tetraedricamente coordenados com ânions de oxigênio, entretanto os átomos de Fe nos sítios  $2b$  estão coordenados com cinco íons de oxigênio. Também há distâncias curtas Fe-Fe na estrutura, e nos sítios  $4f_{VI}$  esta distância é de aproximadamente 2,7 Å. Os íons de Fe nos sítios  $12k$  formam uma rede com todos os  $Fe^{3+}$  conectados a outros quatro íons de Fe na mesma camada [43]. Em termo de spin, no bloco R um íon na camada  $2b$  está em estado de *spin up* e dois íons octaédricos estão com *spin down*, e no bloco S sete íons octaédricos tem *spin up* e dois íons tetraédricos *spin down* [43, 44].

Como mencionado no início dessa seção, nas hexaferritas os íons magnéticos nos diferentes sítios formam as subredes, A e B, de *spin-up* e *spin-down*, e a não equivalência entre

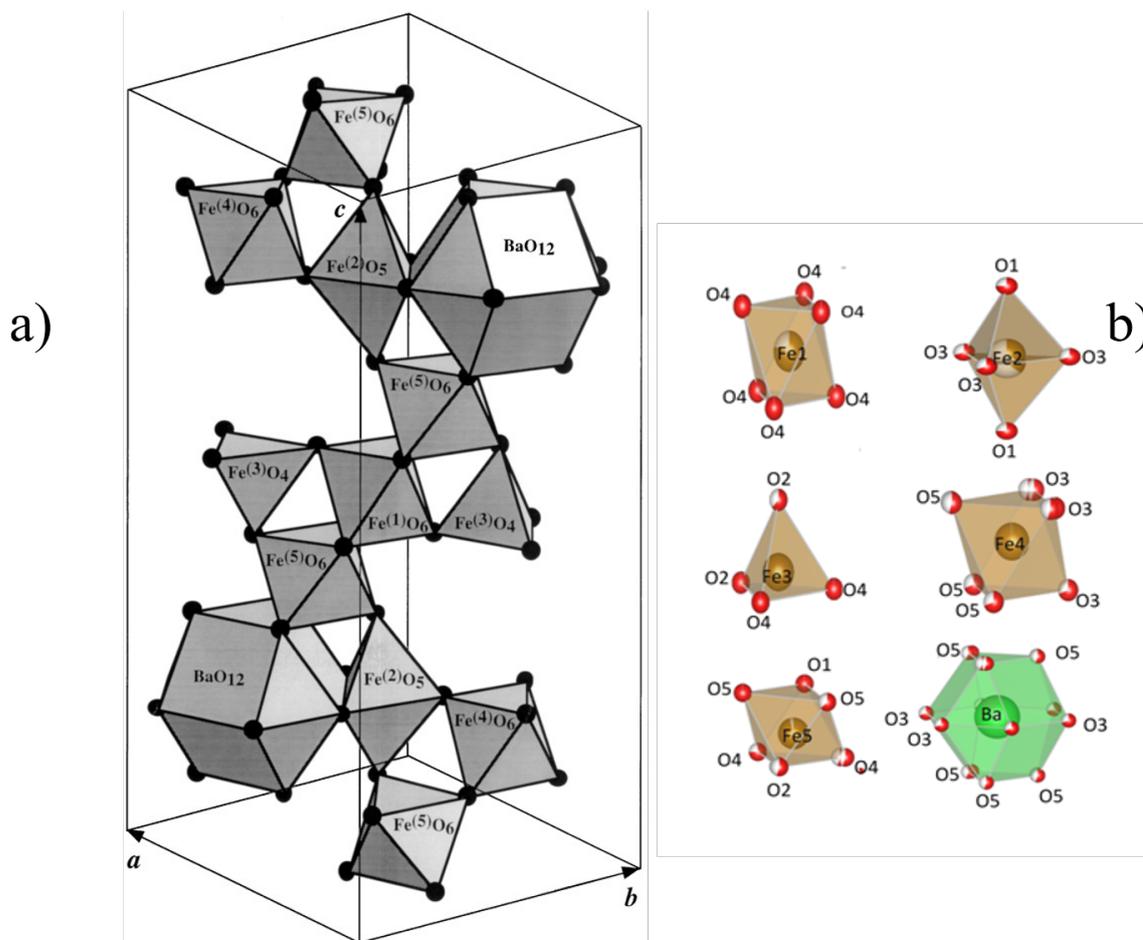


Figura 2.7: Sítios Cristalográficos presentes em uma hexaferrita de bário do tipo M pura. Os átomos de bário aparecem dentro de um sítio dodecaedro, notamos também os sítios octaedros, tetraedros e bipiramidais onde estão contidos os íons de ferro. a) Imagem adaptada de [41] e b) fonte: Obtida com o software VESTA [42].

os momentos magnéticos líquidos dessas subredes é responsável pela magnetização das hexaferritas e pelo seu ordenamento ferrimagnético. Cada íon  $Fe^{3+}$  possui cinco elétrons desemparelhados na subcamada mais externa,  $3d$ , e contribui com  $5\mu_B$  para o momento magnético no zero absoluto. Na figura 2.8 está representado um esquema resumido dos blocos S e R e a quantidade de sítios com spins paralelos em cada bloco. As setas indicam a direção de spin up ou spin down.

A magnetização para temperatura zero pode ser calculada sabendo que oito íons  $Fe^{3+}$  estão no estado de spin-up, e quatro tem spin-down, o que resulta em quatro íons  $Fe^{3+}$  com spin cima. Portanto, a magnetização líquida por unidade molecular é  $(1-2+7-2)*5\mu_B = 20\mu_B$ . Ao levar em consideração os blocos R\* e S\*, a estrutura cristalina passa a ter 64 íons e, portanto, uma magnetização resultante de  $40\mu_B$  [39,43,44]. Esses íons magnéticos também são responsáveis pela anisotropia magnetocristalina, que por sua vez tem um impacto crucial nos campos coercitivos dessas ferritas.

As propriedades magnéticas e/ou elétricas que hexaferritas de bário tipo M atualmente encontram diversas aplicações na tecnologia. No entanto, as mesmas propriedades podem ser alteradas para deixar as propriedades magnéticas ou elétricas mais adequadas às diversas aplicações na eletrônica. A modificação na estrutura cristalina da hexaferrita de bário tipo M é um método efetivo para variar as propriedades magnéticas e elétricas

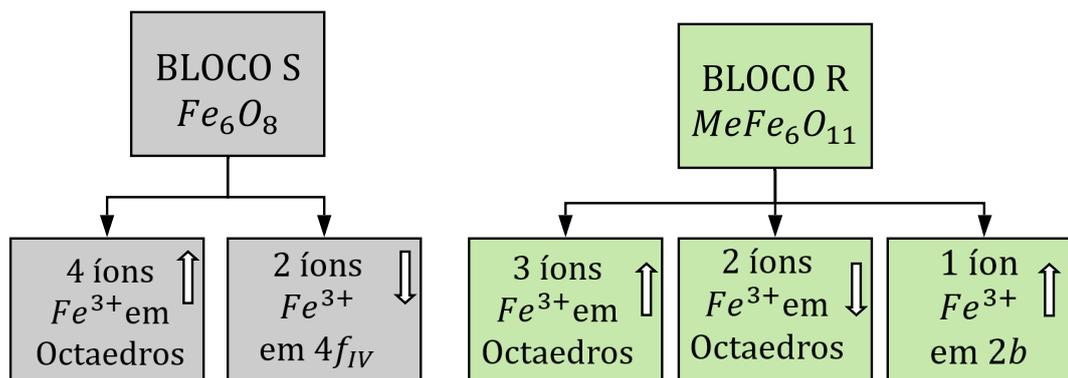


Figura 2.8: Orientação dos spins nos blocos S e R da estrutura cristalina da hexaferrita tipo M.

da hexaferrita de bário [45]. Para tais modificações realizam-se dopagens com elementos catiônicos nos sítios onde o íon  $Ba^{2+}$  se encontra. Normalmente utilizam-se, os íons  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  [40, 44, 46, 47].

Os elementos de terras raras (Re) têm sido utilizados para a modificar hexaferritas de bário ao substituir o íon  $Ba^{2+}$  em sua estrutura. Observou-se que para baixas concentrações de elementos Re, há um aumento nas propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação e coercividade [21, 22]. Um elemento Re convenientemente utilizado nas substituições é o lantânio  $La^{3+}$ , pois além de possuir raio iônico com valor muito próximo ao seu vizinho  $Ba^{2+}$  o efeito da adição de  $La^{3+}$  nas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas da cerâmica hexaferrita do tipo M preparada por vários métodos têm sido estudado na última década pelo fato de resultar em um aumento das suas propriedades magnéticas sem que as propriedades elétricas se percam [22, 23, 48–50].

Ounnunkad e al. [23] sinterizaram a cerâmica  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  na composição  $0 < x < 0,3$  pelo processo de combustão. Os autores mostraram que até  $x = 0,15$  a magnetização de saturação (Ms) aumenta e depois diminui ligeiramente. Além disso, os valores de campo coercitivo aumentam com o conteúdo  $La^{3+}$  na estrutura cristalina. Portanto, a fração  $x = 0,15$  foi considerada como uma concentração ótima [23]. Lou et al. [48] estudaram esta mesma solução sólida e descobriram que os parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) diminuem com o aumento do teor de  $La^{3+}$  em sua composição até  $x = 0,40$  e aumentam para a concentração do dopante de  $x = 0,60$ . A magnetização de saturação tem seu o valor máximo para a concentração de 0,20 e o campo coercitivo tem dois valores mínimos para as concentrações de dopante 0,20 e 0,60, respectivamente. Verma et al. [49] observaram que a magnetização de saturação aumentou, atingindo o máximo para  $x = 0,1$  e depois diminuiu para  $x = 0,2$ . Liu et al. [50] mostraram através da espectroscopia Mössbauer que a substituição de  $Ba^{2+}$  ( $Sr^{2+}$ ) por  $La^{3+}$  provoca uma mudança na valência de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  nos sítios octaédricos  $2a$  e/ou  $4f_2$ . Kumar et al. [22], usando o refinamento Rietveld relatou uma diminuição nos parâmetros de rede com o conteúdo  $La^{3+}$ . Os autores também mostraram por espectroscopia Raman que o cátion  $La^{3+}$  poderia substituir o cátion  $Ba^{3+}$  para concentrações abaixo de 10% e para concentrações maiores, a substituição nos sítios  $Fe^{3+}$  pode ocorrer [22].

Muitos trabalhos têm sido feitos para modificar as propriedades elétricas e magnéticas baseadas também na substituição de  $Fe^{3+}$  com outros cátions ou combinações de cátions

como:  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Zr^{4+}$  entre outros [51, 52]. A ferrita BaM tem sido substituída totalmente com íon de  $La^{3+}$  no sítios de  $Fe^{3+}$  com fórmula  $BaLa_{12}O_{19}$  [53]. Em muitos trabalhos tem sido adicionado com igual quantidade de íon divalente para dar o composto  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}Me_xO_{19}$  ( $Me = Zn$  ou  $Mg$ ) [9]. Este composto aumenta tanto a magnetização de saturação ( $M_s$ ) quanto a coercividade ( $H_c$ ) comparado com a ferrita não dopada [44].

Na substituição por cátions diamagnéticos de  $Al^{3+}$  nos sítios de ferro, estudadas no trabalho de Trukanov [54] verificou-se que quando feito as substituições por  $Al^{3+}$  na ferrita de bário  $BaFe_{11,9}Al_{0,1}O_{19}$  ocorre uma sutil redução no momento magnético total da amostra para um determinado campo magnético. No entanto, a coercividade aumenta. Para altas temperaturas há uma transição de fase termodinâmica de segunda ordem e a amostra de ferrita de bário dopada com  $Al^{3+}$  se torna um material paramagnético, ou seja, ocorre uma transição ferri-paramagnética [54].

A hexaferrita de bário pode ser obtida através de diferentes métodos de síntese atuais, entre os quais são os mais utilizados método sol-gel, moagem de alta energia, reação de estado sólido, co-precipitação química, processo de combustão de citrato, coordenação iônica e método de Pechini [9, 35, 55]. Usualmente, as hexaferritas são preparadas pelo método de reação do estado sólido que desenvolve no conhecido método cerâmico após da sinterização. Vários passos de homogeneização e moagem dos pós e tratamentos térmicos (calcinação e sinterização) a altas temperaturas são executados. O método será discutido na próxima seção.

## 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.3.1 Síntese por Reação do Estado Sólido e Método Cerâmico

A produção das hexaferritas pode ser realizada por meio dos variados métodos físicos e químicos. No entanto, tais processos se mostram muito complicados, pois, apesar de diversos estudos já realizados nos últimos 50 anos, ainda não se têm total conhecimento dos mecanismos envolvidos nesses processos [9, 56–59]. Entre as técnicas consideradas padrão para preparar as ferritas de bário, no processo de preparação e obtenção da fase desejada, envolve o aquecimento e moagem dos pós de partida, os pós de óxidos e carbonatos de bário. A mistura dos pós de partida deve ser feita em proporções adequadas, além de temperatura e pressão controladas. De acordo com Pullar [9], se uma mistura não estequiométrica de  $BaO * Fe_2O_3 * CoO$  for aquecida, os produtos geralmente se formam e se decompõem na ordem que podemos ver através da tabela 2.2.

Notamos que a temperatura é uma variável controlada que compreende uma vasta importância nos processos de síntese, pois como podemos observar através da tabela 2.2, para que ocorra a formação das fases de hexaferrita é necessário que o produto seja aquecido em altas temperaturas, e a hexaferrita do tipo M é praticamente a única fase que se forma para temperaturas menores que de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo aproximadamente  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a temperatura necessária para que a mesma seja considerada uma fase principal da mistura [9].

Dentre os muitos métodos para se produzir hexaferritas encontram-se reportados na literatura diversos, a exemplo o método moagem de alta energia, sol-gel, combustão de citrato, método de co-precipitação e também o método de reação do estado sólido, que configura o método mais utilizado. O método de reação em estado sólido junto com a

Tabela 2.2: Produtos principais e secundários formados pela mistura não estequiométrica de  $BaO \cdot Fe_2O_3 \cdot CoO$  em diversas temperaturas de aquecimento. [9].

Temperatura	Produtos Principais	Produtos Secundários
500 °C	$\alpha-Fe_2O_3, Co_3O_4, BaO$	
600 °C	$\alpha-Fe_2O_3, Co_3O_4, BaO$	$CoFe_2O_4, BaFe_2O_4$
700 °C	$\alpha-Fe_2O_3, CoFe_2O_4, BaFe_2O_4$	$BaM, BaO$
800 °C	$BaM, BaFe_2O_4$	$\alpha-Fe_2O_3, CoFe_2O_4$
900 °C	$BaM, Y$	$BaFe_2O_4, CoFe_2O_4$
1000 °C	$BaM, Y$	$BaFe_2O_4, CoFe_2O_4$
1100 °C	$Y, BaM$	$BaFe_2O_4$
1200 °C	$Z, Y, BaM$	$W$
1300 °C	$Z$	$Y, W$
1400 °C	$W, Z$	

sinterização em estado sólido é comumente identificado como método cerâmico convencional.

As cerâmicas de ferrita que foram obtidas nesse trabalho foram obtidas através do método cerâmico convencional. O método cerâmico convencional é um método que inclui a mistura e sinterização de óxidos metálicos (óxidos de ferro, óxidos de alumínio, óxidos de lantânio, entre outros...) e pós precursores de carbonatos (carbonato de bário, para hexaferrita BaM), que devem estar presentes em proporções molares apropriadas [60–62].

A síntese em estado sólido necessita que os pós constituintes estejam em contato direto e a síntese ocorre pela reação destes constituintes, moagem e tratamento em altas temperaturas. Esses ciclos são repetidos para alcançar a reação em estado sólido. Além disso, é necessário que o produto final seja homogêneo, para que isso seja possível faz também necessário que a distribuição dos reagentes esteja também homogênea [63]. Um esquema ilustrativo por meio de um fluxograma pode apresentar de forma mais clara esse tipo de síntese. Esse esquema está ilustrado na figura 2.9.

O processo de moagem compreende o processo em que os pós sofrem infinitas colisões, promovendo assim, entre outros fenômenos, a adesão entre partículas menores. De acordo com Pullar [9], se a amostra inicial for misturada no nível atômico ou iônico antes da ocorrência da reação, a cristalização existirá em temperaturas mais baixas e temperaturas de sinterização mais baixas, nesse caso, podem ser utilizadas. Uma consequência disso é a produção de partículas menores. A mistura no nível atômico ou iônico pode ser alcançada por moagem de altas energias [64]. Essas moagens podem ser feitas a seco ou em meios úmidos. Nas moagens úmidas adicionam-se ao moinho determinados fluidos que favoreçam o processo de moagem. De acordo com Paula [65], a eficiência de ambos os processos depende de vários aspectos, mas normalmente observa-se que moagem via úmida apresenta produtos de menor granulometria do que os processos de moagem secos.

No processo de síntese, primeiramente os pós são misturados, os quais são moídos por bolas de carboneto de tungstênio, aço inoxidável [66, 67] e, finalmente, são secos e compactados aplicando pressão nas formas respondidas para uma completa densificação e então, a altas temperaturas, os compactos são sinterizados [62]. O processo de calcinação ocorre após a moagem dos pós de partida e representa parte de suma importância no processo pois é onde ocorre a decomposição térmica dos carbonatos presentes na amostra.

O método de reação do estado sólido é um método eficaz para a sinterização de materiais e possui vantagens como o custo relativamente baixo e a facilidade no preparo, além

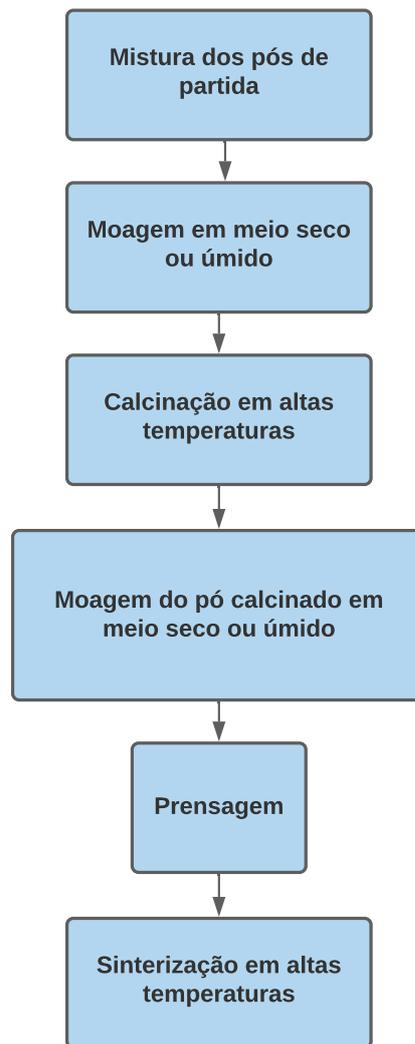


Figura 2.9: Esquema representativo em fluxograma do método de síntese cerâmico convencional.

da possibilidade de preparação em grandes quantidades.

Do ponto de vista teórico, descrever em teoria como ocorrem as sinterizações é uma tarefa árdua pois há um número muito grande de parâmetros envolvidos no processo e faz como que uma teoria que descreva completamente e idealmente esse processo seja praticamente impossível. No entanto, a teoria de sinterização atual, apesar de apresentar uma margem de erro, oferece uma boa aproximação e descrição do processo de formação de partículas por reação no estado sólido. Nas sinterizações, o método de tentativa e erro é o procedimento adotado, pois, apesar de um enorme número de experimentos, colhem-se informações úteis e que servem de base para novas sinterizações, apontando o caminho em que se deve seguir, dessa forma poupam-se esforços inúteis e reduz-se tempo e custos de desenvolvimento para futuras descrições teóricas, pois guiam em uma direção correta [68].

De acordo com Silva (1998) [68], para que ocorra o processo de sinterização de um determinado material é necessário que haja uma diminuição da energia interfacial, esta através da diminuição da energia superficial total do sistema de partículas, ocorrendo por meio da diminuição da porosidade. A diminuição da energia livre é considerada por

muitos autores como a força motriz para a sinterização.

As partículas são descritas como esféricas de mesmo tamanho e aranjadas de forma regular por todo o espaço. Além disso, em uma aproximação mais simples se supõe que não hajam reações entre a amostra e atmosfera em que está contida, ou que essa reação seja desprezível em termos da diminuição da energia livre. A junção entre as partículas se dá pela aproximação de seus centros e pela formação de pescoços (regiões de interseção entre duas partículas). A formação e crescimentos dos pescoços leva a uma redução na energia superficial [68]. No modelo proposto para a sinterização em estado sólido, a taxa de material transportado por meio dos vários mecanismos distintos é relacionada a taxa de crescimento de pescoços. A figura 2.10, adaptada do artigo de Silva, ilustra a sinterização de um sistema de duas partículas, a formação de pescoço ocorre pela aproximação dos centros das duas partículas esféricas, na figura  $a$  é o raio da partícula,  $h$  é o parâmetro de aproximação e  $x$  e  $s$  são os raios principais de curvatura do pescoço.

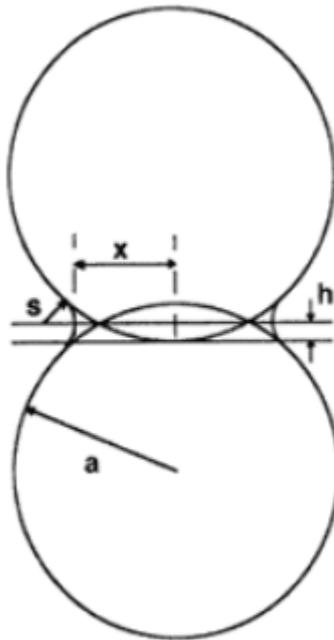


Figura 2.10: Formação de pescoço através da aproximação dos centros. Os parâmetros representativos:  $a$  é o raio da partícula,  $h$  é o parâmetro de aproximação e  $x$  e  $s$  são os raios principais de curvatura do pescoço. Adaptado de [68].

O problema passa a ser em descobrir a geometria do pescoço, uma vez que o volume do pescoço é o próprio volume da região entre as partículas e conseqüentemente do material difundido. No entanto, chega-se a uma relação geral que depende do caminho do mecanismo de difusão. Porém, os diversos mecanismos de difusão ocorrem simultaneamente e o pescoço sofre influência de todos eles e essa taxa de variação do raio do pescoço pode ser melhor descrita através da equação abaixo:

$$\frac{dx}{dt} = C_s f(x)_s + C_v f(x)_v + C_G f(x)_G \quad (2.13)$$

Os coeficientes da equação nos dão as propriedades do material e as difusividades e as funções  $f(x)$  representam as relações dos caminhos de difusão com aspectos dimensionais.

O modelo descrito acima representa um modelo simplificado para sistemas monofásicos, onde muitas aproximações são usadas. Em sistemas multifásicos as interações provenientes de todos os elementos presentes complica ainda mais o entendimento, pois é preciso levar em consideração as energias envolvidas nas interações dos diferentes componentes. No entanto, a teoria descrita fornece uma breve visualização dos processos envolvidos na sinterização em estado sólido.

O processo de sinterização das amostras por reação do estado sólido obtidas nesse trabalho é melhor detalhado na subseção 3.1.

### 2.3.2 Método de Arquimedes para Medição da Densidade

A densidade de um material é um importante parâmetro para verificação da sua qualidade e da sua pureza química. Uma pequena mudança na matéria prima utilizada na preparação da amostra resulta em diferentes densidades e conseqüentemente uma mudança nas propriedades físicas e químicas do composto final sinterizado. Uma densidade correta pode também dar informações a cerca da homogeneidade do material sinterizado pois uma densidade muito acima ou muito abaixo do que já é conhecido pode indicar que o material não teve uma sinterização correta o que implica também em modificações na sua resistência mecânica.

A medição da densidade das amostras foi realizada utilizando um conhecido método baseado no princípio de Arquimedes. No método de Arquimedes, a densidade de um material pode ser calculada a partir das massas do volume do fluido que se desloca ao inserir o objeto sólido dentro deste meio e da massa do objeto. O fluido pode ser a água, álcool, óleo ou outros meios líquidos. Diferentemente dos líquidos, os gases são altamente compressíveis e sendo assim não fornecem resultados corretos quanto a densidade do objeto submerso. Sendo assim, utilizam-se apenas líquidos para as medições de densidade através do método de Arquimedes. O método de Arquimedes se mostra eficaz e preciso, além de ser um método muito simples [69].

O princípio de Arquimedes nos diz que todos os corpos submersos total ou parcialmente em um líquido ficam sujeitos a uma força chamada empuxo  $E$  do próprio líquido. O empuxo exercido pelo líquido ocorre na direção vertical, sempre de baixo para cima. A intensidade do empuxo é proporcional ao peso do líquido deslocado [69]. Assim, temos:

$$E = m_l g \quad (2.14)$$

Na equação 2.14 o termo  $m_l$  representa a massa de fluido deslocado,  $g$  é a aceleração da gravidade. A massa de fluido deslocado está relacionada ao seu volume deslocado através da definição de densidade expressa pela seguinte relação [69]:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.15)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do fluido,  $m$  é a massa do fluido deslocado e  $V$  é o volume do fluido deslocado, que também é o mesmo volume do objeto submerso.

Se isolamos a massa na equação 2.15 ficamos com a seguinte relação  $m_l = \rho_l V$ . Sendo  $\rho_l$  a densidade do fluido. Substituindo na equação 2.14 temos:

$$E = \rho_l V g \quad (2.16)$$

Como o volume do fluido deslocado é o mesmo volume do objeto submerso pode-se relacionar o volume de água deslocada à massa do objeto utilizando a equação 2.15, sendo

assim a equação para o empuxo se torna:

$$E = \rho_l \left( \frac{m_{ob}}{\rho_{ob}} \right) g \quad (2.17)$$

Onde  $m_{ob}$  e  $\rho_{ob}$  são a massa e a densidade do objeto, respectivamente. Ao substituir  $E$  pela equação 2.14 e reorganizando a equação, a seguinte relação é obtida:

$$\rho_{ob} = \rho_l \left( \frac{m_{ob}}{m_l} \right) \quad (2.18)$$

A equação 2.18 é uma equação para densidade do objeto submerso dentro do líquido. Como observado, a equação depende apenas da densidade do líquido, da massa do objeto e da massa do líquido deslocado.

### 2.3.3 Difractometria de Raios X

A técnica de usar difração de raios x para caracterização de materiais é amplamente utilizada pela comunidade científica há muitos anos. A difração de raios x é utilizada para identificação de fases presentes em uma amostra, bem como a quantificação das fases que podem estar presentes e a sua composição química. Também é possível saber os parâmetros da estrutura cristalina, como os ângulos  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  e as constantes da rede  $a$ ,  $b$  e  $c$ , parâmetros esses que são muito importantes para a verificação de deformações pontuais na estrutura ocasionadas por modificações na rede devido a dopantes.

A difração de raios x ocorre pelo fato de que as ondas eletromagnéticas de raios x se espalham nos diferentes planos cristalográficos da amostra, fazendo com que as ondas incidentes na amostra sejam refletidas e o sinal dessas reflexões é captado por detectores. Para que ocorra a difração é necessário que a distância interplanar entre os planos cristalográficos subsequentes da estrutura cristalina seja da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda incidente na amostra ( $\lambda \approx d$ ) [69]. Ao incidir na amostra, os raios x refletidos interferem de forma construtiva e destrutiva nos diferentes planos e o resultado de todas as interferências chega ao detector, produzindo um padrão que é diferente para cada material. Como cada material gera um padrão de difração diferente, isso permite catalogar os diferentes padrões de difração gerados pelas diferentes estruturas cristalinas em bases de dados responsáveis pela identificação de fases. Isso permite com que seja identificado o padrão de difração correspondente a determinadas fases presentes na amostra e assim identificar as fases de impurezas, bem como a fase majoritária, simplesmente comparando os padrões [69, 70].

Para entendermos como ocorrem as reflexões precisamos de uma base teórica de física ondulatória e principalmente a cerca dos fenômenos de interferência e difração de ondas. Tais conteúdos serão abordados de forma simples nessa subseção para que se possa entender a técnica de identificação de materiais por difração de raios x. Uma parte considerável da teoria sobre difração de raios x pesquisadas e utilizadas para a elaboração dessa subseção encontra-se disponível e com mais detalhes no livro "Introduction to Solid State Physics" de Charles C. Kittel [70].

A técnica de difração de raios x baseia-se na lei formulada por William Henry Bragg e William Laurence Bragg em 1914. A Lei de Bragg está descrita nessa subseção.

De acordo com Bragg a radiação incidente é refletida por planos paralelos formados por átomos que formam o material cristalino. Nesse modelo, cada plano reflete uma parte

dessa radiação incidente como se fosse um espelho pouco prateado [70]. As interferências ocasionadas por vários planos paralelos se somam e há interferência construtiva ou destrutiva dependendo do ângulo de incidência, indicado na figura 2.11.

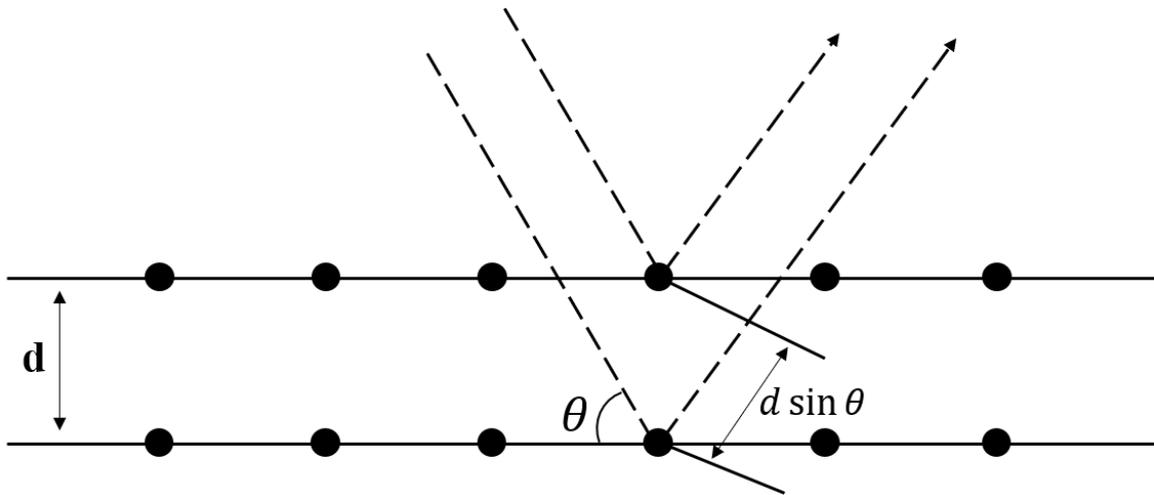


Figura 2.11: Reflexão dos feixes incidentes sobre os planos formados por átomos. Adaptado de [70].

Na figura 2.11 a diferença de caminho percorrido pelos dois raios  $x$  é  $2d \sin \theta$ . Como observamos na a partir da figura 2.11,  $\theta$  está medido a partir do plano formado pelos átomos.

Como os raios incidentes percorrem caminhos diferentes existe a ocorrência de interferências, tendo em vista que cada plano reflete uma parte da radiação, de modo que ocorrem interferências construtivas dessa radiação quando a diferença de caminho percorrido pelos raios for um número inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$ , obedecendo a seguinte equação:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.19)$$

A equação acima destacada é chamada Lei de Bragg. Todos os planos paralelos incluindo o primeiro plano e os seguintes refletem apenas uma parte da radiação incidente e o resultado final é a soma das contribuições de cada plano paralelo ocasionando um feixe refletido mais intenso [70]. Em "Introdução à Física do Estado Sólido", Kittel compara cada plano a um espelho pouco prateado, onde parte da radiação é refletida e parte ultrapassa o plano. Em cada plano parte da radiação é refletida e a soma de todos os raios refletidos se somam produzindo um feixe refletido intenso. De fato, se cada plano fosse como um espelho perfeito toda a radiação incidente seria refletida apenas pelo primeiro plano e todos os comprimentos de onda seriam refletidos, independentemente do ângulo de incidência. No entanto, cada plano é responsável por refletir cerca de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  da radiação incidente [70].

Um detalhe muito importante é o fato de que a reflexão de Bragg ocorrer para os comprimentos de onda  $\lambda \leq 2d$ . Por essa razão, a luz visível não pode ser usada para produzir difração em estruturas cristalinas pois seu comprimento de onda é muito maior que a separação entre os planos. De acordo com a lei de Bragg, equação 2.19,  $\theta$  e  $\lambda$  não podem ser quaisquer valores, uma vez que raios x monocromáticos incidentes em um cristal tridimensional em qualquer ângulo não são refletidos, pois é necessário que a condição de

Bragg seja obedecida. Os equipamentos modernos que trabalham com difração de raios x são projetados para que a condição de Bragg seja satisfeita.

De forma resumida, na figura 2.12 está uma representação esquemática do funcionamento de um difratômetro. A amostra é posicionada de forma que a fonte de raios x incidem sob a amostra formando um determinado ângulo  $\theta$  com a superfície da amostra. A medida que o detector de raios x se move a uma velocidade angular constante um registrador grafica automaticamente a intensidade do feixe difratado em função de  $2\theta$  (ângulo de difração). Os espectros da intensidade são registrados formando gráficos com diferentes picos, estes picos ocorrem quando a condição de difração de Bragg (eq. 2.19) é satisfeita por algum conjunto de planos cristalográficos [71].

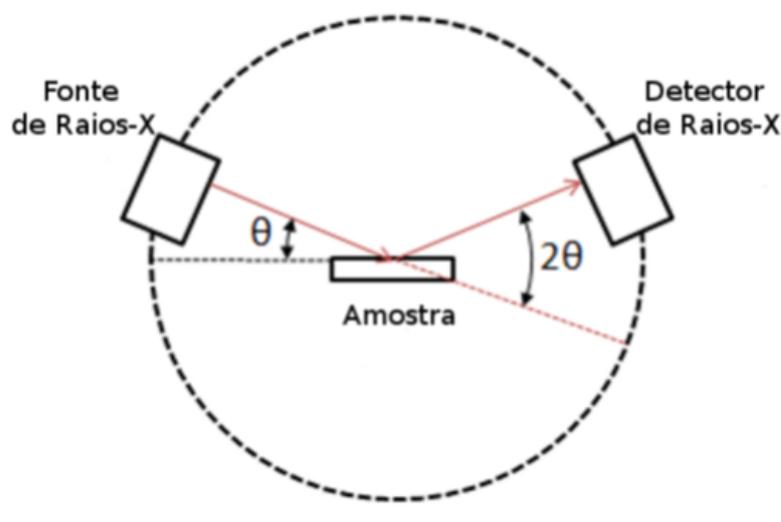


Figura 2.12: Representação esquemática de um difratômetro utilizada a geometria de Bragg-Bretano. A fonte incide sobre a amostra em um ângulo  $\theta$  com a superfície da amostra, enquanto que o detector varre o ângulo  $2\theta$ .

### 2.3.4 Método de Refinamento Rietveld

Um eficaz método para avaliação e análise do padrão de raios x é o chamado método de refinamento de Rietveld (MRR). Desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, o método foi divulgado pela primeira vez no Seventh Congress of the IUCr em Moscou em julho de 1967 e em 1969 publicou o método, no qual utilizava os perfis de pico refinados para ajustar o padrão de difração inicialmente através dos dados obtidos com difração de nêutrons e depois para raios x [72, 73].

No método de Rietveld, o padrão de raios x obtido experimentalmente é comparado ao padrão teórico correspondente do material, sendo este último ajustado de forma que a diferença entre os dois padrões seja a mínima possível. O MRR leva em consideração os parâmetros da estrutura cristalina do material a ser estudado, como o grupo espacial e as posições atômicas, ou seja, parte-se de um modelo teórico que se aproxime do real e a partir desse modelo os cálculos são realizados objetivando uma menor diferença entre o teórico e o que se tem experimentalmente.

Na figura 2.13 podemos ver um exemplo de ajuste feito com o refinamento Rietveld para a fluorapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) cujo grupo espacial  $P6_3/m$ , disponível em [74]. A

curva com picos na parte superior é o espectro de raios x, a curva calculada está praticamente sobrepondo a curva experimental. Logo abaixo vemos várias linhas na vertical, essas linhas indicam os picos encontrados correspondendo a presença de fluorapatita. A presença de elementos de fases impuras também podem ser encontrados na difração de raios x. A linha abaixo indica a diferença entre o padrão teórico calculado e os dados obtidos com raios x experimentalmente. Quanto mais afastada for de uma linha, maior é a diferença entre o padrão calculado e o experimental, indicando que o refinamento não está muito bom. Conforme os dois padrões mais se assemelham, mais fiéis são os resultados calculados dos resultados experimentais. Na prática, alguns fatores instrumentais podem causar pequenos ruídos no padrão de raios x, como é o caso da fluorescência devido a presença do elemento ferro em amostras e isso dificulta o refinamento, pois afasta um pouco o padrão teórico pré existente para amostra do padrão obtido com a difração de raios x.

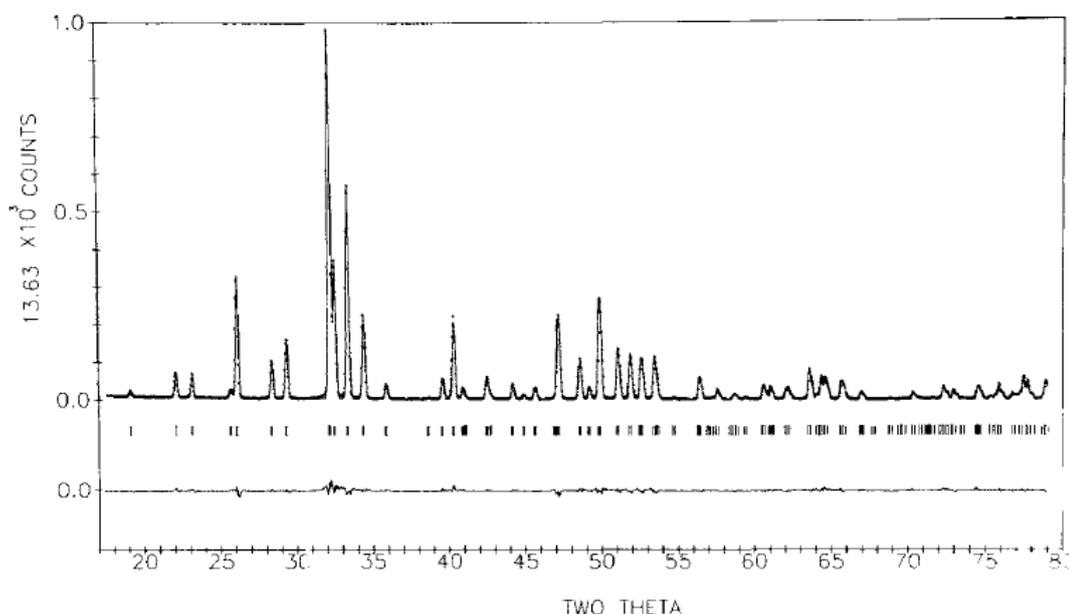


Figura 2.13: Exemplo de refinamento Rietveld para um padrão de difração de raios x para fluorapatita ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ), grupo espacial  $P6_3/m$  com 19 parâmetros estruturais e 15 outros parâmetros refinados. Disponível em [74].

Em resumo, existem diversos softwares que rodam cálculos para refinamento Rietveld, a exemplo temos GSAS, DBWS e FullProf Suite, cada um com suas peculiaridades e diferenças em otimização, todavia, todos trabalham praticamente com conjuntos de equações teóricas semelhantes que baseiam o método de Rietveld. Nesse trabalho foi utilizado o software FullProf Suite para o refinamento Rietveld.

É possível obter a mínima diferença entre espectro experimental e teórico por meio de uma minimização do somatório das diferenças entre as intensidades observadas e calculadas (equação 2.20). A equação 2.20 reflete o Método dos Mínimos Quadrados (MMQ), tal diferença constitui um resíduo matemático. A introdução dessa técnica representou um importante avanço para análise de padrões de difração de nêutrons e raios x pois fornece resultados confiáveis mesmo com diversas sobreposições de reflexões.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2 \quad (2.20)$$

Um bom ajuste do padrão revela um bom refinamento, e conseqüentemente boa qualidade e confiabilidade nas grandezas calculadas por meio deste. Para que se possa saber quantitativamente se a qualidade do ajuste está boa, é necessário que alguns parâmetros estatísticos de ajuste estejam dentro de certo intervalo de valores. Os parâmetros de refinamento, bem como a descrição teórica das equações utilizadas no MRR serão explanadas no decorrer desta subseção. É importante destacar que algumas das equações teóricas e uma boa parte da teoria sobre o método de Rietveld foram retiradas e/ou parafraseadas do livro "The Rietveld Method" de R.A Young [74] e também o guia de utilização do FullProf "An Introduction to the Program FullProf" [75].

Na equação 2.20 o índice  $i$  representa cada  $i$ -ésimo ponto medido,  $y_{obs}$  e  $y_{calc}$  são as intensidades experimental e calculada, respectivamente, no  $i$ -ésimo ponto  $2\theta_i$ . O termo  $w_i$  é um parâmetro estatístico chamado peso ou também função peso é dado pela equação 2.21. Na equação 2.21 o termo  $\sigma^2$  é a variância.

$$w_i = \frac{1}{y_{obs}} = \frac{1}{\sigma^2} \quad (2.21)$$

O cálculo da intensidade dos pontos de difração nas posições  $2\theta_i$  pelo MRR envolve uma série de termos e parâmetros ajustáveis e pode expressa de acordo com a equação 2.22

$$y_{calc} = \phi_i \sum_{\Phi} S_{\Phi} Ab \sum_k [|F_k(h\mathbf{k}l)|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k L_k P_k] + y_i \quad (2.22)$$

O índice  $k$  que aparece no somatório e em alguns termos da equação 2.22 representa os índices de miller e conseqüentemente contempla todas as fases presentes na amostra. Enquanto que os termos da equação são identificados abaixo:

- $\phi_i$  é a correção para a rugosidade da superfície no ponto  $i$ ;
- $S_{\Phi}$  é o fator de escala;
- $Ab$  é a correção de absorção;
- $F_k(h\mathbf{k}l)$  é o fator de estrutura;
- $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  é a função utilizada para descrever o perfil da reflexão;
- $2\theta_k$  é a posição central do pico  $k$  de Bragg;
- $A_k$  representa o fator de assimetria;
- $L_k$  representa o fator de Lorentz, Polarização e Multiplicidade;
- $P_k$  é o termo de orientação preferencial;
- $y_i$  está relacionado com a contribuição da radiação de fundo no  $i$ -ésimo ponto.

Na equação 2.22 estão todos os parâmetros que são refinados para que a curva calculada se aproxime o máximo possível da medida experimental. A descrição mais detalhada dos parâmetros envolvidos no cálculo da intensidade utilizados no MRR dado pela equação 2.22 segue no desenvolvimento desta subseção.

### Correção da Rugosidade Superficial $\phi_i$

Apesar de parecer perfeitamente lisa, quando visualizadas na escala microscópica a superfície das amostras dos materiais apresentam irregularidades que passam longe de parecer um plano perfeitamente liso. Na prática, a superfície pode conter irregularidades. Isso representa um pequeno problema do ponto de vista prático da caracterização da amostra, pois o efeito ocasionado pela interferência da radiação incidente de raios x nas amostras difere em alguns aspectos se fosse uma superfície perfeitamente plana. Algumas dessas diferenças estão relacionadas ao fato de que para a superfície plana os raios x incidentes interceptam o plano da superfície da amostra formando ângulos iguais com a radiação espalhada, e isso contribui para uma pequena diferença nas interferências construtivas e destrutivas da radiação. Dessa forma há uma redução na intensidade da radiação espalhada, sendo necessária uma correção que leve em consideração o parâmetro de rugosidade.

### Fator de Escala $S_\Phi$

O fator de escala é a constante responsável por ajustar a escala de altura dos picos calculados. O fator de escala é dado pela equação 2.23 abaixo:

$$S_\Phi = C \frac{\sigma_\Phi N_{C\Phi}^2 \nu}{\rho_\Phi} \quad (2.23)$$

Na equação 2.23  $C$  é uma constante,  $\sigma_\Phi$  é a densidade teórica da amostra enquanto que  $\rho_\Phi$  é a densidade experimental da amostra.  $N_{C\Phi}^2$  é o volume da célula unitária para a fase  $\Phi$  e  $\nu$  é o volume da amostra apenas que foi atingido pela radiação.

### Fator de Correção de Absorção $Ab$

Durante a passagem pela amostra, parte da radiação é absorvida. O fator de absorção  $Ab$  difere com a geometria instrumental. Para a geometria instrumental da grande maioria dos difratômetros de raio x, este fator é considerado constante mas em algumas geometrias depende do ângulo. As geometria da amostra basicamente formam as condições de contorno, há também a contribuição da configuração do experimento. Entre as configurações comuns há duas: a configuração de Debye-Scherrer e a configuração de Bragg-Brentano.

No software FullProf Suite são utilizados duas equações dependendo da configuração, se Debye-Scherrer ou Bragg-Brentano. Para os dados Debye-Scherrer, a correção para a absorção da amostra se dá através da aplicação um fator de transmissão  $T_k$  dado por:

$$T_k = \exp\left\{-(1,7133 - 0,0368 \sin^2 \theta_k)\mu R + (0,0927 + 0,375 \sin^2 \theta_k)(\mu R)^2\right\} \quad (2.24)$$

Na equação 2.24  $\mu$  é o coeficiente de absorção linear e  $R$  é o raio da amostra cilíndrica. O coeficiente de absorção linear Para uma placa plana em geometria de transmissão para raios x a correção de absorção é dada por [75]:

$$T_k = \frac{\exp\{-mt / \cos \theta_k\}}{\cos \theta_k} \quad (2.25)$$

Onde  $t$  é a espessura efetiva da amostra. O produto  $mt$  é fornecido igualmente a  $\mu R$ . Para a configuração Bragg-Brentano há mudanças no fator de correção de absorção dado pela equação abaixo:

$$T_k \Rightarrow T_k S_r(k) = T_k(1 - P(k)) \quad (2.26)$$

Na equação acima  $P(k)$  vem dado por:

$$P(k) = P_0 + C_p \frac{\tau}{\sin \theta_k} \left( 1 - \frac{\tau}{\sin \theta_k} \right) \quad (2.27)$$

### Fator de Estrutura $F_k(hkl)$

O fator de estrutura pode ser entendido como uma função de onda, da onda espalhada pelo plano representado pelos índices de Miller  $hkl$ , ou seja, é o resultado do espalhamento da radiação sobre toda a célula unitária. É no fator de estrutura que estão contidas informações quantitativas acerca das posições atômicas e densidade de átomos na estrutura cristalina. O fator de estrutura utilizado no FullProf [75] é dado pela equação 2.28 abaixo:

$$F_k = \sum_{j=1}^n O_j f_j(\mathbf{k}) \exp\{-B_j|\mathbf{k}|/4\} \sum_{s=1}^m T_{js}(\mathbf{k}) \exp\{2\pi i(\mathbf{k}^T S_s \mathbf{r}_j + \mathbf{k}^T \mathbf{t}_s)\} \quad (2.28)$$

Na equação 2.28 os termos são identificados como:

- $n$  é o número de átomos na unidade assimétrica;
- $m$  é o número de conjunto reduzido de operadores de simetria;
- $O_j$  é o fator de ocupação;
- $f_j(\mathbf{k})$  é o comprimento de espalhamento (em unidades de elétrons para raios x, em  $10^{-12}$  cm para neutrons);
- $B_j$  é o parâmetro de temperatura isotrópica;
- $\mathbf{r}_j$  é o vetor posição do átomo  $j$ ;
- $\{S_s|\mathbf{t}_s\}$  é um operador de simetria, é aplicado ao vetor de espalhamento  $\mathbf{k}$ ;
- $k^T$  é uma matriz de linha com elementos  $(hkl)$ ;
- $T_{js}$  é o fator de temperatura e vem dado pela equação 2.29.

$$T_{js}(\mathbf{k}) = \exp\{-\mathbf{k}^T S_s \beta_j S_s^T \mathbf{k}\} \quad (2.29)$$

Na equação 2.29  $\beta_j$  se trata de uma matriz simétrica e está representando os parâmetros de temperatura do átomo indexado  $j$ .

### Função de Perfil $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$

O pico propriamente ditos constitui um perfil, pois se trata de uma reflexão individual. O espectro de raios x mostrado na figura 2.13 mostra que para diferentes ângulos certas reflexões aparecem com intensidades diferentes. A forma desses picos e a posição em que se encontram nos dão informações sobre a composição do material. A função de perfil (PSF - do inglês *Profile Shape Function*) é a função que descreve a forma de perfil sendo ou não uma função analítica [76]. É de suma importância que a PSF descreva com precisão a forma do perfil experimental e se ajuste a curva medida. De acordo com Young &

Wiles (1982) [76], a medida que a PSF seja insuficiente ao se ajustar ao experimental e afete o cálculo das intensidades de Bragg observadas, a diferença resultará em distorções de parâmetros estruturais no método de Rietveld. Portanto, é extremamente necessário que a PSF descreva com precisão os picos experimentais tanto para princípios gerais mas também por muitos específicos.

As funções de perfil que são empregadas e podem ser utilizadas no FullProf são Gaussiana, Lorentziana, Lorentziana modificada, Lorentziana intermediária, Pearson VII e Pseudo-Voigt, entre outras. As equações para cada uma dessas PSF seguem abaixo:

- GAUSSIANA:

$$\Omega_0(2\theta_i - 2\theta_k) = G(2\theta_i - 2\theta_k) = a_G \exp\{-b_G(2\theta_i - 2\theta_k)^2\} \quad (2.30)$$

Na equação acima temos:

$$a_G = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{H^2} \quad (2.31)$$

A amplitude da integral da função Gaussiana é:

$$\beta_G = \frac{1}{a_G} = \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (2.32)$$

- LORENTZIANA:

$$\Omega_1(2\theta_i - 2\theta_k) = L(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{a_L}{1 + b_L(2\theta_i - 2\theta_k)^2} \quad (2.33)$$

Na equação acima temos:

$$a_L = \frac{2}{\pi H} \quad b_L = \frac{4}{H^2} \quad (2.34)$$

A amplitude da integral da função Lorentziana é:

$$\beta_L = \frac{1}{a_L} = \frac{\pi H}{2} \quad (2.35)$$

- LORENTZIANA MODIFICADA:

$$\Omega_2(2\theta_i - 2\theta_k) = LM(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{a_{LM}}{(1 + b_{LM}(2\theta_i - 2\theta_k)^2)^2} \quad (2.36)$$

Onde temos:

$$a_{LM} = \frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{\pi H} \quad b_{LM} = \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} \quad (2.37)$$

- LORENTZIANA INTERMEDIÁRIA:

$$\Omega_3(2\theta_i - 2\theta_k) = LI(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{a_{LI}}{(1 + b_{LI}(2\theta_i - 2\theta_k)^2)^{3/2}} \quad (2.38)$$

Na equação acima temos:

$$a_{LI} = \frac{\sqrt{2^{2/3}-1}}{H} \quad b_{LI} = \frac{4(2^{2/3}-1)}{H^2} \quad (2.39)$$

- PEARSON VII:

$$\Omega_6(2\theta_i - 2\theta_k) = PVII(2\theta_i - 2\theta_k) = \frac{a_{VII}}{(1 + b_{VII}(2\theta_i - 2\theta_k)^2)^m} \quad (2.40)$$

Onde os termos  $a_{VII}$  e  $b_{VII}$  são dados por:

$$a_{VII} = \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m) - 1/2} \frac{2\sqrt{2^{1/m}} - 1}{\sqrt{\pi}H} \quad b_{VII} = \frac{4(2^{1/m} - 1)}{H^2} \quad (2.41)$$

Na equação acima,  $m$  é dado por uma combinação de variáveis refináveis NA, NB e NC [74]:

$$m = NA + NB + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (2.42)$$

- PSEUDO-VOIGT: A função de perfil Pseudo-Voigt é uma combinação linear entre as funções Gaussiana e Lorentziana,  $L(2\theta_i - 2\theta_k)$  e  $G(2\theta_i - 2\theta_k)$  definidas nos tópicos acima, para o mesmo parâmetro FWHM  $H$ . Isso nos dá dois parâmetros para as características do perfil. A função Pseudo-Voigt é portanto dependente das variáveis relacionadas as duas funções individuais, Gaussiana e Lorentziana,  $pV(2\theta_i - 2\theta_k) = pV[(2\theta_i - 2\theta_k), \eta, H]$ .

$$\Omega_5(2\theta_i - 2\theta_k) = pV(2\theta_i - 2\theta_k) = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.43)$$

$$pV(2\theta_i - 2\theta_k) = \eta L(2\theta_i - 2\theta_k) + (1 - \eta)G(2\theta_i - 2\theta_k) \quad (2.44)$$

Na equação acima,  $\eta$  é um parâmetro refinável e está delimitado entre os limites ( $0 \leq \eta \leq 1$ ). Se substituirmos as funções de perfil Gaussiana e Lorentziana, dados pelas equações 2.30 e 2.33, na equação da função Pseudo-Voigt temos:

$$Pv[(2\theta_i - 2\theta_k), \eta, H] = \eta \frac{a_L}{1 + b_L(2\theta_i - 2\theta_k)^2} + (1 - \eta)a_G \exp\{-b_G(2\theta_i - 2\theta_k)^2\} \quad (2.45)$$

Todas as funções de perfil empregadas no Fullprof são normalizadas, ou seja a integral entre os limites  $(-\infty, +\infty)$  da função de perfil é igual 1, de acordo com a equação 2.46 abaixo:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Omega(\theta)d(\theta) = 1 \quad (2.46)$$

Se as funções Gaussiana e Lorentziana estão normalizadas, então consequentemente a função Pseudo-Voigt também estará normalizada e a sua amplitude integral normalizada é o inverso do valor máximo da função.

Em todas as funções de perfil acima citadas, o parâmetro  $H$  é chamado FWHM, do inglês 'Full Width at Half Maximum', e corresponde à largura a meia altura da curva de pico. Uma proposta para a largura dos picos foi formulada por Caglioti (1958), inicialmente para difração de nêutrons em função do ângulo de espalhamento pois funcionou perfeitamente e satisfatoriamente na época. A aproximação proposta por Caglioti é dada pela equação 2.47 [74].

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (2.47)$$

Onde os parâmetros U, V e W são parâmetros refináveis e dependem da configuração instrumental escolhida. A partir da equação 2.47, posteriormente, foram adicionadas algumas correções para pequenos ajustes para que mesma pudesse ser aplicada para perfis de difração em experimentos utilizando raios x.

### Fator de Assimetria do Perfil $A_k$

Assimetrias de perfil podem ser causadas por muitas variáveis no arranjo instrumental como o alinhamento do porta amostra, transparência da amostra, alinhamento e colimação do feixe ocasionado pelo desalinhamento do difratômetro provocando aberrações instrumentais. O fator de assimetria  $A_k$  pode ser dado pela equação proposta por Bélar e Baldinozzi [77]:

$$A_k = 1 + \frac{Pas_1 F_a(z) + Pas_2 F_b(z)}{\tan \theta} + \frac{Pas_3 F_a(z) + Pas_4 F_a(z)}{\tan 2\theta} \quad (2.48)$$

Na equação 2.48 os termos  $Pas_1$ ,  $Pas_2$ ,  $Pas_3$  e  $Pas_4$  são parâmetros de assimetria refináveis e são indentificados no FullProf como  $Asym1$ ,  $Asym2$ ,  $Asym3$  e  $Asym4$ , respectivamente. O termo  $F_a(z)$  e  $F_b(z)$  são dados pelas equações abaixo.

$$F_a(z) = 2z \exp\{-z^2\}, \quad F_b(z) = 2(2z^2 - 3)F_a \quad (2.49)$$

Onde  $z$  é dado por

$$z = \frac{(2\theta_i - 2\theta_k - zero2\theta)}{H} \quad (2.50)$$

Na equação 2.50 o termo  $zero2\theta$  corresponde a correção relacionada ao zero do difratograma com o difratômetro em  $2\theta$ .

### Fator de Lorentz, Polarização e Multiplicidade $L_k$

O fator de Lorentz está relacionado a divergências do feixe de raios x incidentes na amostra, geralmente é agrupado com o fator de polarização. O fator de multiplicidade está relacionado a multiplicidade das reflexões provenientes dos vários planos paralelos da estrutura cristalina que se somam para um determinado ângulo de Bragg. Em muitos programas esse fator é calculado a partir da seguinte equação:

$$L_k = p \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.51)$$

Onde o parâmetro  $p$  é a multiplicidade. No FullProf o cálculo do fator de Lorentz não leva em conta a multiplicidade, é dado pela equação abaixo:

$$L = \frac{1 - K + \cos^2 2\theta_M \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.52)$$

Na equação 2.52,  $\theta_M$  indica o ângulo de polarização.  $K$  é um parâmetro a ser definido dependendo se a fonte for luz síncrotron ou raios x. Apesar do cálculo não conter o parâmetro de multiplicidade, o fator completo pode ser obtido multiplicando-se o fator de Lorentz pelo parâmetro de polarização  $p$ , assim como na equação 2.51.

### Função de Orientação Preferencial $P_k$

De acordo com Young (1993) [74], a orientação preferencial ocorre quando há uma tendência de orientação dos cristalitos ser mais forte para quaisquer um dos lados ou também para um conjunto de caminhos em comparação com os demais, ao invés de uma aleatoriedade na orientação. Esse efeito afeta a intensidade dos picos de difração no espectro pois afeta diretamente as reflexões de Bragg. Para tal correção existe uma

função empregada nos softwares que trabalham com MRR. O FullProf trabalha com duas funções para correção de orientação preferencial, dadas pelas equações 2.53 e 2.54:

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \exp\{G_1 \alpha_k^2\} \quad (2.53)$$

Onde  $G_1$  e  $G_2$  são parâmetros refináveis e  $\alpha_k$  representa o ângulo entre o vetor de espalhamento e o normal dos cristalitos.

$$P_k = G_2 + (1 - G_2) \left( (G_1 \cos \alpha_k)^2 + \frac{\sin^2 \alpha_k}{G_1} \right)^{-3/2} \quad (2.54)$$

Na equação 2.54  $G_2$  representa a fração da amostra sem textura e o FullProf coloca seu valor  $0 \leq G_2 \leq 1$  em casos de divergências [75]. A equação 2.54 é chamada de equação de March-Dollase e foi mostrado por Dollase (1986) a sua performance superior para o incremento da orientação preferencial em cálculos Rietveld.

### Radiação de Fundo $y_i$

A radiação de fundo, muitas vezes referida como a linha de base ou até mesmo pelo pronúncia em inglês *Background Intensities*, pode ser ocasionado por muitos fatores, incluindo a fluorescência da amostra, a presença de fases amorfas ou também espalhamento térmico difuso. A intensidade da radiação de fundo no  $i$ -ésimo ponto pode ser obtida a partir da função fenomenológica refinável que vêm se mostrando muito útil é dada pelas equação abaixo:

$$y_i = \sum_{m=0}^G B_m \left( \frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (2.55)$$

Onde os coeficientes  $B_m$  do polinômio são refináveis e  $BKPOS$  é a origem do polinômio. Os coeficientes indicam o grau do polinômios que serão calculados, por exemplo utilizarmos até o grau 5 teremos 6 coeficientes de polinômios refináveis  $a_0$  até  $a_5$ .

## 2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O efeito Raman foi experimentalmente descoberto e estudado pela primeira vez em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhar Venkata Raman. C.V. Raman publicou o seu artigo em que descrevia o efeito Raman na revista Nature e em 1930 recebeu o prêmio Nobel de Física. Desde a sua descoberta, o efeito tem sido amplamente utilizado em várias aplicações como, por exemplo, para diagnósticos médicos e em estudos de ligações moleculares [78].

A espectroscopia Raman (ER) nos dá a energia de excitação de fônons por meio do espalhamento da luz e pode ser utilizada em estudos de caracterização estrutural de amostras em engenharia de materiais e física da matéria condensada. Os resultados obtidos com ER nos dão informações sobre as vibrações moleculares de uma amostra em função de sua intensidade vibracional. Desse forma, é possível conhecer os principais modos de vibração característicos de uma molécula específica, entendendo assim, entre outros parâmetros, a sua estrutura. Para que se possa entender como é utilizada a espectroscopia Raman no entendimento de propriedades estruturais, faz-se necessário a compreensão do efeito Raman. Nos parágrafos seguintes desta subseção serão abordados os conteúdos relacionados ao efeito Raman e a espectroscopia e depois os parâmetros instrumentais relacionados a

técnica de espectroscopia Raman. É importante citar que a maior parte da literatura pesquisada para esta seção encontra-se disponível e com mais detalhes no livro "Introductory Raman Spectroscopy" de John R. Ferraro [78].

Quando a luz incidente interage com a matéria parte da radiação pode ser completamente refletida, isto é, espalhada. O espalhamento da luz pode ocorrer também de três formas: I) a radiação refletida pode ter energia igual a energia da radiação incidente, este espalhamento é chamado de espalhamento elástico; II) a energia da radiação refletida ter uma energia menor que a energia da radiação incidente ou III) a energia da radiação refletida ser maior que a energia da incidente. Estes dois últimos espalhamentos são inelásticos. Consideremos, para efeitos didáticos, a figura 2.14 onde podemos visualizar a representação de um feixe monocromático incidente com frequência  $\nu_0$  sobre a superfície de uma amostra. Ao interagir com a amostra, o feixe incidente é espalhado e como podemos ver alguns feixes são espalhados com frequências diferentes  $\nu'$  (representados pela cor amarela), enquanto que ainda assim temos feixes espalhados com a mesma frequência  $\nu_i$  do feixe incidente (representados pela cor verde).

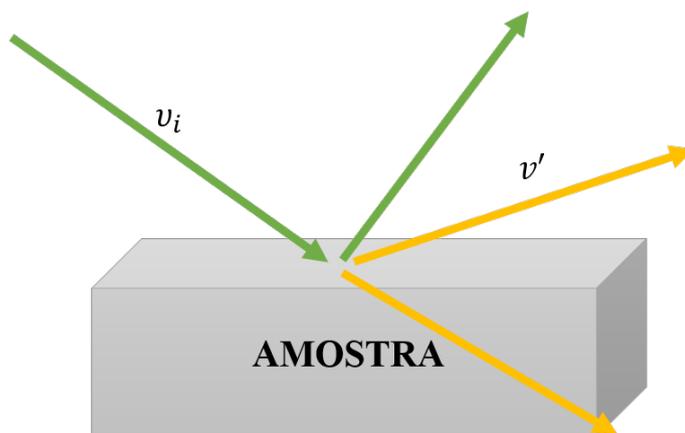


Figura 2.14: Espalhamento da luz ocasionado pela interação com a matéria, nesse caso podem ocorrer que o feixe espalhado  $\nu_i$  tenha frequência igual ou diferente da frequência do feixe incidente  $\nu'$ .

Os raios espalhados com a mesma frequência, e portanto mesma energia, do feixe incidente correspondem ao caso de espalhamento elástico, também chamado de espalhamento Rayleigh e não faz parte do estudo do efeito Raman. Em Raman ocorre que a energia da radiação espalhada ser maior ou menor que a energia da incidente, categorizando um espalhamento inelástico. Para que a energia das duas radiações, incidente e espalhada, seja diferente é necessário que hajam trocas de energia com a amostra, de sorte que a frequência do feixe espalhado  $\nu'$  seja:

$$\nu_i \pm \nu \quad (2.56)$$

Quando a radiação incide sobre a amostra cristalina, os fótons são absorvidos e a energia dos fótons absorvidos aumenta o nível de energia das moléculas que por consequência vibram em outras frequências, modos de vibração característicos da molécula, como resultado da criação de *fônons*. Os fônons são quasipartículas que representam as vibrações quantizadas na rede cristalina. Ao voltar para um estado de energia mais baixa, que pode ser o estado fundamental ou qualquer outro estado com energia maior, ocorre a emissão de fótons que não necessariamente têm a mesma frequência e energia dos fótons que

inicialmente elevaram o nível de energia dos átomos da estrutura cristalina, isso ocorre pela aniquilação do fônon criado. De acordo com R. Loudon (1963), a excitação de um fônon produz um desvio dos átomos da rede cristalina, ocasionando uma perturbação no potencial periódico atuante nos elétrons de Bloch, o que leva a uma interação energética elétron-rede [79].

Podemos representar os modos de vibração para molécula da estrutura cristalina por meio dos níveis de energia (conforme mostrado na figura 2.15), onde as vibrações correspondem aos diferentes níveis de energia vibracionais. Na figura 2.15 os níveis de energia de vibração são representados por  $E_0$  para o estado fundamental e  $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_v$  os estados excitados. Conforme vemos, os três casos para a radiação espalhada são representados. Nos lados esquerdo e direito temos o espalhamento Raman, onde a luz incide sobre a amostra e eleva a sua energia a um estado energético virtual superior  $E_v$ , ao retornar a um dos estados com menor energia, há a emissão de um fóton com energia menor ou maior que a energia do fóton incidente. Para o caso de espalhamento elástico, a energia dos fótons emitidos é a mesma dos fótons espalhados e a molécula volta ao seu estado vibracional natural.

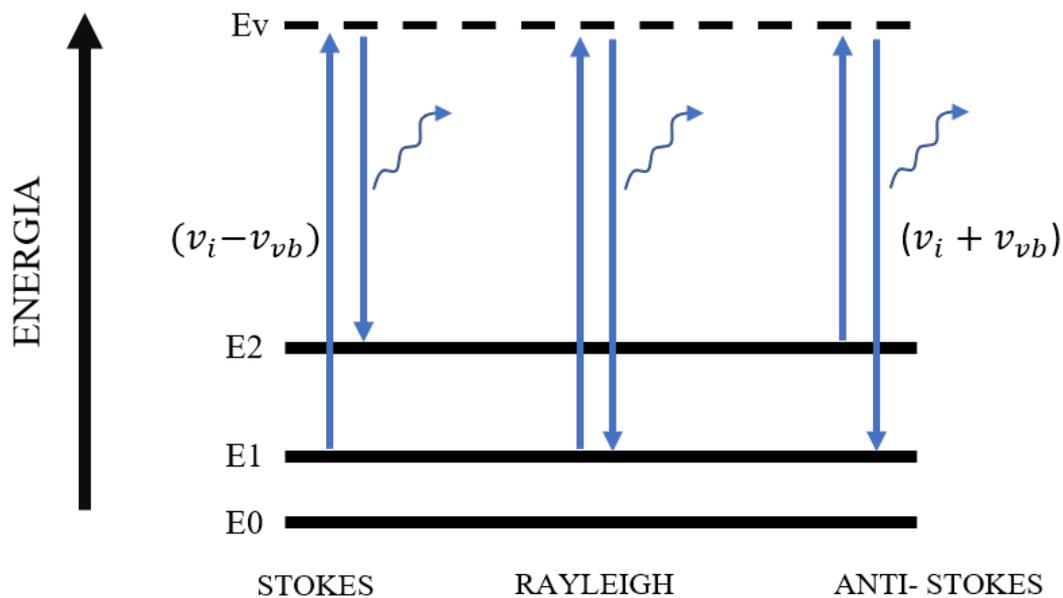


Figura 2.15: Representação por níveis de energia de uma molécula a interação do feixe incidente intenso e monocromático sobre seus estados vibracionais. Nota-se o espalhamento inelástico do tipo Stokes à esquerda, espalhamento elástico de Rayleigh no meio e espalhamento Anti-Stokes à direita.

Se a molécula retornar a um estado de energia mais alto ou mais baixo a qual se encontrava anteriormente à radiação incidente, nesse caso o fóton emitido terá energia final maior ou menor que a do fóton incidente, dada por:

$$E_f = E_i \pm E_{vb} = h(\nu_i \pm \nu_{vb}) \quad (2.57)$$

Onde  $E_i$  é a energia do fóton incidente e  $E_{vb}$  é a energia do estado vibracional em que a molécula se encontra.  $h$  é a constante de plank,  $\nu_i$  e  $\nu_{vb}$  são as frequências do fóton incidente e do estado vibracional, respectivamente. A diferença vale para o caso Stokes e

a soma para o caso anti-Stokes. A diferença entre a energia do fóton incidente e a energia do nível do estado final da molécula nos dá a energia do fóton emitido.

Em uma abordagem puramente quântica o espalhamento é descrito através da teoria de perturbação, fazendo-se o uso da regra de ouro de Fermi e as emissões de fótons é tratada a partir da criação e aniquilação dos fótons e de fônons.

Em uma descrição semiclássica, podemos entender o espalhamento por meio do momento de dipolo elétrico induzido na molécula pelo ação do campo eletromagnético da luz incidente  $p$  dada pela expressão:

$$p = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.58)$$

Onde  $\alpha$  é a polarizabilidade molecular,  $E_0$  é a intensidade do campo elétrico oscilante,  $\nu_0$  é a frequência de oscilação do campo elétrico e  $t$  é o tempo. Como as vibrações dos átomos são muito menores que as distâncias interatômicas ou as constantes rede, vale a aproximação em série de Taylor para a polarizabilidade em primeira ordem, dada por:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad (2.59)$$

Na equação 2.59 temos que o termo  $\alpha_0$  corresponde a posição de equilíbrio identificado pelo índice 0. Notemos também que a variável  $q$  que aparece na equação indica o deslocamento atômico dos átomos e pode ser aproximado por funções harmônicas e suas oscilações obedecem a equação harmônica abaixo:

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_{vb} t \quad (2.60)$$

Onde  $q_0$  é a amplitude dos deslocamentos relacionados às vibrações,  $\nu_{vb}$  novamente é a frequência do estado vibracional da molécula. Assim, podemos substituir a equação 2.60 dentro da aproximação para polarizabilidade, dada pela equação 2.59, e obtemos:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 \cos 2\pi\nu_{vb} t \quad (2.61)$$

Com esse resultado podemos, enfim, substituir na equação 2.58, e temos:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 (q_0 \cos 2\pi\nu_{vb} t)(E_0 \cos 2\pi\nu_0 t) \quad (2.62)$$

Utilizando as identidades trigonométricas relacionadas ao produtos de cossenos e reorganizando os termos obtemos:

$$p = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos (2\pi(\nu_0 - \nu_{vb})t) + \cos (2\pi(\nu_0 + \nu_{vb})t)] \quad (2.63)$$

Na equação 2.63 temos três termos que descrevem o momento de dipolo elétrico induzido, devido ao campo elétrico oscilante da radiação emitida. O primeiro termo é a contribuição da radiação devido ao espalhamento elástico de Rayleigh. O segundo e o terceiro termo são as contribuições dos espalhamentos inelásticos Stokes e Anti-Stokes, respectivamente, conforme explicado anteriormente. Observemos que os termos correspondentes à espalhamentos Raman vêm acompanhados pela derivada parcial da polarizabilidade em relação ao deslocamento dos átomos, indicando que se a taxa de variação for zero não é possível ter espalhamentos Raman.

Como vimos nessa subseção (figura 2.14), as emissões ocasionadas pelos espalhamentos elástico e inelástico ocorrem simultaneamente para uma radiação incidente, de sorte que a representação gráfica dos espalhamentos Raman e Rayleigh podem ser exibidas no mesmo espectro. No entanto, a intensidade do espalhamento Raman é muito menor em comparação ao espalhamento Rayleigh, cerca de  $10^{-5}$  do feixe incidente [78]. Fato este que a tornou muito difícil de ser detectada pelos instrumentos de espectroscopia antigos. A intensidade do espalhamento Stokes é maior em comparação ao Anti-Stokes, apesar de serem simétricos, o que torna mais conveniente representar o espectro de espalhamento Raman através do espalhamento Stokes apenas.

Na figura 2.16 temos como exemplo um resultado obtido por J. Kreisel e outros (1998) [41] para a hexaferrita de bário pura. O espectro corresponde a somente um dos modos vibracionais ativos na hexaferrita, o modo  $A_{1g}$ . No gráfico temos a intensidade relativa no eixo y, enquanto que no eixo x temos o número de onda em unidade  $cm^{-1}$ , e como vimos, pode ser chamado de deslocamento Raman. Os diferentes deslocamentos Raman nos dão as diferentes intensidades vibracionais do modo  $A_{1g}$ . Em medidas experimentais de espectroscopia Raman, todos os modos vibracionais são graficados de forma conjunta e a distinção de cada modo pode ser feita pela identificação do pico de intensidade mais alto relativos ao modo vibracional. Os modos vibracionais relativos a hexaferrita de bário tipo M e a representação desses modos serão melhor explanados no capítulo 4.

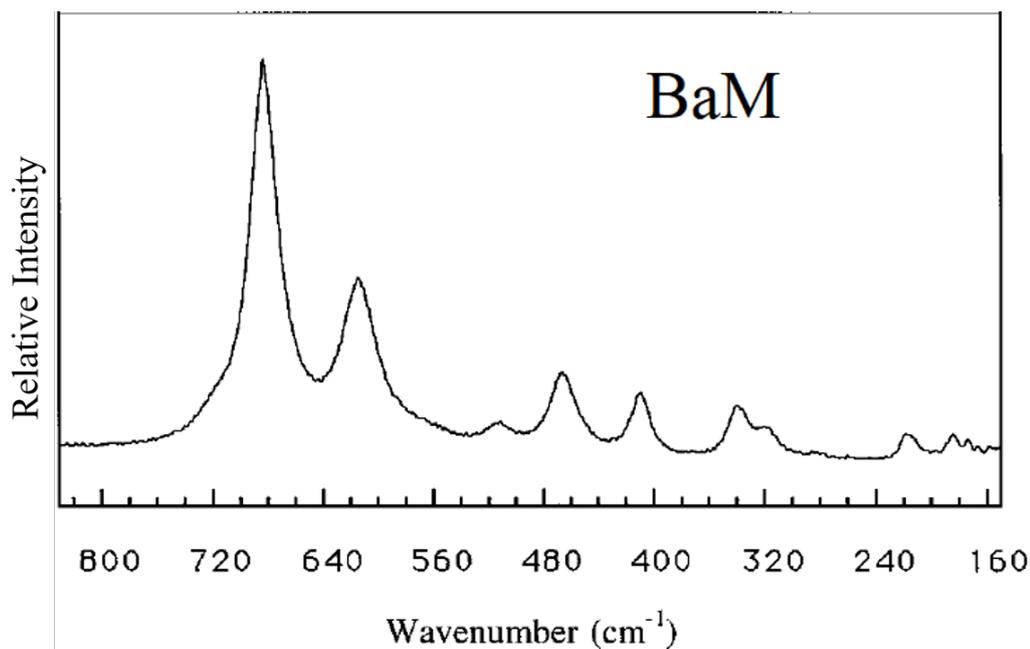


Figura 2.16: Espectroscopia Raman para hexaferrita de Bário, referente ao modo vibracional  $A_{1g}$  à temperatura ambiente (300 K), obtida por Kreisel (1998). Adaptada da imagem disponível no artigo de Kreisel [41].

De acordo com Kreisel e outros (1998), a difração de raios x nos fornece informações sobre a estática dos átomos da estrutura, de modo que as mesmas posições atômicas seriam obtidas para um átomo em desordem estática ou dinâmica. Com a espectroscopia Raman temos informações sobre o comportamento dinâmico da estrutura cristalina por meio dos modos vibracionais [41]. Sendo assim, a espectroscopia Raman foi utilizada para complementar os resultados obtidos com a difração de raios x nesse trabalho.

## 2.5 MAGNETOMETRIA DA AMOSTRA VIBRANTE

O desenvolvimento do primeiro magnetômetro da amostra vibrante (MAV) é creditado a S. Foner (1959) em seu artigo publicado na "*Review of Scientific Instruments*" [80], por conta disso, por muitas vezes também chamado de magnetômetro Foner [28]. A história da elaboração do MAV é contada por Foner em um artigo publicado posteriormente (1996) em seu artigo "*The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited)*" [81]. Desde o seu desenvolvimento, o MAV mostrou-se um poderoso instrumento para medição de propriedades magnéticas e é amplamente utilizado pela comunidade científica pela sua alta performance, facilidade e simplicidade nas medições [82].

A magnetometria da amostra vibrante permite a caracterização magnética do material (momento magnético) em função do campo magnético aplicado sobre a mesma. A amostra é colocada dentro de um porta amostras localizado na ponta de uma haste não magnética e posta a vibrar por um vibrador (geralmente é feito por um alto-falante de som de carro) que está localizado na outra ponta da haste, tem-se ainda que a amostra esta imersa em um campo magnético, com bobinas de detecção próximas [81]. A figura 2.17 ilustra uma representação esquemática de funcionamento de um magnetômetro de amostra vibrante. O princípio básico desta técnica está relacionado a detecção da força eletromotriz (fem) em bobinas detectoras (chamadas de bobinas de *pick-up*) devido o fluxo magnético do movimento da amostra. A medida da magnetização em função do campo magnético aplicado permite determinar a magnetização de saturação da amostra, e com a utilização de uma amostra padrão pode-se dar este valor em unidades absolutas como, por exemplo, emu/g.

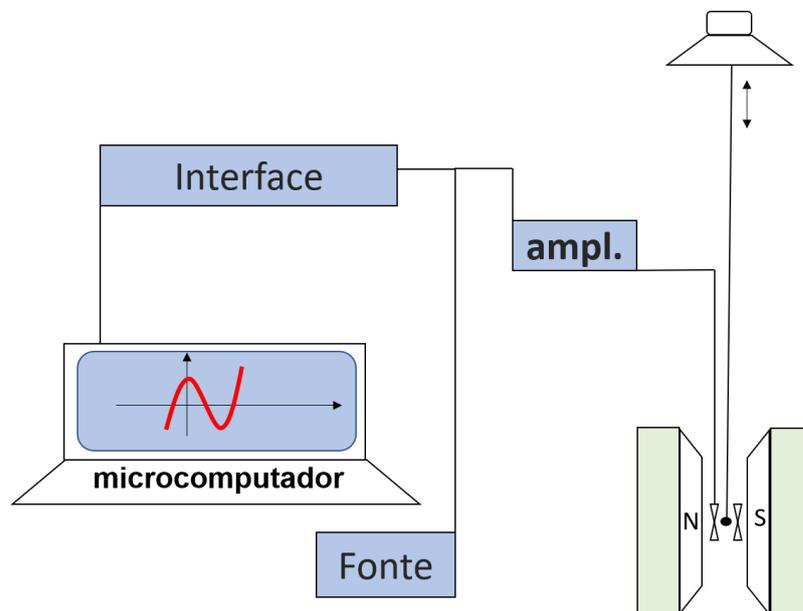


Figura 2.17: Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

Usando a lei de Biot-Savart se pode determinar o fluxo de um dipolo na área delimitada pela bobina sensora.

$$\Phi = \frac{H}{i} m \quad (2.64)$$

Na equação 2.64 os termos  $H$ ,  $m$  e  $i$  são a intensidade do campo magnético que penetra a amostra, o momento dipolar magnético e o comprimento da bobina, respectivamente.

O campo  $H$  da equação 2.64 é assumido com o campo produzido por um dipolo quando as dimensões da amostra são muito menores que a distância entre a amostra e as bobinas de detecção, esse campo é dado pela equação vetorial abaixo:

$$\vec{H}(r) = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\vec{m}}{r^3} - \frac{3(\vec{m} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right) \quad (2.65)$$

Quando a amostra magnética vibra a uma frequência  $f$ , uma voltagem alternada é induzida nas bobinas de detecção. Esta voltagem é dada pela equação 2.66 abaixo:

$$U(t) = \frac{d\Phi}{dt} = mG(r)Aw \cos wt \quad (2.66)$$

Onde  $m$  é o momento magnético da amostra,  $G(r)$  é a função sensibilidade, que representa a sensibilidade radial das bobinas de detecção,  $A$  é a amplitude de vibração da amostra e  $w = 2\pi f$ . A voltagem  $U(t)$  induzidas nas bobinas detectoras é então enviada a um computador conectado e armazenados os dados magnéticos obtidos.

O termo do cosseno está atribuído ao fato de considerar inicialmente que o movimento da amostra é harmônico e descrito pela função seno, conforme a equação abaixo:

$$\vec{\delta}(t) = \vec{A} \sin(wt) \quad (2.67)$$

A função de sensibilidade  $G(r)$  é também uma função de geometria das bobinas e depende da forma geométrica das mesmas. Se as bobinas forem posicionadas de forma que o campo magnético esteja no direção  $x$  do eixo, e o momento magnético dos dipolos polarizados em paralelo ao campo no eixo  $x$ , o vetor de área da amostra estará perpendicular ao campo e a função de sensibilidade é dada pela equação 2.68 abaixo:

$$G(r) = -\frac{3}{2\pi}\mu_0 \sum_n \int_S dS \frac{x(r^2 - 5z^2)}{r^7} \quad (2.68)$$

Portanto, a função de sensibilidade depende de fatores geométricos da bobina, como a distância radial a partir da origem determinada e das dimensões. O índice  $n$  no somatório representa o número de voltas na bobina e  $S$  representa a área de uma volta.

O MAV é um dispositivo muito sensível, podendo detectar momentos magnéticos de cerca de  $10^{-5} \text{ emu} = \text{erg/Oe}$  ou  $10^{-8} \text{ Am}^2$ , o que corresponde a cerca de  $0,04\mu\text{g}$  de ferro. A alta sensibilidade na detecção de momentos magnéticos nos sugere bastante atenção quanto a limpeza das amostras fracamente magnéticas e também do porta amostras [28].

## Capítulo 3

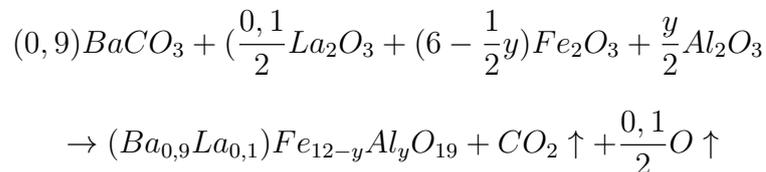
# MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nesse trabalho utilizou-se as dopagens com lantânio ( $La^{3+}$ ) e alumínio ( $Al^{3+}$ ). Primeiramente foram realizadas as modificações na hexaferrita utilizando apenas lantânio em diversas concentrações, objetivando encontrar uma melhor concentração, para depois serem sinterizadas amostras com as substituições simultâneas na hexaferrita de bário ( $BaFe_{12}O_{19}$ ). Podemos compreender de maneira mais simples o processo de sinterização descrito a seguir por meio do figura 3.1 que ilustra um fluxograma do processo.

Os materiais de partida usados foram  $BaCO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $La_2O_3$ , todos com pureza química superior a 98%. Estes pós foram misturados a partir de sua razão estequiométrica segundo a fórmula química  $(Ba_{1-x}La_x)Fe_{12-y}Al_yO_{19+\delta}$  com composição do íon dopante La de  $x = 0, 0, 0, 1$  e  $0, 6$ , com relação ao íon dopante Al de  $y = 0, 1, 0, 3, 0, 5, 0, 7, 1, 0$  e  $1, 3$ , onde  $\delta = x/2$  é o oxigênio não compensado. Os valores de  $x$  foram selecionados usando o critério do limite de solubilidade do cátion  $La^{3+}$ , para  $x = 0, 1$  há solubilidade total e para  $x = 0, 6$  a quantidade do cátion  $La^{3+}$  está bem acima do limite de solubilidade na estrutura BaM, de acordo com a relatado Kumar [22] e por outros autores. Para todas as amostras a moagem dos pós de partida foi realizada com um moinho de bolas em um meio úmido de etanol durante 8h. Os valores de temperatura e tempo de calcinação selecionados foram de  $1000^\circ C$  e 8h, respectivamente, e a taxa de aquecimento de  $20^\circ C/min$  conforme relatado por diversos autores na literatura [12, 18, 22, 37, 54]. O pó calcinado foi moído em um meio úmido de etanol durante 4h em um moinho de bolas, e secado durante 24h. Posteriormente foi peneirado a 80 mesh e se adicionaram 3 gotas por grama de álcool polivinílico (PVA) como aglutinante. Após se prensou em uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro a uma pressão de  $2,6 t/cm^2$ . Finalmente, as pastilhas obtidas foram sinterizada a  $1200^\circ C$  durante 45 min com uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ .

Para o sistema contendo alumínio e lantânio, a reação foi conseguida usando a seguinte fórmula química:



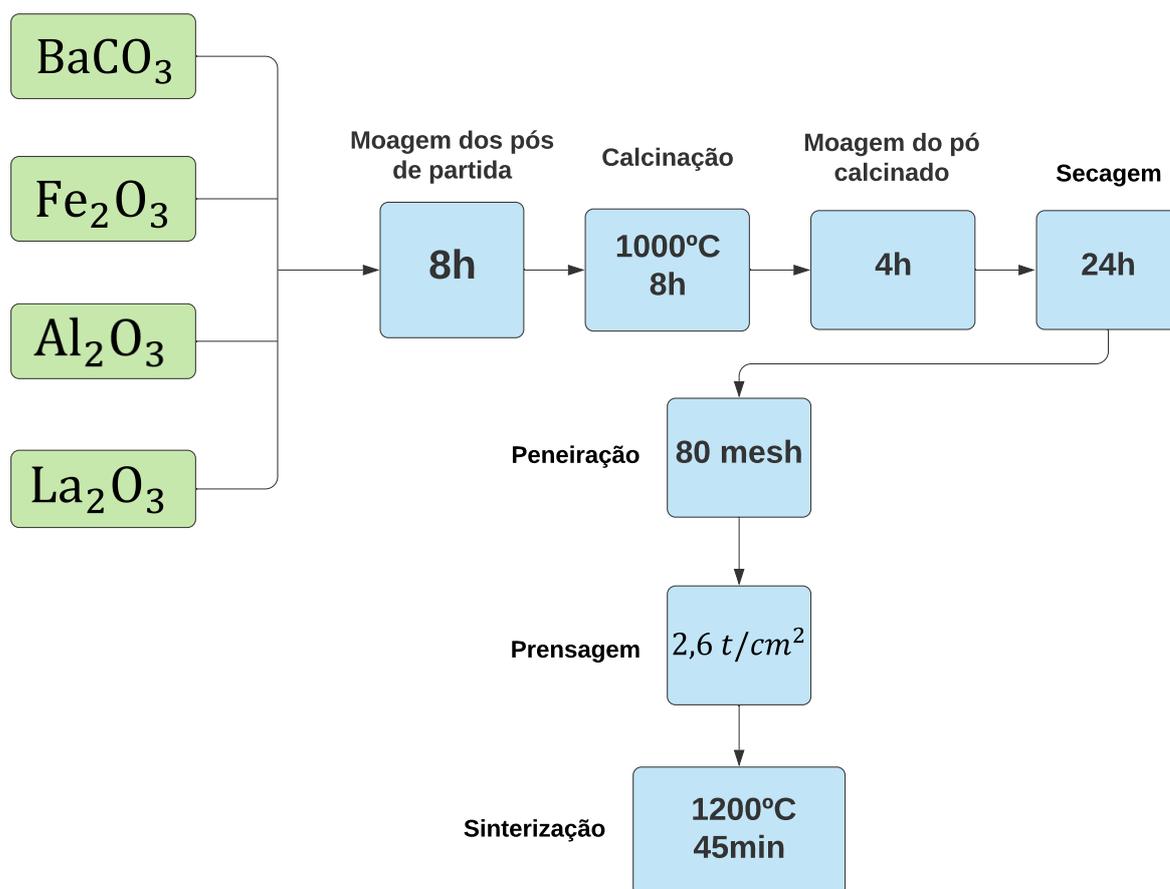


Figura 3.1: Representação em fluxograma para o esquema de preparação das amostras do sistema cerâmico  $(Ba_{1-x}La_x)Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  utilizando o método cerâmico convencional.

Nas tabelas 3.1 e 3.2 estão resumidos as nomenclaturas das amostras preparadas e utilizadas para os estudos neste trabalho bem como as suas composições químicas. A hexaferrita de bário tipo M pura, isto é, sem a presença de dopantes em sua composição, está representada por BaM. A identificação das amostras pode ser entendida associando a letra B com "bário", M por se tratar de uma hexaferrita do tipo M, L por estar dopada com lantânio e depois o percentual de lantânio na amostra, assim temos as amostras modificadas apenas com lantânio. Nas amostras dopadas simultaneamente com lantânio (na concentração  $x = 0, 1$ ) e alumínio estão resumidas por BMLAy, ou seja, hexaferrita de bário tipo M dopada com lantânio na proporção 0,1 e alumínio na concentração  $y$  ( $y = 0, 0, 0, 1, 0, 3, 0, 5, 0, 7, 1, 0, 1, 3$ ).

## 3.2 MEDIÇÃO E MODELO PARA O REFINAMENTO RIETVELD

Para a realização das medidas de densidade das amostras foi utilizado uma balança de precisão do modelo AUX220 da marca SHIMADZU e equipada com o módulo do densímetro de arquimedes à temperatura ambiente. A metodologia adotada esteve de acordo com a norma ASTM C20-00. As massas das amostras secas foram medidas e em seguida

Tabela 3.1: Nomenclaturas utilizadas para identificação das amostras de hexaferritas de bário pura e modificadas apenas com lantânio.

Amostra	Composição química
BML00	$BaFe_{12}O_{19}$
BML01	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12}O_{19}$
BML06	$Ba_{0,4}La_{0,6}Fe_{12}O_{19}$

Tabela 3.2: Nomenclaturas utilizadas para identificação das amostras de hexaferritas de bário dopadas simultaneamente com lantânio e alumínio.

Amostra	Composição química
BMLA01	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,9}Al_{0,1}O_{19}$
BMLA03	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,7}Al_{0,3}O_{19}$
BMLA05	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,5}Al_{0,5}O_{19}$
BMLA07	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,3}Al_{0,7}O_{19}$
BMLA10	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{11,0}Al_{1,0}O_{19}$
BMLA13	$Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{10,7}Al_{1,3}O_{19}$

foram colocadas em água destilada. Após a inserção em água destilada foram realizadas medidas de massa das amostras depois de atingir a saturação. A ocorrência de variação da massa das amostras se dá pelo fato de que as cerâmicas são materiais que possuem microrregiões com espaçamentos preenchidos por ar (poros). Nesses poros a água destilada penetra e há um aumento na sua massa, conforme o tempo em que a amostra está mergulhada aumenta. Quando a saturação é atingida a massa fica constante e então é tabelado este valor.

A equação 2.15 foi utilizada com uma pequena variação no termo  $m_l$ , que nesse caso passa a ser a diferença entre a massa da amostra úmida após a saturação e a massa da amostra seca. A equação abaixo foi a equação utilizada para o cálculo da densidade das amostras.

$$\rho = \rho_l \left( \frac{m_s}{m_a - m_s} \right) \quad (3.1)$$

Na equação 3.1 o termo  $m_s$  é a massa da amostra seca e o termo  $m_a$  a massa aparente da amostra ao atingir a saturação. A densidade  $\rho_l$ , nesse caso, é a densidade da água destilada à temperatura ambiente.

A caracterização estrutural das amostras em pó e das cerâmicas foram realizadas por meio dos padrões de difração de raios x obtidos em um difratômetro do tipo Bruker D8 Advance, mostrado na figura 3.2, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, UFPE. Os parâmetros instrumentais utilizados para a caracterização estrutural foram: comprimento de onda incidente  $Cu(\lambda(\kappa_{\alpha L})) = 1,5418 \text{ \AA}$ ; intensidade da fonte  $V = 30kV$ ;  $I = 30mA$ , ponto a ponto com passo de  $0,02^\circ$  e enduras de entrada e saída de  $0,52 \text{ mm}$  e  $0,44 \text{ mm}$ , respectivamente. Para a determinação das fases presentes e suas composições, assim como os parâmetros estruturais de cada amostra foi usado o refinamento de Rietveld através do software FullProf Suite. Para a determinação dos parâmetros de ligação nos diferentes sítios cristalográficos, as distâncias e ângulos de ligações Fe-O-Fe e a distribuição de cargas dos íons foi utilizado o software

BondStr, incorporado no FullProf [75]. A visualização da estrutura cristalina refinada foi feita utilizando o software VESTA [42].



Figura 3.2: Difratorômetro do tipo Bruker D8 Advance.

Para os procedimentos de refinamento Rietveld do sistema  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  foi assumido que o cátion  $La^{3+}$  substitui ao cátion  $Ba^{2+}$  no sítio  $2d$  com o fator de ocupação mostrado na fórmula com  $x$ . Os sítios do cátion  $Fe^{3+}$  permanecem inalteráveis. O padrão teórico de hexaferrita de bário (BaM) com grupo espacial  $P6_3/mmc$  (No-194), a fase hematita  $Fe_2O_3$  com grupo espacial R-3c (No-167) e a fase ortoferrita de  $LaFeO_3$  com grupo espacial Pbnm (No-62) foram escolhidas na base de dados COD. Para a correção de fundo foi usada uma função polinomial com seis fatores. O ajuste do difratograma experimental foi realizado desde  $20^\circ$  até  $90^\circ$  para eliminar a contribuição da fluorescência que aparece em ângulos pequenos e tendo em conta que a hexaferrita não apresenta reflexões importantes na região abaixo de  $20^\circ$ . A função do perfil do pico escolhida foi uma Pseudo Voigt. Os parâmetros de assimetrias Assym1 e Assym2 foram refinados e a correção de orientação preferencial foi realizado com o modelo PG1. O esquema do refinamento seguido aparece na tabela 3.3

Para o sistema  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  foi considerado o seguinte modelo de refinamento. A substituição de cátion  $Fe^{3+}$  pelos cátions  $Al^{3+}$  nos sítios; tetraédrico  $4f_{IV}$  e octaédricos  $4f_{VI}$  e 12k de forma equivalente. Este critério foi escolhido a partir dos resultados experimentais obtido pela técnica de caracterização de Mössbauer e estudos anteriores com o cátion  $Al^{3+}$  substituída na hexaferrita de bário [12]. A função de correção de fundo, a função do perfil, a função de assimetria do perfil e a função de correção de orientação preferencial junto a o esquema de refinamento foram similares aos do sistema anterior.

### 3.3 MEDIÇÃO E PROCEDIMENTOS PARA ANALISAR OS ESPECTROS RAMAN

Nas medidas Raman são utilizados espectrômetros com um laser acoplado. O laser corresponde a fonte de excitação, sendo o mais utilizado laser de hélio-néon, mas também

Tabela 3.3: Esquema de refinamento seguido para a hexaferrita de bário.

Parâmetros de Refinamento
Fator de escala
Correção de fundo
Correção do zero
Correção do deslocamento
Parâmetro da rede $a$
Parâmetro da rede $c$
Parâmetro de perfil ETAPV
Parâmetro de perfil X-Tan
Função de assimetria Assym1 e Assym2
Função de orientação preferencial
Parâmetros de Cagliotti W
Parâmetros de Cagliotti U
Parâmetros de Cagliotti V
Posições atômicas $x, y, z$
Fator de ocupação, Occ

há outros diversos tipos (íon de argônio ou laser de diodos). O laser incide na amostra e a captação do sinal é feita por detectores CCD (*charge-couple device*), que separam as emissões Rayleigh das emissões Raman, conforme vemos no esquema ilustrativo da figura 3.3:

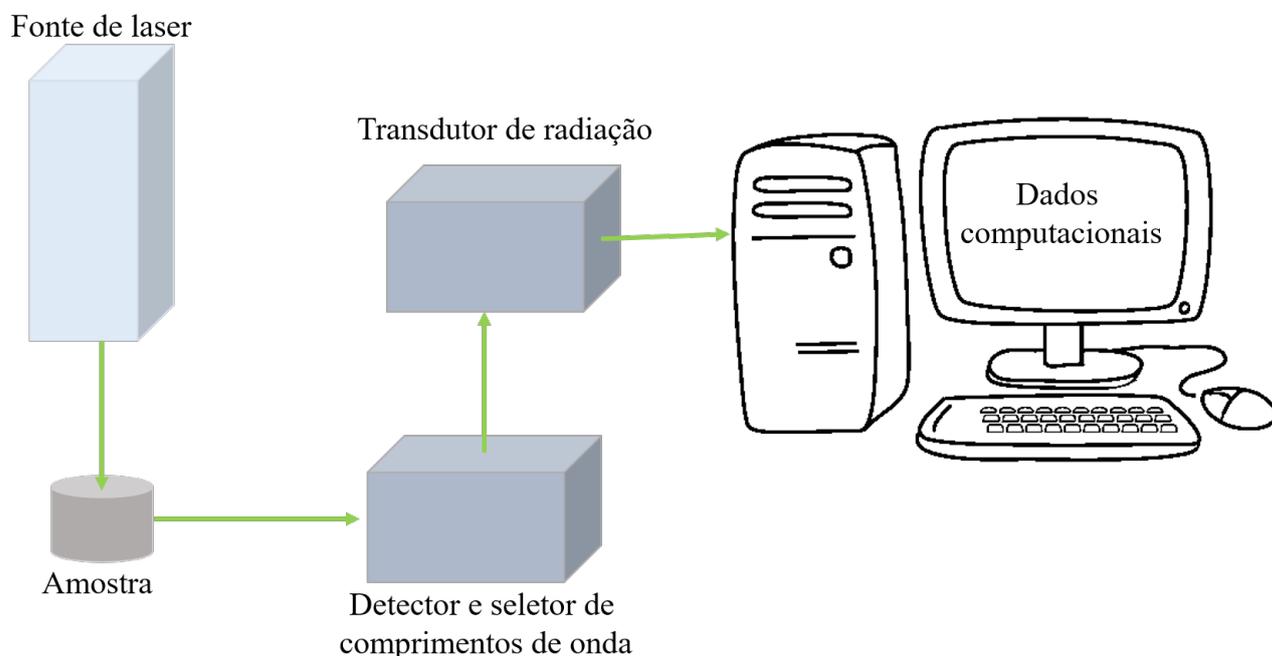


Figura 3.3: Esquema representativo simplificado da geometria utilizada nos dispositivos de espectroscopia Raman.

O esquema exibido na figura 3.3 representa um modelo muito simplificado dos dispositivos reais empregados, na prática, os espectrômetros Raman contêm uma série de

espelhos reflexivos, além dos monocromadores sensíveis para seleção de comprimentos de ondas e polarizadores da luz. Além disso, há variedades de tipos de modelos disponíveis, cada um com suas especificidades.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Óptica de Materiais (OptiMa-UFAM) na Universidade Federal do Amazonas. Os espectros de Raman foram obtidos em um monocromador com resolução espectral de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , um CCD resfriado elétrico e um tempo de integração de 90s. O espectrômetro possui um microscópio acoplado que permite uma resolução espacial de  $10\mu\text{m}$  (tamanho do ponto na superfície da amostra) quando usado com uma lente objetiva  $100x$ . As amostras foram excitadas usando um laser de estado sólido não polarizado, com comprimento de onda de radiação de 532 nm, com largura à média altura (FWHM) de 0,1 nm e potência de 8 mW (na amostra).

Os espectros Raman foram comparados com as regras de seleção e as atribuições de modo discutidas por Kreisel e outros [41]. Todas bandas identificadas foram deconvolucionadas através de picos Lorentzianos. A largura e deslocamento das bandas foram plotadas com o conteúdo do íon  $Al^{3+}$ . O estudo da dinâmica em cada sítio cristalográfico foi realizado a partir da associação das bandas com os sítios.

### 3.4 MEDIÇÃO E PROCEDIMENTOS PARA A CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas magnéticas das amostras foram obtidas utilizando um Magnetômetro da Amostra Vibrante do tipo Microsense Model EV7 (similar ao magnetômetro mostrado na figura 3.4), do Departamento de Física da UFPE; utilizando uma configuração paralela/perpendicular do campo magnético com a superfície das cerâmicas e sensibilidade de  $10^6 \text{ emu}$ . As medidas foram realizadas com as amostras colocadas em um porta-amostras preso a uma haste de 1 metro de comprimento. A haste é fixada em um cabeçote vibrante com frequência de 75 Hz e na outra extremidade da haste localiza-se o porta-amostras entre um par de bobinas. Uma dessas bobinas gera um campo magnético constante para magnetizar a amostra, que por estar vibrando, produz um campo magnético oscilante. Esse campo magnético oscilante gera uma força eletromotriz na bobina de detecção. A amplitude do sinal elétrico é proporcional à magnetização da amostra para cada valor de campo magnético aplicado pela bobina sobre a amostra. O campo magnético externo aplicado foi de  $\pm 18000 \text{ Oe}$ . Ao final, um sistema eletrônico faz a integração do sinal para obter a magnetização.

A magnetização de saturação pode ser estimada pela lei de aproximação à saturação ("Law of approach to saturation", LA), descrita pela equação 3.2 a seguir. A lei de aproximação de saturação descreve a relação entre a magnetização e o campo magnético e é útil quando aplicamos campos magnéticos ( $H$ ) altos, em que a saturação não é atingida.

$$M = M_s \left( 1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi_0 H \quad (3.2)$$

Na equação 3.2  $M$  é a magnetização da amostra,  $M_s$  é a magnetização de saturação. A constante  $a$  geralmente é interpretada como devida a inclusões e/ou microestresses da amostra, ou seja, está relacionada com as partes não homogêneas da amostra. A constante  $b$  está relacionada à anisotropia magnetocristalina do material. O termo  $\chi_0 H$  representa o aumento induzido pelo campo na magnetização espontânea, é também identificado como



Figura 3.4: Magnetômetro da amostra vibrante do tipo Microsense Model EV7.

magnetização forçada, geralmente é pequeno para temperaturas muito abaixo do ponto de Curie, podendo ser desprezado para temperatura ambiente [28].

A magnetização de saturação foi determinada seguindo o modelo Stoner-Wohlfarth (S-W) descrito por Brown e outros [83] através da seguinte equação:

$$M = M_s \left( 1 - \frac{b}{H^2} \right) \quad (3.3)$$

O método se baseia na plotagem da magnetização experimental com  $1/H^2$ . Através de um ajuste linear se obtém que a inclinação da reta é o produto  $M_s \cdot b$  e o intercepto é  $M_s$ . A constante de anisotropia e o campo de anisotropia magnética se determinam [28] pelas equações 3.4 e 3.5 abaixo:

$$K_{eff} = M_s \left( \frac{15b}{H} \right)^{0,5} \quad (3.4)$$

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{M_s} \quad (3.5)$$

O número de magnétons de Bohr, ou o momento magnético por unidade de fórmula unitária expressa em unidade de magnéton de Bohr pode ser calculado [84] pela expressão 3.6 abaixo:

$$n_B = \frac{M_w \cdot M_s}{5585} \quad (3.6)$$

Na equação acima o termo  $M_w$  é a massa molar da amostra, e, portanto, quando multiplicado pela magnetização de saturação resulta no momento magnético.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções que seguem, será discutido o efeito da substituição do cátion  $La^{3+}$  sobre as propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário. Duas composições diferentes do cátion  $La^{3+}$  foram selecionadas, uma por debaixo ( $x = 0,1$ ) e a outra por cima ( $x = 0,6$ ) do limite de solubilidade deste cátion na estrutura da hexaferrita de bário. Assim foi encontrada a composição adequada para a co-dopagem com  $Al^{3+}$ . O estudo desta co-dopagem na hexaferrita de bário se realizou através da evolução das propriedades estruturais e magnéticas com a composição de  $Al^{3+}$  e composição fixa do cátion  $La^{3+}$ .

### 4.1 EFEITO DA SOLUBILIDADE DO CÁTION $La^{3+}$ SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS

#### 4.1.1 Influência sobre a Estrutura Cristalina

As medidas de densidade foram feitas através do método de Arquimedes, descrito na subseção 2.3.2 do capítulo 2. Na figura 4.1 e na tabela 4.1 são mostrados as densidades medidas pelo método de Arquimedes e a densidade relativa calculada através da relação entre a densidade medida e a densidade teórica de  $5,011 \text{ g/cm}^3$ , obtida por difração de raios x. Conforme é visto na tabela 4.1, as três amostras apresentam densidades relativas próximas a 1,00. Isto indica uma boa densificação. Um ligeiro incremento da densidade é observado na figura 4.1. Este fato poderia ser explicado porque o cátion  $La$  tem uma massa (138,90 g/mol) ligeiramente maior que a massa do íon  $Ba$  (137,34 g/mol). Por outro lado, o raio iônico do lantânio (1,06 Å) é menor que o raio iônico do bário (1,49 Å), o qual indica que o volume ocupado pelo íon  $La^{3+}$  deve ser menor que para o íon  $Ba^{2+}$ . Portanto, a incorporação do cátion lantânio deve incrementar a densidade. No entanto, vários fatores devem ser tido em conta quando se comparam valores de densidades de corpo sólidos. Em primeiro lugar sua porosidade, a qual pode ser calculada das densidades medidas pelo método de Arquimedes. Em segundo lugar, as fases presentes que contribuem de forma diferente atendendo a sua composição quantitativa e que também pode ser estimada por difração de raios x. Em terceiro lugar, o tamanho do grão que pode ser reduzido quando são incorporado dopantes em excesso. Um estudo bem esclarecedor sobre este aspecto foi realizado por Gadalla e outros (1976) [85], onde foi substituído alguns óxidos na hexaferrita de bário.

Tabela 4.1: Densidades medidas e relativas do sistema cerâmico  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com  $x = 0, 0, x = 0, 1$  e  $x = 0, 6$ .

Amostra	Composição %	Densidade ( $g/cm^3$ )	Densidade relativa
BML00	0,0	4,88	0,971
BML01	0,1	4,91	0,978
BML06	0,6	4,92	0,981

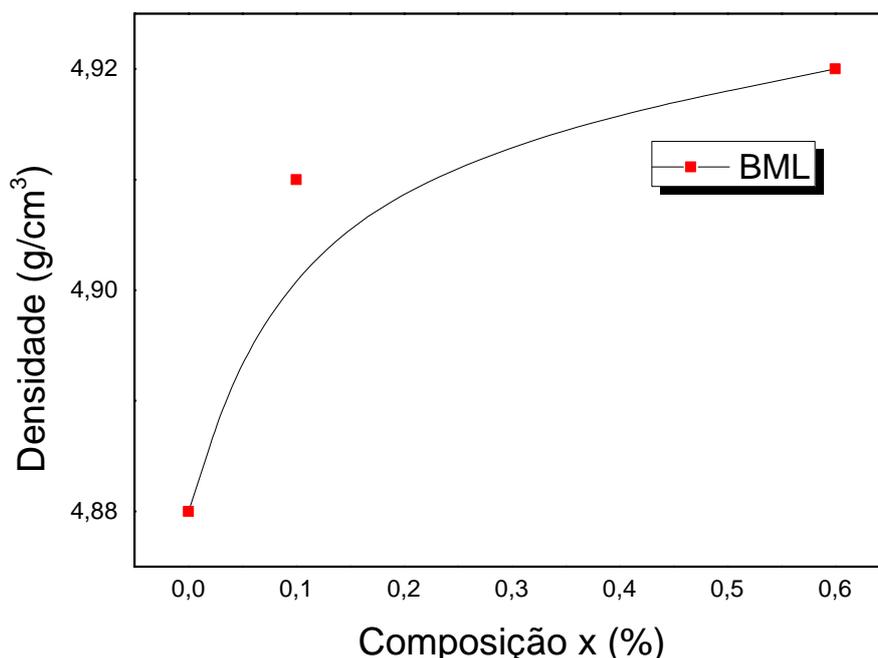


Figura 4.1: Densidades medidas pelo método de Arquimedes de cerâmicas de hexaferritas BaM modificadas com  $x=0,0, 0,1$  e  $0,6$  de conteúdo de lantânio.

O método de refinamento de Rietveld foi usado para estudar a influência da substituição do cátion  $La^{3+}$  na estrutura cristalina da hexaferrita de bário. Os padrões de difração de raios x refinados para o sistema cerâmico  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  são mostrados na figura 4.2a, 4.2b e 4.2c. Os pontos escuros (estrelas) representam os difratogramas experimentais, as linhas vermelhas indicam os difratogramas teóricos e as linhas azuis as diferenças entre o experimental e o teórico. Além disso, as barras verticais (linhas magentas) indicam as posições de Bragg calculadas dos picos de difração. A análise qualitativa dos padrões de DRX mostra que, além da fase hexaferrita de bário (BaM), identificada pelos códigos de referência ID: 1008841, com grupo espacial (SG)  $P6_3/mmc$  (nº 194), existem pequenas reflexões da fase secundária hematita  $\alpha-Fe_2O_3$ , identificada através do código ID: 1546383 com grupo espacial R-3c (nº 167), para as amostras BML00, BML01 e BML06. Além disso, para a amostra BML06 é observada uma terceira fase. Esta fase se corresponde com a fase de ortoferrita  $LaFeO_3$ , identificada pelo código de referência ID: 1526450 com grupo espacial Pbnm (No. 62).

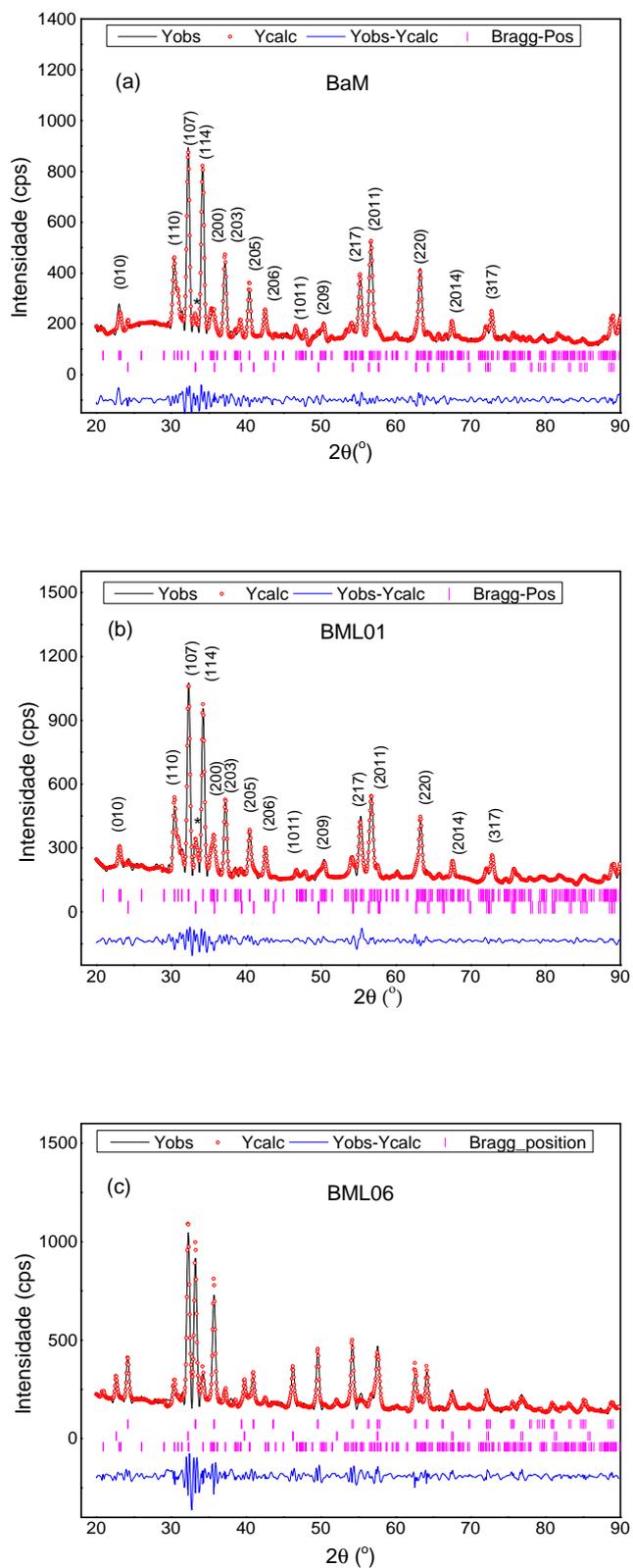


Figura 4.2: Padrões de raios x refinados do sistema cerâmico  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com  $x = 0, 0$  (BML00),  $0, 1$  (BML01) e  $0, 6$  (BML06).

A análise quantitativa de fases foi realizada com o refinamento de Rietveld. O software Fullprof usa a seguinte equação para a determinação quantitativa de fases:

$$w_i = \frac{S_i Z_i M_i V_i}{\sum_i^n S_i Z_i M_i V_i} \quad (4.1)$$

Na equação 4.1  $S_i$  é o fator de escala,  $Z_i$  é o número de fórmula unidade por célula unitária,  $M_i$  é a massa molecular dos átomos e  $V_i$  é o volume da célula unitária da  $i$ -ésima fase. A soma é realizada sobre as  $n$  fases determinadas. A formação da fase de impureza  $\alpha - Fe_2O_3$  nestas amostras de hexaferrita de bário pode estar ligada ao método de preparação, estequiometria, temperatura de sinterização e processos de difusão incompleta, associados a limitações de transferência de massa. Trukhanov et al. [12], sugeriram que a fase de hematita pode ser o resultado de uma ligeira dissolução de  $BaO * Fe_2O_3$  (rede tetragonal) na hexaferrita tipo M. Este fato pode indicar a influência da estequiometria na formação de fases secundárias. Esta fase hematita é romboédrica (R-3c) e apresenta seis moléculas na célula unitária ( $Z = 6$ ). Para a amostra BML06, a formação da fase  $LaFeO_3$  está relacionada com a adição do íon  $La^{3+}$  acima do limite de solubilidade na estrutura BaM. De acordo com a análise quantitativa, a fase de hexaferrita BaM foi encontrada com  $98,59 \pm 0,01\%$  em peso e a fase de hematita com  $1,41 \pm 0,02\%$  em peso para a amostra BML00. A fase BaM com  $91,90 \pm 0,15\%$  e a fase hematita com  $9,10 \pm 0,36\%$  foram encontradas na amostra BML01. Para a amostra BML06, três fases cristalinas foram observadas, a fase de hematita com  $48,09 \pm 0,17\%$  em peso, a fase de ortoferrita  $LaFeO_3$  com  $28,58 \pm 0,49\%$  em peso e a fase de hexaferrita de bário com  $23,33 \pm 0,45\%$  em peso. Este resultado confirma que a amostra com a concentração  $x=0,6$  está acima do limite de solubilidade do  $La^{3+}$  na estrutura BaM para o método de reação de estado sólido e as condições de síntese utilizadas. Na Figura 4.3a, 4.3b, 4.3c e 4.3d são mostradas a estrutura cristalina, os sítios cristalográficos do BaM, a estrutura hematita e a estrutura ortoferrita, visualizados com o software VESTA [42].

Os parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ), relação dos parâmetros ( $c/a$ ) e volume da célula primitiva ( $V$ ), também foram determinado mediante o refinamento de Rietveld. Para a determinação dos parâmetros de rede foi usada a equação:

$$d_{hkl} = \left( \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (4.2)$$

Esta equação 4.2 dá a distância interplanar,  $d$ , e mostra a relação dos índices de Miller,  $hkl$  dos planos cristalinos com os parâmetros da rede  $a$  e  $c$  para a estrutura cristalina hexagonal. Na Tabela 4.2 são mostrados estes parâmetros de redes, além dos parâmetros estatísticos do refinamento,  $R_{wp}$  (valor R do perfil ponderado),  $R_{exp}$  (valor R esperado),  $R_B$  (fator R de Bragg) e o parâmetro  $\chi^2$  (fator de qualidade de ajuste).

Como se pode observar, através da tabela 4.2, os valores dos parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) variam com o conteúdo de  $La^{3+}$ . Estas variações nas constantes de rede e no volume da célula estão associadas ao menor raio iônico do  $La^{3+}$  ( $1,15 \text{ \AA}$ ), em comparação com o raio iônico do  $Ba^{2+}$  ( $1,49 \text{ \AA}$ ) [86]. Por outro lado, um aumento da concentração de  $La^{3+}$  traz associado um aumento do número de defeitos estruturais que causam a deformação da rede cristalina, levando a uma diminuição nos parâmetros da rede [22, 86, 87]. Os defeitos pontuais aparecem como resultado de que a estrutura cristalina não está eletricamente balanceada, uma vez que os estados de oxidação de  $Ba^{2+}$  e  $La^{3+}$  são diferentes [22, 88].

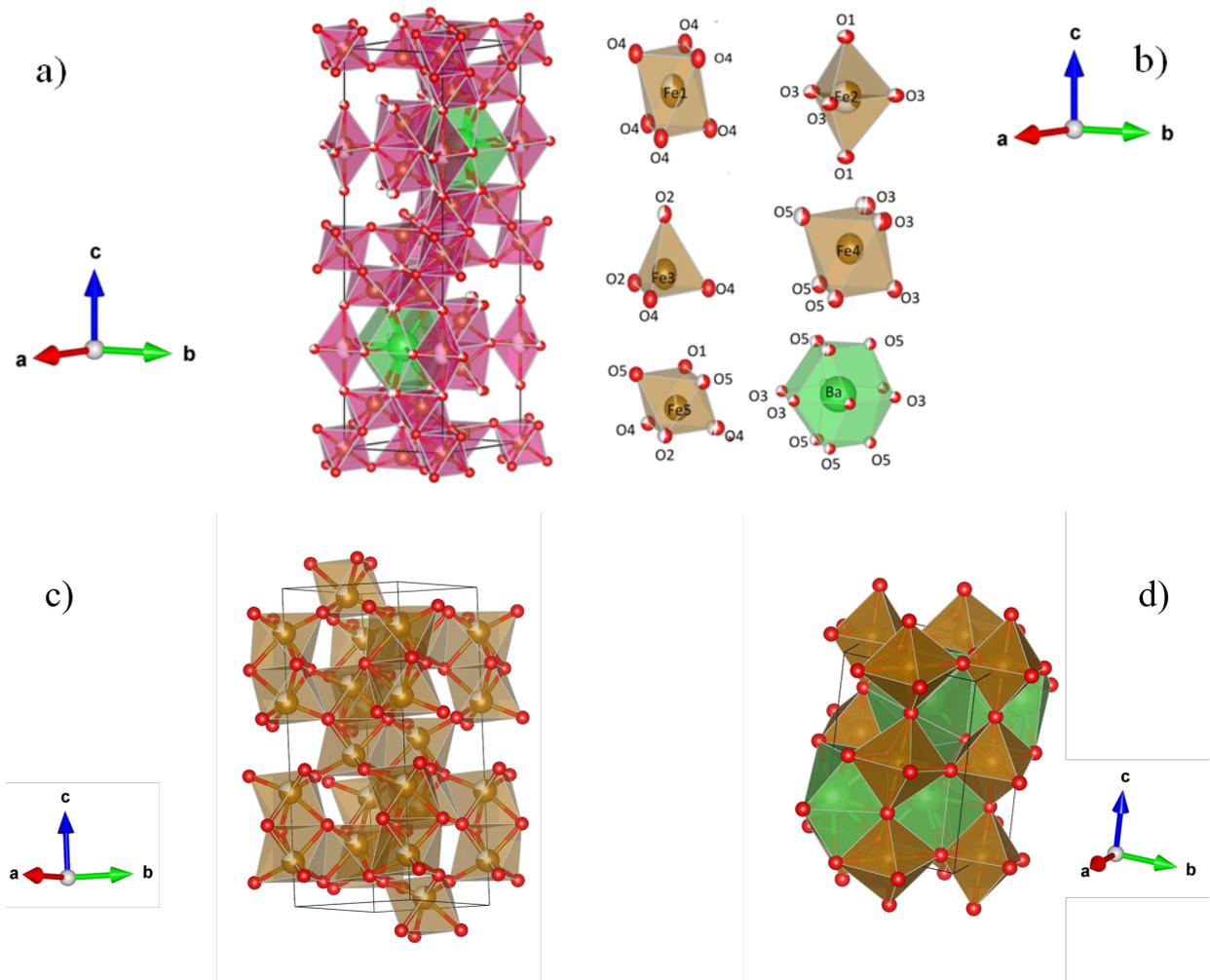


Figura 4.3: Estrutura cristalina da hexaferrita BaM (a), sítios cristalográficos da hexaferrita BaM (b), estrutura cristalina da hematita  $Fe_2O_3$  (c) e da ortoferrita  $LaFeO_3$  (d) visualizadas no software VESTA.

A razão  $c/a$  é um parâmetro importante para investigar o tipo de estrutura, uma vez que a estrutura do tipo M pode ser esperada se a razão observada for inferior a 3,98. As razões de  $c/a$  para as amostras BML00, BML01 e BML06 são menores em todos os casos. (Tabela 4.2). Finalmente, os parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld para todas as amostras indicam a boa qualidade do ajuste. A estrutura cristalina da fase hexaferrita pode ser bem descrita usando uma estrutura hexagonal com grupo espacial  $P6_3/mmc$ .

Para investigar os efeitos da inserção de  $La^{3+}$  na estrutura foram determinados os comprimentos de ligação cátions-ânions e outros parâmetros geométricos nos poliedros de oxigênio utilizando o software BondStr (pacote de programa inserido no Fullprof). Os parâmetros de ligação Ba-O, La-O e Fe-O foram determinados a partir das posições atômicas refinadas. A distância de ligação média,  $d_m$  se calculou somando todos comprimentos de ligação,  $d_i$  para um sítio cristalográfico e dividindo pelo número de ligação (oxigênios):

$$d_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (4.3)$$

Tabela 4.2: Parâmetros da rede cristalina para o sistema cerâmicos  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  determinados pelo método de refinamento Rietveld.

Amostra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$V(\text{Å}^3)$	$R_{wp}\%$	$R_{exp}\%$	$R_B$	$\chi^2$
BML00	5,8867(2)	23,1959(11)	3,9403	696,11(4)	7,31	5,69	4,53	1,29
BML01	5,8825(2)	23,1618(15)	3,9374	694,10(6)	6,88	5,43	4,89	1,27
BML06	5,8731(6)	23,1247(16)	3,9374	691,49(3)	8,04	6,99	8,02	1,32

O índice de distorção,  $Id$ , dos poliedros de oxigênio foi determinado pela equação:

$$Id = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|d_i - d_m|}{d_m} \quad (4.4)$$

Onde  $d_i$  é a distância de ligação entre o átomo central do poliedro (cátion) e o  $i$ -ésimo átomo de coordenação no poliedro (nesse caso, átomos de oxigênios),  $d_m$  é a distância média de ligação do poliedro,  $n$  é o número de coordenação do poliedro. O número de coordenação efetivo (ECN), que representa o número de átomos coordenados com o átomo central em um poliedro de coordenação, foi calculado por:

$$NCE = \sum w_i = \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_i}{d_m} \right)^n \right] \quad (4.5)$$

Os resultados são apresentados na tabela 4.3. De acordo com o modelo de refinamento Rietveld seguido, os íons de  $La^{3+}$  substituem os íons de  $Ba^{2+}$  no sítio  $2d$ . Este poliedro é formado pela união de um cátion  $Ba^{2+}$  com 12 átomos de oxigênio (figura 2.7); neste caso, os oxigênios são denominados O3 e O5. Com a incorporação do cátion  $La^{3+}$ , o comprimento médio da ligação de Ba–O3 e Ba–O5 diminui no sítio  $2d$  para as amostras BML01 e BML06, se comparado à amostra BML00. Isso pode ser entendido porque o raio iônico efetivo do  $La^{3+}$  é 1,15 Å, enquanto o raio iônico efetivo do  $Ba^{2+}$  é 1,49 Å [86]. Além disso, o índice de distorção poliédrica aumentou com o aumento do conteúdo de  $La^{3+}$ , o que confirma que em ambas as amostras dopadas o  $La^{3+}$  foi inserido nos sítios  $Ba^{2+}$ . O fator de ocupação resultou ser de 0,1001 ( $x = 0,1$ ) e 0,1428 ( $x = 0,6$ ) para  $La^{3+}$  e 0,8999 ( $x = 0,1$ ) e 0,8772 ( $x = 0,6$ ) para os íons  $Ba^{2+}$  indicando que os íons de lantânio foram incorporados na estrutura cristalina.

Por outro lado, a incorporação do cátion  $La^{3+}$ , além de afetar os parâmetros geométricos do sítio  $2d$ , também afeta os parâmetros dos sítios  $Fe^{3+}$ , onde se observam grandes variações destes parâmetros, especialmente nos sítios bipiramidal Fe2(2b) e octaédricos Fe4(4f<sub>VI</sub>) e Fe5(12k). Esses sítios têm a característica de se encontrarem muito próximos ao plano equatorial do sítio  $2d$  e compartilham os átomos de oxigênio. Os parâmetros geométricos aumentam com a concentração de  $La^{3+}$  e o maior índice de distorção foi alcançado no sítio Fe2(2b) (tabela 4.3). Os sítios de maior variação de seus parâmetros pertencem a amostra BML06, esta segundo a análise quantitativa apresenta uma fase secundária de ortoferrita  $LaFeO_3$ , com concentração de 28,58%. O conteúdo de cátions  $La^{3+}$  na fase  $LaFeO_3$  foi de 0,2858 mol e para a fase BaM foi de 0,1428 mol. Os átomos de  $La^{3+}$  restante pode estar nos contornos dos grãos. Ambas as questões indicam o limite de solubilidade do cátion  $La^{3+}$  na estrutura de hexaferrita de bário. Os comprimentos de ligação e o índice de distorção também foram comparados com os valores calculados [90] e retirados da base de dados COD de cristalografia. Conforme observado, esses parâmetros são próximos aos determinados nos cálculos da amostra BML00.

Tabela 4.3: Parâmetros geométricos de todos os sítios cristalográficos para amostras BML00, BML01 e BML06 calculados usando o pacote BondStr do software FullProf suite.

Poliedro	Modelo [89]	BML00	BML01	BML06
<b>Ba(2d)</b>				
Comprimento médio da ligação (Å) (Ba-O3) e (Ba-O5)	2,9382	2,9954	2,8943	2,5140
Índice de distorção ( $10^{-4}$ )	2,007	2,639	2,147	360,388
Número de coordenação efetiva (NCE)	12,00	11,99	11,85	12,1298
<b>Fe1(2a)</b>				
Comprimento médio da ligação (Å) (Fe1-O4)	2,0067	1,9788	1,9782	1,9177
Índice de distorção ( $10^{-4}$ )	0,000	-0,001	-0,001	-0,001
Número de coordenação efetiva (NCE)	6,00	5,84	6,08	6,03
<b>Fe2(2b)</b>				
Comprimento médio da ligação (Å) (Fe2-O3 e Fe2-O1)	2,0695	1,8588	1,9505	2,1045
Índice de distorção ( $10^{-4}$ )	192,758	591,241	257,779	160,762
Número de coordenação efetiva (NCE)	5,00	4,88	5,68	5,98
<b>Fe3(4f<sub>IV</sub>)</b>				
Comprimento médio da ligação (Å) (Fe3-O4 e Fe3-O2)	1,9116	2,0657	1,9307	1,5890
Índice de distorção ( $10^{-4}$ )	0,001	22,238	4,556	307,686
Número de coordenação efetiva (NCE)	4,00	3,90	3,70	3,61
<b>Fe4(4f<sub>VI</sub>)</b>				
Comprimento médio da ligação (Å) (Fe4-O5 e Fe4-O3)	2,0357	2,1142	2,1857	2,1485
Índice de distorção ( $10^{-4}$ )	7,032	39,787	0,322	28,038
Número de coordenação efetiva (NCE)	6,00	5,98	5,93	5,64
<b>Fe5(12k)</b>				
Comprimento médio da ligação (Å) (Fe5-O4, Fe5-O5, Fe5-O1 e Fe5-O2)	2,0390	1,9653	1,9631	2,1644
Índice de distorção ( $10^{-4}$ )	15,202	26,879	62,729	289,800
Número de coordenação efetiva (NCE)	6,00	5,96	6,06	6,22

A fim de compreender a dinâmica da rede devido à inclusão de  $La^{3+}$  no sistema  $BaFe_{12}O_{19}$ , os espectros Raman foram medidos para todas as amostras. A Figura 4.4 mostra os espectros Raman à temperatura ambiente para as amostras  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$

com  $x = 0,0$ ;  $0,1$  e  $0,6$ . Para analisar os espectros com maior precisão foram feitos ajustes usando curvas do tipo Lorentzianas. Esse ajuste pode ser visualizado através da figura 4.5, onde é mostrado o ajuste para a amostra BML01. Os espectros Raman foram analisados usando as regras de seleção e as atribuições de modos discutidas por Kreisel et al. [41]. Os espectros para as amostras BML00 e BML01 (Fig. 4.4) são semelhantes aos relatados por Kumar e colaboradores [22], Kreisel e colaboradores [41] e Gazzali e colaboradores [91]. Ambas as amostras exibem a banda mais intensa em  $683\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída aos movimentos ( $A_{1g}$ ) do grupo bipiramidal de íons Fe-O. Uma banda fraca semelhante a um ombro é observada a  $713\text{ cm}^{-1}$  para  $x = 0,0$  e  $0,1$  e pode ser atribuída ao movimento ( $A_{1g}$ ) de íons Fe-O tetraédricos. No entanto, para a amostra BML06 todas as bandas da fase hexaferrita de bário se encontram deslocadas para a esquerda do espectro. A banda a  $713\text{ cm}^{-1}$  aumenta sua intensidade notavelmente, indicando que nessa amostra os sítios tetraédricos também são afetados. Também são observadas novas bandas que não pertencem à BaM, estas bandas são associadas à fase de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que aparece em alta concentração para esta amostra. A banda de espalhamento Raman em  $613\text{ cm}^{-1}$  está associada ao Fe-O octaédrico na fase de hematita. Esta banda é bem alargada, devido provavelmente a que a hematita tem duas bandas muito próximas, uma a  $613\text{ cm}^{-1}$  e outra a  $598\text{ cm}^{-1}$ , e neste caso estão sobrepostas. De acordo com a literatura, picos não deslocados são observados para baixas concentrações de  $\text{La}^{3+}$  ( $\pm 10\%$ ). Isso ocorre porque a massa atômica de  $\text{Ba}^{2+}$  é comparável à massa atômica de  $\text{La}^{3+}$  [22]. O pequeno deslocamento pode ser associado à diferença no raio iônico que cria a deformação da rede para altas concentrações de  $\text{La}^{3+}$  [92–94].

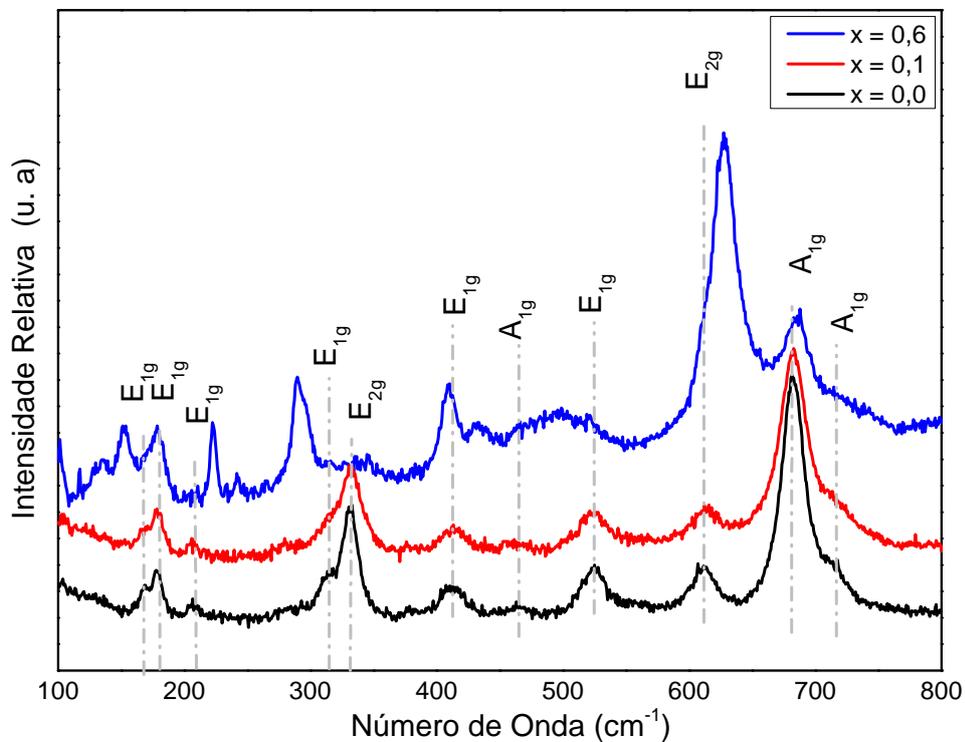


Figura 4.4: Espectros Raman para o sistema cerâmico  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  com  $x = 0,0$ ,  $0,1$  e  $0,6$ .

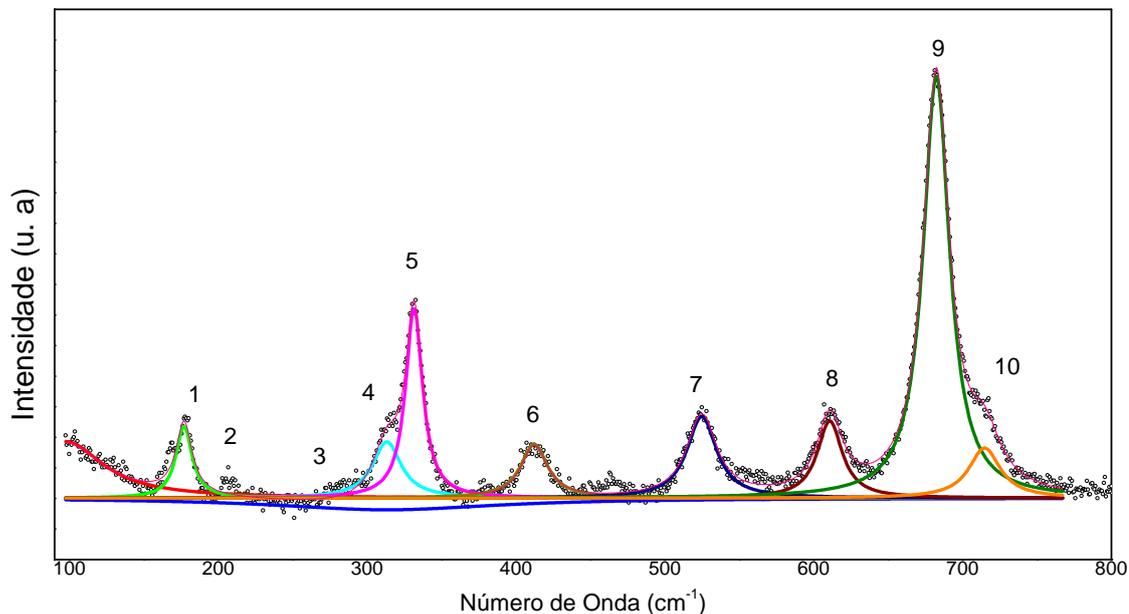


Figura 4.5: Ajuste do espectro Raman da amostra BML01 utilizando curvas Lorentzianas.

Além disso, várias bandas são observadas para as amostras BML00 e BML01, correspondendo a números de onda de 167, 178, 207, 313, 331, 413, 464 e 525  $cm^{-1}$ . Eles são comparáveis e semelhantes aos espectros Raman relatados para amostras  $BaFe_{12}O_{19}$  [22, 41, 91]. As bandas em 167 e 178  $cm^{-1}$  são devidas à vibração  $E_{1g}$  de todo o bloco espinélio. As bandas nas regiões (207-525  $cm^{-1}$ ) podem ser atribuídas à vibração de todas as ligações Fe-O em vários sítios octaédricos, como é mostrado na tabela 4.4 [41]. Para a amostra BML06, o espectro Raman mostra novas bandas que não pertencem à fase principal e confirmam os resultados obtidos por difração de raios x. As novas bandas Raman observadas para a amostra BML06 estão localizadas em 153, 224, 243, 292 e 434  $cm^{-1}$  e são atribuídas à presença de  $\alpha-Fe_2O_3$  [95]. O alargamento dos picos pode ser atribuído ao distúrbio estrutural, como uma pequena alteração na composição química, raios iônicos, comprimento da ligação e parâmetros de rede. Tal desordem é possível devido à incompatibilidade de tamanho entre os íons  $Ba^{2+}$  do hospedeiro e os íons  $La^{3+}$  incluídos [22]. Para altas concentrações de La, é fácil verificar a existência de picos de baixa intensidade que podem estar associados aos efeitos da migração de La para o contorno do grão [96,97]. Os estudos demonstram como esses efeitos podem ser detectados por espectroscopia Raman. Picos de baixa intensidade são mais evidentes em amostras com uma alta porcentagem de La. Isso mostra que mais desses íons estavam localizados no contorno do grão.

#### 4.1.2 Influência sobre as Propriedades Magnéticas

Para entender os efeitos do limite de solubilidade do cátion  $La^{3+}$  e a presença de fases secundárias foram realizadas medidas magnéticas à temperatura ambiente (300 K). As curvas de histerese são mostradas na Figura 4.6. As amostras apresentam loops de histerese amplos, demonstrando a natureza magnética rígida dos compostos. A magneti-

Tabela 4.4: Bandas Raman experimentais e monocristais para  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com  $x = 0, 0, 0, 1$  e  $0, 6$  reportadas por Kreisel [41].

BML00 e BML01 ( $cm^{-1}$ )	BML06 ( $cm^{-1}$ )	Ref (Kreisel)	Sítio	Atribuição
	153,1			
167,2		173	$E_{1g}$	Bloco de espinélio inteiro
178,3	179,8	184	$E_{1g}$	Bloco de espinélio inteiro
207,2		208	$E_{2g}$	Octaédrico
	224,1			
	243,3			
	293,0			
313,2		317	$A_{1g}$	Fe(5)O6 (12k) Octaédrico
331,4	339,9	335	$E_{2g}$	Fe(5)O6 (12k) Octaédrico
412,5	410,7	409	$A_{1g}$	Fe(5)O6 Octaédrico dominante
	434,0			
463,8	466,9	467	$A_{1g}$	Fe (1)O6 Octaédrico e Fe(5)O6 ( $2a+12k$ )
525,1	525,8	527	$E_{1g}$	Fe(5)O6 (12k) Octaédrico
610,8	627,9	612	$E_{2g}$	Fe(4)O6 ( $4f_1$ ) Octaédrico
682,6	683,9	684	$A_{1g}$	Fe(2)O5 Bipiramidal
716,1		713	$A_{1g}$	Fe(3)O4 Tetraédrico
	731,6			

zação de saturação foi estimada pelo Modelo de S-W, descrito na seção 3.4 do capítulo 3. A tabela 4.5 mostra os valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ), remanência ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) para as três amostras. Na figura 4.6 é observado que os valores de  $M_s$  e  $M_r$  diminuem bruscamente desde a amostra BML01 para a amostra BML06. Esta variação é causada, fundamentalmente, pela diminuição da concentração da fase de hexaferrita na amostra BML06. A fase hematita que é majoritária nessa amostra é uma fase antiferromagnética, porém ela não influencia as propriedades magnéticas. Por outro lado, devemos ter em conta que a célula unitária não é eletricamente balanceada pela substituição do íon  $Ba^{2+}$  por  $La^{3+}$ . Aqui deve ocorrer a redução  $Fe^{3+}$  por  $Fe^{2+}$  para compensar a rede. Esta substituição deve acontecer no sítios 2b,  $4f_{VI}$  e 12k, que são os mais afetados nos parâmetros geométricos. O cátion  $Fe^{2+}$  apresenta um raio iônico ( $0,82 \text{ \AA}$ ) maior que o raio correspondente ao cátion  $Fe^{3+}$ . Além disso, o mecanismo de rotação de spin (subseção 2.2.1), que é descrito como um arranjo não colinear de spins ( $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ ), pode contribuir para o enfraquecimento da magnetização [89, 98] por ter menos spins alinhados [99, 100].

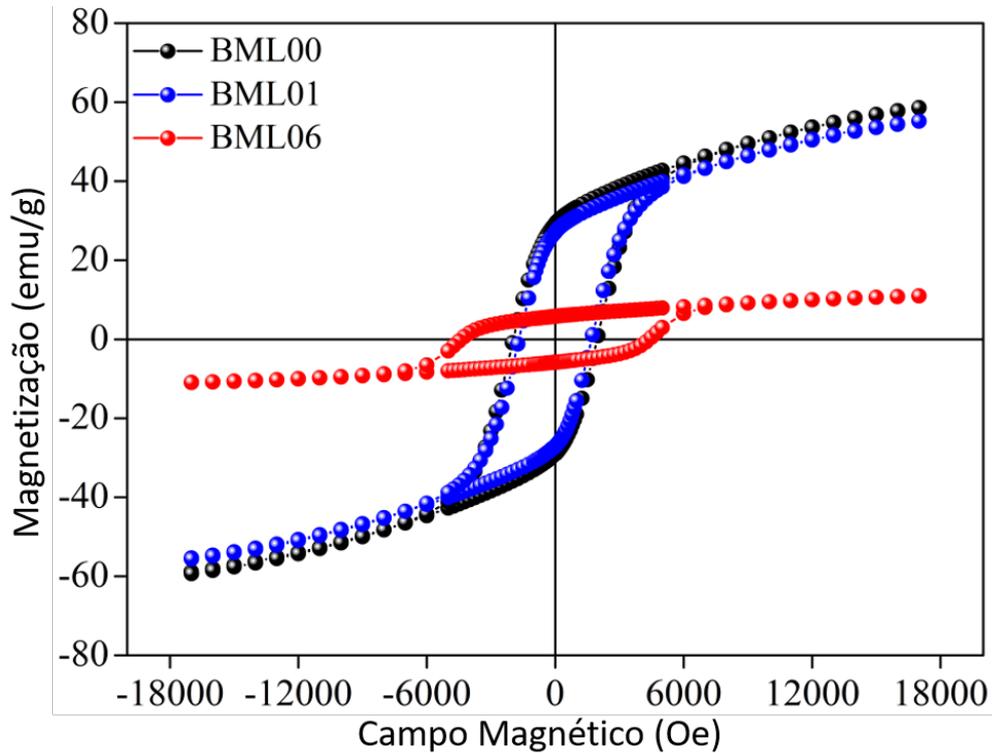


Figura 4.6: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para o sistema cerâmico  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com  $x = 0, 0, 0, 1$  e  $0, 6$  à temperatura ambiente.

Tabela 4.5: Magnetização de saturação e remanente e campo coercitivo para o sistema  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com  $x = 0, 0, 0, 1$  e  $0, 6$  à temperatura ambiente.

Amostra	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
BML00	62,05	29,17	1963,82
BML01	61,69	27,13	1693,61
BML06	10,11	5,81	4393,41

A mudança no estado de oxidação de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ , devido à substituição de  $Ba^{2+}$  por  $La^{3+}$ , pode diminuir a força dessa interação; resultando na perturbação dos momentos magnéticos e, portanto, uma diminuição na magnetização, à medida que a concentração de dopante aumenta [99, 101]. Por outro lado, de acordo com os espectros de DRX e Raman, todas as amostras apresentam fases secundárias em proporções diferentes. A segregação da fase da hematita e a ortoferrita  $LaFeO_3$ ; somado ao enfraquecimento das interações de super troca entre os íons Fe, pode levar ao colapso local da rede magnética e a colinearidade é afetada, diminuindo o momento magnético na amostra BML06 [102]. Por outro lado, a fase de ortoferrita mostra uma magnetização total muito pequena. A fase ortoferrita possui ferromagnetismo fraco na direção  $c$  e ordenamento anti-ferromagnetismo dos spins  $Fe^{3+}$  no plano  $a-b$  [103]. A magnetização de saturação à temperatura ambiente para esta fase é de  $0,1 \text{ emu/g}$  [104]. Este valor é muito pequeno se comparado ao resultado experimental ( $10,11 \text{ emu/g}$ ). A fase de hematita é anti-ferromagnética e não contribui magneticamente. Finalmente, os valores de  $H_c$  são:  $1963,82 \text{ Oe}$  para a amostra BML00,  $1693,61 \text{ Oe}$  para BML01 e  $4393,41 \text{ Oe}$  para BML06. Variações neste parâmetro podem

estar associadas ao mecanismo de inclinação do spin que destroi localmente a configuração paralela e favorece a modificações nos valores de coercividade. O formato das partículas e a distribuição do tamanho podem influenciar os valores de coercividade devido às interações dipolares [98–101, 105].

## 4.2 EVOLUÇÃO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS COM A CO-DOPAGEM DOS ÍONS La-Al

Na incessante busca de melhores propriedades físicas nos materiais, a hexaferrita do tipo M tem sido dopadas simultaneamente com dois, três e mais dopantes. Na substituição de  $La^{3+}$  na hexaferrita de bário foi obtida uma alta magnetização de saturação. A redução de  $Fe^{3+}$  por  $Fe^{2+}$  leva a um aumento da condutividade neste material. Estudos realizados na incorporação do cátion  $Al^{3+}$  indicam a redução da magnetização de saturação e aumento da resistividade da amostra. Nesta seção apresentaremos o estudo da evolução das propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário co-dopada com íons de La-Al. A composição de  $La^{3+}$  foi mantida constante em 0,1 mol e a composição de  $Al^{3+}$  foi variada segundo a fórmula estequiométrica  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$ .

### 4.2.1 Evolução da estrutura cristalina

Com o objetivo de conhecer a qualidade das amostras sinterizadas foi medida a densidade pelo método de Arquimedes no sistema  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  e estas são exibidas na figura 4.7 e na tabela 4.6.

Da figura 4.7, nota-se que a densidade diminui com o incremento da concentração de  $Al^{3+}$  na estrutura cristalina da hexaferrita de bário. Isto pode ser explicado pelo fato que a massa do cátion  $Al^{3+}$  de 26,9815 g/mol é menor que a massa do cátion  $Fe^{3+}$  de 55,8470 g/mol. Por outro lado, o raio iônico do íon de  $Al^{3+}$  é sempre menor em qualquer coordenação que os raios iônicos dos íons  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$ , levando a um volume menor, portanto, a densidade deve ser menor com o aumento dos íons de  $Al^{3+}$ . A densidade teórica neste composto foi calculada usando a equação 4.6. A densidade relativa foi calculada a partir da relação entre a densidade medida pelo método de Arquimedes e a densidade teórica e mostram valores acima de 0,90, indicando que o processo de sinterização do sistema cerâmico foi adequado.

$$\rho = \frac{(0.9) \cdot M(Ba) + (0.1) \cdot M(La) + (12 - y) \cdot M(Fe) + (y) \cdot M(Al) + (19) \cdot M(O)}{N_A \cdot V_{cu}} \quad (4.6)$$

Onde  $N_A$  é o número de Avogadro, M a massa atômica dos elementos químicos presentes neste composto e  $V_{cu}$  é o volume da célula unitária da hexaferrita de bário e tomada da referência [90].

A caracterização da estrutura cristalina foi realizada usando a difração de raios x e o método de refinamento de Rietveld (MRR). Os padrões de DRX do sistema cerâmico para as concentrações  $y=0,0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0$  e  $1,3$  de dopantes  $Al^{3+}$  são mostrados nas

Tabela 4.6: Densidade das amostras do sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y=0,0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,3$  de composição de alumínio.

Amostra	Composição %	Densidade ( $g/cm^3$ )	Densidade relativa
BML00	0,00	4,91	0,98
BMLA01	0,10	5,00	0,99
BMLA03	0,30	4,82	0,96
BMLA05	0,50	4,67	0,93
BMLA07	0,70	4,77	0,95
BMLA10	1,00	4,64	0,93
BMLA13	1,30	4,55	0,90

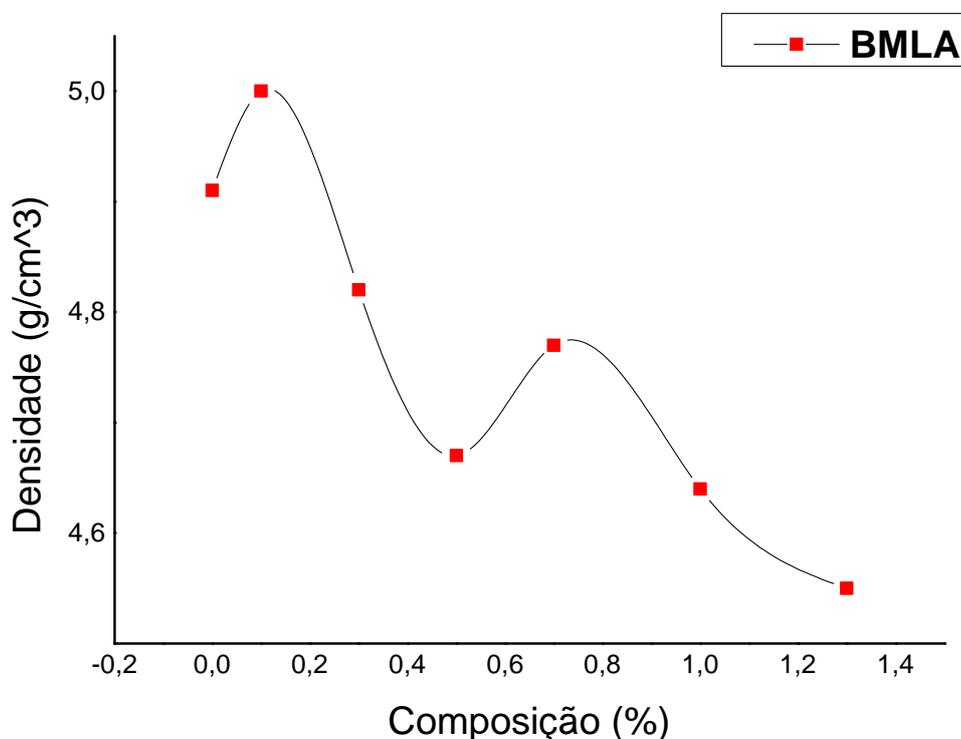


Figura 4.7: Densidade das amostras do sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y=0,0, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0, 1,3$  de composição de alumínio para a composição  $x = 0,1$  de lantânio .

figuras 4.8 e 4.9. Primeiramente, foi realizado a análise qualitativa e quantitativa de fases. Todas as amostras apresentaram picos de difração pertencentes à fase de hexaferrita de bário, fase hexagonal e grupo espacial  $P6_3/mmc$  (No-194), identificados com código de referência ID: 1008841 na base de dados cristalográfica COD. De acordo com os espectros de DRX, as amostras também apresentaram uma segunda fase minoritária, identificada com a fase de hematita  $\alpha$ -( $Fe_2O_3$ ) com código de referência ID: 1546383 na base de dados cristalográfica COD. Nas figuras 4.8 e 4.9 a presença desta última fase pode ser vista com o símbolo \*, colocado em sua reflexão de maior intensidade. Também são

mostrados os índices de Miller dos picos principais da fase BaM. A formação desta fase secundária, segundo Trukhanov (2015) [12], é devida a ligeira dissolução de  $BaO * Fe_2O_3$  (rede tetragonal) e que pode ser eliminada com a introdução de uma pequena quantidade (0,4 mol%) de  $BaO$ . Esta fase secundária apareceu em compostos de hexaferrita pura e também em muitos trabalhos realizados com diferentes dopantes reportados na literatura. Com isso podemos apontar que a formação desta fase não é consequência direta do tipo dopante.

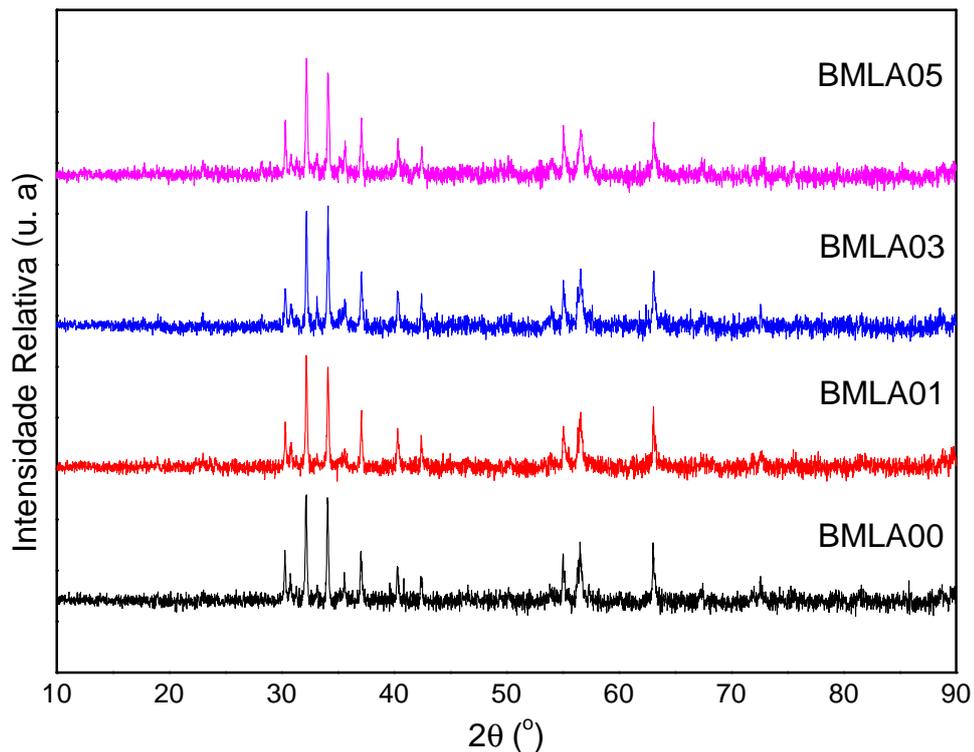


Figura 4.8: Padrão de difração de raios x para as cerâmicas  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com:  $y=0,0, 0,1, 0,3$  e  $0,5$  medidos no intervalo angular  $(20-90)^\circ$ .

A análise quantitativa de fases realizada através do refinamento de Rietveld usando o padrão teórico da estrutura hexagonal com grupo espacial  $P6_3/mmc$  com duas moléculas ( $z = 2$ ) na célula unitária para a fase BaM e uma estrutural trigonal com grupo espacial R-3c (No – 167) com seis fórmulas unidade ( $z = 6$ ) na célula unitária para a fase hematita ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) e a equação (4.1). Nessa tabela é mostrado que a fase de hexaferrita é majoritária e que existe uma pequena proporção da fase hematita em todas as amostras. Os valores correspondente a cada amostra aparecem relatados na tabela 4.7. Daqui é notado que a maior concentração da fase hematita aparece para a amostra BMLA05. Para as concentrações dos íons de  $Al^{3+}$  inferiores a  $y = 0,5$  existe uma diminuição da concentração da fase hematita sugerindo que a incorporação desses íons favorece a formação da fase de hexaferrita. Para as composições superiores a  $y = 0,5$  dos íons de  $Al^{3+}$  também ocorre um incremento da fase hexaferrita com o aumento do conteúdo dopante.

Na figura 4.10 são mostrados uma seção dos padrões correspondente às duas reflexões mais intensas da hexaferrita de bário no intervalo angular  $31,5$  a  $34,5$ . Nela se observa

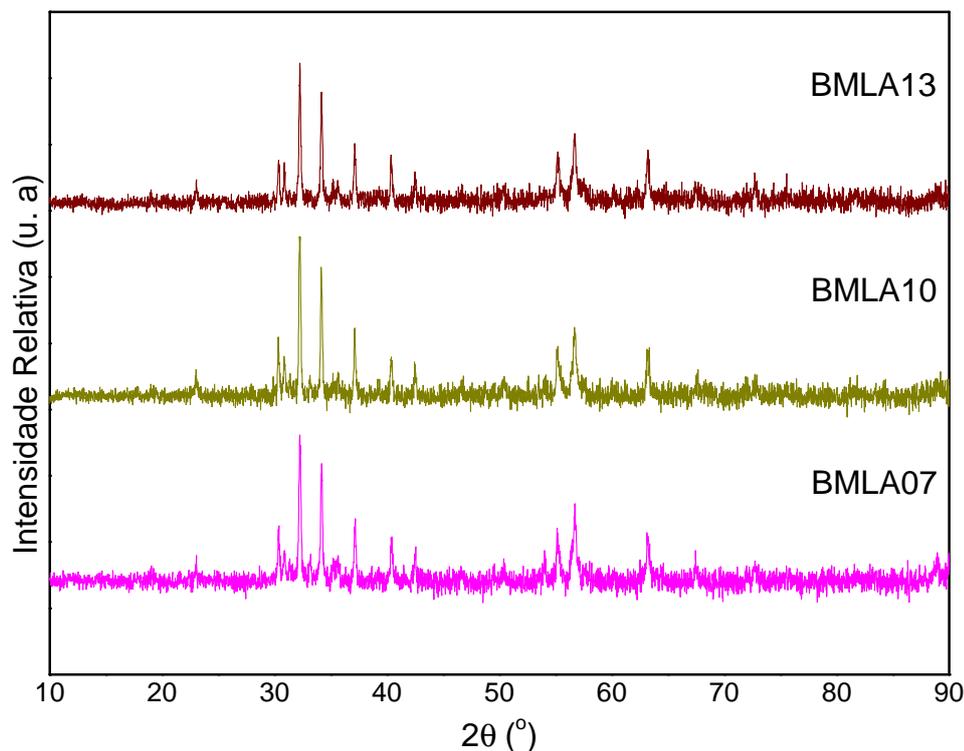


Figura 4.9: Padrão de difração de raios x para as cerâmicas  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com:  $y=0,7, 1,0$  e  $1,3$  medidos no intervalo angular  $(20-90)^\circ$ .

um ligeiro deslocamento destes picos, para composições menores que  $y = 0,5$  os picos se deslocam para a esquerda e para composições superiores a  $y = 0,5$  os picos se deslocam para a direita. Para corroborar este comportamento foram determinados os parâmetros da rede ( $a$  e  $c$ ) usando o refinamento de Rietveld, os valores destes parâmetros são mostrados na tabela 4.7, junto a concentração das duas fases (análise quantitativa de fases) e os parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld  $R_p$ (fator de perfil),  $R_{wp}$ (fator de perfil ponderado),  $Re$ (valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$ ),  $Fg$ (qualidade de ajuste) e  $\chi^2$ . Os baixos valores dos parâmetros estatísticos do ajuste mostram uma excelente qualidade do refinamento dos difratogramas de R-X para todas as amostras.

A dependência dos parâmetros da rede cristalina  $a$  e  $c$  com a composição de  $Al^{3+}$  é mostrada na figura 4.11. A amostra com  $y = 0,0$  apresenta os valores maiores de  $a$ ,  $c$  e do volume da célula unitária ( $V$ ). No entanto, estes valores são menores que os correspondentes à hexaferrita de bário pura ( $a = 5.8932(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.197(1) \text{ \AA}$  e  $697.69(4) \text{ \AA}^3$ ). Uma variação não monótona dos parâmetros ( $a$  e  $c$ ) é percebida com o incremento do conteúdo do íon  $La^{3+}$ . No intervalo de  $0,1 \leq y \leq 0,3$  estes parâmetros têm uma ligeira diminuição. No intervalo de  $0,3 \leq y \leq 0,7$  se observa uma diminuição brusca dos parâmetros da rede com o incremento da concentração do íon  $Al^{3+}$ . Para composições maiores a  $y = 0,7$  se observa o aumento destes parâmetros. O valor mínimo destes parâmetros é atingindo na composição  $y = 0,7$ .

O decréscimo pode ser explicado pelo fato que raio iônico dos íons  $Al^{3+}$  ( $0,535 \text{ \AA}$ ) e  $La^{3+}$  ( $1,15 \text{ \AA}$ ) são menores que os raios iônicos dos íons  $Fe^{3+}$  ( $0,645 \text{ \AA}$ ) e  $Ba^{2+}$  ( $1,49$

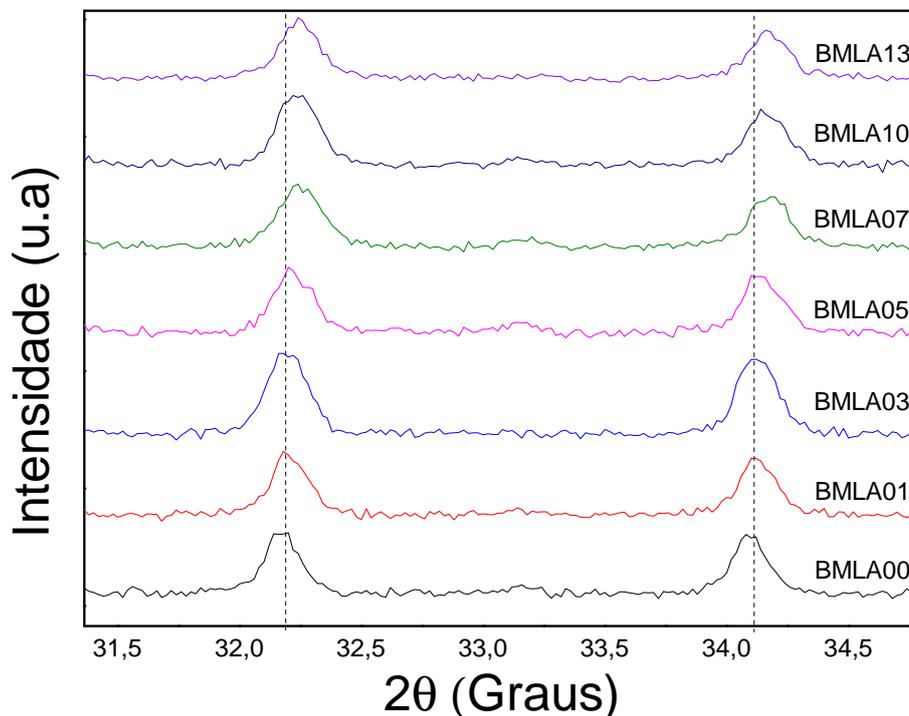


Figura 4.10: Deslocamento dos picos principais da fase hexaferrita com a variação da concentração dos íons de  $Al^{3+}$ .

Å), respectivamente [18, 22]. O aumento dos parâmetros pode ter lugar se consideramos a troca do íon  $Fe^{3+}$  por  $Fe^{2+}$ , este último apresenta maiores raios iônicos nas diferentes coordenações [107]. Quando se dopa com  $La^{3+}$  se introduz na célula unitária um excesso de carga positiva nos sítios 2d que ocupa o íon  $Ba^{2+}$ . Este excesso é compensado pela rede trocando cátions  $Fe^{3+}$  por  $Fe^{2+}$  [22, 26, 49]. Segundo Shannon [86], o cátion  $Fe^{3+}$  na coordenação octaédrica no estado de *spin-up* ou alto spin (AS) tem um raio iônico de 0,785 Å, e no estado de baixo spin (BS) ou *spin-down* seu raio iônico é 0,690 Å. Para a coordenação tetraédrica o raio do cátion  $Fe^{3+}$  é 0,630 Å. O cátion  $Fe^{2+}$  na coordenação octaédrica no estado AS tem um raio iônico de 0,920 Å, e no estado BS seu raio iônico é 0,750 Å. Para a coordenação tetraédrica, o raio do cátion  $Fe^{2+}$  é 0,770 Å. Na coordenação tetraédrica, o cátion  $Fe^{2+}$  pode estar apenas no estado AS. Como se observa, o raio iônico do cátion magnético, além de depender da coordenação, também depende do estado do spin. O cátion diamagnético  $Al^{3+}$  apresenta raio iônico de 0,675 Å na coordenação octaédrica e 0,535 Å na coordenação tetraédrica.

Da análise do comportamento dos parâmetros da rede se pode tentar estabelecer um possível mecanismo de substituição do íon  $Al^{3+}$ . O mecanismo de substituição proposto para nosso sistema deve conter os seguintes aspectos: Quando se introduz  $La^{3+}$  nos sítios cristalográficos do íon  $Ba^{2+}$ , os sítios mais afetados na estrutura são os pentaédricos (2b), tetraédricos ( $4f_{IV}$ ) e os octaédricos (12k) [22, 24]. Esta substituição leva a uma compensação na rede cristalina trocando o cátion  $Fe^{3+}$  por  $Fe^{2+}$  nos sítios tetraédricos e octaédricos [22]. No caso do cátion  $Al^{3+}$ , este substitui aos cátions  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  nos sítios  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e 12k [12]. O mecanismo de substituição para a concentração de 0,1 de

Tabela 4.7: Parâmetros estruturais ( $a$ ,  $c$  e  $V$ ), concentração das fases presentes ( $BaM$  e  $Fe_2O_3$ ) e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld ( $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$ ) para o sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $0,0 \leq x \leq 1,3$  usando o software Fullprof Suite [106].

Parâmetros estruturais e estatísticos do refinamento	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BML05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
$a$ (Å)	5,8906(3)	5,8875(6)	5,8871(4)	5,8862(5)	5,8790(6)	5,8821(6)	5,8871(13)
$c$ (Å)	23,195(1)	23,175(3)	23,173(3)	23,167(3)	23,140(2)	23,140(2)	23,169(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	697,12(11)	695,70(13)	695,39(11)	695,15(12)	692,66(13)	693,49(8)	695,92(16)
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5,255	5,188	5,219	5,183	5,277	5,187	5,128
% Fase BaM	92,77(5,25)	95,14(3,92)	96,91(2,93)	91,75(4,06)	92,79(2,60)	94,77(3,31)	96,86(2,73)
% Fase $Fe_2O_3$	7,23(0,73)	4,86(0,14)	3,09(0,24)	8,25(0,66)	7,21(1,17)	5,23(1,15)	3,14(0,11)
$R_p$	3,58	3,68	3,56	3,63	3,49	3,85	3,82
$R_{wp}$	4,52	4,61	4,53	4,55	4,41	4,83	4,83
$R_{exp}$	4,50	4,50	4,36	4,41	4,38	4,81	4,81
$\chi^2$	1,01	1,05	1,08	1,06	1,01	1,09	1,01

$La^{3+}$  e  $y = 0,0$  de  $Al^{3+}$  proposto;  $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$  nos sítios  $4f_{IV}$  e  $12k$ . Para composições  $0,1 \leq y \leq 0,3$  na composição de  $0,1$  do íon  $La^{3+}$ , o cátion  $Al^{3+}$  substitui aos íons de  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  tanto nos sítios octaédricos quanto nos tetraédricos, levando a diferença dos raios iônicos a um valor quase constante. O decrescimento dos parâmetros da rede pode ser explicado pelo fato que raio iônico dos íons  $Al^{3+}$  na coordenação octaédrica (0,675 Å) é muito menor que o raio iônico do cátion  $Fe^{3+}$  (0,785 Å) em AS, sítio  $4f_{VI}$ , e próximo no estado de BS(0,690 Å), sítio  $12k$ . No caso da substituição de  $Fe^{2+}$  os raios iônicos dos sítios octaédricos e tetraédricos são sempre muito menores em ambos os estados de spin. O incremento dos parâmetros pode ser explicado pelo fato que quando se introduz uma quantidade grande do cátion  $Al^{3+}$ ,  $y > 0,7$ , maior quantidade dos cátions  $Fe^{3+}$  é substituída nos sítios octaédricos. Este resultado deve se corresponder com os resultados da distorção dos poliedros e com o comportamento das propriedades magnéticas.

Conforme discutido na seção 2.2 do capítulo 2, a hexaferrita do tipo M apresenta uma estrutura cristalina muito complexa. A célula unitária têm 64 átomos, entre eles 2 átomos de  $Ba^{2+}$  e 24 átomos de  $Fe^{3+}$ . Os íons de  $Fe^{3+}$  se encontram dentro de cinco sítios cristalográficos diferentes que formam os ânions de  $O^{2-}$ . Esses sítios são formados por três octaedros ( $2a$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$ ); um sítio tetraédrico ( $4f_{IV}$ ) e um sítio bipiramidal trigonal( $2b$ ), segundo a notação de Wyckoff [27], ver a figura 4.3b. O íon de  $Ba^{2+}$  se encontra dentro de um sítio dodecaédrico de oxigênio ( $2d$ ). No total, na célula unitária da hexaferrita tipo M há 38 íons de oxigênio que formam os diferentes poliedros em

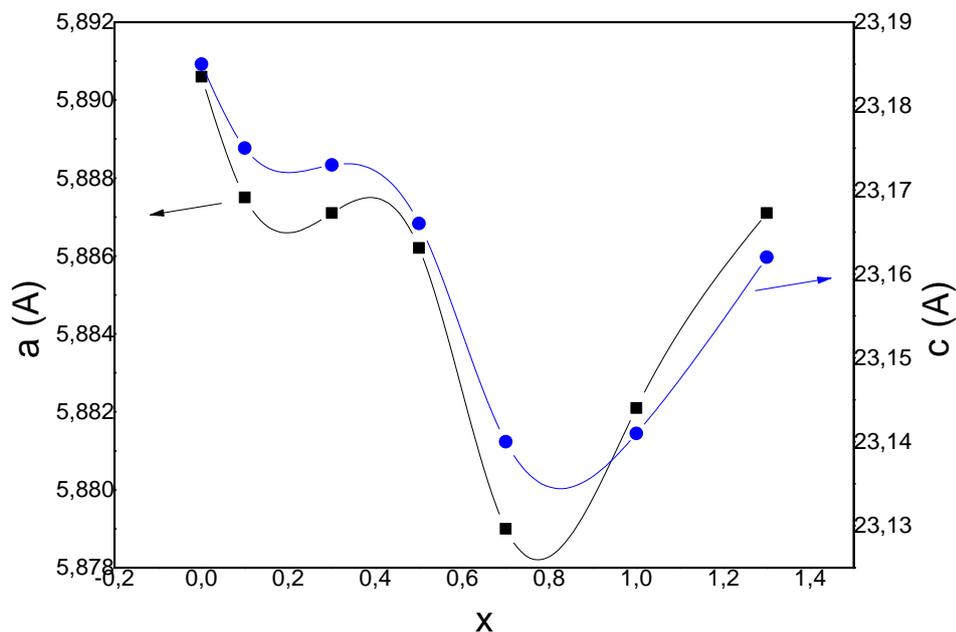


Figura 4.11: Parâmetros da rede ( $a$  e  $c$ ) da hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ ; com  $y = 0, 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  à temperatura ambiente.

torno aos cátions de  $Fe^{3+}$  e de  $Ba^{2+}$ . Em geral, as propriedades das hexaferritas do tipo M variam quando elas são dopadas com outros cátions. Para entender as variações das propriedades físicas será preciso o estudo detalhado da influência do cátion substituído em cada sítio cristalográfico. A variação dos parâmetros de ligação (comprimentos e ângulos de ligações, distorção e número de coordenação efetiva) em cada sítio cristalográfico pode proporcionar elementos importantes para esta análise. Este estudo foi realizado através do refinamento de Rietveld das posições atômicas usando o software FullProf Suite. Na tabela 4.8 se mostram os valores das posições atômicas refinadas com seu correspondente desvio padrão para os íons em todas as amostras estudadas. A partir das posições atômicas refinadas se determinaram as distâncias interatômicas entre os íons Ba-O, La-O, Fe-O e Al-O, a distância média do poliedro, o índice de distorção e o número de coordenação efetiva, NCE, de cada poliedro de oxigênio utilizando o software BondStr e as equações 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. No apêndice A são mostrados em tabelas estes parâmetros geométricos.

Como podemos perceber através da tabela ?? (disponível no apêndice A), os parâmetros geométricos variam com o conteúdo do íon  $Al^{3+}$ . Esta variação acontece devido ao menor raio iônico do íon  $Al^{3+}$  em relação com o íon  $Fe^{3+}$ , assim como ao incremento do conteúdo do íon  $Al^{3+}$  que substitui uma maior quantidade de íons  $Fe^{3+}$ . Também é notado que, todos os poliedros de oxigênios, com exceção do  $2a$ , apresentam distorções.

Para uma melhor visualização do comportamento dos diferentes sítios com a composição do íon de  $Al^{3+}$  são mostradas na figuras 4.12a e 4.12b a dependência da distância interatômica média e índice de distorção para todos os sítios ( $2d$ ,  $2a$ ,  $2b$ ,  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$ ). O dodecaedro do oxigênio ( $2d$ ) é formado pela ligação do íon  $Ba^{2+}/La^{3+}$  com 12 ânions de oxigênios O3(6) e O5(6). O número entre parênteses representa a quantidade de átomos de oxigênios desse tipo. A distância de ligação média deste sítio diminui com

Tabela 4.8: Posições atômicas refinadas para o sistema cerâmico  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  usando o software FullProf Suite.

Posições atômicas	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BMLA05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
Fe2 (z)	0,260(3)	0,2583	0,2591	0,2612	0,2559	0,25867	0,25828
Fe3 (z)	0,0272(13)	0,0294	0,0293	0,0313	0,0270	0,03120	0,03236
Fe4 (z)	0,1917(14)	0,1893	0,1908	0,1894	0,1893	0,1896	0,18954
Fe5 (x)	0,172(4)	0,1680	0,1668	0,1660	0,1770	0,1748	0,1691
Fe5 (z)	-0,1096(7)	-0,1099	-0,1093	-0,1104	-0,1089	-0,1092	-0,1101
O1 (z)	0,144(4)	0,1496	0,1516	0,1479	0,1474	0,1501	0,1424
O2 (z)	-0,066 (5)	-0,0593	-0,0615	-0,0611	-0,0737	-0,06350	-0,0613
O3 (x)	0,1857(2)	0,1713	0,1795	0,1621	0,1886	0,18765	0,1774
O4 (x)	0,1643(15)	0,1658	0,1686	0,1489	0,1486	0,15233	0,15476
O4 (z)	0,0484(19)	0,0536	0,0552	0,0533	0,0528	0,0510	0,0516
O5 (x)	0,526(10)	0,5015	0,5092	0,4966	0,5128	0,52384	0,51708
O5 (z)	0,153(2)	0,1514	0,1510	0,1525	0,1480	0,14516	0,1506

o incremento da composição de  $Al^{3+}$  até  $y = 0,3$  e aumenta variando no intervalo de  $0,5 \leq x \leq 1,3$ . Um comportamento similar é visto no índice de distorção. O íon  $La^{3+}$  deve ser o principal responsável das variações dos parâmetros geométricos deste sítio, mas o conteúdo deste é constante para todas as amostras, o qual não justificaria estas variações. Por isso, as variações das posições atômicas dos íons de oxigênios (O3 e O5), produto da substituição do  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  nos octaedros  $4f_{VI}$  e  $12k$  que compartilham estes oxigênios devem afetar este poliedro e explicar as variações das posições atômicas com o conteúdo de  $Al^{3+}$ .

Os octaedros  $2a$ , formados pela ligação do cátion Fe1 e seis íons de oxigênio O4(6), apresentam uma pequena variação em sua distância média de ligação com o incremento da composição do íon  $Al^{3+}$  e o índice de distorção é praticamente zero para todas as cerâmicas. Esse fato indica que estes sítios não são afetados pela substituição dos íons  $La^{3+}$  nem íons  $Al^{3+}$ . Isto pode ser explicado pelo fato que estes octaedros se encontram nos vértices do prisma hexagonal e só compartilham os oxigênios O4 com os sítios tetraédricos que também apresentam pequenas distorções e distância médias teóricas Fe1 - O4(4) iguais.

O sítio bipiramidal trigonal ( $2b$ ) é formado pelos íons Fe2 e cinco íons de oxigênios O1(2) e O3(3) e apresenta distância de ligação diferente dos dois oxigênios em posição polar O1 com relação à posição do cátion de  $Fe^{3+}$ . Ambas as distâncias dos dois oxigênios nos polos da bipirâmide variam com o conteúdo dos íons  $Al^{3+}$ . Enquanto que as distâncias de ligação Fe2-O3 em posições equatorial permanece constante para uma mesma amostra, mas também varia com o conteúdo do  $Al^{3+}$ . Este resultado indica que o deslocamento do íon  $Fe^{3+}$  na direção z (ver tabela 4.8) pode ser responsável pela distorção deste poliedro.

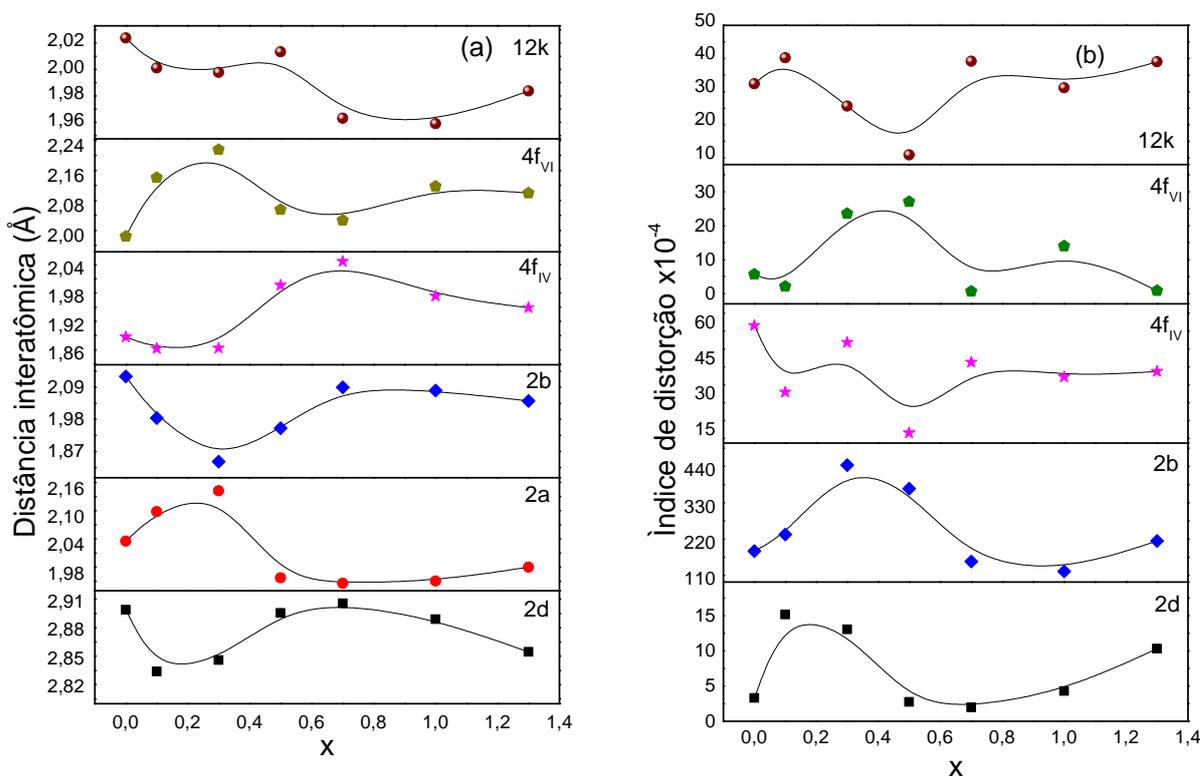


Figura 4.12: Comportamento da distância de ligação média (a) e do índice de distorção (b) com a concentração do íon  $Al^{3+}$  dos poliedros de oxigênios a temperatura ambiente.

Este poliedro apresenta a maior distorção de todos os sítios, e como vimos na seção 4.1, este sítio é muito afetado pela incorporação dos ânions  $La^{3+}$  por se encontrar próximo ao plano equatorial do sítio  $2d$  e pelo local da pirâmide. Neste caso, os íons de oxigênio O3 são compartilhados tanto pelo dodecaedro  $2d$  quanto pelos octaedros  $4f_{VI}$ . Isto indica que este sítio é afetado pelos dois íons que são incorporados à estrutura da hexaferrita. No caso do sítio  $4f_{VI}$ , a composição dos íons  $Al^{3+}$  que varia em cada amostra.

No sítio tetraédrico  $4f_{IV}$ , formado pela ligação do íon Fe3 e quatro ânions de oxigênios O2(1) e O4(3), se observa a variação da distância de ligação Fe3-O2 e comprimentos similares para a ligação Fe3-O4 com o conteúdo de  $Al^{3+}$ . A distância interatômica média sofre uma diminuição para a amostra  $y = 0,1$  depois aumenta para as composições seguintes, quando atinge seu valor máximo em  $y = 0,7$  e volta a decrescer para as composições  $y=1,0$  e  $1,3$ . O índice de distorção varia com o conteúdo de  $Al^{3+}$  e os valores são superiores aos obtidos nos sítios  $4f_{IV}$  e  $12k$ . Esta variação pode ser explicada pela própria introdução do conteúdo de  $Al^{3+}$  neste sítio cristalográfico.

O sítio octaédrico  $4f_{VI}$  é formado pela ligação do cátion Fe4 e seis oxigênios O3(3) e O5(3), as distâncias Fe4-O3 no plano basal do octaedro são similares, mas esta distância é diferente à distância Fe4-O3 apical. Para a distância Fe4-O5 acontece da mesma forma, embora que as distâncias apicais Fe4-O3 e Fe4-O5 sejam diferentes. A distância de ligação média aumenta até a composição  $y = 0,3$  e apresenta uma diminuição no intervalo de  $0,5$  a  $1,3$ . O índice de distorção apresenta um pico máximo para a composição  $y = 0,5$  e uma descida para valores superiores de  $y$ . Notamos também que os valores do índice de

distorção deste sítio em todas as concentrações do íon  $Al^{3+}$  são inferiores aos dos sítios  $2b$ ,  $4f_{IV}$ . Esse resultado nos mostra que esse sítio é menos afetado pela incorporação de ambos os cátions  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$ .

O sítio octaedro  $12k$  é formado pela ligação do íon Fe5 com seis ânions de oxigênio, sendo esses 4 ânions de oxigênios diferentes, O1(1), O2(1), O4(2) e O5(2), e tem praticamente todas as distâncias interatômicas diferentes que variam com o conteúdo de  $Al^{3+}$ . A distância de ligação média apresenta um comportamento que tende em média a diminuir com o incremento da composição  $y$ . O índice de distorção tem um valor mínimo para  $y = 0,5$  e os valores mostram que este octaedro é afetado da mesma forma que o octaedro  $4f_{VI}$ . Portanto, se conclui que os sítios que sofrem com a maior distorção devido a incorporação do cátion  $Al^{3+}$  são os sítios  $2b$ ,  $4f_{IV}$  e  $12k$ .

Desta análise se pode concluir que os cátion  $Fe^{3+}$  dos sítios  $2b$ ,  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$  se deslocam dos centros dos poliedros de oxigênios. Porém, um momento dipolar elétrico deve surgir. No entanto, esse deslocamento acontece nos poliedros vizinhos em sentido oposto, compensando e fazendo o momento dipolar elétrico total ser zero. Por isso, o grupo espacial  $P6_3/mmc$  usado para descrever a estrutura da hexaferrita não é adequado, quando se trata de estudar as propriedades duais ferróicas [108], o qual não é objetivo deste trabalho. Mas o estudo com este grupo espacial dá uma ideia boa da distorção dos sítios cristalográficos a temperatura ambiente quando são substituídos cátions de raios diferentes na hexaferrita de tipo M.

A distribuição de cátions depende de vários parâmetros como o método de preparação, temperatura de sinterização, atmosfera de sinterização e quantidade de dopante [107]. A distribuição de cátions pode ser determinada pela difração de raios x, [107], a espectrometria de Mössbauer [86] e a difração de nêutrons [108]. No presente trabalho, a distribuição de cátions da fase  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  foi determinado por difração de raios x e o método de refinamento de Rietveld. Por outro lado, através do estudo realizado utilizando a técnica de Mössbauer, é conhecido que os cátions de  $Al^{3+}$  tem preferência pelos sítios  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$  na hexaferrita de bário [109, 110]. Por isso nessa pesquisa, os cátions diamagnéticos de  $Al^{3+}$  foram distribuídos equitativamente nesses sítios, seguindo este fato experimental. Para avaliar a distribuição catiônica foi refinado o fator de ocupação ( $F_{occ}$ ) usando o software Fullprof. Os valores de  $F_{occ}$  são mostrados na tabela 4.9 e através da figura 4.13.

Podemos ver através da tabela 4.9 e da figura 4.13 que a distribuição dos cátions  $Fe^{3+}$  e dos ânions  $O^{-2}$  varia de forma pouca nos sítios Fe1 e Fe2 com o incremento do conteúdo dos íons  $Al^{3+}$ . Os sítios Fe1(2a) não apresentam distorção no poliedro de oxigênio (conforme vemos na tabela ??) e praticamente não sofrem influência dos cátions que são incorporados. Os sítios Fe2(2b) apresentam um alto valor do índice de distorção, mas se conhece que este é influenciado pela incorporação do  $La^{3+}$  nos sítios do  $Ba^{2+}$  que compartilham os oxigênios O3 e estão próximos ao plano equatorial do sítio  $2d$ , conforme vimos na seção 4.1. Esta concentração é praticamente constante para todas as amostras. Os sítios Fe3( $4f_{IV}$ ), Fe4( $4f_{VI}$ ) e Fe5( $12k$ ) diminuem seu fator de ocupação com o incremento do conteúdo de  $Al^{3+}$ . Este resultado está de acordo com a suposição assumida que os cátions  $Al^{3+}$  têm preferência por estes sítios. Na figura 4.13 (à esquerda) mostra-se o comportamento do fator de ocupação obtido pelo refinamento Rietveld para os sítios cristalográficos Fe. Outro fato experimental importante são as vacâncias de oxigênios que aparecem nas amostras produto à sinterização em altas temperaturas e por isso, o fator de ocupação de ânions de oxigênios também foi determinado usando o refinamento de Rietveld e se encontra também disponível na tabela 4.9 e na figura 4.13 (à

Tabela 4.9: Fator de ocupação iônico obtido pelo refinamento de Rietveld para todas as amostras sob estudo.

Sítios	Íon	Conteúdo	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BMLA05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
2a	Fe1	1,0000	0,9681	0,9980	0,9852	0,9989	0,9714	0,9835	0,9632
2b	Fe2	1,0000	0,9787	0,7974	0,9534	0,9949	0,9846	0,9862	0,9353
4f <sub>IV</sub>	Fe3	2,0000	1,9725	1,9041	1,8749	1,8259	1,8055	1,7575	1,6656
	Al1			0,0296	0,1326	0,1569	0,1631	0,3447	0,4354
4f <sub>VI</sub>	Fe4	2,0000	1,9737	1,9805	1,8208	1,8167	1,9292	1,7914	1,5871
	Al2			0,0312	0,1140	0,1624	0,3038	0,3350	0,4429
12k	Fe5	6,0000	6,0000	5,9649	5,9334	5,8841	5,8486	5,8303	5,7349
	Al3			0,0301	0,0488	0,1773	0,2555	0,3751	0,4309
	O1	2,0000	1,9938	1,9735	1,9248	1,9536	1,9852	1,9603	1,8514
	O2	2,0000	1,9830	1,9159	1,3528	1,5449	1,8943	1,8557	1,9838
	O3	3,0000	2,982	2,9004	2,9614	2,7427	2,9815	2,9695	2,9797
	O4	6,0000	5,9471	5,9467	5,9862	5,9959	5,9345	5,9116	6,0052
	O5	6,0000	5,9256	5,8977	5,9814	5,9188	5,8791	5,9715	5,9139
2d	Ba	1,0000	0,9000	0,9000	0,8960	0,9000	0,9014	0,9000	0,9004
	La		0,0990	0,0990	0,1041	0,1000	0,0986	0,1000	0,0996

direita). As vacâncias de oxigênio são muito importantes para as propriedades elétricas das ferritas, pois ocasionam uma assimetria de cargas (dipolos elétricos induzidos) e com isso possibilitam o movimento de elétrons através do mecanismo de salto (*hopping* de elétrons).

## 4.2.2 Espectros Raman

Para entender a estrutura cristalina e o comportamento dinâmico dos átomos nos locais de sub-rede do sistema da cerâmica  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ , os espectros Raman foram estudados à temperatura ambiente. A hexaferrita BaM contém 64 átomos por célula unitária com fórmula unidade  $Z = 2$  e lhe correspondem 42 modos Raman ativos ( $11A1g + 14E1g + 17E2g$ ), segundo a teoria de grupos [41]. Na figura 4.14 são mostrados os espectros Raman das amostras  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  para  $y = 0,0$  a  $0,13$ . As linhas verticais pontilhadas representam os diferentes modos Raman nas amostras comparados com os modos identificados por Kreisel (1998) [41].

A banda mais intensa é observada em  $685\text{ cm}^{-1}$  em todas as amostras. Este pico é atribuído ao movimento ( $A1g$ ) do grupo bipiramidal dos íons Fe-O (2b) e está de acordo com Kreisel em monocristais [41], Silva e Behera em policristais [94]. Um pico fraco é observado a uma frequência de  $719\text{ cm}^{-1}$  em todas as amostras. Este é atribuído ao movimento ( $A1g$ ) de íons Fe-O em sítios tetraédricos (4f<sub>IV</sub>). A banda em  $614\text{ cm}^{-1}$  é devido ao modo  $A1g$  de vibração de ligações Fe-O nos sítios octaédricos 4f<sub>VI</sub>. Além dos picos anteriores, vários picos são observados para todas as amostras correspondentes à frequência de 172, 182, 211, 317, 336, 415, 466 e  $529\text{ cm}^{-1}$ . Eles são comparáveis com os espectros Raman relatados em amostras  $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$  por Behera e Ravi [94]. Aqui, as bandas em 172 e  $182\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à vibração  $E1g$  do bloco espinélio. As bandas nas regiões 211 a  $529\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às vibrações de todas as ligações Fe-O em várias posições octaédricas, como os sítios 12k, 2a e 4f<sub>VI</sub> [25, 106].

Os espectros Raman das amostras dopadas com  $Al^{3+}$  mostram que, além da ampliação

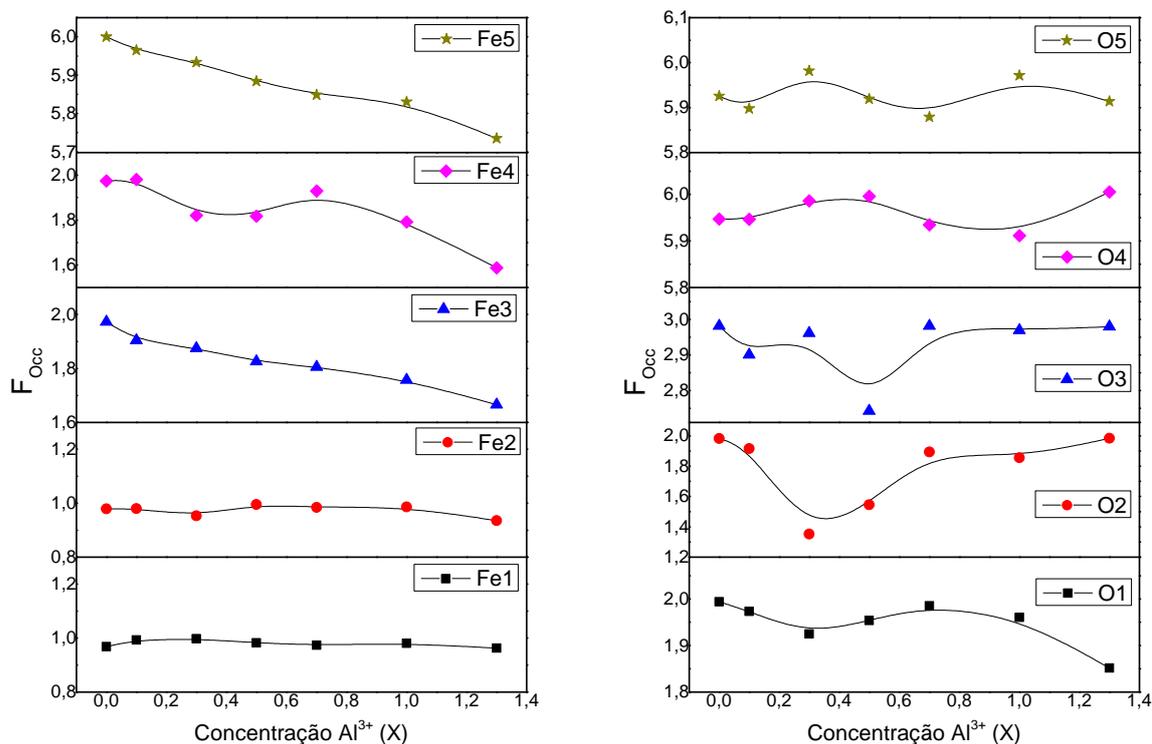


Figura 4.13: Dependência do fator de ocupação de cátions e ânions com a concentração de  $Al^{3+}$  na célula unitária da hexaferrita de bário co-dopada com íons La-Al.

de várias bandas, nenhuma banda nova é observada, e isso confirma que as amostras estão em uma forma monofásica para a espectroscopia Raman. Como mostrado, além da fase hexaferrita, a fase minoritária hematita foi identificada para todas as amostras por meio da difração de raios x, sendo assim, para identificação de fases, a difração de raios x é muito mais precisa que a espectroscopia Raman. Por fim, um aumento gradual da largura das bandas é observado em função da concentração de  $Al^{3+}$ . Este é associado ao distúrbio estrutural, devido à diferença de raios iônicos, distâncias interatômicas, parâmetros da rede e composição química.

Um pequeno deslocamento das bandas também é percebido e mais visível para conteúdos altos de  $Al^{3+}$ . O deslocamento das bandas é mostrado na figura 4.15. Nela plota-se o número de onda das bandas associado a cada sítio cristalográfico com a concentração do íon  $Al^{3+}$ . Os sítios que sofrem maior deslocamento são os tetraédricos  $4f_{IV}$  e os octaédricos  $4f_{VI}$  e  $12k$ . Este resultado está em correspondência com os resultados do refinamento de Rietveld, uma vez que os cátions de  $Al^{3+}$  se depositam preferencialmente nesses sítios.

### 4.2.3 Evolução das Propriedades Magnéticas

A análise do comportamento magnético das amostras de hexaferritas dopadas simultaneamente com os íons de  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$  foram feitas através das medidas de magnetização das amostras à temperatura ambiente (300 K) com o campo magnético variando entre  $\pm 18000$  Oe. O estudo das curvas de magnetização das amostras nos dão informações sobre as grandezas físicas associadas as suas propriedades magnéticas, bem como o estudo

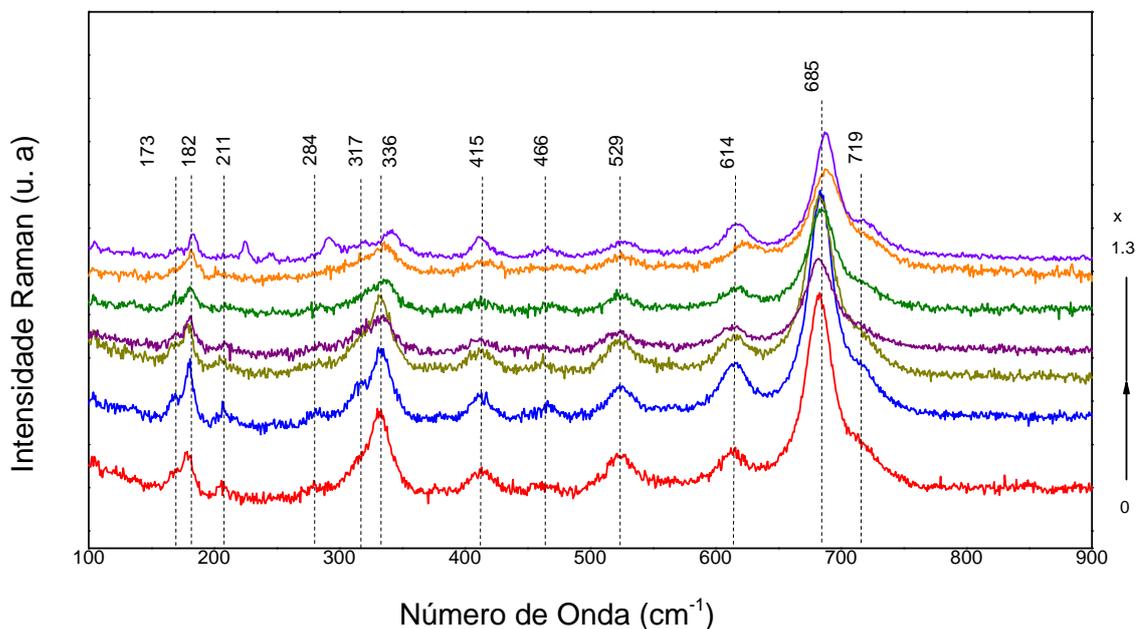


Figura 4.14: Espectros Raman para as cerâmicas  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  à temperatura ambiente.

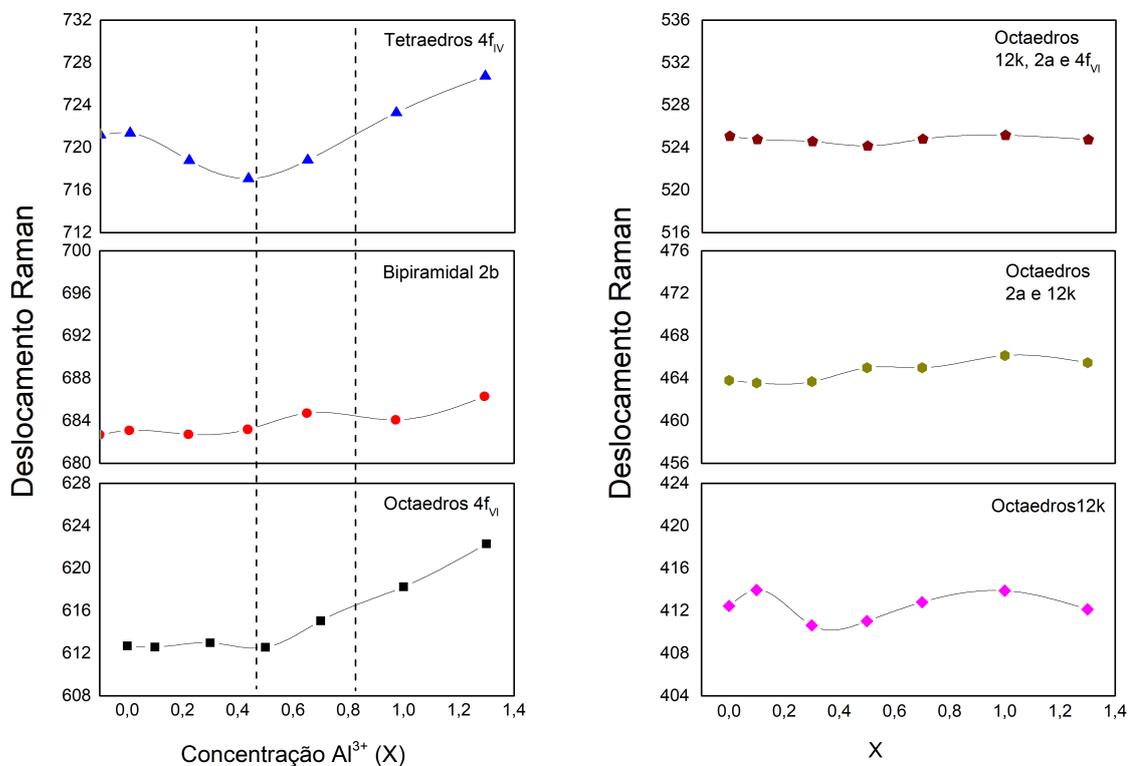


Figura 4.15: Número de onda das bandas para os sítios cristalográficos como função do conteúdo de  $Al^{3+}$  para a hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  à temperatura ambiente.

das variáveis que influenciam no seu ordenamento ferrimagnético. Ao variarmos o campo magnético aplicado sobre a amostra obtemos a magnetização, como resultado do alinhamento dos momentos magnéticos das partículas na direção do campo magnético aplicado (isto inclui nos diferentes domínios magnéticos presentes) e é diretamente proporcional a intensidade do campo, até que toda amostra atinja saturação. O campo magnético variante sobre a amostra inicialmente com valor  $0 \text{ Oe}$  e depois  $\pm 18000 \text{ Oe}$  nos dão os parâmetros de magnetização com os quais obtemos a curva de magnetização x campo aplicado,  $M \times H$ .

#### 4.2.4 Curvas MxH

As curvas de histerese magnética para todas as amostras do sistema cerâmico em estudo foram plotadas conforme se pode observar na figura 4.16. Como podemos verificar através dos amplos loops de histerese, as ferritas são classificadas como materiais magneticamente duros, isto porque possuem valores altos de coercividade.

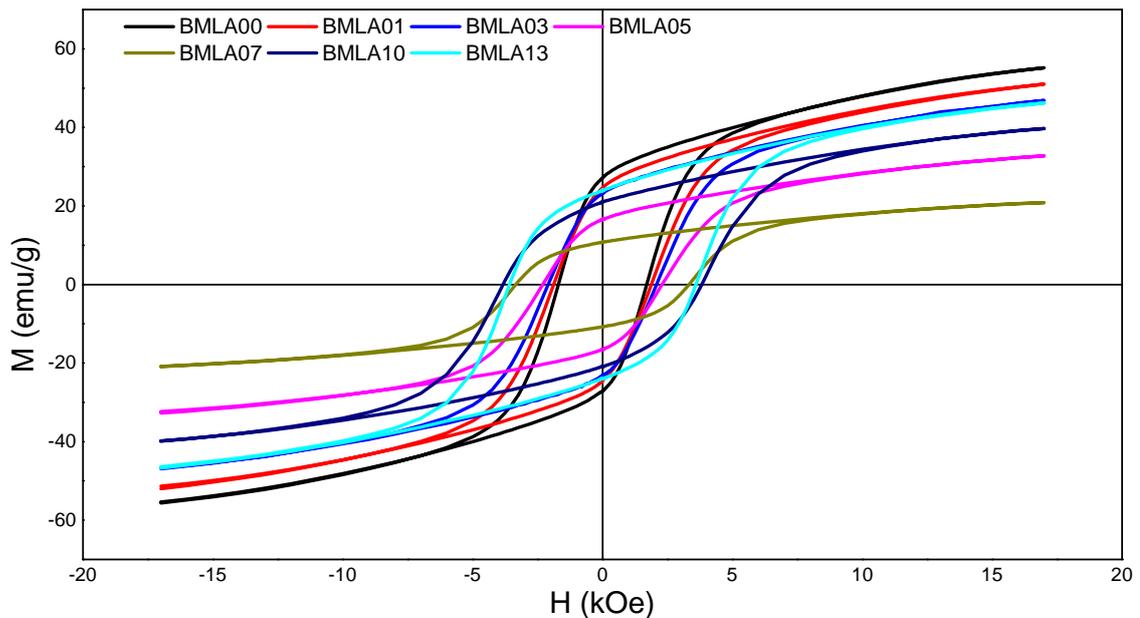


Figura 4.16: Curvas de histerese magnética da hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$  à temperatura ambiente.

A magnetização de saturação ( $M_s$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ), a razão  $M_s/M_r$ , o campo coercitivo ( $H_c$ ), a constante de anisotropia ( $K$ ), o campo de anisotropia magnética ( $H_a$ ) e o número de magnétons de Bohr são determinados a partir dos laços de histerese para todas as concentrações do íon  $Al^{3+}$ . Os valores destas propriedades magnéticas são mostrados na tabela 4.10. A magnetização de saturação foi determinada seguindo o modelo Stoner-Wohlfarth (S-W) apresentado na seção 3.4 do capítulo 3. A partir da plotagem da magnetização experimental com  $1/H^2$  obtemos a curva apresentada na figura 4.17, esta é igual ao produto da magnetização de saturação  $M_s$  pela constante  $b$ , segundo o modelo (S-W). A curva descrita é aproximada à uma reta e a intersecção dessa reta

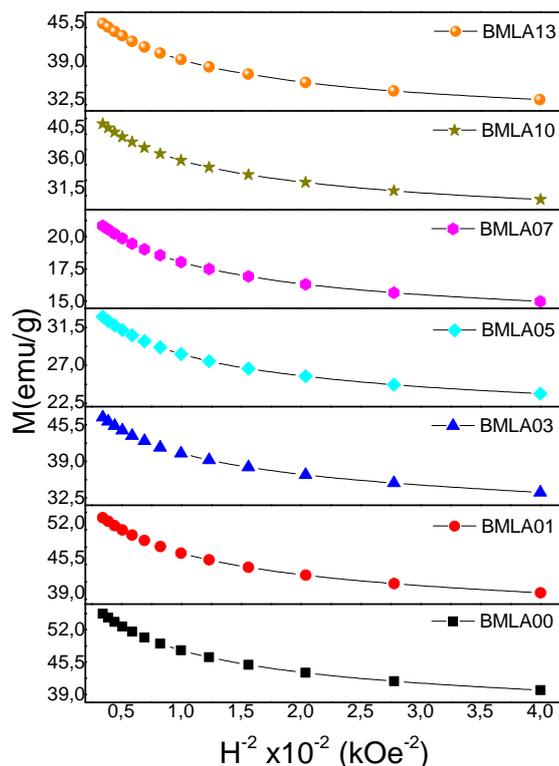


Figura 4.17: Dependência da magnetização de saturação com o quadrado do campo magnético para a hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y=0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$  à temperatura ambiente.

com o eixo da magnetização nos dar um valor aproximado para a magnetização de saturação, apesar das amostras não estarem saturadas. A figura 4.17 mostra a dependência da magnetização com o inverso do quadrado do campo  $H$  para todas as amostras.

Observemos através da tabela 4.10 que os valores para magnetização de saturação,  $M_s$ , e para a magnetização remanente,  $M_r$ , sofrem modificações a medida que há um aumento nas concentrações dos cátions dopantes de  $Al^{3+}$ , com a magnetização de saturação variando entre os valores  $22,17 \text{ emu/g}$  e  $5,6 \text{ emu/g}$  e a magnetização remanente variando entre os valores  $10,79 \text{ emu/g}$  e  $27,13 \text{ emu/g}$ . Os laços de histerese foram obtidos para todas as amostras, indicando o seu comportamento ferrimagnético, o que condiz com a literatura das ferritas. Todos os dados extraídos das medidas com o magnetômetro de amostra vibrante, estão na tabela 4.10.

Para uma melhor visualização, a variação da magnetização de saturação e da magnetização remanente em função do conteúdo de  $Al^{3+}$  são mostradas na figura 4.18 para o sistema  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ . Ambas as magnetizações diminuem para as concentrações  $y = 0,0$  até  $y = 0,7$  e incrementam com o aumento do conteúdo de  $Al^{3+}$  desde a composição  $0,7$  até a composição  $1,3$ . Inicialmente, para as baixas concentrações do íon  $Al^{3+}$  a queda da magnetização de saturação é suave desde  $58,6 \text{ emu/g}$  até  $49,73 \text{ emu/g}$  para  $y = 0,3$ . Esta queda aumenta bruscamente para  $y = 0,5$  e atinge um valor mínimo para a composição  $y = 0,7$  em  $22,17 \text{ emu/g}$ . Para as composições  $y = 1,0$  e  $1,3$  a magnetização de saturação aumenta, atingindo o valor de  $49,09 \text{ emu/g}$  para a última

Tabela 4.10: Magnetização de saturação ( $M_s$ ), Magnetização remanente ( $M_r$ ), relação de quadratura  $Mr/M_s$ , Campo coercitivo ( $H_c$ ), Constante de anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ), campo de anisotropia magnética ( $Ha$ ) e número de magnétons de Bohr para a hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  a temperatura ambiente.

Conteúdo $Al^{3+}$ y	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	SQR	$H_c$ (kOe)	$K_{eff} \cdot 10^5$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$Ha$ (kOe)	$n_B$ ( $\mu_B$ )
0,0	58,60	27,13	0,46	1,694	4,96	16,90	11,66
0,1	54,08	24,57	0,45	1,879	4,53	16,70	10,74
0,3	49,73	23,21	0,47	2,087	4,28	17,20	9,82
0,5	34,76	16,59	0,48	2,299	2,96	17,00	6,83
0,7	22,17	10,79	0,49	3,338	1,90	17,10	4,33
1,0	42,18	20,99	0,50	3,825	3,59	17,00	8,18
1,3	49,09	23,88	0,49	3,583	4,16	17,00	9,44

composição.

A diminuição na magnetização remanente das amostras pode ser justificado pela própria introdução dos conteúdos  $Al^{3+}$  nos sítios de ferro  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$ , pois esta enfraquece as interações de super troca entre os íons  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  e quebra a colinearidade magnética, resultando em menores valores para magnetização na ausência de campo magnético aplicado. Outro fator importante que pode estar influenciando a diminuição da magnetização remanente foi reportado por Mariño-Castellanos [14], onde o mesmo relata que o crescimento médio das partículas leva a uma limitação da rotação coerente dos vários domínios magnéticos, o que resulta em menores valores para magnetização remanente, isso também pode explicar a diminuição da magnetização remanente, pois em média as densidades das amostras diminuem conforme o incremento dos conteúdos  $Al^{3+}$  dopantes, no entanto, a contribuição do tamanho médio das partículas é muito baixa.

A diminuição da magnetização de saturação é devido ao íon não magnético  $Al^{3+}$  substituir o íon magnético  $Fe^{3+}$  nos sítios cristalográficos; tetraédrico  $4f_{IV}$  e octaédricos  $4f_{VI}$  e  $12k$  com spin  $4f_{IV} \downarrow$ ,  $4f_{VI} \downarrow$  e o  $12k \uparrow$ . Esta substituição quebra interação de super-troca Fe-O-Fe, levando à perda do arranjo colinear magnético. A diferença na diminuição da magnetização de saturação também deve estar associada a diminuição da concentração de fase hexaferrita, pois nas concentrações de  $y = 0,5$  e  $0,7$  a fase de hexaferrita encontra-se em menores quantidades, portanto, há a sobreposição dos dois efeitos. O aumento da magnetização de saturação para composições superiores a  $0,7$  pode-se justificar pelo fato que apesar do conteúdo de  $Al^{3+}$  aumentar e afetar ainda mais as interações de super-troca, a concentração da fase de hexaferrita aumenta em maior proporção para estas composições. A fase de hexaferrita alcança um 98% e é o valor maior atingido em todas as amostras. Além disso, com o incremento do conteúdo dopante os defeitos na estruturam tendem a aumentar e com isso a magnetização é afetada diretamente, ocasionando a variação no seu valor. A fase hematita é antiferromagnética e não contribui à magnetização. A razão entre a magnetização remanente pela magnetização de saturação é a quadratura magnética (SRQ), e os valores são mostrados na figura 4.18. Apesar de que SRQ diminui para as concentrações  $y = 0,0$  até  $y = 0,1$ , aumentam até  $y = 1,0$ , onde se obtém uma quadratura de máxima de  $0,5$ . O comportamento apresentado pela curva SRQ na figura 4.18 (inferior) indica que a tendência da variação de  $Mr$  é um pouco mais suave que a variação  $M_s$ .

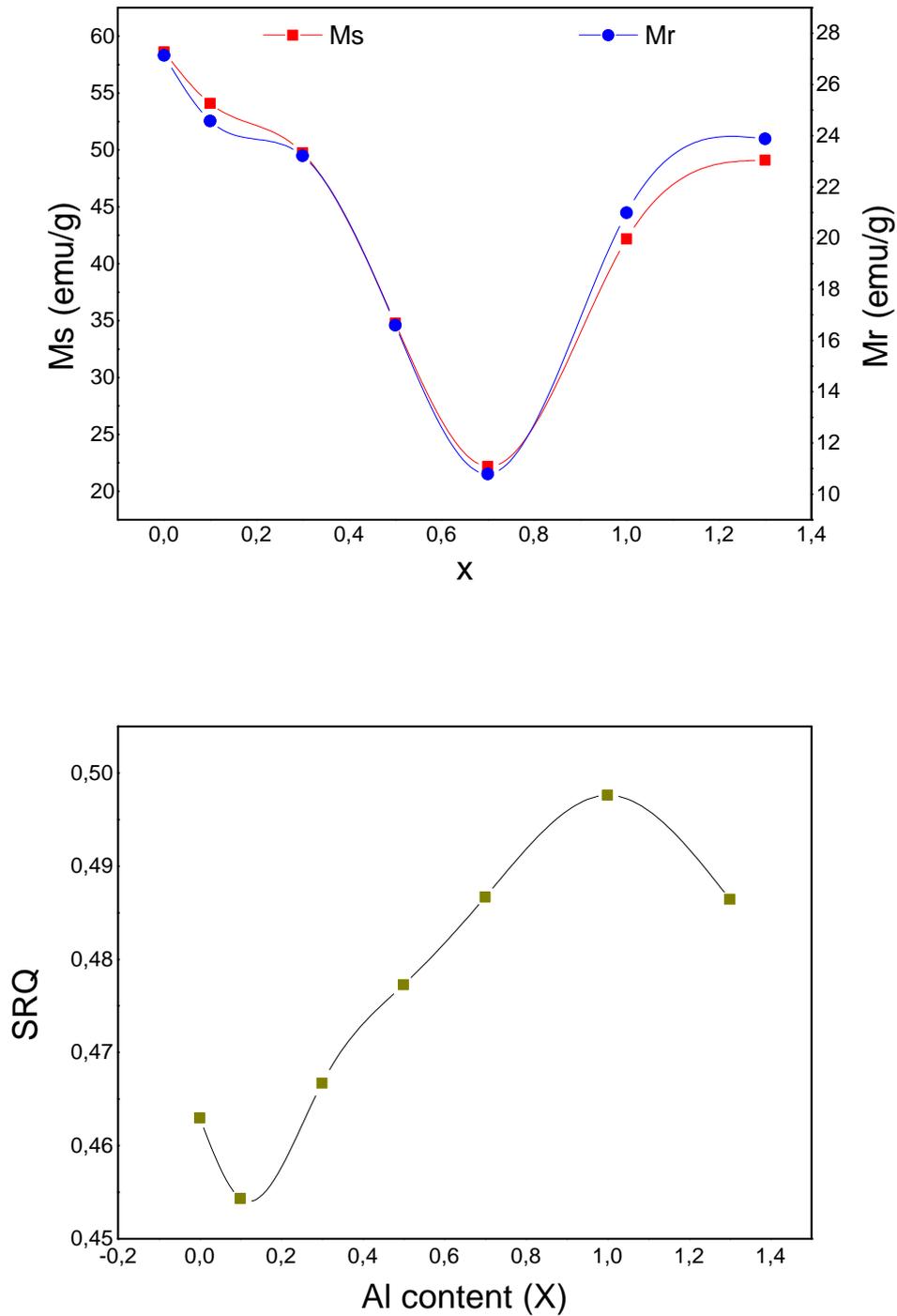


Figura 4.18: Magnetização de saturação e remanente (superior) e fator de quadratura magnética, SRQ (inferior), como função do conteúdo de  $Al^{3+}$  na hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  a temperatura ambiente.

A coercividade ou também campo coercitivo  $H_c$  de um material representa a resistência apresentada quando o mesmo é submetido a um campo desmagnetizante, isto é, o

campo magnético aplicado para reduzir a magnetização a zero. Nas figuras 4.19 e 4.20 são mostradas as dependências do campo coercitivo, da constante de anisotropia magnética e do campo de anisotropia magnética como função do incremento do conteúdo de  $Al^{3+}$  na hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  à temperatura ambiente. Como podemos observar, a coercividade incrementa com o aumento do conteúdo do íon  $Al^{3+}$  entre os valores 1,69 a 3,83  $kOe$  para as concentrações  $y = 0,0$  a 1,0, respectivamente, e logo tem um ligeiro decréscimo para 3,58  $kOe$  correspondendo a concentração  $y = 1,3$ . Os valores de coercividade dão a largura da curva de histerese característica de um material ferrimagnético classificado como magneticamente duro.

A partir da tabela 4.10 podemos observar que o número de magnétons de Bohr diminui desde 11,66  $\mu_B$  a 4,33 $\mu_B$  no intervalo de  $0,0 \leq x \leq 0,7$  devido ao decréscimo simultâneo da massa molar da amostra e a magnetização de saturação. Entretanto, aumenta para as composições  $y = 1,0$  e 1,3, fundamentalmente pelo incremento da magnetização de saturação em maior proporção que a diminuição da massa molar. O número de magnétons de Bohr representa o momento magnético total da estrutura de célula unitária (equação 3.6). O momento magnético máximo ocorre para a amostra de hexaferrita pura em 11,66  $\mu_B$ , esse valor é menor que o valor 20,00  $\mu_B$  reportado na literatura para a hexaferrita de bário a temperatura de 0K. Esse representa um bom valor, pois está em boa concordância com trabalhos realizados com hexaferritas a temperatura ambiente. O efeito da temperatura é desordenar a rede cristalina e os spins, culminando assim no colapso da rede magnética para a temperatura de crítica de Currie  $T_c$ , ou ponto de Currie [28]. A partir dessa temperatura os ferrimagnéticos passam a ser paramagnéticos e as propriedades magnéticas deixam de existir.

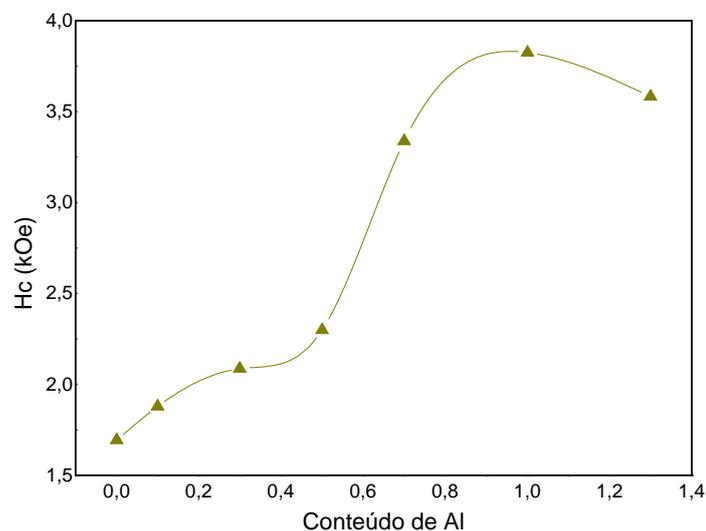


Figura 4.19: Comportamento coercitivo como função do conteúdo do íon  $Al^{3+}$  para hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e 1,3 a temperatura ambiente.

O comportamento da constante de anisotropia magnética está mostrado na figura 4.20. Como podemos observar, a constante de anisotropia magnetocristalina varia com as diferentes concentrações do íon dopante e apresenta uma diminuição do seu valor na medida

que os íons  $Al^{3+}$  são incorporados na estrutura até a composição  $y=0,7$ , que corresponde a uma constante de anisotropia  $1,90 \cdot 10^5 \text{ emu/cm}^3$  e aumenta para as concentrações  $y=1,0$  e  $1,3$  do íon dopante  $Al^{3+}$  em  $3,59$  e  $4,16 \cdot 10^5 \text{ emu/cm}^3$ , respectivamente. A diminuição da constante de anisotropia magnetocristalina para as concentrações  $y=0,0$  até  $y=0,7$  está associada a quebra da colinearidade uniaxial dos momentos magnéticos, ocasionada pela substituição dos íons de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$  nos sítios  $4f_{IV}$ ,  $4f_{VI}$  e  $12k$  e pela diminuição na concentração da fase majoritária hexaferrita, em comparação com um aumento da fase minoritária hematita provocam simultaneamente a diminuição da magnetização de saturação dessas amostras e por sua vez, a diminuição da anisotropia magnetocristalina. Nas amostras BMLA10 e BMLA13 o aumento da fase hexaferrita leva a um aumento da magnetização de saturação, como vemos na figura 4.18, e como a anisotropia é dependente da magnetização de saturação, esta também sofre um acréscimo para as concentrações  $y=1,0$  e  $1,3$ .

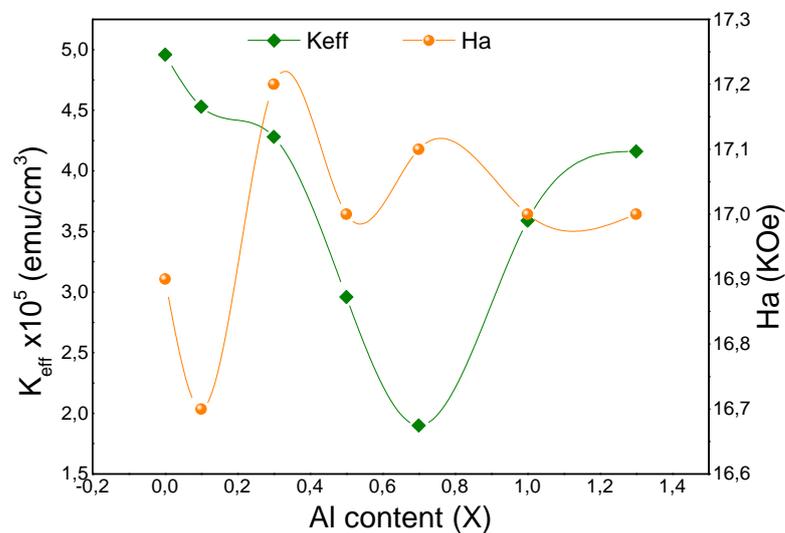


Figura 4.20: Constante de anisotropia magnética e campo de anisotropia magnética como função do conteúdo do íon  $Al^{3+}$  para hexaferrita  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$  a temperatura ambiente.

Por fim, notamos também que na figura 4.20 indicamos o campo de anisotropia magnética  $Ha(kOe)$  no lado direito da figura, e como percebemos, é uma variável que oscila, variando para as diferentes concentrações do íon  $Al^{3+}$ , assumindo o máximo valor para a amostra com concentração  $y=0,3$  em  $17,20 \text{ kOe}$ , e valor mínimo para a amostra com concentração  $y=0,1$  do conteúdo  $Al^{3+}$  em  $16,90 \text{ kOe}$ . Dentre todas as amostras, três amostras (BMLA05, BMLA10 e BMLA13) se mantêm com o mesmo valor para o campo de anisotropia magnética,  $Ha = 17,00 \text{ kOe}$ , e as demais amostras têm os campos de anisotropia magnética variando em torno deste valor médio. O campo de anisotropia é o campo que tende a alinhar os momentos magnéticos na mesma direção (na ausência de um campo externo) e o seu módulo expressa a razão entre o a constante de anisotropia magnetocristalina e a magnetização de saturação (conforme a equação 3.5), portanto, essa razão varia com as concentrações de  $Al^{3+}$  nas amostras de hexaferrita de forma que se mantém no valor médio de  $17,00 \text{ kOe}$  e as concentrações  $y=0,3$  e  $0,7$  têm valores acima

desse valor médio para o campo de anisotropia, enquanto que as amostras com concentrações  $y=0,0$  (amostra de hexaferrita pura) e  $0,1$  têm valores de campo de anisotropia magnética abaixo desse valor médio.

# Capítulo 5

## CONCLUSÕES

No presente trabalho estudamos as propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário tipo-M modificadas com íons de lantânio  $La^{3+}$  e de alumínio  $Al^{3+}$  simultaneamente, de acordo com a fórmula,  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  para as composições de  $y = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$  e  $1,3$ .

O efeito da solubilidade do íon  $La^{3+}$  sobre as propriedades estruturais e magnéticas foi estudado na hexaferrita de bário, segundo a fórmula química  $Ba_{1-x}La_xFe_{12}O_{19}$  com  $x = 0,0; 0,1$  e  $0,6$ .

A amostra pura e com 0,1 mol de  $La^{3+}$  exibiram a presença da fase majoritária de hexaferrita ( $BaM$ ) e de fase minoritária de hematita ( $Fe_2O_3$ ). A amostra com 0,6 mol de  $La^{3+}$  apresentou, além das fases de hexaferrita e hematita, uma terceira fase, ortoferrita ( $LaFeO_3$ ), sendo a fase de hematita a de maior concentração. Os parâmetros da rede  $a$  e  $c$  para a fase de hexaferrita decresceram com o aumento do conteúdo de  $La^{3+}$ , confirmando a incorporação deste cátion na estrutura. Também foi percebido a variação do comprimento de ligação média entre cátion e ânions e a distorção dos poliedros de oxigênios, fundamentalmente, nos sítios 2d, 2b e 12k, resultado confirmado pela espectroscopia Raman.

No estudo das propriedades magnéticas foi encontrado que para a amostra de 0,1 de conteúdo de  $La^{3+}$  não sofre uma grande diminuição no valor da magnetização de saturação  $Ms = 61,69 \text{ emu/g}$  e do campo coercitivo  $1,693 \text{ kOe}$  em comparação com a hexaferrita pura ( $Ms = 62,05 \text{ emu/g}$  e  $1,963 \text{ kOe}$ ). Para a amostra com  $x = 0,6$  do cátion  $La^{3+}$  foi vista uma alta diminuição da magnetização de saturação ( $10,11 \text{ emu/g}$ ) e um alto incremento da coercividade ( $4,393 \text{ kOe}$ ).

A evolução das propriedades estruturais e magnéticas com o conteúdo do íons  $Al^{3+}$  e composição fixa de 0,1 mol do íon  $La^{3+}$  foi estudada para o sistema  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$  com  $y = 0,1$  a  $1,3$ .

A análise qualitativa e quantitativa revelaram a presença da fase hexaferrita com concentração maior de 90 % e uma fase secundária minoritária de hematita em todas as amostras. O parâmetros da rede ( $a$  e  $c$ ) atingem um valor mínimo para a composição de 0,7 mol do cátion  $Al^{3+}$ , indicando a incorporação do cátion  $Al^{3+}$  à estrutura de hexaferrita. Os sítios cristalográficos que sofrem maior variação correspondem aos sítios  $4f_{IV}$ ,

$4f_{VI}$  e 12k, confirmando que o modelo seguido para o refinamento de Rietveld foi adequado, segundo os excelentes parâmetros estatísticos obtidos nesses refinamentos. Estas variações foram encontradas também na análise dos espectros Raman, confirmando que de fato que o íon  $Al^{3+}$  têm preferência por esses sítios.

Em quanto a evolução das propriedades magnéticas foram vistas as suas variações com a composição dos íons de  $Al^{3+}$ . A magnetização de saturação e remanente atingem seu valor mínimo na composição 0,7 mol dos íons de  $Al^{3+}$ . O campo coercitivo aumentou com o incremento da concentração do íon dopante  $Al^{3+}$  e atinge um valor quase constante para a composições de 1,0 e 1,3. A constante de anisotropia magnetocristalina incrementa na faixa de composição de 0,1 a 0,3, apartir deste valor apresenta uma ligeira diminuição para 0,5 e se mantém constante para concentrações superiores. O número de magnétons de Bohr, ou o momento magnético total, apresenta um comportamento similar à magnetização de saturação, uma diminuição até a composição 0,7 e um aumento para concentrações superiores.

Dentre as perspectivas sobre este trabalho propomos:

Estudar o possível comportamento multiferróico das amostras co-dopadas com íons de La-Al nas várias concentrações dos íons dopantes  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$ , realizando medidas magnéticas e elétricas a baixas temperaturas ( $< 300K$ ).

Analisar o comportamento magnético na região de transição ferri-paramagnética para as amostras co-dopadas com íons de La-Al nas várias concentrações dos íons dopantes  $La^{3+}$  e  $Al^{3+}$ , realizando medições magnéticas na faixa de altas temperaturas ( $> 300K$ ).

# Referências Bibliográficas

- [1] S. MAGNETICS, “ímã de ferrite.” Disponível em: <https://pt.magnet-sdm.com/-Hard-ferrite-imã-de-cerâmica/>. Acesso em: 03 Janeiro 2021, 2021.
- [2] P. Borisov, A. Hochstrat, V. Shvartsman, W. Kleemann, and P. Hauck, “Magneto-electric cr2o3 for spintronic applications,” *Integrated Ferroelectrics*, vol. 99, no. 1, pp. 69–76, 2008.
- [3] H. Béa, M. Gajek, M. Bibes, and A. Barthélémy, “Spintronics with multiferroics,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 43, p. 434221, 2008.
- [4] J. Wang, *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*. CRC Press, 2016.
- [5] D. Khomskii, “Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects,” *Physics*, vol. 2, p. 20, 2009.
- [6] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier, and M. Trassin, “The evolution of multiferroics,” *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 8, pp. 1–14, 2016.
- [7] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, and Y. Tokura, “Multiferroic m-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity,” *Physical review letters*, vol. 105, no. 25, p. 257201, 2010.
- [8] G.-L. Tan and M. Wang, “Multiferroic  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  ceramics,” *Journal of electroceramics*, vol. 26, no. 1-4, p. 170, 2011.
- [9] R. Pullar, “Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics,” *Progress in Materials Science*, vol. 57, pp. 1191–1334, 09 2012.
- [10] G. Tan and X. Chen, “Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 327, pp. 87–90, 2013.
- [11] V. Kostishyn, L. Panina, Timofeev, L. Kozhitov, A. Kovalev, and A. Zyuzin, “Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 400, pp. 327–332, 2016.
- [12] A. Trukhanov, V. Turchenko, I. Bobrikov, S. Trukhanov, I. Kazakevich, and A. Baglurov, “Crystal structure and magnetic properties of the  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0.1-1.2$ ) solid solutions,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 393, pp. 253–259, 2015.

- [13] D. Khomskii, “Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 306, no. 1, pp. 1–8, 2006.
- [14] P. Mariño-Castellanos, J. Anglada-Rivera, A. Cruz-Fuentes, and R. Lora-Serrano, “Magnetic and microstructural properties of the  $\text{Ti}^{4+}$ -doped barium hexaferrite,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 280, no. 2-3, pp. 214–220, 2004.
- [15] P. A. Mariño-Castellanos, A. C. Moreno-Borges, G. Orozco-Melgar, J. García, and E. Govea-Alcaide, “Structural and magnetic study of the  $\text{Ti}^{4+}$ -doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 17, pp. 3130–3136, 2011.
- [16] I. Bsoul and S. Mahmood, “Magnetic and structural properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoparticles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, no. 1, pp. 110–114, 2010.
- [17] V. Turchenko, A. Trukhanov, I. Bobrikov, S. Trukhanov, and A. Balagurov, “Study of the crystalline and magnetic structures of  $\text{BaFe}_{11.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_{19}$  in a wide temperature range,” *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, vol. 9, no. 1, pp. 17–23, 2015.
- [18] A. Trukhanov, S. Trukhanov, L. Panina, V. Kostishin, and V. Turchenko, “Mechanism of dual ferroic properties formation in substituted M-type hexaferrites,” *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, vol. 10, p. 1025, 2016.
- [19] W. Lixi, H. Qiang, M. Lei, and Z. Qitu, “Influence of  $\text{Sm}^{3+}$  substitution on microwave magnetic performance of barium hexaferrites,” *Journal of Rare Earths*, vol. 25, pp. 216–219, 2007.
- [20] N. Chen, K. Yang, and M. Gu, “Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 490, no. 1, pp. 609–612, 2010.
- [21] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu, and Y. Du, “Structure and magnetic properties of  $\text{La}^{3+}$ -substituted strontium hexaferrite particles prepared by sol-gel method,” *physica status solidi (a)*, vol. 193, no. 2, pp. 314–319, 2002.
- [22] S. Kumar, M. K. Manglam, S. Supriya, H. K. Satyapal, R. K. Singh, and M. Kar, “Lattice strain mediated dielectric and magnetic properties in La doped barium hexaferrite,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 473, pp. 312–319, 2019.
- [23] S. Ounnunkad, P. Winotai, and S. Phanichphant, “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*, vol. 16, no. 4, pp. 357–361, 2006.
- [24] P. Marino-Castellanos, F. Guerrero, Y. Romaguera-Barcelay, E. Goveia-Alcaide, E. Cotta, Y. Leyet, J. Anglada-Riveira, E. Padrón-Hernández, and R. Peña-García, “Effect of  $\text{La}^{3+}$  cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 6, pp. 8236–8247, 2021.

- [25] E. Govea-Alcaide, J. Matilla-Arias, F. Guerrero, P. Mariño-Castellanos, F. Rosales-Saiz, I. F. Machado, and K. Montero-Rey, "Structural and magnetic properties of La-doped strontium hexaferrites ceramics obtained by spark-plasma sintering," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 46, pp. 167966–162974, 2021.
- [26] F. Guerrero, E. Govea-Alcaide, P. Mariño-Castellanos, Y. Romaguera-Barcelay, J. Anglada, Y. Leyet, A. Almeida, R. Vilarinho, and J. Agostinho-Moreira, "Low-temperature dipolar polarization mechanisms in  $Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12}O_{19}$  ceramic hexaferrite," *Ceramics International*, vol. 46, no. 15, pp. 23941–23946, 2020.
- [27] R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*. Krieger, 1964.
- [28] B. D. CULLITY and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [29] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [30] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Springer, 1990.
- [31] W. da Silva Castro, *Sinterização em forno de micro-ondas da hexaferrita de bário dopada com cromo*. PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [32] S. Shinde, "Crystal structure and magnetic interactions of ferrites," *International Journal of Science and Research*, 5, vol. 1034, 2016.
- [33] C. CHIKAZUMI, *Physics of Magnetism*. Springerl, 1964.
- [34] P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction," *Physical Review*, vol. 79, no. 2, p. 350, 1950.
- [35] L. M. d. SILVA, "Síntese, caracterização estrutural e magnética de hexaferritas de bário dopadas com  $La^{3+}$  e  $Co^{2+}$ ," Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.
- [36] K. W. J. BUSCHOW and F. R. D. BOER, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Academic Publishers, 2004.
- [37] V. P. Singh, R. Jasrotia, R. Kumar, P. Raizada, S. Thakur, K. M. Battoo, M. Singh, *et al.*, "A current review on the synthesis and magnetic properties of m-type hexaferrites material," *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 8, no. 02, p. 36, 2018.
- [38] W. M. dos Santos Silva, *Hexaferrita de Sr do Tipo M Dopada com Mn Produzida via o Processo Sol-Gel Proteico*. PhD thesis, Universidade Federal de Sergipe, 2015.
- [39] S. H. Mahmood, M. D. Zaqsaw, O. E. Mohsen, A. Awadallah, I. Bsoul, M. Awawdeh, and Q. I. Mohaidat, "Modification of the magnetic properties of  $Co_2Y$  hexaferrites by divalent and trivalent metal substitutions," in *Solid State Phenomena*, vol. 241, pp. 93–125, Trans Tech Publ, 2016.
- [40] R. Pullar and A. Bhattacharya, "The magnetic properties of aligned m hexa-ferrite fibres," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 300, no. 2, pp. 490–499, 2006.

- [41] J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent, “Raman spectra and vibrational analysis of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrite,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 137, no. 1, pp. 127–137, 1998.
- [42] K. Momma and F. Izumi, “Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of applied crystallography*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [43] N. Parween, *Study of barium hexaferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) synthesised by sol gel auto-combustion technique*. PhD thesis, 2014.
- [44] L. d. C. CATIQUE, “Comportamento relaxador da hexaferrita de bário modificadas com íons de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ,” Master’s thesis, Universidade Federal do Amazonas, 2019.
- [45] A. Ghasemi, A. Hossienpour, A. Morisako, A. Saatchi, and M. Salehi, “Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, no. 2, pp. 429–435, 2006.
- [46] S. Singhal, T. Namgyal, J. Singh, K. Chandra, and S. Bansal, “A comparative study on the magnetic properties of  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{MAlFe}_{11}\text{O}_{19}$  ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$  and  $\text{Pb}$ ) hexaferrites with different morphologies,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 6, pp. 1833–1837, 2011.
- [47] A. Alsmadi, I. Bsoul, S. Mahmood, G. Alnawashi, F. Al-Dweri, Y. Maswadeh, and U. Welp, “Magnetic study of m-type ru–ti doped strontium hexaferrite nanocrystalline particles,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 648, pp. 419–427, 2015.
- [48] H. Lou, X. Lu, Y. Pan, X. Wang, J. Wang, S. Sun, C. He, and Q. Song, “ $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ ) hollow microspheres: material parameters, magnetic and microwave absorbing properties,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 11, pp. 11231–11240, 2016.
- [49] S. Verma, P. Sharma, O. Pandey, A. Paesano, and A.-C. Sun, “Structure and magnetic properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  prepared by  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,” *IEEE transactions on magnetics*, vol. 50, no. 1, pp. 1–4, 2013.
- [50] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu, and Y. Du, “Influences of  $\text{La}^{3+}$  substitution on the structure and magnetic properties of m-type strontium ferrites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 238, no. 2-3, pp. 207–214, 2002.
- [51] J. Dahal, L. Wang, S. Mishra, V. Nguyen, and J. Liu, “Synthesis and magnetic properties of  $\text{SrFe}_{12-x}\text{YalxCo}_{19}$  nanocomposites prepared via autocombustion technique,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 595, pp. 213–220, 2014.
- [52] M. N. Ashiq, R. B. Qureshi, M. A. Malana, and M. F. Ehsan, “Synthesis, structural, magnetic and dielectric properties of zirconium copper doped m-type calcium strontium hexaferrites,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 617, pp. 437–443, 2014.

- [53] A. Deschamps and F. Bertaut, “Sur la substitution de barym par une terre rare dans ihexaferrite  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cr hebdomadaire,” *Seans. Acad. Sci.*, vol. 244, pp. 3069–3072, 1957.
- [54] A. Trukhanov, S. Trukhanov, L. Panina, V. Kostishyn, I. Kazakevich, A. V. Trukhanov, E. Trukhanova, V. Natarov, V. Turchenko, M. Salem, *et al.*, “Evolution of structure and magnetic properties for  $\text{BaFe}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$  hexaferrite in a wide temperature range,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 426, pp. 487–496, 2017.
- [55] D. Segal, “Chemical synthesis of ceramic materials,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 7, no. 8, pp. 1297–1305, 1997.
- [56] L. Castelliz, “Km kim and ps boucher,” *J. Can. Ceram. Soc.*, vol. 38, p. 57, 1969.
- [57] E. Neckenburger, H. Severin, J. Vogel, and G. Winkler, “Ferrite hexagonaler kristallstruktur mit hoher grenzfrequenz,” *Z. Angew. Phys.*, vol. 18, p. 65, 1964.
- [58] S. Kuznetsova, E. Naiden, and T. Stepanova, “Topotactic reaction kinetics in the formation of the hexagonal ferrite  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ,” *Inorg. Mater.*, vol. 24, no. 6, pp. 856–859, 1988.
- [59] J. Drobek, W. Bigelow, and R. Wells, “Electron microscopic studies of growth structures in hexagonal ferrites,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, no. 6, pp. 262–264, 1961.
- [60] H. Fu, H. Zhai, Y. Zhang, B. Gu, and J. Li, “Magnetic properties of mn substituted barium ferrite,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 54-57, pp. 905 – 906, 1986.
- [61] I. Y. Gershov, “Barium ferrite permanent magnets,” *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 1, no. 5, pp. 386–393, 1964.
- [62] V. P. Singh, R. Jasrotia, R. Kumar, P. Raizada, S. Thakur, K. M. Batoo, M. Singh, *et al.*, “A current review on the synthesis and magnetic properties of m-type hexaferrites material,” *World Journal of Condensed Matter Physics*, vol. 8, no. 02, p. 36, 2018.
- [63] C. Marcilly, P. Courty, and B. Delmon, “Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous organic precursors,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, no. 1, pp. 56–57, 1970.
- [64] E. Naiden, V. Itin, and O. Terekhova, “Mechanochemical modification of the phase diagrams of hexagonal oxide ferrimagnets,” *Technical Physics Letters*, vol. 29, no. 11, pp. 889–891, 2003.
- [65] L. F. d. Paula, A. C. Alves, H. Alves, E. A. Ribeiro, A. G. Madurro, and J. M. Madurro, “Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios,” *Química Nova*, vol. 37, no. 4, pp. 736–739, 2014.
- [66] S. H. Mahmood, A. N. Aloqaily, Y. Maswadeh, A. Awadallah, I. Bsoul, M. Awawdeh, and H. Juwhari, “Effects of heat treatment on the phase evolution, structural, and magnetic properties of mo-zn doped m-type hexaferrites,” *Solid State Phenomena*, vol. 232, pp. 65–92, 7 2015.

- [67] S. Mahmood, A. Aloqaily, Y. Maswadeh, A. Awadallah, I. Bsoul, and H. Juwhari, “Structural and magnetic properties of mo-zn substituted (bafel2-4xmoxzn3xo19) m-type hexaferrites,” *Material Science Research India*, vol. 11, no. 1, pp. 09–20, 2014.
- [68] “Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação, author=Silva, Angelus Giuseppe Pereira da and Alves Júnior, Clodomiro, journal=Cerâmica, volume=44, number=289, pages=171–176, year=1998, publisher=SciELO Brasil,”
- [69] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, “Fundamentos de física, volume 2: Gravitação, ondas e termodinâmica, 8.ª edição,” *LTC–Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., Rio de Janeiro, Brasil*, 2009.
- [70] C. Kittel, P. McEuen, and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*, vol. 8. Wiley New York, 1996.
- [71] W. Callister and D. Rethwisch Jr, “Materials science and engineering g’wiley and sons.(p. 896),” 2014.
- [72] H. Rietveld, “A method for including line profiles of neutron powder diffraction peaks in determination of crystal structures,” in *Acta Crystallographica*, p. A228, 1966.
- [73] H. Rietveld, “An algol program for the refinement of nuclear and magnetic structures by the profile method. rcn report,” tech. rep., Reactor Centrum Nederland, 1969.
- [74] R. Young, *The rietveld method*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [75] J. Rodriguez-Carvajal, “An introduction to the program fullprof,” *Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)*, 2001.
- [76] R. Young and D. Wiles, “Profile shape functions in rietveld refinements,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 15, no. 4, pp. 430–438, 1982.
- [77] J.-F. Béjar and G. Baldinozzi, “Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 26, no. 1, pp. 128–129, 1993.
- [78] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [79] R. Loudon, “Theory of the first-order raman effect in crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 275, no. 1361, pp. 218–232, 1963.
- [80] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [81] S. Foner, “The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer,” *Journal of applied physics*, vol. 79, no. 8, pp. 4740–4745, 1996.
- [82] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. Cernicchiaro, and A. Y. Takeuchi, “Técnicas de magnetometria,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 22, no. 3, 2000.

- [83] W. F. Brown Jr, "Theory of the approach to magnetic saturation," *Physical Review*, vol. 58, no. 8, p. 736, 1940.
- [84] S. Güner, I. Auwal, A. Baykal, and H. Sözeri, "Synthesis, characterization and magneto optical properties of  $\text{BaBi}_x\text{La}_x\text{Y}_x\text{Fe}_{12-3x}\text{O}_{19}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.33$ ) hexaferrites," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 416, pp. 261–268, 2016.
- [85] A. Gadalla, H. Schütz, and H. Hennicke, "Effect of some additions on the sinterability and magnetic properties of barium hexaferrite," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 241–250, 1976.
- [86] 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*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [87] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, D. M. Buitrago, L. Leal, F. Santos, and E. Padrón-Hernández, "Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt," *Ceramics International*, vol. 44, no. 10, pp. 11314–11319, 2018.
- [88] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, F. Santos, L. Almeida, and E. Padrón-Hernández, "Structural and magnetic properties of ni-doped yttrium iron garnet nanopowders," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 492, p. 165650, 2019.
- [89] H. Sözeri, I. Kuçuk, and H. Ozkan, "Improvement in magnetic properties of la substituted  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  particles prepared with an unusually low fe/ba molar ratio," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, no. 13, pp. 1799–1804, 2011.
- [90] A. Collomb, P. Wolfers, and X. Obradors, "Neutron diffraction studies of some hexagonal ferrites:  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaMg}_2\text{O}_{19}$  and  $\text{BaCo}_2\text{O}_{19}$ ," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 62, no. 1, pp. 57–67, 1986.
- [91] P. M. Gazzali and G. Chandrasekaran, "Enhancement of hard magnetic properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 2, pp. 702–709, 2014.
- [92] N. T. M. Hien, K. Han, X.-B. Chen, J. C. Sur, and I.-S. Yang, "Raman scattering studies of spin-waves in hexagonal  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 43, no. 12, pp. 2020–2024, 2012.
- [93] X.-B. Chen, N. T. Minh Hien, K. Han, J. Chul Sur, N. Sung, B. Cho, and I.-S. Yang, "Raman studies of spin-phonon coupling in hexagonal  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 114, no. 1, p. 013912, 2013.
- [94] P. Behera and S. Ravi, "Influence of al substitution on structural, dielectric and magnetic properties of m-type barium hexaferrite," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, no. 6, pp. 1453–1461, 2017.
- [95] J. E. Maslar, W. S. Hurst, W. Bowers, J. H. Hendricks, and M. Aquino, "In situ raman spectroscopic investigation of aqueous iron corrosion at elevated temperatures and pressures," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 7, p. 2532, 2000.

- [96] X. He, S. Li, G. Cao, J. Hu, J. Zhang, R. Qiao, J. Pan, and G. Shao, "In situ atomic-scale engineering of the chemistry and structure of the grain boundaries region of  $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ ," *Scripta Materialia*, vol. 185, pp. 134–139, 2020.
- [97] Q. Wang, J. Zhang, X. He, G. Cao, J. Hu, J. Pan, and G. Shao, "Synergistic effect of cation ordered structure and grain boundary engineering on long-term cycling of  $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$ -based solid batteries," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 11, pp. 3332–3337, 2019.
- [98] D. Bueno-Báques, E. P. Hernandez, J. Matutes-Aquino, S. Rezende, and D. Cornejo, "Study of magnetization reversal in hybrid magnets," *Journal of alloys and compounds*, vol. 369, no. 1-2, pp. 158–161, 2004.
- [99] R. Peña-García, Y. Guerra, F. de Souza, L. Gonçalves, and E. Padrón-Hernández, "The extended Bloch's law in yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 103, pp. 354–360, 2018.
- [100] E. P. Hernandez, S. Romero, H. Rechenberg, S. Rezende, and D. Cornejo, "Magnetic properties of mechanically alloyed MnO+ FeCo," *Journal of alloys and compounds*, vol. 369, no. 1-2, pp. 269–272, 2004.
- [101] L. Leal, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, A. Rodrigues, F. Santos, and R. Peña-García, "Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method," *Materials Letters*, vol. 236, pp. 547–549, 2019.
- [102] V. N. Dhage, M. Mane, A. Keche, C. Birajdar, and K. Jadhav, "Structural and magnetic behaviour of aluminium doped barium hexaferrite nanoparticles synthesized by solution combustion technique," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, no. 4, pp. 789–793, 2011.
- [103] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. R. Mastelaro, and N. Ponpandian, "Investigation on magnetic and electric properties of morphologically different perovskite  $LaFeO_3$  nanostructures," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 11, pp. 8652–8662, 2015.
- [104] M. Idrees, M. Nadeem, M. Atif, M. Siddique, M. Mehmood, and M. Hassan, "Phase structure, microstructure and dielectric properties of  $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-LaFeO_3$  high-temperature dielectric ceramics," *Acta Mater*, vol. 59, pp. 1338–1345, 2011.
- [105] E. Stoner and E. Wohlfarth, "A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys," *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 27, no. 4, pp. 3475–3518, 1991.
- [106] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 192, no. 1-2, pp. 55–69, 1993.
- [107] D. Vinnik, V. Zhivulin, A. Starikov, S. Gudkova, E. Trofimov, A. Trukhanov, S. Trukhanov, V. Turchenko, V. Matveev, E. Lahderanta, E. Fadeev, T. Zubar, M. Zdorovets, and A. Kozlovsky, "Influence of titanium substitution on structure, magnetic and electric properties of barium hexaferrites  $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 498, p. 166117, 2020.

- [108] V. Turchenko, V. Kostishyn, S. Trukhanov, F. Damay, F. Porcher, M. Balasoiu, N. Lupu, B. Bozzo, I. Fina, A. Trukhanov, J. Waliszewski, K. Recko, and S. Polosan, “Crystal and magnetic structures, magnetic and ferroelectric properties of strontium ferrite partially substituted with in ions,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 821, p. 153412, 2020.
- [109] S. Trukhanov, A. Trukhanov, V. Kostishyn, L. Panina, V. Turchenko, I. Kazakevich, A. Trukhanov, E. Trukhanova, V. Natarov, and A. Balagurov, “Thermal evolution of exchange interactions in lightly doped barium hexaferrites,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 426, pp. 554–562, 2017.
- [110] A. Trukhanov, L. Panina, S. Trukhanov, V. Kostishyn, V. Turchenko, D. Vinnik, T. Zubar, E. Yakovenko, L. Y. Macuy, and E. Trukhanova, “Critical influence of different diamagnetic ions on electromagnetic properties of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,” *Ceramics International*, vol. 44, no. 12, pp. 13520–13529, 2018.

# Apêndice A

## PARÂMETROS GEOMÉTRICOS

Tabela A.1: Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) no sítio  $2d$ .

Poliedro	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BMLA05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
<b>Ba/La (<math>2d</math>)</b>							
Comprimento da ligação (Å) (Ba/La-O3)	2,9520(1)	2,9445(2)	2,9490(2)	2,9438(3)	2,9467(3)	2,9493(2)	2,9465(3)
	2,9514(2)	2,9438(3)	2,9484(2)	2,9432(2)	2,9462(3)	2,9487(2)	2,9459(4)
	2,9514(2)	2,9439(3)	2,9484(2)	2,9432(2)	2,9462(3)	2,9488(2)	2,9459(4)
	2,9520(1)	2,9444(3)	2,9490(2)	2,9438(3)	2,9467(3)	2,9493(2)	2,9465(3)
	2,9517(1)	2,9441(2)	2,9487(1)	2,9435(2)	2,9464(3)	2,9490(1)	2,9462(2)
	2,9517(1)	2,9442(2)	2,9488(1)	2,9435(2)	2,9464(3)	2,9490(1)	2,9462(2)
(Ba/La-O5) x4	2,8461(1)	2,7233(3)	2,7428(3)	2,8471(4)	2,8648(3)	2,8291(2)	2,7628(3)
(Ba/La-O5) x2	2,8464(1)	2,7236(3)	2,7431(3)	2,8475(4)	2,8650(3)	2,8293(2)	2,7631(3)
Distância média (Å)	2,8990(0)	2,8338(1)	2,8458(1)	2,8954(1)	2,9056(1)	2,8891(1)	2,8546(1)
Distância prevista - Ba (Å)	2,9869	2,9811	2,9670	2,9681	2,9926	2,9806	2,9855
Distância prevista - La (Å)	2,7239	2,7181	2,7040	2,7051	2,7296	2,7175	2,7225
Índice de distorção( $10^{-4}$ )	3,309	15,169	13,075	2,763	2,971	4,305	10,307
Número de coordenação efetivo (NCE)	13,33	13,33	12,63	12,67	13,54	13,27	13,28

Tabela A.2: Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) nos sítios *2a* e *2b*.

Poliedro	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BMLA05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
<b>Fe1 (2a)</b>							
Comprimento da ligação (Å) (Fe1 - O4) x6	2,0353(1)	2,0979(2)	2,1422(1)	1,9576(1)	1,9460(2)	1,9503(1)	1,9802(3)
Distância média (Å)	2,0353(0)	2,0979(1)	2,1422(1)	1,9576(1)	1,9460(1)	1,9503(0)	1,9802(1)
Distância prevista (Å)	2,0545	2,0512	2,0359	2,0542	2,0517	2,0490	2,0546
Índice de distorção(10 <sup>-4</sup> )	-0,002	0,000	-0,001	0,001	0,001	0,000	-0,001
Número de coordenação efetivo (NCE)	6,67	6,61	6,34	6,66	6,62	6,40	6,67
<b>Fe2 (2b)</b>							
Comprimento da ligação (Å) (Fe2 - O1)	2,5701(1)	2,5182(3)	2,4894(3)	2,6239(3)	2,5709(3)	2,5134(2)	2,5695(5)
(Fe2-O3)x3	2,3730(1)	2,1330(3)	2,0700(3)	2,1063(3)	2,1492(3)	2,1121(2)	2,1858(5)
Distância média (Å)	1,8967(1)	1,7577(2)	1,5386(1)	1,6728(1)	1,9102(2)	1,9225(1)	1,8196(3)
Distância prevista (Å)	2,1267(0)	1,9849(1)	1,8350(1)	1,9497(2)	2,0901(1)	2,0786(1)	2,0428(2)
Índice de distorção(10 <sup>-4</sup> )	1,9870	1,9697	1,9643	1,9638	1,9914	1,9754	1,9741
N <sup>o</sup> coordenação efetivo (NCE)	183,899	234,122	443,660	373,089	151,880	121,878	214,375
	5,56	5,30	5,23	5,22	5,62	5,38	5,37

Tabela A.3: Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) nos sítios  $4f_{IV}$  e  $4f_{VI}$ .

Poliedro	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BMLA05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
<b>Fe3/Al1 (<math>4f_{IV}</math>)</b>							
Comprimento da ligação (Å) (Fe3 - O2)	2,1451(1)	2,0517(3)	2,1036(3)	2,1402(3)	2,2895(3)	2,1915(2)	2,1705(4)
(Fe2 - O4) x2	1,8012(1) 1,8007(1)	1,7996(2) 1,7991(1)	1,7837(1) 1,7837(1)	1,9488(2) 1,9483(2)	1,9657(2) 1,9652(1)	1,9007(1) 1,9007(1)	1,8751(2) 1,8746(1)
Distância média (Å)	1,8870(0)	1,8625(1)	1,8636(1)	1,9965(1)	2,0465(1)	1,9733(1)	1,9488(1)
Distância prevista (Å)	1,9044	1,8928	1,8609	1,8826	1,8973	1,8786	1,9037
Índice de distorção( $10^{-4}$ )	62,338	34,391	55,285	17,262	46,967	40,761	43,110
Nº coordenação efetivo (NCE)	4,44	4,31	3,95	4,19	4,36	4,14	4,44
<b>Fe4/Al2 (<math>4f_{VI}</math>)</b>							
Comprimento da ligação (Å) (Fe4 - O3) x2	2,0312(1) 2,0308(1)	2,1722(2) 2,17218(1)	2,3232(1) 2,3228(1)	2,2401(2) 2,2397(1)	2,0432(2) 2,0428(1)	2,0386(1) 2,0386(1)	2,1195(2) 2,1191(2)
(Fe4-O5) x2	1,9361(1) 1,9365(1)	2,1095(2) 2,1100(1)	2,1079(1) 2,1083(2)	1,8709(1) 1,8714(1)	2,0104(2) 2,0108(1)	2,1967(1) 2,1971(1)	2,0798(2) 2,0802(2)
Distância média (Å)	1,9837(0)	2,1409(1)	2,2155(1)	2,0555(1)	2,0268(1)	2,1177(0)	2,0996(1)
Distância prevista (Å)	2,0545	2,0486	2,0345	2,0356	2,0601	2,0481	2,0530
Índice de distorção( $10^{-4}$ )	5,713	2,121	23,557	80,504	0,644	13,971	0,882
Nº coordenação Efetiva (NCE)	6,67	6,56	6,32	6,34	6,77	6,55	6,64

Tabela A.4: Distância interatômica entre os cátions e ânions (DIA), distância de ligação média (DLM), índice de distorção (ID) e número de coordenação efetivo (NCE) no sítio  $12k$ .

Poliedro	BMLA00	BMLA01	BMLA03	BMLA05	BMLA07	BMLA10	BMLA13
<b>Fe5/Al3 (12k)</b>							
Comprimento da ligação (Å)	1,8722(1)	1,9626(1)	1,9632(1)	1,9029(3)	1,9978(3)	2,0164(1)	1,8805(2)
(Fe5 - O1)							
(Fe5 - O2)	1,9859(1)	2,0379(2)	2,0275(1)	2,0527(3)	1,8390(2)	1,9308(1)	2,0208(2)
(Fe5 - O4)	2,1786(1)	2,1546(1)	2,1209(1)	2,0851(2)	2,1195(2)	2,1513(1)	2,1407(2)
	2,1785(1)	2,1546(2)	2,1208(1)	2,0850(3)	2,1194(2)	2,1512(1)	2,1406(2)
(Fe5 - O5)	1,9640(1)	1,8483(1)	1,8772(1)	1,9774(2)	1,8510(2)	1,7517(1)	1,8594(1)
	1,9640(1)	1,8483(1)	1,8772(1)	1,9775(3)	1,8510(2)	1,7519(1)	1,8596(2)
Distância média (Å)	2,0239(0)	2,0011(1)	1,9978(1)	2,0134(1)	1,9630(1)	1,9589(0)	1,9836(1)
Distância prevista (Å)	2,0545	2,0441	2,0234	2,0368	2,0537	2,0395	2,0492
Índice de distorção( $10^{-4}$ )	32,338	40,210	25,663	10,935	39,186	71,194	39,024
N <sup>o</sup> coordenação efetivo (NCE)	6,67	6,48	6,13	6,36	6,65	6,40	6,57