

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
COORD. DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUP.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Victor Hugo da Silva e Silva

Caracterização e Modelagem das Propriedades Magnéticas da Hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Manaus - AM

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
COORD. DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUP.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Victor Hugo da Silva e Silva

Caracterização e Modelagem das Propriedades Magnéticas da Hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Dissertação apresentada à Universidade Federal
do Amazonas como requisito parcial para a ob-
tenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Fidel Guerrero Zayas

Manaus - AM

2023

Ficha Catalográfica

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

S586c Silva, Victor Hugo da Silva e
Caracterização e modelagem das propriedades magnéticas da hexaferrita BaFe(12-x)Ti(x)O(19) / Victor Hugo da Silva e Silva . 2023

84 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Hexaferrita de bário-titânio tipo-M. 2. Propriedades estruturais. 3. Propriedades magnéticas. 4. Teoria de campo médio. 5. Comportamento magnético das sub-redes. I. Zayas, Fidel Guerrero. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Victor Hugo da Silva e Silva

Caracterização e Modelagem das Propriedades Magnéticas da Hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em física.

Aprovado em 24 de julho de 2023.

Prof. Dr. Fidel Guerrero Zayas
Orientador (UFAM)

Prof. Dr. Ernesto Govea Alcaide
Membro (UFPE)

Prof. Dr. Ramón Raudel Pena Garcia
Membro (DEM-UFRPE)

Manaus - AM

2023

Agradecimentos

A CAPES, pelo fomento da bolsa que foi fundamental para minha manutenção no mestrado e para que esse trabalho fosse concluído.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Física da UFAM, pelo conhecimento passado durante as disciplinas.

A minha família, pelo apoio incondicional no caminho dos estudos e nas minhas escolhas.

Ao meu orientador, pela motivação, conversas e conhecimento que foram essenciais ao longo deste trabalho.

*“In science, we often have predecessors
much further back in time than we
think a priori.”*

– Louis Eugène Félix Néel

Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da evolução das propriedades estruturais e magnéticas para a hexaferrita tipo-M $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x \leq 1,3$ em temperatura ambiente. Além disso, um estudo teórico sobre o comportamento magnético das cinco sub-redes e da rede em função da temperatura para $x \leq 0,2$ também é exibido. As amostras foram obtidas pela síntese de reação de estado sólido. O efeito do íon dopante Ti^{4+} sobre as propriedades estruturais foi avaliado utilizando a técnica de difração de raios-x e o método de refinamento de Rietveld. A análise qualitativa e quantitativa de fase revelaram a presença majoritária da fase BaM e de uma fase minoritária de hematita, porém ainda significativa. O parâmetro de rede a apresentou um aumento em $x = 0,2$, uma diminuição até $x = 0,7$ e novamente um aumento em $x = 1,3$. Por outro lado, o parâmetro c exibiu um aumento conforme a adição de titânio crescia. As medidas magnéticas foram obtidas através de um magnetômetro de amostra vibrante e as propriedades analisadas pela lei de aproximação da saturação. Os resultados demonstraram que todas as propriedades magnéticas estudadas diminuíram a medida que a concentração de Ti^{4+} aumentava. As curvas calculadas dos momentos magnéticos das cinco sub-redes mediante a teoria de campo médio exibiram um bom acordo com os valores da curva experimental.

Palavras-chave: Hexaferrita de bário-titânio tipo-M; Propriedades estruturais; Propriedades magnéticas; Teoria de campo médio; Comportamento magnético das sub-redes.

Abstract

This work presents the study of the evolution of the structural and magnetic properties for M-type hexaferrite $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ with $x \leq 1,3$ at room temperature. Furthermore, a theoretical study on the magnetic behavior of the five sublattices and the lattice as a function of temperature for $x \leq 0,2$ is also presented. Samples were obtained by solid state reaction synthesis. The effect of the dopant ion Ti^{4+} on the structural properties was evaluated using the x-ray diffraction technique and the Rietveld refinement method. Qualitative and quantitative phase analysis revealed the majority presence of the BaM phase and a minor hematite phase, although still significant. The lattice parameter a showed an increase in $x = 0,2$, a decrease up to $x = 0,7$ and again an increase in $x = 1,3$. On the other hand, the parameter c exhibited an increase as the addition of titanium increased. Magnetic measurements were obtained using a vibrating sample magnetometer and the properties analyzed by the saturation approximation law. The results showed that all studied magnetic properties decreased as the concentration of Ti^{4+} increased. The curves calculated from the magnetic moments of the five sublattices using mean field theory showed good agreement with the experimental curve values.

Keywords: M-Type barium-titanium hexaferrite; Structural properties; Magnetic properties; Mean-field theory; Sublattices magnetic behavior.

Lista de Tabelas

2.1	Características magnéticas relativas aos íons Fe^{3+} da hexaferrita de bário.	21
2.2	Constante de anisotropia de íon único Fe^{3+} para cada sítio da BaM.	26
4.1	Parâmetros de rede, volume da célula unitária e figuras de mérito para as amostras com $x = 0,0, 0,2, 0,5, 0,7$ e $1,3 \text{ Ti}^{4+}$. Os fatores-R são dados em porcentagem e χ^2 é adimensional.	56
4.2	Tamanho médio aparente de cristalito.	57
4.3	Valores de dopagem e suas respectivas medidas de magnetização de saturação M_s , magnetização remanente M_r , razão M_r/M_s e número de magnétons de Bohr n_B	60
4.4	Valores de dopagem e suas respectivas medidas da constante B , constante de anisotropia K_1 , campo de anisotropia H_a e campo coercitivo H_c	60
4.5	Interações J_{ij} mais dominantes, valores dos vizinhos mais próximos z_{ij} e da orientação entres as sub-redes ϵ_{ij}	67
4.6	Diferenças da energia de troca entre o estado excitado e fundamental Δ e valores das integrais de supertroca J_{ij}	67

Lista de Figuras

1.1	Número anual de publicações relacionadas a hexaferrita de bário entre 1965 e 2021.	2
1.2	Número anual de publicações sobre estudos das propriedades elétricas e magnéticas da BaM entre 1990 e 2021.	2
2.1	Na esquerda da figura é exibida a curva de magnetização (a) diamagnética e (b) paramagnética. Na direita é mostrado o comportamento do inverso da suscetibilidade com a temperatura. Os círculos vazios representam um átomo que não tem momento magnético e os círculos com seta os que possuem momento magnético.	9
2.2	Curvas da magnetização normalizada e suscetibilidade abaixo e acima de T_c . As setas na parte superior representam as orientações dos momentos magnéticos em um monodomínio, abaixo de T_c e em um conjunto de átomos acima de T_c	11
2.3	Curva de histerese de um ferromagneto policristalino.	15
2.4	(a) Sub-rede tetraédrica A e (b) sub-rede octaédrica B. As esferas vermelhas representam os íons de oxigênio e as marrons os íons magnéticos, podendo serem iguais ou não. (c) As três interações de supertroca entre as sub-redes.	16
2.5	Magnetização espontânea das sub-redes A e B e magnetização de saturação resultante σ_s	18
2.6	Célula unitária da BaM, onde as esferas verdes, marrons e vermelhas, representam os átomos de bário, ferro e oxigênio, respectivamente. Também estão presentes os blocos S e R (lado esquerdo) e os cinco sítios cristalográficos (lado direito). No canto inferior direito são exibidos os eixos cristalográficos que indicam a orientação da célula.	19
2.7	Visão de perspectiva dos blocos (a) S e (b) R. As esferas brancas maiores são os ânions O^{2-} e as menores são os cátions Fe^{3+} . A maior esfera hachurada no bloco R é o cátion Ba^{2+} e as menores são os Fe^{3+} restantes.	20

2.8	Disposição dos spins na estrutura magnética e esquema das interações de supertroca entre as sub-redes (linhas sólidas).	21
2.9	Estrutura MnO, onde os números representam 4 distintas interações anti-ferromagnéticas, sendo a de número 1 considerada uma interação antiferromagnética perfeita.	23
2.10	Representação esquemática da interação de supertroca entre dois íons Fe ³⁺ intermediada por um íon O ²⁻ . Esta é a mesma que ocorre na hexaferrita de bário.	23
2.11	(a) Geometria da lei de Bragg. (b) Geometria de foco Bragg-Brentano. . .	31
2.12	Magnetômetro de Amostra Vibrante. (a) Esquema de um MAV e (b) MAV modelo EZ7.	32
3.1	Picos de intensidade de um padrão de difração em pó. A intensidade observada está representada por pontos vazios, ao passo que a calculada por pontos cheios mais as linhas.	34
3.2	Padrão de difração observado (círculos vazios) e calculado (linhas sólidas) do composto LaNi _{4,85} Sn _{0,15} com refinamento de Rietveld completo. As primeiras barras verticais correspondem a fase LaNi _{4,85} Sn _{0,15} , enquanto as barras verticais secundárias correspondem as posições calculadas da componente K _{α1} da fase de impureza da solução sólida de Sn em Ni.	43
3.3	Diagrama de fluxo do método de Newton-Raphson para um conjunto de equações m _i	50
4.1	Padrões de DRX da BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉ com 0,0 ≤ x ≤ 1,3 em temperatura ambiente.	53
4.2	Padrões de DRX da BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉ com 0,0 ≤ x ≤ 1,3 no intervalo 32° ≤ 2θ ≤ 35°.	53
4.3	Padrões de DRX refinados da BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉ para: (a) x = 0,0, (b) x = 0,2, (c) x = 0,5, (d) x = 0,7 e (e) x = 1,3. Em (f) está a variação dos parâmetros de rede a e c em função da concentração x de Ti ⁴⁺	55
4.4	Ciclos de histerese da BaFe _{12-x} Ti _x O ₁₉ em temperatura ambiente.	59
4.5	Curvas experimentais (símbolos) e ajustadas (linha sólida) da magnetização pelo inverso do quadrado do campo magnético para cada quantidade de dopagem.	59
4.6	Magnetização de saturação M _s e remanente M _r por concentração de Ti ⁴⁺ . . .	61

4.7	Razão M_r/M_s por concentração de Ti^{4+}	62
4.8	Constante de anisotropia e campo de anisotropia por concentração de Ti^{4+}	64
4.9	Campo coercivo H_c por concentração de Ti^{4+}	65
4.10	Comportamento da magnético das cinco sub-redes e da rede em função da temperatura para amostra com $x = 0,0$	71
4.11	Curva experimental (imagem a esquerda) e teórica (imagem a direita) dos momentos magnético reduzidos das cinco sub-redes em função da temperatura reduzida.	72
4.12	Comportamento magnético das cinco sub-redes em função da temperatura para a amostra com $x = 0,2$	74

Sumário

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	IV
Lista de Tabelas	V
Lista de Figuras	VIII
Sumário	X
1 Introdução	1
1.1 Considerações Preliminares	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivos Gerais	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Breve História do Magnetismo e dos Materiais Magnéticos	5
2.1.1 Histerese	14
2.2 Ferrimagnetismo e Materiais Ferrimagnéticos	15
2.3 Hexaferrita de Bário	18
2.3.1 Estrutura Cristalina	18
2.3.2 Estrutura Magnética	20
2.3.3 Interação de Supertroca	22

2.3.4	Anisotropia Magnetocristalina	25
2.3.5	Anisotropia Magnética de Forma	26
2.4	Teoria de Campo Médio	27
2.5	Técnicas de Caracterização	30
2.5.1	Difratometria de Raios-x	30
2.5.2	Magnetrômetro de Amostra Vibrante	31
3	Metodologia	33
3.1	Síntese por Reação de Estado Sólido	33
3.2	Caracterização de Propriedades Estruturais	33
3.2.1	Método de Refinamento Rietveld	33
3.2.2	Adição do dopante	44
3.2.3	Tamanho Aparente de Cristalito	45
3.3	Caracterização de Propriedades Magnéticas	45
3.3.1	Lei de Aproximação da Saturação	45
3.4	Teoria de Campo Médio para a Hexaferrita de Bário	47
3.4.1	Comportamento Magnético da BaM com a Adição de Íon Dopante	49
3.4.2	Solução das Equações Autoconsistentes	50
4	Resultados e Discussões	52
4.1	Influência da Inclusão de Ti^{4+} sobre a BaM	52
4.1.1	Evolução da Propriedades Estruturais	52
4.1.2	Evolução das Propriedades Magnéticas	58
4.2	Comportamento Magnético das sub-redes M x T	67
5	Conclusões	75
5.1	Perspectivas Futuras	76
	Referências	77
A	Propagação de Incerteza	83

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Preliminares

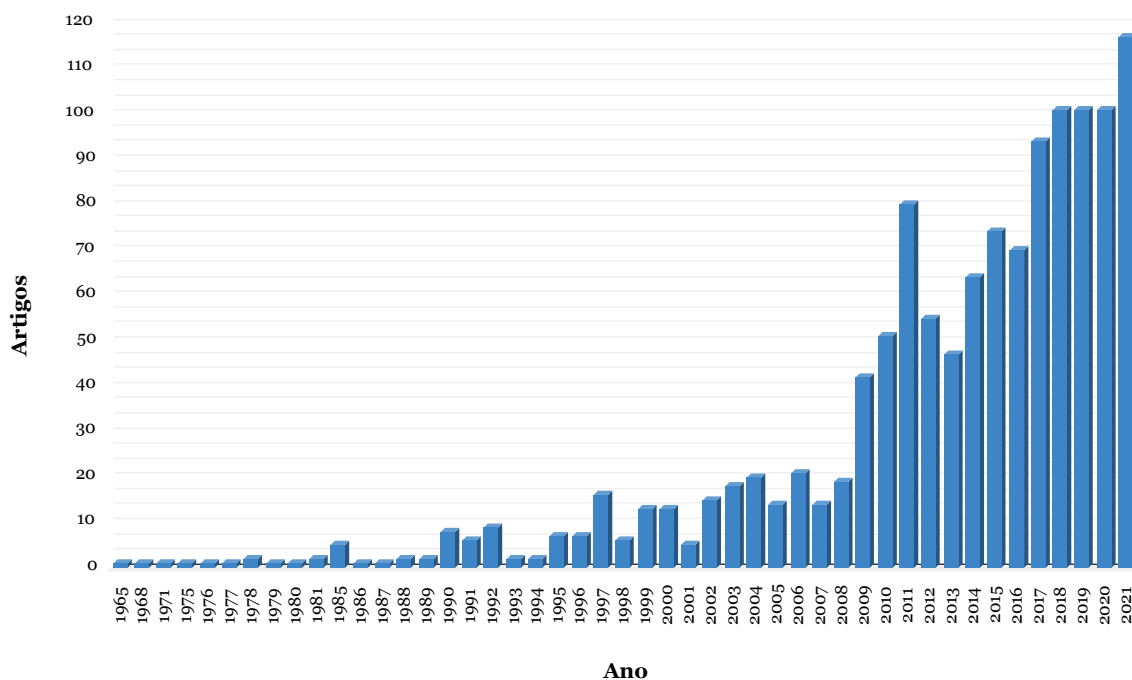
Os materiais magnéticos baseados em óxidos de ferro complexos possuem um grande interesse científico e um alto impacto industrial e tecnológico em nossa sociedade. Dentre os vários compostos conhecidos, a hexaferrita de bário tipo-M se destaca por conta de seu baixo custo de produção, moderada magnetização de saturação e remanente, alta coercividade, alta anisotropia uniaxial, boa estabilidade química, boa resistividade elétrica além de altos valores de permeabilidade e permissividade [1–3]. Todas essas características tornam a BaM um importante material para aplicações em ímãs permanentes, gravadores magnéticos, armazenadores de dados, absorvedores de onda eletromagnética e dispositivos elétricos operando nas frequências de micro-ondas e GHz [4–6].

Apesar de os primeiros estudos terem sido realizados pelos laboratórios *Phillips* em 1959 [7], ainda há uma ascensão no interesse científico e tecnológico desse composto (fig. 1.1). Um dos fatores que contribui para esse interesse nos últimos anos, deve-se a uma recente descoberta das propriedades magnetoelétricas/multiferroicas em temperatura ambiente da hexaferrita de bário [8–10]. Esta descoberta mostrou que há uma relação entre as suas características elétricas e magnéticas, permitindo assim novas possibilidades de aplicações para estes materiais [11, 12]. A consequência disso, é um aumento no número de artigos publicados relacionados as propriedades magnéticas e elétricas da hexaferrita de bário (fig. 1.2).

O gráfico na figura 1.1 foi obtido utilizando o banco de dados de artigos científicos *Scopus*, cujo critério de busca foi a palavra-chave *barium hexaferrite* que contém todos os artigos registrados desde o ano mais antigo até o mais recente. Quanto ao gráfico na figura 1.2, este foi obtido da mesma maneira, porém foi adicionado a busca, separadamente, os assuntos relacionados às propriedades magnéticas e elétricas que selecionou todos os artigos contidos no banco de dados.

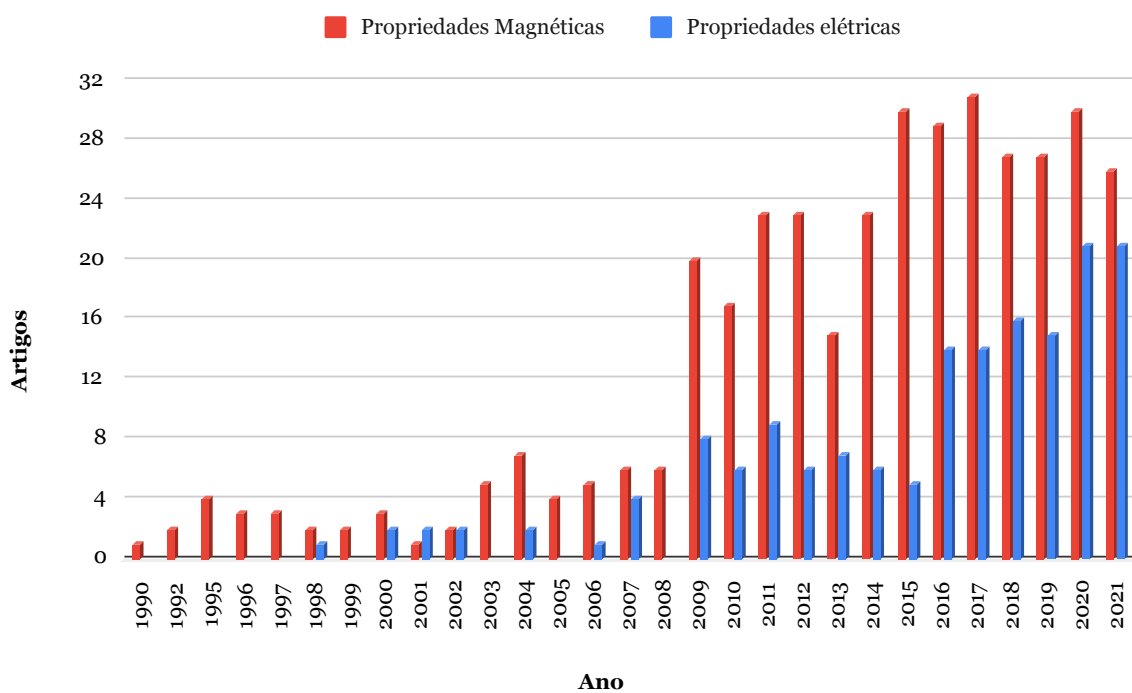
Todas as propriedades citadas nos parágrafos anteriores são bem conhecidas na fase pura da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Por conta disso, diversos trabalhos têm sido feitos para modificá-las ao substituir os íons de ferro Fe^{3+} por íons dopantes diamagnéticos ou paramagnéticos. A influência destas incorporações segundo a fórmula química $\text{BaFe}_{12-x}\text{D}_x\text{O}_{19}$ (onde D é o dopante) sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas destes materiais tem si-

Figura 1.1: Número anual de publicações relacionadas a hexaferrita de bário entre 1965 e 2021.



Fonte: Elaborada pelo autor usando dados do Scopus.

Figura 1.2: Número anual de publicações sobre estudos das propriedades elétricas e magnéticas da BaM entre 1990 e 2021.



Fonte: Elaborada pelo autor usando dados do Scopus.

do extensivamente estudados. Substituições por íons de Ga^{3+} ($x \leq 1,3$) evidenciaram que os parâmetros da rede diminuíram muito pouco em um comportamento quase linear, a magnetização de saturação e a constante de anisotropia diminuíram devido ao enfraquecimento das interações de supertroca e o campo coercitivo aumentou [13, 14]. Todas elas conforme o aumento da concentração do dopante. Incorporações de Sc^{3+} ($x \leq 1,2$) exibiram uma drástica diminuição na magnetização de saturação, coercividade e campo de anisotropia devido a sua preferência de ocupação no sítio 2b (importante para a anisotropia magnetocristalina) da BaM [15, 16]. Para uma dopagem com íons de Ni^{2+} ($x \leq 0,5$) os parâmetros de rede a e c aumentaram monotonicamente conforme sua adição [17]. Por outro lado, suas propriedades magnéticas diminuíram. Como último exemplo, concentrações de íons Cu^{2+} ($x \leq 0,5$) mostraram que o parâmetro de rede a não mudou e que o c reduziu [18]. A magnetização de saturação teve um aumento para $x = 0,1$ e $0,3$, seguida de uma redução em $x = 0,5$, ao passo que a magnetização remanente e a coercividade diminuíram até $x = 0,3$ e posteriormente apresentaram um aumento para $x = 0,5$.

Alguns estudos e resultados experimentais com substituição por dois cátions também foram fornecidos: Dopagens com $\text{Co}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ [19, 20], $\text{Zn}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ [21] e $\text{Mg}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ [22] mostraram modificações nos parâmetros de rede, magnetização de saturação, campo coercitivo e anisotrópico causadas pela preferência de ocupação destes íons dentre os cinco sítios cristalográficos da BaM, o que conseqüentemente também altera a anisotropia magnetocristalina.

Neste trabalho foi estudado o efeito do dopante diamagnético Ti^{4+} sobre as propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário. Na literatura, algumas informações envolvendo substituições de íons Fe^{3+} por cátions de Ti^{4+} [23–27] foram apresentadas: Em concentrações com $x \leq 1,0$, os autores mostraram que o parâmetro a na média diminuiu, ao passo que para $1,0 < x \leq 3,0$ aumentou. O parâmetro c aumentou de forma praticamente linear em toda a faixa $0,0 \leq x \leq 3,0$. As propriedades magnéticas também diminuíram com o aumento do dopante até o limite $x = 3,0$ em temperatura ambiente e com variação de temperatura. Também foi mostrado que os íons Ti^{4+} preferem ocupar majoritariamente os sítios cristalográficos octaédricos. Nos sítios tetraédricos há menor probabilidade de ocupação, mas ainda ocorre e para o sítio bipiramidal triangular esta ocupação praticamente nunca ocorre.

Apesar desses resultados, há pouco estudo teórico envolvendo o comportamento magnético de cada um dos cinco sítios cristalográficos através da dependência de seus momentos magnéticos com a temperatura [21, 28, 29]. Tal estudo permitiria modelar o comportamento da magnetização de saturação da hexaferrita de bário com a temperatura e com baixas quantidades de dopante baseado na taxa de ocupação. Motivado pelos resultados experimentais existentes e pela pouca avaliação teórica, um estudo experimental da evolução sobre as propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário tipo-M

quando dopada com Ti^{4+} foi realizado. Além disso, um estudo teórico dos momentos magnéticos em cada sítio e total da rede em função da temperatura para a composição $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x = 0,0$ e $0,2$ também foi efetuado.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Investigar o efeito da substituição do íon Ti^{4+} sobre as propriedades magnéticas da hexaferrita tipo-M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e modelar a ação desse dopante no seu comportamento magnético.

1.2.2 Objetivos Específicos

- I. Estudar a influência do Ti^{4+} nas propriedades estruturais do composto $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x \leq 1,3$ utilizando a técnica de difração de raios-x e método de refinamento de Rietveld em temperatura ambiente.
- II. Avaliar o efeito do Ti^{4+} sobre as propriedades magnéticas do composto $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x \leq 1,3$ mediante a técnica de magnetometria de amostra vibrante e a lei de aproximação de saturação em temperatura ambiente.
- III. Modelar o comportamento dos momentos magnéticos das sub-redes e da rede em função da temperatura para o composto $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x \leq 0,2$ através da teoria de campo médio.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo são abordados os conceitos fundamentais sobre magnetismo e os tipos de materiais magnéticos que são a base para compreender as propriedades magnéticas da hexaferrita de bário e do íon dopante. Na sequência, são discutidas as principais características da BaM através de sua estrutura cristalina, estrutura magnética e anisotropias. Posteriormente, a base teórica da teoria de campo médio é desenvolvida. O capítulo é finalizado com a exposição das técnicas de caracterização implementadas neste trabalho, instrumentos utilizados nas medições e seus princípios básicos de funcionamento.

2.1 Breve História do Magnetismo e dos Materiais Magnéticos

Historicamente, os antigos chineses e gregos já conheciam o fenômeno do magnetismo através do mineral chamado magnetita (Fe_3O_4) [30]. Apesar da obscuridade de uma data precisa sobre a descoberta deste mineral, acredita-se que suas propriedades já eram conhecidas desde a era A.C. Nesta época, era sabido que se um pedaço de ferro fosse esfregado na magnetita ele adquiria propriedades de atração magnética. Anos mais tarde, este material e os materiais derivados de magnetização por ele foram usados em navegações. Em um formato específico e colocados para flutuar em um recipiente com água, sempre apontavam para o polo norte geográfico da Terra (polo sul magnético).

Embora o fenômeno do magnetismo fosse conhecido e usado pela humanidade há milhares de anos, somente no século 16 que o primeiro estudo científico de fato ocorreu. Ele foi conduzido pelo físico inglês Willian Gibert (1544-1603) em experimentos envolvendo magnetita e ímãs de ferro, onde ele sumarizou suas investigações sobre magnetoestática. Dentre elas, a mais formidável foi a percepção de que a Terra é na verdade um gigantesco ímã, pois forneceu uma explicação científica correta sobre a propriedade de apontamento da agulha da bússola através da atração de polos magnéticos opostos.

No século 18, após mais de 100 anos dos estudos de Gilbert sobre atração de polos é que este fenômeno foi quantificado através de uma lei de atração [30]. Esta lei foi descoberta experimentalmente por Charles Coulomb (1736-1806) usando uma balança de torção e agulhas magnetizadas. Ela tem a mesma forma que sua famosa lei de atração

de cargas elétricas (lei de Coulomb), exceto que no lugar do produto de cargas há um produto de polos (norte e sul). A partir dela, demonstra-se que o campo magnético gerado por um polo e que atua sobre outro polo, é:

$$H = \frac{p}{d^2} \quad (2.1)$$

onde p é a intensidade do polo e d é a distância entre dois polos não situados no mesmo ímã. Seguindo a representação de campo magnético por linhas de força que será imaginada no século 19 por Michael Faraday (1791-1867) surge a definição de campo magnético em unidades CGS $1 \text{ Oe} = 1 \text{ linha de força/cm}^2 = 1 \text{ maxwell/cm}^2$.

Através desses resultados, outro importante parâmetro para estudos em magnetismo pode ser feito: o conceito de momento magnético. Uma maneira de definir isso é feito ao colocar um ímã sob a ação de um campo magnético quando estes não estão alinhados inicialmente. Se o ímã tem um polo $p_+ = p$ e um polo $p_- = p$ separados por uma distância l e ambos fazendo um ângulo θ com o campo H , o torque exercido sobre ele é [31]:

$$\tau = plH \sin\theta \quad (2.2)$$

Se $H = 1 \text{ Oe}$ e o ângulo θ é 90° , seu momento é:

$$m = pl \quad (2.3)$$

onde m é o momento magnético do ímã. Portanto, m é o momento do torque exercido sobre um ímã quando ele forma um ângulo reto com um campo magnético de 1 Oe . Apesar de p e l serem quantidades imprecisas, o produto delas que é o momento magnético é uma quantidade que pode ser medida precisamente (subseção 2.5.2). Sua unidade é dada em termos da energia associada à este torque e no CGS é o erg/Oe ou emu (*electromagnetic unit*).

Prosseguindo na linha do tempo, no século 19, importantes contribuições para o entendimento do magnetismo dos materiais foram feitas. Em 1820, o físico Hans Cristian Ostered (1777-1851) fez uma grande descoberta que unificou o magnetismo e a eletricidade. Em seu experimento, ele observou que uma agulha magnética era defletida quando aproximada de um fio que carregava uma corrente e concluiu que correntes elétricas geram campos magnéticos. Neste momento surge um marco interessante para o avanço científico nesta área, pois em 1825 foi criado o primeiro eletroímã, permitindo o desenvolvimento de pesquisas em materiais magnéticos uma vez que eles produzem campos magnéticos mais poderosos do que aqueles produzidos pela magnetita [31]. Através destes resultados e de experimentos próprios, o cientista francês André-Marie Ampère (1775-1836)

desenvolveu a ideia de que um campo magnético ao redor de um fio tem caráter circular, que culminou na famosa lei de Ampère. Além disso, outra significativa contribuição dele para o magnetismo da matéria foi explicar que o ferromagnetismo é o resultado de micro correntes elétricas internas nestes materiais [30]. Essa visão já era bem próxima da origem microscópica do magnetismo atual.

Ainda no século 19, uma das importantes descobertas desta época aconteceu. Michael Faraday em 1831 através de seu famoso experimento com bobinas e ímãs descobriu a lei de indução eletromagnética. Este fenômeno foi explicado por ele através de duas outras importantes de suas contribuições: os conceitos de campo magnético e linhas de força. Além disso, outra descoberta notável de Faraday foi a de materiais fracamente magnéticos (paramagnéticos e diamagnéticos). Através de experimentos feitos com oxigênio e bismuto, ele observou que a substância paramagnética era muito mais atraída na presença de fortes campos magnéticos e que a substância diamagnética era repelida.

Um físico que se inspirou nos experimentos realizados por Faraday foi Pierre Curie (1859-1906) no cenário dos materiais fracamente magnéticos e fortemente magnéticos. A partir de seu trabalho surge um melhor entendimento sobre os diversos tipos de magnetismo e os primeiros passos para classificá-los através de seus comportamentos com a temperatura macroscopicamente. Pierre estudou principalmente substâncias fracamente magnéticas e descobriu que sais paramagnéticos são dependentes da temperatura e que a suscetibilidade é inversamente proporcional a temperatura. Este resultado pode ser interpretado através da seguinte equação:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\text{Lei de Curie})$$

onde χ é a suscetibilidade magnética e define um parâmetro de resposta dos materiais quando são submetidos a um campo magnético, T é a temperatura e C é conhecida como constante de Curie cujo valor depende do material.

Outros dois importantes resultados dos experimentos realizados por Pierre foram: 1º) o diamagnetismo praticamente não depende da temperatura; 2º) os materiais ferromagnéticos deixavam de exibir magnetização a partir de uma determinada temperatura, conhecida atualmente como temperatura de Curie. Essa foi uma das primeiras evidências de transição de fase de um estado magnético para outro não magnético.

Apesar dos resultados experimentais realizados por Faraday e Curie sobre as substâncias fracamente magnéticas, até o fim do século 19 não havia ainda uma explicação microscópica dessas formas de magnetismo. Este problema foi parcialmente resolvido no início do século 20 por Paul Langevin (1872-1946). Em posse da recente mecânica estatística clássica de Boltzmann e Gibbs, em 1905 desenvolveu uma teoria matemática que mostrou que a suscetibilidade paramagnética depende inversamente com a temperatura

e que a diamagnética era independente desta. Para explicar isso, ele postulou que essas substâncias continham minúsculos momentos magnéticos. Vale ressaltar que na época em que Langevin formalizava sua teoria, a estrutura atômica da matéria era desconhecida [30].

Para o diamagnetismo ele demonstrou que seu comportamento magnético segue a seguinte equação:

$$M = -\frac{nZe^2 \langle r^2 \rangle}{6m_e} H \quad (\text{Diamagnetismo})$$

Levando em conta o efeito da agitação térmica sobre os minúsculos momentos magnéticos de cada átomo de uma substância paramagnética, Langevin conseguiu mostrar que o momento magnético médio pelo volume da amostra em baixas temperaturas é dado pela:

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{mH}{k_B T}\right) - \frac{1}{mH/k_B T} \quad (\text{Função de Langevin})$$

E que para altas temperaturas segue a lei de Curie:

$$M = \frac{nm^2}{3k_B T} H \quad (\text{Paramagnetismo})$$

onde M é a magnetização do material definida como sendo seu momento magnético total pelo volume, $M_0 = nm$ corresponde ao perfeito alinhamento entre os momentos e o campo magnético, n é a densidade de átomos, Z é o número atômico, $\langle r^2 \rangle$ é média do quadrado do raio atômico (supondo simetria esférica), m_e é a massa do elétron, m é o momento magnético, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e H é o campo magnético externo.

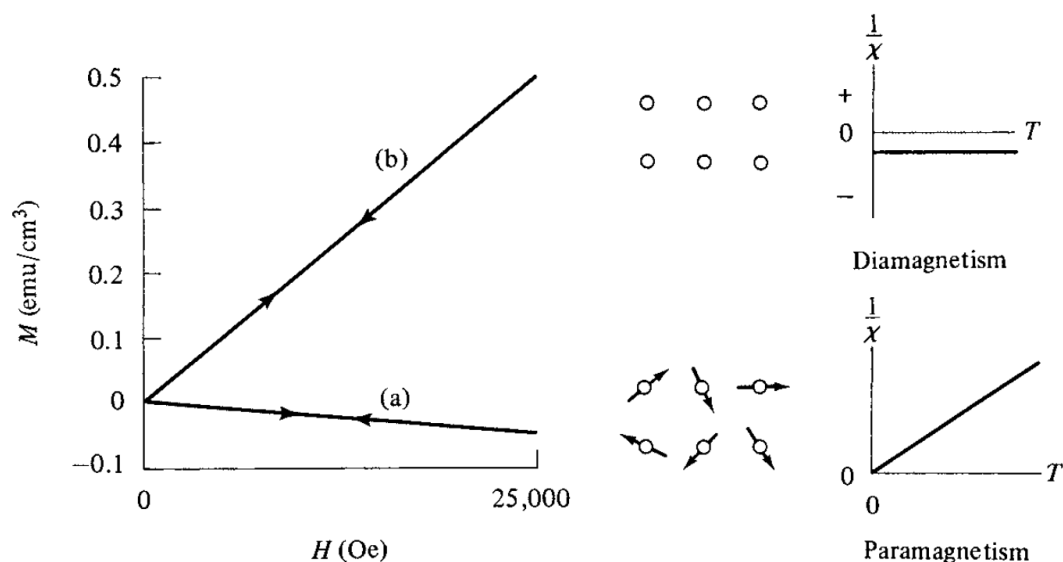
Uma vez que a susceptibilidade magnética é definida como a razão entre a magnetização e o campo magnético, as duas equações acima demonstram matematicamente que χ para materiais diamagnéticos não depende da temperatura e que para materiais paramagnéticos obedece a lei de Curie em acordo com o observado. Seguindo os trabalhos de Curie e Langevin surge portanto uma maneira de classificar os materiais diamagnéticos e paramagnéticos através da seguinte equação simplificada:

$$M = \chi H \quad (2.4)$$

Através da equação 2.4 observa-se que ambos se comportam linearmente na presença de um campo magnético. Contudo, substâncias diamagnéticas possuem $\chi < 0$ e geralmente

são da ordem de 10^{-6} emu/g Oe [31]. Além disso, um material diamagnético não possui momento magnético atômico, por conta disso quando um campo magnético externo atua sobre ele, um momento magnético com direção oposta a este campo é induzido em cada átomo da rede e uma fraca repulsão é observada. Por outro lado, os materiais paramagnéticos possuem $\chi > 0$ e a ordem de grandeza está em torno de 10^{-4} emu/g Oe [31]. Apesar de não exibirem magnetização quando $H = 0$, as substâncias paramagnéticas exibem momentos magnéticos atômicos permanentes, mas orientados de forma aleatória e não interagentes. Quando submetidos a um campo externo esses momentos se alinham paralelamente na direção deste campo e uma leve atração é observada. A figura 2.1 exibe o comportamento magnético com o campo e o comportamento do inverso da susceptibilidade com a temperatura de substâncias diamagnéticas e paramagnéticas. Vale ressaltar que embora o momento magnético seja uma propriedade extensiva, a magnetização é um propriedade intensiva, o que a torna um melhor parâmetro na análise do magnetismo em materiais. Sua unidade no CGS-emu é o emu/cm³ ou emu/g.

Figura 2.1: Na esquerda da figura é exibida a curva de magnetização (a) diamagnética e (b) paramagnética. Na direita é mostrado o comportamento do inverso da susceptibilidade com a temperatura. Os círculos vazios representam um átomo que não tem momento magnético e os círculos com seta os que possuem momento magnético.



Fonte: Cullity & Graham (2009, p. 14 e 194) [31].

Assim, até 1905 já havia uma teoria que explicasse o diamagnetismo e o paramagnetismo observado experimentalmente. No entanto, restava um problema não resolvido: o ferromagnetismo. Em 1907, Pierre Weiss (1865-1940) expandiu a teoria de Langevin para que ela fosse usada para explicar o ferromagnetismo ao introduzir o conceito de campo molecular (ou campo médio, como é mais conhecido atualmente) [32]. A teoria de Weiss propõe que além de um de campo magnético externo atuando sobre o átomo de um sólido

ferromagnético, há também um campo magnético molecular gerado pelos demais átomos da rede (efeito cooperativo e autoconsistente). Portanto, esse campo magnético interno é proporcional a magnetização da amostra e o campo resultante atuando em cada átomo é expressado matematicamente como:

$$H_r = H + \lambda M \quad (2.5)$$

onde λ é uma constante de proporcionalidade que depende do material e é independente da temperatura. Ao substituir o campo H por H_r na teoria de Langevin, obtém-se que:

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{mH_r}{k_B T}\right) - \frac{1}{mH_r/k_B T}$$

$$M = \frac{nm^2}{3k_B T}(H + \lambda M) \quad (\text{Ferromagnetismo})$$

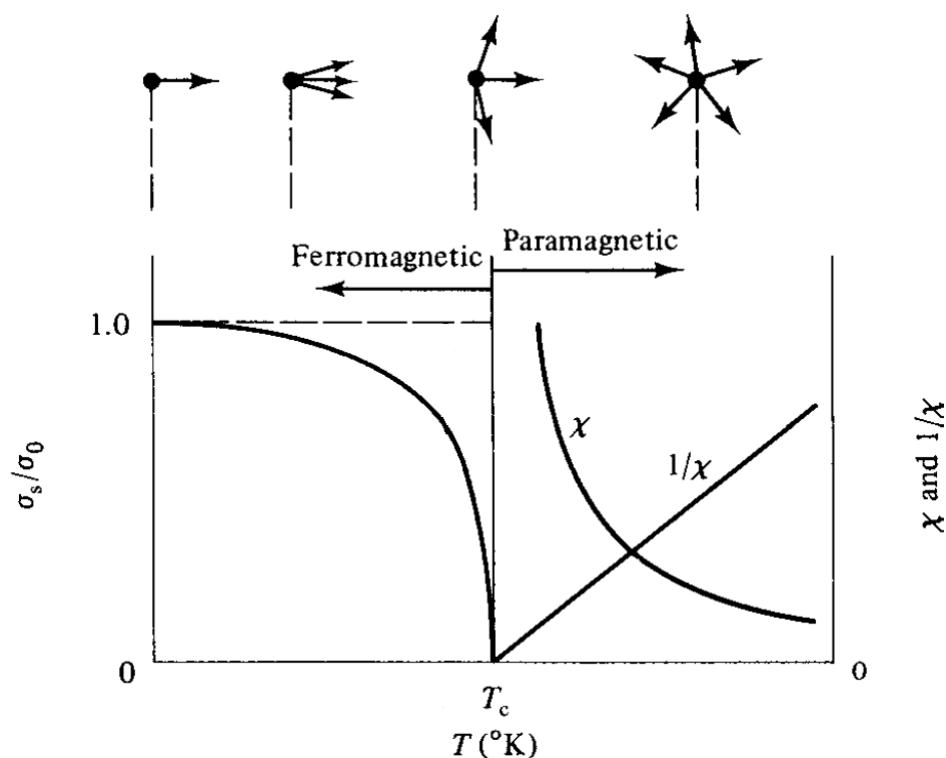
Manipulando esta última equação para isolar M , ela se torna:

$$M = \frac{nm^2/3k_B}{T - (\lambda n\mu^2/3k_B)} H \quad (\text{Lei de Curie-Weiss})$$

onde o termo entre parênteses é a temperatura crítica ou de Curie T_c . Através dessas equações observa-se que para $T < T_c$ há uma magnetização espontânea (ou de saturação) mesmo que não haja um campo magnético presente. Por outro lado, para $T > T_c$ essa magnetização espontânea deixa de existir e o ferromagneto se comporta como um material paramagnético. Isso demonstra que a teoria de Weiss consegue descrever qualitativamente bem os resultados experimentais de Curie para o ferromagnetismo. Na figura 2.2 é exibida uma curva típica da magnetização normalizada de uma substância ferromagnética em função da temperatura, além das curvas da suscetibilidade e sua inversa que são descritas pela lei de Curie-Weiss.

A ideia de magnetização espontânea na ausência de um campo magnético traz consigo um interessante questionamento, se um material possui magnetização própria, por que então ele é encontrado muitas vezes em um estado desmagnetizado? Para responder esta questão, Weiss postulou que um material ferromagnético em um estado desmagnetizado é dividido em várias pequenas regiões chamadas de domínios. Cada um desses domínios possui o mesmo valor de magnetização de saturação, mas em direções diferentes, de modo que não há magnetização resultante. Diante disso, o papel de um campo magnético externo é reorientar estes multidomínios em uma única direção, formando assim um monodomínio sem qualquer mudança no valor da magnetização espontânea.

Figura 2.2: Curvas da magnetização normalizada e suscetibilidade abaixo e acima de T_c . As setas na parte superior representam as orientações dos momentos magnéticos em um monodomínio, abaixo de T_c e em um conjunto de átomos acima de T_c .



Fonte: Cullity & Graham (2009, p. 126) [31].

Apesar dos bons resultados de Langevin e Weiss sobre o diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo, suas tentativas de descrevê-los microscopicamente deixaram três grandes mistérios sem solução na época: 1°) a origem dos minúsculos momentos magnéticos proposta por Langevin; 2°) a origem do campo molecular; 3°) o grande valor de $\lambda \sim 10^4$ não podia ser explicado classicamente. Havia então a necessidade de uma nova teoria que conseguisse explicar o magnetismo e sua origem microscópica. Inclusive neste período já havia um teorema que afirmava esta necessidade, conhecido como *teorema de Bohr-van Leeuwen*. Nele é demonstrado que um sistema clássico de partículas interagentes ou não, não possui magnetização na ausência ou na presença de um campo magnético externo. Utilizando mecânica estatística clássica e mecânica clássica sobre as órbitas circulares dos elétrons foi encontrado que a função de partição desse sistema não depende do campo magnético e conseqüentemente tanto sua energia livre como a magnetização média é sempre 0.

Com tantos mistérios a respeito da origem microscópica do magnetismo entre outros problemas sobre a estrutura atômica da matéria, em meados da década de 1920, surge uma teoria para clarear estes problemas: a mecânica quântica. Em 1922, O experimento Stern-Gerlach mostrou que os momentos magnéticos dos átomos não assumem qualquer direção como a teoria clássica previa, mas que sob a ação um magnético magnético haviam

direções preferenciais por eles no espaço (quantização espacial). Mais tarde, em 1925 uma brilhante hipótese surge: os elétrons além de possuírem momento magnético associado ao momento angular das órbitas, possuem um momento magnético associado ao seu momento angular intrínseco chamado de *spin* [30]. Quando calculado na primeira órbita de Bohr é encontrado que tanto o momento magnético associado ao momento angular orbital quanto ao de spin do elétron, possuem o mesmo valor. Esta quantidade fundamental é chamada de *magnéton de Bohr*, e é a unidade natural de momento magnético, cujo valor é dado por:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e c} \quad (\text{Magnéton de Bohr})$$

onde e é carga elétrica, h é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron e c é a velocidade da luz. Através desta equação é possível entender porque o magnetismo é mais devidamente associado ao movimento dos elétrons. O núcleo (prótons e nêutrons) possuem momento magnético, porém ele é cerca de 1000 vezes menor que o do elétron devido sua massa ser maior nesta mesma proporção. Portanto, a origem dos minúsculos momentos magnéticos atômicos é devido ao momento angular orbital (L) e de spin (S) ou a soma vetorial destas ($J = L + S$) dos elétrons.

A partir da quantização espacial e do postulado do spin muito dos resultados qualitativos obtidos pela teoria clássica foram refinados pela mecânica quântica e forneceram um bom resultado quantitativo entre a teoria e os experimentos e permitiu o desenvolvimento da teoria quântica do magnetismo. O pioneiro da teoria moderna sobre o magnetismo foi Van Vleck que em posse da quantização espacial e ao considerar a função de partição não mais como uma integral, mas como um somatório, conseguiu reformular a teoria de Langevin sobre o paramagnetismo onde é possível ainda obter o resultado semiclássico. Outros importantes resultados para o magnetismo em substâncias fracamente magnéticas foram dadas por Pauli, que em 1927 formulou o comportamento paramagnético em metais. Com a teoria de perturbação os resultados de Lanvegin para o diamagnetismo foram reobtidos e confirmados pela mecânica quântica.

Outro importante resultado derivado da quantização espacial foi a generalização da função de Langevin através da função de Brillouin para descrever o comportamento paramagnético da magnetização com o campo externo e a temperatura. Esta função foi obtida pela primeira vez em 1927 e é derivada da mecânica estatística com mecânica quântica [31]. Sua equação tem a seguinte forma:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right), \quad x = \frac{g\mu_B JH}{k_B T} \quad (2.6)$$

onde $M_0 = ng\mu_B J$ é a magnetização de saturação em $T = 0$ K, J o momento angular total ($= S + L$) e g é conhecido como fator de Landé e dado por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.7)$$

Se $J = \infty$, há um número infinito de orientações que os momentos magnéticos podem ter e o resultado clássico de Langevin é obtido.

Por fim, o mistério sobre o campo molecular de Weiss encontrou uma solução em 1928. Werner Heisenberg, um dos pioneiros da nova mecânica quântica, mostrou que o alinhamento ferromagnético dos spins tem origem na interação de troca que surge da sobreposição das funções de onda orbitais de átomos vizinhos. Em seu modelo ele mostrou que para um dado átomo com spin total S_i , a energia de interação de troca com um outro átomo vizinho próximo de spin total S_j , é:

$$\mathcal{H} = -J_{ij}S_iS_j \quad (2.8)$$

onde J_{ij} é a integral de troca (ou termo de troca), derivado do valor esperado da energia coulombiana entre os elétrons e do princípio de exclusão de Pauli. Além disso, como dito anteriormente, o spin total advém apenas dos spins dos elétrons do átomo, pois os momentos magnéticos devido ao spin do núcleo são muito menores do que dos elétrons. Sendo assim, para o caso de um sistema de dois elétrons, a integral de troca é [33]:

$$J_{12} = \left\langle \phi_a\phi_b \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_b\phi_a \right\rangle = \int \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\phi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.9)$$

onde $\phi_a(\mathbf{r}_1)$ e $\phi_a(\mathbf{r}_2)$ são respectivamente, a função de onda normalizada do elétron 1 na posição \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 e analogamente para o elétron 2 com função de onda ϕ_b . Essa integral é similar a que é mostrada por Heisenberg em seu artigo [34].

O termo de troca assume valor positivo para o caso do ferromagnetismo, pois o estado de spins paralelos é menor que o de spins antiparalelos. O valor de J_{ij} é alto o suficiente para explicar o grande valor da constante do campo molecular de Weiss e por isso constituiu um importante resultado sobre a origem de ordenação magnética e o fenômeno deste tipo de magnetismo. A relação entre elas é dada por:

$$\lambda = \frac{2zJ}{ng^2\mu_B^2} \quad (2.10)$$

onde z é o número de spins vizinhos em relação a um dado spin S_i . A partir da integral de

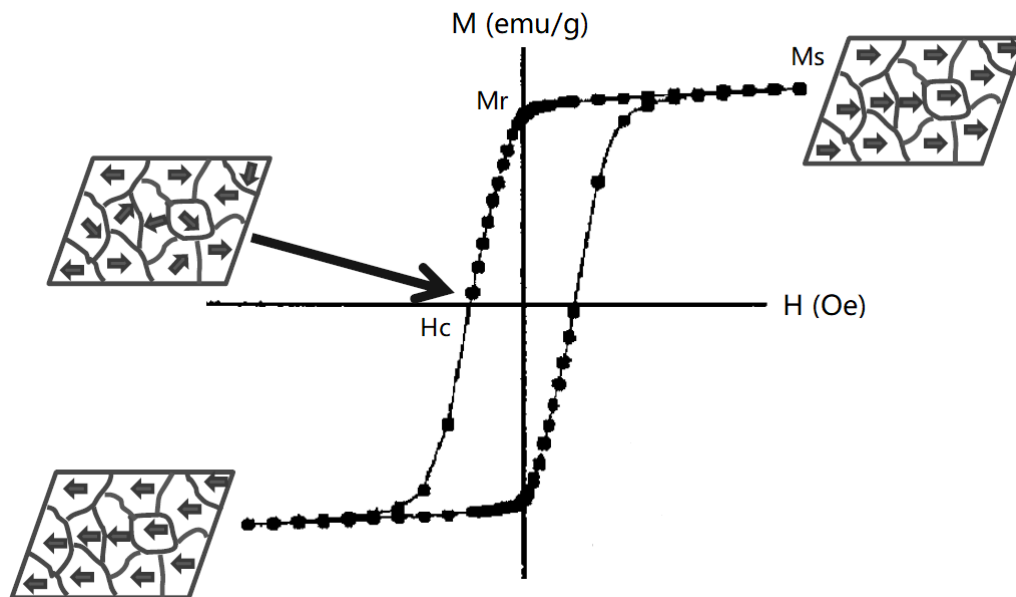
troca J_{12} pode ser observado que o efeito do ferromagnetismo presente nos materiais não tem origem nas interações entre os spins do elétron, mas deriva da interação eletrostática entre eles. Como os elétrons são férmions e devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli, sua função de onda que é composta por um termo espacial ϕ e de spin χ deve ser antissimétrica, dessa forma o termo associado ao estado de spin garante a simetria correta e portanto tem conexão indireta com a integral de troca. Vale ressaltar que o modelo de Heisenberg é somente apropriado para explicar compostos ferromagnéticos que são isolantes, pois estes tem seus elétrons localizados.

2.1.1 Histerese

Uma característica marcante nos materiais ferromagnéticos (e ferrimagnéticos) é o fenômeno conhecido como histerese, que em grego significa atraso. Ao aplicar um campo magnético externo H sobre um ferromagneto monocristalino em seu estado desmagnetizado de multidomínios, após um certo tempo e esforço do campo, os momentos se alinham totalmente em sua direção, as paredes de domínio deixam de existir e a saturação máxima é alcançada formando um monodomínio. Ao diminuir esse campo a magnetização não percorre o mesmo caminho e também não vai a zero quando $H = 0$, mas diminui até um valor conhecido como magnetização remanente M_r . Por isso o nome histerese é dado a esse fenômeno, materiais ferromagnéticos tendem a conservar a magnetização adquirida mesmo na ausência de campo, configurando um atraso de M em relação a H . Se aplicarmos novamente um campo magnético, mas agora na direção oposta, essa magnetização remanente vai diminuindo até se tornar zero. O campo necessário para que isso ocorra é chamado de campo coercivo H_c , um parâmetro fortemente estruturalmente sensível, cujo valor em ferromagnetos chega a ordem de milhares de Oe. Se o campo continua a atuar sobre o material em algum momento ele chegará novamente na magnetização de saturação M_s . Revertendo uma última vez a direção desse campo, a magnetização remanente é novamente alcançada, porém agora no eixo negativo de um sistema de eixos cartesianos $M \times H$. Por fim, conforme o campo continua a aumentar, a magnetização M_r será reduzida a zero novamente em H_c até chegar na saturação inicial. O ciclo que é formado pela combinação de cada um desses estados é chamado laço de histerese magnética.

A figura 2.3 exhibe cada passo que ocorre no laço de histerese a partir da movimentação de monodomínios em uma amostra ferromagnética policristalina que é formada por milhares de partículas suficientemente pequenas para que não possuam paredes de domínio e todos os momentos magnéticos apontem em única direção. O processo é semelhante para um monocristal formado por multidomínios, exceto que no caso do policristal não há movimentação de paredes de domínios, mas apenas rotação de cada um dos monodomínios na direção do campo.

Figura 2.3: Curva de histerese de um ferromagneto policristalino.



Fonte: Adaptado de Simon (2013, p. 237).

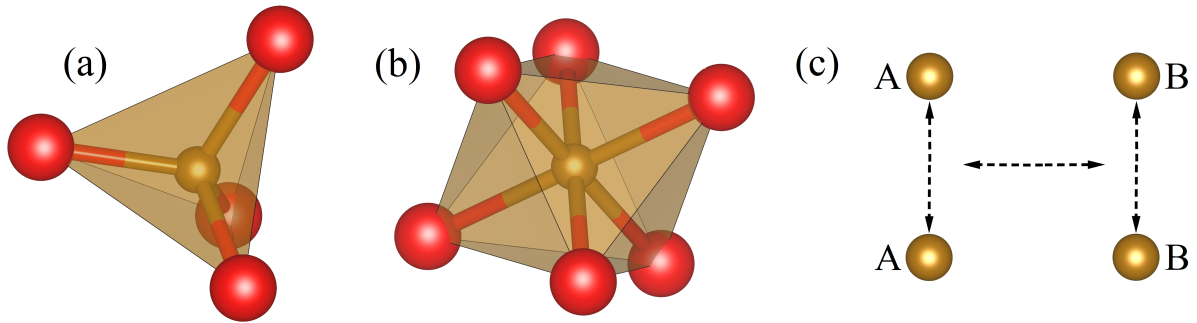
2.2 Ferrimagnetismo e Materiais Ferrimagnéticos

Na natureza há três tipos de ordenação magnética muito comuns: O ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Como visto nas seções anteriores, no ferromagnetismo os momentos magnéticos estão todos alinhados em uma mesma direção, onde abaixo de uma temperatura crítica T_c (em homenagem a P. Curie) exibe magnetização espontânea, uma magnetização de saturação e o efeito de histerese. Agora, no antiferromagnetismo os momentos magnéticos encontram-se alinhados em direções opostas, momentos na direção para cima podem ser identificados como uma sub-rede A, ao passo que momentos em uma direção para baixo correspondem a uma sub-rede B, ambas possuem magnetização espontânea, porém por serem contrárias, estruturalmente equivalentes e estarem em proporcional quantidade não há magnetização de saturação resultante na ausência de campo magnético externo, mesmo abaixo de sua temperatura crítica T_N (em homenagem a L. Néel). As temperaturas críticas T_c e T_N , significam que ocorre uma transição aos quais estes materiais deixam de ter ordenação e passam para um estado de desordem, o paramagnetismo.

No ferrimagnetismo há magnetização espontânea e os efeitos de magnetização de saturação e histerese semelhantes ao que ocorrem no ferromagnetismo, contudo sua ordenação é antiferromagnética. Os materiais ferrimagnéticos são compostos iônicos formados por um ou mais íons magnéticos. Se ele é formado por um único íon magnético, as sub-redes que o constitui não estão em quantidades iguais, por outro lado, se ele

é formado por dois ou mais íons magnéticos, essas sub-redes podem estar em igual quantidade, porém os valores dos momentos magnéticos são diferentes, em ambos casos há uma magnetização resultante. Os materiais ferrimagnéticos são divididos em dois grupos com diferentes estrutura cristalina: cúbica e hexagonal. Seja sua estrutura cúbica ou hexagonal, substâncias ferrimagnéticas são compostos cerâmicos formados por óxidos e carbonatos, possuindo assim muitos íons de oxigênio que cercam os íons magnéticos e formam sítios cristalográficos. Dessa forma, as sub-redes além de poderem ter diferentes quantidades de momentos também possuem estruturas distintas. No caso de materiais ferrimagnéticos cúbicos há duas sub-redes cristalográficas distintas chamadas de tetraédrica (fig. 2.4a) e octaédrica (fig. 2.4b), por conta de terem quatro e seis íons de oxigênio cercado o íon magnético, respectivamente.

Figura 2.4: (a) Sub-rede tetraédrica A e (b) sub-rede octaédrica B. As esferas vermelhas representam os íons de oxigênio e as marrons os íons magnéticos, podendo ser iguais ou não. (c) As três interações de supertroca entre as sub-redes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para entender melhor como essas sub-redes distintas interagem e um material ferrimagnético exibe magnetização espontânea resultante, em 1948 Louis Néel em posse do conceito de campo molecular (ou campo médio) propôs uma teoria que possibilitou tal compreensão [35]. Nessa teoria, Néel considerou uma rede ferrimagnética composta por duas sub-redes A e B com íons idênticos, mas divididos de forma desigual entre elas. Dessa maneira, há três interações entre os íons magnéticos presentes em cada sub-rede que ocorrem de maneira indireta entre eles (fig. 2.4c), tal interação é chamada de supertroca (seção 2.3.3). Portanto, os campos moleculares entre eles devido a essas interações são [31]:

$$H_{AA} = \lambda_{AA}\gamma\sigma_A, \quad H_{AB} = \lambda_{AB}\nu\sigma_B, \quad H_{BA} = \lambda_{BA}\gamma\sigma_A \text{ e } H_{BB} = \lambda_{BB}\nu\sigma_B \quad (2.11)$$

onde λ é a constante de campo molecular, γ é a fração de íons localizados no sítio A, $\nu = 1 - \gamma$ é a fração localizada no sítio B, σ_A é a magnetização da sub-rede A e H_{AB} é

o campo médio atuando em A devido as sub-redes vizinhas B. De modo semelhante os outros H_s e σ_s tem o mesmo significado. A partir das equações 2.11, os campos médios resultantes que atuam sobre a sub-redes A e B são, respectivamente:

$$\begin{aligned} H_A &= H_{AA} - H_{AB} = \lambda_{AB}(\alpha\gamma\sigma_A - \nu\sigma_B) \\ H_B &= H_{BB} - H_{BA} = \lambda_{AB}(\beta\nu\sigma_B - \gamma\sigma_A) \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde $\alpha = \lambda_{AA}/\lambda_{AB}$, $\beta = \lambda_{BB}/\lambda_{AB}$ e o sinal negativo corresponde a hipótese de a interação entre A e B ser antiparalela, enquanto interações de íons de mesma sub-rede são paralelas e o é sinal positivo.

Abaixo da temperatura crítica, a magnetização espontânea de cada sub-rede pode ser descrita através da função mecânico quântica de Brillouin (eq. 2.6). Portanto, as magnetizações de saturação das sub-redes A e B a uma temperatura $T < T_c$ são, respectivamente:

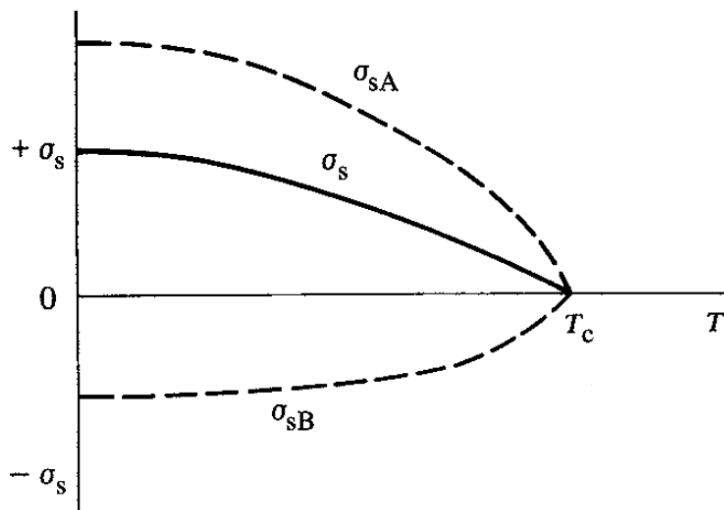
$$\begin{aligned} \sigma_{sA} &= \sigma_{0A} B_S \left(\frac{g\mu_B S H_A}{k_B T} \right) = \sigma_{0A} B_S \left[\frac{g\mu_B S \lambda_{AB} (\alpha\gamma\sigma_A - \nu\sigma_B)}{k_B T} \right] \\ \sigma_{sB} &= \sigma_{0B} B_S \left(\frac{g\mu_B S H_B}{k_B T} \right) = \sigma_{0B} B_S \left[\frac{g\mu_B S \lambda_{AB} (\beta\nu\sigma_B - \gamma\sigma_A)}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde σ_0 é a magnetização de saturação em $T = 0$. Como essas duas magnetizações são opostas, a magnetização de saturação da rede é:

$$|\sigma_s| = |\sigma_{sA}| - |\sigma_{sB}| \quad (2.14)$$

As equações de σ_{sA} e σ_{sB} são fortemente autoconsistentes e portanto devem ser resolvidas simultaneamente. Por conta de não serem independentes, elas não podem ser resolvidas por um método gráfico e uma análise numérica é requisitada, feito isso, encontram-se o comportamento magnético dessas duas sub-redes em função da temperatura, e conseqüentemente a magnetização de saturação resultante σ_s . A figura 2.5 exhibe as soluções comuns para um ferrimagneto cúbico, onde as linhas pontilhadas são σ_{sA} e σ_{sB} e a sólida é σ_s . A partir dela, observa-se que devido o comportamento dos sítios serem diferentes, uma magnetização de saturação diferente de zero é observada, embora essas sub-redes sejam orientadas de forma oposto entre si. Isso demonstra que a teoria de campo médio de Néel consegue explicar com sucesso o ferrimagnetismo.

Figura 2.5: Magnetização espontânea das sub-redes A e B e magnetização de saturação resultante σ_s .



Fonte: Cullity & Graham (2009, p.187) [31].

2.3 Hexaferrita de Bário

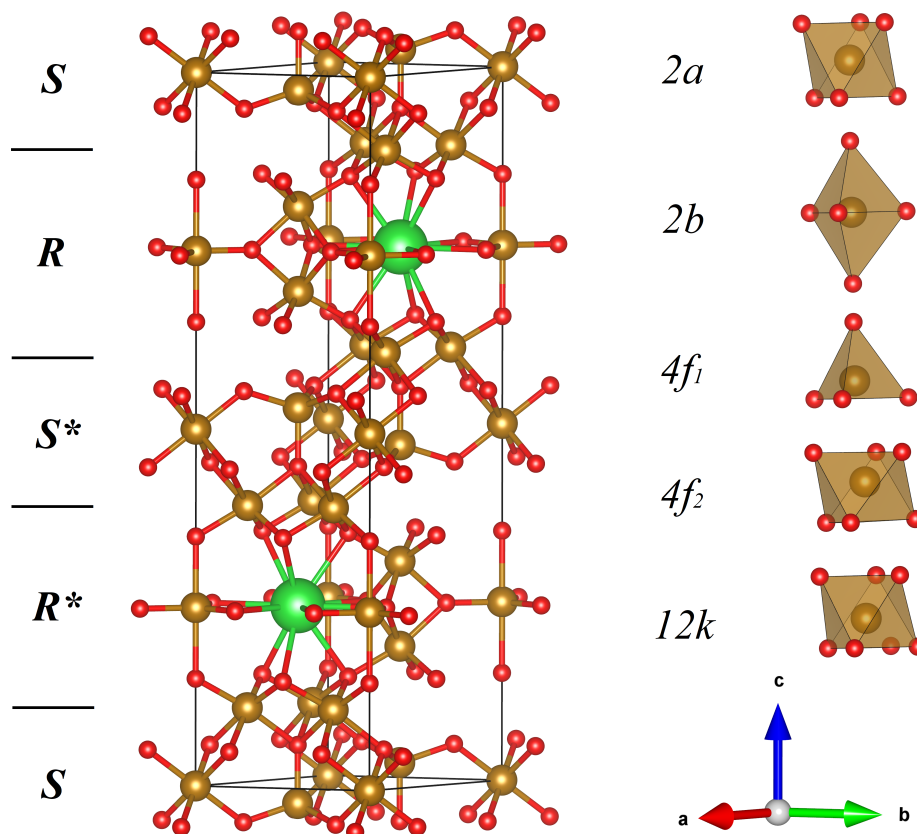
Neste trabalho, foi estudada a ferrita com estrutura hexagonal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Assim como as demais ferritas, a hexaferrita de bário do tipo-M é um composto ferrimagnético, ou seja, possui uma ordenação antiferromagnética, porém exibe magnetização espontânea. Ela constitui um importante interesse científico e tecnológico, uma vez que é amplamente utilizada em diversas aplicações modernas como ímãs permanentes e dispositivos de armazenamento. Isso se deve a sua grande anisotropia uniaxial, boa magnetização de saturação e alta coercitividade. As subseções precedentes são dedicadas a detalhar algumas das suas características, propriedades intrínsecas e mecanismo de interação entre as sub-redes. Na seção 2.4 a teoria de Néel para o caso de duas sub-redes é generalizada e apresentada em detalhes para o caso de N sub-redes, onde os momentos magnéticos de cada uma de suas sub-redes e da rede em função da temperatura são exibidos. Isso fornece a base necessária para entender como o comportamento magnético para BaM foi efetuado nos capítulos seguintes.

2.3.1 Estrutura Cristalina

A hexaferrita de bário com fórmula $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ exibe a mesma estrutura cristalina hexagonal que o mineral magnetoplumbita com composição $\text{Pb}(\text{Fe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_{19}$ e por conta disso, ela é dita ser do tipo-M ou simplesmente BaM [31]. Nessa composição, o íon de bário ocupa a posição do chumbo e os íons de ferro ocupam as mesmas posições dos

elementos entre parênteses. A célula unitária da BaM contém duas unidades de fórmula (64 átomos) e simetria do grupo espacial $P6_3/mmc$. Seus parâmetros de rede possuem valores típicos em torno de $a \approx 5,88 \text{ \AA}$, $c \approx 23,2 \text{ \AA}$ e razão $c/a \approx 3,95$, demonstrando que sua célula é muito longa na direção c [31]. Em termos de seus raios iônicos, os íons bivalentes Ba^{2+} e O^{2-} são grandes e quase do mesmo tamanho e são não magnéticos, enquanto os íons trivalentes Fe^{3+} são menores, magnéticos e se localizam nos interstícios dos outros dois íons. A figura 2.6 exibe sua célula unitária hexagonal com a configuração dos átomos da rede na escala de seus raios atômicos para melhor visualização.

Figura 2.6: Célula unitária da BaM, onde as esferas verdes, marrons e vermelhas, representam os átomos de bário, ferro e oxigênio, respectivamente. Também estão presentes os blocos S e R (lado esquerdo) e os cinco sítios cristalográficos (lado direito). No canto inferior direito são exibidos os eixos cristalográficos que indicam a orientação da célula.



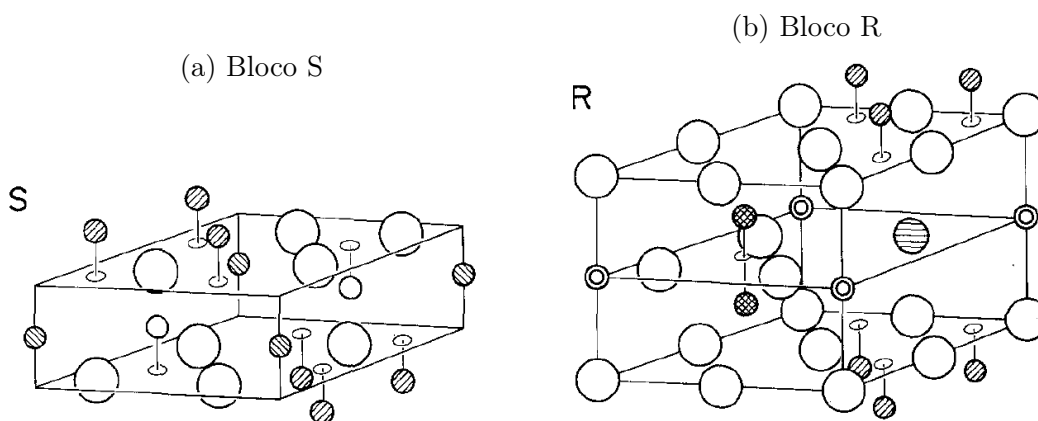
Fonte: Gerada pelo *software* Vesta utilizando o CIF da amostra pura deste trabalho.

A estrutura básica da sua célula unitária pode ser construída com o empilhamento de dez camadas de oxigênio sendo quatro íons O^{2-} por camada e duas camadas substituídas por um íon de bário. Dessa forma, a estrutura é representada por blocos conhecidos como S e R. O bloco S (Fe_6O_8) possui duas camadas de oxigênio em uma estrutura espinela (fig. 2.7a). Entre cada camada estão localizados três cátions Fe^{3+} , totalizando seis Fe^{3+} , sendo quatro deles cercados por seis ânions O^{2-} formando um sítio octaédrico e dois cercados

por quatro oxigênios gerando um sítio tetraédrico [2].

O bloco R ($\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$) apresenta uma estrutura hexagonal compacta e é formada por três camadas de oxigênio onde na camada do meio encontra-se o cátion Ba^{2+} (fig. 2.7b). Além disso, este bloco contém seis íons Fe^{3+} formando cinco sítios octaédricos e um sítio bipiramidal triangular formado por cinco ânions O^{2-} onde está localizado o bário. As camadas restantes formam os blocos S^* e R^* iguais aos S e R, exceto pelo fato de que são rotacionados em 180° em relação ao eixo-c. Ao sobrepor estes quatro blocos obtém-se o bloco resultante SRS^*R^* que representa completamente a estrutura cristalina da BaM (lado esquerdo da fig. 2.6). No total, a hexaferrita de bário possui cinco sítios cristalográficos distintos para o íon de ferro, sendo três octaédricos identificados pela notação de Wyckoff como 2a, 12k e $4f_2$, um tetraédrico $4f_1$ e um bipiramidal triangular 2b (lado direito da fig. 2.6).

Figura 2.7: Visão de perspectiva dos blocos (a) S e (b) R. As esferas brancas maiores são os ânions O^{2-} e as menores são os cátions Fe^{3+} . A maior esfera hachurada no bloco R é o cátion Ba^{2+} e as menores são os Fe^{3+} restantes.



Fonte: Kojima (1982, p. 321) [1].

2.3.2 Estrutura Magnética

A hexaferrita de bário tipo-M possui uma estrutura ferrimagnética e foi descrita pela primeira vez por Gorter [36] através da teoria de interação de supertroca (seção 2.3.3). Os spins associados aos íons Fe^{3+} estão orientados de forma paralela ou antiparalela em relação ao eixo-c hexagonal e estão localizados nos seus cinco diferentes tipos de sítios cristalográficos ou sub-redes.

Em termos estruturais, no bloco S, encontram-se quatro íons Fe^{3+} com *spin-up* em sítios octaédricos e dois com *spin-down* em sítios tetraédricos. No bloco R estão localizados três íons Fe^{3+} com *spin-up* e dois com *spin-down* em sítios octaédricos, além de um íon

Fe^{3+} com *spin-up* no sítio bipiramidal. Na tabela 2.1 todas as características citadas e a quantidade de íons pertencentes a cada sítio por unidade de fórmula (u.f.) foram sumarizadas.

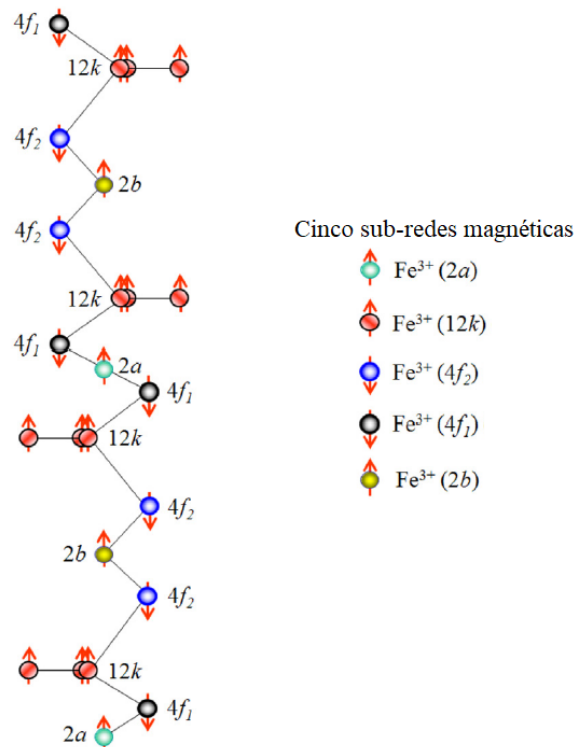
Tabela 2.1: Características magnéticas relativas aos íons Fe^{3+} da hexaferrita de bário.

Sítios (notação de Wyckoff)	Tipos	Blocos	Íons por u.f	Direção dos Spins
a	Octaédrico	S	1	↑
b	Bipiramidal	R	1	↑
k	Octaédrico	R-S	6	↑
f_1	Tetraédrico	S	2	↓
f_2	Octaédrico	R	2	↓

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma representação da configuração dos spins que formam a estrutura magnética da BaM, assim como algumas das interações entre sub-redes (linhas entre os íons) em uma célula unitária e semelhantes ao exibido por Gorter, são mostrados na figura 2.8.

Figura 2.8: Disposição dos spins na estrutura magnética e esquema das interações de supertroca entre as sub-redes (linhas sólidas).



Fonte: Park. *et. al.* (2013, p. 355-2) [37].

O momento magnético total da $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ por célula unitária em uma dada temperatura T pode ser expressada da seguinte maneira:

$$m(T) = 12\sigma_k(T) - 4\sigma_{f_1}(T) - 4\sigma_{f_2}(T) + 2\sigma_a(T) + 2\sigma_b(T) \quad (2.15)$$

onde σ_i representa o momento magnético do íon de ferro na i -ésima sub-rede. Em $T = 0$ K os íons Fe^{3+} têm aproximadamente momento angular orbital $L = 0$ e de spin $S = 5/2$ [31]. Portanto, cada um deles possui um momento magnético intrínseco de $5 \mu_B$ e a BaM segundo a eq. 2.15, tem um momento magnético total de:

$$m(T = 0 \text{ K}) = (12 - 4 - 4 + 2 + 2) \times 5 = 40 \mu_B \quad (2.16)$$

Após converter o momento magnético total na magnetização, é verificado que a hexaferrita de bário possui uma saturação máxima de $M_s \approx 100$ emu/g em $T = 0$ K.

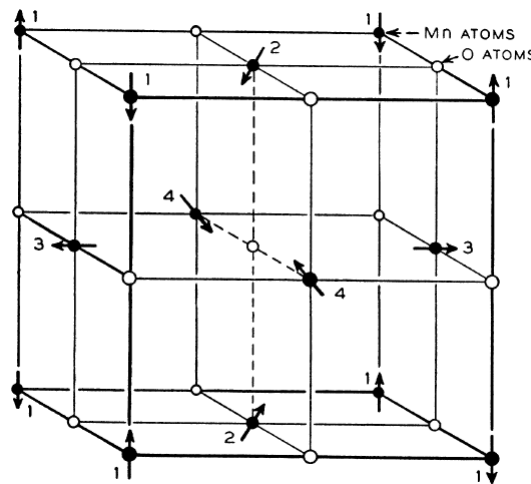
2.3.3 Interação de Supertroca

A natureza magnética da hexaferrita de bário é entendida através de um mecanismo de interação indireta conhecido como supertroca. Esse mecanismo é usado para explicar a origem da ordenação dos spins em diversos isolantes magnéticos baseados em óxidos antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

A teoria da interação de supertroca foi proposta por Anderson em 1950 para explicar como íons magnéticos, em cristais antiferromagnéticos, formam fortes interações mesmo estando separados por distâncias relativamente grandes ($\sim 4 \text{ \AA}$) [38]. Em um padrão de difração de nêutrons da época, foi exibido a configuração dos spins do MnO , que possui a mesma estrutura cristalina do NaCl . Neste padrão, observou-se que os spins de 12 íons Mn^{2+} que eram vizinhos próximos de um dado outro spin de Mn^{2+} não estavam diretamente correlacionados, ao invés disso, estavam separados pelos íons diamagnéticos O^{2-} (fig. 2.9). Anderson propôs então que os fortes acoplamentos entre os íons magnéticos Mn^{2+} não poderiam ser advindos de uma interação direta entre eles, mas sim, intermediados pelo íons O^{2-} através de uma interação indireta que ele chamou de supertroca.

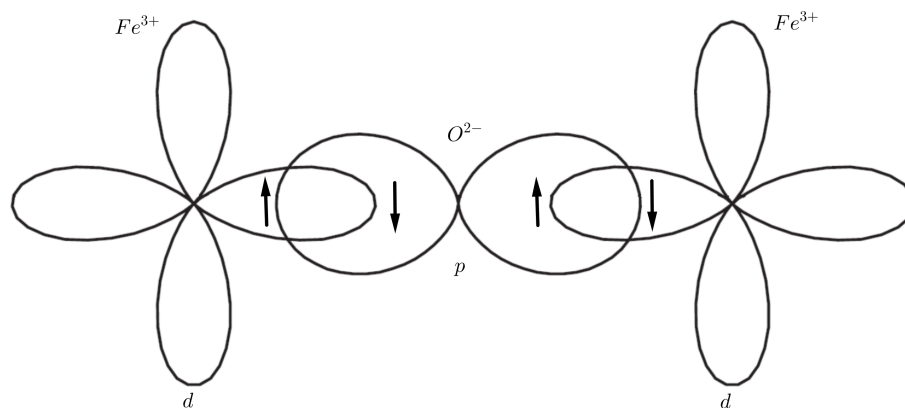
A interação de supertroca envolve o conhecimento da função de onda de um cristal como um todo, cuja obtenção é extremamente difícil. Para contornar este problema, um modelo de *cluster* simplificado pode ser usado para entender como íons diamagnéticos mediam as interações entre dois íons magnéticos através das sobreposições entre os orbitais d (íons magnéticos) e orbitais p (íons não magnéticos) (fig. 2.10). Esta mesma simplificação foi idealizada por Anderson para o caso $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Mg}^{2+}$.

Figura 2.9: Estrutura MnO, onde os números representam 4 distintas interações antiferromagnéticas, sendo a de número 1 considerada uma interação antiferromagnética perfeita.



Fonte: Anderson (1950, p. 350) [38].

Figura 2.10: Representação esquemática da interação de supertroca entre dois íons Fe^{3+} intermediada por um íon O^{2-} . Esta é a mesma que ocorre na hexaferrita de bário.



Fonte: Adaptado de Reis (2013, p. 136) [39].

Nesse modelo, Anderson utilizou autofunções ligantes baseadas nas fortes sobreposições das funções de onda dos ânions com as funções de onda dos cátions, ocorrendo assim transições eletrônicas entre elas. Como os orbitais $3d$ dos íons de ferro estão parcialmente cheios, são os dois elétrons do orbital $2p$ do íon de oxigênio (completamente preenchido) que interagem com os elétrons dos íons Fe^{3+} por meio do processo de “salto”. Sendo o spin do O^{2-} orientado antiparalelamente com o spin do Fe^{3+} para que o princípio de exclusão de Pauli seja obedecido. Além disso, há também a interação de Coulomb entre os elétrons p e d . Considerando estes dois efeitos e a teoria de perturbação, onde o efeito quântico de salto é tratado como uma pequena perturbação, é possível mostrar que a interação de supertroca entre os dois spins tem a mesma forma que a interação de troca direta de Heisenberg [40]. Portanto, a energia de interação entre dois íons de ferro segundo o modelo de *cluster* pode ser representada pelo seguinte hamiltoniano de Heisenberg efetivo:

$$\mathcal{H}_{ST} = -J_{12}^{ST} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \text{com} \quad J_{12}^{ST} = -2t^2/U \quad (2.17)$$

onde \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 representam os operadores de spin dos íons Fe^{3+} , J_{12}^{ST} é chamada de integral de supertroca entre eles, t é conhecida como a integral de salto e U é a energia coulombiana entre os elétrons p e d .

Realizando uma soma sobre todos os spins interagentes da equação 2.17 e considerando-os dentro de um aspecto semiclássico, a hamiltoniana que descreve um dado arranjo de spins pode ser expressada como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \cos \phi_{ij} \quad (2.18)$$

onde J_{ij} representa a interação de supertroca entre um spin S_i com um spin S_j , ϕ_{ij} é o ângulo entre eles e o termo $\langle i, j \rangle$ indica que a soma é realizada entre íons primeiros vizinhos.

Através da equação 2.18 e do modelo de *cluster*, dois aspectos importantes sobre as interações de supertroca são observados: 1°) A interação J_{ij} depende da distância relativa entre os íons, ou seja, quanto maior a distância mais fracas elas são (fig. 2.10). Por isso J_{ij} é considerado como um termo de curto alcance e as interações entre primeiros vizinhos são mais fortes. 2°) A energia de supertroca depende do ângulo entre os dois spins vizinhos. Portanto, esperasse que ela possua valor máximo quando $\phi_{ij} = 180^\circ$, uma vez que J_{ij} é sempre negativo para ordenação uma antiferromagnética. Para uma ordenação ferromagnética, a energia máxima é alcançada quando $\phi_{ij} = 0^\circ$, pois J_{ij} é positivo.

A força dessas interações além da distância, depende também dos ângulos de ligação entre os cátions e o ânion. Pela figura 2.10 o orbital p , em uma orientação horizontal, hibridiza-se com os orbitais d em um ângulo de 180° , o que permite a forte sobreposição observada e favorece o salto de elétrons. Contudo, o orbital p também pode se orientar na vertical, mantendo-se a orientação dos orbitais d . Neste caso, o ângulo entre eles é 90° e não ocorre sobreposição o que conseqüentemente dificulta o salto de elétrons também. Essas ideias foram sumarizadas pelas regras de Goodenough-Kanamori [39] da seguinte maneira :

$180^\circ \implies$ sobreposição máxima \implies salto \implies antiferromagnetismo,

$90^\circ \implies$ sobreposição mínima \implies sem salto \implies ferromagnetismo.

A hexaferrita de bário possui uma complexa estrutura que envolve ordenação ferromagnética e antiferromagnética, sendo esta última a mais predominante. A orientação

de cada momento magnético na BaM é um resultado das interações de supertroca que são expressadas pela equação 2.18.

2.3.4 Anisotropia Magnetocristalina

As propriedades de um material real geralmente não são isotrópicas, ou seja, dependem da direção em que são medidas. Esta característica é conhecida como anisotropia e é isso que os torna interessantes tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. No caso de cristais ferrimagnéticos, a magnetização de saturação e principalmente a forma da curva $M-H$ dependem fortemente deste efeito que é intrínseco ao material.

A consequência natural dessa anisotropia em cristais magnéticos é a existência de uma direção preferencial em que é mais fácil magnetizar uma amostra do que em outras, conhecida como direção de fácil magnetização (ou eixo fácil), enquanto as outras direções são ditas direções de difícil magnetização (eixo difícil). No eixo fácil, se o vetor magnetização e o vetor do eixo cristalográfico estão alinhados a energia é mínima. Contudo, se estes dois vetores não estiverem alinhados, essa energia é maior e depende do ângulo relativo entre eles. Tal energia recebe o nome de energia de anisotropia magnetocristalina, pois relaciona a estrutura cristalina com a estrutura magnética.

Em cristais hexagonais a energia de anisotropia magnetocristalina total é expressada da seguinte maneira [1, 31, 41]:

$$E_K = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (2.19)$$

onde K_0 é a energia para a magnetização na direção fácil e geralmente é ignorada por não depender do ângulo. K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia cuja magnitude mede a “força” anisotrópica no cristal, ou seja, é uma medida da dificuldade de mover a magnetização da direção fácil; e θ é o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo cristalográfico. Para a hexaferrita de bário que possui uma forte anisotropia em uma direção, K_0 e K_2 são muito pequenos quando comparados a K_1 e essa energia é expressada na forma [42]:

$$E_K \approx K_1 \sin^2 \theta \quad (2.20)$$

Na BaM os spins estão alinhados paralelamente ou antiparalelamente na direção [001] e portanto, o único eixo de fácil magnetização é o eixo-c e os demais eixos basais são igualmente eixos difíceis. Dessa maneira, como todos os momentos magnéticos apontam ou pra cima ou pra baixo, a BaM é um cristal magnético uniaxial. Por isso, é mais fácil magnetizar uma hexaferrita de bário aplicando um campo externo nessa direção.

A anisotropia magnetocristalina se origina principalmente do acoplamento spin-

órbita devido a assimetria da superposição dos orbitais eletrônicos de átomos vizinhos, fazendo com que tais órbitas não sejam esféricas, mas sim elipsoides [31]. É esse tipo de interação que também contribui para que os spins adquiriram certas direções preferenciais dentro dos cristais. Quando um campo magnético externo tenta reorientar os spins de um conjunto de elétrons em um certo domínio para outro longe do eixo fácil de magnetização, as órbitas desses elétrons se opõe a essa tentativa de rotação. A energia necessária para reorientar esse sistema de spins e sobrepor o acoplamento spin-órbita é a energia de anisotropia magnetocristalina.

A forma do laço de histerese da BaM é largo, o que a torna um material classificado como magneticamente duro, pois apresenta um alto campo coercitivo. Isso é um resultado do grande valor da constante de anisotropia dessa hexaferrita $K_1 \approx 33 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [31]. Por isso, a hexaferrita de bário é dita ter uma forte anisotropia uniaxial cristalina. Além disso, K diminui rapidamente seu valor conforme a temperatura se aproxima da temperatura crítica e conseqüentemente a largura do laço de histerese também.

Xu *et al.* [43], baseando-se na teoria de íon único calcularam os valores da primeira constante de anisotropia magnetocristalina K_1 em um íon Fe^{3+} para cada sítio e mostraram que: 1°) Os íons Fe^{3+} do sítio cristalino 2b são o mais importantes para a anisotropia da hexaferrita de bário, porém os outros não podem ser negligenciados; 2°) Os íons Fe^{3+} do sítio 12k contribuem negativamente para a anisotropia. Os valores de K_1 estão sumarizados na tabela 2.2. Através dessa tabela observa-se que a ordem de importância dos sítios para a anisotropia da BaM é: $2b > 4f_2 > 2a > 4f_1 > 12k$.

Tabela 2.2: Constante de anisotropia de íon único Fe^{3+} para cada sítio da BaM.

Sítio	2a	2b	12k	4f ₁	4f ₂
$K_1 \text{ (cm}^{-1}\text{/íon)}$	0,23	1,40	-0,18	0,18	0,51

Fonte: Xu *et al.* (1990, p. 689) [43].

2.3.5 Anisotropia Magnética de Forma

Além da anisotropia magnetocristalina, outra importante anisotropia que tem efeitos sobre as propriedades magnéticas da BaM é a de forma. A anisotropia de forma refere-se a facilidade com que um material pode ser magnetizado dependendo de sua forma, no caso de um policristal por exemplo, seria a forma que o agregado policristalino adquire. Se a partícula possui um aspecto mais esférico, um campo externo irá magnetizá-la da mesma maneira em qualquer direção que for aplicado. Contudo, conforme ela se afasta dessa forma esférica é mais fácil magnetizá-la ao longo do maior eixo ao invés do menor. Isto ocorre devido ao campo desmagnetizante ser maior na direção do menor eixo [31].

A energia associada a essa anisotropia é a magnetoestática E_m cuja origem está na minimização da energia do sistema devido a origem desse campo desmagnetizante através da criação de domínios. Essa energia está relacionada com o campo desmagnetizante da seguinte forma:

$$E_m = \frac{1}{2}H_d M_s = \frac{1}{2}N_d M_s^2 \quad (2.21)$$

onde H_d é campo desmagnetizante e N_d é o fator desmagnetizante. Supondo que a forma do agregado policristalino é de um elipsoide de revolução onde a é o seu menor eixo e c o seu maior e que o vetor magnetização não esteja paralelo a nenhuma deles, mas que faz um ângulo θ com c , E_m se torna [31]:

$$E_m = \frac{1}{2}[N_c(M_s \cos \theta)^2 + N_a(M_s \sin \theta)^2] = \frac{1}{2}M_s^2 N_c + \frac{1}{2}(N_a - N_c)M_s^2 \sin^2 \theta \quad (2.22)$$

Mediante a essa última equação é possível observar uma semelhança com a expressão da energia de anisotropia magnetocristalina, o primeiro termo mostra que o maior eixo do elipsoide atua da mesma maneira que o eixo-fácil na energia magnetocristalina e no segundo apresenta um termo dependente do ângulo cuja constante de anisotropia de forma é dado por $K_s = 1/2(N_a - N_c)M_s^2$. Portanto, o efeito dessa anisotropia pode ser observado através de M_s e de um quantidade chamada de fator desmagnetizante N_d .

2.4 Teoria de Campo Médio

A teoria de campo médio (TCM) de Néel para o ferrimagnetismo com duas sub-redes não equivalentes de íons magnéticos iguais, pode ser generalizada para uma rede com múltiplas sub-redes distintas. Em um ferrimagneto com N multirredes distintas e estrutura magnética colinear, o campo magnético resultante que atua sobre um íon localizado em uma i -ésima sub-rede é dada por:

$$H_i(T) = H_{ext} + H_m = H_{ext} + \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} m_j(T) \quad (2.23)$$

onde H_{ext} e H_m são respectivamente, o campo magnético externo e médio, N é o número total de sub-redes, m_j é o momento magnético da j -ésima sub-rede, T é a temperatura e λ_{ij} é a constante de campo médio entre a i -ésima e a j -ésima sub-rede. O momento magnético m_j pode ser definida como:

$$m_j = n_j g \mu_B S_j \quad (2.24)$$

onde n_j é o número de íons que pertencem a j -ésima sub-rede em uma célula unitária, g é o fator de Landé, μ_B é o número de magnétons de Bohr e S_j é o spin da j -ésima sub-rede. Substituindo a equação 2.24 na equação 2.23, obtém-se:

$$H_i(T) = H_{ext} + \sum_{j=1}^N \lambda_{ij} n_j g \mu_B S_j \quad (2.25)$$

A constante de campo médio está relacionada com o termo de supertroca J_{ij} . Tal relação pode ser encontrada através do hamiltoniano de Heisenberg que descreve a interação de troca entres spins vizinhos em um sistema com N sub-redes, cuja equação pode ser dada por:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N n_i z_{ij} 2J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.26)$$

onde \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j são os operadores de spin, z_{ij} é a quantidade de j -ésimas sub-redes que são vizinhas da i -ésima sub-rede e J_{ij} é o termo de supertroca entre elas. No caso de uma estrutura magnética colinear o produto $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j$ pode ser escrito como $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = S_i S_j \epsilon_i \epsilon_j$, onde ϵ_i e ϵ_j podem assumir valor $+1$ se o spin é *up* ou -1 se o spin é *down*. Dessa maneira a hamiltoniana se torna:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N n_i z_{ij} 2J_{ij} S_i S_j \epsilon_i \epsilon_j \quad (2.27)$$

$$\mathcal{H} = -g\mu_B \sum_{i=1}^N n_i S_i \left(\sum_{i \neq j=1}^N \frac{2z_{ij} J_{ij} S_j \epsilon_{ij}}{g\mu_B} \right) \implies \mathcal{H}_i = \mu_S^i \cdot H_{st} \quad (2.28)$$

onde $\epsilon_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j$ leva em consideração a orientação mútua entre os spins, o termo fora dos parênteses μ_S^i é o momento magnético total associado ao spin da i -ésima sub-rede e o termo entre parênteses é o campo de supertroca H_{st} atuando sobre a i -ésima sub-rede. Portanto, na presença de um campo magnético externo o campo resultante atuando sobre essa i -ésima sub-rede é:

$$H_i = H_{ext} + \sum_{j=1}^N \frac{2z_{ij} J_{ij} S_j}{g\mu_B} \quad (2.29)$$

Igualando a equação 2.25 com a equação 2.29 obtém-se que:

$$\lambda_{ij} n_j g \mu_B = \frac{2z_{ij} J_{ij} \epsilon_{ij}}{g \mu_B} \quad (2.30)$$

$$\lambda_{ij} = \frac{2z_{ij} \epsilon_{ij} J_{ij}}{n_j g^2 \mu_B^2} \quad (2.31)$$

E assim a equação 2.23 se torna:

$$H_i(T) = H_{ext} + \sum_{j=1}^N \frac{2z_{ij} \epsilon_{ij} J_{ij}}{n_j g^2 \mu_B^2} M_j(T) \quad (2.32)$$

A equação de estado termodinâmico que descreve o momento magnético da i -ésima sub-rede em função da temperatura e abaixo de T_c é dada por:

$$m_i(T) = n_i g \mu_B J B_J(x), \quad x = \frac{g \mu_B J}{k_B T} H_i(T) \quad (2.33)$$

onde J_i é o momento angular total do íon magnético, $B_J(x)$ a função de Brillouin para o número quântico J (eq. 2.6) e k_B é a constante de Boltzmann. Se $T \rightarrow 0$ então $x \rightarrow \infty$ e a função $B_J(x) = 1$ e m_i é o momento magnético da i -ésima sub-rede em $T = 0$ K:

$$m_i(0) = n_i g \mu_B J \quad (2.34)$$

Substituindo a equação 2.34 acima na equação 2.33 tem-se:

$$m_i = \frac{m_i(T)}{m_i(0)} = B_J \left[\frac{g \mu_B J}{k_B T} H_i(T) \right] \quad (2.35)$$

onde m_i é o momento magnético reduzido da i -ésima sub-rede. Substituindo agora a equação 2.32 na ausência de campo magnético externo na equação 2.35, o momento magnético reduzido é reescrita como:

$$m_i = B_J \left(\frac{g \mu_B J}{k_B T} \sum_{j=1}^N \frac{2z_{ij} \epsilon_{ij} J_{ij}}{n_j g^2 \mu_B^2} n_j g \mu_B J m_j \right) \quad (2.36)$$

$$m_i = B_J \left(\frac{2J^2}{k_B T} \sum_{j=1}^N z_{ij} \epsilon_{ij} J_{ij} m_j \right) \quad (2.37)$$

Por fim, o momento magnético total por célula unitária resultante da contribuição de cada sub-rede é dado por:

$$m(T) = g\mu_B J \sum_{i=1}^N \epsilon_i n_i m_i \quad (2.38)$$

2.5 Técnicas de Caracterização

2.5.1 Difractometria de Raios-x

As propriedades estruturais presentes neste trabalho, foram estudadas a partir de padrões de DRX obtidos por difratometria de raios-x. O princípio físico básico por trás desta técnica, consiste em emitir feixes de raios-x sobre uma amostra cristalina que são difratados através dos átomos constituintes. Os feixes difratados podem interferir construtivamente ou destrutivamente. Se os átomos ou íons são considerados estarem dispostos em planos paralelos e separados por uma distância d , a diferença de caminho entre dois feixes refletidos de forma especular por estes planos (fig. 2.11a) é dada pela condição de Bragg [44]:

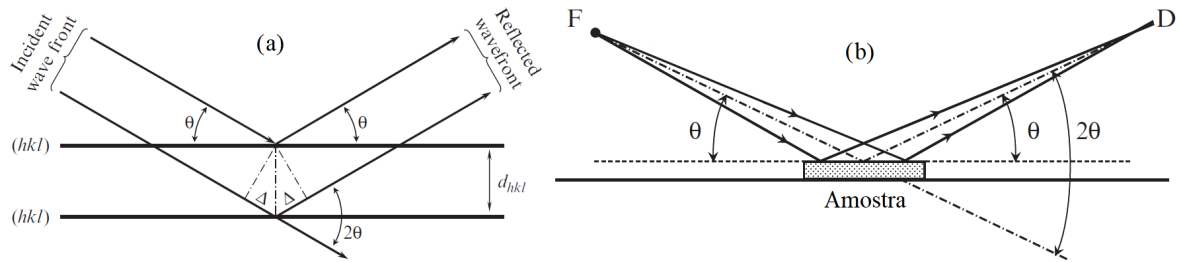
$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.39)$$

onde n é a ordem da reflexão correspondente, λ é o comprimento do feixe, d_{hkl} é distância interplanar entre planos com índice de Miller hkl e θ_{hkl} é o ângulo de incidência, mais conhecido como ângulo de Bragg.

Se essa condição é obedecida, então ocorre interferência construtiva e um pico de intensidade de radiação espalhada pode ser detectado em um anteparo, por exemplo. Cada elemento ou composto possui uma sequência única de picos para cada possível ângulo de Bragg, formando assim, um padrão de difração. Através dele, é possível conhecer o tipo de estrutura cristalina, as fases presentes, parâmetros da rede, posições atômicas e muitas outras informações estruturais.

Um dos equipamentos mais utilizados para obter um padrão de DRX é o difratômetro com geometria de foco Bragg-Brentano, pois permite alta resolução e alta intensidade difratada. Isto é alcançado devido seu ângulo de detecção ser 2θ . Um esquema do funcionamento desse tipo de difratômetro é exibido na fig. 2.11b, nela observa-se que a amostra é posicionada de modo que a fonte F de raios-x monocromática se move formando um ângulo θ com sua superfície. No entanto, o detector D se move de 2θ e os picos de intensidade são registrados em função desse ângulo. O difratômetro utilizado nesse estudo para obter os padrões de DRX possui essa geometria de foco e radiação monocromática Cu- K_α com $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

Figura 2.11: (a) Geometria da lei de Bragg. (b) Geometria de foco Bragg-Brentano.



Fonte: Adaptado de Pecharsky & Zavalij (2009, (a) p. 143 e (b) p. 281) [44].

2.5.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante

As propriedades magnéticas exibidas neste trabalho foram analisadas através das curvas de magnetização $M-H$. Para obtê-las, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante (MAV) cujo princípio físico de medição se baseia na lei de indução de Faraday modificada conforme a geometria do aparato experimental. Este equipamento foi desenvolvido por S. Foner em 1955 [45] e é amplamente utilizado em laboratórios do mundo todo para se obter diversas propriedades magnéticas. Isto se deve principalmente por seu custo-benefício, precisão e sensibilidade de medição que é da ordem de 10^{-5} emu (ou 10^{-8} Am²).

No MAV, a amostra é fixada na extremidade de uma haste não magnética e então recebe uma vibração transmitida a partir de um vibrador localizado na outra extremidade da haste. Um campo magnético uniforme gerado por um eletroímã também atua sobre a amostra onde próximo a ela existe um arranjo de bobinas detectoras. A combinação disso gera uma variação no seu fluxo magnético e conseqüentemente uma *fem* induzida é produzida nas bobinas detectoras. O pequeno sinal gerado é amplificado utilizando um amplificador *lock in* que é sensível apenas na frequência de vibração. Por isso, é necessário que haja um sinal de referência nesta mesma frequência através de algum sensor (ótico, magnético ou capacitivo) acoplado ao sistema de acionamento. A expressão dessa voltagem induzida é dada por [46]:

$$\varepsilon = mGA2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (2.40)$$

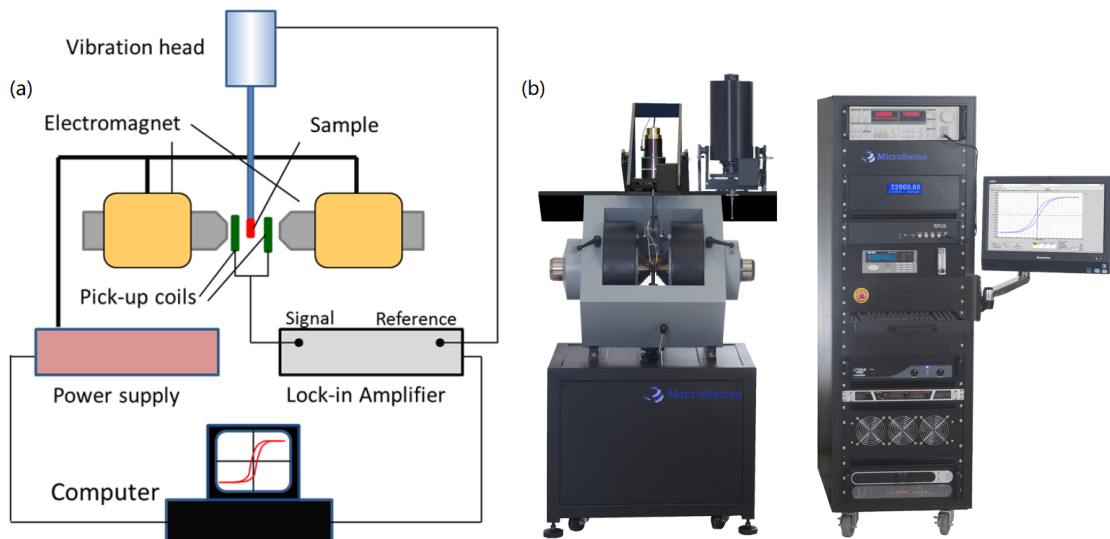
onde m é o momento magnético da amostra, G é uma função da geometria das bobinas detectoras, A e f são, respectivamente, a amplitude e frequência de vibração sinusoidal. O fator G depende do arranjo das bobinas utilizado para a detecção e deve ser escolhido de maneira que maximize a *fem* induzida além de ser pouco sensível à posição da amostra. Todos eles são formados em pares equilibrados que cancelam qualquer sinal ruído advindo

de uma possível variação no campo aplicado.

Pela equação 2.40 observa-se que o MAV mede o momento magnético pelo o campo magnético aplicado. Assim, para obter $M \times H$ os dados são computados e divididos pela massa da amostra m_a , chegando na magnetização $M = m/m_a$, onde m_a é dado em gramas. Essa forma da magnetização é chamada de magnetização específica, porém por conveniência ela será dita apenas como magnetização.

A representação esquemática de um MAV conforme descrito em parágrafos anteriores é exibida na fig. 2.12a. O MAV utilizado neste trabalho é similar ao que é mostrado na fig. 2.12b. Este magnetômetro possui um cabeçote vibrante com frequência de 75 Hz, uma haste de 1 metro, um porta-amostra fixado na extremidade da haste e campo magnético uniforme de ± 25 kOe.

Figura 2.12: Magnetômetro de Amostra Vibrante. (a) Esquema de um MAV e (b) MAV modelo EZ7.



Fonte: (a) Dominguez-Lopez *et al.* (2018, p. 034707-2) [47], (b) MicroSense [48].

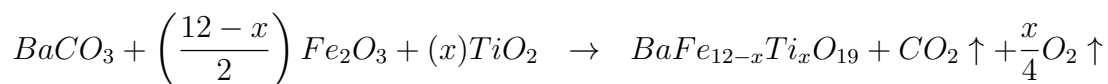
Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo serão discutidos os métodos utilizados para sintetizar e caracterizar as propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de bário pura e para cada uma das concentrações de dopagem de titânio. Na última seção estão os detalhes da TCM aplicada a BaM pura e com a adição de baixa concentração de dopante, além do método de obtenção do comportamento magnético de suas sub-redes e da rede em função da temperatura.

3.1 Síntese por Reação de Estado Sólido

As amostras policristalinas $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $x \leq 1,3$ utilizadas neste trabalho, foram preparadas pelo método de reação de estado sólido a partir do carbonato de bário ($BaCO_3$), óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2) com pureza superior a 98%. Primeiramente, o carbonato e óxidos foram misturados segundo a razão estequiométrica dada pela fórmula química acima e moídos em seguida em um moinho de bolas por 8h. Após isso, foram calcinados com temperatura de $1000^\circ C$ durante 8h. O pó calcinado foi moído com etanol no moinho por 4h e posteriormente foi seco durante 24h. A formação das amostras $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ pode ser entendido a partir da seguinte equação de reação [27]:



3.2 Caracterização de Propriedades Estruturais

3.2.1 Método de Refinamento Rietveld

Diante das existentes dificuldades na obtenção de monocristais, o estudo de propriedades estruturais (cristalina e magnética) através deles torna-se algo restrito e dificultoso. Para contornar este problema, Hugo M. Rietveld em 1967 [49] e 1969 [50] publica um método de refinamento estrutural baseado nos perfis dos picos de intensidade de pós de uma amostra policristalina. Apesar de inicialmente ter sido utilizado para análise estrutural de padrões de perfil por difração de nêutrons, esse método foi mais tarde ampliado para

difração de raios-x. Duas principais características nesse método são evidenciadas: A análise estrutural pode ser realizada partir de amostras em pó e o refinamento de todos os picos de intensidade é feito simultaneamente.

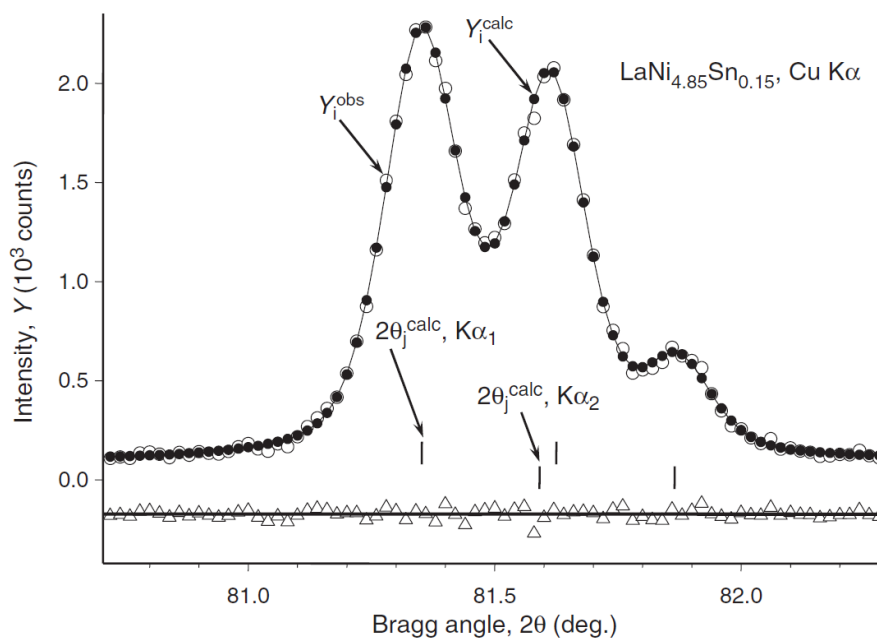
O método de Rietveld consiste em ajustar um padrão de difração calculado à um padrão de difração observado. Este padrão calculado vai sendo refinado até que a diferença entre os perfis de intensidade teóricos e observados seja a mínima possível. Para isso, Rietveld utilizou o método de ajuste de mínimos quadrados não linear cuja a função a ser minimizada é o resíduo:

$$R_i = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (3.1)$$

onde $w_i = 1/Y_i^{obs}$ e constitui um peso estatístico, Y_i^{obs} é a intensidade observada na i -ésima posição, Y_i^{calc} é a intensidade calculada na i -ésima posição e n é numero total de pontos dos dados.

Na figura 3.1 há um exemplo de um padrão de difração de raios-x do composto $\text{LaNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ em um certo intervalo de ângulos de Bragg, juntamente com o refinamento de Rietveld. Através dela é possível observar o perfil de intensidade observado Y_i^{obs} (círculos vazios) e calculado Y_i^{calc} (círculos cheios + linhas sólidas). A diferença $Y_i^{obs} - Y_i^{calc} = 0$ é

Figura 3.1: Picos de intensidade de um padrão de difração em pó. A intensidade observada está representada por pontos vazios, ao passo que a calculada por pontos cheios mais as linhas.



Fonte: Pecharsky & Zavalij (2009, p. 525) [44].

representada pela linha sólida grossa desenhada sobre os triângulos vazios que representam a diferença entre os pontos de intensidades observadas e calculadas. As barras verticais correspondem as posições de Bragg calculadas $2\theta_j^{calc}$ para as componentes $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Portanto, um bom padrão de difração calculado é obtido quando ele se assemelha ao padrão observado e a diferença entre eles estejam próximos de zero (excelente ajuste). Além disso, a distância entre um ponto de dado ao seguinte recebe o nome de passo $\Delta 2\theta$.

O perfil de pico para cada posição de Bragg usada para obter o padrão de difração teórico, pode ser descrita através de um conjunto discreto de perfis de intensidade calculados Y_i^{calc} na i -ésima posição $2\theta_i$. Esse perfil leva em conta tanto a estrutura cristalina da amostra como um todo quanto os efeitos do instrumento utilizado para medição dos dados de raios-x. A forma desse pico de intensidade é calculada levando em conta as contribuições de reflexões de Bragg vizinhas mais o fundo através da seguinte equação [51]:

$$Y_i^{calc} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\mathbf{h}} L_{\phi, \mathbf{h}} |F_{\phi, \mathbf{h}}|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi, \mathbf{h}}) P_{\phi, \mathbf{h}} A_{\phi, \mathbf{h}} + Y_{bi} \quad (3.2)$$

onde ϕ é a fase, \mathbf{h} refere-se aos índices de Miller hkl para uma dada reflexão de Bragg, S é o fator de escala, L é o fator de Lorentz, polarização e multiplicidade, F é o fator de estrutura, $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi, \mathbf{h}})$ é a função de perfil que descreve as reflexões de Bragg, $2\theta_i$ é a i -ésima posição do padrão de difração e $2\theta_{\phi, \mathbf{h}}$ é a posição central do pico de Bragg \mathbf{h} da fase ϕ , P é a função de orientação preferencial, A é a função de assimetria e Y_{bi} é a intensidade do fundo no i -ésimo passo $2\theta_i$.

Todos os parâmetros citados acima podem ser refinados através de algum *software* que contenha o método de Rietveld. Os cálculos de refinamento utilizados neste trabalho foram feitos através do programa *FullProf Suite*. Os aspectos e detalhes matemáticos de cada um destes parâmetros a partir daqui será feito baseado nas equação implementadas nesse *software* [51].

Fator de Escala S_{ϕ}

Este parâmetro é um múltiplo necessário para normalizar as intensidades observadas experimentalmente com as intensidades absolutas calculadas [44]. Este valor é constante para cada fase e é aplicado para todo o padrão. Portanto, o fator de escala atua como um importante parâmetro na análise quantitativa de fase para amostras com múltiplas fases. Além disso, como a intensidade absoluta é a intensidade espalhada pelo conteúdo de uma célula unitária o fator de escala é proporcional a uma fração da amostra em uma dada fase.

Fator de Lorentz, Polarização e Multiplicidade $L_{\phi, \mathbf{h}}$

O fator de Lorentz leva em conta os efeitos geométricos decorrentes dos feixes difratados pela amostra cristalina no ângulo de Bragg θ_B e em ângulos próximos à ele que contribuem para a intensidade do pico. Ele também assegura que a distância entre a amostra e o detector permaneça constante para qualquer θ_B . O fator de polarização surge a partir da polarização parcial dos feixes espalhados e leva em consideração o efeito da amplitude dos feixes paralelos e perpendiculares ao goniômetro do equipamento utilizado.

Dessa maneira, esses fatores estão relacionados com aspectos geométricos dos feixes difratados e da geometria utilizada pelo equipamento. Geralmente são colocados juntos como um único fator chamado de Lorentz-Polarização. Se a geometria do difratômetro é a de *Bragg-Brentano* este fator é calculado no *FullProf* [51] pela equação:

$$L_{\mathbf{h}} = \frac{1 - K + K \cos^2 2\theta_{Monoc} \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (3.3)$$

onde K é a fração de polarização do feixe utilizado (para radiação característica dos raios-x $K = 0,5$) e $2\theta_{Monoc}$ é a correção de polarização do monocromador. Quanto a multiplicidade, esta é levada em conta no programa através do cálculo do fator de ocupação que será melhor descrito na seção abaixo.

Fator de Estrutura $F_{\phi, \mathbf{h}}$

Um dos mais importantes parâmetros no refinamento é o fator de estrutura, pois envolve os aspectos da estrutura cristalina da amostra que afetam a onda espalhada e como mostrado pela equação 3.2 contribuiu com seu módulo ao quadrado para o pico de intensidade. Ele expressa a amplitude e a fase da onda resultante gerada pela soma de todas as ondas espalhadas por cada um dos átomos (iguais e diferentes) em uma célula unitária. Por conta disso, ele também é conhecido como amplitude de estrutura. Sua forma matemática pode ser expressada como:

$$F_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1}^n o_j t_j(\mathbf{h}) f_j(\mathbf{h}) \exp(-B_j |\mathbf{h}|/4) \exp(2\pi i \mathbf{h}^T \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.4)$$

onde n é o número total de átomos contidos em uma célula unitária, \mathbf{h} é uma matriz coluna que representa o vetor de espalhamento, \mathbf{h}^T é sua respectiva matriz linha e \mathbf{r}_j é uma matriz linha que contém as coordenadas de posição do j -ésimo átomo. Os outros parâmetros estão listados e detalhados abaixo:

- o_j é o fator de ocupação (população) do j -ésimo átomo. Ele é definido como a razão entre a multiplicidade do sítio ocupado pelo j -ésimo átomo pela multiplicidade do

sítio com maior simetria [52]. Portanto, seu valor varia entre 0 e 1.

- t_j é conhecido como fator de temperatura, porém um nome mais conveniente seria fator de deslocamento atômico, pois leva em consideração a oscilação dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio devido a temperatura. Em uma primeira aproximação e considerando igual probabilidade de um átomo desviar em qualquer direção, ele é representado como:

$$t_j^{iso} = \exp -B_j \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right), \quad B_j = 8\pi^2 (\bar{u}^2)_j \quad (3.5)$$

onde θ é o ângulo de Bragg referente a reflexão \mathbf{h} observada, λ é o comprimento de onda, B_j é o parâmetro de deslocamento isotrópico e $(\bar{u}^2)_j$ é o desvio quadrático médio do j -ésimo átomo em torno de sua posição de equilíbrio. Se há anisotropia devido ao movimento térmico, t_j é descrito de uma forma mais geral como:

$$t_{sj}(\mathbf{h}) = \exp(-\mathbf{h}^T \beta_j \mathbf{h}) \quad (3.6)$$

onde β_j é a matriz simétrica cujos elementos representam os parâmetros de deslocamento atômico anisotrópico.

- $f_j(\mathbf{h})$ é o fator de espalhamento atômico e descreve a interação da onda espalhada sobre cada átomo da célula unitária. Para o caso de raios-x a habilidade de espalhamento de átomos e íons é proporcional ao número de elétrons do núcleo. Portanto, o fator de espalhamento atômico depende da distribuição de carga eletrônica e da matriz \mathbf{h} associada a uma reflexão de Bragg (ou equivalentemente, ao ângulo de Bragg).

Função de Perfil $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi, \mathbf{h}})$

Em um padrão de difração de pó, os picos de cada posição de Bragg geralmente são diferentes em forma e tamanho. Por conta disso há a necessidade de funções que possam descrevê-los, estas funções são chamadas funções de perfil ou funções de forma do pico e modelam tanto efeitos instrumentais quanto da amostra estudada. As funções empregadas no *FullProf* são todas normalizadas e algumas delas são listada abaixo:

1. Gaussiana:

$$\Omega_G(x) = G(x) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{H^2} x^2\right) \quad (3.7)$$

2. Lorentziana:

$$\Omega_L(x) = L(x) = \frac{2}{\pi H} \left(1 + \frac{4}{H^2} x^2\right)^{-1} \quad (3.8)$$

3. Lorentziana Modificada I:

$$\Omega_{MLI}(x) = MLI(x) = \frac{4\sqrt{\sqrt{2}-1}}{\pi H} \left[1 + \frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2} x^2\right]^{-2} \quad (3.9)$$

4. Lorentziana Modificada II:

$$\Omega_{MLII}(x) = MLII(x) = \frac{\sqrt{2^{3/2}-1}}{H} \left[1 + \frac{4(2^{3/2}-1)}{H^2} x^2\right]^{-3/2} \quad (3.10)$$

5. Pearson VII:

$$\Omega_{PVII}(x) = PVII(x) = \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m) - 1/2} \frac{2\sqrt{2^{1/m}-1}}{\sqrt{\pi}H} \left[1 + \frac{4(2^{1/m}-1)}{H^2} x^2\right]^{-m} \quad (3.11)$$

onde Γ é a função gama e ζ é definido em função de 2θ através da seguinte fórmula:

$$\zeta = \zeta_0 + 100X/2\theta + 100Y/2\theta^2 \quad (3.12)$$

6. Pseudo-Voigt:

$$\Omega_{pV}(x) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

onde o parâmetro η é definido como uma função de 2θ da equação linear:

$$\eta = \eta_0 + X2\theta \quad (3.13)$$

7. Thompson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt:

$$\Omega_{TCH}(x) = TCH(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (3.14)$$

onde o parâmetro η para este caso é:

$$\eta = 1,36603 \frac{H_L}{H} - 0,47719 \left(\frac{H_L}{H} \right)^2 + 0,11116 \left(\frac{H_L}{H} \right)^3 \quad (3.15)$$

Para cada uma das funções de perfis acima $x = 2\theta_i - 2\theta_{\phi, \mathbf{h}}$ e H , H_G e H_L são as largura a meia altura do pico de intensidade, mais comumente chamada de FWHM (do inglês *full width at half maximum*). Para as funções gaussianas, lorentzianas, Pearson VII e Pseudo-Voigt, H é definido como [51]:

$$H = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tanh \theta + W + IG / \cos^2 \theta} \quad (3.16)$$

Para a função TCH:

$$H = \sqrt{H_G^5 + 2,6927 H_G^4 H_L + 2,4284 H_G^3 H_L^2 + 4,4716 H_G^2 H_L^3 + 0,0784 H_G H_L^4 + H_L^5} \quad (3.17)$$

onde H_G e H_L são, respectivamente a FWHM da Gaussiana e Lorentziana, definidas como:

$$H_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + IG / \cos^2 \theta} \quad (3.18)$$

$$H_L = X \tanh \theta + (Y + SZ) / \cos \theta \quad (3.19)$$

Os parâmetros U , V e W são reconhecidos no *FullProf* como parâmetros FWHM, enquanto X , Y e SZ são chamados de parâmetros de forma do pico. Todos eles são parâmetros livres e refináveis.

Função de Orientação Preferencial $P_{\mathbf{h}}$

As amostras policristalinas são formadas por um conjunto de células unitárias agrupadas em uma determinada forma chamada de cristalito. Se estes cristalitos são isotrópicos em forma, suas orientações são consideradas praticamente aleatórias e não causam tantas modificações nas intensidades do pico, contudo, pode ocorrer de que alguns cristalitos sejam anisotrópicos e adquiram diferentes formas, exibindo conseqüentemente certas direções preferenciais dentro da amostra. Essas formas podem ser ocasionadas, por exemplo, pela preparação da amostra. Nesses casos, essas orientações preferenciais podem estar algumas vezes orientadas paralelamente ou perpendicularmente ao vetor da rede recíproca $\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}^*$, o efeito disso é uma atenuação ou maior intensidade dos picos para uma dada posição de Bragg, ou seja, ocorrem distorções nos picos [44]. Essas distorções podem

ser modelas através de funções matemáticas radiais de um ângulo ϕ_{hkl} entre o vetor de orientação preferencial e o vetor da rede recíproca. No *FullProf* há duas funções que podem tentar modelar este efeito sobre o padrão e são descritas abaixo:

1. Função Exponencial:

$$P_{\mathbf{h}} = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \phi_{\mathbf{h}}^2) \quad (3.20)$$

onde G_1 e G_2 são parâmetros refináveis e $\phi_{\mathbf{h}}$ é o ângulo entre o vetor espalhamento e o vetor de orientação do cristalito (tipo plaqueta). Esta função é útil quando o grau de orientação preferencial não é muito grande [52].

2. Função de March Modificada:

$$P_{\mathbf{h}} = G_2 + (1 - G_2) \left[(G_1 \cos \phi_{\mathbf{h}}^2) + \frac{\sin^2 \phi_{\mathbf{h}}}{G_1} \right]^{3/2} \quad (3.21)$$

onde G_1 e G_2 ainda são parâmetros refináveis. Contudo, os valores de G_1 dependem da orientação e do tipo de forma de cristalito da seguinte maneira [51]:

- $G_1 < 0$: forma tipo plaqueta. $\phi_{\mathbf{h}}$ é o ângulo agudo entre o vetor espalhamento e o vetor normal ao cristalito.
- $G_1 = 1$: Sem orientação preferencial.
- $G_1 > 1$: forma tipo agulha. $\phi_{\mathbf{h}}$ é o ângulo agudo entre o vetor espalhamento e o eixo alongado da agulha.

Vale ressaltar que estes valores de G_1 surgem quando a geometria de Bragg-Brentano está presente no difratômetro e muda para outras geometrias. G_2 está relacionada com a fração da amostra que não é texturizada.

Função de Assimetria de Pico $A_{\mathbf{h}}$

Em muitos casos, os picos de Bragg são assimétricos e não podem ser simplesmente descritos por funções centrossimétricas como as que foram apresentadas na seção **Função de Perfil**. A ocorrência dessa assimetria é um efeito combinado de vários fatores instrumentais e geometria não ideal da amostra analisada [44]. Mesmo modificando as configurações do difratômetro na tentativa de amenizá-los, tais fatores não desaparecem completamente e precisam ser levados em consideração na função que descreve as intensidades dos picos. No *FullProf* eles entram como um termo multiplicativo em uma das funções de perfil escolhidas. Esta correção de assimetria é descrita pela seguinte função:

$$A(z) = 1 + \frac{Asym1F_a(z) + Asym2F_b(z)}{\tanh \theta_{\mathbf{h}}} + \frac{Asym3F_a(z) + Asym4F_b(z)}{\tanh 2\theta_{\mathbf{h}}} \quad (3.22)$$

onde:

$$z = \frac{2\theta_i - 2\theta_{\mathbf{h}} - S_{shf}}{FWHM} \quad (3.23)$$

e:

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2), \quad F_b(z) = 2(2z^2 - 3)F_a(z) \quad (3.24)$$

Os termos $Asym_1$, $Asym_2$, $Asym_3$ e $Asym_4$ são parâmetros livres e S_{shf} leva em conta termos de descolamento que afetam a posição do ângulo de Bragg 2θ observada. Estes deslocamentos derivam de características não ideais do difratômetro e da amostra. Todos estes são refináveis no *FullProf*.

Fundo Y_{bi}

Em um difratograma de pó observa-se que antes de encontrar um pico de Bragg há a presença de intensidades de radiação, conhecidas como intensidade de fundo ou apenas fundo. O surgimento desse ruído deriva de espalhamentos inelásticos de raio-x, espalhamento do ar, do porta amostra, entre outras [44]. Por conta de suas origens, ele é inevitável e precisa ser levado em consideração no refinamento. As maneiras de se obter as intensidades de fundo são diversas. Algumas das funções presentes no *FullProf* são listadas abaixo:

1. Função Polinomial:

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^N d_m \left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} - 1 \right)^m \quad (3.25)$$

onde N é o grau do polinômio que pode ser de grau 5 ou 11 no presente software, d_m são os coeficientes e $BKPOS$ é a origem do polinômio.

2. Função Polinomial de Cossenos de Fourier:

$$Y_{bi} = \sum_{m=0}^{11} d_m \cos \left(m \frac{2\theta_i \pi}{180} \right)$$

3. Interpolação Linear: O usuário fornece um arquivo com uma quantidade de valores de posições e intensidades do fundo e então é feita uma interpolação linear no processo de refinamento.

Alguns dos parâmetros utilizados para refinar um padrão de difração calculado em relação ao observado foram exibidos nas várias seções acima, podendo ser refinados individualmente ou juntos durante o processo. Em cada processo de refinamento a qualidade do ajuste pode ser verificado visualmente através do gráfico do programa, no entanto, a qualidade entre o perfil calculado e observado é determinado mais confiavelmente através de um conjunto de fatores chamados de *figuras de mérito*, descritas abaixo:

- Fator de Perfil:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n Y_i^{obs}} \times 100\% \quad (3.26)$$

- Fator Ponderado do Perfil:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (3.27)$$

- Fator Ponderado Esperado do Perfil:

$$R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (3.28)$$

- Qualidade do Ajuste:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.29)$$

onde n é o número total de pontos medidos no difratograma, p é o número de parâmetros refinados, Y_i^{obs} e Y_i^{calc} são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo ponto, $w_i = 1/Y_i^{obs}$ é o peso estatístico no i -ésimo ponto.

Outra figura de mérito muitas vezes importante é o chamado fator de Bragg, definido como:

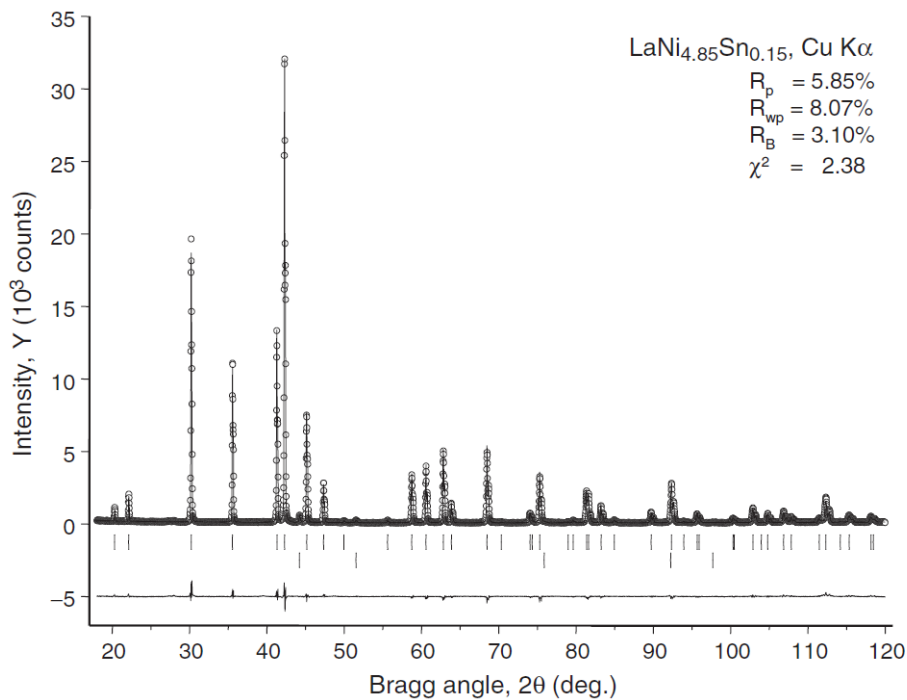
$$R_B = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}^{calc}|}{\sum_{i=1}^n I_{hkl}^{obs}} \times 100\% \quad (3.30)$$

onde I_{hkl}^{obs} e I_{hkl}^{calc} são, respectivamente, as intensidades integradas “observadas” e calculadas de um dado pico de Bragg hkl . Além disso, I_{hkl}^{obs} é obtida a partir da fórmula de Rietveld [51]:

$$I_{hkl}^{obs} = I_{hkl}^{calc} \sum_{i=1}^n \left[\frac{\Omega (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) (Y_i^{obs} - Y_{bi})}{Y_i^{calc} - Y_{bi}} \right] \quad (3.31)$$

Este é um fator bem útil quando o ruído de fundo em uma amostra é alto o suficiente para ser próximo a uma intensidade do pico Bragg e portanto, deve ser retirado da equação para não afetar a confiabilidade do fator de qualidade. Na figura 3.2 é exibido um difratograma com o padrão de pó observado e o calculado a partir do refinamento de Rietveld de todos os parâmetros citados acima. Além disso, é indicado também na legenda inserida os fatores R_p , R_{wp} , R_B e χ^2 que mostram bons valores de qualidade do refinamento.

Figura 3.2: Padrão de difração observado (círculos vazios) e calculado (linhas sólidas) do composto $\text{LaNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$ com refinamento de Rietveld completo. As primeiras barras verticais correspondem a fase $\text{LaNi}_{4,85}\text{Sn}_{0,15}$, enquanto as barras verticais secundárias correspondem as posições calculadas da componente $K_{\alpha 1}$ da fase de impureza da solução sólida de Sn em Ni.



Fonte: Pecharsky & Zavalij (2009, p. 569).

Neste trabalho, foi utilizado a função de perfil Pseudo-Voigt e interpolação linear para a intensidade de fundo com passo $2\theta = 0,016^\circ$, pois apresentaram melhor resultado no refinamento dos picos das fases presentes nas amostras estudadas. Além disso, todos os parâmetros citados acima também foram refinados.

3.2.2 Adição do dopante

O cálculo do fator de ocupação de um certo átomo que compõe a fórmula química do composto estudado é definido como a razão entre a multiplicidade do sítio ocupado por ele pela multiplicidade máxima do grupo de simetria ao qual ele pertence. Ao ser definido dessa forma, é levado em consideração a quantidade de unidades de fórmula que uma célula cristalina possui para que haja a simetria da rede. No *Full Prof* isso é gerado de modo automático através do CIF que contém a informação do grupo de simetria ao qual pertence o composto estudado. Contudo, quando há substituições de íon dopante é necessário que isso seja feito de modo manual. Sem perda de generalidade, para o caso do íon dopante Ti^{4+} o fator de ocupação dessa substituição é dada através do seguinte cálculo semelhante:

$$f_{occ}^{Ti} = \frac{Q_s}{M_{Fe} \cdot N_s} \quad (3.32)$$

onde Q_s é a quantidade de titânio adicionada, M_{Fe} é a multiplicidade máxima dos sítios do ferro e N_s é a quantidade de sítios onde ocorrerá a substituição.

Considerando a equação acima, a substituição do íon dopante através da rede é definida a partir de quais sítios ele tem preferência de ocupação. Em 1999, Brabers e colaboradores [23] citam que em baixas concentrações de Ti^{4+} o sítio $4f_2$ tem preferência de ocupação. Em 2004, Mariño-Castellanos *et. al.* [24] relatam que a probabilidade de ocupação de íons Ti^{4+} é de 75 % nos sítios octaédricos, 17 % nos tetraédricos e 8 % no sítio bipiramidal, concluindo que o íon dopante praticamente nunca ocupa esse último sítio. Em 2011 [25], o mesmo autor reportou um modelo fenomenológico que mostrou que esses íons realmente preferem ocupar os sítios octaédricos, sendo a seguinte ordem de maior probabilidade: $12k > 4f_2 > 2a$. Mais recentemente, em 2020, Vinnik e colaboradores [27] propuseram o seguinte mecanismo de substituição: Para $x \leq 0,25$ os cátions de titânio preferem ocupar principalmente os sítios $12k$ e $4f_2$, acima desse valor ocorre o aparecimento desses cátions nos sítios $4f_1$, sendo predominantes nos sítios octaédricos.

Em posse de todas as referências existentes acima, o critério adotado neste trabalho foi: Supor que os íons Ti^{4+} podem ocupar os sítios $12k$, $4f_1$ e $4f_2$ distribuídos igualmente em cada um deles, dessa forma $N_s = 3$ e o fator de ocupação f_{occ}^{Ti} é diminuído igualmente dos fatores de ocupação desses sítios. Essa escolha foi feita a fim de testar se realmente há

maior preferência inicial pelos sítios octaédricos em baixas concentrações de titânio.

3.2.3 Tamanho Aparente de Cristalito

Uma interessante estimativa feita a partir dos dados de refinamento é obter os valores de tamanho de cristalito das amostras estudadas, uma vez que o campo coercivo é uma propriedade magnética estruturalmente sensível. O tamanho de cristalito é uma medida do tamanho de domínios para os quais ocorre difração coerente dos feixes de raios-x [53]. Essa causa microestrutural aparece na forma de um alargamento extra dos picos de Bragg através do parâmetro FWHM (*full width at half maximum*) que além das contribuições devido a amostra também possui um peso instrumental. Para separar essas contribuições é necessário que haja um material padrão (sem micro-tensão ou efeito de grão) para que seja identificada a parte devido ao alargamento instrumental e assim obter com melhor precisão os valores dessas propriedades. Contudo, mesmo na ausência disso, é possível estimar os valores de tamanho de cristalito quando a contribuição desse efeito é maior que as instrumentais. Isso é feito através do método de Scherrer que relaciona a largura a meia altura com o tamanho de cristalito da seguinte maneira [54, 55]:

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (3.33)$$

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.34)$$

onde β é a largura a meia altura, k representa uma constante que está relacionada com forma do cristalito, λ é o comprimento da radiação Cu-K $_{\alpha}$, D é o tamanho de cristalito, ϵ é a micro-tensão e θ é a posição do pico de Bragg. Neste trabalho, o valor de k foi escolhido igual a unidade (eq. 3.34), uma vez que não é conhecido a forma do cristalito. Neste caso, D é chamado de tamanho aparente de cristalito [55].

3.3 Caracterização de Propriedades Magnéticas

3.3.1 Lei de Aproximação da Saturação

Na região de alto campo magnético, a magnetização de saturação M_s pode não conseguir atingir um valor bem definido, pois ocorrem processos ligeiramente pequenos de rotação de domínio. Consequentemente, não é possível obtê-la através de uma análise direta do laço de histerese $M \times H$. Apesar disso, existe uma equação empírica que consegue descrever o comportamento nesta região e assim mensurar M_s . Essa equação é conhecida como lei de aproximação da saturação (LAS) e relaciona M e H da seguinte maneira [56]:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi_p H \quad (3.35)$$

onde $M(H)$ é a magnetização da amostra, M_s é a magnetização de saturação, A e B são constantes, H é o campo magnético externo e χ_p é conhecida como susceptibilidade diferencial em altos campos e quando multiplicada por H se trata de um aumento induzido em $M(H)$, ou seja, uma magnetização forçada. A constante A está associada a defeitos estruturais como efeitos de vacâncias e distorções na rede [57,58], ao passo que a constante B está relacionada com a anisotropia magnetocristalina [31,59].

Como esta equação é empírica, duas observações precisam ser evidenciadas: A primeira delas é sobre a escolha de um limite inferior para H . A priori, não há um critério geral quanto a isso e é de decisão do experimental esse limite, porém, ele deve ser alto o suficiente para que tenha ocorrido um movimento total das paredes de domínios, havendo assim apenas algumas rotações de magnetização. A segunda é que a escolha de um limite superior só depende do campo máximo que o equipamento utilizado possui.

Em uma determinada faixa de campos magnéticos suficientemente altos e abaixo da temperatura crítica, tanto o termo A/H quanto $\chi_d H$ podem ser negligenciados, pois são desprezíveis com razoável certeza devido seus baixos valores quando comparados com B/H^2 . Outra explicação para negligenciá-los é o fato de que a curva M por $1/H^2$ é linear e os termos descartados não tem efeitos significativos nessa região.

Considerando os argumentos citados acima, chega-se numa forma da lei de aproximação de saturação baseada na teoria de Akulov para materiais formados por um conjunto de partículas orientadas aleatoriamente [60]:

$$M(H) \simeq M_s \left(1 - \frac{B}{H^2} \right) \quad (3.36)$$

É com esta equação que será calculado a partir das curvas de histerese, o valor de M_s . Para realizar isso, uma análise linear foi feita da seguinte maneira: plota-se no eixo das abscissas $1/H^2$ fazendo com que M_s seja o intercepto da reta, enquanto $M_s B$ é a inclinação da mesma, obtendo assim o valor de B .

A constante B como dito anteriormente está associada a anisotropia magnetocristalina havendo assim, portanto, uma relação com a constante de anisotropia K . Esta relação foi examinada por *Grössinger* [61] e a lei de aproximação (eq. 3.36) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$M(H) \simeq M_s \left(1 - \frac{4K_1^2}{15M_s^2} \frac{1}{H^2} \right) \quad (3.37)$$

A equação 3.37 é válida para o caso da hexaferrita de bário que possui uma forte anisotropia cristalina uniaxial ao longo do eixo-c e dessa forma $K_2 \ll K_1$. Ao comparar as equações 3.36 e 3.37 obtém-se a constante de anisotropia K_1 :

$$K_1 = M_s \sqrt{\frac{15B}{4}} \quad (3.38)$$

A partir dela é possível mensurar o campo de anisotropia H_a para cristais com simetria hexagonal da seguinte maneira [62]:

$$H_a = \frac{2K_1}{M_s} = \sqrt{15B} \quad (3.39)$$

Pra finalizar, outro parâmetro importante é o número de magnétons de Bohr por unidade de fórmula (u.f.) que é diretamente proporcional à magnetização de saturação. Esta quantidade é calculada através da equação [63]:

$$n_B = \frac{M_m \times M_s}{5585 \text{ emu/mol}} \quad (3.40)$$

onde M_m é a massa molecular da amostra $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ calculada através da expressão geral $M_m = m_{at}(\text{Ba}) + (12 - x)m_{at}(\text{Fe}) + xm_{at}(\text{Ti}) + 19m_{at}(\text{O})$ com x representando a quantidade de titânio substituída e $m_{at}(\text{elemento})$ é a massa atômica de cada elemento. Cada valor m_a foi obtido da tabela periódica da IUPAC [64].

3.4 Teoria de Campo Médio para a Hexaferrita de Bário

Sob o escopo da TCM, o comportamento dos momentos magnéticos em função da temperatura de cada sub-rede e total para a BaM pode ser descrito e analisado. Primeiramente, o momento angular total J do íon Fe^{3+} é igual ao momento angular de spin S , pois o momento angular orbital L é nulo. Além disso, a hexaferrita de bário possui cinco sítios cristalográficos distintos e portanto $N = 5$. Sendo assim, a partir das equações 2.37 e 2.38 os valores de m_i e $m(T)$ são:

$$m_i = B_S \left(\frac{2S^2}{k_B T} \sum_{j=1}^5 z_{ij} \epsilon_{ij} J_{ij} m_j \right), \quad i = a, b, k, f_1, f_2 \quad (3.41)$$

$$m(T) = g\mu_B S \sum_{i=1}^5 \epsilon_i n_i m_i \quad (3.42)$$

Uma vez que S , n_i e z_{ij} são fixamente determinados pela rede cristalina, através do conjunto de equações acima é visto que o momento magnético de cada sub-rede em função da temperatura se resume a busca das integrais de supertroca. Uma forma de obter tais valores pode ser feito utilizando as equações 3.41 e 3.42 para ajustar a curva experimental do momento magnético total em função da temperatura por meio do método de mínimos quadrados [65]. Outra maneira de consegui-las é usando as quantidades de $m_i(T)$ obtidas experimentalmente através dos campos magnéticos hiperfinos de medidas Mössbauer e ressonância magnética nuclear. Quando os $m_i(T)$ advindos de qualquer uma dessas espectroscopias estão disponíveis, primeiramente são calculados os momentos magnéticos reduzidos para cada valor de T tomando o valor experimental de um deles e usando a eq. 3.41 para obter as quatro restantes de forma independente. Em posse desses 4 $m_i(T)$, o valor do $m_i(T)$ escolhido é novamente calculado de forma iterativa até que a diferença entre dois $m_i(T)$ seja menor que um valor de tolerância. Finalizado esses procedimentos, a diferença entre as curvas teóricas e experimentais dos momentos magnéticos das sub-redes e total são minimizadas através do ajuste de mínimos quadrados e os valores J_{ij} são obtidos [29]. Um último método equivalente é calcular os momentos magnéticos dados pela equação 3.41 utilizando uma rotina de minimização auto-consistente fixando inicialmente os valores de J_{ij} , após isso a diferença entre as curvas teóricas e experimentais de cada $m_i(T)$ são calculadas. Em uma segunda rotina, essa diferença é minimizada ao variar os J_{ij} até ser obtido uma boa concordância entre elas e um novo conjunto de integrais de troca é gerado [21].

Todos os métodos utilizados acima funcionam de modo similar e requerem as curvas experimentais dos momentos magnéticos em função da temperatura de cada sub-rede e total para obter os valores ajustados de J_{ij} . Como consequência disso, as curvas teóricas $m_i(T)$ e $m(T)$ ficam em excelente acordo com a experimental. Um tratamento puramente teórico para obter as integrais de troca pode ser feito através da teoria do funcional da densidade (DFT). Em 2005, Novák e Rusz calcularam a estrutura eletrônica da hexaferrita de bário utilizando DFT e obtiveram 13 valores de J_{ij} a partir da diferença de energia de troca entre um estado excitado e o estado fundamental de uma dada configuração de spin das sub-redes [66]. Essas integrais de troca foram calculadas a partir da seguinte equação:

$$J_{ij} = \frac{\Delta_{ij} - \Delta_i - \Delta_j}{4n_i z_{ij} S_i S_j \epsilon_i^{(0)} \epsilon_j^{(0)}}, \quad \Delta^{(\alpha)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j=1}^N n_i z_{ij} J_{ij} S_i S_j (\epsilon_i^{(\alpha)} \epsilon_j^{(\alpha)} - \epsilon_i^{(0)} \epsilon_j^{(0)}) \quad (3.43)$$

onde o índice α rotula cada configuração de spin de uma dada sub-rede, sendo $\alpha = 0$ o do estado fundamental e $\alpha \neq 0$ o do estado excitado, $\epsilon_i^{(\alpha)} = \pm 1$ e $\Delta^{(\alpha)}$ é a diferença da energia de troca do estado excitado e fundamental, sendo $\Delta^{(\alpha)} \equiv \Delta_i$ uma configuração em que o spin S_i de uma única sub-rede é invertido em relação ao estado fundamental e

$\Delta^{(\alpha)} \equiv \Delta_{ij}$ corresponde a um arranjo cujos spins S_i e S_j de duas sub-redes são invertidos em relação ao estado fundamental. Matematicamente, tem-se:

$$\Delta_i = -2n_i S_i \sum_{i \neq j}^N z_{ij} J_{ij} S_j \epsilon_i^{(0)} \epsilon_j^{(0)} \quad (3.44)$$

$$\Delta_{ij} = \Delta_i + \Delta_j + 4n_i z_{ij} J_{ij} S_i S_j \epsilon_i^{(0)} \epsilon_j^{(0)} \quad (3.45)$$

3.4.1 Comportamento Magnético da BaM com a Adição de Íon Dopante

A teoria de campo médio pode ser expandida para descrever o comportamento dos momentos magnéticos em função da temperatura com a adição de íon dopante, porém algumas hipóteses precisam ser consideradas. Tais considerações são:

1. Até o momento, as equações obtidas pela TCM requerem que a estrutura magnética seja colinear. Contudo, conforme ocorre o aumento do cátion dopante, os spins começam a inclinar e os valores das integrais de troca também devem mudar. Devido a isso, apenas a substituição $x = 0,2$ será avaliada, pois nessa baixa concentração os valores de J_{ij} não devem mudar apreciavelmente e o estado colinear é preservado.
2. A adição de dopante também modifica os valores z_{ij} . A priori, não se sabe em quais dos sítios a substituição se localiza, então é razoável pensar que a distribuição do íon dopante ocorra de forma aleatória dentre os sítios de sua preferência ocupacional. Dessa forma, a probabilidade de que dentre os z_{ij} vizinhos j de uma sub-rede i , d sejam diamagnéticas é descrita pela seguinte distribuição binomial:

$$P_{ij}(d) = \binom{z_{ij}}{d} p^d (1-p)^{z_{ij}-d} \quad (3.46)$$

onde $p = 1 - O_j$ é probabilidade de que o sítio esteja ocupado pelo íon diamagnético e O_j é o parâmetro populacional que descreve a probabilidade de ocupação nesse mesmo sítio pelos íons Fe^{3+} . Assim a equação 3.46 se torna:

$$P_{ij}(d) = \binom{z_{ij}}{d} (1 - O_j)^d (O_j)^{z_{ij}-d}, \quad O_j = f_{occ}^s / f_{occ}^{ns} \quad (3.47)$$

onde f_{occ}^s é o fator de ocupação dos íons Fe^{3+} na j -ésima sub-rede com a adição dos íons Ti^{4+} e f_{occ}^{ns} é o fator de ocupação sem essa substituição. Considerando a equação

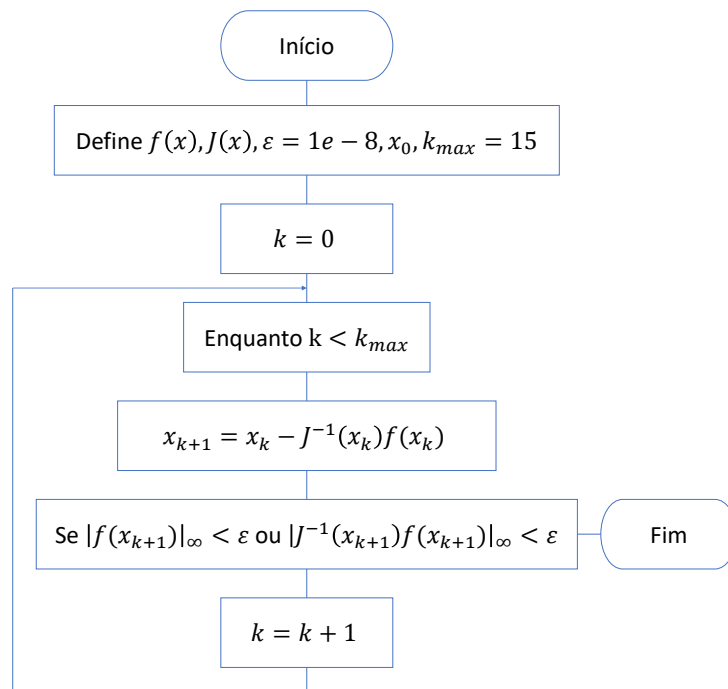
3.46, o número de vizinhos z_{ij} para $x = 0,2$ é trocado por seu valor médio, definido como [21]:

$$\bar{z}_{ij} = \sum_{d=0}^{z_{ij}} P_{ij}(d)(z_{ij} - d) \quad (3.48)$$

3.4.2 Solução das Equações Autoconsistentes

Como pode ser observado pelo conjunto de equações de Brillouin 3.41, elas constituem um sistema de equações fortemente auto-consistentes e por isso uma análise numérica é necessária para obter o comportamento magnético de cada sub-rede. Para isso, foi utilizado o método de Newton-Raphson que consiste na busca de raízes de um conjunto de equações de forma iterativa [67]. Um código em *python* foi então criado para a sua aplicação e na figura 3.3 é exibido o fluxograma do algoritmo. Uma vez que as equações 3.41 formam um sistema, \mathbf{x} é um vetor cujos termos correspondem a cada m_i , $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ é um vetor que armazena cada uma dessas equações na forma $m_i - B_S$, $\mathbf{J}(\mathbf{x})$ é a matriz jacobiana cujos elementos são as derivadas $\partial f_i / \partial x_j$, ϵ é a tolerância ao erro que determina o grau de convergência, k é uma dada iteração e k_{max} é o número de iterações.

Figura 3.3: Diagrama de fluxo do método de Newton-Raphson para um conjunto de equações m_i .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Esse método foi adotado pois converge rapidamente quando um bom valor inicial é fornecido. Como em $T = 0$ o valor da função de Brillouin é igual a 1, para baixos valores de temperatura T_0 o vetor de chute inicial \mathbf{x}_0 que representa o conjunto $m_i(T_0)$ leva em cada um dos seus cinco termos o valor 1. Após alcançar a convergência dentro da tolerância ϵ , a temperatura é aumentada por δT e o processo é repetido, onde \mathbf{x}_0 para os $m_i(T_0 + \delta T)$ são as raízes de $m_i(T_0)$ que foram encontradas no cálculo anterior. Neste trabalho $T_0 = 0,1$ K e $\delta T \approx 24,1$, desse modo, em 30 passos foram calculados cada valor de m_i até chegar em T_c .

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Nesta seção será discutido o comportamento das propriedades estruturais da hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 1,3$ a partir dos padrões de DRX e refinamento de Rietveld. Também se faz presente, o efeito dessas substituições sobre as propriedades magnéticas através de uma análise dos ciclos de histerese, curvas de magnetização e da LAS para cada amostra. A seção é finalizada com os resultados da modelagem do comportamento magnético das suas cinco sub-redes e da rede em função da temperatura para $x \leq 0,2$.

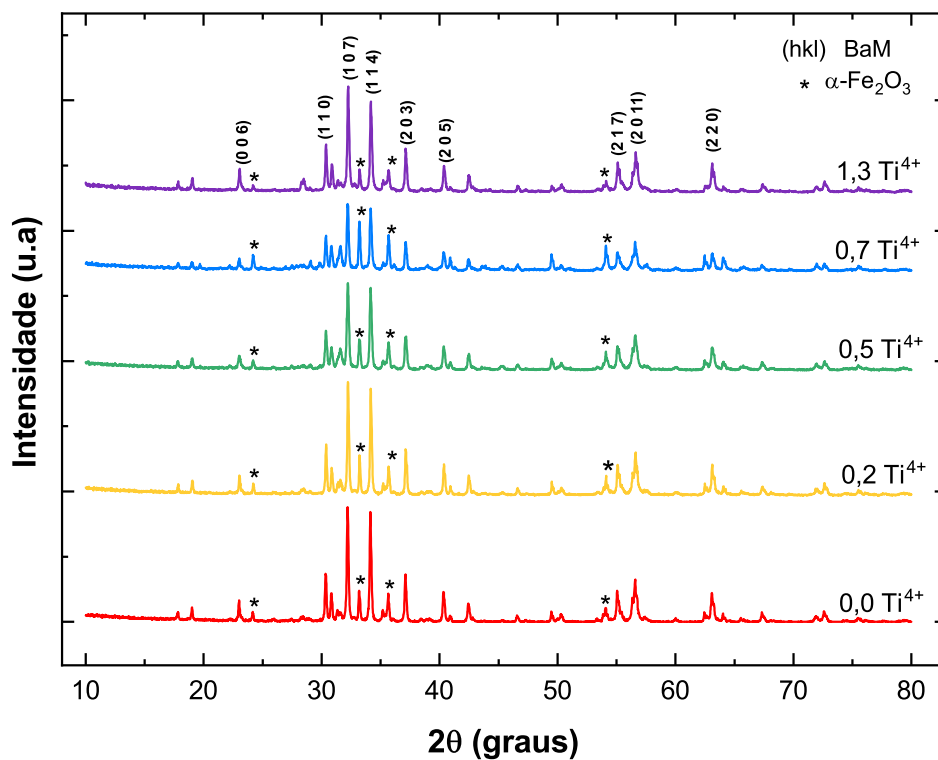
4.1 Influência da Inclusão de Ti^{4+} sobre a BaM

4.1.1 Evolução da Propriedades Estruturais

A caracterização das propriedades estruturais foi realizada a partir dos dados de difração de raios-x e do refinamento de Rietveld. Os padrões de DRX em temperatura ambiente da $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para as substituições $x = 0,0, 0,2, 0,5, 0,7$ e $1,3$ são exibidos na figura 4.1. Através de uma análise qualitativa de fases foi possível determinar que além da fase da hexaferrita de bário, identificada por um padrão de referência (código ID: 100884), há também a presença de uma fase secundária de hematita (código ID: 1546383) em todas as amostras analisadas. Os principais picos de Bragg para a fase BaM e hematita são indicados pelos índices de Miller (hkl) e símbolo *, respectivamente. O padrão de DRX para $x = 1,3$ apresenta picos * menos intensos e é um indicativo de que há menor presença dessa fase secundária para essa concentração, porém para $x = 0,7$ há um nítido aumento na intensidade dos picos relativos a hematita e uma diminuição nos picos de maior intensidade da BaM (107) e (114), indicando maior quantidade dessa fase nessa substituição. A origem da hematita nessas amostras pode ter conexão com o método de preparo, estequiometria ou temperatura de calcinação/sinterização durante o processo de síntese [68, 69].

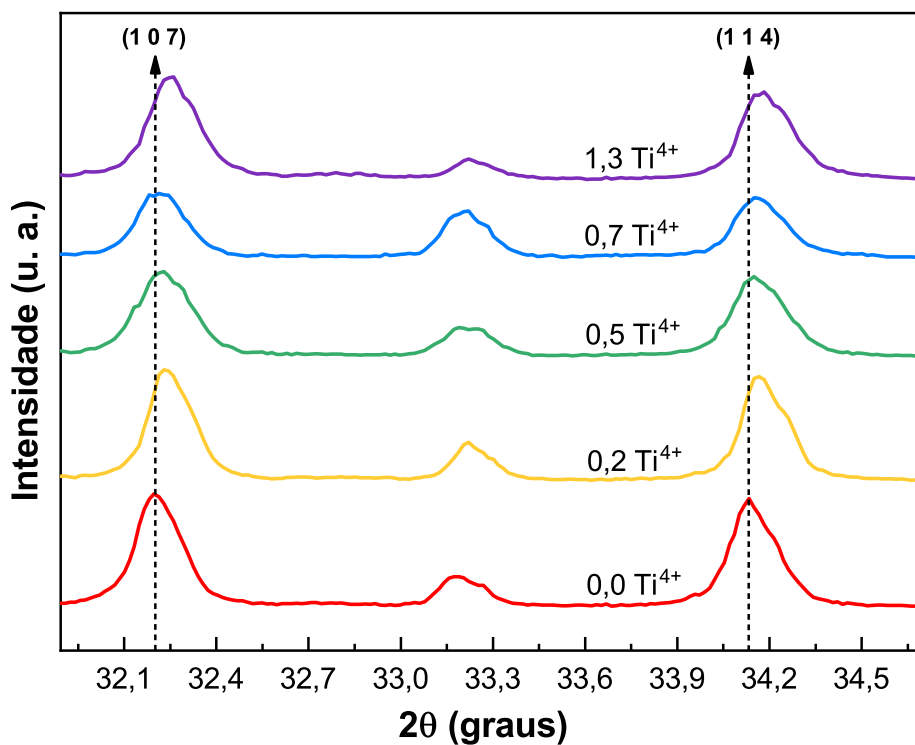
A partir de uma segunda análise qualitativa dos padrões de DRX é observado tanto um alargamento quanto um descolamento para a direita dos principais picos de Bragg com índices (107) e (114) conforme a adição do dopante aumenta (fig. 4.2). Esses picos estão localizados no intervalo $32^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ e mostram que há uma distorção na rede cristalina da BaM derivada provavelmente da diferença de raio iônico do titânio e do ferro,

Figura 4.1: Padrões de DRX da $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 1,3$ em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.2: Padrões de DRX da $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 1,3$ no intervalo $32^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

causando conseqüentemente mudanças nos valores dos parâmetros de rede a e c .

A análise quantitativa de fases foi feita a partir do padrão teórico para a fase primária BaM com estrutura hexagonal e grupo espacial $P6_3/mmc$ (n° 194), identificada pelo código de referência ID: 1008841 na base de dados cristalográficos COD; juntamente com o padrão teórico para a fase secundária da hematita com estrutural trigonal, grupo espacial $R-3c$ (n° 167) e ID: 1546383 na mesma base de dados.

Os padrões de DRX refinados para as substituições $x = 0,0, 0,2, 0,5, 0,7$ e $1,3$ são exibidos na figura 4.3. Os pontos vermelhos são os dados experimentais, as linhas escuras representam o difratograma teórico e as linhas azuis mostram a diferença entre os valores de intensidade observada e calculada. Além disso, as primeiras e segundas barras verticais (linha verde) correspondem as posições de Bragg calculadas para a fase $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ e para a fase $\alpha-Fe_2O_3$, respectivamente, onde esta última encontra-se novamente indicada pelo símbolo *.

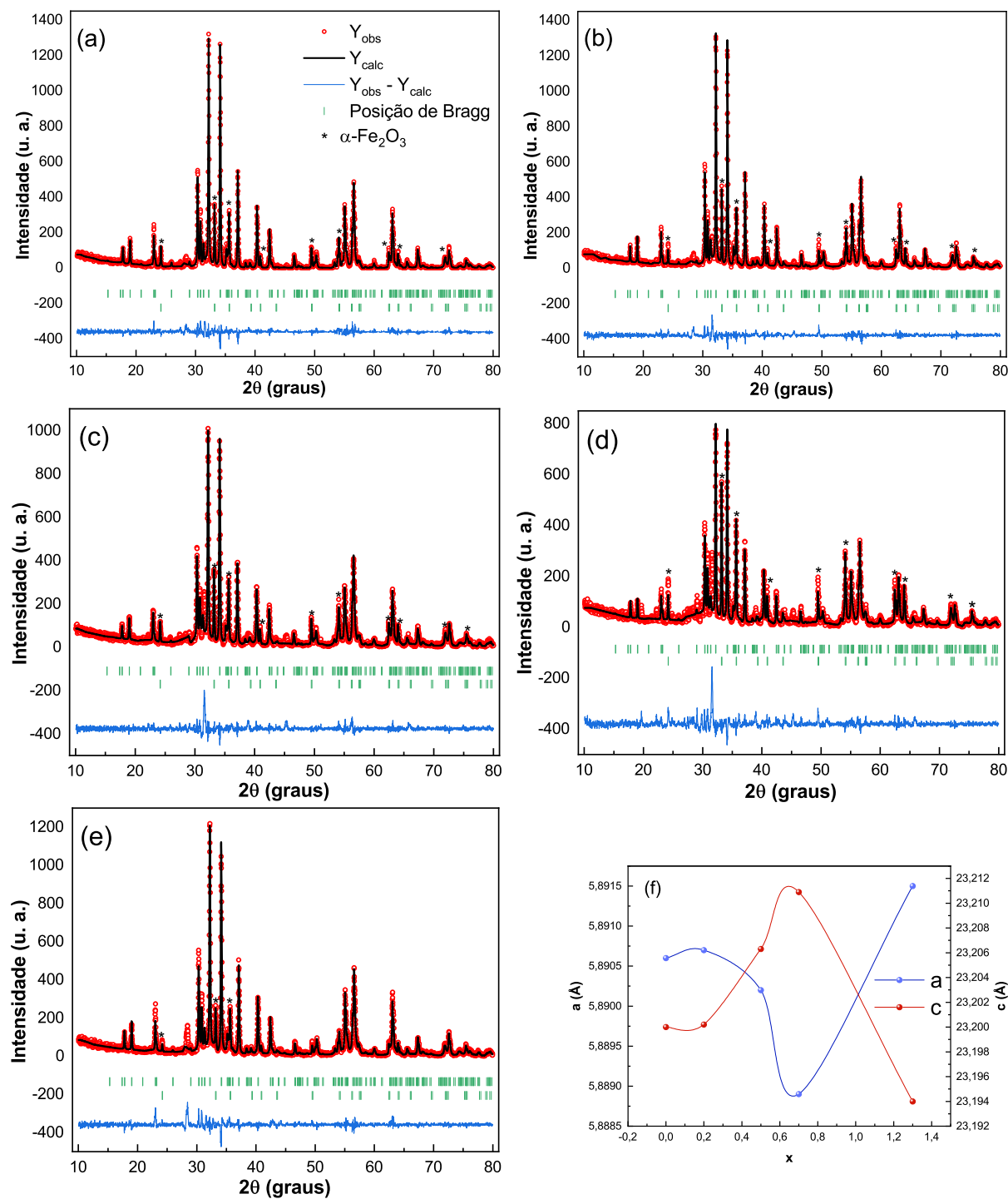
Os resultados do refinamento mostraram que a fase da hexaferrita é majoritária, mas a proporção de fase hematita pode ser significativa. Os valores em % para $x = 0,0$ foram: fase BaM = 88,26(1,36) e fase $Fe_2O_3 = 11,74(0,56)$; para $x = 0,2$, fase BaM = 86,28(1,73) e fase $Fe_2O_3 = 13,72(0,65)$; para $x = 0,5$, fase BaM = 83,44(2,35) e fase $Fe_2O_3 = 16,56(0,98)$; para $x = 0,7$, fase BaM = 75,30(2,75) e fase $Fe_2O_3 = 24,70(1,25)$; e para $x = 1,3$, fase BaM = 92,53(2,13) e fase $Fe_2O_3 = 7,47(0,61)$. Os números entre parênteses constituem o desvio padrão da fração de cada uma das fases. Esses valores confirmam que a maior quantidade da fase hematita está presente na amostra com $x = 0,7$ e a menor ocorre para $x = 1,3$.

O efeito de dopagem do íon Ti^{4+} sobre as propriedades estruturais também foi avaliado com o método de refinamento de Rietveld. Um importante resultado disso foi a verificação das preferências de ocupação das substituições nos sítios $12k, 4f_1$ e $4f_2$, onde para a amostra com $x = 0,2$ o refinamento mostrou uma rápida diminuição no fator de ocupação substituído no sítio tetraédrico $4f_1$, ao passo que para os demais sítios não houve variação apreciável nas quantidades substituídas. Por outro lado, para $x \geq 0,5$ o valor de ocupação do titânio em $4f_1$ não diminuiu e se manteve próximo de seu valor inicial. Portanto, isso leva a crer que o mecanismo de substituição proposto por Vinnik *et al.* [27] é adequado para descrever a preferência de ocupação dos íons de titânio ao longo de cada concentração.

Os parâmetros de rede a e c e volume da célula unitária V obtidos estão dispostos na tabela 4.1. Nela, encontram-se também as figuras de mérito R_p, R_{wp}, R_{exp} e χ^2 . O número entre parênteses de cada quantidade representa o desvio padrão nos últimos algarismos significativos. Apesar de alguns dos primeiros parâmetros estatísticos não estarem próximos ao ideal ($\leq 10\%$), devido o fator de qualidade de ajuste estar próximo

de 2 isso qualifica o refinamento de modo geral como confiável. Além disso, estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura [26, 70].

Figura 4.3: Padrões de DRX refinados da $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ para: (a) $x = 0,0$, (b) $x = 0,2$, (c) $x = 0,5$, (d) $x = 0,7$ e (e) $x = 1,3$. Em (f) está a variação dos parâmetros de rede a e c em função da concentração x de Ti^{4+} .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da tabela 4.1 e da figura 4.3f, observa-se que há diferentes mudanças na estrutura cristalina da BaM conforme a concentração de cátions Ti^{4+} cresce. O parâmetro de rede a praticamente não muda de valor até $x = 0,5$, mas apresenta um ligeiro crescimento em $x = 0,2$ e um descrimento em $x = 0,5$ em comparação com $x = 0,0$. Uma mudança mais significativa quantitativamente ocorre apenas em $x = 0,7$ onde esse parâmetro diminui. No caso de $x = 1,3$ há novamente um aumento no valor de a em relação a todas as amostras anteriores. O parâmetro c , por outro lado, aumenta para todas as concentrações (exceto $x = 1,3$) coincidindo com o aumento da incorporação de Ti^{4+} . Apresenta um pequeno crescimento em $x = 0,2$, aumentando gradativamente seu valor em $x = 0,5$ até chegar em $x = 0,7$ em que há uma mudança mais expressiva em comparação com a amostra $x = 0,0$. Quanto a $x = 1,3$, o valor de c diminui. O volume da célula cristalina também se modifica devido a mudanças nos parâmetros de rede. Ela cresce até $x = 0,5$ como pode ser verificado através do volume que muda de $697,16 \text{ \AA}^3$ ($x = 0,0$) para $697,26 \text{ \AA}^3$ ($x = 0,5$), em $x = 0,7$ diminui para $697,09 \text{ \AA}^3$ e depois aumenta para $x = 1,3$ com $V = 697,19 \text{ \AA}^3$. Portanto, até $x = 0,5$ a célula cresce devido o aumento do parâmetro c e diminui em $x = 0,7$ por conta da diminuição do parâmetro a ser mais significativa, lembrando que por ser hexagonal o volume da célula unitária varia com o quadrado de a .

Tabela 4.1: Parâmetros de rede, volume da célula unitária e figuras de mérito para as amostras com $x = 0,0, 0,2, 0,5, 0,7$ e $1,3 Ti^{4+}$. Os fatores-R são dados em porcentagem e χ^2 é adimensional.

x	Parâmetro de Rede			Fatores-R			
	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ^2
0,0	5,8906(7)	23,2000(4)	697,16(2)	13,2	23,6	15,4	2,34
0,2	5,8907(4)	23,2002(17)	697,19(8)	11,6	17,8	13,8	1,66
0,5	5,8902(3)	23,2063(15)	697,26(7)	12,3	19,0	13,8	1,89
0,7	5,8889(6)	23,2109(29)	697,09(14)	15,2	21,7	13,9	2,46
1,3	5,8915(5)	23,1940(22)	697,19(10)	12,4	18,4	13,8	1,76

Fonte: Elaborada pelo autor.

A mudança estrutural na rede cristalina da BaM devido as modificações nos parâmetros de rede com a incorporação de Ti^{4+} , pode ser entendida através do mecanismo de ocupação desse íon nos diferentes sítios presentes e na diferença de seu raio iônico com o do íon de ferro baseado no estado de oxidação e número de coordenação. Como dito em parágrafos anteriores, para $x \leq 0,2$ os íons Ti^{4+} preferem ocupar os sítios octaédricos $4f_2$ e $12k$, porém para $x \geq 0,2$ também ocorre uma ocupação nos sítios tetraédricos $4f_1$.

O raio iônico dos íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos é 0,645 Å e do íon Ti^{4+} é 0,605 Å, ao passo que para os sítios tetraédricos o raio iônico de Fe^{3+} é 0,49 Å e do Ti^{4+} é 0,42 Å [71]. Diante disso, conforme a substituição de íons de titânio nesses sítios cristalográficos ocorre, a diminuição no parâmetro a é algo esperado. Por outro lado, o parâmetro c aumenta gradualmente com a adição desse dopante e ainda há um aumento de a em $x = 0,2$ que não pode ser explicado somente por isso.

Ao retornar na fórmula molecular da hexaferrita, para que se mantenha a neutralidade elétrica do sistema $\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_{12-x}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_{19}^{2-}$ devido a adição do dopante Ti^{4+} , alguns dos íons Fe^{3+} devem mudar seu estado de oxidação para Fe^{2+} . O raio iônico de Fe^{2+} no sítio octaédrico é 0,78 Å e no tetraédrico é 0,63 Å. Dessa maneira, como inicialmente a ocupação de titânio ocorre nos sítios octaédricos $4f_2$ e $12k$, uma quantidade equivalente de íons Fe^{2+} deve estar localizado na vizinhança desses sítios, o que explica o ligeiro aumento de a em $x = 0,2$. Para $0,2 < x \leq 0,7$ a mudança de oxidação $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ começa a surgir na vizinhança do sítio tetraédrico, os cátions Ti^{4+} substituem os íons Fe^{2+} em $4f_1$ e o parâmetro a começa a diminuir. Em $x = 1,3$ o titânio substitui os íons Fe^{3+} nos sítios $4f_2$ e $12k$, a mudança de oxidação ocorre na vizinhança desses sítios e a aumenta novamente. Quanto ao parâmetro c , apesar do raio iônico de Fe^{2+} ser menor para o sítio tetraédrico, a maior ocupação desses íons ainda ocorre nos sítios octaédricos e acaba distorcendo a rede em c fazendo com que este parâmetro aumente conforme aumenta a concentração de Ti^{4+} .

Um último importante resultado advindo do refinamento de Rietveld é o tamanho aparente de cristalito. Essa propriedade microestrutural foi obtida através do método Scherrer utilizando apenas os valores de largura a meia altura da fase BaM. O tamanho aparente de cristalito foi determinado a partir dos perfis de picos com maior intensidade mediante a equação 3.34, onde os valores de D para cada um deles e a média aritmética foram calculados. O resultado para \bar{D} é exibido na tabela 4.2, cujos valores entre parênteses são os desvios padrões de cada medida, calculados pelo método usual. Por definição o desvio padrão é uma medida do grau de dispersão de um conjunto de dados, portanto, quanto mais próximo de 0, mais homogêneo é esse conjunto. As amostras $x = 0,5$ e $x = 0,7$ foram as que tiveram menor desvio padrão, revelando que há mais homogeneidade dos tamanhos de cristalitos nesses casos, enquanto as demais exibem um grau de dispersão maior, indicando que elas apresentam menos homogeneidade.

Tabela 4.2: Tamanho médio aparente de cristalito.

x	0,0	0,2	0,5	0,7	1,3
\bar{D} (Å)	666(24)	750(36)	541(2)	620(7)	625(30)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Mediante a tabela 4.2 é possível observar que o efeito médio da incorporação de Ti^{4+} é diminuir o tamanho aparente de cristalito conforme aumenta sua concentração, algo esperado uma vez que seu raio iônico é menor que do íon de ferro. Apesar disso, em $x = 0,2$ é observado um aumento no tamanho de cristalito que deve está relacionado com a mudança do estado de oxidação do ferro $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, que possui raio iônico maior. Para $x = 0,5$, \bar{D} volta diminuir devido a substituição de íons Fe^{2+} por Ti^{4+} no sítio tetraédrico. A medida que mais dopante é adicionado, mais íons Fe^{2+} passam a ocupar os sítios octaédricos e \bar{D} volta a aumentar para $x \geq 0,7$. Portanto, diante desses resultados acredita-se que a combinação dos efeitos de diferença de raio iônico do dopante e mudança de estado de oxidação contribuem para a origem de valores \bar{D} tão diferentes nas amostras.

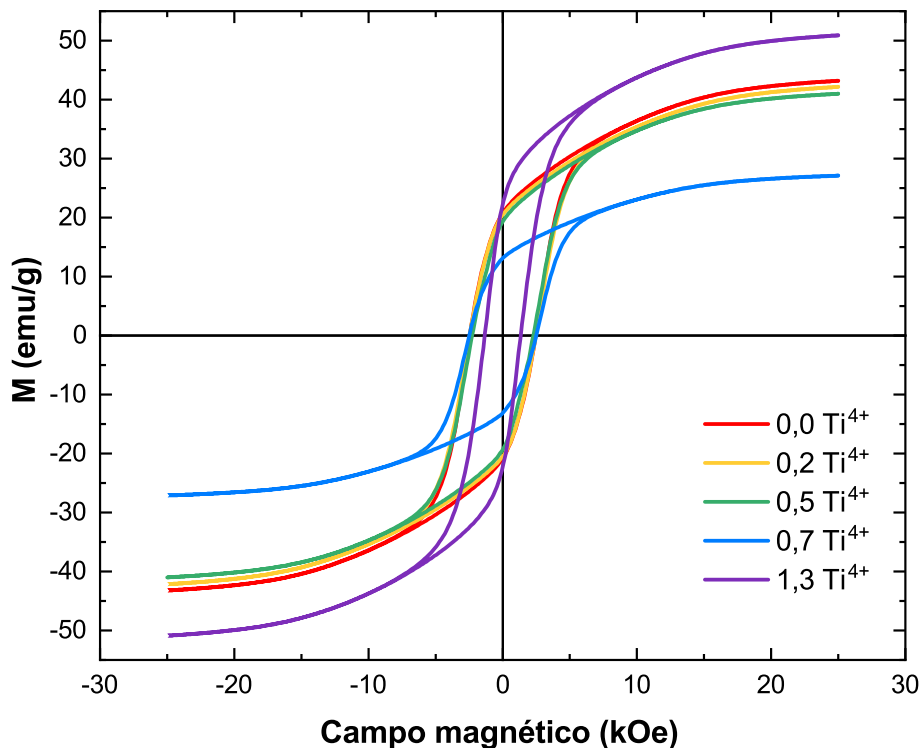
4.1.2 Evolução das Propriedades Magnéticas

Os ciclos de histerese $M-H$ do composto $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 1,3$ em temperatura ambiente são exibidos na figura 4.4. Através de uma análise qualitativa desses ciclos observa-se que a substituição de cátions Fe^{3+} por cátions Ti^{4+} produzem diferentes mudanças em seus formatos e nas propriedades magnéticas contidas neles. Entre $0,0 \leq x \leq 0,5$ os ciclos variam pouco quanto a sua forma e apresentam ligeiras mudanças na magnetização de saturação, remanente e campo coercivo. O caso muda completamente para a quantidade $x = 0,7$ onde exibe uma mudança mais evidente em seu aspecto, assim como uma diminuição bastante significativa na magnetização de saturação e remanente, com exceção de H_c que exibe seu valor máximo. Uma última mudança expressiva ocorre em $x = 1,3$ onde a largura do ciclo se estreita e exibe um valor mínimo de coercividade. Por outro lado, é nessa quantidade que os valores máximos de saturação e remanente são alcançados.

As curvas de magnetização exibidas na figura 4.5 são baseadas na lei de aproximação da saturação (eq. 3.36), em que no eixo das abscissas estão os valores do quadrado do inverso do campo magnético e no eixo das ordenadas estão os valores de magnetização. Nessa figura encontram-se cada uma das curvas (experimental e ajustada) relativas aos seus respectivos valores de concentração $x = 0,0, 0,2, 0,5, 0,7$ e $1,3$. O limite inferior na região de alto campo magnético escolhido foi de $14,95 \text{ kOe}$, pois na faixa de $14,95 \text{ kOe} \leq H \leq 25,00 \text{ kOe}$ a magnetização varia linearmente com $1/H^2$. O limite superior foi de 25 kOe , que corresponde ao valor máximo que o magnetômetro utilizado possui.

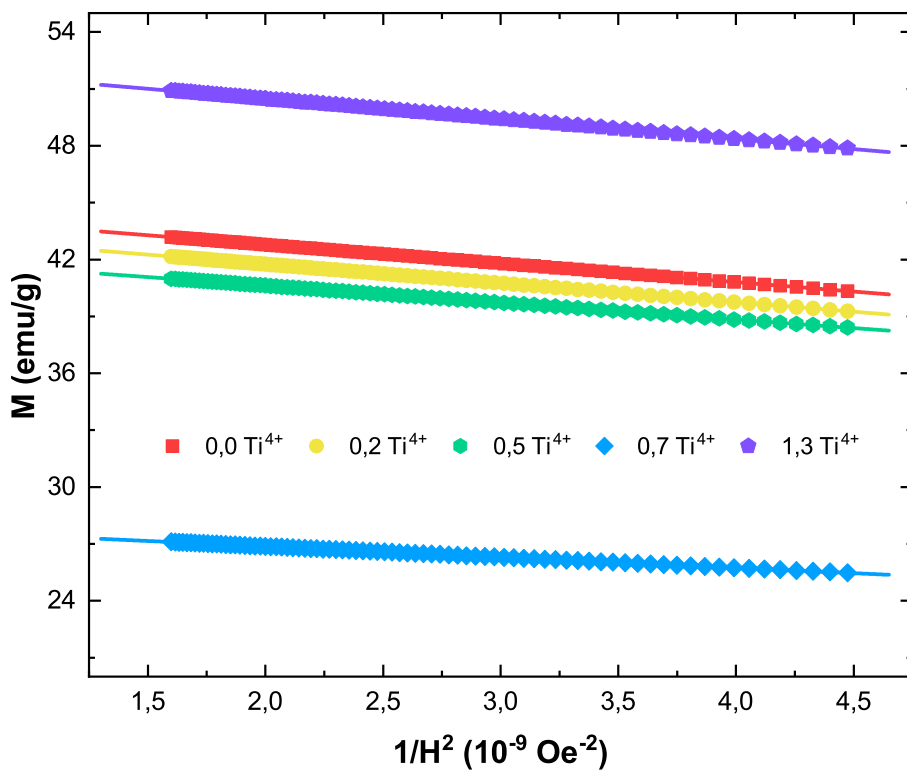
A partir do ajuste da curva $M-H^{-2}$ por meio da equação 3.36 e fazendo uso das demais equações contidas na seção 3.3, o processamento de dados foi efetuado e seus resultados foram sumarizados nas tabelas 4.3 e 4.4. Nelas são apresentados os valores da magnetização de saturação M_s , constante B , constante de anisotropia K_1 , campo de anisotropia H_a e número de magnétons de Bohr n_B , além dos valores da magnetização re-

Figura 4.4: Ciclos de histerese da $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.5: Curvas experimentais (símbolos) e ajustadas (linha sólida) da magnetização pelo inverso do quadrado do campo magnético para cada quantidade de dopagem.



Fonte: Elaborada pelo autor.

manente M_r e campo coercivo H_c que foram extraídos diretamente dos ciclos de histerese. O número entre parenteses representa o desvio padrão das medidas que foram obtidos por intermédio de uma propagação de incerteza a partir dos valores de M_s e inclinação da reta, cujos desvios foram extraídos diretamente do ajuste linear (Apêndice A). O desvio de M_r foi fornecido pelo equipamento de medição e o de H_c é disponibilizado pelo fabricante como sendo da ordem de 40 mOe [48].

Tabela 4.3: Valores de dopagem e suas respectivas medidas de magnetização de saturação M_s , magnetização remanente M_r , razão M_r/M_s e número de magnétons de Bohr n_B .

x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	M_r/M_s	n_B
0,0	44,767(1)	20,756(4)	0,4636(1)	8,9089(3)
0,2	43,764(1)	20,468(3)	0,4677(1)	8,6968(3)
0,5	42,419(2)	19,318(4)	0,4554(1)	8,4114(4)
0,7	28,004(2)	13,122(2)	0,4685(1)	5,5450(5)
1,3	52,597(2)	22,216(4)	0,4224(1)	10,3695(5)

Fonte: Elaborada pelo autor.

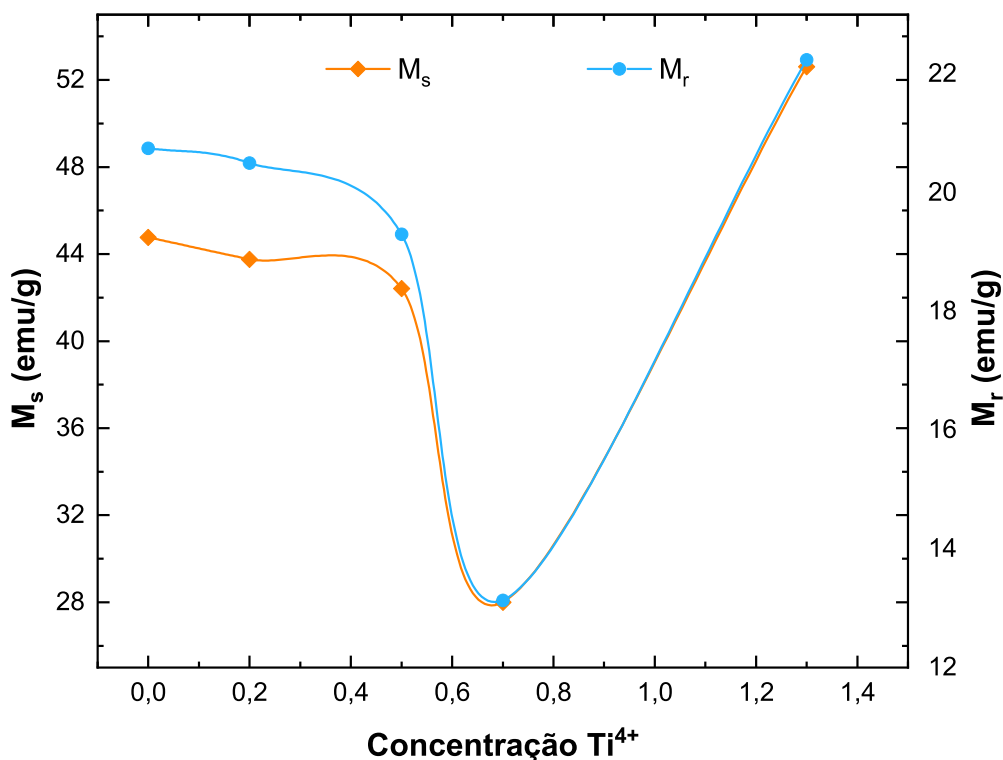
Tabela 4.4: Valores de dopagem e suas respectivas medidas da constante B , constante de anisotropia K_1 , campo de anisotropia H_a e campo coercitivo H_c .

x	B (10^7 Oe ²)	K_1 (10^5 erg/g)	H_a (kOe)	H_c (Oe)
0,0	2,2114(9)	4,0767(9)	18,213(4)	2455,49(4)
0,2	2,2932(8)	4,0585(7)	18,547(3)	2468,61(4)
0,5	2,1133(13)	3,7762(12)	17,804(6)	2281,89(4)
0,7	2,0222(30)	2,4386(18)	17,416(13)	2507,63(4)
1,3	2,0155(14)	4,5726(16)	17,388(6)	1341,54(4)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o intuito de melhorar a compreensão dos valores nas tabelas 4.3 e 4.4, os gráficos do comportamento de cada propriedade magnética por quantidade de dopante foram criados. O primeiro deles é da magnetização de saturação M_s e remanente M_r por concentração de Ti^{4+} (fig. 4.6). Em uma análise preliminar, é visto que tanto a magnetização de saturação quanto a magnetização remanente possuem uma diminuição quando a amostra é dopada entre $0,0 \leq x \leq 0,7$, onde o valor mínimo de ambas é atingido em $x = 0,7$. Após isso, na amostra com $x = 1,3$ ocorre uma mudança completa e essas propriedades atingem seus valores máximos, sendo um aumento significativo quando comparado a amostra pura. A diminuição dessas propriedades está atrelada com o efeito combinado da preferência majoritária de ocupação do Ti^{4+} em sítios que somam positivamente para a magnetização, com a quantidade significativa da fase hematita que apesar de ser antiferromagnética, diminui a fase BaM responsável pelas suas características ferrimagnéticas, com a redução no estado de oxidação $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ e com o enfraquecimento das interações de supertroca.

Figura 4.6: Magnetização de saturação M_s e remanente M_r por concentração de Ti^{4+} .



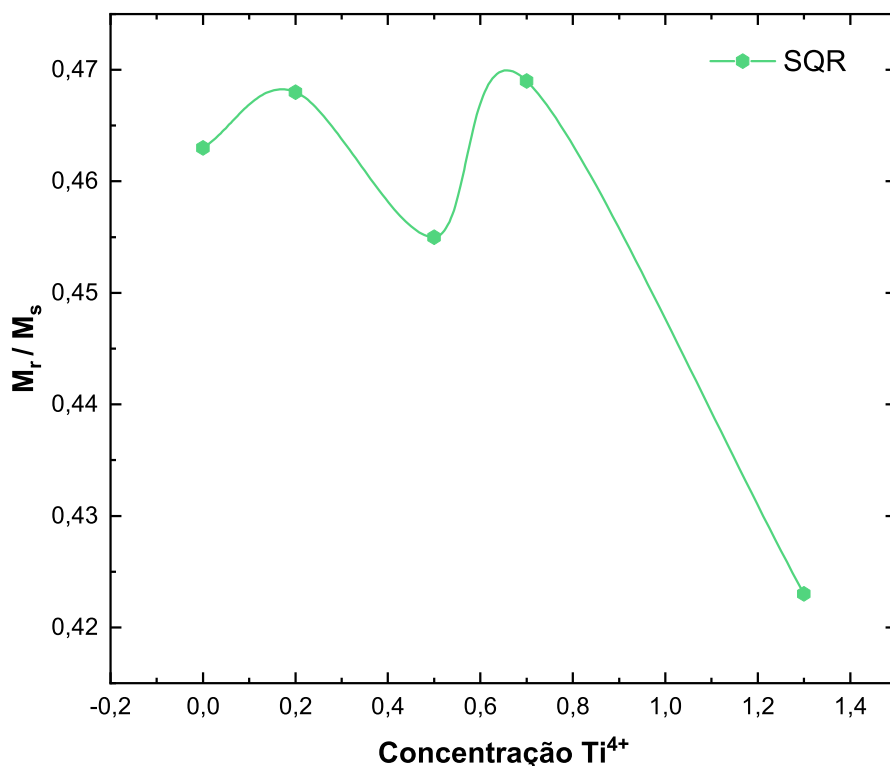
Fonte: Autoria Própria.

Como visto previamente na análise estrutural, os sítios de preferência ocupacional do titânio são os $12k$, $4f_1$ e $4f_2$, permanecendo majoritariamente nos sítios octaédricos a medida que mais titânio é adicionado. O sítio $12k$ possui a maior quantidade de *spin-up* na rede magnética, ao passo que $4f_1$ e $4f_2$ possuem *spin down* em menor quantidade. Por isso, é natural que a substituição de íons diamagnéticos Ti^{4+} na rede diminua a magnetização

do sistema. Além disso, foi mostrado que a ordem de quantidade da fase hematita nas concentrações x de titânio é $0,7 > 0,5 > 0,2 > 0,0 > 1,3$, o que explica os diferentes graus de diminuição de M_s e M_r . A mudança no estado de oxidação $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ também contribui para a diminuição dessas propriedades, uma vez que o momento magnético associado ao íon Fe^{2+} ($4 \mu_B$) é menor que o do íon Fe^{3+} ($5 \mu_B$). Um último fator que colabora com a redução dessas propriedades é o aumento no parâmetro c conforme mais íons de titânio são adicionados na rede, fazendo com que a distância entre os íons $\text{Fe}^{2+/3+}$ aumente e ocasione no enfraquecimento das principais interações de supertroca $\text{Fe}^{2+/3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+/3+}$ bem como uma quebra de colinearidade dos momentos magnéticos. Quanto a concentração $x = 1,3$, apesar de apresentar a maior quantidade de íon dopante, esta amostra possui menor quantidade de fase hematita (fig. 4.1), o que conseqüentemente aumenta os valores de M_s e M_r já que a fase BaM é muito mais predominante nessa amostra.

Na figura 4.7 é exibido o gráfico de M_r/M_s por concentração de Ti^{4+} e mostra que a razão entre as magnetizações muda ligeiramente com $0,0 \leq x \leq 0,7$, onde os valores ficaram variando entre $\approx 0,45$ e $0,47$ até chegar em $x = 1,3$ onde é observado uma mudança bem mais significativa de $\approx 0,42$. Apesar dos valores similares de M_r/M_s , as amostras $x = 0,2$ e $x = 0,7$ exibiram valores ligeiramente maiores em relação as demais quantidades,

Figura 4.7: Razão M_r/M_s por concentração de Ti^{4+} .



Fonte: Autoria Própria.

indicando que possuem maior retenção de magnetização. Quanto a última amostra, a

diferença entre a magnetização de saturação e remanente é cerca de duas vezes maior do que para as outras concentrações e por conta disso a razão foi menor nesse caso. Isso significa que apesar de apresentar maior saturação, sua retenção de magnetização é menor. A proximidade dos valores dessas razões com $M_r/M_s = 0,5$ demonstra que os eixos fáceis dos pós das hexaferritas de bário estão orientados de forma aleatória nas amostras [62].

A última propriedade magnética exibida na tabela 4.1 é o número de magnétons de Bohr. Através dela é observado que para $x \leq 0,7$ os valores de n_B diminuem, isso ocorre devido a diminuição da magnetização de saturação e da massa molar dessas amostras. Por outro lado, para $x = 1,3$ o número de magnétons de Bohr aumenta. Embora a diminuição na massa molar seja mais significativa para essa concentração, o aumento na magnetização de saturação é proporcionalmente maior e faz com que n_B também aumente.

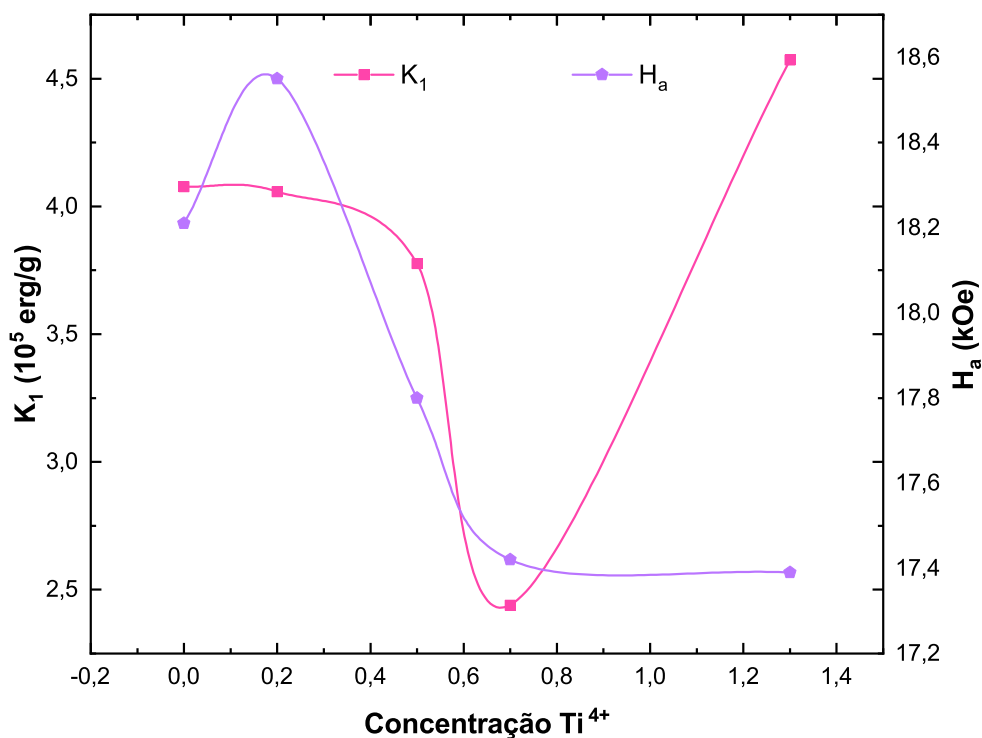
Na figura 4.8 o comportamento da constante de anisotropia por concentração é exibido no lado esquerdo. Iniciando em $x = 0,0$ é observado uma diminuição na anisotropia até chegar na quantidade de $x = 0,7$ onde atinge seu valor mínimo $K_1 = 2,4386 \times 10^5$ erg/g, finalizando em $x = 1,3$ que apresenta um aumento e o valor máximo $K_1 = 4,5726 \times 10^5$ erg/g é alcançado. A semelhança entre o comportamento da curva da constante de anisotropia e da magnetização de saturação ocorre devido K_1 ser diretamente proporcional a M_s pela lei de aproximação da saturação. Por conta disso, a diminuição para as concentrações até $x \leq 0,7$ deve está novamente relacionada com a preferência de ocupação dos íons Ti^{4+} em importantes sítios para a anisotropia magnetocristalina. O aumento em $x = 1,3$ pode ser atribuído a baixa quantidade de fase hematita em relação as outras concentrações, uma vez que houve um aumento no valor de M_s nessa concentração.

Os sítios de preferência ocupacional dos íons Ti^{4+} são os sítios 12k, $4f_1$ e $4f_2$, sendo a preferência pelos sítios octaédricos maior. Além disso, através da teoria de íon único para hexaferrita de bário foi demonstrando que a ordem de importância dos sítios para a anisotropia magnetocristalina é: $2b > 4f_2 > 2a > 4f_1 > 12k$ [43]. Portanto, a explicação para a diminuição de K_1 no intervalo $0,0 \leq x \leq 0,7$ reside no fato de que apesar de os sítios 12k estarem em maior quantidade e terem uma contribuição negativa para a anisotropia, o que poderia fazer com que ela aumentasse com o aumento de Ti^{4+} , o efeito da substituição nos sítios $4f_1$ e $4f_2$ é maior, uma vez que $4f_2$ é a segunda maior contribuição positiva para K_1 e $4f_1$ possui o mesmo valor que 12k, porém com sinal oposto. É importante mencionar que para $x = 0,2$ houve um aumento na constante de anisotropia B , porém em virtude K_1 ser mais fortemente dependente do valor de M_s , esse aumento é compensado. Essa mesma compensação também ocorre para $x = 1,3$ onde B apresenta o menor valor, mas K_1 tem seu valor máximo.

No lado direito da figura 4.8 é exibido o comportamento do campo de anisotropia H_a por concentração Ti^{4+} . Através dele observa-se que há um aumento no valor de campo anisotrópico para a quantidade $x = 0,2$ cujo valor é $H_a = 18,547$ kOe e a partir disso

vai decaindo até chegar em um ponto mínimo em $x = 1,3$ correspondendo ao valor de $H_a = 17,388$ kOe. O entendimento desse aumento no campo anisotrópico da amostra $x = 0,2$ pode ser explicado por meio da constante B que apresentou maior valor para essa quantidade, ao passo que para as demais concentrações ela vai diminuindo até seu valor mínimo. Como foi dito na seção 3.3 essa constante está relacionada com a anisotropia magnetocristalina. Além disso, foi visto na análise estrutural que para $x \leq 0,2$ os íons Ti^{4+} ocupam principalmente os sítios $12k$ e $4f_2$. A contribuição por íon de $12k$ é negativa e menor do que $4f_2$ cuja contribuição é maior e positiva, porém por estar em maior quantidade a probabilidade inicial de ocupação deve ser maior nos sítios $12k$ e isso talvez seja melhor sentido pela constante B , levando a esse aumento em $x = 0,2$. Diferentemente da constante de anisotropia que é proporcional a M_s e a raiz quadrada de B , pela LAS o campo anisotrópico é proporcional apenas a raiz quadrada de B e por isso essa atenuação é mais perceptível nessa propriedade.

Figura 4.8: Constante de anisotropia e campo de anisotropia por concentração de Ti^{4+} .

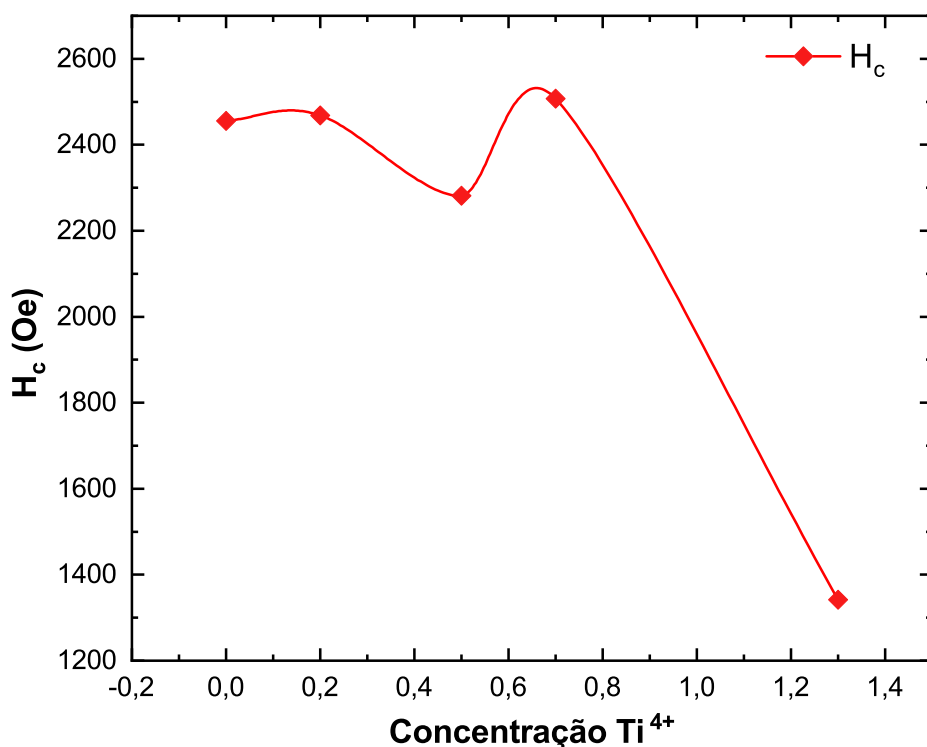


Fonte: Autoria Própria.

A figura 4.9 exibe o comportamento do campo coercivo H_c por concentração de Ti^{4+} . Inicialmente é observado um comportamento oscilante entre $0,0 \leq x \leq 0,7$, apresentando um ligeiro aumento para a quantidade $x = 0,2$, uma diminuição em $x = 0,5$ e novamente um aumento em $x = 0,7$ onde atinge o valor máximo de $H_c = 2507,63$ Oe. Por fim, em $x = 1,3$ é verificado uma drástica redução no campo coercivo, atingindo o valor mínimo de $H_c = 1341,54$ Oe. Apesar disso, a composição $\text{BaTi}_{1,3}\text{Fe}_{10,7}\text{O}_{19}$ ainda

possui um alto valor coercitivo, porém essa rápida diminuição pode ser um indicativo de que o material está deixando de ter características de um ferrimagneto duro conforme o aumento de Ti^{4+} , algo razoável uma vez que a quantidade do dopante diamagnético é mais significativa. É bem conhecido que o campo coercivo é afetado principalmente pelo efeito da anisotropia magnetocristalina através do campo anisotrópico H_a [2]. No entanto, ele também é afetado pela anisotropia magnética de forma mediante um campo desmagnetizante H_d e é estruturalmente sensível ao tamanho de partícula [31, 72].

Figura 4.9: Campo coercivo H_c por concentração de Ti^{4+} .



Fonte: Autoria Própria.

Acima ou abaixo de um diâmetro crítico, o campo coercivo diminui a medida que o tamanho das partículas cresce ou decresce. Para a BaM este valor está em torno de $D_c \approx 0,07 \mu m$, porém hexaferritas produzidas pela síntese de reação de estado sólido comumente fornecem partículas da ordem de $1 \mu m$, o que significa que a BaM deve ser constituída de multidomínios [31]. Diante dessa suposição é o que efeito do tamanho de cristalito sobre o campo coercivo será avaliado. Vale ressaltar que o tamanho de cristalito não é o mesmo que tamanho de partícula devido aos policristais se juntarem e formarem um agregado [53]. Geralmente, o tamanho de cristalito é menor ou igual ao tamanho de partícula e por isso ainda é válido usá-lo como uma estimativa do efeito do tamanho de partícula sobre o campo coercivo. Para $x \leq 0,5$ e $x = 1,3$ o campo coercivo segue o comportamento do campo de anisotropia, uma vez que ele é fortemente relacionado com essa propriedade. Contudo, para $x = 0,2$ ocorre um aumento no tamanho de cristalito,

fazendo com que o aumento de H_c nessa concentração seja diminuído e ocasione no ligeiro aumento observado. O oposto ocorre para $x = 0,5$ que exibe uma diminuição em \bar{D} e faria com H_c aumentasse, porém como a diminuição em H_a é muito mais expressiva, seu efeito é suprimido. Portanto, é de se esperar que o campo coercivo diminua proporcionalmente ou de forma mais expressiva nos casos onde o tamanho de cristalito é maior e o campo H_a é menor. O último caso ocorre para a concentração $x = 1,3$ onde é observado uma rápida diminuição em H_c que está relacionada com esse efeito combinado. No entanto, para $x = 0,7$ o que se observa é um aumento que não pode ser explicado somente com essas duas propriedades.

Uma segunda proposta para explicar esse aumento pode estar no campo desmagnetizante. Como discutido na seção 2.3.5, H_d está relacionado com a magnetização de saturação M_s e a anisotropia de forma através do fator desmagnetizante N_d . Conforme a partícula se afasta da forma esférica N_d aumenta seu valor. Em amostras policristalinas da BaM sintetizadas pelo método convencional cerâmico é comum que o agregado policristalino possua um aspecto mais do tipo de placas hexagonais [31, 72]. Contudo, para confirmar essa forma e obter N_d para as amostras estudadas um estudo morfológico é necessário. Na ausência disso, ainda é possível estimar qualitativamente sua forma através do parâmetro de orientação preferencial P_h mediante os valores de G_1 . Os resultados de G_1 após o refinamento para as amostras $x = 0,0, 0,2, 0,5, 0,7$ e $1,3$ foram $-0,115(8), -0,114(7), -0,136(8), -0,165(12)$ e $-0,125(8)$, respectivamente. Como todos os G_1 são menores que 0, isso indica que a forma dos cristalitos é do tipo placa. Além disso, para $x = 0,7$ o valor de G_1 é mais negativo do que para as outras concentrações e é um indicativo de que o valor de N_d deve ser maior para essa quantidade, enquanto as demais devem possuir valores de N_d bem próximos. Apesar da amostra com $x = 0,7$ aparentemente possuir maior valor de fator desmagnetizante que as outras, ela possui o menor valor de magnetização de saturação, o que conseqüentemente faz com que o campo desmagnetizante seja o menor entre todas elas. Assim, embora H_a esteja diminuindo, $H_d = -N_d M_s$ diminui em uma proporção tal que um aumento em H_c ocorra.

A última proposta para explicar esse aumento reside no fato de que nessa concentração há a maior fase de hematita ($\approx 25\%$). A hematita é dita ser antiferromagnética em temperatura ambiente, porém já foi demonstrado que na verdade, acima de uma temperatura de transição conhecida como temperatura de Morin $T_M \approx 260\text{ K}$ ela é fracamente ferromagnética (ou antiferromagnética inclinada) e somente abaixo dessa temperatura ela é antiferromagnética uniaxial [73, 74]. Dessa forma, em temperatura ambiente ela apresenta um comportamento histerético exibindo baixíssimos valores de M_r (da ordem de unidades) e M_s (alguns décimos), porém podendo exibir coercividade de até 1000 Oe [75]. Baseando-se nisso, o aumento de H_c em $x = 0,7$ pode ser atribuído a quantidade significativa de fase da hematita presente nessa concentração. Um estudo que pode corroborar com

essa ideia foi publicado em 2019, onde é mostrado um aumento em H_c para $x = 0,8$ [76]. Nessa concentração, é perceptível qualitativamente uma considerável diminuição da fase hexaferrita e aumento da fase hematita.

4.2 Comportamento Magnético das sub-redes M x T

A partir do trabalho desenvolvido por Novak e Ruzs, dentre as treze integrais de supertroca, cinco delas se destacam por terem os valores mais dominantes em relação as demais e foram listadas na tabela 4.5 juntamente com os valores de z_{ij} e ϵ_{ij} que mostram que a maioria delas é antiferromagnética, como se espera. Os valores calculados desses J_{ij} mais dominantes e as quantidades de Δ são exibidos na tabela 4.6.

Tabela 4.5: Interações J_{ij} mais dominantes, valores dos vizinhos mais próximos z_{ij} e da orientação entre as sub-redes ϵ_{ij} .

J_{ij}	z_{ij}	ϵ_{ij}
2a - 4f ₁	6	-1
2b - 4f ₂	6	-1
2b - 12k	6	+1
12k - 2b	1	+1
12k - 4f ₁	3	-1
12k - 4f ₂	2	-1
4f ₁ - 2a	3	-1
4f ₁ - 12k	9	-1
4f ₂ - 2b	3	-1
4f ₂ - 12k	6	-1

Fonte: Novák (2005, p. 184433-2) [66].

Tabela 4.6: Diferenças da energia de troca entre o estado excitado e fundamental Δ e valores das integrais de supertroca J_{ij} .

S_1	S_2	Δ (eV)	J_{ij} (meV)
2a	-	0,708	-
2b	-	0,532	-
12k	-	2,790	-
4f ₁	-	2,251	-
4f ₂	-	2,190	-
2a	4f ₁	1,518	4,803
2b	12k	3,802	1,600
2b	4f ₂	1,216	5,020
4f ₁	12k	1,926	3,461
4f ₂	12k	2,017	4,938

Fonte: Novák (2005, p. 184433-5) [66].

Ao considerar apenas as integrais de supertroca mais dominantes da BaM, o conjunto de equações 3.41 é significadamente simplificado. Substituindo esses J_{ij} nesse sistema obtém-se que o momento magnético de cada sub-rede é:

$$m_a = B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{af_1} \epsilon_{af_1} J_{af_1} m_{f_1}) \right]$$

$$\begin{aligned}
m_b &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{bk} \epsilon_{bk} J_{bk} m_k + z_{bf_2} \epsilon_{bf_2} J_{bf_2} m_{f_2}) \right] \\
m_k &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{kb} \epsilon_{kb} J_{kb} m_b + z_{kf_1} \epsilon_{kf_1} J_{kf_1} m_{f_1} + z_{kf_2} \epsilon_{kf_2} J_{kf_2} m_{f_2}) \right] \\
m_{f_1} &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{f_1a} \epsilon_{f_1a} J_{f_1a} m_a + z_{f_1k} \epsilon_{f_1k} J_{f_1k} m_k) \right] \\
m_{f_2} &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{f_2b} \epsilon_{f_2b} J_{f_2b} m_b + z_{f_2k} \epsilon_{f_2k} J_{f_2k} m_k) \right]
\end{aligned} \tag{4.1}$$

Uma vez que as interações de supertroca são de curto alcance, apenas as interações entre primeiros vizinhos e segundos vizinhos que tenham distâncias próximas aos dos primeiros são as mais importantes. Estas quantidades são os valores de z_{ij} apresentados na tabela 4.5. Além disso, levando em conta a orientação de alinhamento entre sub-redes ϵ_{ij} que podem ter valor $+1$ (paralelo) ou -1 (antiparalelo) e o sinal J_{ij} , o comportamento magnético de cada sub-rede em função da temperatura se torna:

$$\begin{aligned}
m_a &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (12J_{af_1} m_{f_1}) \right] \\
m_b &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (12J_{bk} m_k + 12J_{bf_2} m_{f_2}) \right] \\
m_k &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (2J_{kb} m_b + 6J_{kf_1} m_{f_1} + 4J_{kf_2} m_{f_2}) \right] \\
m_{f_1} &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (6J_{f_1a} m_a + 18J_{f_1k} m_k) \right] \\
m_{f_2} &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (6J_{f_2b} m_b + 12J_{f_2k} m_k) \right]
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Com o intuito de avaliar o comportamento magnético quando T se aproxima da temperatura crítica, é conveniente escrever as interações de supertroca em função de T_c nesse limite. Tendo em vista isso, a equação para m_a pode ser escrita como [37]:

$$m_a = \frac{12S^2 J_{af_1}}{k_B T} B_S(m_{f_1}) \tag{4.3}$$

Quando $T \rightarrow T_c$:

$$T_c = \frac{12S^2 J_{af_1} B_S(m_{f_1})}{k_B m_a} \quad (4.4)$$

Definindo agora o parâmetro de taxa de conversão ϕ_a que relaciona os momentos magnéticos das sub-redes da seguinte maneira:

$$B_S(m_{f_1}) = \phi_a B_S(m_a) \quad (4.5)$$

A equação 4.4 se torna:

$$T_c = \frac{12S^2 J_{af_1} B_S(m_a)}{k_B m_a} \phi_a \quad (4.6)$$

Invocando agora a propriedade da função de Brillouin de que $B_S(m_a)/ma = (S+1)/3S$ quando $T \rightarrow T_c$, o valor de T_c para a sub-rede a e de forma análoga para as demais são dadas por:

$$\begin{aligned} T_c &= \frac{4S(S+1)J_{af_1}}{k_B} \phi_a \\ T_c &= \frac{4S(S+1)(1+b)J_{bf_2}}{k_B} \phi_b \\ T_c &= \frac{2J_{kf_1}S(S+1)(3+2k_1+k_2)}{3k_B} \phi_k \\ T_c &= \frac{2S(S+1)(3+f_1)J_{f_1k}}{k_B} \phi_{f_1} \\ T_c &= \frac{2S(S+1)(2+f_2)J_{f_2k}}{k_B} \phi_{f_2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

onde $b = J_{bk}/J_{bf_2}$, $k_1 = J_{kf_2}/J_{kf_1}$, $k_2 = J_{kb}/J_{kf_1}$, $f_1 = J_{f_1a}/J_{f_1k}$ e $f_2 = J_{f_2b}/J_{f_2k}$. Os parâmetros de conversão ϕ_i foram calculados a partir das equações 4.7 juntamente com o valor experimental de $T_c = 723 \text{ K}$ [31] e os valores J_{ij} da tabela 4.6, cujas quantidades são: $\phi_a \approx 0,3706$, $\phi_b \approx 0,2689$, $\phi_k \approx 0,4886$, $\phi_{f_1} \approx 0,2344$ e $\phi_{f_2} \approx 0,2390$.

Retornando ao conjunto de equações 4.7, as integrais de supertroca em função da temperatura crítica são:

$$\begin{aligned}\frac{J_{af_1}}{k_B} &= \frac{T_c}{4S(S+1)\phi_a} \\ \frac{J_{bf_2}}{k_B} &= \frac{T_c}{4S(S+1)(1+b)\phi_b} \\ \frac{J_{kf_1}}{k_B} &= \frac{3T_c}{2S(S+1)(3+2k_1+k_2)\phi_k} \\ \frac{J_{f_1k}}{k_B} &= \frac{T_c}{2S(S+1)(3+f_1)\phi_{f_1}} \\ \frac{J_{f_2k}}{k_B} &= \frac{T_c}{2S(S+1)(2+f_2)\phi_{f_2}}\end{aligned}\tag{4.8}$$

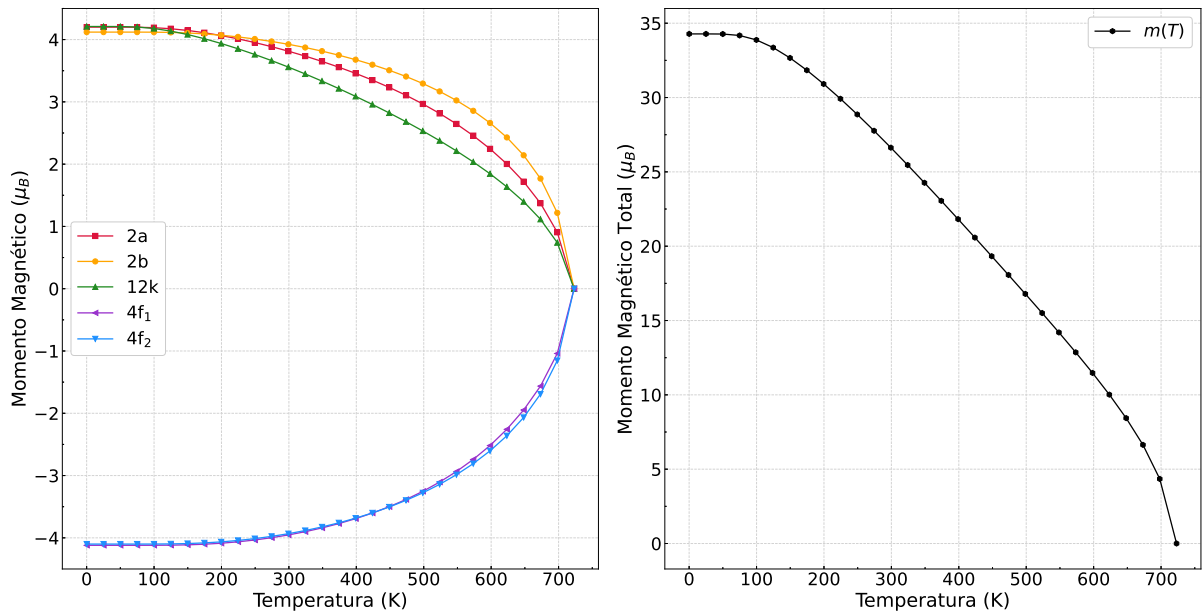
Inserindo o conjunto de equações 4.8 no conjunto 4.2, obtém-se finalmente que os momentos magnéticos das cinco sub-redes em função da temperatura são:

$$\begin{aligned}m_a &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)\phi_a} \frac{m_{f_1} T_c}{T} \right] \\ m_b &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(1+b)\phi_b} \frac{(m_{f_2} + bm_k) T_c}{T} \right] \\ m_k &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(3+2k_1+k_2)\phi_k} \frac{(3m_{f_1} + 2k_1 m_{f_2} + k_2 m_b) T_c}{T} \right] \\ m_{f_1} &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(3+f_1)\phi_{f_1}} \frac{(3m_k + f_1 m_a) T_c}{T} \right] \\ m_{f_2} &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(2+f_2)\phi_{f_2}} \frac{(2m_k + f_2 m_b) T_c}{T} \right]\end{aligned}\tag{4.9}$$

Os resultados da análise numérica a partir das equações 4.9 e 3.42 são mostrados na figura 4.10 que exhibe o comportamento dos momentos magnéticos das cinco sub-redes e do momento total da rede em função da temperatura para amostra com $x = 0,0$. Aqui, foram inseridas nas equações 4.9 as quantidades de $m_i(0)$ obtidos pelos cálculos de DFT em $T = 0$ K para os sítios 2a, 2b, 12k, 4f₁ e 4f₂ cujos valores são 4,20, 4,12, -4,21, -4,12 e -4,10 μ_B , respectivamente [66]. Algo interessante de se notar é que os sítios 4f₁ e 4f₂ apresentam um comportamento bem semelhante. Por outro lado, apesar de todos terem a

mesma temperatura crítica, o momento magnético do sítio 12k diminui mais rapidamente que qualquer um dos outros cinco, isso é uma consequência da sua forte interdependência com os sítios 2b, $4f_1$ e $4f_2$. Além disso, a curva do momento magnético total segue um comportamento mais próximo ao do sítio 12k, isso ocorre porque este sítio possui a maior quantidade de íons Fe^{3+} em relação as demais sub-redes na célula unitária.

Figura 4.10: Comportamento da magnético das cinco sub-redes e da rede em função da temperatura para amostra com $x = 0,0$.

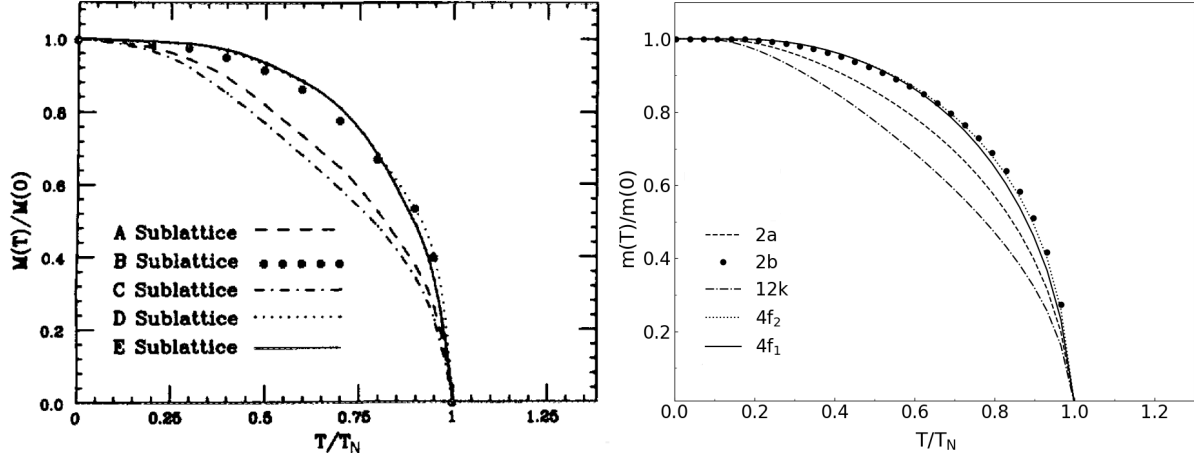


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com o intuito de verificar a nível qualitativo o grau de comparação entre as curvas teóricas e experimentais do comportamento magnético das cinco sub-redes, os momentos magnéticos e temperatura da 4.10 foram normalizados. Além disso, as curvas experimentais foram obtidas através dos campos hiperfinos magnéticos por V. Loef e V. Groenou [28, 77]. A figura 4.11 exibe no lado esquerdo a curva experimental e a direita a curva teórica, onde A, B, C, D e E correspondem aos sítios 2a, 2b, 12k, $4f_2$ e $4f_1$, respectivamente. Mediante a essa figura, observa-se que o comportamento magnético obtido pela TCM condiz com o que é esperado experimentalmente, os sítios 2b, 12k, $4f_1$ e $4f_2$ possuem discrepâncias mínimas, exceto o sítio 2a que apresenta uma maior diferença em relação ao observado experimentalmente. Essa maior desconformidade pode estar associada com o fato de que para essa sub-rede foi considerada apenas uma sub-rede vizinha. Embora as principais interações de troca tenham sido consideradas, as restantes tem um papel importante, uma vez que as sub-redes são fortemente interdependentes. A adição de mais interações entre as sub-redes corresponderiam a parâmetros adicionais de ajuste, porém a dificuldade em avaliar a TCM nesse nível aumenta significativamente. Dito tudo isso, verifica-se que as funções de Brillouin considerando os valores das integrais de troca obtidas por DFT

conseguem descrever satisfatoriamente o comportamento dos momentos magnéticos em função da temperatura para $x = 0,0$.

Figura 4.11: Curva experimental (imagem a esquerda) e teórica (imagem a direita) dos momentos magnético reduzidos das cinco sub-redes em função da temperatura reduzida.



Fonte: Adaptada de Marshall & Sokoloff (1990, p. 3 [28]) e elaborada pelo autor.

Para a concentração $x = 0,2$ a preferência ocupacional dos íons Ti^{4+} ocorre nos sítios 12k e $4f_2$. Portanto, os termos z_{ij} devem ser trocados por seus valores médios para as sub-redes que tenham esses vizinhos próximos. Dessa maneira, o conjunto de equações 4.1 levando em conta os sinais de J_{ij} e ϵ_{ij} se torna:

$$\begin{aligned}
 m_a &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{af_1} J_{af_1} m_{f_1}) \right] \\
 m_b &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (\bar{z}_{bk} J_{bk} m_k + \bar{z}_{bf_2} J_{bf_2} m_{f_2}) \right] \\
 m_k &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{kb} J_{kb} m_b + z_{kf_1} J_{kf_1} m_{f_1} + \bar{z}_{kf_2} J_{kf_2} m_{f_2}) \right] \\
 m_{f_1} &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{f_1a} J_{f_1a} m_a + \bar{z}_{f_1k} J_{f_1k} m_k) \right] \\
 m_{f_2} &= B_S \left[\frac{2S^2}{k_B T} (z_{f_2b} J_{f_2b} m_b + \bar{z}_{f_2k} J_{f_2k} m_k) \right]
 \end{aligned} \tag{4.10}$$

Os valores $\bar{z}_{bk} \approx 5,8998$, $\bar{z}_{bf_2} \approx 5,6996$, $\bar{z}_{kf_2} \approx 1,9$, $\bar{z}_{f_1k} \approx 8,8505$ e $\bar{z}_{f_2k} \approx 5,8998$ foram obtidos através da equação 3.48. As probabilidades $P_{ij}(d)$ foram calculadas utilizando as quantidades f_{occ}^s supondo que a substituição do íon Ti^{4+} é igualmente distribuída entre os

sítios 12k e 4f₁. Tal hipótese tem fundamento nos resultados de refinamento que mostraram estabilidade ao considerar esse critério de substituição. Além disso, as quantidades f_{occ}^s para os sítios 12k e 4f₁ correspondem aos seus valores fracionários de n_i . Substituindo os \bar{z}_{ij} obtidos nas equações 4.10, obtém-se:

$$\begin{aligned}
m_a &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (12J_{af_1} m_{f_1}) \right] \\
m_b &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (11,7996J_{bk} m_k + 11,3992J_{bf_2} m_{f_2}) \right] \\
m_k &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (2J_{kb} m_b + 6J_{kf_1} m_{f_1} + 3,8J_{kf_2} m_{f_2}) \right] \\
m_{f_1} &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (6J_{f_1a} m_a + 17,701J_{f_1k} m_k) \right] \\
m_{f_2} &= B_S \left[\frac{S^2}{k_B T} (6J_{f_2b} m_b + 11,7996J_{f_2k} m_k) \right]
\end{aligned} \tag{4.11}$$

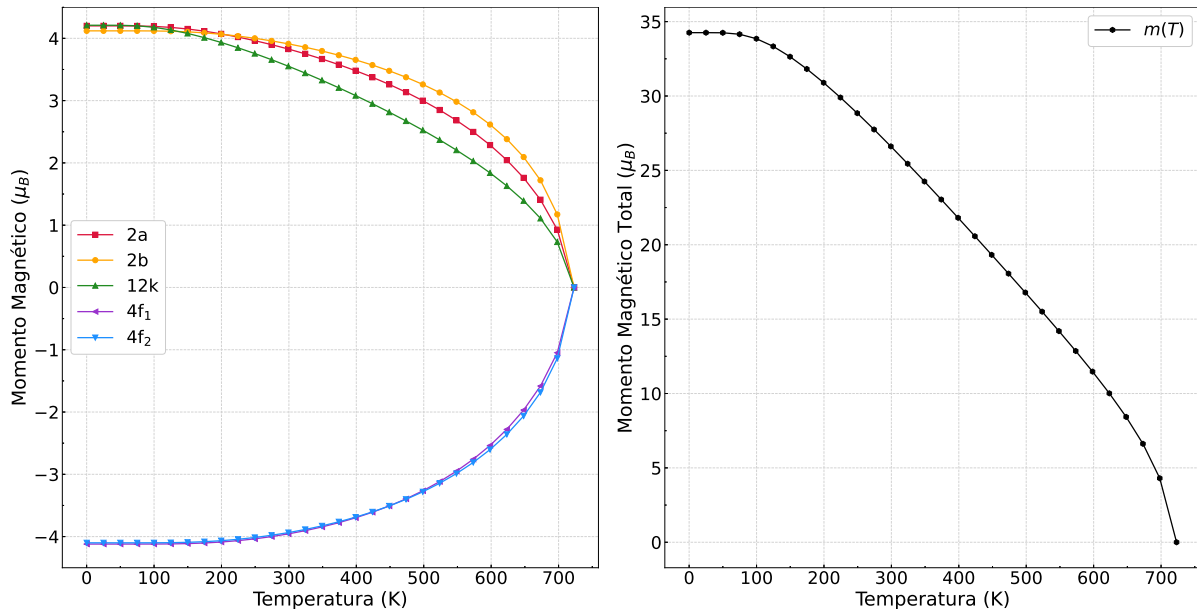
Os procedimentos subsequentes que foram implementados para avaliar o comportamento magnético quando T se aproxima de T_c para a $x = 0,0$ são análogos para $x = 0,2$. Os valores dos parâmetros de conversão obtidos foram $\phi_a \approx 0,3706$, $\phi_b \approx 0,2807$, $\phi_k \approx 0,4999$, $\phi_{f_1} \approx 0,2371$ e $\phi_{f_2} \approx 0,2417$. Portanto, os momentos magnéticos de cada sub-rede em função da temperatura são:

$$\begin{aligned}
m_a &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)\phi_a} \frac{m_{f_1} T_c}{T} \right] \\
m_b &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(11,3992 + 11,7996b)\phi_b} \frac{(11,3992m_{f_2} + 11,7996bm_k)T_c}{T} \right] \\
m_k &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(3 + 1,9k_1 + k_2)\phi_k} \frac{(3m_{f_1} + 1,9k_1m_{f_2} + k_2m_b)T_c}{T} \right] \\
m_{f_1} &= B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(2,9502 + f_1)\phi_{f_1}} \frac{(2,9502m_k + f_1m_a)T_c}{T} \right]
\end{aligned} \tag{4.12}$$

$$m_{f_2} = B_S \left[\frac{3S}{(S+1)(1,9666 + f_2)\phi_{f_2}} \frac{(1,9666m_k + f_2m_b)T_c}{T} \right]$$

Os momentos magnéticos das sub-redes e da rede para a amostra $x = 0,2$ obtidos mediante as equações 4.12 e 3.42 são exibidos na figura 4.12. A partir dela é observado que os sítios $4f_1$ e $4f_2$ mantiveram comportamento semelhante ao de $x = 0,0$, mas com uma ligeira maior sobreposição. Os sítios $2a$ e $12k$ também demonstraram comportamento similar ao de $x = 0,0$. Contudo, para o sítio $2b$ a diferença é mais perceptível, seus momentos magnéticos se comportam de modo mais próximo aos do sítio $2a$. Isso ocorre devido seus dois primeiros vizinhos principais serem os sítios $4f_2$ e $12k$. Na prática todas as sub-redes sofrem mudanças devido a adição de dopante. Os momentos dos sítios $4f_1$ e $4f_2$ diminuem e como contribuem de forma negativa, essa diminuição resultaria em aumento do momento total da rede, porém isso é compensado pelos sítios $2a$, $2b$ e $12k$ que somam positivamente. Mesmo com a adição de dopante o sítio $12k$ ainda é majoritário e o momento magnético total segue um comportamento semelhante, porém ele é afetado pelo sítio $2b$ que possui maior redução em seus momentos devido serem fortemente interdependentes e assim uma diminuição em $m(T)$ ocorre.

Figura 4.12: Comportamento magnético das cinco sub-redes em função da temperatura para a amostra com $x = 0,2$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Capítulo 5

Conclusões

Uma série de amostras policristalinas segundo a fórmula química $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x \leq 1,3$ foram sintetizadas através do método de reação de estado sólido. As análises de DRX e refinamento de Rietveld revelaram que além da fase majoritária BaM, há também a presença de uma significativa quantidade da fase secundária hematita em todas as amostras. A concentração $x = 0,7$ exibiu o maior valor em porcentagem da fase hematita ($\approx 24,7\%$), ao passo que $x = 1,3$ apresentou o menor valor ($\approx 7,47\%$).

As propriedades estruturais da hexaferrita de bário sofreram diferentes modificações com a incorporação do íon dopante Ti^{4+} . O parâmetro a aumenta ligeiramente em $x = 0,2$, em seguida diminui até $x = 0,7$ e volta a crescer para $x = 1,3$ onde atinge seu valor máximo. Por outro lado, o parâmetro c aumentou conforme o crescimento na concentração de titânio. Essas alterações causam uma expansão na célula unitária, com exceção para $x = 0,7$ onde ela diminui devido ao decréscimo do parâmetro a . Além disso, foi verificado que o tamanho médio aparente de cristalito também diminui com o aumento de Ti^{4+} , exceto mais uma vez para $x = 0,2$. As mudanças dessas propriedades estruturais são entendidas através da preferência ocupacional dos íons Ti^{4+} pelos sítios $4f_1$, $4f_2$ e $12k$, da mudança no estado de oxidação $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ devido a sua adição e na diferença entre seu raio iônico e dos íons de ferro.

Quanto as propriedades magnéticas, as magnetizações de saturação e remanente e o número de magnétons de Bohr diminuíram para substituições até $x \leq 0,7$ e aumentaram para $x = 1,3$. Os valores da razão M_r/M_s demonstram que apesar da concentração de titânio aumentar, a retenção ficou próximo de $0,5$. A anisotropia magnetocristalina seguiu um comportamento semelhante ao da magnetização de saturação e o campo anisotrópico diminuiu para todas as amostras, com exceção de $x = 0,2$. O modo como essas propriedades magnéticas evoluem é compreendido mais uma vez mediante a substituição de íons Fe^{3+} por Ti^{4+} nos sítios tetrádicos $4f_1$ e octaédricos $4f_2$ e $12k$, além da mudança no estado de oxidação. Para as magnetizações de saturação e remanente, o enfraquecimento das interações de supertroca causadas pela adição de titânio e a quantidade significativa de hematita também contribuem com a redução dessas quantidades, onde a presença dessa fase explica os aumentos em $x = 1,3$. A última propriedade afetada é o campo coercivo, uma vez que ele é fortemente relacionado com H_a , seu comportamento é mais semelhante ao campo anisotrópico, exceto para $x = 0,7$ cujo valor pode ser entendido através do

campo desmagnetizante e a expressiva quantidade de hematita presente nessa amostra.

Por fim, os momentos magnéticos em função da temperatura para $x \leq 0,2$ foram modelados através da teoria de campo médio. Com base nos resultados foi verificado que a TCM considerando as integrais de troca obtidas por DFT descreve satisfatoriamente o comportamento magnético experimental das cinco sub-rede para $x = 0,0$. Em $x = 0,2$, o efeito do dopante foi levado em conta através dos diferentes números de vizinhos mais próximos z_{ij} e da diminuição no número de sub-redes n_i . O efeito da substituição de íons Ti^{4+} na rede ocasionou em uma diminuição mais rápida dos momentos magnéticos do sub-rede 2b devido seus principais primeiros vizinhos serem as sub-redes 12k e 4f₂, que por sua vez são os sítios de preferência ocupacional do titânio.

5.1 Perspectivas Futuras

1. Calcular as interações de supertroca para a BaM pura e substituída mediante DFT e assim avaliar teoricamente os efeitos do íon dopante na rede. Posteriormente com isso, utilizar a TCM para modelar o comportamento teórico da magnetização de saturação em função da temperatura.
2. Realizar medições para obter a magnetização de saturação da BaM em função da temperatura para diversas baixas concentrações de íon dopante na faixa de baixas temperatura até a temperatura crítica.

Referências Bibliográficas

- [1] KOJIMA, H. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. *Handbook of ferromagnetic materials*, 3:305–391, 1982.
- [2] PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7):1191–1334, 2012.
- [3] KLYGACH, D. S. *et al.* Measurement of permittivity and permeability of barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465:290–294, 2018.
- [4] FANG, H. C. *et al.* Preparation and magnetic properties of (Zn–Sn) substituted barium hexaferrite nanoparticles for magnetic recording. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 187(1):129–135, 1998.
- [5] NIKMANESH, H.; HOGHOGHIFARD, S.; HADI-SICHANI, B. Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 775:1101–1108, 2019.
- [6] SAHU, V. *et al.* Structural and magnetic analysis of nanostructured Barium Hexaferrite. *Materials Today: Proceedings*, 67:41–46, 2022.
- [7] CASIMIR, H. B. G. *et al.* Rapport sur quelques recherches dans le domaine du magnétisme aux laboratoires philips. *J. Phys. Radium*, 20(2-3):360–373, 1959.
- [8] TAN, G.; CHEN, X. Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 327:87–90, 2013.
- [9] LI, X.; TAN, G.-L. Multiferroic and magnetoelectronic polarizations in BaFe₁₂O₁₉ system. *Journal of Alloys and Compounds*, 858:157722, 2021.
- [10] POPOV, M. *et al.* In-plane current induced nonlinear magnetoelectric effects in single crystal films of barium hexaferrite. *Scientific Reports*, 12(1):1–8, 2022.
- [11] VOPSON, M. M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4):223–250, 2015.
- [12] CANO, A.; MEIER, D.; TRASSIN, M. *Multiferroics: fundamentals and applications*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 1^a edition, 2021.

- [13] AWAWDEH, M.; BSOU, I.; MAHMOOD, S. H. Magnetic properties and mössbauer spectroscopy on Ga, Al, and Cr substituted hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 585:465–473, 2014.
- [14] TRUKHANOV, S. V. *et al.* Effect of gallium doping on electromagnetic properties of barium hexaferrite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111:142–152, 2017.
- [15] YANG, A. *et al.* Magnetic and atomic structure parameters of Sc-doped barium hexagonal ferrites. *Journal of Applied Physics*, 103(7):07E511, 2008.
- [16] WANG, Y. *et al.* Influence of Sc³⁺ substitution on magnetic properties of c-axis textured m-type barium ferrite. *Materials Research Express*, 5(6):066105, 2018.
- [17] BEHERA, P.; RAVI, S. Effect of Ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of m-type barium hexaferrite. *Solid State Sciences*, 89:139–149, 2019.
- [18] RAFIQ, M. A. *et al.* Conduction mechanism and magnetic behavior of Cu doped barium hexaferrite ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(6):5134–5142, 2018.
- [19] LI, J. *et al.* Phase formation, magnetic properties and Raman spectra of Co–Ti co-substitution M-type barium ferrites. *Applied Physics A*, 119(2):525–532, 2015.
- [20] VERMA, S. *et al.* Structural and magnetic properties of Co–Ti substituted barium hexaferrite thick films. *Journal of Alloys and Compounds*, 678:284–289, 2016.
- [21] WARTEWIG, P. *et al.* Magnetic properties of Zn-and Ti-substituted barium hexaferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 192(1):83–99, 1999.
- [22] SHAMS, M. H. *et al.* Effect of Mg²⁺ and Ti⁴⁺ dopants on the structural, magnetic and high-frequency ferromagnetic properties of barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 399:10–18, 2016.
- [23] BRABERS, V. A. M. *et al.* Magnetization and magnetic anisotropy of BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ hexaferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 196:312–314, 1999.
- [24] MARIÑO-CASTELLANOS, P. A. *et al.* Magnetic and microstructural properties of the Ti⁴⁺-doped Barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280(2-3):214–220, 2004.
- [25] MARIÑO-CASTELLANOS, P. A. *et al.* Structural and magnetic study of the Ti⁴⁺-doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results. *Physica B: Condensed Matter*, 406(17):3130–3136, 2011.

- [26] BEHERA, P.; RAVI, S. Influence of Ti-Substitution on structural, magnetic and dielectric properties of M-type barium hexaferrite. *Journal of Electronic Materials*, 48(8):5062–5074, 2019.
- [27] VINNIK, D. A. *et al.* Influence of titanium substitution on structure, magnetic and electric properties of barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 498:166117, 2020.
- [28] MARSHALL, S. P.; SOKOLOFF, J. B. Spin-wave spectrum for barium ferrite. *Journal of applied physics*, 67(4):2017–2023, 1990.
- [29] ISALGUE, A. *et al.* Exchange interactions in $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Applied Physics A*, 39:221–225, 1986.
- [30] SINGH, N.; JAYANNAVAR, A. M. A brief history of magnetism. *arXiv preprint arXiv:1903.07031*, 2019.
- [31] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. Wiley, 2^a edition, 2011.
- [32] WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, 6(1):661–690, 1907.
- [33] GROSSO, G.; PARRAVICINI, G. P. *Solid state physics*. Academic press, 2^a edition, 2013.
- [34] HEISENBERG, W. *Zur theorie des ferromagnetismus*. Springer, 1985.
- [35] L. NÉEL. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Annales de physique*, 12(3):137–198, 1948.
- [36] GORTER, E. W. Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures. *Proceedings of the IEE-Part B: Radio and Electronic Engineering*, 104(5S):255–260, 1957.
- [37] PARK, *et. al.* Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) magnet. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 355:1–6, 2014.
- [38] ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. theory of superexchange interaction. *Physical Review*, 79(2):350, 1950.
- [39] REIS, M. *Fundamentals of magnetism*. Academic Press, 1^a edition, 2013.
- [40] NOLTING, W.; RAMAKANTH, A. *Quantum theory of magnetism*. Springer Science & Business Media, 1^a edition, 2009.

- [41] BLUNDELL, S. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. OUP Oxford, 1^a edition, 2001.
- [42] WHITE, R. M. *Quantum theory of magnetism*. Springer, 3^a edition, 2007.
- [43] XU, Y. *et al.* Theory of the single ion magnetocrystalline anisotropy of 3d ions. *physica status solidi (b)*, 157(2):685–693, 1990.
- [44] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2^a edition, 2009.
- [45] FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959.
- [46] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. *Journal of applied physics*, 79(8):4740–4745, 1996.
- [47] LOPEZ-DOMINGUEZ, V. *et al.* A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples. *Review of Scientific Instruments*, 89(3):034707, 2018.
- [48] **MicroSense**, url = <http://www.microsense.net/products-vsm-accessories.htm>, Acesso em: 08/07/2022.
- [49] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1):151–152, 1967.
- [50] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969.
- [51] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. *An Introduction To The FullProf 2001*. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), 2001.
- [52] YOUNG, R. A. *The rietveld method*, volume 5. International union of crystallography, 1993.
- [53] ZAK, A. K. *et al.* X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1):251–256, 2011.
- [54] SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918:98–100, 1918.
- [55] LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of applied crystallography*, 11(2):102–113, 1978.

- [56] DEVI, E. C.; SOIBAM, I. Magnetic properties and law of approach to saturation in Mn-Ni mixed nanoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 772:920–924, 2019.
- [57] BROWN, W. F. Theory of the approach to magnetic saturation. *Physical Review*, 58(8):736–743, 1940.
- [58] HUZIMURA, T. Law of the approach to magnetic saturation. *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy*, 8:71–78, 1956.
- [59] POLLEY, H. V. Das einmünden der magnetisierung in die sättigung bei nickel zwischen +135 °C und -253 °C. temperaturabhängigkeit der kristallenergie. *Ann. Phys.*, 36:625–650, 1939.
- [60] AKULOV, N. S. Über den verlauf der Magnetisierungskurve in starken Feldern. *Zeitschrift für Physik*, 69(11):822–831, 1931.
- [61] GRÖSSINGUER, R. A Critical Examination of the Law of Approach to Saturation. *phys. stat. sol.*, 66(2):665–674, 1981.
- [62] STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(826):599–642, 1948.
- [63] BAYKAL, A.; GÜNER, S.; DEMIR, A. Synthesis and magneto-optical properties of triethylene glycol stabilized $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 619:5–11, 2015.
- [64] IUPAC, url = https://iupac.org/wp-content/uploads/2022/05/IUPAC_Periodic_Table_150-04May22.jpg, Acesso em: 04/05/2022.
- [65] GRILL, A.; HABEREY, F. Effect of diamagnetic substitutions in $BaFe_{12}O_{19}$ on the magnetic properties. *Applied physics*, 3:131–134, 1974.
- [66] NOVÁK, P.; RUSZ, J. Exchange interactions in barium hexaferrite. *Physical review B*, 71(18):184433, 2005.
- [67] BEU, T. A. *Introduction to numerical programming: a practical guide for scientists and engineers using Python and C/C++*. CRC Press, 2014.
- [68] TRUKHANOV, A. V. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of the $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x= 0.1-1.2$) solid solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393:253–259, 2015.

- [69] MARIÑO-CASTELLANOS, P. *et al.* Effect of La^{3+} cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite. *Ceramics International*, 47(6):8236–8247, 2021.
- [70] MANGLAM, M. K. *et al.* Crystal structure and magnetic properties study on barium hexaferrite of different average crystallite size. *Applied Physics A*, 127:1–12, 2021.
- [71] SHANNON, R. D. 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*, 32(5):751–767, 1976.
- [72] ZHANG, X. *et al.* Effect of doping MnO_2 on magnetic properties for M-type barium ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 311(2):507–511, 2007.
- [73] TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 55(1-2):22–45, 2009.
- [74] TADIC, M. *et al.* Synthesis, morphology and microstructure of pomegranate-like hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) superstructure with high coercivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 543:118–124, 2012.
- [75] YOGI, A.; VARSHNEY, D. Magnetic and structural properties of pure and Cr-doped haematite: $\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{C}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of Advanced Ceramics*, 2:360–369, 2013.
- [76] DAIRY, A. R. A.; AL-HMOUD, L. A.; KHATATBEH, H. A. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite nanoparticles doped with titanium. *Symmetry*, 11(6):732, 2019.
- [77] VAN LOEF, J. J.; Van GROENOU, A. B. *Proceedings of the International Conference on Magnetism: Nottingham, September 1964*. Institute of Physics and the Physical Society, 1965.

Apêndice A

Propagação de Incerteza

As incertezas das medidas magnéticas foram calculadas a partir da equação geral de incerteza para uma dada função $f(x, y, \dots, n)$, cuja expressão é:

$$\sigma_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \sigma_y\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial n} \sigma_n\right)^2}$$

onde σ_i é a incerteza da grandeza i , $i = f, x, \dots$

Constante B

$$\sigma_B = \sqrt{\left(\frac{\partial B}{\partial slope} \sigma_{slope}\right)^2 + \left(\frac{\partial B}{\partial M_s} \sigma_{M_s}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{slope}}{M_s}\right)^2 + \left(\frac{-slope}{M_s^2} \sigma_{M_s}\right)^2}$$

$$\sigma_B = \frac{1}{M_s} \sqrt{\sigma_{slope}^2 + (B \cdot \sigma_{M_s})^2}$$

onde σ_B é a incerteza da constante B , σ_{M_s} é a incerteza da magnetização de saturação M_s e σ_{slope} é a incerteza da inclinação da reta.

Constante de Anisotropia K_1

$$\sigma_{K_1} = \sqrt{\left(\frac{\partial K_1}{\partial M_s} \sigma_{M_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial K_1}{\partial B} \sigma_B\right)^2} = \sqrt{\left(\sqrt{\frac{15B}{4}} \sigma_{M_s}\right)^2 + \left(\frac{M_s}{2} \sqrt{\frac{4}{15B} \frac{15}{4}} \sigma_B\right)^2}$$

$$\sigma_{K_1} = K_1 \sqrt{\left(\frac{\sigma_{M_s}}{M_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{2B}\right)^2}$$

onde σ_{K_1} é a incerteza da constante de anisotropia K_1 .

Campo de Anisotropia H_a

$$\sigma_{H_a} = \sqrt{\left(\frac{\partial H_a}{\partial M_s} \sigma_{M_s}\right)^2 + \left(\frac{\partial H_a}{\partial K_1} \sigma_{K_1}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{-2K_1}{M_s^2} \sigma_{M_s}\right)^2 + \left(\frac{2\sigma_{K_1}}{M_s}\right)^2}$$

$$\sigma_{H_a} = H_a \sqrt{\left(\frac{\sigma_{M_s}}{M_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{K_1}}{K_1}\right)^2}$$

onde σ_{H_a} é a incerteza do campo de anisotropia H_a .

Magnétons de Bohr n_B

$$\sigma_{n_B} = \sqrt{\left(\frac{\partial n_B}{\partial M_s} \sigma_x\right)^2 + \left(\frac{\partial n_B}{\partial ma_{Ba}} \sigma_{ma_{Ba}}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_B}{\partial ma_{Fe}} \sigma_{ma_{Fe}}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_B}{\partial ma_{Ti}} \sigma_{ma_{Ti}}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_B}{\partial ma_O} \sigma_{ma_O}\right)^2}$$

$$\sigma_{n_B} = \sqrt{\left(\frac{M_m}{5585} \sigma_{M_s}\right)^2 + \left(\frac{M_s}{5585} \sigma_{ma_{Ba}}\right)^2 + \left[\frac{(12-x)M_s}{5585} \sigma_{ma_{Fe}}\right]^2 + \left(\frac{xM_s}{5585} \sigma_{ma_{Ti}}\right)^2 + \left(\frac{19M_s}{5585} \sigma_{ma_O}\right)^2}$$

$$\sigma_{n_B} = n_B \sqrt{\left(\frac{\sigma_{M_s}}{M_s}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{ma_{Ba}}}{M_m}\right)^2 + \left[\frac{(12-x)\sigma_{ma_{Fe}}}{M_m}\right]^2 + \left(\frac{x\sigma_{ma_{Ti}}}{M_m}\right)^2 + \left(\frac{19\sigma_{ma_O}}{M_m}\right)^2}$$

onde σ_{n_B} é a incerteza do número de magnétons de Bohr n_B , $\sigma_{ma_{Ba}}$ é a incerteza da massa atômica do bário, $\sigma_{ma_{Fe}}$ é a incerteza da massa atômica do ferro, $\sigma_{ma_{Ti}}$ é a incerteza da massa atômica do titânio, σ_{ma_O} é a incerteza da massa atômica do oxigênio, x é a quantidade de titânio substituída e M_m é a massa molar de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.