



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Victoria Christine Costa Lira

Otimização dos parâmetros da síntese do
método de reação no estado sólido assistido por
moagem de alta energia na hexaferrita de
estrôncio dopada com Co^{2+} e Sn^{4+}

Manaus - AM

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Victoria Christine Costa Lira

**Otimização dos parâmetros da síntese do
método de reação no estado sólido assistido por
moagem de alta energia na hexaferrita de
estrôncio dopada com Co^{2+} e Sn^{4+}**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -
Graduação em Ciências e Engenharia de Materi-
ais da Universidade Federal do Amazonas como
requisito para obtenção do título de Mestre em
Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Henrique Duarte da Fonseca Filho

Manaus - AM

2024

Ficha Catalográfica

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

L768o Lira, Victoria Christine Costa
Otimização dos parâmetros da síntese do método de reação no estado sólido assistido por moagem de alta energia na hexaferrita dopada com Co^{2+} e Sn^{4+} / Victoria Christine Costa Lira . 2024
63 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Henrique Duarte da Fonseca Filho
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Hexaferrita de estrôncio. 2. Dopagem Co-Sn. 3. Síntese por reação no estado sólido. 4. Caracterização físico-química. 5. Propriedades magnéticas. I. Fonseca Filho, Henrique Duarte da. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Agradecimentos

A Deus, por ser a base da minha vida, está sempre comigo e me sustentando.

A minha família por todo o apoio durante toda a minha trajetória acadêmica e de vida, especialmente meu marido e filho, que são minha força.

Aos meus amigos, Antônio Lopes, Cíndel Cavalcante, Nulliany Silva, Jaqueline Sales, Lúcia Fernandes e Izaura Nogueira, pelo incentivo e por sempre me ajudarem quando precisei.

Ao professor Fidel, pela coorientação, por sempre me ajudar e tirar minhas dúvidas.

A professora Íçamira, por deixar realizar todo o processo de síntese e calcinação em seu laboratório, essa ajuda foi essencial para o meu mestrado.

Ao meu orientador professor Henrique, por toda a orientação realizada durante minha caminhada acadêmica, pelos conhecimentos e todo suporte necessário.

A FAPEAM, pelo fomento da bolsa que foi essencial para o meu mestrado e realização deste trabalho.

*“Rien dans la vie ne doit être craint,
seulement compris. Maintenant, c’est
le moment de comprendre pour moins
craindre.”*

– Marie Curie

Resumo

Neste estudo, foram otimizados os parâmetros de síntese da reação no estado sólido convencional combinada com moagem de alta energia para obter um composto monofásico de hexaferrita a temperaturas mais baixas, sem fases secundárias. Dois métodos foram propostos: a reação no estado sólido convencional e a reação no estado sólido assistida por moagem de alta energia, com adição excessiva de íons de estrôncio (Sr). A comparação entre esses dois métodos foi realizada. As amostras sintetizadas pelo primeiro método foram caracterizadas utilizando técnicas como difração de raios X e refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia dispersiva de elétrons e espectroscopia Mössbauer. Além disso, as propriedades magnéticas foram investigadas com um magnetômetro de amostra vibrante, analisando os efeitos da dopagem dos íons Co^{2+} e Sn^{4+} no sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com $0.0 \leq x \leq 0.7$, à temperatura ambiente. Os resultados mostraram um ligeiro aumento nos parâmetros de rede 'a' e 'c' com o incremento dos teores de Co^{2+} e Sn^{4+} . O refinamento das posições atômicas revelou pequenas modificações nas posições do íon Fe^{3+} e maiores variações nas posições dos íons O_3 e O_4 , indicando a substituição dos dopantes em praticamente todos os sítios do íon Fe. A análise quantitativa de fases revelou a presença de várias fases secundárias em composições com maiores teores de Co-Sn, incluindo hematita em baixas concentrações e magnetita em altas concentrações. A espectroscopia Mössbauer confirmou a inserção dos dopantes Co^{2+} e Sn^{4+} nos sítios $2b, 4f_1, 4f_2$ e $12k$ do Fe^{3+} . A análise morfológica das amostras revelou partículas com morfologia de plaquetas, tamanhos irregulares e tendência a aglomeração devido à natureza magnética. O diâmetro das partículas aumentou de $0.93 \mu m$ na hexaferrita pura para $1.13 \mu m$ na amostra mais dopada. A análise EDS confirmou a crescente presença de Co e Sn. Em relação às medidas magnéticas, observou-se uma diminuição na coercividade (Hc) e na anisotropia magneto-cristalina (K_{eff}) com o aumento do teor de Co^{2+} e Sn^{4+} . No segundo método, a síntese foi realizada utilizando a reação no estado sólido assistida por moagem de alta energia com tempos de 1 a 9 horas e adição de 0.4% de Sr em excesso. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e refinamento de Rietveld, revelando a presença de uma fase única de hexaferrita em todas as composições com $0.0 \leq x \leq 0.7$ para a moagem de 9 horas. Houve um incremento nos parâmetros de rede 'a' e 'c' conforme as composições aumentavam. Além disso, a

estabilidade estrutural do material foi mantida, demonstrando que o método de reação no estado sólido assistida por moagem de alta energia é eficaz para evitar a formação de fases secundárias e promover a homogeneidade da dopagem.

Palavras-chave: Hexaferrita de estrôncio; Dopagem Co-Sn; Síntese por reação no estado sólido; Caracterização físico-química; Propriedades magnéticas.

Abstract

In this study, the synthesis parameters of the conventional solid-state reaction combined with high-energy milling were optimized to obtain a monophasic hexaferrite compound at lower temperatures, without secondary phases. Two methods were proposed: the conventional solid-state reaction and the solid-state reaction assisted by high-energy milling, with an excess addition of strontium (Sr) ions. A comparison between these two methods was conducted. Samples synthesized by the first method were characterized using techniques such as X-ray diffraction and Rietveld refinement, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. Additionally, the magnetic properties were investigated using a vibrating sample magnetometer, analyzing the effects of doping Co^{2+} and Sn^{4+} ions in the $(SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19})$ system, with $(0.0 \leq x \leq 0.7)$, at room temperature. The results showed a slight increase in the lattice parameters 'a' and 'c' with the increase in Co^{2+} and Sn^{4+} content. The refinement of atomic positions revealed minor modifications in the Fe^{3+} ion positions and more significant variations in the O_3 and O_4 ion positions, indicating the substitution of dopants in nearly all Fe ion sites. Quantitative phase analysis revealed the presence of several secondary phases in compositions with higher Co-Sn content, including hematite at low concentrations and magnetite at high concentrations. Mössbauer spectroscopy confirmed the insertion of Co^{2+} and Sn^{4+} dopants into the $(2b, 4f_1, 4f_2, 12k)$ sites of Fe^{3+} . The morphological analysis of the samples revealed platelet-like particles with irregular sizes and a tendency to agglomerate due to their magnetic nature. The particle diameter increased from $0.93 \mu\text{m}$ in pure hexaferrite to $1.13 \mu\text{m}$ in the most doped sample. EDS analysis confirmed the increasing presence of Co and Sn. Regarding magnetic measurements, a decrease in coercivity (Hc) and magnetocrystalline anisotropy (Keff) was observed with increasing Co^{2+} and Sn^{4+} content. In the second method, synthesis was carried out using solid-state reaction assisted by high-energy milling for times ranging from 1 to 9 hours with the addition of 0.4% excess Sr. Samples were characterized by X-ray diffraction and Rietveld refinement, revealing the presence of a single hexaferrite phase in all compositions with $(0.0 \leq x \leq 0.7)$ for 9 hours of milling. There was an increase in the lattice parameters 'a' and 'c' as the compositions increased. Furthermore, the material's structural stability was maintained, demonstrating that the solid-state reaction method assisted by high-energy

milling is effective in preventing the formation of secondary phases and promoting doping homogeneity.

Keywords: Strontium hexaferrite; Co-Sn doping; Solid-state reaction synthesis; Physicochemical characterization; Magnetic properties.

Sumário

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Sumário	VIII
Lista de Tabelas	IX
Lista de Figuras	XII
Lista de Nomenclaturas	XIII
1 Introdução	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivos Gerais	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 Hexaferrita de Estrôncio	5
2.1.1 Estrutura Cristalina	5
2.1.2 Estrutura Magnética	7
2.1.3 Interação de Supertroca	8
2.1.4 Reação no Estado Sólido Convencional	9
2.1.5 Moagem de Alta Energia (MAE)	10
2.2 Técnicas de Caracterização	10
2.2.1 Difractometria de Raios - X	10
2.2.2 Magnetometria da Amostra Vibrante (MAV)	12
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	13

2.2.4	Espectroscopia Mössbauer (EM)	14
3	Metodologia	19
3.1	Síntese da Hexaferrita $SrFe_{12}(Co - Sn)_xO_{19}$	19
3.1.1	Reação no Estado Sólido Convencional	19
3.1.2	Reação no Estado Sólido Modificado	19
3.2	Caracterização das Propriedades Estruturais e Morfológicas	21
3.2.1	Método de Refinamento de Rietveld (MR)	21
3.2.2	Espectroscopia Mössbauer (EM)	24
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.3	Caracterização de Propriedades Magnéticas	25
3.3.1	Lei de Aproximação à Saturação (LAS)	25
4	Resultados e Discussão	28
4.1	Reação no estado sólido convencional da hexaferrita SrM.	28
4.1.1	Influência sobre as propriedades estruturais	28
4.1.2	Espectroscopia Mössbauer	33
4.1.3	Influência sobre a morfologia	39
4.1.4	Influência sobre as Propriedades Magnéticas	42
4.2	Reação no estado sólido modificado da hexaferrita SrM.	47
4.2.1	Influência sobre as propriedades estruturais	47
5	Considerações Finais	54
5.1	Perspectivas Futuras	55
	Referências	56

Lista de Tabelas

2.1	Características magnéticas relativas aos íons Fe^{3+} da hexaferrita de estrôncio.	7
4.1	Concentrações e o desvio padrão (entre parênteses) das fases presentes (SrM , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 e $SrSnO_2$) para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ usando o software Fullprof Suite.	32
4.2	Parâmetros da rede cristalina (a , c e V) para a fase de hexaferrita e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld (R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2) para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ usando o software Fullprof Suite.	32
4.3	Posições atômicas refinadas para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ usando o software FullProf Suite.	33
4.4	Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de ($0.0 \leq x \leq 0.5$). . .	39
4.5	Porcentagem de Elementos Determinada por Espectroscopia de EDS para o Sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$	42
4.6	Magnetização de saturação (M_s), Magnetização remanente (M_r), relação de quadratura M_r/M_s , Campo coercitivo (H_c), Constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), campo de anisotropia magnética (H_a) e número de magnétons de Bohr para a hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.	44
4.7	Parâmetros da rede cristalina (a , c e V) para a fase de hexaferrita e parâmetro estatístico do refinamento de Rietveld (χ^2) para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ assistido por moagem de alta energia com $0.0 \leq x \leq 0.7$ usando o software Fullprof Suite.	52

Lista de Figuras

1.1	Número anual de publicações relacionadas à hexaferritas de estrôncio entre 1965 e 2024.	2
2.1	Esquema da Estrutura Cristalina da hexaferrita de estrôncio do tipo M. . .	6
2.2	Representação esquemática da interação de supertroca entre dois íons Fe^{3+} intermediada por um íon O^{2-}	8
2.3	Geometria da lei de Bragg	11
2.4	Magnetômetro de Amostra Vibrante.	13
2.5	Esquema didático do funcionamento da espectroscopia Mössbauer.	15
2.6	Divisão quadrupolo do estado excitado de ^{57}Fe com $l = \frac{3}{2}$ e o espectro de Mössbauer resultante (esquemático) e o estado fundamental com $l = \frac{3}{2}$ não dividido.	17
2.7	Divisão dipolo magnética (efeito Zeeman nuclear) em ^{57}Fe e espectro Mössbauer resultante.	18
3.1	Esquema ilustrativo do Método de Reação no Estado Sólido.	19
3.2	Moinho vibratório Spex SamplePrep, modelo 8000 Mixer/ Mill.	20
3.3	Esquema ilustrativo do método modificado.	21
3.4	Espectrômetro Mössbauer do CBPF	25
4.1	Padrões de difração de raios-x da $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente	29
4.2	Ampliação dos picos principais da fase hexaferrita com a variação da concentração do íon Sn^{4+} e Co^{2+}	30
4.3	Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ para: (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.7$	31
4.4	Parâmetros da rede e a razão (c/a) da hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.	33
4.5	Subespectros da Espectroscopia Mössbauer do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ a temperatura ambiente.	34

4.6	Campo Magnético Hiperfino (B_{HF}) em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$	35
4.7	Desdobramento quadrupolar elétrico (ΔQ) em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$	36
4.8	Deslocamento isomérico (δ) relativo ao $\alpha - F_e$ em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$	37
4.9	Área de absorção dos cinco sítios da hexaferrita em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$	38
4.10	Micrografias de MEV do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ dopado com $Co - Sn$ sintetizado pelo método de reação no estado sólido convencional. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.3$, (d) $x = 0.5$	40
4.11	Histogramas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ sintetizado pelo método de reação no estado sólido convencional. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.3$, (d) $x = 0.5$	41
4.12	Espectros de EDS do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ dopado com $Co - Sn$ sintetizado pelo método de reação no estado sólido convencional. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.3$	42
4.13	Curvas de histerese magnética da hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.	43
4.14	Dependência da magnetização de saturação com o quadrado do campo magnético para a hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.	43
4.15	Magnetização de saturação M_s , remanente M_r e razão de remanência M_r/M_s por conteúdo Co^{2+} e Sn^{4+}	45
4.16	Comportamento coercitivo por conteúdo de Co^{2+} e Sn^{4+}	46
4.17	Constante de anisotropia e campo de anisotropia por conteúdo de Co^{2+} e Sn^{4+}	47
4.18	Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ assistido por de moagem de alta energia à temperatura ambiente: (a) $x = 0.0 - 1h$, (b) $x = 0.0 - 5h$, (c) $x = 0.0 - 7h$, (d) $x = 0.1 - 7h$	48

4.19	Padrões de difração de raios-x do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ modificado com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente	49
4.20	Ampliação dos picos principais do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ modificado com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente	50
4.21	Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ assistido por 9 horas de moagem de alta energia com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente: (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.7$	51
4.22	Parâmetros da rede e a razão (c/a) do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ modificado com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente	52

Lista de Nomenclaturas

χ^2	Fator de qualidade de ajuste
μ_B	Magnéton de Bohr
ϕ_i	Fator de correção da rugosidade superficial
a, b e c	Constantes da rede
A_k	Fator de assimetria do perfil
$F_k(hkl)$	Fator de estrutura
F_{occ}	Fator de ocupação
H_a	Campo de anisotropia magnética
H_c	Campo coercitivo
K_{eff}	Constante de anisotropia
L_k	Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade
M_r	Magnetização remanente
M_s	Magnetização de saturação
M_w	Massa molar
n_B	Número de magnétons de Bohr
P_k	Função de orientação preferencial
R_B	Fator R de Bragg
R_{exp}	Valor R esperado
R_{wp}	Valor R do perfil ponderado
S_Φ	Fator de escala
y_i	Correção da radiação de fundo
Å	Angstrom
Ab	Fator de correção de absorção

BaM Hexaferrita de bário pura

DLM Distância de ligação média

DRX Difração de raios x

EM Espectroscopia Mössbauer

FWHM Full Width at Half Maximum - Largura à meia altura da curva de pico

LAS Law of approach to saturation - Lei de aproximação à saturação

MAE Moagem de alta energia

MAV Magnetômetro da amostra vibrante

MEV Microscopia eletrônica de Varredura

MMQ Método dos mínimos quadrados

MR Método de Rietveld

RES Reação no estado sólido

SrM Hexaferrita de estrôncio pura

SRQ Relação de quadratura

Capítulo 1

Introdução

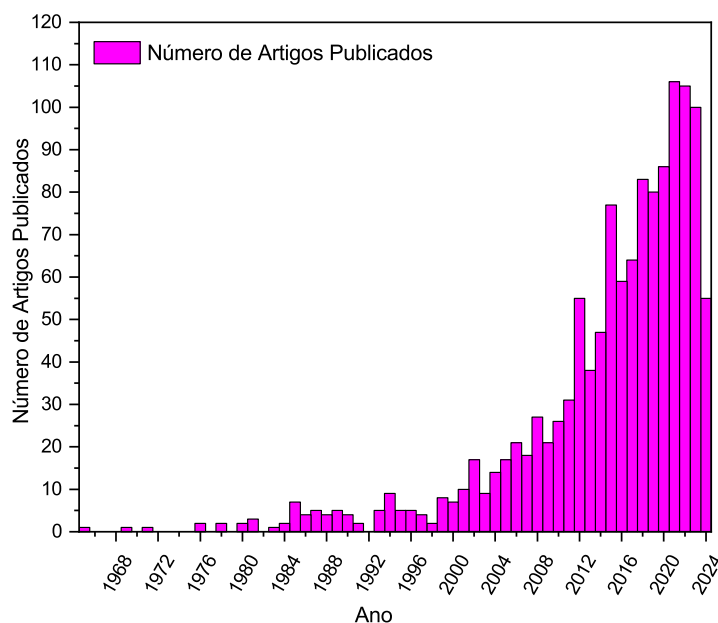
1.1 Considerações Iniciais

Com a tecnologia crescendo exponencialmente, impulsionada pelo aprofundamento da compreensão dos fenômenos magnéticos e pela incessante descoberta e desenvolvimento de novos materiais com propriedades versáteis e diversas aplicações, a ciência dos materiais se empenha em aprimorar essas características.

Nesse contexto, destaca-se a ferrita hexagonal, conhecida como hexaferrita. Com sua estrutura hexagonal representada pela fórmula $MFe_{12}O_{19}$, onde M é Ba, Sr ou Pb, metais divalentes, e Fe é trivalente [1, 2], as hexaferritas de bário e estrôncio são as mais utilizadas. Essa preferência é justificada por sua combinação única de propriedades, incluindo alta anisotropia magneto-cristalina, magnetização de saturação, coercividade, temperatura de Curie elevada, estabilidade química, resistência ao calor e à corrosão, além de baixo custo de processamento. Essas características fazem das hexaferritas materiais altamente versáteis, encontrando aplicações em uma ampla gama de tecnologias, desde ímãs permanentes até dispositivos de alta frequência, como antenas de micro-ondas e tecnologias de radar. Além disso, suas propriedades multiferróicas permitem aplicações variadas, e são amplamente utilizadas como absorvedores de radiação eletromagnética na faixa das micro-ondas [3–7].

Diante de suas inúmeras aplicabilidades e ótimas propriedades, o interesse da comunidade científica pela hexaferrita cresce a cada ano. Um indicador disso é o número anual de publicações de artigos sobre o tema, como mostra a Figura 1.1. É notório que desde 1950, ano do seu descobrimento, até os dias atuais, tem havido um crescimento exponencial no número de publicações anuais.

Figura 1.1: Número anual de publicações relacionadas à hexaferritas de estrôncio entre 1965 e 2024.



Fonte: Elaborado pela autora usando dados do Scopus.

Estudos têm sido feitos com o objetivo de aperfeiçoar o desempenho das hexaferritas, onde visam a substituição dos íons Fe^{3+} por íons dopantes diamagnéticos, paramagnéticos ou ferromagnético, proporcionando às hexaferritas novas propriedades com variadas aplicações, como Ca^{2+} [8], La^{3+} [4] e com dois dopantes simultaneamente: $La^{3+} - Co^{2+}$ [3, 9], $Ni^{2+} - Dy^{3+}$ [10], $Co^{2+} - Zr^{4+}$ [11], $Sn^{4+} - Mg^{2+}$ [12]. Atualmente estão sendo estudadas as combinações de três ou mais cations: $Zr^{4+} - Ce^{4+} - Sn^{4+}$ [13], $Co^{2+} - Zn^{2+} - Sn^{4+}$ [14], $Ga^{3+} - In^{3+} - Ti^{4+} - Cr^{3+} - Co^{2+}$ [15].

Diversas rotas de síntese podem ser empregadas na obtenção de ferritas, sendo uma delas o método de reação no estado sólido [16–19]. O procedimento de reação no estado sólido é amplamente utilizado devido a suas inúmeras vantagens, tais como o custo-benefício e a facilidade de processamento em grandes quantidades [1]. No entanto, assim como todos os métodos, essa síntese apresenta algumas desvantagens, incluindo a formação de fases indesejáveis, homogeneização menos efetiva do tamanho das partículas e a necessidade de altas temperaturas. Porém, apesar dessas desvantagens, muitos pesquisadores ainda preferem utilizar o método de reação no estado sólido para a síntese de hexaferritas. Buscando superar essas limitações, surgiram novas rotas de síntese, como os métodos químicos, incluindo co-precipitação [20, 21] e sol-gel [10], bem como o método físico de moagem de alta energia [22], entre outros. Embora os métodos químicos tenham a vantagem de reduzir significativamente as desvantagens da síntese de reação do estado sólido, os reagentes utilizados são mais caros e as quantidades de amostra obtidas são

menores, o que inviabiliza a produção em larga escala desse material. Por outro lado, a síntese por moagem de alta energia pode resultar em contaminações devido à redução do tamanho das partículas em contato com bolas de aço, ferro ou zircônio, especialmente quando aplicada por longos períodos.

As hexaferritas estudadas neste trabalho foram as de estrôncio do tipo M, nas quais os íons Fe^{3+} são substituídos por cátions de cobalto Co^{2+} e estanho Sn^{4+} . Na literatura, algumas informações envolvendo estas substituições foram apresentadas [23–30]. As concentrações dos dopantes variaram entre $0.0 \leq x \leq 1.4$, e observou-se uma pequena mudança em relação aos parâmetros de rede, mas nada significativo. Na análise magnética foi observado uma diminuição da magnetização de saturação, coercividade e anisotropia magnetocristalina conforme ocorria o aumento do teor de Co^{2+} e Sn^{4+} em temperatura ambiente e com variação de temperatura. Estudos mostraram a preferência de Co^{2+} e Sn^{4+} pelos sítios $2b$, $4f_1$, $4f_2$ e $12k$. No sítio $2a$ há uma menor probabilidade, porém, ainda pode acontecer a inserção destes dopantes.

Portanto, considerando as informações discutidas nos parágrafos anteriores, é importante ressaltar que, embora o método de reação no estado sólido seja amplamente utilizado, ele apresenta desvantagens, como mencionado anteriormente. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é otimizar a síntese do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com $0.0 \leq x \leq 0.7$, utilizando o método de reação no estado sólido.

Para alcançar esse objetivo, o estudo foi realizado por meio de dois processos de síntese distintos: a reação do estado sólido convencional e a síntese por reação do estado sólido assistida por moagem de alta energia com a adição de 4% em peso de Sr e uma calcinação a $1100^\circ C$. Para simplificar a forma de ser chamado, este último processo será referido como método modificado ao longo deste trabalho. As amostras obtidas pelo método convencional foram submetidas a uma caracterização estrutural, morfológica e magnética, com o intuito de investigar a influência desses processos nas propriedades estruturais e magnéticas da hexaferrita de estrôncio, além de avaliar o efeito das dopagens de Co-Sn em diferentes concentrações.

As amostras obtidas pelo método modificado também foram submetidas a uma caracterização estrutural para verificar a formação da fase desejada e de possíveis outras fases. Além disso, foram analisados os parâmetros de rede das amostras para compreender melhor a influência do método de síntese assistida por moagem de alta energia.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Otimizar os parâmetros da síntese de reação no estado sólido assistido por moagem de alta energia em soluções sólidas da hexaferrita dopada com Co - Sn com $0.0 \leq x \leq 0.7$, através da caracterização estrutural e magnética.

1.2.2 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar soluções sólidas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$, utilizando o método de reação no estado sólido convencional a temperatura menor que $1200^{\circ}C$;
- II. Sintetizar soluções sólidas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$, utilizando o método de reação no estado sólido assistido por moagem de alta energia com a adição 0.4 mol% de Sr;
- III. Caracterizar as propriedades estruturais do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ usando método de refinamento de Rietveld e a de técnica de espectroscopia de Mössbauer;
- IV. Estudar as propriedades microestruturais das soluções sólidas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- V. Determinar as propriedades magnéticas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ utilizando a magnetometria da amostra vibrante (MAV).

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo, são abordados os fundamentos que possibilitam a compreensão das características da hexaferrita de estrôncio do tipo M, abrangendo tanto suas propriedades estruturais quanto suas propriedades magnéticas. Adicionalmente, são exploradas as técnicas de caracterizações empregadas e os instrumentos utilizados para a obtenção de medidas precisas. Além disso, será discutido o método de reação no estado sólido, que é uma rota de síntese eficiente para a obtenção de materiais, incluindo as hexaferritas de estrôncio do tipo M e também a síntese por Moagem de alta energia.

2.1 Hexaferrita de Estrôncio

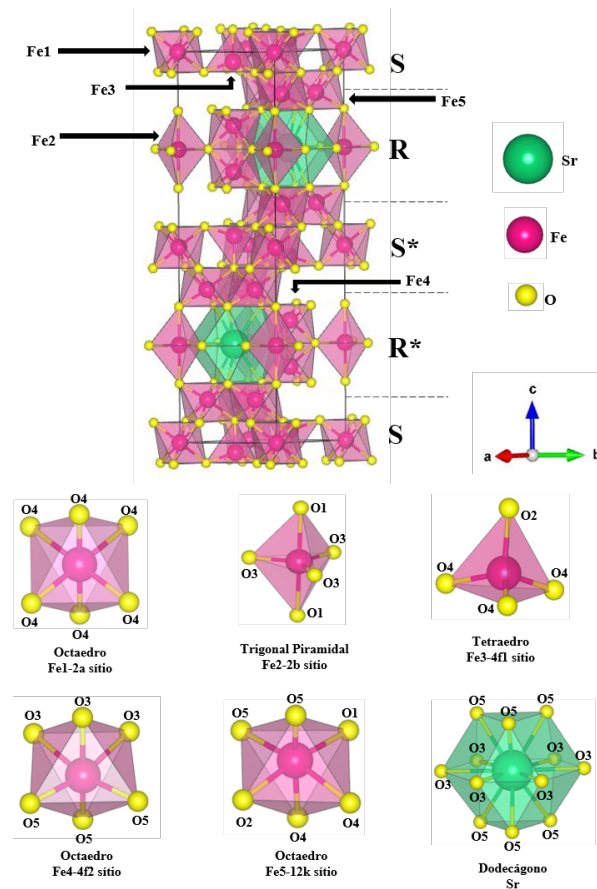
As hexaferritas, também conhecidas como ferritas hexagonais, são denominadas dessa forma devido à sua estrutura cristalina hexagonal. Esses materiais exibem um arranjo ferrimagnético e podem ser classificados com base em suas composições químicas em hexaferrita do tipo M, U, V, W, X e Y. Neste estudo, abordaremos especificamente as hexaferritas do tipo M, cuja fórmula química é $SrFe_{12}O_{19}$, embora o estrôncio possa ser substituído por bário ou chumbo.

Essas hexaferritas são amplamente utilizadas tanto no cenário comercial quanto no tecnológico devido às suas propriedades altamente desejáveis. Elas apresentam uma elevada anisotropia magnetocristalina, o que significa que suas propriedades magnéticas dependem da orientação cristalográfica. Além disso, possuem uma magnetização de saturação consideravelmente alta (64 emu/g), alta temperatura de Curie (743 K) e alta coercividade (na ordem de unidades de kOe). Outra vantagem desses materiais é sua excelente estabilidade química, o que lhes confere resistência à corrosão e degradação e um baixo custo em sua produção. [31]

2.1.1 Estrutura Cristalina

As ferritas do tipo M, com fórmula $Ba_{0.6}Fe_2O_3$ (BaM), $Sr_{0.6}Fe_2O_3$ (SrM) e $Pb_{0.6}Fe_2O_3$, são consideradas as ferritas hexagonais mais significativas. Elas apresentam a mesma estrutura cristalina da magnetoplumbita, um mineral com composição aproximada de $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$. Conforme ilustrado na Figura 2.1, a estrutura cristalina

Figura 2.1: Esquema da Estrutura Cristalina da hexaferrita de estrôncio do tipo M.



Fonte: Elaborado pela autora.

da hexaferrita consiste em blocos alternados (SRS^*R^*), onde (*) indica uma rotação do bloco em torno do eixo c de até 180° . O bloco ($S = Fe_6O_8^{+2}$) possui estrutura espinélica, enquanto o bloco ($R = MFe_6O_{11}^{-2}$) apresenta estrutura hexagonal. Os íons de O^{2-} formam uma rede hexagonal fechada empacotada. A cada cinco camadas de oxigênio, um íon de O^{2-} é substituído por um íon de Sr. A hexaferrita contém um total de 64 átomos e possui uma simetria de grupo espacial $P6_3/mmc$. Conforme mostra a Figura 2.1, íons de Fe^{3+} ocupam posições intersticiais em cinco diferentes sítios cristalográficos, ou seja, três octaédricos (2a, 12k e 4f₂), um tetraédrico (4f₁) e uma bipirâmide trigonal (2b) [1, 20, 32]. O íon Fe no local do cristal da bipirâmide trigonal 2b desempenha um papel decisivo para a grande anisotropia magnetocristalina da hexaferrita, o que se deve ao fato de que os íons Fe no local bipiramidal não estão localizados diretamente no centro, mas estão distribuídos entre os dois pseudotetraedros adjacentes [33].

2.1.2 Estrutura Magnética

No campo de materiais magnéticos a descoberta da hexaferrita do tipo M (Magnetoplumbita) na década de 1950 foi um divisor de águas [1]. Devido ao seu papel crítico na fabricação de componentes-chave para muitos dispositivos e máquinas diferentes, os materiais magnéticos estão em alta demanda na indústria eletrônica. Alta coercividade, alta saturação magnética e remanência, alta anisotropia magnetocristalina, excelente estabilidade química e alta temperatura de Curie foram associadas à hexaferrita do tipo M [34].

As ferritas são materiais que mostram um ordenamento magnético do tipo ferri-magnético. Este tipo de ordenamento é constituído por duas subredes ferromagnéticas antiparalelas não equivalentes. Esta diferença apresentada entre as duas subredes magnéticas antiparalelas dá origem a um momento magnético resultante não nulo. A origem deste momento resultante não nulo é devida à formação de subredes com diferentes espécies magnéticas [1].

Como mencionado na seção 2.1.1, a hexaferrita possui cinco sítios cristalográficos que são 2a, 2b, $4f_1$, $4f_2$ e 12k, respectivamente. E esses íons de ferro (Fe^{3+}) contribuem para os momentos magnéticos de uma forma levemente positiva em 2a, $4f_1$ e $4f_2$, altamente positiva no sítio 2b e negativa no sítio 12k [10, 21, 35–37].

Os momentos magnéticos dos íons de ferro estão dispostos paralelamente ao eixo c da estrutura hexagonal, mas com direções de spin opostas (três sub-redes com spin para cima e duas com spin para baixo). As propriedades cristalográficas e magnéticas das cinco sub-redes da hexaferrita de estrôncio estão apresentadas na Tabela 2.1.

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

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

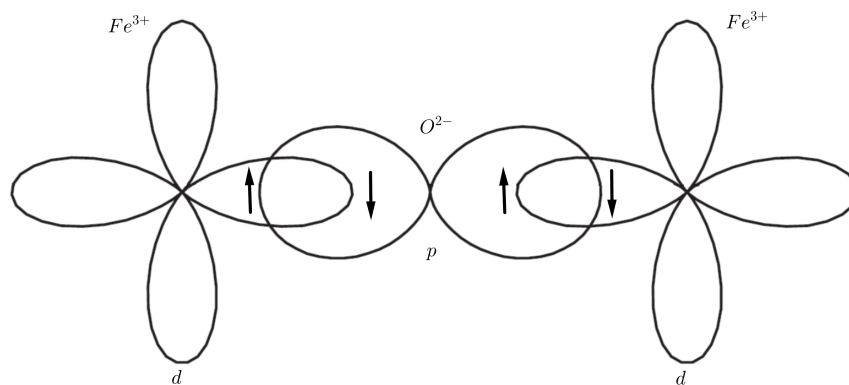
Fonte: Elaborada pela autora.

2.1.3 Interação de Supertroca

Uma interação presente em todas as ferritas (óxidos de ferro) e muito influente sobre suas propriedades magnéticas, é a interação de super troca, sendo a principal responsável pelo surgimento de suas das propriedades magnéticas. Os elétrons desemparelhados no subnível 3d e o acoplamento de elétrons metálicos adjacentes, além da não equivalência de sítios tetraédricos e octaédricos também contribuem para o surgimento de um momento magnético líquido nas ferritas [16, 38].

Nas ferritas, a super troca desempenha um papel significativo nas propriedades magnéticas. Essa interação ocorre por meio do íon negativo de oxigênio O^{2-} . Quando dois íons magnéticos positivos estão suficientemente afastados para negligenciar a influência das forças de interação de troca direta, surge uma nova interação denominada interação de longo alcance, que pode ser caracterizada como uma interação de troca indireta mediada pelo íon negativo O^{2-} . As interações diretas entre os elétrons dos orbitais 3d dos íons de metais de transição são consideravelmente fracas, tornando as interações de super troca essencialmente mais relevantes nesses materiais. A Figura ilustra um esquema em que dois íons de ferro Fe^{3+} estão conectados por meio da interação de super troca, com a participação de um terceiro íon, neste caso, o íon de oxigênio O^{2-} [38, 39].

Figura 2.2: Representação esquemática da interação de supertroca entre dois íons Fe^{3+} intermediada por um íon O^{2-} .



Fonte: Adaptado de Reis, M. (2013, p. 136) [40]

Essa interação pode ser entendida através do hamiltoniano H que fornece a dinâmica da interação

$$\mathcal{H}_{ST} = -J_{12}^{ST} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \text{com} \quad J_{12}^{ST} = -2t^2/U \quad (2.1)$$

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

elétrons p e os elétrons d .

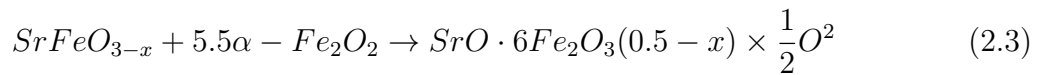
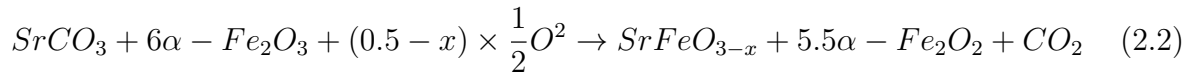
A ocupação e a degenerescência orbital dos estados 3d são o fator crítico na determinação da força e do sinal da supertroca. Existem muitos casos possíveis a serem considerados, e os resultados foram resumidos nas regras de Goodenough-Kanamori. [40]

- Quando dois cátions possuem lóbulos de orbitais 3d ocupados individualmente que apontam um para o outro, resultando em uma sobreposição e integrais de salto consideráveis, a troca é forte e antiferromagnética ($J < 0$). Esse é o caso comum para ligações M-O-M de 120°-180°.
- Quando dois cátions têm um integral de sobreposição entre os orbitais 3d ocupados individualmente que é zero por simetria, a troca é ferromagnética e relativamente fraca. Esse é o caso para ligações M-O-M de aproximadamente 90°.
- Quando dois cátions possuem uma sobreposição entre os orbitais 3d ocupados individualmente e orbitais vazios ou duplamente ocupados do mesmo tipo, a troca também é ferromagnética e relativamente fraca.

2.1.4 Reação no Estado Sólido Convencional

A síntese por reação no estado sólido é a mais utilizada para se obter a hexaferrita. Nesse processo, a reação no estado sólido envolve a combinação de óxidos e carbonatos de partida, como óxido de ferro (Fe_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e/ou carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) e/ou carbonato de chumbo ($PbCO_3$) em uma determinada proporção estequiométrica. O processo geralmente é realizado em altas temperaturas. A temperatura de reação adequada, atmosfera e condições de resfriamento devem, é claro, ser escolhidas de acordo com os diagramas de fases e geralmente as temperaturas são acima de 1000°C, para garantir que a reação ocorra de maneira eficiente e completa.

Os processos de formação das reações foram relatados por muitos autores de diversos pontos de vista. Por exemplo, Erchak Jr., et al. [41], e Erchak Jr. e Ward [42] investigaram a reação entre óxido férrico e carbonato de bário e encontraram a formação de $BaO \cdot 2Fe_2O_3$ acima de 550°C e $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ acima de 750°C por difração de raios-X. Wullkopf [43] observou as variações da quantidade de produtos de reação, comprimento, peso e tamanho de grão para o compacto misto de $BaCO_3$ e $5.5Fe_2O_3$ durante o processo de sinterização. Resultados semelhantes também foram relatados por Haberey e Kockel [44], e além disso descobriram que SrM é formado a partir de uma mistura de $SrCO_3$ e $6Fe_2O_3$ através das seguintes duas reações endotérmicas [45]:



2.1.5 Moagem de Alta Energia (MAE)

A moagem de alta energia é uma técnica de processamento de pó no estado sólido que envolve a colisão de alta energia de esferas ou pellets de moagem com as partículas de pó. A energia mecânica gerada durante a moagem causa deformação, soldagem a frio e fratura das partículas, resultando na formação de pós nanocristalinos ou amorfos [46].

O processo começa desde a escolha dos pós precursores, da estequiometria e a da proporção entre as massas dos elementos utilizados e das esferas (BPR-Ball to poder Weight Ratio). A duração do tempo de moagem é escolhida e a amostra pode ser tratada termicamente para obter as propriedades desejadas [47].

A hexaferrita pode ser produzida pela síntese mecanoquímica utilizando óxidos e carbonetos. No âmbito do método de síntese mecanoquímica, é realizado o processo de moagem de bolas de alta energia da mistura em pó. Este processo envolve deformação, fratura e soldagem a frio das partículas como resultado de repetidas colisões entre as esferas e os pós, como dito anteriormente. Durante a colisão de partículas, a transformação de fase é realizada por energia mecânica sem a necessidade de altas temperaturas. A reação química entre as partículas ocorre devido ao mecanismo de soldagem a frio, e a reação química aumenta com a diminuição do tamanho das partículas e o aumento da área superficial específica [48].

2.2 Técnicas de Caracterização

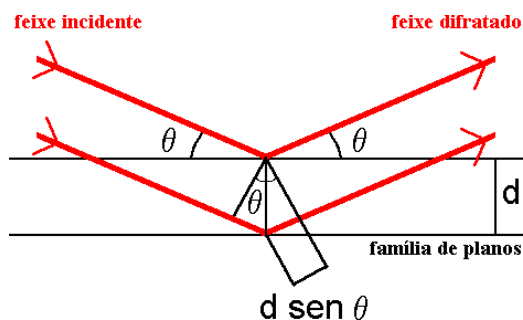
2.2.1 Difractometria de Raios - X

Neste estudo, as propriedades estruturais foram investigadas por meio da análise dos padrões de difração de raios-X (DRX) obtidos experimentalmente. A difração de raios - X é utilizada para identificação de fases presentes em uma amostra, bem como a quantificação das fases que podem estar presentes. Também é possível saber os parâmetros da estrutura cristalina, como as ângulos α , β , e γ e as constantes da rede a, b e c, parâmetros esses que são muito importantes para a verificação de deformações pontuais na estrutura ocasionadas

por modificações na rede devido a dopantes [16].

Os elementos que basicamente fazem parte da técnica DRX são um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração, e os feixes difratados, como ilustra a Fig.2.2. Além, é claro, de detectores, fendas, motores de rotação, sistemas de contagem, etc [49].

Figura 2.3: Geometria da lei de Bragg



Fonte: Kinast, E. J.(2000) [49].

De acordo com Bragg a radiação incidente é refletida por planos paralelos formados por átomos que formam o material cristalino. Nesse modelo, cada plano reflete uma parte dessa radiação incidente como se fosse um espelho pouco prateado [50]. As interferências ocasionadas por vários planos paralelos se somam e há interferência construtiva ou destrutiva dependendo do ângulo de incidência.

Na figura acima, há uma diferença de caminho percorrido pelos dois raios X, que é igual a $2d \sin \theta$. Observa-se que θ é medido a partir do plano formado pelos átomos.

Devido aos raios incidentes seguirem caminhos diferentes, ocorrem interferências. Isso acontece porque cada plano reflete uma parte da radiação, resultando em interferências construtivas quando a diferença de caminho percorrido pelos raios é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ . Essa relação é descrita pela seguinte equação:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

A equação destacada é conhecida como a Lei de Bragg. De acordo com essa lei, todos os planos paralelos, incluindo o primeiro plano e os subsequentes, refletem apenas uma parte da radiação incidente. O resultado final é a soma das contribuições de cada plano paralelo, resultando em um feixe refletido mais intenso [50].

Essa lei descreve como a difração ocorre em um arranjo cristalino, onde os raios X incidentes interagem com os planos atômicos. A interferência construtiva resultante da soma das contribuições de cada plano paralelo leva a padrões de difração característicos, que podem ser observados e analisados experimentalmente.

Um detalhe muito importante é o fato de que a reflexão de Bragg ocorrer para os comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. Por essa razão, a luz visível não pode ser usada para produzir difração em estruturas cristalinas pois seu comprimento de onda é muito maior que a separação entre os planos. De acordo com a lei de Bragg, equação 2.4, θ e λ não podem ser quaisquer valores, uma vez que raios x monocromáticos incidentes em um cristal tridimensional em qualquer ângulo não são refletidos, pois é necessário que a condição de Bragg seja obedecida. Os equipamentos modernos que trabalham com difração de raios x são projetados para que a condição de Bragg seja satisfeita [16, 50].

2.2.2 Magnetometria da Amostra Vibrante (MAV)

A análise das propriedades magnéticas neste estudo baseou-se na caracterização das curvas de magnetização $M \times H$. Para obtenção das medidas magnéticas, utilizou-se um instrumento conhecido como magnetômetro de amostra vibrante (MAV)

Desenvolvido por S. Foner em 1955 o MAV é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa e caracteriza-se pela sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento [51].

No ensaio realizado com MAV, é utilizado um eletroímã para fornecer o campo de magnetização necessário. A amostra de interesse é posicionada na extremidade de uma haste não magnética, juntamente com um mecanismo vibratório que a faz vibrar a uma frequência específica f . Durante o ensaio, a amostra permanece imersa em um campo magnético gerado por bobinas de detecção próximas, as quais registram a variação do fluxo magnético resultante da vibração da amostra, gerando um sinal de tensão correspondente. O sinal gerado é amplificado utilizando um amplificador lock-in que é sensível apenas na frequência de vibração. A expressão dessa voltagem induzida é dada por [51]:

$$\varepsilon = \sigma GA2\pi f \cos(2\pi ft) \quad (2.5)$$

Em que:

- E = tensão induzida pela amostra;
- σ = magnetização da amostra;
- G = função da geometria das bobinas de detecção;
- A = amplitude de vibração.

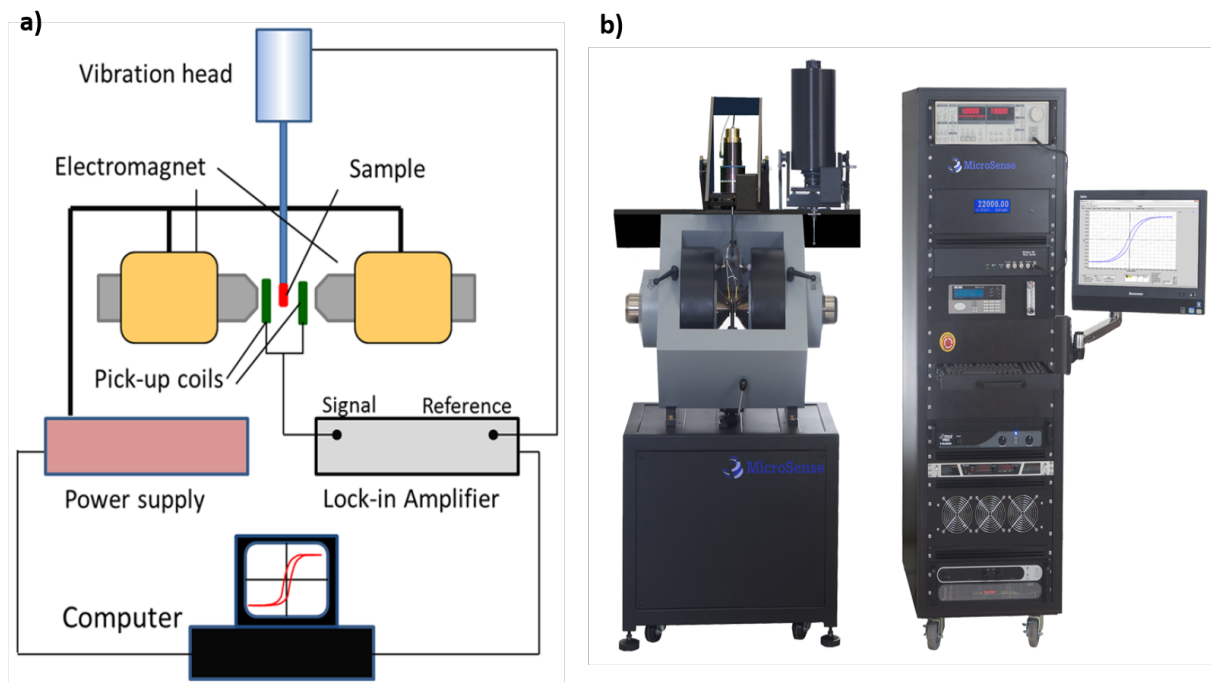
Ao analisar a equação 2.5, constatamos que o magnetômetro de amostra vibrante (MAV) realiza, de fato, a medição do momento magnético em relação ao campo magnético

aplicado. Portanto, para obter as curvas de magnetização $M \times H$, os dados obtidos são processados e normalizados em relação ao volume ou à massa da amostra (cm^3 ou g), resultando na magnetização $M = m/cm^3$ ou $M = m/g$.

A saída do magnetômetro exibe o momento magnético M em relação ao campo magnético H . Essa medição possibilita a determinação da magnetização de saturação da amostra em função do campo magnético aplicado. Além disso, por meio da utilização de uma amostra de referência, é possível expressar esse valor em unidades absolutas, como por exemplo, emu/g.

O diagrama representado na figura 2.4(a) exemplifica de forma precisa o conteúdo previamente explicado. A figura 2.4(b) exibe um magnetômetro específico denominado Microsense Model EV7, o qual compartilha semelhanças com o instrumento utilizado para a realização das análises magnéticas requeridas.

Figura 2.4: Magnetômetro de Amostra Vibrante.



Fonte: (a) Dominguez-Lopez, V. *et. al.* (2018, p. 034707-2), (b) Microsense Model EV7. [52]

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ao longo das últimas décadas, o avanço da ciência dos materiais tem sido impulsionado pelo desenvolvimento de técnicas de caracterização cada vez mais sofisticadas. Entre essas técnicas, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) se destaca como uma ferramenta poderosa para investigar a morfologia e a composição de uma ampla gama de materiais.

O MEV utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície da amostra. Esse feixe é formado pela Fonte de Elétrons e acelerado em direção à amostra por um potencial elétrico positivo. Aberturas de metal e lentes magnéticas são usadas para confinar e focar o feixe em uma região específica, resultando em um feixe fino, focalizado e monocromático [53].

Quando os elétrons do feixe interagem com os átomos da amostra, são gerados sinais contendo informações sobre a topografia da superfície, composição e outras propriedades elétricas. Esses sinais são detectados e transformados em uma imagem, que é exibida em um tubo de raios catódicos semelhante a uma tela de televisão. Essa imagem pode ser fotografada para análises posteriores [54].

Para garantir uma boa condutividade elétrica, a superfície da amostra pode ser polida e quimicamente tratada, ou um revestimento metálico superficial muito fino pode ser aplicado em materiais não condutores. O MEV permite ampliações que variam de 10 a mais de 50.000 vezes, além de oferecer uma profundidade de campo significativa. Além disso, acessórios específicos permitem análises qualitativas e semiquantitativas da composição elementar em áreas altamente localizadas da superfície [55].

No MEV com EDS (Espectroscopia por dispersão de elétrons), os picos de raios X característicos de cada elemento permitem quantificar a presença elementar na superfície de uma amostra. Um feixe de elétrons focado é emitido por uma fonte de elétrons com energia selecionada. Lentes eletromagnéticas focam o feixe em pontos específicos da superfície da amostra, e a interação produz dois produtos de elétrons: elétrons retroespalhados e elétrons secundários. Os elétrons retroespalhados são elétrons emergentes do feixe de elétrons que são desviados pelos campos elétricos nos átomos, enquanto os elétrons secundários são elétrons do átomo que se originam da superfície da amostra, perdidos após a colisão com os elétrons emergentes. Na interação que produz elétrons secundários, são detectadas emissões de fótons de raios X. Os espectros de raios X são utilizados para análise qualitativa, identificando elementos químicos presentes no local de incidência [56].

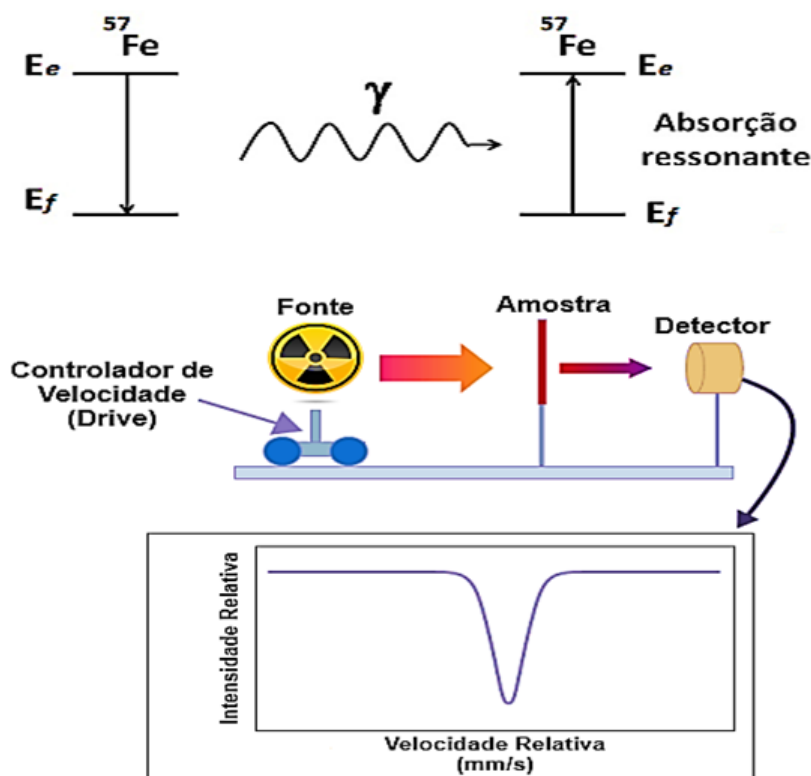
2.2.4 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Em 1958, durante seus estudos de doutorado no Instituto Max Planck, em Heidelberg, Rudolf Mössbauer realizava experimentos de medição da vida média no nível de 129 keV do ^{191}Ir . Sob a orientação de Heinz Maier-Leibnitz, Mössbauer observou algo surpreendente: ao abaixar a temperatura para reduzir a seção de choque de absorção gama, a absorção aumentava. Essa descoberta inovadora, interpretada corretamente por Mössbauer, ficou conhecida como "absorção ressonante nuclear sem recuo" ou simplesmente "efeito Mössbauer". Essa descoberta revolucionou a compreensão da interação entre a matéria e a radiação, abrindo novas perspectivas na espectroscopia atômica e nuclear. Tais avanços permitiram medições de precisão sem precedentes, transformando diversos campos

da ciência, desde a física fundamental até a química e a biologia. Essa conquista rendeu a Rudolf Mössbauer o Prêmio Nobel de Física em 1961 [57].

A Espectroscopia Mössbauer é uma técnica altamente precisa e amplamente empregada para investigar os estados nucleares dos materiais. Seu princípio fundamental se baseia no efeito Mössbauer, no qual ocorre a emissão e absorção ressonante de raios gama (γ) pelos núcleos atômicos, sem que haja recuo dos núcleos emissor e absorvedor. Essa ressonância é alcançada quando a energia do fóton incidente (E_γ) é igual à diferença de energia entre os estados excitado (E_e) e fundamental (E_f) do núcleo, ou seja, ($E_\gamma = E_e - E_f$), como mostra a figura 2.5.

Figura 2.5: Esquema didático do funcionamento da espectroscopia Mössbauer.



Fonte: adaptado [58].

Uma das fontes mais utilizadas é o ^{57}Co e seu período de meia-vida de é de 270 dias. Seu decaimento nuclear ocorre por captura de elétrons e fornece o isótopo ^{57}Fe estável. O isótopo ^{57}Fe é um dos mais convenientes para a espectroscopia Mössbauer, por causa de seu alto fator f , alta seção de choque de absorção, e tem abundância isotópica de apenas 2,2% [57].

Parâmetros Hiperfinos

Deslocamento de Isômero

Os valores de deslocamento de isômero (δ) fornecem informações cruciais sobre a natureza da ligação química do ferro e o estado de valência dos cátions Fe [59]. Este deslocamento, resultante da interação eletrostática entre o núcleo e os elétrons de um sólido, ocorre nos níveis de energia nuclear da fonte e do absorvedor, como mostra a equação abaixo:

$$\delta = \frac{2\pi}{5} \cdot Ze^2 [|\psi_{na}(0)|^2 - |\psi_{nf}(0)|^2] (R_e^2 - R_f^2) \quad (2.6)$$

onde:

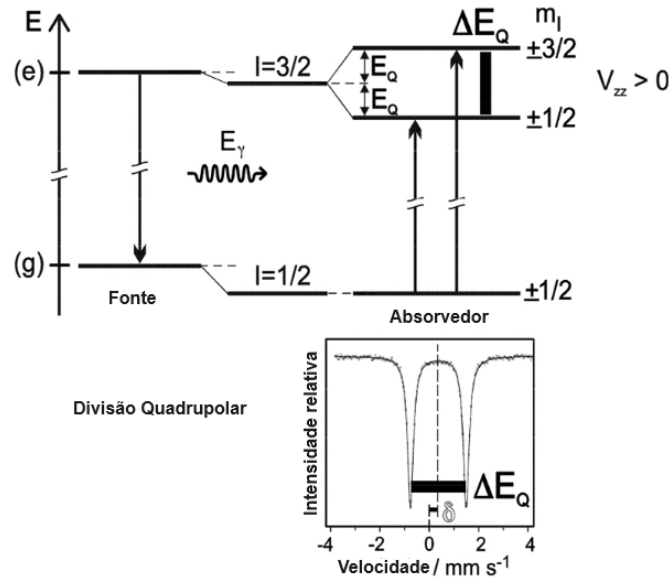
- e = carga eletrônica;
- Z = número atômico;
- R_e^2 = raio do núcleo no estado excitado;
- R_f^2 = raio do núcleo no estado fundamental;
- $|\psi_{na}(0)|^2$ = densidade eletrônica avaliada no núcleo para o absorvedor;
- $|\psi_{nf}(0)|^2$ = densidade eletrônica avaliada no núcleo da fonte.

Como apenas os elétrons s têm uma função de onda finita no núcleo e os elétrons dos subníveis p e d têm funções de onda que desaparecem no núcleo, são apenas os elétrons s que são responsáveis pelo deslocamento do isômero [60].

Desdobramento Quadrupolar Elétrico

A interação quadrupolo elétrica ocorre quando pelo menos um dos estados nucleares envolvidos possui um momento quadrupolo elétrico (que é o caso dos estados nucleares com spin $l > \frac{1}{2}$) e se o campo elétrico no núcleo for não homogêneo. No caso do ^{57}Fe o primeiro estado excitado (estado de 14,4 keV) tem spin $l = \frac{3}{2}$ e, portanto, também um momento elétrico de quadrupolo. Se o campo elétrico no núcleo não for homogêneo devido à distribuição de elétrons de valência não cúbica e/ou arredores de rede não cúbica, a interação do quadrupolo elétrico se instala e divide o nível degenerado $l = \frac{3}{2}$ em dois subestados com números quânticos de spin magnético $m_l = \pm\frac{3}{2}$ e $\pm\frac{1}{2}$, como mostra a figura 2.6. O Desdobramento quadrupolar elétrico (ΔQ) mede a assimetria na distribuição de carga e a distorção local na rede cristalina. Como o átomo de ^{57}Fe tem transição $\frac{3}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$, a divisão quadrupolo poderia ser esperada [61, 62].

Figura 2.6: Divisão quadrupolo do estado excitado de ^{57}Fe com $l = \frac{3}{2}$ e o espectro de Mössbauer resultante (esquemático) e o estado fundamental com $l = \frac{3}{2}$ não dividido.



Fonte: adaptado [61].

Campo Magnético Hiperfino

O Campo Magnético Hiperfino nos mostra o desdobramento Zeeman. Isto ocorre devido a interação entre o momento de dipolo m e um campo magnético H . O campo magnético H pode ter origem tanto no campo magnético interno como ser resultado da colocação do composto em um campo magnético externo. Devido a esta interação, o espectro Mössbauer apresenta ressonância mínima, como mostrado na figura 2.7.A Hamiltoniana H_m da interação entre μ e H pode ser escrita como:

$$H_m = -\mu H = -g H_m I \mu_n \quad (2.7)$$

e portanto os níveis de energias são dados por:

$$E_{m(mI)} = -\frac{\mu H_m I}{I} = -g H_m I \mu_n \quad (2.8)$$

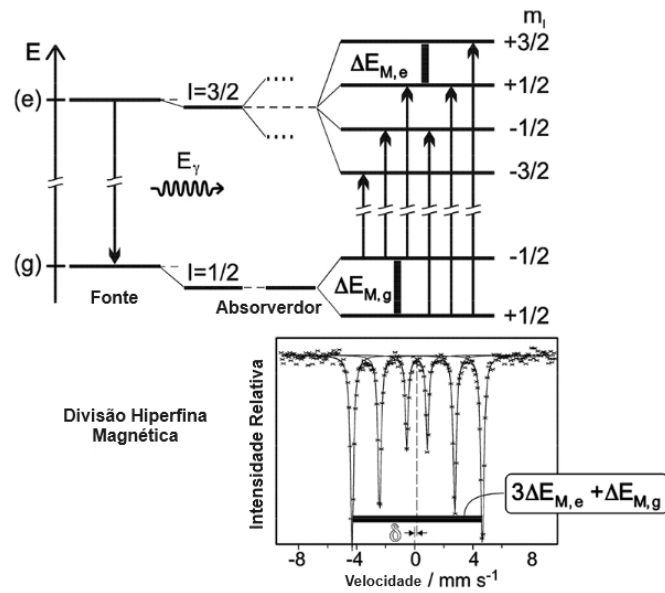
Onde μ_n é o momento magnético nuclear e g é o fator giromagnético nuclear. É óbvio da equação para o ^{57}Fe que:

- 1. O estado fundamental se desdobra em níveis correspondendo a $m_l = \pm \frac{1}{2}$;
- 2. O estado excitado se desdobra em 4 níveis correspondendo a $m_l = \pm \frac{3}{2}$ e $\pm \frac{1}{2}$.

Então, de acordo com o critério de seleção para radiação dipolar magnética, $\Delta_{nl} = 0, \pm 1$, tem-se 6 linhas de absorção (Figura 2.7). O desdobramento entre linhas adjacentes

é $g\mu_n H$. Logo, através da observação do desdobramento hiperfino, pode-se determinar o campo magnético interno [63].

Figura 2.7: Divisão dipolo magnética (efeito Zeeman nuclear) em ^{57}Fe e espectro Mössbauer resultante.



Fonte: adaptado [61].

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Síntese da Hexaferrita $SrFe_{12}(Co - Sn)_xO_{19}$

3.1.1 Reação no Estado Sólido Convencional

A hexaferrita de estrôncio do tipo M (SrM) foi sintetizada pelo método de reação no estado sólido partindo dos seguintes reagentes: $SrCO_3$ (Sigma - Aldrich, 99,0%), Fe_2O_3 (Sigma - Aldrich, 96,0%), SnO_2 (Sigma-Aldrich, 99,9%) e Co_2O_3 (Sigma - Aldrich, 99,0%), todos pesados em proporções estequiométricas a partir da fórmula química, $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$. Em seguida, foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata por 2h, por seguinte, foram secados em uma estufa a uma temperatura de $80\text{ }^\circ C$ por 24 h. Após a secagem, foi realizada a calcinação a temperatura de $1000\text{ }^\circ C$ por 8h com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ C/min$. Um esquema ilustrativo é mostrado abaixo:

Figura 3.1: Esquema ilustrativo do Método de Reação no Estado Sólido.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.1.2 Reação no Estado Sólido Modificado

Para otimizar o segundo método de reação no estado sólido, foram realizadas modificações. Neste caso, um excesso de $SrCO_3$ foi adicionado durante o processo de pesagem, baseando-se em estudos anteriores que sugeriram que a formação da fase Hematita

(Fe_2O_3) ocorre devido à ligeira dissolução do Ba ou Sr em altas temperaturas [19]. Utilizou-se uma proporção de 0.4 mol%.

Posteriormente, as amostras foram submetidas a um processo de moagem assistida por um moinho vibracional de bolas de alta energia, especificamente o modelo SPEX 8000, fabricado pela SPEX Certprep, Mentuchen, NJ (Figura 3.2). Após a moagem, as amostras foram calcinadas a uma temperatura de $1100\text{ }^{\circ}C/min$ durante 8 horas, com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}C/min$.

Figura 3.2: Moinho vibratório Spex SamplePrep, modelo 8000 Mixer/ Mill.



Fonte: Da autora.

Este segundo método foi desenvolvido com base na redução do tamanho das partículas, com o objetivo de aumentar a área superficial e melhorar a reação no estado sólido. O método modificado foi conduzido utilizando a razão entre a massa das esferas e a massa dos pós (BPR) de 5:1, com tempos de moagem variando entre 1, 5, 7 e 9 horas. Um esquema ilustrativo é apresentado abaixo.

Figura 3.3: Esquema ilustrativo do método modificado.



Fonte: Elaborado pela autora.

3.2 Caracterização das Propriedades Estruturais e Morfológicas

3.2.1 Método de Refinamento de Rietveld (MR)

A caracterização estrutural foi realizada através do Método de Rietveld (MR). Este método utiliza dados de difração de raios X para realizar a análise quantitativa de fase e variações na estrutura cristalina. Trata-se de um método estatístico que se baseia na simulação do perfil difratométrico do material cristalino, utilizando parâmetros estruturais das fases presentes na amostra, tais como posições atômicas, grupo espacial, parâmetros de rede e fatores de ocupação. [64]

Uma variedade de softwares está disponível para realizar cálculos de refinamento Rietveld, como GSAS, DBWS e FullProf Suite, cada um apresentando suas peculiaridades e distinções em relação à otimização. No entanto, todos esses softwares operam essencialmente com conjuntos de equações teóricas similares, que se fundamentam no método de Rietveld. Neste estudo, optou-se por utilizar o software FullProf Suite para executar o processo de refinamento Rietveld.

No MR, os parâmetros são variados utilizando a teoria dos mínimos quadrados (MMQ), a fim de obter um ajuste entre o perfil calculado e o experimental. Esse processo envolve a otimização dos parâmetros estruturais até que o perfil calculado se aproxime o máximo possível do perfil observado experimentalmente.

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

A equação 3.1 é empregada para calcular o índice R_i , o qual é utilizado para avaliar a qualidade do ajuste entre as intensidades observadas Y_i^{obs} e calculadas Y_i^{calc} na posição $2\theta_i$. O peso w_i é um parâmetro estatístico dado por:

$$w_i = \frac{1}{y_{obs}} = \frac{1}{\sigma^2} \quad (3.2)$$

Onde o termo σ^2 corresponde a variância.

Essa abordagem estatística do MR permite uma análise refinada da estrutura cristalina, levando em consideração diversas fontes de desordem, como deslocamentos atômicos, ocupação de sítios cristalinos, anisotropia térmica, entre outras. Além disso, o MR é capaz de fornecer informações quantitativas sobre a fração relativa de cada fase presente na amostra e possíveis variações estruturais decorrentes de mudanças de temperatura, pressão ou composição química.

O cálculo da intensidade dos pontos de difração nas posições $2\theta_i$ pelo MR envolve uma série de termos e parâmetros ajustáveis e pode ser expressada de acordo com a equação abaixo:

$$y_{calc} = \phi_i \sum_{\Phi} S_{\Phi} Ab \sum_k [|F_k(h\mathbf{k}l)|^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_k) A_k L_k P_k] + y_i \quad (3.3)$$

onde ϕ é a fase, h refere-se aos índices de Miller hkl para uma dada reflexão de Bragg. Todos os termos desta equação estão descritos abaixo:

- ϕ_i é a correção para a rugosidade da superfície no ponto i ;
- S_{Φ} é o fator de escala;
- Ab é a correção de absorção;
- $F_k(h\mathbf{k}l)$ é o fator de estrutura;
- $\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função utilizada para descrever o perfil da reflexão;
- $2\theta_k$ é a posição central do pico k de Bragg;
- A_k representa o fator de assimetria;
- L_k representa o fator de Lorentz, Polarização e Multiplicidade;

- P_k é o termo de orientação preferencial;
- y_i está relacionado com a contribuição da radiação de fundo no i -ésimo ponto.

Todos os parâmetros mencionados anteriormente podem ser aprimorados por meio de um software que incorpore o método de Rietveld. Os cálculos de refinamento utilizados neste estudo foram realizados com o software FullProf Suite, como mencionado anteriormente, a função de perfil utilizada foi Pseudo-Voigt e interpolação linear para a intensidade de fundo. Além disso, os padrões de difração de raios-X foram obtidos com um passo de $2\theta = 0.016^\circ$

Os índices de avaliação de ajuste, conhecidos como fatores de qualidade, são utilizados para avaliar o refinamento efetuado. Em resumo, cada um desses índices estabelece as discrepâncias ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Esses fatores estão descritos abaixo:

- Fator de Perfil:

$$R_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}}|}{Y_i^{\text{obs}}} \times 100\% \quad (3.4)$$

- Fator Ponderado do Perfil:

$$R_{\text{wp}} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{Y_i^{\text{obs}} - Y_i^{\text{calc}}}{Y_i^{\text{obs}}} \right)^2} \times 100\% \quad (3.5)$$

- Fator Ponderado Esperado do Perfil:

$$R_{\text{exp}} = \left(\frac{\sqrt{n-p}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{\text{obs}})^2}} \right) \times 100\% \quad (3.6)$$

onde $(n-p)$ é o número de graus de liberdade (n é o número de pontos do difratograma e p é o número de parâmetros refinados).

- Fator de Bragg R_B :

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_{i=1}^n |I_{\text{obs},i} - I_{\text{calc},i}|}{\sum_{i=1}^n I_{\text{obs},i}} \times 100\% \quad (3.7)$$

onde $I_k(\text{obs})$ e $I_k(\text{calc})$ são as intensidades integradas observada e calculada correspondente à k -ésima reflexão. A intensidade integrada observada é, na verdade, calculada pela fórmula de Rietveld [49]

$$I_{hkl}^{\text{obs}} = I_{hkl}^{\text{calc}} \sum_{i=1}^N \left(\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \frac{(Y_i^{\text{obs}} - Y_{bi})}{Y_i^{\text{calc}} - Y_{bi}} \right) \quad (3.8)$$

onde Ω é a função analítica que descreve o perfil do pico difratado.

E por fim, outro fator bastante usual é fator de qualidade de ajuste χ^2

- Qualidade do Ajuste (ou Qui-Quadrado):

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (3.9)$$

As medidas de Drx para o método convencional foram realizada em um difratômetro do tipo Bruker D8 Advance, pertencente ao Universidade Federal Rural de Pernambuco, (UFRPE). Os parâmetros instrumentais utilizados para a caracterização estrutural foram: comprimento de onda incidente $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$); A tensão para a medida foi de 30kV e corrente de 30mA. A faixa angular de varredura foi de $2\theta = 10^\circ$ a 80°

Para o método modificado foram realizadas em um Difratômetro Panalytical Empyrean utilizando o ânodo de Cobre (Cu) de radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5440 \text{ \AA}$). A tensão para a medida foi de 40kV e corrente de 40mA. A faixa angular de varredura foi de $2\theta = 10^\circ$ a 80° . O equipamento está localizado no Laboratório de Materias – UFAM.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer (EM)

Na continuidade da caracterização estrutural, foram conduzidas medidas utilizando a técnica de espectroscopia Mössbauer, com o objetivo de compreender o comportamento do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ após a introdução dos dopantes Co e Sn nos sítios do ferro. Os espectros foram analisados utilizando o Programa Normos dentro da plataforma Igor [65], um método de ajuste de mínimos quadrados. Essas medidas visam investigar não apenas a ligação química do ferro e seu estado de valência, mas também a estrutura, simetria e o comportamento magnético local do material, incluindo a interação entre os momentos magnéticos atômicos.

Os espectros Mössbauer foram coletados em geometria de transmissão à temperatura ambiente. A fonte radioativa empregada foi ^{57}Co (Rh), com atividade de 25mCi. O equipamento estava equipado com um transdutor operando em movimento senoidal. Para correção dos deslocamentos isoméricos, foi utilizado $\alpha - Fe$ como referência, o qual também serviu para calibrar a escala de velocidade Doppler. O sistema multicanal empregado foi um CMCA 550, configurado com 1024 canais. O detector do espectrômetro foi alimentado com uma tensão de 1800 V. A análise dos espectros foi realizada através do software Normos [65]. Todas as medições foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer (LABMOSS) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). A Figura abaixo exibe o equipamento utilizado.

Figura 3.4: Espectrômetro Mössbauer do CBPF .



Fonte: Da autora.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para estudar a morfologia do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, foram realizadas medidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura. Todas as imagens e os mapas EDS foram obtidos em um Microscópio modelo TESCAN VEGA3, acoplado a um detector que permite realizar a espectroscopia por energia dispersiva, que pertence ao Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). Para a análise das imagens fornecidas pelo MEV, foi utilizado o software ImageJ [66] que permitiu uma análise mais detalhada e quantitativa.

3.3 Caracterização de Propriedades Magnéticas

3.3.1 Lei de Aproximação à Saturação (LAS)

Neste trabalho, a lei de aproximação à saturação (LAS) foi utilizada nas amostras de $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente, com o objetivo

de estudar a dependência da magnetização, M , com um campo magnético aplicado, H que foi fixado em $\pm 20 \text{ kOe}$.

A região de campo inferior abaixo da saturação consiste em uma mistura de movimento de parede de domínio e rotação de domínio. Mas conforme o campo se aproxima da saturação, o processo de magnetização é dominado principalmente pela rotação de domínio. Essa região, comumente conhecida como região de alto campo, é uma importante área de interesse para os pesquisadores, pois nessa região certos parâmetros magnéticos relacionados a microestruturas magnéticas podem ser determinados usando modelos adequados. Assim, no regime de alto campo das curvas de magnetização de diferentes tipos de materiais magnéticos, nomeadamente ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, consistindo em estrutura multidomínio, foram descritos pela lei de abordagem da magnetização de saturação [67].

Logo, a equação baseada no modelo Stoner-Wohlfart que relaciona M e H é descrita abaixo [68]:

$$M(H) = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi_p H \quad (3.10)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, χ é a suscetibilidade, A é o parâmetro de dureza magnética; B é o parâmetro de anisotropia magnética que inclui tais tipos de anisotropia como magnetocristalina, tensão e forma.

- M_s : é a magnetização de saturação;
- χ_p : é a suscetibilidade de campo;
- A : Constante;
- B : Constante;
- H : Campo magnético aplicado.

Na equação acima o A é uma constante conhecida como parâmetro de dureza magnética, e este representa o parâmetro de anisotropia resultante de defeitos estruturais, inhomogeneidade e inclusões não magnéticas [69]. O B é uma constante relacionada à anisotropia magnetocristalina [12].

Se desconsideramos os termos $\chi_p H$ e A/H , devido a baixa contribuição em comparação a B/H^2 e também devido a relação linear entre $M \times 1/H^2$, logo, os termos descartados não tem efeitos significativos nessa região [8].

$$M(H) \simeq M_s \left(1 - \frac{B}{H^2} \right) \quad (3.11)$$

Esta equação que será utilizada neste trabalho para determinar a M_s . Para isso plota - se um gráfico experimental em que $M \times 1/H^2$ fornece uma linha de ajuste linear. A inclinação desta linha é igual ao produto de M_s e B .

O campo de anisotropia magnética (H_a) e a primeira constante de anisotropia (K_{eff}) são calculados usando as seguintes equações [70]:

$$K_{eff} = M_s \sqrt{\frac{15B}{4}} \quad (3.12)$$

Assim, o campo de anisotropia H_a do material é diretamente proporcional ao coeficiente efetivo de anisotropia magnetocristalina K_{eff} e inversamente proporcional à magnetização espontânea M_s [71].

$$H_a = \frac{2K_{eff}}{M_s} \quad (3.13)$$

Finalmente, outro fator essencial é o número de magnétons de Bohr por unidade de fórmula (u.f) em termos de μ_B , que está diretamente relacionada à magnetização de saturação. Esse valor é determinado utilizando a equação correspondente.

$$n_B = \frac{M_m \times M_s}{5885} \quad (3.14)$$

Onde M_m é a massa molar da amostra $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ calculada através da fórmula geral $M_m = m_a(Sr) + (12 - 2x)m_a(Fe) + xm_a(Co) + xm_a(Sn) + 19m_a(O)$, x representa a quantidade de cobalto e estanho substituída e m_a é a massa atômica de cada elemento.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Nesta seção, serão discutidos os resultados das propriedades estruturais e magnéticas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com $0.0 \leq x \leq 0.7$ obtidos pelo método de reação no estado sólido convencional. Para as propriedades estruturais, a análise será realizada por meio de difratometria de raios-X (DRX), refinamento de Rietveld e Espectroscopia Mössbauer. A morfologia será avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto as propriedades magnéticas serão analisadas através da caracterização dos ciclos de histerese, da aplicação da Lei de Aproximação da Saturação (LAS) e do modelo de Stoner-Wohlfart.

Além disso, serão discutidos os resultados das propriedades estruturais do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com $0.0 \leq x \leq 0.7$ obtidos pelo método de reação no estado sólido modificado. A análise das propriedades estruturais serão avaliadas por meio de difratometria de raios-X (DRX) e refinamento de Rietveld.

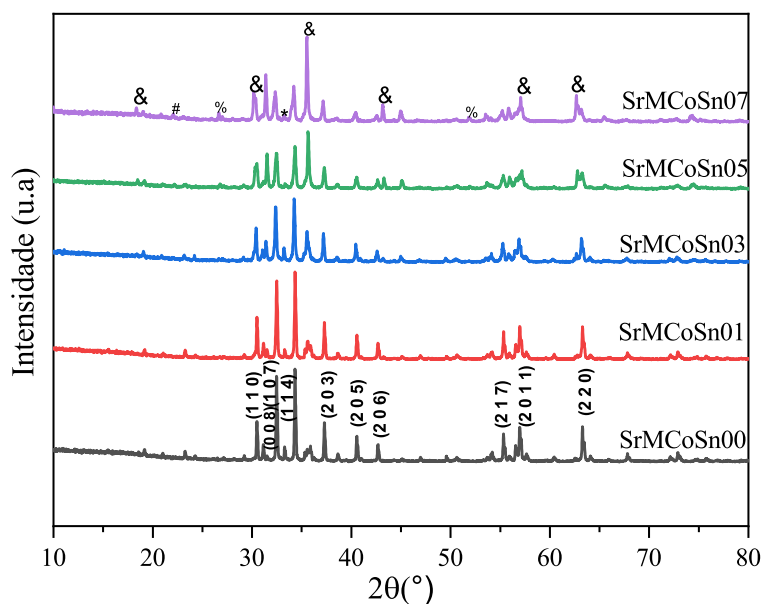
4.1 Reação no estado sólido convencional da hexaferrita SrM.

4.1.1 Influência sobre as propriedades estruturais

Para investigar as propriedades estruturais, as amostras de hexaferrita de estrôncio foram submetidas à análise por difratometria de raios-X (DRX). Os difratogramas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ em temperatura ambiente, abrangendo diferentes níveis de concentração de cobalto e estanho de ($0.0 \leq x \leq 0.7$), foram registrados e apresentados na Figura 4.1

A partir da análise qualitativa, notou-se a presença de picos de Bragg, os quais puderam ser indexados com a estrutura magnetoplumbita (SrM) pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$ (N° 194), conforme os dados da ficha cristalográfica (69023-ICSD). Entretanto, em todas as amostras analisadas, foram observados alguns picos de difração com baixa intensidade correspondentes à fase hematita $\alpha - Fe_2O_3$ (15840-ICSD), apresentando uma estrutura romboédrica. Nas concentrações entre $0.3 \leq x \leq 0.7$, surgiu uma terceira fase, identificada como Magnetita Fe_3O_4 (26410-ICSD), com uma estrutura cúbica do tipo

Figura 4.1: Padrões de difração de raios-x da $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pela autora.

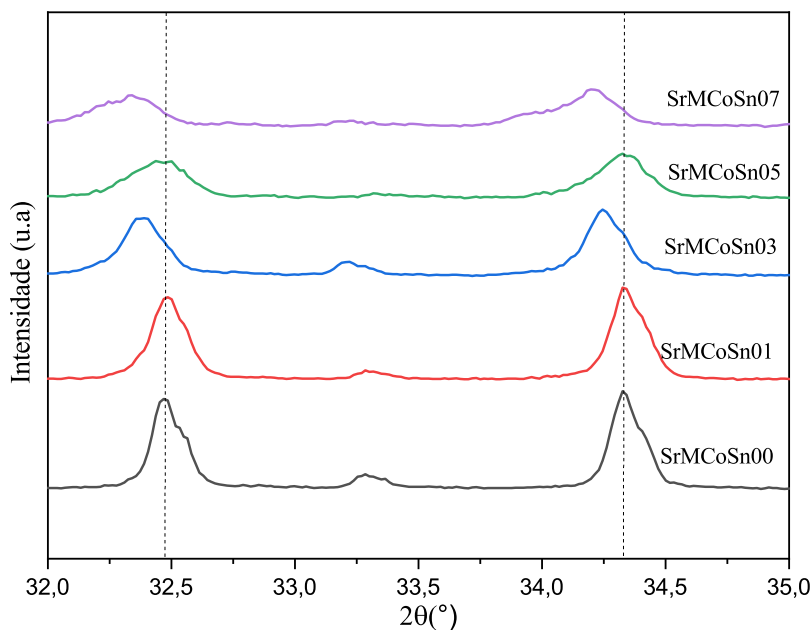
espinélio. Além disso, na amostra com composição $x = 0.7$ de Co-Sn, foram identificadas outras duas fases: Estanato de Estrôncio $SrSnO_3$ (90845-ICSD), com uma estrutura ortorrômbica, e Cassiterita SnO_2 (16635-ICSD), com uma estrutura tetragonal.

Na Figura 4.1, os principais picos de Bragg correspondentes à fase SrM são indicados pelos índices de Miller (hkl), enquanto a presença da hematita é representada pelo símbolo (*), a magnetita pelo símbolo (&), o estanato de estrôncio pelo símbolo (#) e, por fim, a cassiterita pelo símbolo (%).

A Figura 4.2 ilustra os mesmos padrões de difração, porém, com uma ampliação nas duas reflexões mais intensas (1 0 7) e (1 1 4) do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com ($0.0 \leq x \leq 0.7$) no intervalo angular de 32° a 35° . Aprecia-se um deslocamento desses picos para ângulos menores à medida que a composição de Co-Sn aumenta, além de uma redução em suas intensidades. No entanto, para $x = 0.5$, ocorre o efeito contrário, com os picos deslocando-se para ângulos maiores. Essas alterações podem ser explicadas pela incorporação dos dopantes no sistema, e mais detalhes serão fornecidos posteriormente, uma vez que esses dopantes também influenciam nos parâmetros de rede [72].

A diminuição na intensidade dos picos pode estar relacionada à incorporação dos dopantes em diferentes sítios cristalográficos [11]. De acordo com Afghahi et al. [13] quando a intensidade dos picos associados aos planos (0 0 1) diminui em uma hexaferrita de bário dopada, como por exemplo o pico (0 0 8) no ângulo de 30.92° , isso indica que a anisotropia uniaxial ao longo do eixo c diminuirá, enquanto a intensidade dos picos associados aos planos (h k 0), como o pico (1 1 0) no ângulo de 30.37° , aumentará, resultando em um

Figura 4.2: Ampliação dos picos principais da fase hexaferrita com a variação da concentração do íon Sn^4 e Co^2 .



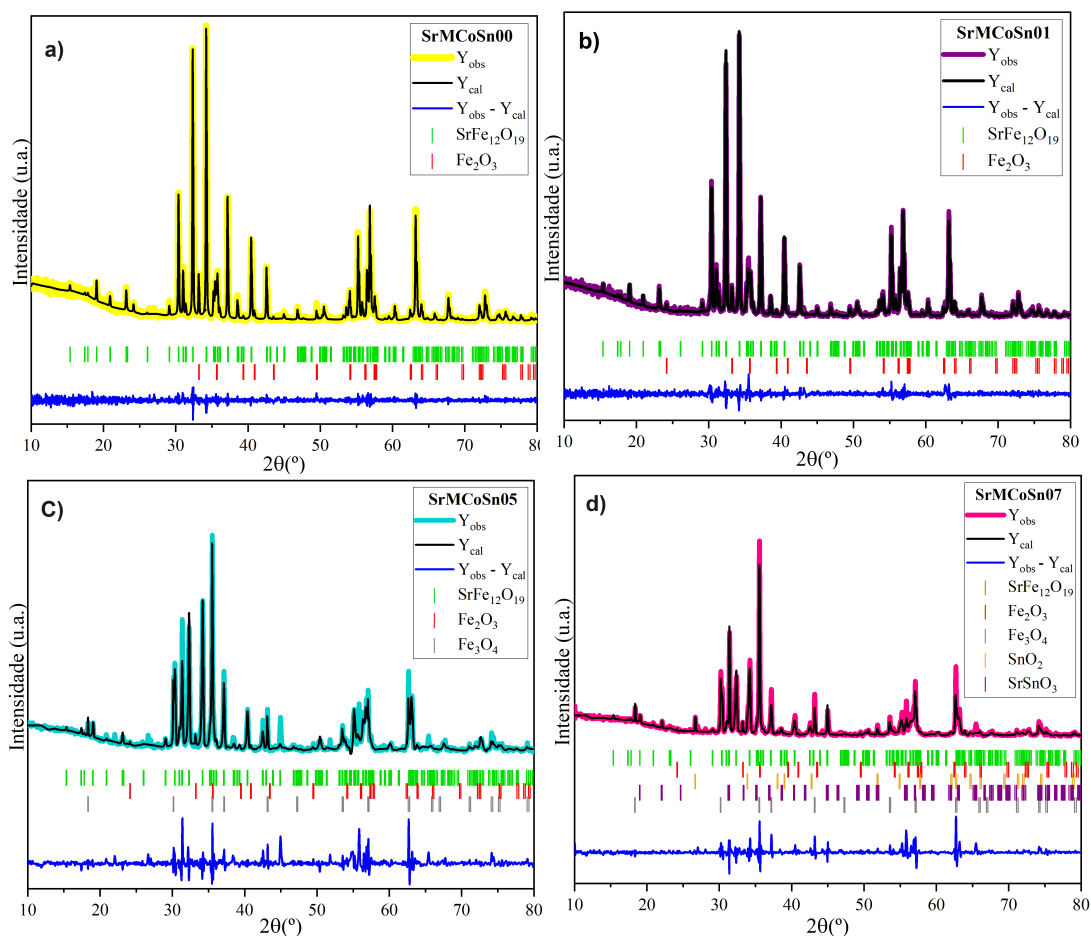
Fonte: Elaborado pela autora.

aumento na anisotropia uniaxial [73, 74].

No entanto, no caso da hexaferrita de estrôncio, são necessários estudos adicionais para investigar essa questão, uma vez que também foi observada uma diminuição nos picos principais.

Utilizando o refinamento de Rietveld através do software Fullprof [49], foram obtidas informações detalhadas sobre as propriedades estruturais do sistema em estudo, incluindo os parâmetros de rede, as posições atômicas e a porcentagem da fase principal e de suas fases secundárias. Os dados corrigidos apresentaram uma concordância relativamente boa com os dados experimentais, conforme ilustrado na Figura 4.3. As cores amarelo, magenta escuro, ciano claro e rosa foram atribuídas aos dados experimentais, enquanto as linhas escuras representam o difratograma teórico e as linhas azuis indicam as diferenças entre os valores de intensidade observada e calculada. Além disso, são utilizadas barras verticais para identificar as fases principais e secundárias: a barra verde corresponde às posições de Bragg calculadas para a fase $SrFe_{12-2x}CoSn_xO_{19}$, a barra vermelha representa a fase $(\alpha - Fe_2O_3)$, a cor cinza representa a fase (Fe_3O_4) , o roxo representa a fase $(SrSnO_3)$ e, por fim, a barra vertical de cor laranja corresponde à fase (SnO_2) . Todas essas informações estão ilustradas na Figura 4.3. Os parâmetros refinados de Rietveld para o intervalo de composição ($0.0 \leq x \leq 0.7$) foram registrados nas Tabelas 4.1 e 4.2

Figura 4.3: Padrões de DRX refinados do sistema $\text{SrFe}_{12-2x}(\text{CoSn})_x\text{O}_{19}$ para: (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.7$.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise quantitativa foi realizada com o objetivo de obter informações sobre a fração de cada fase presente nas amostras. Na Tabela 4.1, são apresentadas as composições das diferentes fases nas amostras investigadas. Observa-se uma diminuição na quantidade da fase principal (hexaferrita) à medida que ocorre a incorporação de Co-Sn, no entanto, a hexaferrita ainda é majoritária em termos de porcentagem. Outro resultado importante são os parâmetros de rede a e c , bem como o volume da célula (v), que foram obtidos por meio do refinamento de Rietveld. Todos esses valores estão resumidos na Tabela 4.2, juntamente com os parâmetros estatísticos do refinamento, como R_p (fator de perfil), R_{wp} (fator de perfil ponderado), R_{exp} (valor experimental) e χ^2 (fator de qualidade de ajuste).

Para uma melhor compreensão da Tabela 4.2, na Figura 4.4 é apresentada a variação dos parâmetros de rede ' a ' e ' c ' e a razão c/a . Na Figura 4.4, é claramente observado o crescimento desses parâmetros à medida que o teor de Co-Sn aumenta, dentro da faixa de $0.0 \leq x \leq 0.7$. Houve um aumento de $5.8813(3) \text{ \AA}$ para $5.8935(2) \text{ \AA}$ no parâmetro a , de $23.049(1) \text{ \AA}$ para $23.116(2) \text{ \AA}$ no parâmetro c , e de $690.44(5) \text{ \AA}^3$ para $695.33(8) \text{ \AA}^3$ no

Tabela 4.1: Concentrações e o desvio padrão (entre parenteses) das fases presentes (SrM , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 e $SrSnO_2$) para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ usando o software Fullprof Suite.

Fases	0.0	0.1	0.3	0.5	0.7
% Fase SrM	92.73(1.51)	97.50(1.04)	84.34(1.93)	73.36(2.44)	63.05(2.00)
% Fase Fe_2O_3	7.27(0.28)	2.50(0.13)	8.16(0.41)	12.03(2.12)	2.31(0.33)
% Fase Fe_3O_4	-	-	7.50(0.95)	14.62(1.72)	31.88(2.51)
% Fase SnO_2	-	-	-	-	0.82(0.13)
% Fase $SrSnO_2$	-	-	-	-	1.94(0.11)

Tabela 4.2: Parâmetros da rede cristalina (a , c e V) para a fase de hexaferrita e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld (R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2) para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ usando o software Fullprof Suite.

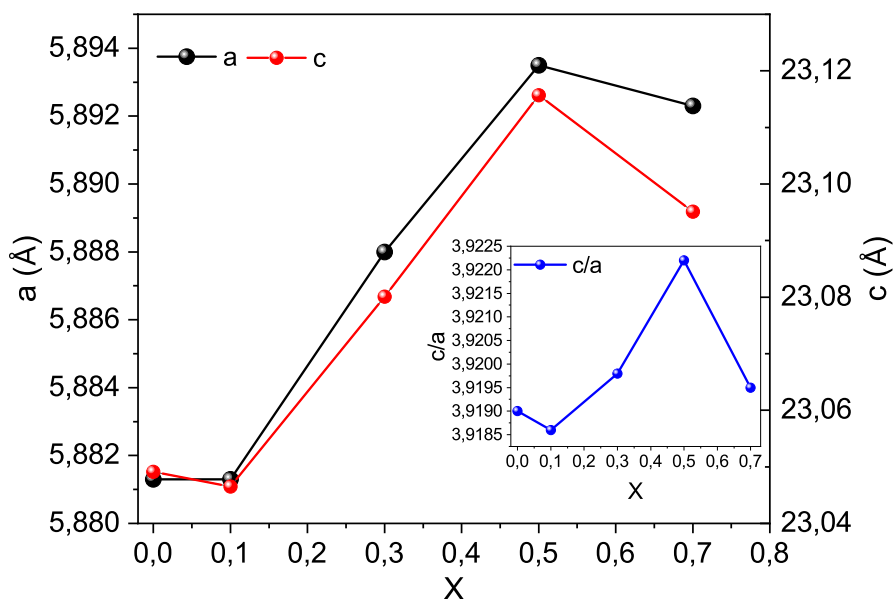
Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2
0.0	5.8813(3)	23.0491(1)	3.9190	690.44(5)	20.08	21.6	20.48	1.11
0.1	5.8813(3)	23.0465(1)	3.9186	690.38(7)	20.1	23.6	19.56	1.45
0.3	5.8880(1)	23.0801(6)	3.9198	692.95(2)	32.1	34.4	22.95	2.24
0.5	5.8935(2)	23.1157(2)	3.9222	695.33(8)	33.0	36.8	22.32	2.66
0.7	5.8923(2)	23.0951(1)	3.9195	694.41(6)	33.8	36.5	22.99	2.51

volume da célula unitária para as amostras com $0.0 \leq x \leq 0.5$, de Co-Sn visto na tabela. Esse resultado pode estar relacionado aos raios iônicos do Sn^{4+} (0.69 Å) e do Co^{2+} (0.74 Å), que são maiores do que o raio do Fe^{3+} (0.64 Å) [30, 75, 76]. Portanto, o aumento na quantidade desses cátions resulta em uma pequena expansão dos parâmetros de rede e do volume da célula.

Para a composição $x = 0.7$, são necessários estudos adicionais para justificar a diminuição dos parâmetros a , c e V . Na Figura 4.4, a razão c/a dos parâmetros é apresentada, observando-se um leve aumento seguido de diminuição. No entanto, ao analisar a tabela, nota-se que esses valores não sofrem alterações significativas. A razão c/a é importante, pois determina a quantidade de estrutura presente na amostra. Para a estrutura hexagonal do tipo M, espera-se que a razão seja inferior a 3.98 [77], e os valores nas amostras investigadas neste estudo estão na faixa de 3.91 a 3.92.

A Tabela 4.3 exibe as posições atômicas refinadas juntamente com seus desvios-padrão correspondentes para os íons em todas as amostras investigadas através do refinamento de Rietveld utilizando o software FullProf Suite. Observa-se que nas coordenadas atômicas para o íon Fe não ocorrem variações perceptíveis, segundo o desvio padrão. No entanto, os íons O_3 e O_4 sofrem modificações de suas posições atômicas nas composições de 0.3 a 0.7, sugerindo a potencial inserção dos dopantes Co^{2+} e Sn^{4+} em todos os sítios do Fe, pois, O_3 e O_4 estão ligados a todos os íons Fe. Essas variações são mais acentuadas na concentração 0.7. Este resultado indica a possível incorporação dos dopantes em

Figura 4.4: Parâmetros da rede e a razão (c/a) da hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pela autora.

praticamente ou todos os sítio do íon Fe^{3+} .

Tabela 4.3: Posições atômicas refinadas para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ usando o software FullProf Suite.

Posições atômicas	SrMCoSn00	SrMCoSn01	SrMCoSn03	SrMCoSn05	SrMCoSn07
Fe_2 (z)	0.256(8)	0.256(7)	0.250(0)	0.250(0)	0.250(0)
Fe_3 (z)	0.027(2)	0.027(2)	0.027(4)	0.025(6)	0.025(9)
Fe_4 (z)	0.190(2)	0.191(2)	0.191(3)	0.192(4)	0.186(6)
Fe_5 (x)	0.169(8)	0.169(8)	0.167(1)	0.167(2)	0.168(2)
Fe_5 (z)	-0.109(1)	-0.109(1)	-0.108(1)	-0.108(2)	-0.109(2)
O_1 (z)	0.150(7)	0.155(8)	0.158(1)	0.158(2)	0.156(2)
O_2 (z)	-0.055(7)	-0.055(7)	-0.056(2)	-0.063(2)	-0.070(2)
O_3 (x)	0.179(4)	0.178(4)	0.178(6)	0.178(7)	0.182(8)
O_4 (x)	0.157(2)	0.156(3)	0.166(2)	0.167(5)	0.180(6)
O_4 (z)	0.052(3)	0.052(4)	0.049(5)	0.048(8)	0.046(1)
O_5 (x)	0.501(3)	0.503(3)	0.504(6)	0.505(8)	0.507(8)
O_5 (z)	0.152(4)	0.149(4)	0.151(7)	0.151(1)	0.156(1)

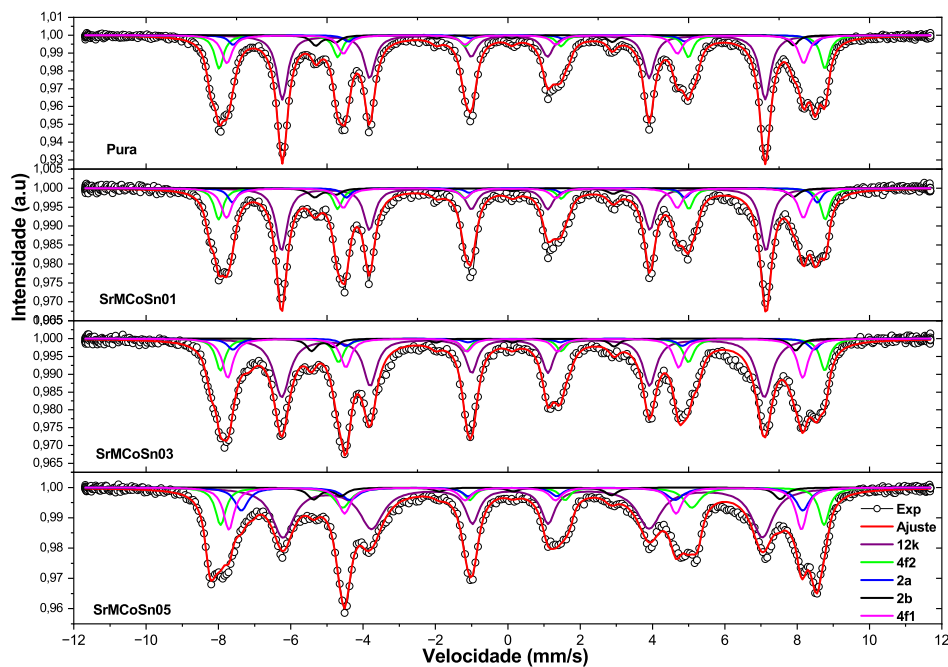
4.1.2 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 4.5 exibe os subespectros Mössbauer do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, abrangendo uma faixa de teores de ($0.0 \leq x \leq 0.5$) à temperatura ambiente. Os su-

bespectros foram ajustados em forma de cinco sextetos, correspondendo aos cinco sítios cristalinos de Fe^{3+} (12k, $4f_2$, 2a, 2b e $4f_1$) da hexaferrita de estrôncio.

Conforme discutido anteriormente, por meio das análises de difratometria de raios X (subseção 4.1.1), foram identificadas fases indesejadas, tornando necessário incorporar três subspectros adicionais. Um destes está associado ao sítio da Hematita (Hem), abrangendo todas as amostras analisadas. Os dois restantes correspondem às duas fases da magnetita, designados como (Mag 1 e Mag 2), destinados às amostras com variação entre ($0.3 \leq x \leq 0.5$).

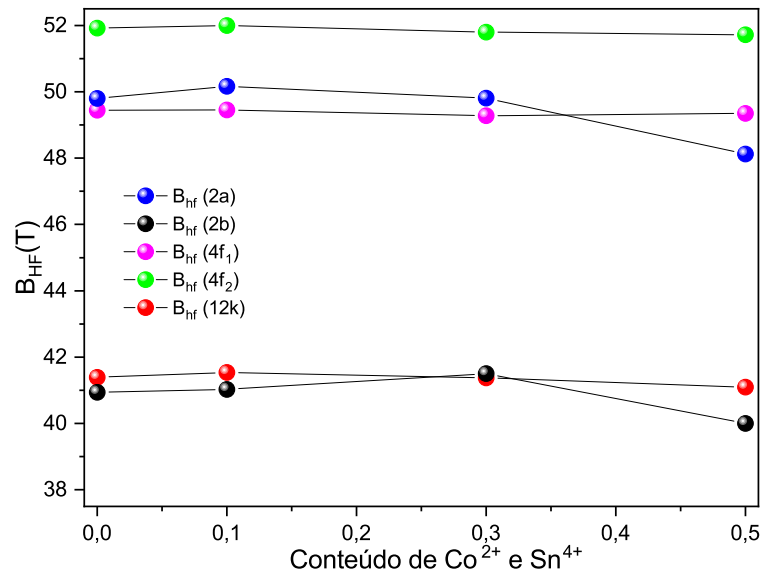
Figura 4.5: Subspectros da Espectroscopia Mössbauer do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ a temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 4.6 abaixo corresponde ao campo magnético hiperfino (B_{HF}) em função da concentração de cobalto e estanho, observa-se uma pequena diminuição de B_{HF} , relacionada à ocupação do estanho, um cátion não magnético nos sítios (12k, $4f_2$, 2b, $4f_1$). Essa ocupação enfraquece a interação de supertroca, desempenhando um papel fundamental na estabilidade da magnetização, resultando em uma diminuição na magnetização, proporcional a B_{HF} [78]. Esses resultados corroboram com as análises de refinamento, onde supõem - se por meio das posições atômicas a possível inserção dos dopantes em praticamente todos os sítios, e também com os resultados de magnetização, que serão discutidos posteriormente na subseção 4.1.4.

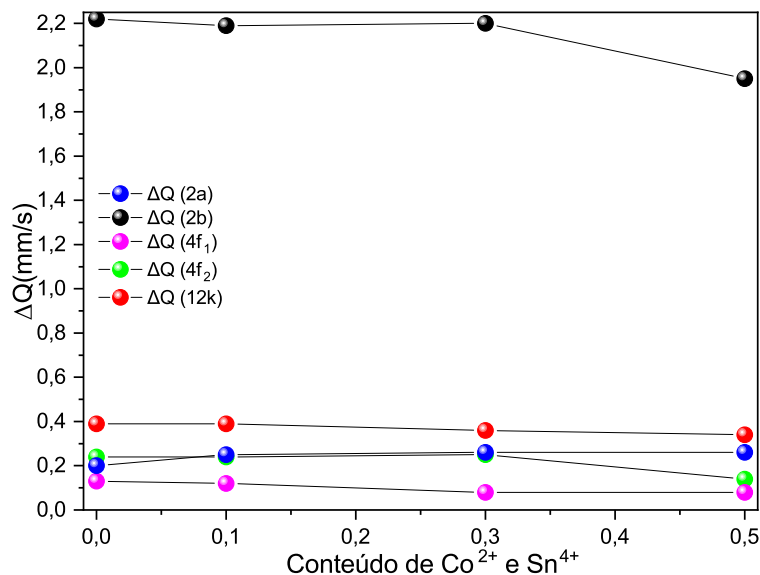
Figura 4.6: Campo Magnético Hiperfino (B_{HF}) em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de ($0.0 \leq x \leq 0.5$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores do desdobramento quadrupolar elétrico (ΔQ), obtidos a partir dos espectros de Mössbauer, são apresentados na Figura 4.7. Ao analisar qualitativamente a figura, observa-se que praticamente não ocorreram mudanças nos sítios, conforme a variação de Co^{2+} e Sn^{4+} aumentou, sugerindo uma estabilidade relativa nessas condições. No entanto, para a composição 0,5, é perceptível um decrescimento nos valores de ΔQ para os sítios $4f_2$ e 2b. Analisando de forma quantitativa, os valores na tabela para esses sítios variam entre 0,24 a 0,14 e 2,22 a 1,95 (mm/s), respectivamente. Essa variação é atribuída à uma possível perturbação na simetria de cargas ao redor desses locais, decorrente da incorporação dos dopantes.

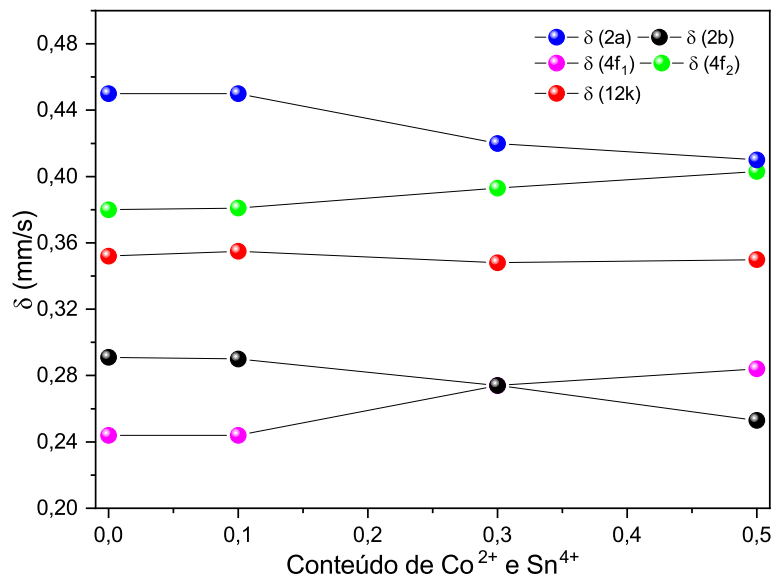
Figura 4.7: Desdobramento quadrupolar elétrico (ΔQ) em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de ($0.0 \leq x \leq 0.5$).



Fonte: Elaborado pela autora.

O gráfico do deslocamento isomérico (δ) é apresentado na Figura 4.8, evidenciando uma variação mais acentuada, especialmente nos sítios 2a, 4f₂, 2b e 4f₁. A sequência dos valores de δ para $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ segue a ordem: (2a > 4f₂ > 12k > 2b > 4f₁). Esses valores, variando entre 0.24 e 0.45 (mm/s) para todos os sextetos, estão em conformidade com os resultados relatados por Evans [79]. Observa-se que estes valores de deslocamento isomérico estão associados ao F_e no estado de oxidação 3⁺. Destaca-se que os valores dos deslocamentos para os sítios octaédricos são superiores aos dos sítios tetraédricos, enquanto os campos hiperfinos B_{HF} dos íons Fe^{3+} localizados dentro dos blocos S seguem a regra $\delta_{oct} > \delta_{tet}$ e $B_{hf oct} > B_{hf tet}$, respectivamente [59].

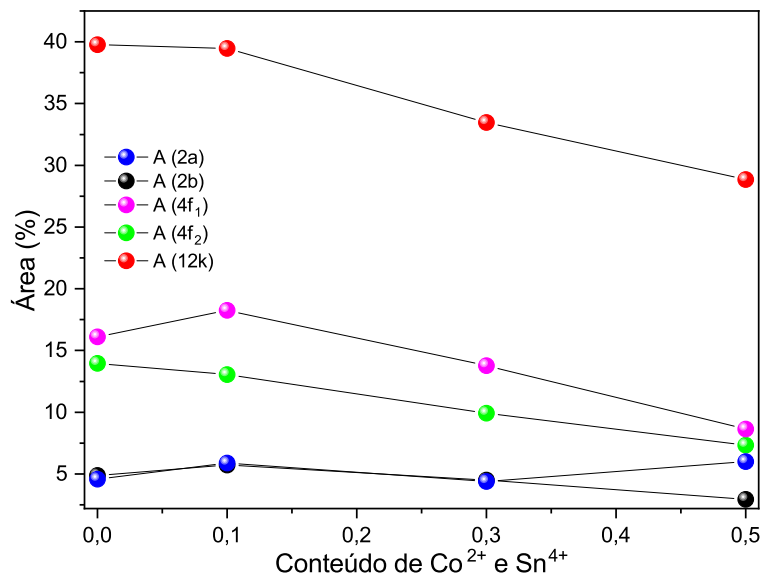
Figura 4.8: Deslocamento isomérico (δ) relativo ao $\alpha - Fe$ em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de ($0.0 \leq x \leq 0.5$).



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 4.9 é evidenciada uma clara diminuição nas áreas associadas aos sítios (12k, $4f_2$, 2b, $4f_1$), atribuída à redução da presença de cátions Fe^{3+} nesses locais, decorrente da substituição pelos dopantes Co^{2+} e Sn^{4+} [80]. Esse declínio nas áreas sugere uma preferência dos cátions dopantes por tais sítios, conforme indicado pelos dados tabulados. Além disso, a redução nas áreas reflete uma interação específica entre os cátions dopantes e os sítios na estrutura cristalina, fornecendo entendimentos sobre os efeitos da dopagem na distribuição e ocupação dos sítios cristalinos. Então, por meio desta análise, observou-se a introdução dos dopantes Co e Sn em quatro sítios do ferro da hexaferrita de Sr.

Figura 4.9: Área de absorção dos cinco sítios da hexaferrita em função da concentração de cobalto e estanho para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos através do Programa Normos para os ajustes de espectroscopia Mössbauer estão apresentados na Tabela 4.4. Esses resultados corroboram com as análises de refinamento, indicando a possível inserção dos dopantes em praticamente todos os sítios atômicos, conforme sugerido pelas posições atômicas. Além disso, os resultados são consistentes com as medições de magnetização, que serão discutidas posteriormente na subseção 4.1.4.

Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$.

Amostras	Sítios	B_{HF} (T)	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	Área(%)
Pura	12k	41.39	0.39	0.35	39.78
	$4f_2$	51.92	0.24	0,38	13.95
	2a	49.80	0.2	0.45	4.59
	2b	40.94	2.22	0.29	4.89
	$4f_1$	49.44	0.13	0.24	16.11
	Hem	51.80	-0.21	0.36	10.93
	0.1	12k	41.50	0.39	0.35
$4f_2$		52.00	0.24	0.38	13.05
2a		50.16	0.25	0.45	5.89
2b		41.03	2.19	0.29	5.73
$4f_1$		49.45	0.12	0.24	18.26
Hem		51.80	-0.22	0.35	9.22
0.3		12k	41.37	0.36	0.34
	$4f_2$	51.80	0.25	0.39	9.92
	2a	49.81	0.26	0.42	4.39
	2b	41.50	2.20	0.27	4.51
	$4f_1$	49.28	0.08	0.27	13.77
	Hem	51.97	-0.22	0.39	8.53
	Mag 1	50.55	0	0.30	5.30
	Mag 2	46.42	0	0.43	5.39
0.5	12k	41.10	0.34	0.35	28.86
	$4f_2$	51.72	0.14	0.40	7.33
	2a	49.12	0.26	0.41	6.01
	2b	40.00	1.95	0.25	2.94
	$4f_1$	49.35	0.08	0.28	8.63
	Hem	52.12	-0.22	0.38	11.76
	Mag 1	51.39	0	0.27	11.96
	Mag 2	46.07	0	0.48	2.38

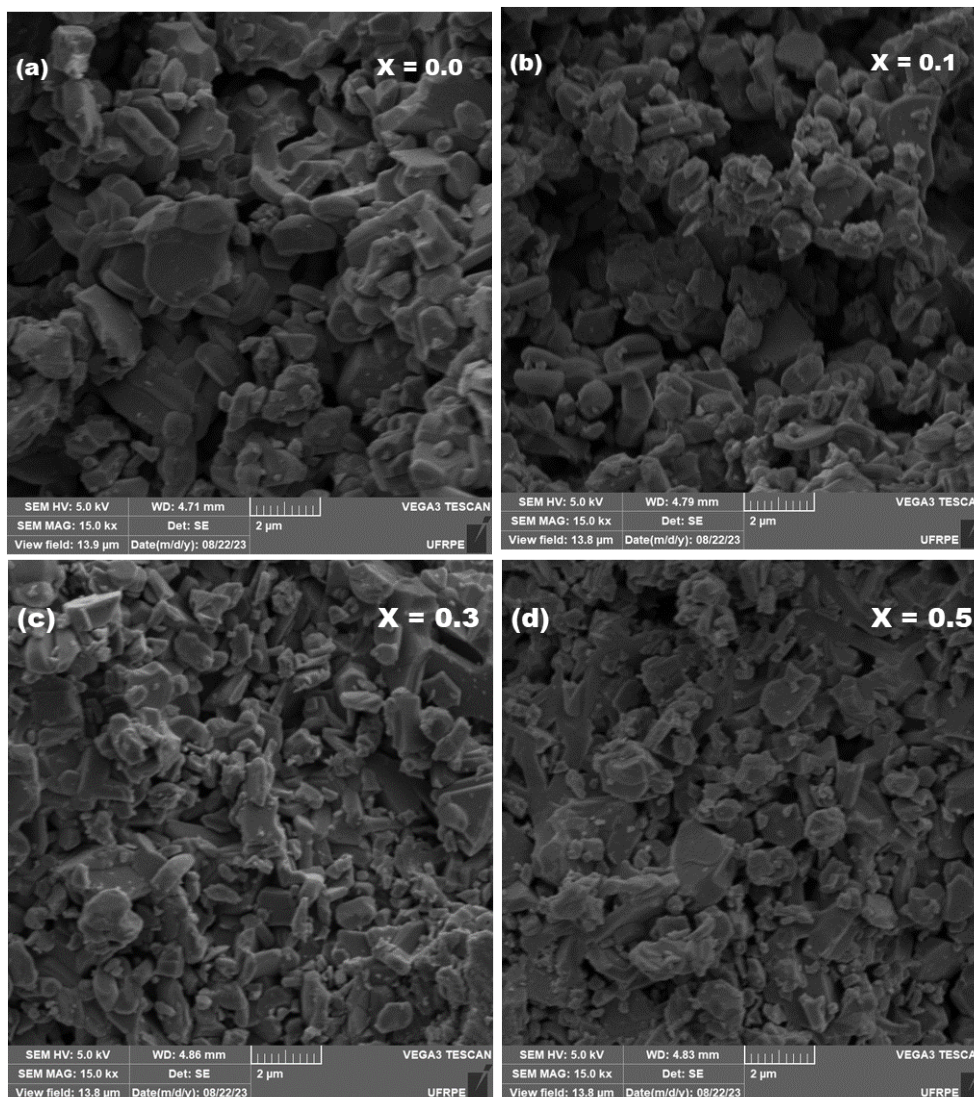
4.1.3 Influência sobre a morfologia

A morfologia das amostras sintetizadas pelo método de reação no estado sólido convencional para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)xO_{19}$, com $0.0 \leq x \leq 0.5$, foi investigada por meio de microscopia eletrônica de varredura.

De forma qualitativa, é possível observar que as partículas possuem uma morfologia semelhante a plaquetas, com tamanhos irregulares em todas as amostras, sendo mais evidenciado à medida que as composições aumentam, como mostram as micrografias na

Figura 4.10. Além disso, nota-se que estão aglomeradas. De acordo com Aman et al [30] e Almessiere et al [81] essa aglomeração é devido à sua natureza magnética.

Figura 4.10: Micrografias de MEV do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ dopado com $Co-Sn$ sintetizado pelo método de reação no estado sólido convencional. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.3$, (d) $x = 0.5$.

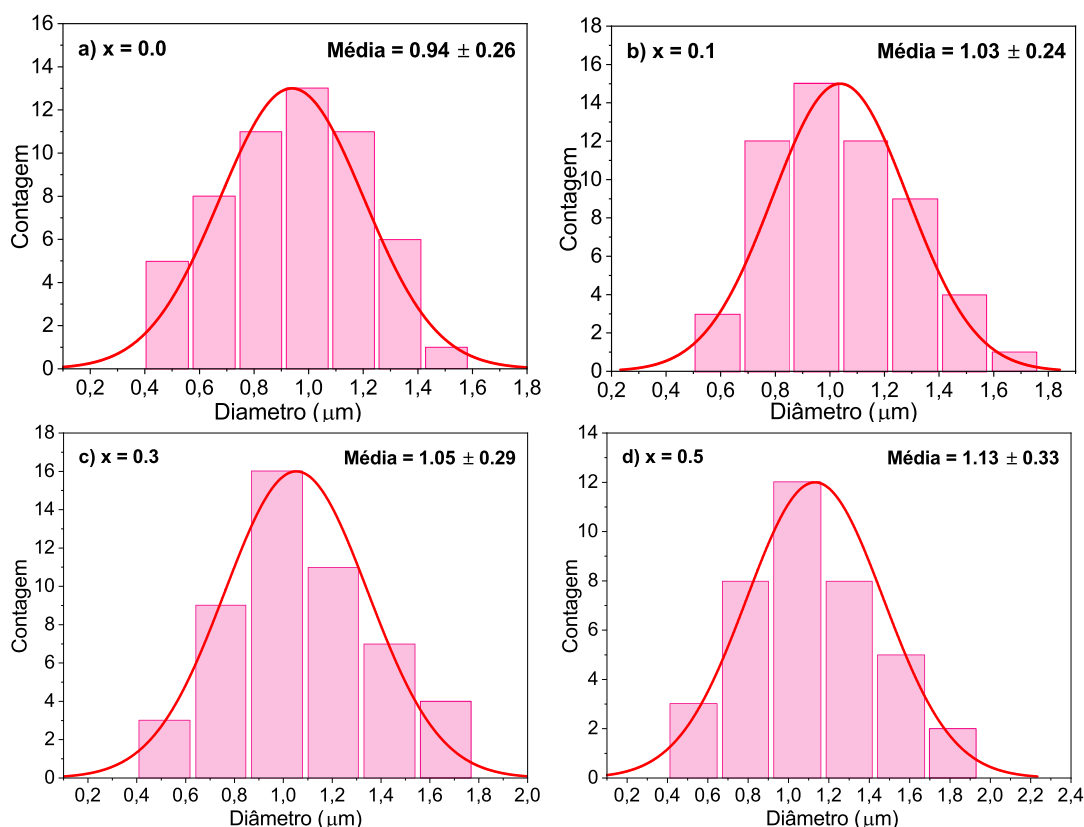


Fonte: Elaborada pela autora.

Analisando de forma quantitativa, foram calculados os diâmetros das partículas de todas as amostras utilizando o software ImageJ [66]. Com base na função de distribuição normal, nota-se que o diâmetro dessas partículas cresce conforme a composição aumenta, sugerindo a incorporação desses dopantes no sistema, como mostram os histogramas abaixo. A hexaferrita pura apresenta um diâmetro de $0.93 \mu\text{m}$, e a amostra com maior composição possui um diâmetro de $1.13 \mu\text{m}$, como mostrado nos histogramas da Figura 4.11 (4.11a - 4.11d). Estes resultados indicam que as dopagens dos cations Co^{2+} e Sn^{4+} estão sendo proporcionais ao aumento no tamanho das partículas.

Além disso, o desvio padrão dos histogramas para o cálculo do diâmetro está acima de 20% para todas as composições, principalmente para a amostra com $x = 0.5$, onde apresenta um desvio maior que 30%. Este fato deve - se à aglomeração e ao tamanho das partículas, pois, conforme o incremento dos dopantes, as partículas tornam - se maiores e mais aglomeradas, dificultando suas medições. Conseqüentemente, não é possível medir uma quantidade maior, resultando em um aumento elevado do desvio padrão.

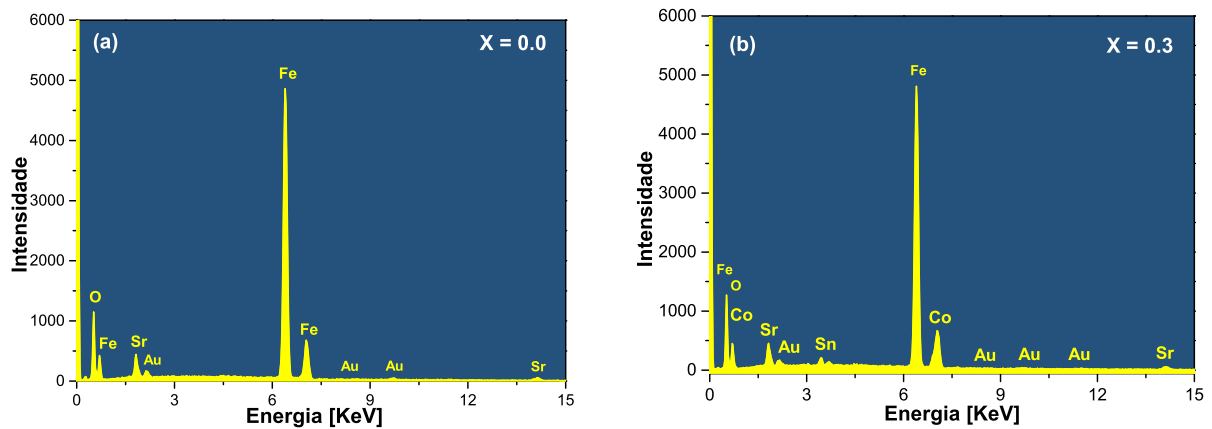
Figura 4.11: Histogramas do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ sintetizado pelo método de reação no estado sólido convencional. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.3$, (d) $x = 0.5$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Por fim, os resultados da análise elementar por espectroscopia de dispersão de energia (EDS) foram listados na tabela 4.5, e a representação dos espectros EDS para a amostra pura e dopada com 0.3 é apresentada na Figura 4.12. Nota - se na figura (4.12a) a presença dos elementos Sr, Fe e O, e na figura (4.12b) a presença dos elementos Sr, Sn, Co, Fe e O, representando a hexaferrita de estrôncio dopada. A tabela mostra os valores de Co - Sn crescendo à medida que a composição aumenta. Assim, a presença desses elementos está em plena concordância com as composições elementares dos reagentes dissolvidos, confirmando a ocupação desses dopantes no sistema. Esses resultados corroboram com as análises de difração de raios-X (DRX), discutidas no capítulo 4.1.1.

Figura 4.12: Espectros de EDS do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ dopado com $Co - Sn$ sintetizado pelo método de reação no estado sólido convencional. (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.3$



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 4.5: Porcentagem de Elementos Determinada por Espectroscopia de EDS para o Sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$.

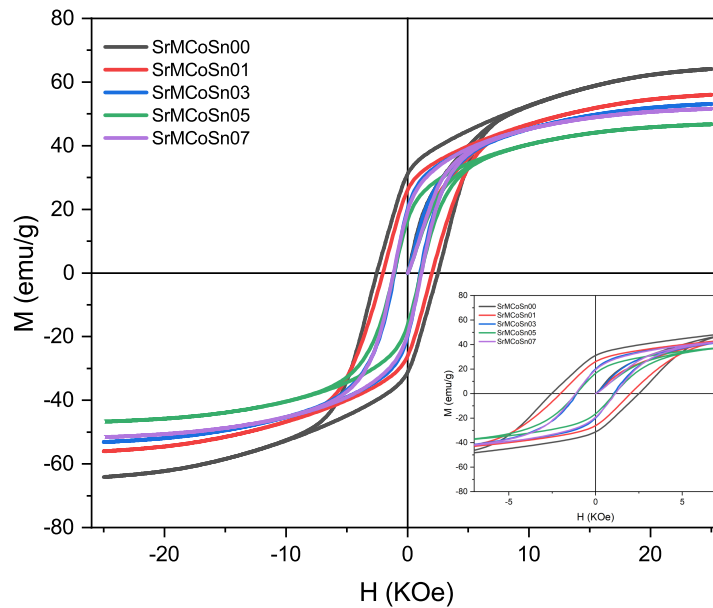
X	Fe at%	O at%	Sr at%	Co at%	Sn at%	Au at%
0.0	65.1(8)	25.4(6)	7.2(7)	0	0	2.2(5)
0.1	62.7(8)	25.1(6)	7.5(7)	0.1(2)	1.5(2)	3.1(5)
0.3	60.1(7)	27.5(6)	6.7(7)	2.7(2)	2.1(2)	0.9(4)
0.5	47.8(6)	33.5(7)	6.3(6)	5.6(2)	4.4(2)	2.4(4)

4.1.4 Influência sobre as Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas das amostras sintetizadas por meio do método convencional foram avaliadas por MAV a temperatura ambiente, revelando um efeito significativo da adição de Co-Sn sobre essas propriedades. Os ciclos de histerese $M(H)$ do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, com teores variando de $(0.0 \leq x \leq 0.7)$, calcinados a 1000°C , são apresentados na Figura 4.13, onde observa-se que o campo magnético de 25 kOe as amostras não atingiram a saturação e um declínio da magnetização de saturação (M_s) e da remanência (M_r) à medida que o teor de Co-Sn aumenta em comparação com a hexaferrita pura é observado. Na mesma figura, está apresentada uma ampliação da região para proporcionar uma visualização mais clara dessa diminuição, especialmente em relação ao campo coercitivo (H_c).

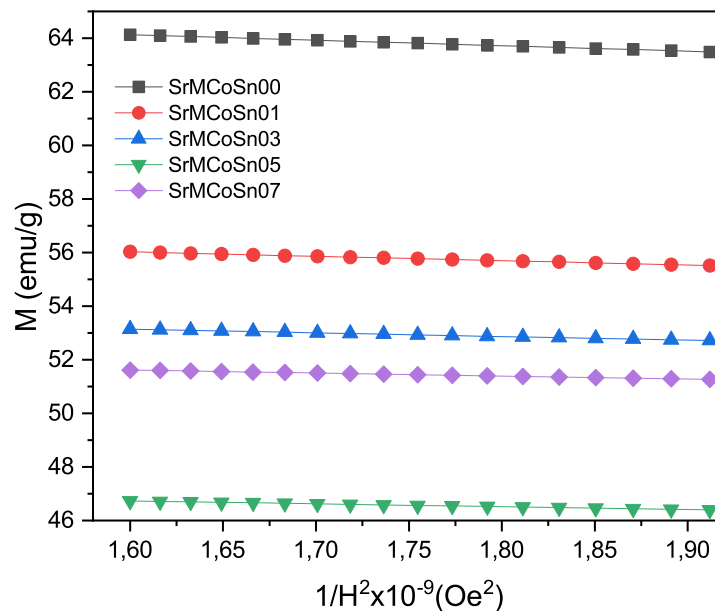
Com o objetivo de extrair os dados da magnetização de saturação (M_s) utilizou-se a lei de aproximação de saturação (LAS) descrita no Capítulo 3. A Figura 4.14 baseia-se nessa lei, onde a magnetização específica experimental é plotada em função do inverso do quadrado do campo magnético ($1/H^2$), obtendo assim uma linha reta cuja inclinação

Figura 4.13: Curvas de histerese magnética da hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4.14: Dependência da magnetização de saturação com o quadrado do campo magnético para a hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pela autora.

se corresponde ao produto de $M_s B$ e permite encontrar o valor de B . Os valores de magnetização remanente e campo coercivo foram determinados a partir da intercepção da curva de Histerese com o eixo de magnetização e do campo magnético, respectivamente. A razão de quadratura foi determinada pela expressão (M_s/M_r) , para a constante de anisotropia (K_{eff}), o campo de anisotropia magnética (H_a) e o número de magnétons

de Bohr (n_B), usou-se o modelo de Stoner-Wohlfart. Todos os valores dos parâmetros magnéticos calculados foram resumidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Magnetização de saturação (M_s), Magnetização remanente (M_r), relação de quadratura M_r/M_s , Campo coercitivo (H_c), Constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), campo de anisotropia magnética (H_a) e número de magnétons de Bohr para a hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoSn)xO_{19}$ com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente.

Conteúdo $Co^{2+}eSn^{4+}$ y	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	Mr/Ms	H_c (kOe)	$K_{eff} \cdot 10^6$ (emu/cm ³)	H_a (kOe)	n_B (μ_B)
0.0	67.41	31.02	0.46	2.50	7.19	21.36	12.16
0.1	58.66	25.95	0.44	2.01	6.01	20.51	10.64
0.3	55.34	20.02	0.36	1.08	5.33	19.28	10.10
0.5	48.43	16.45	0.33	1.10	4.39	18.14	9.00
0.7	53.41	19.24	0.36	1.14	4.74	17.76	10.05

Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados na Tabela 4.6, foram plotados gráficos das propriedades magnéticas em função do conteúdo de Co-Sn. Na Figura 4.15, são mostradas a magnetização de saturação (M_s), a remanência (M_r) e a razão de quadratura (M_r/M_s) em relação às composições dos dopantes Co^{2+} e Sn^{4+} . Aprecia-se uma diminuição de M_s e M_r conforme a amostra é dopada com teores de Co-Sn variando de ($0.0 \leq x \leq 0.7$), atingindo seus valores mínimos em $x=0.5$. Essa diminuição está relacionada aos sítios ocupados pelos íons Fe^{3+} , uma vez que, como discutido no Capítulo 2, esses íons são distribuídos em cinco sítios cristalográficos diferentes, sendo três com configurações de spin ascendente (12k, 2a e 2b) e dois com spin descendente ($4f_1, 4f_2$). A ocupação de dopantes nesses sítios causa alterações nessas propriedades. Em trabalhos anteriores, foi discutido em detalhes que Co^{2+} e Sn^{4+} possuem forte preferência pelos sítios 2b, $4f_1$, $4f_2$ e 12k [23, 24, 82]. Como Sn^{4+} é um íon não magnético, sua introdução nesses sítios enfraquece a interação de supertroca e também leva à perda do arranjo colinear magnético, resultando em uma inclinação do spin. O sítio 12k contribui de forma negativa para a magnetização de saturação. Portanto, quanto maior as concentrações de dopantes, maior é o aumento da magnetização de saturação e da remanência, como é observado para a amostra $x=0.7$. Outro motivo pode estar relacionado a maior porcentagem da fase magnetita presente na amostra $x = 0.7$ em relação a fase principal, como a magnetita possui alta magnetização, logo, aumenta M_s e M_r .

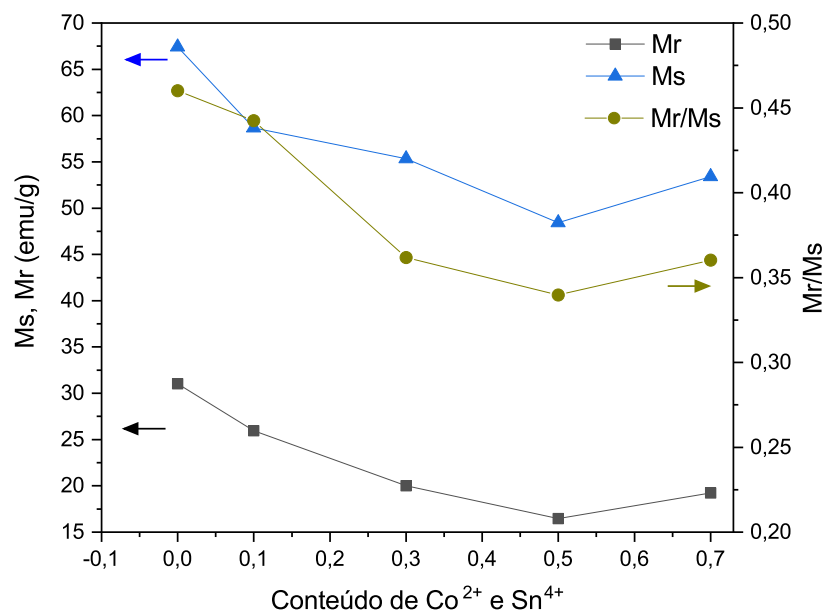
O comportamento magnético da ferrita hexagonal depende de vários fatores como [83]:

- Preferência do local;
- Tensão local devido à diferença nos raios iônicos dos cátions;

- Momento magnético do hospedeiro e íons substituídos

Conforme a teoria de campos de ligantes, íons com orbitais d_1, d_2, d_3 e d_4 têm preferência em ocupar os sítios tetraédricos, enquanto íons com orbitais d_6, d_7, d_8 e d_9 têm preferência em ocupar as posições octaédricas. Por outro lado, íons com orbitais d_0, d_5 e d_{10} não possuem preferência por um sítio específico [84]. Portanto, considerando que o íon de cobalto Co^{2+} possui geometria orbital d_7 , é reforçada a ideia de sua ocupação nos dois sítios octaédricos ($4f_2$ e $12k$) abordados neste trabalho. Já o estanho Sn^{4+} possui geometria orbital d_{10} , o que indica, de acordo com a teoria de campos de ligantes, que não há preferência por um sítio específico. No entanto, este estudo baseia-se na inserção do estanho nos dois sítios octaédricos, no tetragonal e no bipiramidal trigonal, seguindo a mesma abordagem adotada para o cobalto, como demonstrado pelos resultados de Mössbauer.

Figura 4.15: Magnetização de saturação M_s , remanente M_r e razão de remanência M_r/M_s por conteúdo Co^{2+} e Sn^{4+} .



Fonte: Elaborado pela autora.

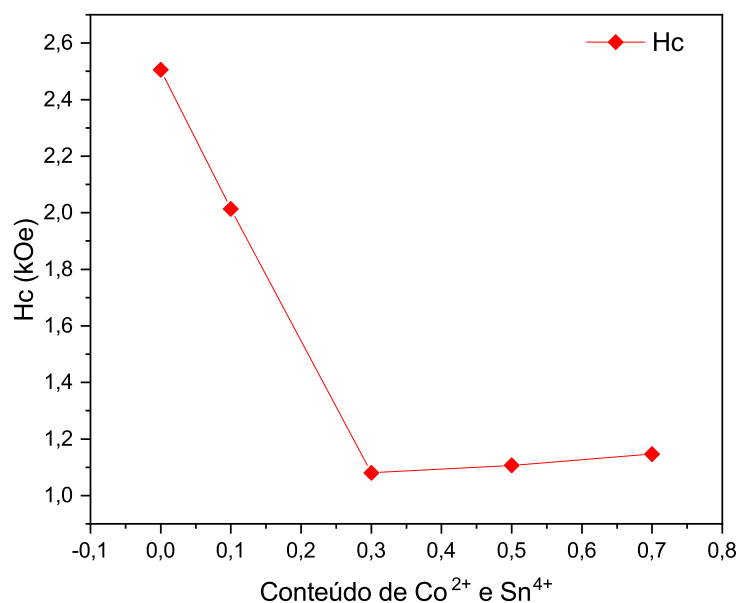
A razão de quadratura, também apresentada no gráfico, é uma característica relevante para determinar a dureza magnética do material de acordo com o modelo S-W, onde a razão de remanência sobre saturação (M_r/M_s) é igual a 0,5 [85]. Os valores obtidos diminuem à medida que a composição aumenta, sendo observado um valor mínimo em $x=0,5$. Como discutido anteriormente, os valores de magnetização de saturação e remanência para essa amostra são baixos, o que resulta em um valor reduzido para M_r/M_s . No entanto, esses números ainda estão dentro do padrão estabelecido pelo modelo S-W.

De acordo com Xiang Yu et al [86] e Chetna C. Chauhan et al [83] quando a razão de quadratura (M_r/M_s) for em torno de 0,5, as partículas são mono-domínio, e

quando forem significativamente menor que este valor, as partículas são multidomínio. Portanto, observando a tabela 4.6, nota - se que amostras com ($0.3 \leq x \leq 0.7$) possuem multidomínios.

Na Figura 4.16 é ilustrado o comportamento do campo coercitivo em função do teor de Co-Sn, abrangendo a faixa de ($0.0 \leq x \leq 0.7$). Observa-se uma diminuição drástica da coercividade à medida que o conteúdo de Co-Sn aumenta, atingindo um valor mínimo de $H_c = 1.08$ kOe em $x = 0.3$. A coercividade está diretamente relacionada à constante de anisotropia magnetocristalina e ao tamanho das partículas [87]. Nas hexaferritas do tipo M, os sítios 2b, $4f_2$ e 12k do Fe^{3+} contribuem significativamente para a anisotropia magnetocristalina [12, 14, 23, 88]. Com a ocupação dos íons Co^{2+} e Sn^{4+} nesses sítios e o aumento da composição de Co-Sn(x), a anisotropia magnetocristalina (K_{eff}) diminui, resultando na redução de H_c . Esse decréscimo na constante de anisotropia magnetocristalina com o aumento do teor de Co-Sn(x) é observado na Figura 4.17. No entanto, em $x = 0.7$, essa constante volta a aumentar, conseqüentemente, H_c também aumenta, e isso pode estar relacionado à alta presença da fase magnetita em comparação com as outras concentrações.

Figura 4.16: Comportamento coercitivo por conteúdo de Co^{2+} e Sn^{4+} .

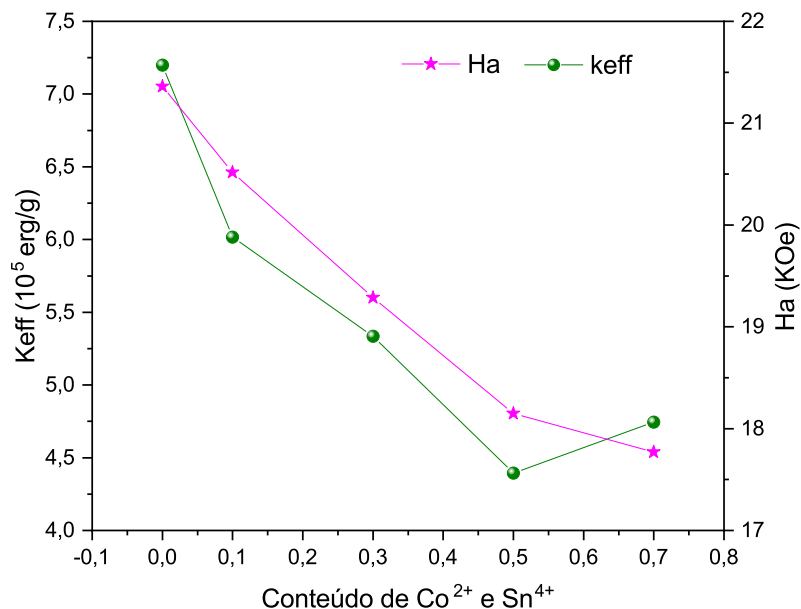


Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 4.17, também é possível observar a variação do campo de anisotropia magnética (H_a) em relação às diferentes concentrações dos íons dopantes Co-Sn(x). Verifica-se uma diminuição do valor de (H_a) à medida que os íons Co-Sn(x) são incorporados na estrutura, com um valor mínimo para a amostra com concentração $x = 0.7$, onde $H_a = 17.76$ kOe. A constante de anisotropia magnetocristalina desempenha um papel fundamental no campo de anisotropia, pois essas grandezas estão relacionadas de acordo

com o modelo de S-W, discutido no Capítulo 3.3.1.

Figura 4.17: Constante de anisotropia e campo de anisotropia por conteúdo de Co^{2+} e Sn^{4+} .



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 4.6, é possível observar que o número de magnétons de Bohr n_B apresenta uma diminuição de $12.16 \mu_B$ para $9.00 \mu_B$ no intervalo de $(0.0 \leq x \leq 0.5)$. Esse decréscimo está relacionado à redução da massa molar da amostra e da magnetização de saturação. No entanto, para a composição $x = 0.7$, ocorre um aumento de n_B , sabendo que essa propriedade está relacionado a magnetização de saturação, é evidente seu aumento, visto que M_s aumentou para esta amostra, o que mais uma vez pode estar associado a grande quantidade de fase presente da magnetita.

4.2 Reação no estado sólido modificado da hexaferrita SrM.

4.2.1 Influência sobre as propriedades estruturais

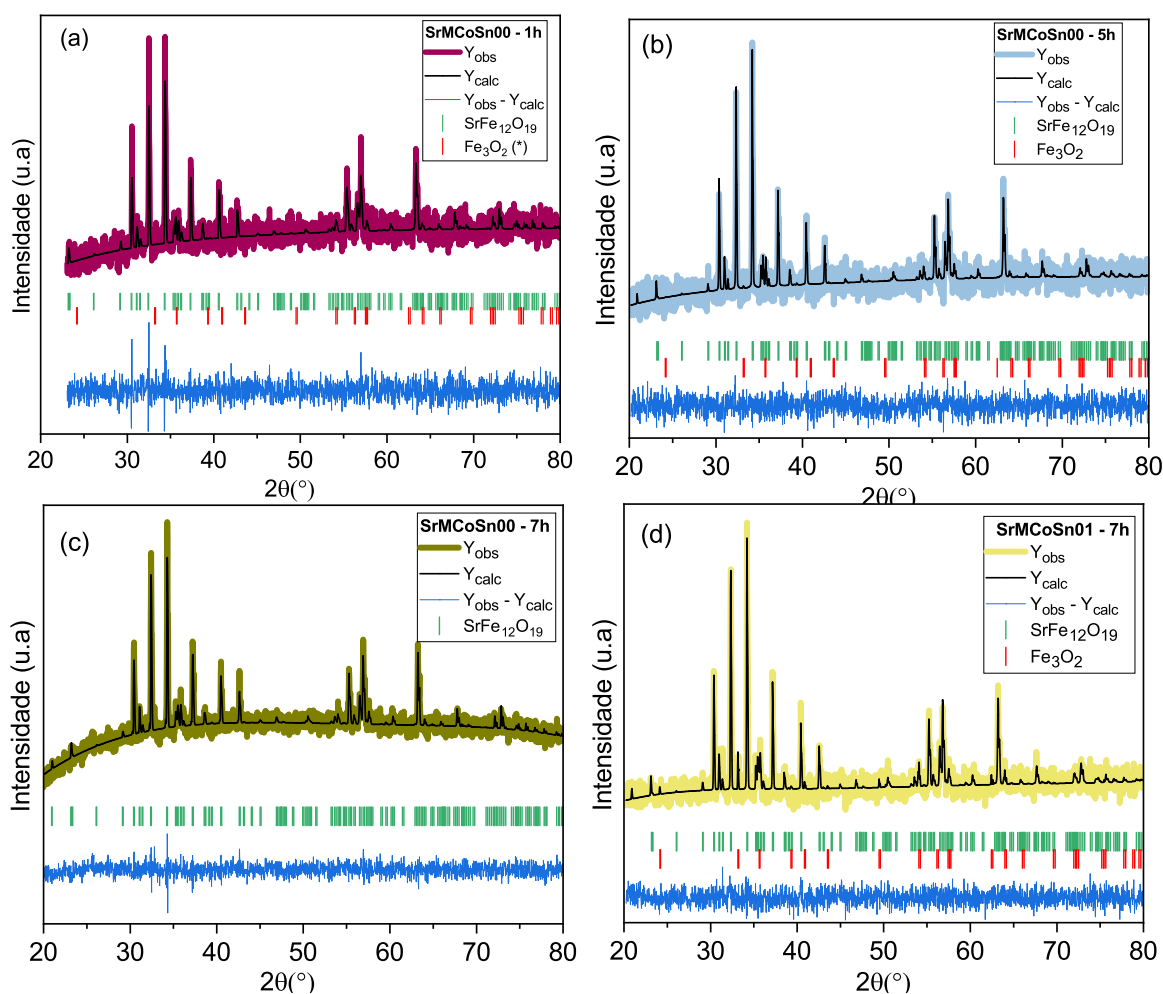
Buscando otimizar a síntese por reação no estado sólido, investigou-se o método modificado detalhado no Capítulo 3.1.2. Utilizando o software FullProf [49], refinaram-se as amostras correspondentes ao sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$, abrangendo tempos de moagem variáveis entre 1 a 7 horas para a hexaferrita pura, conforme ilustrado na Figura (4.18d). Os dados experimentais são representados pelas cores roxo, azul, verde e amarelo, enquanto as linhas escuras indicam o difratograma teórico e as linhas azuis mostram as

diferenças entre as intensidades observadas e calculadas, e as barras verticais identificam as fases presentes.

Durante a análise das amostras moídas com moagem de alta energia entre 1 a 5 horas, observaram-se picos correspondentes à hexaferrita, indexados de acordo com os dados da ficha cristalográfica ICSD-69023 e a presença da fase secundária hematita $\alpha - Fe_2O_3$, refinada com a ficha ICSD-15840. As posições de Bragg para a fase $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ foram identificadas por barras verdes, e a hematita, pela vermelha.

A moagem realizada por 7 horas na hexaferrita pura, não apresentou fase secundária, porém, após a introdução dos dopantes $Co - Sn$ em $x = 0.1$ resultou no surgimento da hematita, conforme visto na Figura (4.18d).

Figura 4.18: Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ assistido por de moagem de alta energia à temperatura ambiente: (a) $x = 0.0 - 1h$, (b) $x = 0.0 - 5h$, (c) $x = 0.0 - 7h$, (d) $x = 0.1 - 7h$

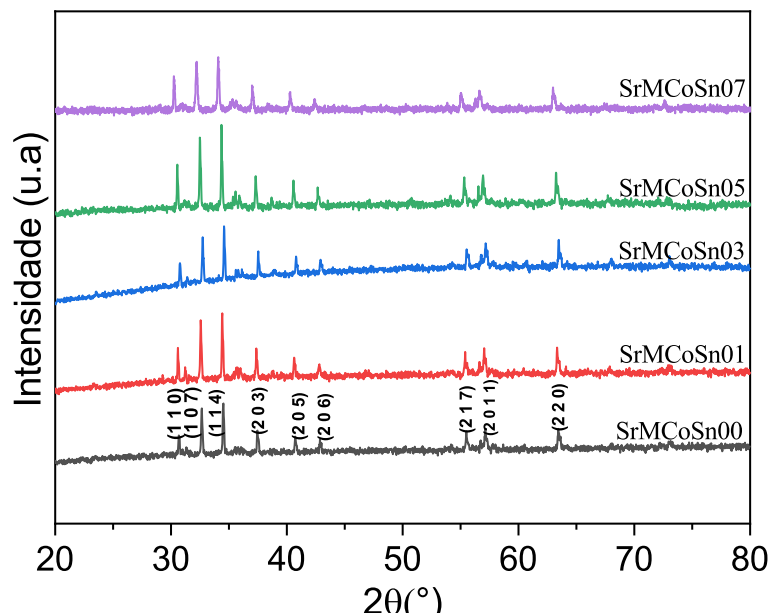


Fonte: Elaborado pela autora.

Visando eliminar a fase indesejada, realizou-se uma moagem de 9 horas na hexafer-

rita pura, e o resultado mostrou-se favorável, pois não apresentou a fase secundária. Logo, ocorreram as dopagens para $0.1 \leq x \leq 0.7$. Os difratogramas apresentados na Figura 4.19 para todas as composições, indicaram somente a presença da hexaferrita de estrôncio tipo M. Os principais picos de difração (1 0 7) e (1 1 4) foram observados de maneira clara, sem o surgimento da hematita.

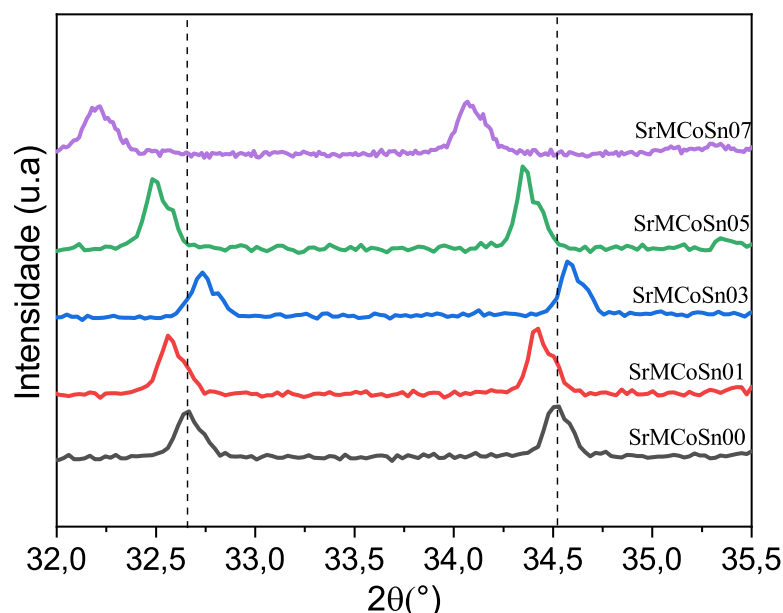
Figura 4.19: Padrões de difração de raios-x do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ modificado com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pela autora.

Uma análise detalhada dos difratogramas, com os picos principais (1 0 7) e (1 1 4) foram ampliados no intervalo angular de 32° a 35° e revelou um deslocamento para ângulos menores à medida que a composição de dopantes aumentava, sugerindo a possível inserção de Co-Sn na estrutura cristalina, conforme mostrado na Figura 4.20.

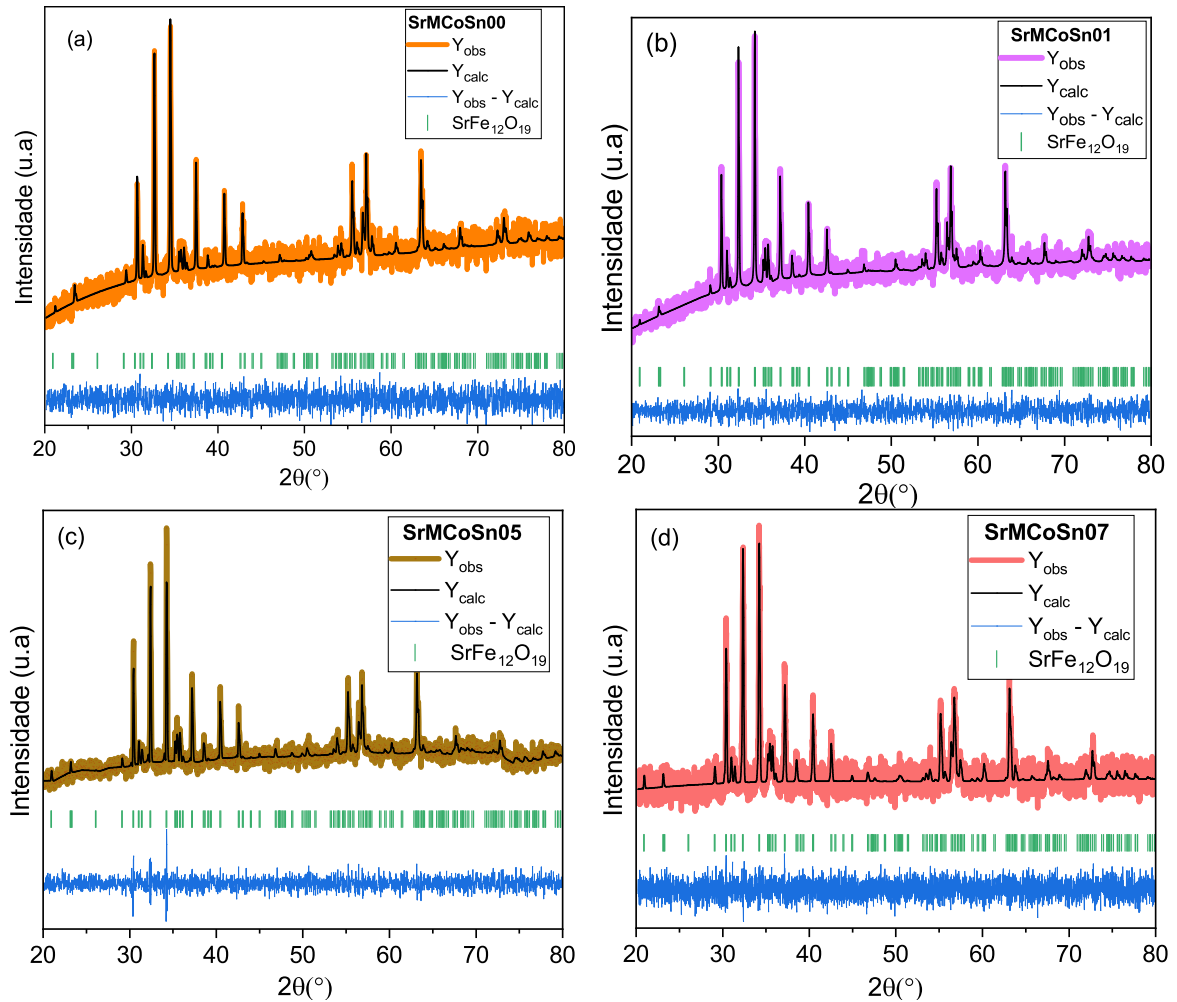
Figura 4.20: Ampliação dos picos principais do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ modificado com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pela autora.

Para as análises estruturais utilizou-se o método de Rietveld. Na Figura 4.21 são apresentados os padrões de DRX refinados, onde as cores laranja, lilás, marrom e rosa referem-se aos dados experimentais. As linhas escuras representam o difratograma teórico, enquanto as linhas azuis indicam as diferenças entre os valores de intensidade observada e calculada, e a barra verde corresponde às posições de Bragg calculadas para a fase $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$.

Figura 4.21: Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ assistido por 9 horas de moagem de alta energia com $0.0 \leq x \leq 0.7$ à temperatura ambiente: (a) $x = 0.0$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.7$.



Fonte: Elaborado pela autora.

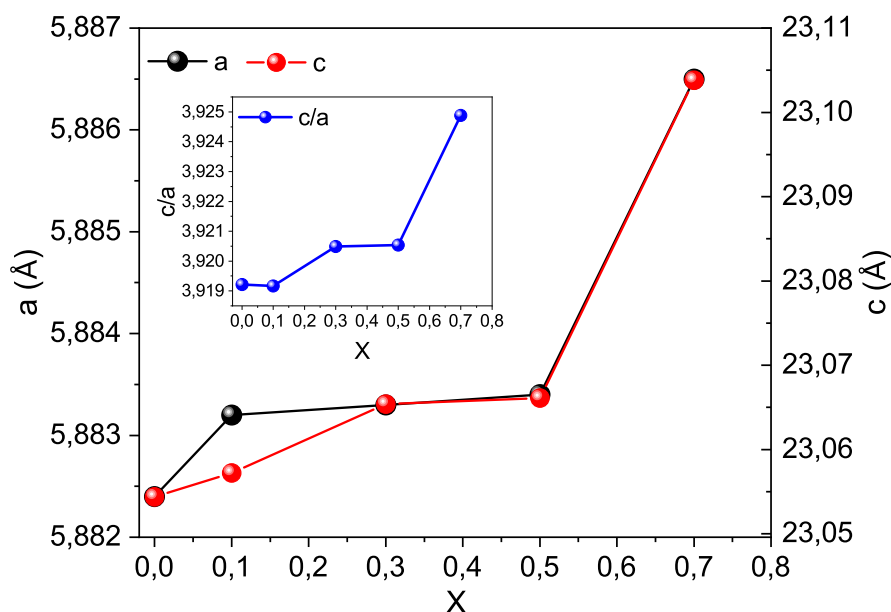
Os parâmetros de rede, volume e o χ^2 (fator de qualidade de ajuste) obtidos pelo refinamento estão resumidos na Tabela 4.7. Para uma compreensão mais aprofundada dos dados, foram plotados gráficos dos parâmetros de rede 'a' e 'c' e a razão c/a em função da composição.

Tabela 4.7: Parâmetros da rede cristalina (a , c e V) para a fase de hexaferrita e parâmetro estatístico do refinamento de Rietveld (χ^2) para o sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ assistido por moagem de alta energia com $0.0 \leq x \leq 0.7$ usando o software Fullprof Suite.

Amostra	a (Å)	c (Å)	c/a	$V(\text{Å}^3)$	χ^2
0.0	5.8824(3)	23.0543(1)	3.9191	690.87(7)	1.07
0.1	5.8832(2)	23.0572(1)	3.9191	691.14(5)	1.02
0.3	5.8833(1)	23.0654(1)	3.9204	691.20(2)	1.10
0.5	5.8834(2)	23.0661(1)	3.9205	691.23(4)	1.28
0.7	5.8865(1)	23.1038(1)	3.9248	693.30(3)	1.04

Observa-se na Figura 4.22 um aumento em $x = 0.0$ a $x = 0.1$ nos parâmetro de rede 'a' e 'c', que varia entre 5.8824 a 5.8832 e 23.05 e 23.10 (Å), respectivamente, logo permanece constante até $x = 0.5$ e um novo aumento para $x = 0.7$. Este resultado pode ser explicado devido a incorporação dos dopantes no sistema, pois está ocorrendo o aumento da composição, logo, há a expansão do parâmetros de rede.

Figura 4.22: Parâmetros da rede e a razão (c/a) do sistema $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ modificado com $0.0 \leq x \leq 0.7$ em temperatura ambiente



Fonte: Elaborada pela autora.

O parâmetro c/a de todas as amostras produzidas pelo método modificado variou entre 3.91 e 3.92. Esses valores indicam uma estrutura de magnetoplumbita tipo M para o sistema, uma vez que estão abaixo do valor de referência de 3.98, e o volume visto na tabela também cresceu de 690.87(7) para 693.30 (3) (Å³). De forma similar aos resultados estruturais obtidos para o sistema sintetizado por reação no estado sólido convencional, este evento pode está relacionado aos raios iônicos de Sr^{4+} e Co^{2+} , sabendo que são

maiores que o raio do Fe^{3+} .

Ao analisar os dois métodos apresentados, observa-se uma diferença significativa na quantidade de fases presentes no sistema. O método convencional resultou em cinco fases, quatro das quais indesejadas, o que levou à possível modificação das propriedades estruturais e magnéticas. Por outro lado, o método modificado resultou somente na fase de hexaferrita, sem a presença de fases secundárias após 9 horas de moagem e calcinação a $1100^{\circ}C$ por 8 horas com taxa de aquecimento de $5^{\circ}C/min$. Houve mudanças nos parâmetros de rede, como esperado devido a inserção de dopantes e com o aumento da composição, porém essas alterações foram mínimas.

Capítulo 5

Considerações Finais

A síntese de reação no estado sólido convencional e a incorporação dos dopantes Co^{2+} e Sn^{4+} para a obtenção do composto $SrFe_{12-2x}(CoSn)_xO_{19}$ resultou no surgimento de diversas fases indesejadas, principalmente para a amostra $x = 0.7$, observado longo deste estudo. O refinamento Rietveld dos padrões de difração de raios-X mostrou um aumento no volume das células unitárias à medida que o teor desses cátions aumentava. Observaram-se também mudanças nos parâmetros de rede, embora não tenham sido significativas.

A espectroscopia Mössbauer revelou a presença dos dopantes Co - Sn nos sítios 12k, $4f_2$, 2b, $4f_1$ do Fe^{3+} , resultando em variações nos seus parâmetros hiperfinos. A análise morfológica mostrou que as partículas apresentam uma morfologia semelhante a plaquetas com tamanhos irregulares e tendem a se aglomerar devido à sua natureza magnética. Observou-se que o diâmetro das partículas aumenta com a incorporação dos dopantes, passando de $0.93 \mu m$ na hexaferrita pura para $1.13 \mu m$ na amostra com maior composição de dopantes. A análise EDS confirmou a presença e a proporção crescente de Co e Sn, corroborando com os resultados de DRX.

Além disso, as propriedades magnéticas desse composto sofreram alterações devido à influência dos sítios 2b, $4f_1$, $4f_2$ e 12k do íon Fe^{3+} . A introdução dos íons Co^{2+} e Sn^{4+} nesses sítios resultou em modificações significativas. Os valores de magnetização de saturação (Ms) e coercividade magnética (H_c) atingiram mínimos de 48.43 emu/g e 1,08 kOe, respectivamente. E para $x = 0.7$, a influência da fase magnetita tornou-se maior, fazendo com que ocorresse uma maior modificação.

A otimização do método de reação do estado sólido assistido com moagem de alta energia resultou em uma calcinação a temperatura de $1100^\circ C$ por 8 horas, e moagem com razão bola/grama de 5:1. Os resultados estruturais obtidos por esse método revelaram que a fase indesejada de hematita surge durante a moagem de 1 a 5 horas na hexaferrita pura. Porém, a presença dessa fase secundária não ocorre para 7 horas de moagem, mas ao ser dopada com $x = 0.1$ de Co - Sn, sua ocorrência é observada. Apenas para 9 horas de moagem, não foi observado o surgimento de qualquer fase indesejada em todas as composições estudadas. Além disso, os parâmetros de rede foram analisados para essa condição de moagem, não revelando um aumento significativo, assim como no volume, à medida que a composição de Co - Sn era incrementada no sistema, corroborando com a

estabilidade estrutural do material.

5.1 Perspectivas Futuras

1. Comparar as propriedades magnéticas entre os sistemas obtido por reação no estado sólido convencional e o modificado com moagem de alta energia.
2. Variar outros parâmetros da síntese como; a razão de bola/grama, quantidade e diâmetro das bolas para obter menores temperaturas e tempos de calcinação.
3. Realizar um estudo similar sobre o método de reação do estado sólido assistido com ultrassom.

Referências Bibliográficas

- [1] 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.
- [2] BUSCHOW, K. H. *et al.* *Concise encyclopedia of magnetic and superconducting materials*. Elsevier, 2005.
- [3] JIE, L. *et al.* Influence of La – Co substitution on the structure and magnetic properties of low-temperature sintered m-type barium ferrites. *Journal of rare earths*, 31(10):983–987, 2013.
- [4] LIU, X. *et al.* Influences of La³⁺ substitution on the structure and magnetic properties of m-type strontium ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238(2-3):207–214, 2002.
- [5] ALSMADI, A. M. *et al.* Magnetic study of m-type doped barium hexaferrite nanocrystalline particles. *Journal of Applied Physics*, 114(24):243910, 2013.
- [6] ÖZGÜR, Ü; ALIVOV, Y; MORKOÇ, H. Microwave ferrites, part 1: fundamental properties. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 20:789–834, 2009.
- [7] CHAGAS, P. C. *et al.* Effect of Sn-substitution on the electrical conductivity of SrFe_{12-x}Sn_xO₁₉ 0.0 ≤ x ≤ 1.0 hexaferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 661:414961, 2023.
- [8] GODARA, S. K. *et al.* Investigation of microstructural and magnetic properties of Ca²⁺ doped strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of King Saud University-Science*, 34(4):101963, 2022.
- [9] SILVA, R. L. D. **Síntese e caracterização de nanoestruturas de ferritas dopadas com samário e recobertas com polímeros**. 2018.
- [10] CHANDEL, M. *et al.* Fabrication of Ni²⁺ and Dy³⁺ substituted y-type nanohexaferrites: a study of structural and magnetic properties. *Physica B: Condensed Matter*, 595:412378, 2020.
- [11] KAUR, P. *et al.* Synthesis of Co – Zr doped nanocrystalline strontium hexaferrites by sol-gel auto-combustion route using sucrose as fuel and study of their structural, magnetic and electrical properties. *Ceramics International*, 42(13):14475–14489, 2016.

- [12] YANG, Y. *et al.* Influence of Sn – Mg co-substitution on the microstructural and magnetic characteristics of m-type SrCaLa hexagonal ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 452:100–107, 2018.
- [13] AFGHAHI, S. S. S; JAFARIAN, M; ATASSI, Y. Microstructural and magnetic studies on BaMg_xZn_xX_{2x}Fe_{12-4x}O₁₉ (X = Zr, Ce, Sn) prepared via mechanical activation method to act as a microwave absorber in x-band. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 406:184–191, 2016.
- [14] MENDOZA-SUAREZ, G. *et al.* Magnetic properties and microstructure of BaFe_{11.6-2x}Ti_xM_xO₁₉ (M = Co, Zn, Sn) compounds. *Physica B: Condensed Matter*, 339(2-3):110–118, 2003.
- [15] VINNIK, D. A *et al.* Extremely polysubstituted magnetic material based on magnetoplumbite with a hexagonal structure: synthesis, structure, properties, prospects. *Nanomaterials*, 9(4):559, 2019.
- [16] SOARES, P. S *et al.* Investigation of structural and magnetic properties of al substituted Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12-x}Al_xO₁₉ hexaferrites prepared by solid-state reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 547:168958, 2022.
- [17] GUERRERO, F. *et al.* Low-temperature dipolar polarization mechanisms in Ba_{0.9}La_{0.1}Fe₁₂O₁₉ceramic hexaferrite. *Ceramics International*, 46(15):23941–23946, 2020.
- [18] MARIÑO-CASTELLANOS, P. *et al.* Effect of La³⁺ cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite. *Ceramics International*, 47(6):8236–8247, 2021.
- [19] TRUKHANOV, A. V. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of the BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x= 0.1-1.2) solid solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 393:253–259, 2015.
- [20] ZI, Z. F. *et al.* Structural and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(21):2746–2751, 2008.
- [21] RADWAN, M; RASHAD, M. M; HESSIEN, M. M. Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Materials Processing Technology*, 181(1-3):106–109, 2007.
- [22] LI, P. *et al.* Structural, spectral, and magnetic properties of praseodymium–Aluminum–Co-doped m-type barium hexaferrites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 36(1):327–341, 2023.

- [23] ZHOU, X. Z. *et al.* Co – Sn substituted barium ferrite particles. *Journal of Applied Physics*, 75(10):5556–5558, 1994.
- [24] HAN, D. H. *et al.* Cation site preference and magnetic properties of Co – Sn-substituted ba ferrite particles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 137(1-2):191–196, 1994.
- [25] KUO, P. C; YAO, Y. D; TZANG, W.I. Magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ prepared by coprecipitation annealing. *Journal of applied physics*, 73(10):6292–6294, 1993.
- [26] YANG, Z. *et al.* Morphological, structural and magnetic characteristics of Co – Ti and Co – Sn substituted ba-ferrite particles for magnetic recording. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 115(1):77–86, 1992.
- [27] MARÍÑO-CASTELLANOS, P. *et al.* Correlación entre la microestructura de ferritas de bario tipo-m dopadas con Co^{2+} y Sn^{4+} y sus propiedades estructurales y magnéticas. *Revista Cubana de Química*, 25(3):328–344, 2013.
- [28] NGUYEN , H . H. *et al.* Electronic structure, and magnetic and microwave absorption properties of co-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites. *Ceramics International*, 46(11):19506–19513, 2020.
- [29] MIRONOVICH, A. Yu *et al.* Magnetic and structural properties of co-substituted barium hexaferrite synthesized by hydrothermal method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 588:171469, 2023.
- [30] AMAN, S. *et al.* Sn – Co co-substituted $\text{SrSn}_x\text{Co}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ strontium hexaferrites: Correlation between chemical composition, magnetic and electrical properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 564:170207, 2022.
- [31] GHAFHAROKHI, S. M; RANJBAR, F; SHOUSHARI, M. Z. A study of the properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 349:80–87, 2014.
- [32] SAHU, V. *et al.* Structural and magnetic analysis of nanostructured barium hexaferrite. *Materials Today: Proceedings*, 67:41–46, 2022.
- [33] HOU , Y.H.*et al.* Effects of intrinsic defects and doping on $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$: A first-principles exploration of the structural, electronic and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 538:168257, 2021.
- [34] URBANO-PEÑA, M. A. *et al.* Effect of temperature on the magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by the pechini method. *Applied Physics A*, 125:1–8, 2019.

- [35] KUMAR, S. *et al.* A comprehensive review of synthesis, properties, and applications of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrites. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [36] MESHARAM, M. R. *et al.* Characterization of m-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271(2-3):207–214, 2004.
- [37] DROFENIK, M. *et al.* The hydrothermal synthesis of super-paramagnetic barium hexaferrite particles. *Materials Chemistry and Physics*, 127(3):415–419, 2011.
- [38] CULLITY, B. D; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [39] CHIKAZUMI, S. Physics of magnetism. *Kyoujiseitai no Butsuri (in Japanese)*, 1984.
- [40] REIS, M. *Fundamentals of magnetism*. Academic Press, 1^a edition, 2013.
- [41] ERCHAK JR, Michael; FANKUCHEN , I; WARD , Roland. Reaction between ferric oxide and barium carbonate in the solid phase. identification of phases by x-ray diffraction1. *Journal of the American Chemical Society*, 68(10):2085–2093, 1946.
- [42] ERCHAK JR, Michael; WARD , Roland. Catalytic properties of the products of the solid phase reaction between barium carbonate and ferric oxide1. *Journal of the American Chemical Society*, 68(10):2093–2096, 1946.
- [43] WULLKOPF , H. Die monoferritreaktionen bei der herstellung von bariumhexaferrit. *Physica B+ C*, 80(1-4):129–142, 1975.
- [44] HABEREY, F; KOCKEL, A. The formation of strontium hexaferrite SrFe₁₂O₁₉ from pure iron oxide and strontium carbonate. *IEEE Transactions on Magnetics*, 12(6):983–985, 1976.
- [45] KOJIMA, H. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. *Handbook of ferromagnetic materials*, 3:305–391, 1982.
- [46] REZAYAT, M. *et al.* Characterization and optimization of Cu – Al₂O₃ nanocomposites synthesized via high energy planetary milling: a morphological and structural study. *Journal of Composites Science*, 7(7):300, 2023.
- [47] SURYANARAYANA , C. *Non-equilibrium processing of materials*. Elsevier, 1999.

- [48] İÇİN, Kürşat *et al.* Effect of the stoichiometric ratio on phase evolution and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ produced with mechanochemical process using mill scale. *Ceramics International*, 46(9):14150–14160, 2020.
- [49] KINAST, E. J. **Refinamento estrutural com o método rietveld: implementação e ensaios com o programa fullprof.** 2000.
- [50] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics.* John Wiley & sons, inc, 2005.
- [51] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. *Journal of applied physics*, 79(8):4740–4745, 1996.
- [52] **MicroSense**, url = <http://www.microsense.net/products-vsm-accessories.htm>, Acesso em: 02/06/2023.
- [53] MOHAMMED , Azad; ABDULLAH , Avin. Scanning electron microscopy (sem): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, volume 2018, pages 7–9, 2018.
- [54] KANNAN , M. Scanning electron microscopy: Principle, components and applications. *A textbook on fundamentals and applications of nanotechnology*, pages 81–92, 2018.
- [55] CALLISTER JR , William D. *Materials Science and Engineering: An Introduction.* John Wiley & Sons, 10th edition, 2021.
- [56] DUMA, Zina-Sabrina *et al.* Optimizing energy dispersive x-ray spectroscopy (eds) image fusion to scanning electron microscopy (sem) images. *Micron*, 163:103361, 2022.
- [57] DRAGO , Valderes. Uma introdução à espectroscopia mössbauer para químicos. *Notas de aula. Semana de ensino de química. Florianópolis*, 18.
- [58] PIRES, Manoel José Mendes. Espectroscopia mössbauer: da física nuclear à verificação de efeitos relativísticos. *Gazeta de Física*, 37:10–13, 2014.
- [59] PRATHAP, S.; MADHURI, W.; MEENA, S. Multiferroic properties and Mossbauer study of M – type hexaferrite $PbFe_{12}O_{19}$ synthesized by the high energy ball milling. *Materials Characterization*, 177:111168, 2021.
- [60] SINGH, Virender Pratap *et al.* Structural, magnetic and mössbauer study of $BaLa_xFe_{12-x}O_{19}$ nanohexaferrites synthesized via sol–gel auto-combustion technique. *Ceramics International*, 42(4):5011–5017, 2016.

- [61] Gütlich, Philipp; Schröder, C; Schünemann, V. Mössbauer spectroscopy—an indispensable tool in solid state research. *Spectroscopy Europe*, 24(4):21, 2012.
- [62] NISHKALA, KR *et al.* Investigations on structural, mossbauer, dielectric, and ferroelectric properties of la doped barium hexaferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 664:414954, 2023.
- [63] GARG, Vijayendra K. Espectroscopia mössbauer no instituto de física da universidade de brasilía. *e-Boletim da Física*, 5(4):1–9, 2016.
- [64] STANHAUS, C. **Caracterização pelo método de Rietveld e Análise das propriedades fotoluminescentes de Hematita ($\alpha - Fe_2O_3$): pura e dopada com íons Eu^{3+} .** Master's thesis, 2019.
- [65] BRAND, R.A. Normos mössbauer fitting program. *Universität Duisburg*, 2002.
- [66] COOLLINS, Tony J. Imagej for microscopy. *Biotechniques*, 43(1S), 2018.
- [67] DEVI, E. C; SINGH, S. D. Tracing the magnetization curves: a review on their importance, strategy, and outcomes. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34:15–25, 2021.
- [68] BROWN JR, W. F. Theory of the approach to magnetic saturation. *Physical Review*, 58(8):736, 1940.
- [69] ALMESSIERE, M. A; SLIMANI, Y; BAYKAL, A. Structural and magnetic properties of Ce – doped strontium hexaferrite. *Ceramics International*, 44(8):9000–9008, 2018.
- [70] GÜNER, S. *et al.* Synthesis, characterization and magneto optical properties of $BaBi_xLa_xY_xFe_{12-3x}O_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 0.33$) hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 416:261–268, 2016.
- [71] HAUSER, H. *et al.* An approach to modeling the dependence of magnetization on magnetic field in the high field regime. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 300(2):273–283, 2006.
- [72] WANG, H. Z. *et al.* Tailoring structure and magnetic characteristics of strontium hexaferrite via al doping engineering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422:204–208, 2017.
- [73] GHASEMI, A. *et al.* Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302(2):429–435, 2006.

- [74] ZHANG, M. *et al.* Solvothermal synthesis and magnetic properties of $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{NiTi})_x\text{O}_{19}$ nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 369:23–26, 2014.
- [75] LUO, J; XU, Y; MAO, H. Magnetic and microwave absorption properties of rare earth ions (Sm^{3+} , Er^{3+}) doped strontium ferrite and its nanocomposites with polypyrrole. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381:365–371, 2015.
- [76] VINNIK, D. A. *et al.* Growth, structural and magnetic characterization of Co- and Ni-substituted barium hexaferrite single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 628:480–484, 2015.
- [77] WAGNER, T. R. Preparation and crystal structure analysis of magnetoplumbite-type $\text{BaGa}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 136(1):120–124, 1998.
- [78] PAWAR, Ram A. *et al.* Influence of cerium ions on structure-dependent magnetic properties of Ba_aSr_r M-type hexaferrite nanocrystals. *Journal of Rare Earths*, 42(2):364–372, 2024.
- [79] EVANS, B.J. *et al.* ^{57}Fe hyperfine interaction parameters and selected magnetic properties of high purity $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67(1):123–129, 1987.
- [80] KATLAKUNTA, Sadhana *et al.* Improved magnetic properties of Cr^{3+} doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized via microwave hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*, 63:58–66, 2015.
- [81] ALMESSIERE, Munirah Abdullah *et al.* Tb^{3+} substituted strontium hexaferrites: structural, magnetic and optical investigation and cation distribution. *Journal of Rare Earths*, 38(4):402–410, 2020.
- [82] SOLOVYOVA, E. D. *et al.* Mössbauer and x-ray diffraction study of Co^{2+} - Si^{4+} substituted m-type barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Si}_x\text{O}_{19} \pm \gamma$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 330:72–75, 2013.
- [83] CHAUHAN, Chetna C *et al.* Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{Co} - \text{Zr}$ substituted m-type calcium hexagonal ferrite nanoparticles in the presence of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase. *Ceramics International*, 44(15):17812–17823, 2018.
- [84] RANE, Manisha V. *et al.* Mössbauer and FT – IR studies on non-stoichiometric barium hexaferrites. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 192(2):288–296, 1999.

- [85] STONER, Edmund Clifton; 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.
- [86] YU, Xiang *et al.* Effect of Zn^{2+} - Sn^{4+} co-substitution on structural and magnetic properties of $SrFe_{12-2x}Zn_xSn_xO_{19}$ ($x= 0-2$) m-type strontium ferrite. *Physica B:Condensed Matter*, page 414676, 2023.
- [87] RAMEZANZAEH, Gholamzera *et al.* Electromagnetic wave reflection loss and magnetic properties of M – type $SrFe_{12-x}(Mn_{0.5}Sn_{0.5})_xO_{19}$ hexagonal ferrite nanoparticles in the Ku microwave band. *Ceramics International*, 43(13):10231–10238, 2017.
- [88] AN, Sung Yong; SHIM, In-Bo; KIM, Chul Sung. Mössbauer and magnetic properties of Co – Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles. *Journal of applied physics*, 91(10):8465–8467, 2002.