

Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciências Exatas
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

**ESTUDO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO
ÍON Al^{3+} SOBRE OS MECANISMOS DE
POLARIZAÇÃO E CONDUÇÃO NA
HEXAFERRITA DE BÁRIO-LANTÂNIO TIPO-M**

Manaus-AM
Fevereiro de 2024

Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciência Exata
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

**ESTUDO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO ÍON Al^{3+}
SOBRE OS MECANISMOS DE POLARIZAÇÃO E
CONDUÇÃO NA HEXAFERRITA DE BÁRIO-LANTÂNIO
TIPO-M**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Amazonas para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Fidel Guerrero Zayas

Aluno: Luã da Costa Catique

**Manaus-AM
Fevereiro de 2024**

Ficha Catalográfica

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

C364e Catique, Luã da Costa Catique
Estudo do efeito da substituição do íon Al^{3+} sobre os mecanismos de polarização e condução na hexaferrita de báriolantânio do tipo-M / Luã da Costa Catique Catique . 2024
1 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Fidel Guerrero Zayas
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Hexaferrita de bário. 2. Propriedades estruturais. 3. Propriedades magnéticas. 4. Propriedades elétricas. 5. Mecanismo de polarização, relaxação, condutividade. I. Zayas, Fidel Guerrero. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Sumário

1	Introdução	4
2	Objetivos	8
2.1	Objetivo geral	8
2.2	Objetivos específicos	8
3	Fundamentos Físicos de materiais ferrimagnéticos e dielétricos	9
3.1	Comportamento dos materiais ferrimagnéticos	9
3.1.1	Teoria do Ferrimagnetismo	9
3.1.2	Teoria do Campo Médio	11
3.1.3	Teoria Quântica do ferrimagnetismo. Interações de troca	15
3.1.4	Domínio e Histerese magnética	18
3.1.5	A lei de aproximação à saturação magnética	22
3.2	Propriedades elétricas de materiais dielétricos	24
3.2.1	Processos de polarização em sólidos dielétricos desordenados	24
3.2.2	Relaxação dielétrica no domínio da frequência	25
3.2.3	Funções de relaxamento no domínio do tempo	28
3.2.4	Processos de Condução em materiais dielétricos	30
3.2.5	Modelos fenomenológicos da condutividade	31
3.2.6	Modelos teóricos de condução e mecanismos de condutividade	33
3.3	Materiais multiferróicos	37
3.4	Spintrônica	39
3.5	Propriedades físicas da hexaferrita tipo- M	41
3.5.1	Propriedades estruturais	41
3.5.2	Propriedades magnéticas de hexaferritas tipo-M	43
3.5.3	Propriedades elétricas de hexaferritas tipo-M	43
4	Técnicas e Procedimentos experimentais	45
4.1	Preparação das amostras	45
4.2	Técnicas de caracterizações	46
4.2.1	Difração de raios X	46
4.2.2	Método de refinamento Rietveld	46
4.2.3	Espectroscopia Raman	49

4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	50
4.2.5	Magnetometria da amostra vibrante	50
4.2.6	Espectroscopia de impedância	51
4.3	Procedimento computacional para análise de propriedades dielétricas e magnéticas	53
5	Influência do conteúdo de Al^{3+} sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e elétricas na hexaferrita de bário-lantânio $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12}O_{19}$	55
5.1	Análise estrutural	55
5.2	Análise Morfológica	63
5.3	Influência do conteúdo do cátions Al^{3+} sobre as propriedades magnéticas	66
5.4	Efeito do conteúdo do cátion Al^{3+} sobre as propriedades elétricas	71
6	Evolução das propriedades elétricas com a temperatura para o sistema cerâmico BaMLAx	75
6.1	Mecanismos de polarização e condução para a cerâmica BaMLA00	75
6.1.1	Intervalo de temperaturas 10 – 100 K	75
6.2	Mecanismos de polarização, relaxação e condução em baixas temperaturas 110 – 200 K para BaMLA00	82
6.3	Mecanismos de polarização, relaxação e condução em baixas temperaturas 210 – 300 K para BaMLA00	85
6.4	Mecanismos de polarização e condução na cerâmica BaMLA07	88
6.4.1	Intervalo de temperatura de 10 a 100 K	88
6.4.2	Modelos de ajuste dielétrico no domínio da frequência e do tempo	90
6.4.3	Ajuste da condutividade no modelo de Jonscher	94
6.4.4	Ajuste da condutividade no modelo de A.W	96
6.4.5	Ajuste da condutividade no MJM	98
6.5	Intervalo de temperatura de 110 - 200 K	102
6.5.1	Modelos de ajuste dielétrico no domínio da frequência e do tempo	104
6.5.2	Ajuste da condutividade no modelo de Jonscher	107
6.6	Intervalo de temperaturas 210 - 300 K	109
6.6.1	Modelos de ajuste dielétrico no domínio da frequência e do tempo	111
6.6.2	Ajuste da condutividade no modelo de A.W	114

6.6.3	Ajuste da condutividade no modelo de Jonscher	115
6.6.4	Ajuste da condutividade no MJM	116
7	Conclusão	118
	Referências	120
A	Mecanismos dielétricos para BaMLAx com a dopagem Al³⁺	140
B	Mecanismos de polarização elétrica no intervalo 10 a 300 K para BaMLA00	140
C	Mecanismos de polarização elétrica no intervalo 10 a 300 K para BaMLA07	141
D	Mecanismos de relaxação dielétrica no intervalo 10 a 300 K do domínio da frequência para BaMLA07	142
E	Mecanismos de relaxação dielétrica no intervalo 10 a 300 K do domínio do tempo para BaMLA07	142
F	Tabela dos mecanismos de condução no intervalo 10 a 300 K no formalismo da condutividade imaginária para BaMLA07	143
G	Tabela dos mecanismos de condução no intervalo 10 a 300 K no formalismo da condutividade real para BaMLA07	145
H	Artigos publicados	146

Lista de Figuras

3.1	Curvas de magnetização esquemáticas para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos [76].	10
3.2	Curvas de magnetização esquemáticas para ferri e ferromagnetos [76].	11
3.3	Estrutura de spin no Ferrimagnetismo.	12
3.4	Suscetibilidade inversa em função da temperatura em materiais ferrimagnéticos, calculada pela teoria de Weiss.	14
3.5	Esquema da magnetização espontânea das sub-redes A e B (curvas pontilhadas) e magnetização resultante (curva sólida), em um material ferrimagnético típico [76].	15
3.6	As interações típicas $Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+}$ em sistemas de ferrita: Para introduzir convenientemente, dois íons Fe^{3+} são considerados antiparalelos [77].	18
3.7	Curvas de histereses no ferrimagnetismo. Imagem obtida na literatura e modificada [86]	20
3.8	Esquema de grãos e contornos de grãos, figura adaptada [102].	25
3.9	Comparações das curvas de funções de relaxações (Autor).	27
3.10	Comportamento de $\Phi(t)$ nos parâmetros $\tau_{HN} = 10^{-3} s$, $\alpha = 0,6$, $\beta = 0,4$, no intervalo de frequência $1 Hz$ até $10^6 Hz$. É observado uma queda de exponencial para altos valores de t	29
3.11	Os comportamentos das propriedades ferroicas [148]	37
3.12	Classificação de materiais multiferróicos. (a) Mecanismo de par solitário, (b)ferroeletricidade geométrica, ordem de cargas e (d) modelações de spins [148].	38

3.13	(a) Estrutura cristalina tipo M, (b) estrutura de spin não colinear helicoidal alinhada no campo magnético zero (H), e as estruturas (c) inclinadas e (d) de spin não colinear transversal quando H está em 45° e 90° em relação ao eixo c, respectivamente. [10]	38
3.14	Sítios cristalográficos presentes na hexaferrita de tipo M pura (a). Os cátions de ferro distribuídos nos sítios octaedros, tetraedros e bipiramidais (b) [155].	41
4.1	Esquema da rota de síntese usando o método cerâmico convencional. Fonte: Autor.	46
4.2	Esquema e foto do VSM projetado [191], figura modificada.	51
4.3	Software ElecProps: facilitando o processamento de ajuste de curvas para o módulo elétrico imaginário.	53
4.4	Um dos aplicativos para obter os parâmetros magnéticos da curva de histerese e realizar o ajuste com a Lei de Saturação Magnética.	53
5.1	Refinamento dos padrões de difração de raios X da cerâmica BaMLAx: (a) x = 0,1 (b) x = 0,3; (c) x = 0,5; (d) x = 0,7; (e) x = 1,0, (f) x = 1,3, BaM que corresponde à hexaferrita pura e BaML00 que corresponde à hexaferrita de bário lantânio Ba _{0,9} La _{0,1} Fe ₁₂ O ₁₉	56
5.2	Refinamento de Rietveld nas amostras BMLA01 (a) e BMLA13 (b) usando o grupo espacial <i>P6₃mc</i>	58
5.3	Parâmetros de rede (a, c e c/a) e volume da célula unitária (V) da hexaferrita BaMLAx com x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 e 1,3 à temperatura ambiente.	60
5.4	Variação das posições atômicas dos íons de Fe e O com o conteúdo do íon Al ³⁺ no sistema BaMLAx.	62
5.5	Estrutura cristalina da cerâmica BaMLAx com base nas posições atômicas refinadas por Rietveld.	62

5.6	(a) Espectros Raman para o sistema cerâmico e (b) Ajuste dos picos do espectro Raman usando uma função Lorentziana no sistema cerâmico BaMLAx à temperatura ambiente.	63
5.7	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para o sistema cerâmico BaMLAx para $x = 0,0; 0,1; 0,3$ e $0,5$ (a, c, e, g). Análise espectroscópica por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) destacando a composição química da amostra (b, d, f, h). . . .	64
5.8	Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para o sistema cerâmico BaMLAx para $x = 0,7; 1,0$ e $1,3$ (a, c, e). Análise espectroscópica por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) destacando a composição química da amostra (b, d, f).	65
5.9	Curvas de histerese magnética da hexaferrita BaMLAx com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$ à temperatura ambiente.	67
5.10	Propriedades magnéticas; M_s e $M_s(a)$, SRQ e K_{eff} (b) como uma função do conteúdo de Al^{3+} para sistema cerâmico BaMLAx.	68
5.11	Comportamento do campo coercitivo, H_c , (a) e da constante de anisotropia e do campo de anisotropia magnética (b) em função do conteúdo de íons Al^{3+} para todas as amostras BaMLAx.	70
5.12	Variação da impedância real e imaginária, (a) Z_r e (b) Z_i , para o sistema cerâmico BaMLAx, $x=0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.	71
5.13	Dependência da permissividade, (a) ε_r e (b) ε_i , para o sistema BaMLAx, com $x=0, 1; 0,3; 0,5 ; 0, 7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.	72
5.14	Dependência do módulo elétrico, (a) M_r e (b) M_i , com a frequência para o sistema cerâmico cerâmico BaMLAx, $x=0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.	73
5.15	(a) Dependência da condutividade real, σ_r , e (b) imaginária, σ_i , com a frequência para o sistema cerâmico BaMLAx, $x=0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.	74

6.1	O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 20 a 100 K. (a) $\varepsilon_r(f)$, (b) $\varepsilon_i(f)$	76
6.2	Dependência de $\ln(f_{max})$ versus $1/T$ em ε_{imax} e M_{imax} (cor azul) e $\ln(T\varepsilon_{max})$ versus $1/T$ (cor preta) para a cerâmica BaMLA00.	76
6.3	Dependência de frequência de (a) parte real e (b) parte imaginária do módulo elétrico e ajuste de curva usando a função dielétrica HN para a cerâmica BaMLA00. c) M_i/M_{imax} versus ω/ω_{max} a diferentes temperaturas.	77
6.4	Comportamento dos parâmetros (a) α e β e (b) $\ln(\tau_{HN})$ com a temperatura inversa para a cerâmica BaMLA00.	78
6.5	a) Dependência da parte real da condutividade ac com a frequência. b) Comportamento do $\log(f\varepsilon_r)$ com a frequência para a cerâmica BaMLA00 no intervalo de temperaturas entre 20 a 100 K.	79
6.6	Comportamento de s_1 e s_2 com temperatura para a cerâmica BaMLA00.	79
6.7	Comportamento de W_{s1} e W_{s2} com temperatura para a cerâmica BaMLA00	80
6.8	O comportamento de $\ln(\sigma_r T)$ versus $1/T$ para a amostra de hexaferrita BaMLA00 nas duas regiões estudadas.	81
6.9	O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $\varepsilon_r(f)$ e (b) $\varepsilon_i(f)$	82
6.10	O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 210 a 300 K. (a) $M_r(f)$, (b) $M_i(f)$	83
6.11	O comportamento do $\sigma^*(f)$ em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $\sigma_r(f)$, (b) $\sigma_i(f)$	83
6.12	(a) Ajuste com o modelo de Jonscher para temperatura 200 K. (b) O comportamento de $s(T)$ para a amostra de hexaferrita BaMLA00 nas duas regiões estudadas.	84

6.13	(a) Os picos de relaxação ajustada com a função HN para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (b) Parâmetros de ajustes α , β e τ em função da temperatura.	84
6.14	O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 210 a 300 K. (a) $\varepsilon_r(f)$, (b) $\varepsilon_i(f)$	85
6.15	O comportamento do módulo complexo em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $M_r(f)$ e (b) $M_i(f)$	86
6.16	O comportamento do $\sigma^*(f)$ em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$	86
6.17	O comportamento de $s(T)$ para a amostra de hexaferrita BaMLA00.	87
6.18	(a) Os picos de relaxação ajustada com a função HN para a amostra BaMLA00 na faixa de 210 a 300 K. (b) Parâmetros de ajustes α , β e τ em função da temperatura.	87
6.19	(a) Dependência da Permissividade real e (b) imaginária com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo de temperatura 10 a 100 K.	88
6.20	(a) Variação do $M_r(f)$ e (b) $M_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 30 - 100 K. O comportamento das curvas indicam processo de relaxação por dipolos.	89
6.21	(a) Variação da $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 30 - 100 K.	90
6.22	As curvas de ajustas na função de relaxação HN para M_i no intervalo 30 a 70 K para amostra BaMLA07.	91
6.23	(a) O comportamento dos parâmetros de relaxação α , β e τ em função da temperatura. (b) Gráfico $\ln(\tau)$ vs $1000/T$ e energia de ativação obtida pela equação de Arrhenius.	92
6.24	Ajuste de curva da função distribuição temporal KWW para amostra BaMLA07 no intervalo 30 - 70 K.	93

6.25	(a) Comportamento dos parâmetros de ajuste em função KWW no intervalo de 30 a 70 K. Comportamento τ com aumento da temperatura e variação de β com a temperatura. (b) Curva $\ln(\tau)$ vs $1000/T$ para determinar E_a e τ_o (b).	94
6.26	(a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ com o modelo de Jonscher BaMLA07 no intervalo 10 – 100 K. (b) E comportamento $s(T)$ e E_a determinado com o modelo de Jonscher para a cerâmica BaMLA07 (b).	95
6.27	(a) Ajuste da condutividade $\sigma_r(f)$ no modelo de WA BaMLA07 no intervalo 10 - 100 K. (b) Comportamento $n(T)$ e E_a no modelo de WA BaMLA07 no intervalo 10 - 70 K.	97
6.28	Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ no MJM BaMLA07 no intervalo 10 - 70 K.	99
6.29	Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ no MJM BaMLA07 no intervalo 10 - 100 K.	99
6.30	(a) Comportamento do parâmetro $s(T)$ e $A(T)$ em função da temperatura no MJM BaMLA07 no intervalo 10 - 100 K. (b) Gráfico $\ln(\sigma_{dc})(f)$ vs $1000/T$ para determinar E_a a partir dos dados do MJM para os intervalos 65 - 85 K, 45 -60 K e 20 -40 K com $E_a = 44,0(3,0) meV$, $E_a = 47,0(3,0) meV$ e $E_a = 9,6(7) meV$ respectivamente.	101
6.31	(a) Dependência da $\varepsilon_r(f)$ e (b) $\varepsilon_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo de temperatura de 110 -200 K. Para baixas frequências, exibe polarização de Maxwell-Wagner e para altas frequências, polarização dipolar.	102
6.32	(a) Variação do $M_r(f)$ e (b) $M_i(f)$ para amostra BaMLA07 no intervalo 110 -200 K. Para baixa frequência é exibido relaxação dipolar.	103
6.33	(a) Variação da $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 110 -200 K.	104
6.34	Ajuste de curva M_i para amostra BaMLA07 no intervalo 140 - 200 K com a função de relaxação HN.	104

6.35	(a) Comportamento dos parâmetros de relaxação; τ_{HN} , α e β no intervalo 140 - 200 K. (b) E_a calculada pela Equação de Arrhenius.	105
6.36	Ajuste de curva da função distribuição temporal KWW para amostra BaMLA07 no intervalo 140 - 200 K.	106
6.37	(a) Comportamentos dos parâmetros de ajuste em função KWW no intervalo de 140-200 K. Comportamento τ com aumento da temperatura e variação de γ com a temperatura. (b) Ajuste de curva da Eq 3.47 no intervalo 160 - 200 K com os valores de $\tau_o^{KWW} = 0,0211(1) s$, $E_a = 2,7(1) meV$ e $R = 0,99(4)$ (b).	107
6.38	(a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ e comportamento do parâmetro $s(T)$ em função da temperatura no modelo de Jonscher BaMLA07 no intervalo 110 - 200 K. (b)	108
6.39	(a) Dependência da $\varepsilon_r(f)$ e (b) $\varepsilon_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo de temperatura 210 - 300 K. Comportamento de polarização Maxwell-Wagner é exibido pelas curvas.	109
6.40	(a) Variação do M_r e (b) M_i com a frequência para cerâmica BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K.	110
6.41	(a) Variação da $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K.	110
6.42	Ajuste de curva M_i para amostra BaMLA07 no intervalo 200 - 300 K usando a função de relaxação HN.	111
6.43	(a) Os comportamentos dos parâmetros de ajuste em função da temperatura no intervalo de 210 - 300 K para M_i : comportamento τ com aumento da temperatura e variação de α e β com a temperatura. (b) Gráfico $\ln(\tau)$ vs $1000/T$ para determinar E_a e τ_o a partir dos dados de $M_i(f)$ no intervalo 210 -300 K por meio da equação de Arrhenius. . .	112
6.44	Ajuste de curva da função distribuição temporal KWW para amostra BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K.	113

6.45	Comportamentos dos parâmetros de ajuste em função KWW no intervalo de 210 - 300 K. (a) Comportamento τ com aumento da temperatura e variação de β com a temperatura. (b) A equação de Arrhenius descreveu a curva no intervalo 240 - 300 eV com $\tau_0^{KWW} = 0,02048(8)$ s e $E_a = 3,67(9)$ meV com $R = 0,998(2)$ para a relaxação no domínio do tempo.	114
6.46	(a) Ajuste da condutividade $\sigma_r(f)$ no modelo de WA BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K. (b) Variação da E_a e $n(T)$ com a temperatura. .	114
6.47	(a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ no modelo de Jonscher BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K. (b) Comportamento de $s(T)$ e $A(T)$ em função da temperatura.	116
6.48	(a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ para MJM BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K. (b) Comportamento de $s(T)$, $A(T)$ e τ com a temperatura.	117
H.1	Artigo publicado em 2022.	146
H.2	Artigo publicado em 2023.	146

Lista de Tabelas

3.1	As interações de troca em óxidos de ferro [84]	18
5.1	Parâmetros estruturais (a , c e V), concentração das fases presentes (BaM e Fe_2O_3) e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld (R_{wp} , R_e e χ^2) para o sistema cerâmico BaMLAx com $0,0 \leq x \leq 1,3$ usando o software Fullprof Suite [195] no grupo espacial $P6_3mc$	57
5.2	Parâmetros estruturais (a , c e V), concentração das fases presentes (BaM e Fe_2O_3) e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld (R_{wp} , R_e e χ^2) para o sistema cerâmico BaMLAx com $0,0 \leq x \leq 1,3$ usando o software Fullprof Suite [195] no grupo espacial $P6_3/mmc$	59
5.3	As posições atômicas para o sistema cerâmico BaMLAx foram determinadas pelo método de Rietveld para o grupo espacial não-centrossimétrico $P6_3mc$	61
5.4	Magnetização de saturação (M_s), Magnetização remanente (M_r), Relação de quadratura SQR, Campo coercitivo (H_c), Constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), Campo de anisotropia magnética (H_a), Número de magnétons de Bohr (n_B) e Suscetibilidade magnética (χ) para a hexaferrita BaMLAx com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.	68
6.1	Parâmetros da função relaxação HN para amostra de ferrita no intervalo de 30 a 70 K.	92
6.2	Valores dos parâmetros τ e γ do ajuste de curva da função temporal, $\Phi(t)$, para o intervalo 30 - 70 K.	93
6.3	Os valores de $s(T)$ e E_a para diferentes intervalos de temperatura em BaMLA07 no modelo MJ.	96
6.4	Os valores de $n(T)$ e E_a para diferentes intervalos de temperatura em BaMLA07 no modelo WA.	98
6.5	Valores dos parâmetros σ_{dc} , $s(T)$, τ , A e R para 10,0 - 100,0 K para o MJM. Erros de porcentagem de τ e A foram menores que 10,0 %.	100
6.6	Parâmetros de relaxação dielétrica para amostra de ferrita faixa de temperatura de 140 a 200 K.	105
6.7	Valores dos parâmetros τ_{KWW} e γ do ajuste de curva da função temporal, $\Phi(t)$, para o intervalo 140 - 200 K.	106

6.8	Valores do parâmetro $s(T)$ em função da temperatura no intervalo 110 - 200 K para o MJ.	108
6.9	Parâmetros de relaxação para cerâmica de hexaferrita no intervalo de 210 a 300 K.	111
6.10	Valores dos parâmetros τ e β do ajuste de curva da função temporal, $\Phi(t)$, para o intervalo 210 - 300 K.	113
6.11	Os valores de $n(T)$ e E_a no intervalo 210 - 300 K para BaMLA07 no modelo WA.	115
6.12	Valores do parâmetro $s(T)$ e $A(T)$ em função da temperatura no intervalo 210 - 300 K para o MJ.	116
A.1	Mecanismos de polarização elétrica identificados em BaMLAx.	140
A.2	Mecanismos de relaxação elétrica para a dopagem Al^{3+} em BaMLAx.	140
A.3	Mecanismos de condução na BaMLAx no modelo MJ.	140
B.1	Mecanismos de polarização elétrica identificados em BaMLA00.	140
B.2	Mecanismos de relaxação elétrica para BaMLA00. A variação de α e β indica um comportamento não-Debye em todas as temperaturas.	141
B.3	Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 10 a 300 K no modelo MJ.	141
C.1	Mecanismos de polarização elétrica identificados no intervalo de 10 - 300 K.	141
D.1	Mecanismos de relaxação elétrica identificados no intervalo de 30 - 300 K para BaMLA07.	142
E.1	Mecanismos de relaxação elétrica identificados no intervalo de 30 - 300 K no domínio do tempo caracterizado por relaxação de elétrons por via de tunelamento quântico.	142
F.1	Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 10 a 100 K no modelo MJ.	143
F.2	Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 110 a 210 K no modelo MJ.	144
F.3	Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 210 a 300 K no modelo MJ.	144
G.1	Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 110 a 210 K no modelo A.W.	145

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo apoio durante toda jornada acadêmica e que ajudaram em todos os sentidos.

Ao meu orientador, pelas discussões e orientações que tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos professores, pela introdução à base do conhecimento em física.

Aos funcionários da Universidade Federal do Amazonas, por fornecerem as condições adequadas para a realização desta tese de doutorado.

Aos amigos e colegas do PPGFis, pelo estímulo com discussões sobre o trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro que compreende a bolsa de doutorado.

Ao Departamento de Física, por fornecer a infraestrutura adequada para o desenvolvimento da minha tese e a oportunidade de realizar este doutorado.

À Universidade Federal do Amazonas, que tem investido na minha formação acadêmica desde a graduação.

Resumo

O estudo das propriedades elétricas e os mecanismos de polarização e condução são importantes nos materiais ferrimagnéticos e dielétricos porque a potencialidade de seu uso em diversas aplicações como: spintrônica, materiais multiferróicos e absorção de radiações eletromagnéticas também dependem destas propriedades elétricas. Esta pesquisa teve como objetivo estudar o efeito da substituição do íon Al^{3+} sobre os mecanismos de polarização e condução na hexaferrita de bário-lantânio tipo-M usando diferentes modelos fenomenológicos e teóricos. As cerâmicas, com fórmula química $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ e composição do cátion Al^{3+} desde $x = 0,0$ até $1,3$, foram preparadas pelo método cerâmico convencional. A análise estrutural e morfológica foi realizada para todas as cerâmicas sob estudo através da difração de raios-X, o método de refinamento de Rietveld, a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de varredura. As medições dos laços de histerese e permissividade complexa foram feitas usando a magnetometria da amostra vibrante e a espectroscopia dielétrica. Os principais resultados revelaram a coexistência de duas fases de hexaferritas com os grupos espaciais não centrossimétricos $P6_3mc$ e centrossimétricos $P6_3/mmc$. Os grãos apresentaram uma morfologia hexagonal para as duas fases com tamanho de grãos máximo de $5 \mu\text{m}$. As propriedades magnéticas; M_s , M_r , K_{eff} , H_a , μ_B e χ magnética diminuem e o campo coercitivo aumenta H_c com o incremento do conteúdo do cátion Al^{3+} . As propriedades elétricas têm variações com o conteúdo do íon Al^{3+} . Valores dos parâmetros de relaxação, α e β , obtidos através do processo de relaxação e função dielétrica de Havriak-Negami, mostraram relaxação do tipo não Debye e distribuição do tempo de relaxação com alta assimetria. Os valores de energia de ativação determinados usando a relação de Arrhenius sobre o tempo de relaxação nos formalismos da permissividade, módulo elétrico e condutividade-ac indicaram processos de polarização e condução nos diferentes intervalos de temperaturas analisados. Um mecanismo de polarização dipolar local e dos mecanismos de condução; hopping de elétrons de barreiras correlacionadas e tunelamento de polarons pequenos não sobreposto foram identificados no intervalo de temperatura de 10 a 100 K. Um mecanismo de polarização interfacial e dos mecanismos de condução; tunelamento mecânico quântico e tunelamento de polarons grandes sobrepostos foram identificados no intervalo de temperatura de 110 a 300 K. A energia de ativação varia com a temperatura e está relacionada aos mecanismos de polarização e condução identificados em cada intervalo de temperatura.

Palavras-chave: Hexaferrita de bário, Propriedades estruturais, Propriedades magnéticas, Propriedades elétricas, Mecanismo de polarização, Mecanismos de relaxação, Mecanismo de condutividade.

Abstract

The study of electrical properties and polarization and conduction mechanisms are important in ferrimagnetic and dielectric materials because the potential for their use in various applications such as: spintronics, multiferroic materials and absorption of electromagnetic radiation also depends on these electrical properties. This research aimed to study the effect of substitution of the Al^{3+} ion on the polarization and conduction mechanisms in M-type barium-lanthanum hexaferrite using different phenomenological and theoretical models. Ceramics, with chemical formula $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and cation composition Al^{3+} from $x = 0.0$ to 1.3 , were prepared using the conventional ceramic method. Structural and morphological analysis was carried out for all ceramics under study using X-ray diffraction, the Rietveld refinement method, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. Measurements of hysteresis loops and complex permittivity were made using vibrating sample magnetometry and dielectric spectroscopy. The main results revealed the coexistence of two hexaferrite phases with non-centrosymmetric $P6_3mc$ and centrosymmetric $P6_3/mmc$ spatial groups. The grains presented a hexagonal morphology for both phases with a maximum grain size of $5 \mu\text{m}$. Magnetic properties; M_s , M_r , H_c , K_{eff} , H_a , μ_B and magnetic χ decrease with the increase of the Al^{3+} cation. The electrical properties vary with the content of the Al^{3+} ion. Values of the relaxation parameters, α and β , obtained through the relaxation process and Havriak-Negami dielectric function, showed non-Debye type relaxation and relaxation time distribution with high asymmetry. The activation energy values determined using the Arrhenius relationship on the relaxation time in the permittivity, electrical modulus and ac-conductivity formalisms indicated polarization and conduction processes in the different temperature ranges analyzed. A local dipolar polarization mechanism and conduction mechanisms; Correlated barrier electron hopping and non-overlapping small polaron tunneling have been identified in the temperature range of 10 to 100 K. A mechanism of interfacial polarization and conduction mechanisms; Quantum mechanical tunneling and tunneling of large overlapping polarons have been identified in the temperature range 110 to 300 K. The activation energy varies with temperature and is related to the polarization and conduction mechanisms identified in each temperature range.

Keywords: StruBarium hexaferrite, Structural properties, Magnetic properties, Electrical properties, Polarization mechanism, Relaxation mechanisms, Conductivity mechanism.

1 Introdução

As hexaferritas são cerâmicas que contêm ferro e oxigênio, classificadas como óxidos complexos devido à combinação de elementos metálicos com oxigênio. A presença de elementos de transição, como o ferro nas hexaferritas, confere propriedades físicas distintas a esses materiais. Elas são classificadas conforme suas estruturas cristalinas e são denominadas hexaferritas tipos - M, W, Y, X, U, Z e para relatos mais gerais e detalhados das diferentes famílias de ferritas, recomenda-se ao leitor os artigos de revisão [1, 2]. A hexaferrita do tipo M é um composto magnético, descoberto em 1950 [3], que tem atraído muita a atenção dos pesquisadores em vários campos da ciência e da tecnologia [1, 2, 4–9]. Esses materiais magnéticos são muito utilizados comercialmente, principalmente por suas propriedades magnéticas, dielétricas e como material magneto-dielétrico [10]. A hexaferrita tipo-M possui uma estrutura magnetoplumbita e apresenta significativa magnetização de saturação e remanente, alta coercitividade, anisotropia magnética e resistividade elétrica, boa estabilidade química e baixo custo de produção [2]. Elas são usadas para fabricação de ímãs permanentes, dispositivos elétricos e de micro-onda, armazenamento e gravação de informação, indutores multicamadas de altas frequências [2, 11–21].

Recentemente, tem-se observado um incremento das pesquisas com as hexaferritas tipo-M devido à aparição de seu comportamento ferroelétrico; polarização espontânea a temperatura ambiente [22–24]. Esse comportamento permite a coexistência de ferrimagnetismo e ferroeletricidade, o que aumenta as possibilidades de aplicação como um material multifuncional. Por exemplo, na spintrônica (um novo campo da microeletrônica) [25, 26], múltiplos elementos de memória de estado, transdutores e novos sensores funcionais [26, 27]. As propriedades de ferroeletricidade e os efeitos magnetoelétricos (ME) para temperatura ambiente, baixos campos magnéticos e a magnetocapacitância foram relatadas para hexaferritas com fórmula química $(\text{Ba-Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ BaM [28–35]. Isso indica que BaM é um material multiferróico em temperatura ambiente e por essa propriedade tem atraído atenção da comunidade científica pelas suas propriedades multiferróicas [36–38]. Esses materiais podem fornecer aplicações em dispositivos com base no efeito ME, como lógica de múltiplos estados, memória não volátil, dispositivos de micro-ondas, coleta de energia, tecnologias fotovoltaicas, refrigeração de estado sólido, tecnologias de gravação de armazenamento de dados e sensores magnetoelétricos [39, 40].

Desde o ponto de vista científico, existem controvérsias sobre a origem desta polarização espontânea [29, 41]. Dos mecanismos que têm sido relatados para a aparição desta polarização dipolar elétrica, temos: inclinação dos spins paralelos dos cátions de Fe^{3+} (Íon férrico) formando uma estrutura de spin cônica complexa em um sistema de baixa simetria [34, 42] e uma estrutura colinear de spin devido à distorção dos octaedros de oxigênio FeO_6 (Octaedro de Ferro) [35, 43]. Através do estudo da dependência do modo fônico polar com a tempera-

tura em monocristal de hexaferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, concluiu-se que o cátion Fe^{2+} (Íon ferroso) se move em um potencial complexo próximo às posições pentaédricas com três mínimos na faixa de temperatura de 6,0 a 300,0K, e à temperatura ambiente este cátion mostra uma rápida difusão que ocupa posições dos sítios octaedros. A dinâmica de desordem gradual se torna estática e a simetria da hexaferrita diminui a fase polar na temperatura abaixo de 80,0K [44].

A hexaferrita tipo-M também tem sido relatada como parte de uma nova família de materiais paraelétricos quânticos magnéticos ao longo do eixo c [45]. Uma instabilidade na rede foi demonstrada com a distribuição do cátion Fe^{3+} nos sítios pentaédricos [35]. A transição do estado ferroelétrico para o estado antiferroelétrico em hexaferrita, alcançável pela aplicação de um campo elétrico externo, pode ser estável à temperatura ambiente pela substituição de elementos químicos apropriados. Assim, as hexaferritas tipo-M representam um novo tipo de multiferrítico com coexistência de antiferroeletricidade e ferrimagnetismo [35].

Outra importante aplicação da hexaferrita é como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE ou RAM, Radar Absorbing Materials) [17, 46–48]. Materiais RAM são essenciais em alguns campos estratégicos [49]. Interferências e radiações eletromagnéticas, ruído elétrico e radiofrequência podem prejudicar dispositivos eletrônicos; isso é conhecido como poluição eletrônica [50]. Para evitar as interferências indesejadas das ondas eletromagnéticas é necessário uma blindagem eletromagnética [51–53]. A radiação eletromagnética indesejada pode ser absorvida ou refletida evitando qualquer interferência [54–56].

A ferrita é utilizada na spintrônica para diversos dispositivos. Nesta revisão [57], contém uma descrição detalhada do uso de materiais ferrite em aplicações spintrônicas. Os autores fornecem uma visão geral de várias aplicações spintrônicas de materiais ferritas, tais como dispositivos de memória e lógica, ressonância ferromagnética e válvulas spintrônicas. Além disso, eles discutem vários métodos para melhorar as propriedades dos materiais de ferrita, tais como dopagem e nano-estruturação. Eles também discutem o potencial dos materiais de ferritas para aplicações spintrônicas de baixa potência e alta velocidade no futuro.

A dopagem das hexaferritas de bário tipo-M $\text{BaFe}_{12-x}\text{M}_x\text{O}_{19}$ com vários cátions, onde $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ etc, é um processo efetivo para o controle das propriedades Físico-Químicas [58]. Três tipos de dopantes tem sido considerados: dopantes com excesso ou déficit de carga, dopantes não magnéticos com spin zero e a mistura de ambos tipos de dopantes em combinação de dois até cinco elementos. Com o primeiro tipo de dopante, muda o estado da carga do íon Fe^{3+} , com o segundo, muda o estado de spin do íon Fe^{3+} . O terceiro tipo de dopantes é caracterizado pela mudança simultaneamente dos dois estados, carga e spin do íon Fe^{3+} [58].

Truknanov e colaboradores [59, 60] reportaram a evolução das propriedades magnéticas da hexaferrita $\text{BaFe}_{11,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{19}$ em uma ampla faixa de temperatura. Como resultado relevante, obtiveram que as propriedades magnéticas mudaram significativamente com a temperatura.

Eles também investigaram a coexistência de polarização espontânea e magnetização na solução sólida de hexaferrita tipo-M substituídas $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ com ($x \leq 1, 2$) à temperatura ambiente e descobriram que os materiais apresentaram polarização e magnetização espontâneas, tornando-os promissores para aplicações spintrônicas.

Por outro lado, a incorporação de íons na estrutura hexaferritas possibilita variações nas propriedades elétricas, magnéticas e estruturais. A substituição de íons Al^{3+} , Sc^{3+} , In^{3+} e Ga^{3+} nos sítios de Fe^{3+} modificaram os parâmetros da rede cristalina a e c , a magnetização de saturação, o campo coercitivo e a energia de anisotropia. Um aumento da resistividade elétrica foi relatado nesses materiais em pequena quantidade de dopagem [61]. Essa resistividade é fundamental para a detecção do efeito magnetoeletrico em materiais magnéticos [62]. Na hexaferrita de bário foi observada uma alta polarização espontânea com dopagens de íons trivalentes como Al^{3+} , Ga^{3+} , entre outros, exibindo propriedades multiferróicas e isso indica que há uma modificação na estrutura cristalina, ou seja, o grupo espacial $P6_3/mmc$ ($N_0 - 194$) de simetria hexagonal centrossimétrica, (usado na caracterização estrutural da hexaferrita) não representa o comportamento de um material ferroelétrico e tem sido sugerido o uso do grupo espacial $P6_3mc$ ($N_0 - 186$) com simetria hexagonal não centrossimétrica [63–66].

Outro importante resultado relatado pelo Trukhanov e colaboradores é que os parâmetros de rede cristalina hexagonal a e c , e o volume da célula unitária são menores do que na hexaferrita de bário pura e estes diminuem com o aumento da concentração deste íon na célula unitária das cerâmicas $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ à temperatura ambiente [67]. A magnetização específica apresentou uma diminuição de 49,6 para 32,0 emu/g com o aumento da concentração de íons Al^{3+} à temperatura ambiente. Assim, uma magnetização de saturação foi atingida com um campo magnético externo de 0,2 T. Também foram encontradas propriedades ferróicas devido aos deslocamentos de íons Fe^{3+} nos sítios $12k$ [66].

As substituições de íons de terras raras em hexaferrita do tipo M, mostraram um aumento na magnetização de saturação em baixas concentrações [68, 69] e uma diminuição nos parâmetros a e c da rede cristalina comparada com $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Vários estudos têm sido realizados para o íon de La^{3+} nas concentrações de 0,1 a 0,6 usando diferentes métodos de sínteses [69–71]. Nos sistemas $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [72] e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [73], para concentrações $< 0,2$ de La^{3+} , foi encontrado um aumento na magnetização específica e uma diminuição da resistividade elétrica. Para concentrações superiores a 0,2 a magnetização específica diminui, além de surgir várias fases secundárias. Também foi observado um comportamento dipolar e uma corrente de polarização nesta cerâmica na composição de 10,0% do íons La^{3+} no intervalo de temperatura 10 a 100 K. Este resultado mostrou uma possível transição de fase com um comportamento ferroelétrico nas baixas temperaturas [74].

Encorajados com estes resultados (a substituição de íons La^{3+} em concentração de 10%, que mantém altos os valores das magnetização de saturação e campo coercivo, quase similares

à hexaferrita de bário pura e a dopagem com Al^{3+} entre 0, 1 e 2 que aumenta a resistividade elétrica e seu comportamento multiferróico a temperatura ambiente), propomos investigar a evolução das propriedades elétricas com a temperatura e o efeito que causam ambos cátions sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas, quando o cátion La^{3+} substitui ao cátion Ba^{2+} no sítios 2d e Al^{3+} substitui ao cátion Fe^{3+} , em hexaferritas de bário tipo-M com a seguinte fórmula química, $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$.

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento os mecanismos físicos do sistema cerâmico $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, assim como a evolução das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas da hexaferrita de bário dopada com La^{3+} e Al^{3+} simultaneamente na faixa de temperatura de 10,0 a 300,0 K e na composição de Al^{3+} de 0,1 a 1,3.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a influência da composição de Al^{3+} sobre as propriedades estruturais e micro-estruturais na hexaferrita de Bário-Lantânio usando DRX, Método de Refinamento de Rietveld e a microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar o efeito da substituição do íon Al^{3+} sobre as propriedades magnéticas na hexaferrita de Bário-Lantânio $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ usando a magnetometria da amostra vibrante;
- Analisar o efeito da substituição do íon Al^{3+} sobre as propriedades elétricas na hexaferrita de Bário-Lantânio $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ usando a espectroscopia dielétrica e de impedância complexa;
- Estudar a evolução dos mecanismos de polarização e condutividade com a temperatura no sistema cerâmico $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ usando diferentes modelos no domínio da frequência e do tempo.

3 Fundamentos Físicos de materiais ferrimagnéticos e dielétricos

3.1 Comportamento dos materiais ferrimagnéticos

A hexaferrita tipo-M é um material ferrimagnético com altas propriedades magnéticas e se classifica como um material dielétrico com uma alta resistividade. Estas características fazem da hexaferrita tipo-M um material com múltiplas aplicações comercialmente. Neste capítulo são apresentadas as teorias do ferrimagnetismo e dos materiais dielétricos para uma melhor compreensão do trabalho.

3.1.1 Teoria do Ferrimagnetismo

Quando um sistema magnético é perturbado com um campo magnético externo, \mathbf{H} , aparece uma variação na magnetização específica, \mathbf{M} , do material [75]. A suscetibilidade magnética, χ , indica a capacidade de resposta de um material a um campo magnético externo aplicado [76]:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}}. \quad (3.1)$$

A razão do fluxo magnético induzido no interior do material, \mathbf{B} , com o campo magnético externo aplicado, \mathbf{H} , é chamada de permeabilidade magnética, μ :

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}}, \quad (3.2)$$

μ indica o quão permeável o material é ao campo magnético. Um material que concentra uma grande quantidade de densidade de fluxo em seu interior tem uma alta μ .

A relação correspondente entre permeabilidade e suscetibilidade em unidades:

$$\frac{\mu}{\mu_o} = 1 + 4\pi\chi, \quad (3.3)$$

onde μ_o é a permeabilidade no espaço livre.

Os gráficos de \mathbf{M} ou \mathbf{B} versus \mathbf{H} são chamados de curvas de magnetização e são característicos do tipo de material. A magnetização dos materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos são representadas esquematicamente em função do campo aplicado na Fig 3.1. Para todos esses materiais, as curvas $\mathbf{M} - \mathbf{H}$ são lineares. Campos aplicados bastante grandes são necessários para causar mudanças pequenas na magnetização, e nenhuma magnetização é retida quando o campo aplicado é removido. Para diamagnetos, a inclinação da curva $\mathbf{M} - \mathbf{H}$ é negativa, então a suscetibilidade é pequena e negativa, e a permeabilidade é ligeiramente menor que 1,0. Para paramagnetos e antiferromagnetos, a inclinação é posi-

tiva e a suscetibilidade e a permeabilidade são correspondentemente pequenas e positivas, e ligeiramente maior que 1,0, respectivamente.

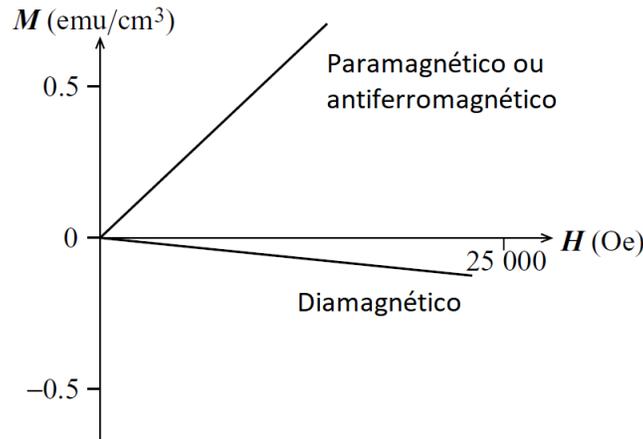


Figura 3.1: Curvas de magnetização esquemáticas para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos [76].

A Fig. 3.2 mostra curvas esquemáticas de magnetização para ferrimagnetos e ferromagnetos. O primeiro ponto a observar é que as escalas dos eixos são completamente diferentes daquelas da Fig. 3.1. Neste caso, uma magnetização muito maior é obtida pela aplicação de um campo externo menor. Em segundo lugar, a magnetização satura acima de um certo campo aplicado, um aumento no campo causa apenas um aumento pequeno na magnetização. Claramente ambos χ e μ são grandes e positivos, e são funções do campo aplicado. Finalmente, diminuir o campo a zero após a saturação não reduz a magnetização a zero. Esse fenômeno é chamado de histerese e é muito importante em aplicações tecnológicas. Por exemplo, o fato de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos reterem sua magnetização na ausência de um campo permite que eles sejam transformados em ímãs permanentes.

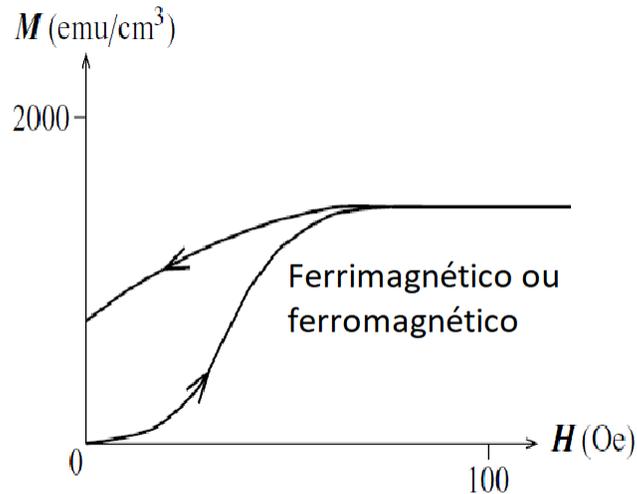


Figura 3.2: Curvas de magnetização esquemáticas para ferri e ferromagnetos [76].

Para explicar a magnetização espontânea usa-se dois modelos históricos [77]:

- i) Teoria do campo médio, que consiste no campo de Weiss que alinha os momentos de dipolos magnéticos na ausência de campo aplicado, \mathbf{H} ;
- ii) Teoria da interação de Heisenberg, as interações por sobreposição direta ou indireta de orbitais atômicos responsáveis para o alinhamentos dos momentos de dipolo.

Ambas teorias permitem explicar os fenômenos magnéticos: ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Um ferrímagneto é um material com duas ou mais sub-redes, onde os momentos das sub-redes possuem magnitude desigual em locais atômicos ou planos adjacentes mais próximo e é caracterizados por arranjas antiparalelos.

3.1.2 Teoria do Campo Médio

A teoria do campo médio elaborada por Pierre Weiss em 1907, consiste de um campo magnético interno responsável de alinhar os momentos magnéticos de dipolos na ausência do campo \mathbf{H} . O campo de Weiss é diretamente proporcional à magnetização:

$$\mathbf{H} = \lambda \mathbf{M}, \quad (3.4)$$

onde λ é a constante de proporcionalidade conhecida como constante do campo médio de Weiss, e \mathbf{M} é a magnetização. Essa teoria prevê:

- i) Para $T < T_c$, uma magnetização espontânea mesmo na ausência de campo \mathbf{H} ;
- ii) Para $T > T_c$, efeitos de desalinhamentos das direções dos momentos de dipolos magnéticos, definida como resposta paramagnética.

A teoria de Weiss investigou com sucesso muitas observações experimentais do comportamento ferromagnético em metais, tais como dependência da temperatura e os domínios magnéticos. Mas falhou quando aplicado a ferritas e outros óxidos magnéticos como ferrimagnéticos e antiferromagnéticos. Néel apresentou uma teoria do campo médio sendo como uma expansão da Teoria de Weiss [77] para teoria do ferrimagnetismo no mesmo artigo clássico que continha sua teoria do antiferromagnetismo [76].

Na teoria de Néel, campos médios múltiplos foram introduzidos para descrever redes de spin alinhadas e anti-alinhadas acopladas para explicar o comportamento termomagnético complexo em ferrita e outros sistemas de óxido magnético [77].

Néel considerou que o sistema da Fig 3.3 com as sub-redes A e B não são estruturalmente idênticas, e que pelo menos três interações são necessárias para reproduzir o comportamento observado experimentalmente. Estas são as interações entre os pares A-B vizinhos mais próximos, que tendem a alinhar os momentos nas duas sub-redes antiparalelas, mais as interações A-A e B-B. Aqui A e B podem representar espécies atômicas diferentes [76].

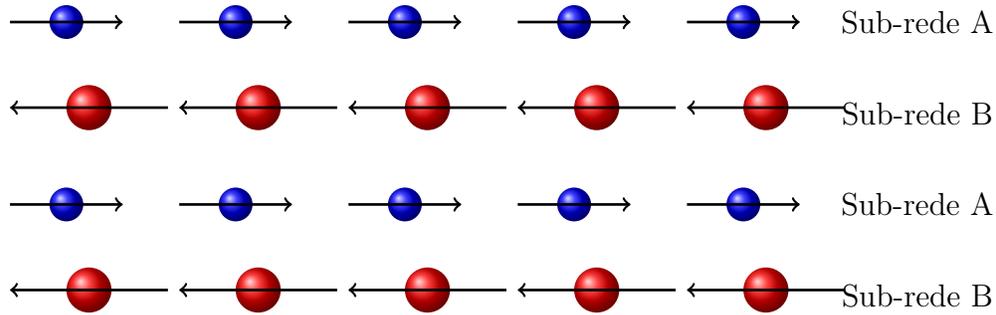


Figura 3.3: Estrutura de spin no Ferrimagnetismo.

O modelo mais simples possível que permite reproduzir as características do ferrimagnetismo deve incluir interações entre os pares de íons A-A, B-B e A-B. Pode-se assumir que a interação A-B impulsiona o alinhamento antiparalelo e que ambas as interações A-A e B-B são ferromagnéticas. Na seguinte derivação, n é o número de íons magnéticos por unidade de volume, α é a fração de íons A, β é a fração de íons B, onde $\beta = (1 - \alpha)$, μ_A é o momento magnético médio de um íon A no direção do campo a uma temperatura fixa, T , e μ_B é o momento médio de um íon B.

Então a magnetização da sub-rede A é

$$\mathbf{M}_A = \alpha n \mu_A, \quad (3.5)$$

e a magnetização da sub-rede B é

$$\mathbf{M}_B = \beta n \mu_B. \quad (3.6)$$

A magnetização total será

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B = \alpha n \mu_A + \beta n \mu_B. \quad (3.7)$$

Novamente, existem dois campos moleculares de Weiss, um atuando em cada uma das sub-redes A e B, mas eles não são mais iguais em magnitude. O campo molecular na sub-rede A é

$$\mathbf{H}_W^A = -\gamma_{AB} \mathbf{M}_B + \gamma_{AA} \mathbf{M}_A. \quad (3.8)$$

Da mesma forma, o campo atuando na sub-rede B é dado por

$$\mathbf{H}_W^B = -\gamma_{AB} \mathbf{M}_A + \gamma_{BB} \mathbf{M}_B. \quad (3.9)$$

Os sinais de menos indicam uma contribuição para o campo molecular que é oposta na direção da magnetização correspondente.

Denomina-se a interação de AB de interações de troca inter-sub-rede e interação AA e BB de interação troca intra-sub-rede [78]. As interações intra-sub-rede são mais fracas do que as interações inter-sub-rede [78, 79]. O comportamento magnético na ferrita se deve à interação AB. Além disso, é proporcional ao número de interações $Fe_A^{3+} - O - Fe_B^{3+}$ em uma fórmula unidade [78, 80].

Para aplicar a teoria de Weiss acima da temperatura de Curie, T_c , deve ser assumido o cumprimento da lei de Curie para cada sub-rede. Ou seja, $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}_{tol} = C/T$, então $\mathbf{M} = \mathbf{H}_{tol} C/T$, onde \mathbf{H}_{tol} é o campo total, que é a soma do campo aplicado e do campo Weiss. Então, para a sub-rede A,

$$\mathbf{M}_A = \frac{C(\mathbf{H} + \mathbf{H}_W^A)}{T}, \quad (3.10)$$

e para a sub-rede B,

$$\mathbf{M}_B = \frac{C(\mathbf{H} + \mathbf{H}_W^B)}{T}. \quad (3.11)$$

Resolvendo para $\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B$ e dividindo pelo campo se obtém a suscetibilidade;

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + C/\chi_o}{C} - \frac{b}{T - \theta}. \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{\chi_o} = \gamma_{AB} \left(2\alpha\beta - \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \alpha^2 - \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \beta^2 \right), \quad (3.13)$$

$$b = \gamma_{AB}^2 C \alpha \beta \left[\alpha \left(1 + \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} \right) - \beta \left(1 + \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \right) \right]^2, \quad (3.14)$$

e

$$\theta = \gamma_{AB} C \alpha \beta \left(2 + \frac{\gamma_{AA}}{\gamma_{AB}} + \frac{\gamma_{BB}}{\gamma_{AB}} \right). \quad (3.15)$$

A curva descrita pela Eq. 3.12, e plotado na fig 3.4, é uma hipérbole que intercepta o eixo da temperatura no chamado ponto de Curie paramagnético, θ_p . Em altas temperaturas, o segundo termo na expressão para $1/\chi$ torna-se pequeno e a Eq. 3.12 reduz a uma lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T + \left(\frac{C}{\chi_0} \right)} \quad (3.16)$$

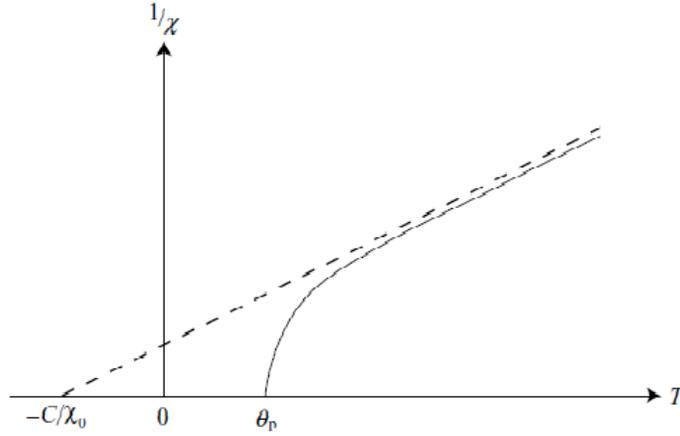


Figura 3.4: Suscetibilidade inversa em função da temperatura em materiais ferrimagnéticos, calculada pela teoria de Weiss.

Essa equação de Curie-Weiss é plotada como a linha tracejada na Fig. 3.4.

Abaixo da temperatura de Curie, cada subrede é magnetizada espontaneamente, e há uma magnetização líquida observável,

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A - \mathbf{M}_B. \quad (3.17)$$

Cada sub-rede segue a conhecida curva de magnetização da função de Brillouin, então:

$$\mathbf{M}_A = N \mathbf{m}_A B \left(J, \frac{m_A \mathbf{H}_W^A}{k_B T} \right) \quad (3.18)$$

e

$$\mathbf{M}_B = N \mathbf{m}_B B \left(J, \frac{m_B \mathbf{H}_W^B}{k_B T} \right). \quad (3.19)$$

Aqui e \mathbf{m}_A e \mathbf{m}_B são os momentos magnéticos ao longo da direção do campo nos íons A e B, respectivamente. E J é o número quântico angular. Substituindo para \mathbf{H}_W^A e \mathbf{H}_W^B ,

$$\mathbf{M}_A = N\mathbf{m}_{AB} \left(J, \frac{m_A[-\gamma_{AB}\mathbf{M}_B + \gamma_{AA}\mathbf{M}_A]}{k_B T} \right) \quad (3.20)$$

e

$$\mathbf{M}_B = N\mathbf{m}_B B \left(J, \frac{m_B[-\gamma_{AB}\mathbf{M}_A + \gamma_{BB}\mathbf{M}_B]}{k_B T} \right). \quad (3.21)$$

Essas equações não são independentes – a magnetização da sub-rede A depende da magnetização da sub-rede B e vice-versa. As curvas de magnetização espontânea resultantes para valores típicos de γ_{AB} e γ_{BB} são mostradas na Fig. 3.5. Observe que ambas as sub-redes devem ter o mesmo ponto Curie, caso contrário, em alguma temperatura, uma das redes teria momento zero e, portanto, não seria capaz de alinhar os momentos na outra sub-rede.

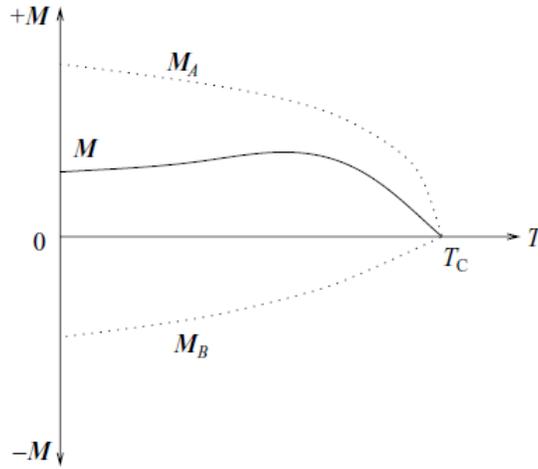


Figura 3.5: Esquema da magnetização espontânea das sub-redes A e B (curvas pontilhadas) e magnetização resultante (curva sólida), em um material ferrimagnético típico [76].

Como as formas das curvas de magnetização espontânea para cada sub-rede dependem dos valores de todas as constantes de campo molecular e da distribuição de íons do tipo A e B, a magnetização líquida não varia necessariamente de forma monotônica com a temperatura. Já vimos um exemplo na Fig. 3.5, onde a magnitude da magnetização da sub-rede A diminui menos rapidamente com o aumento da temperatura do que a magnitude da magnetização da sub-rede B. Como resultado, a magnetização líquida espontânea aumenta com o aumento da temperatura e atinge um máximo antes de cair para zero em T_c .

3.1.3 Teoria Quântica do ferrimagnetismo. Interações de troca

A teoria de Néel é um modelo bem-sucedido que explica as relações entre magnetização espontânea e temperatura em sistemas ferrimagnéticos e ferromagnéticos. Em 1928, Frenkel propôs que a magnetização espontânea se origina da interação eletrostática específica entre elétrons dentro de um contexto de mecânica quântica. Heisenberg, por sua vez, desenvolveu

uma teoria sistemática de troca ferromagnética com base na interação de troca do hidrogênio. Posteriormente, surgiram a teoria de Anderson para descrever sistemas ferromagnéticos/ferrimagnéticos e a teoria de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) para sistemas de metais de terras raras. Todas essas teorias se concentram na ideia de que a interação de troca entre íons magnéticos vizinhos leva os momentos individuais a se alinharem paralela ou antiparalelamente, buscando a configuração de energia mais baixa. Dependendo do tipo de interação de troca entre os íons magnéticos, ela pode ser classificada como troca direta ou indireta [77].

A troca direta opera entre os momentos, que estão próximos o suficiente para ter sobreposição suficiente de suas funções de onda. Essa interação fornece um acoplamento forte, mas de curto alcance, que diminui rapidamente à medida que a distância entre os íons aumenta. Heisenberg originalmente propôs a ideia da troca direta em 1928 e formulou essas suposições em um sistema composto por N sub-redes magnéticas [77, 81]:

- i) Dada a grande distância entre eles, apenas o momento magnético de spin de um elétron de determinado átomo contribui para o ferromagnetismo;
- ii) Considerando o estado de polarização dos átomos, somente as interações elétron-elétron entre átomos distintos seriam consideradas.

De acordo com a descrição (i), a interação de troca neste sistema pode ser formulada como segue: [77, 81, 82]:

$$E_{ex} = -2A \sum_{i,j} \sigma_i \sigma_j, \quad (3.22)$$

onde σ_i e σ_j representam o número quântico do ângulo de spin dos elétrons i e j , e A é a integral de troca neste sistema. Para o elétron i , como o efeito de cada elétron vizinho pode ser considerado equivalente, a interação com os elétrons vizinhos é definida por [77]:

$$E_{ex}^i = -(2A \sum_{i,j} \sigma_i) \sigma_j = -g\mu_B S_i \bullet H_{mf} \quad (3.23)$$

Na Eq. 3.23, H_{mf} representa o campo molecular introduzido na seção anterior. Assim, Heisenberg estabeleceu a estreita relação entre campos moleculares e interações de troca. De acordo com a regra de Hund e descrição (ii), a interação de troca final foi obtida como [77]:

$$E_{ex} = -2A \sum_{i<j} S_i S_j, \quad (3.24)$$

onde S_i e S_j são os números quânticos totais do ângulo de spin dos elétrons i e j . A integral de troca, A , é conhecida como energia de troca, que representa a diferença de energia entre dois elétrons em um sistema com spins antiparalelos e paralelos [82]. Se $A > 0$, a energia é menor quando S_i e S_j têm spins paralelos, tornando o alinhamento ferromagnético estável. Se $A < 0$,

um alinhamento antiferromagnético de S_i e S_j é estável, resultando no antiferromagnetismo. Devido à interação de curto alcance, o valor de A é maior para os spins dos vizinhos mais próximos. Essa tendência de alinhar os spins dos vizinhos mais próximos resulta no alinhamento dos spins em todo o sistema, levando à magnetização coletiva [81, 82].

Na troca direta, ocorre a sobreposição dos orbitais de dois cátions, levando a interações com configurações paralelas ou antiparalelas. Nas ferritas, esses cátions Fe^{3+} são separados por ânions O^{2-} , permitindo a ocorrência da interação de troca, uma vez que a função de onda diminui exponencialmente com a distância [82]. Por outro lado, a interação de troca indireta (supertroca), atua entre os íons metálicos através dos ânions [81]. A interação de supertroca é um mecanismo de troca indireta mediado pelos ânions O^{2-} . Essa troca resulta da sobreposição entre os orbitais d dos íons Fe^{3+} nos sítios dos cátions e os orbitais p dos ânions O^{2-} , originando a ordem magnética [77].

A distribuição eletrônica do íon O^{2-} é $1s^2 2s^2 2p^2$, sendo esse arranjo fundamental para o mecanismo da supertroca. Esse mecanismo se baseia no orbital p do íon O^{2-} , que se estende em direção aos íons vizinhos. Um dos elétrons do orbital p é transferido para a camada 3d de íons adjacentes, como, por exemplo, $\text{Fe}^{3+} 3d^6$. Esse elétron mantém seu spin antiparalelo ao spin do íon $\text{Fe}^{3+} 3d^5$. Além disso, o elétron que permanece no orbital p deve ter seu spin antiparalelo ao do elétron transferido, de acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli. A interação de troca entre os íons de ferro é negativa, uma vez que os spins são antiparalelos, caracterizando o ferrimagnetismo [82].

Conforme ilustrado na Fig. 3.6, a interação de supertroca evolui a partir das interações envolvendo os íons $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ nas ferritas. No estado fundamental (Fig. 3.6a), a configuração eletrônica do íon Fe^{3+} na camada de valência é $3d^5$, e no caso de O^{2-} é $2p^6$. Embora a magnetização espontânea não possa ocorrer devido aos íons O^{2-} não magnéticos que residem entre os dois cátions Fe^{3+} , ambos os íons Fe^{3+} e O^{2-} podem experimentar a sobreposição de suas funções de onda. Quando isso acontece, um elétron é transferido do O^{2-} para o Fe^{3+} , levando o sistema a um estado excitado (ver a Fig. 3.6b) com os íons Fe^{3+} e O^{2-} interagindo. O íon O^{2-} magnético produz, assim, uma interação direta com outro íon Fe^{3+} .

Em 1950, a descrição da interação de supertroca foi proposta por Anderson:

$$E_{ex} = - \sum_{R_l \neq R_m} A_{in}(R_l R_m) S(R_l) \bullet S(R_m), \quad (3.25)$$

onde A_{in} é a integral de troca indireta, R_l e R_m são as localizações de dois elétrons. A Eq. 3.25 é similar em forma àquela do modelo de Heisenberg.

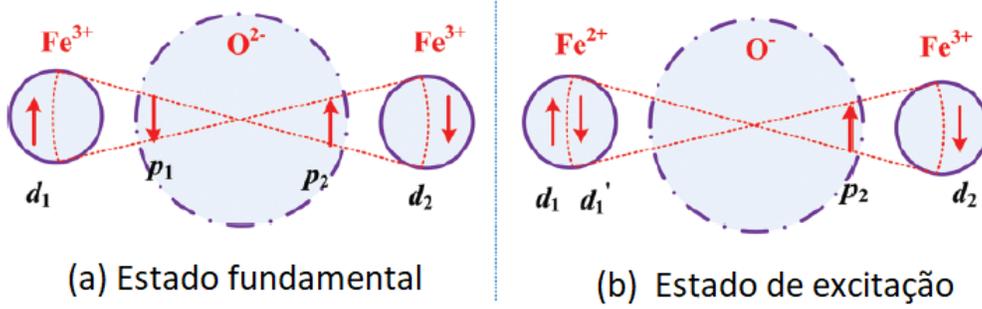


Figura 3.6: As interações típicas $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$ em sistemas de ferrita: Para introduzir convenientemente, dois íons Fe^{3+} são considerados antiparalelos [77].

A supertroca é mais forte quando o ângulo $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$ é de 180° , e se torna mais fraca à medida que o ângulo diminui [81], resultando em interações antiferromagnéticas [76]. Quando o ângulo é de 90° , a interação é mínima [82], com interação positiva resultando em ferromagnetismo [76,81]. Portanto, é bastante difícil prever o sinal e a força da supertroca em função do ângulo cátion-ânion-cátion [83]. Na literatura, as interações de troca em óxidos de ferro [84] podem ser analisadas considerando os pares de ferro, conforme a Tabela 3.1:

Tabela 3.1: As interações de troca em óxidos de ferro [84]

Par de Fe	Ângulo Fe-O-Fe	Tipo de interação
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	90°	Antiferromagnético fraco
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$	120°	Antiferromagnético forte
$\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$	90°	Antiferromagnético fraco
$\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$	$120 - 180^\circ$	Antiferromagnético forte

3.1.4 Domínio e Histerese magnética

Os materiais magnéticos (Ferro, Ferri e Antiferromagnéticos) se caracterizam por ter pequenas regiões com todos seus spins ordenados em determinadas direções. Estas regiões são chamadas de domínios ferromagnéticos [76]. A origem destes domínios é resultado da energia de troca e/ou de supertroca que tende alinhar os spins dos elétrons. Outros fatores que contribuem para formação dos domínios magnéticos e que afetam a forma e o tamanho desses domínios são a energia magnetostática, magnetocristalina e magnetoelástica [76].

A energia magnetocristalina é a energia armazenada quando a magnetização está alinhada ao longo de uma direção cristalográfica preferencial. Será maior quando a magnetização está alinhada ao longo de uma direção difícil do que quando está alinhada ao longo de uma direção fácil. A diferença de energia entre as duas direções é chamada de energia de anisotropia

magnetocristalina. Os domínios são formados para minimizar a energia magnetocristalina. A energia magnetocristalina é menor quando os domínios estão alinhados ao longo de direções fáceis. Fatores como estrutura atômica do material, presença de defeitos cristalinos e presença de um campo magnético externo afetam a energia magnetocristalina [76].

Quando um material ferromagnético é magnetizado, ele sofre uma mudança em seu comprimento conhecida como magnetoestrição [76]. A magnetoestrição é positiva quando o material se alonga ao longo da direção de magnetização e negativa quando ele se contrai. Os domínios se formam para minimizar a energia magnetoelástica. A energia magnetoelástica é menor quando os domínios estão alinhados ao longo de direções fáceis. A energia magnetoelástica pode ser reduzida diminuindo o tamanho dos domínios de fechamento. No entanto, isso também aumenta a energia de troca e magnetostática. O material ferromagnético atingirá um estado de equilíbrio onde a energia magnetoelástica, a energia de troca e a energia magnetostática são minimizadas [76].

As paredes de domínio são regiões estreitas onde a magnetização muda de direção [76]. Essas paredes são formadas porque os spins preferem se alinhar em direções diferentes. Quando um campo magnético externo, \mathbf{H} , é aplicado, os spins se alinham ao longo de uma direção preferencial, causando movimentos das paredes dos domínios.

No estado inicial desmagnetizado, os domínios são arranjados de modo que a magnetização seja, em média, zero. Quando um campo é aplicado, o domínio cuja magnetização está mais próxima da direção do campo começa a crescer em detrimento dos demais domínios. Esse crescimento ocorre devido ao movimento da parede de domínio. Inicialmente, o movimento das paredes de domínio é reversível; se o campo for removido durante essa fase reversível, a magnetização refaz seu caminho e o estado desmagnetizado é recuperado. Nesta região da curva de magnetização, a amostra não apresenta histerese [76].

Depois de um tempo, as paredes de domínio em movimento encontram imperfeições, como defeitos ou deslocamentos no cristal. Essas imperfeições têm associada uma energia magnetostática. Quando um limite de domínio encontra uma imperfeição, essa energia magnetostática pode ser reduzida. A interseção entre o limite do domínio e a imperfeição forma um mínimo local de energia. Como resultado, o limite do domínio tende a ficar preso na imperfeição e será necessária energia externa para movê-lo além desse ponto. Essa energia é fornecida pelo campo magnético externo [76].

Eventualmente, o campo aplicado é suficiente para eliminar todas as paredes de domínio da amostra, deixando apenas um único domínio, com sua magnetização alinhada ao longo do eixo de fácil orientação mais próximo ao campo magnético externo. Isso resulta em um estado de alta magnetização da amostra.

Ao remover o campo magnético, os spins retornam ao seu eixo de magnetização preferencial, e o momento magnético líquido, ao longo da direção do campo, diminui. Nesse ponto, o

campo desmagnetizante na amostra começa a permitir o crescimento de domínios magnéticos opostos, o que parcialmente desmagnetiza a amostra. No entanto, as paredes de domínio não conseguem reverter completamente seu movimento de volta às posições originais. Isso ocorre porque o processo de desmagnetização é conduzido pelo campo desmagnetizante, que não é suficientemente forte para superar as barreiras de energia encontradas quando as paredes de domínio cruzam as imperfeições. Como resultado, a curva de magnetização exibe histerese, e alguma magnetização permanece na amostra mesmo após a remoção do campo. O campo coercitivo é definido como o campo adicional necessário, aplicado no sentido inverso, para reduzir a magnetização a zero [76].

Ao aplicar o campo magnético \mathbf{H} , os domínios magnéticos assumem mobilidade durante três regimes distintos do processo de magnetização [85]:

- i) A aplicação do campo \mathbf{H} causa um movimento reversível das paredes de domínio, e pequenos valores de \mathbf{H} não parecem perturbar as energias magnetostáticas das imperfeições, de modo que não há histerese;
- ii) Quando H_a é aumentado, ocorre uma movimentação irreversível das paredes de domínio e, se o campo for removido, ocorre histerese. As paredes ficam presas em novos locais e uma magnetização residual, M_r , é deixada quando \mathbf{H} é removido;
- iii) Para campos \mathbf{H} muito altos, todos os spins estão alinhados, resultando no domínio com magnetização máxima, conhecido como magnetização de saturação, M_s .

Esses efeitos na dinâmica dos domínios são ilustrados esquematicamente na Fig. 3.7.

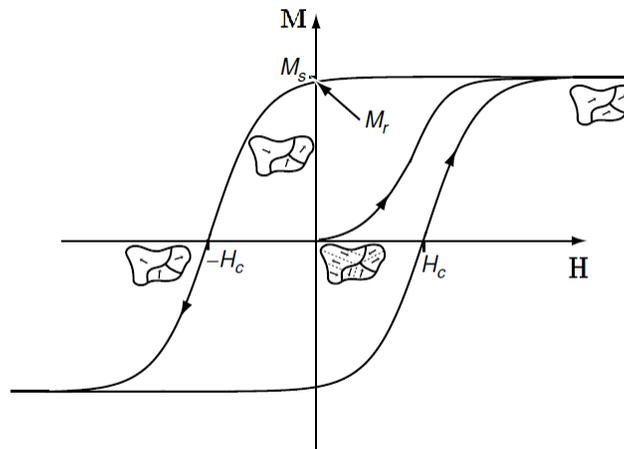


Figura 3.7: Curvas de histereses no ferrimagnetismo. Imagem obtida na literatura e modificada [86]

A curva de histerese descreve os processos de magnetização com a variação do campo magnético externo aplicado. Em ferrimagnetos, o comportamento da curva é semelhante ao mostrado na Fig. 3.7.

Algumas propriedades magnéticas são determinados a partir da curvas de histerese. Dentre destas se tem: A magnetização de saturação, que é a magnetização máxima que pode ser induzida por um campo magnético externo dentro de um material magnético. Quando a magnetização do material não pode ser aumentada por aumentos no campo magnético \mathbf{H} , uma amostra atingiu a magnetização de saturação, M_s [87]; a magnetização remanescente, que é a quantidade de magnetização específica em uma substância após a remoção do campo M_r [87]; e o campo coercitivo H_c , que é o campo magnético externo que reduz a magnetização ou a densidade do fluxo magnético de um corpo magnético a zero [87].

Outros parâmetros importantes que podem ser determinados a partir das propriedades magnéticas obtidas da curva de histerese são; A razão de quadratura SQR , razão entre M_r e M_s :

$$SQR = \frac{M_r}{M_s}. \quad (3.26)$$

A razão de quadratura indica a facilidade com que a direção de magnetização pode ser alterada para a direção de magnetização mais próxima do eixo fácil quando a força magnética é removida. Esse parâmetro é distintivo das amostras processadas e depende da anisotropia. O material será menos anisotrópico se a QSR for menor. As substâncias magnéticas com um valor de $SQR \leq 0,5$ apresentam um único domínio magnético, enquanto aquelas com $SQR > 0,5$ mostram multidomínios magnéticos [87].

O momento magnético, μ_B , de um material magnético é uma medida da intensidade e orientação de um ímã que produz um campo magnético. Este parâmetro é também reconhecido como o número de magneton de Bohr ou magneton de Bohr. Os momentos magnéticos são calculados pela fórmula [87, 88]:

$$\mu_B = \frac{M_w M_s}{5585}, \quad (3.27)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, M_w é o peso molecular e 5585 é o fator magnético [87].

O campo de anisotropia, H_{ani} , é direcionado para o eixo de fácil magnetização. Esse campo é responsável pela resistência da amostra à magnetização em direções diferentes do eixo de fácil magnetização. Quanto maior é o valor de H_{ani} , mais difícil será magnetizar a amostra.

A constante de anisotropia, K , é a energia armazenada quando os momentos magnéticos estão alinhados em uma direção preferencial; em outras palavras, é a energia necessária para alterar a orientação dos momentos magnéticos. Quanto maior o valor de K , mais resistente será a mudança na orientação dos momentos magnéticos.

3.1.5 A lei de aproximação à saturação magnética

Perto da saturação, a magnetização segue regras bastante simples e, com base em observações experimentais, pode ser descrita empiricamente, conforme referências [89, 90].

$$M_H = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H, \quad (3.28)$$

onde M_H é a componente de magnetização ao longo do campo aplicado H , e M_s , é a magnetização espontânea [90]. O termo χH representa a magnetização forçada, ou seja, o aumento induzido pelo campo na magnetização espontânea, que é uma contribuição muito pequena, exceto em campos altos [89, 91]. E χ é a suscetibilidade magnética [92, 93]. As constantes a e b se relacionam com as vacâncias e/ou distorções e com a anisotropia do cristal, respectivamente [91]. O termo a/H é conhecida como dureza magnética, que surge do estresse local causado por defeitos cristalinos [89, 94]. O termo b/H^2 é dominante para regiões de campo mais alto e se origina da energia de anisotropia magnetocristalina [89, 94]. De acordo com a teoria de Stoner-Wohlfarth para material ferromagnético a constante b pode ser determinada pela expressão [94]:

$$b = \frac{H_{ani}^2}{15}, \quad (3.29)$$

onde H_{ani} é o campo de anisotropia e pode ser escrito como:

$$H_{ani} = \frac{2K}{M_s}, \quad (3.30)$$

onde K é a constante de anisotropia magnética e M_s é a magnetização de saturação. E o valor da constante de anisotropia efetiva pode ser determinado [95]:

$$K = M_s \sqrt{\frac{15b}{4}}. \quad (3.31)$$

Os parâmetros M_s e b são obtidos mediante o ajuste das curvas M_H vs H^2 . Os outros parâmetros podem ser calculados a partir dos parâmetros M_s e b ajustados.

As equações usadas na literatura para a aplicação da lei de aproximação à saturação são descritas a continuação. Elas simplesmente desprezam os termos que menos contribuem na região de saturação [96, 97]:

$$M_H = M_s \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right), \quad (3.32)$$

Despreza o termo da suscetibilidade.

$$M_H = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right), \quad (3.33)$$

$$M_H = M_s \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) + \chi H, \quad (3.34)$$

$$M_H = M_s \left(1 - \frac{1}{15} \frac{H_A^2}{H^{1/2}(H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right) + \chi H, \quad (3.35)$$

onde H_A e H_R representam o campo de anisotropia e o campo de troca, respectivamente [96]. Trukhanov e colaboradores apresentam a seguinte expressão, onde substituem a constante b e H_{ani} pelas equações (3.4) e (3.5) [98]:

$$M = M_s \left(1 - 0,27 \frac{K^2}{M_s^2} \frac{1}{H^2} \right), \quad (3.36)$$

sendo que M_s é a magnetização espontânea. K é o coeficiente efetivo de anisotropia do cristal magnético. H é o campo magnético aplicado, e 0,27 é o coeficiente numérico para amostras policristalinas aleatórias com anisotropia hexagonal uniaxial [98].

3.2 Propriedades elétricas de materiais dielétricos

Quando é aplicado um campo elétrico a um material dielétrico se podem manifestar dois processos elétricos: a polarização e/ou a condução. Na polarização, vários mecanismos podem estar presentes, como a polarização interfacial, eletrônica (iônica) e a dipolar. A condução é devida praticamente aos movimentos de longo ou curto alcance dos portadores de cargas (íons e elétrons localizados) [99, 100].

3.2.1 Processos de polarização em sólidos dielétricos desordenados

Os dielétricos em um campo elétrico alternado externo apresentam uma polarização dos portadores de cargas. Uma quantidade destes portadores de cargas não pode acompanhar a oscilação do campo, resultando em uma defasagem na resposta elétrica e, por consequência, causa a dissipação de energia. Este fenômeno é conhecido por *Relaxação Dielétrica*. A permissividade dielétrica, $\varepsilon^*(\omega)$, complexa caracteriza este processo.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega), \quad (3.37)$$

a permissividade real, $\varepsilon_r(\omega)$, ou permissividade relativa, está relacionada à capacidade de armazenar energia, e quanto maior o número de portadores de cargas sob ação do campo elétrico, maior será a polarização e por consequência maior será $\varepsilon_r(\omega)$. A permissividade imaginária, $\varepsilon_i(\omega)$, está associada à energia dissipada pelo movimento dos portadores de cargas na presença de um campo elétrico. A $\varepsilon^*(\omega)$ pode ser obtida por meio da impedância complexa (Z^*) através das equações:

$$\varepsilon_r = -\frac{Z_r}{\omega C [(Z_r)^2 + (Z_i)^2]}, \quad (3.38)$$

$$\varepsilon_i = -\frac{Z_i}{\omega C [(Z_r)^2 + (Z_i)^2]}, \quad (3.39)$$

onde $C = \frac{\varepsilon_o A}{d}$ é a capacitância da amostra, A é a área, d é a espessura da amostra e ε_o é a permissividade dielétrica do vácuo ($8,854 \cdot 10^{-12} F/m$). O formalismo da permissividade é usado para investigar os tipos de polarizações presentes no sólido.

O formalismo do módulo elétrico (M) permite investigar mecanismos de relaxações dielétricas, processos de transporte de carga e os mecanismos de polarização presentes na resposta elétrica. Este formalismo tem a vantagem de excluir o efeito de polarização do eletrodo que possa estar presente no formalismo de impedância [101] e na permissividade. O módulo dielétrico, $M^*(\omega)$, é definido como o inverso da permissividade complexa:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)}, \quad (3.40)$$

e usando a Eq 3.37, se obtém:

$$M_r(\omega) = \frac{\varepsilon_r}{(\varepsilon_r)^2 + (\varepsilon_i)^2}, \quad (3.41)$$

$$M_i(\omega) = \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r)^2 + (\varepsilon_i)^2}, \quad (3.42)$$

sendo o $M^*(\omega)$ uma grandeza complexa, ou seja, a parte real $M_r(\omega)$ está relacionada com o inverso da capacidade de armazenamento de energia do dielétrico, a parte imaginária $M_i(\omega)$, relacionada com o inverso da dissipação de energia. Além disso, $M_i(\omega)$ pode apresentar pico, que são associados aos processos de relaxação elétrica.

3.2.2 Relaxação dielétrica no domínio da frequência

A relaxação é interpretado como o processo físico que caracteriza a evolução temporal de um sistema que transita de um estado atingido pela aplicação de uma perturbação externa a um estado de equilíbrio após a eliminação da perturbação. O tempo de transição do novo estado de equilíbrio é denominado tempo de relaxação e constitui um parâmetro importante para investigação dos mecanismos de relaxação nos dielétricos.

Os materiais heterogêneos podem ser descritas por regiões de permissividades (condutividades) diferentes como mostra a Fig. 3.8. As barreiras potenciais surgem devido essa regiões, que apresentam interfaces entre as fases, geralmente com orientações cristalográficas diferentes. Essas interfaces apresentam desordens que geram barreiras de energia que limitam as movimentações dos portadores. Além disso, a presença de defeitos pontuais e deslocamentos de íons podem alterar as barreiras de energias. A distribuição de barreiras de energia influencia as propriedades elétricas e magnéticas.

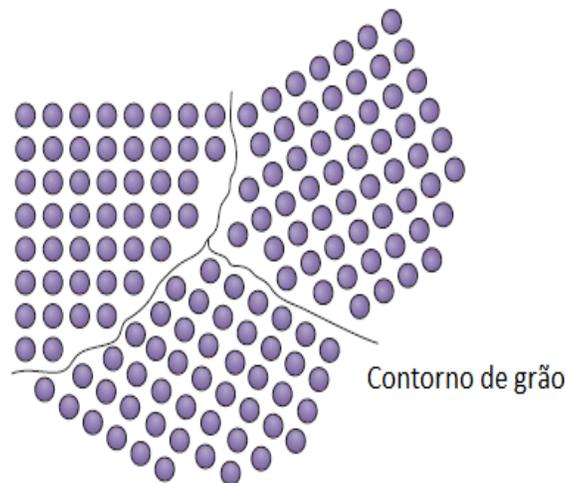


Figura 3.8: Esquema de grãos e contornos de grãos, figura adaptada [102].

Um material dielétrico também pode estar formado por dipolos (permanentes ou induzidos). Quando um campo elétrico é aplicado, os dipolos tendem se alinhar ao campo. No entanto, as barreiras potenciais impedem que os dipolos se alinhem totalmente, resultando numa distribuição de dipolos em torno da direção do campo elétrico. Na ausência do campo, os dipolos elétricos tendem retornar à sua posição original. Esse processo de realinhamento dos dipolos com a direção original é denominado de relaxação dipolar. Na ferrita, os saltos por elétrons entre os sítios Fe^{2+} e Fe^{3+} reorienta os dipolos conforme a orientação do campo elétrico.

A magnitude da relação dipolar depende da frequência do campo elétrico. Para frequências mais baixas, a relaxação é mais lenta indicando altas barreiras energéticas. As barreiras energéticas altas em frequências mais altas, a relaxação é mais rápida.

O pico em $M_i(f)$ implica um processo de relaxação. Para que ocorra o processo de relaxação dipolar, o dipolo deve superar a barreira energética ou energia de ativação [102]. O comportamento do tempo de relaxação com a temperatura, pelo geral, segue a lei de Arrhenius e a energia de ativação pode ser obtida pela equação de Arrhenius. Esta energia pode ser associada com a medida da barreira energética para que a relaxação dipolar aconteça. Quanto maior a energia de ativação, mais lento é o processo de relaxação dipolar.

Geralmente, o formalismo do módulo elétrico é usado para estudar os processos de relaxação com diferentes mecanismos. A função dielétrica mais geral se corresponde com função de Havriliak-Negami, expressa por [103–105]:

$$M^* = M_\infty (1 - F_{HN}(\omega)), \quad (3.43)$$

onde

$$F_{HN} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\beta}, \quad (3.44)$$

e M_o , M_∞ são os módulos não relaxados e relaxados, ω é a frequência de excitação, τ_{HN} é o tempo de relaxação que expressa a distribuição do tempo. O parâmetro de relaxação α ($0 < \alpha < 1$) controla a largura do espectro de relaxamento e amplia a largura à medida que diminui de valor; o parâmetro de relaxação β ($0 < \beta < 1$) rege a assimetria do espectro de relaxação causado uma inclinação ou assimetria no módulo em ambas as partes reais e imaginária em função da frequência [104, 105]. Casos particulares são definidos a partir da equação de H-N. Para valores $\alpha = \beta = 1.0$, a função dielétrica representa ao modelo de Debye, que é caracterizado pelo um único tempo de relaxação, no qual os dipolos não interagem entre si. Para o caso $\beta = 1.0$, $\alpha \neq 1.0$, o comportamento é representado pelo modelo de Cole-Cole (CC), e $\alpha = 1.0$, $\beta \neq 1.0$, corresponde a função Cole-Davidson (DC), e o tempo de relaxação varia com a temperatura, portanto, expressa uma distribuição do tempo de relaxação. As funções CC, DC, HN descrevem os espectros dielétricos tipo não-Debye. As

funções de relaxações CC e DC são mostradas nas seguintes equações:

Cole-Cole (CC):

$$F_{CC} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\alpha}. \quad (3.45)$$

Davidson-Cole (DC):

$$F_{DC} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_{DC})]^\beta} \quad (3.46)$$

Na Fig. 3.9 expressar a diferença das curvas das funções de relaxação com seus parâmetros α , β e τ .

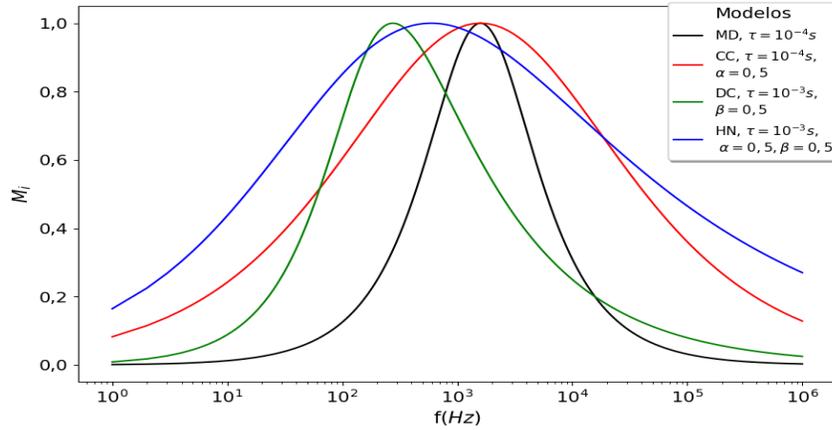


Figura 3.9: Comparações das curvas de funções de relaxações (Autor).

No MD apresenta uma curva simétrica e uma distribuição com largura à média altura de 1,44 década (eixo da frequência em escala logarítmica). A curva da função CC mostra-se mais distribuída e menos acentuada em relação ao MD ($\delta\Omega > 1,44$). A função DC gerar uma curva assimétrica, e a curva dada pela função HN apresenta uma maior distribuição. Essa distribuição nas curvas estão associadas com a interação entre dipolos que determinam os diferentes tempos de relaxação, τ .

Tsganov e colaboradores [106] reportam comportamento de relaxação dos dipolos em cerâmicas onde os grãos obedece à função de Cole-Cole, implicando um conjunto de tempos de relaxação, cuja distribuição se estreita à medida que o parâmetro α aumenta. Além disso, relatam que os contornos de grão têm a população de dipolos interativos caracterizados com dispersão dos tempos de relaxação e uma mudança na distribuição para a região de alta frequência descrito pela o parâmetro β . Pequenos valores de β promove um aumento na permissividade em frequências mais altas.

Com relação à forma simétrica e assimétrica da curva, trabalho feito por Campbell e Simon [107] associa o alargamento dos espectro de relaxação (α) com maior variedades de tipos das interações dos portadores de cargas que participam do processo de relaxação. A variação de α pode indicar variações nos tipos de interações. Já o parâmetro β está relacionado ao

alargamento assimétrico, quanto maior for β , mais ampla será a distribuição de tempo de relaxação dos portadores. A variação distribuição de tempo está associada com os tipos de portadores que contribuem à relaxação.

Volkov e colaboradores [108] concluíram que os parâmetros α e β estão associados com o aumento da desordem nos sólidos, e a desordem gera uma ampliação das frequências de oscilação dos relaxadores, o que se manifesta na ampliação do tempo de relaxação. A desordem pode ser influenciada pela variações de tipos de portadores de cargas e pela intensidade das interações dos portadores.

Com relaxação a variação de τ_{HN} com aumento da temperatura, mostra o efeito da temperatura na relaxação, e a diminuição indica que os dipolos estejam relaxando mais rapidamente. Isso é devido ao aumento na energia térmica, que reduz as interações entre os dipolos e as interações dos dipolos com suas vizinhanças, diminuindo o tempo de relaxação. Além disso, atribui-se a diminuição de τ_{HN} com os portadores mais interativos no processo de relaxação.

O método de ajuste da curva usando a diferentes funções dielétricas permitem obter informações sobre os diferentes parâmetros de relaxação, Eq. 3.43. O método consiste em ajustar os dados experimentais usando a parte real e/ou imaginária da grandeza permissividade ou módulo elétrico complexa por meio das funções dielétricas que relacionam os parâmetros empíricos característicos do pico de relaxação.

A energia de ativação é determinada usando um modelo de Arrhenius [109–111]:

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right), \quad (3.47)$$

onde τ_o é o fator pré-exponencial, K_B é a constante de Boltzman e E_a é a energia de ativação. O valor da E_a é obtido usando a inclinação do ajuste linear do gráfico $\ln(\tau)$ por $1/T$ K^{-1} . O valor de E_a e τ caracterizam o tipo de mecanismo da relaxação [110].

Na literatura, a ordem de $10^{-10} - 10^{-13}$ s para τ_o indica um mecanismo de relaxação do tipo dipolar; esses dipolos são formados pela interação entre a rede e os portadores de carga [110].

3.2.3 Funções de relaxamento no domínio do tempo

Para obter a resposta temporal, usa-se a função distribuição analítica dos tempos de relaxação no Modelo Havriliak-Negami [112]:

$$\rho(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_{HN}}\right)^{\alpha\beta} \sin(\beta\theta)}{\left[\left(\frac{\tau}{\tau_{HN}}\right)^{2\alpha} + 2\left(\frac{\tau}{\tau_{HN}}\right)^{\alpha} \cos(\alpha\pi) + 1\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (3.48)$$

onde θ é

$$\theta = \arctan \left| \frac{\sin(\alpha\pi)}{\left(\frac{\tau}{\tau_{HN}}\right)^\alpha + \cos(\alpha\pi)} \right|, \quad (3.49)$$

onde os parâmetros τ_{HN} , α e β são obtidos partir do ajuste com a função de distribuição de Havriliak-Negami no domínio da frequência por meio da Eq. 3.43 para $M_i(f)$, e τ é o tempo que corresponde ao intervalo da frequência. Para domínio do tempo, a função de relaxação temporal é dada [112, 113]:

$$\Phi(t) = \int_0^\infty \rho(\tau) e^{-t/\tau} dt. \quad (3.50)$$

Dessa forma pode calcula-se $\Phi(t)$ a partir da função de distribuição analítica dos tempos de relaxações Eq 3.48. A função $\Phi(t)$ descreve o decaimento do campo elétrico dentro do sólido no domínio do tempo [113].

Na Fig. 3.10 mostra o comportamento de $\Phi(t)$ obtida com os seguintes parâmetros: $\tau_{HN} = 10^{-3}$ s, $\alpha = 0,6$ e $\beta = 0,4$, no intervalo de frequência 1 Hz até 10^6 Hz. É observado uma queda exponencial lenta e contínua. Essa dispersão é devido às barreiras de energia aleatórias no sólido, o que leva a uma distribuição do tempo no processo de relaxação. O comportamento $\Phi(t)$ é observados em sistemas desordenados.

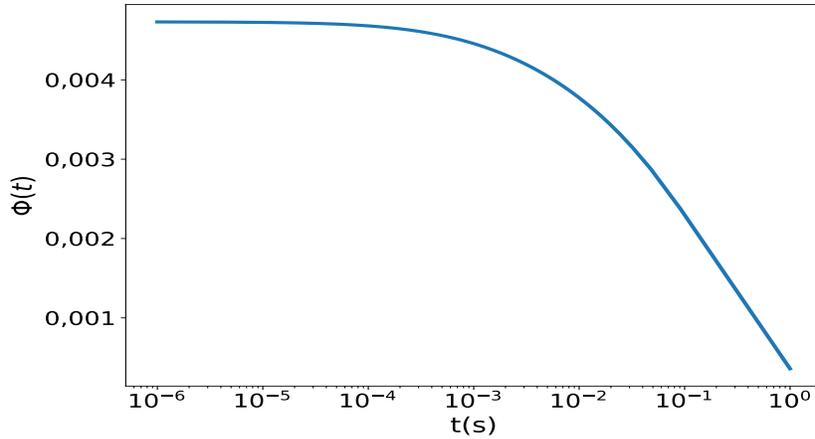


Figura 3.10: Comportamento de $\Phi(t)$ nos parâmetros $\tau_{HN} = 10^{-3}$ s, $\alpha = 0,6$, $\beta = 0,4$, no intervalo de frequência 1 Hz até 10^6 Hz. É observado uma queda de exponencial para altos valores de t .

No geral, $\Phi(t)$ pode ser escrita a partir da função de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), que tem a forma [112]:

$$\Phi^{KWW}(\tau) = \Phi_o^{KWW} e^{\left(-\frac{\tau}{\tau^{KWW}}\right)^\gamma}, \quad (3.51)$$

a $\Phi^{KWW}(\tau)$ é conhecida como uma exponencial esticada ou deformada expoente, Φ_o^{KWW} é um pré-fato, γ ($0 < \gamma \leq 1$) é conhecido como expoente de Kohlrausch que caracteriza

a deformação ou alongamento e τ^{KWW} é o tempo de relaxação [112, 113]. Com base em pesquisas recentes [114], foi possível associar a origem física do relaxamento ao considerar a heterogeneidade espacial e temporal do processo. Constatou-se que a heterogeneidade aumenta à medida que γ diminui. Leon e colaboradores [112] interpretam γ como resultado a correlação de movimento entre os portadores de cargas, que indica o desvio do relaxamento de Debye ideal ($\gamma = 1$). Pequenos valores de γ fornecem o maior desvio em relação ao tipo de relaxamento de Debye, que sugere uma cooperação entre portadores de carga é maior. Atribuímos o valor de γ à medida da heterogeneidade do sólido e o grau de distribuição de tempos de relaxação. Os valores de τ^{KWW} e γ são obtidos por meio de ajuste de curva usando a expressão Eq. 3.51.

Em dielétrico mais desordenado, observa-se um processo de relaxação mais lento devido à heterogeneidade dos portadores de cargas, heterogeneidade nas intensidades dos portadores e as barreiras de energias aleatórias. No contexto de $\Phi^{KWW}(\tau)$, a curva é caracterizada por queda de exponencial mais lenta apresenta valores altos para τ^{KWW} e γ . Por outro lado, para baixos valores de τ^{KWW} e γ implica uma menor heterogeneidade na amostra, caracterizada por relaxação mais rápida. Além disso, γ diminui à medida que a temperatura diminui, tornando a heterogeneidade mais proeminente [114].

O tempo de relaxamento característico, τ_o^{KWW} , no domínio temporal pode ser obtido pela equação de Arrhenius [114, 115] :

3.2.4 Processos de Condução em materiais dielétricos

A condução em dielétricos é resultado das contribuições iônicas e eletrônicas. Com a aplicação de um campo elétrico externo, os íons e elétrons localizados podem induzir a migração de longo e curto alcance desses portadores e por consequência aparece uma condução que pode ser caracterizada pela condutividade [116–118]. A condutividade terá a expressão geral:

$$\sigma_{total} = \sigma_{iônica} + \sigma_{eletrônica}. \quad (3.52)$$

A análise do comportamento da condutividade consiste em compreender o mecanismo de condução presente. A propriedade condutiva possui informações para possíveis aplicações tecnológicas.

Outros mecanismo presentes nos dielétricos como o mecanismo de polaron na qual o elétron é atraído pelos íons positivos e repellido pelos íons negativos em sua vizinhança. No contexto dos dielétricos, o movimento do elétron pode causar distorções na rede cristalina à medida que ele se desloca de sua posição original para uma nova. Dessa forma, a rede cristalina será distorcida. O movimento do elétron, à medida que se afasta de sua posição anterior para uma nova posição, faz com que a rede relaxa para sua configuração original. No entanto, a rede em torno da nova posição do elétron ficará distorcida. Ao passar pelo cristal, o elétron carrega consigo a distorção da rede. O elétron, junto com a distorção da rede, constitui o que

denominamos de quase-partícula, ou polaron [119]. Ou seja, a distorção na rede gera uma polarização que é a origem da nomenclatura *polaron*. Na teoria do campo, a distorção da rede significa excitações de fônons. Nesse contexto, o elétron é visto como fonte dos fônons, isto significa que o polaron é um elétron dentro de uma nuvem de fônons [119]. Se a distorção se estender ao longo da rede, teremos um polaron grande. No entanto, se a distorção for confinada dentro de um sítio da rede, temos polaron pequeno [119].

A condutividade elétrica complexa, $\sigma^*(\omega)$, pode ser obtida a partir dos dados experimentais da permissividade elétrica complexa, $\varepsilon^*(\omega)$. De acordo com a eletrodinâmica a relação entre $\sigma^*(\omega)$ e $\varepsilon^*(\omega)$ é dada por [100]

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_o\varepsilon^*(\omega), \quad (3.53)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega), \quad (3.54)$$

Austin e Mott [120] estudaram o problema do pequeno polaron com algum detalhe, particularmente em conexão com o mecanismo de condução em óxidos semicondutores na presença de desordem [119]. Um polaron localizado pode se mover apenas por processo de hopping com uma probabilidade proporcional ao fator $\exp(-E_a/K_B T)$, onde E_a é a energia de condução do polarons. [119].

Diferentes modelos têm sido desenvolvidos para descrever os processos de transportes de portadores de cargas, relaxação dielétrica e de condutividade. Esses modelos baseiam-se em desordens posicionais, interação, distribuições de barreiras de energias ou correlação entre os portadores de cargas e suas vizinhanças.

3.2.5 Modelos fenomenológicos da condutividade

a) Modelo Universal de Jonscher - (MJ)

A condutividade com dependência da frequência pode ser descrita pela Teoria de Koop, na qual os grãos possuem alta condutividade, enquanto os limites dos grãos têm alta resistência [121]. O aumento da condutividade ac em alta frequência é devido ao aumento de hopping de elétrons, e pela Teoria de Koop, a condução é predominada pelos grãos. Para baixa frequência, os limites dos grãos são os responsáveis pela mobilidades dos elétrons, nessa caso temos a condutividade dc. O comportamento da condutividade em baixa e alta frequência é descrito pela Lei de Potencial de Jonscher:

$$\sigma(\omega) = A(2\pi f)^s + \sigma_{DC}, \quad (3.55)$$

onde A é parâmetro característico, f é a frequência e s é o expoente dependente da temperatura e frequência que indica quais os tipos de mecanismos presentes nos sólidos dielétricos, além do grau de interação entre o portador de carga com sua vizinhança [122]. Ou seja, quanto maior for

o valor do expoente s , maior será a interação entre os portadores de cargas, o que significa que a resistência elétrica aumentará à medida que a frequência aumentar. Por outro lado, quanto menor for o expoente s , menor será a interação entre os portadores de cargas, e a resistência elétrica diminuirá à medida que a frequência aumentar. Quando $s = 0$, temos condução iônica; $s = 1$, dielétrico de Debye ideal; e $0 < s < 1$ caracteriza a condução por hopping de elétrons [121]. Sobre o parâmetro característico, A , representa os efeitos da polarizabilidade. Quanto maior for o valor de A , mais forte será a força de polarizabilidade e maior será a resistência elétrica. Além disso, a força de polarizabilidade também pode afetar a dependência da frequência nos materiais, o que significa que quanto maior a força de polarizabilidade, mais rápido a resistência elétrica aumentará com o aumento da frequência [123].

Além disso, o termo $A(2\pi f)^s$ representa as propriedades de transporte de polarons, elétrons e íons [121]. A energia de ativação associada para cada mecanismo de condução pode ser calculada usando a equação de Arrhenius [124]:

Ajustando os dados experimentais da condutividade com a lei universal de Jonscher, é possível analisar o comportamento do expoente s com a temperatura e identificar os possíveis mecanismos de condução presentes nas hexaferritas [21]. Valores E_a têm sido associados ao mecanismo de pequenos polarons em BaM [120, 125–127].

b) Modelo Jonscher Modificado (MJM)

Para descrever regiões na curva da condutividade que representa a influência da permissividade na condução, usa-se o modelo de Jonscher Modificado [128]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} + \omega \varepsilon_o \varepsilon_i + A\omega^s, \quad (3.56)$$

onde ε_i é a permissividade imaginária.

A dispersão da condutividade pode ser analisada com a seguinte expressão [129]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_s}{1 + \tau^2\omega^2} + \frac{\sigma_\infty \tau^2 \omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} + A\omega^s, \quad (3.57)$$

σ_s apresenta a condutividade em baixas frequências, σ_∞ é uma estimativa da condutividade em altas frequências, $\omega = 2\pi f$ refere-se à frequência angular, τ corresponde ao tempo de relaxamento característico, A é uma constante dependente da temperatura que determina a força da polarizabilidade, e s é o expoente da lei de potência que descreve o grau de interação entre os íons móveis com os ambientes que os cercam [129].

c) Modelo Universal de Almond - West - (MAW)

A condutividade real $\sigma_{r,dc}$ é independente da frequência na região de baixa frequência, mas é dispersivo na alta frequência devido à contribuição dos portadores de cargas localizados na condutividade por mecanismo de salto. O comportamento $\sigma_r(f)$ é caracterizado e ajustado pelo formalismo de condutividade Almond-West [130]:

$$\sigma_r(f) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right], \quad (3.58)$$

onde, σ_{dc} representa a condutividade *DC* independente da frequência, ω_H é a frequência de salto dos portadores de carga que separa a região de corrente contínua (DC) do início do processo de relaxamento da condutividade, e n é o expoente de frequência adimensional dependente da temperatura, que determina o grau de interação entre os portadores de carga móvel com seus ambientes circundantes [130–132]. O comportamento $n(T)$ pode ser usado para identificar mecanismos de condutividade, como salto de barreira correlacionada (HBC), tunelamento mecânico quântico (TMQ), modelo de tunelamento de polaron grande/pequeno (TP) etc [130].

3.2.6 Modelos teóricos de condução e mecanismos de condutividade

Vários modelos teóricos foram propostos para explicar o mecanismo de condução da condutividade AC com o comportamento da temperatura. Esses modelos incluem o modelo Hopping de Barreiras Correlacionadas (HBC), Tunelamento Mecano-quântico (TMQ), Tunelamento de Polarons pequenos não solapados (TPPN), Tunelamento de polarons grandes sobrepostos (TPGS). Cada um desses modelos tenta explicar a relação entre a condução elétrica e o comportamento baseado na temperatura observado em vários materiais [133]. A partir das equações que definem o comportamento da condutividade com a temperatura e a frequências foram determinadas a dependência do expoente s com a temperatura e a frequência.

Os modelos teóricos de condução, como o HBC, TMQ, TPPN e TPGS, em materiais sólidos, são abordagens úteis para a compreensão da mobilidade dos portadores de cargas e sua influência sobre as propriedades elétricas dos materiais sólidos.

a) Hopping de Barreiras Correlacionadas (HBC)

Desenvolvidos por Pike (1972), Lorg (1982) e Elliott (1987), o modelo de HBC combina modelos de energia variável e saltos de intervalo variável. A altura da barreira potencial é correlacionado à separação entre sítios cristalográficos. O movimento do portador de carga acontece por meio de saltos sobre uma barreira de Coulomb, e o expoente s segue a seguinte dependência com a temperatura e a frequência [133, 134]:

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_B + k_B T \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_o}\right)}, \quad (3.59)$$

onde W_H é a energia de hopping e τ_o é o tempo de relaxamento característico. Para o $W_H \gg K_B T$, a relação pode ser simplificada como [133]:

$$s = 1 - \frac{6K_B T}{W_H}. \quad (3.60)$$

Da equação (3.59) pode-se perceber que conforme a temperatura aumenta o parâmetro s diminui. A energia de ligação dos portadores de carga também decresce, permitindo que eles se movam de lugar a outro com menos energia e $R_{\omega 1}$ é a distância de hopping expressa por [133]:

$$R_{\omega 1} = \frac{e^2}{\pi\epsilon_o\epsilon \left[W_H - k_B T \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_o}\right) \right]}, \quad (3.61)$$

onde e representa a carga do elétron, ϵ é a constante dielétrica, ϵ_o é a permissividade do espaço livre, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, ω é a frequência angular e τ_o é o tempo de relaxamento característico [133].

b) Tunelamento de polarons pequenos não-sobreposto (TPPN)

O Modelo de TPPN esta baseado em que quando um elétron salta de um íon para outro acontece uma redistribuição dos íons da vizinhança, o qual causa a distorção da rede cristalina. Quando estes saltos se executam dentro na mesma célula unitária, o seja a distância percorrida pelo o elétrons é pequena, diz-se que é um polaron pequeno, que pelo geral não esta sobreposto a outro polarons. O expoente s se descreve pela equação (3.62). Quando a temperatura aumenta s incrementa [121, 133, 134]:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_o}\right) - \frac{W_H}{K_B T}} \quad (3.62)$$

e para grandes valores de $W_H/K_B T$, s é dado por [133]:

$$s = 1 + \frac{4K_B T}{W_H}. \quad (3.63)$$

Para o modelo TPPN, $R_{\omega 2}$ é escrito na seguinte forma [133]:

$$R_{\omega 2} = \frac{1}{2\alpha} \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_o}\right) - \frac{W_M}{K_B T} \right], \quad (3.64)$$

onde, α^{-1} é a extensão espacial do polaron e τ_o é o tempo de relaxamento, $R_{\omega 2}$ é a distância de tunelamento. Valores de $R_{\omega 2}$ diminuem à medida que a frequência aumenta, com magnitude

aproximada do espaçamento interatômico [133, 134].

c) Tunelamento de polarons grande sobreposto (TPGS)

No modelo TPGS se considera que a energia do polaron muda com a polarização da rede cristalina deformada. Portanto, o efeito do hopping do elétron traz que a mudança se estenda a várias distâncias interatômicas. Devido a interação de Coulomb de longo alcance, o poço de potencial de um sítio se sobrepõe aos poços de outros sítios. Então, a energia de ativação será reduzida de acordo com a relação [135, 136]:

$$W_H = W_{HO} \left(1 - \frac{r_p}{R}\right), \quad (3.65)$$

onde r_p é o raio do polaron, R é a separação entre os locais e W_{HO} é dado por:

$$W_{HO} = \frac{e^2}{4\epsilon_p r_p}, \quad (3.66)$$

sendo ϵ_p é a constante dielétrica efetiva. É considerando que W_{HO} seja invariante para todos os sítios, enquanto R é uma variável aleatória. O comprimento de salto R_ω é determinado pela equação quadrática [135]:

$$(R'_\omega)^2 + [\beta W_{HO} + \ln(\omega\tau_o)]R'_\omega - \beta W_{HO}r'_p = 0 \quad (3.67)$$

onde $R'_\omega = 2\alpha R_\omega$, $r'_p = 2\alpha r_p$ e $\beta = \frac{1}{K_B T}$. A expressão s para frequência no OLPT é dada por:

$$s = 1 - \frac{8\alpha R_\omega + 6\beta W_{HO} \frac{r_p}{R_\omega}}{\left(2\alpha R_\omega + \beta W_{HO} \frac{r_p}{R_\omega}\right)^2}. \quad (3.68)$$

O comportamento característico de $s(T)$ apresenta uma diminuição para as baixas temperaturas e aumento para nas altas temperaturas na região onde se manifesta este mecanismo, o seja, atinge-se um mínimo numa determinada temperatura [137, 138].

d) Tunelamento mecânico quântico (TMQ)

O modelo TMQ consiste no tunelamento de portadores de carga entre dois estados localizados próximos ao níveis de Fermi [139–141], ou seja, os portadores de cargas atravessam barreiras de potenciais com menor energia em relação a outros mecanismo. A expressão s é:

$$s = 1 - \frac{4}{\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_o}\right)}. \quad (3.69)$$

Nesse modelo o parâmetro $s(T)$ quase não varia com a temperatura [140].

Como se observa, o comportamento do expoente $s(T)$ em função da temperatura pode ser usado para determinar a origem do mecanismo de condução nos diferentes modelos: HBC, TMQ, TPPN e TPGS [142].

- No modelo HBC, os portadores de carga saltam entre dois locais sobre uma barreira que os separa, e o valor do expoente de $s(T)$ diminui com o aumento da temperatura [143,144];
- Para o modelo TPPN, o expoente $s(T)$ aumenta com o aumento da temperatura [145];
- Para o modelo TPGS, $s(T)$ diminui com o aumento da temperatura até um valor mínimo a uma certa temperatura e continua a aumentar com o aumento da temperatura [146];
- Para o modelo TMQ, o expoente $s(T)$ é quase constante em torno do valor de 0,8 e aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura, ou independentemente da temperatura [147].

3.3 Materiais multiferróicos

Os sólidos multiferróicos (MF) apresentam duas ou mais propriedades ferróicas (ferroelasticidade, ferroeletricidade, ferromagnetismo) na mesma fase. Na Fig. 3.11, são mostrados: a) acoplamentos ferroelásticos que exibem deformação espontânea, σ , que pode ser alternada entre estados igualmente estáveis por aplicação de tensão. (b) Ferroelétricos que desenvolvem uma polarização elétrica espontânea, P , que muda sob a aplicação de um campo elétrico. (c) Em ferromagnetos, o alinhamento espontâneo de spins resulta em um momento magnético macroscópico, M . Esta magnetização espontânea pode ser comutada por um campo magnético [148].

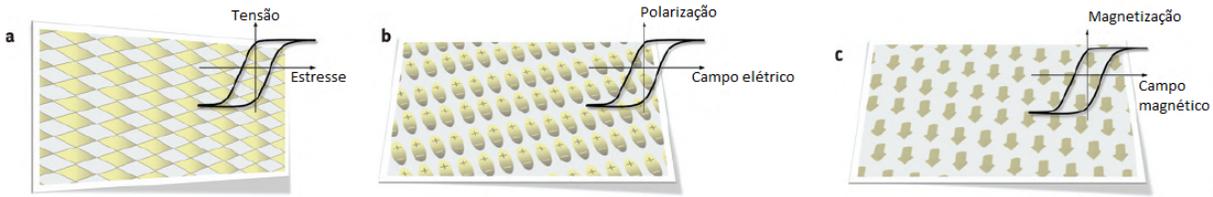


Figura 3.11: Os comportamentos das propriedades ferroicas [148]

Um material magnetoelétrico exibe um acoplamento entre suas propriedades elétricas e magnéticas, sendo considerado um subconjunto dos multiferróicos. O interesse mundial por esse acoplamento é devido ao fato que permite controlar as propriedades elétricas por campo magnético ou vice-versa. O acoplamento linear entre campo elétrico (magnético) e magnetização (polarização elétrica) ocorrem entre grau de liberdade de carga e de spin [148]. A característica fundamental de um estado ferróico é sua resposta histórica ao campo conjugado ($P \longleftrightarrow E$, $M \longleftrightarrow H$). Em um material multiferróico, P e M são acoplados de forma que a ordem magnética, M , pode ser comutada por um campo elétrico e a ordem elétrica, P , por um campo magnético H .

Dentre os mecanismos que dão origem aos multiferróicos com ferroeletridade se tem:

(i) Mecanismo de um par solitário (Fig. 3.12 (a)): é baseia-se na violação da simetria de inversão pelos elétrons de valência, onde dois dos elétrons criam um dipolo local, levando a uma polarização elétrica macroscópica;

(ii) Ferroeletricidade geométrica (Fig. 3.12 (b)): pode causar instabilidades estruturais que levam a distorções polarizações. A ordem magnética pode ser revertida pela inversão da polarização elétrica;

(iii) Ordem de cargas (Fig. 3.12 (c)): portadores de cargas podem localizar e formar uma super-rede não centrossimétrica. Essa ordem de carga dá origem à ferroeletricidade;

(iv) Modelações de spins (Figura 3.12 (d)): pode-se induzir a acentricidade em estruturas centrossimétricas por ordem magnética, resultando numa polarização elétrica espontânea. A ordem magnética dá origem à interação inversa de Dzyaloshinskii-Moryia (DM).

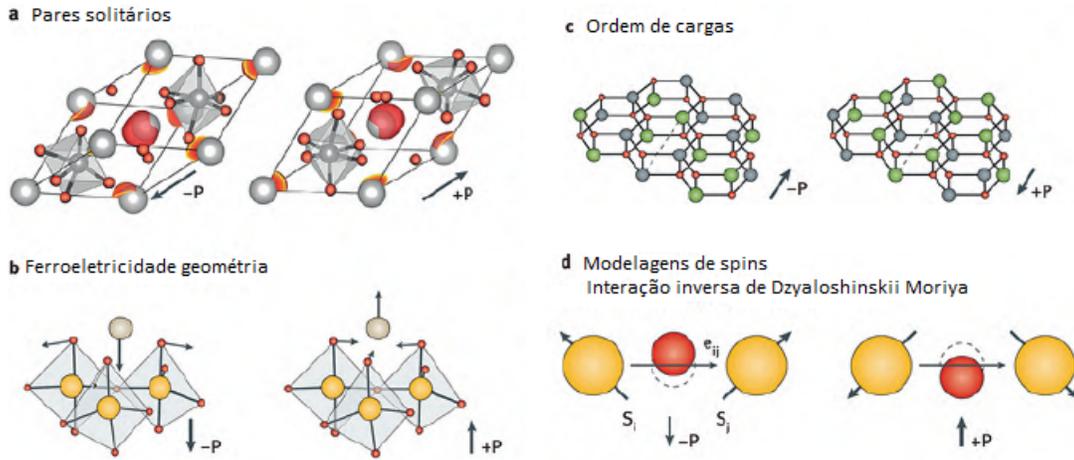


Figura 3.12: Classificação de materiais multiferróicos. (a) Mecanismo de par solitário, (b)ferroeletricidade geométrica, ordem de cargas e (d) modelações de spins [148].

A ferrita do tipo M (Fig. 3.13 (a)) apresentou comportamento ME/MF [10]. O surgimento multiferróico é devido à variação na estrutura de spins ou modelagens de spins. Os spins helicoidais se alinham ao longo do eixo c sem o campo magnético aplicado. Este alinhamento acontece de forma colinear dentro de cada bloco, mas o acoplamento inter bloco não é colinear (Fig. 3.13 (b)). Um estado de spins inclinados em um ângulo ao eixo c , com o campo magnético aplicado, podem existir formando um cone (Fig. 3.13 (c)). No estado transversal, o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo, e os cones também podem ser perpendiculares ao eixo (Fig. 3.13 (d)) [10].

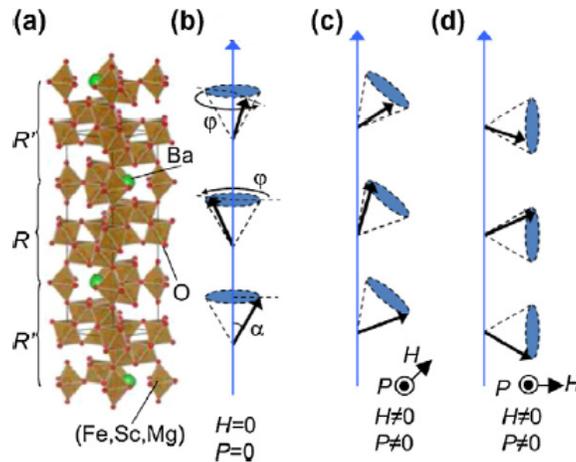


Figura 3.13: (a) Estrutura cristalina tipo M, (b) estrutura de spin não colinear helicoidal alinhada no campo magnético zero (H), e as estruturas (c) inclinadas e (d) de spin não colinear transversal quando H está em 45° e 90° em relação ao eixo c , respectivamente. [10]

3.4 Spintrônica

A spintrônica é a tecnologia que usa o spin dos elétrons para armazenar e processar dados, ou seja, os dispositivos spintrônicos são aqueles que usam spin em vez de carga para processar informações [149]. Esses dispositivos spintrônicos usando materiais de ferrite têm sido usados em uma ampla gama de aplicações, como armazenamento de dados magnéticos, memórias magneticamente recuperáveis, comunicação por micro-ondas e sensores e atuadores para robótica e automação [57, 149–151]. Além disso, as ferritas são usados para construir transistores de spin, válvulas de spin, diodos de spin e amplificadores de spin [149, 150]. Materiais de ferrita são desejáveis para dispositivos spintrônicos devido às suas propriedades magnéticas e custo de produção relativamente baixo [57]. Recentemente, tem havido um interesse crescente no uso de ferrita hexagonal de bário tipo M para dispositivos spintrônicos [150].

As propriedades da ferrita tipo-M usadas para investigar as possíveis aplicações são: histerese, permeabilidade e magneto-impedância. A histerese é a propriedade da ferrita na qual permite que mude sua magnetização quando exposta a um campo magnético variável. A curva de histerese é a curva que representa a relação entre o campo magnético externo e a magnetização resultante no material. A permeabilidade é a propriedade da ferrita que descreve quanto do campo magnético externo está sendo absorvido pelo material. A ferrita tem uma alta permeabilidade, o que leva a absorver mais do campo magnético externo do que outros materiais. Isso o torna a escolha ideal para aplicações de spintrônica [152], pois mais sinais podem ser capturados e usados para transferência e processamento de dados [149].

No contexto da spintrônica, as ferritas são de interesse devido às suas propriedades magnéticas, que podem ser controladas e manipuladas para uso em dispositivos spintrônicos, como memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAMs), por exemplo: a ferrita de bismuto (BiYFeO_3) dopado com ítrio (Y) é uma candidata a aplicação futura de memória resistiva não volátil de acesso aleatório [153].

O livro de Puja Dey e Jitendra Nath Roy, *Spintronics Fundamentals and Applications* [59], fornece uma visão abrangente das possíveis aplicações da spintrônica. Essas aplicações incluem:

- Memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAMs): MRAMs são dispositivos de memória não voláteis que podem armazenar dados mesmo quando não há alimentação. Eles usam tecnologia baseada em rotação para armazenar e recuperar dados, o que os torna mais rápidos e confiáveis do que os dispositivos de memória tradicionais;
- Sensores Magnéticos: Os sensores magnéticos são usados para detectar mudanças nos campos magnéticos. Eles podem ser usados para aplicações como navegação, automação industrial e diagnósticos médicos;
- Válvulas de rotação: As válvulas de spin são usadas para controlar o fluxo de spins de

elétrons em materiais especiais, que podem ser usados para aplicações como armazenamento de dados e computação quântica;

- Armazenamento de dados: Os dispositivos spintrônicos podem ser usados para armazenar dados de maneira mais eficiente e confiável;
- Diagnósticos médicos: Os sensores spintrônicos podem ser usados para detectar alterações nos campos magnéticos e podem ser usados para monitorar sinais vitais, como frequência cardíaca e pressão arterial;
- Colheita de energia: Dispositivos spintrônicos podem ser usados para coletar energia do ambiente, que pode ser usada para alimentar pequenos dispositivos;
- Robótica: Dispositivos spintrônicos podem ser usados em sistemas robóticos para capacitá-los a sentir e responder ao seu ambiente;
- Computação quântica: A spintrônica pode ser usada para habilitar a computação quântica, que tem o potencial de revolucionar o poder da computação;

3.5 Propriedades físicas da hexaferrita tipo- M

3.5.1 Propriedades estruturais

A hexaferrita de bário do tipo M (BaM) geralmente é caracterizada por uma estrutura com simetria hexagonal centrossimétrica do grupo espacial $P6_3/mmc$. A célula unitária da BaM possui 64 íons, Fig 3.14(a). Os cátions de ferro são distribuídos em cinco sítios intersticiais: um sítio trigonal bipiramidal, denominado ($2b$), três sítios octaédricos ($12k$, $2a$, $4f1$) e um sítio tetraédrico ($4f2$) de acordo com a notação das posições de Wyckoff, Fig 3.14(b). A fórmula química da hexaferrita é dada por $AFe_{12}O_{19}$, onde A é um íon divalente como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} entre outros. A estrutura hexagonal cristalina pode ser vista através de 4 blocos denotados como S , S^* , R e R^* , onde $*$ indica que a subunidade correspondente ao giro de 180° em torno do eixo hexagonal, c [61, 154]. Os blocos S (Fe_6O_8) e S^* são estruturas de espinélios com duas camadas de O^{2-} e seis íons de Fe^{3+} , sendo que quatro deles estão nos sítios octaédricos com spins paralelos, dois íons Fe^{3+} estão nos sítios tetraédricos e os spins são antiparalelos em relação aos sítios octaédricos [1, 2].

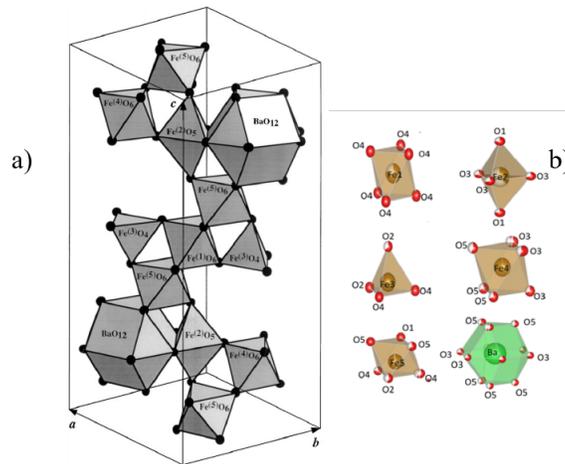


Figura 3.14: Sítios cristalográficos presentes na hexaferrita de tipo M pura (a). Os cátions de ferro distribuídos nos sítios octaedros, tetraedros e bipiramidais (b) [155].

Os blocos R (AFe_6O_{11}) e R^* possuem três camadas de O com um dos O^{2-} substituído por íon A. O Bloco R consiste em seis íons de Fe^{3+} , sendo que quatro estão nos sítios octaédricos, três com spins cima (up) e um com spin baixo (down). Um dos Fe^{3+} está ligado com cinco íons de O^{2-} e tem polarização de spin up. Os cátions Fe^{3+} em $2a$ formam um octaédrico com distâncias iguais Fe–O, mas Fe^{3+} em $4f2$ e $12k$ possui diferentes distâncias interatômicas Fe–O (aproximadamente 1,85 a 2,37 Å respectivamente) [2]. Os Fe^{3+} formam um tetraédrico com cinco íons de O^{2-} , porém os Fe^{3+} nos sítios $2b$ estão ligados com íons de O^{2-} , e a distância Fe–Fe na estrutura é aproximadamente 2,7 Å. No bloco R , com relação ao spin, um íon Fe^{3+} na camada $2b$ está com estado de spin up, dois íons octaédricos com spin down. No bloco S,

setes íons octaédricos tem spin up e dois íons tetraédricos spin down. Cada íon Fe^{3+} contribui com $5,0 \mu_B$ para o momento magnético no zero absoluto. Como existem oito íons de Fe^{3+} com spin up e quatro íons Fe^{3+} com spin down, a magnetização por unidade molecular é $20,0 \mu_B$ [156]. Sabendo-se que a célula unitária é composta por duas moléculas unitárias, temos que a magnetização da célula unitária é $40,0 \mu_B$ [156].

3.5.2 Propriedades magnéticas de hexaferritas tipo-M

As ferritas hexagonais têm uma anisotropia magnetocristalina com magnetização induzida com orientação preferencial dentro da estrutura cristalina e são magneticamente duras com coercividade de $160,0 - 255,0 \text{ kA/m}$. A resistividade apresenta ordem de $10^8 \text{ } \Omega/\text{cm}$ [2, 157] e a densidade máxima de $5,295 \text{ g/cm}^3$ [2]. Além disso, absorvem energia de micro-ondas devido à alta permeabilidade e alta magnetização de saturação planar anisotrópico em altas frequências [158, 159]. A alta coercividade da (Ba–Sr)M é fundamental para seu uso com fins industriais e científicos, além de possuir uma relativa baixa saturação magnética, o que permite a fabricação de ímãs de pouca espessura sem que ocorra auto-desmagnetização. A curva de magnetização é praticamente linear e se aproxima ou coincide com a curva de permeabilidade reversível [48, 160–164].

As ferritas são classificadas em dois grupos considerando de seu grau de coercividade, seu comportamento magnético, e sua estrutura cristalina. Segundo seu grau de coercividade, se classificam em: ferritas moles e ferritas duras. Ferritas moles são fáceis de magnetizar e desmagnetizar. Caracterizam-se por ter uma baixa coercividade (o que significa que a magnetização do material pode ser facilmente revertida sem a necessidade de um gasto excessivo de energia, em outras palavras, aplicando um campo magnético fraco). Entretanto, as ferritas duras possuem uma alta coercividade, o que significa que depois de serem submetidas a um campo magnético, sua magnetização tem uma remanência prolongada e uma alta permeabilidade magnética. Por esta razão, são utilizadas geralmente como ímãs permanentes, meios magnéticos de gravação, dispositivos magnéticos, sensores de umidade, sensores de gás, catálises, produção fotocatalítica de hidrogênio e pigmentos [165, 166].

A substituição de Fe^{3+} e Ba^{3+} é um efetivo método para variar as propriedades magnéticas e elétricas da hexaferrita de bário [167]. Muitos trabalhos têm sido feitos modificando essas propriedades baseadas na substituição de Fe^{3+} com outros cátions ou combinações como: Cr^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Zr^{4+} entre outros [36, 164, 168]. A ferrita BaM tem sido substituída pelo íon de La^{3+} nos sítios de Fe^{3+} com fórmula $\text{BaLa}_{12}\text{O}_{19}$ [169]. Também tem sido adicionada com uma igual quantidade de íon divalente resultando no composto $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{Zn}$ ou Mg) [2]. Esta dopagem aumenta tanto a magnetização de saturação (M_s) quanto a coercividade (H_c) comparado-se com a ferrita não dopada.

3.5.3 Propriedades elétricas de hexaferritas tipo-M

As hexaferritas são materiais dielétricos ou isolantes, que quando dopados com íons de valências diferentes, podem adquirir propriedades semicondutoras. A causa da aparição de uma condutividade são os defeitos pontuais da rede cristalina, que surgem para compensar a carga dos portadores e deixar a rede eletricamente neutra.

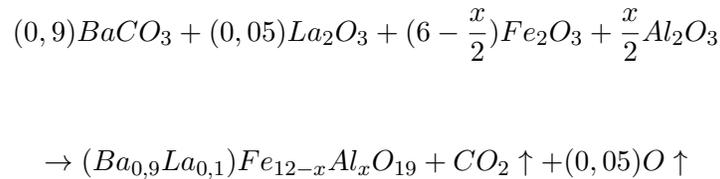
A polarização dielétrica nas ferritas tem como principal contribuição os elétrons devido a alta mobilidade de troca eletrônica, que ocorre entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , e equivale à reorientação dos dipolos [110]. A condução no caso da hexaferrita do tipo M acontece pelo mecanismo de saltos (hopping) de elétrons entre os íons de Fe^{3+} e Fe^{2+} , fundamentalmente, nos sítios octaédricos [170]. Esse mecanismo tem a origem nas vacâncias de oxigênio que surgem no próprio processo de sinterização e quando as hexaferritas são dopadas com íons de valências diferentes aos íons que ocupam normalmente estes sítios. Este mecanismo pode ser ativado termicamente e induzido com um campo elétrico. Neste mecanismo, quando a frequência do hopping é igual à frequência do campo aplicado, obtém-se um máximo nas curvas de impedância e módulo elétrico. A frequência que corresponde ao valor máximo é denominada de *frequência de hopping*.

A variação da condutividade pode ser explicada pela Teoria fenomenológica de Koops para estruturas não homogênea, de modo que a ferrita pode ser considerada como uma estrutura dielétrica composta por grãos e limites de grãos. O aumento da condutividade com a temperatura é devido aos hopping de elétrons ativado termicamente, esse comportamento segue a Lei de Arrhenius [171]. Onde a energia de ativação é atribuída à troca, transporte ou transferência de elétrons entre os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} [171]. Outro mecanismo de condução está relacionado com a mobilidade de polarons, que têm origem na distorção dos sítios cristalográficos produzidos pela introdução de íons com diferentes raios iônicos nestes sítios [172]. Na hexaferrita, o surgimento de polaron está associado à diferença de raio entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , o que leva à distorção local da rede [173]. Gupta e colaboradores [21] relataram a condução por pequenos e grandes polarons em hexaferrita do tipo M. No caso da condutividade por migração de íons, ela aparece normalmente em intervalos de temperaturas altas, muito superiores à temperatura ambiente [174]. A condutividade iônica também é ativada termicamente e induzida com um campo elétrico externo.

4 Técnicas e Procedimentos experimentais

4.1 Preparação das amostras

O composto de hexaferrita de bário dopado com íons de La^{3+} e Al^{3+} foi preparado pelo método de reação em estado sólido. Os reagentes de partidas usados foram BaCO_3 , Fe_2O_3 , La_2O_3 e Al_2O_3 , todos com pureza química superior a 99,0 %. Os pós foram misturados a partir de sua razão estequiométrica segundo a seguinte fórmula química: $(\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1})\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ com composição do íon Al de $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$. O valor de conteúdo de La^{3+} foi selecionado usando o critério do limite de solubilidade deste cátion na estrutura BaM [70, 72]. A moagem dos pós de partida foram realizados com um moinho de bolas em um meio úmido de etanol durante 8 h. As amostras em forma de pó foi calcinadas em um forno a 1000°C e tempo de 8 h, com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Os pós calcinados foram moídos em meio úmido de etanol durante 4 h e secados durante 24 h. A síntese foi realizada através da seguinte equação:



Posteriormente os pós foram peneirados a 80 mesh e se adicionou uma gota por grama de álcool polivinílico (PVA) como meio aglutinante, preparado em uma solução de 10 %. Após, foram prensados em uma matriz cilíndrica de 12 mm de diâmetro com espessura entre 1 e 2 mm a uma pressão de $2,6 \text{ t}/\text{cm}^2$. Finalmente, as pastilhas obtidas foram colocadas em um forno e sinterizadas a $1200,0^\circ\text{C}$ durante 45 min com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O esquema do roteiro seguido na preparação das amostra (síntese e sinterização) é mostrado na Fig. 4.1.

As amostras foram denominadas com a seguinte nomenclatura: BaML00 ou BaML para a amostra $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. BaMLA01, BaMLA03, BaMLA05, BaMLA07, BaMLA10 e BaMLA13, estas últimas respondem à fórmula química $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ com $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$, respectivamente.



Figura 4.1: Esquema da rota de síntese usando o método cerâmico convencional. Fonte: Autor.

4.2 Técnicas de caracterizações

4.2.1 Difração de raios X

A caracterização estrutural das amostras cerâmicas foi realizada por meio da difração de raios X obtidos em um difratômetro do tipo Bruker D8 Advance, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, (UFPE). Os parâmetros instrumentais utilizados para a caracterização estrutural foram: comprimento de onda incidente $Cu(\lambda(\kappa_{\alpha L})) = 1,5418 \text{ \AA}$; intensidade da fonte $V=30,0 \text{ kV}$; $I=30,0 \text{ mA}$, ponto a ponto com passo de $0,02^\circ$ e aberturas de entrada e saída de $0,52 \text{ mm}$ e $0,44 \text{ mm}$, respectivamente. Para a determinação das fases presentes e suas composições, assim como os parâmetros estruturais de cada amostra, foi utilizado o método de refinamento de Rietveld através do software FullProf Suite [175].

4.2.2 Método de refinamento Rietveld

Método de refinamento de Rietveld (MRR), desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld, consiste ajustar o padrão teórico teóricos aos picos do difratograma experimental, usando o método dos mínimos quadrados (MMQ) para minimizar a diferença entre o padrão experimental e padrão teórico. Os parâmetros inicialmente informados são refinados de forma iterativa de modo que o processo converge, resultando no ajuste de curva teórica [176, 177]. O MRR é feito com os dados do padrão de difração ou padrão de pó, que é definido como um conjunto de N intensidades medidas consecutivamente $Y_{\text{obs},i}$, onde o índice de execução $i \in [1, \dots, N]$ representa a posição medida $X_{\text{obs},i}$ com ângulo de difração 2θ e energia $E(\text{KeV})$

[177].

A difração de uma amostra raios X, reduz a rede recíproca tridimensional a um diagrama unidimensional, e por consequência surgem picos sobrepostos. As sobreposições de picos às vezes são acidentais devido à falta de resolução, ou sistemática quando há grandes células envolvidas, estruturas de baixa simetria ou altos ângulos de difração [177, 178].

Para contornar o problema de sobreposição, Hugo Rietveld criou um programa que modela todo o padrão de pó com um conjunto de parâmetros ser definidos minimizando a diferença entre o padrão de pó calculado e medido [177]. A característica do MRR é a possibilidade de separar os principais constituintes de um padrão de pó (fundo, rede, estrutura cristalina e microestrutura), permitindo que diferentes aspectos das propriedades de um material sejam investigadas separadamente [177]. Nos primeiros códigos Rietveld, as formas dos picos em um padrão de pó foram ajustadas com funções analíticas como funções gaussianas, lorentzianas ou pseudo-Voigt, e a dependência 2θ das larguras dos picos foi descrita usando funções empíricas simples. Com o aumento do poder computacional, desenvolve-se abordagens mais sofisticadas nas quais as contribuições para a forma do pico do instrumento e da amostra são tratadas separadamente, dando acesso a detalhes requintados sobre a microestrutura de um material [177]. A ideia central do MRR consiste em que todo o conteúdo de informação de um padrão de pó disponível em dados de intensidades seja equipado com um modelo cujos parâmetros são refinados usando o procedimento de mínimo quadrados para otimizar o ajuste [177]. De acordo com MMQ, a soma ao quadrado de N intensidades observadas ($Y_{obs,i}$) e calculadas ($Y_{calc,i}$) em etapas é submetidas à minimização [177].

$$S_y = \sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2, \quad (4.1)$$

onde peso w_i é derivado da variância de $Y_{obs,i}$:

$$w_i = \frac{1}{Y_{obs}} = \frac{1}{\sigma^2(Y_{obs,i})}. \quad (4.2)$$

A intensidade calculada, $Y_{calc,i}$, é expressa por combinações de funções analíticas:

$$Y_{calc,i} = \sum_p \left[Sp \sum_{\vec{s}(p)} (|F_{calc,\vec{s},p,i}|^2 \Phi_{\vec{s},p,i} Corr_{\vec{s},p,i}) \right] + Bkg_i \quad (4.3)$$

onde a soma externa percorre todas as fases cristalinas p com picos de Bragg no padrão de pó, enquanto a soma interna percorre todas as reflexões de Bragg de uma fase p que contribuem para a posição i no padrão de pó. Um fator de escala Sp que é proporcional à fração em peso da fase p , é aplicado às intensidades de reflexão de cada fase. $Corr_{\vec{s},p,i}$ representa o produto de vários fatores de correção que precisam ser aplicados às intensidades de reflexão $|F_{calc,\vec{s},p,i}|^2$ que podem depender da geometria de difração e/ou índices de reflexão individuais. O valor da função de perfil $\Phi_{\vec{s},p,i}$ é dado para o ponto de perfil i em relação à posição da reflexão de Bragg

\bar{s} . O fundo observado proveniente de espalhamento difuso térmico, espalhamento incoerente, espalhamento inelástico, ambiente de amostra e assim por diante na posição i no padrão de pó é denotado como Bkg_i [177]. Mais detalhes sobre MRR pode ser encontrada na dissertação Estudo das propriedades estrutural e magnética do sistema cerâmico $Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12-y}Al_yO_{19}$ de Philippe da Silva Soares [155].

Figuras de méritos

No procedimento do refinamento de Rietveld, ajustam-se os parâmetros até o residual, representado pela Eq 4.1, seja mínimo, de modo a obter o melhor ajuste. As figuras de méritos, fatores de confiabilidade ou indicadores estatísticos numéricos são medidas estatísticas que normalmente usadas para analisar a qualidade de refinamento de Rietveld, cada um deles estabelece os resíduos ou desvios entre os pontos experimentais e os pontos calculados.

O fator residual do perfil, R_p , que é a diferença entre o perfil observado e o calculado, essa soma de todas as diferenças em relação à soma de todos dos valores observados [177]:

$$R_p = \frac{\sum_i^n |Y_i^{obs} - Y_i^{cal}|}{\sum_i^n Y_i^{obs}} \cdot 100\%. \quad (4.4)$$

No entanto, a Eq 4.4 tende enfatizar em excesso os fortes reflexos e não leva em contas as incertezas experimentais. Esses problemas são resolvidos aplicando um esquema de ponderação, onde cada ponto de dados recebe um peso w_i , e a expressão é conhecida como resíduo ponderado do perfil, R_{wp} [177]:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100\%, \quad (4.5)$$

a Eq 4.5 apresenta no denominador a função de minimização e é normalizada pelas intensidades observadas. A figura de mérito, R_{wp} , avalia a qualidade do refinamento calculando a diferença percentual da intensidade calculada e observada em cada ponto [177]. Quando R_{wp} está diminuindo indica que o refinamento está sendo bem sucedido. Quando não há mais variação, significa que o mínimo já foi atingido. O aumento de R_{wp} , significa que parâmetros estão divergindo o valor real, logo o refinamento é interrompido pelo usuário para uma análise mais detalhadas.

Idealmente, o R_{wp} final deve se aproximar do valor R estatisticamente esperado [179], ou seja, para um modelo ideal, o melhor valor possível para R_{wp} é denominado de resíduo do perfil esperado, R_{exp} , e reflete tanto a qualidade dos dados quanto o refinamento [177]:

$$R_{exp} = \left[\frac{n - p}{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100\%, \quad (4.6)$$

a expressão Eq 4.6 é determinada principalmente por estatísticas de contagem, fornece uma medida do melhor ajuste possível [177].

Para acessar a qualidade de modelo de estrutura refinada, é calculado o residual ou fator de Bragg, R_B , que é descrito em função das intensidades integradas dos picos [180]. E como a intensidade integrada é relacionada com estrutura cristalina (posições e deslocamentos atômicos), esse indicador é usado também para avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina [180]:

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^m |I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_{j=1}^m I_j^{obs}} \cdot 100\%. \quad (4.7)$$

A razão χ entre o valor R_{wp} do perfil ponderado e o valor R_p esperado (também chamado de qualidade de ajuste ou qui-quadrado [181]) é uma boa medida da qualidade do refinamento de Rietveld [177]:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n - p} = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2, \quad (4.8)$$

um χ entre 1 e 1,5 é considerado bom [177].

Em Eq 4.4, 4.5, 4.6 e 4.8, as seguintes notações foram usadas:

- n é o número de pontos medidos no padrão de difração de pó;
- Y_i^{obs} , é a intensidade observada do ponto de dados i ;
- Y_i^{calc} , é a intensidade calculada do ponto de dados i ;
- w_i é o peso do i ésimo ponto de dados;
- p é o número de parâmetros refinados;
- m é o número de reflexões de Bragg independentes;
- I_j^{obs} é a intensidade observada do pico de Bragg;
- I_j^{calc} é a intensidade calculada do pico de Bragg.

O software usado para refinamento de Rietveld nesse trabalho é o FullProf Suite [182].

4.2.3 Espectroscopia Raman

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

largura à média altura (FWHM) de 0,1 nm e potência de 8,0 mW. Os espectros Raman foram comparados às regras de seleção e associados às bandas encontradas por Kreisel e outros autores [183]. Todas as bandas identificadas foram ajustadas através de picos Lorentzianos.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de microscopia que utiliza um feixe de elétrons focado para varrer a superfície de uma amostra. A interação dos elétrons com a superfície gera diversos sinais que podem ser utilizados para obter informações sobre a morfologia [184]. A análise morfológica MEV pode ser empregada para capturar imagens de alta resolução da superfície da ferrita, permitindo a revelação a topografia da superfície do material hexaferrita, incluindo seu tamanho de grão, forma e distribuição [185, 186]. MEV é utilizada para estudar a microestrutura da ferrita, como a distribuição de fases e grãos, e a presença de defeitos.

A Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), é uma técnica analítica que utiliza raios X para identificar e quantificar os elementos presentes em uma amostra [187, 188]. A EDS permitindo a análise elementar específicas da amostra de ferrita [186, 189, 190].

As imagens e os mapas EDS do sistema cerâmico sob estudo foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura 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. Os parâmetros de medição usados, tais como; Magnificação, voltagem de aceleração dos elétrons, etc são mostrados em cada imagem.

4.2.5 Magnetometria da amostra vibrante

Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV), desenvolvido por Simon Foner, é um instrumento de medição de propriedades magnéticas que permite caracterizar a amostra no espectro magnético em função do campo magnético, especialmente as curvas de magnetização [191]. A técnica consiste em detectar a força eletromotriz em bobinas (pick-up) por meio do fluxo magnético do movimento da amostra. A Fig 4.2 mostra o esquema do sistema e segue a configuração do VSM clássico [191].

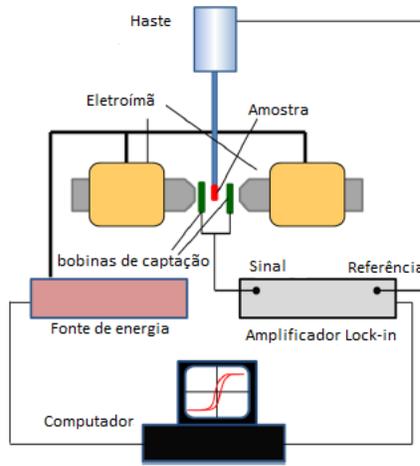


Figura 4.2: Esquema e foto do VSM projetado [191], figura modificada.

As bobinas de captação são projetadas para aumentar a sensibilidade independente da geometria e são planas, permitindo assim reduzir a distância entre os polos do eletroímã e, conseqüentemente, obter campos magnéticos maiores no espaço da amostra [191]. O eletroímã é colocado para criar um campo magnético horizontal no espaço da amostra. Uma seção de vibração está conectada a uma haste que segura a amostra na sua extremidade inferior. As bobinas são colocadas entre os polos do eletroímã e a amostra. O sinal detectado nas bobinas é transmitido por meio de um cabo coaxial para o amplificador lock-in sintonizado na frequência da vibração da amostra. O sistema é controlado por computador que permite variar o campo elétrico magnético gerado pelo eletroímã e medir o sinal induzido nas bobinas de captação. Assim, as curvas de magnetização são registradas [191].

As medidas magnéticas das amostras foram obtidas utilizando-se um MAV do tipo Microsense Model EV7 do Departamento de Física da UFPE; utilizando-se uma configuração perpendicular ao campo magnético com a superfície das cerâmicas e sensibilidade de 10^6 emu. As medidas foram realizadas com as amostras colocadas em um porta-amostras preso a uma haste de 1,0 m de comprimento e frequência de vibração de $75,0$ Hz. A amostra fica entre duas bobinas, uma dessas bobinas gera um campo magnético constante para magnetizar a amostra, que por estar vibrando, produz um campo magnético oscilante. Esse campo magnético oscilante gera uma força eletromotriz na bobina de detecção. A amplitude do sinal elétrico é proporcional à magnetização da amostra para cada valor de campo magnético aplicado pela bobina sobre a amostra. O campo magnético externo aplicado foi de ± 18000 Oe. Ao final, um sistema eletrônico faz a integração do sinal para obter a magnetização.

4.2.6 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância complexa (Impedance Spectroscopy - IS) é uma técnica de caracterização elétrica que investiga a dependência entre a impedância da amostra e a

frequência aplicada, fornecendo informações sobre as propriedades elétricas da amostra. Os resultados estão relacionados aos efeitos das polarizações e processos de condutividade das amostras. No caso de materiais heterogêneos pode ser revelada a microestrutura elétrica; grãos, fronteiras de grãos, fases, etc. [116, 192, 193].

A impedância complexa foi medida em um analisador de impedância do tipo Solartron 1260 que pertence ao Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMaT) da UFAM. Nas duas faces das amostras foram colocadas tintura de prata para ter-se a estrutura de um capacitor plano de faces paralelas. A impedância complexa foi medida em função da frequência (1 Hz–1 MHz) com a amplitude do campo elétrico alternado aplicado de 0,5 V/m e temperatura no intervalo de 300 a 428 K.

Espectroscopia dielétrica: Medições de capacitância e ângulo de fase foram medidas em um Metro LCR de alta precisão Agilent 4284A acoplado a um sistema de refrigeração criogênica ARS-4HW/DE-202 e controle de temperatura Lakeshore modelo 3315 na faixa de temperatura de 10 – 300 K e frequência de 20 Hz a 1 MHz. Este equipamento pertence ao Centro de Nanoestrutura do Departamento de Física da Universidade de Porto, Portugal. A partir destas medições foram calculadas as permissividades complexas. Um procedimento computacional em Python foi desenvolvido pelo nosso grupo para calcular o módulo elétrico, a condutividade e impedância. Todos os modelos fenomenológicos e teóricos usados nesta pesquisa também foram incluído neste software.

4.3 Procedimento computacional para análise de propriedades dielétricas e magnéticas

O procedimento computacional para analisar o espectro dielétrico e magnético foi feito em Python. Foi desenvolvido um software, ElecProps (Fig. 4.3), para processar dados das propriedades elétricas e aplicativos de linhas (Fig. 4.4) com o objetivo de gerar gráficos, tabelas e ajustes de curvas.

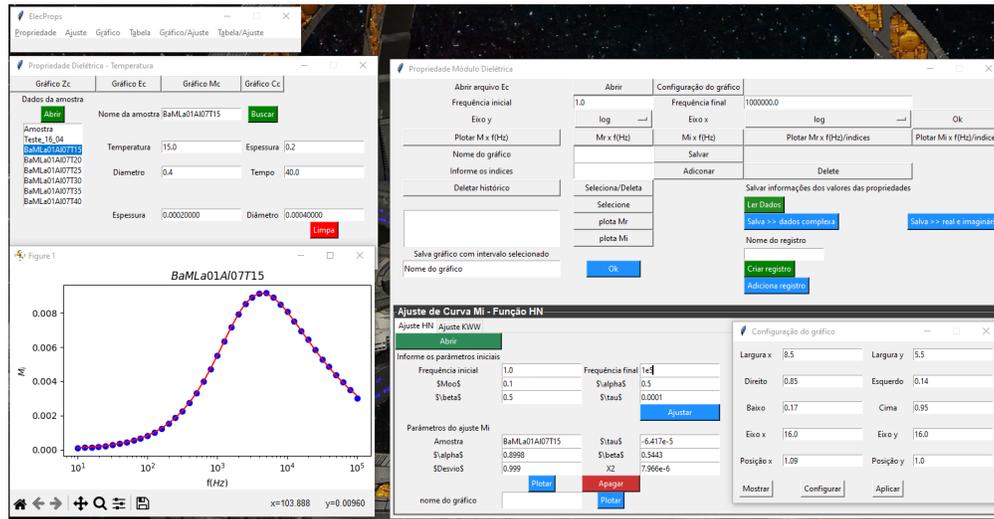


Figura 4.3: Software ElecProps: facilitando o processamento de ajuste de curvas para o módulo elétrico imaginário.

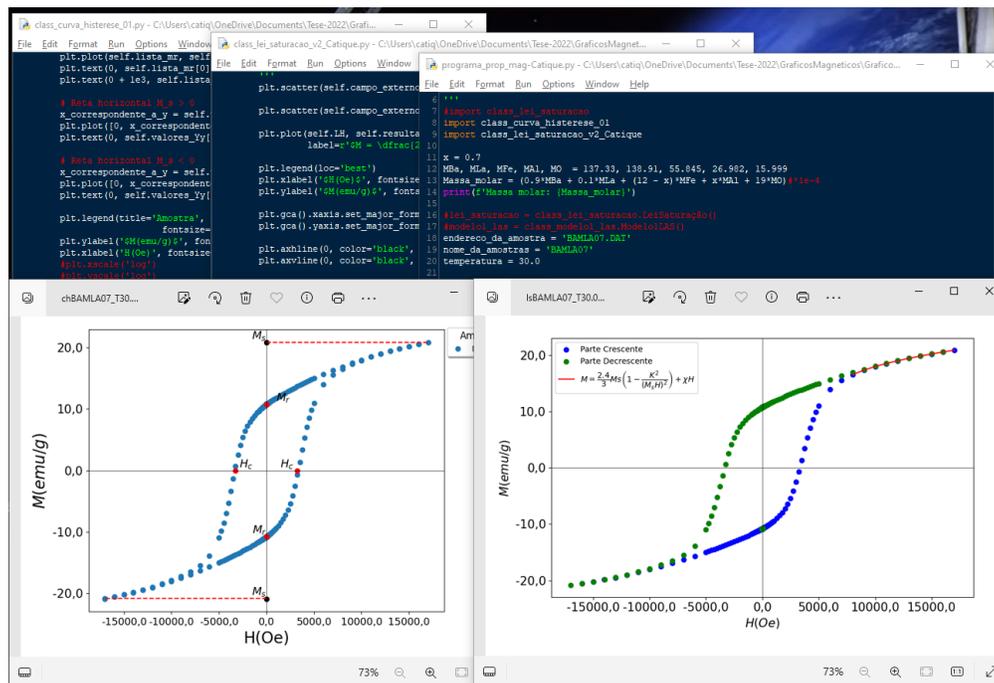


Figura 4.4: Um dos aplicativos para obter os parâmetros magnéticos da curva de histerese e realizar o ajuste com a Lei de Saturação Magnética.

O espectro dielétrico foi analisado seguindo o seguinte procedimento:

- A partir das medições de impedância, realizada no analisador de impedância Analytical Ametek, foram calculados os valores da permissividade, módulo dielétrico, condutividade elétrica e gerados os seus respectivos gráficos para $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ nas dopagens $x = 0,1$ a $1,3$;
- Para as amostras BaMLA00 e BaMLA07, no intervalo de 10 a 300 K, as permissividades complexas foram medidas em um Agilent 4284A, e foram calculados o módulo dielétrico, a condutividade elétrica e gerados os respectivos gráficos.
- Os comportamento do módulo elétrico foram ajustadas com funções de relaxação dielétrica. Obtendo-se os parâmetros de relaxação;
- A partir da equação analítica obtida no domínio do tempo, foram calculadas as funções de relaxação temporal e ajustadas usando a função de Kohlrausch-Williams-Watts. Isso resultou na determinação dos parâmetros de relaxação;
- O comportamento da parte real e imaginária da condutividade elétrica foi ajustado usando as equações apresentadas no trabalho, o que permitiu a obtenção dos parâmetros que caracterizaram os mecanismos de condução.

Os procedimentos computacionais para cálculos de propriedades magnéticas foram desenvolvidos aplicativos de linhas para as amostras $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ nas dopagens $x = 0,1$ a $1,3$:

- As curvas de histerese magnética das amostras foram medidas por meio de um MAV do tipo Microsense Model EV7. Em seguida, as propriedades magnéticas, como Magnetização de saturação, Magnetização remanente, Campo coercitivo, Relação de Quadratura e Número de magnétons de Bohr, foram extraídas utilizando um aplicativo de linhas para obter esses valores das curvas de histerese.
- Posteriormente, os valores de Constante de anisotropia efetiva e Suscetibilidade magnética foram determinados por meio de um ajuste de curva utilizando a Lei de Aproximação de Saturação Magnética. Os valores de Campo de anisotropia magnética foram então calculados com base nos valores obtidos para Constante de anisotropia efetiva.

5 Influência do conteúdo de Al^{3+} sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e elétricas na hexaferrita de bário-lantânio $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Nesse capítulo se apresenta a influência que o íon Al^{3+} e seu conteúdo causaram sobre as principais propriedades físicas consideradas neste trabalho; as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e elétricas, quando este íon é substituído na hexaferrita $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ que denotamos como BaML01 no sítios do íon Fe^{3+} com composição desde 0,1 até 1,3.

5.1 Análise estrutural

A Fig. 5.1 mostra a análise realizado com o método de refinamento Rietveld sobre os difratogramas de raios-X do sistema cerâmico, onde BaMLAx representa a composição $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, com x variando de 0,1 a 1,3. Essa análise foi executado utilizando como modelo o arquivo CIF com código ICSD-64166 [194] com grupo espacial não-centrossimétrico $P6_3mc$ (*space group* SG-186) e o software Fullprof-Suite [195]. Este grupo espacial foi selecionado porque de acordo com Trukhanov e colaboradores [60], a hexaferrita pura (BaM) e a hexaferrita dopada com vários cátions, onde se destaca o cátion Al^{3+} , apresentam um comportamento multiferróico. Portanto, o grupo espacial centrossimétrico $P6_3/mmc$ (*space group* SG-194), usado geralmente no refinamento da hexaferrita BaM, não é adequado, devido a que um material ferroelétrico não possui centro de inversão.

A avaliação qualitativa de fases indicou que todas as cerâmicas exibem uma fase isoestrutural com a estrutura hexagonal da magneto-plumbita. Além disso, foi observada em proporção minoritária uma fase hexagonal secundária ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), conhecida como hematita. Esta fase foi refinada com o arquivo CIF de código ICSD-15840 [196] e o grupo espacial R-3c (N^o167). A presença de impurezas de hematita está associada à dissolução de $\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ na hexaferrita do tipo M [67]. As cerâmicas de hexaferrita pura (BaM) e $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ representado por BaML00, tomada como referência nesse trabalho, também mostraram a presença de picos da fase hematita [74]. A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária (V), a razão c/a, e a fração de peso em % das fases hexaferrita e hematita para o sistema cerâmico BaMLAx e a BaM.

Valores constantes dos parâmetros a e c foram observados para as composições desde x = 0,1 a x = 0,5, seguido por uma diminuição em x = 0,7 e um ligeiro aumento para composições com x > 0,7 de conteúdo do íon Al^{3+} . Os parâmetros de rede a e c para o sistema BaMLAx ($0,1 \leq x \leq 1,3$) são inferiores aos das cerâmicas BaM e BaMLA00, conforme listado na Tabela 5.1, todos refinados com o grupo espacial $P6_3mc$. As figuras de méritos, que mostram a

estatística do refinamento, também apresentadas na Tabela 5.1, atestaram uma boa qualidade deste refinamento para todas as cerâmicas.

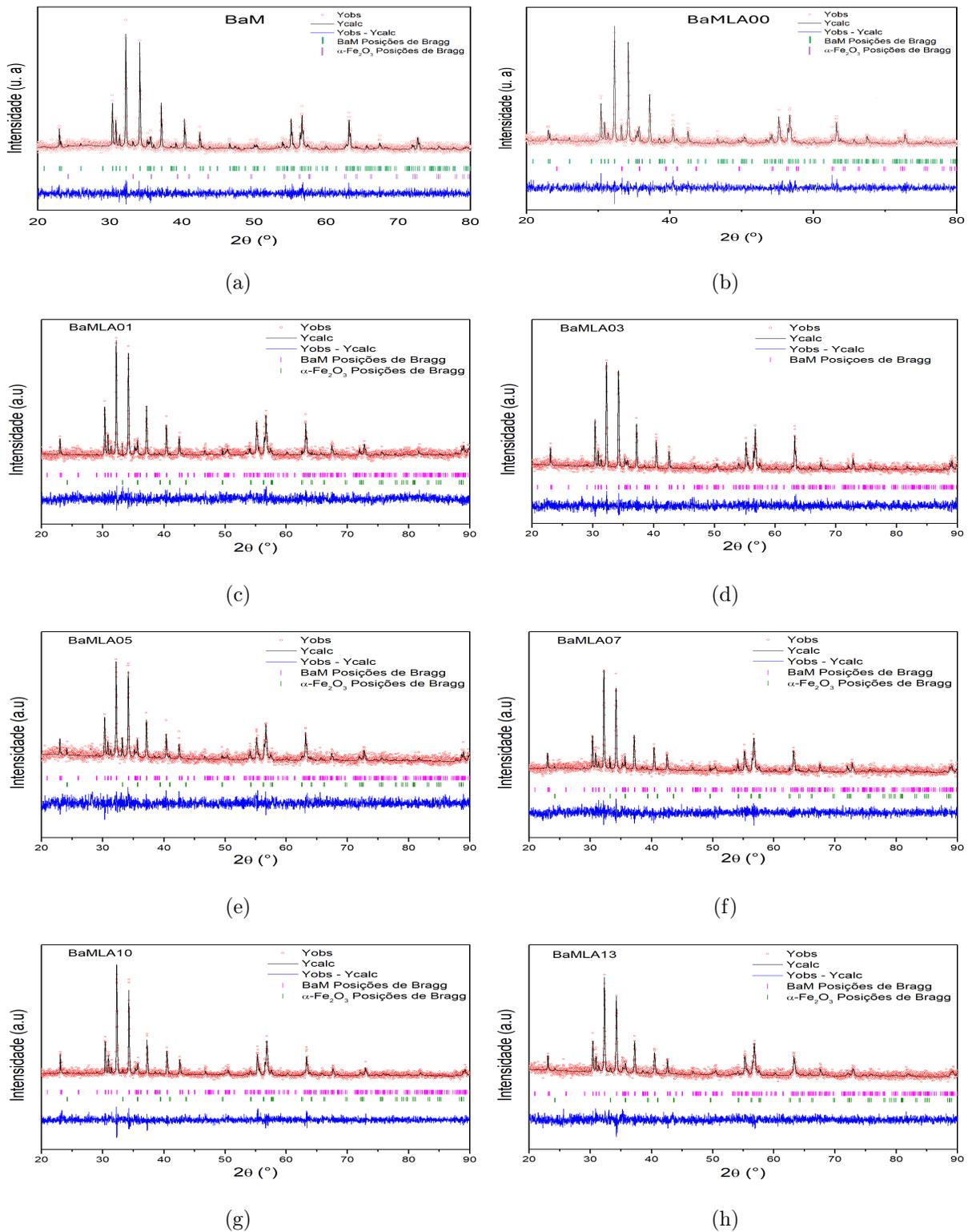


Figura 5.1: Refinamento dos padrões de difração de raios X da cerâmica BaMLAx: (a) $x = 0,1$ (b) $x = 0,3$; (c) $x = 0,5$; (d) $x = 0,7$; (e) $x = 1,0$, (f) $x = 1,3$, BaM que corresponde à hexaferrita pura e BaML00 que corresponde à hexaferrita de bário lantânio $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{12}O_{19}$.

Na Fig. 5.1, os pontos vermelhos representam os padrões de raios-X experimentais, e as linhas pretas mostram o difratograma do modelo. A curva azul mostra as diferenças entre experimental e o modelo. As barras verticais com cores magenta e verde mostram as posições de Bragg calculadas dos picos de difração da hexaferrita e a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), respectivamente.

Tabela 5.1: Parâmetros estruturais (a , c e V), concentração das fases presentes (BaM e Fe_2O_3) e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld (R_{wp} , R_e e χ^2) para o sistema cerâmico BaMLAx com $0,0 \leq x \leq 1,3$ usando o software Fullprof Suite [195] no grupo espacial $P6_3mc$.

Parâmetros estruturais e de refina- mento	BaM	BaML00	BaMLA01	BaMLA03	BaML05	BaMLA07	BaMLA10	BaMLA13
a (Å)	5,8822(5)	5,8778(6)	5,8780(6)	5,8768(7)	5,8767(7)	5,8696(8)	5,8714(7)	5,8733(9)
c (Å)	23,170(3)	23,142(2)	23,138(3)	23,136(3)	23,137(3)	23,099(4)	23,107(3)	23,108(4)
c/a (Å)	3,9390	3,9371	3,9363	3,9351	3,9348	3,9356	3,9351	3,9356
V (Å ³)	694,19(1)	692,4(1)	692,3(1)	691,7(1)	692,0(2)	689,2(2)	689,8(1)	690,3(2)
% Fase BaM	98,670(47)	98,770(53)	97,450(42)	96,3(52)	90,9(37)	88,3(45)	92,1(55)	96,5(38)
% Fe_2O_3	1,330(8)	1,230(8)	2,550(6)	3,5(12)	9,1(23)	11,7(22)	7,9(41)	3,7(9)
R_{wp}	24,3	23,9	21,4	25,0	24,7	25,6	24,0	24,0
R_e	23,0	21,7	20,7	20,7	23,7	23,31	22,7	22,4
R_B	2,1	3,7	4,2	5,8	2,9	2,9	2,4	2,5
χ^2	1,11	1,22	1,11	1,12	1,13	1,20	1,12	1,15

O comportamento dos parâmetros da rede com a composição do íon Al^{3+} pode ser explicado da seguinte forma: É conhecido que o íon La^{3+} substitui o íon Ba^{2+} nos sítios 2d e segundo Shannon [197], o raio iônico do íon La^{3+} (1,15 Å) em coordenação dodecaédrica é menor que o raio iônico do íon Ba^{2+} (1,40 Å), portanto, com esta substituição os parâmetros da rede devem diminuir. Isto fica evidente na comparação dos parâmetros da rede das cerâmicas BaM e BaMLA00. Por outro lado, os raios iônicos dos íons Al^{3+} (0,675 Å) no sítio octaédrico e (0,530 Å) no sítio tetraédrico são menores que os raios iônicos do íon Fe^{3+} , 0,785 Å e 0,690 Å na coordenação octaédrica no estado spin up (\uparrow) e down (\downarrow), respectivamente, e na coordenação tetraédrica de 0,63 Å no estado (\uparrow). Os parâmetros da rede constantes no intervalo de composição de 0,1 a 0,5 do íon Al^{3+} , justifica-se porque a diferença dos raios iônicos (Δr) entre La^{3+} e Ba^{2+} é de 0,25 Å e o Δr na ocupação do Al^{3+} nos sítios octaédricos é de 0,11 Å

para spin up e 0,015 Å para spin down. Porém, contribui mais a ocupação nos sítios 2d, a qual se realizou com composição constante. Nessa substituição de Ba^{2+} por La^{3+} aparecem a troca de Fe^{3+} por Fe^{2+} para compensar a carga da rede cristalina. Estes cátions de Fe^{2+} aparecem nos sítios octaédricos e tetraédricos. Quando a concentração do íon Al^{3+} é alta existe uma maior possibilidade de substituição de íon Fe^{2+} por Fe^{2+} . Os íons Fe^{2+} tem raio iônico de 0,920 Å e no estado (\downarrow) o raio é 0,750 Å. O Δr pode ser de até 0,225 nos sítios octaédricos e, portanto, devem diminuir os parâmetros da rede, isto acontece para na cerâmica BaMLA07. Para composições superiores, $x = 1.0$ e 1,3, existe um ligeiro incremento dos parâmetros da rede, este é atribuído a que o íon Al^{3+} em grandes concentrações pode ocupar os sítios octaédricos e os tetraédricos e, por isso, aumenta a possibilidade de substituição de íons Fe^{2+} nos sítios tetraédricos. Os raios iônicos do Fe^{2+} é 0,770 Å no estado (\uparrow) e o $\Delta r = 0,095$ Å nos sítios tetraédricos. Portanto, justifica-se o aumento dos parâmetros da rede com relação à cerâmica BaMLA07.

A análise estrutural também foi realizado com o grupo espacial centrossimétrico $P6_3/mmc$ (O). Na Fig 5.2 se mostra o refinamento de Rietveld para as amostras BMLA01 e BMLA13, como exemplos (Fig. 5.2) e na Tabela 5.2 são exibidos os valores dos parâmetros estruturais e a figura de mérito do refinamento para o sistema cerâmico BaMLAx e cerâmica BaM. Verificou-se que todas as amostras apresentam uma fase isoestrutural com a fase magneto-plumbita. Isto confirma a existência da fase da haxaferrita tipo-M. A análise quantitativa de fases mostrou a aparição da fase minoritária de hematita, $\alpha\text{-(Fe}_2\text{O}_3)$. Na Tabela 5.2 são mostrados os parâmetros estruturais, fração em peso das fases presentes e as figuras de mérito do refinamento para o sistema cerâmico BaMLAx.

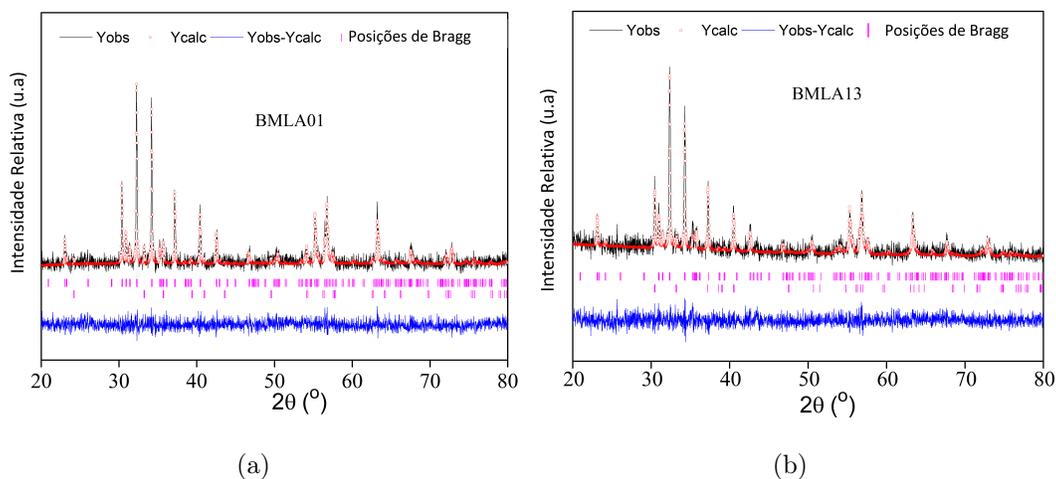


Figura 5.2: Refinamento de Rietveld nas amostras BMLA01 (a) e BMLA13 (b) usando o grupo espacial $P6_3mc$.

Na Tabela 5.2 se observam os parâmetros a , c e V constantes para as composições entre 0,1

e 0,5, uma diminuição para a composição $x = 0,7$ e um incremento para $x > 0,7$ do conteúdo de Al^{3+} . Nota-se, que o comportamento dos parâmetros da rede e o volume da célula unitária são similares quando refinados com os dois grupos espaciais; $P6_3mc$ e $P6_3/mmc$. No entanto, os valores diferem. Isto sugere que as duas fases podem coexistir a temperatura ambiente. Este resultado coincide com o reportado por Trukhanov e colaboradores no estudo estrutural da hexaferrita de bário dopada com o íon Al^{3+} no intervalo de temperatura de 160 a 400 K [60].

Tabela 5.2: Parâmetros estruturais (a , c e V), concentração das fases presentes (BaM e Fe_2O_3) e parâmetros estatísticos do refinamento de Rietveld (R_{wp} , R_e e χ^2) para o sistema cerâmico BaMLAx com $0,0 \leq x \leq 1,3$ usando o software Fullprof Suite [195] no grupo espacial $P6_3/mmc$.

Parâmetros es- truturais e do refinamento	BaMLA00	BaMLA01	BaMLA03	BaML05	BaMLA07	BaMLA10	BaMLA13
a (Å)	5,912(3)	5,8875(6)	5,8871(4)	5,8862(5)	5,8790(6)	5,8822(6)	5,8871(13)
c (Å)	23,194(1)	23,175(3)	23,173(3)	23,167(3)	23,140(2)	23,144(2)	23,169(6)
V (Å ³)	697,12(6)	695,70(13)	695,39(11)	695,15(12)	692,66(13)	693,49(8)	695,92(16)
% Fase BaM	92,8(5)	95,1(4)	96,9(3)	91,8(4)	92,8(3)	94,8(4)	96,9(3)
% Fase Fe_2O_3	7,2(7)	4,9(1)	3,1(2)	8,3(7)	7,2(2)	5,2(2)	3,1(1)
R_{wp}	24,5	24,6	24,5	24,5	24,4	24,8	24,8
R_e	23,6	23,7	23,6	23,6	23,5	23,8	23,8
R_B	4,50	4,50	4,36	4,41	4,38	4,81	4,81
χ^2	1,01	1,05	1,08	1,06	1,01	1,09	1,01

A Fig. 5.3 (a e b) ilustra a variação dos parâmetros de rede a , c , c/a e V em relação à composição do íon Al^{3+} , sendo refinados nos grupos espaciais $P6_3mc$ e $P6_3/mmc$. Observa-se comportamento semelhante dos parâmetros da célula unitária em ambos os grupos espaciais. No entanto, os valores de a e c são maiores para o grupo espacial $P6_3/mmc$. A relação c/a para se formar a estrutura hexaferrita deve ser menor que 3,98. Os valores dessa relação permanecem constantes, próximo a 3,93, para todas as composições refinadas nos grupos espaciais $P6_3mc$ e $P6_3/mmc$. O comportamento do volume da célula unitária também é muito semelhante nos

dois grupos espaciais.

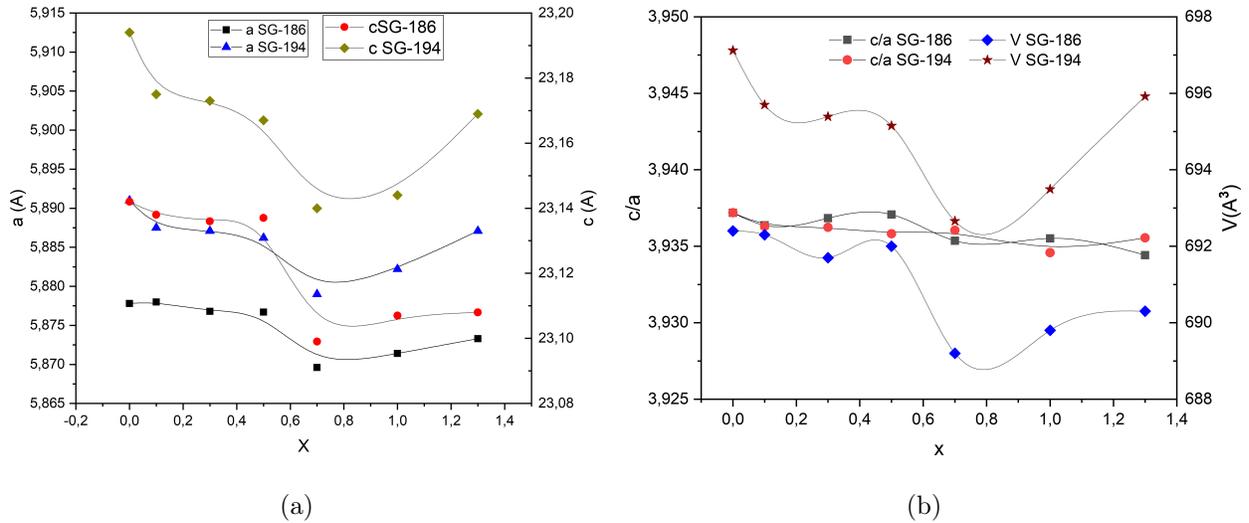


Figura 5.3: Parâmetros de rede (a, c e c/a) e volume da célula unitária (V) da hexaferrita BaMLax com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.

Conforme destacado por Turchenkov e colaboradores [194, 198, 199], ao comparar a célula unitária de ambos os grupos espaciais, é crucial observar duas características essenciais: a distorção do poliedro de oxigênio adjacente e o deslocamento do íon Fe no poliedro bipirâmide trigonal. As posições atômicas no sistema cerâmico BaMLax foram refinadas por meio do método Rietveld, utilizando o grupo espacial não centrossimétrico $P6_3mc$ e o software Fullprof. As coordenadas atômicas, referentes às posições de Wyckoff, de todas as amostras estão apresentadas na Tabela 5.3.

Na Fig. 5.4 é percebida uma melhor visualização da variação das posições atômicas. É observado que todos os sítios do íon Fe^{3+} sofrem variações, devido as substituição com os íon La^{3+} e Al^{3+}

Além dos resultados estruturais, a Fig. 5.5 exibe a estrutura cristalina e a disposição dos oito sítios Fe^{3+} na hexaferrita BaMLax. As representações esquemáticas foram criadas por meio do software VESTA.

Esses resultados estabeleceram alguns parâmetros geométricos para cada sítio cristalográfico nas amostras BaM, BaMLA01 e BaMLA07. O mesmo parâmetro foi calculado para a hexaferrita pura BaM, que foi selecionada para fins de comparação. Os dados registrados no banco de dados de cristalografia e a Fig. 5.4 ilustram os poliedros de oxigênio e os íons Fe e Ba nos sítios intersticiais.

Tabela 5.3: As posições atômicas para o sistema cerâmico BaMLAx foram determinadas pelo método de Rietveld para o grupo espacial não-centrossimétrico $P6_3mc$.

Posição Wyckoff	BaM	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,3	x = 0,5	x = 0,7	x = 1,0	x = 1,3	Modelo [195]
Ba/La (2b) z	0,2471	0,2449	0,2460	0,2500	0,2521	0,2561	0,2506	0,2442	0,2504
Fe1 (2a) z	-0,0061	-0,0026	-0,0037	-0,0036	-0,0040	-0,0049	-0,0056	0,0060	-0,0062
Fe2 (2b) z	0,2371	0,2435	0,2403	0,2337	0,2336	0,2334	0,2411	0,2435	0,2629
Fe3 (2b) z	0,0261	0,0267	0,0263	0,0265	0,0270	0,0275	0,0274	0,0274	0,0273
Fe33(2b) z	0,4710	0,4685	0,4697	0,4726	0,4737	0,4739	0,4707	0,4699	0,4689
Fe4 (2b) z	0,1937	0,1923	0,1920	0,1916	0,1913	0,1905	0,1897	0,1871	0,1913
Fe44(2b) z	0,3044	0,3053	0,3083	0,3085	0,3088	0,3086	0,3086	0,3102	0,3106
Fe5 (6c) z	0,8886	0,8882	0,8856	0,8885	0,8889	0,8879	0,8875	0,8875	0,8898
Fe55 (6c) z	0,606(1)	0,607(2)	0,608(4)	0,609(1)	0,610(1)	0,6081(3)	0,607(1)	0,607(2)	0,6075
O1 (2a) z	0,2011	0,2060	0,1993	0,1963	0,1763	0,1645	0,1576	0,1499	0,1460
O11 (2a) z	0,3492	0,3622	0,3671	0,3656	0,3441	0,3602	0,3536	0,3500	0,3453
O2 (2b) z	0,9141	0,9223	0,9136	0,9154	0,9096	0,9291	0,9174	0,9048	0,9477
O22 (2b) z	0,5580	0,5774	0,5703	0,5571	0,5488	0,5611	0,5639	0,5679	0,5652
O3 (6c) z	0,2298	0,2245	0,1794	0,2347	0,1796	0,2318	0,2286	0,2307	0,2485
O4 (6c) z	0,0527	0,0428	0,0678	0,0527	0,0751	0,0507	0,0500	0,0529	0,0531
O44 (6c) z	0,4573	0,4556	0,4407	0,4427	0,4470	0,4453	0,4449	0,4507	0,4505
O5 (6c) z	0,1517	0,1624	0,1459	0,1572	0,1578	0,1567	0,1517	0,1495	0,1445
O5 (6c) z	0,151	0,1624	0,1459	0,1572	0,1578	0,1567	0,1517	0,1495	0,1445
O55 (6c) z	0,3413	0,3422	0,3525	0,3454	0,35355	0,3413	0,3465	0,3474	0,3402

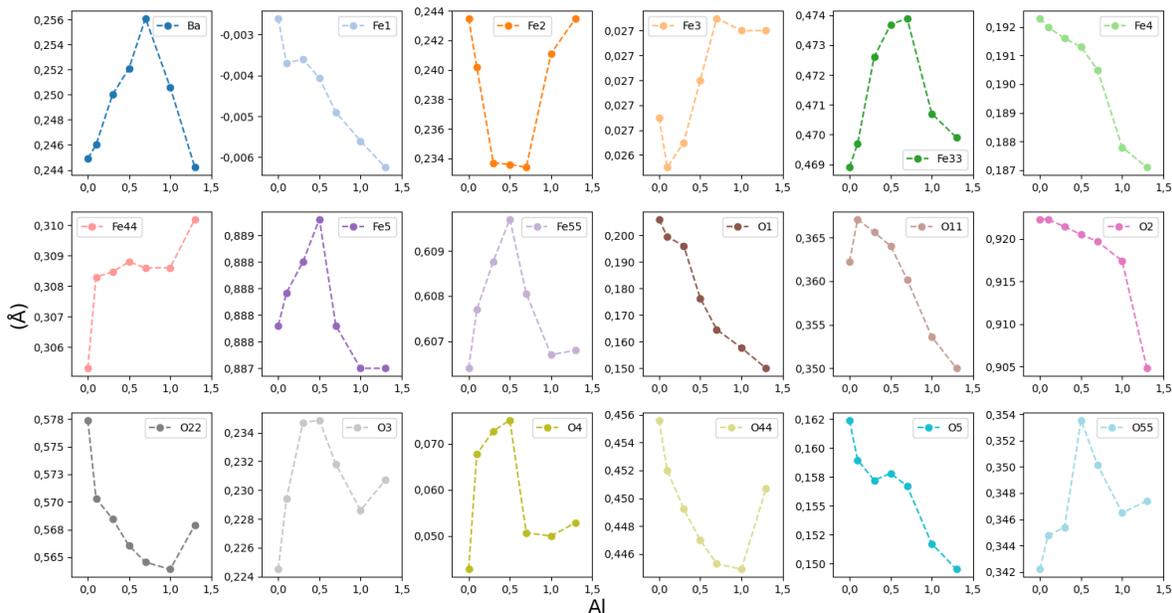


Figura 5.4: Variação das posições atômicas dos íons de Fe e O com o conteúdo do íon Al^{3+} no sistema BaMLax.

Na Fig 5.5 mostra a estrutura cristalina da cerâmica BaMLax que foi esboçada com o software VESTA, utilizando as posições atômicas resultantes do refinamento de Rietveld (da Tabela 5.3). Adicionalmente, é apresentada a estrutura cristalina que destaca os oito sítios de Fe.

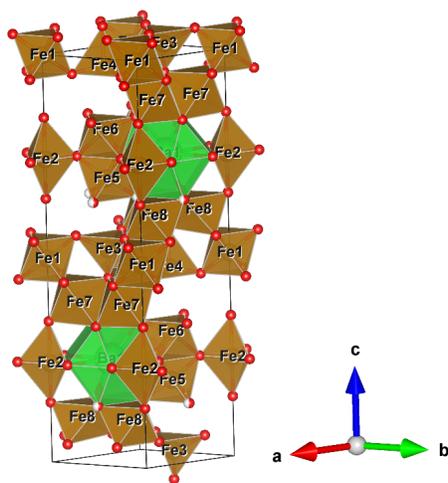


Figura 5.5: Estrutura cristalina da cerâmica BaMLax com base nas posições atômicas refinadas por Rietveld.

Os espectros Raman mostram a dinâmica dos sítios cristalográficos na estrutura cristalina. A Fig 5.6(a) mostra o espectro Raman do sistema cerâmico BaMLax com x de 0,0 até 1,3 à temperatura ambiente. A hexaferrita BaM apresenta 42 modos Raman ativos ($11A_{1g} + 14E_{1g} + 17E_{2g}$), segundo Kreisel [183]. Os picos foram ajustados usando funções Lorentzianas para

determinar a frequência correspondentes a cada banda, Fig. 5.6(b). Um pico foi observado à frequência de 719 cm^{-1} atribuído ao movimento (A_{1g}) de íons Fe-O em sítios tetraédricos ($4f_{IV}$). A banda em 614 cm^{-1} é devida ao modo A_{1g} de vibração de ligações Fe-O nos sítios octaédricos $4f_{VI}$. Outros picos foram observados na frequência de 172, 182, 211, 317, 336, 415, 466 e 529 cm^{-1} . Eles são comparáveis com os espectros Raman relatados em amostras $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ por Behera e Ravi [200]. As bandas em 172 e 182 cm^{-1} são associadas à vibração E_{1g} do bloco espinélio. As bandas nas região 211 a 529 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de todas as ligações Fe-O em várias posições octaédricas, como os sítios 12k, 2a e $4f_{VI}$ [72]. Os espectros Raman das amostras dopadas com Al^{3+} não revelam o surgimento de novas bandas, confirmando a fase BaM.

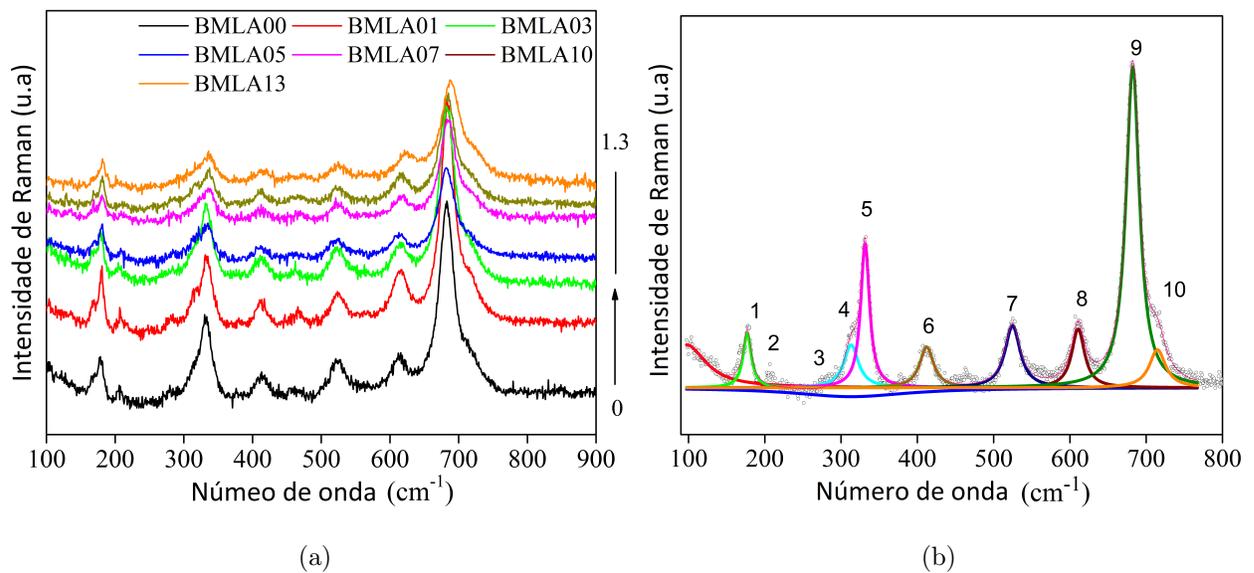
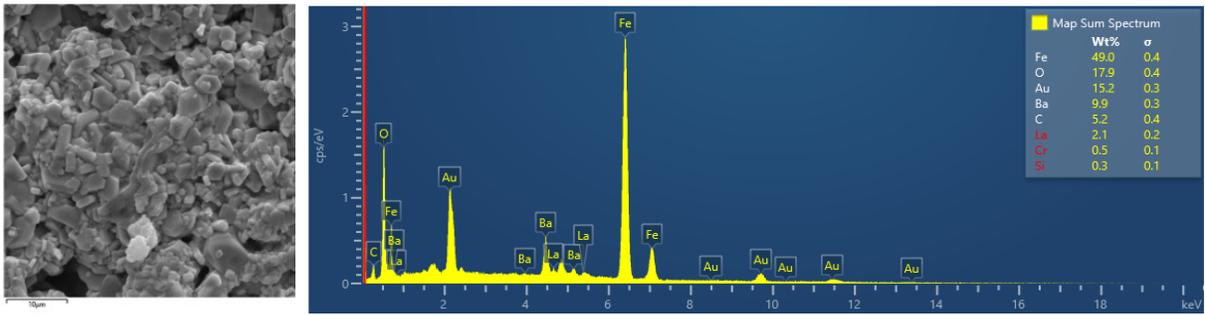


Figura 5.6: (a) Espectros Raman para o sistema cerâmico e (b) Ajuste dos picos do espectro Raman usando uma função Lorentziana no sistema cerâmico BaMLAx à temperatura ambiente.

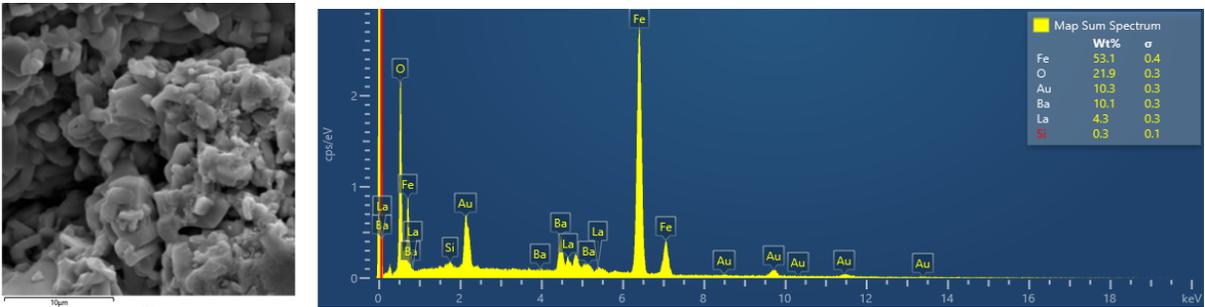
5.2 Análise Morfológica

A morfologia da cerâmica BaMLAx foi investigada por meio de microscopias MEV e espectros EDS (Fig. 5.7 para $x = 0,0;0,1$ e $0,3$ e Fig. 5.8 para $x = 0,7;1,0$ e $1,3$). No caso da cerâmica BaMLAx, as imagens de MEV confirmaram a morfologia característica de grãos hexagonais irregulares e aglomerados (Fig. 5.7 (a, c)). Os espectros e mapas EDS para essa cerâmica podem ser visualizados nas Fig. 5.8 $x = 0,0$ e $x = 0,1$ (b, d), Fig. 5.7 (b, d, f, h) para $x = 0,0;0,1$ e $0,3$ e Fig. 5.8 (b, d, f) para $x = 0,7;1,0$ e $1,3$. A análise dos espectros de EDS revelou a presença dos elementos Ba, Fe, La, Al e O em todas as amostras. A adição de informações adicionais nas Fig. 5.8(f,g) e 5.8(b, d, f) possibilita a confirmação do conteúdo e da distribuição de La-Al no composto.



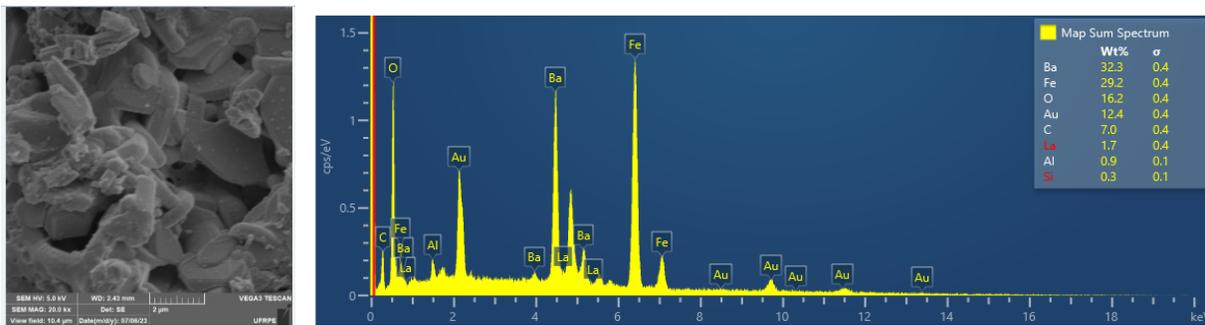
(a)

(b)



(c)

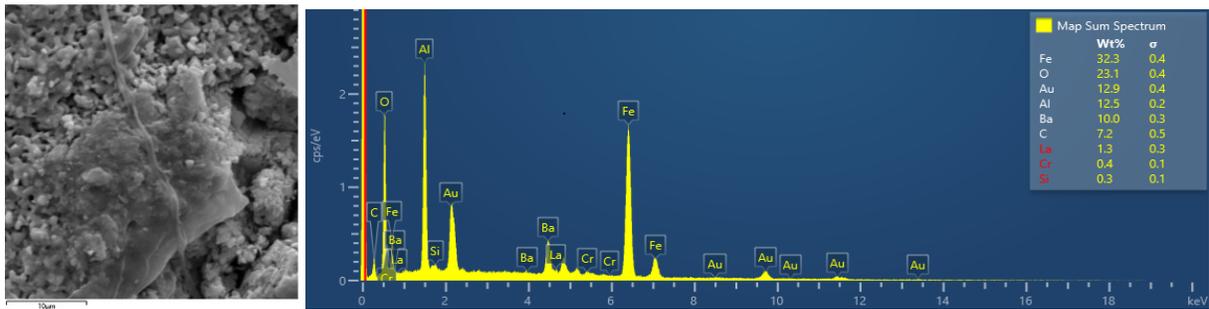
(d)



(e)

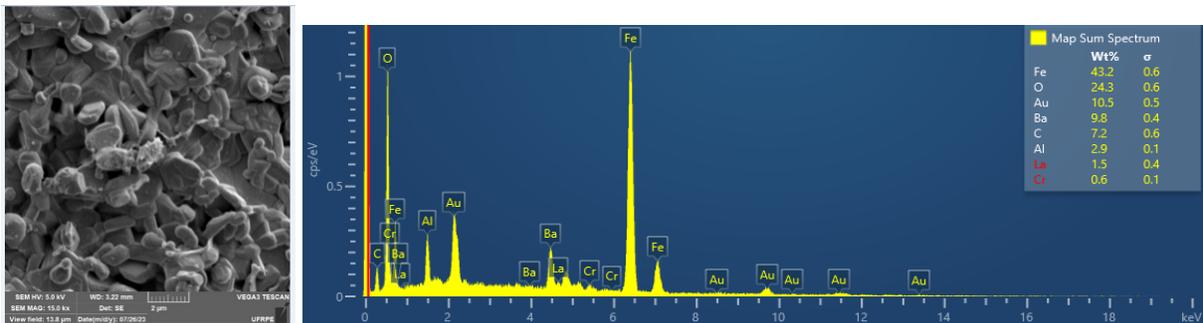
(f)

Figura 5.7: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para o sistema cerâmico BaMLax para $x = 0,0; 0,1; 0,3$ e $0,5$ (a, c, e, g). Análise espectroscópica por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) destacando a composição química da amostra (b, d, f, h).



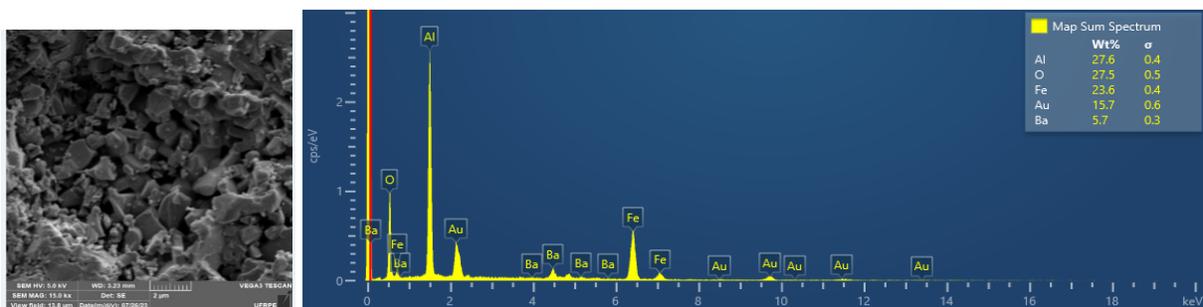
(a)

(b)



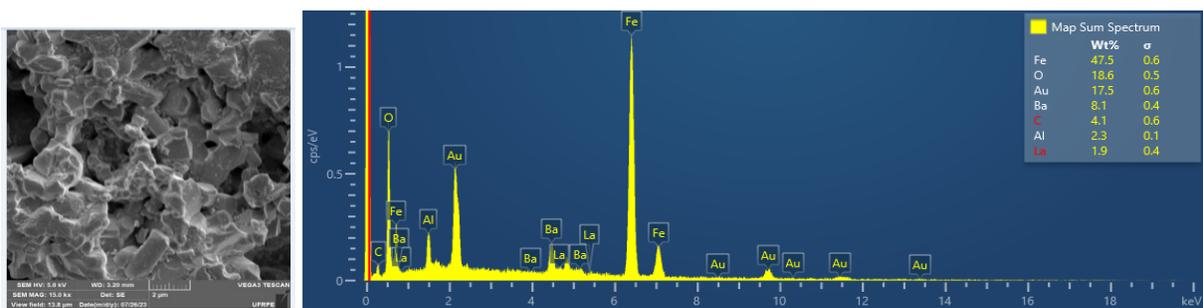
(c)

(d)



(e)

(f)



(g)

(h)

Figura 5.8: Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para o sistema cerâmico BaMLax para $x = 0,7; 1,0$ e $1,3$ (a, c, e). Análise espectroscópica por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) destacando a composição química da amostra (b, d, f).

5.3 Influência do conteúdo do cátions Al^{3+} sobre as propriedades magnéticas

Nesta seção são determinados as propriedades magnéticas a partir das curvas de histereses. Parâmetros como M_r , H_c e SQR são obtidos para cerâmicas com diferentes conteúdo de cátions Al^{3+} . A Lei de aproximação de Saturação Magnética Modificada foi aplicada para calcular a magnetização de saturação.

As expressões para Lei de aproximação de Saturação Magnética apresentadas na sessão 3.1.5 não foram satisfatórias para ajustar as curvas de histereses magnéticas na região de saturação magnética, devido aos valores altos erros dos parâmetros de ajustes usando a Eq. 3.28. Para obter erros relativos menores que 10 % propomos uma modificação na expressão Eq 3.34, onde de forma empírica incluímos um termo χH , assim obtermos para determinar o valor de χ . A Lei de aproximação de Saturação Magnética Modificada adota a forma:

$$M = M_s \left[1 - 0,27 \frac{K_{eff}^2}{M_s^2 H^2} \right] + \chi H, \quad (5.1)$$

onde M_s é a magnetização de saturação, K_{eff} é associados ao campo de anisotropia, χ é a suscetibilidade magnética e H é o campo magnético externo aplicado.

O comportamento magnético da hexaferrita de bário, dopada simultaneamente com íons de La^{3+} e Al^{3+} , foi obtido usando as curvas de histereses medidas à temperatura ambiente (300 K) com o campo magnético entre ± 17 kOe. As curvas são mostradas na Fig 5.9 para todas as amostras do sistema cerâmico em estudo BaMLAx, e por qual são obtidos os valores de M_s , M_r , H_c , SQR e μ_B , conforme apresentados na Tabela 5.4.

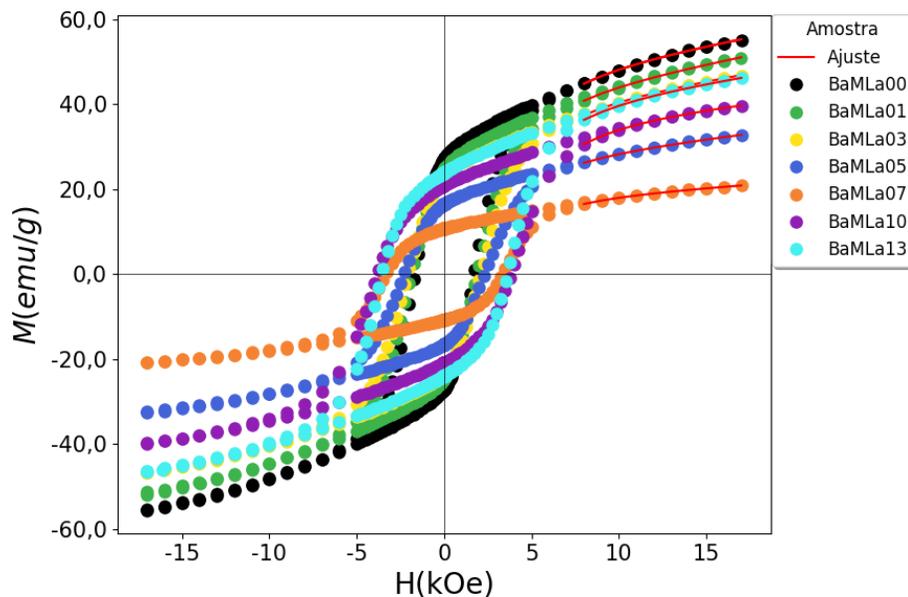


Figura 5.9: Curvas de histerese magnética da hexaferrita BaMLAx com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,3$ à temperatura ambiente.

O ajuste foi feito usando a Eq. 5.1, assim, foram obtidos os parâmetros K_{eff} , χ , e valores de H_a foram calculados usando a Eq. 3.30 e estão disponíveis na Tabela 5.4. O valor da χ , na ordem de 10^{-5} , é menor do que na literatura [201, 202], que é de 10^{-3} . Essa diminuição ocorre devido ao Al^{3+} ser paramagnético, o que reduz o momento magnético total das amostras. Como consequência, o processo de magnetização torna-se mais difícil.

Observamos que o comportamento da M_s , M_r apresentam um mínimo para a composição $x = 0,7$, com valores 20,82 emu/g e 10,80 emu/g, respectivamente. Para as outras composições, os valores destas grandezas são maiores. O H_c aumenta até a composição $x = 1,0$ e, em seguida uma diminuição na composição $x = 1,3$. Os valores de K_{eff} nas composição $x = 0,0$ e $x = 1,3$ são praticamente similares, e diminui nas composições $x = 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$. Os valores de H_a variar com a composição. O n_B diminuição até na amostra BMLA07 e, para as posições $x = 1,0$ e $1,3$ um aumento.

Tabela 5.4: Magnetização de saturação (M_s), Magnetização remanente (M_r), Relação de quadratura SQR, Campo coercitivo (H_c), Constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), Campo de anisotropia magnética (H_a), Número de magnétons de Bohr (n_B) e Suscetibilidade magnética (χ) para a hexaferrita BaMLAx com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.

Conteúdo Al x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	SQR	H_c (Oe)	$K_{\text{eff}} \cdot 10^5$ (erg/cm ³)	H_a (kOe)	n_B (μ_B)	χ (10^{-3})
0,0	55,60	27,12	0,48	1.748,0	2,31464	24,976	11,06	72,0
0,1	51,98	24,44	0,47	1.999,0	2,02388	23,358	10,32	75,7
0,3	46,91	23,21	0,49	1.998,0	1,77518	22,703	9,26	71,4
0,5	32,72	16,58	0,50	2.248,0	1,35907	24,916	6,42	46,9
0,7	20,82	10,80	0,52	3.248,0	1,01444	29,226	4,06	26,3
1,0	39,92	20,99	0,52	3.747,0	2,41182	36,246	7,73	39,8
1,3	46,38	23,96	0,51	3,499,0	2,32444	30,064	8,99	57,8

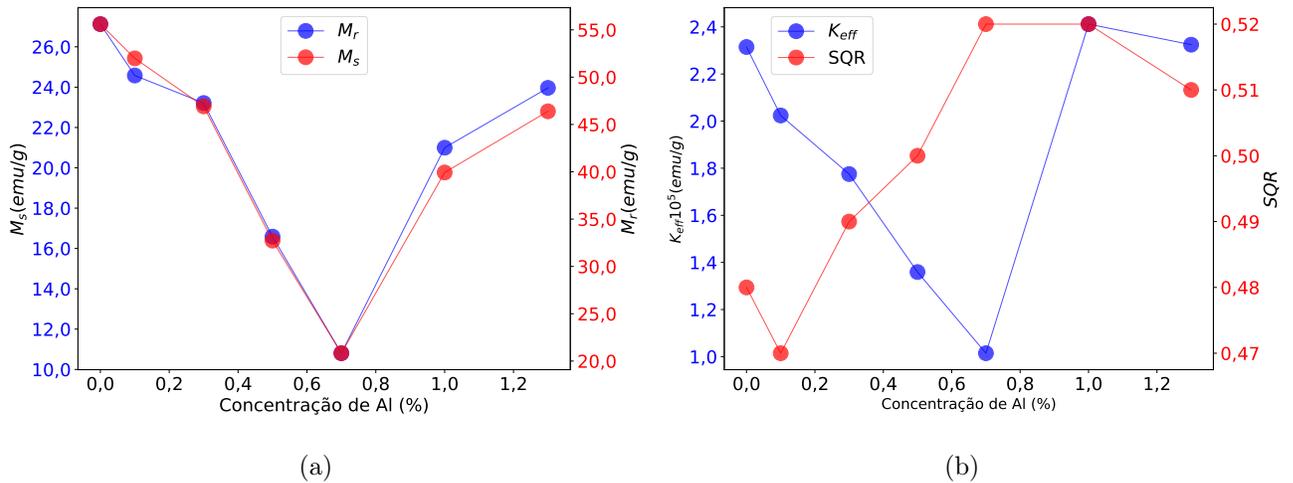


Figura 5.10: Propriedades magnéticas; M_s e M_r (a), SRQ e K_{eff} (b) como uma função do conteúdo de Al^{3+} para sistema cerâmico BaMLAx.

Na Fig 5.10(a) se observa comportamentos de M_r e M_s similares. M_s diminui para as composições desde 0,0 até 0,7, indicando uma diminuição na capacidade de magnetizar. Essa redução é atribuída à que a interação de supertroca diminui. Nas concentrações $x > 0,7$, observa-se o aumento de M_s , que está relacionada com a predominância de troca de elétrons entre Fe^{2+} e Fe^{3+} . Isso cria uma diferença de cargas intensificando a atração eletrostática entre os spins, e por consequência aumentando a intensidade da interação de supertroca. Além disso,

o raio atômico de Al^{3+} é menor do que o dos íons de Fe^{3+} , o que pode diminuir as distâncias $\text{Fe}^{2+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$. Também é observado um aumento da fase hexaferrita e a diminuição da fase Fe_2O_3 , que é um composto antiferromagnético. Isto indica menos quantidade de vacâncias de oxigênio na ferrita, e esses fatores contribuem para o aumento dos valores M_s .

A diminuição de M_r nas concentrações desde $x = 0,0$; até $0,7$ indica que a ferrita é menos estável para manter a orientação magnética específica. Associamos a diminuição do ângulo da interação de supertroca à redução de M_r . O aumento de M_r nas composições $1,0$; e $1,3$ pode ser atribuído a predominância de troca de elétrons em $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow e^-$ aumentando a interação supertroca $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}$, diminuição da vacância de oxigênio como redução da fase Fe_2O_3 .

Na Fig 5.10(b), o valor de K_{eff} diminui nas composições $0,1$; $0,3$; $0,5$; e $0,7$, indicando que amostra torna-se mais fácil de magnetizar, associamos essa redução em K_{eff} com enfraquecimento das interações supertrocas [203]. Nas composições $1,0$ e $1,3$, K_{eff} possui valores próximos. Os valores de SQR para as composições $0,5$; $0,7$; $1,0$ e $1,3$ indicam que a fase magnética (BaM) possui vários domínios magnéticos, enquanto para composições $0,0$; $0,1$ e $0,3$ da fase BaM tende ter um único momento magnético. Aumento nas composições $0,1$; $0,3$; $0,5$ e $0,7$ é um indício que a amostra está se tornando mais anisotrópica.

Na Fig 5.11(a), observa-se que os valores de H_a oscilam nas composições $0,0$; $0,1$; $0,3$; $0,5$. Um aumento é observado em $0,5$; $0,7$; $1,0$, que implica que Al^{3+} reforça a orientação preferencial magnética. A curva H_c nas composições $0,0$; $0,1$; $0,3$; $0,5$; $0,7$; $1,0$, isso indica maior resistência à magnetização ou à desmagnetização.

Na Fig 5.11(b), verifica-se uma diminuição no μ_B conforme a dopagem aumentava até $0,7$, sugerindo uma redução na ordem magnética. No entanto, para dopagens mais altas ($1,0$ e $1,3$), os valores do μ_B são próximo, indicando uma estabilização do comportamento magnético da estrutura.

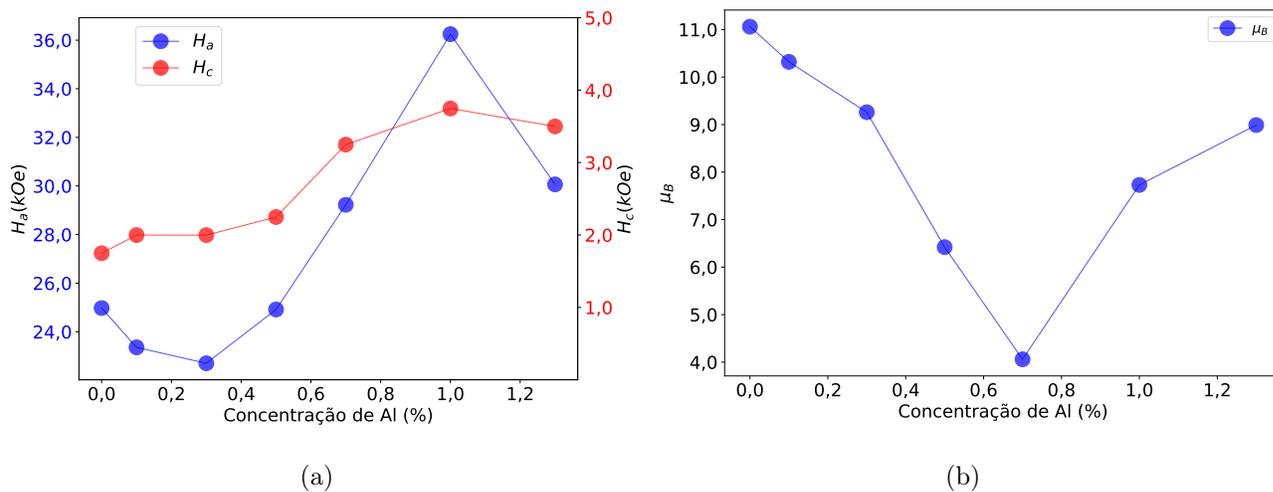


Figura 5.11: Comportamento do campo coercitivo, H_c , (a) e da constante de anisotropia e do campo de anisotropia magnética (b) em função do conteúdo de íons Al^{3+} para todas as amostras BaMLAx.

Como se pode observar, as propriedades magnéticas diminuem para as composições desde 0,0 até 0,7. Isto, deve estar relacionado com a diminuição da fase de hexaferrita e a interação de supertroca. Para conteúdo de Al^{3+} 1,0 e 1,3 existe um aumento destas propriedades, o qual deve estar associado com o aumento da fase de hexaferrita e com a possíveis substituição do Al^{3+} em sítios onde se tem Fe^{2+} .

5.4 Efeito do conteúdo do cátion Al^{3+} sobre as propriedades elétricas

Na Fig. 5.12 mostra-se o comportamento $Z^*(f)$ com a frequência para sistemas cerâmicos BaMLAx nas dopagens $x = 0, 1; 0, 3; 0, 5; 0, 7; 1, 0$ e $1, 3$ à temperatura ambiente. Na Fig. 5.12(a) se observa uma região independente da frequência nas baixas frequências e um processo dispersivo nas altas frequências para todas as cerâmicas. A amostra BaMLA07 apresenta os maiores valores de Z_r e a cerâmica BaMLA03 mostra os menores valores de Z_r . Nessa dependência também se percebe que para valores de $x = 0,1$ e $0,3$ a impedância real é menor comparada com a cerâmica BaMLA00. Para as cerâmicas com $x = 0,5$ e $0,7$ a impedância real é superior a de $x = 0,0$ e nas cerâmicas com $x = 1,0$ e $1,3$ do conteúdo de Al^{3+} os valores de Z_r são menores. Esta variação da impedância real pode ser associada com a quantidade de fase de hexaferrita/hematita presente nas amostras. A cerâmica BaMLA07 é a de maior quantidade de hematita, a continuação a cerâmica BaMLA05.

Na Fig. 5.12(b) se observam picos de relaxação para todas as cerâmicas, indicando processo de condução. O valor da frequência correspondente ao máximo do pico não apresenta um comportamento definido, mas o valor de Z_{imax} tem o mesmo comportamento que Z_r na região constante. Isto sugere que a fase secundária de hematita e as diferentes forma de ocupação do íon Al^{3+} podem estar influenciando na resposta elétrica destes materiais.

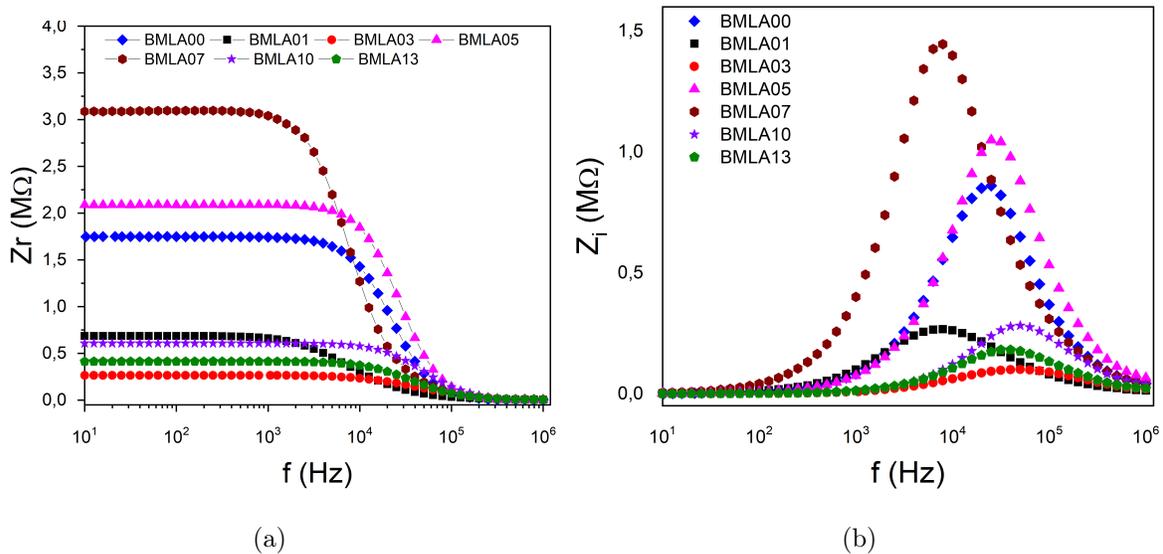


Figura 5.12: Variação da impedância real e imaginária, (a) Z_r e (b) Z_i , para o sistema cerâmico BaMLAx, $x=0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.

A partir da impedância complexa foram determinadas as parte real e imaginária da permissividade, Eq. 3.38 e 3.39. Na Fig. 5.13 se mostra o comportamento da $\epsilon^*(f)$. Na Fig.5.13(a) é observado um aumento da permissividade real com a diminuição da frequência na zona de

baixa frequência, um platô nas frequências intermediária e uma dispersão na região de altas frequências. Na Fig.5.13(b) se percebe uma diminuição da impedância imaginária com o incremento da frequência em toda a faixa de frequência considerada. O comportamento ε_i é linear com inclinação próxima a 1,0. Este resultado indica que na zona de baixa frequência existe um mecanismo de polarização interfacial, também chamado de Maxwell-Wagner-Sillar, o qual aparece em materiais heterogêneos, como as cerâmicas que apresentam grãos e contornos de grãos. Quando a inclinação está próxima de um, se associa com um processo condutivo de corrente direta.

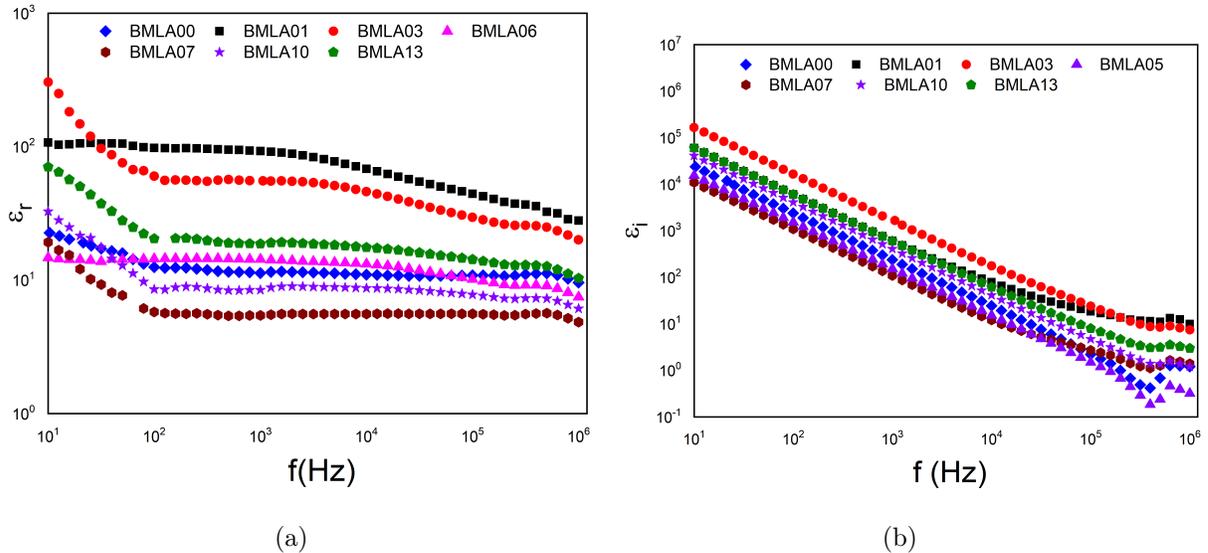


Figura 5.13: Dependência da permissividade, (a) ε_r e (b) ε_i , para o sistema BaMLAx, com $x=0, 1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.

A Fig. 5.14 apresenta o comportamento M_r (Fig. 5.14(a)) e M_i (Fig. 5.14 (b)), determinado a partir da permissividade complexa. Para baixa frequência, os valores de M_r e M_i tendem a zero, indicando uma forte influência da polarização interfacial. Para alta frequência, observam-se picos em todas as cerâmicas. Estes picos aparecem na mesma região de frequência que o processo de relaxação da impedância imaginária, portanto, devem estar associados com o processo condutivo, nesse caso, hopping de elétrons à temperatura ambiente.

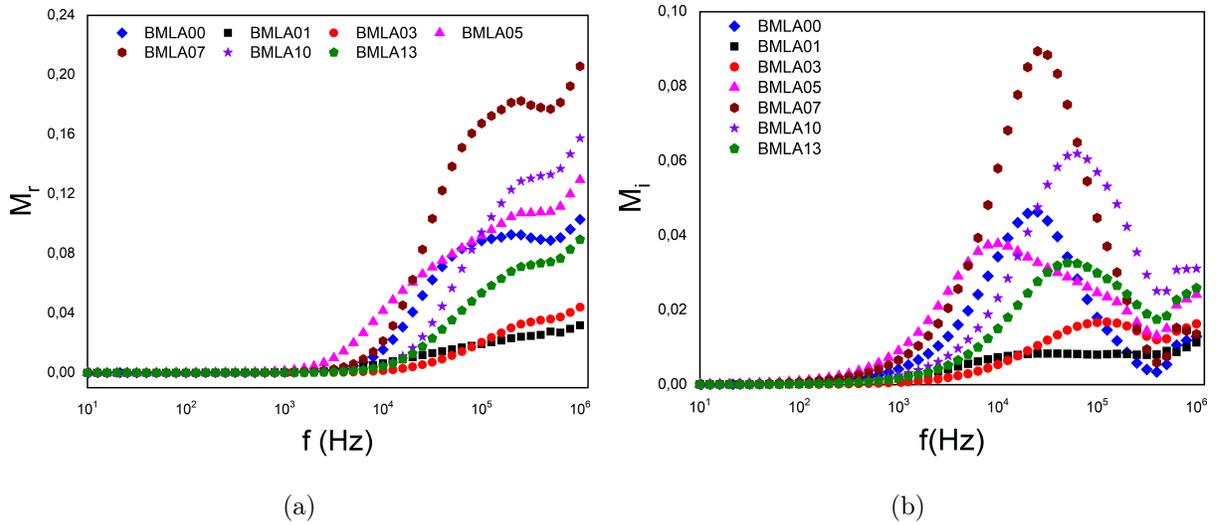


Figura 5.14: Dependência do módulo elétrico, (a) M_r e (b) M_i , com a frequência para o sistema cerâmico cerâmico BaMLAx, $x=0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0$ e $1,3$ à temperatura ambiente.

Na Fig. 5.15(a) apresenta-se o comportamento de $\sigma_r(f)$. Uma zona independente da frequência é vista nas baixas frequências para todas as cerâmicas. Este platô está relacionado com condutividade contínua (CD) de portadores de carga de longo alcance. Na zona de alta frequência se observa um incremento de $\sigma_r(f)$, a qual é associada com hopping de elétron na hexaferrita ou condução de curto alcance. As amostras BaMLA03 mostrou os maiores valores de σ_{DC} e a cerâmica BaMLA07 os menores valores. Na Fig. 5.15(b) mostra as curvas de $\sigma_i(f)$ indicando o processo de condução por hopping de elétrons é o mesmo para as amostras.

Através das propriedades elétricas podemos inferir, que para determinadas concentrações do íon Al^{3+} ($x = 0,5$ e $0,7$) a resistividade (Condutividade) aumenta (diminui) com relação à cerâmica tomada como referencia BaMLA00. Para outras concentrações a resistividade diminui. Isto associado a dois fatores; concentração da fase secundária e os sítios ocupados pelo íon dopante.

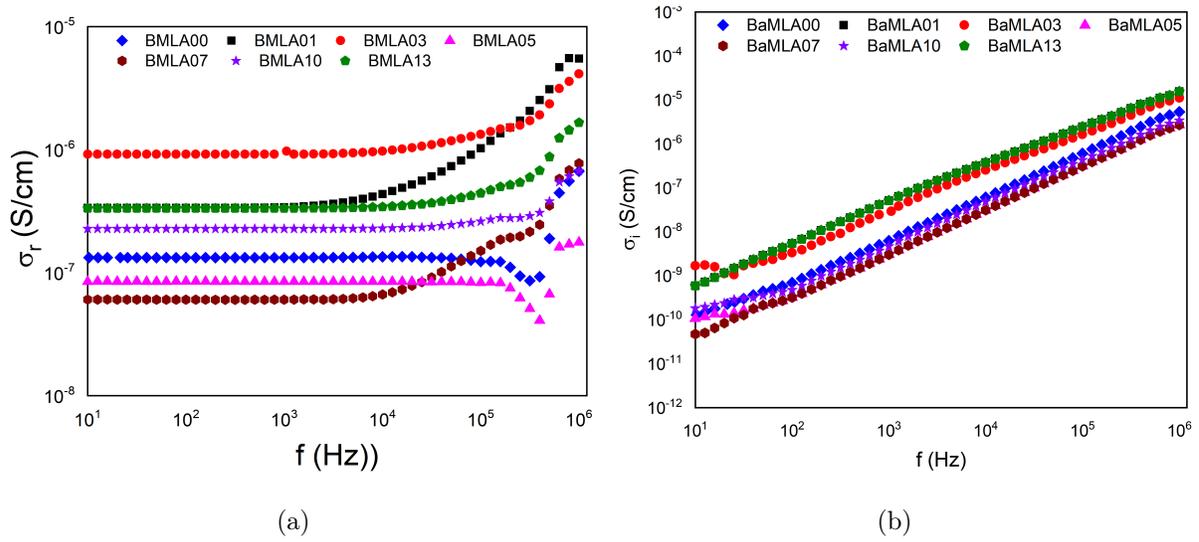


Figura 5.15: (a) Dependência da condutividade real, σ_r , e (b) imaginária, σ_i , com a frequência para o sistema cerâmico BaMLAx, x=0,1; 0,3; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,3 à temperatura ambiente.

6 Evolução das propriedades elétricas com a temperatura para o sistema cerâmico BaMLAx

Nesse capítulo são apresentados os principais resultados referentes aos mecanismos de polarização e condução elétrica no sistema cerâmico sob estudo. As cerâmicas BaMLA00 e BaMLA07 foram selecionadas para a discussão dos resultados, devido a que estas cerâmicas apresentaram as maiores diferenças nos valores de suas propriedades elétricas. As cerâmicas restante apresentaram os mesmos comportamentos e os valores de suas propriedades elétricas se encontram dentro do intervalo das duas cerâmicas consideradas. Também para uma melhor compreensão destes resultados foi dividido o intervalo de temperatura de 10 a 100 K, de 110 a 200 K, de 210 a 300 K.

6.1 Mecanismos de polarização e condução para a cerâmica BaMLA00

6.1.1 Intervalo de temperaturas 10 – 100 K

A Fig. 6.1 ilustra a variação da permissividade real e imaginária em função da frequência, representadas por $\varepsilon_r(f)$ e $\varepsilon_i(f)$, respectivamente, para a cerâmica BaMLA01 dentro da faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz. No painel (b) da Fig. 6.1, são observadas duas regiões independentes da frequência: um platô em altas frequências e baixas temperaturas, e outro em baixas frequências e altas temperaturas. Observa-se uma zona dispersiva que se desloca para altas frequências com o aumento da temperatura. Os valores da permissividade real relativa são consideravelmente elevados (variando de 10 a 10^3). A permissividade dielétrica imaginária, $\varepsilon_i(f)$, exibe um pico de relaxamento a partir de 50 K, e estes picos deslocam-se para frequências mais elevadas e aumentam ligeiramente com o incremento da temperatura (ver Fig. 6.1(b)). Ambos os comportamentos são características típicas de um processo de polarização.

Para investigar este mecanismo de polarização, determinamos a frequência associada ao pico máximo de relaxação da $\varepsilon_i(f)$ e traçamos a dependência de $\ln(f_{max})$ em função do inverso da temperatura (ver Fig. 6.2). Aplicando a lei de Arrhenius, determinamos a energia de ativação a partir da inclinação da reta. O valor resultante da energia de ativação foi de $E_a = 59,9 \pm 0,8$ meV. Esse valor relativamente baixo de energia corresponde, de acordo com a tabela fornecida por Tsuji e colaboradores [205], ao hopping de polarons entre sítios cristalográficos vizinhos.

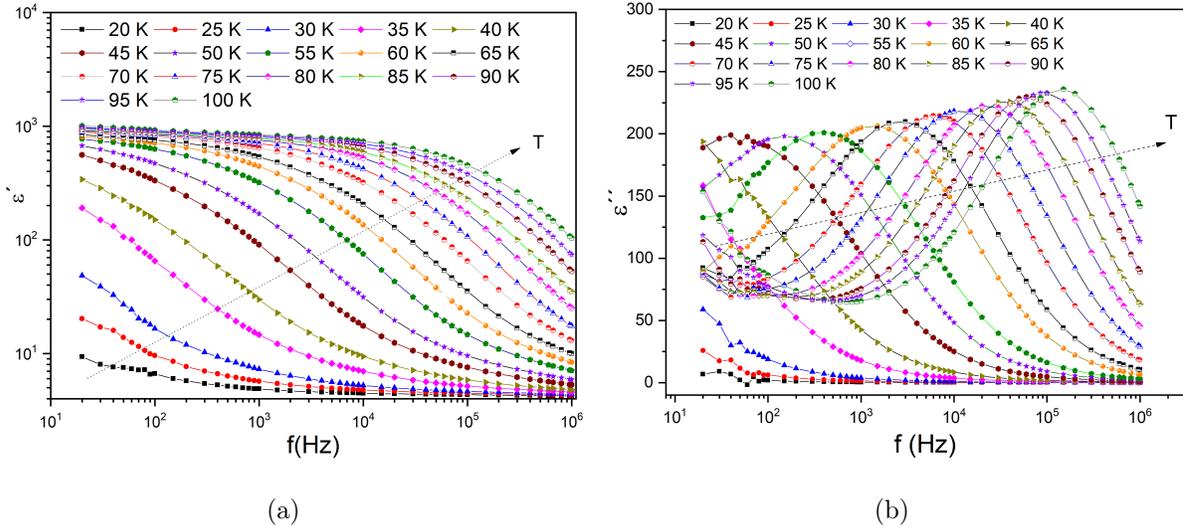


Figura 6.1: O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 20 a 100 K. (a) $\varepsilon_r(f)$, (b) $\varepsilon_i(f)$.

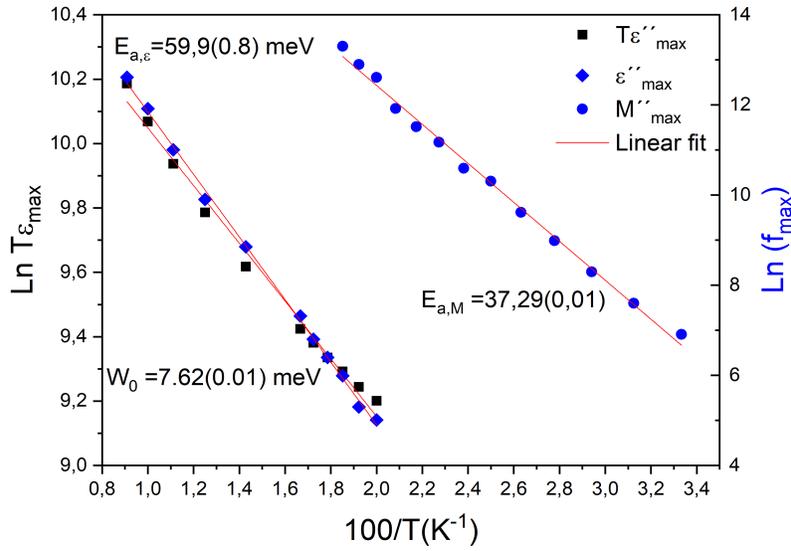


Figura 6.2: Dependência de $\ln(f_{max})$ versus $1/T$ em ε_{imax} e M_{imax} (cor azul) e $\ln(T\varepsilon_{max})$ versus $1/T$ (cor preta) para a cerâmica BaMLA00.

O modelo de Komine-Iguchi [206] descreve a dependência da permissividade imaginária com a temperatura para um mecanismo de hopping de polarização.

$$T\varepsilon_{imax} = \frac{N_0\mu^2}{3K_B} \exp\left(\frac{W_0}{K_B T}\right), \quad (6.1)$$

onde N_0 é o número de elétrons que contribuem ao hopping, μ é o momento dipolar local, ε_{imax} é o valor máximo da permissividade imaginária nas diferentes temperaturas e W_0 é a energia requerida para que um polaron mude de um estado ligado a um estado livre. Na Fig 6.2 foi plotado também a dependência do $\ln(T\varepsilon_{imax})$ com o inverso da temperatura. O valor

da energia de ativação, W_0 , encontrado pelo ajuste linear, foi de $7,62 \pm 0,01$ meV. Esta W_0 representa a energia necessária para liberar um polaron aprisionado em um determinado sítio cristalográfico. Como é evidente a energia para liberar o polaron é menor que a energia para que este mesmo polaron salte de um sítio ao outro. Por outro lado, o valor obtido de E_a é da mesma ordem daqueles determinados para um mecanismo de polarização polarônica em nanocerâmicas de TiO_2 dopadas com rutilo, Nb e In [205] e compostos $\text{SrTi}_{1-x}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_3$ e $\text{SrTiO}_3\text{-SrMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [205]. O comportamento do módulo elétrico complexo com a frequência é mostrado na Fig. 6.3 em diferentes temperaturas. Nesta representação de M^* , observa-se um processo de relaxação entre 30 e 54 K. Esses picos de relaxamento aparecem em uma zona de frequência mais baixa do que o pico de relaxamento da permissividade. Este processo de relaxação foi caracterizado com o propósito de conhecer se ambos os processos pertencem a um mesmo mecanismos. A Fig. 6.3(a) mostra que o $M_r(f)$ satura com valores próximos de zero na região de baixa frequência, indicando um efeito mínimo de polarização do eletrodo. Uma dispersão é observada na zona de altas frequências. A Fig. 6.3 (b) mostra que os picos de relaxamento do módulo elétrico se deslocam para altas frequências com o aumento da temperatura, semelhante ao pico de relaxamento da permissividade. Além disso, os espectros do $M_i(f)$ foram dimensionados como M_i/M_{imax} versus ω/ω_{max} como mostrado na Fig. 6.3(c). A sobreposição dos picos em diferentes temperaturas indica que a distribuição do tempo de relaxação é independente da temperatura e, portanto, a energia de ativação é a mesma [204].

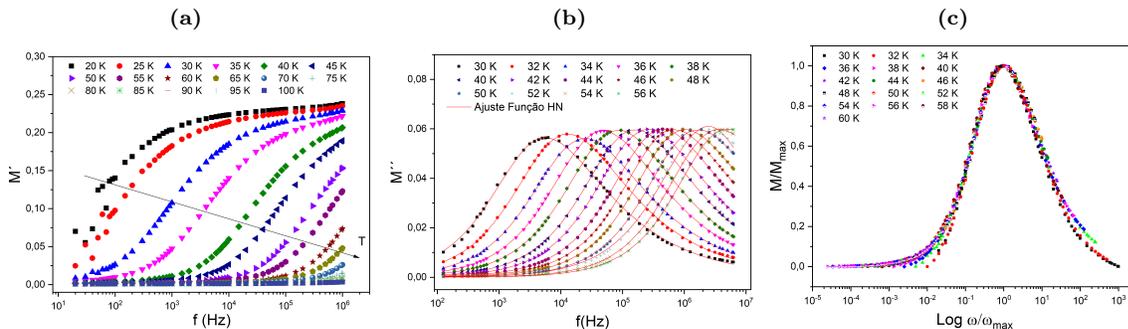


Figura 6.3: Dependência de frequência de (a) parte real e (b) parte imaginária do módulo elétrico e ajuste de curva usando a função dielétrica HN para a cerâmica BaMLA00. c) M_i/M_{imax} versus ω/ω_{max} a diferentes temperaturas.

O cálculo da energia de ativação também foi realizado na dependência do $M_i(f)$ em relação à frequência. Um valor de $37,29 \pm 0,01$ meV foi obtido para E_a . Este valor é 1,6 vezes menor do que o resultado de ε_{imax} de $59,91 \pm 0,08$ meV. Em ambos os casos, os valores de E_a são menores do que os relatados para os mecanismos de polarização interfacial dipolo permanente e Maxwell Wagner (M-W) [205]. A diferença de $\sim 23,0$ meV entre as energias de ativação de ε_{imax} e M_{imax} sugeriu que outros processos de relaxamento contribuem para o processo de

polarização.

A função dielétrica que ajustou com o maior coeficiente R^2 foi a de Havriliak-Negami (HN), Eq. 3.44. Estas curvas de ajuste são mostradas na Fig. 6.3(b). A Fig 6.4(a) mostra a dependência dos parâmetros de relaxamento, α e β , com a temperatura. Como observado, os parâmetros apresentam comportamento semelhante; eles diminuem rapidamente com o aumento da temperatura desde 34 a 54 K. Os valores de α sugerem a distribuição dos tempos de relaxamento, e os valores de β indicam uma alta assimetria desta distribuição, ou seja, um comportamento não-Debye para todas as temperaturas.

A Fig 6.4(b) mostra o $\ln(\tau_{HN})$ em função do inverso da temperatura. Os resultados indicam que o tempo de relaxamento diminui exponencialmente com o aumento da temperatura e permanece constante para temperaturas acima de 44,0 K. Esse tempo de relaxamento, τ_{HN} , pode ser interpretado como o tempo para o polaron se mover de um sítio para outro, que pode variar para cada estado localizado. A origem da τ_{HN} distribuída em hexaferrita de bário dopada com La pode estar associada à aleatoriedade do processo de salto polaron e às características dos sítios onde ocorre a polarização dipolar local.

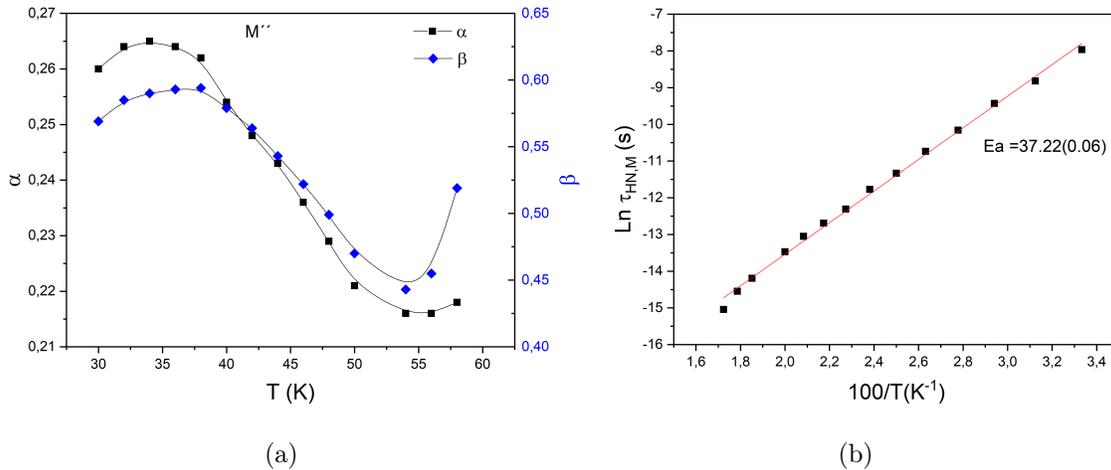


Figura 6.4: Comportamento dos parâmetros (a) α e β e (b) $\ln(\tau_{HN})$ com a temperatura inversa para a cerâmica BaMLA00.

Para investigar a causa da discrepância entre a energia de ativação (E_a) calculada a partir da permissividade e aquela determinada no módulo elétrico, estudou-se a variação da condutividade ac com a frequência em diferentes temperaturas. A Fig. 6.5(a) mostra a dependência da parte real da condutividade-ac $\sigma_r(f)$ com a frequência para a cerâmica BaMLA00. Observam-se duas regiões lineares: uma em baixas temperaturas e altas frequências, e outra em altas temperaturas e baixas frequências. Este comportamento sugere a presença de dois possíveis mecanismos de condução elétrica que podem influenciar a permissividade dielétrica.

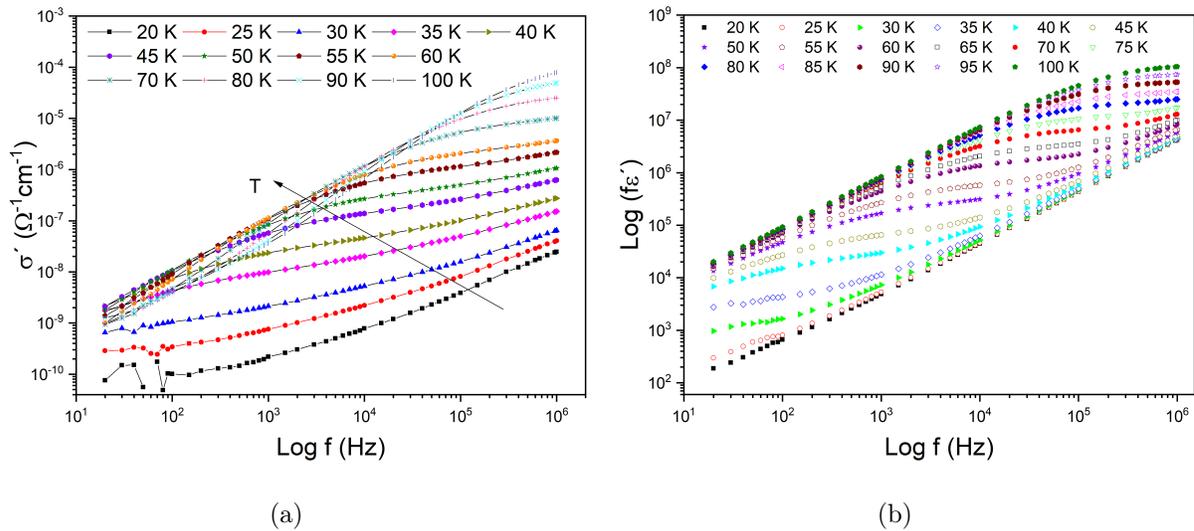


Figura 6.5: a) Dependência da parte real da condutividade ac com a frequência. b) Comportamento do $\log(f\epsilon_r)$ com a frequência para a cerâmica BaMLA00 no intervalo de temperaturas entre 20 a 100 K.

Os mecanismos do processo de condução foram identificados a partir do comportamento do parâmetro exponencial $s(T)$ em função da temperatura. Como é conhecido, vários métodos podem ser usados para determinar o parâmetro $s(T)$. Nesse caso, o método de ajuste da curva da parte real da condutividade AC usando a Equação de Jonscher (Eq. 3.55) não mostrou valores adequados de s , visto que vários valores de $s(T)$ foram superiores a 1,0. Portanto, foi aplicada a dependência de $\log(f\epsilon_r)$ versus $\log(f)$ (Fig. 6.5b), considerando as duas regiões. A Fig. 6.6 mostra a dependência dos parâmetros s_1 e s_2 com a temperatura para a cerâmica BaMLA00. O parâmetro s_1 caracteriza a zona de baixa temperatura e alta frequência, enquanto s_2 caracteriza a zona de alta temperatura e baixa frequência.

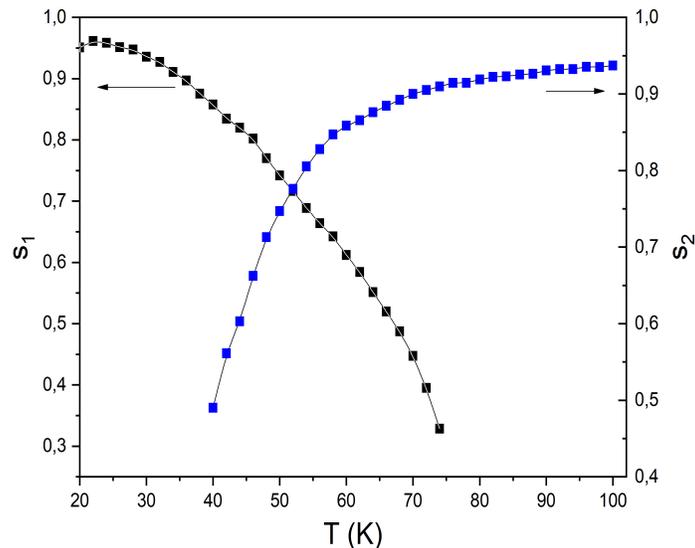


Figura 6.6: Comportamento de s_1 e s_2 com temperatura para a cerâmica BaMLA00.

Os valores de s_1 diminuem com o incremento da temperatura. Este comportamento pode ser descrito através do modelo HBC (Eq. 3.59). O parâmetro $s_2(T)$ aumenta com o incremento da temperatura com uma tendência à saturação nas temperaturas superiores do intervalo estudado. Este último comportamento pode ser descrito com o modelo TPPN (Eq.3.62). O mecanismo HBC apresenta uma contribuição mais significativa para as temperaturas abaixo de 54 K, apesar que ele prevalece até 70 K na faixa de frequência sob estudo. No entanto, o mecanismo TPPN começa a partir de 40 K, embora ele tem uma maior contribuição para as temperaturas acima de 54 K.

No mecanismo HBC, o processo de condução ocorre por hopping de um simples polaron ou um bi-polaron. O parâmetro $s(T)$ está relacionado com a energia de ativação, W_H , quando $W_H \gg K_B T$ pela Eq. 3.60, isto significa que W_H também depende da temperatura. No mecanismo TPPN, o polaron faz um tunelamento sem ter a energia suficiente para saltar a barreiras de potencial. Neste caso, o parâmetro $s(T)$ se relaciona com a energia de ativação, W_H , quando $W_H \gg K_B T$ pela Eq. 3.63. Na Fig. 6.7 se mostra a dependência de W_H com a temperatura para os mecanismos HBC e TPPN. Em ambas as curvas apresentaram a mesma dependência com a temperatura que $s(T)$.

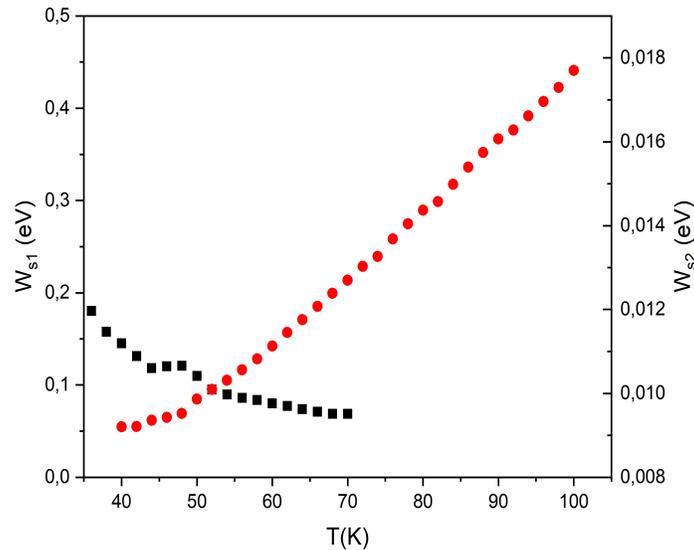


Figura 6.7: Comportamento de W_{s1} e W_{s2} com temperatura para a cerâmica BaMLA00

A parte real da condutividade-ac com a temperatura mostrou um comportamento exponencial. Portanto, pode-se descrever através da relação:

$$\sigma_r = \sigma_0 \exp \frac{W_0 - W_H}{K_B T}, \quad (6.2)$$

A Fig 6.8 mostra o comportamento de $\ln(\sigma_r T)$ com o inverso da temperatura para ambas as regiões lineares. Os valores de energia de ativação são $18,13 \pm 0,58$ meV de 20 a 50 K e $53,93 \pm 1,97$ meV de 50 a 100 K. Em ambos os casos, os valores de energia de ativação são

inferiores aos relatados no material magnetita $\text{Nd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ [205], onde foi encontrado um mecanismo de hopping de polaron. Observe-se que o valor da energia de ativação calculada através do ajuste da curva da parte real da condutividade-ac pela a relação de Arrhenius é próxima à determinada para ε_{imax} no intervalo de 50 a 100 K. Porém, o valor de E_a é inferior ao calculado para o módulo elétrico entre 20 a 54 K. Isso pode estar associado com o fato de que nessas baixas temperaturas é necessário fornecer energia para converter o polaron em livre e realizar o tunelamento. Fazendo a soma de $18,13 + 9,3$, obtemos $27,33$ meV, valor mais próximo daquele determinado para o módulo elétrico. (Ver Fig 6.4).

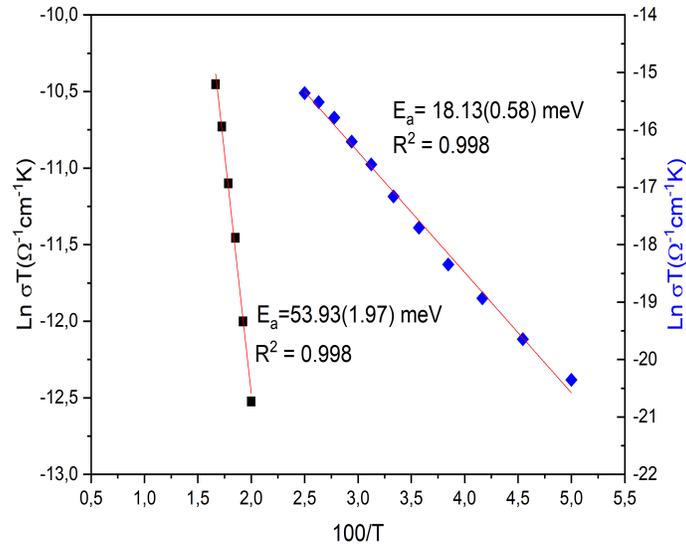


Figura 6.8: O comportamento de $\ln(\sigma_r T)$ versus $1/T$ para a amostra de hexaferrita BaMLA00 nas duas regiões estudadas.

6.2 Mecanismos de polarização, relaxação e condução em baixas temperaturas 110 – 200 K para BaMLA00

Na Fig. 6.9(a), mostram-se os valores de $\varepsilon_r(f)$ aumentando com a temperatura, e para alta frequência os comportamentos são semelhantes. Com relação à Fig. 6.9(b), para baixa frequência, observa-se um comportamento de $\varepsilon_i(f)$ indicando mecanismos de polarização interfacial.

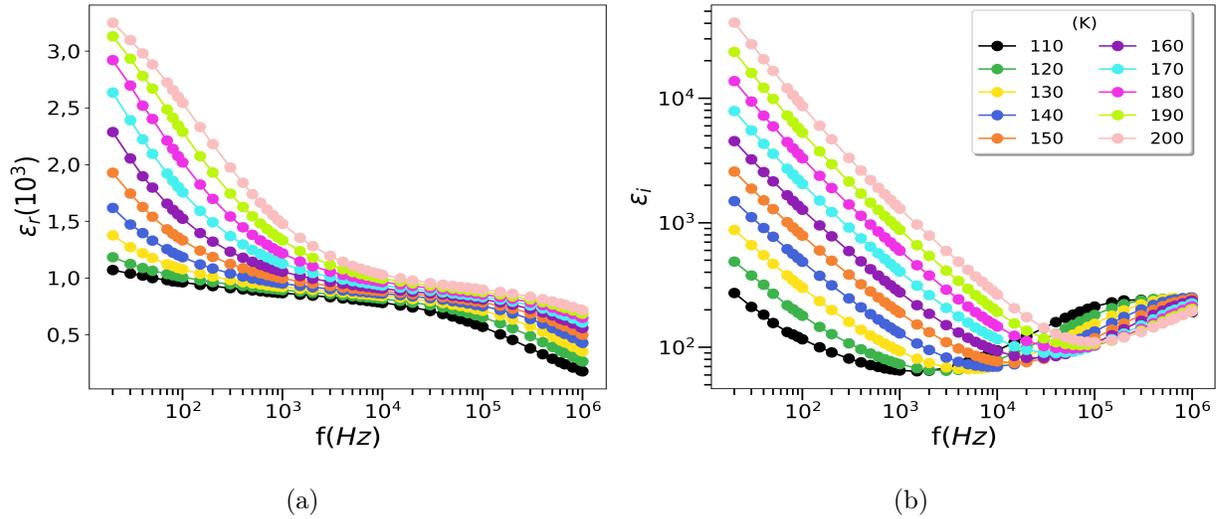


Figura 6.9: O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $\varepsilon_r(f)$ e (b) $\varepsilon_i(f)$.

O comportamento de $M_i(f)$ mostrada na Fig 6.10(a) apresenta duas dispersões que estão associada com processo de condução. A primeira dispersão na região de baixa frequência associamos a mobilidade de longo alcance. Para segunda dispersão em alta frequência atribuímos a mobilidade de curto alcance dos portadores. Observa-se picos de relaxação no intervalo 150 - 200 K atribuídos ao mecanismos de relaxação na Fig. 6.10(b). Com aumento da temperatura, altura dos picos é invariante, significa que que não há variação na perda de energia. O deslocamento dos picos para região de alta frequência com aumento da temperatura pode indicar variação de quantidade portadores e/ou espécies de portadores participando da relaxação.

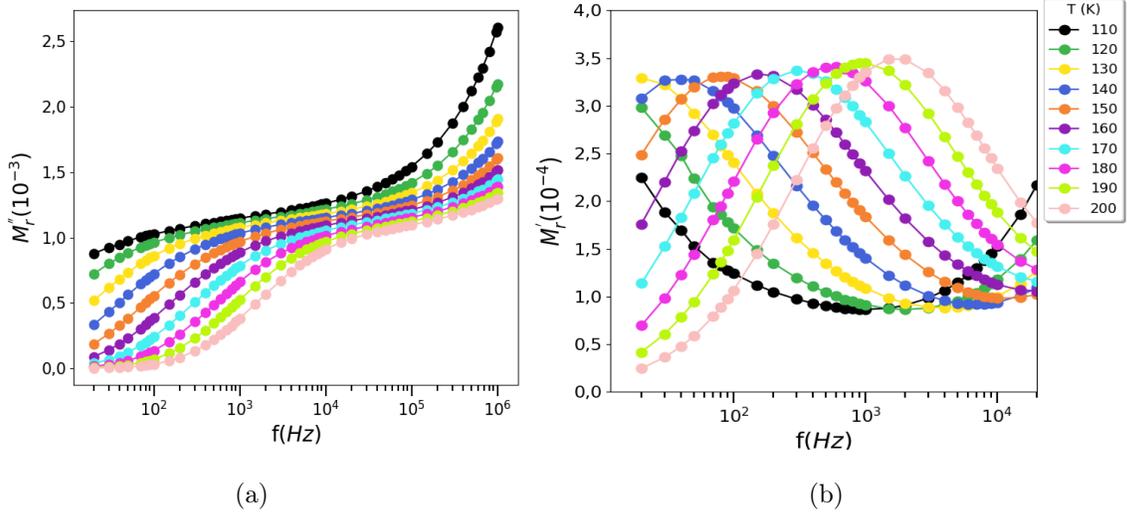


Figura 6.10: O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 210 a 300 K. (a) $M_r(f)$, (b) $M_i(f)$.

Na Fig. 6.11(a), mostra-se o aumento da $\sigma_r(f)$ com a temperatura. O comportamento da curva $\sigma_r(f)$ indica a presença de mais de um mecanismo de condução. Para a região de alta frequência, as curvas são semelhantes. Na Fig. 6.11(b), as curvas $\sigma_i(f)$ são similares, indicando o mesmo mecanismo de condução.

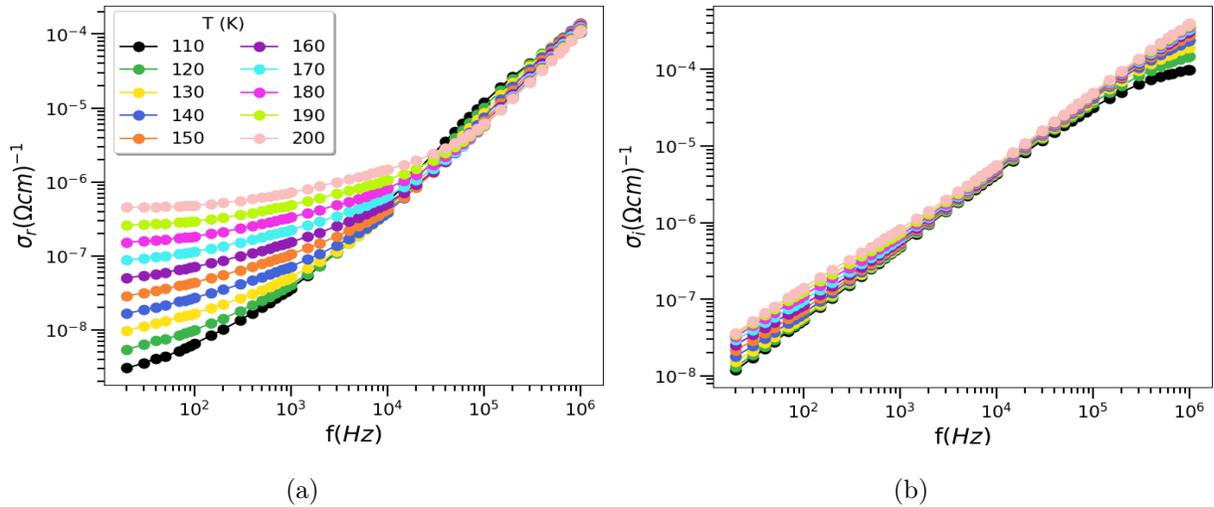


Figura 6.11: O comportamento do $\sigma^*(f)$ em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $\sigma_r(f)$, (b) $\sigma_i(f)$.

As equações não ajustaram de maneira satisfatória as curvas $\sigma_r(f)$ (Fig. 6.12(a), um exemplo). Atribuímos que as curvas apresentam múltiplos mecanismo simultâneos no processos de condução e que as equações não descrevem as simultaneidade da condutividade.

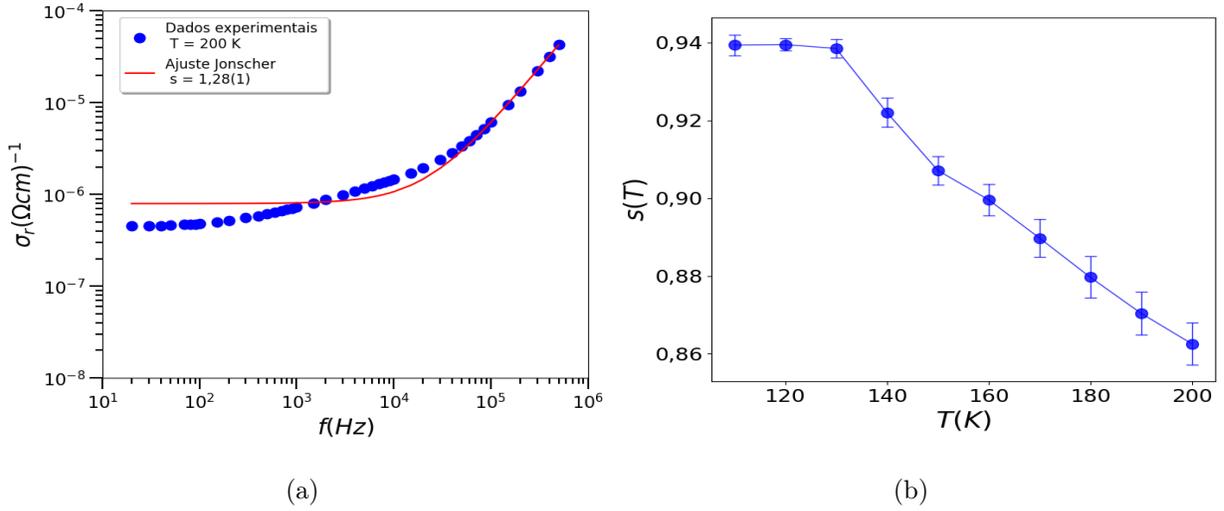


Figura 6.12: (a) Ajuste com o modelo de Jonscher para temperatura 200 K. (b) O comportamento de $s(T)$ para a amostra de hexaferrita BaMLA00 nas duas regiões estudadas.

Para investigar o comportamento de $s(T)$, foi utilizada a relação entre $\log(f\varepsilon_r)$ e $\log(f)$. Na Figura 6.12(b), observa-se o mecanismo por TMQ para $s(T)$ constante, enquanto a diminuição de $s(T)$ indica a presença do mecanismo HBC.

Na Fig. 6.13(a) mostra os picos ajustados das curvas $M_i(f)$ na função HN. Na Fig. 6.13(b), apresenta os comportamentos dos parâmetros α , β e τ em função da temperatura com erros de porcentagens menores que 3,68 %, 6,29 %, 6,08 % respectivamente. O comportamento de α , β indica processo de relaxação não-Debye.

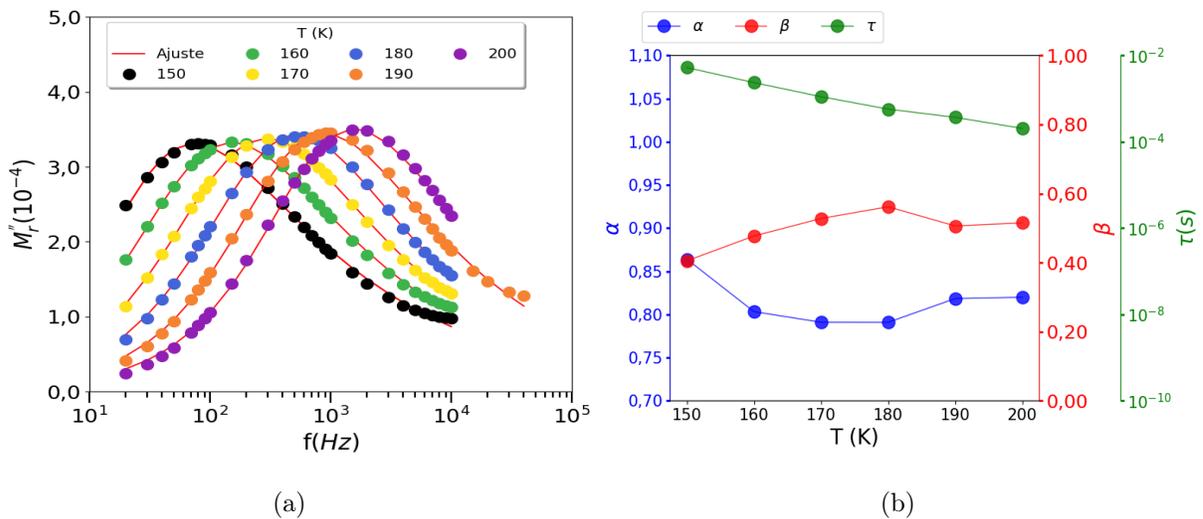


Figura 6.13: (a) Os picos de relaxação ajustada com a função HN para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (b) Parâmetros de ajustes α , β e τ em função da temperatura.

Ajustando os valores de $\ln(\tau_{HN})$ versus $1000,0/T$ com a Equação de Arrhenius, obtemos o valor de τ na ordem de $(1,30 \pm 0,2) \cdot 10^{-8} s$ com a energia de ativação de 166,0(3,0) meV.

6.3 Mecanismos de polarização, relaxação e condução em baixas temperaturas 210 – 300 K para BaMLA00

Na Fig. 6.14, mostra o comportamento da $\varepsilon^*(f)$, as curvas da $\varepsilon_i(f)$ na Fig. 6.14(b), indicam o mecanismo por polarização interfacial. O aumento da temperatura faz com que a polarização interfacial diminua devido ao processo de condução.

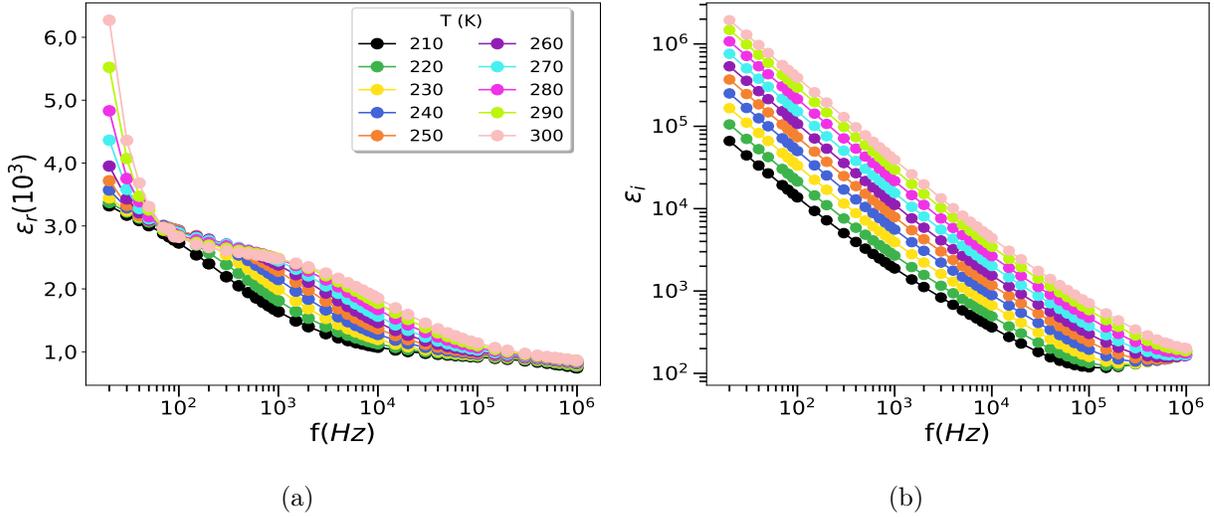


Figura 6.14: O comportamento da permissividade em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 210 a 300 K. (a) $\varepsilon_r(f)$, (b) $\varepsilon_i(f)$.

As curvas $M_i(f)$ mostradas na Fig. 6.15(a) apresentam três comportamentos distintos. Para baixa frequência, observa-se a influência da polarização interfacial; para frequência intermediária, há um processo de condução que varia com a temperatura; e para alta frequência, sugere-se uma condução por curto alcance. Na Fig. 6.15(b), observam-se picos no $M_i(f)$ indicando um processo de relaxação.

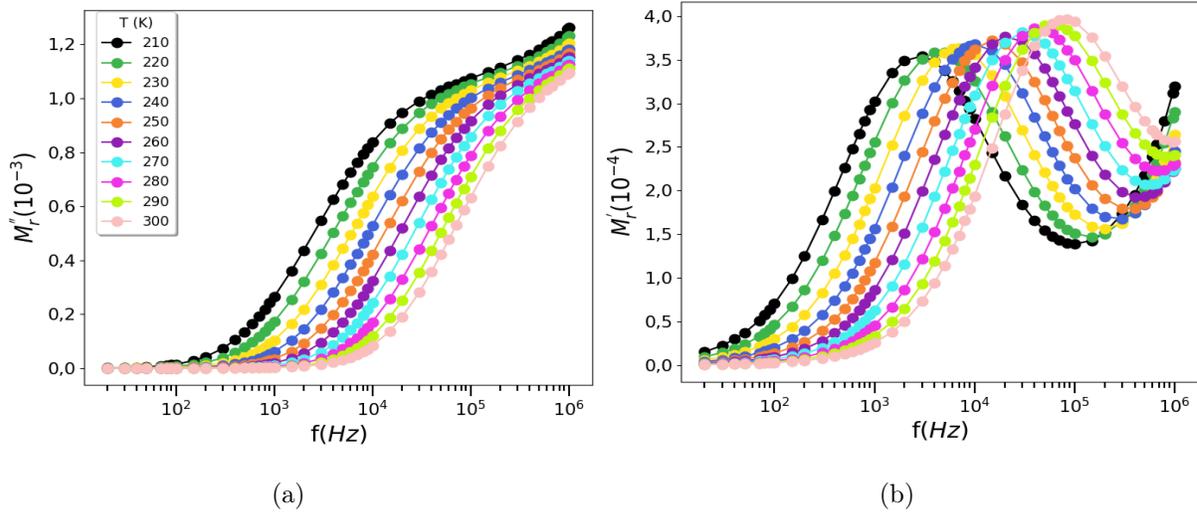


Figura 6.15: O comportamento do módulo complexo em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $M_r(f)$ e (b) $M_i(f)$.

As curvas $\sigma_r(f)$ na Fig. 6.16(a) mostram a σ_{DC} e σ_{AC} . Observa-se aumento da região σ_{DC} com a temperatura. Além disso, os valores de $\sigma_r(f)$ aumentam com a temperatura. Na Fig. 6.16(b), as curvas $\sigma_i(f)$ apresentam comportamento similar, o qual é atribuído a um único mecanismo de condução. Com relação ao ajuste de curva da $\sigma_r(f)$, não foi possível ajustar com as Eq. 3.55, Eq. 3.56 e Eq. 3.57 por causa da simultaneidade dos múltiplos mecanismos de condução.

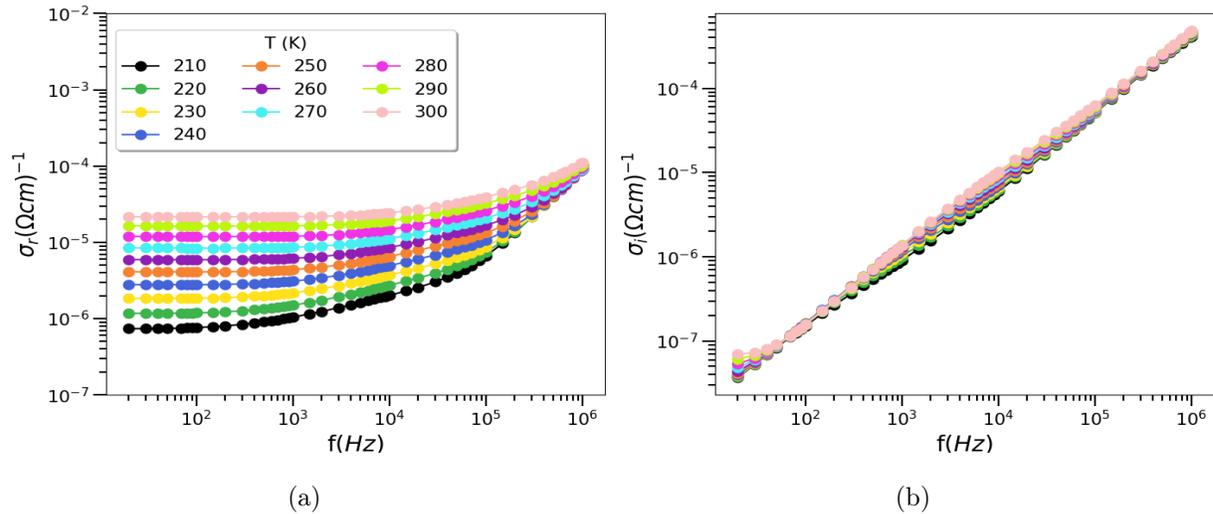


Figura 6.16: O comportamento do $\sigma^*(f)$ em função da frequência para a amostra BaMLA00 na faixa de 110 a 200 K. (a) $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$.

Na Fig 6.17 mostra o comportamento de $s(T)$ que foi obtido da relação entre $\log(f\varepsilon_r)$ e $\log(f)$. A curva de $s(T)$ indica mecanismo por TMQ.

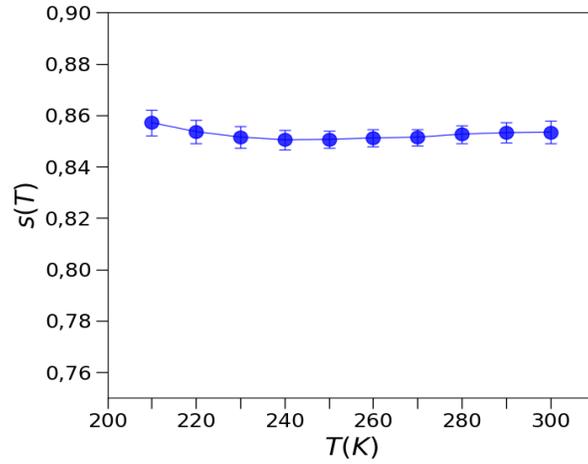


Figura 6.17: O comportamento de $s(T)$ para a amostra de hexaferrita BaMLA00.

Na Fig. 6.18(a) mostra os ajustes de $M_i(f)$ na função de relaxação HN. Os comportamentos dos parâmetros α , β e τ com 1,40 %, 4,23 %, 5,06 % respectivamente em função da temperatura são mostrados na Fig. 6.18(b).

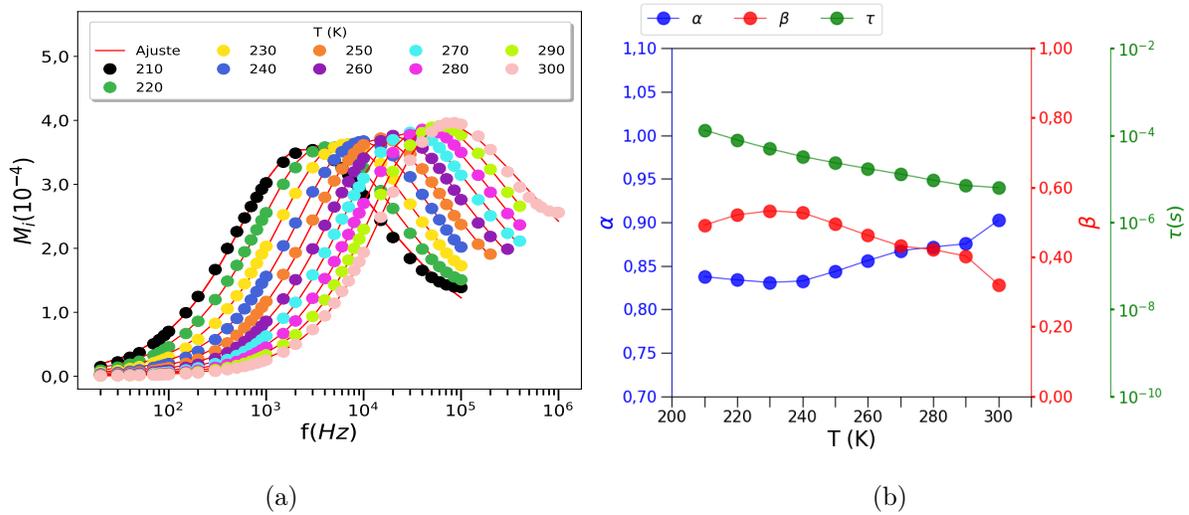


Figura 6.18: (a) Os picos de relaxação ajustada com a função HN para a amostra BaMLA00 na faixa de 210 a 300 K. (b) Parâmetros de ajustes α , β e τ em função da temperatura.

O valor de τ na ordem de $(4,30 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} s$ com a energia de ativação de $185,0 \pm 3,0$ meV.

6.4 Mecanismos de polarização e condução na cerâmica BaMLA07

Para investigar os mecanismos de polarização, relaxação e condução da amostra BaMLA07, a análise foi dividida em intervalos de temperatura da seguinte maneira: 10 – 100 K, 110 – 200 K e 210 – 300 K.

6.4.1 Intervalo de temperatura de 10 a 100 K

A Fig 6.19 mostra a dependência da permissividade complexa com a frequência para a cerâmica BaMLA07 na faixa de frequência de 20 Hz a 1 MHz. Na parte real da permissividade se observa valores constante de ϵ_r nas baixas frequências e altas temperaturas e uma dispersão nas altas frequências, Fig 6.19(a). Nas baixas temperaturas se observa uma dispersão nas baixas frequências e valores constantes de ϵ_r nas altas frequências. Os valores de ϵ_r aumentam com o incremento da temperatura. Na parte imaginária da permissividade se observam picos de relaxação no intervalo de 60 – 100 K, Fig 6.19(b). Estes comportamentos de ϵ_r e ϵ_i indicam um processo de polarização dipolar. A explicação de aparição ds picos de relaxação é a seguinte; quando se aplica um campo elétrico de corrente alternada, os dipolos se orientam a favor do campo, quando a frequência do campo é baixa, a maioria dos dipolos podem seguir o campo e se orientar, aumentando o números de dipolos orientados até uma determinada frequência. Para valores de frequências superiores os dipolos não conseguem seguir as variações do campo elétrico, diminuindo o número dos dipolos orientados e, portanto, a permissividade.

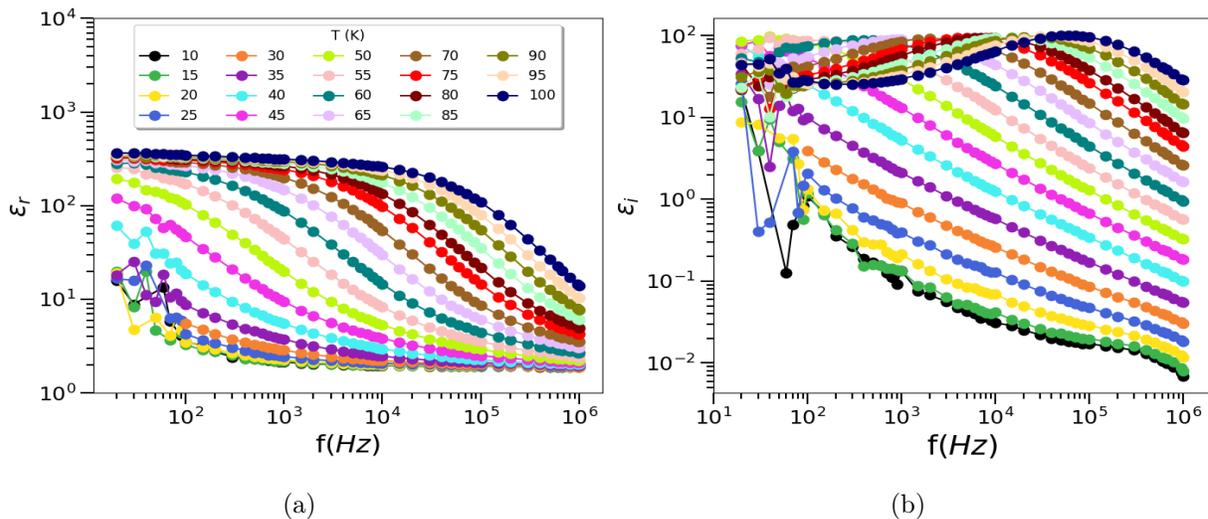


Figura 6.19: (a) Dependência da Permissividade real e (b) imaginária com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo de temperatura 10 a 100 K.

A Fig 6.20 mostra o comportamento do módulo elétrico real (M_r) e imaginário (M_i) com a frequência para o intervalo de temperatura 10-100 K. No caso do M_r se observa uma dispersão nas baixas frequências que satura nas curvas de altas temperaturas. Para as curvas de baixas

temperaturas se observam valores constante próximos a zero e uma dispersão para as altas frequências. Quando os valores de M_r tendem a ser nulos em baixas frequências indicam a ausência do efeito de polarização do eletrodo-superfície da amostra [207]. No módulo imaginário são observados picos de relaxação na faixa de 30 a 60 K, Fig 6.20(b). Duas características são observadas nestes picos; um aumento na intensidade, indicando aumento da dissipação de energia durante o processo de relaxação [208] e um deslocamento para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura, sugerindo uma correlação entre os portadores e a natureza térmica do relaxamento dielétrico [208].

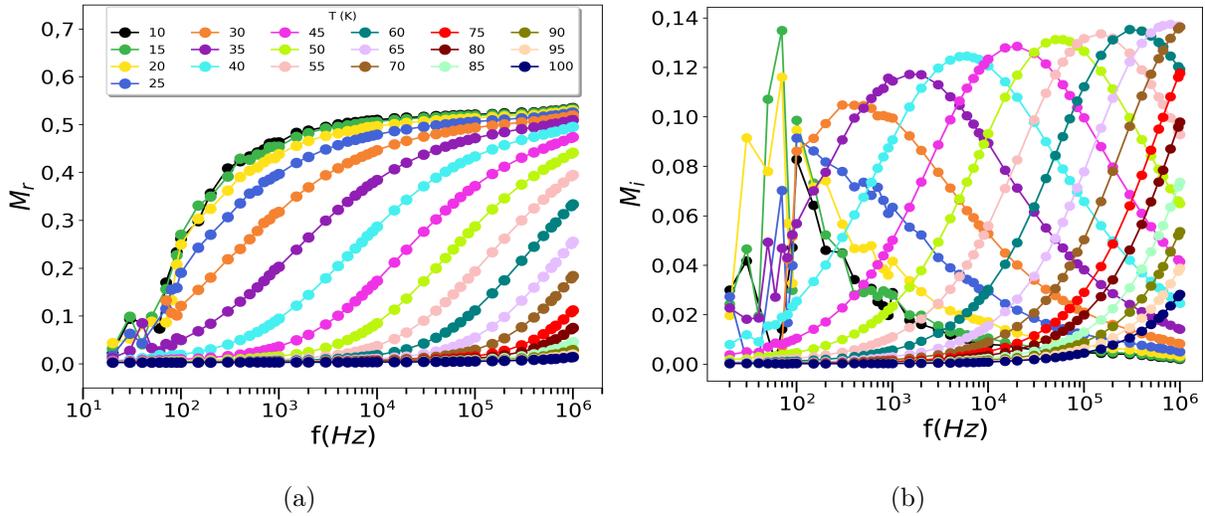


Figura 6.20: (a) Variação do $M_r(f)$ e (b) $M_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 30 - 100 K. O comportamento das curvas indicam processo de relaxação por dipolos.

A teoria fenomenológica de Koops considera que o sólido consiste em grãos condutores separados por fronteira ou limites de grãos resistivos. De acordo com a Teoria Koops, a condutividade tende a aumentar devido à influência dos grãos e diminuir devida à influência da resistividade dos limites dos grãos. O mecanismo de condução nos grãos em ferrita ocorre por meio do hopping de elétron, envolvendo os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Para baixa frequência, a condutividade é influenciada pelos limites dos grãos, que são menos condutivos. Por outro lado, para alta frequência, o comportamento da condutividade é predominantemente devido aos grãos, que são mais condutivos. Essa teoria é aplicada às ferrita para explicar o comportamento da condutividade em função da frequência [121, 209].

A dispersão da condutividade é associada à mobilidade de longo alcance, ao mecanismo de condução associado aos grãos, à mobilidade de curto alcance e ao mecanismo de condução associado aos limites dos grãos.

A Fig 6.21 mostra o comportamento da condutividade elétrica real e imaginária para o intervalo 10 - 100 K. Na parte real, Fig 6.21(a), observa-se a dispersão $\sigma_r(\omega)$ em todo intervalo da frequência para temperaturas 10 a 45 K. Isso indica que os portadores de carga devem

superar as barreiras de energia dos limites dos grãos e causado o aumento da condutividade. Para temperaturas relativamente mais altas (50 e 100 K) aparece outra dispersão na baixa frequência. Com aumento da temperatura, a dispersão de alta frequência tende a saturar. Este comportamento na parte real da condutividade indica pelo menos dois mecanismos de condução.

Na Fig 6.21(b), observa-se dispersão linear nas temperaturas de 10 a 35 K, o aumento de $\sigma_i(\omega)$, indicando efeito de condução. Nas altas temperaturas aparece outra dispersão linear nas baixas frequências e nas temperaturas intermediárias se observam os dois processos dispersivos lineares. Essas dispersões estão relacionadas com os mecanismos de condução presentes na amostra e à variação do comportamento $\sigma_i(\omega)$ com a temperatura, indica que os processos de condução são ativados termicamente.

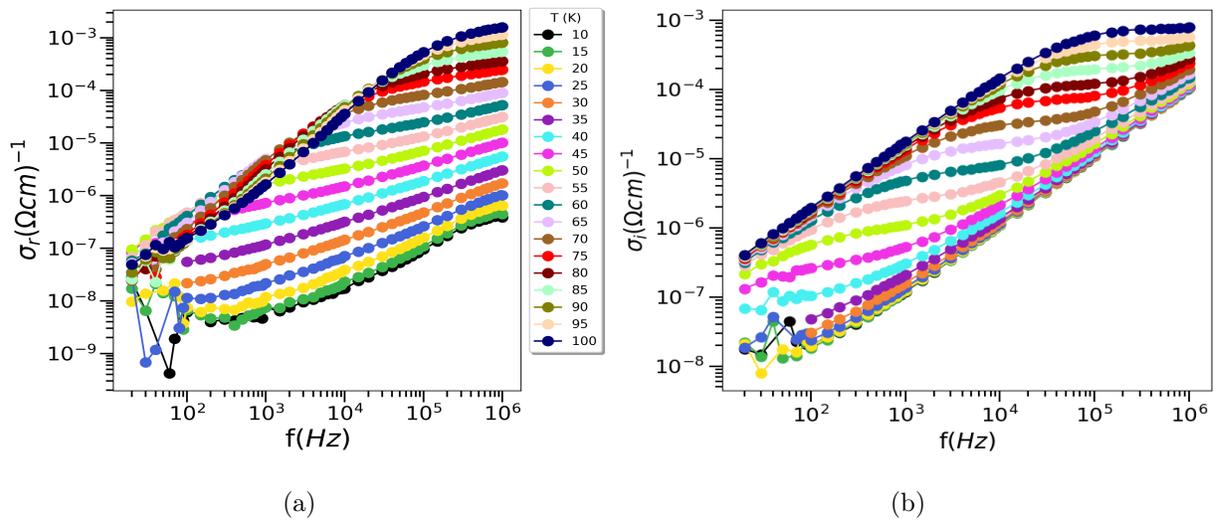


Figura 6.21: (a) Variação da $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 30 - 100 K.

6.4.2 Modelos de ajuste dielétrico no domínio da frequência e do tempo

Nesta seção, apresentamos as curvas ajustadas e os parâmetros de ajuste obtidos a partir da função de relaxação HN eq 3.43, que foi aplicada aos valores experimentais de $M_i(f)$.

Na Fig 6.22, são mostrados os ajustes no intervalo de 30 a 60 K, e os valores quantitativos dos parâmetros são mostrados na Tabela 6.1.

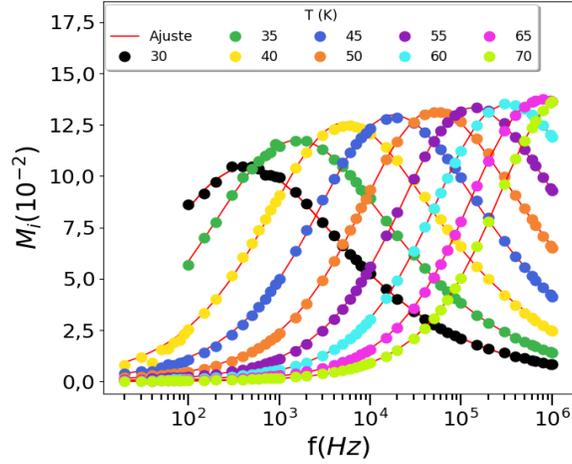


Figura 6.22: As curvas de ajustas na função de relaxação HN para M_i no intervalo 30 a 70 K para amostra BaMLA07.

Na Fig 6.23(a), observa-se a diminuição de τ_{HN} , o que implica na diminuição das interações dos dipolos com suas vizinhanças. A diminuição de β torna a curva mais assimétrica, o que atribuímos às influências dos dipolos nos grãos, e para altas frequências, eles oscilam mais rapidamente, indicando diminuição de interações dos dipolos com suas vizinhanças. Por outro lado, o aumento de α indica que a relaxação se torna menos heterogênea com relação à diversidades dos portadores. Nesse caso, mais dipolos participando a relaxação. O aumento na intensidade dos picos de relaxação indica que há mais dissipação de energia, os dipolos relaxam mais rapidamente. Outra probabilidade para o aumento da perda de energia é o aumento da densidade de dipolos. Na Fig 6.23(b), é mostrado o ajuste de curva obtido usando a equação de Arrhenius, Eq 3.47, para determinar a E_a e o τ_0 . O valor de τ_0 é da ordem de 10^{-10} s, tempo de relaxação característico de relaxação dipolar. E o valor de $E_a = 38,5(0,4) \text{ meV}$ é a energia necessária para os dipolos se realinharem em resposta a mudança do campo elétrico.

Na ferrita, condução de hopping de elétrons e/ou por pequenos polarons [120,121,125–127] pode influenciar o processo de relaxação. A variação de τ_{HN} está na ordem de 10^{-4} s a 10^{-7} s, o que atribuímos à influência da condução de diferentes tipos de portadores de cargas na dispersão de τ_{HN} .

Tabela 6.1: Parâmetros da função relaxação HN para amostra de ferrita no intervalo de 30 a 70 K.

$T(K)$	$\tau(s)$	α	β	R
30	$6,158 \times 10^{-4}$	0,615	0,703	0,999
35	$1,581 \times 10^{-4}$	0,611	0,743	0,999
40	$5,460 \times 10^{-5}$	0,681	0,626	0,999
45	$1,585 \times 10^{-5}$	0,692	0,630	0,999
50	$6,196 \times 10^{-6}$	0,723	0,567	0,999
55	$2,606 \times 10^{-6}$	0,746	0,429	0,999
60	$1,298 \times 10^{-6}$	0,774	0,429	0,999
65	$6,386 \times 10^{-7}$	0,793	0,352	0,999
70	$3,138 \times 10^{-7}$	0,800	0,349	0,999

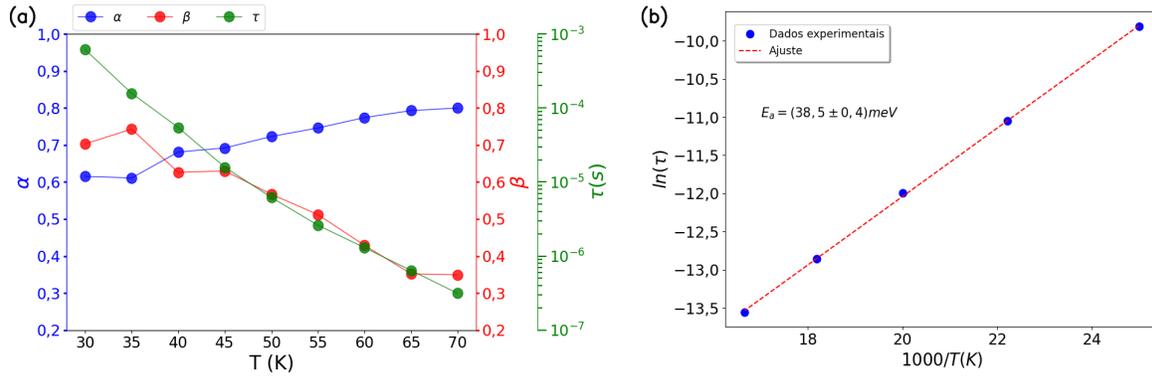


Figura 6.23: (a) O comportamento dos parâmetros de relaxação α , β e τ em função da temperatura. (b) Gráfico $\ln(\tau)$ vs $1000/T$ e energia de ativação obtida pela equação de Arrhenius.

A Fig 6.24 mostra o comportamento da relaxação temporal no intervalo 30 a 70 K. A variação em $\Phi(t)$ indica que a função de relaxação é influenciada com aumento da temperatura. Na primeira região, independente do tempo, $\Phi(t)$ é constante, porém para a segunda região de tempo longo, $\Phi(t)$ decai exponencialmente para todas as curvas. A dispersão de $\Phi(t)$ pode ser explicada pela presença das barreiras de energias nas amostras, que limitam o processo de relaxação total dos dipolos, e pelo aumento de heterogeneidade nas amostras.

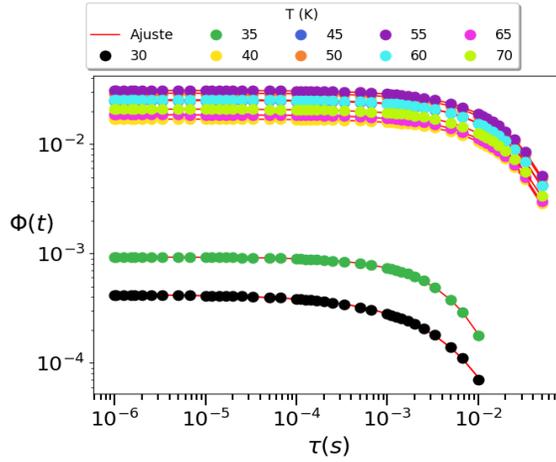


Figura 6.24: Ajuste de curva da função distribuição temporal KWW para amostra BaMLA07 no intervalo 30 - 70 K.

Os parâmetros com seus respectivos erros obtidos pela Eq. 3.51 com ajustes de curvas satisfatórios estão apresentados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Valores dos parâmetros τ e γ do ajuste de curva da função temporal, $\Phi(t)$, para o intervalo 30 - 70 K.

$T(K)$	A_{KWW}	$\tau(s)$	γ	R
35	0,000926(1)	0,00565(2)	0,845(4)	0,999(1)
40	0,016867(7)	0,02470(6)	0,836(3)	0,999(1)
45	0,024973(9)	0,02452(6)	0,829(2)	0,999(1)
50	0,02915(1)	0,02428(5)	0,824(2)	0,999(1)
55	0,03084(1)	0,02408(5)	0,820(2)	0,999(1)
60	0,025365(8)	0,02376(5)	0,814(2)	0,9999(9)
65	0,018491(6)	0,02342(5)	0,808(2)	0,9999(9)
70	0,020789(6)	0,02342(4)	0,808(2)	0,9999(9)

Na Fig 6.25(a), os parâmetros τ e β permanecem quase constantes com aumento da temperatura, o que implica que, para esse intervalo de 30 a 70 K, não há uma influência significativa. O comportamento de γ indica que não há variação significativas das interações dos dipolos e nas variações diversidades dos portadores. Os valores de γ , 0,808(2) – 0,845(5), aponta uma baixas interações dipolares. O comportamento semelhante de τ_{KWW} e γ implica que o parâmetro γ pode ser usando para descrever o grau distribuição do tempo de relaxação no domínio do tempo.

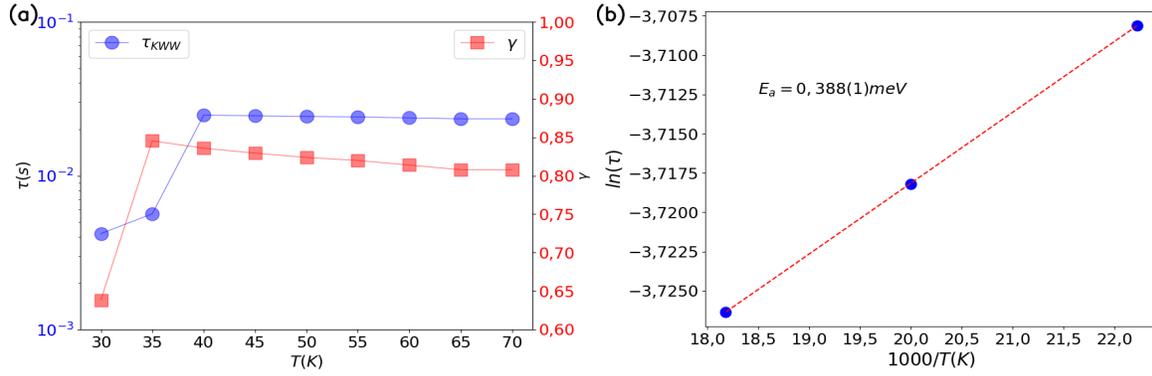


Figura 6.25: (a) Comportamento dos parâmetros de ajuste em função KWW no intervalo de 30 a 70 K. Comportamento τ com aumento da temperatura e variação de β com a temperatura. (b) Curva $\ln(\tau)$ vs $1000/T$ para determinar E_a e τ_o (b).

Na Fig 6.25(b), é mostrado o ajuste da equação de Arrhenius, Eq 3.47, no intervalo de 35 – 45 K, com $\tau_o = 0,022(7) \text{ s}$ e $E_a = 0,388(1) \text{ meV}$. O valor de τ_o na ordem 10^{-2} s é um indício de que relaxação lenta, e o baixo da valor E_a pode ser associados aos tunelamentos mecânico quânticos de elétrons ou à reorientação de polarons nos dipolos elétricos. Para demais intervalos, a Eq 3.47 não é satisfeita.

6.4.3 Ajuste da condutividade no modelo de Jonscher

Usando a Eq. 3.55 para ajustar a parte real da condutividade da amostra no intervalo de temperatura 10 – 100 K. O parâmetro $s(T)$ varia com a temperatura e pode indicar o tipo de mecanismos de condução presentes na amostra. Os valores de E_a foram calculados usando as Eq 3.59 e Eq 3.62. Os valores $s(T)$ e E_a estão apresentados na Tabela 6.3.

Na Fig. 6.26(a), é apresentado o comportamento $\sigma_i(f)$ em função da frequência no intervalo 10 – 100 K, ajustada com o MD. Observa-se que o MD descreve as partes das curvas lineares que correspondentes os intervalos 10 – 75 K e 80 – 100 K em determinadas faixas de frequência.

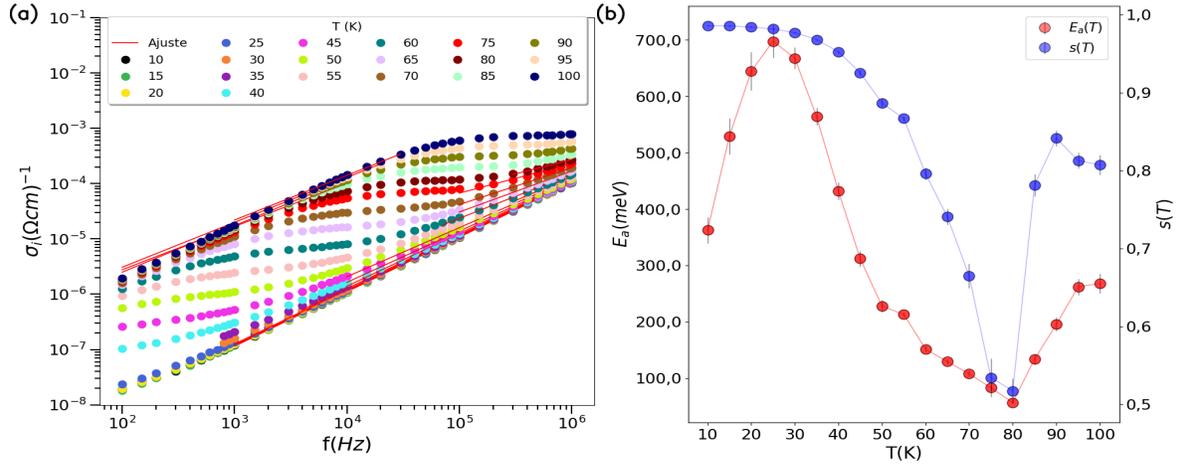


Figura 6.26: (a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ com o modelo de Jonscher BaMLA07 no intervalo 10 – 100 K. (b) E comportamento $s(T)$ e E_a determinado com o modelo de Jonscher para a cerâmica BaMLA07 (b).

Na Fig. 6.26(b), é ilustrada a variação do comportamento de $s(T)$ em relação ao aumento da temperatura no intervalo de 10 – 100 K. No intervalo 10 – 75 K, observa-se uma diminuição de $s(T)$, o que indica a predominância do modelo HBC. No intervalo 80 – 90 K, há um aumento em $s(T)$, o que é característico do modelo TPPN. Após 90 K, $s(T)$ permanece constante, indicando um mecanismo TMQ. Os valores da E_a estão disponíveis na Tabela 6.3. No intervalo 10 – 70 K, o mecanismo de condução é por hopping de elétrons. Em 75 e 80 K, os valores são 83,0(4) e 57,0(1) meV, respectivamente, associados aos polarons pequenos.

Sobre o comportamento de E_a e $s(T)$ na Fig. 6.26(b), a diminuição de $s(T)$ implica uma redução nas interações dos elétrons com as vizinhanças. Isso indica um aumento na mobilidade desses portadores, uma vez que a E_a necessária para superar as barreiras que impedem seu movimento também diminui. Como resultado, os portadores de cargas podem se mover com mais facilidade através do material. O aumento de E_a e do expoente $s(T)$ para pequenos polarons indica uma maior dificuldade na mobilidade desses polarons.

Tabela 6.3: Os valores de $s(T)$ e E_a para diferentes intervalos de temperatura em BaMLA07 no modelo MJ.

$T(K)$	$s(T)$	R	$E_a (meV)$	Portadores de cargas
HBC				
10	0,9857(9)	0,999	360,0(23)	
15	0,9853(8)	0,999	530,0(32)	
20	0,9839(8)	0,999	643,0(34)	
25	0,9815(7)	0,999	697,0(28)	
30	0,9768(6)	0,999	667,0(19)	
35	0,9679(8)	0,999	563,0(15)	
40	0,952(1)	0,999	432,0(15)	Elétrons
45	0,925(3)	0,999	312,0(13)	
50	0,887(5)	0,999	227,0(10)	
55	0,867(2)	0,999	213,0(3)	
60	0,796(7)	0,998	152,0(5)	
65	0,74(1)	0,997	129,0(5)	
70	0,66(1)	0,993	108,0(5)	
TPPN				
75	0,53(2)	0,972	831,0(4)	
80	0,52(1)	0,989	57,0(1)	Polarons pequenos
85	0,78(1)	0,995	134,0(8)	
90	0,84(1)	0,998	195,0(12)	
HBC				
95	0,81(1)	0,996	262,0(14)	Elétrons
100	0,81(1)	0,995	278,0(17)	

6.4.4 Ajuste da condutividade no modelo de A.W

A Fig. 6.27(a) mostra o ajuste da $\sigma_r(f)$ no modelo de W.A em função da frequência com o intervalo 10 - 100 K usando a expressão Eq. 3.58. Observa-se que o MWA descreve intervalos de frequência na qual a comportamento $\sigma_r(f)$ é quase linear, e para outros comportamento não linear de $\sigma_r(f)$, o MAW não é satisfatório. Os valores de E_a foram calculados usando a Eq. 3.59.

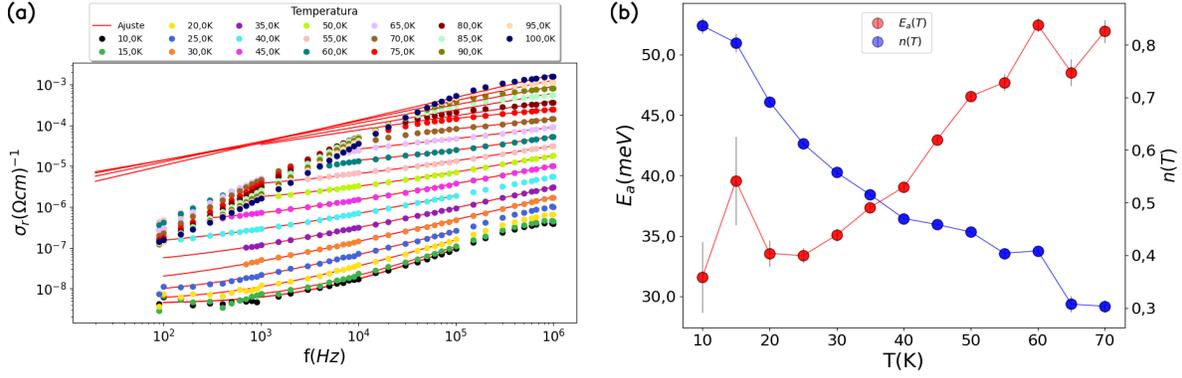


Figura 6.27: (a) Ajuste da condutividade $\sigma_r(f)$ no modelo de WA BaMLA07 no intervalo 10 - 100 K. (b) Comportamento $n(T)$ e E_a no modelo de WA BaMLA07 no intervalo 10 - 70 K.

A Tabela 6.4 mostra os parâmetros do ajuste no modelo W.A, como $n(T)$, f_H , e com ajuste satisfatório $R > 0.997$ para o intervalo 10 - 70 K. No entanto, para 75 - 100 K, o MAW não descreve o comportamento $\sigma_r(f)$.

Na Fig. 6.27(b) se mostra o comportamento de $n(T)$ para o intervalo 10 - 70 K, observa-se a diminuição de $n(T)$ no intervalo 10 - 70 K, o que implica que o mecanismo HBC é mais adequado [132]. Pelo comportamento de $n(T)$, podemos usar a expressão Eq. 3.59 para determinar E_a .

A diminuição de $n(T)$ implica em uma redução das interações dos elétrons com seu ambiente, resultando em um aumento na mobilidade dos portadores. O aumento de E_a resulta em um incremento na força das interações dos elétrons com seu ambiente, o que sugere um aumento nas barreiras potenciais para a mobilidade dos portadores. Consequentemente, é necessária uma maior quantidade de energia para permitir que os elétrons se movam. Dessa forma, a diminuição de $n(T)$ indica um regime de transporte governado por barreiras de energia mais altas para a mobilidade dos portadores.

Os valores de E_a mostrados na Tabela 6.4 do mecanismo de condução por hopping de elétrons.

Tabela 6.4: Os valores de $n(T)$ e E_a para diferentes intervalos de temperatura em BaMLA07 no modelo WA.

$T(K)$	$n(T)$	$f_c(Hz)$	$E_a (meV)$	Portadores de cargas
HBC				
10	0,84(1)	$2,66 \times 10^3$	31,5(2,9)	
15	0,80(1)	$2,31 \times 10^3$	39,5(3,6)	
20	0,692(9)	$6,77 \times 10^2$	33,5(1,0)	
25	0,612(5)	$2,49 \times 10^2$	33,3(6)	
30	0,558(4)	$9,52 \times 10^1$	35,0(5)	
35	0,515(1)	$1,31 \times 10^2$	37,3(3)	Elétrons
40	0,470(2)	$1,39 \times 10^2$	39,0(3)	
45	0,458(1)	$4,76 \times 10^2$	42,9(3)	
50	0,444(2)	$1,63 \times 10^3$	46,5(3)	
55	0,404(7)	$1,29 \times 10^3$	47,6(7)	
60	0,409(5)	$9,64 \times 10^3$	52,4(5)	
65	0,31(1)	$1,65 \times 10^2$	48,5(1,1)	
70	0,30(1)	$1,99 \times 10^3$	51,9(9)	

6.4.5 Ajuste da condutividade no MJM

Usando a Eq. 3.56, mas desconsiderando o termo σ_{dc} porque nas curvas experimentais $\sigma_i(f)$ não apresentam σ_{dc} , então a expressão é dada por:

$$\sigma_{ac} = \omega \varepsilon_o \varepsilon_i + A \omega^s, \quad (6.3)$$

assim, ajustando a Eq 6.3 com dados experimentais $\sigma_i(f)$.

Na Fig. 6.28 mostra o ajuste no MJM na faixa 10 - 70 K. Observa-se que a expressão Eq. 6.3 não descreve as curvas $\sigma_i(f)$.

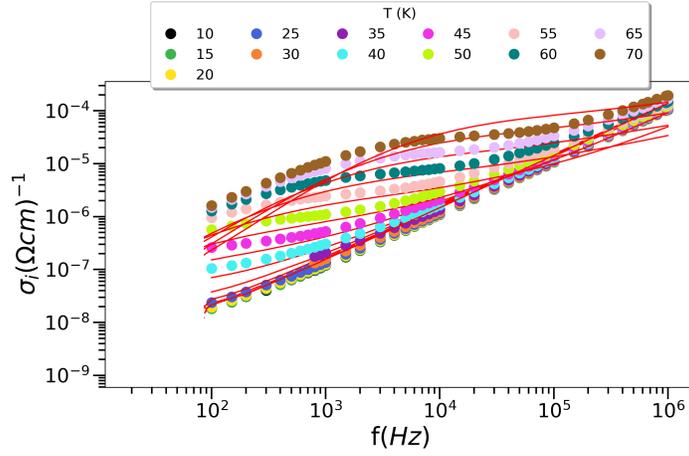


Figura 6.28: Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ no MJM BaMLA07 no intervalo 10 - 70 K.

Na Fig. 6.29, são mostradas as curvas ajustadas com a Eq. 3.57 para o intervalo de 10 a 100 K. Para altas frequências, os ajustes são satisfatórios. Entre 10 e 50 K, a Eq. 3.57 descreve um comportamento linear, mas nas temperaturas de 55 a 85 K, a expressão é ajustada para frequência alta e intermediária. A curva a 60 K só pode ser ajustada com a Eq. 3.57 em alta frequência.

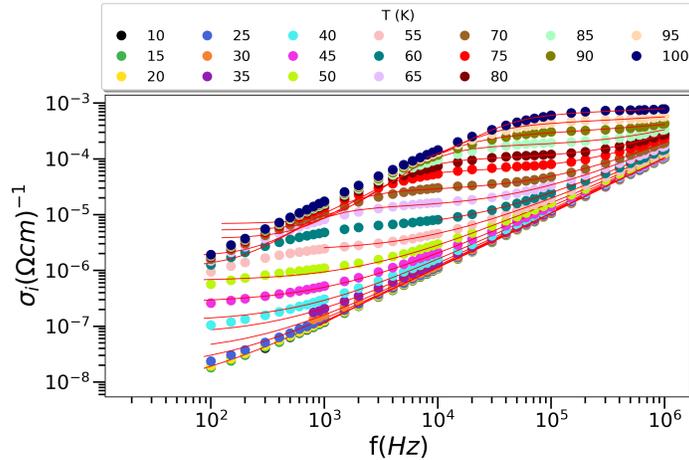


Figura 6.29: Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ no MJM BaMLA07 no intervalo 10 - 100 K.

A Tabela 6.5 apresenta os parâmetros σ_{dc} , $s(T)$, τ e A obtidos pela expressão Eq. 3.57. Os valores $s(T)$ varia de 0,19(2) a 0,9831(4), os valores $\tau(s)$ varia de ordem 10^{-4} a 10^{-7} s. Os valores de R são satisfatórios para os intervalos de frequência apresentados.

Tabela 6.5: Valores dos parâmetros σ_{dc} , $s(T)$, τ , A e R para 10,0 - 100,0 K para o MJM. Erros de porcentagem de τ e A foram menores que 10,0 %.

$T(K)$	σ_{dc}	$s(T)$	$\tau(s)$	A	R
20	$7,12 \times 10^{-9}$	0,9831(4)	$2,97 \times 10^{-7}$	$2,14 \times 10^{-11}$	0,999
25	$1,78 \times 10^{-8}$	0,9802(4)	$2,78 \times 10^{-7}$	$2,26 \times 10^{-11}$	0,999
30	$3,40 \times 10^{-8}$	0,9739(6)	$2,34 \times 10^{-7}$	$2,52 \times 10^{-11}$	0,999
35	$7,08 \times 10^{-8}$	0,959(1)	$1,69 \times 10^{-7}$	$3,20 \times 10^{-11}$	0,999
40	$1,21 \times 10^{-7}$	0,941(1)	$1,29 \times 10^{-6}$	$4,55 \times 10^{-11}$	0,999
45	$2,65 \times 10^{-7}$	0,881(4)	$1,24 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-10}$	0,999
50	$6,50 \times 10^{-7}$	0,879(4)	$9,67 \times 10^{-7}$	$1,34 \times 10^{-10}$	0,999
55	$2,24 \times 10^{-6}$	0,8765(7)	$6,15 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-10}$	0,999
60	$5,46 \times 10^{-6}$	0,875(4)	$1,65 \times 10^{-7}$	$1,62 \times 10^{-10}$	0,999
65	$1,13 \times 10^{-6}$	0,872(4)	$1,98 \times 10^{-4}$	$1,85 \times 10^{-10}$	0,999
70	$1,78 \times 10^{-6}$	0,89(1)	$1,14 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^{-10}$	0,999
75	$3,73 \times 10^{-6}$	0,92(2)	$4,85 \times 10^{-5}$	$9,91 \times 10^{-11}$	0,996
80	$5,26 \times 10^{-6}$	0,97(5)	$2,94 \times 10^{-5}$	$4,63 \times 10^{-11}$	0,994
85	$6,87 \times 10^{-6}$	0,89(9)	$1,95 \times 10^{-5}$	$1,57 \times 10^{-10}$	0,992

Na Fig. 6.30(a) mostra comportamento $s(T)$ em função da temperatura no intervalo 10 - 80 K. O parâmetro $s(T)$ é quase constante no intervalo 10 - 85 K, dado a evidência do mecanismo de condução TMQ. Observa-se uma diminuição em 90 - 100 K, implicando no mecanismo de condução HBC. Uma variação em $A(T)$ é observada, o que implica uma mudança na força de polarizabilidade e, conseqüentemente, uma variação na mobilidade dos pequenos polarons. Além disso, é observada uma variação em $s(T)$ que indica mudanças nas interações entre os pequenos polarons e os sítios locais.

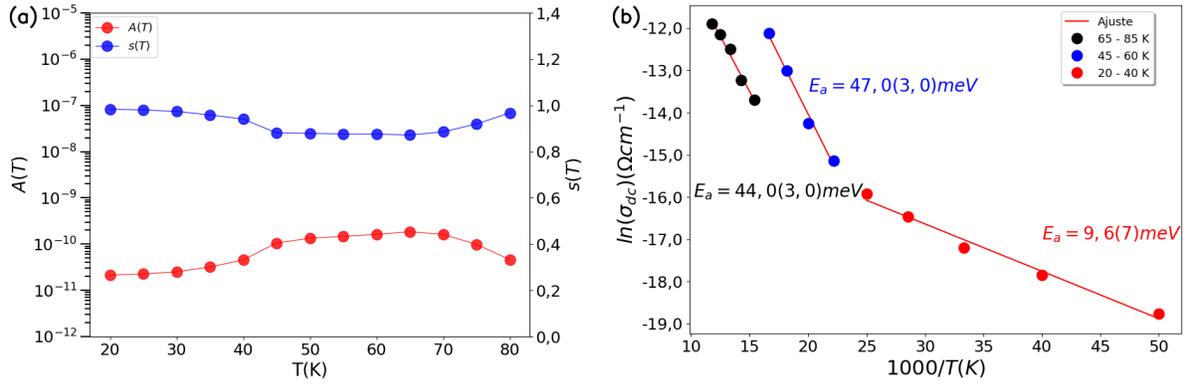


Figura 6.30: (a) Comportamento do parâmetro $s(T)$ e $A(T)$ em função da temperatura no MJM BaMLA07 no intervalo 10 - 100 K. (b) Gráfico $\ln(\sigma_{dc})(f)$ vs $1000/T$ para determinar E_a a partir dos dados do MJM para os intervalos 65 - 85 K, 45 -60 K e 20 -40 K com $E_a = 44,0(3,0) \text{ meV}$, $E_a = 47,0(3,0) \text{ meV}$ e $E_a = 9,6(7) \text{ meV}$ respectivamente.

Na Fig. 6.30(b), mostra o ajuste da Eq. 3.47 para os intervalos 65 - 85 K, 45 - 60 K e 20 - 40 K com $E_a = 44,0(3,0) \text{ meV}$, $E_a = 47,0(3,0) \text{ meV}$ e $E_a = 9,6(7) \text{ meV}$, respectivamente. Os valores de E_a associamos ao tunelamento quântico de pequenos polarons em baixa temperatura.

6.5 Intervalo de temperatura de 110 - 200 K

Na Fig. 6.31(b) para faixa de 110 a 200 K, observa-se uma dispersão associada a polarização dipolar para altas frequências e um incremento da permissividade real com a diminuição da frequência que representa uma polarização interfacial, processo característico em materiais heterogêneos, como o caso das ferritas que apresentam uma microestrutura de grãos e fronteiras de grãos.

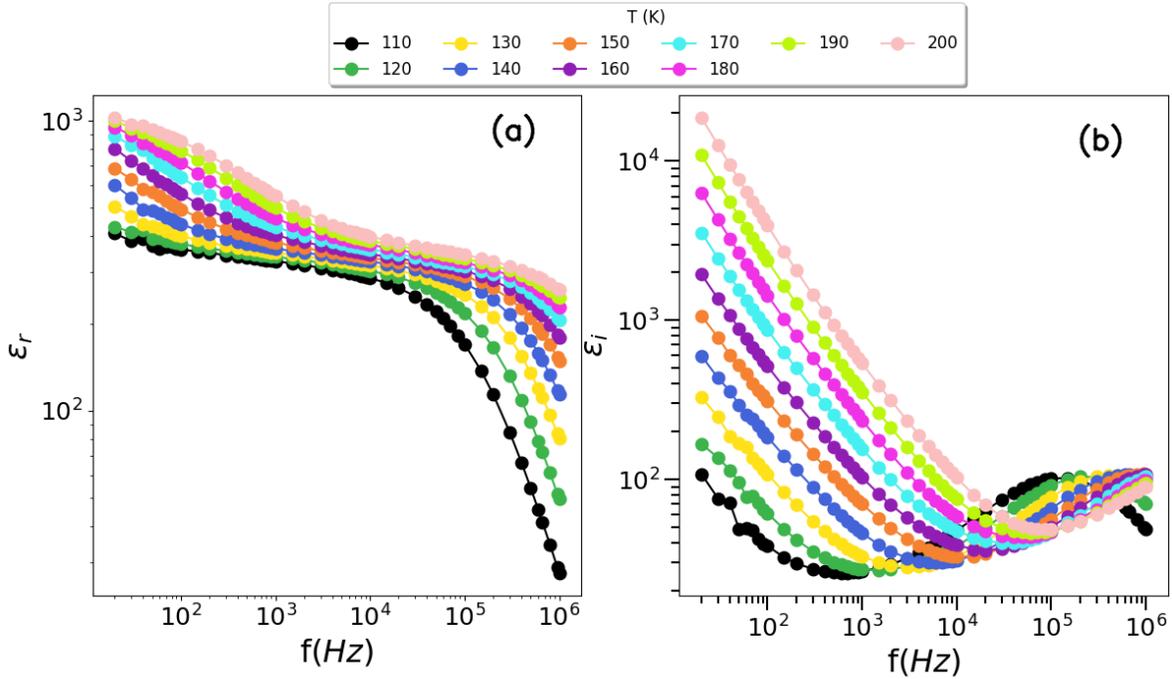


Figura 6.31: (a) Dependência da $\varepsilon_r(f)$ e (b) $\varepsilon_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo de temperatura de 110 -200 K. Para baixas frequências, exibe polarização de Maxwell-Wagner e para altas frequências, polarização dipolar.

Na Fig. 6.32(a) mostra M_r para temperatura 110 - 200 K, onde observa-se que há duas regiões de dispersão no intervalo da frequência. A primeira região de dispersão consiste abaixo da frequência $10^4 Hz$, o aumento de M_r é devido a mobilidade de curto alcance e para a região de alta frequência ($> 10^4 Hz$) o aumento pode estar associado a condução por longo alcance [210]. O valor de M_r diminui com o aumento da temperatura confirmando a predominância da mobilidade de curto alcance [210] na amostra de ferrita.

Na Fig. 6.32(b) mostra picos de relaxação para frequência menores que $10^4 Hz$. Os picos de relaxação do $M_i(f)$ não se manifestam na mesma região dos picos da $\varepsilon_i(f)$ (ver Fig. 6.31(b)). Isso indica que a diminuição da polarização interfacial é devido a relaxação dielétrica.

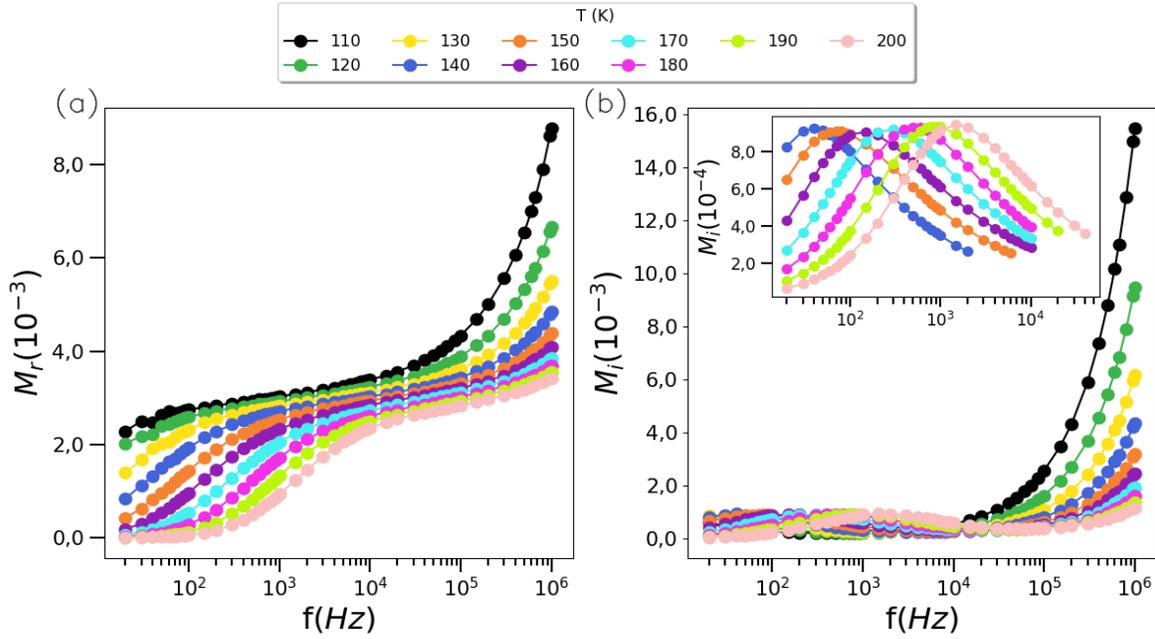


Figura 6.32: (a) Variação do $M_r(f)$ e (b) $M_i(f)$ para amostra BaMLA07 no intervalo 110 -200 K. Para baixa frequência é exibido relaxação dipolar.

Na Fig. 6.33, mostra o comportamento $\sigma_r(f)$ com a frequência no intervalo 110 - 200 K. Observa-se na Fig. 6.33(a) um aumento $\sigma_r(f)$ em todo o intervalo da frequência. Nota-se um aumento suave de $\sigma_r(f)$ em função frequência que atribuímos à mobilidade de curto alcance dos portadores, ou seja, a influência dos grãos. O efeito da temperatura no aumento na $\sigma_r(f)$ é registrado na região de baixa frequência, isto é, a mobilidade de curto alcance é influenciada pela temperatura. Para a região de alta frequência, com a variação da temperatura, as curvas se comportam de forma similar, numa curva mestra, isso significa que a condução não é afetada por essa variação da temperatura.

A Fig. 6.33(b) mostra a dependência de $\sigma_i(f)$ com a frequência. Há uma dispersão linear em todo o intervalo de frequência para 160-200 K. Esse aumento da dispersão de $\sigma_i(f)$ indica um aumento da taxa de portadores, e as curvas nesse intervalo de temperatura tende forma uma curva mestra, indicando o único mecanismo de condução e mostrando que a variação da temperatura não influencia no processo de condução. No intervalo 110 - 140 K, a dispersão ocorre em quase todo o intervalo de frequência, mas na parte extrema da região de alta frequência há o surgimento de um platô, indicando o surgimento de outro mecanismo condução e na mesma região observa-se o efeito da temperatura causando aumento de $\sigma_i(f)$, o que significa que a condução é ativado termicamente.

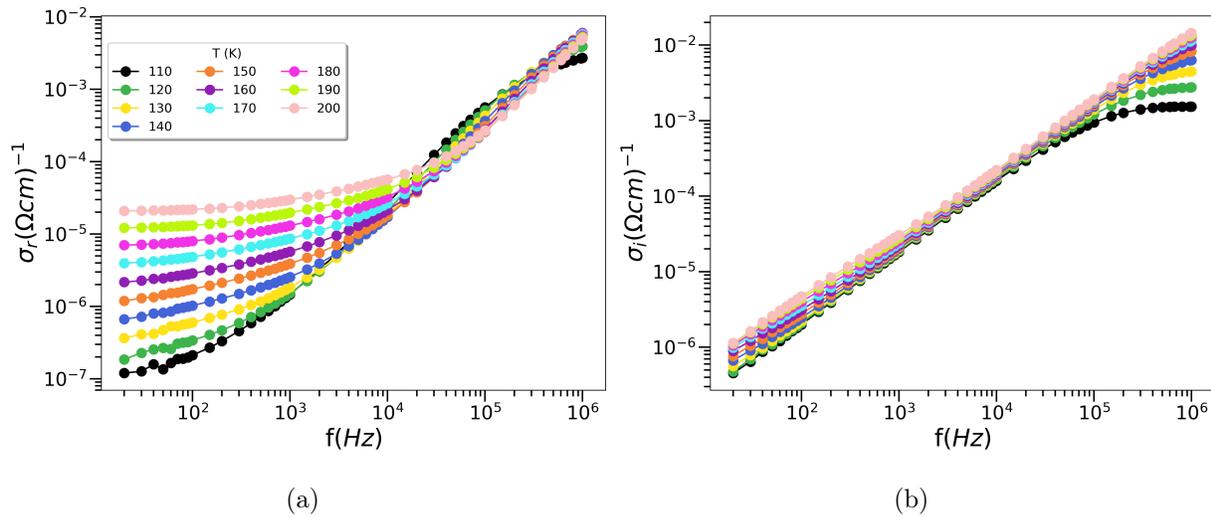


Figura 6.33: (a) Variação da $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 110 -200 K.

6.5.1 Modelos de ajuste dielétrico no domínio da frequência e do tempo

A Fig. 6.34 mostra os ajustes para as curvas nas temperaturas 140 - 200 K descritas pela função HN e os valores dos parâmetros de ajustes estão disponíveis na Tabela 6.6.

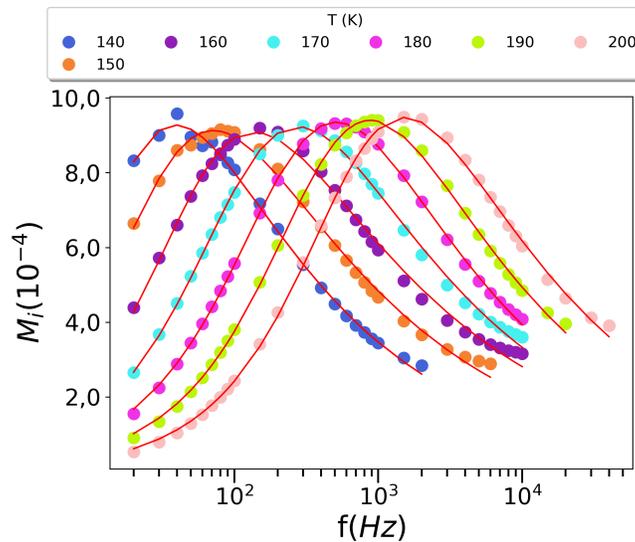


Figura 6.34: Ajuste de curva M_i para amostra BaMLA07 no intervalo 140 - 200 K com a função de relaxação HN.

Uma diminuição de τ_{HN} é observada na Fig. 6.35(a), o qual dá indício de redução das interações dos dipolos. A dispersão de β indica variação das interações dos dipolos nos grãos no processo de relaxação, e a dispersão de α implica variação na diversidade dos portadores de cargas na relaxação.

Tabela 6.6: Parâmetros de relaxação dielétrica para amostra de ferrita faixa de temperatura de 140 a 200 K.

$T(K)$	$\tau(s)$	α	β	R
140	$8,246 \times 10^{-3}$	0,963	0,433	0,997
150	$5,016 \times 10^{-3}$	0,963	0,417	0,995
160	$2,729 \times 10^{-3}$	0,909	0,393	0,994
170	$1,224 \times 10^{-3}$	0,872	0,459	0,996
180	$6,009 \times 10^{-4}$	0,858	0,517	0,999
190	$3,496 \times 10^{-4}$	0,869	0,507	0,999
200	$2,007 \times 10^{-4}$	0,875	0,506	0,999

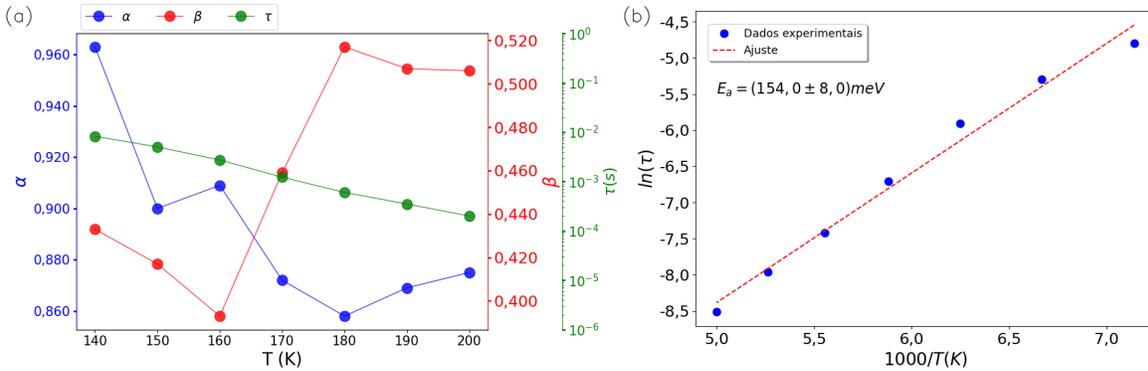


Figura 6.35: (a) Comportamento dos parâmetros de relaxação; τ_{HN} , α e β no intervalo 140 - 200 K. (b) E_a calculada pela Equação de Arrhenius.

A Fig. 6.35(b) apresenta o ajuste obtido da Eq. 3.47, o valor de $\tau_0 = 2,91 \times 10^{-8} \text{ s}$ e $E_a = 154,0(8) \text{ meV}$, que atribuímos ao processo de relaxação por polarons. A dispersão de τ_H está na ordem de 10^{-3} a 10^{-4} s , essa variação pode indica que há uma predominância do processo de relaxação no intervalo 140 - 200 K.

Na Fig. 6.36, mostra o comportamento de $\Phi(t)$ para o intervalo 140 - 200 K. Observa-se uma queda exponencial para os maiores valores de $t(s)$, devidos às barreiras de energias e heterogeneidade nas amostras.

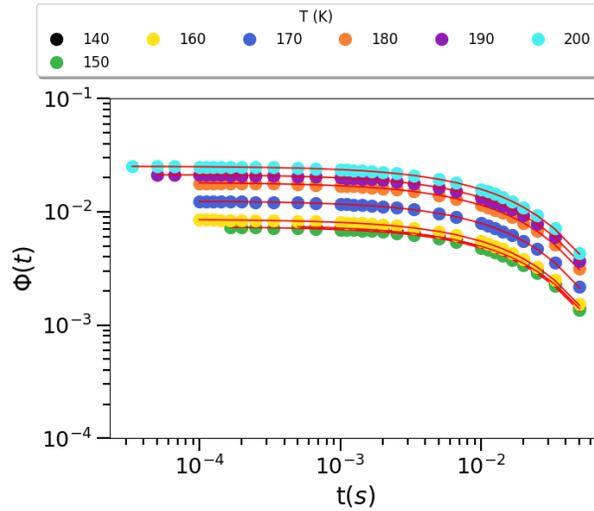


Figura 6.36: Ajuste de curva da função distribuição temporal KWW para amostra BaMLA07 no intervalo 140 - 200 K.

Os valores de τ_{KWW} e γ estão apresentados na Tabela 6.7 com seus respectivos erros.

Tabela 6.7: Valores dos parâmetros τ_{KWW} e γ do ajuste de curva da função temporal, $\Phi(t)$, para o intervalo 140 - 200 K.

$T(K)$	A	τ_{KWW}	γ	R
140	0,007617(7)	0,02691(5)	0,854(3)	0,999(1)
150	0,007392(6)	0,02667(6)	0,862(3)	0,999(1)
160	0,008581(7)	0,02590(7)	0,852(3)	0,999(1)
170	0,01248(1)	0,02552(7)	0,846(3)	0,999(1)
180	0,01815(1)	0,02531(6)	0,840(3)	0,999(1)
190	0,02136(1)	0,02505(6)	0,836(3)	0,999(1)
200	0,02529(2)	0,02487(6)	0,832(3)	0,999(1)

A Fig. 6.37(a) apresenta o comportamento de τ_{KWW} e γ em função da temperatura. As curvas de τ_{KWW} e γ possuem comportamento similar, indicando que a temperatura tem um efeito insignificante para o processo de relaxação. Além disso, a relação de τ_{KWW} e $1/T$ não é descrita pela equação de Arrhenius, Eq. 3.47.

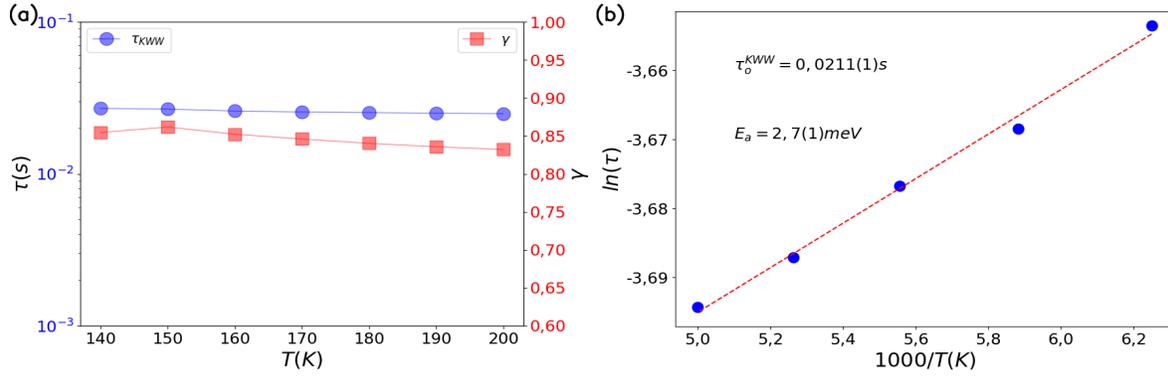


Figura 6.37: (a) Comportamentos dos parâmetros de ajuste em função KWW no intervalo de 140-200 K. Comportamento τ com aumento da temperatura e variação de γ com a temperatura. (b) Ajuste de curva da Eq 3.47 no intervalo 160 - 200 K com os valores de $\tau_o^{KWW} = 0,0211(1) s$, $E_a = 2,7(1) meV$ e $R = 0,99(4)$ (b).

A figura 6.37(b) mostra o ajuste de curva feito com a expressão de Arrhenius, Eq. 3.47, para o intervalo 160 - 200 K, com $R = 0,99(4)$. O $\tau_o^{KWW} = 0,0211(1) s$ que indica um processo de relaxação lento e $E_a = 2,7(1) meV$, que associamos ao tunelamento quântico de elétrons ou polarons responsáveis pela reorientações dos dipolos.

6.5.2 Ajuste da condutividade no modelo de Jonscher

A Fig 6.38(a) mostra as curvas ajustadas com o MJ (Eq. 3.55) com o termo $A(2\pi f)^s$ para o intervalo 110 - 200 K descrevendo as curvas lineares, indicando um mecanismo de condução dominante. A linearidade da $\sigma_i(f)$ com o aumento da frequência implica que os portadores têm menos tempo para interagir com outros portadores, logo, podem se mover com mais facilidade. E, por consequência há aumento na taxa de portadores em função da frequência. Ou seja, à medida que a frequência de oscilação do campo elétrico aumenta, os portadores localizados não têm tempo suficiente para relaxar completamente, o que resulta em um aumento linear da condutividade. O comportamento $\sigma_i(f)$ é independente da temperatura indicando que não há efeito térmico na amostra nesses portadores.

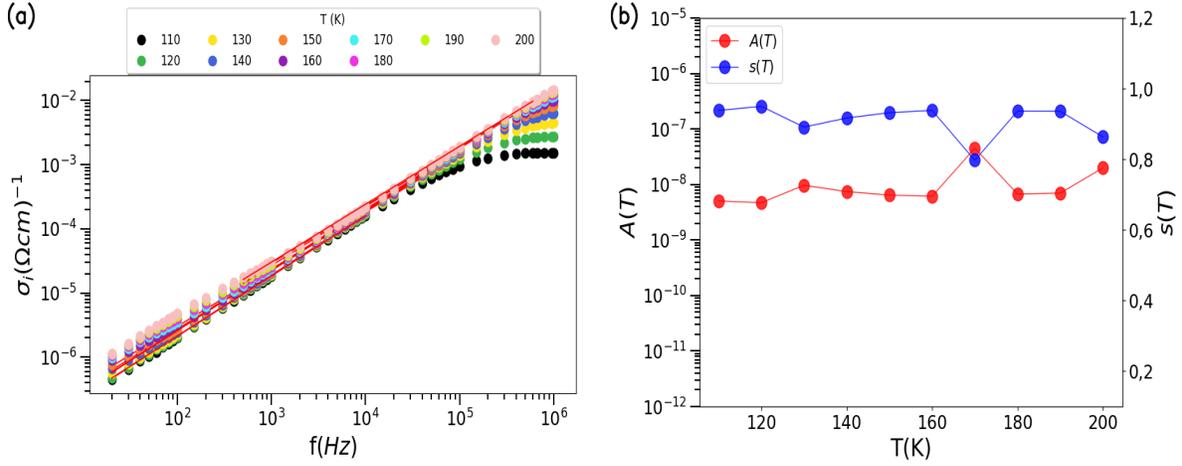


Figura 6.38: (a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ e comportamento do parâmetro $s(T)$ em função da temperatura no modelo de Jonscher BaMLA07 no intervalo 110 - 200 K. (b)

A Fig. 6.38(b) mostra o valores de $s(T)$ entre 0,863(5) e 0,9497(9), esse comportamento quase constante em função da temperatura é uma evidência de que o mecanismo de condutividade é expresso por TMQ [211] por polarons. Além disso, $A(T)$ é praticamente constante, ou seja, a força de polarizabilidade é quase invariante.

Na Tabela 6.8 mostra os valores dos parâmetros de ajustes no MD para o intervalo 110 - 200 K. Observa-se os valores $s(T)$ é quase constante, e $R = 0,999$ indica um ajuste satisfatório.

Tabela 6.8: Valores do parâmetro $s(T)$ em função da temperatura no intervalo 110 - 200 K para o MJ.

$T(K)$	$s(T)$	$A(T)$	R
110	0,938(1)	$5,05 \times 10^{-09}(9)$	0,99995
120	0,9498(9)	$4,70 \times 10^{-09}(4)$	0,999987
130	0,891(4)	$9,70 \times 10^{-09}(6)$	0,999433
140	0,917(3)	$7,40 \times 10^{-09}(2)$	0,999786
150	0,932(1)	$6,40 \times 10^{-09}(1)$	0,99992
160	0,938(1)	$6,14 \times 10^{-09}(8)$	0,999975
170	0,797(9)	$4,50 \times 10^{-08}(6)$	0,996823
180	0,9360(7)	$6,74 \times 10^{-09}(6)$	0,999989
190	0,936(1)	$7,00 \times 10^{-09}(9)$	0,999975
200	0,863(5)	$2,00 \times 10^{-08}(1)$	0,999252

Com o MAW não proporcionou um ajuste satisfatório em toda a faixa de frequência entre 110 a 200 K.

6.6 Intervalo de temperaturas 210 - 300 K

Na Fig. 6.39 se mostra o comportamento da $\varepsilon^*(f)$ na faixa de temperatura de 210 a 300 K, o comportamento da polarização interfacial atinge praticamente todo o intervalo de frequência sob análise.

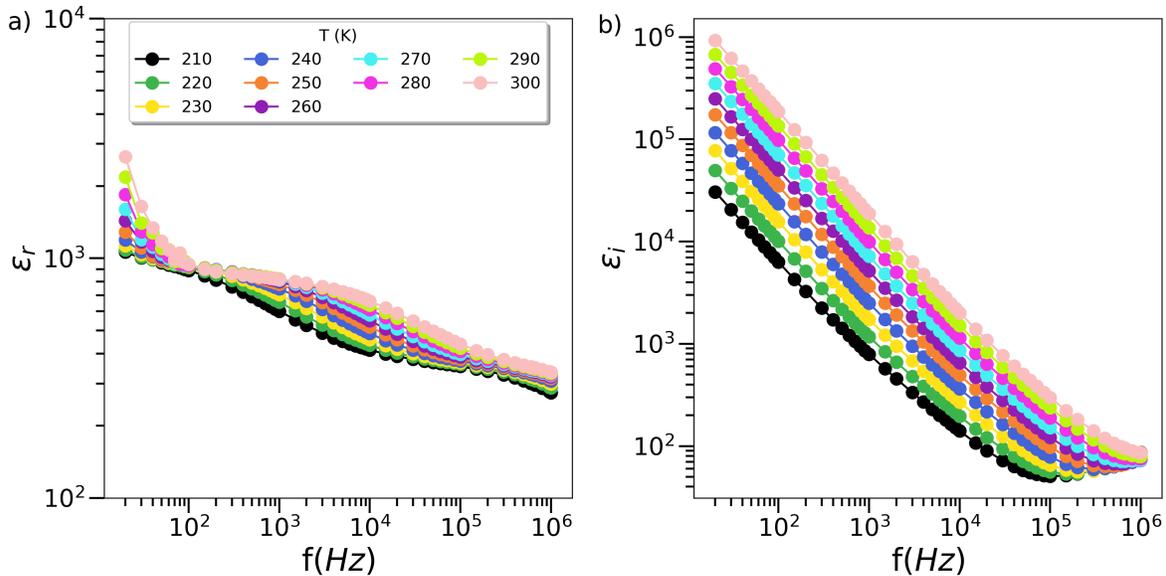


Figura 6.39: (a) Dependência da $\varepsilon_r(f)$ e (b) $\varepsilon_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo de temperatura 210 - 300 K. Comportamento de polarização Maxwell-Wagner é exibido pelas curvas.

A Fig. 6.40(a) mostra o comportamento M_r com a frequência. A dispersão M_r é dividida em três regiões. Região *I*, os valores de M_r tende a ser zero para baixa frequência, indicando polarização interfacial [212]. Região *II*, na frequência intermediária, observa-se uma dispersão causa pela condução elétrica por hopping de elétrons. Na região *III*, verifica-se a segunda dispersão causada pela mobilidade de curto alcance em alta frequência. Com aumento da temperatura, observa-se as diminuições os valores de $M_r(f)$, resultando em aumento na capacidade de armazenamento de energia devido aos acúmulos de elétrons nos limites dos grãos. Na Fig. 6.40(b) é mostrado o comportamento de $M_i(f)$ com a frequência para as temperaturas 210 - 300 K. É observado pico em todas as temperaturas, indicando efeito de relaxação dielétrica. Com aumento da temperatura, verifica-se aumento do pico, indicando um aumento da perda de energia. Além disso, observa-se deslocamento do pico para alta frequência com aumento da temperatura.

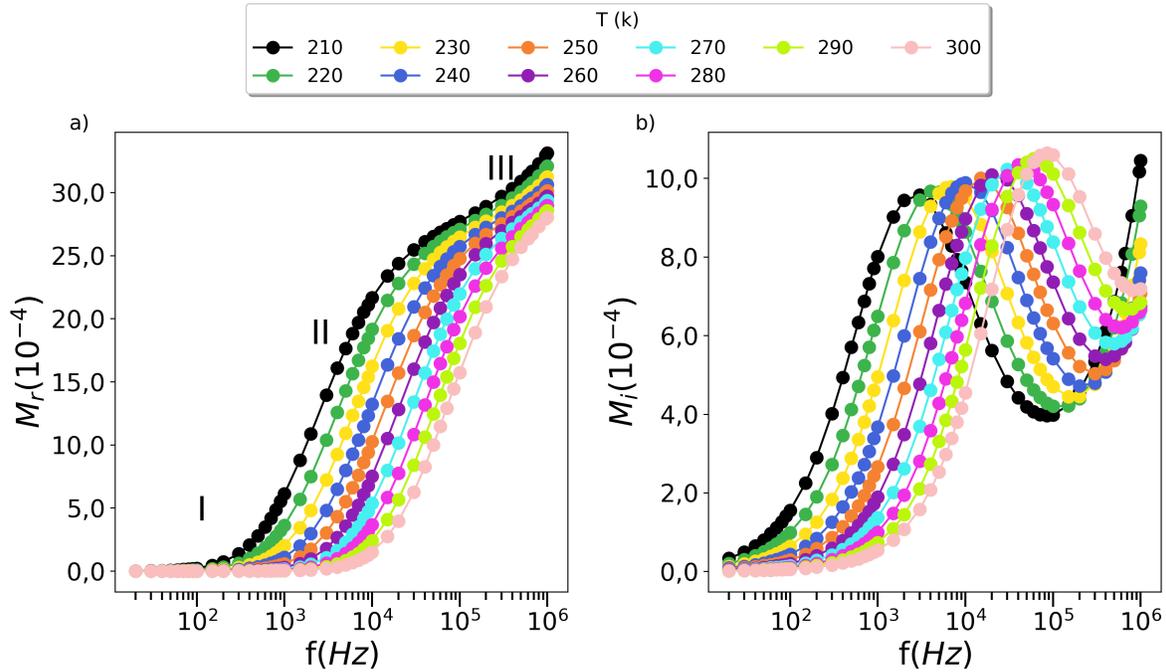


Figura 6.40: (a) Variação do M_r e (b) M_i com a frequência para cerâmica BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K.

Na Fig. 6.41 se mostra o comportamento da $\sigma^*(f)$ para o intervalo 210 - 30 K. Para a região de baixa frequência, apresenta σ_{DC} , região que possui forte influência do limites dos grãos, isto significa que os portadores movem-se em longa distância. Na Fig. 6.41(b), $\sigma_i(f)$ forma uma curva mestra, mostrando que a condução é independente da temperatura e com comportamento linear indica que a taxa de condução aumenta com a frequência.

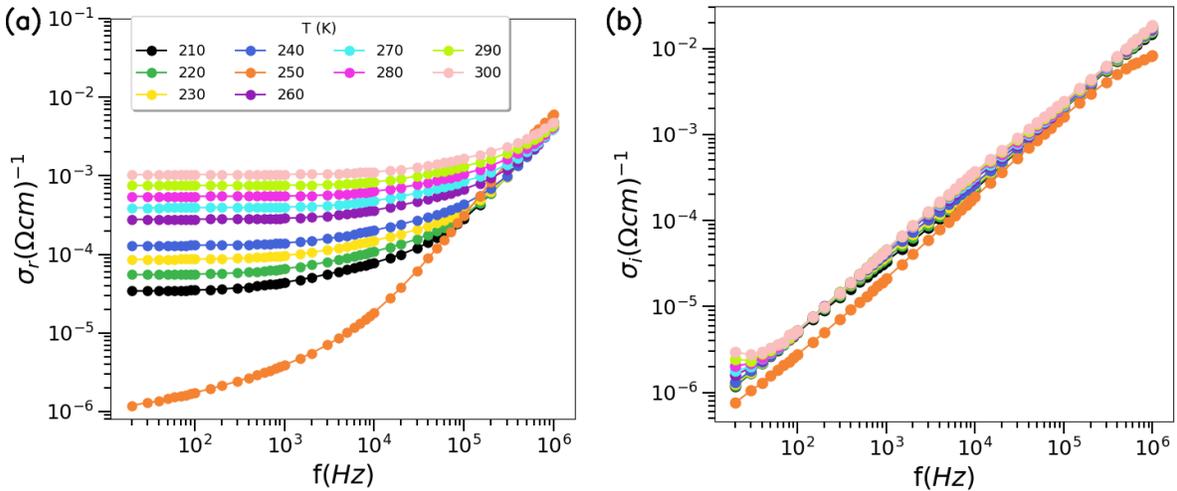


Figura 6.41: (a) Variação da $\sigma_r(f)$ e (b) $\sigma_i(f)$ com a frequência para amostra BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K.

6.6.1 Modelos de ajuste dielétrico no domínio da frequência e do tempo

Na Fig. 6.42 se mostra o ajustes $M_i(f)$ com uma função de relaxação de HN. Os valores dos parâmetros de ajustes estão apresentados na Tabela 6.9.

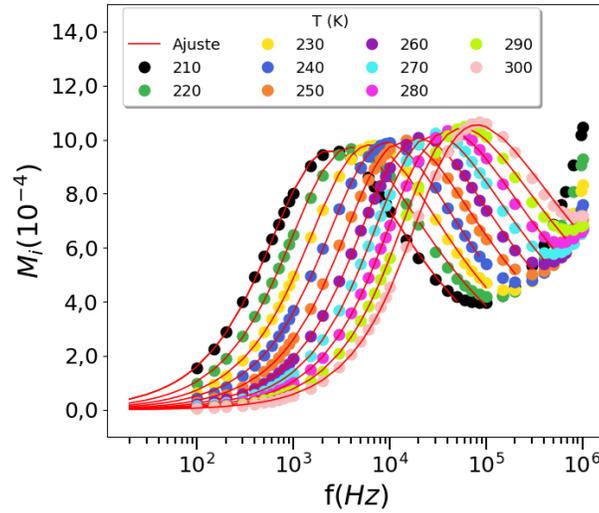


Figura 6.42: Ajuste de curva M_i para amostra BaMLA07 no intervalo 200 - 300 K usando a função de relaxação HN.

Tabela 6.9: Parâmetros de relaxação para cerâmica de hexaferrita no intervalo de 210 a 300 K.

$T(K)$	$\tau(s)$	α	β	R
210	$1,263 \times 10^{-4}$	0,884	0,506	0,999
220	$8,318 \times 10^{-5}$	0,895	0,490	0,999
230	$5,045 \times 10^{-5}$	0,886	0,460	0,999
240	$3,256 \times 10^{-5}$	0,882	0,484	0,999
250	$2,345 \times 10^{-5}$	0,896	0,494	0,999
260	$1,716 \times 10^{-5}$	0,906	0,419	0,999
270	$1,27 \times 10^{-5}$	0,913	0,394	0,999
280	$9,419 \times 10^{-6}$	0,918	0,376	0,999
290	$7,234 \times 10^{-6}$	0,927	0,344	0,999
300	$5,31 \times 10^{-6}$	0,929	0,330	0,999

Os valores de τ_{HN} diminui com aumento da temperatura, Fig. 6.43(a), implicando redução nas interações dos portadores com suas vizinhanças. No intervalo 210 - 240 K, dispersão de α indica variação na diversidades dos portadores no processo de relaxação. Para 240 - 300 K, a heterogeneidade dos portadores de cargas é reduzida, predominando os portadores de carga

nos contornos de grãos. A dispersão de β no intervalo 210 - 240 K existe mais interatividade dos grãos. No intervalo 240 - 300 K, há aumento na assimetria das curvas, que indica maior influência dos portadores presentes nos grãos. Na Fig. 6.43(b) mostra o ajuste de curva obtido da expressão Eq. 3.47 com $\tau_o = 4,29 \times 10^{-9}$ s, que atribuímos ao mecanismo de hopping de elétrons com $E_a = 186,0(6,0)$ meV.

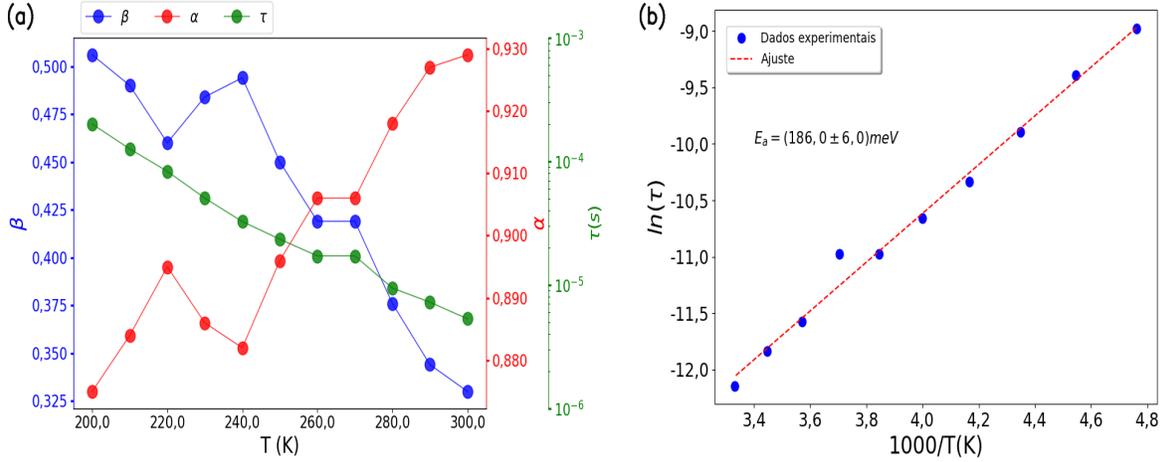


Figura 6.43: (a) Os comportamentos dos parâmetros de ajuste em função da temperatura no intervalo de 210 - 300 K para M_i : comportamento τ com aumento da temperatura e variação de α e β com a temperatura. (b) Gráfico $\ln(\tau)$ vs $1000/T$ para determinar E_a e τ_o a partir dos dados de $M_i(f)$ no intervalo 210 -300 K por meio da equação de Arrhenius.

Na Fig. 6.44 é mostrado o comportamento $\Phi(t)$ e ajuste $f(t)$ no intervalo 210-300 K. Os valores de τ_{KWW} e γ são apresentados na Tabela 6.10, τ_{KWW} é praticamente constante na ordem de 10^{-2} s e γ no intervalo de 0,812(2) – 0,830(3), como mostra a Fig. 6.43 (b). Esse alta homogeneidade em τ_{KWW} e γ levam as curvas terem comportamentos similares, indicando um único mecanismo dominante no processo de relaxação.

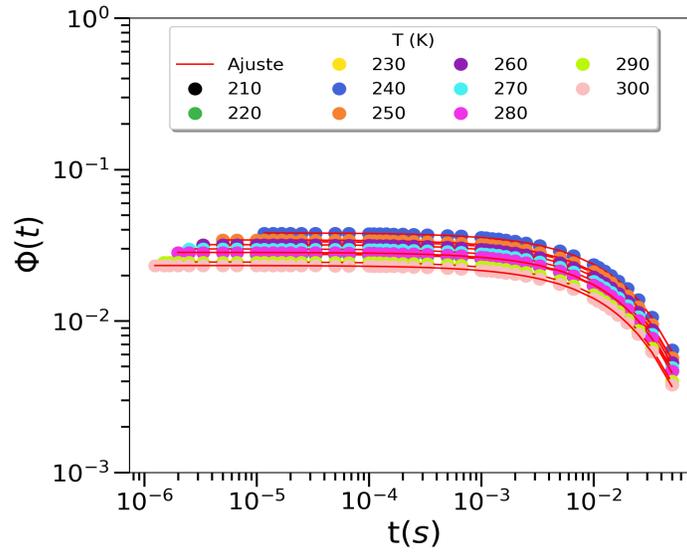


Figura 6.44: Ajuste de curva da função distribuição temporal KWW para amostra BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K.

Tabela 6.10: Valores dos parâmetros τ e β do ajuste de curva da função temporal, $\Phi(t)$, para o intervalo 210 - 300 K.

$T(K)$	A	$\tau(s)$	γ	R
210	0,02761(2)	0,02470(6)	0,830(3)	0,999(1)
220	0,02758(1)	0,02451(6)	0,828(3)	0,999(1)
230	0,03337(2)	0,02451(6)	0,827(2)	0,999(1)
240	0,03810(2)	0,02449(5)	0,825(2)	0,999(1)
250	0,03423(1)	0,02428(5)	0,823(2)	0,999(1)
260	0,03186(1)	0,02412(5)	0,820(2)	0,999(1)
270	0,02985(1)	0,02399(5)	0,818(2)	0,999(1)
280	0,02831(1)	0,02388(5)	0,816(2)	0,999(1)
290	0,024450(9)	0,02371(5)	0,813(2)	0,999(1)
300	0,023187(8)	0,02362(5)	0,812(2)	0,999(1)

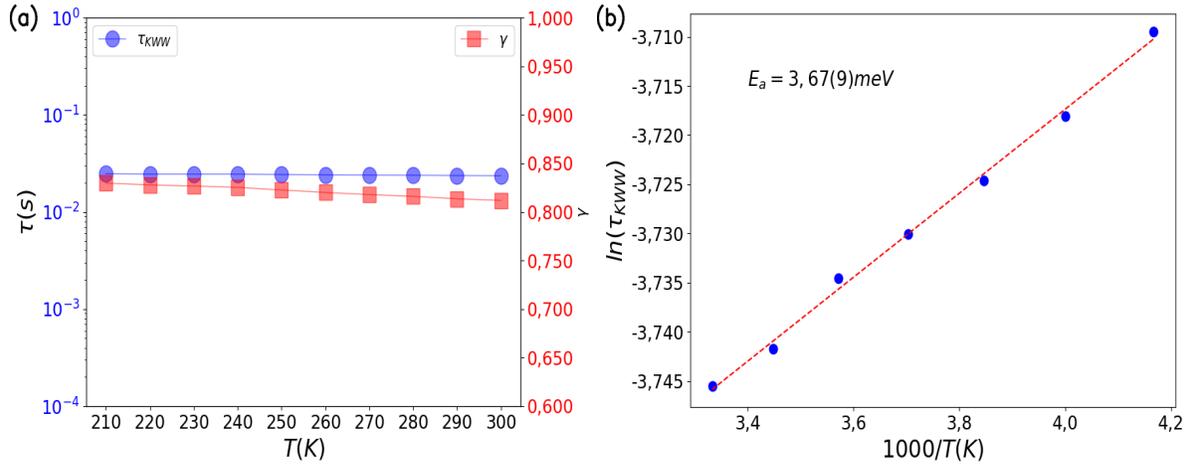


Figura 6.45: Comportamentos dos parâmetros de ajuste em função KWW no intervalo de 210 - 300 K. (a) Comportamento τ com aumento da temperatura e variação de β com a temperatura. (b) A equação de Arrhenius descreveu a curva no intervalo 240 - 300 eV com $\tau_0^{KWW} = 0,02048(8) \text{ s}$ e $E_a = 3,67(9) \text{ meV}$ com $R = 0,998(2)$ para a relaxação no domínio do tempo.

Na Fig 6.43 (b) se mostra o comportamento de $\ln(\tau_{KWW})$ em função de $1000/T$, a curva no intervalo 240 - 300 K segue a expressão de Arrhenius, Eq. 3.47. Os valores dos parâmetros τ_0 e E_a no ajuste de curva da Eq 3.47 são: $\tau_0^{KWW} = 0,02048(8) \text{ s}$ e $E_a = 3,67(9) \text{ meV}$ com $R = 0,998(2)$.

6.6.2 Ajuste da condutividade no modelo de A.W

Na Fig. 6.46(a), apresenta os ajustes em 210 - 300 K, sendo que no intervalo 210 - 290 K o MAW é satisfatório em um dado intervalo de frequência. Mas para curva 300 K, o MAW descreve de modo satisfatório. A curva 250 K não é descrita pelo modelo MAW.

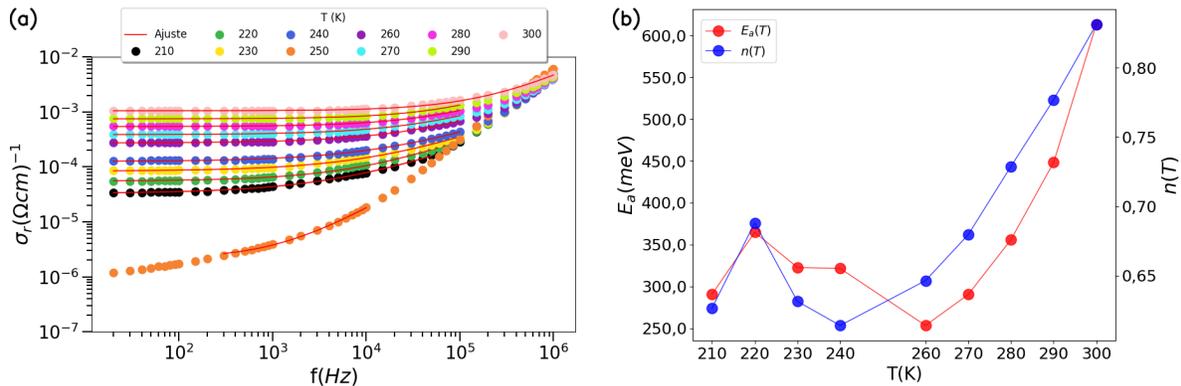


Figura 6.46: (a) Ajuste da condutividade $\sigma_r(f)$ no modelo de WA BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K. (b) Variação da E_a e $n(T)$ com a temperatura.

Na Tabela 6.11 se mostram os parâmetros $n(T)$ que variam de 0,63(1) a 0,831(7) e f_c que varia na ordem 10^4 a 10^5 Hz , com erros menores que 10,0%. Os ajustes foram satisfatórios

com $R > 0,993$.

Na Fig. 6.46(b) é mostrado o comportamento $n(T)$ e E_a em função da temperatura. O aumento $n(T)$ no intervalo 260 - 300 K implica no modelo TPPN, e pelo valores de E_a na Tabela 6.11, associamos ao polarons pequenos. Para 220, 230 e 240 K, atribuímos ao mecanismo HBC de hopping de elétrons. A diminuição de $n(T)$ e E_a aponta para uma redução nas interações de elétrons com os sítios e, por essa condição, menos E_a é necessária para condução. Entretanto, o aumento em $n(T)$ sugere aumento nas interações dos pequenos polarons com os sítios. Isso significa que maior será E_a para mobilidades dos pequenos polarons.

O ajuste de curva pela expressão Arrhenius na Eq. 3.47 para condutividade mostra que a curva $\ln(\sigma_{DC})$ em função de $1/T$ segue a expressão Arrhenius, exceto em 250 K, com valor de $E_a = 206,0(2,0)$ meV, indicando a predominância de um único mecanismo no formalismo Arrhenius.

Tabela 6.11: Os valores de $n(T)$ e E_a no intervalo 210 - 300 K para BaMLA07 no modelo WA.

$T(K)$	$n(T)$	$f_c(Hz)$	E_a meV	Portadores de cargas
210	0.63(1)	$5,97 \times 10^3$	290,0(7,9)	
HBC				
220	0,69(1)	$1,16 \times 10^4$	365,0(19,0)	
230	0,63(1)	$1,58 \times 10^4$	323,0(8,8)	Elétrons
240	0,61(1)	$2,33 \times 10^4$	322,0(6,5)	
TPPN				
260	0,65(1)	$5,32 \times 10^4$	253,0(7,8)	
270	0,68(1)	$7,52 \times 10^4$	290,0(11,3)	
280	0,73(1)	$1,04 \times 10^5$	356,0(19,0)	Polarons pequenos
290	0,78(1)	$1,37 \times 10^5$	448,0(31,0)	
300	0,831(7)	$1,04 \times 10^5$	613,0(53,3)	

6.6.3 Ajuste da condutividade no modelo de Jonscher

Na Fig. 6.47(a), mostra o ajuste no MJ (Eq 3.55, usando o termo $A(2\pi f)^s$) para o intervalo 210 - 300 K, descrevendo as curvas lineares que indica praticamente um único mecanismo de condução e não tem influência dos efeitos da temperatura. Na Fig 6.47(b), apresenta o comportamento $s(T)$ quase contante, indicando um mecanismo TMQ [211] e o comportamento de $A(T)$ indica que o efeito de polarizabilidade é constante.

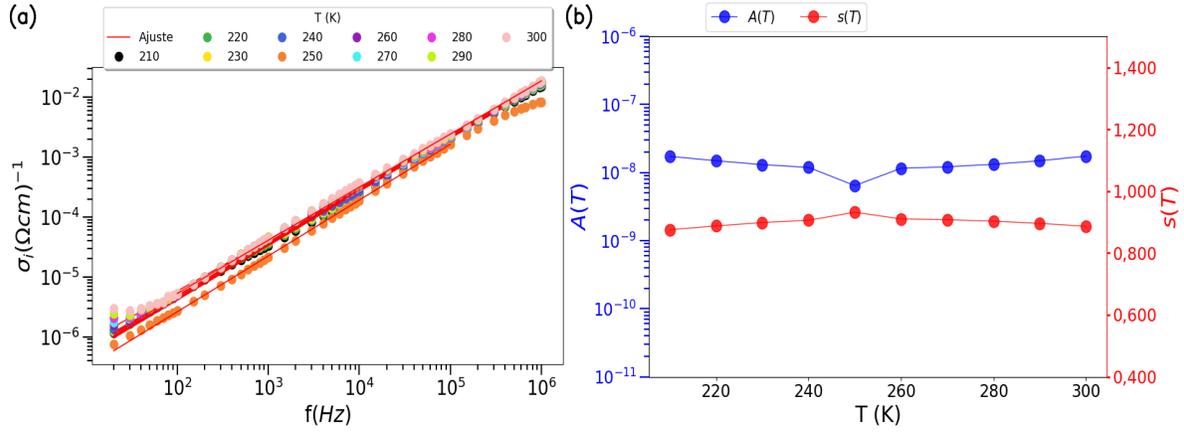


Figura 6.47: (a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ no modelo de Jonscher BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K. (b) Comportamento de $s(T)$ e $A(T)$ em função da temperatura.

A Tabela 6.12 mostra os valores $s(T)$ ajustados com MJ para o intervalo 210 - 300 K, entre 0,875(4) a 0,941(1), o erro porcentual de $A(T)$ é menor que $< 7,1\%$, e valores de R apresentam ajustes aceitáveis.

Tabela 6.12: Valores do parâmetro $s(T)$ e $A(T)$ em função da temperatura no intervalo 210 - 300 K para o MJ.

$T(K)$	$s(T)$	$A(T)$	R
210	0,875(4)	$1,730 \times 10^{-8}$	0,999
220	0,887(4)	$1,496 \times 10^{-8}$	0,999
230	0,898(3)	$1,308 \times 10^{-8}$	0,999
240	0,906(2)	$1,194 \times 10^{-8}$	0,999
250	0,931(1)	$6,443 \times 10^{-9}$	0,999
260	0,91(1)	$1,157 \times 10^{-8}$	0,999
270	0,907(1)	$1,216 \times 10^{-8}$	0,999
280	0,902(1)	$1,325 \times 10^{-8}$	0,999
290	0,895(2)	$1,494 \times 10^{-8}$	0,999
300	0,886(2)	$1,749 \times 10^{-8}$	0,999

6.6.4 Ajuste da condutividade no MJM

Na Fig. 6.48(a) se mostra o comportamento do ajuste de curva com MJM usando a expressão Eq. 3.57. As curvas $\sigma_i(f)$ apresentam comportamento linear sugerindo a predominância

de um mecanismo de condução. Ajuste do MJM não descreve satisfatoriamente para baixa frequência.

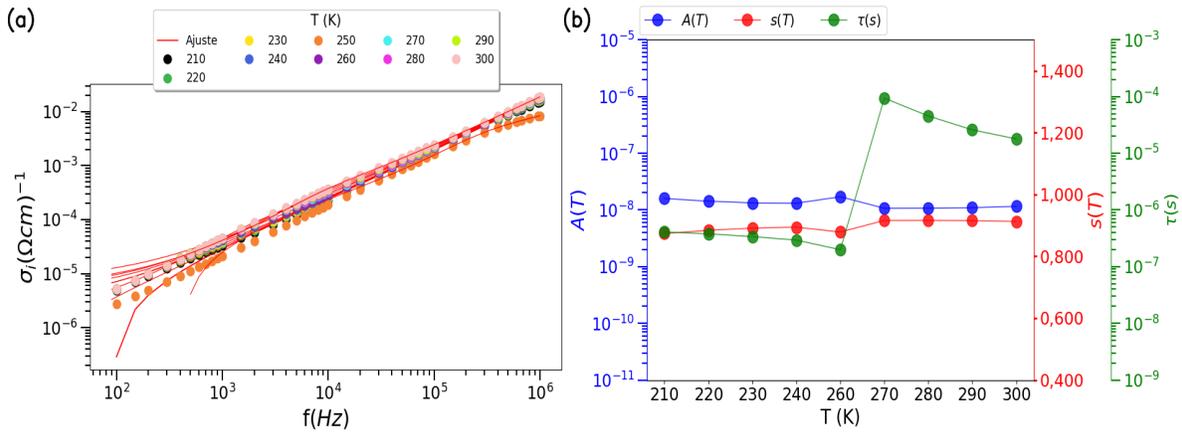


Figura 6.48: (a) Ajuste da condutividade $\sigma_i(f)$ para MJM BaMLA07 no intervalo 210 - 300 K. (b) Comportamento de $s(T)$, $A(T)$ e τ com a temperatura.

O comportamento quase constante de $s(T)$ indica o mecanismo de condução por TMQ, Fig. 6.48(b). A curva $A(T)$ mostra efeito de polarizabilidade constante. Os erros do parâmetro τ foram $< 6,04\%$ para 210 - 260 K e 300 K. Menores que $4,01\%$ em $A(T)$ e superior a $> 10,0\%$ em 250 K. Em 210, 220 e 250 os valores de σ_{DC} foram negativos. Para 230, 240, 260, 300 K com $R = 0,999$, os valores parâmetros de ajustes aceitáveis, mas a curva $\ln(\tau)$ em função $1/T$ não é descrito pela expressão Arrhenius Eq. 3.47, e não foi possível calcular a energia de ativação.

7 Conclusão

Nessa pesquisa se obtiveram as seguintes conclusões:

- A análise estrutural revelou a coexistência de duas fases de hexaferritas; uma não-centrossimétrica com grupo espacial $P6_3mc$ que explica o comportamento ferroelétrico e a outra centrossimétrica com grupo espacial $P6_3/mmc$ que está de acordo com o comportamento ferrimagnético. Os parâmetros da rede apresentaram comportamentos diferentes com o intervalo de composição de Al^{3+} ; para concentrações iguais ou menores a $x = 0,5$, os parâmetros foram constantes. Em $x = 0,7$, obtém-se um valor mínimo dos parâmetros da célula unitária e para composições superiores a $0,7$, os parâmetros aumentaram. Esta variação indica que a substituição do cátion Al^{3+} ocorre nos diferentes sítios cristalográficos do íon Fe.
- A análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) corroborou a forma hexagonal dos grãos de hexaferrita. Uma distribuição de tamanhos dos grãos foi observada, com valor máximo de $5 \mu m$. A espectroscopia dispersiva de energia confirmou os elementos constituintes (Fe, Ba, La, Al e O) com composições adequadas e algumas impurezas de Si e Cr contidas no reagente de Fe_2O_3 e de C contido no reagente $BaCO_3$. Este resultado, junto com a fase secundária revelada na análise quantitativa de fases, indica que os parâmetros da síntese não foram otimizados.
- As propriedades magnéticas das amostras de hexaferrita de bário dopadas com íons La^{3+} e Al^{3+} mostraram modificações importantes com o conteúdo de Al^{3+} . Os resultados indicaram uma diminuição gradual na magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), constante de anisotropia magnética (K_{eff}), momento magnético total e suscetibilidade magnética com o aumento do teor de Al^{3+} nas amostras. Por outro lado, o campo coercitivo (H_c) mostrou um aumento nessas composições, sugerindo uma maior resistência à magnetização ou desmagnetização das amostras.
- As amostras BaMLA01 e BaMLA07 exibem as maiores resistividades nas baixas frequências. A menor resistividade correspondeu à amostra BaMLA05. Os processos de relaxação vistos na permissividade e no módulo elétrico foram ajustados com a função dielétrica de HN, revelando polarizações dipolares locais com energias de ativação de $59,8 \text{ meV}$ e $37,22(6) \text{ meV}$, respectivamente, para a cerâmica BaML00 e $E_a = 34(1) \text{ meV}$, no formalismo do módulo, para a amostra BaMLA07. O valor de E_a para a formação de polaron livre, determinado pela equação de Komine-Iguchi, resultou em $7,9 \text{ meV}$ para a cerâmica BaMLA00. Os valores de E_a constantes, determinados através da relação de Arrhenius, indicaram processos ativados termicamente.

- Os mecanismos de polarização e condução identificados através do comportamento de $s(T)$ no intervalo de temperatura sob estudo revelaram; polarização dipolar local e condução por hopping de barreiras correlacionas e tunelamento de polarons pequenos no intervalo de 10 a 100 K, polarização interfacial e condução por tunelamento mecânico quântico no intervalo de temperatura a partir de 100 K até 300 K nas duas cerâmicas analisadas. A energia de ativação calculadas a partir dos diferentes modelos teóricos mostraram uma dependência com a temperatura, o qual indica que são processos induzidos pelo campo elétrico.
- Diferentes modelos fenomenológicos para a determinação de $s(T)$ foram aplicados. Estes nem sempre são apropriados em cerâmicas com mais de uma fase. O comportamento de $s(T)$ permitiu identificar os mecanismos de condução e revelou a dependência da energia de ativação com a temperatura, indicando que esses processos não são ativados termicamente.
- Para futuros trabalhos, almejamos aprofundar a investigação das propriedades estruturais, elétricas e magnéticas da amostra BaMLA07 em temperaturas superiores a 300 K, além de estender essa análise para outras amostras utilizando os modelos de funções de ajuste apresentados neste estudo. Buscaremos explorar alternativas de modelos para examinar mais amplamente as propriedades físicas. Pretendemos também disponibilizar os softwares e aplicativos de linhas desenvolvidos pelo nosso grupo para outros grupos de pesquisa, visando facilitar e promover colaborações científicas. Além disso, buscamos aprofundar o entendimento das propriedades elétricas e magnéticas em relação às teorias existentes e explorar abordagens computacionais para complementar nossas investigações experimentais.

Referências

- [1] Danrui Ni and Robert J Cava. Ferrites without iron as potential quantum materials. *Progress in Solid State Chemistry*, page 100346, 2022.
- [2] Robert C Pullar. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7):1191–1334, 2012.
- [3] JJ Went, GW Rathenau, EW Gorter, and GW Van Oosterhout. Hexagonal iron-oxide compounds as permanent-magnet materials. *Physical Review*, 86(3):424, 1952.
- [4] SJ Feng, JL Ni, XH Zhou, XS Wu, SG Huang, and XS Liu. Expansion of initial magnetization region in $\text{BaTi}_{1,2}\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_9\text{O}_{19-\delta}$ at low temperature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 447:21–25, 2018.
- [5] Nazia Yasmin, Misbah Mirza, Safdar Muhammad, Maria Zahid, Mukhtar Ahmad, MS Awan, and Altaf Muhammad. Influence of samarium substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexagonal ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 446:276–281, 2018.
- [6] Khalid Mehmood Ur Rehman, Xiansong Liu, Yujie Yang, Shuangjiu Feng, Jin Tang, Zulfiqar Ali, Z Wazir, Muhammad Wasim Khan, Mudssir Shezad, Muhammad Shahid Iqbal, et al. Structural, morphological and magnetic properties of $\text{Sr}_{0,3}\text{La}_{0,48}\text{Ca}_{0,25}\text{n}[\text{Fe}_{(2-0.4/n)}\text{O}_3]\text{Co}_{0,4}$ ($\text{n} = 5,5; 5,6; 5,7; 5,8; 5,9; 6,0$) hexaferrites prepared by facile ceramic route methodology. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 449:360–365, 2018.
- [7] Jean-Luc Mattei, Cong Nha Le, Alexis Chevalier, Azar Maalouf, Nathan Noutehou, Patrick Queffelec, and Vincent Laur. A simple process to obtain anisotropic self-biased magnets constituted of stacked barium ferrite single domain particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451:208–213, 2018.
- [8] S Asiri, Sadık Güner, AD Korkmaz, Md Amir, KM Batoo, Munirah Abdullah Almesiere, H Gungunes, Hüseyin Sözeri, and Abdulhadi Baykal. Magneto-optical properties of $\text{BaCr}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$ ($0, 0 \leq y \leq 1, 0$) hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451:463–472, 2018.
- [9] Huixia Feng, Dezhong Bai, Lin Tan, Nali Chen, and Yueyi Wang. Preparation and microwave-absorbing property of ep/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /pani composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 433:1–7, 2017.
- [10] Robert C Pullar. Multiferroic and magnetoelectric hexagonal ferrites. In *Mesoscopic Phenomena in Multifunctional Materials*, pages 159–200. Springer, 2014.

- [11] Sonal Singhal, Tsering Namgyal, Jagdish Singh, Kailash Chandra, and Sandeep Bansal. A comparative study on the magnetic properties of $MFe_{12}O_{19}$ and $MAFe_{11}O_{19}$ (M = Sr, Ba, Pb) hexaferrites with different morphologies. *Ceramics International*, 37(6):1833–1837, 2011.
- [12] JF Wang, CB Ponton, and IR Harris. A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesised Sr hexaferrite with Sm substitution. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 234(2):233–240, 2001.
- [13] Wandee Onreabroy, Komane Papato, Gobwute Rujijanagul, Kamonpan Pengpat, and Tawee Tunkasiri. Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties. *Ceramics International*, 38:S415–S419, 2012.
- [14] Xin Zhang, Yuping Duan, Hongtao Guan, Shunhua Liu, and Bin Wen. Effect of doping MnO_2 on magnetic properties for M-type barium ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 311(2):507–511, 2007.
- [15] Jianmin Bai, Xiaoxi Liu, Tian Xie, Fulin Wei, and Zheng Yang. The effects of La–Zn substitution on the magnetic properties of Sr-magnetoplumbite ferrite nano-particles. *Materials Science and Engineering: B*, 68(3):182–185, 2000.
- [16] Yang Bai, Ji Zhou, Zhilun Gui, Zhenxing Yue, and Longtu Li. Complex Y-type hexagonal ferrites: an ideal material for high-frequency chip magnetic components. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 264(1):44–49, 2003.
- [17] Z Mosleh, P Kameli, A Poorbaferani, M Ranjbar, and H Salamati. Structural, magnetic and microwave absorption properties of Ce-doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 397:101–107, 2016.
- [18] Vincent G Harris, Anton Geiler, Yajie Chen, Soack Dae Yoon, Mingzhong Wu, Aria Yang, Zhaohui Chen, Peng He, Patanjali V Parimi, Xu Zuo, et al. Recent advances in processing and applications of microwave ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(14):2035–2047, 2009.
- [19] M Imamura, Y Ito, M Fujiki, T Hasegawa, H Kubota, and T Fujiwara. Barium ferrite perpendicular recording flexible disk drive. *IEEE Transactions on Magnetics*, 22(5):1185–1187, 1986.
- [20] K Yamamori, T Suzuki, and T Fujiwara. High density recording characteristics for Ba-ferrite flexible disks. *IEEE Transactions on Magnetics*, 22(5):1188–1190, 1986.

- [21] Surbhi Gupta, SK Deshpande, VG Sathe, and V Siruguri. Effect of scandium substitution on magnetic and transport properties of the M-type barium hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 815:152467, 2020.
- [22] Alex Trukhanov, Larisa Panina, Sergei Trukhanov, Vitalii Turchenko, and Mohamed Salem. Evolution of structure and physical properties in Al-substituted Ba-hexaferrites. *Chinese Physics B*, 25(1):016102, 2015.
- [23] AV Trukhanov, SV Trukhanov, VG Kostishin, LV Panina, MM Salem, IS Kazakevich, VA Turchenko, VV Kochervinskii, and DA Krivchenya. Multiferroic properties and structural features of M-type Al-substituted barium hexaferrites. *Physics of the Solid State*, 59(4):737–745, 2017.
- [24] SV Trukhanov, AV Trukhanov, VA Turchenko, An V Trukhanov, EL Trukhanova, DI Tishkevich, VM Ivanov, TI Zubar, M Salem, VG Kostishyn, et al. Polarization origin and iron positions in indium doped barium hexaferrites. *Ceramics International*, 44(1):290–300, 2018.
- [25] H Béa, M Gajek, M Bibes, and A Barthélémy. Spintronics with multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43):434221, 2008.
- [26] Junling Wang. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*. CRC Press, 2016.
- [27] Lu You, Yang Zhou, and Junling Wang. Multiferroics and beyond. *Multiferroic Materials: Properties, Techniques, and Applications*, page 379, 2016.
- [28] Xingyu Xu, Fengzhen Huang, Ye Shao, Min Zhou, Xianming Ren, Xiaomei Lu, and Jinsong Zhu. Improved magnetic and magnetoelectric properties in BaFe₁₂O₁₉ nanostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(27):18023–18029, 2017.
- [29] Guolong Tan and Xiuna Chen. Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 327:87–90, 2013.
- [30] Rujun Tang, Hao Zhou, Wenlong You, and Hao Yang. Room-temperature multiferroic and magnetocapacitance effects in m-type hexaferrite BaFe_{10.2}Sc_{1.8}O₁₉. *Applied Physics Letters*, 109(8):082903, 2016.
- [31] Yutaro Kitagawa, Yuji Hiraoka, Takashi Honda, Taishi Ishikura, Hiroyuki Nakamura, and Tsuyoshi Kimura. Low-field magnetoelectric effect at room temperature. *Nature materials*, 9(10):797–802, 2010.

- [32] Shintaro Ishiwata, Yasujiro Taguchi, Hiroshi Murakawa, Yoshinori Onose, and Yoshinori Tokura. Low-magnetic-field control of electric polarization vector in a helimagnet. *Science*, 319(5870):1643–1646, 2008.
- [33] Aleksandr P Pyatakov and Anatolii K Zvezdin. Magnetolectric and multiferroic media. *Physics-Uspeski*, 55(6):557, 2012.
- [34] Tsuyoshi Kimura. Magnetolectric hexaferrites. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 3(1):93–110, 2012.
- [35] Kostishyn al et. Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 400:327–332, 2016.
- [36] Teresa Castán, Antoni Planes, and Avadh Saxena. Thermodynamics of multiferroic materials. In *Mesoscopic Phenomena in Multifunctional Materials*, pages 73–108. Springer, 2014.
- [37] Talwinder Kaur, Jyoti Sharma, Sachin Kumar, and Ajeet K Srivastava. Optical and multiferroic properties of Gd–Co substituted barium hexaferrite. *Crystal Research and Technology*, 52(9):1700098, 2017.
- [38] Y Taguchi, Y Tokunaga, Y Kaneko, D Okuyama, S Ishiwata, T Arima, S Wakimoto, K Kakurai, and Y Tokura. Multiferroic M-type hexaferrites with room-temperature conical spin structure. In *APS Meeting Abstracts*, 2012.
- [39] VG Kostishyn, LV Panina, LV Kozhitov, AV Timofeev, and AN Kovalev. Synthesis and multiferroic properties of M-type SrFe₁₂O₁₉ hexaferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 645:297–300, 2015.
- [40] Melvin M Vopson. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40(4):223–250, 2015.
- [41] T Kimura. Spiral magnets as magnetoelectrics. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 37:387–413, 2007.
- [42] Tokunaga al et. Multiferroic M-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity. *Physical review letters*, 105(25):257201, 2010.
- [43] Guo-Long Tan and Min Wang. Multiferroic PbFe₁₂O₁₉ ceramics. *Journal of electroceramics*, 26(1-4):170, 2011.
- [44] AM Balbashov, ME Voronchikhina, LD Iskhakova, V Yu Ivanov, and AA Mukhin. Single crystals growth of hexaferrites M-type MTi_xCo_xFe_{12–2x}O₁₉ (M = Ba, Sr) by floating

- zone and investigation of their magnetic and magnetoelectric properties. *Low Temperature Physics*, 43(8):971–976, 2017.
- [45] SV Trukhanov, An V Trukhanov, VA Turchenko, An V Trukhanov, DI Tishkevich, EL Trukhanova, TI Zubar, DV Karpinsky, VG Kostishyn, LV Panina, et al. Magnetic and dipole moments in indium doped barium hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 457:83–96, 2018.
- [46] Hossein Nikmanesh, Sedigheh Hoghoghifard, and Behnaz Hadi-Sichani. Study of the structural, magnetic, and microwave absorption properties of the simultaneous substitution of several cations in the barium hexaferrite structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 775:1101–1108, 2019.
- [47] S Shoostary Veisi, M Yousefi, MM Amini, AR Shakeri, and M Bagherzadeh. Magnetic and microwave absorption properties of Cu/Zr doped M-type Ba/Sr hexaferrites prepared via sol-gel auto-combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 773:1187–1194, 2019.
- [48] Denis Vinnik, Aleksandra Tarasova, Dmitry Zherebtsov, Svetlana Gudkova, Damir Galimov, Vladimir Zhivulin, Evgeny Trofimov, Sandra Nemrava, Nikolai Perov, Ludmila Isaenko, et al. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite bafe12o19 from various growth techniques. *Materials*, 10(6):578, 2017.
- [49] Wan-Cheng Yu, Guo-Qiang Zhang, Ya-Hui Liu, Ling Xu, Ding-Xiang Yan, Hua-Dong Huang, Jian-Hua Tang, Jia-Zhuang Xu, and Zhong-Ming Li. Selective electromagnetic interference shielding performance and superior mechanical strength of conductive polymer composites with oriented segregated conductive networks. *Chemical Engineering Journal*, 373:556–564, 2019.
- [50] Siti Nor Ain Rusly, Khamirul Amin Matori, Ismayadi Ismail, Zulkifyl Abbas, Zaiki Awang, Muhammad Misbah Muhamad Zulkimi, Fadzidah Mohd Idris, Mohd Hafiz Mohd Zaid, and Nor Dalilah Zulfikri. Microwave absorption properties of single-and double-layer coatings based on strontium hexaferrite and graphite nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(16):14031–14045, 2018.
- [51] Biao Zhao, Sai Wang, Chongxiang Zhao, Ruosong Li, S Mahdi Hamidinejad, Yasamin Kazemi, and Chul B Park. Synergism between carbon materials and ni chains in flexible poly (vinylidene fluoride) composite films with high heat dissipation to improve electromagnetic shielding properties. *Carbon*, 127:469–478, 2018.
- [52] Shivam Gupta and Nyan-Hwa Tai. Carbon materials and their composites for electromagnetic interference shielding effectiveness in x-band. *Carbon*, 152:159–187, 2019.

- [53] Lixi Wang, Yongkang Guan, Xu Qiu, Hongli Zhu, Shibing Pan, Mingxun Yu, and Qitu Zhang. Efficient ferrite/Co/porous carbon microwave absorbing material based on ferrite metal-organic framework. *Chemical Engineering Journal*, 326:945–955, 2017.
- [54] Aishwarya V Menon, Giridhar Madras, and Suryasarathi Bose. Shape memory polyurethane nanocomposites with porous architectures for enhanced microwave shielding. *Chemical Engineering Journal*, 352:590–600, 2018.
- [55] Jiefeng Gao, Junchen Luo, Ling Wang, Xuwu Huang, Hao Wang, Xin Song, Mingjun Hu, Long-Cheng Tang, and Huaiguo Xue. Flexible, superhydrophobic and highly conductive composite based on non-woven polypropylene fabric for electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, 364:493–502, 2019.
- [56] Sanghamitra Acharya, Prashant Alegaonkar, and Suwarna Datar. Effect of formation of heterostructure of $\text{SrAl}_4\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ /RGO/PVDF on the microwave absorption properties of the composite. *Chemical Engineering Journal*, 374:144–154, 2019.
- [57] RK Kotnala and Jyoti Shah. Ferrite materials: nano to spintronics regime. In *Handbook of magnetic materials*, volume 23, pages 291–379. Elsevier, 2015.
- [58] DA Vinnik, VE Zhivulin, DA Uchaev, SA Gudkova, DE Zhivulin, A Yu Starikov, SV Trukhanov, VA Turchenko, TI Zubar, TP Gavrilova, et al. Effect of titanium substitution and temperature variation on structure and magnetic state of barium hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 859:158365, 2021.
- [59] SV Trukhanov, AV Trukhanov, VG Kostishin, LV Panina, IS Kazakevich, VA Turchenko, and VV Kochervinskii. Coexistence of spontaneous polarization and magnetization in substituted M-type hexaferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1, 2$) at room temperature. *JETP letters*, 103:100–105, 2016.
- [60] AV Trukhanov, SV Trukhanov, LV Panina, VG Kostishyn, IS Kazakevich, An V Trukhanov, EL Trukhanova, VO Natarov, VA Turchenko, MM Salem, et al. Evolution of structure and magnetic properties for $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ hexaferrite in a wide temperature range. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426:487–496, 2017.
- [61] PA Mariño-Castellanos, J Anglada-Rivera, A Cruz-Fuentes, and R Lora-Serrano. Magnetic and microstructural properties of the Ti^{4+} -doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 280(2-3):214–220, 2004.
- [62] Pedro Antonio Mariño-Castellanos, Adrián Carlos Moreno-Borges, Gerardo Orozco-Melgar, JA García, and Ernesto Govea-Alcaide. Structural and magnetic study of the

- Ti⁴⁺ doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results. *Physica B: Condensed Matter*, 406(17):3130–3136, 2011.
- [63] Daniel I Khomskii. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(1):1–8, 2006.
- [64] I Bsoul and SH Mahmood. Magnetic and structural properties of BaFe_{12-x}Ga_xO₁₉ nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(1):110–114, 2010.
- [65] VA Turchenko, AV Trukhanov, IA Bobrikov, SV Trukhanov, and AM Balagurov. Study of the crystalline and magnetic structures of BaFe_{11.4}Al_{0.6}O₁₉ in a wide temperature range. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 9(1):17–23, 2015.
- [66] AV Trukhanov, SV Trukhanov, LV Panina, VG Kostishyn, and VA Turchenko. Mechanism of dual ferroic properties formation in substituted M-type hexaferrites. *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, 10:1025, 2016.
- [67] AV Trukhanov, VO Turchenko, IA Bobrikov, SV Trukhanov, IS Kazakevich, and AM Balagurov. 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.
- [68] Wang Lixi, Huang Qiang, Mu Lei, and Zhang Qitu. Influence of Sm³⁺ substitution on microwave magnetic performance of barium hexaferrites. *Journal of Rare Earths*, 25:216–219, 2007.
- [69] Na Chen, Kai Yang, and Mingyuan Gu. Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 490(1-2):609–612, 2010.
- [70] Sunil Kumar, Murli Kumar Manglam, Sweety Supriya, Harendra Kumar Satyapal, Rakesh Kumar Singh, and Manoranjan Kar. Lattice strain mediated dielectric and magnetic properties in la doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 473:312–319, 2019.
- [71] S Ounnunkad, P Winotai, and S Phanichphant. Effect of la doping on structural, magnetic and microstructural properties of Ba_{1-x}La_xFe₁₂O₁₉ ceramics prepared by citrate combustion process. *Journal of electroceramics*, 16(4):357–361, 2006.
- [72] P Mariño-Castellanos, F Guerrero, Y Romaguera-Barcelay, E Goveia-Alcaide, EA Cotta, Y Leyet, J Anglada-Riveira, E Padron-Hernandez, and R Peña-Garcia. Effect of La³⁺ cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite. *Ceramics International*, 47(6):8236–8247, 2021.

- [73] E Govea-Alcaide, J Matilla-Arias, F Guerrero, P Mariño-Castellanos, K Montero-Rey, F Rosales-Saiz, and IF Machado. Structural and magnetic properties of La-doped strontium-hexaferrites ceramics obtained by spark-plasma sintering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 533:167966, 2021.
- [74] F Guerrero, E Govea-Alcaide, P Mariño-Castellanos, Y Romaguera-Barcelay, J Anglada, Y Leyet, A Almeida, R Vilarinho, and J Agostinho-Moreira. Low-temperature dipolar polarization mechanisms in Ba_{0.9}La_{0.1}Fe₁₂O₁₉ ceramic hexaferrite. *Ceramics International*, 46(15):23941–23946, 2020.
- [75] Wolfgang Nolting and Anupuru Ramakanth. *Quantum theory of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [76] Nicola A Spaldin. *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge university press, 2010.
- [77] Vincent G Harris. Societal benefits of ferrites: historical, scientific, and commercial breakthroughs. *Modern Ferrites: Basic Principles, Processing and Properties*, 1:9–20, 2022.
- [78] Kamakhya Prakash Misra and RDK Misra. *Ceramic Science and Engineering: Basics to Recent Advancements*. Elsevier, 2022.
- [79] Khalid Mujasam Batoo, Dina Salah, Gagan Kumar, Arun Kumar, Mahavir Singh, M Abd El-Sadek, Feroz Ahmad Mir, Ahamad Imran, and Daler Adil Jameel. Hyperfine interaction and tuning of magnetic anisotropy of Cu doped CoFe₂O₄ ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 411:91–97, 2016.
- [80] RK Kotnala, M Abdullah Dar, Vivek Verma, AP Singh, and WA Siddiqui. Minimizing of power loss in Li–Cd ferrite by nickel substitution for power applications. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 322(22):3714–3719, 2010.
- [81] Sōshin Chikazumi. *Physics of ferromagnetism*. Number 94. Oxford university press, 1997.
- [82] J Smit and HPJ Wijn. Ferrites philips technical library. *Eindhoven, The Netherlands*, 278, 1959.
- [83] Joseph Eldrid Burke. *Progress in Ceramic Science: Volume 4*, volume 4. Elsevier Science, 2016.
- [84] Rochelle M Cornell, Udo Schwertmann, et al. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, volume 664. Wiley-vch Weinheim, 2006.

- [85] Milton Ohring. *Engineering materials science*, volume 664. Elsevier, 1995.
- [86] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.
- [87] MD Hossain, MA Hossain, and SS Sikder. Hysteresis loop properties of rare earth doped spinel ferrites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, page 170095, 2022.
- [88] Himani Joshi and A Ruban Kumar. Magnetic and dielectric response of m-type barium hexaferrite. *Journal of the Indian Chemical Society*, 99(9):100646, 2022.
- [89] David Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Springer, 1990.
- [90] Kannan M Krishnan. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, 2016.
- [91] MA Urbano-Peña, SA Palomares-Sánchez, I Betancourt, TJ Pérez-Juache, and F Ruiz. Effect of temperature on the magnetic properties of strontium hexaferrite synthesized by the pechini method. *Applied Physics A*, 125:1–8, 2019.
- [92] S Ounnunkad and P Winotai. Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate–citrate gel-autocombustion process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 301(2):292–300, 2006.
- [93] Vitalii Alexandrovich Turchenko, Sergei Valentnovich Trukhanov, Vladimir Grigor’evich Kostishin, Francua Damay, Florance Porcher, Denis Sergeevich Klygach, Maxim Grigor’evich Vakhitov, Lyudmila Yur’evna Matzui, Olena Sergeevna Yakovenko, Bernat Bozzo, et al. Impact of In^{3+} cations on structure and electromagnetic state of M- type hexaferrites. *Journal of Energy Chemistry*, 69:667–676, 2022.
- [94] Hodam Karnajit Singh, Prajna P Mohapatra, Somnath Sahu, and Pamu Dob-bidi. Dielectric and temperature dependent magnetic studies of Al^{3+} substituted $\text{Ba}_{0.4}\text{La}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.5}\text{Al}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ hexaferrite for microwave application. *Materials Science and Engineering: B*, 284:115876, 2022.
- [95] Ashraf M Semaida, Moustafa A Darwish, Mohamed M Salem, Di Zhou, Tatiana I Zubar, Sergei V Trukhanov, Alex V Trukhanov, Vladimir P Menushenkov, and Alexander G Savchenko. Impact of Nd^{3+} substitutions on the structure and magnetic properties of nanostructured $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite. *Nanomaterials*, 12(19):3452, 2022.
- [96] Elangbam Chitra Devi and Ibetombi Soibam. Magnetic properties and law of approach to saturation in Mn–Ni mixed nanoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 772:920–924, 2019.

- [97] Elangbam Chitra Devi and Shougaijam Dorendrajit Singh. Understanding low-temperature magnetization curves with law of approach to saturation in $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(29):22751–22758, 2022.
- [98] SV Trukhanov, TI Zubar, VA Turchenko, An V Trukhanov, T Kmječ, J Kohout, L Matzui, O Yakovenko, DA Vinnik, A Yu Starikov, et al. Exploration of crystal structure, magnetic and dielectric properties of titanium-barium hexaferrites. *Materials Science and Engineering: B*, 272:115345, 2021.
- [99] Valerica Raicu and Yuri Feldman. *Dielectric relaxation in biological systems: Physical principles, methods, and applications*. Oxford University Press, USA, 2015.
- [100] F Kremer and A Schönhals. *Broadband dielectric spectroscopy*, 2003.
- [101] Aref Omri, E Dhahri, BFO Costa, and MA Valente. Structural, electric and dielectric properties of $\text{NiO}_5\text{Zn}_{0.5}\text{FeCoO}_4$ ferrite prepared by sol-gel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 499:166243, 2020.
- [102] Donald R Askeland, Pradeep Prabhakar Phulé, Wendelin J Wright, and DK Bhattacharya. *The science and engineering of materials*. 2003.
- [103] Yurimiler Leyet, Fidel Guerrero, and J Pérez de la Cruz. Relaxation dynamics of the conductive processes in BaTiO_3 ceramics at high temperature. *Materials Science and Engineering: B*, 171(1-3):127–132, 2010.
- [104] Yiren Sun, Jingyun Chen, and Baoshan Huang. Characterization of asphalt concrete linear viscoelastic behavior utilizing havriliak–negami complex modulus model. *Construction and Building Materials*, 99:226–234, 2015.
- [105] Scott Handy. *Applications of ionic liquids in science and technology*. BoD–Books on Demand, 2011.
- [106] Alexey Tsyganov, Denis Artyukhov, Maria Vikulova, Natalia Morozova, Ilya Zotov, Sergey Brudnik, Aleksandra Asmolova, Denis Zheleznov, Alexander Gorokhovskiy, and Nikolay Gorshkov. Synthesis and dielectric relaxation studies of $\text{K}_x\text{Fe}_y\text{Ti}_{8-y}\text{O}_{16}$ ($x=1,4-1,8$ and $y=1,4-1,6$) ceramics with hollandite structure. *Ceramics*, 6(1):619–629, 2023.
- [107] Jonathan A Campbell, Andrew A Goodwin, and George P Simon. Dielectric relaxation studies of miscible polycarbonate/polyester blends. *Polymer*, 42(10):4731–4741, 2001.

- [108] AS Volkov, GD Kuposov, and RO Perfiliev. On the physical meaning of disperse parameters of frequency dependence of dielectric permittivity in the havriliak–negami model. *Optics and Spectroscopy*, 125:379–382, 2018.
- [109] Fiaz Ahmad and Asghari Maqsood. Complex impedance, dielectric constant, electric modulus, and conductivity analysis of cd doped zno nanostructures at high temperatures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 143:115353, 2022.
- [110] Samiya Manzoor, Shahid Husain, Anand Somvanshi, and Mehroosh Fatema. Investigation of relaxation phenomenon in lanthanum orthoferrite extracted through complex impedance and electric modulus spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 128(6):064101, 2020.
- [111] HI Elsaedy, Ammar Qasem, Mona Mahmoud, HA Yakout, and Said A Abdelaal. Temperature and frequency dependence of AC electrical conductivity, dielectric permittivities, modulus and impedance parts for thermally deposited $\text{Se}_8\text{OS}_2\text{O}$ thin film. *Optical Materials*, 111:110693, 2021.
- [112] C. León. Relajación de la conductividad eléctrica en conductores iónicos cristalinos. *Doctorate thesis, Universidad Complutense de Madrid*, 1997.
- [113] P Pal and A Ghosh. Investigation of ionic conductivity and relaxation in plasticized PMMA– LiClO_4 solid polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 319:117–124, 2018.
- [114] Akio Ishii. Spatial and temporal heterogeneity of Kohlrausch-Williams-Watts stress relaxations in metallic glasses. *Computational Materials Science*, 198:110673, 2021.
- [115] YR Gao, Y Tong, LJ Song, XX Shui, M Gao, JT Huo, and J-Q Wang. Continuous transition from gamma to beta dynamics during stress relaxation. *Scripta Materialia*, 224:115114, 2023.
- [116] J Ross McDonald. Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems. *Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems*, 1987.
- [117] Michel W Barsoum. Series in materials science and engineering: fundamentals of ceramics. *Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing Ltd*, 2003.
- [118] C Barry Carter and M Grant Norton. *Ceramic materials: science and engineering*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [119] Ashok Chatterjee and Soma Mukhopadhyay. Polarons and bipolarons: An introduction. *CRC Press*, 2018.

- [120] IG Austin and N Fr Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in physics*, 18(71):41–102, 1969.
- [121] Adrian Radoń, Dariusz Łukowiec, Marek Kremzer, Jarosław Mikuła, and Patryk Włodarczyk. Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials*, 11(5):735, 2018.
- [122] R Ben Said, B Louati, and K Guidara. Electrical properties and conduction mechanism in the sodium nickel diphosphate. *Ionics*, 20(5):703–711, 2014.
- [123] Dillip K Pradhan, Banarji Behera, and Piyush R Das. Studies of dielectric and electrical properties of a new type of complex tungsten bronze electroceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23:779–785, 2012.
- [124] Ansu K Roy, Amrita Singh, Karishma Kumari, K Amar Nath, Ashutosh Prasad, and Kamal Prasad. Electrical properties and ac conductivity of $(\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ ceramic. *International Scholarly Research Notices*, 2012, 2012.
- [125] Somdutta Mukherjee, Rajeev Gupta, and Ashish Garg. Dielectric response and magnetoelectric coupling in single crystal gallium ferrite. *AIP Advances*, 3(5):052115, 2013.
- [126] E Iguchi, K Ueda, and WH Jung. Conduction in LaCoO_3 by small-polaron hopping below room temperature. *Physical Review B*, 54(24):17431, 1996.
- [127] T-T Fang and KT Lee. The role of dopants on the formation and defect structures of the M-type of calcium ferrite. *Journal of materials science*, 25(11):4828–4835, 1990.
- [128] Helmi Hammami, Slim Fakhfakh, Manuel Lagache, and Ali Kallel. Investigation into the dynamic molecular and conductivity mechanisms of piezoelectric ceramics $\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$ /epoxy piezocomposites. *Polymer Composites*, 41(10):4043–4053, 2020.
- [129] Amira Bougoffa, EM Benali, A Benali, M Bejar, E Dhahri, MPF Graça, MA Valente, G Otero-Irurueta, and BFO Costa. Investigation of temperature and frequency dependence of the dielectric properties of multiferroic $(\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2})_{0,4}\text{Bi}_{0,6}\text{FeO}_3$ nanoparticles for energy storage application. *RSC advances*, 12(11):6907–6917, 2022.
- [130] S Karmakar, H Tyagi, DP Mohapatra, and D Behera. Dielectric relaxation behavior and overlapping large polaron tunneling conduction mechanism in $\text{NiO}-\text{PbO}$ μ -cauliflower composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 851:156789, 2021.
- [131] Randeep Kaur, Vandana Sharma, Manoj Kumar, Mandeep Singh, and Anupinder Singh. Conductivity relaxation in $\text{Pb}_{0,9}\text{Sm}_{0,10}\text{Zr}_{0,405}\text{Ti}_{0,495}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 735:1472–1479, 2018.

- [132] Sanjib Bhattacharya, Amartya Acharya, Anindya Sundar Das, Koyel Bhattacharya, and Chandan Kumar Ghosh. Lithium ion conductivity in $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 786:707–716, 2019.
- [133] Sahel Karoui, Hassen Chouaib, and Slaheddine Kamoun. Studies of electric, dielectric properties, and conduction mechanism of $\{(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{MnCl}(\text{NCS})_2)_2\}_n$ polymer. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 33(11):e4101, 2020.
- [134] A Oueslati. Li^+ ion conductivity and transport properties of LiYP_2O_7 compound. *Ionics*, 23(4):857–867, 2017.
- [135] Subhajit Raut, Hari Sankar Mohanty, Biman Kar, and Simanchalo Panigrahi. Non-overlapping small polaron and overlapping large polaron assisted conduction relaxation in polycrystalline $\text{YFe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_3$ - an impedance spectroscopic and ac conductivity studies. *Physica B: Condensed Matter*, 648:414420, 2023.
- [136] E Veena Gopalan, KA Malini, S Saravanan, D Sakthi Kumar, Yasuhiko Yoshida, and MR Anantharaman. Evidence for polaron conduction in nanostructured manganese ferrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(18):185005, 2008.
- [137] Sudhanshu Kumar, AK Shukla, and K Sreenivas. Overlapping large polaron tunnelling (OLPT) type conduction mechanism in magnesium ferrite (MgFe_2O_4) ceramics. *Applied Physics A*, 128(5):381, 2022.
- [138] T Şaşmaz Kuru, Erdoğan Şentürk, and Volkan Eyüpoğlu. Overlapping large polaron conductivity mechanism and dielectric properties of $\text{Al}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanocomposite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30:647–655, 2017.
- [139] Atef Qasrawi, Maram Taleb, et al. Enhancement of electrical performance of ZnSe thin films via Au nanosandwiching. 2020.
- [140] Adrian Radoń, Łukasz Hawełek, Dariusz Łukowiec, Jerzy Kubacki, and Patryk Włodarczyk. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn, Fe, Ni, Mg, Cd) Fe_3O_4 ferrite. *Scientific reports*, 9(1):1–13, 2019.
- [141] Sanjib Bhattacharya. Metal oxide glass nanocomposites. In *Metal Oxide Glass Nanocomposites*, pages 27–35. Elsevier, 2020.
- [142] M Sassi, A Bettaibi, A Oueslati, K Khirouni, and MJJOA Gargouri. Electrical conduction mechanism and transport properties of LiCrP_2O_7 compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 649:642–648, 2015.
- [143] GE Pike. Ac conductivity of scandium oxide and a new hopping model for conductivity. *Physical Review B*, 6(4):1572, 1972.

- [144] SR Elliott. A theory of ac conduction in chalcogenide glasses. *Philosophical Magazine*, 36(6):1291–1304, 1977.
- [145] H Böttger and VV Bryksin. Hopping conductivity in ordered and disordered solids (ii). *physica status solidi (b)*, 78(2):415–451, 1976.
- [146] AR Long. Frequency-dependent loss in amorphous semiconductors. *Advances in physics*, 31(5):553–637, 1982.
- [147] Aswini Ghosh. Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors. *Physical review B*, 41(3):1479, 1990.
- [148] Andrés Cano, Dennis Meier, and Morgan Trassin. *Multiferroics: fundamentals and applications*. Walter de Gruyter GmbH and Co KG, 2021.
- [149] Yue Zhang, Xueqiang Feng, Zhenyi Zheng, Zhizhong Zhang, Kelian Lin, Xiaohan Sun, Guanda Wang, Jinkai Wang, Jiaqi Wei, Pierre Vallobra, et al. Ferrimagnets for spintronic devices: From materials to applications. *Applied Physics Reviews*, 10(1):011301, 2023.
- [150] Satoru Emori and Peng Li. Ferrimagnetic insulators for spintronics: Beyond garnets. *Journal of Applied Physics*, 129(2):020901, 2021.
- [151] Syed Adnan Raza, Saif Ullah Awan, Shahzad Hussain, Saqlain A Shah, Asad M Iqbal, and S Khurshid Hasanain. Structural, ferromagnetic, electrical, and dielectric relaxor properties of BaTiO₃ and CoFe₂O₄ bulk, nanoparticles, and nanocomposites materials for electronic devices. *Journal of Applied Physics*, 128(12):124101, 2020.
- [152] J Li, H-F Zhang, G-Q Shao, D Chen, G-G Zhao, Z-S Gao, J-H Liu, J-S Lu, and X-B Li. Synthesis and properties of new multifunctional hexaferrite powders. *Procedia engineering*, 102:1885–1889, 2015.
- [153] Anjan Kumar Jena, Srinivas Satapathy, and J Mohanty. Magnetic properties and oxygen migration induced resistive switching effect in Y substituted multiferroic bismuth ferrite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(28):15854–15860, 2019.
- [154] PA Marino-Castellanos, JC Somarriba-Jarque, and J Anglada-Rivera. Magnetic and microstructural properties of the BaFe_{12-(4/3)x}Sn_xO₁₉ ceramic system. *Physica B: Condensed Matter*, 362(1-4):95–102, 2005.
- [155] Philippe da Silva Soares. Estudo das propriedades estrutural e magnética do sistema cerâmico Ba_{0.9}La_{0.1}Fe_{12-y}Al_yO₁₉. Master’s thesis, Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2021.

- [156] Alex Goldman. *Handbook of modern ferromagnetic materials*, volume 505. Springer Science & Business Media, 2012.
- [157] Powder Diffraction File and WF McClune. International centre for diffraction data: Newtown square. *PA (USA)*, 2007.
- [158] MR Meshram, Nawal K Agrawal, Bharoti Sinha, and PS Misra. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271(2-3):207–214, 2004.
- [159] Y Nie, HH He, ZK Feng, XC Zhang, and XM Cheng. Microwave characterization of (Co,Zn) 2W barium hexagonal ferrite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 303(2):e423–e427, 2006.
- [160] Sami Mahmood, Ibrahim Bsoul, et al. Tuning the magnetic properties of M-type hexaferrites. *arXiv preprint arXiv:1707.07243*, 2017.
- [161] BK Rai, SR Mishra, VV Nguyen, and JP Liu. Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped $\text{Sr}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (Re: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm and Gd). *Journal of alloys and compounds*, 550:198–203, 2013.
- [162] M Awawdeh, I Bsoul, and SH Mahmood. Magnetic properties and mössbauer spectroscopy on ga, al, and cr substituted hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 585:465–473, 2014.
- [163] SM El-Sayed, TM Meaz, MA Amer, and HA El Shersaby. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted M-type barium hexaferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 426:137–143, 2013.
- [164] JN Dahal, L Wang, SR Mishra, VV Nguyen, and JP Liu. Synthesis and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12-x-y}\text{Al}_x\text{Co}_y\text{O}_{19}$ nanocomposites prepared via autocombustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 595:213–220, 2014.
- [165] RA Candeia, MAF Souza, MIB Bernardi, SC Maestrelli, IMG Santos, AG Souza, and E Longo. Monoferrite BaFe_2O_4 applied as ceramic pigment. *Ceramics International*, 33(4):521–525, 2007.
- [166] C Valero-Luna, SA Palomares-Sánchez, and Facundo Ruíz. Catalytic activity of the barium hexaferrite with H_2O_2 /visible light irradiation for degradation of methylene blue. *Catalysis Today*, 266:110–119, 2016.
- [167] A Ghasemi, A Hossienpour, A Morisako, A Saatchi, and M Salehi. Electromagnetic properties and microwave absorbing characteristics of doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302(2):429–435, 2006.

- [168] Muhammad Naeem Ashiq, Raheela Beenish Qureshi, Muhammad Aslam Malana, and Muhammad Fahad Ehsan. Synthesis, structural, magnetic and dielectric properties of zirconium copper doped M-type calcium strontium hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 617:437–443, 2014.
- [169] A Deschamps and F Bertaut. Sur la substitution de barym par une terre rare dans l'hexaferrite $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, CR hebdomadaire. *Seances. Acad. Sci.*, 244:3069–3072, 1957.
- [170] Ihsan Ali, MU Islam, MS Awan, Mukhtar Ahmad, and M Asif Iqbal. Structural, electrical, and microstructure properties of nanostructured calcium doped Ba-hexaferrites synthesized by sol-gel method. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26(11):3277–3286, 2013.
- [171] S Prathap, W Madhuri, and Sher Singh Meena. Multiferroic properties and Mössbauer study of m-type hexaferrite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ synthesized by the high energy ball milling. *Materials Characterization*, 177:111168, 2021.
- [172] Laijun Liu, Danping Shi, Shaoying Zheng, Yanmin Huang, ShuangShuang Wu, Yunhua Li, Liang Fang, and Changzheng Hu. Polaron relaxation and non-ohmic behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics with different cooling methods. *Materials Chemistry and Physics*, 139(2-3):844–850, 2013.
- [173] Rujun Tang, Hao Zhou, Run Zhao, Jie Jian, Han Wang, Jijie Huang, Meng Fan, Wei Zhang, Haiyan Wang, and Hao Yang. Dielectric relaxation and polaronic conduction in epitaxial $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite thin film. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(11):115305, 2016.
- [174] AL Shaula, YV Pivak, JC Waerenborgh, P Gaczyński, AA Yaremchenko, and VV Khariton. Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions. *Solid State Ionics*, 177(33-34):2923–2930, 2006.
- [175] Juan Rodriguez-Carvajal. An introduction to the program fullprof. *Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)*, 2001.
- [176] RA Young. *The rietveld method*. New York: Oxford University Press, 1995.
- [177] Robert E Dinnebier, Andreas Leineweber, and John SO Evans. Rietveld refinement. In *Rietveld Refinement*. de Gruyter, 2018.
- [178] Georg Will. *The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Springer, 2006.
- [179] LB McCusker, RB Von Dreele, DE Cox, D Louër, and P Scardi. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, 32(1):36–50, 1999.

- [180] Volodymyr Shatokha. *Sintering: Methods and products*. BoD–Books on Demand, 2012.
- [181] VK Pecharsky and PY Zavalij. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials (2nd version). *Springer*, 2009.
- [182] Juan Rodríguez-Carvajal. Fullprof. *CEA/Saclay, France*, 2001.
- [183] J Kreisel, G Lucazeau, and H Vincent. Raman spectra and vibrational analysis of BaFe₁₂O₁₉ hexagonal ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*, 137(1):127–137, 1998.
- [184] Fitria Hidayanti and Alawy Anis Harnovan. Application of scanning electron microscopy: a review. *International Journal of Applied Science and Engineering Review*, 1(6):91–102, 2020.
- [185] Muhammad Danish, Misbah ul Islam, Farooq Ahmad, M Nadeem Madni, and M Jahan-geer. Synthesis of M-type hexaferrite reinforced graphene oxide composites for electromagnetic interference shielding. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 185:111783, 2024.
- [186] Khalid Muajsam Bato, Muhammad Hadi, Ritesh Verma, Ankush Chauhan, Rajesh Kumar, Mahavir Singh, and Omar M Aldossary. Improved microwave absorption and EMI shielding properties of Ba-doped Co–Zn ferrite. *Ceramics International*, 48(3):3328–3343, 2022.
- [187] Raghvendra Kumar Mishra, Ajesh K Zachariah, and Sabu Thomas. Energy-dispersive X-ray spectroscopy techniques for nanomaterial. In *Microscopy methods in nanomaterials characterization*, pages 383–405. Elsevier, 2017.
- [188] Munmun Basak, Md Lutfor Rahman, Md Farid Ahmed, Bristy Biswas, and Nahid Sharmin. The use of X-ray diffraction peak profile analysis to determine the structural parameters of cobalt ferrite nanoparticles using debye-scherrer, williamson-hall, halder-wagner and size-strain plot: Different precipitating agent approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 895:162694, 2022.
- [189] Mohammed S Al Maashani, Kadhim A Khalaf, Abbasher M Gismelseed, and Imaddin A Al-Omari. The structural and magnetic properties of the nano-CoFe₂O₄ ferrite prepared by sol-gel auto-combustion technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 817:152786, 2020.
- [190] S Gujral, KS Bhatia, H Singh, H Kaur, N Gupta, et al. Microwave absorption properties of Co–La doped m-type Ba–Sr hexagonal ferrites in X-band. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 23(July-August 2021):397–405, 2021.

- [191] V Lopez-Dominguez, Adrián Quesada, JC Guzmán-Mínguez, L Moreno, M Lere, J Spottorno, F Giacomone, JF Fernández, Antonio Hernando, and MA García. A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples. *Review of Scientific Instruments*, 89(3):034707, 2018.
- [192] Friedrich Kremer and Andreas Schönhal. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [193] Mu-qing Qiu, Shui-ying Xiong, Wei-min Zhang, and Gen-xuan Wang. A comparison of bioleaching of chalcopyrite using pure culture or a mixed culture. *Minerals Engineering*, 18(9):987–990, 2005.
- [194] Vitalii Turchenko, AS Bondyakov, Sergei Trukhanov, Ignasi Fina, VV Korovushkin, Maria Balasoïu, Silviu Polosan, Bernat Bozzo, Nicoleta Lupu, and Alex Trukhanov. Microscopic mechanism of ferroelectric properties in barium hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 931:167433, 2023.
- [195] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2):55–69, 1993.
- [196] RL Blake, RE Hessevick, Tibor Zoltai, and Larry W Finger. Refinement of the hematite structure. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 51(1-2):123–129, 1966.
- [197] Robert D Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32:751–767, 1976.
- [198] VA Turchenko, SV Trukhanov, AM Balagurov, VG Kostishyn, An V Trukhanov, LV Panina, and EL Trukhanova. Features of crystal structure and dual ferroic properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{In}^{3+}$ and Ga^{3+} ; $x = 0.1-1.2$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 464:139–147, 2018.
- [199] AV Trukhanov, VA Turchenko, VG Kostishin, F Damay, Florence Porcher, N Lupu, Bernat Bozzo, Ignasi Fina, S Polosan, MV Silibin, et al. The origin of the dual ferroic properties in quasi-centrosymmetrical $\text{SrFe}_{12-x}\text{In}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 886:161249, 2021.
- [200] Pratap Behera and S Ravi. Influence of Al substitution on structural, dielectric and magnetic properties of M-type barium hexaferrite. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 30(6):1453–1461, 2017.

- [201] Ali Ghasemi, Ardeshir Hossienpour, Akimitsu Morisako, Xiaoxi Liu, and Azadeh Ashrafzadeh. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites. *Materials & design*, 29(1):112–117, 2008.
- [202] Takanori Tsutaoka and Nobuyoshi Koga. Magnetic phase transitions in substituted barium ferrites $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Ti}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_x\text{O}_{19}$ $x = 0-5$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 325:36–41, 2013.
- [203] Ali M Mohammad. Synthesis and study the structural and magnetic properties of cobalt substituted strontium hexaferrite. *International Journal of Nanoelectronics & Materials*, 13(2), 2020.
- [204] CC Wang and LW Zhang. Polaron relaxation related to localized charge carriers in $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. *New Journal of Physics*, 9(7):210, 2007.
- [205] Kosuke Tsuji, HyukSu Han, Sophie Guillemet-Fritsch, and Clive A Randall. Dielectric relaxation and localized electron hopping in colossal dielectric (Nb, In)-doped TiO_2 rutile nanoceramics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(12):8568–8574, 2017.
- [206] S Komine and E Iguchi. Relation of conduction changes and magnetic properties in $\text{Nd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ in $0.10 \leq x \leq 0.25$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(7):1061, 2004.
- [207] Syeda Arooj Fatima, M Nasir Khan, R Shaheen, K Shahzad, and Mazhar Iqbal. Temperature dependent ac-conduction and relaxation mechanism of spinel MgCo_2O_4 system by impedance spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 600:412581, 2021.
- [208] Rehana Bilkees, Ayaz Arif Khan, Muhammad Javed, Jamal Kazmi, Mohd Ambri Mohamed, Muhammad Nasir Khan, Adeel Younis Abid, and Asif Majeed. Dielectric relaxation and variable range hopping conduction in sol-gel auto combustion derived $\text{La}_{0.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ manganite. *Materials Science and Engineering: B*, 269:115153, 2021.
- [209] WR Agami. Effect of neodymium substitution on the electric and dielectric properties of Mn–Ni–Zn ferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 534:17–21, 2018.
- [210] Anumeet Kaur, Lakhwant Singh, and K Asokan. Electrical relaxation and conduction mechanisms in iron doped barium strontium titanate. *Ceramics International*, 44(4):3751–3759, 2018.
- [211] Mehmet Kuru and Tuğba Şaşmaz Kuru. Temperature-and frequency-dependent electrical characterization with humidity properties in MZC nanoferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 33(23):18587–18606, 2022.

- [212] Naveen Kumar Tailor, Satyaprasad P Senanayak, Mojtaba Abdi-Jalebi, and Soumitra Satapathi. Low-frequency carrier kinetics in triple cation perovskite solar cells probed by impedance and modulus spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 386:138430, 2021.

A Mecanismos dielétricos para BaMLAx com a dopagem Al^{3+}

Tabela A.1: Mecanismos de polarização elétrica identificados em BaMLAx.

Al^{3+}	$f(\text{Hz})$	Polarização
0,0 - 1,3	-	Maxwell-Wagner

Tabela A.2: Mecanismos de relaxação elétrica para a dopagem Al^{3+} em BaMLAx.

Al^{3+}	$\tau(\text{s})$	Relaxação
0,0 - 1,3	$1,64 \times 10^{-6}$ - $1,64 \times 10^{-10}$	-

Tabela A.3: Mecanismos de condução na BaMLAx no modelo MJ.

Al^{3+}	Mecanismo	Portadores de cargas
0,0 - 1,3	Hopping	elétrons

B Mecanismos de polarização elétrica no intervalo 10 a 300 K para BaMLA00

Tabela B.1: Mecanismos de polarização elétrica identificados em BaMLA00.

T(K)	$f(\text{Hz})$	Polarização
30 - 100	-	Dipolar
110 - 200	-	Maxwell-Wagner
210 - 300	-	Maxwell-Wagner

Tabela B.2: Mecanismos de relaxação elétrica para BAMLA00. A variação de α e β indica um comportamento não-Debye em todas as temperaturas.

T(K)	$\tau(s)$	Relaxação	
30 - 54	$1,64 \times 10^{-6} - 1,64 \times 10^{-10}$	-	
T(K)	$E_a(\text{meV})$	$\tau_o(s)$	Relaxação
150 - 200	166,0(3,0)	$\approx 10^{-8}$	Dipolar
210 - 300	185,0(3,0)	$\approx 10^{-9}$	Dipolar

Tabela B.3: Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 10 a 300 K no modelo MJ.

$T(K)$	Modelo	Portadores de cargas	$E_a(\text{meV})$
$\log(f \varepsilon_r)$ versus $\log(f)$			
54 - 70	HBC	polarons	0,6 - 219,0
40 - 100	TPPN	polarons	9,21 - 17,0
Formalismo de Arrheinus			
20 - 50	HBC	polarons	18,13(0,58)
50 - 100	TPPN	polarons	53,93(1,97)
T(K)	Modelo	Portador de cargas	$E_a(\text{meV})$
110 - 130	TMQ	-	-
140 - 200	HBC	-	-
5 210 - 300	TMQ	-	-

C Mecanismos de polarização elétrica no intervalo 10 a 300 K para BaMLA07

Tabela C.1: Mecanismos de polarização elétrica identificados no intervalo de 10 - 300 K.

$T(K)$	$f(\text{Hz})$	Polarização
10 - 50	-	Maxwell-Wagner
60 - 100	-	Dipolar elétrica
110 - 200	Baixa	Maxwell-Wagner
110 - 200	Alta	Dipolar elétrica
210 - 300	-	Maxwell-Wagner

D Mecanismos de relaxação dielétrica no intervalo 10 a 300 K do domínio da frequência para BaMLA07

Tabela D.1: Mecanismos de relaxação elétrica identificados no intervalo de 30 - 300 K para BaMLA07.

$T(K)$	$E_a(meV)$	$\tau_o(s)$	Relaxação
30 – 60	34,0(1,0)	$1,64 \times 10^{-10}$	Dipolar
140 – 200	154,0(8)	$2,91 \times 10^{-8}$	Dipolar
210 – 300	186,0(6)	$4,29 \times 10^{-9}$	Dipolar

E Mecanismos de relaxação dielétrica no intervalo 10 a 300 K do domínio do tempo para BaMLA07

Tabela E.1: Mecanismos de relaxação elétrica identificados no intervalo de 30 - 300 K no domínio do tempo caracterizado por relaxação de elétrons por via de tunelamento quântico.

$T(K)$	$E_a(meV)$	$\tau_o(s)$	Relaxação
35 – 45	0,388(1)	$2,2183(7) \times 10^{-2}$	elétrons
160 – 200	2,7(1)	$2,11(1) \times 10^{-2}$	elétrons
210 – 300	3,67(9)	$2,048(8) \times 10^{-2}$	elétrons

F Tabela dos mecanismos de condução no intervalo 10 a 300 K no formalismo da condutividade imaginária para BaMLA07

Tabela F.1: Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 10 a 100 K no modelo MJ.

$T(K)$	Modelo	Portadores de cargas	$E_a(meV)$
$\sigma_i(\omega) = A(\omega)^s$			
10 - 70	CBH	elétrons	108,0(5) - 0,700(2)
75 - 90	NSPT	pequenos polarons	57,0(1) - 200,0(1)
95 - 100	CBH	elétrons	260,0(1) e 270,0(1)
Formalismo de Arrheinus			
$T(K)$	pré-fator	E_a	Portadores de cargas
-	$\tau_o = -$	-	-
-	$\sigma_o = -$	-	-
$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_s}{1 + \tau^2\omega^2} + \frac{\sigma_\infty\tau^2\omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} + A\omega^s$			
20 - 85	QMT	-	-
Formalismo de Arrheinus			
$T(K)$	pré-fator	$E_a(meV)$	Portadores de cargas
20 - 40	$\sigma_o = 1,716 \cdot 10^{-6} \Omega cm^{-1}$	9,6(7)	elétrons
45 - 60	$\sigma_o = 5,193 \cdot 10^{-2} \Omega cm^{-1}$	47,0(3)	pequenos polarons
65 - 85	$\sigma_o = 3,437 \cdot 10^{-3} \Omega cm^{-1}$	44,0(3)	pequenos polarons

Tabela F.2: Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 110 a 210 K no modelo MJ.

$T(K)$	Modelo	Portadores de cargas	$E_a(meV)$
$\sigma_i(\omega) = A(\omega)^s$			
110 - 200	QMT	-	-
$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_s}{1 + \tau^2\omega^2} + \frac{\sigma_\infty\tau^2\omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} + A\omega^s$			
110 - 130	NSPT	pequenos polarons	51,0(2) - 89,0(3)
140 - 200	NSPT	pequenos polarons	117,0(4) - 490,0(1)
Formalismo de Arrheinus			
$T(K)$	pré-fator	$E_a(meV)$	Portadores de cargas
110 - 140	$\tau_o = 1,69 \cdot 10^{-8}s$	50,0(1)	pequenos polarons

Tabela F.3: Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 210 a 300 K no modelo MJ.

$T(K)$	Modelo	Portadores de cargas	$E_a(meV)$
$\sigma_i(\omega) = A(\omega)^s$			
210 - 300	QMT	-	-
$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_s}{1 + \tau^2\omega^2} + \frac{\sigma_\infty\tau^2\omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} + A\omega^s$			
210 - 300	QMT	-	-
Formalismo de Arrheinus			
$T(K)$	pré-fator	$E_a(meV)$	Portadores de cargas
-	-	-	-

G Tabela dos mecanismos de condução no intervalo 10 a 300 K no formalismo da condutividade real para BaMLA07

Tabela G.1: Mecanismos de condução na ferrita no intervalo 110 a 210 K no modelo A.W.

$T(K)$	Modelo	Portadores de cargas	$E_a(meV)$
$\sigma_r(\omega) = \sigma_{dc} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right]$			
10 - 70	CBH	pequenos polarons	32,0(2) - 51,9(9)
110 - 200	-	-	-
220 - 240	CBH	elétrons	360,0(1) - 322,0(6)
260 - 300	NSPT	pequenos polarons	254,0(7) - 610,0(5)
Formalismo de Arrheinus			
$T(K)$	pré-fator	$E_a(meV)$	Portadores de cargas
-	-	206,0(1,0)	pequenos polarons

H Artigos publicados

Artigos resultantes de colaboração em grupo:

- Em 2022: Investigation of structural and magnetic properties of Al substituted $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ hexaferrites prepared by solid-state reaction method. [Link](#)



Figura H.1: Artigo publicado em 2022.

- Em 2023: Effect of Sn-substitution on the electrical conductivity of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) hexaferrite. [Link](#)

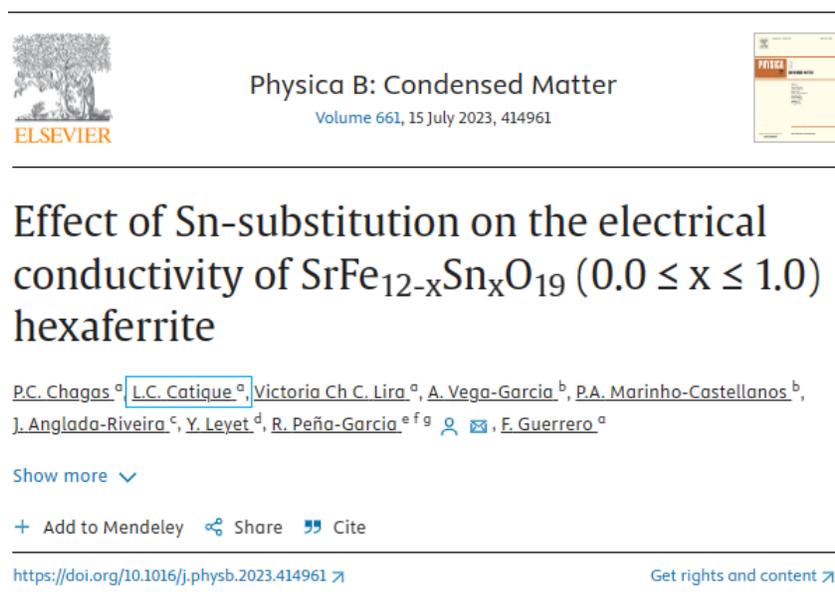


Figura H.2: Artigo publicado em 2023.

Apoio:

