



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Luciane de Souza Cavalcante

SÍNTESE ASSISTIDA POR SONOQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA



Manaus - AM

2025

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

Luciane de Souza Cavalcante

**SÍNTESE ASSISTIDA POR SONOQUÍMICA
E CARACTERIZAÇÃO DA HEXAFERRITA**



Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós - Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Fidel Guerrero Zayas

Manaus - AM

2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

- C376s Cavalcante, Luciane de Souza
Síntese assistida por sonoquímica e caracterização da hexaferrita $\text{SrFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Al}_x\text{O}_{19}$ / Luciane de Souza Cavalcante. - 2025.
78 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Fidel Guerrero Zayas.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Manaus, 2025.
1. Hexaferrita de Estrôncio. 2. Hexaferritas tipo-M. 3. Propriedades Estruturais. 4. Propriedades Magnéticas. I. Zayas, Fidel Guerrero. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título
-

Dedico esta dissertação aos meus tios Valciney Rodrigues e Raimunda Oliveira, que serão sempre lembrados com muito amor e carinho por todos.

Agradecimentos

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

Aos meus pais, Alcilene Rodrigues de Souza e Luiz Augusto Peixoto Cavalcante, pelo incentivo que sempre tiveram à minha vida acadêmica, para que eu pudesse superar todas as dificuldades que surgissem durante esta nova etapa.

Ao meu noivo, Felipe Cabral Cavalcante, por ser uma presença constante e essencial em minha vida acadêmica. Desde a graduação, tem sido meu maior incentivador, oferecendo apoio incondicional e paciência para me ajudar nas mais diversas dificuldades.

Ao meu orientador, professor Fidel, pela orientação constante ao longo da minha trajetória acadêmica, pelo compartilhamento de conhecimentos e por todo o suporte necessário durante essa caminhada. Ao professor Henrique, pela disponibilidade em esclarecer minhas dúvidas sempre que precisei.

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

Resumo

Neste trabalho, apresenta-se a síntese de fases sólidas assistida por sono-química da hexaferrita de estrôncio tipo-M, $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$, onde $0,0 \leq x \leq 1,0$. Assim, como a influencia dos íons dopantes Co^{2+} e Al^{3+} sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas. Além disso, os parâmetros da síntese foram determinados a partir do efeito do tempo de sonicação e da temperatura de tratamento térmico sobre as propriedades da hexaferrita sem dopar, $SrFe_{12}O_{19}$. Uma comparação foi realizada com os mesmos compostos sintetizados por reação no estado sólido, obtido com condições de tratamento térmico $1000^\circ C$ durante 8 horas. Os resultados deste estudo revelaram que amostras de hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$ com fração em peso superior a 96% e uma pequena proporção de fase hematita menores a 5% foram obtidas com tempos de sonicação no ultrassom entre 30 e 45 min e um tratamento térmico de $1000^\circ C$ durante 4 horas. As propriedades magnéticas mostraram que a hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$ sonicada a 45 min apresentou um comportamento de ferrimagnético duro com os valores mais altos de magnetização de saturação e remanente. O sistema de hexaferrita dopado com Co^{2+} e Al^{3+} , sintetizado com 45 min de tempo de sonicação e $1000^\circ C$ durante 4 horas, mostrou a presença majoritária da fase hexaferrita de estrôncio (SrM) e uma fase minoritária de hematita em todas as amostras. Os parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária diminuem com o incremento da composição dos dopantes Co^{2+} e Al^{3+} . Em contrapartida, as amostras não sonicadas apresentaram a fase de hexaferrita com baixa proporção e as fases de hematita e de magnetita com altas concentrações. Um comportamento não monótono dos parâmetros de rede foi observado. As propriedades magnéticas, avaliadas por magnetometria de amostra vibrante (MAV), mostraram variações não monótono da magnetização de saturação. No entanto, a magnetização remanente e o campo coercivo apresentaram valores mínimos na composição $x = 0,4$ e a constante de anisotropia e o campo de anisotropia, valores mínimos na composição $x = 0,2$. Diferenças no comportamento das propriedades magnéticas foram observadas em relação ao sistema sem sonicação, onde as propriedades magnéticas foram influenciadas pelas proporção em peso das fases de hexaferrita e magnetita. No estudo das propriedades elétricas nas amostras assistidas por sonoquímica, a hexaferrita de estrôncio mostrou dois processos de relaxação na impedância, que se sobrepõem no módulo elétrico e se definem melhor na permissividade e na condutividade AC. Estes dois processos foram identificados como; um processo de polarização interfacial de Maxwell-Wagner ou de carga espacial e um processo condutivo associado ao salto de elétrons (hopping) em altas frequências a temperatura ambiente.

Palavras-chave: Hexaferrita de Estrôncio, Hexaferritas tipo-M, Propriedades Estruturais, Propriedades Magnéticas.

Abstract

In this work, a study of the structural, magnetic, and electrical properties of strontium hexaferrite type-M with the chemical formula $SrFe_{12-x}(CoAl)_xO_{19}$, where $0,0 \leq x \leq 1,0$, prepared by solid-state reaction synthesis assisted by sonochemistry, is presented. The influence of the dopant ions Co^{2+} and Al^{3+} on these properties was evaluated. The synthesis parameters were determined based on the study of the effect of sonication time and thermal treatment temperature on a sample of $SrFe_{12}O_{19}$, which indicated that effective synthesis conditions were 45 minutes of sonication and thermal treatment at $1000^{\circ}C$ for 4 hours. A comparison was made with samples prepared without sonication but with thermal treatment at $1000^{\circ}C$ for 8 hours. Qualitative and quantitative analysis of the phases present, performed using X-ray diffraction and Rietveld refinement methods, revealed the majority presence of the strontium hexaferrite phase (SrM) and a minor hematite phase in all sonochemically assisted samples. The lattice parameters (a and c) and the unit cell volume decrease with the increasing composition of the dopants Co^{2+} and Al^{3+} . In contrast, non-sonicated samples exhibited non-monotonic behavior of the lattice parameters and three or more phases present. The magnetic properties, evaluated by vibrating sample magnetometry (VSM), showed non-monotonic behavior of the saturation magnetization. However, the remanent magnetization and coercive field presented a minimum value at dopant composition $x = 0,4$, and the anisotropy constant and anisotropy field showed a minimum at composition $x = 0,2$. For compositions $x \geq 0,6$, these last two properties remained approximately constant. Differences in the magnetic properties' behavior were observed compared to the system without sonication. The strontium hexaferrite showed a maximum in the magnetic properties at 45 minutes of sonication with thermal treatment at $1000^{\circ}C$. An interfacial polarization process of Maxwell-Wagner or space charge was identified through the study of electrical properties: impedance, electric modulus, and permittivities. A conductive process associated with electron hopping at high frequencies was identified via AC conductivity at room temperature. The strontium hexaferrite exhibited two relaxation processes in impedance, which overlap in the electric modulus and are better defined in permittivity and AC conductivity.

Keywords: Strontium hexaferrite; Co-Sn doping; Modified solid-state reaction; Structural properties; Magnetic properties.

Sumário

Resumo	III
Sumário	VII
Lista de Tabelas	VIII
Lista de Figuras	XII
Lista de Nomenclaturas	XIII
1 Introdução	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivo Geral	3
1.3 Objetivos específicos	3
2 Fundamentação Teórica	5
2.1 MAGNETIZAÇÃO	5
2.2 CLASSIFICAÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS BASEADO NA ORIGEM DO MAGNETISMO	6
2.3 CURVA DE HISTERESE MAGNÉTICA	8
2.4 APLICAÇÕES DE MATERIAIS MAGNÉTICOS	9
2.5 HEXAFERRITAS TIPO-M	11
2.6 HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	12
2.7 SÍNTESE PELO MÉTODO DE REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO ASSISTIDO POR SONO-QUÍMICA	13
2.8 INTERAÇÃO DE SUPERTROCA	14
2.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	15
2.9.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	16
2.9.2 MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	17
2.9.3 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	18

2.9.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA	19
3	Metodologia	22
3.1	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA	22
3.2	CONFECÇÃO DAS PASTILHAS	23
3.3	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	24
3.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	25
3.5	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	26
4	Resultados e Discussões	29
4.1	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SISTEMA $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$.	29
4.1.1	SISTEMA $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ PREPARADO SEM SONICAÇÃO.	29
4.1.2	EFEITO DA TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO E O TEMPO DE SONICAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	34
4.1.3	INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DOS DOPANTES Co-Al SO- BRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO.	38
4.2	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SISTEMA $SrFe_{12-2x}Al_xCo_xO_{19}$.	43
4.2.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SISTEMA $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ SEM SONICAÇÃO.	43
4.2.2	EFEITO DO TEMPO DE SONICAÇÃO E A TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	49
4.2.3	INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DOS DOPANTES Co-Al SO- BRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	52
4.3	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ AS- SISTIDO POR SONOQUÍMICA	56
4.3.1	EFEITO DO TEMPO DE SONICAÇÃO SOBRE AS PROPRIE- DADES ELÉTRICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	56
4.3.2	INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DOS DOPANTES Co-Al SO- BRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO	63

5 CONCLUSÕES

68

Referências

71

Lista de Tabelas

2.1	Características da Hexaferrita de Estrôncio, retiradas do Software Vesta. . .	12
3.1	Identificação da Hexaferrita de estrôncio pura e dopada com Co e Al. . . .	23
4.1	Parâmetros estruturais e parâmetros do refinamento das amostras obtidas.	34
4.2	Parâmetros de rede e volume da célula unitária e fração em peso das fases presentes.	38
4.3	Fatores de refinamento para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ a diferentes tempos de sonicação.	38
4.4	Parâmetros de rede (a e c), razão c/a, volume da célula unitária e fração de fases no sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com x entre 0,0 e 1,0 sonicado durante 45 min e TT de 1000° durante 4 h.	42
4.5	Parâmetros estatísticos do refinamento para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ sonicado a 45 min e TT a 1000° C.	43
4.6	Magnetização de saturação (Ms), magnetização remanente (Mr), razão quadrática (SQR) e número de magnétons de Bohr (n_B) para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0, 0; 0, 2; 0, 4; 0, 6; 0, 8; 1, 0$	47
4.7	Constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), campo de anisotropia (Ha) e campo coercitivo (Hc) obtidos através da curvas M x H.	49
4.8	Magnetização de saturação (Ms), magnetização remanente (Mr), campo coercitivo (Hc), relação quadrática (SQR), número de magnétons de Bohr (nb), campo de anisotropia (Ha) e constante de anisotropia efetiva (K_{eff}) para a hexaferrita de estrôncio assistida por sonoquímica.	53
4.9	Valores dos parâmetros magnéticos obtidos através das curvas M x H, identificados pela magnetização de saturação (Ms), magnetização remanente (Mr), campo coercitivo (Hc), relação quadrática (SQR), número de magnétons de Bohr (nb), campo de anisotropia (Ha) e constante de anisotropia efetiva (Keff), para o sistema $SrFe_{12-x}(CoAl)_xO_{19}$	56
5.1	Cronograma das Atividades	70

Lista de Figuras

1.1	Quantidade anual de publicações referentes à hexaferrita de estrôncio entre os anos de 1965 e 2025.	2
2.1	Tipos de magnetismo.	7
2.2	Curva de histerese de um material ferromagnético.	9
2.3	Aplicações de materiais magnéticos. A) Sensores. B) Imãs são usados em imagem de ressonância magnética (MRI). C) Geradores e D) Tecnologia de Armazenamento de Dados (Discos rígidos magnéticos).	10
2.4	Tabela estrutural das hexaferritas e suas respectivas características.	11
2.5	Célula unitária da estrutura da hexaferrita de estrôncio.	13
2.6	Representação esquemática da interação de supertroca entre dois íons Fe^{3+} interposta por um íon O^{2-}	15
2.7	Visualização geométrica da Lei de Bragg.	17
2.8	Exemplo de refinamento Rietveld para um padrão de difração de raios x para $LaNi_{4.85}Sr_{0.15}CuK_{\alpha}$	18
2.9	Representação do magnetrômetro (MAV).	19
2.10	Esquema de configuração da amostra nos eletrodos.	20
2.11	Diagrama de Argan.	21
3.1	Representação esquemática do método de síntese por reação no estado sólido assistido por sonoquímica.	23
3.2	Difratômetro tipo Bruker D8 configurado com a Geometria Bragg-Brentano.	24
3.3	Magnetômetro tipo Microsense Model EV7. Fonte: Emsal, 2024. [66]	25
3.4	Analisador de impedância Solartron Analytical Ametek.	27
4.1	Difratograma do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ preparado pelo método de reação no estado sólido convencional a temperatura de 1000° C e tempo de 4 horas.	30
4.2	Difratograma da amostra SrM + 0,0(CoAl) preparada pelo método de reação no estado sólido convencional a temperatura de 1000° C e tempo de 4 h.	31

4.3	Linha base de fundo para a hexaferrita de estrôncio pura usando o método de interpolação linear e o software Winplot.	32
4.4	Refinamento de Rietveld para a hexaferrita de estrôncio com as fases de hexaferrita e hematita.	33
4.5	Padrões de difração de raio x da $SrFe_{12}O_{19}$ tratados a diferentes temperaturas ($800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, e $1000^{\circ}C$ por 15 minutos de sonicação) sem a identificação de fases.	35
4.6	Padrões de difração das amostras $SrFe_{12}O_{19}$ com TT a $1000^{\circ} C$ e t_s de 15, 30, 45 e 60 min.	36
4.7	Padrões de DRX refinados da $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.	37
4.8	Padrões de difração do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ preparado com 45 min de sonicação e temperatura de TT de $1000^{\circ} C$	39
4.9	Padrões de difração de DRX da $SrFe_{12}O_{19}$ dopada com Al e Co, no intervalo de $32^{\circ} \leq 2\theta \leq 35^{\circ}$	40
4.10	Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ assistido por sonoquímica com $0.0 \leq x \leq 1.0$: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$; (e) $x = 0,8$ e (f) $x = 1,0$	41
4.11	Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ para $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6, 0,8$ e $1,0$	44
4.12	Dependência da magnetização específica com o inverso do quadrado do campo magnético para cada composição.	45
4.13	Magnetização de saturação, remanente e razão SQR em função da composição dos dopantes para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ sem sonicar e TT a $1000^{\circ} C$	45
4.14	Dependência do campo coercivo, H_c , a constante de anisotropia magneto-cristalina efetiva, K_{eff} e o campo de anisotropia, H_a , com a concentração dos íons dopantes Co-Al (x) não sonicada e com TT a $1000^{\circ} C$ durante 8 h.	48
4.15	Curvas de histerese magnética para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com 15 min de sonicação e temperaturas de tratamento térmico de 900° e $1000^{\circ} C$	50
4.16	Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com $t_s = 15, 30, 45$ e 60 min e temperatura de TT de $1000^{\circ} C$	50
4.17	Magnetização de saturação, remanente e SQR em função do tempo de sonicação, para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$	51

4.18	Comportamento do Campo coercivo (Hc), Constante de anisotropia (K_{eff} e campo de anisotropia (Ha) em função do tempo de sonicação, para o composto $SrFe_{12}O_{19}$	52
4.19	Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ para x= 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0. com $t_s = 45$ min e TT a $1000^\circ C$	53
4.20	Magnetização de saturação e remanente e a razão $SQR = Mr/Ms$ em função da composição dos dopante Co-Al na hexaferrita de estrôncio sonicada a 45 min e com TT de $1000^\circ C$	54
4.21	Campo coercitivo (Hc), Constante de anisotropia magnetocristalina efetiva (K_{eff}) e campo de anisotropia (Ha) para o sistema $SrFe_{12-x}(CoAl)_xO_{19}$ sonicada a 45 min e TT a $1000^\circ C$	55
4.22	Dependência de (a) parte real e (b) parte imaginária da impedância com a frequência, para a cerâmica $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação e TT a $1000^\circ C$	57
4.23	Diagramas de Nyquist da impedância imaginária (Z'') vs impedância real (Z') para a cerâmica $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação medida à temperatura ambiente.	58
4.24	Comportamento de (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$ para o composto $SrFe_{12}O_{19}$ a diferentes tempos de sonicação e TT a $1000^\circ C$	60
4.25	Variação do módulo elétrico (a) M' e (b) M'' com a frequência para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.	61
4.26	Permissividade da parte real (a) e imaginária (b) para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.	61
4.27	Condutividade AC real (a) e imaginária (b) para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.	62
4.28	Dependência da parte (a) real e (b) imaginária da impedância em relação à frequência para diferentes concentrações de dopantes de Co-Al com $t_s = 45$ min e TT a $1000^\circ C$	64
4.29	Diagramas de Nyquist da impedância complexa para o sistema $SrFe_{12-x}Al_xCo_xO_{19}$, medidos em temperatura ambiente.	64
4.30	Variação do módulo elétrico (M' e M'') com a frequência para o sistema $SrFe_{12-x}Al_xCo_xO_{19}$ com $t_s = 45$ min e TT a $1000^\circ C$	65
4.31	Comportamento da permissividade real e imaginária, com a frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $t_s = 45$ minutos e TT a $1000^\circ C$	66

4.32 Variação da condutividade real (a) e imaginária(b), com a frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $t_s = 45$ minutos. e TT a $1000^\circ C$ 66

Lista de Nomenclaturas

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

DRX Difração de raios x

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

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

MAV Magnetômetro da amostra vibrante

MMQ Método dos mínimos quadrados

MR Método de Rietveld

SrM Hexaferrita de estrôncio pura

SRQ Relação de quadratura

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

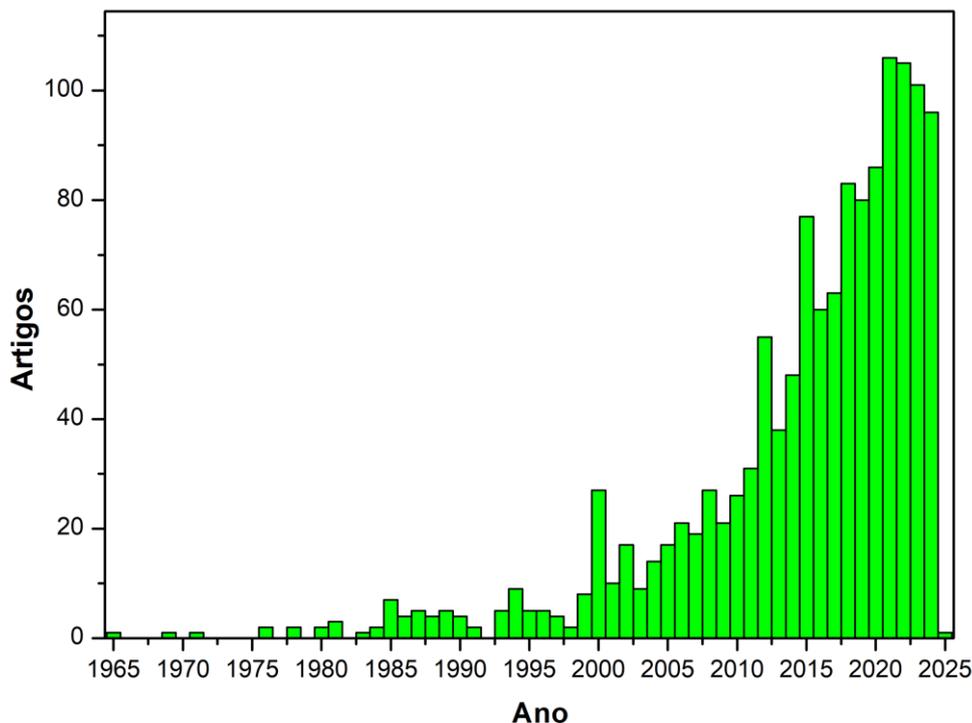
O avanço da tecnologia depende do constante desenvolvimento de novos materiais, cada um com suas propriedades únicas e aplicações específicas. A ciência dos materiais trabalha continuamente para melhorar as alternativas existentes, buscando aprimorar as propriedades dos materiais já conhecidos e explorar novas possibilidades. Esta área de estudo desempenha um papel crucial na inovação tecnológica, promovendo melhorias em diversos setores, desde eletrônica até transporte de energia e medicina.

Diante disso, os materiais magnéticos à base de óxido de ferro despertam grande interesse científico devido ao seu impacto significativo nas indústrias tecnológica e de manufatura. Entre os diversos compostos estudados, a hexaferrita tipo-M se destaca por suas propriedades magnéticas e dielétricas únicas [1], gerando uma demanda crescente por materiais mais sofisticados para a composição de dispositivos permanentes [2]. A hexaferrita tipo-M oferece vantagens notáveis, como baixo custo de produção, alta de magnetização de saturação (M_s), elevada coercividade (H_c), alta resistividade elétrica e notável estabilidade química [3]. Entre os materiais magnéticos mais relevantes para aplicações práticas, destacam-se a hexaferrita de bário ($BaFe_{12}O_{19}$) e a hexaferrita de estrôncio ($SrFe_{12}O_{19}$) [4], sendo que a hexaferrita de estrôncio ($SrFe_{12}O_{19}$) é valorizada por suas propriedades magnéticas em diversas aplicações industriais, como rotores de geradores em veículos elétricos e sistemas de energia eólica [5].

Devido às suas diversas aplicações e propriedades, o interesse da comunidade científica pela hexaferrita de estrôncio tem aumentado continuamente. A Figura 1.1 ilustra que, desde sua descoberta em 1950 até os dias atuais, houve um aumento exponencial significativo no número de publicações anuais sobre o tema. Esse aumento é bastante significativo para analisar as propriedades dos materiais, sejam elas magnéticas ou elétricas, e para entender seu desenvolvimento ao longo dos anos até os dias atuais.

Com a finalidade de melhorar as propriedades magnéticas e elétricas, diversas pesquisas estão sendo realizadas com a adição de dopantes em ferritas. Nesse contexto, os estudos sobre essas substituições concentram-se principalmente em cátions de metais de transição, como Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{4+} , Ir^{4+} para substituir o íon Fe^{3+} na estrutura cristalina da hexaferrita [6].

Figura 1.1: Quantidade anual de publicações referentes à hexaferrita de estrôncio entre os anos de 1965 e 2025.



Fonte: Elaborada pela autora usando dados do Scopus.

Nesta dissertação, foi estudado o efeito dos dopantes Co^{2+} e Al^{3+} sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas da hexaferrita de estrôncio, com concentrações variando de $0,0 < x \leq 1,0$ em temperatura ambiente e com variação.

Onde íons de Al^{3+} não magnéticos substituem os íons de Fe^{3+} magnéticos, gerando impacto significativo para as propriedades magnéticas. Na análise magnética, é observada uma variação na magnetização de saturação, além de trazer melhoria do valor da coercitividade [7]. Sendo essas variações relacionadas ao tipo de fase e à composição presente em cada amostra. A pesquisa teórica indica que os íons Fe^{3+} localizados nos sítios 12K e 2a são substituídos pelos íons Al^{3+} [8]. Contudo, em relação à escolha do cobalto (Co^{2+}) como segundo elemento dopante, tende a ocupar preferencialmente os sítios cristalográficos 4f2 e 2a, substituindo o Fe^{3+} em hexaferritas [9]. Além de sua influencia sobre a anisotropia a estrutura [10].

Diversos estudos têm investigado o efeito do método de síntese nas propriedades das hexaferritas de estrôncio. Para a obtenção desse material, destacam-se as sínteses: Reação do Estado Sólido [11], Sol-Gel [12], Sonoquímica [13], Co-Precipitação [14], dentre outros.

Existem vários métodos de síntese para a obtenção de ferritas, entre os quais se destaca o método de reação no estado sólido [15]. Essa técnica apresenta diversas vantagens,

incluindo seu baixo custo e a possibilidade de produção em larga escala [16]. Além disso, o processo de reação em estado consome menos tempo em comparação com outras técnicas de síntese [17], facilitando o procedimento experimental realizado em sua obtenção. Contudo, assim como qualquer método, essa síntese apresenta algumas desvantagens incluindo: a formação de fases indesejadas um número reduzido de parâmetros atuantes, porém de difícil controle, além da necessidade de grande quantidade de energia [18]. Além homogeneização menos efetiva do tamanho das partículas e a exigência de altas temperaturas [19].

Por outro lado, o uso dos métodos assistidos por ultrassom para produzir nanopartículas tem sido um tópico de pesquisa de grande interesse nos últimos anos [20]. Oferece a vantagem de redução do tamanho das partículas e desaglomeração das partículas para melhorar a uniformidade e estabilidade, esse método permite a obtenção de materiais de alta pureza, reduz o consumo de reagentes, otimiza o tempo de processamento e acelera a taxa de reação [21]. Além de ser economicamente acessível, é comumente empregado na preparação de ferritas tipo-M, destacando-se por sua eficiência e baixo custo [22]. A desvantagem da aplicação de ultrassom em processos sonoquímicos é o desgaste do equipamento, exigindo manutenção com frequência.

Diante das informações apresentadas, nesta dissertação foi estudada a modificação das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas usando a combinação dos métodos de reação de estado sólido e ultrassom na obtenção de hexaferrita de estrôncio pura e dopada com os cátions de cobalto (Co^{2+}) e alumínio (Al^{3+}). Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Espectroscopia de Impedância (EI).

1.2 Objetivo Geral

Síntetizar e caracterizar o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com x entre 0,0 e 1,0 utilizando o método de reação do estado sólido assistido por sono-química para estabelecer parâmetros adequados nesta preparação.

1.3 Objetivos específicos

- Sintetizar a solução sólida $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com x entre 0,0 e 1,0 usando o método de reação do estado sólido assistido por sono-química.
- Estudar o efeito do tempo de sonicação e a temperatura do tratamento térmico na hexaferrita de estrôncio sem dopagem.

- Avaliar a influência dos dopantes Co-Al sobre as propriedades estruturais da hexaferrita de estrôncio usando a técnica de DRX e o Método de Rietveld.
- Investigar o comportamento das propriedades magnéticas da solução sólida $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ usando a técnica de magnetometria da amostra vibrante.
- Estudar o comportamento das propriedades elétricas das cerâmicas $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ usando a técnica de espectroscopia de impedância.

Desta forma, esta dissertação está estruturada da seguinte maneira: no Capítulo 1, é apresentada a introdução, na qual se expõe a justificativa da pesquisa. O Capítulo 2 corresponde à fundamentação teórica, na qual são destacadas as principais propriedades da hexaferrita de estrôncio. Nesse capítulo, são abordadas as vantagens da utilização de hexaferritas de estrôncio, o método de síntese empregado e as técnicas de caracterização utilizadas.

No Capítulo 3, é descrita a metodologia adotada para a preparação das amostras, por meio do método de reação no estado sólido assistido por ultrassom. São apresentados os parâmetros das técnicas de caracterização aplicadas (DRX, VSM e EI), bem como os procedimentos e métodos utilizados para a determinação das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas. O Capítulo 4 apresenta a análise dos resultados obtidos e as discussões pertinentes. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões e as perspectivas futuras desta dissertação.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo, são abordados os fundamentos que possibilitam a compreensão das características da hexaferrita de estrôncio do tipo-M, incluindo tanto suas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas. Em seguida, são exploradas as técnicas de caracterização empregadas e os instrumentos utilizados para a obtenção das medidas precisas. Além disso, explora o método de reação do estado sólido assistido por ultrassom, uma rota de síntese eficiente para a obtenção de materiais, incluindo a hexaferrita de estrôncio.

2.1 MAGNETIZAÇÃO

A história do magnetismo tem seu início na descoberta de um mineral conhecido como magnetita (Fe_3O_4), que foi o primeiro material magnético reconhecido pelo homem. A magnetita é amplamente distribuída, e nos tempos antigos, depósitos abundantes foram encontrados no distrito de Magnésia, na atual Turquia. Nossa palavra "ímã" deriva de uma palavra grega semelhante, que se acredita ter origem no nome desse distrito. Os gregos também observaram que um pedaço de ferro se tornaria magnético se fosse tocado, ou melhor, esfregado com magnetita [23].

Um dos aspectos mais familiares do magnetismo é o associado ao ímã permanente, que atrai objetos de ferros não imantados e também atrai ou repele outro ímã [24]. Logo foi descoberto que ao colocar uma haste de ferro em contato com um ímã natural, ela se torna imantada. Quando essa haste imantada é "flutuada" sobre a água ou suspensa por um fio preso em seu centro, ela tende a se alinhar na direção norte-sul. A agulha de uma bússola comum consiste simplesmente em um fragmento de ferro imantado, semelhante a esse.

A magnetização de um material é o processo no qual o material se torna ímã ou adquire propriedades magnéticas. Ou seja, isso ocorre através da orientação dos dipolos magnéticos do material, quando aplicamos um campo magnético. Um dipolo magnético sofre um torque em campo magnético, da mesma forma que um dipolo elétrico em um campo elétrico [25]. O momento associado a esse torque, é chamado de momento magnético. Definimos a equação de magnetização de um material, no sistema de unidade CGS (centímetro, grama e segundos) é emu/cm³:

$$M = \frac{M_{total}}{V} \quad (2.1)$$

Onde:

M é a magnetização do material;

M_{total} é o momento magnético total;

V é o volume da amostra.

Quanto à magnetização específica, expressa em unidades CGS (centímetro, grama e segundos), é definida como emu/cm^3 .

$$\sigma = \frac{M}{\rho} \quad (2.2)$$

Em materiais paramagnéticos e diamagnéticos, a magnetização é sustentada pelo campo. Inclusive para a maioria das substâncias, a magnetização é proporcional ao campo, desde que o campo não seja forte demais. É expressa essa relação de proporcionalidade :

$$M = \chi_m H \quad (2.3)$$

Onde:

M é a magnetização;

χ_m é a susceptibilidade magnética;

H é o campo aplicado.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS BASEADO NA ORIGEM DO MAGNETISMO

Materiais Diamagnéticos: No diamagnetismo, o material ao ser exposto a um campo magnético externo, criam um campo magnético oposto ao aplicado. Ou seja, quando esta na presença de um campo magnético, tem seus ímãs elementares no sentido contrário do campo aplicado. Esses materiais acabam perdendo o poder magnético por não conter o campo magnético, se tornando materiais fracos de magnetismo. É definido por uma susceptibilidade pequena e negativa ($\chi < 0$), da ordem de 10^{-5} no Sistema Internacional (SI).

Materiais Paramagnéticos: São materiais no qual sua susceptibilidade magnética é

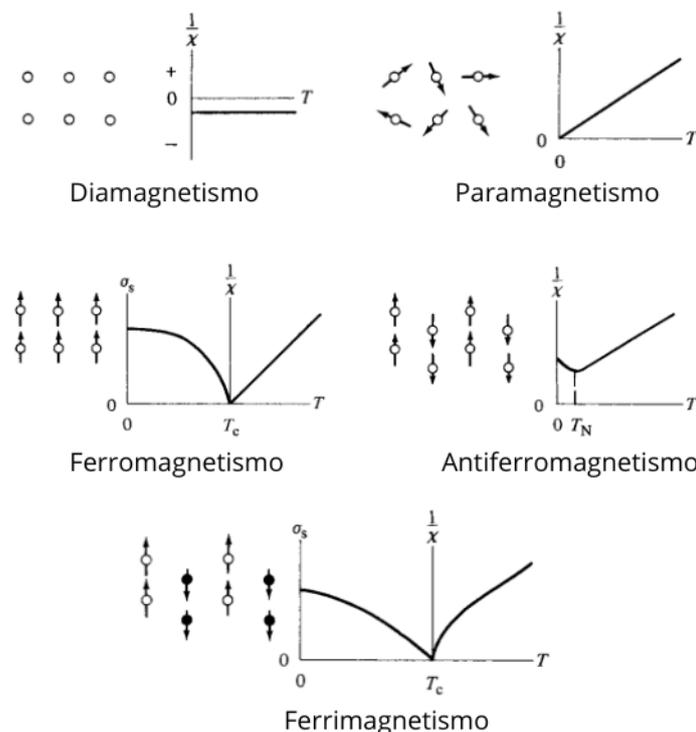
positiva ($\chi > 0$). Na ausência de campo, a magnetização é nula assim como os diamagnéticos, porém quando um campo externo é aplicado, os vetores dos momentos tendem a se alinhar. Logo, a susceptibilidade magnética dos materiais paramagnéticos é positiva e diminui com a temperatura [26].

Materiais Ferromagnéticos: São materiais que possuem momento magnético permanente, ou seja, sua capacidade de gerar um campo magnético mesmo na ausência de um campo externo e sua susceptibilidade magnética é alta e positiva ($\chi \gg 0$).

Materiais Ferrimagnéticos: Possuem um ordenamento magnético mais complexo que os materiais ferromagnético, onde a interação de intercâmbio entre dois íons vizinhos é negativa. Logo, os spins se alinham na mesma direção, porém em sentidos opostos. Os ferrimagnéticos têm a magnetização resultante diferente de zero, pois os momentos vizinhos são diferentes. Na aplicação de um campo externo alinham-se na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores de susceptibilidade magnética entre 10^{-2} e 10^6 .

Materiais Antiferromagnetismo: O antiferromagnetismo é quando os dipolos magnéticos do material se alinham em direção opostas. Ou seja, a magnetização é nula na ausência do campo magnético externamente aplicado. Existem diversas vantagens de se trabalhar com os materiais antiferromagnéticos, dentre elas: a estabilidade magnética, resistência a radiação ,baixa perda de energia, alta frequência e etc.

Figura 2.1: Tipos de magnetismo.



Fonte: Cullity, B.D.; (2011, pag.194) [27].

2.3 CURVA DE HISTERESE MAGNÉTICA

A curva de histerese é bastante significativa em diversas áreas da física e da engenharia principalmente em materiais magnéticos. Através delas temos a compreensão das propriedades magnéticas, desenvolvimento de materiais magnéticos, aplicações em dispositivos, análise de desempenho e etc. As curvas de histerese representam a forma com a qual a intensidade da magnetização M , ou da indução magnética B , de um material submetido a um campo H se comporta.

Elas podem ser afetadas por três fatores: a histerese magnética, que está ligada ao processo de alinhamento dos momentos de dipolo magnético e ao movimento das estruturas de domínios magnéticos; as correntes de Foucault, induzidas pela variação de campo magnético em núcleos condutores; e as perdas excedentes, cuja origem ainda é discutida na literatura e possivelmente associada aos efeitos de giros abruptos de momentos de dipolos magnéticos. Estes causam uma variação localmente intensa do campo magnético, produzindo campos induzidos opostos ao campo H , de acordo com a lei de Faraday [28].

Ela surge devido ao fato de M ou B não serem nulos após se retirar o campo [29]. Os materiais ferromagnéticos exibem uma complexa relação entre a magnetização e a intensidade de um campo externo aplicado. Diante disto, na Figura 2.2, temos a curva de histerese em relação ao campo magnético B , em função do campo magnético aplicado H . Onde b é definido por ser o ponto de magnetização de saturação, d é o campo coercivo e c magnetização de saturação. Onde " b " é o ponto de magnetização de saturação, " d " o campo coercivo e " c " a magnetização de saturação.

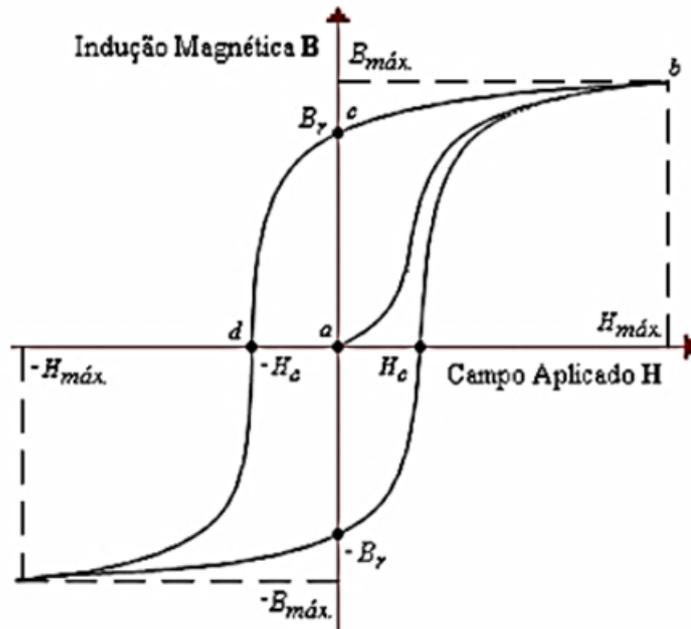
Ao remover o campo aplicado H , a energia dipolar, que busca reverter os domínios magnéticos vizinhos, interage com a agitação térmica, a qual provoca oscilações aleatórias nos momentos magnéticos, tentando levar a magnetização de volta ao seu valor inicial nulo. No entanto, as barreiras energéticas internas, ligadas a anisotropias, como as anisotropias magnetocristalinas, dificultam o retorno dos momentos magnéticos à configuração original. Assim, quando H é igual a 0, uma parte da magnetização permanece temporariamente orientada na direção do campo H anterior, resultando em uma magnetização remanescente no ponto " B_r " [30].

Através dos parâmetros de magnetização de saturação (M_s), campo de saturação (H_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo, que estão presentes no ciclo de histerese, podemos classificar os materiais quanto ao seu ordenamento magnético em ferromagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos, além de diferenciar materiais magnéticos duros e moles.

Nos materiais magnéticos moles, as paredes de domínios se movem com facilidade durante os processos de magnetização e desmagnetização, o que gera ciclos de histerese

menores e reduz a perda de energia. No entanto, nos materiais magnéticos duros, o movimento das paredes de domínios é mais restrito, resultando em ciclos de histerese mais amplos. Como esses materiais exigem campos magnéticos mais intensos para serem desmagnetizados, a magnetização tende a ser mais duradoura [31].

Figura 2.2: Curva de histerese de um material ferromagnético.



Fonte: Adaptado por Craik d., 1995. [32]

2.4 APLICAÇÕES DE MATERIAIS MAGNÉTICOS

Os primeiros materiais magnéticos eram principalmente aço silício e ferrita. Desde a década de 1960, uma série de materiais funcionais magnéticos de alto desempenho, como ímãs macios amorfos, ímãs macios nanocristalinos e ímãs permanentes de terras raras apareceram um após outro [33].

Os materiais magnéticos apresentam várias vantagens em relação aos materiais eletrônicos, incluindo: a demanda crescente devido às diversas aplicações nas áreas (automotiva, de telecomunicações, eletrônica de potência, circuitos integrados, filtros, circuladores, osciladores, ressonadores termicamente estáveis, isoladores, deslocadores de fase, antenas ressonadoras dielétricas em micro-ondas, comunicação por ondas milimétricas, além de vários sistemas de radar e sensores). Essas vantagens incluem a capacidade de suportar altas temperaturas, frequências e potências, combinar propriedades como magnetismo e isolamento elétrico, o que é impossível para polímeros ou metais, e possuir

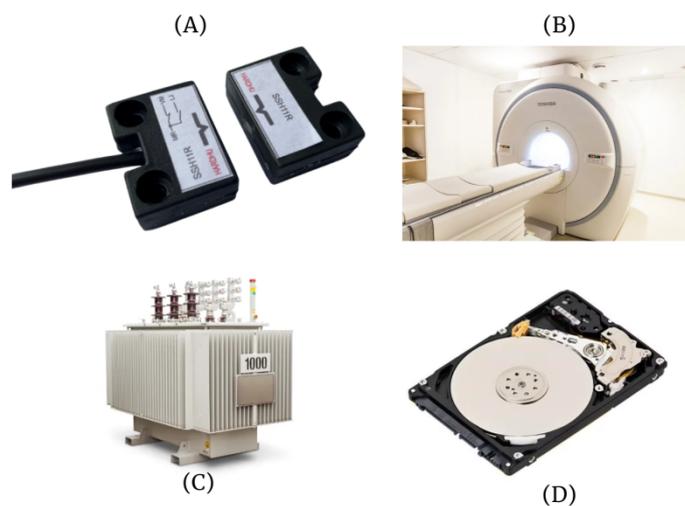
boa estabilidade térmica [34].

As desvantagens dos materiais magnéticos incluem a saturação magnética limitada, a perda de energia durante os ciclos de magnetização (histerese) e a instabilidade térmica, que pode afetar suas propriedades magnéticas em temperaturas elevadas. Alguns materiais, como as ferritas, podem ser difíceis de sintetizar em grande escala, e sua aplicação pode ser restringida devido ao custo ou à complexidade do processo de fabricação.

Com o avanço tecnológico, as aplicações dos materiais magnéticos têm expandido significativamente, abrangendo desde dispositivos simples, como pequenos ímãs permanentes utilizados em portas de móveis ou utensílios, até componentes mais sofisticados produzidos na indústria. Consequentemente, o interesse dos pesquisadores em explorar a relação entre as propriedades magnéticas e as características químicas, físicas e estruturais aumentou ao longo dos anos.

Na Figura 2.3, temos alguns exemplos de materiais magnéticos como: Os sensores magnéticos são utilizados para detectar mudanças em campos magnéticos ou variações físicas. Os ímãs usados na ressonância magnética são parte de uma técnica de imagem que utiliza campos magnéticos e ondas de rádio para gerar imagens detalhadas. Os geradores magnéticos convertem energia mecânica em energia elétrica, usando o princípio de indução magnética. Os discos rígidos utilizam materiais magnéticos para armazenar dados digitalmente, além de serem cobertos por uma camada de material magnético

Figura 2.3: Aplicações de materiais magnéticos. A) Sensores. B) Imãs são usados em imagem de ressonância magnética (MRI). C) Geradores e D) Tecnologia de Armazenamento de Dados (Discos rígidos magnéticos).



Fonte: Autora, 2023.

2.5 HEXAFERRITAS TIPO-M

O termo "ferritas", derivado do latim para designar o ferro, possui diferentes significados dependendo da área de estudo. Para o setor metalúrgico, refere-se ao ferro puro, enquanto para os geologistas, representa um grupo de minerais baseados no óxido de ferro. Já para um engenheiro eletrotécnico, as ferritas também são um grupo de minerais compostos por óxido de ferro, mas com a particularidade de possuírem propriedades magnéticas e elétricas peculiares e relevantes [35].

As ferritas são amplamente estudadas e aplicadas na ciência e tecnologia modernas há mais de 50 anos. Entre as variedades mais comuns, destacam-se a hexaferrita, conhecida sua rigidez magnética, e os espinélios cúbicos [36]. Este tipo de material oferece uma série de benefícios significativos, como estabilidade térmica, resistência a altas temperaturas, alta resistividade elétrica, custo acessível, facilidade de fabricação e propriedades magnéticas ajustáveis. Suas aplicações abrangem uma variedade de setores, incluindo eletrônicos, devido à sua alta permeabilidade magnética e baixa perda de energia; computação, onde é utilizado em memórias de computador; indústria, presente em equipamentos como motores ou geradores; e telecomunicações, entre outras áreas.

As hexaferritas podem ser classificadas nos tipos M, W, X, Y, Z e U. O que diferencia cada tipo são seus grupos espaciais, células unitárias, fórmulas químicas, entre outros. Na Figura 2.4 é apresentada uma tabela com as principais diferenças entre os tipos de ferritas conforme sua estrutura.

Figura 2.4: Tabela estrutural das hexaferritas e suas respectivas características.

Ferrite	Chemical Formula	Space Group	C(Å)	Unit Cell	Stacking order
M	(Ba,Sr)Fe ₁₂ O ₁₉	<i>P6₃/mmc</i>	~22	2M	RSR*S*
W	(Ba,Sr)Me ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	<i>P6₃/mmc</i>	~33	2W	RS ₂ R*S* ₂
X	(Ba,Sr) ₂ Me ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	<i>R$\bar{3}m$</i>	~84	3X	(RSR*S* ₂) ₃
Y	(Ba,Sr) ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	<i>R$\bar{3}m$</i>	~43	3Y	TST'S'T'S"
Z	(Ba,Sr) ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	<i>P6₃/mmc</i>	~52	2Z	RSTSR*S*T*S*
U	(Ba,Sr) ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	<i>R$\bar{3}m$</i>	~113	U	(RSR*S*TS*) ₃

Fonte: Gaurav, 2021. [37]

Tabela 2.1: Características da Hexaferrita de Estrôncio, retiradas do Software Vesta.

Tipo de Rede	P
Grupo Espacial	$P6_3/mmc$
Número do Grupo Espacial	194
Volume da Célula Unitária	$712.77A^3$
Parametros de Rede	a= 5.88440; b=5.8844; c=23.05000; $\alpha =90.0000$; $\beta =90.0000$; $\gamma=120.0000$

Fonte: Elaborada pela autora.

2.6 HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

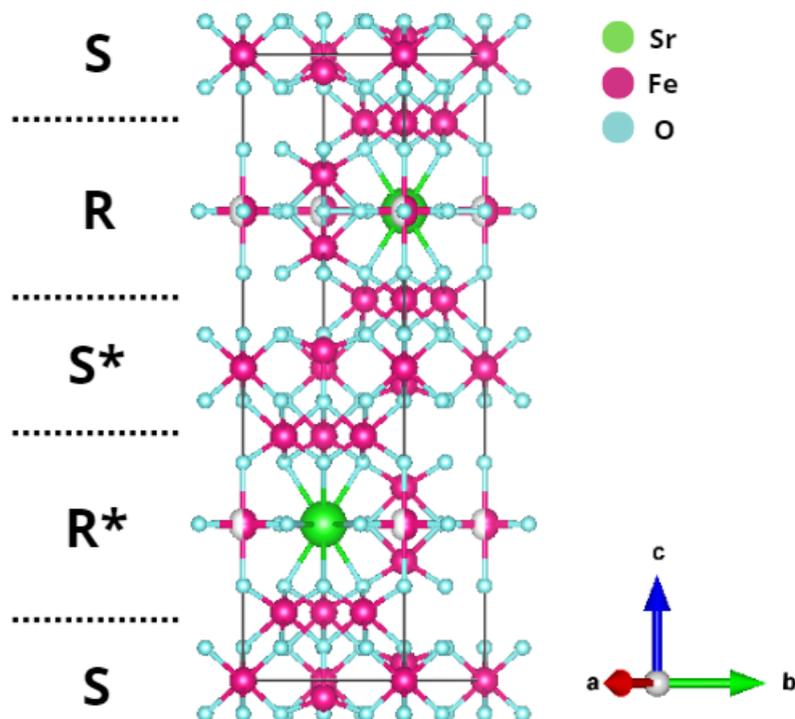
As ferritas de estrôncio (SrM) são cerâmicas ferrimagnéticas frequentemente empregadas como magnetos permanentes devido às suas notáveis características. Estas incluem: uma elevada anisotropia magneto-cristalina, magnetização e temperatura de Curie substanciais, resistência ao calor e à corrosão, além de excelente estabilidade química e baixa densidade [38].

As vantagens de trabalhar com ferrita de estrôncio incluem um custo reduzido em comparação com outros materiais, além de oferecer estabilidade térmica e baixa perda de energia. Esse material é frequentemente utilizado em aplicações de micro-ondas, entre outras finalidades.

Entre os tipos de hexaferrita, a Hexaferrita do tipo M especialmente ($SrFe_{12}O_{19}$) é do grupo espacial $P6_3/mmc$. Proporciona diversos interesses dos pesquisadores, justamente por ter uma grande coercividade, alta resistência elétrica e possuir estabilidade química. A seguir na Figura 2.5 é apresentada a estrutura da ferrita de estrôncio pura. Cada tipo de hexaferrita possui suas características distintas, incluindo composição, quantidade de átomos e estrutura. Assim, na Tabela 2.1, apresenta as principais definições da hexaferrita de estrôncio.

A estrutura da célula unitária consiste em um empilhamento de dez camadas de oxigênio, com quatro íons O^{2-} em cada camada, sendo que duas dessas camadas são substituídas por íons de estrôncio. Essa estrutura é representada por blocos conhecidos como S e R. Onde a estrutura é construída a partir do bloco hexagonal ($R = SrFe_6O_{11}$) $^{2-}$, intercalado pelo bloco de espinélio ($R = Fe_6O_8$) $^{2+}$, descrito simbolicamente como SRS*R*. O asterisco (*) indica uma rotação de 180° em torno do eixo c. Cada célula unitária compreende unidades duplas de fórmula $SrFe_{12}O_{19}$ com um total de 64 átomos [39]. Na Figura 2.5, é apresentada a célula unitária de SrM, onde as esferas verdes representam o estrôncio, as marrons representam o ferro e as vermelhas representam o oxigênio. À esquerda, encontram-se os blocos S e R.

Figura 2.5: Célula unitária da estrutura da hexaferrita de estrôncio.



Fonte: Software Vesta, 2024.

2.7 SÍNTESE PELO MÉTODO DE REAÇÃO DO ESTADO SÓLIDO ASSISTIDO POR SONO-QUÍMICA

Diversos métodos são empregados na síntese de materiais, sendo os mais utilizados a síntese por Sonoquímica [40], Hidrotermal [41], Co-precipitação [42], método de Pechini [43], método Sol-gel [44] e o método de reação do Estado Sólido [45]. Cada um desses métodos influenciam o tamanho, a forma e a uniformidade das partículas resultantes [46].

A técnica utilizada para sintetizar a hexaferrita de estrôncio ($SrFe_{12}O_{19}$) nesta dissertação é a de Reação do Estado Sólido. Este método é considerado um dos mais simples para a síntese de partículas de ferrita, em que apenas o tratamento térmico está envolvido na formação das partículas. Tem benefício do ponto de vista comercial devido à menor presença de impurezas durante seu procedimento experimental, além de possibilitar produção em larga escala [47]. Entre os pontos negativos de usar este método, estão a formação de impurezas, a necessidade de altas temperaturas para a formação da fase desejada e a homogeneização dos reagentes.

No entanto, a Sonoquímica e os efeitos químicos da irradiação ultrassônica foram relatados pela primeira vez na década de 1920 ou até mesmo anteriormente. Desde

então, diversas aplicações importantes baseadas nessa técnica foram encontradas em síntese química, processamento de materiais, fabricação industrial, entre outros campos. Um exemplo notável é o uso da irradiação ultrassônica como um método altamente eficiente para limpar superfícies sólidas, sendo amplamente empregado tanto na pesquisa quanto na indústria. Além disso, o ultrassom tem sido utilizado na preparação de várias hexaferritas ferromagnéticas do tipo M [22]. Esta síntese possui alguns pontos negativos, como a dificuldade de controle preciso sobre o tamanho e a distribuição das partículas, o aquecimento local não uniforme e a necessidade de equipamentos especializados, como ultrassons de alta potência.

A técnica assistida por ultrassom, conhecida como método de preparação da sonoquímica, possui diversas vantagens em relação a outras técnicas. O tempo de reação reduzido e o baixo custo com energia são fatores que tornam o método sonoquímico uma técnica atrativa para a síntese [48].

Durante o processo de síntese por reação do estado sólido, seguido do ultrassom, é essencial submeter a solução à sonicação por 40 minutos para obter resultados otimizados. No caso da hexaferrita tipo M, foi cuidadosamente consideradas as variações nas características estruturais, dielétricas, ópticas e magnéticas [49].

2.8 INTERAÇÃO DE SUPERTROCA

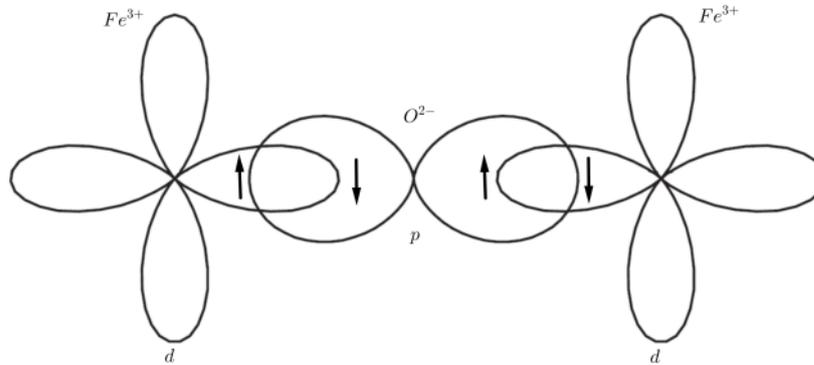
As propriedades magnéticas da hexaferrita de estrôncio são explicadas pelo mecanismo de supertroca, uma interação indireta que desempenha um papel fundamental na organização dos spins em materiais magnéticos isolantes, como óxidos com características antiferromagnéticas e ferrimagnéticas [50].

Essa interação ocorre nas ferritas e é a principal responsável pelo surgimento de suas propriedades magnéticas. Na SrM, a substituição otimizada de um ou mais elementos nos sítios de Sr ou Fe é essencial para o aprimoramento dessas propriedades. As orientações de spin dos íons Fe estão acopladas por meio dos íons O^{2-} , através da interação de supertroca, conforme descrito pela teoria antiferromagnética [51]. Como as interações diretas entre os elétrons dos orbitais 3d de íons de metais de transição são muito fracas, a interação de supertroca assume um papel central nesses materiais.

A Figura 2.6 apresenta um esquema ilustrativo de dois íons de ferro Fe^{3+} conectados por meio de uma interação de supertroca intermediada por um terceiro íon, neste caso, o íon de oxigênio O^{2-} .

A interação é compreendida através do hamiltoniano H_{st} , que representa a dinâmica dessa interação entre os dois íons Fe^{3+} , mediada pelo íon O^{2-} . A expressão é definida pela equação 2.4 e 2.5:

Figura 2.6: Representação esquemática da interação de supertroca entre dois íons Fe^{3+} interposta por um íon O^{2-} .



Fonte: Callister; (2016, pag.81) [52].

$$\mathcal{H}_{ST} = -J_{12}^{ST} S_1 \cdot S_2 \quad (2.4)$$

$$J_{12}^{ST} = -2t^2/U \quad (2.5)$$

Onde:

S_1 e S_2 representam os operadores de spin dos íons Fe^{3+} ;

J_{12}^{ST} é a integral de supertroca entre eles;

t é conhecida como integral de salto;

U é a energia coulombiana entre os elétrons p e os elétrons d .

2.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização do material estudado é fundamental para a análise de suas propriedades e para a obtenção de resultados satisfatórios ao longo da pesquisa. Tais resultados são comparados com dados disponíveis na literatura e, por meio da caracterização, são obtidas informações físicas e químicas relevantes, que contribuem para a valorização do projeto de pesquisa. Diversos métodos podem ser utilizados na caracterização da hexaferrita de estrôncio, tanto em sua forma pura quanto dopada. Neste trabalho, foram aplicadas as seguintes técnicas de caracterização.

2.9.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi empregada com o propósito de identificar as estruturas cristalinas presentes nos corpos de testes sintetizados. As amostras cerâmicas foram marceradas em pó, para determinar qualitativamente as fases cristalinas. Como aplicações ao uso do DRX, temos a obtenção de fases, determinação de parâmetros de células unitárias, análise de fases amorfas e análise de materiais nanoestruturados.

A difração de raios-x é amplamente utilizada em análise de estruturas cristalinas. Possui sua origem na interferência construtiva entre raios-X monocromáticos e a amostra cristalina [53]. Os raios-x são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, e depois colimados e direcionados para a amostra. Quando um cristal com uma distância interplanar d é irradiado por raios-x com um comprimento de onda específico λ , a difração ou interferência construtiva dos raios-x dispersos elasticamente pode ser observada em ângulos específicos 2Θ , conforme previsto pela Lei de Bragg.

A lei de Bragg é definida pela equação:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (2.6)$$

Onde:

n é a ordem de difração;

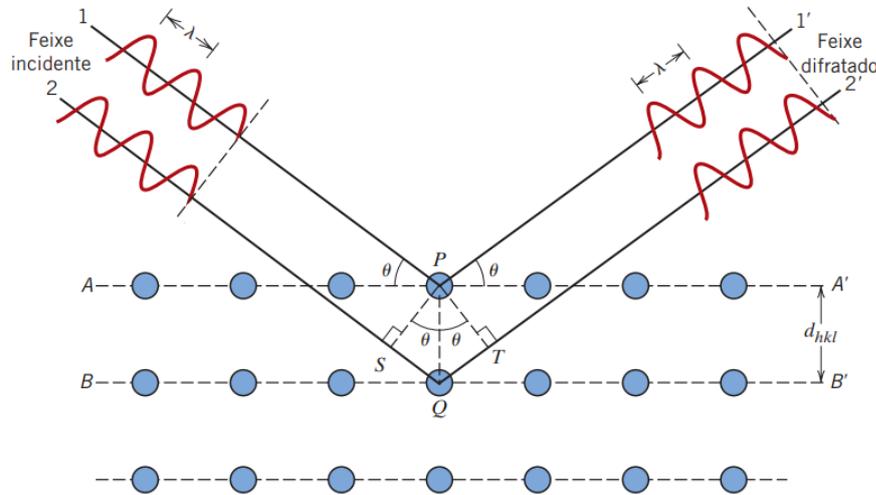
λ é o comprimento de onda dos raios-x;

d é a distância entre os planos de átomos e Θ é o ângulo de difração.

Na Figura 2.7 é apresentada a representação esquemática da difração de raios X de um cristal, mostrando a Lei de Bragg. Observa-se que: o feixe incidente, à esquerda, é representado pelas ondas vermelhas que incidem sobre o cristal; os círculos azuis representam os átomos organizados em planos cristalinos; o ângulo θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X em relação ao plano atômico; e a interferência e a difração ocorrem quando os raios X incidem nos átomos em planos diferentes (como em P e Q), fazendo com que parte do feixe seja refletida.

Este método é avançado, e quando é realizado não danifica ou altera o material analisado. Esses materiais podem ser: fluidos, metais, minerais, polímeros, catalisadores, plásticos, produtos farmacêuticos, revestimentos de filmes finos, cerâmicas, células solares e semicondutores. Essa técnica possui inúmeras aplicações práticas em diversas indústrias, incluindo microeletrônica, geração de energia, aeroespacial, entre outras [54].

Figura 2.7: Visualização geométrica da Lei de Bragg.



Fonte: Callister; (2016, pag.81) [52].

2.9.2 MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

Dentre os diversos métodos disponíveis para o refinamento de estruturas cristalinas, este projeto utilizará o método de Rietveld. Esse método consiste em calcular um difratograma padrão, no qual, para determinar a estrutura de uma amostra específica, emprega um algoritmo compatível com o padrão difratométrico da fase em estudo. Os resultados são refinados por meio do método dos mínimos quadrados. Dessa forma, o comprimento e a largura dos picos de incidência permitem a quantificação das fases presentes no material estudado [55].

Ou seja, seu objetivo original era analisar exclusivamente padrões de difração de nêutrons. No entanto, avanços nos estudos levaram à sua aplicação em padrões de difração de raios x, resultando em excelentes resultados. O método baseia-se em ajustar um padrão de difração calculado a um padrão de difração observado. Rietveld empregou o método de ajuste com mínimos quadrados não lineares, utilizando a função da equação abaixo:

$$S_y = \sum_n^i W_i (Y_{obs} - Y_{calc})^2 \quad (2.7)$$

Onde:

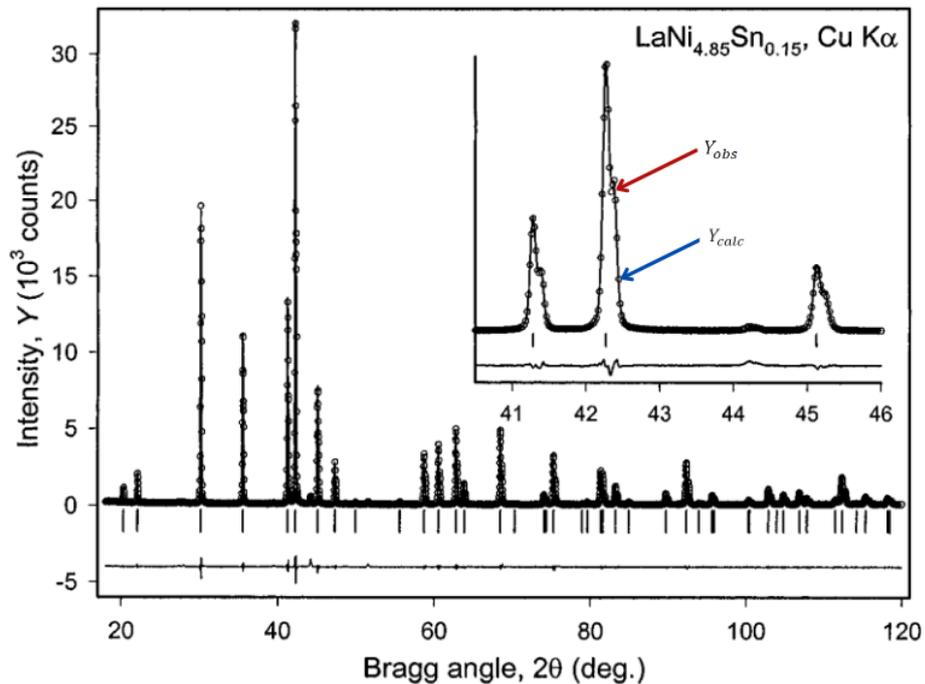
W_i é o peso estatístico;

Y_{obs} é a intensidade observada na i-ésima posição;

Y_{calc} é a intensidade calculada na i-ésima posição.

S_y é uma função complexa que inclui todos os parâmetros que dão lugar para o padrão de difração.

Figura 2.8: Exemplo de refinamento Rietveld para um padrão de difração de raios x para $LaNi_{4.85}Sr_{0.15}CuK_{\alpha}$.



Fonte: Pecharsky e Zavalij, 2009.

Na figura 2.8 acima, é exibida a representação de um difratograma de raios x para amostra $LaNi_{4.85}Sr_{0.15}CuK_{\alpha}$. O eixo x é definido pelo ângulo de Bragg (2θ) variando de 5° a 120° , o eixo y é definido pela intensidade dos raios difratados. Em seguida, a curva dos pontos experimentais mostram os dados experimentais (Y_{obs}), obtidos a partir da difração de raios X da amostra; a linha contínua sobreposta é a curva calculada (Y_{calc}) é obtida com base em um modelo teórico da estrutura cristalina do material. Por fim, na parte inferior do gráfico, há uma curva que mostra a diferença entre os dados observados e os calculados.

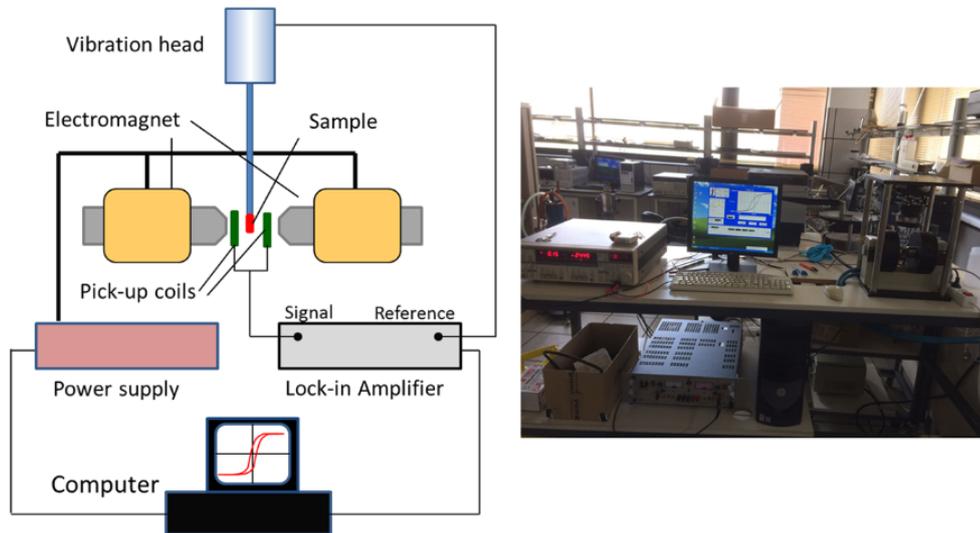
2.9.3 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), desenvolvido por S. Foner em 1955, destaca-se como um dos magnetômetros mais utilizados em laboratórios de pesquisa, devido ao seu bom desempenho, custo acessível e facilidade de operação.

Na Figura 2.9, é apresentado o diagrama do magnetômetro (VSM). Ao colocar uma amostra no porta amostra, ela vibra em uma frequência f , e uma tensão alternada da mesma frequência é induzida pelas bobinas de detecção. Este magnetômetro possui

um cabeçote vibrante com frequência de 75 Hz, uma haste de 1 metro, um porta-amostra fixado na extremidade da haste e campo magnético uniforme de ± 25 kOe [56].

Figura 2.9: Representação do magnetrômetro (MAV).



Fonte: LOPEZ, 2018. [57]

A amostra magnética foi fixada em uma haste rígida não magnética, com uma extremidade acoplada a um vibrador mecânico. No entanto, para garantir a vibração adequada e a perpendicularidade em relação ao campo magnético uniforme gerado, a amostra deve ser posicionada no centro dos magnetos.

Além disso, em cada terminal das bobinas observamos a presença da força eletromotriz (fem), a qual é proporcional: a magnetização da amostra, a amplitude de vibração, a frequência e geometria das bobinas. Durante todo esse processo, a tensão gerada nos terminais das bobinas é uma medida da magnetização obtida da amostra.

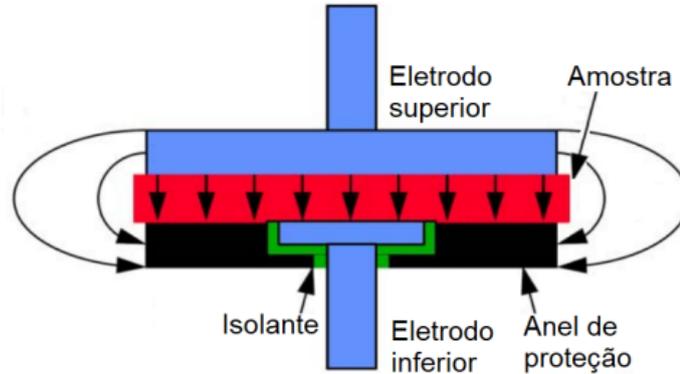
2.9.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA COMPLEXA

A técnica de espectroscopia de impedância complexa (EIC), é uma técnica bastante utilizada para caracterização de propriedades elétricas de materiais, sejam eles sólidos ou líquidos. Esta técnica tem sido aplicada em diversos estudos, incluindo pesquisas com baterias, células de combustível e eletrolisadores [58].

Na Figura 2.10, é apresentado o diagrama para obtenção das medidas de impedância complexa, onde as amostras são colocadas entre dois eletrodos. Os eletrodos são representados na cor azul, a amostra na cor vermelha, o anel de proteção na cor preta e o isolante na cor verde.

De modo geral, a técnica de medição consiste em posicionar a amostra do material

Figura 2.10: Esquema de configuração da amostra nos eletrodos.



Fonte: Costa, (2023, pag.15) [59].

sob a aplicação de dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e analisar a resposta obtida. Diversos tipos de estímulos podem ser empregados, no entanto, o mais comum consiste em utilizar uma tensão senoidal e medir as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência [60]. Nesta técnica, as medidas complexas de impedância Z^* , são realizadas em função da frequência dada pela equação:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.8)$$

Para pequenas amplitudes:

$$V^*(\omega) = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.9)$$

Onde o material responde a este estímulo com uma corrente elétrica do tipo:

$$I^*(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (2.10)$$

Onde φ é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. Logo, o termo impedância é definido pela razão:

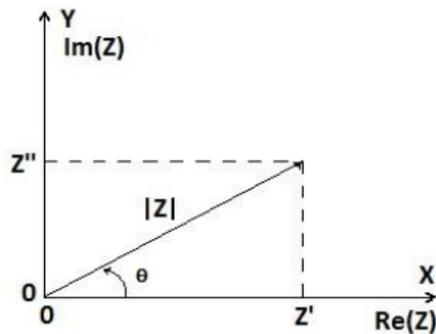
$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t + \varphi}} = |Z| e^{j\varphi} \quad (2.11)$$

O diagrama de Argand, ou plano complexo, é uma representação cartesiana utilizada para visualizar números complexos geometricamente. Nele, a parte real do número é representada pela abscissa e a parte imaginária pela ordenada.

Na figura 2.11, é apresentada a representação gráfica no plano complexo (diagrama de Argand), onde a parte real e imaginária de um número complexo Z são representadas ao

longo dos eixos X (parte real) e Y (parte imaginária). O ponto Z' representa a projeção da parte real de Z ao longo do eixo X ; conseqüentemente, o ponto Z'' representa a projeção da parte imaginária de Z ao longo do eixo Y . Logo, $|Z|$ é a magnitude do número complexo, dada pela hipotenusa do triângulo retângulo formado pelos valores real e imaginário, e o ângulo θ é a inclinação do vetor que representa o número no plano complexo.

Figura 2.11: Diagrama de Argan.



Fonte: Rodrigues; (2015, pag.05) [61].

O gráfico da componente real e imaginária em função da frequência formam o espectro de impedância do dispositivo, que é composto pela amostra do material e pelos dois eletrodos. Com os equipamentos comerciais disponíveis, essas medições são realizadas automaticamente em uma faixa de frequência que varia de 10 μHz a 32 MHz [62].

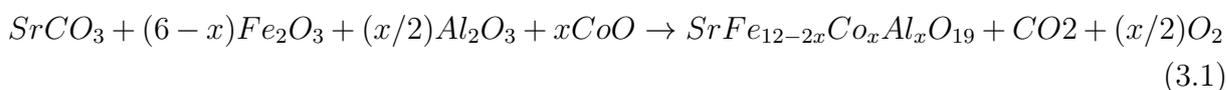
Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, é exposto o processo de síntese utilizado para a obtenção da ferrita de estrôncio pura e dopada, bem como suas respectivas caracterizações.

3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO SÓLIDA

Nesta etapa, foi realizada a pesagem dos materiais necessários para a obtenção da hexaferrita de estrôncio pura e, posteriormente, dopada com cobalto e alumínio. Para isso, efetuou-se o cálculo estequiométrico em gramas (g), com o objetivo de determinar a quantidade adequada a ser pesada na balança, utilizando a fórmula química apresentada a seguir:



Onde:

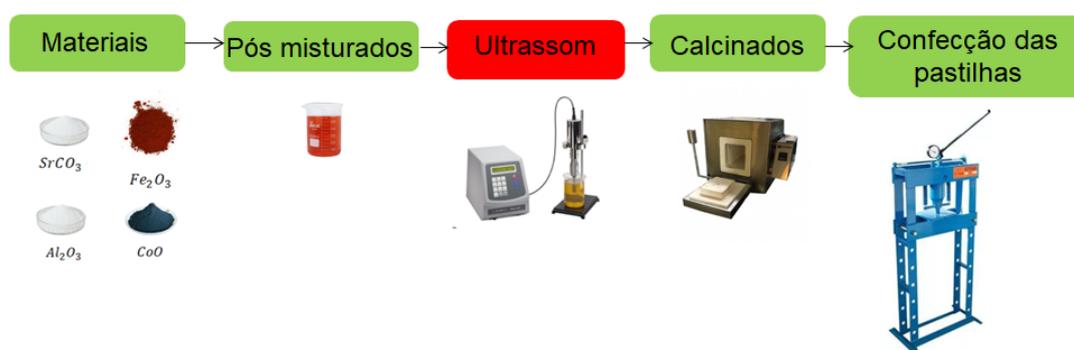
x representa a proporção de dopantes Co e Al.

As amostras foram preparadas com a adição de íons dopantes de Co e Al em diferentes proporções, representadas pelos valores de x: 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0. A síntese foi desenvolvida segundo as seguintes etapas: 1) Os reagentes $SrCO_3$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 e CoO foram misturados em forma de pó nas proporções estequiométricas adequadas; 2) Os pós foram homogeneizados em um almofariz de Ágata com álcool durante 2 horas; 3) Uma parte dos pós foi calcinado a 1000°C por 8 horas com taxa de aquecimento de 20°C/min sem sonicação no ultrassom. 4) A outra parte dos pós foram submetido a uma síntese assistido por sonoquímica. Tempos de sonicação de 15, 30 45 e 60 min e tratamento térmico de 800°, 900° e 1000° C foram usados nesta dissertação. Na Figura 3.1, observa-se o esquema que representa cada uma destas etapas. Na Tabela 3.1, é exposto a identificação das amostras, com as respectivas composições dos dopantes Co-Al.

O estudo foi estruturado em quatro etapas experimentais. Na primeira etapa, realizou-se a síntese sem sonicação, utilizando o método convencional de reação no estado sólido, com tratamento térmico conduzido a 1000°C por 8 horas. Na segunda etapa,

efetuou-se a síntese pura sonicada, com tempo de sonicação de 15 minutos e tratamentos térmicos aplicados a 800°C, 900°C e 1000°C. A terceira etapa corresponde à síntese pura sonicada com variações no tempo de sonicação 15, 30, 45 e 60 minutos mantendo-se o tratamento térmico constante a 1000°C. Por fim, na quarta etapa, procedeu-se à síntese dopada sonicada, com tempo de sonicação de 45 minutos e tratamento térmico também realizado a 1000°C.

Figura 3.1: Representação esquemática do método de síntese por reação no estado sólido assistido por sonoquímica.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 3.1: Identificação da Hexaferrita de estrôncio pura e dopada com Co e Al.

Amostras	Composição Química
SrM+0,0(Co,Al)	SrFe ₁₂ O ₁₉
SrM+0,2(Co,Al)	SrFe _{11,8} Co _{0,1} Al _{0,1} O ₁₉
SrM+0,4(Co,Al)	SrFe _{11,6} Co _{0,2} Al _{0,2} O ₁₉
SrM+0,6(Co,Al)	SrFe _{11,4} Co _{0,3} Al _{0,3} O ₁₉
SrM+0,8(Co,Al)	SrFe _{11,2} Co _{0,4} Al _{0,4} O ₁₉
SrM+1,0(Co,Al)	SrFe _{11,0} Co _{0,5} Al _{0,5} O ₁₉

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 CONFECÇÃO DAS PASTILHAS

Para a realização dos corpos de testes, o material precisou ser preparado no formato de pastilhas a partir dos pós produzidos. As pastilhas foram confeccionadas no Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT), com o uso da prensa hidráulica, aplicando de 2,5 toneladas por um tempo de 3 minutos.

Para cada pastilha, foram mensurados aproximadamente 0,4 g do material em pó. Após a prensagem, as pastilhas foram sinterizadas a 1100 °C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em um forno (modelo 3000, da marca EDG). Em seguida,

as pastilhas foram lixadas, pintadas com tinta de prata em suas faces e colocadas na estufa para secagem. Por fim, foram realizadas medições do diâmetro, espessura e propriedades elétricas utilizando um impedancímetro.

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A análise estrutural das amostras foi realizada por difração de raios-X (DRX), com o intuito de identificar a estrutura cristalina presente em sua composição. O difratômetro utilizado foi um Bruker D8 Advance, equipamento pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Os parâmetros instrumentais utilizados para a caracterização estrutural foram os seguintes: comprimento de onda incidente $\text{Cu}(\lambda_{k\alpha L}) = 1,5418 \text{ \AA}$; intensidade da fonte $V = 30\text{kV}$; $I = 30\text{mA}$; aquisição 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 [63]. Registrados á temperatura ambiente na faixa de 20° a 80° [64]. Na Figura 3.2, é apresentado o modelo do equipamento utilizado.

Figura 3.2: Difratômetro tipo Bruker D8 configurado com a Geometria Bragg-Brentano.



Fonte: Essencistech, 2022. [65]

Existem alguns cuidados que devemos ter com os corpos de testes, quando utilizamos o difratômetro. Entre eles, destacam-se as texturas e as propriedades intrínsecas da amostra, ambos exercendo influência sobre a qualidade do padrão de difração de pó. Em seguida, fatores como a altura da amostra ao ser inserida no porta amostras e a sua rotação

desempenham papéis significativos a serem levados em conta. Para determinar as fases das amostras obtidas através do difratômetro, foi utilizado o método de Refinamento de Rietveld no software FullProf Suite.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

As medidas magnéticas das amostras foram obtidas utilizando o magnetômetro de amostra vibrante Microsense Model EV7, que pertence ao Departamento de Física UFPE, identificado na Figura 3.3.

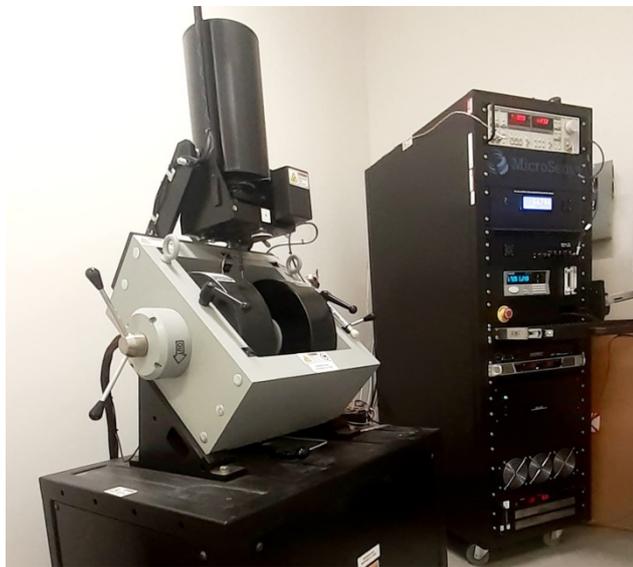


Figura 3.3: Magnetômetro tipo Microsense Model EV7.
Fonte: Emsal, 2024. [66]

A magnetização de saturação é definida utilizando a Lei de aproximação de saturação [67]. Dada pela equação:

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

Onde:

M_s é definido por ser a magnetização de saturação;

Constantes a, b e χ ;

H é o campo magnético.

A magnetização de saturação pode seguir alguns modelos de acordo com o tipo de material estudado. Nesta trabalho é utilizado o modelo Stoner-Wohlfarth (S-W). Quando são usados campos magnéticos altos, então a equação fica definida por:

$$M = M_s \left(1 - \frac{b}{H_2} \right) \quad (3.3)$$

Neste método, a magnetização experimental é plotada em função de $1/H^2$. Posteriormente, é realizado um ajuste linear para determinar o valor do coeficiente angular, que representa o valor de M_s . A determinação da constante de anisotropia e do campo de anisotropia magnética foram obtidas através das seguintes equações:

$$K_{eff} = M_s \left(\frac{15b}{4} \right)^{0.5} \quad (3.4)$$

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

O número de magnétons de Bohr, calculado para as amostras preparadas, pode ser obtido [68], através da equação:

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

Onde:

M_w é a massa molar das amostras;

M_s é a magnetização de saturação.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para a realização das medidas elétricas, as superfícies das amostras foram preparadas de modo a se tornarem planas e paralelas, utilizando-se lixas de polimento. Em seguida, as amostras foram pintadas em duas faces das cerâmicas. A medição das componentes real e imaginária da impedância foi realizada com um analisador de impedância sob temperatura ambiente da marca Solartron Analytical Ametek, pertencente ao Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT) da Universidade Federal do Amazonas. A Figura 3.4 apresenta a representação do equipamento de impedância utilizado para a caracterização elétrica das pastilhas obtidas.

A partir das medidas de impedância podem calcular-se os valores de resistividade, condutividade e permissividade para cada condição a partir das seguintes equações:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.7)$$

Figura 3.4: Analisador de impedância Solartron Analytical Ametek.



Fonte: Autora, 2024.

onde:

R é a resistência elétrica que pode ser determinada através do diâmetro do semicírculo obtido no plano complexo; ρ é a resistividade (propriedade intrínseca do material) L espessura; A Área da secção transversal perpendicular à direção da corrente.

Conhecendo o valor de ρ , calculamos a condutividade σ :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.8)$$

A permissividade dielétrica foi determinada a partir da impedância medida segundo as seguintes equações:

$$\epsilon' = -\frac{dZ''}{\omega\epsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (3.9)$$

$$\epsilon'' = -\frac{dZ'}{\omega\epsilon_0 A |Z^*|^2} \quad (3.10)$$

O módulo dielétrico complexo (M^*) que corresponde ao inverso da permissividade complexa (ϵ^*), definido pela equação:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (3.11)$$

$$M' = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (3.12)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (3.13)$$

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas do sistema $SrFe_{12-x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$ usando a síntese assistida por sonoquímica. A discussão dos resultados em cada propriedade foi dividida em três subseções: Foi realizada a análise do sistema $SrFe_{12-x}Co_xAl_xO_{19}$ sintetizado sem o uso de sonoquímica, com o objetivo de investigar o efeito da temperatura de tratamento térmico e do tempo de sonicação sobre as propriedades da hexaferrita de estrôncio, bem como a influência dos íons dopantes nas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas do material. Variações dos parâmetros da síntese, como tempo de sonicação, temperatura do tratamento térmico e composição dos íons dopantes são caracterizadas usando a difração de raios X, a magnetometria da amostra vibrante e a espectroscopia de impedância. Os resultados foram comparados com amostras similares utilizando outros métodos de síntese.

4.1 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO SISTEMA

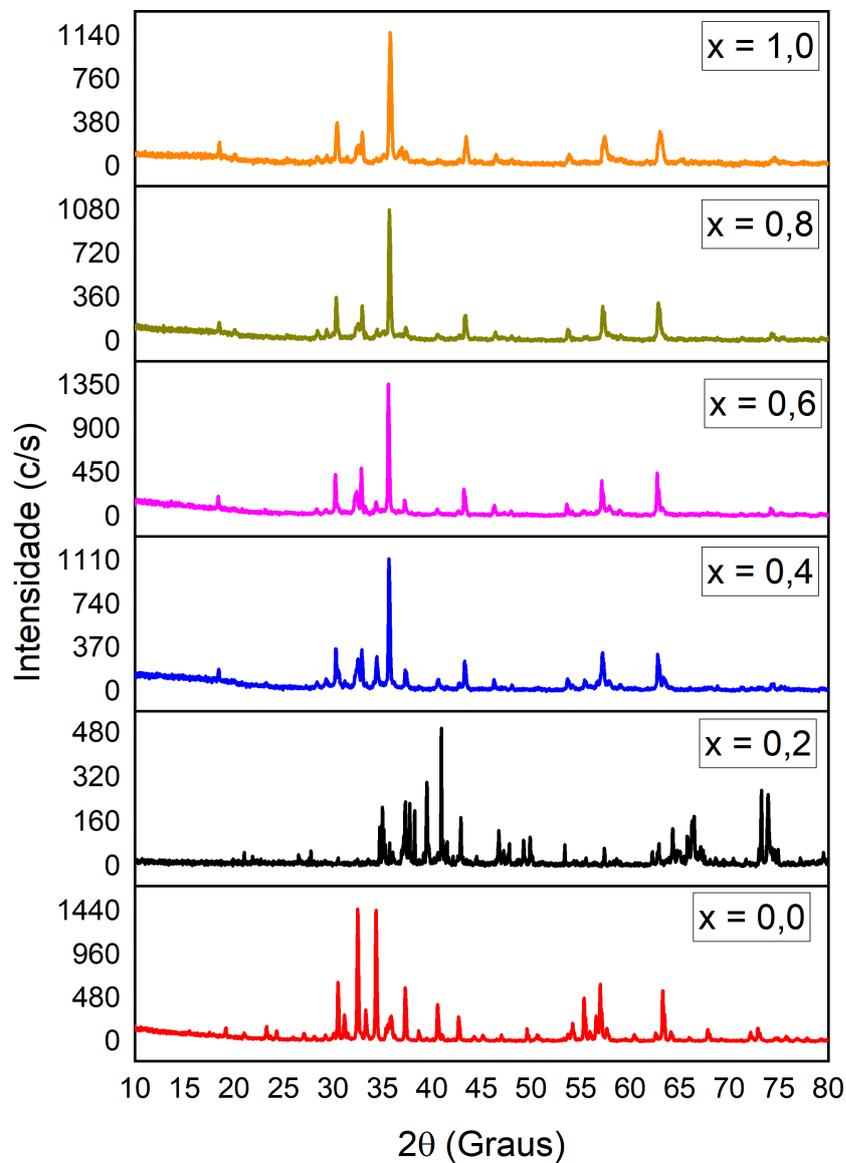


4.1.1 SISTEMA $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ PREPARADO SEM SONICAÇÃO.

O sistema $SrFe_{12-2x}Al_xCo_xO_{19}$ com x entre $0,0$ e $1,0$, foi submetido a um tratamento térmico a $1000^\circ C$ durante 4 h. Os pós misturados não foram assistidos por sonoquímica (método de reação no estado sólido convencional). Os difratogramas do sistema com fórmula química $SrFe_{12-x}Co_xAl_xO_{19}$ são mostrados na Figura 4.1. A partir da análise qualitativa de fase usando o software MACHT-3 foram identificadas as fases presentes em cada composto. Na amostra $x = 0,0$ mostrou uma fase hexagonal majoritária isoestrutural com a hexaferrita de estrôncio e uma fase romboédrica minoritária de hematita Fe_2O_3 . As amostras com composições $x = 0,2$ e $x = 0,4$ apresentaram três fases, hexaferrita de estrôncio, hematita e a fase cúbica de magnetita (Fe_3O_4). As amostras com $x \geq 0,6$ apresentaram a fase hexaferrita e a fase magnetita.

A Figura 4.2 mostra o difratograma da amostra $SrFe_{12}O_{19}$ com $x = 0,0$ separada-

Figura 4.1: Difratoograma do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ preparado pelo método de reação no estado sólido convencional a temperatura de 1000°C e tempo de 4 horas.

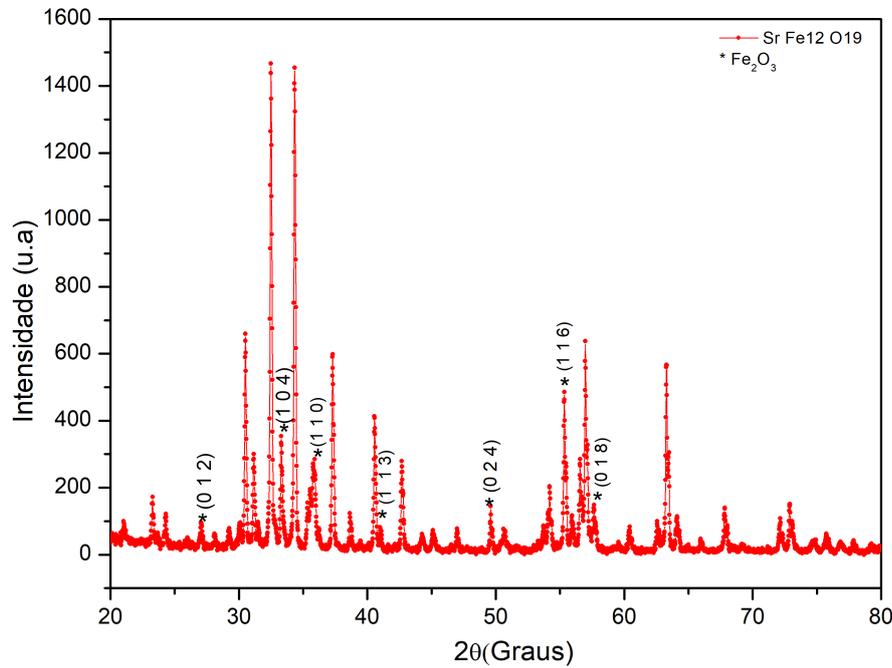


Fonte: Autora, 2024.

mente para um melhor entendimento da figura. Na fase hexagonal isoestrutural com a fase magneto-plumbita são apresentados os índices de Miller correspondente aos picos de Bragg da estrutura de hexaferrita de estrôncio. Também com o símbolo * se definem os picos principais correspondente à hematita.

A determinação dos parâmetros estruturais e a análise quantitativa de fases foi realizado através do método de refinamento de Rietveld. Para isto, foram usadas as fichas cristalográficas cadastradas no banco de dados do COD (Crystallography Open Database). Para a fase $SrFe_{12}O_{19}$ foi utilizado o código de ficha cristalográfica data-202518, enquanto para a fase Fe_2O_3 foi utilizado o código data-9000139 e para Fe_3O_4 foi utilizado o código data-1011032, sendo a hematita e magnetita tratadas como fases secundárias. No

Figura 4.2: Difratoograma da amostra SrM + 0,0(CoAl) preparada pelo método de reação no estado sólido convencional a temperatura de 1000° C e tempo de 4 h.



Fonte: Autora, 2024.

refinamento de Rietveld foi utilizado o software FullProf Suite.

O programa FullProf Suite disponibiliza internamente sete funções para ajustar os perfis difratométricos. No entanto, a que apresentou o melhor ajuste foi a função Pseudo-Voigt, definida pela equação a seguir:

$$\Omega_{pV} = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \text{ onde } (0 \leq \eta \leq 1) \quad (4.1)$$

Onde:

Ω_{pV} é a função Pseudo-Voigt;

$pV(x)$ é uma combinação linear de funções Lorentzianas (L) e Gaussianas (G).

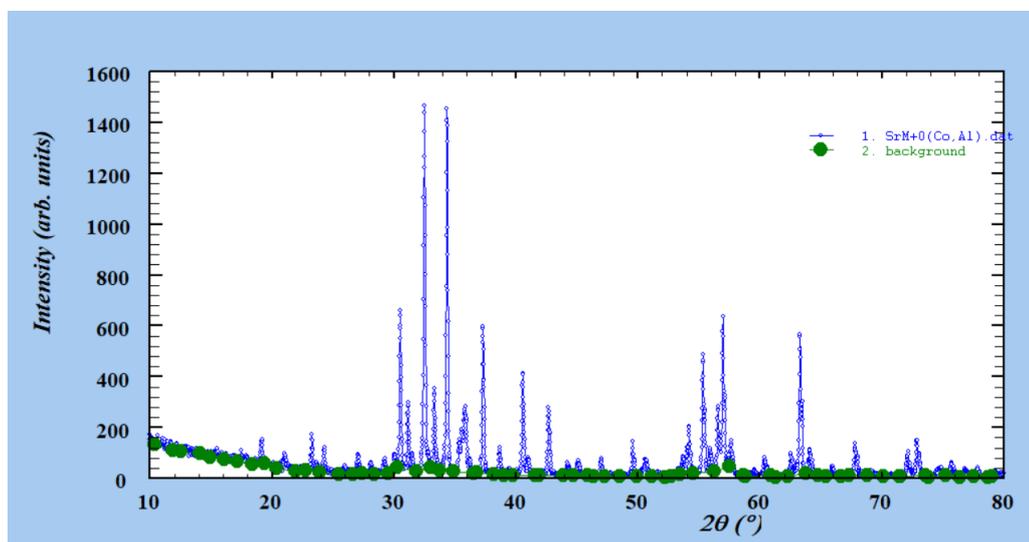
O parâmetro η é definido como a função 2Θ da equação linear:

$$\eta = \eta_0 + X2\Theta \quad (4.2)$$

Para o refinamento do fundo (*background*) foi escolhido o método de interpolação linear. Este método foi selecionado porque os materiais com ferro apresentam uma alta fluorescência nos ângulos pequenos, no qual aumenta consideravelmente o fundo. Através do software Winplot foi determinada uma linha base com 65 coeficientes usando o método de interpolação linear, Figura 4.3. Estes pontos são importados para o software Fullprof

e eles definem os coeficientes de partida para refinamento do fundo no refinamento de Rietveld.

Figura 4.3: Linha base de fundo para a hexaferrita de estrôncio pura usando o método de interpolação linear e o software Winplot.

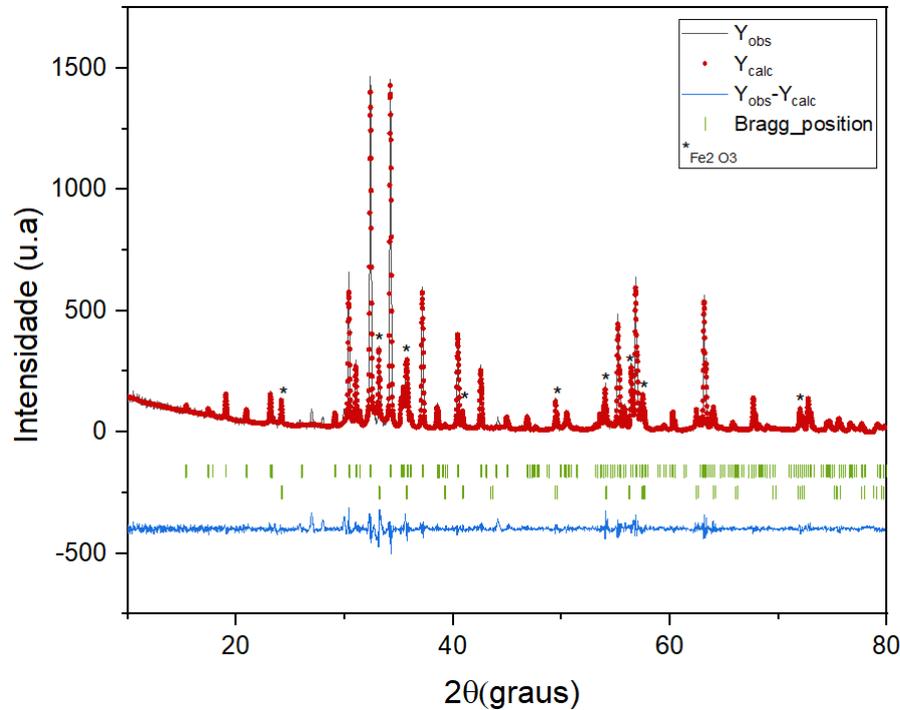


Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 4.4, observa-se o refinamento de Rietveld para a hexaferrita pura usando as fases de hexaferrita e de hematita. As curvas de cor preto representam o difratograma experimental, os pontos em vermelho denotam o ajuste com o modelo usado em cada fase (Ficha cristalográfica). Os picos pertencentes à hematita se representa no difratograma com o símbolo (*). As linhas verticais em verde ilustram as posições de Bragg para cada fase. A linha azul mostra a diferença entre o padrão experimental e o padrão ajustado (modelo). Os parâmetros estatístico do refinamento são apresentados na Tabela 4.1. Os valores do χ^2 obtido são altos. Para este tipo de amostra com várias fases e reflexões próximas o difratograma deve ter uma alta resolução porque muitos picos aparecem sobrepostos, O qual piora os parâmetros estatísticos do refinamento. As medições realizadas não cumprem com estas exigências.

As amostras dopadas com Co-Al também foram refinadas pelos método de Rietveld. O parâmetro permanece constante para as composições $x = 0,2$; $0,4$ e $0,6$, segundo o desvio padrão. Mas, os valores para estas três amostras são menores que para a composição $x = 0,0$. Para a amostra $x = 0,8$, o parâmetro a aumenta e diminuí para $x = 1,0$. Ou seja, o parâmetro a não tem um comportamento monótono com o incremento do conteúdo dos íons Co-Al. O parâmetro c e o volume da célula unitária também mostram variações não monótonas. O parâmetro c/a permanece constante e menor a $3,98$, valor máximo para a estabilidade da estrutura hexagonal. Na análise qualitativa se observaram a presença de três fases. A fase de hexaferrita de estrôncio é majoritária em todas as amostras e está fortemente influenciada pelo conteúdo dos íons Co e Al. A fase hematita aparece nas

Figura 4.4: Refinamento de Rietveld para a hexaferrita de estrôncio com as fases de hexaferrita e hematita.



Fonte: Autora, 2024.

amostras com baixo conteúdo dos íons dopantes, $x \leq 0,4$. A fase magnetita aparece a partir da composição $x = 0,2$, sua concentração aumenta até $x = 0,6$ e permanece quase constante para valores superiores. A partir da análise qualitativa e quantitativa de fases nas amostras obtidas pelos método de reação no estado sólido convencional a temperatura de $1000^\circ C$ durante 4 h, conclui-se que as condições de preparação usadas não foram adequadas. Maiores temperaturas e tempos de tratamento térmico são requeridos para obter a fase de hexaferrita pura com os dopantes de Co-Al. Os parâmetros estatísticos do refinamento são altos, o quais denota que os DRX não são adequados em sua intensidade e resolução para fazer corretamente este análise.

Na Tabela 4.1, são apresentados os parâmetros estruturais, a fração das fases presentes e os parâmetros estatísticos obtidos por meio do Refinamento de Rietveld para todas as composições de Co-Al. Os valores entre parênteses representam o desvio padrão de cada parâmetro.

Tabela 4.1: Parâmetros estruturais e parâmetros do refinamento das amostras obtidas.

Amostra	x=0,0	x=0,2	x=0,4	x=0,6	x=0,8	x=1,0
a	5.884(3)	5,877(2)	5,879(8)	5,877(7)	5,902(2)	5.819(1)
c	23.053(1)	23.034(1)	23.043(6)	23.034(5)	23.084(7)	23.091(7)
c/a	3.92	3,92	3,92	3,92	3,92	3,92
V	691.2(6)	687.9(1)	689.7(2)	689.1(2)	689.0(4)	688.8(3)
% SrM	90(2)	72(3)	79(2)	54(3)	54(5)	67(5)
% Fe_2O_3	10.2(4)	3.4(5)	10.2(5)	-	-	-
% Fe_3O_4	-	25.3(3)	11.0(6)	46(3)	46(5)	33(3)
R_{wP}	16.8	27.2	30.6	26.5	47.6	43.4
R_p	13.2	16.7	16.2	15.6	16.4	17.5
χ^2	2.05	2.76	3.58	2.92	8.46	6.13

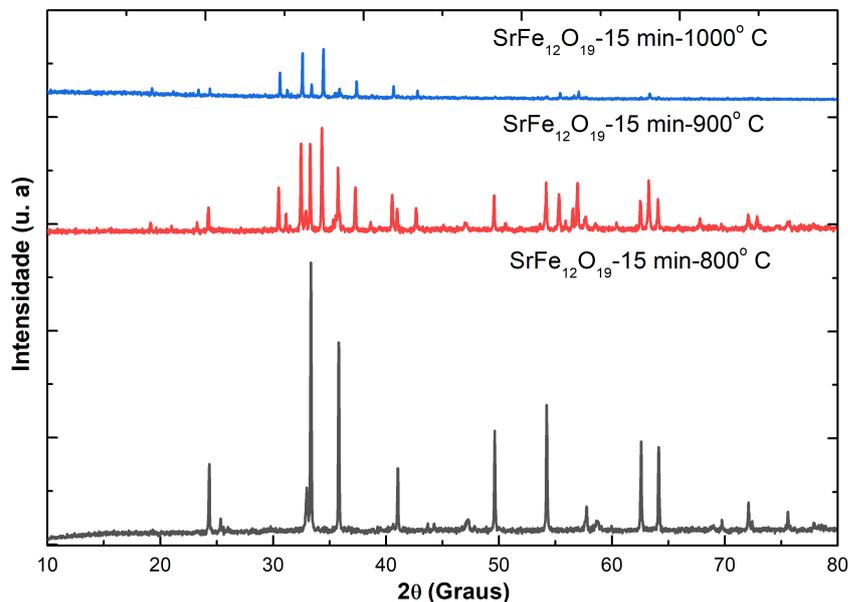
Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2 EFEITO DA TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO E O TEMPO DE SONICAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

Uma parte dos pós misturados de Fe_2O_3 e $SrCO_3$ foram sonicados a 15 min e tratados termicamente a temperaturas de 800°, 900° e 1000° C durante 4 horas. Na Figura 4.5 se apresenta os difratogramas das três amostras depois do tratamento térmico (TT). O padrão de difração correspondente à $T = 800^\circ$ C revelou um composto isoestrutural com a fase hematita Fe_2O_3 , indicando que nessas condições de síntese ainda não é formada a fase de hexaferrita de estrôncio tipo-M. No padrão correspondentes as $T = 900^\circ$ C foram identificadas as fases de hexaferrita de estrôncio e hematita com frações em peso próximas. No difratograma correspondente à $T = 1000^\circ$ foram identificadas uma fase majoritária de hexaferrita de estrôncio tipo-M e uma fase secundária de hematita. Este resultado revelou que com o tempo 15 min de sonicação no ultrassom nas três temperaturas de TT não foi obtida uma amostra monofásica de hexaferrita de estrôncio, apesar de que, com o aumento da temperatura do tratamento térmico a proporção de hexaferrita aumentou.

A partir do resultado da síntese com 15 min de sonicação e temperatura de 800°, 900° e 1000° C de tratamento térmico, foram preparadas novas sínteses com tempo de sonicação (t_s) de 15, 30, 45 e 60 min e temperatura fixa de TT de 1000° C. Na Figura 4.6, apresentam-se os difratogramas das amostras preparadas com estas novas condições de síntese. Os principais picos de Bragg correspondentes à fase de hexaferritas de estrôncio tipo-M (SrM) foram identificados nas quatro amostras. Os índices de Miller (hkl) correspondente a cada reflexão de Bragg foram representados no padrão na amostra

Figura 4.5: Padrões de difração de raio x da $SrFe_{12}O_{19}$ tratados a diferentes temperaturas ($800^{\circ}C$, $900^{\circ}C$, e $1000^{\circ}C$ por 15 minutos de sonicção) sem a identificação de fases.



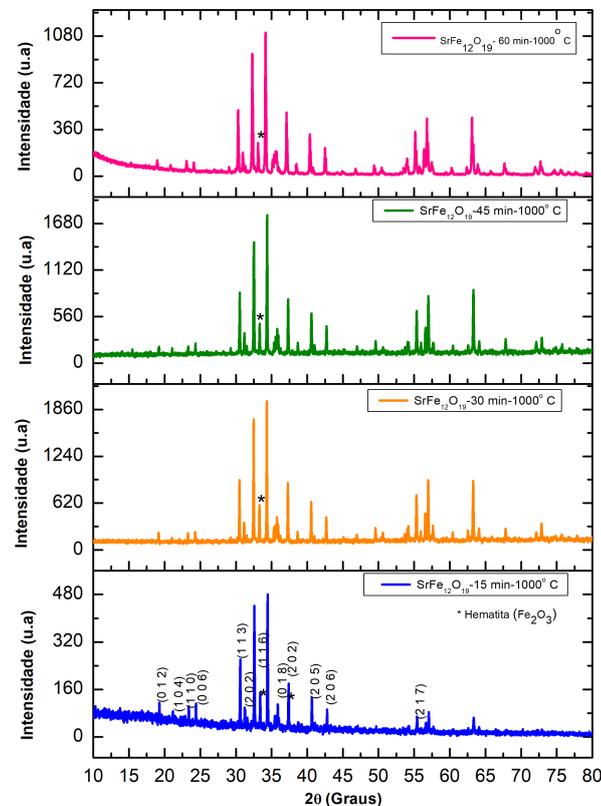
Fonte: Autora, 2024.

para esta fase $SrFe_{12}O_{19}$ – 15 min. Também foi identificada a fase de hematita nas quatro amostras. O símbolo *foi utilizado para sinalar os principais picos da fase hematita.

Os padrões de DRX das amostras $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempo de sonicção e TT a temperatura de 1000° foram refinados usando o método de Rietveld. Na Figura 4.7 são exibidos os difratogramas para os diferentes tempos de sonicção. Os pontos vermelhos representam o difratograma da amostra sonicada a 15 min, Figura 4.7(a), os pontos roxos a $t_s = 30$ min, Figura 4.7(b), os pontos amarelos a $t_s = 45$ min, Figura 4.7(c) e os pontos laranjas a $t_s = 60$ min, Figura 4.7(d). As linhas pretas correspondem ao difratograma do modelo, dado pelo arquivo CIF extraído da base de dados COD com código- 202518, enquanto as linhas azuis indicam a diferença entre os valores de intensidade observada e calculada. As primeiras barras identificadas nas figuras, em verde, correspondem às posições de Bragg calculadas para a fase da hexaferrita e a segunda fila de barras para a fase de hematita (Fe_2O_3).

A análise quantitativa de fase mostrou que a fase da hexaferrita é predominante em todas as amostras. Os valores em porcentagem de cada fase para os diferentes tempo de sonicção são: $t_s = 15$ min – SrM: 91,3(4,1) % e Fe_2O_3 : 8,4(2,3) %; $t_s = 30$ min – SrM: 97,1 (6,8) % e Fe_2O_3 : 2,9(1,5) %; $t_s = 45$ min – SrM: 94,3(2,5) % e Fe_2O_3 : 5,7(1,7) %; $t_s = 60$ min – SrM: 89,3(0,8) % e Fe_2O_3 : 10,7(0,6) %. Os números entre parênteses representam o desvio padrão da fração de cada uma das fases. Esses valores confirmam que a maior quantidade da fase hematita está presente nas amostras sonicada a 15 e 60 minutos.

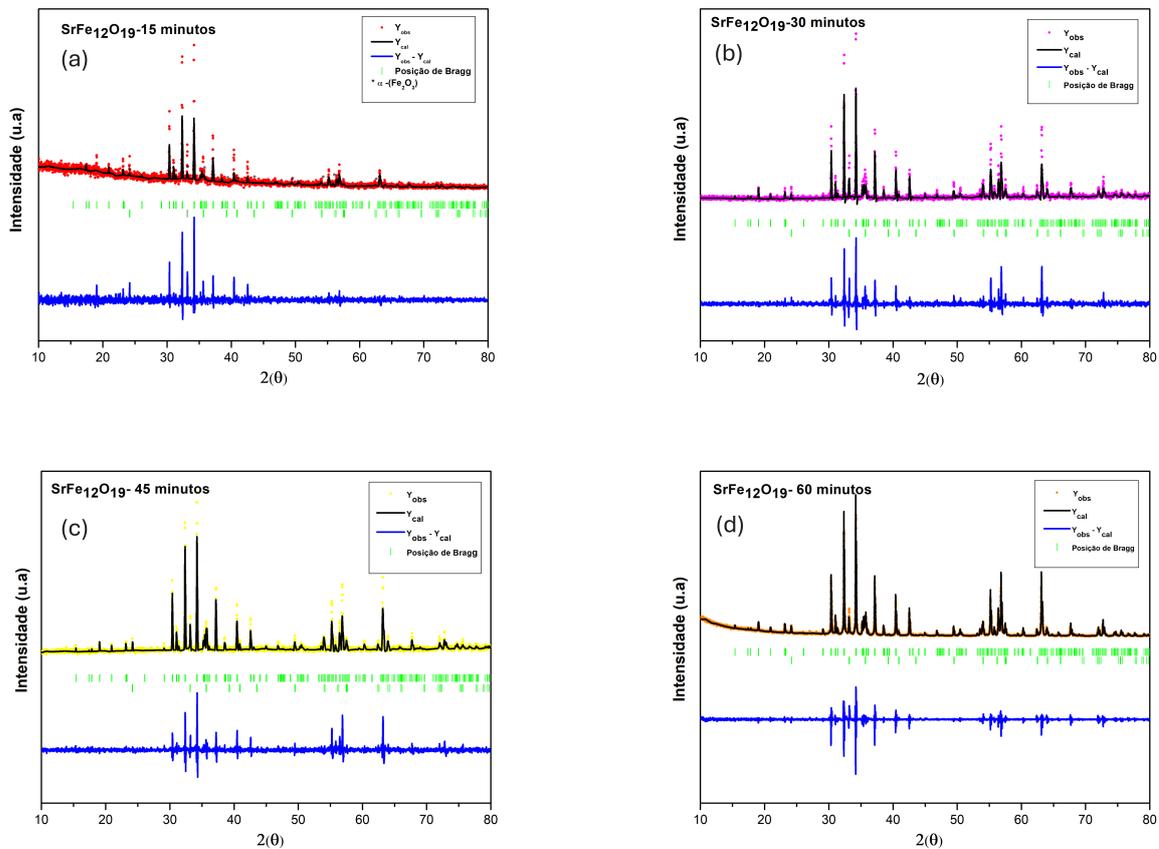
Figura 4.6: Padrões de difração das amostras $SrFe_{12}O_{19}$ com TT a 1000°C e t_s de 15, 30, 45 e 60 min.



Fonte: Autora, 2025.

Na Tabela 4.2, mostram-se os valores dos parâmetros da rede (a , c e c/a) e o volume da célula unitária da hexaferrita de estrôncio com diferentes tempos de sonicação. O parâmetro a com valor de $5,8852(9)$ Å na amostra com $t_s = 15$ min diminui para $5,8827(7)$ Å na amostra $t_s = 30$ min, permanece constante com valor de $5,8829(8)$ Å para a amostra $t_s = 45$ min e toma seu maior valor, $5,8871(2)$ Å para $t_s = 60$ min. Por outro lado, o parâmetro c permanece constante com valores de $23,049(1)$ Å para $t_s = 15$ min, $23,051(4)$ Å para a amostra com $t_s = 30$ min, e $23,047(3)$ Å para a amostra com $t_s = 45$ min, tomando em conta o desvio padrão colocado entre parênteses. Para a amostra com $t_s = 60$ min este valor de c aumenta, atingindo seu maior valor em $23,064(7)$ Å. A razão c/a se manteve em 3,92 para todas as amostras. Este valor é menor que o limite superior de estabilidade das estruturas hexagonais fixado em 3,98 [69]. O volume da célula unitária apresentou similar comportamento que o parâmetro a com o tempo de sonicação. Este resultado verifica que houve variação dos parâmetros da rede do SrM em função do tempo de sonicação.

A Tabela 4.3 apresenta os fatores de refinamento para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ em diferentes tempos de sonicação a temperatura 1000°C . O parâmetro t_s representa o tempo

Figura 4.7: Padrões de DRX refinados da $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.


Fonte: Autora, 2025.

de sonicação de cada amostra, R_p é o fator de resíduo ponderado de perfis, R_{wp} é o fator ponderado de resíduo de perfis, que mede a qualidade do refinamento, e R_{exp} é o fator esperado de perfis, representando o limite teórico mínimo para o ajuste do refinamento. O parâmetro χ^2 indica a qualidade do ajuste entre os dados experimentais e o modelo teórico. Os valores χ^2 inferiores a 4,0 indicam um adequado refinamento de Rietveld.

Nesta seção, conclui-se que, em todas as amostras, a hexaferrita de estrôncio foi identificada como fase predominante, enquanto a hematita foi observada como fase secundária. A amostra $SrFe_{12}O_{19}$ -30 min apresentou as maiores intensidade das reflexões de Bragg da fase de hexaferrita. Com o aumento do tempo de sonicação entre 45 e 60 min as intensidades dos picos de Bragg diminuem. No entanto, a fração em peso da fase hematita é menor para $t_s = 30$ e 45 min e alcança maiores valores para as amostras sonicadas a $t_s = 15$ e 60 min. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária variaram com o tempo de sonicação.

Tabela 4.2: Parâmetros de rede e volume da célula unitária e fração em peso das fases presentes.

t_s	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å ³)	SrM%	Fe ₂ O ₃ %
15 min	5.8852(9)	23.050(1)	3,917	691.39	91,3(4,1)	8,4(2,3)
30 min	5.8827(7)	23.051(4)	3,919	690.85	97,1(6,8)	2,9(1,5)
45min	5.8829(8)	23.047(3)	3,918	690.76	94,3(2,5)	5,7(1,7)
60 min	5.8871(2)	23.064(7)	3,918	692.25	89,3(0,8)	10,7(0,6)

Fonte: Elaborada pela autora.

 Tabela 4.3: Fatores de refinamento para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ a diferentes tempos de sonicação.

t_s	Rp	Rwp	Rexp	χ^2
15 min	18.2	24.3	18.44	1.73
30 min	11.6	16.2	8.37	3.73
45min	10.6	14.4	8.62	2.79
60 min	13.2	18.6	13.97	1.77

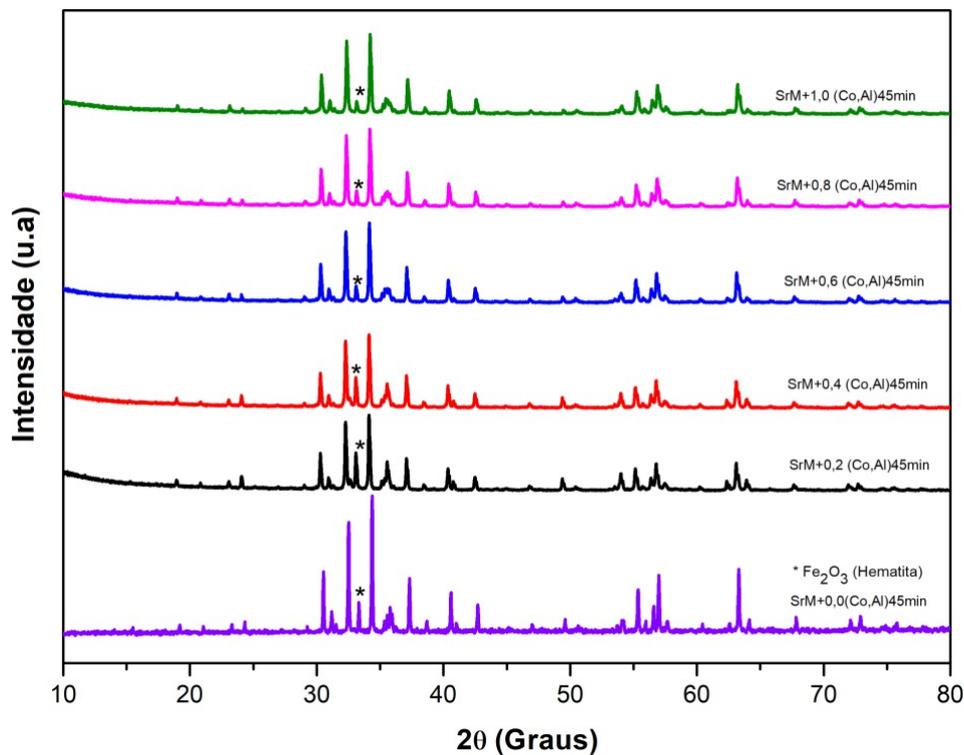
Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.3 INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DOS DOPANTES Co-Al SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO.

Estes resultados levaram a escolher o tempo de sonicação a 45 min e temperatura de TT a 1000° como os parâmetros para a síntese de compostos de hexaferrita de estrôncio dopados com íons de Co-Al, objeto principal deste estudo. A escolha foi devido a que a intensidade dos picos de Bragg e a fração de fase hematita são próximas às correspondentes a $t_s = 30$ min, além de ter os parâmetros da rede constantes. Com estas condições de síntese foram preparadas as soluções sólidas do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$. A figura 4.8 mostra os difratogramas do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$; com 45 min e temperatura de 1000°C. Observa-se que, com o aumento da concentração dos dopantes, há alterações nas intensidades e nas posições dos picos principais, indicando modificações estruturais na fase de hexaferrita. Em concentrações mais elevadas dos íons de Co-Al, os picos tornam-se mais intensos e bem definidos, sugerindo um aumento na cristalização e na estabilidade da fase principal de SrM.

A Figura 4.9 apresenta uma ampliação dos DRX no intervalo angular de $32,0^\circ$ a $35,0^\circ$, onde aparecem os dois picos mais intensos da hexaferrita com composições no intervalo $0,0 \leq x \leq 1,0$. Com o aumento do teor dos dopantes, os picos de difração se

Figura 4.8: Padrões de difração do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ preparado com 45 min de sonicação e temperatura de TT de $1000^\circ C$.

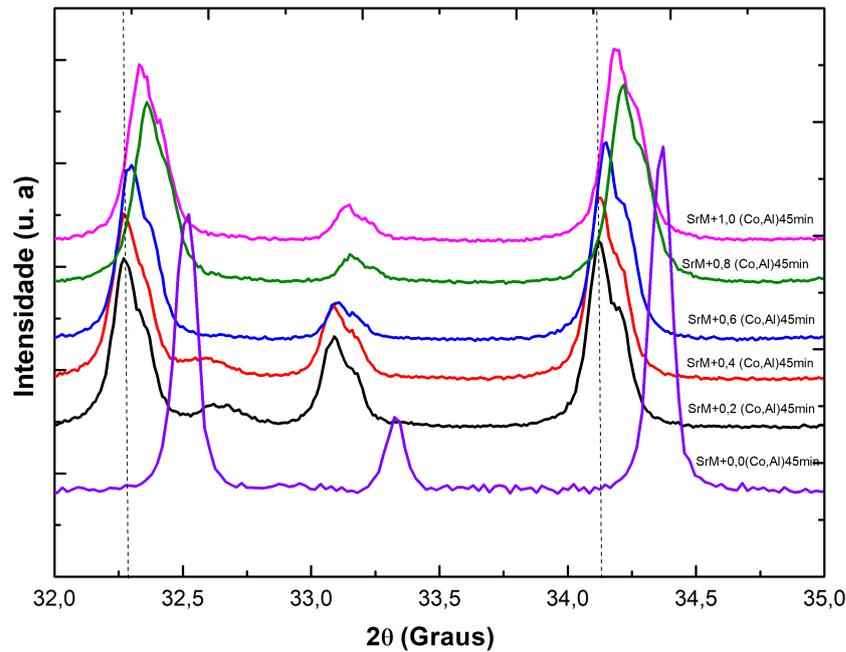


Fonte: Autora, 2025.

deslocam para menores ângulos com relação à hexaferrita sem dopagem e exibem variações em suas intensidades, indicando as variações dos parâmetros da rede cristalina e as posições atômicas na estrutura cristalina. As amostras com $x = 0,2$ e $0,4$ apresentam os menores ângulos das reflexões principais de Bragg. Os picos das amostras $x = 0,6$ e $0,8$ têm maiores ângulos que as amostras com $x = 0,2$ e $0,4$. A amostra com $x = 1,0$ apesar que tem ângulo maior que as amostras $x = 0,2$; $0,4$ e $0,6$ se desloca à esquerda com relação ao ângulo da amostra $x = 0,8$. Por outro lado, também se observa um aumento da largura dos picos com o incremento da composições dos dopantes. Este aumento está relacionado com a diminuição do tamanho de partículas. Portanto, a inclusão e o aumento da concentração dos dopantes Co-Al favoreceu a diminuição do tamanho de partículas na síntese.

O refinamento de Rietveld realizado sobre os padrões de RX para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ sonicado em um tempo de 45 min e tratado termicamente a temperatura de $1000^\circ C$ se apresentam na Figura 4.10 (a-f). Os pontos em vermelhos correspondem ao padrão experimental, as linhas pretas correspondem ao difratograma do modelo teórico, enquanto as linhas azuis indicam a diferença entre os valores de intensidade observada e calculada. As barras verticais correspondem as duas fases identificadas; a primeira representa os picos de Bragg da hexaferrita de estrôncio (SrM) e a segunda representa às posições de Bragg da fase de hematita (Fe_2O_3),

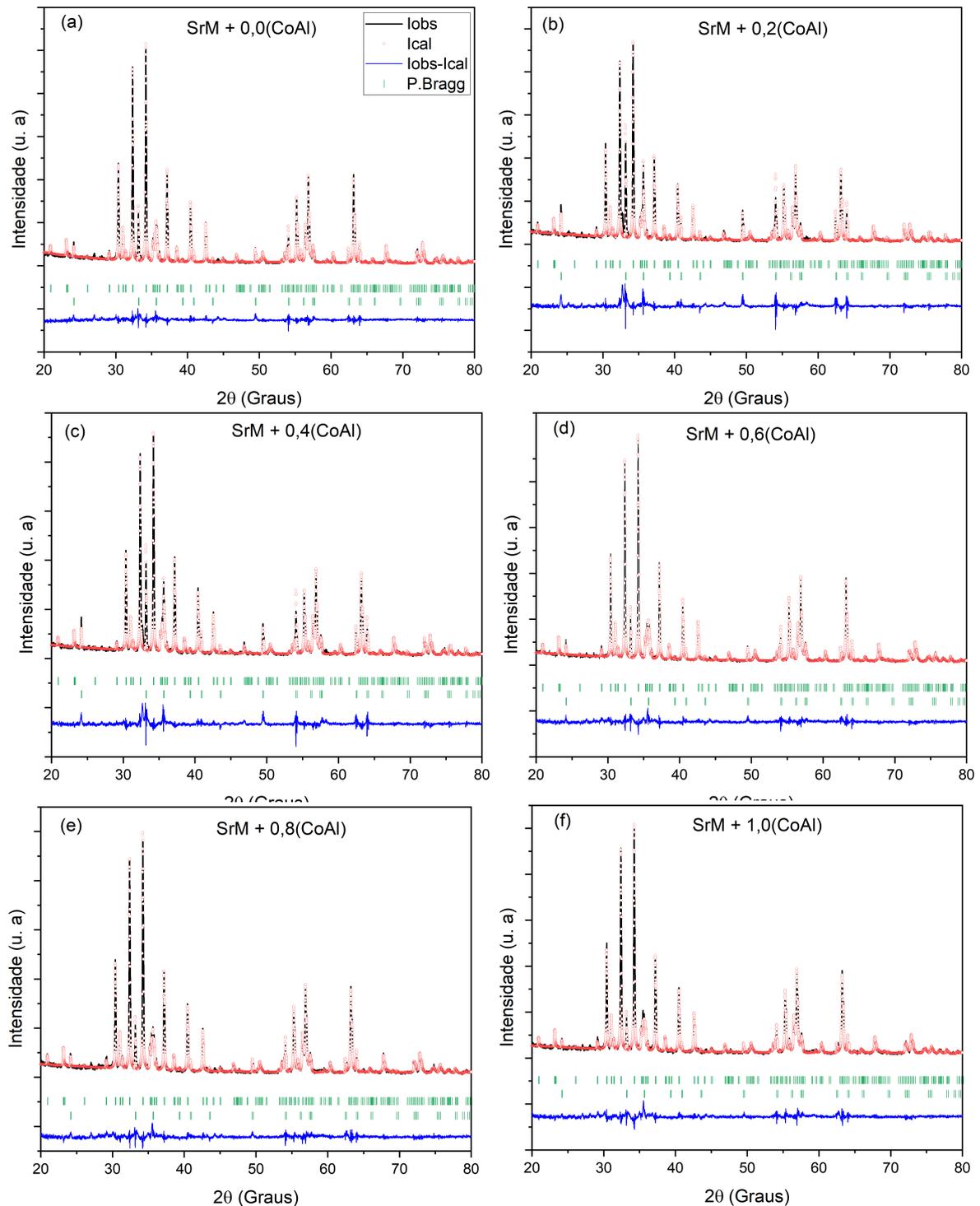
Figura 4.9: Padrões de difração de DRX da $SrFe_{12}O_{19}$ dopada com Al e Co, no intervalo de $32^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$.



Fonte: Autora, 2025.

Na Tabela 4.4, mostram-se os valores dos parâmetros da rede (a , c e c/a) e o volume da célula unitária da hexaferrita de estrôncio com 45 min de tempo de sonicção e TT a temperatura de 1000° . A amostra $x = 0,0$ apresentou os maiores valores dos parâmetros da rede a e c . Nesta amostra os valores foram de $5,88414(3) \text{ \AA}$ e $23,0536(2) \text{ \AA}$, respectivamente. Os valores dos parâmetros a e c diminuem com o aumento da concentração dos dopantes, alcançando valores mínimos de $5,87620(9) \text{ \AA}$ e $23,0209 \text{ \AA}$ na amostra $x = 1,0$. O volume da célula unitária mostrou um comportamento similar aos parâmetros a e c . Este resultado indicou que os parâmetros da célula unitária diminuiu com o incremento do conteúdo dos íon $Co^{2+} - Al^{3+}$. Esta diminuição pode ser explicada através da diminuição dos raios iônicos de ambos os íons dopantes com relação ao raio iônico do Fe^{3+} nos diferentes sítios cristalográficos.

Figura 4.10: Padrões de DRX refinados do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ assistido por sonoquímica com $0.0 \leq x \leq 1.0$: (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$; (e) $x = 0,8$ e (f) $x = 1,0$.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise quantitativa de fase mostrou uma fase majoritária de hexaferrita e uma fase minoritária de hematita em todas as amostras. As fração em peso de cada fase se

Tabela 4.4: Parâmetros de rede (a e c), razão c/a, volume da célula unitária e fração de fases no sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com x entre 0,0 e 1,0 sonicado durante 45 min e TT de 1000° durante 4 h.

x	a (Å)	c (Å)	c/a	V(Å ³)	SrM%	Fe ₂ O ₃ %
0,0	5.88414(3)	23.0536(2)	3,92	691.248(7)	91,4(5)	8,6(1)
0,2	5.88215(6)	23.0459(3)	3,92	690.55(1)	82,9(6)	17,1(2)
0,4	5.88173(6)	23.0428(3)	3,92	690.36(1)	85,7(5)	14,3(2)
0,6	5.87911(7)	23.0328(4)	3,92	689.45(2)	92,6(6)	7,5(1)
0,8	5.87770(8)	23.0272(4)	3,92	688.95(2)	93,1(5)	6,9(1)
1,0	5.87620(9)	23.0209(4)	3,92	688.41(1)	94,8(5)	5,25(9)

Fonte: Elaborada pela autora.

ilustra na tabela 4.4. A maior quantidade da fase de hexaferrita foi obtida para x = 1,0 com 94,8(5)%. Este valor diminui para a amostra x = 0,2 que atingiu um valor de 82,9(6)%. A partir deste valor começa um aumento da quantidade da fase de hexaferrita com o aumento da composição dos íons Co-Al, alcançando um valor de 91,4(5)% para a amostra x = 0,0. Este resultado indicou que o aumento do conteúdo dos íons Co-Al favoreceu a formação da fase de hexaferrita com as condições experimentais usadas.

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros estatísticos obtidos no refinamento de Rietveld para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ sonicado em um tempo de 45 min e TT a 1000°C durante 4 horas. Como se observa os parâmetros de refinamento ficaram por debaixo de um 20% e o valor de χ^2 está próximo a 1 em todos os casos, indicando uma adequada qualidade do refinamento de Rietveld.

Da análise estrutural da amostras de hexaferrita de estrôncio dopadas com íons Co^{2+} e Al^{3+} preparadas com as condições de 45 min de tempo de sonicação e tratamento térmico de 1000° C durante 4 horas, conclui-se que em sentido geral o incremento do conteúdo dos íons dopantes favoreceu à diminuição da fase de hematita, alcançando um valor próximo a 5 % para a amostras com x = 1,0 valor menor que o obtido para a hexaferrita de estrôncio sem dopagem.

Comparando as propriedades estruturais do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ não sonicado com ultrassom e tratado termicamente a 1000°C durante 8 horas, com o mesmo sistema sonicado por 45 minutos e submetido a tratamento térmico a 1000°C por 4 horas, conclui-se que a principal vantagem da síntese assistida por sonoquímica, nas condições selecionadas de sonicação e tratamento térmico, está na eliminação da fase magnetita e na redução da fase hematita. Isso, evidentemente, resultou em menores incertezas nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, conforme determinado pelo método de Rietveld.

Tabela 4.5: Parâmetros estatísticos do refinamento para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ sonicado a 45 min e TT a 1000° C.

x	Rp	Rwp	Rexp	χ^2
0,0	8.68	14.7	12.5	1.18
0,2	11.6	17.5	14.3	1,22
0,4	10.5	15.6	14.3	1,19
0,6	8.33	14.3	11.8	1.21
0,8	8.47	14.0	11.7	1.20
1,0	8.18	13.6	11.2	1.21

Fonte: Elaborada pela autora.

4.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SISTEMA

$SrFe_{12-2x}Al_xCo_xO_{19}$

4.2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SISTEMA

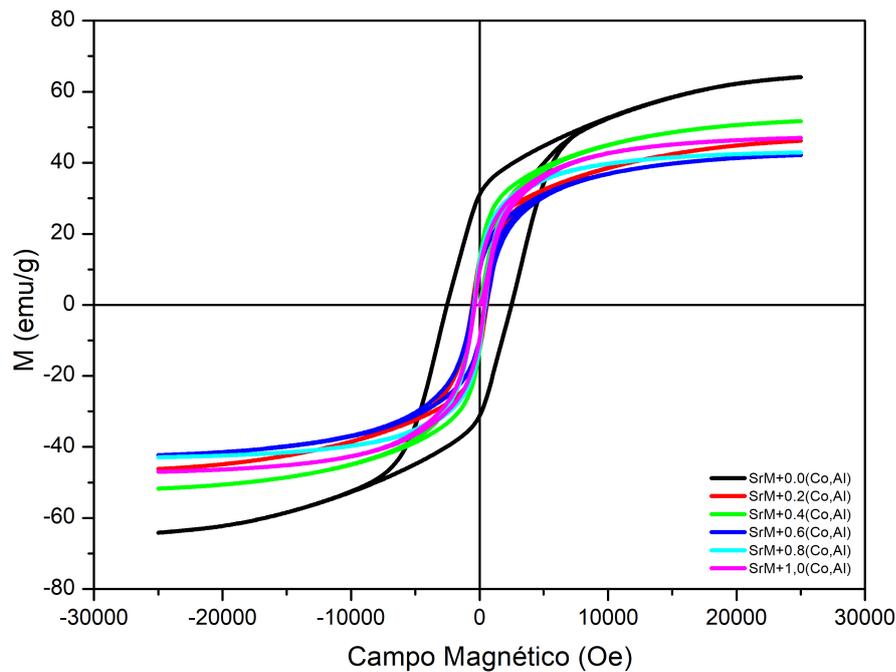
$SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ SEM SONICAÇÃO.

As fases indesejáveis, o tipo e a quantidade de cátions dopantes modificam de forma direta a magnetização da hexaferrita [70]. A Figura 4.11 mostra a curva de histerese magnética para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com composições de $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$ dos íons dopantes Co-Al com TT a 1000° C durante 4 horas e sem sonicação no ultrassom. Um comportamento ferrimagnético é observado para todas as amostras, indicando a presença de fases magnéticas dentro de todos os compostos sob estudo. Também na Figura 4.11, observa-se que as amostras ainda não chegaram à saturação, pois a magnetização das amostras continuam crescendo com relação ao campo externo aplicado. A área no interior de um ciclo de histerese representa a perda de energia magnética por unidade de volume do material por ciclo de magnetização-desmagnetização [71]. Conseqüentemente nota-se que a amostra com maior perda de energia magnética é a $SrM+0.0(Co,Al)$, onde a área dentro de seu laço de histerese é maior que as amostras dopadas.

A magnetização de saturação foi determinada usando a Lei de Aproximação da saturação. A Figura 4.12 mostra a dependência da magnetização com o inverso quadrado do campo magnético (H^{-2}). Linhas retas são vista para altos campos magnéticos (H muito maior que H_c). O ajuste linear da curva $M - H^{-2}$ foi realizado utilizando a equação 3.3. Em todos os casos foram selecionados 71 pontos de dados de magnetização e campo magnético. Posteriormente, foi realizada a interpolação linear para determinar a magnetização de saturação. A magnetização de saturação corresponde com o intercepto

da reta com o eixo das ordenadas. Os valores de magnetização remanente (M_r) foram determinados através do intercepto para $H = 0$ na curva de Histerese. A tabela 4.6 mostra os valores de M_s e M_r para todas as composições sob estudo.

Figura 4.11: Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ para $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6, 0,8$ e $1,0$.

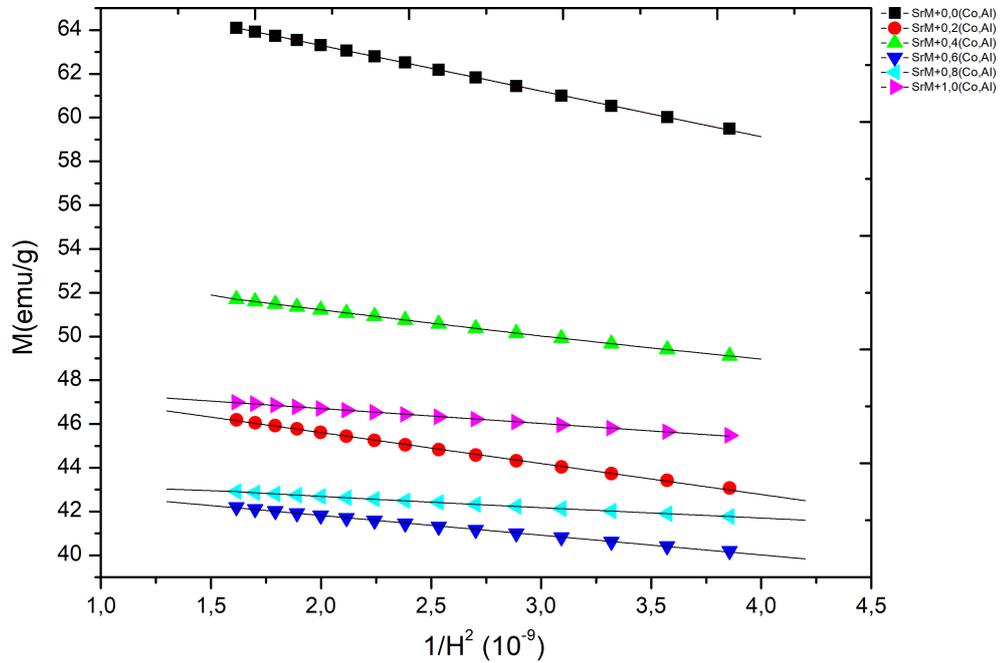


Fonte: Autora, 2024.

Na Figura 4.13, observa-se a dependência de M_s e M_r com a concentração dos dopantes Co-Al (x) do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ não sonicada e com TT a $1000^\circ C$ durante 8 h. Os valores mais altos de magnetização de saturação (M_s) e remanente (M_r) corresponderam à amostra SrM+0,0(CoAl), denominada hexaferrita de estrôncio (sem dopagem), com valores de $67,47 \text{ emu/g}$ e $30,28 \text{ emu/g}$, respectivamente. Os valores de M_s não seguem um comportamento monótono com o incremento do conteúdo dos dopantes. Conseqüentemente, as amostras dopadas apresentam valores de M_s menores que a hexaferrita de estrôncio. As amostras SrM+0,6(Co,Al) e SrM+0,8(Co,Al) apresentaram os menores valores de M_s , valores próximos 44 emu/g . As amostras SrM+0,2(Co,Al) e SrM+1,0(Co,Al) mostraram valores próximos a 48 emu/g . Por sua vez, a amostra SrM+0,4(Co,Al) apresentou valor de 54 emu/g . A M_r diminui bruscamente para a composição $x = 0,2$ ($13,50 \text{ emu/g}$) e permanece aproximadamente constante para composições superiores a $x = 0,2$.

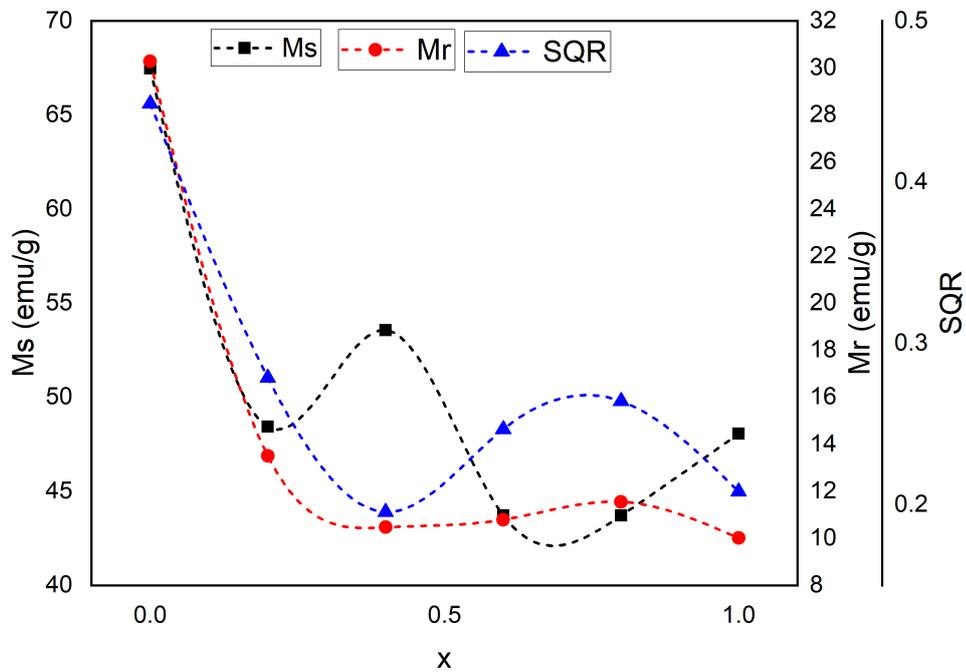
Como é conhecido, a M_s deve diminuir com o incremento da concentração dos íons Co-Al porque o íon Al^{3+} é não magnético e deve enfraquecer as interações de supertroca quando substituí ao íon ferro, $Fe^{3+}-O^{-2}-Fe^{3+}$ [72]. Por outro lado, o íon Co^{2+} é magnético,

Figura 4.12: Dependência da magnetização específica com o inverso do quadrado do campo magnético para cada composição.



Fonte: Autora, 2024.

Figura 4.13: Magnetização de saturação, remanente e razão SQR em função da composição dos dopantes para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ sem sonicar e TT a $1000^\circ C$.



Fonte: Autora, 2024.

mas seu momento magnético por sítio cristalográfico é de 3 magnetons de Bohr (μ_B), menor que o íon Fe^{3+} que é de $5 \mu_B$. O comportamento não monótono da magnetização

de saturação pode ser explicado pela composição e concentração das fases presentes em cada amostra. Por exemplo, para as amostras $SrM+0,6(CoAl)$ e $SrM+0,8(CoAl)$ que apresentaram os menores valores de M_s , também mostraram os menores valores da fase de hexaferrita (54 %) e a maior quantidade de magnetita de todos os compostos, ver Tabela 4.1. Apesar que estas duas fases definem o comportamento ferrimagnético do sistema, os valores de magnetização específica são maiores para a fase hexaferrita que para a fase magnetita. Portanto, a fração em peso de cada fase será relevante na magnetização de saturação total da amostra. Para as amostras com $x = 0,2$ e $1,0$, a M_s aumenta, observando-se também um aumento da fase hexaferrita com relação à fase magnetita, Tabela 4.1. Na amostra com $x = 0,4$, a fração da fase hexaferrita é muito maior que a fase magnetita, sendo a M_s maior para esta composição. O comportamento de M_s e M_r com a composição de Co-Al indica que a quantidade da fase hexaferrita define os valores de magnetização das amostras, e que a fase magnetita também contribui para a magnetização, mas em menor proporção do que a fase hexaferrita.

A Figura 4.13 mostra a dependência da razão $SQR = M_r/M_s$ com a composição de íons Co-Al. A razão SQR, conhecida como razão quadrática, define o grão de quadratura do laço de histerese. Valores de SQR superiores a 0.5 indicam um comportamento magnético de um estado ferrimagnético de mono-domínios e valores por debaixo de 0.5 indicam comportamento de um estado ferrimagnético de multi-domínios magnéticos. Os valores de SQR diminuem desde a composição $x = 0,0$ até $x = 0,2$ e se mantêm aproximadamente constantes para composições superiores. Todos os valores de SQR são menores que 0,5, portanto, todas as amostras apresentam comportamento magnético de estados multi-domínios ferrimagnéticos. Os valores de SQR são mostrados na Tabela 4.6.

O número de magnetons de Bohr foi calculado a partir da equação 3.6, de acordo com o modelo de S-W. Este número é proporcional ao momento magnético da célula unitária, que no caso da hexaferrita é $20 \mu_B$ por célula unitária. Na Tabela 4.6 observamos que a hexaferrita de estrôncio tem um valor de $12,82 \mu_B$. A solução sólida com $x = 0.2$ diminuiu para n_B a $9,16 \mu_B$, indicando uma menor proporção de fase hexaferrita na amostra. Para a amostra $SrM + 0,4(Co-Al)$ volta aumentar n_B a $10,11 \mu_B$ e para composições superiores, n_B é superior a $8,0 \mu_B$. Este resultado concorda com a composição de fases discutida na seção 4.1.1 e vista na Tabela 4.1.

O campo coercivo (H_c) ou coercividade, determinado sobre os laços de histerese quando $M = 0$, é a medida da capacidade do material de manter sua magnetização em face de um campo magnético externo contrário. Os materiais magnéticos duros distinguem-se dos macios essencialmente pela sua elevada coercividade. Os materiais magneto-duros apresentam coercividades superiores a 10 kA/m , o que significa que o material não sofre alterações nas suas propriedades magnéticas quando submetido a campos magnéticos fracos [73]. Na Figura 4.14, mostra-se a dependência de H_c com a composição de íons

Tabela 4.6: Magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), razão quadrática (SQR) e número de magnétons de Bohr (n_B) para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$.

Amostras	$M_s(emu/g)$	$M_r(emu/g)$	SQR	$n_B (\mu B)$
SrM+0,0(Co,Al)	67,47	30,28	0,45	12,82
SrM+0,2(Co,Al)	48,43	13,50	0,28	9,16
SrM+0,4(Co,Al)	53,57	10,47	0,20	10,11
SrM+0.6(Co,Al)	43,62	10,79	0,25	8,19
SrM+0.8(Co,Al)	43,71	11,55	0,26	8,15
SrM+1.0(Co,Al)	48,06	10,01	0,21	8,92

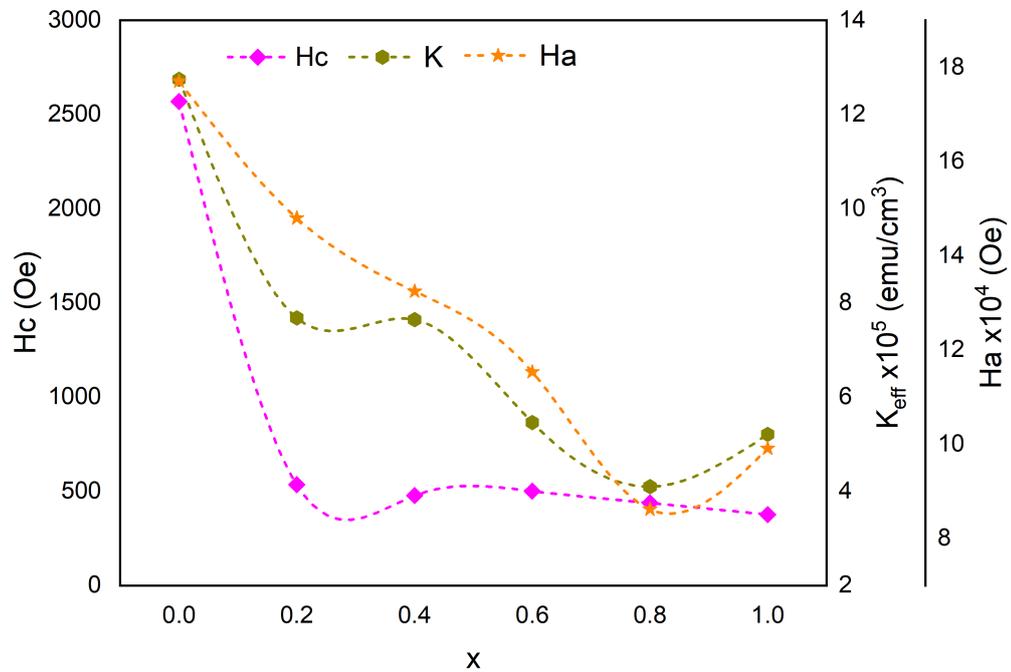
Fonte: Elaborada pela autora.

Co-Al (x). Nota-se que o campo coercivo para a composição $x = 0,0$ tem seu maior valor com H_c , 2,569 kOe, valor característico de um material magneto-duro. Em seguida, o H_c desce bruscamente para a amostra com $x = 0,2$, onde alcança um valor de 0,536 kOe. Para as composições superiores $x \geq 0,2$, o H_c diminui ligeiramente até alcançar o valor de 0,376 kOe para $x = 1,0$. A partir dos valores de H_c , as amostras dopadas podem ser classificadas como materiais magneto-macios. O H_c depende fortemente do tamanho das partículas magnéticas. No entanto, deve-se ter em consideração que as ferritas espinélicas são consideradas como materiais ferrimagnéticos macios e que a concentração desta fase (Fe_3O_4) é considerável nas amostras dopadas. Portanto, pode-se concluir que a propriedade campo coercivo dependera nesta combinação de estas duas fases magnéticas da proporção da fase de magnetita. Os valores do H_c são listados na Tabela 4.7.

A constante de anisotropia e o campo de anisotropia foram calculadas usando as equações 3.4 e 3.5, respectivamente, segundo o modelo de S-W. A Figura 4.14 mostra o comportamento de K_{eff} e H_a como função da concentração dos íons Co-Al. A hexaferrita de estrôncio ($x = 0,0$) apresentou o valor mais alto de $K_{eff} = 12,74 \times 10^5 \text{ emu/cm}^3$. O valor de K_{eff} menor foi obtido para a composição $x = 0,8$ com o valor de $4,10 \text{ emu/cm}^3$. Os valores das diferentes composições se encontram entre os valores máximo e mínimo mencionados. A amostra com $x = 0,0$, apresentou o maior valor do campo de anisotropia, $H_a = 17,71 \times 10^4 \text{ Oe}$. Para as amostras dopadas se observa uma diminuição monótona de H_a com o aumento dos dopantes, alcançando o menor valor de H_a para a composição $x = 0,8$, onde se obteve $8,62 \times 10^4 \text{ Oe}$. O valor de H_a aumenta ligeiramente para as amostras $x = 1,0$. O campo de anisotropia e o campo coercivo são diretamente proporcionais, portanto, H_a segue o comportamento de H_c . O qual está definido pelas proporções de fases de hexaferrita e magnetita identificadas nas amostras. Na tabela 4.7 são mostrados os valores de K_{eff} e H_a para todas as amostras sob estudo.

Essa variação na constante de anisotropia, mostrada na Figura 4.14, são explicadas

Figura 4.14: Dependência do campo coercivo, H_c , a constante de anisotropia magneto-cristalina efetiva, K_{eff} e o campo de anisotropia, H_a , com a concentração dos íons dopantes Co-Al (x) não sonicada e com TT a 1000° C durante 8 h.



Fonte: Autora, 2024.

nos reportes científicos devido aos íons de Fe nos sítios 2b, que fornecem a maior contribuição positiva para a anisotropia magnetocristalina, enquanto aqueles nos sítios $4f_1$, $4f_2$ e 2a fornecem contribuições positivas médias a fracas, e uma contribuição negativa é fornecida pelos íons de Fe no sítio 12k [74]. Ou seja, a substituição dos íons de Fe por outros íons magnéticos ou não magnéticos resulta em mudanças nos valores da constante de anisotropia. Isso implica que algumas amostras apresentarão variações significativas na anisotropia magneto-cristalina. Contudo, o aspecto mais crucial é determinar em quais sítios de Fe ocorrerá a substituição com a adição de Co e Al. No entanto, estas amostras apresentaram outras fases que podem influenciar diretamente estas duas propriedades magnéticas. Da análise das três últimas propriedades magnéticas discutidas nesta seção, conclui-se que a maior influência dessas variações é causada pelas proporções das duas fases magnéticas presentes em todas as amostras dopadas. Daqui a necessidade de obter amostras monofásicas para um melhor entendimento físico.

Tabela 4.7: Constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), campo de anisotropia (Ha) e campo coercitivo (Hc) obtidos através da curvas M x H.

Amostras	$K_{eff} \cdot 10^5$ (emu/cm ³)	$H_a \cdot 10^4$ (Oe)	H_c (kOe)
SrM+0,0(Co,Al)	12.74	17.71	2,569
SrM+0,2(Co,Al)	7,68	14,80	0,536
SrM+0,4(Co,Al)	7.63	13,25	0,477
SrM+0,6(Co,Al)	5,46	11,54	0.452
SrM+0,8(Co,Al)	4.10	8,62	0,438
SrM+1,0(Co,Al)	5.21	9,91	0,376

Fonte: Elaborada pela autora.

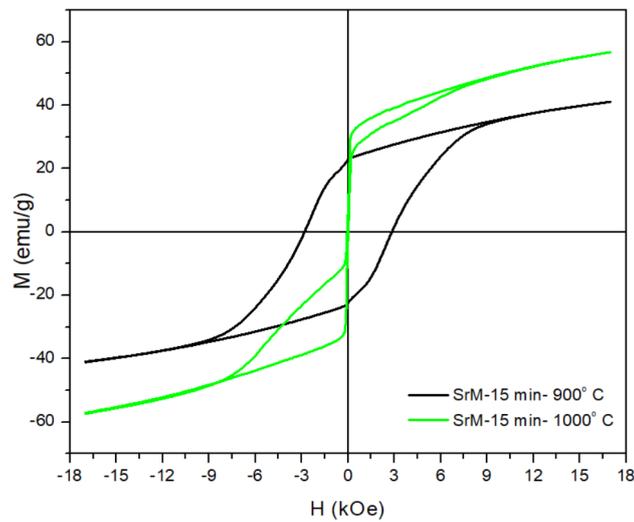
4.2.2 EFEITO DO TEMPO DE SONICAÇÃO E A TEMPERATURA DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

Com o propósito de investigar o efeito que a temperatura de tratamento térmico e o tempo de sonicação causam sobre as propriedades magnéticas, foram medidos os laços de histereses para as amostras de SrM assistida por sonoquímica. Na Figura 4.15, apresenta-se os loops de histerese para as amostras sonicada durante 15 min e com TT a temperatura de 900° e 1000° C. Observa-se que um comportamento ferrimagnético em ambas as amostras, o que indica a presença de fases magnéticas.

A elevação da temperatura de TT de 900° a 1000° C influencia significativamente as propriedades magnéticas da hexaferrita de estrôncio. A amostra SrM-15 min - 900°C apresenta uma magnetização de saturação de 41,04 emu/g, magnetização remanente de 22,69 emu/g e campo coercitivo de 0,36 kOe. O laço de histerese magnética desta amostra é mais largo em comparação com a amostra com TT a 1000°C. Para a amostra SrM-15 min - 1000°C, o laço de histerese é mais fechado, com uma magnetização de saturação de 56,86 emu/g, superior à da amostra com TT a 900°C. No entanto, os valores de magnetização remanente de 18 emu/g e de campo coercitivo de 0,004 kOe são menores aos da amostra SrM-15 min - 900°C. O aumento da Ms com a temperatura de TT é devida a que uma maior fração em peso da fase hexaferrita é obtida para esta amostra, Figura 4.5. A diminuição de Mr e Hc devem estar relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas magnéticas, as quais não foram medidas neste trabalho.

Para estudar o efeito do tempo de sonicação foi selecionado o TT a 1000° C porque esta amostra apresentou uma alta concentração de fase hexaferrita. A figura 4.16, apresenta os laços de histerese magnética para as amostras hexaferrita de estrôncio assistida com

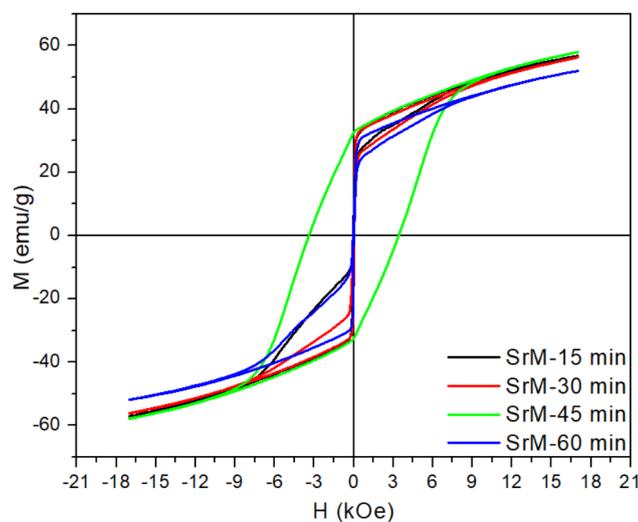
Figura 4.15: Curvas de histerese magnética para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com 15 min de sonicação e temperaturas de tratamento térmico de 900° e 1000° C.



Fonte: Autora, 2025.

tempos de sonicação no processo de síntese de 15, 30, 45 e 60 min, todas com TT a 1000° C. Nas quatro curvas de histerese se observa um comportamento ferrimagnético, o qual indicou a presença de fases magnéticas nas amostras. No entanto, a curva correspondente a amostra SrM-45 min se destaca por apresentar um laço de histerese magnético mais largo, indicando um maior campo coercitivo ($H_c = 3,37$ kOe). Para os tempos 15, 30 e 60 minutos, observa-se um laço de histerese magnético estreito com valores que variam de 0,010 kOe a 0,054 kOe.

Figura 4.16: Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com $t_s = 15, 30, 45$ e 60 min e temperatura de TT de 1000° C.

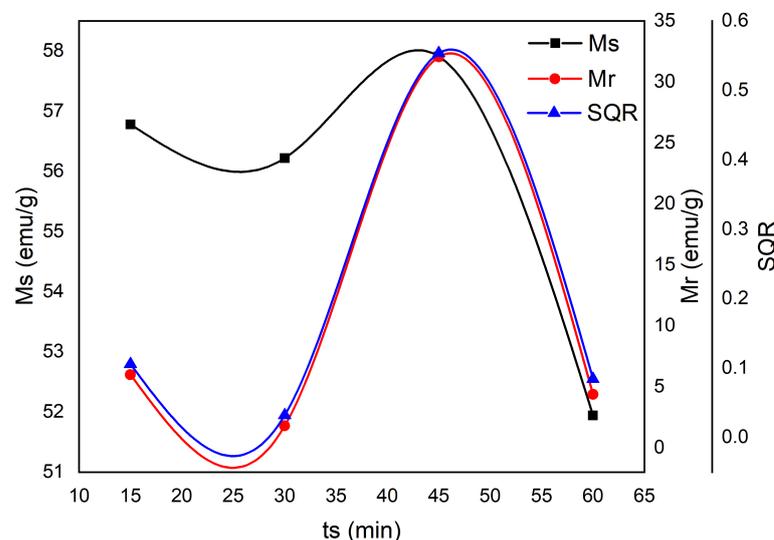


Fonte: Autora, 2025.

A Figura 4.17 apresenta a variação da magnetização de saturação (M_s), a magnetização remanente (M_r) e razão quadrática (SQR) em função do tempo de sonicação das

amostras $SrFe_{12}O_{19}$ com TT a temperatura de $1000^\circ C$. Observa-se uma ligeira diminuição de Ms da amostra com 15 min para a amostra com 30 min de sonicação, logo, um aumento para a amostra com $t_s = 45$ min e depois uma diminuição para a amostra sonicada a 60 min. O maior valor de Ms foi alcançado em 57,91 emu/g para a amostra sonicada em um tempo de 45 min e o menor valor atingido foi de 51,6 emu/g para a amostra com $t_s = 60$ min. A magnetização remanente (Mr) mostrou um comportamento similar a Ms com maiores variações no valor de Mr. O maior valor alcançado foi de 32,05 emu/g também para a amostra sonicada a 45 min e o menor valor foi de 1,79 emu/g para a amostra com $t_s = 30$ min. A dependência de do parâmetro SQR também segue o mesmo comportamento que Ms e Mr. A amostra com $t_s = 45$ min apresentou um valor de SQR = 0,55, indicando um comportamento de estado mono-domínios magnéticos, maior que 0,5. A amostra com $t_s + 30$ min foi a de menor valor de SQR com 0,10. As amostras com $t_s = 15, 30$ e 60 min mostraram valores bem menores que a de $t_s = 45$ min, indicando um comportamento de estado de multi-domínio magnético. Este resultado indicou a influência d o tempo de sonicação com ultrassom sobre estas propriedades magnéticas. Os valores de Ms, Mr e SQR foram resumidos na Tabela 4.8.

Figura 4.17: Magnetização de saturação, remanente e SQR em função do tempo de sonicação, para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$.

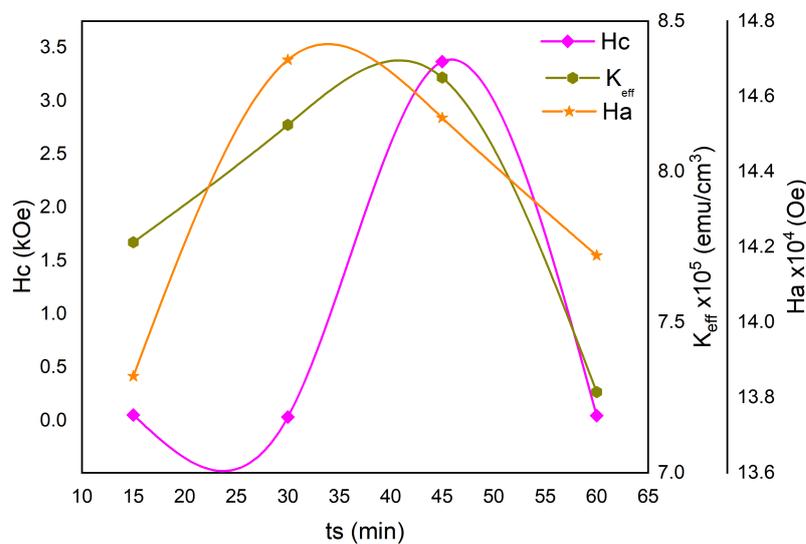


Fonte: Autora, 2025.

A Figura 4.18 mostra a dependência do campo coercivo, a constante de anisotropia magnetocristalina (K_{eff}) e o campo de anisotropia (H_a) para as amostras SrM sonicadas a tempos de 15, 30, 45 e 60 min com TT a temperatura de $1000^\circ C$. As amostras apresentam baixos valores de campo coercitivo, variando de $\approx 0,054$ a $0,010$ kOe para tempos de 15 e 30 min. A partir de 45 minutos, nota-se um aumento significativo no valor do campo coercitivo com valor de 3,37 kOe em seguida, volta a diminuir o Hc para amostra SrM-60 min, alcançando o valor de 0,047 Oe. Este resultado de Hc sugere que a amostra SrM com

$t_s = 45$ min é um material magneto-duro e as amostras restantes ($t_s = 15, 30$ e 60 min) são materiais magneto-moles. O campo de anisotropia aumenta de $t_s = 15$ min para $t_s = 30$ min, logo diminui para $t_s = 45$ e 60 min Ha. A constante de anisotropia aumenta desde $t_s = 15$ min até $t_s = 45$ min, depois diminui para $t_s = 60$ min. As propriedades magnéticas Hc, Ha e K_{eff} também dependem do tempo de sonicação. Os valores de Hc, Ha e K_{eff} são também ilustrados na Tabela 4.8. O número de magnetons de Bohr permanece quase constante para as quatro amostras em estudo nesta seção,

Figura 4.18: Comportamento do Campo coercivo (Hc), Constante de anisotropia (K_{eff} e campo de anisotropia (Ha) em função do tempo de sonicação, para o composto $SrFe_{12}O_{19}$.



Fonte: Autora, 2024.

A Tabela 4.8 apresenta os valores das propriedades magnéticas obtidos a partir das curvas $M \times H$ e do modelo de S-W para as amostra de hexaferrita de estrôncio sonicada com diferentes tempos e tratada termicamente com 1000° C. Os parâmetros obtidos incluem: a magnetização de saturação (M_s), a magnetização remanente (M_r), o campo coercitivo (Hc), a relação quadrática (SQR), o número de magnetons de Bohr (n_B), o campo de anisotropia (Ha) e a constante de anisotropia efetiva (K_{eff}).

4.2.3 INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DOS DOPANTES Co-AI SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

Nesta etapa do projeto, é apresentada a análise magnética assistida por ultrassom, com a adição de dopantes de alumínio e cobalto ao sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$. Foi selecionado um tempo de sonificação de 45 minutos, correspondente à amostra de melhor desempenho na etapa anterior, que apresentou os maiores valores de magnetização de

Tabela 4.8: Magnetização de saturação (Ms), magnetização remanente (Mr), campo coercitivo (Hc), relação quadrática (SQR), número de magnétons de Bohr (nb), campo de anisotropia (Ha) e constante de anisotropia efetiva (K_{eff}) para a hexaferrita de estrôncio assistida por sonoquímica.

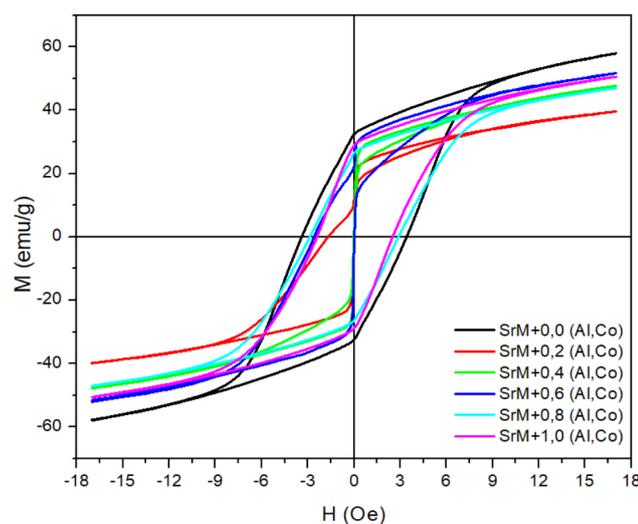
Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (kOe)	SQR	n_B ($\backslash(\mu_B)$)	$Hax10^4$ (Oe)	$K_{eff}x10^5$ (emu/cm ³)
15 min	56,78	5,99	0,054	0,10	11.67	13,86	7,77
30 min	56,22	1,79	0,035	0,03	11.55	14,70	8,16
45min	57,91	32,05	3,37	0,55	11.90	14,54	8,31
60 min	51,94	4,37	0,047	0,08	10.67	14,18	7,27

Fonte: Elaborada pela autora.

saturação, magnetização remanente e campo coercitivo. Nessa fase, as amostras receberam diferentes concentrações de dopantes, foram TT a 1000°C e sonificadas por 45 minutos,

Na Figura 4.19, apresentam-se os laços de histerese magnética para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$. com $t_s = 45$ min e TT a 1000°C. Variações observados nestas curvas indicam possíveis modificações das propriedades magnéticas e, portanto, a influência da concentração dos dopantes $Co^{2+}-Al^{3+}$ sobre estas propriedades. A partir destas curvas foram calculadas as propriedades magnéticas Ms, Mr e SQR, Hc, K_{eff} , Ha e n_B segundo procedimento usado na seção 4.2.1.

Figura 4.19: Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ para $x= 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$. com $t_s = 45$ min e TT a 1000° C.

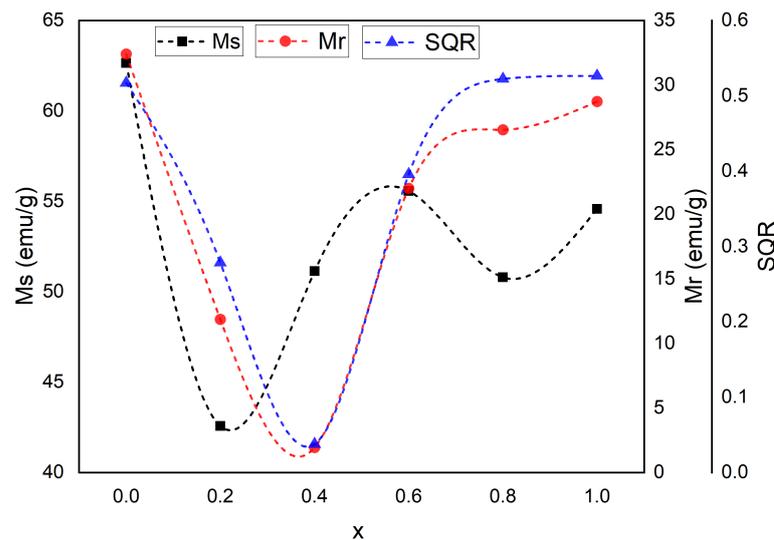


Fonte: Autora, 2025.

A Figura 4.20 mostra o comportamento de Ms, Mr e SQR como função da concentração dos dopantes Co-Al na hexaferrita de estrôncio. Os valores de Ms não seguem um comportamento monótono com o aumento da composição dos íon Co-Al. A amostra

com composição $x = 0,0$ apresentou um valor de $M_s = 62,65$ emu/g. O valor de M_s diminui para $x = 0,2$, logo aumenta até $x = 0,6$, a continuação diminui para $x = 0,8$ e volta aumentar para $x = 1,0$. Por outro lado, M_r diminuiu desde $x = 0,0$ até $x = 0,4$, onde atingiu seu valor mínimo. Logo aumentou até $x = 0,8$ e permaneceu constante para $x = 1,0$. O parâmetro SQR mostrou o mesmo comportamento que M_r com a diferença que para $x = 1,0$ também existe um ligeiro aumento. As amostras com $x = 0,0; 0,8$ e $1,0$ têm valores superiores a $0,5$, o qual indica um comportamento de um estado mono-domínio magnético. As amostras restantes apresentaram valores inferiores a $0,5$, indicando um comportamento de um estado multi-domínio magnético. Na tabela 4.9, são apresentados os valores de M_s , M_r , e SQR para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ sonicada a 45 min e TT a $1000^\circ C$.

Figura 4.20: Magnetização de saturação e remanente e a razão $SQR = M_r/M_s$ em função da composição dos dopante Co-Al na hexaferrita de estrôncio sonicada a 45 min e com TT de $1000^\circ C$.

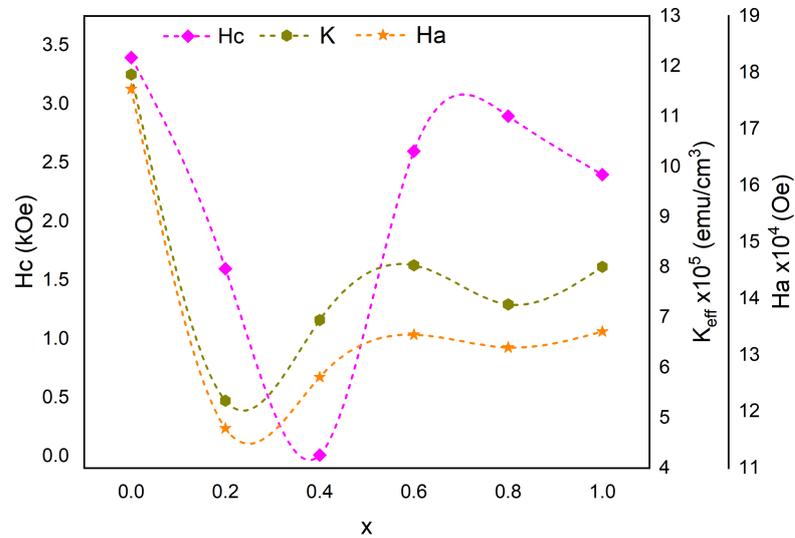


Fonte: Autora, 2025.

A dependência de H_c , K_{eff} e H_a com a composição dos dopantes Co-Al se apresentam na figura 4.21. O valor de H_c diminui desde $x = 0,0$, onde se obtém um valor de $3,44$ kOe até $x = 0,4$ que atinge um valor mínimo para o sistema de 74 Oe. Logo, aumenta até $x = 0,8$ e diminui para $x = 1,0$. Exceto para $x = 0,4$, as amostras podem ser classificadas como materiais magneto-duros porque os valores de H_c são maiores a 1 kOe. A amostra com $x = 0,0$ mostrou o valor de $K_{eff} = 11,84 \times 10^5$ emu/cm³ e de $H_a = 17,71 \times 10^4$ Oe. Estes valor diminuíam para $x = 0,2$, logo aumenta para $x = 0,4$ e para composições superiores permanece quase constante. O comportamento de H_a é similar a K_{eff} .

Comparando as propriedades magnéticas do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ não sonicado com ultrassom e tratado termicamente com $1000^\circ C$ durante 8 h com o mesmo

Figura 4.21: Campo coercitivo (H_c), Constante de anisotropia magnetocristalina efetiva (K_{eff}) e campo de anisotropia (H_a) para o sistema $SrFe_{12-x}(CoAl)_xO_{19}$ sonicada a 45 min e TT a $1000^\circ C$.



Fonte: Autora, 2025.

sistema sonicado durante 45 min e com tratamento térmico a 1000 C durante 4 h, conclui-se que os valores de M_s e M_r para baixas concentrações dos íons Co^{2+} e Al^{3+} ($x \leq 0,4$) resultaram ligeiramente maiores para o sistema não sonicado. Para as concentrações $x \geq 0,4$, os valores de M_s e M_r resultaram menores para o sistema não sonicado. No comportamento do estado magnético, todas as amostras do sistema não sonicado apresentaram comportamento de multi-domínio magnético. O sistema sonicado apresentou para três composições comportamento de mono-domínio magnético. O campo coercivo foi a propriedades que maior variação experimentou entre os dois sistemas (não sonicado e sonicado). O sistema sonicado mostrou H_c superior a 1550 Oe em cinco composições e só uma amostra apresentou característica de um magneto-mole. No caso do sistema não sonicado, só a amostra com $X = 0,0$ (hexaferrita sem dopagem) teve característica de um material magneto duro. Está característica indica que o sistema obtido por síntese assistida por sonoquímica têm um menor tamanho de partículas. Com relação à constante de anisotropia e o campo de anisotropia para as baixas concentrações dos íons dopantes foram obtidos valores quase similares, No entanto, para as altas concentrações dos dopantes, os valores destas propriedades foram maiores no sistema sonicado.

Tabela 4.9: Valores dos parâmetros magnéticos obtidos através das curvas $M \times H$, identificados pela magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r), campo coercitivo (H_c), relação quadrática (SQR), número de magnétons de Bohr (n_B), campo de anisotropia (H_a) e constante de anisotropia efetiva (K_{eff}), para o sistema $SrFe_{12-x}(CoAl)_xO_{19}$.

Amostras	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)	SQR	n_B (μ_B)	$H_a \times 10^4$ (Oe)	$K_{eff} \times 10^5$ (emu/cm ³)
SrM+0,0	62.65	32,4	3,44	0,55	11.91	17,71	11,84
SrM+0,2	42.57	11,86	1,66	0,29	8.05	11,70	5,34
SrM+0,4	51.14	1,93	0,074	0,038	9.63	12,61	6,95
SrM+0,6	55.57	22	2,54	0,42	10.41	13,36	8,04
SrM+0,8	50.8	26,35	2,84	0,56	9.47	13,13	7,26
SrM+1,0	54.58	2873	2,40	0,57	10.12	13,42	8,01

Fonte: Elaborada pela autora.

4.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ ASSISTIDO POR SONOQUÍMICA

4.3.1 EFEITO DO TEMPO DE SONICAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

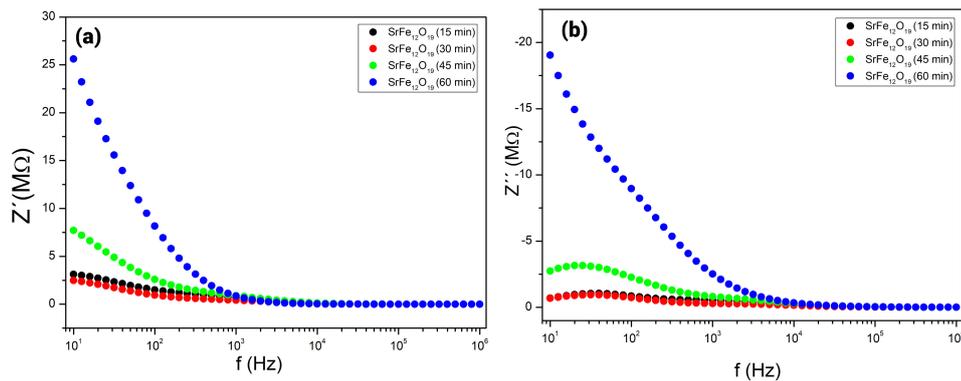
A caracterização elétrica do sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação foi realizada por meio das medições das partes real e imaginária da impedância em função da frequência. A partir dessas medições, foram determinadas as propriedades elétricas, como permissividade, módulo elétrico e condutividade elétrica, para todas as cerâmicas estudadas.

Na Figura 4.22(a), é apresentada a dependência da parte real da impedância (Z') com a frequência à temperatura ambiente para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ sonicado a 45 min e TT a 1000° C . No comportamento de $Z'(f)$ podem ser distinguidas duas regiões; para $f \leq 10^4$ se observa um aumento de Z' com a diminuição da frequência e na região $f \geq 10^4$, Z' atinge um valor constante (platô). A amostra com $t_s = 60$ min apresentou os maiores valores de Z' na zona de baixa-frequência, estes valores diminuem com decrescimento do t_s .

Na Figura 4.22(b), é apresentada a dependência da parte imaginária da impedância (Z'') com a frequência. Em $Z''(f)$, observa-se a presença de picos de relaxação para os $t_s = 15, 30$ e 45 min na zona de baixa frequência. Na amostra com $t_s = 60$ min é visto um aumento da Z'' com a diminuição da frequência. Os picos de relaxação se deslocam para

mais baixas frequências com o incremento do tempo de sonicação. A amostra com $t_s = 60$ min apresentou os maiores valores de Z'' . Os valores de Z'' decrescem com a diminuição de t_s , isto sugere que, o pico de relaxação para $t_s = 60$ min pode estar situado em uma frequência inferior à faixa de medição. Para $f \geq 10^4$ também se observa valores constante em Z'' para todos os tempos de sonicação.

Figura 4.22: Dependência de (a) parte real e (b) parte imaginária da impedância com a frequência, para a cerâmica $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação e TT a 1000° C.



Fonte: Autora, 2025.

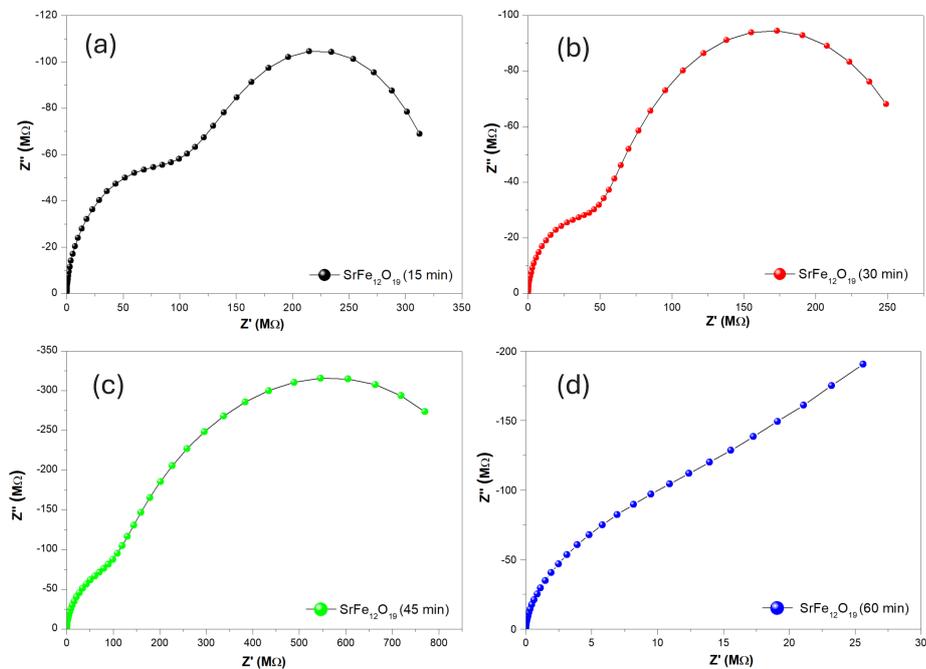
O aumento de $Z'(f)$ para as baixas frequências está associada com o processo de polarização interfacial de Maxwell-Wagner ou um movimento de carga espacial. Quando um campo elétrico externo é aplicado a um material cerâmico, os portadores de cargas começa se mover na direção (contra) do campo elétrico. Este movimento ocorre dentro dos grãos e é detido nas fronteiras destes grãos. Segundo a Teoria de Koop, as hexaferritas apresentam fronteiras mais resistivas que os grãos [75]. Como consequência aparece uma polarização na interface grão-fronteira. Este processo de polarização interfacial (PI) deve ser comprovado na dependência da permissividade com a frequência. A zona de Z' independente da frequência acontece porque nas altas frequências, o campo elétrico muda sua polaridade muito rapidamente e os portadores de cargas não conseguem seguir estas mudanças e, portanto, os portadores de cargas não conseguem se mover.

A representação da impedância no plano complexo (Z'' contra Z') ajuda a entender a teoria de Koop e comprovar se as fronteiras dos grãos são mais ou menos resistivas que os grãos. Na Figura 4.23, é apresentado o plano complexo de impedância, também conhecido como diagrama de Nyquist. Dois semicírculos são observados nas quatro amostras. O primeiro semicírculo representa a contribuição elétrica dos grãos (G) na zona de altas frequências. O segundo semicírculo representa à fronteiras dos grãos (FG) nas baixas frequências. O diâmetro de cada semicírculo (eixo da abscisa) mostra a resistência de cada parte da microestrutura elétrica das cerâmicas. Como se percebe nas quatro amostras, o semicírculo que representa a FG tem maior diâmetro e, portanto, maior resistência que o semicírculo que representa aos grãos. Este resultado indica que a resistividade das FG são

maiores que a resistividade dos grãos, colaborando com a teoria de Koop nas hexaferritas.

Na comparação do comportamento resistivo da hexaferrita de estrôncio com o tempo de sonicação se observou que o diâmetro do primeiro semicírculo diminui e o diâmetro do segundo semicírculo aumenta com o incremento de t_s . Isto sugere sugere que com o incremento de t_s a resistência do grão diminui e a resistência da fronteira aumenta. Portanto, resistividade das amostras deve incrementar com o aumento de t_s , como visto em $Z'(f)$. Por outro lado, estes dois semicírculos devem estar associados a dois processos de relaxação, não bem percebidos em $Z''(f)$ na figura 4.23.

Figura 4.23: Diagramas de Nyquist da impedância imaginária (Z'') vs impedância real (Z') para a cerâmica $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação medida à temperatura ambiente.



Fonte: Autora, 2025.

Com o intuito de observar a presença destes dois picos de relaxação na curvas de impedância, na Figura 4.24, é mostrado o comportamento de Z' e Z'' com a frequência para cada t_s em gráficos separados. Para a amostra $SrFe_{12}O_{19}$ - 15 min, na Figura 4.24(a), observa-se a presença de dois picos de relaxação na impedância imaginária; um com valor máximo de $Z''(Z_{max})$ próximo $1,1 M\Omega$ a 10^2 Hz e o segundo com $Z_{max} = 0,5 M\Omega$ na faixa de 10^3 a 10^4 Hz. A impedância real apresenta um decréscimo com o aumento da frequência, mas é visualizados uma mudança da inclinação da curva, que indica a presença de um segundo processo.

Na amostra $SrFe_{12}O_{19}$ - 30 min, a impedância imaginária exibe dois picos de relaxação, o primeiro com $Z_{max} = 1,0 M\Omega$ entre 10^1 e 10^2 Hz, deslocado à direita com

relação a amostra $SrFe_{12}O_{19}$ - 15 min. O segundo com $Z_{max} = 0,3 M\Omega$ e frequência entre 10^3 a 10^4 Hz, deslocada à direita do pico de $SrFe_{12}O_{19}$ - 15 min. A impedância real, assim como na amostra anterior, reduz-se com o aumento da frequência e uma anomalia na curva na mesma zona de frequência onde se observa o segundo pico.

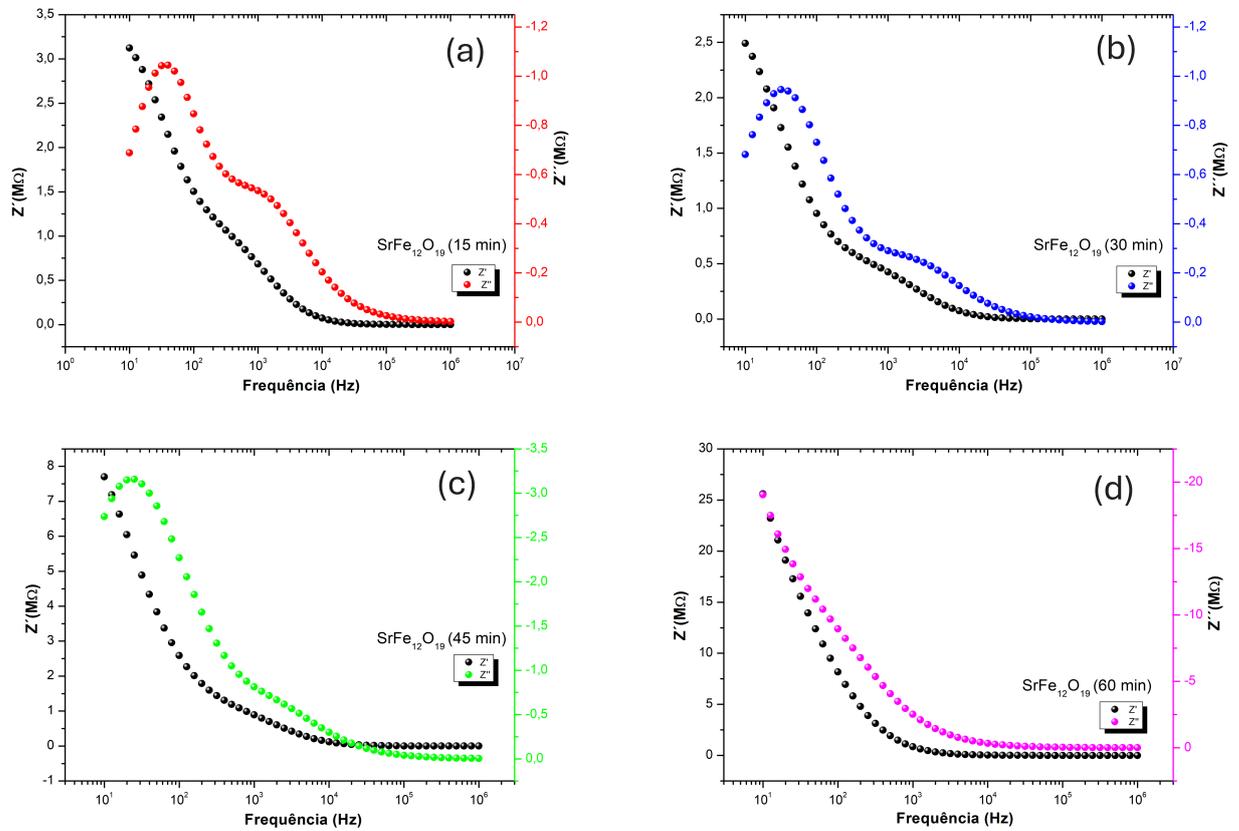
Para a amostra $SrFe_{12}O_{19}$ - 45 min, a impedância imaginária apresenta dois picos com $Z_{max} = 3,2 M\Omega$ na faixa de 10^1 a 10^2 Hz e deslocado à esquerda com relação à amostra $SrFe_{12}O_{19}$ - 30 min. O segundo pico com $Z_{max} = 0,7 M\Omega$ e f_{max} entre 10^3 e 10^4 Hz. Nota-se que os valores de Z deste pico são maiores que para tempos de sonicação inferiores. A impedância real exibe um comportamento similar aos t_s menores.

Na amostra $SrFe_{12}O_{19}$ - 60 min, não são observados os picos de relaxação. As impedâncias real e imaginária apresentam os maiores valores com relação aos outros t_s analisados (ver Figura 4.23(d)). Isto, impede seja visto o processo de relaxação nas altas frequências. Por outro lado, o pico de relaxação interfacial se desloca a mais baixa frequência com o incremento do t_s , isto deve ser a causa para que ele não seja visto na curva. Estas suposições foram colaboradas pelo comportamento da impedância no plano complexo, Figura 4.23.

O módulo elétrico complexo, definido como $1/\varepsilon^*$, permite visualizar os mesmos processos de relaxação da impedância, mas deslocados a frequências superiores [76]. Na Figura 4.25, são apresentadas as variações da parte real (M') e imaginária (M'') do módulo elétrico em função da frequência a temperatura ambiente para o sistema cerâmico $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação e TT a $1000^\circ C$. Na Figura 4.25(a), o $M'(f)$ exibe duas zonas independente da frequência; uma situada, na zona de mais baixas frequências e a outra, na região de mais altas frequências. Entre ambas as zonas, os valores de M' aumentam com o incremento da frequência, Esse comportamento é atribuído a uma condução de longo alcance associada à mobilidade dos portadores de carga [77, 78]. Os valores de $M'(f)$ próximo a zero indicam que a contribuição da interface superfície da amostra-eletrodos é desprezível.

Na Figura 4.25(b), o comportamento de $M''(f)$ mostra a presença de um único pico de relaxação em todas as amostras. A partir da faixa de frequência onde aparecem estes picos, pode-se inferir que representa ao processo de carga espacial (polarização interfacial), visto nas curvas de impedância [76]. Como se observa, o pico de menor f_{max} corresponde à amostra com $t_s = 60$ min e reafirma a suposição que na curva de impedância, este pico deveria estar em uma faixa de frequência inferior à faixa de medição de frequência. Os picos para os outros três tempos de sonicação aparecem deslocado à direita com relação à amostra com $t_s = 60$ min. Também se observa que o pico mais intenso corresponde ao tempo de sonicação de 45 min. A intensidade dos picos de 15 e 30 min são similares, mas estes dois picos têm valores diferentes de f_{max} . Na faixa de frequência entre 10^5 e 10^6 Hz é visto um aumento do M'' para todas as amostras, o qual deve estar associado com

Figura 4.24: Comportamento de (a) $Z'(f)$ e (b) $Z''(f)$ para o composto $SrFe_{12}O_{19}$ a diferentes tempos de sonicação e TT a $1000^\circ C$.

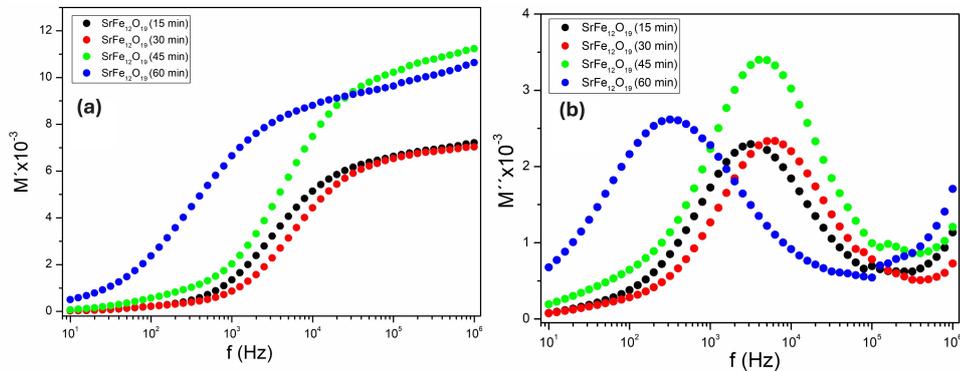


Fonte: Autora, 2025.

o segundo pico de relaxação visto na impedância e que pudesse ser associado como um processo de hopping de elétrons [79], iniciante a temperatura ambiente. Para estudar este último processo se precisaria de um aumento da temperatura, onde este pico de relaxação deve se deslocar para mais baixa frequência.

O processo de polarização interfacial deve ser visto na dependência da permissividade dielétrica complexa com a frequência [80]. A ϵ' mostra a capacidade de armazenamento de energia elétrica em um processo de polarização. A Figura 4.26 mostra a variação da permissividade dielétrica em função da frequência do campo elétrico aplicado para a cerâmica $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação e TT a $1000^\circ C$. O comportamento de ϵ' mostra um incremento com a diminuição da frequência, que está associado a uma polarização interfacial nas baixas frequências [81]. Os menores valores de ϵ' são visto para a amostra com $t_s = 60$ min, estes aumentam para a amostra com $t_s = 45$ min, indicando uma maior polarização interfacial e portanto, o movimento dos portadores de carga deve ser a maior distância que para $t_s = 60$ min. Para as amostras t_s de 15 min e 30 min se observam, nessa mesma ordem, aumento dos valores de ϵ' , sugerindo maiores distância

Figura 4.25: Variação do módulo elétrico (a) M' e (b) M'' com a frequência para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.

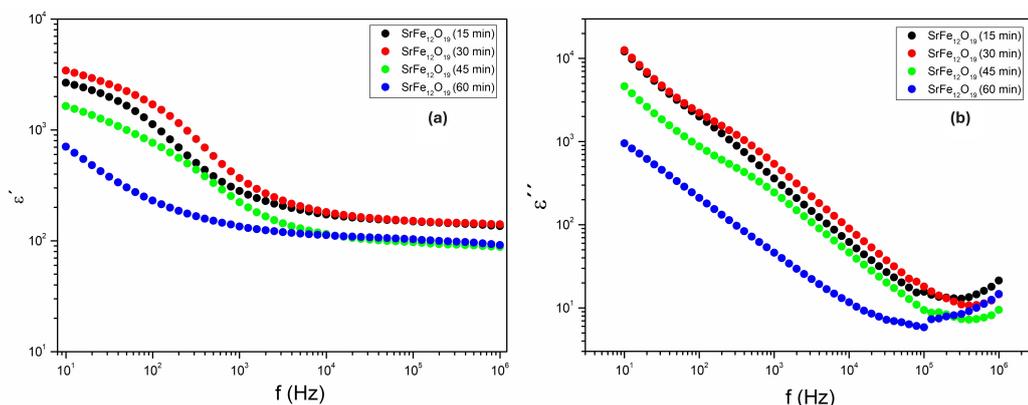


Fonte: Autora, 2024.

percorridas pelos portadores de carga. [60].

A figura 4.26(b) representa a parte imaginária da permissividade (ϵ'') com a frequência para as cerâmicas de SrM com t_s de 15, 30, 45 e 60 min e TT a $1000^\circ C$. A ϵ'' está relacionada às perdas de energia (dissipação) no material. Assim como ϵ' , a parte imaginária diminui com o aumento da frequência. Os valores de ϵ'' diminuem com o aumento do tempo de de sonicação, sugerindo que a eficiência dissipativa do material é reduzida com o prolongamento da sonicação e, portanto, menor condutividade elétrica com t_s .

Figura 4.26: Permissividade da parte real (a) e imaginária (b) para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.



Fonte: Autora, 2025.

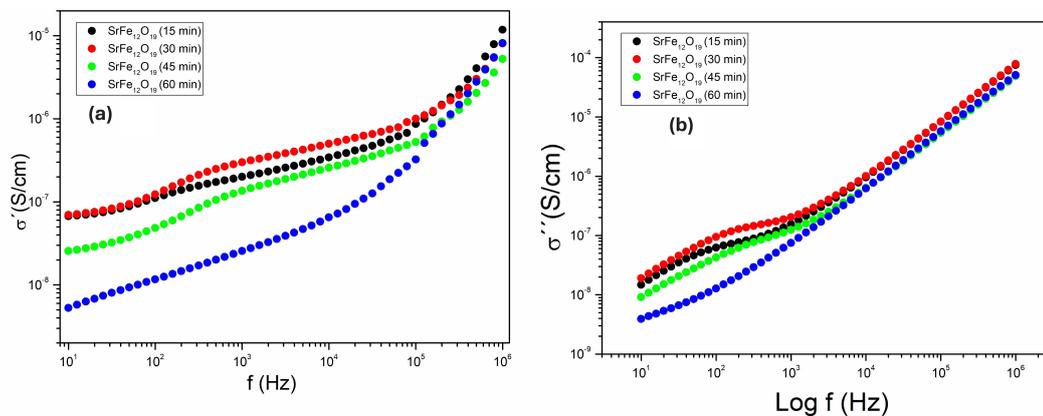
Os processos referidos anteriormente estão relacionados com processos condutivos; movimento de portadores de cargas de longo alcance e hopping de elétrons desenvolvidos a curto alcance. Daqui, a necessidade de estudar a dependência da condutividade com a frequência para confirmar a presença destes processos. Na Figura 4.27, é apresentada a dependência da condutividade AC em relação à frequência para as cerâmicas SrM com diferentes tempos de sonicação e TT a $1000^\circ C$. A parte real da condutividade elétrica (σ')

mostra também duas regiões bem definidas para os três menores t_s . A zona nas baixas frequências está relacionada com o movimento dos portadores de carga na fronteira dos grãos e a zona de altas frequências está associada com a condutividade dos grãos. Na zona de FG se observa a independência com a frequência a $f \leq 10^2$ Hz. Este comportamento está relacionado com a condutividade DC [79, 82]. Logo é observado um incremento de σ' com o incremento da frequência. Esta primeira região está associada com o movimento de carga espacial devido ao campo elétrico aplicado na faixa de baixa frequência [78].

Em frequências intermediárias, observa-se a formação de um platô entre 10^2 Hz e 10^5 Hz nas amostras com tempos de sonicação de 15, 30 e 45 min. Na zona de altas frequência é visto um rápido crescimento da condutividade, associada ao movimento por saltos de curto alcance (Hopping) de portadores de cargas entre os defeitos da estrutura cristalina [79]. Na amostra com 60 minutos de sonicação é observado o comportamento de hopping em uma faixa maior de frequência e uma diminuição de σ' com o decréscimo da frequência. As maiores condutividades nas baixas frequências foram obtidas para as amostras com t_s de 15 e 30 min e estes valores diminuem com o incremento de t_s . Na faixa de altas frequências, todas as curvas se unem, sugerindo que o processo de hopping se deve a um único tipo de portador de carga [78, 79].

A figura 4.27 (b) mostra a condutividade imaginária (σ'') em função da frequência para o composto SrM com diferentes tempos de sonicação e TT a 1000 C. As duas zonas discutida na σ' também aparecem nestas curva, agora vista através de duas dependências lineares [83]. Os valores de σ'' aumentam com o incremento da frequência para um t_s fixo. Os valores de σ diminuem com o incremento do t_s .

Figura 4.27: Condutividade AC real (a) e imaginária (b) para o sistema $SrFe_{12}O_{19}$ com diferentes tempos de sonicação.



Fonte: Autora, 2025.

4.3.2 INFLUENCIA DA COMPOSIÇÃO DOS DOPANTES Co-Al SOBRE AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DA HEXAFERRITA DE ESTRÔNCIO

A influência de dopantes sobre as propriedades elétricas na hexaferrita do tipo-M tem sido reportadas por vários autores [77,80–85]. Vários fatores causam estas variações, Dentre deles, têm-se; o tipo e concentração dos dopantes, o tamanho dos grãos nas cerâmicas, etc. Nesta seção, estuda-se as possíveis modificações que os dopantes Co-Al originaram na hexaferrita de estrôncio usando a síntese assistida por sono-química.

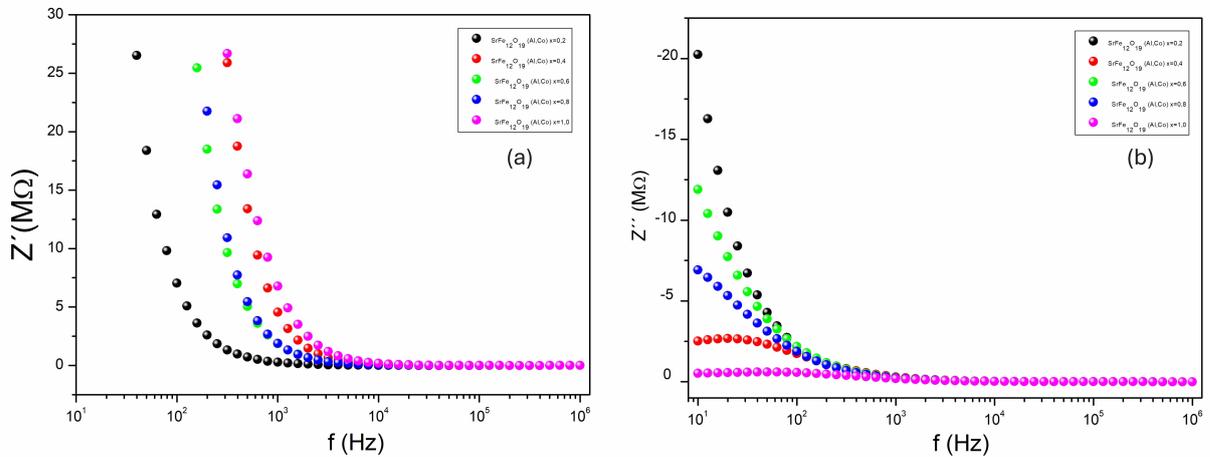
A Figura 4.28 ilustra a dependência da impedância real (Z') e imaginária (Z'') com a frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com composição de $x = 0,0$ a $1,0$. Os valores de $Z'(\Omega)$, Figura 4.28(a), aumentam com o decréscimo da frequência para $f \leq 10^4$ Hz (região de baixa frequência) e são constantes para $f \geq 10^4$ Hz (região de altas frequências). O comportamento na baixa frequência, como já foi discutido na seção 3.3.1 para a hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$, é característico de um processo de movimento de carga espacial ou polarização interfacial que ocorre na interface grão-fronteira. Os portadores de carga se movem na região dos grãos e são detidos nas fronteiras produto a uma alta resistividade (Resistência), segundo a teoria de Koop [75] nas ferritas. Um deslocamento das curvas para alta frequência é observada com o incremento do conteúdo dos dopantes Co-Al, exceto para a composição $x = 0,4$.

Na Figura 4.28(b), referente à impedância imaginária (Z''), verificam-se picos de relaxação em baixas frequências para as composições de $x = 0,4$ e $x = 1,0$. Nas outras amostras não são percebidos estes picos dentro da faixa de medição de frequência. Os valores de Z'' diminuem com o aumento da composição de dos íons dopantes Co-Al na região de baixa frequência, exceto para a composição $x = 0,4$ que apresenta uma anomalia. Um incremento da resistividade e uma diminuição das perdas de impedância é observado com o aumento da composição dos dopantes. Uma zona independente da frequência é observada partir de $f \geq 10^3$ Hz.

Na comparação da impedância das amostras dopadas com a não dopada sob as mesmas condições de síntese, observamos um aumento da impedância real e imaginária na zona de baixa frequência.

Na Figura 4.29, é apresentada o diagrama de Nyquist da impedância para as amostras dopadas, cuja variação ocorre de $0,2$ a $1,0$ com $t_s = 45$ min e TT a 1000° C. Todas as amostras mostraram um único semicírculo de impedância, indicando uma forte contribuição da fronteira dos grão e uma baixa contribuição dos grãos. Nota-se que o diâmetro dos semicírculos varia com o conteúdo dos íons dopantes. O menor valor do diâmetro do semicírculo se tem para a amostra com $x = 1,0$ e o maior diâmetro para x

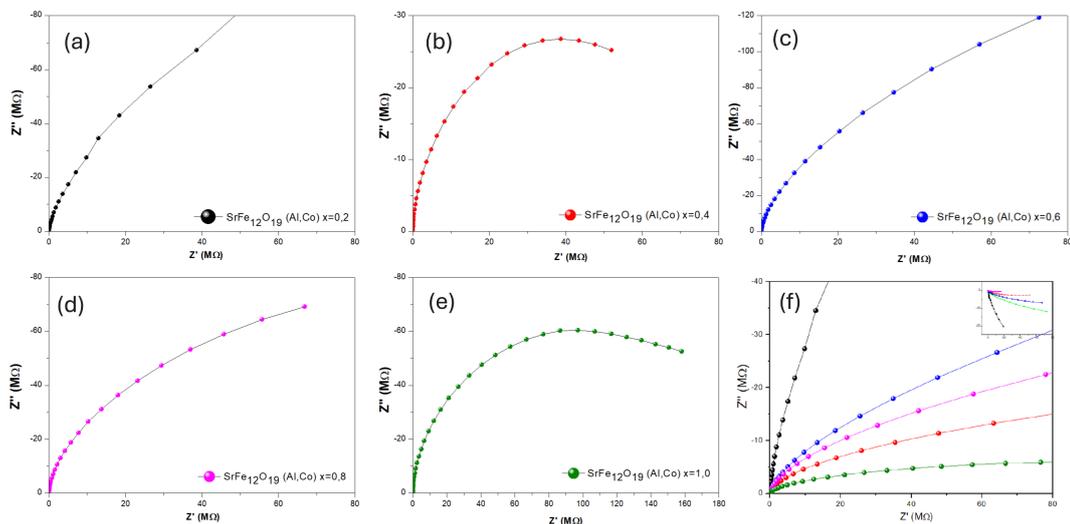
Figura 4.28: Dependência da parte (a) real e (b) imaginária da impedância em relação à frequência para diferentes concentrações de dopantes de Co-Al com $t_s = 45$ min e TT a 1000° C.



Fonte: Autora, 2025.

= 0,2, ver Figura 4.29(f). As amostras de hexaferrita com dopantes Co-Al apresentam valores de resistividade superiores à hexaferrita de estrôncio sem dopagem.

Figura 4.29: Diagramas de Nyquist da impedância complexa para o sistema $SrFe_{12-x}Al_xCo_xO_{19}$, medidos em temperatura ambiente.



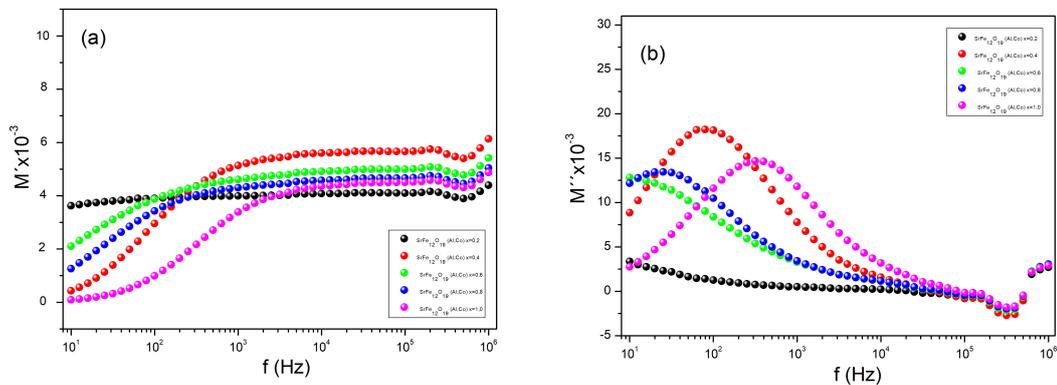
Fonte: Autora, 2025.

A Figura 4.30 apresenta a variação do módulo elétrico (M') e (M'') em função da frequência do sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com x entre 0,2 e 1,0 sonicada a 45 min e TT a 1000° C. No módulo elétrico real (M'), Figura 4.30(a), observa-se os dois platôs nas baixas e altas frequências para a amostra com $x = 1,0$. Nas amostras com $x = 0,2, 0,4; 0,6$ e $0,8$ não é visto o platô nas baixas frequências, indicando que este é alcançado a frequências

inferiores a 10 Hz. A parte da curva que mostra o incremento de M' com a frequência se desloca para a zona de mais altas frequência com o incremento dos dopantes. Na amostra com $x = 0,2$ só é visto um único platô em toda a faixa de frequência de medição. Próximo a 10^6 Hz é observado um ligeiro incremento de M' .

A Figura 4.30(b) representa a dependência do módulo elétrico imaginário (M'') em função da frequência. Picos de relaxação são observados para todas as amostras, exceto para a amostra com $x = 0,2$, nas baixas frequências. Os valores M''_{max} e f_{max} dos picos aumentam com o incremento do conteúdo dos íons de Co-Al, exceto para a amostra $x = 0,4$ que constitui uma anomalia do comportamento elétrico do sistema. Estes picos de relaxação se associam com a relaxação interfacial ou movimento de carga espacial.

Figura 4.30: Variação do módulo elétrico (M' e M'') com a frequência para o sistema $SrFe_{12-x}Al_xCo_xO_{19}$ com $t_s = 45$ min e TT a 1000° C.



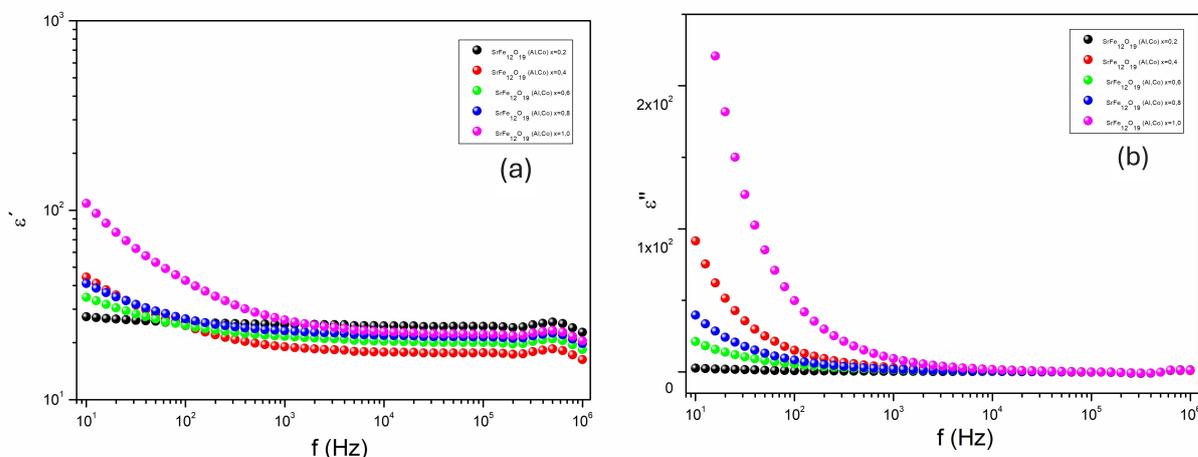
Fonte: Autora, 2025.

A permissividade complexa como função da frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $t_s = 45$ min e TT a 1000° C é mostrada na Figura 4.31. Um aumento da ϵ' com a diminuição da frequência é vista para todas as amostras, exceto para a amostra com $x = 0,2$ na região das baixas frequências, Figura 4.31(a). Este comportamento colabora com o processo de polarização interfacial de Maxwell-Wagner mencionado na impedância complexa. Em baixas frequências, a amostra com $x = 1.0$ exibe o maior valor de ϵ' , seguida pelas amostra com $x = 0.8$, $x = 0.4$ e $x = 0.6$. A partir de $f \geq 10^3$ Hz, todas as curvas tendem a valores constantes de ϵ' .

A Figura 4.31(b) representa a permissividade imaginária ϵ'' em função da frequência. Nas baixas frequências, observa-se o aumento dos valores de ϵ'' com a diminuição da frequência. Os valores de ϵ'' seguem similar comportamento que ϵ' . Portanto, é confirmado o mecanismo de polarização interfacial, que deve aparecer também na parte imaginária da permissividade. A variação com relação à concentração dos dopantes é atribuída ao aumento do número de portadores de carga que são detidos na interface grãos-fronteiras.

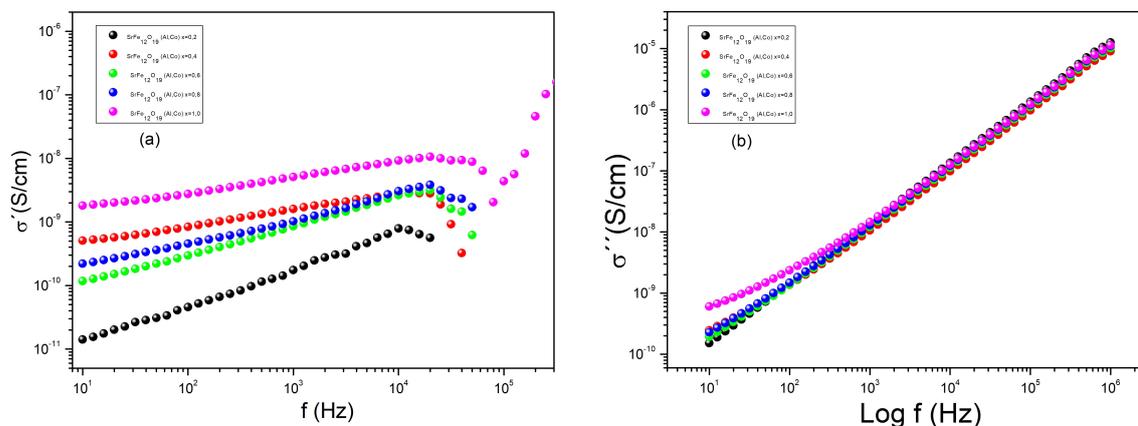
A figura 4.32 apresenta a dependência a condutividade condutividade elétrica

Figura 4.31: Comportamento da permissividade real e imaginária, com a frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $t_s = 45$ minutos e TT a $1000^\circ C$.



Fonte: Autora, 2025.

Figura 4.32: Variação da condutividade real (a) e imaginária(b), com a frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$ com $t_s = 45$ minutos. e TT a $1000^\circ C$.



Fonte: Autora, 2025.

em função da frequência para o sistema $SrFe_{12-2x}Co_xAl_xO_{19}$, dopadas com diferentes concentrações de íons (Co, Al), variando de $x = 0,2$ a $x = 1,0$. Na Figura 4.32(a), observa-se um aumento linear na condutividade real, σ' , que se estende na frequências intermediárias para todas as composições. Também uma tendência a formar um novo platô em 10^4 Hz com um brusco aumento na σ' para $f \geq 10^5$ Hz. A amostra que possui maior condutividade é a SrM+1,0(Co,Al), amostra com maior concentração de dopantes. A condutividade diminui com o decrescimento da concentração de dopantes, com uma anomalia na composição $x = 0,4$. O comportamento da σ' mostra que a parte constante da condutividade correspondente a condutividade-DC, σ_0 , segundo a equação de Jonscher, não apareceu neste sistema na faixa de frequências medidas. A dependência de w^s é vista nas

altas frequências, a qual identifica um mecanismo de hopping de elétrons localizados [79,82]. O aumento da σ , neste mecanismo, com o acréscimo dos dopantes pode ser explicado através da substituição do íon Co^{2+} que apresenta um número de oxidação menor que o íon Fe^{3+}

A Figura 4.32(b) mostra a dependência logarítmica da componente imaginária da condutividade σ_c com a frequência. No comportamento é observado um crescimento linear e a junção das curvas de todas as composições nas altas frequências. Isto mostra que um único mecanismo de condutividade nesta faixa de frequência. Nas baixas frequência existe uma tendência à separação das curvas, o qual pode estar associado à condutividade-DC.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste estudo, foi realizada a síntese assistida por sono-química do sistema hexaferrita $SrFe_{12-2x}(CoAl_xO_{19})$ para as composições de $x=0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$. O efeito da variação dos parâmetros da síntese foi investigado sobre o composto de hexaferrita de estrôncio sem dopagem. A influência dos dopantes Co^{2+} e Al^{3+} foi avaliada sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas nas amostras obtidas por síntese assistida por sono-química com tempo de 45 minutos e tratamento térmico de $1000^\circ C$ durante 4 horas e comparadas com o mesmo sistema não submetido à sonicação no ultrassom e com um tratamento térmico de $1000^\circ C$ durante 8 horas.

As análises de DRX e o refinamento de Rietveld indicaram que os parâmetros da rede (a e c) e o volume da célula unitária diminuem com o incremento da composição dos dopantes Co-Al. A análise quantitativa de fase revelou uma fase majoritária de hexaferrita de estrôncio, SrM, com fração em peso superior ao 82% e uma fase minoritária de hematita, que diminui sua concentração para as maiores composições dos dopantes Co-Al.

No sistema não sonicado com ultrassom e tratado termicamente a $1000^\circ C$ durante 8 horas, obtiveram-se um comportamento não monótono dos parâmetros da rede e o volume da célula unitária com a composição dos dopantes. A fase majoritária de hexaferrita foi obtida em menor concentração (54 %), além de fases secundária de hematita para as baixas concentrações e de magnetita em todas as composições, exceto na amostra de hexaferrita sem dopagem.

O tempo da síntese do sistema sonicado diminuiu quase a metade do não sonicado, obtendo-se melhores amostras para a caracterização e estudo, onde as incertezas dos parâmetros estruturais obtidos por refinamento de Rietveld foram muito menores para o sistema assistido por sonoquímica.

As propriedades magnéticas do sistema assistido por sonoquímica se obtiveram valores de magnetização de saturação entre 62,65 e 42,57 emu/g e magnetização remanente com valores entre 32,4 e 1,93 emu/g. A razão SQR mostrou em três composições dos dopantes estado de mono-domínio magnético. O campo coercivo mostrou valores por encima de 1,550 kOe em cinco composições de Co-Al, sendo este sistema um material com comportamento de magneto-duro. A constante de anisotropia magneto-cristalina efetiva e o campo de anisotropia alcançaram valores entre $11,8 \times 10^5$ e $5,3 \times 10^5$ emu/cm³ e $17,7 \times 10^4$ e $11,7 \times 10^4$ Oe, respectivamente.

No sistema no sonicado com ultrassom, a M_s e M_r estiveram no intervalo de 67,47 a 43,71 emu/g e de 30,28 a 10,01 emu/g. Na Razão SQR todas as composições estiveram abaixo de 0,5 e portanto, seu comportamento correspondeu a um estado de multi-domínio magnético. O campo coercivo em todas as amostras dopadas tiveram valores de H_c inferior a 600 Oe, sendo o sistema um magneto-macio. A constante de anisotropia e o campo de anisotropia tiveram valores próximos aos obtidos nas amostras assistida por sonoquímica.

Em relação às propriedades elétricas, analisadas pelos formalismos de impedância, módulo elétrico, permissividade e condutividade do sistema assistido por sonoquímica, observaram-se dois processos de relaxação para a hexaferrita de estrôncio sem dopagem correspondente a um processo de relaxação interfacial a baixa frequência e um processo de saltos de portadores de carga nas altas frequências a temperatura ambiente.

No caso do sistema dopado com íons de Co-Al foi observado um único pico de relaxação, o qual está associado com o processo de polarização interfacial nas baixas frequência a temperatura ambiente. As amostras dopadas não apresentaram pico de relaxação relacionado com o processo de hopping de elétrons/buracos a temperatura ambiente.

Perspectivas Futuras

Como perspectivas futuras, foram selecionados aspectos do trabalho que requerem uma análise mais aprofundada, que permaneceram incompletos ou que não receberam a devida atenção ao longo do desenvolvimento deste estudo.

- Otimizar os parâmetros de síntese para buscar um método reproduzível e eficaz nas preparação de amostras de hexaferrita assistidas por sonoquímica.
- Realizar microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão em todas as amostras para determinar o tamanho de partículas e de grãos.
- Realizar medições magnéticas e elétricas em diferentes temperaturas para diversas concentrações de dopantes, com o objetivo de comparar os resultados com aqueles obtidos a temperatura ambiente.

CRONOGRAMA

Atividades	1° Semestre 2023	2° Semestre 2023	1° Semestre 2024	2° Semestre 2024	1° Semestre 2025
1. Definição do Tema	X				
2. Cursar Disciplinas para Obtenção de Crédito	X	X			
3. Levantamento Bibliográfico	X				
4. Síntese da Hexaferrita usando o Método de Reação no Estado Sólido		X			
5. Medição das Propriedades Estruturais e Magnéticas		X			
6. Determinação das Propriedades Estruturais e Magnéticas		X			
7. Levantamento Bibliográfico	X	X	X	X	X
8. Medição das Propriedades Estruturais e Magnéticas				X	
9. Determinação das Propriedades Estruturais e Magnéticas				X	
10. Exame de Qualificação				X	
11. Síntese por Reação do Estado Sólido Assistido por Ultrassom				X	
12. Medição das Propriedades Estruturais e Magnética (Assistido por Ultrassom)				X	
13. Determinação das Propriedades Estruturais e Magnéticas (Assistido por Ultrassom)				X	X
14. Defesa de Dissertação					X

Tabela 5.1: Cronograma das Atividades

Referências Bibliográficas

- [1] Flávio Moura e Silva, Felipe Costa Cruz, Manoel Carvalho Castro, and Clenilton Costa dos Santos. Propriedades elétricas da hexaferrita do tipo m bafe12o19 investigadas por espectroscopia de impedância à baixa temperatura. *Cerâmica*, 70:eUNGD5290, 2024.
- [2] M.A. Almessiere, Y. Slimani, M. Sertkol, M. Nawaz, A. Baykal, and I. Ercan. The impact of zr substituted sr hexaferrite: Investigation on structure, optic and magnetic properties. *Results in Physics*, 13:102244, 2019.
- [3] W. Zhang, J. Li, J. Li, J. Guo, Y. Wang, P. Zu, and P. Li. Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of sr0.7la0.3zn0.3fe11.7-xalxo19 hexaferrite synthesized by the solid-state reaction method. *Journal of Solid State Chemistry*, 306:122766, 2022.
- [4] Shoyebmohamad F Shaikh, Mohd Ubaidullah, Rajaram S Mane, and Abdullah M Al-Enizi. Types, synthesis methods and applications of ferrites. In *Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices*, pages 51–82. Elsevier, 2020.
- [5] S. Chino, S. Ogasawara, T. Miura, A. Chiba, M. Takemoto, and N. Hoshi. Title of the Paper. In *2011 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, pages 2805–2811, Phoenix, AZ, USA, 2011. IEEE.
- [6] Qingqing Fang, Hui Cheng, Kai Huang, Jinzhi Wang, Rui Li, and Yongfang Jiao. Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 294(3):281–286, 2005.
- [7] H Luo, BK Rai, SR Mishra, VV Nguyen, and JP Liu. Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 324(17):2602–2608, 2012.
- [8] HZ Wang, YN Hai, B Yao, Y Xu, L Shan, L Xu, JL Tang, and QH Wang. Tailoring structure and magnetic characteristics of strontium hexaferrite via al doping engineering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 422:204–208, 2017.
- [9] Günter Wiesinger, Martin Müller, Roland Grössinger, Martin Pieper, A Morel, F Kools, P Tenaud, JM Le Breton, and J Kreisel. Substituted ferrites studied by nuclear methods. *physica status solidi (a)*, 189(2):499–508, 2002.

- [10] Ying Liu, Michael GB Drew, Yue Liu, Jingping Wang, and Milin Zhang. Preparation and magnetic properties of la–mn and la–co doped barium hexaferrites prepared via an improved co-precipitation/molten salt method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(21):3342–3345, 2010.
- [11] Hanilton Marana Nasser. Estudos das propriedades magnéticas e caracterização estrutural da hexaferrita de estrôncio com substituição de fe₂o₃ por mn₂o₃. *Ceramics International*, 2017.
- [12] IA Auwal, A Baykal, S Güner, and H Sözeri. Magneto-optical properties of srbixlaxfe_{12-2x}o₁₉ (0.0 ≤ x ≤ 0.5) hexaferrites by sol-gel auto-combustion technique. *Ceramics International*, 43(1):1298–1303, 2017.
- [13] Roberto Luis Palomino Resendiz. Nanopartículas de ferritas obtidas mediante sonoquímica asistida con tratamiento térmico y su caracterización magnética. *Ceramics International*, 2018.
- [14] Jun Li Zhang, Ze Wu, Li Min Dong, Tao Jiang, and Xian You Zhang. Structural and magnetic behavior of cobalt doped ba_{0.5}sr_{0.5}fe₁₂o₁₉ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation technique. *Applied Mechanics and Materials*, 274:406–410, 2013.
- [15] L Lechevallier, JM Le Breton, A Morel, and P Tenaud. On the solubility of rare earths in m-typesrfe₁₂o₁₉ hexaferrite compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(17):175203, 2008.
- [16] Kanghyuk Lee, Young-Min Kang, and Sang-Im Yoo. Effects of la-co co-substitution on the structural and magnetic properties of srm hexaferrites prepared by solid-state reaction. *Applied Sciences*, 14(2):848, 2024.
- [17] Salar Ahmad, Sajjad Ali, Ikram Ullah, MS Zobaer, Ashwag Albakri, and Taseer Muhammad. Synthesis and characterization of manganese ferrite from low grade manganese ore through solid state reaction route. *Scientific Reports*, 11(1):16190, 2021.
- [18] Youssef Ben Smida, Riadh Marzouki, Savaş Kaya, Sultan Erkan, Mohamed Faouzi Zid, and Ahmed Hichem Hamzaoui. Synthesis methods in solid-state chemistry. In *Synthesis Methods and Crystallization*. IntechOpen, 2020.
- [19] Hüseyin Sözeri, Abdülhadi Baykal, and Bayram Ünal. Low-temperature synthesis of single-domain sr-hexaferrite particles by solid-state reaction route. *physica status solidi (a)*, 209(10):2002–2013, 2012.

- [20] Timothy J Mason. Some neglected or rejected paths in sonochemistry—a very personal view. *Ultrasonics sonochemistry*, 25:89–93, 2015.
- [21] Yassine Slimani, Munirah Abdullah Almessiere, A Demir Korkmaz, S Guner, Hakan Güngüneş, Murat Sertkol, A Manikandan, A Yildiz, S Akhtar, Sagar E Shirsath, et al. Ni_{0.4}Cu_{0.2}Zn_{0.4}TbFe₂O₄ nanospinel ferrites: ultrasonic synthesis and physical properties. *Ultrasonics sonochemistry*, 59:104757, 2019.
- [22] Zhanfeng Li, Jun Dong, Huixin Zhang, Yongqiang Zhang, Huiqi Wang, Xuejun Cui, and Zonghua Wang. Sonochemical catalysis as a unique strategy for the fabrication of nano-/micro-structured inorganics. *Nanoscale Adv.*, 3:41–72, 2021. Review Article.
- [23] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2nd edition, 2009.
- [24] F. W. Sears, M. W. Zemansky, and H. D. Young. *University Physics with Modern Physics*. Addison-Wesley, San Francisco, CA, USA, 12th edition, 2007.
- [25] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Pearson, Upper Saddle River, NJ, USA, 4th edition, 2012.
- [26] Rubens N Faria and Luis FCP Lima. *Introdução ao magnetismo dos materiais*. Editora Livraria da Física, 2005.
- [27] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [28] André Luíz Alves, Luan Souza Coelho, and Márcio Solino Moscon, Paulo Sérgio e Pessoa. Obtenção e análise de laços de histerese magnética: uma inserção de estudantes em pesquisas de magnetismo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 45:1–10, 2023.
- [29] Leonardo José Amador Salas Maldonado et al. Caracterização de materiais magnéticos a baixo custo aplicada à obtenção dos parâmetros de um dispositivo eletromagnético. *Ceramics International*, 2015.
- [30] André Luíz Alves, Luan Souza Coelho, Paulo Sérgio Moscon, and Márcio Solino Pessoa. Obtenção e análise de laços de histerese magnética: uma inserção de estudantes em pesquisas de magnetismo. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 45:e20230126, 2023.
- [31] Gustav Mörée and Mats Leijon. Review of hysteresis models for magnetic materials. *Energies*, 16(9):3908, 2023.
- [32] D. Craik. *Magnetism: Principles and Applications*. Wiley, Chichester, 1995.

- [33] J_M D Coey. Magnetic materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 326(1-2):2–6, 2001.
- [34] Tunmise Ayode Otitoju, Patrick Ugochukwu Okoye, Guanting Chen, Yang Li, Martin Onyeka Okoye, and Sanxi Li. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85:34–65, 2020.
- [35] Luís Carlos Almeida Bastos de Pinho. Materiais magnéticos e suas aplicações. Master's thesis, Universidade do Porto (Portugal), 2009.
- [36] Shalom Ann Mathews and D. Rajan Babu. Analysis of the role of m-type hexaferrite-based materials in electromagnetic interference shielding. *Current Applied Physics*, 29:39–53, 2021.
- [37] R. Gaurav. Structural table of hexaferrites and their respective characteristics. *Journal of Advanced Magnetic Materials*.
- [38] Q.Q. Fang et al. The effect of zn–nb substitution on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pages 122–126, 2004.
- [39] Structural, dielectric and magnetic studies of modified strontium hexaferrite. *Materials Today: Proceedings*, 62:6018–6021, 2022. 3rd International Conference on Processing and Characterization of Materials 2021.
- [40] M Govindaraj Shalini and Subasa C Sahoo. Magnetic studies of cobalt doped barium hexaferrite nanoparticles prepared by modified sol-gel method. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1728. AIP Publishing, 2016.
- [41] Erlina Yustanti, Alfian Noviyanto, Annisa Nur Fauziah, Bachtiar Lubis, Adhitya Trenggono, and Ahmad Taufiq. Development of barium hexaferrite core–shell composites as highperformance microwave absorption by optimizing hydrothermal synthesis. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 126(12), 2023.
- [42] J Matutes-Aquino, S Díaz-Castañón, M Mirabal-García, and S.A Palomares-Sánchez. Synthesis by coprecipitation and study of barium hexaferrite powders. *Scripta Materialia*, 42(3):295–299, 2000.
- [43] JR Hoyos, FL Zabotto, D Garcia, and RHGA Kiminami. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método pechini. *Cerâmica*, 59:360–365, 2013.
- [44] 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.

- [45] Wenhao Zhang, Jie Li, Jiawei Li, Jing Guo, Yonglun Wang, Peng Zu, and Pengwei Li. Structural, optical, dielectric, and magnetic properties of $\text{sr}_{0.7}\text{la}_{0.3}\text{zn}_{0.3}\text{fe}_{11.7}\text{-xalx}_{0.19}$ hexaferrite synthesized by the solid-state reaction method. *Journal of Solid State Chemistry*, 306:122766, 2022.
- [46] N. Kumari, S. Kour, G. Singh, and R. K. Sharma. A brief review on synthesis, properties and applications of ferrites. In *3rd International Conference on Condensed Matter and Applied Physics (ICC-2019)*, 2020.
- [47] Sagar Kumar Dutta, Morsheda Akhter, Jamil Ahmed, Md. Khairul Amin, and Palash Kumar Dhar. Synthesis and catalytic activity of spinel ferrites: A brief review. *Journal Name*, 12(4):4399–4416, 2022.
- [48] M.A. Almessiere, Y. Slimani, H. Güngüneş, A. Demir Korkmaz, S.V. Trukhanov, S. Guner, F. Alahmari, A.V. Trukhanov, and A. Baykal. Correlation between chemical composition, electrical, magnetic and microwave properties in dy-substituted ni-cu-zn ferrites. *Materials Science and Engineering: B*, 270:115202, 2021.
- [49] Muhammad Ijaz, Hafeez Ullah, Bandar Ali Al-Asbahi, Mati Ullah Khan, Zaheer Abbas, and Sana Ullah Asif. Co-precipitation method followed by ultrafast sonochemical synthesis of aluminium doped m type $\text{baf}_{11.4}\text{-xalxco}_{0.6}\text{o}_{19}$ hexaferrites for various applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 589:171559, 2024.
- [50] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [51] Akanksha Gupta and P.K. Roy. Improved strontium hexaferrites: An overview of current progress in synthesis, properties, and applications. *Materials Science and Engineering: B*, 306:117458, 2024.
- [52] William D Callister. *Ciência e engenharia de materiais*, 2016.
- [53] Renato F. da Silva. Difração de raios x: uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. *Revista Processos Químicos*, 14(27):73–82, 2020. License: CC BY-NC 4.0.
- [54] Andrei A Bunaciu, Elena Gabriela UdrişTioiu, and Hassan Y Aboul-Enein. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical reviews in analytical chemistry*, 45(4):289–299, 2015.
- [55] E.J. Kinast. *Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o Programa Fullprof*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

- [56] Victor Hugo da Silva e Silva. *Caracterização e Modelagem das Propriedades Magnéticas da Hexaferrita $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$* . PhD thesis, Universidade Federal do Amazonas, 2023. Dissertação apresentada à Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.
- [57] LOPEZ. Magnetometer (mav) and accessories. <http://www.microsense.net/products-vsm-accessories.htm>, 2018. Acesso em: 08 jul. 2024.
- [58] Xiao-Zi Yuan, Chaojie Song, Haijiang Wang, and Jiujun Zhang. *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*, volume 13. Springer, 2010.
- [59] Salomão dos Santos Costa. Efeito da temperatura nas propriedades elétricas dos compósitos $na_2ti_3o_7/na_2ti_6o_{13}/poma$ e $poma/na_2ti_3o_7/na_2ti_6o_{13}$. *Ceramics International*, 2023.
- [60] DL Chinaglia, G Gozzi, RAM Alfaro, and R Hessel. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 30:4504–1, 2008.
- [61] Carolina Hathenher Rodrigues and José de los Santos Guerra. Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos. *Horizonte Científico*, 9(2), 2015.
- [62] Carolina Hathenher Rodrigues and José de los Santos Guerra. Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos. *Horizonte Científico*, 9(2), 2015.
- [63] Philippe da Silva Soares. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas do sistema cerâmico $ba(0,9)la(0,1)fe(12-y)al(y)o(19)$. Dissertação de mestrado, Nome da Instituição, 2021.
- [64] S. S. Satpute, S. R. Wadgane, S. R. Kadam, D. R. Mane, and R. H. Kadam. Y3+ substituted sr-hexaferrites: sol-gel synthesis, structural, magnetic and electrical characterization. *Cerâmica*, 65(374):274–281, 2019.
- [65] Essencis Tech. D8 advance - difração de raios x (xrd), 2025. Acesso em: 13 mai. 2025.
- [66] University of Utah EMSAL. Microsense ez7 vibrating sample magnetometer, 2025. Acesso em: 13 mai. 2025.
- [67] H. Zhang, D. Zeng, and Z. Liu. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(15):2375–2380, 2010.

- [68] S. S. Satpute, S. R. Wadgane, S. R. Kadam, D. R. Mane, and R. H. Kadam. Y3+ substituted sr-hexaferrites: sol-gel synthesis, structural, magnetic and electrical characterization. *Cerâmica*, 65(374):274–281, 2019.
- [69] Md Lutfor Rahman, Salina Rahman, Bristy Biswas, Md Farid Ahmed, Moksodur Rahman, and Nahid Sharmin. Investigation of structural, morphological and magnetic properties of nanostructured strontium hexaferrite through co-precipitation technique: Impacts of annealing temperature and fe/sr ratio. *Heliyon*, 9(3), 2023.
- [70] A. Ghasemi, A. Morisako, and M. Matsuura. The magnetic properties of hexaferrites are strongly influenced by the amount and type of dopant ions as well as the presence of secondary phases. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(9):1326–1330, 2008.
- [71] William D. Callister. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, New York, 6th edition, 2002.
- [72] Yujie Yang, Fanhou Wang, Juxiang Shao, Duohui Huang, Hui He, A. V. Trukhanov, and S. V. Trukhanov. Preparation of al^{3+} - co^{2+} co-substituted m-type sr-cand hexaferrites and their controlled magnetic properties. *AIP Advances*, 8(7):075212, 2018.
- [73] F. Alves, R. Lebourgeois, and T. Warckerle. Soft magnetic materials for electrical engineering: State of the art and recent advances. *European Transactions on Electrical Power*, 15:467–479, 2005.
- [74] Y. Xu, R. Skomski, and J. M. D. Coey. Theory of the single ion magnetocrystalline anisotropy of 3d ions. *physica status solidi (b)*, 157(2):685–693, 1990.
- [75] CG Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. *Physical review*, 83(1):121, 1951.
- [76] Andreas Schönhals and F Kremer. Analysis of dielectric spectra. In *Broadband dielectric spectroscopy*, pages 59–98. Springer, 2003.
- [77] P Mariño-Castellanos, F Guerrero, Y Romaguera-Barcelay, E Goveia-Alcaide, EA Cotta, Y Leyet, J Anglada-Riveira, E Padrón-Hernández, and R Peña-Garcia. Effect of la^{3+} cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite. *Ceramics International*, 47(6):8236–8247, 2021.
- [78] 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.

- [79] LC Catique, V Ch Costa-Lira, P Mariño-Castellanos, Y Romaguera-Barcelay, J Anglada-Rivera, Y Leyet, Ramón R Peña-Garcia, E Govea-Alcaide, and F Guerrero. Small polaron hopping and tunneling mechanisms in $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite ceramic at low temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 1006:175993, 2024.
- [80] L da Costa-Catique, A Delgado, PA Mariño-Castellanos, E Govea-Alcaide, J Anglada-Rivera, Y Leyet, Ramón R Peña-Garcia, and F Guerrero. Comprehensive study on Al^{3+} doped $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite: Structural, morphological, and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010:177771, 2025.
- [81] P Cardoso-das Chagas, J Pereira-Silva, A Delgado, AR Rodrigues, Y Leyet, E Govea-Alcaide, Ramon R Pena-Garcia, and F Guerrero. Exploring the structural, elastic, magnetic, and electrical properties of the $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ compound obtained by co-precipitation. *Materials Science and Engineering: B*, 317:118249, 2025.
- [82] 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 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramic hexaferrite. *Ceramics International*, 46(15):23941–23946, 2020.
- [83] PC Chagas, L Costa Catique, Victoria Ch C Lira, A Vega-Garcia, PA Marinho-Castellanos, J Anglada-Riveira, Y Leyet, R Peña-Garcia, and F Guerrero. Effect of Sn-substitution on the electrical conductivity of $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) hexaferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 661:414961, 2023.
- [84] E Govea-Alcaide, VS Paiva, CC Santos, AS de Menezes, RF Jardim, Ramón R Peña Garcia, and F Guerrero. Semiconductor-to-metal transition in $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.1$) hexaferrite at high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 137(5), 2025.
- [85] E Govea-Alcaide, J Matilla-Arias, F Guerrero, P Mariño-Castellanos, Karel 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.