



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENAÇÃO DE PESQUISA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON NO
 $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

Aluno: Yvens Pereira dos Santos

SÃO CRISTÓVÃO

Fevereiro, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENAÇÃO DE PESQUISA

YVENS PEREIRA DOS SANTOS

ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON NO
Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co₂Fe₂₄O₄₁

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física pela Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-Graduação em Física, Área Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

SÃO CRISTÓVÃO

Fevereiro, 2015

*Dedico este trabalho à minha avó Ivone (in memoriam),
à minha mãe Cleide e ao meu orientador Marcelo.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo pela confiança depositada em mim desde 2010, por sua postura inspiradora tanto profissional quanto pessoal e a amizade sincera.

A minha mãe Cleide, irmã Lyvia e padrasto Neto pelo apoio fundamental.

A amiga de todas as horas Bruna, pelo apoio fundamental para a realização deste trabalho.

Aos novos velhos amigos Ylla, Ivani, Fabinara, Thiago, Fernando, Yuri, Jorginho, Erinha, Elenilda, Jonathas e em especial a minha namorada Edielma pelos inúmeros momentos felizes ao meu lado.

Aos amigos de longa data Ariana, Monise, Iandra, Iraí, Anderson, Lilian.

Aos colegas do grupo de pesquisa que tanto contribuíram, Waldson, Ivanildo, Jorge, Anderson Mansfield, Daniel, Adolfo.

Ao Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota e Prof. Fanny Béron do Instituto de Física “Gleb Wataghin”- UNICAMP pela ajuda com as medidas magnéticas.

Ao Prof. Dr. Rogério Machado pelo auxílio com o refinamento Rietveld e a disponibilidade incansável de ajudar.

Ao Prof. João Maria da UFRN pelo auxílio com o EDXRF.

Aos amigos do Instituto Makoto de Aikido, personificado nas pessoas dos senseis Josemar Dias e Josnei Dias.

A todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

BRAVADO

*If we burn our wings
Flying too close to the sun
If the moment of glory
Is over before it's begun
If the dream is won -
Though everything is lost
We will pay the price,
But we will not count the cost*

*When the dust has cleared
And victory denied
A summit too lofty
River a little too wide
If we keep our pride -
Though paradise is lost
We will pay the price,
But we will not count the cost*

*And if the music stops
There's only the sound of the rain
All the hope and glory
All the sacrifice in vain
If love remains
Though everything is lost
We will pay the price,
But we will not count the cost*

Roll the Bones, 1991. Letra por Neil Peart

RESUMO

Apresentamos um estudo sobre as propriedades magnéticas e estruturais de compostos multiferróicos $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $x = 0.4-1.6$, obtidos a partir do processo sol-gel proteico. A estrutura cristalina das amostras foi analisada através de difratometria de raios X (DRX) e as medidas de magnetização foram obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Todas as amostras apresentaram orientação preferencial devido ao processo de sinterização. A amostra $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ foi sistematicamente estudada através de espectroscopia Raman, monitorando o comportamento de seu espectro no intervalo de ~ 300 a ~ 700 K. Alguns modos vibracionais apresentaram comportamento anômalo e estes foram associados a um acoplamento spin-fônon que permitiu a identificação de 2 mudanças na anisotropia magnética da amostra e sua temperatura de Curie (T_c). O estudo via fluorescência de raios X indicou a presença dos elementos Ba, Sr, Fe e Co na proporção esperada com a presença em quantidade reduzida de elementos espúrios. As medidas de magnetização do $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ evidenciaram o caráter ferrimagnético da amostra e anisotropia cristalina característica tornando um bom candidato para aplicação em sensores de direção do campo magnético. A alta resistividade elétrica, encontrada do $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ favorece seu uso em dispositivos eletrônicos e facilita as aplicações do efeito magnetelétrico em dispositivos eletrônicos. O refinamento Rietveld demonstrou a presença de fase majoritária de hexaferrita tipo Z embora tenha sido detectado traços das fases Y e W que coexistem com a fase Z na faixa de temperatura utilizada para a produção das amostras.

ABSTRACT

We present a study of the magnetic and structural properties of the multiferroic $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $x = 0.4-1.6$ produced by proteic sol-gel process. The crystalline structure of the samples was analyzed by X-ray diffractometry (XRD) and magnetization measurements were made using a vibrating sample magnetometer (VSM). All samples presented preferential orientation due to the sintering process. The $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ sample was systematically studied by Raman spectroscopy, monitoring the behavior of its spectrum in the range of ~ 300 to ~ 700 K and showed anomalous behavior of some vibrational modes that were associated with a spin-phonon coupling that allowed the identification of two of the sample changes in magnetic anisotropy and its Curie temperature (T_c). X-ray fluorescence study indicated the presence of Ba, Sr, Fe and Co in the expected proportion and a small quantity, of spurious elements. Magnetization measurements of the $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ evidenced the ferrimagnetic character of the sample and characteristic crystalline anisotropy making it a good candidate for application as sensors of magnetic field direction. The high electrical resistivity, found in $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ favors its use in electronic devices and facilitates applications of the magnetoelectric effect in electronic devices. The Rietveld refinement showed the presence of the majority Z-type hexaferrite phase, although traces of Y and W phases were detected that coexist with the Z phase in the temperature range used for the production of the samples.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	CONCEITOS BÁSICOS	3
2.2	FERROMAGNETISMO	5
2.3	HISTERESE FERROMAGNÉTICA	7
2.4	FERRIMAGNETISMO	10
2.5	MULTIFERRÓICOS E EFEITO MAGNETELÉTRICO	11
2.5.1	MATERIAIS MULTIFERROICOS.....	11
2.5.2	EFEITO MAGNETELÉTRICO	12
2.6	ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON	15
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1	INTRODUÇÃO	18
3.2	PROPRIEDADES FÍSICAS DAS HEXAFERRITAS.....	19
3.2.1	TIPOS DE HEXAFERRITAS.....	19
3.2.2	ESTRUTURA CRISTALINA.....	20
3.2.3	ESTRUTURA DA HEXAFERRITA DO TIPO Z.....	22
3.2.4	MAGNETISMO DAS HEXAFERRITAS	23
3.2.5	MAGNETISMO NA HEXAFERRITA Co_2Z	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	29
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	29
4.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	30
4.3	PROCESSO SOL-GEL PROTEICO	32
4.4	MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	32
4.5	MAGNETÔMETRO SQUID	34
4.6	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	35
4.7	IMPEDANCÍMETRO	36

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS.....	37
5.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	39
5.3	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	47
5.4	RESISTIVIDADE ELÉTRICA	49
5.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
5.6	MAGNETOMETRIA	55
6	CONCLUSÕES.....	63
7	APÊNDICE A	64
7.1	CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS.....	64
8	APÊNDICE B: PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESTE TRABALHO	65
8.1	MAGNETOCRYSTALLINE PROPERTIES OF $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	66
8.2	SPIN-PHONON COUPLING IN MULTIFERROIC $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	71
9	REFERÊNCIAS	74

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1 PROCESSO DE MAGNETIZAÇÃO DE UM FERROMAGNETO(CULLITY; GRAHAM, 2009).....	6
FIGURA 2-2 ESTRUTURA DE UMA PAREDE DE DOMÍNIO DE 180° (CULLITY; GRAHAM, 2009).....	7
FIGURA 2-3 MUDANÇA NA ESTRUTURA DOS DOMÍNIOS MAGNÉTICOS DURANTE A MAGNETIZAÇÃO DE UM MATERIAL FERROMAGNÉTICO (SPALDIN, 2011).	8
FIGURA 2-4 CURVA DE HISTERESE DE UM MATERIAL FERROMAGNÉTICO (COEY, 2009)..	9
FIGURA 2-5 ORDENAMENTO FERRIMAGNÉTICO EM T = 0 K (NOLTING; RAMAKANTH, 2009).....	10
FIGURA 2-6 RELAÇÃO ENTRE MATERIAIS MULTIFERRÓICOS E MAGNETELÉTRICOS (EERENSTEIN, ET AL. 2006).....	11
FIGURA 2-7 DESLOCAMENTO NO NÚMERO DE ONDA NOS MODOS VIBRACIONAIS 315 CM ⁻¹ E 550 CM ⁻¹ (HAUMONT ET AL., 2006).....	16
FIGURA 2-8 DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DO FÔNON PARA O MODO VIBRACIONAL A _{1g} NA CONFIGURAÇÃO Z(xx)Z (CHEN ET AL., 2013).	17
FIGURA 3-1: ESQUEMA DA ESTRUTURA DAS HEXAFERRITAS, DE ESTRUTURA HEXAGONAL COMPACTA (A) E CÚBICA COMPACTA (B). ADAPTADO DE (SMIT; WIJN, 1959).	21
FIGURA 3-2 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO BLOCOS S, R E T. ADPTADO DE (SMIT; WIJN, 1959).	22
FIGURA 3-3 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA HEXAFERRITA TIPO Z. (SMIT; WIJN, 1959)	23
FIGURA 3-4 INTERAÇÃO DE SUPERTROCA (SUPEREXCHANGE) NOS BLOCOS R E T. (SMIT; WIJN, 1959)	25
FIGURA 3-5 CURVA DE HISTERESE DE Sr ₃ Co ₂ Z SINTERIZADA A 1250 °C.(PULLAR, 2012).	26
FIGURA 3-6 MAGNETIZAÇÃO (A) E POLARIZAÇÃO ELÉTRICA (B) EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO EM 100, 200 E 300 K NO Sr ₃ Co ₂ Z. INSET EM A REPRESENTA UM AUMENTO DA MAGNETIZAÇÃO EM 300 K COMPARANDO COM Ba ₃ Co ₂ Z. INSET EM B MOSTRA OS DETALHES EXPERIMENTAIS. (C) ESTRUTURA CRISTALINA ESQUEMÁTICA (ESQUERDA) E ESTRUTURA MAGNÉTICA PROPOSTA PARA Sr ₃ Co ₂ Z EM CAMPOS MAGNÉTICOS BAIXOS (CENTRO) E ALTOS (DIREITA) (KIMURA, 2012)	28

FIGURA 4-1 DIFRATÔMETRO DE RAIOS X FABRICADO PELA RIGAKU.....	30
FIGURA 4-2 ESPECTRÔMETRO DISPERSIVO RAMAN, MODELO SENTERRA FABRICADO PELA BRUKER.....	31
FIGURA 4-3 FORNO PORTA-AMOSTRAS FTIR600 UTILIZADO PARA O CONTROLE DA TEMPERATURA.	32
FIGURA 4-4 ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM VSM. (CULLITY; GRAHAM, 2009)	33
FIGURA 4-5 PRODUÇÃO DE RAIOS X CARACTERÍSTICO (BRUKER).....	35
FIGURA 5-1 FLUXOGRAMA DA PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE $BA_xSR_{(3-x)}CO_2FE_{24}O_{41}$	38
FIGURA 5-2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS PASTILHAS DE $BA_xSR_{(3-x)}CO_2FE_{24}O_{41}$ SINTERIZADAS EM 1200 °C POR 2H.	39
FIGURA 5-3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS PASTILHAS DE $BA_{0,4}SR_{2,6}CO_2Z$ PRODUZIDAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.....	40
FIGURA 5-4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS PASTILHAS DE $BA_{0,8}SR_{2,2}CO_2Z$ PRODUZIDAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.....	41
FIGURA 5-5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS PASTILHAS DE $BA_{1,2}SR_{1,8}CO_2Z$ PRODUZIDAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.....	42
FIGURA 5-6 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DAS PASTILHAS DE $BA_{1,6}SR_{1,4}CO_2Z$ PRODUZIDAS EM CONDIÇÕES DE SINTERIZAÇÃO.	43
FIGURA 5-7 PADRÃO DE DIFRAÇÃO DO $SR_{1,4}BA_{1,6}CO_2FE_{24}O_{41}$ SINTERIZADO EM 1200 °C POR 2 H, (A) PASTILHA, (B) PÓ, (C) PADRÃO CO_2Z PDF 01-072-8048 (SANTOS ET AL., 2014).....	44
FIGURA 5-8 REPRESENTAÇÃO DOS PLANOS CRISTALINOS FAVORECIDOS PELO PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
FIGURA 5-9 ANÁLISE RIETVELD DO PADRÃO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA AMOSTRA $SR_{1,4}BA_{1,6}CO_2FE_{24}O_{41}$ (SANTOS ET AL., 2014).	46
FIGURA 5-10 ANÁLISE FRX DO MULTIFERRÓICO $BA_{1,6}SR_{1,4}CO_2Z$ POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	48
FIGURA 5-11 ESPECTRO RAMAN OBTIDO DAS PASTILHAS DE $BA_xSR_{(3-x)}CO_2FE_{24}O_{41}$ SINTERIZADOS A 1200 °C POR 2H.....	50
FIGURA 5-12 ESPECTRO RAMAN DO $BA_{1,6}SR_{1,4}CO_2Z$. EM 293 K, * INDICA A POSIÇÃO DOS MODOS VIBRACIONAIS (SANTOS ET AL., 2014).	51

FIGURA 5-13 ESPECTRO RAMAN DA PASTILHA DE $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ NO INTERVALO DE TEMPERATURA ENTRE 483-703K. A INSERÇÃO NA FIGURA ILUSTRA O PROCESSO DE DECONVOLUÇÃO UTILIZADO (SANTOS <i>ET AL.</i> , 2014).....	52
FIGURA 5-14 INTENSIDADE E DESLOCAMENTO ($\Delta\Omega$) DO MODO VIBRACIONAL EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$. AS LINHAS CONECTANDO OS PONTOS SÃO GUIAS PARA OS OLHOS (SANTOS <i>ET AL.</i> , 2014).	53
FIGURA 5-15 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO APLICADO EM TEMPERATURA AMBIENTE DO $\text{Sr}_{2.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_2\text{Z}$ EM PASTILHA E PÓ. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA UMA AMPLIAÇÃO NA REGIÃO PRÓXIMA DE ZERO.....	55
FIGURA 5-16 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO APLICADO EM TEMPERATURA AMBIENTE DO $\text{Sr}_{2.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_2\text{Z}$ EM PASTILHA E PÓ. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA UMA AMPLIAÇÃO NA REGIÃO PRÓXIMA DE ZERO.....	56
FIGURA 5-17 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO APLICADO EM TEMPERATURA AMBIENTE DO $\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Co}_2\text{Z}$ EM PASTILHA E PÓ. A INSERÇÃO NA FIGURA MOSTRA UMA AMPLIAÇÃO NA REGIÃO PRÓXIMA DE ZERO.....	59
FIGURA 5-18 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DO CAMPO APLICADO EM TEMPERATURA AMBIENTE DO $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ EM PASTILHA E PÓ. O INSET NA FIGURA MOSTRA UMA AMPLIAÇÃO NA REGIÃO PRÓXIMA DE ZERO (SANTOS; <i>ET AL.</i> 2014). 60	60
FIGURA 5-19 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA ZFC/FC DO $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ EM PÓ, CAMPO APLICADO DE 50 OE.....	61
FIGURA 5-20 CURVA DE MAGNETIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA MxT DO $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ EM PÓ, CAMPO APLICADO DE 50 OE.....	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 3-1 COMPOSIÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA E ESTRUTURAL DAS HEXAFERRITAS, ADAPTADO DE (PULLAR, 2012).....	19
TABELA 5-1 PORCENTAGEM DE ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NA AMOSTRA $BA_{1,6}SR_{1,4}CO_2Z$	47
TABELA 5-2 COMPARAÇÃO DE VALORES DE RESISTIVIDADE COM A LITERATURA.	49
TABELA 5-3 PARÂMETROS MAGNÉTICOS EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA $SR_{2,6}BA_{0,4}CO_2Z$ SINTERIZADO EM $1200^{\circ}C/2H$	56
TABELA 5-4 PARÂMETROS MAGNÉTICOS EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA $SR_{2,2}BA_{0,8}CO_2Z$ SINTERIZADO EM $1200^{\circ}C/2H$	57
TABELA 5-5 PARÂMETROS MAGNÉTICOS EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA $SR_{1,8}BA_{1,2}CO_2Z$ SINTERIZADO EM $1200^{\circ}C/2H$	58
TABELA 5-6 PARÂMETROS MAGNÉTICOS EM TEMPERATURA AMBIENTE PARA $SR_{1,4}BA_{1,6}CO_2Z$ SINTERIZADO EM $1200^{\circ}C/2H$	60

1 INTRODUÇÃO

Os materiais multiferróicos são definidos como uma classe específica de materiais que apresentam pelo menos duas das seguintes características tomadas em conjunto: magnetização espontânea, capaz de ser reorientada através da aplicação de um campo magnético externo; polarização espontânea, que também pode ser reorientada através da aplicação de um campo elétrico externo; e deformação espontânea, reorientada através da aplicação de uma tensão mecânica externa (CÓTICA *et al.*, 2006). Materiais que apresentam este comportamento têm despertado altíssimo interesse tanto de caráter acadêmico quanto tecnológico, principalmente quando há coexistência dos estados ferroelétrico e ferromagnético, e aliado a isso em alguns casos, o acoplamento magnetelétrico intrínseco. Os materiais multiferróicos apresentam potenciais aplicações nas áreas onde os ferroelétricos, ferroelásticos e os materiais magneticamente ordenados são utilizados, abrindo um novo e amplo campo para aplicações tecnológicas, tais como sensores de campo magnético, transdutores eletromecânicos, memória magnética de leitura e escrita, etc. O acoplamento de parâmetros de ordem como polarização, magnetização e deformação espontânea, possibilita a integração desses sistemas em um só, fazendo com que novos graus de liberdade sejam adicionados a futuros nanodispositivos eletro-eletrônicos.

As ferritas do tipo Z são uma das famílias das ferritas hexagonais e têm composição química $M^*_3M_2Fe_{24}O_{41}$, onde M^* é um metal alcalino-terroso (Ba ou Sr) e M é um metal de transição bivalente, o $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ (ferrita tipo Z - Ba_3Co_2Z) tem anisotropia magnética planar a temperatura ambiente e uma permeabilidade muito maior do que as ferritas tipo espinélio na região de alta frequência (acima de 1 GHz). Por isso, sabe-se que a utilização da ferrita Ba_3Co_2Z permite produzir dispositivos de micro-ondas, tais como indutores, isoladores e absorvedores na região do GHz (SMIT; WIJN, 1959). A total substituição dos íons Ba por Sr levou a formação da ferrita tipo Z $Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$, o qual apresenta efeito magnetelétrico à temperatura ambiente (KITAGAWA *et al.*, 2010).

As ferritas do tipo Z pertencem ao grupo espacial $P6_3/mmc$, e podem ser encaradas com a soma das ferritas M e Y uma vez que sua molécula é estruturada em blocos S, R e T empilhados ao longo do eixo c seguindo a ordem STSR $S^*T^*S^*R^*$, onde * indica uma rotação de 180° em relação ao eixo c. As hexaferritas onde M é o Co possuem uma

característica marcante, a direção de fácil magnetização fica no plano perpendicular ao eixo *c* enquanto as demais possuem anisotropia uniaxial. A molécula de hexaferrita do tipo *Z* possui mudanças importantes no ordenamento magnético: cônico→planar, planar→uniaxial, ferromagnético→paramagnético desde a temperatura ambiente até ~700K (PULLAR, 2012). O ordenamento guarda forte correlação com as propriedades magnetocristalinas, de tal forma que as vibrações da rede podem revelar propriedades magnéticas intrínsecas.

A existência de acoplamentos spin-fônon tem sido intensamente estudada em diversos compostos por pesquisadores com o intuito de determinar a relação entre as propriedades magnéticas e estruturais em compostos como CuGeO_3 (BRADEN *et al.*, 1998) e BiFeO_3 (SINGH *et al.*, 2009). Este tipo de acoplamento, com algumas exceções, é esperado em todos os materiais multiferróicos (HAUMONT *et al.*, 2006). A espectroscopia Raman oferece uma boa oportunidade de estudar a dinâmica dos spins e o efeito do ordenamento magnético e suas propriedades, desempenhando papel importante no estudo de acoplamentos spin-fônon no BiFeO_3 (SINGH *et al.*, 2009), (I, Gd, Tb) MnO_3 (ISSING *et al.*, 2010) e hexaferritas do tipo M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (CHEN *et al.*, 2013).

Nesse trabalho, apresentamos um estudo sobre as propriedades magnéticas e estruturais do composto multiferróico $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $x = 0.4-1.6$, obtidos a partir do processo sol-gel proteico, com ênfase no $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$ devido ao forte acoplamento spin-fônon observado, o qual foi analisado via espectroscopia Raman, fluorescência de raios X e refinamento Rietveld para confirmar os resultados estruturais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONCEITOS BÁSICOS

As propriedades magnéticas dos materiais estão intrinsicamente ligadas à origem de seus dipolos magnéticos e à natureza da interação entre eles. O momento magnético atômico é o vetor soma de todos os momentos eletrônicos, de tal maneira que quando existe um momento líquido diferente de zero, tal átomo é classificado como átomo magnético, e as substâncias compostas por átomos desse tipo são magneticamente polarizáveis (CULLITY; GRAHAM, 2009).

A quantidade de momentos magnéticos por unidade de volume é definida como magnetização \vec{M} e é dada numericamente por:

$$\vec{M} = n\vec{\mu} \quad (1)$$

Sendo $\vec{\mu}$ o momento magnético e n a densidade de partículas por unidade de volume.

Um campo magnético externo também é capaz de induzir em um meio material um campo magnético interno, denominado indução magnética, \vec{B} , que é dado por:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \text{ (cgs) ou } \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \text{ (SI)} \quad (2)$$

A medida da resposta magnética de um meio que se encontra sob a influência de um campo magnético externo \vec{H} é expresso pelo valor de sua susceptibilidade magnética (χ), trata-se de uma grandeza adimensional dada, em sua forma diferencial, por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (3)$$

Essa resposta também pode ser obtida, em um meio linear, a partir da permeabilidade magnética μ , dada pela seguinte expressão:

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (4)$$

Um material capaz de concentrar uma grande quantidade de densidade de fluxo magnético em seu interior possui uma alta permeabilidade magnética. Usando a relação $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$ (cgs) ou $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ (SI) (2), podemos encontrar uma relação entre a permeabilidade e a susceptibilidade (SPALDIN, 2011):

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{cgs}) \quad (5)$$

De acordo com a resposta magnética de um campo externo aplicado os materiais podem ser classificados, de maneira geral em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos, antiferromagnéticos e superparamagnéticos.

2.2 FERROMAGNETISMO

Caracterizado por possuir um ordenamento magnético espontâneo abaixo de uma temperatura crítica e de uma dependência linear de χ com T^{-1} acima dessa temperatura. Os materiais classificados como ferromagnéticos, na ausência de um campo magnético externo, são divididos internamente em pequenas regiões denominadas domínios magnéticos. Cada domínio magnético possui todos os seus momentos magnéticos orientados paralelamente uns aos outros, entretanto do ponto de vista macroscópico existem várias direções de magnetização, resultando em uma magnetização líquida nula.

Microscopicamente, a magnetização \vec{M} é originária da ordenação dos momentos magnéticos, sendo definida como a quantidade de momentos magnéticos por unidade de volume do material, a equação abaixo representa esta definição onde μ_i representa o vetor momento magnético.

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (6)$$

Para que exista uma magnetização líquida não-nula é necessário que os momentos magnéticos apontem, na média, para uma mesma direção. Essa condição é atendida quando a temperatura é suficientemente baixa e/ou quando a amostra se encontra sob efeito de um campo magnético externo ou interno, produzido através da interação dos próprios momentos magnéticos, ordenamento magnético espontâneo, descrito pelo modelo de Weiss para o ferromagnetismo, ou modelo de campo molecular (OLIVEIRA; DE JESUS, 2011).

No instante em que o material ferromagnético está sob a ação de um campo magnético externo, todos os momentos magnéticos dos domínios se orientam paralelamente à direção do campo magnético externo e a amostra adquire uma magnetização líquida (magnetização de saturação da amostra). Esse processo está esquematizado na Figura 2-1.

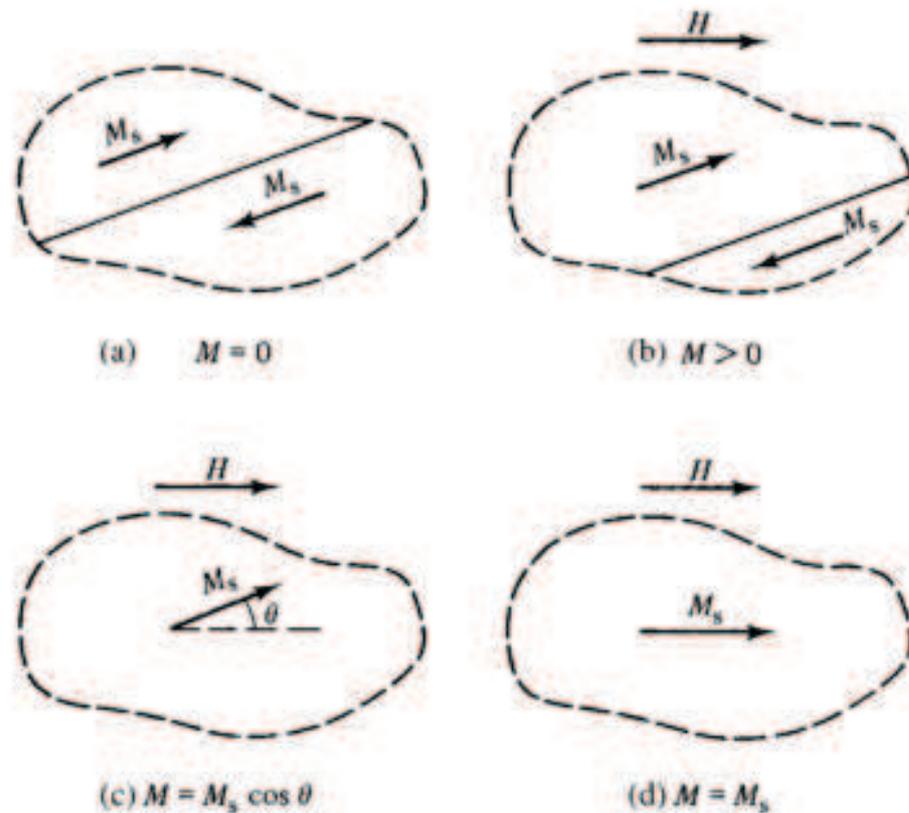


Figura 2-1 Processo de magnetização de um ferromagneto(CULLITY; GRAHAM, 2009).

A linha tracejada na Figura 2-1 (a) delimita uma pequena região de um cristal, no qual existem dois domínios magnéticos separados pela linha contínua chamada parede de domínio. Os domínios estão magnetizados espontaneamente em direções opostas, resultando em uma magnetização líquida nula nesta região do cristal. Na Figura 2-1 (b), a região se encontra sob a ação de um campo magnético externo \vec{H} que causa um crescimento do domínio alinhado paralelamente à \vec{H} sobre o domínio alinhado antiparalelamente à \vec{H} e, por consequência, uma movimentação da parede de domínio na direção desta expansão, nesse processo essa região possui uma magnetização líquida diferente de zero. A expansão continua até que todos os momentos magnéticos rotacionem e se alinhem paralelamente ao campo externo \vec{H} , Figura 2-1 (c), neste momento inexistente uma parede de domínio e aquela região do cristal compreende um único domínio magnético (monodomínio) que encontra-se magneticamente saturado Figura 2-1 (d) (CULLITY; GRAHAM, 2009).

2.3 HISTERESE FERROMAGNÉTICA

Uma das características marcantes de um material ferromagnético é a sua curva que representa sua magnetização em função do campo magnético aplicado. Denominada curva de histerese, é caracterizada pelas propriedades de saturação, remanência e coercividade sendo uma curva não-linear e não-reversível (COEY, 2009).

Para entender a forma de uma curva de histerese é importante estudar as paredes de domínio, sua formação e influência sobre as curvas de magnetização. As paredes de domínios, ou paredes de Bloch, são as regiões de interface entre os domínios magnéticos onde ocorre uma transição gradual da orientação dos momentos magnéticos. A Figura 2-2 mostra uma ilustração esquemática de uma parede de domínio de 180°, separando dois domínios que possuem magnetizações em sentidos opostos.

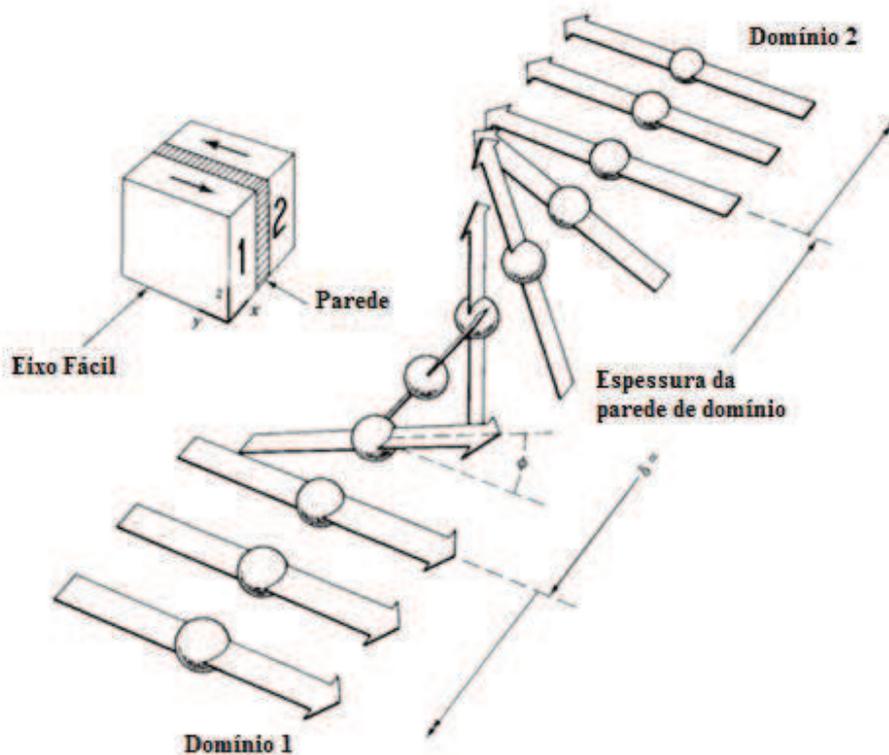


Figura 2-2 Estrutura de uma parede de domínio de 180° (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Como a orientação dos momentos pode variar facilmente, as paredes de domínio são dotadas de grande mobilidade. Em geral essas paredes possuem espessura típica da ordem de 1.000 a 10.000 Å. Os domínios, na ausência de um campo magnético externo, são formados por pequenas regiões cuja a orientação dos momentos magnéticos é

paralela, assim como na Figura 2-1 (a), onde cada domínio é magneticamente saturado. Quando um campo magnético é aplicado sobre a amostra ocorre um deslocamento das paredes de domínio, aumentando o tamanho dos domínios magnéticos alinhados no sentido do campo. Para um campo suficientemente intenso ocorre a rotação dos domínios perpendiculares ao campo, o processo continua até que finalmente, sob a ação de um campo magnético intenso, todas as paredes de domínio desaparecem e a amostra está magneticamente saturada, Figura 2-2 (REZENDE, 2004).

A curva de histerese pode ser obtida, durante o processo de magnetização de um material medindo a magnetização em função do campo magnético aplicado. A forma dessa curva tem forte dependência do comportamento dos domínios. A Figura 2-3 representa um material, inicialmente desmagnetizado, a uma determinada temperatura $T < T_c$.

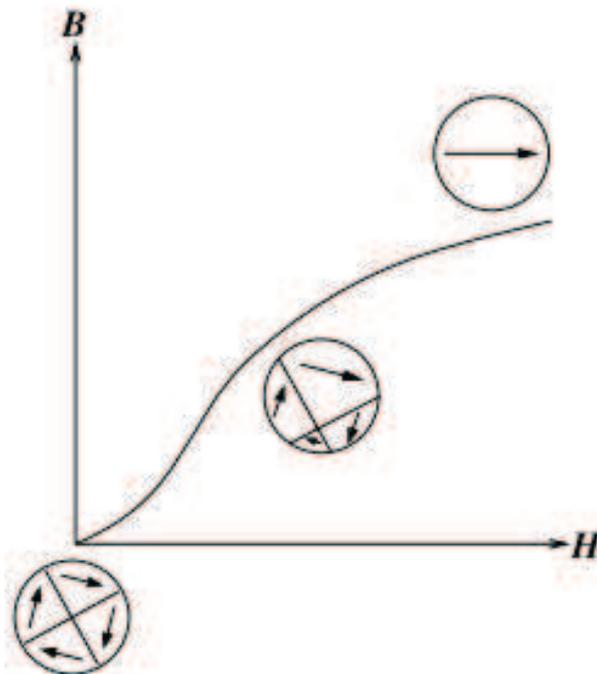


Figura 2-3 Mudança na estrutura dos domínios magnéticos durante a magnetização de um material ferromagnético (SPALDIN, 2011).

Para pequenos valores de campo aplicado, ocorre um aumento na magnetização devido ao deslocamento reversível das paredes de domínio. Caso o campo seja retirado, os domínios retornam a sua configuração original. Aplicando-se um campo magnético maior a magnetização cresce, as paredes de domínio são deslocadas, porém de maneira

irreversível devido às imperfeições do material, sendo favorecidos os domínios alinhados ao campo externo. Aplicando-se um campo magnético suficientemente intenso, ocorre a rotação dos domínios, saturando completamente a magnetização do material e não mais existindo paredes de domínio, somente um domínio magnético único alinhado ao campo externo.

A Figura 2-4 ilustra o comportamento da magnetização M em função de H após atingida a saturação do material, a curva interior representa a magnetização do material inicialmente desmagnetizado, ou virgem. Atingida a saturação mesmo com a diminuição do campo aplicado a magnetização não volta pela curva do material virgem, devido as rotações e deslocamento irreversíveis dos domínios. Mesmo em $H = 0$, ainda existe um valor de magnetização M , denominado magnetização remanente, M_r , resultante do aprisionamento de algumas paredes que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis.

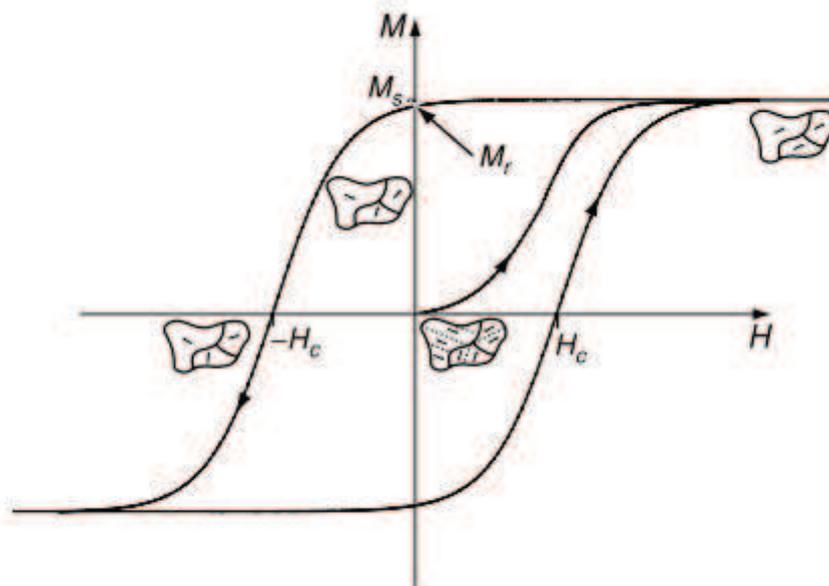


Figura 2-4 Curva de histerese de um material ferromagnético (COEY, 2009).

Se H aumenta no sentido oposto, M diminui aos poucos e apenas para $H = -H_c$, denominado campo coercivo, ou coercitivo, a magnetização é anulada. Esse tipo de curva, chamada curva de histerese, é determinante na aplicação do material magnético, caso a

curva seja larga, com um H_c grande o material é chamado de duro e pode-se ser empregado para a fabricação de ímãs permanentes, aqueles com uma largura intermediária são indicados para gravação magnética, e materiais com curvas de histerese estreitas, o que significa um H_c pequeno, são chamados de moles, são especialmente interessantes para aplicações em dispositivos usados em telecomunicações, radares, transformadores, cabeçotes de gravação magnética entre outros. As ferritas fazem parte desse grupo, possuindo alta permeabilidade magnética, baixa dissipação de energia e alta resistividade (REZENDE, 2004).

2.4 FERRIMAGNETISMO

Caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos adjacentes, o comportamento da magnetização dos materiais ferrimagnéticos pode ser interpretado como duas sub-redes de magnetização com orientação oposta, uma em relação a outra, entretanto com uma direção de magnetização privilegiada. Resultando em uma magnetização líquida não-nula. A Figura 2-5 ilustra o comportamento de um ferrimagneto ideal em 0 K. Os materiais ferrimagnéticos macroscopicamente se assemelham aos ferromagnéticos, apresentando as propriedades de saturação, remanência e coercividade em sua curva de magnetização (NOLTING; RAMAKANTH, 2009).

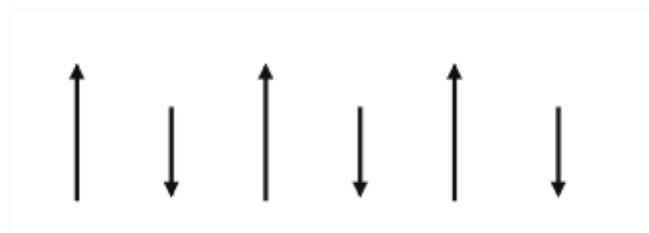


Figura 2-5 Ordenamento ferrimagnético em $T = 0$ K (NOLTING; RAMAKANTH, 2009).

As ferritas são uma importante classe de materiais ferrimagnéticos, inclusive o nome desse ordenamento magnético deve-se ao estudo de L. Néel em 1948 desses materiais, além disso possuem grande importância para a eletrônica. Essencialmente, essa importância deve-se a duas propriedades presentes em algumas ferritas, a rapidez da resposta de magnetização e a alta resistividade elétrica que permite aplicações em altas frequências, na faixa de micro-ondas, impedindo o surgimento de correntes de Foucault

que são responsáveis pela dissipação de energia na forma de calor nos materiais ferromagnéticos (CULLITY; GRAHAM, 2009; REZENDE, 2004) .

2.5 MULTIFERRÓICOS E EFEITO MAGNETELÉTRICO

2.5.1 MATERIAIS MULTIFERRÓICOS

Introduzida por Hans (SCHMID, 1994) com o objetivo de especificar uma classe de materiais que possuíam duas ou mais propriedades ferróicas correlacionas, a nomenclatura nessa área de estudos é por vezes incompleta e confusa. Os materiais multiferróicos compreendem uma classe de materiais dotados de mais de um ordenamento ferróico: ferroeletricidade, ferromagnetismo e ferroelasticidade. Entretanto, na prática a tendência atual é excluir o ordenamento ferroelástico e substituí-lo pelo ferrotoróidico, além de ampliar a definição de multiferróico para incluir o ordenamento antiferróico (EERENSTEIN; *et al.* 2006; SILVA SANTANA, 2011).

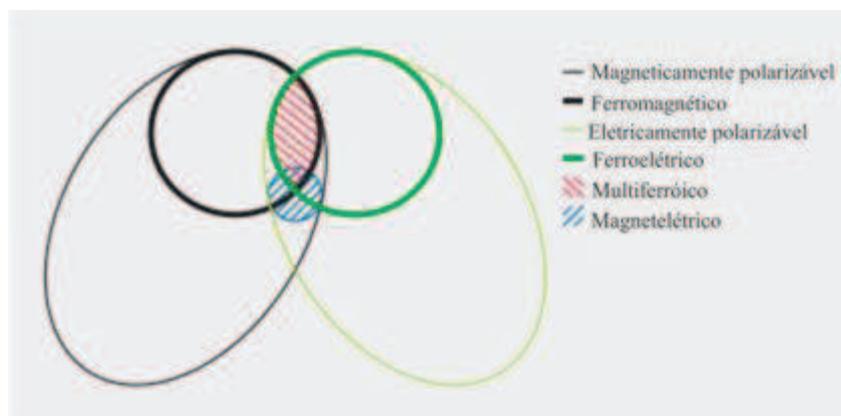


Figura 2-6 Relação entre materiais multiferróicos e magnetelétricos (EERENSTEIN, *et al.* 2006).

A Figura 2-6, exemplifica a relação entre materiais multiferróicos e magnetelétricos. Os materiais ferromagnéticos constituem um conjunto interior aos materiais que são polarizáveis magneticamente, de maneira análoga ao que acontece aos materiais ferroelétricos. A interseção em vermelho representa os materiais multiferróicos e a porção hachurada em azul representa o acoplamento magnetelétrico, que se trata de um fenômeno independente e não necessariamente ocorre em materiais multiferróicos.

Os materiais multiferróicos são particularmente atraentes devido as possibilidades de sua utilização no desenvolvimento tecnológico, surgimento de novos componentes eletrônicos, sensores magnéticos, transdutores, dispositivos de micro-ondas, dispositivos de alta frequência, spintrônica estão entre as possíveis aplicações (NAN *et al.*, 2008).

Os compostos multiferróicos em que coexistem o efeito magnetelétrico são ainda mais cobiçados, uma vez que é possível o controle das propriedades magnéticas através de estímulos elétricos e inverso também, abrindo desta forma a oportunidade para aplicações mais nobres na indústria de tecnologia, armazenamento de dados, computadores de boot único, válvulas de spin, memórias não-voláteis, entre outros (EERENSTEIN, *et al.*, 2006).

2.5.2 EFEITO MAGNETELÉTRICO

O efeito magnetelétrico descreve o acoplamento entre o ordenamento elétrico e magnético na matéria. Desta forma um material em que o efeito magnetelétrico está entre suas características pode ter um momento magnético induzido por campos elétricos, e de maneira análoga ser polarizado pela influência de campos magnéticos. É tradicionalmente descrito pela teoria de Landau, para um cristal de fase única, escrevendo a energia livre do sistema F em termos do campo magnético aplicado H (H_i representa o i -ésimo componente do campo magnético H) e o campo elétrico E (E_i representa o i -ésimo componente do campo elétrico E) aplicado. Considerando um material em que sua polarização elétrica e magnetização são nulas na ausência de campos e não há histerese, pode ser representado segundo a convenção da soma de Einstein segundo a equação (7) (EERENSTEIN, *et al.*, 2006).

$$-F(E, H) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j + \frac{\beta_{ijk}}{2} E_i H_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} H_i E_j E_k + \dots \quad (7)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade representa a contribuição resultante da resposta elétrica a interação com um campo elétrico, onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\varepsilon_{ij}(T)$ é um tensor de segunda ordem que representa a permissividade relativa, que é independente de E_i em materiais não-ferróicos. O segundo termo é análogo ao

primeiro para o da interação magnética, onde μ_0 e $\mu_{ij}(T)$ representam a permissividade magnética no vácuo e relativa, respectivamente. O terceiro termo representa o acoplamento elétrico linear através do tensor $\alpha_{ij}(T)$. Os tensores de terceira ordem $\beta_{ijk}(T)$ e $\gamma_{ijk}(T)$ equivalem a coeficientes magnetelétricos de ordens superiores (quadráticas) (EERENSTEIN, *et al.*, 2006)

A principal contribuição para a energia livre vem do termo linear $\alpha_{ij}(T)$ que está ligado a indução de ordenamento magnético devido a campos elétricos e ao surgimento da polarização elétrica devido a campos magnéticos em um material, e função dessa dominância sobre os outros coeficientes de ordem mais alta, de forma que o termo “Efeito Magnetelétrico” subentende-se como efeito magnetelétrico linear (FIEBIG, 2005).

Pode-se obter a dependência entre a polarização e o campo magnético a partir da derivação da energia livre F em relação ao campo elétrico E_i , e depois fazendo $E_i = 0$, obtendo a equação:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j + \frac{\beta_{ij}}{2} H_j H_k + \dots \quad (7)$$

Similarmente fazemos a diferenciação de F em relação ao campo magnético H_i e fazendo posteriormente $H_i = 0$, chegamos a equação:

$$\mu_0 M_i = \alpha_{ij} E_j + \frac{\gamma_{ij}}{2} E_j E_k + \dots \quad (8)$$

Essa descrição não é particularmente ideal para materiais ferróicos devido ao fato que eles são melhor descritos em termos dos campos elétricos e magnéticos resultantes ao invés dos aplicados e também devido ao fato que $\varepsilon_{ij}(T)$ e $\mu_{ij}(T)$ apresentam histerese.

Geralmente materiais ferromagnéticos e ferroelétricos possuem uma alta permeabilidade e permissividade, respectivamente. Por essa razão, um material multiferróico dotado de ordenamento ferromagnético e ferroelétrico é um forte candidato a apresentar o efeito magnetelétrico. O acoplamento magnetelétrico está vinculado à

média geométrica das permissividades elétrica e permeabilidade elétrica através da equação (9).

$$\alpha_{ij}^2 \leq \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (10)$$

A equação (10) é obtida através de (7) forçando a soma dos três primeiros termos ser maior que zero, e ignorando os termos de maior ordem que não contribuem significativamente. É importante ressaltar que um alto valor de ε_{ij} não é pré-requisito para o material ser ferroelétrico (ou vice-versa) bem como materiais ferromagnéticos não necessariamente possuem um alto μ_{ij} , portanto o efeito magnetelétrico não necessariamente ocorre em multiferróicos apenas (EERENSTEIN, *et al.*, 2006; FIEBIG, 2005).

Materiais multiferróicos que apresentem também o efeito magnetelétrico são especialmente interessantes ao desenvolvimento da tecnologia de informação, entretanto essas características apenas se apresentavam em baixas temperaturas ou aplicando-se campos magnéticos muito altos limitando sua aplicação prática. A descoberta da magnetelétricidade em uma ferrita de estrutura hexagonal do tipo Z a temperatura ambiente ocorreu em 2010 (KITAGAWA *et al.*, 2010) despertando novamente o interesse científico e tecnológico nesses materiais. Atualmente as hexaferritas são consideradas candidatas promissoras como multiferróicos capazes de apresentar efeito magnetelétrico em temperatura ambiente (KIMURA, 2012). Em função disso a hexaferrita do tipo Z desponta como um excelente candidato para aplicações práticas, sendo alvo de novos trabalhos na área (ZHANG *et al.*, 2012).

2.6 ACOPLAMENTO SPIN-FÔNON

Uma aproximação importante para tratar das vibrações de rede cristalina dos materiais e suas relações com as propriedades físicas consiste em, analogamente aos fótons para tratar das radiações, determinar *quanta* de energia de vibração da rede, estes são os chamados fônons. Um fônon de um vetor de onda \mathbf{K} é capaz, mesmo não possuindo nenhum momento, de interagir com partículas como fótons, nêutrons, elétrons como se tivesse um momento $\hbar\mathbf{K}$ (KITTEL, 2006)

Um acoplamento spin-fônon descreve a relação de interação entre os modos vibracionais de uma rede cristalina com seu ordenamento magnético. Esse tipo de interação pode se manifestar na dependência da temperatura com os fônons ópticos, uma vez que o acoplamento magnético entre os íons é capaz de influenciar a frequência, bem como a intensidade integrada do fônon (FLORES, 2007). Assumindo que as vibrações da rede modulam a interação de troca variando as distâncias interatômicas, pode ser interpretado como um mecanismo para o acoplamento spin-fônon, que pode ser expandido a partir da expansão da integral de troca no Hamiltoniano de Heisenberg em uma série de potência observando somente os termos lineares (FLORES, 2007; GRANADO *et al.*, 1999).

O índice α denota um fônon particular, e $\hat{\epsilon}_\alpha \cdot \hat{\epsilon}_\alpha = 1$. A mudança na frequência de um fônon α devido ao acoplamento spin-fônon é dado por (FLORES, 2007; GRANADO *et al.*, 1999)

$$\Delta\omega_\alpha^{sp-fon} = \frac{1}{2\omega_\alpha} \hat{\epsilon}_\alpha D^{spin} \hat{\epsilon}_\alpha \quad (11)$$

$$\Delta\omega_\alpha^{sp=fon} = -\frac{1}{2\omega_\alpha M_k} \hat{\epsilon}_\alpha \left(\sum_{i,j>k} \frac{\partial^2 J_{i,j}}{\partial(\bar{u}_k)_l \partial(\bar{u}_k)_m} \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle \right) \hat{\epsilon}_\alpha \quad (12)$$

Experimentalmente, o uso da espectroscopia Raman tem sido bastante eficaz no estudo de acoplamentos spin-fônon uma vez que oferece uma excelente oportunidade para o estudo da dinâmica dos spins além do efeito do ordenamento magnético e de suas relações com as propriedades magnéticas (SINGH *et al.*, 2009). Em geral este tipo de

acoplamento é esperado em todos os materiais multiferróicos (HAUMONT *et al.*, 2006). Em diversos compostos BiFeO_3 (HAUMONT *et al.*, 2006; SINGH *et al.*, 2009), CuGeO_3 (BRADEN *et al.*, 1998), hexaferrita do tipo M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (CHEN *et al.*, 2013) o acoplamento spin-fônon foi identificado através da espectroscopia Raman.

O acoplamento pode ser identificado monitorando a variação da frequência do modo vibracional em função da temperatura. A Figura 2-7 mostra essa variação em que o acoplamento spin-fônon foi utilizado para explicar a mudança de comportamento do modo vibracional nas proximidades da temperatura de Néel no multiferróico BiFeO_3 .

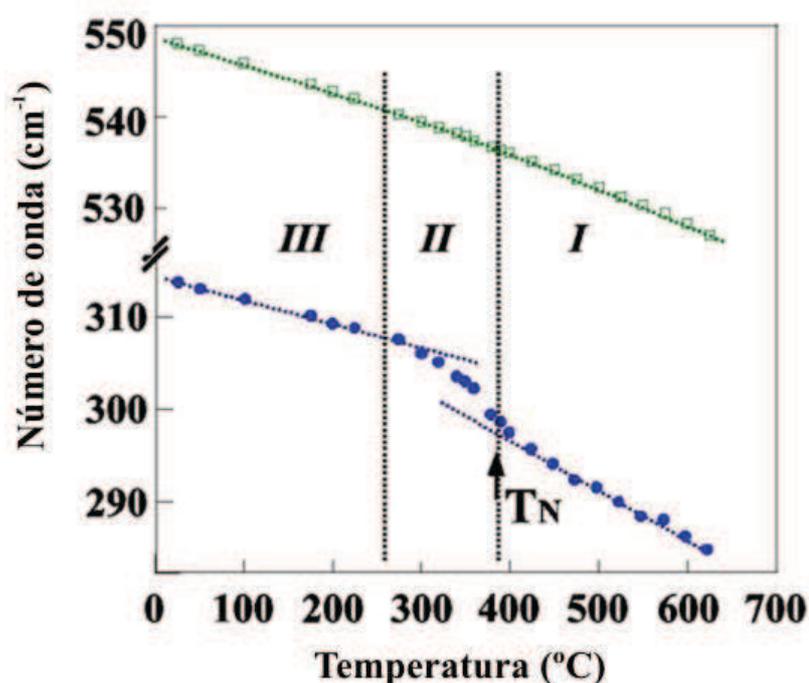


Figura 2-7 Deslocamento no número de onda nos modos vibracionais 315 cm^{-1} e 550 cm^{-1} (HAUMONT *et al.*, 2006).

A Figura 2-8 mostra o modo vibracional A_{1g} na hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e sua dependência com a temperatura. O comportamento anômalo da posição do modo vibracional também atribuiu-se a um acoplamento spin fônon, seguindo o modelo proposto por (GRANADO *et al.*, 1999).

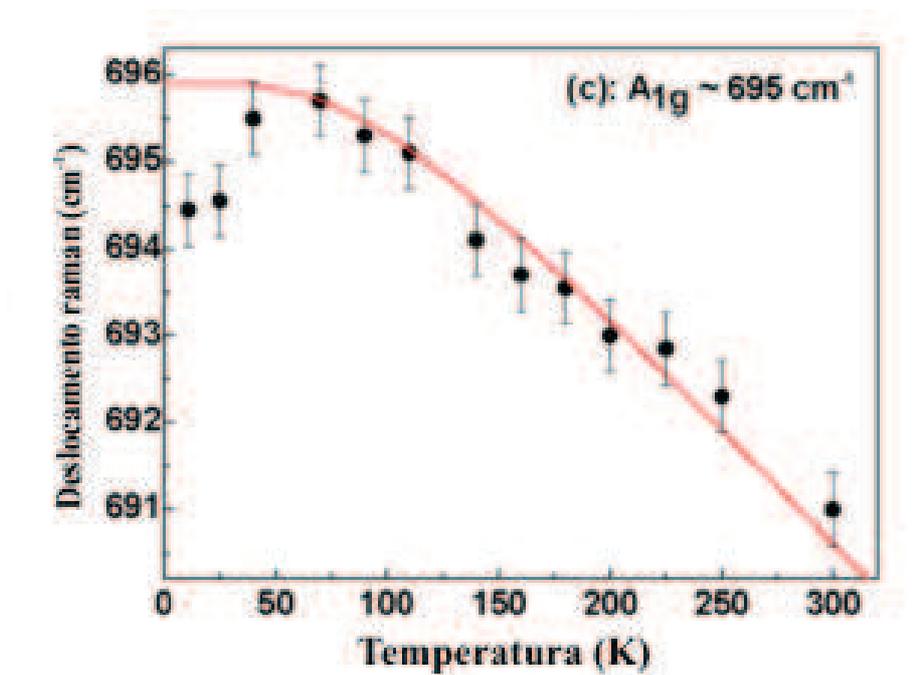


Figura 2-8 Dependência da frequência do fônon para o modo vibracional A_{1g} na configuração $z(xx)\bar{Z}$ (CHEN *et al.*, 2013).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 INTRODUÇÃO

As Ferritas correspondem a um amplo grupo de cerâmicas magnéticas baseados em óxido de ferro. Em geral, possuem a mesma estrutura que o mineral *Spinel* $MgFe_2O_4$, e são representadas pela fórmula química, $MeFe_2O_4$, onde Me equivale a um íon divalente pequeno de um metal de transição, com raio iônico entre 0.6 e 1 Å, comumente um íon de Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn (SMIT; WIJN, 1959). Entre as ferritas mais conhecidas está a magnetita (Fe_3O_4). Entretanto há nesse conjunto um subgrupo que vem atraindo grande atenção, sobretudo nas últimas duas décadas, possuem estrutura hexagonal, e por esta razão são denominadas hexaferritas (PULLAR, 2012).

Descobertas nos anos 1950's nos laboratórios da empresa Philips (PULLAR, 2012), foram estudadas exaustivamente desde então, porém em 2010 as pesquisas com hexaferritas tiveram fôlego renovado devido à descoberta do efeito magnetelétrico em temperatura ambiente (KITAGAWA *et al.*, 2010) e atualmente são consideradas promessas importantes para aplicações práticas nessa área (EERENSTEIN; MATHUR; SCOTT, 2006).

As hexaferritas $Co_2Z [(Sr,Ba)_3Co_2Fe_{24}O_{41}]$ têm recebido especial atenção por exibir o efeito magnetelétrico em temperatura ambiente e em baixos campos magnéticos, além de possuir um resistividade elétrica alta (KITAGAWA *et al.*, 2010). Também possuem uma alta permeabilidade magnética no intervalo de 300 MHz a 3 GHz (TAKADA *et al.*, 2006) e alta frequência magnética de ressonância acima de 5 GHz (PULLAR; BHATTACHARYA, 2001). Todas essas características tornam este material um exemplo promissor para aplicações práticas, já sendo utilizado em dispositivos Bluetooth (LEE *et al.*, 2011) e dispositivos multicamadas para chips indutores (MCCI) (ZHANG *et al.*, 2001).

3.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DAS HEXAFERRITAS

3.2.1 TIPOS DE HEXAFERRITAS

Formadas pelo empilhamento de unidades funcionais denominadas blocos S, R e T (Figura 3-2), as hexaferritas podem ser classificadas de acordo com sua composição química e a forma como estes blocos estão dispostos ao longo do eixo c (PULLAR, 2012). A combinação entre esses blocos dá origem as ferritas hexagonais dos tipos U, W, X, M Y e Z, Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Composição estequiométrica e estrutural das hexaferritas, adaptado de (PULLAR, 2012).

Ferrita	Fórmula molecular	Unidade molecular	Blocos
M	$\text{MaFe}_{12}\text{O}_{19}$	M	SR
W	$\text{MaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	M + 2S	SSR
X	$\text{Ma}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$	2M + 2S	SRS*S*R*
Z	$\text{Ma}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	Y + M	STSR
Y	$\text{Ma}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	Y	ST
U	$\text{Ma}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	Y + 2M	SRS*R*S*T

A hexaferrita tipo M teve sua estrutura confirmada e caracterizada magneticamente pela empresa Philips em 1950's, que a caracterizou como um ferromagneto duro (SMIT; WIJN, 1959). Apesar de sua baixa magnetização de saturação em comparação com os ímãs permanentes existentes, foi amplamente utilizada para este fim comercial devido a fatores como a alta anisotropia magnética ao longo do eixo c, alta resistividade elétrica (da ordem de $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$) e ao baixo custo de produção encontrando também aplicabilidade em dispositivos de micro-ondas e gravação magnética. Estruturalmente, é composta pelos blocos S e R se dispõem na cela unitária na ordem SRS*R* ao longo do eixo c, onde * indica uma rotação de 180° em relação ao eixo c.

As hexaferritas tipo Y possuem em temperatura ambiente plano preferencial de magnetização perpendicular ao eixo c, por este motivo também são denominadas como *ferroxplanas* (PULLAR, 2012). Sua fórmula geral é $\text{Ma}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, onde Me é um íon

divalente pequeno e Ma um íon divalente com raio iônico grande, usualmente Ba ou Sr. Compostas por blocos S e T, estes se agrupam na forma STSTST para compor a cela unitária (SMIT; WIJN, 1959).

As hexaferritas tipo-Z, bem conhecidas por sua dificuldade de obtenção (PULLAR; BHATTACHARYA, 2001), tem fórmula geral $Ma_3Me_2Fe_{24}O_{41}$ e, assim como as hexaferritas tipo Y, plano fácil de magnetização perpendicular ao eixo c, também caracterizando uma estrutura *ferroxplana* (TAKADA *et al.*, 2006). Estruturalmente os blocos se dispõem na cela unitária com ordem STSRS*T*S*R de tal maneira que pode ser encarada como a soma das ferritas M e Y (PULLAR, 2012). Apresentam uma notável particularidade quando $Me = Co$, neste caso diferentemente do que ocorre com outras ferritas hexagonais, o íon de Co influencia uma reorientação dos momentos magnéticos a depender da temperatura que passam de cônicos para planar e finalmente para uniaxial em torno de 560 K (TAKADA *et al.*, 2006).

3.2.2 ESTRUTURA CRISTALINA

As hexaferritas possuem estruturas cristalinas de grande complexidade e altamente compacta. Podem ser interpretadas estruturalmente como a combinação entre os três compostos S (*spinel*) $MeFe_2O_4$, M ($BaFe_{12}O_{19}$) e Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$). Sob este ponto de vista a ferrita Z pode ser considerada como a soma das ferritas M e Y, $Z = M+Y$. Analogamente, as outras ferritas hexagonais podem ser representadas de igual maneira (PULLAR, 2012).

A estrutura hexagonal compacta é esquematicamente apresentada na Figura 3-1(a) e em (b) é representada a estrutura cúbica compacta. Os centros dos íons B estão dispostos em um plano horizontal e formam entre si um triângulo equilátero. Em (a) existe uma camada adjacente a formada pelos íons B, cujo centro de seus íons A estão localizados no interstício dos triângulos formados pelos íons B e verticalmente abaixo deles, na direção vertical isto representa uma sequência de camadas ABABA produzindo uma estrutura cristalina hexagonal uniaxial onde o eixo c é perpendicular aos íons de O^{2-} (SMIT; WIJN, 1959). Em (b) é demonstrada a estrutura cúbica compacta, presente na estrutura do tipo *spinel*. Similarmente ao que acontece em (a) os íons B formam uma

camada horizontal, e o íons A e C preenchem os interstícios, ambos separados pela mesma distância do íon B formando a sequência ABCABCA ao longo da vertical definida por B (SMIT; WIJN, 1959).

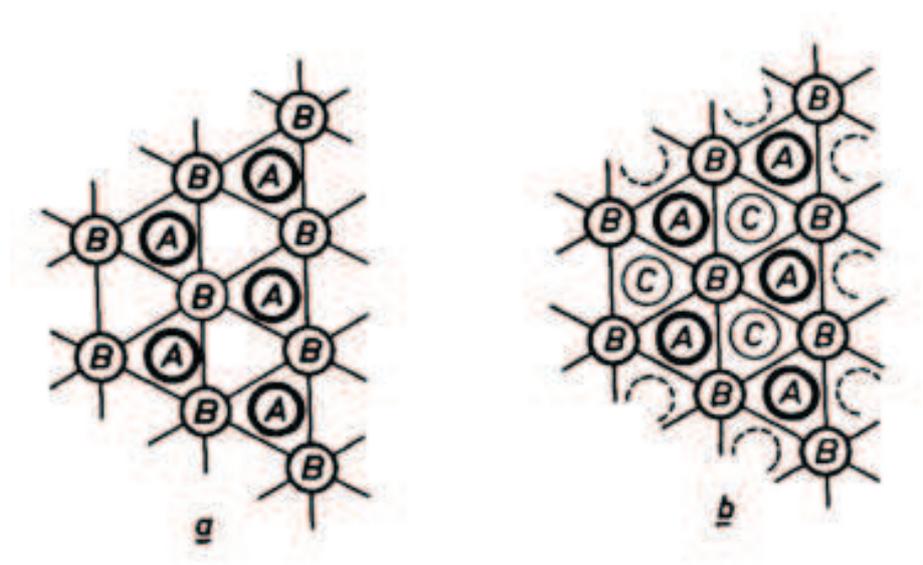


Figura 3-1: Esquema da estrutura das hexaferritas, de estrutura hexagonal compacta (a) e cúbica compacta (b). Adaptado de (SMIT; WIJN, 1959).

Nas hexaferritas, íons de Ma^{2+} substituem alguns íons de O^{2-} , que são ligeiramente menores, por esta razão o íon Ma^{2+} distorce a rede em sua vizinhança. Os íons Fe^{3+} e Me^{2+} possuem raio iônico muito menor que o oxigênio e se inserem entre as posições dos íons de oxigênio ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos (PULLAR, 2012).

Alternativamente, a estrutura das hexaferritas pode ser estudada de acordo com o modelo de unidades funcionais denominados blocos S ($\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$), R ($\text{MaFe}_6\text{O}_{11}$) e T ($\text{Ma}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$) que são empilhados ao longo do eixo c seguindo uma ordem determinada para cada composto (SMIT; WIJN, 1959).

O bloco R é formado por 3 camadas hexagonais compactas que possuem 4 átomos de oxigênio cada, onde um íon de oxigênio é substituído pelo íon de raio iônico grande Ma, usualmente Ba ou Sr. A presença do íon Ma causa uma assimetria no bloco resultando em 5 sítios octaédricos e 5 sítios trigonais bipiramidais, onde cada cátion é cercado por 5 ânions de oxigênio. O bloco S consiste de 2 camadas de 4 átomos de oxigênio com 3 íons metálicos divalentes Me entre cada camada, em 4 sítios octaédricos e dois sítios

tetraédricos. O bloco T, por sua vez é formado por 4 camadas de oxigênio com um íon Ma substituindo o átomo de oxigênio no meio de duas camadas resultando na fórmula $\text{Ma}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$ arranjados em 2 sítios tetraédricos e 6 sítios octaédricos (PULLAR, 2012). A Figura 3-2 apresenta esquematicamente a composição dos blocos S, R e T.

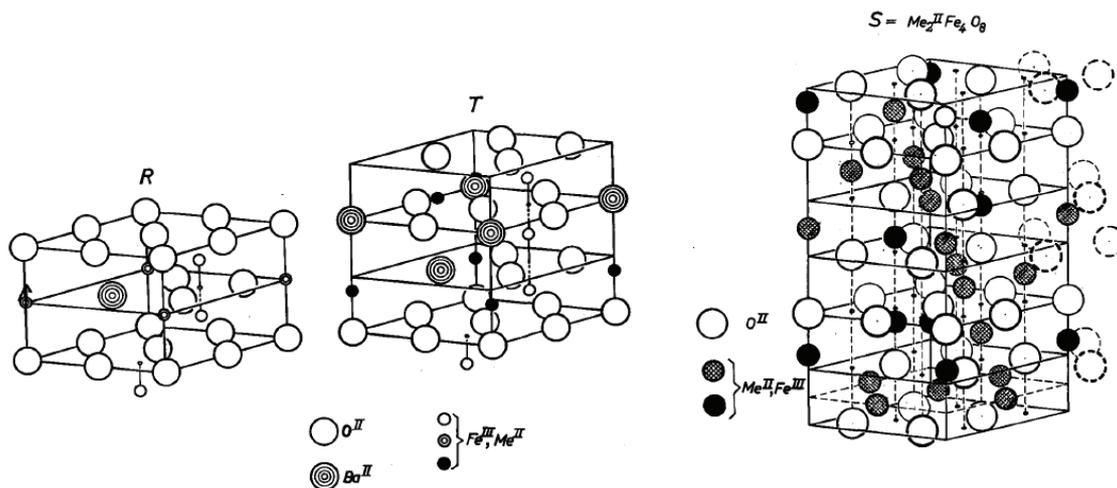


Figura 3-2 Representação esquemática dos blocos S, R e T. Adaptado de (SMIT; WIJN, 1959).

3.2.3 ESTRUTURA DA HEXAFERRITA DO TIPO Z

As hexaferritas do tipo Z, $\text{Ma}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, são consideradas a união das ferritas hexagonais M e Y. Sua célula unitária requer duas unidades moleculares para ser formada, com o bloco R sendo o plano espelho a partir do qual a outra unidade molecular é rotacionada. Os blocos se dispõem da seguinte maneira STSRS*T*S*R*, onde * indica uma rotação do bloco em 180° em relação ao eixo c. Pertencente ao espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$, a hexaferrita do tipo Z possui em sua célula unitária 140 átomos e parâmetros de rede a e c de $\sim 6 \text{ \AA}$ e $\sim 50 \text{ \AA}$, respectivamente (ZHANG *et al.*, 2003). A complexidade de sua célula unitária, aliada a coexistência de outras fases (tipicamente M e Y), se reflete na conhecida dificuldade de obtenção em sua forma pura, tornando uma alta temperatura de sinterização necessária (PULLAR; BHATTACHARYA, 2001). A Figura 3-3 mostra esquematicamente a estrutura da hexaferrita tipo Z.

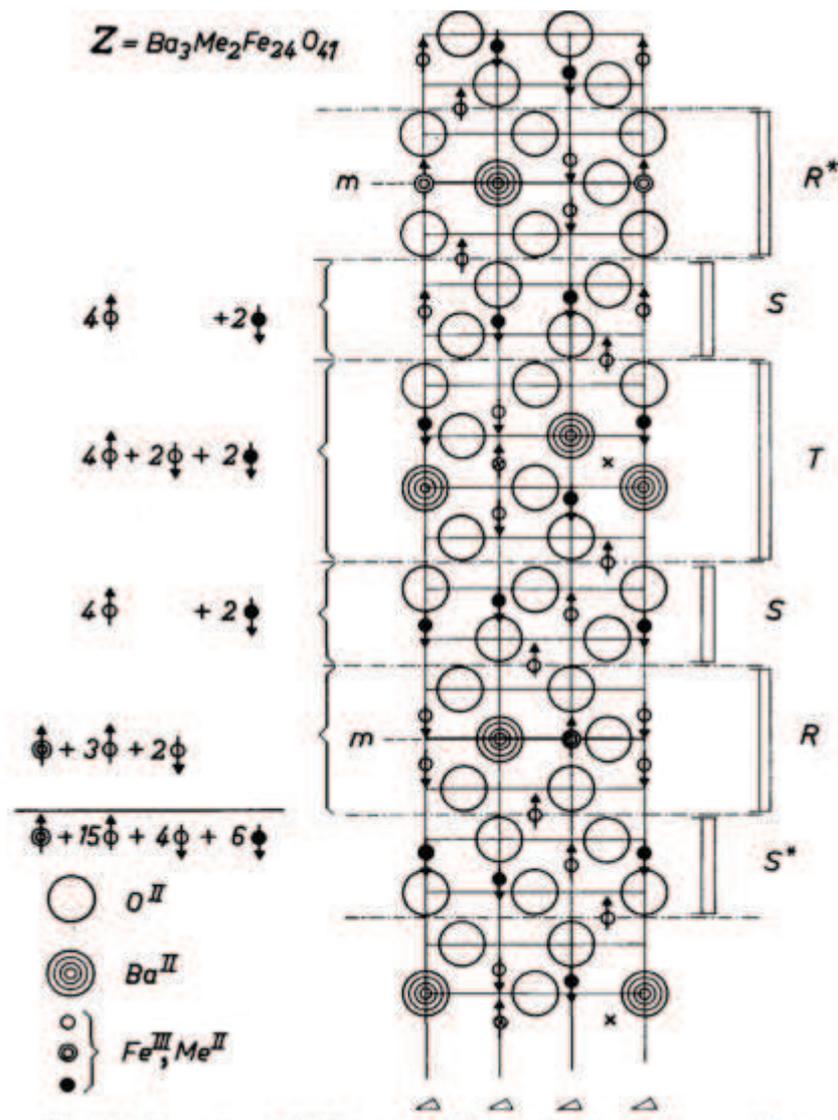


Figura 3-3 Representação esquemática da estrutura da hexaferrita tipo Z. (SMIT; WIJN, 1959)

3.2.4 MAGNETISMO DAS HEXAFERRITAS

Todas as hexaferritas possuem ao menos 2 íons de metais alcalinos-terrosos (usualmente Sr^{2+} ou Ba^{2+}) substituindo íons de oxigênio. Essa substituição causa uma ligeira distorção na rede cristalina em sua vizinhança devido à diferença de raio iônico entre os íons, e é responsável pela forte anisotropia magnetocristalina (AMC) presente nas hexaferritas (CULLITY; GRAHAM, 2009; PULLAR, 2012).

A magnitude da AMC é dada através da anisotropia cristalina, H_A e a constante de anisotropia K e está relacionada com a energia necessária para mover o vetor magnetização do eixo fácil de magnetização para a direção de difícil magnetização, estado de alta energia representado pelas constantes $K_1, K_2, \dots K_n$. Uma alta anisotropia cristalina é pré-requisito para uma alta coercividade, como é o caso das ferritas uniaxiais que são materiais magnéticos duros ideais para aplicação em ímãs permanentes (SMIT; WIJN, 1959).

Em geral as hexaferritas têm eixo preferencial de magnetização ao longo do eixo c , entretanto a maioria das hexaferritas do tipo Y e todas as ferritas em que Me é Co possuem direção preferencial de magnetização no plano basal ou em um cone de magnetização que forma um ângulo com o eixo c , por esta razão são denominados *ferroxplana* (PULLAR, 2012). A direção preferencial de magnetização nas ferritas *ferroxplana* pode rotacionar em torno do cone ou plano fácil de magnetização, possuem uma alta permeabilidade magnética e baixa coercividade que as tornam especialmente interessante em aplicações em altas frequências devido às baixas perdas magnéticas, além de serem excelentes ímãs moles para aplicação em dispositivos eletrônicos (PULLAR, 2012).

Os blocos S que formam as hexaferritas são formados por 4 camadas de átomos de oxigênio com 3 cátions entre suas camadas, entre os sítios tetraédricos e octaédricos possuindo spins opostos. Existem 4 momentos magnéticos no sítio octaédrico e 2 momentos opostos no sítio tetraédricos, contribuindo então com 2 momentos magnéticos para a rede cristalina. O bloco R acomoda 5 momentos magnéticos dos sítios octaédricos, mas devido a substituição de um íon de oxigênio por íon Ma, existe uma distorção na rede em 2 destes momentos, que se opõem ao restante, resultando novamente em uma contribuição líquida de dois momentos magnéticos. A unidade T possui 6 momentos oriundos dos sítios octaédricos e 2 dos sítios tetraédricos, dois momentos magnéticos octaédricos estão alinhados com os momentos dos sítios tetraédricos resultando em uma contribuição líquida nula para a rede cristalina. Os sítios tetraédricos são formados pela distorção causada por dois íons Ma em dois sítios bipiramidais (SMIT; WIJN, 1959).

Os íons metálicos interagem entre si através do processo chamado de supertroca (*superexchange*) no qual as interações entre os momentos dos íons magnéticos é mediada por um outro íon não magnético, no caso das ferritas o oxigênio (CHIKAZUMI, 1997).

As interações nos blocos R e T estão esquematizadas na Figura 3-4, a magnitude dessa interação pode ser estimada através da distância entre os íons $Me_1 - O - Me_2$ e o ângulo formado por essa ligação.

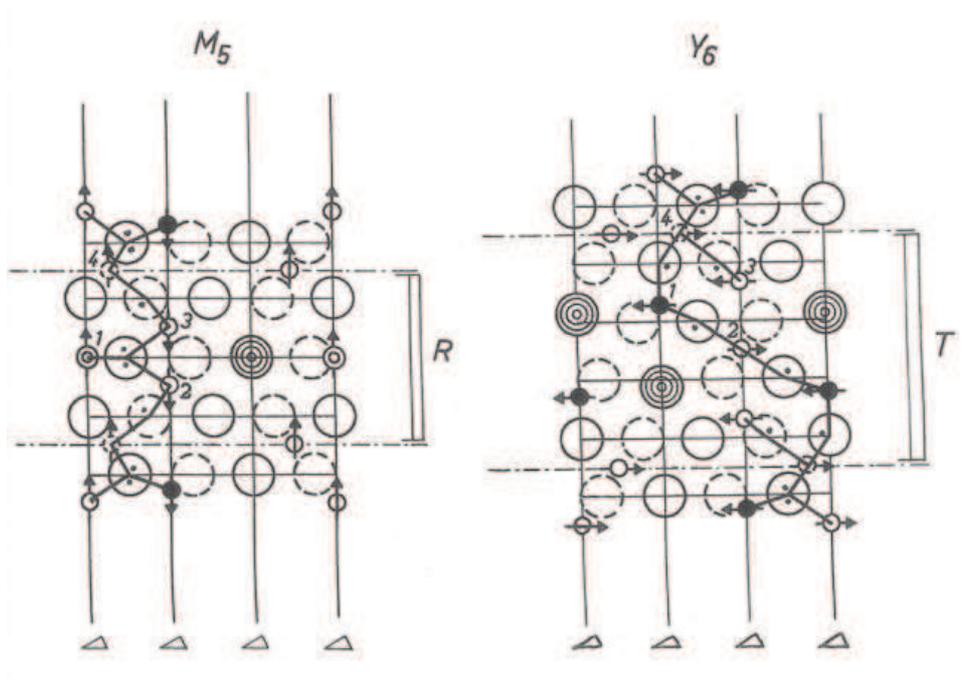


Figura 3-4 Interação de supertroca (superexchange) nos blocos R e T. (SMIT; WIJN, 1959)

3.2.5 MAGNETISMO NA HEXAFERRITA Co_2Z

As hexaferritas do tipo Z têm magnetização espontânea no eixo c, exceto aquelas em que Me é o cobalto, chamadas de Co_2Z , cujo o eixo fácil de magnetização é perpendicular ao eixo c, formando um plano fácil de magnetização ou cônico em temperatura ambiente. As principais mudanças na anisotropia do $BaCo_2Z$ com a temperatura são: Cônica \rightarrow Planar (220 K) \rightarrow Uniaxial (480 K). Possui em temperatura ambiente magnetização de saturação de aproximadamente $51 \text{ A.m}^2.\text{kg}^{-1}$, com uma coercividade extremamente baixa e alta temperatura de Curie ($T_c = 683 \text{ K}$). Essas mudanças na anisotropia são causadas por uma forte dependência da localização do íons de cobalto nos sítios octaédricos com a temperatura (SMIT; WIJN, 1959).

(PULLAR; BHATTACHARYA, 2001) produziram a Sr_3Co_2Z ($Sr_3Co_2Fe_{24}O_{41}$) com fase única e demonstrou que a magnetização alcançou um valor de $48.5 \text{ A. m}^2.\text{kg}^{-1}$

com campo máximo de 5 T. Além de uma coercividade bastante pequena, $H_c = 5.6 \text{ kA m}^{-1}$, caracterizando uma ferrita extremamente macia. Também foi demonstrado uma mudança curiosa na curva de magnetização em função do campo aplicado, que crescia em 2 passos (Figura 3-5). Embora tenham feito referência à estrutura não-colinear observada em $\text{Sr}_2\text{Zn}_2\text{Y}$, não conseguiram explicar o mecanismo que levava a este comportamento.

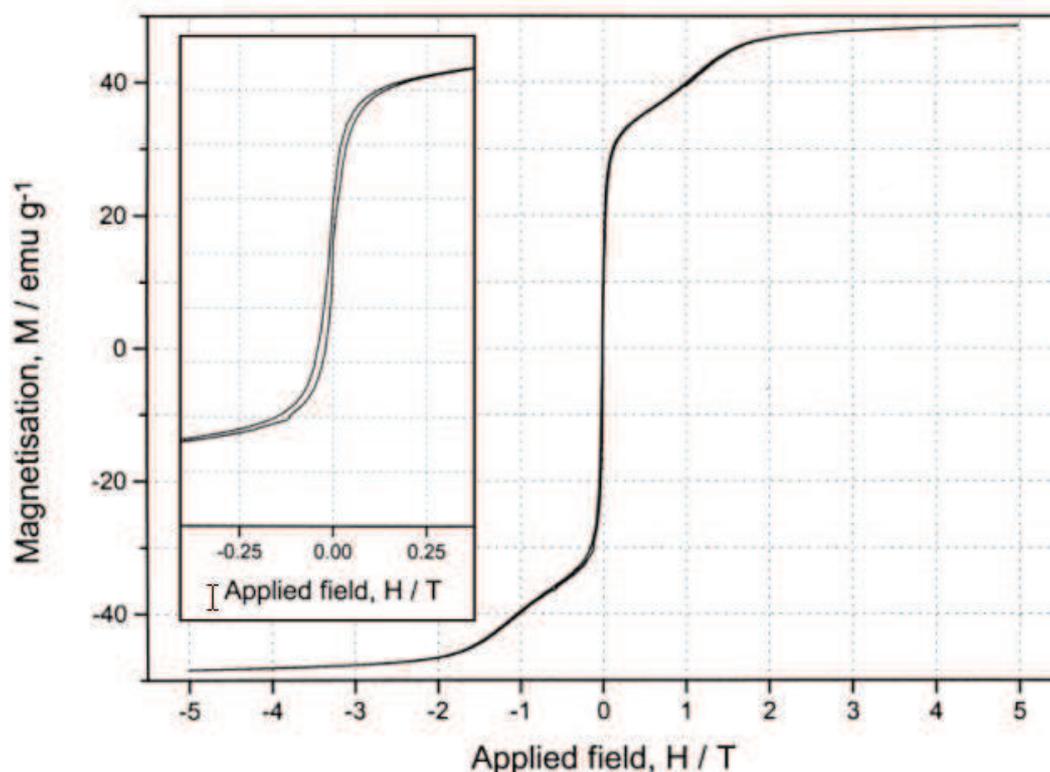


Figura 3-5 Curva de histerese de $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ sinterizada a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. (PULLAR, 2012).

(KITAGAWA *et al.*, 2010) esclareceram que esse comportamento é um indicativo de uma estrutura magnética não-colinear. Eles demonstraram que Co_2Z apresentou o efeito magnetelétrico em temperatura ambiente. Até então o efeito só se apresentava a baixas temperaturas, o que dificultava o uso aplicações práticas.

Foi observado que para $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_2\text{Z}$ a anisotropia em temperatura ambiente está localizada no plano basal, isto é, perpendicular ao eixo c . Com o aumento da temperatura, acima de $250 \text{ }^\circ\text{C}$, o ângulo entre os momentos magnéticos e o eixo c é diminuído lentamente de 90° até 70° , com a ferrita tornando-se totalmente uniaxial no intervalo entre 533 a 573 K (TAKADA *et al.*, 2006).

Para entender a estrutura magnética de uma hexaferrita tipo *Z* é conveniente se considerar a existência de dois blocos diferentes daqueles utilizados para compreender a estrutura cristalina. O bloco *L*, que possui um momento magnético total grande (μ_L) e um bloco *S*, de momento magnético pequeno (μ_S), empilhados ao longo do eixo *c* formam a estrutura da hexaferrita tipo *Z* (Figura 3-6 (c)). Os momentos magnéticos dos sítios de Fe e Me no interior dos blocos *L* e *S* são colineares, estão dispostos no plano *ab* e formam uma estrutura ferrimagnética (KIMURA, 2012).

A região de limite entre esses blocos está localizada entre a 4ª e a 5ª camada de ferro, Fe(4)-O(2)-Fe(5). A interação de supertroca, demonstrada na Figura 3-6 (c) pelo tracejado azul, é reforçada pela substituição de íons de Ba por íons de Sr. A substituição do íon de Sr por íons de Ba que possuem um raio iônico maior causa uma distorção na rede cristalina que induz uma mudança no ângulo de ligação entre Fe(4)-O(2)-Fe(5) no limite entre os blocos *L* e *S* na hexaferrita tipo *Z* (116° no Ba₃Co₂Z e 123° no Sr₃Co₂Z). Esse grande ângulo da ligação Fe(4)-O(2)-Fe(5) no Sr₃Co₂Z pode reforçar a frustação magnética no limiar entre os blocos *L* e *S* e estabilizar o ordenamento magnético espiral proposto por (KITAGAWA *et al.*, 2010). Esse estado de ordenamento magnético cônico-transversal é ilustrado no centro da Figura 3-6 (c) (KIMURA, 2012).

A Figura 3-6 (a) e (b) mostram a magnetização e a polarização elétrica em função do campo magnético em 100, 200 e 300K respectivamente, para o Sr₃Co₂Z sinterizado em atmosfera oxidante. Assim como observado por (PULLAR; BHATTACHARYA, 2001), a Figura 3-6 (a) mostra o crescimento em duas etapas da magnetização em função do campo magnético aplicado essa característica pode ser explicada pela transformação de um estado de ordenamento magnético cônico-transversal, centro da Figura 3-6 (a), em um estado ferrimagnético, ilustrado no lado direito da Figura 3-6 (a). Essas mudanças na magnetização também são acompanhadas por mudanças polarização elétrica (Figura 3-6 (b)), que desaparece quando o material está no ordenamento ferrimagnético, mas ainda assim caracterizando a existência do efeito magnetelétrico em temperatura ambiente (KIMURA, 2012; KITAGAWA *et al.*, 2010).

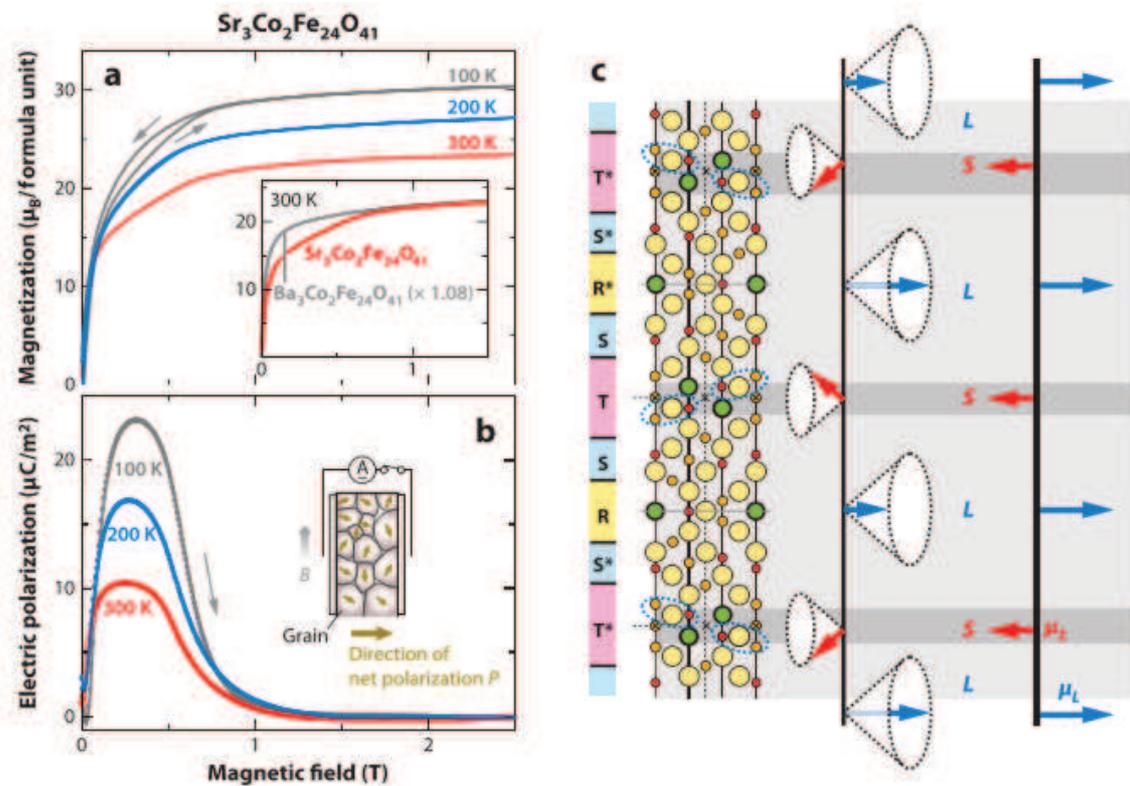


Figura 3-6 Magnetização (a) e polarização elétrica (b) em função do campo magnético em 100, 200 e 300 K no $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$. Inset em a representa um aumento da magnetização em 300 K comparando com $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Z}$. Inset em b mostra os detalhes experimentais. (c) Estrutura cristalina esquemática (esquerda) e estrutura magnética proposta para $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ em campos magnéticos baixos (centro) e altos (direita) (KIMURA, 2012)

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases cristalinas das amostras foram identificadas por medidas de difração de raios X em temperatura ambiente utilizando a geometria de Bragg-Brentano em um difratômetro Rigaku modelo RINT 2000/PC, Figura 4-1. A radiação utilizada foi a K_{α} do Cu, utilizando o modo de varredura contínua, no intervalo de 2θ entre 20° e 80° e com passo de $0,02^{\circ}$.

A técnica de difração de raios X é amplamente empregada para a caracterização estrutural de materiais cristalinos. Conhecer a estrutura cristalina de um composto estudado é de grande importância, uma vez que, de uma maneira geral, todas as propriedades dos sólidos cristalinos estão ligadas de um modo ou de outro a sua estrutura.

O princípio fundamental consiste em incidir um feixe de raios X, radiação cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza do espaçamento dos átomos em um cristal, sobre uma amostra cristalina e detectar as direções e intensidades de tais feixes difratados. Tal feixe é produzido no interior de um tubo de raios X, onde elétrons altamente energéticos se chocam com um alvo metálico.

O fenômeno da difração em sólidos cristalinos ocorre, considerando uma rede cristalina extensa, quando os raios X espalhados pelo material apresentam uma defasagem em virtude da interação com os planos cristalinos adjacentes na amostra. Essa defasagem pode levar a uma interferência construtiva ou destrutiva de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1,2,3\dots) \quad (13)$$

Onde n é um número inteiro, d a distância entre planos paralelos, λ comprimento de onda dos raios X e θ o ângulo de incidência. Em um experimento simples de difração, a amostra é rotacionada enquanto é incidido sobre ela um feixe de raios X, com o intuito de aumentar a aleatoriedade do posicionamento dos cristalitos (no caso de amostras policristalinas) enquanto o ângulo θ é varrido. Os picos são indexados em relação aos planos que os geram, e informações como parâmetros de rede, distâncias interplanares,

entre outros podem ser obtidas através de uma análise mais criteriosa (OLIVEIRA; DE JESUS, 2011).



Figura 4-1 Difratorômetro de raios X fabricado pela RIGAKU.

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Incidindo uma onda eletromagnética sobre a superfície de algum composto, uma parcela dessa luz é refletida enquanto outra parte é transmitida para o interior do material. Da fração de luz transmitida através do material uma parte é absorvida enquanto outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A maior parte dos fótons retroespalhados pelo material possui a mesma frequência que a luz incidente (Espalhamento Rayleigh), enquanto uma pequena parte tem frequência diferente, o processo que rege esse espalhamento inelástico da luz é o Efeito Raman.

O espalhamento inelástico da luz pode ser classificado de duas maneiras distintas: o espalhamento Stokes, quando a radiação espalhada possui frequência menor que a radiação incidente ou espalhamento anti-Stokes quando a radiação espalhada possui frequência maior que a radiação incidente. Coletando-se a radiação espalhada de um material previamente iluminado, pode-se obter a frequência dos modos vibracionais do material.

O espectro Raman fornece uma medida direta das energias dos modos vibracionais, que dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes do material e da ligação química entre eles (RODRIGUES, 2012). A espectroscopia Raman oferece uma excelente oportunidade para estudar a dinâmica dos spins e sua relação com o ordenamento magnético e suas propriedades, desempenhando um papel importante no estudo de acoplamentos spin-fônon em BiFeO_3 (SINGH *et al.*, 2009), filmes finos de $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (ILIEV; GUO; GUPTA, 2007), $(\text{I, Gd, Tb})\text{MnO}_3$ (ISSING *et al.*, 2010), entre outros compostos.

O espectrômetro Raman que foi usado cujo modelo foi o Optics Senterra e detector modelo DU420A-OE-152 desenvolvido pela empresa Bruker, Figura 4-2. As medidas foram realizadas variando-se a temperatura através de um estágio externo Linkam modelo TP 94 além de um forno porta amostra FTIR600, capaz de aquecer a amostra da temperatura ambiente até 600 K, Figura 4-3. Foi utilizado para a realização dos experimentos o laser de $\lambda = 785 \text{ nm}$, com potência de 100 mW por apresentar melhor relação sinal ruído.

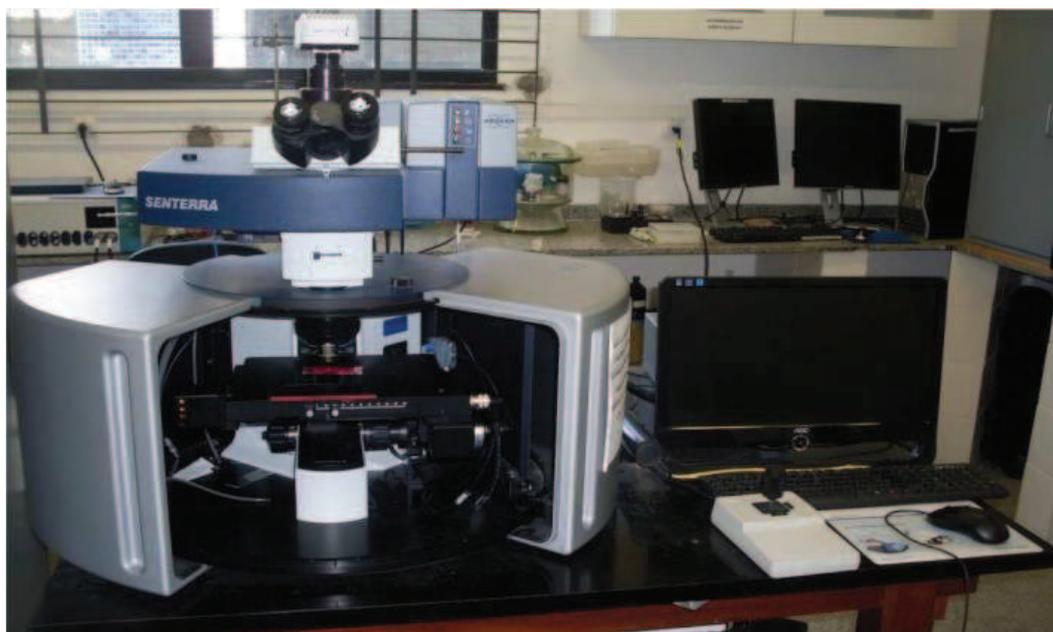


Figura 4-2 Espectrômetro dispersivo RAMAN, modelo SENTERRA fabricado pela BRUKER.

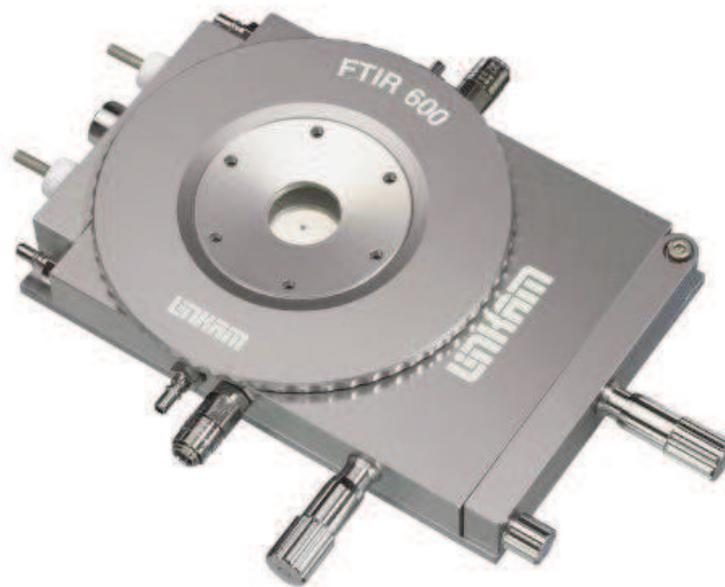


Figura 4-3 Forno porta-amostras FTIR600 utilizado para o controle da temperatura.

4.3 PROCESSO SOL-GEL PROTEICO

O método de síntese sol-gel proteico (SANTOS, *et al.*, 2012) é um método simples, alternativo ao método sol-gel convencional. Neste processo são utilizados sais como materiais de partida e água de coco como agente de gelação, diferentemente do processo tradicional que utiliza alcóxidos que encarecem bastante a produção dos materiais, devido a seu alto custo. A formação do sol ocorre devido à imobilização, em escala atômica, dos íons metálicos presentes na água de coco, imobilização essa que é creditada a ligação destes íons com os aminoácidos que constituem as proteínas presentes na água de coco.

Devido a simplicidade do método, aliado ao seu baixo custo e boa eficiência, este método vem atraindo a atenção de grupos de pesquisa em outras partes do mundo (FERREIRA, 2010), sendo utilizado com eficiência na produção de hexaferritas em outros trabalhos (ANDRADE; MACÊDO, 2014; BRITO *et al.*, 2006).

4.4 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

Um magnetômetro de amostra vibrante ou VSM (*Vibration Sample Magnetometer*) é capaz de medir a magnetização de um material em função de um campo magnético

aplicado ou da temperatura. O crédito da invenção do instrumento é dado a S. Foner em 1959, entretanto a ideia já havia sido publicada anteriormente por G.W. Van Oosterhout (1956) e P. J. Flanders (1956). Dotado de grande versatilidade e essencialmente simples, é um método de caracterização magnética de materiais bastante difundido (CULLITY; GRAHAM, 2009).

O VSM é composto de um mecanismo que vibra mecanicamente a amostra e um conjunto de bobinas com objetivo de registrar o sinal magnético oriundo da amostra. Comumente, a amostra é fixada na extremidade de um bastão não magnético que é conectado a um alto-falante ou algo similar capaz de vibrar mecanicamente a amostra.

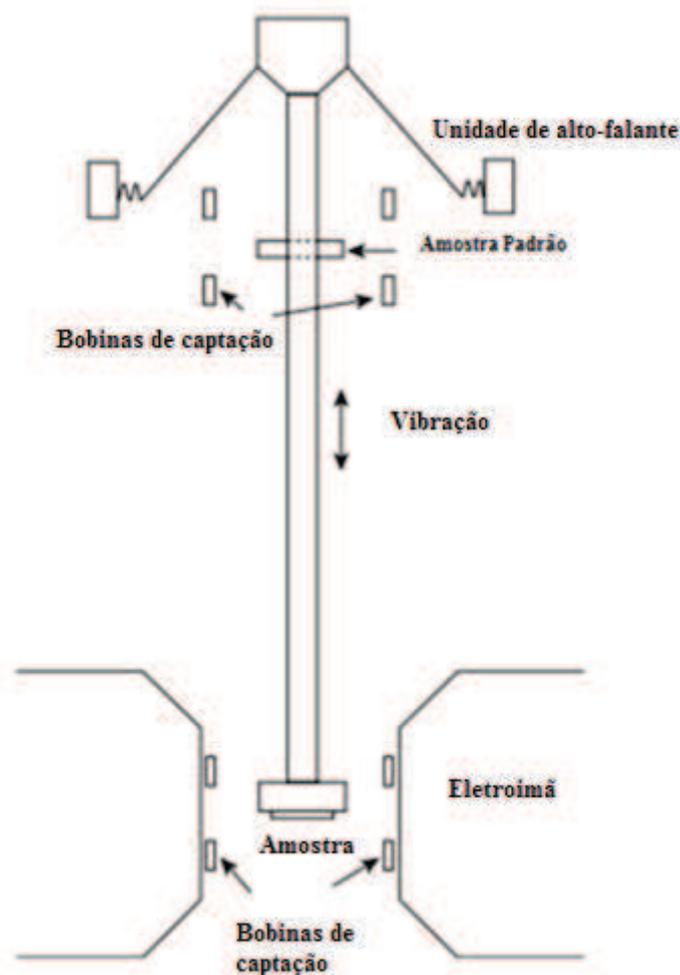


Figura 4-4 Esquema de funcionamento de um VSM. (CULLITY; GRAHAM, 2009)

A Figura 4-4 mostra um arranjo esquemático das bobinas que é comumente utilizado. Na região de oscilação da amostra, existe um campo magnético homogêneo produzido por uma bobina. O campo magnético oscilante oriundo da amostra, de acordo

com a lei de Faraday, induz um pequeno campo elétrico nas bobinas de detecção, cuja magnitude é proporcional ao momento magnético da amostra. Um material magnético de referência é anexado ao bastão e sua magnetização é medida por um conjunto de bobinas independentes para minimizar a possibilidade de ruídos no sinal da amostra.

Para as medidas de magnetização das amostras foi utilizado o equipamento 7400 series VSM system fabricado pela LakeShore do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LBMT) pertencente ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) - UNICAMP, capaz de operar com um campo magnético aplicado de até 1,5 T.

4.5 MAGNETÔMETRO SQUID

Um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) tem como princípio de funcionamento o Efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético que ocorre num circuito supercondutor fechado. O Efeito Josephson pode ser observado experimentalmente pela existência de uma corrente crítica I_c , abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora (SAMPAIO; GARCIA; CERNICCHIARO, 2000).

No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula e para um valor de corrente superior a I_c , a junção sai do estado supercondutor e passa para o estado normal de tal maneira que é possível detectar um nível de tensão não-nulo.

No SQUID a corrente crítica I_c relaciona-se com o fluxo magnético aplicado, com periodicidade de $h/2e$, onde h é a constante de Planck e e a carga do elétron, e a partir da variação da corrente crítica I_c é possível determinar com alta resolução a variação do fluxo que atravessa o dispositivo (SAMPAIO; GARCIA; CERNICCHIARO, 2000).

Para a realização das medidas de magnetização em função da temperatura $M \times T$ foi utilizado um magnetômetro SQUID fabricado pela Quantum Design, capaz de operar entre 2 e 400K e com campos de até 7 T.

4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica capaz de fornecer determinações quantitativas rápidas de todos os elementos presentes em uma amostra, a exceção dos elementos mais leves. Nesse método os elementos presentes na amostra são excitados pela absorção de feixes primários de raios X emitindo linhas características de fluorescência de raios X que podem ser utilizadas na estimativa da concentração de elementos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A radiação X interage com os elétrons mais internos dos elementos ejetando-os, surgindo uma vacância que é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, ao decair esse elétron emite um fóton de radiação característica, Figura 4-5.

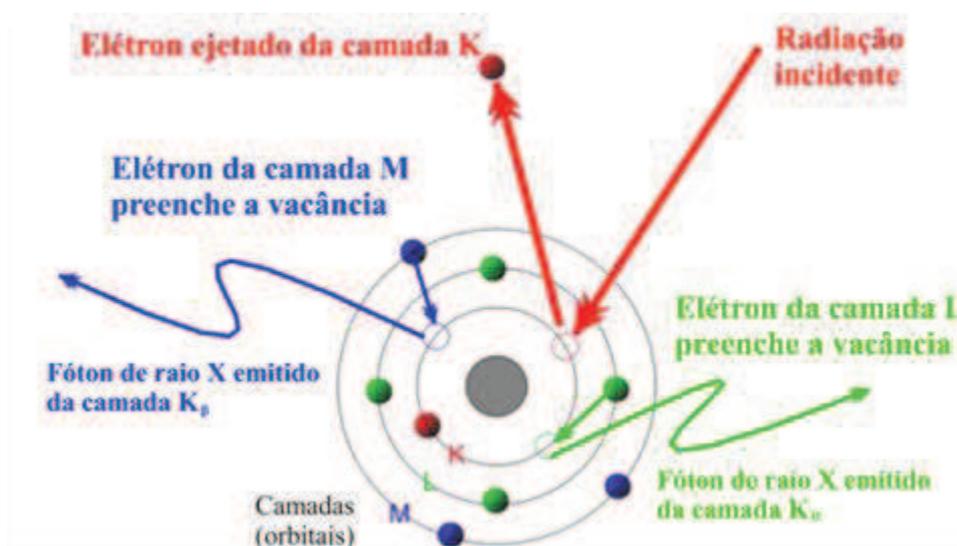


Figura 4-5 Produção de raios X característico (BRUKER).

Uma das grandes vantagens da técnica de XRF é que ela é não-destrutiva, ao contrário de outras técnicas de análise elementar. Existem várias combinações de componentes que podem levar a diferentes tipos de espectrômetros de fluorescência de raios X. Foi utilizado nesse trabalho o espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva EDXRF (*Energy Dispersive X Ray Fluorescence*)

O equipamento utilizado foi o modelo EDX 7000 fornecido pela Shimadzu, com o colimador de 3 mm em atmosfera livre.

4.7 IMPEDANCÍMETRO

Aplicando uma tensão elétrica em um material, a razão entre a tensão e a corrente elétrica é conhecida como impedância elétrica, e pode ser entendida como a resistência de um circuito ao fluxo de uma corrente elétrica em seu interior.

O valor da impedância varia com a frequência da voltagem aplicada de uma maneira que está relacionada com as propriedades do material. Isto pode estar relacionado a sua estrutura física, aos processos químicos no seu interior ou a uma combinação de ambas possibilidades(SOLARTRON, 2012).

Trata-se de uma medida rápida, não-destrutiva, precisa e adaptável a uma grande variedade de aplicações, entre outras vantagens.

As medidas elétricas foram realizadas com um impedancímetro comercial Solartron 1260 no intervalo de frequência entre 0,01 Hz a 10 MHz aplicando um potencial elétrico de 1,5 V.

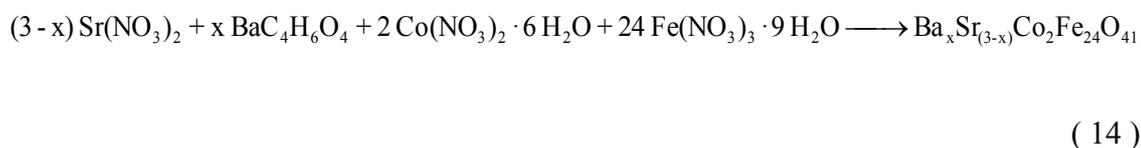
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a produção das hexaferritas de bário e estrôncio ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) $x = 0.4-1.6$, a rota de produção adotada foi o processo sol-gel proteico (SANTOS, *et al.*, 2012). Este método é realizado através de passos simples e consiste na dissolução de sais orgânicos ou inorgânicos em água de coco filtrada seguido de um tratamento térmico.

Os sais precursores utilizados foram acetato de bário [$\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$], nitrato de estrôncio [$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$], nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e nitrato de ferro [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$].

Inicialmente as soluções foram preparadas diluindo-se os sais precursores em água de coco filtrada, nas proporções e quantidades adequadas para a produção das hexaferritas de bário e estrôncio, com cálculos estequiométricos descritos no Apêndice A, segundo a reação de síntese:



Posteriormente, seguiu-se uma secagem em estufa a 100 °C por 24 h com o objetivo de que a água evaporasse restando dessa forma o xerogel (processo de gelificação). Em seguida, os xerogéis produzidos foram submetidos a um pré-tratamento térmico, onde foram aquecidos a uma taxa de 2°C/min até a temperatura de 500 °C e permaneceram nessa temperatura por 2 h com o objetivo de eliminar ácidos nítricos e uma grande quantidade de carbono. Depois disso, foi realizada uma moagem manual dos xerogéis até a obtenção de um pó homogêneo que foi submetido a um processo de lavagem com água destilada em um aparelho de ultrassom durante 10 min, num total de 6 vezes, totalizando 1 h de lavagem com o objetivo de eliminar o cloreto de potássio (KCl) que comumente é obtido no processo devido à água de coco.

Em seguida, os pós foram levados de volta a estufa a 100 °C por 24 h para eliminar a umidade devido ao processo de lavagem. Finalmente, os pós foram prensados com auxílio de um pastilhador a 3000 psi e em seguida as pastilhas obtidas foram divididas

em blocos e aquecidas a uma taxa de 1°C/min em duas temperaturas de 1200 °C e 1400°C e em dois patamares de 2h e 4h. O processo está ilustrado esquematicamente na Figura 5-1.

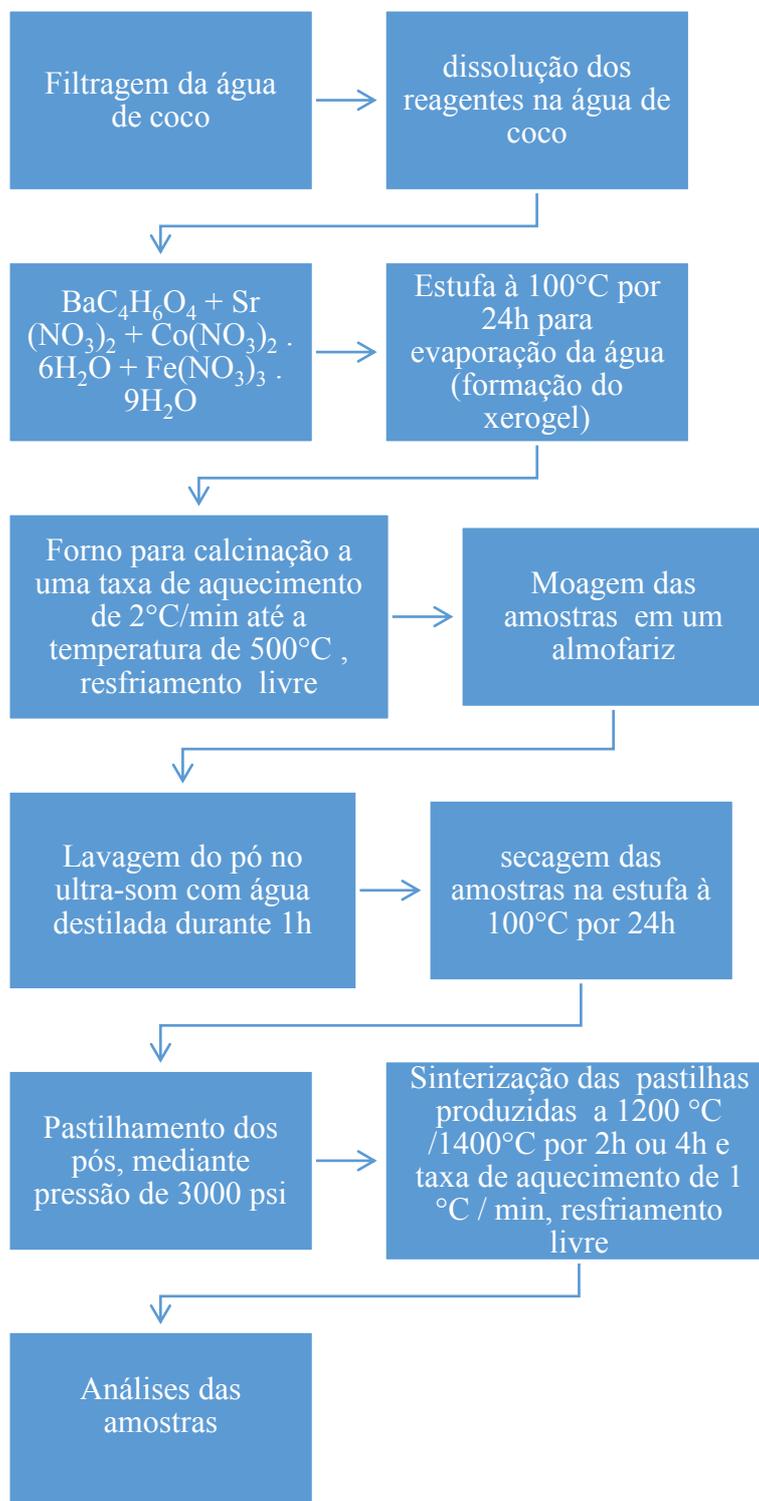


Figura 5-1 Fluxograma da produção das amostras de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

5.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A Figura 5-2 mostra os difratogramas das pastilhas de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ produzidas via processo sol-gel proteico em diferentes proporções de íons de bário na estrutura, desde o composto $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$ até a substituição total de íons de $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Z}$. O padrão utilizado para comparação das amostras foi Co_2Z (PDF 01-072-8048). As pastilhas apresentaram orientação preferencial espontânea conforme pode ser observado, com os planos (0120), (0320), ($\bar{2}$ 424) e principalmente (0026) em maior expressividade.

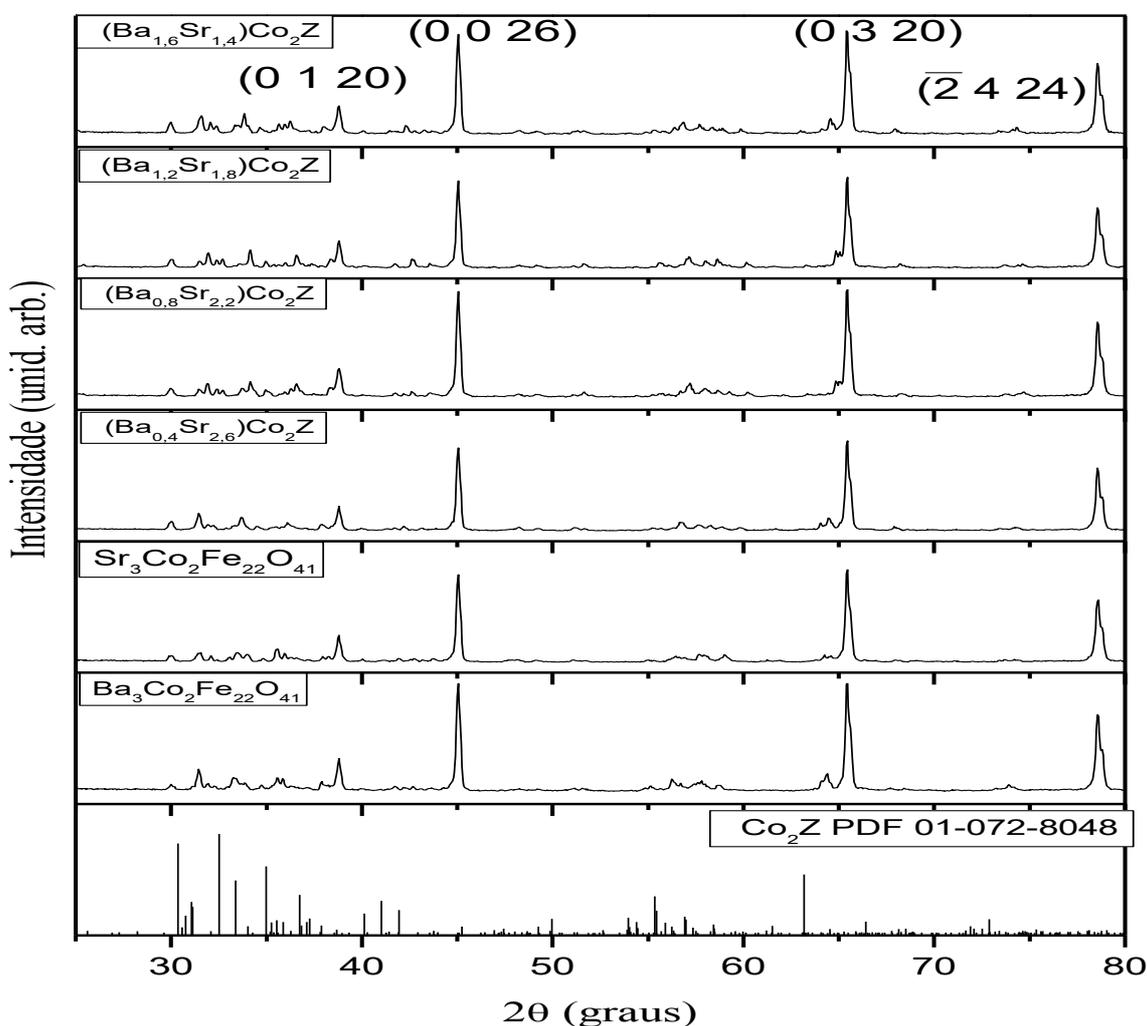


Figura 5-2 Difractometria de raios X das pastilhas de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ sinterizadas em 1200 °C por 2h.

A Figura 5-3 mostra o difratograma das pastilhas composto $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{2,6}\text{Co}_2\text{Z}$ produzidos em diferentes condições de sinterização. Também uma orientação preferencial foi detectada, essa orientação pode estar relacionada a prensagem da amostra

para a confecção das pastilhas. O tempo de sinterização e a temperatura são fatores que influenciam diretamente no resultado obtido. As ferritas do tipo Z são reconhecidamente difíceis de se obter em sua forma pura, uma vez que as fases W e Y coexistem na mesma faixa de temperatura de produção da fase Z, que requer de pelo menos uma temperatura de 1200 °C para sua formação (PULLAR, 2012).

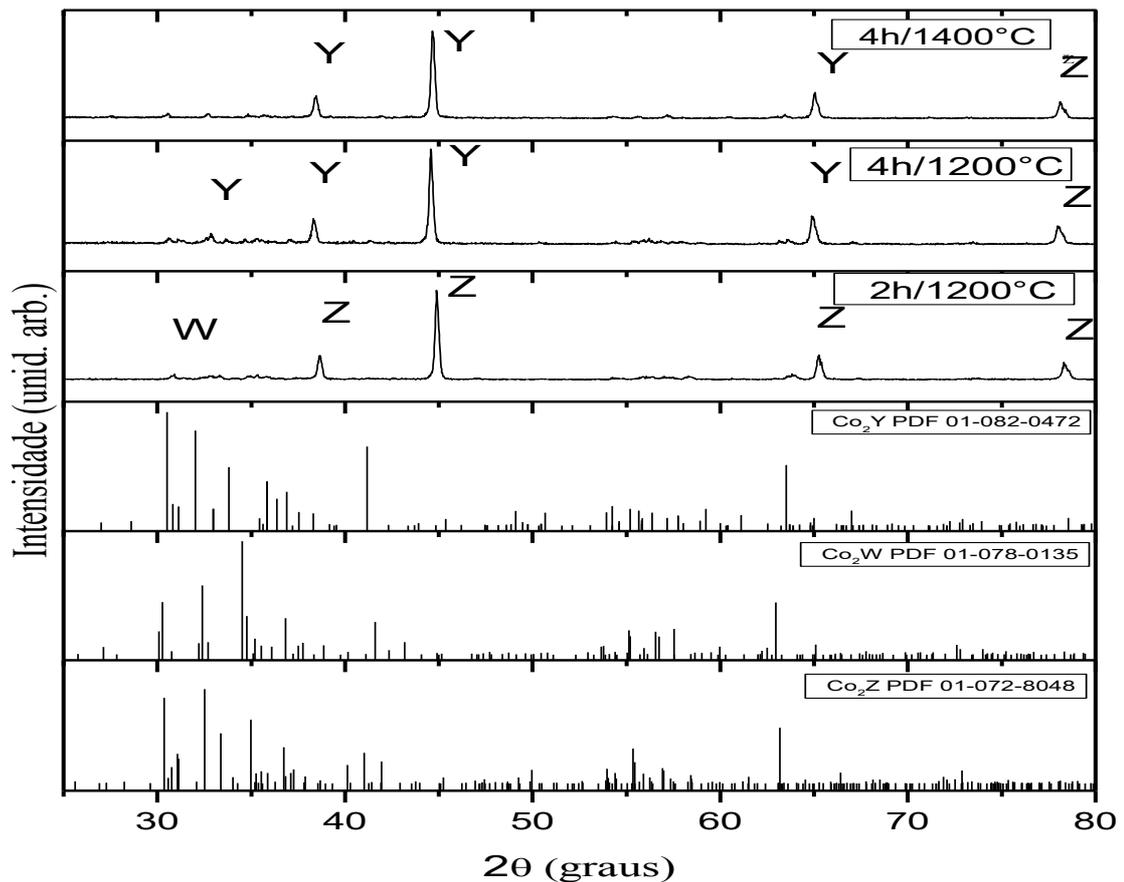


Figura 5-3 Difratomia de raios X das pastilhas de $Ba_{0.4}Sr_{2.6}Co_2Z$ produzidas em diferentes condições de sinterização.

Todas as pastilhas apresentadas na Figura 5-3 apresentaram orientação preferencial independente da condição de sinterização, entretanto a despeito da dificuldade de se associar os planos preferencias a fases W, Y e Z devido à enorme quantidade de planos que esses compostos tem parece haver uma maior quantidade de fase Z para a amostras sinterizadas a 1200 °C por 2h.

A Figura 5-4 apresenta os resultados dos difratogramas das pastilhas de $Ba_{0.8}Sr_{2.2}Co_2Z$ produzidas.

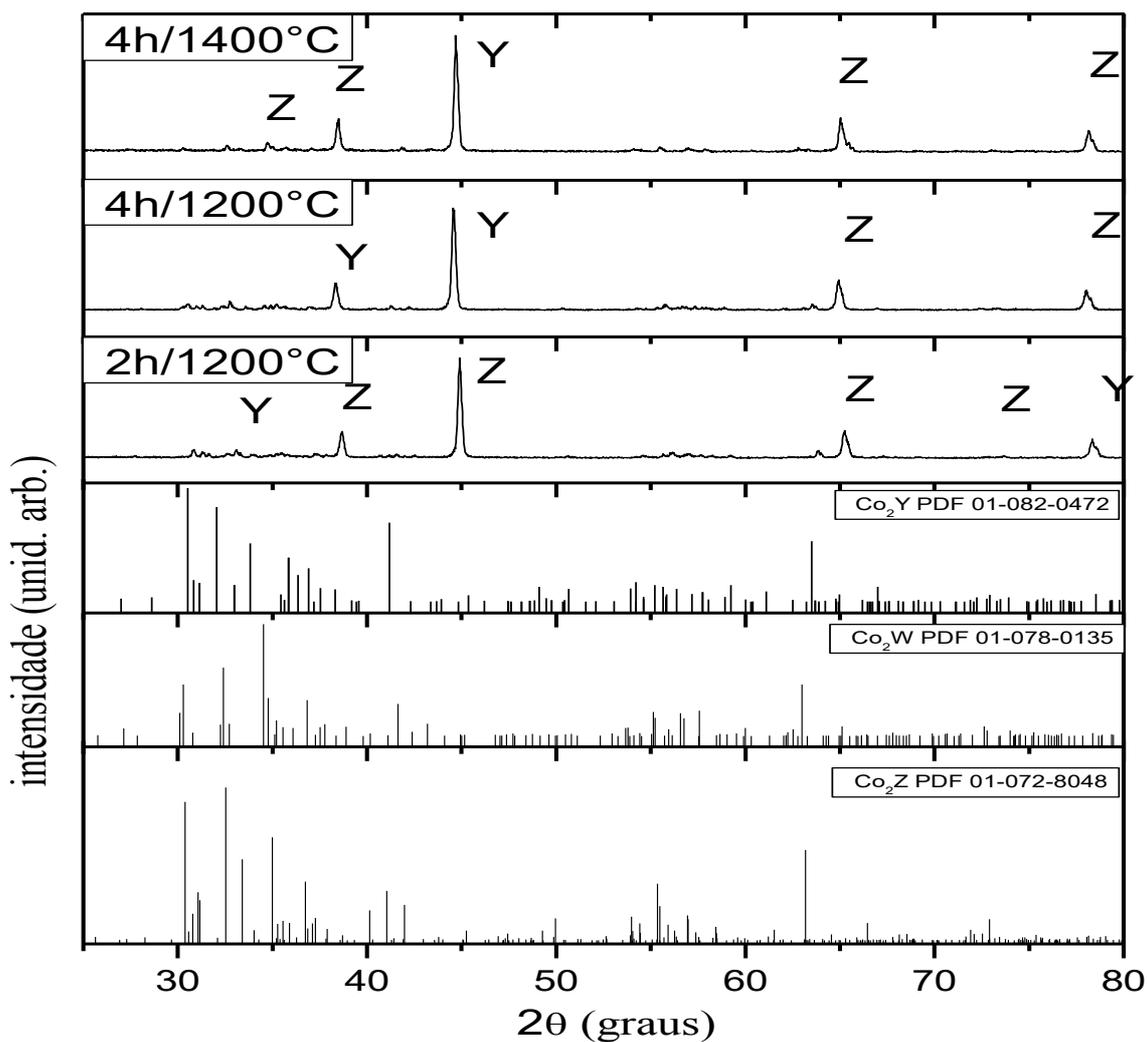


Figura 5-4 Difratometria de raios X das pastilhas de $Ba_{0.8}Sr_{2.2}Co_2Z$ produzidas em diferentes condições de sinterização.

Assim como observado nas outras amostras ocorre a formação de uma orientação preferencial induzida pela pressão de pastilhamento. Esse comportamento, está de acordo com o relatado na literatura por (QIN; VERWEIJ, 2012) que verificou a presença de fases espúrias em amostras sinterizadas a 1250 °C além de todas amostras sinterizadas terem apresentado orientação preferencial paralelamente a superfície da amostra

A Figura 5-5 mostra os resultados da difratometria das pastilhas de $Ba_{1.2}Sr_{1.8}Co_2Z$, também é observado a orientação espontânea das amostras, além de uma maior presença de outras fases que coexistem na mesma faixa de temperatura que a hexaferrita tipo Z.

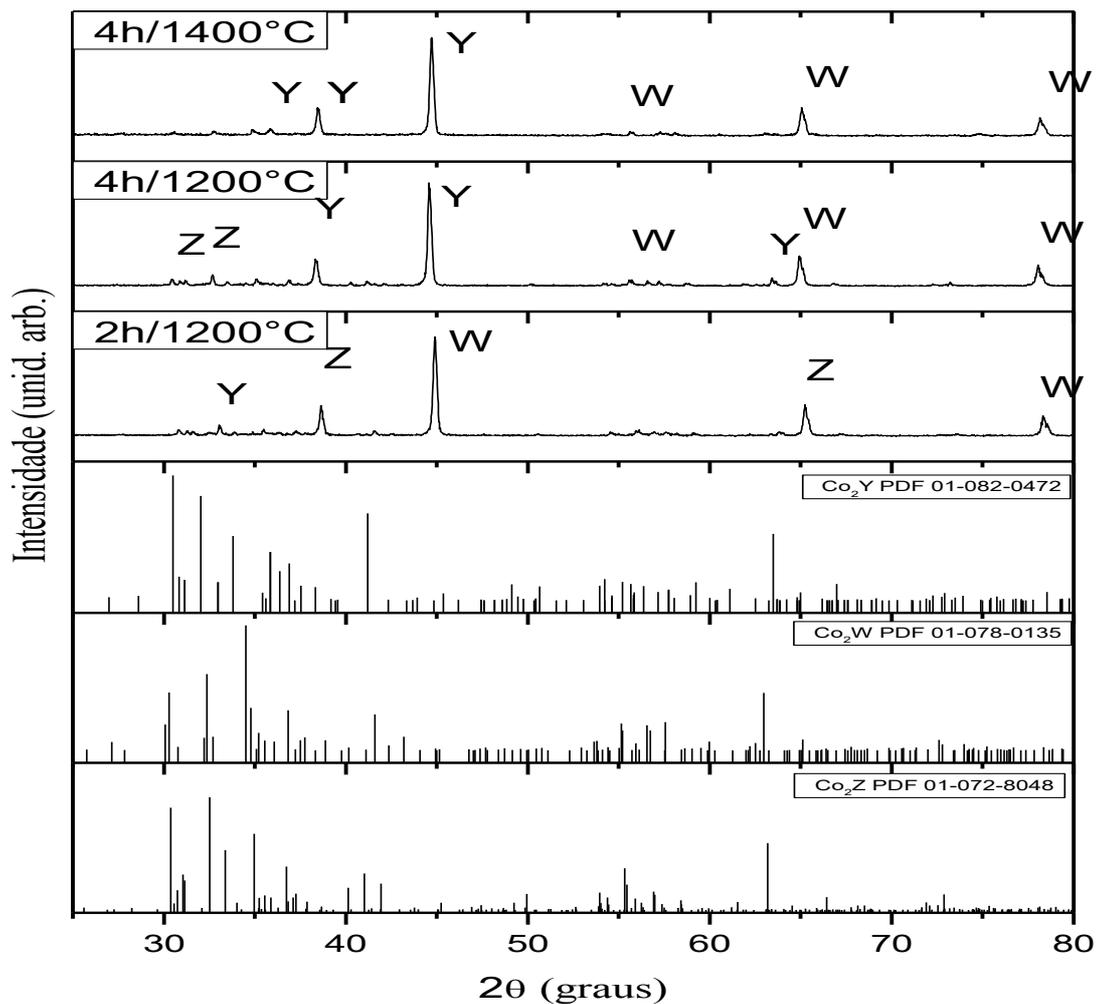


Figura 5-5 Difratometria de raios X das pastilhas de $Ba_{1.2}Sr_{1.8}Co_2Z$ produzidas em diferentes condições de sinterização.

As amostras $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ apresentadas na Figura 5-6, também demonstraram orientação espontânea, podemos associar a orientação ao efeito da prensagem das pastilhas, segundo (AOYAMA *et al.*, 2006) a ausência presença de íons de Sr na estrutura da hexaferrita do tipo Z favorece significativamente a ocorrência de orientação preferencial, atribuindo este fato a diferença de raio iônico dos íons de Ba e Sr, mudando sua distribuição nos sítios e induzindo uma distribuição anisotrópica dos íons de Co, (TAKADA *et al.*, 2006) quantificou o grau de orientação de amostras de Ba_3Co_2Z , Sr_3Co_2Z e $Ba_{1.5}Sr_{1.5}Co_2Z$, esta última possuía um grau de orientação significativamente mais baixo devido ao fato que nos outros compostos os momentos magnéticos estão praticamente no plano c enquanto no Sr_3Co_2Z , estão fora do plano.

A amostra $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ sinterizada a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h apresentou os resultados mais próximos do esperado, além de estar próximo do intervalo de temperatura tradicionalmente considerado como ótimo para a obtenção da hexaferrita tipo Z, e em função desses fatores foi escolhida para uma análise mais aprofundada de seus parâmetros cristalográficos.

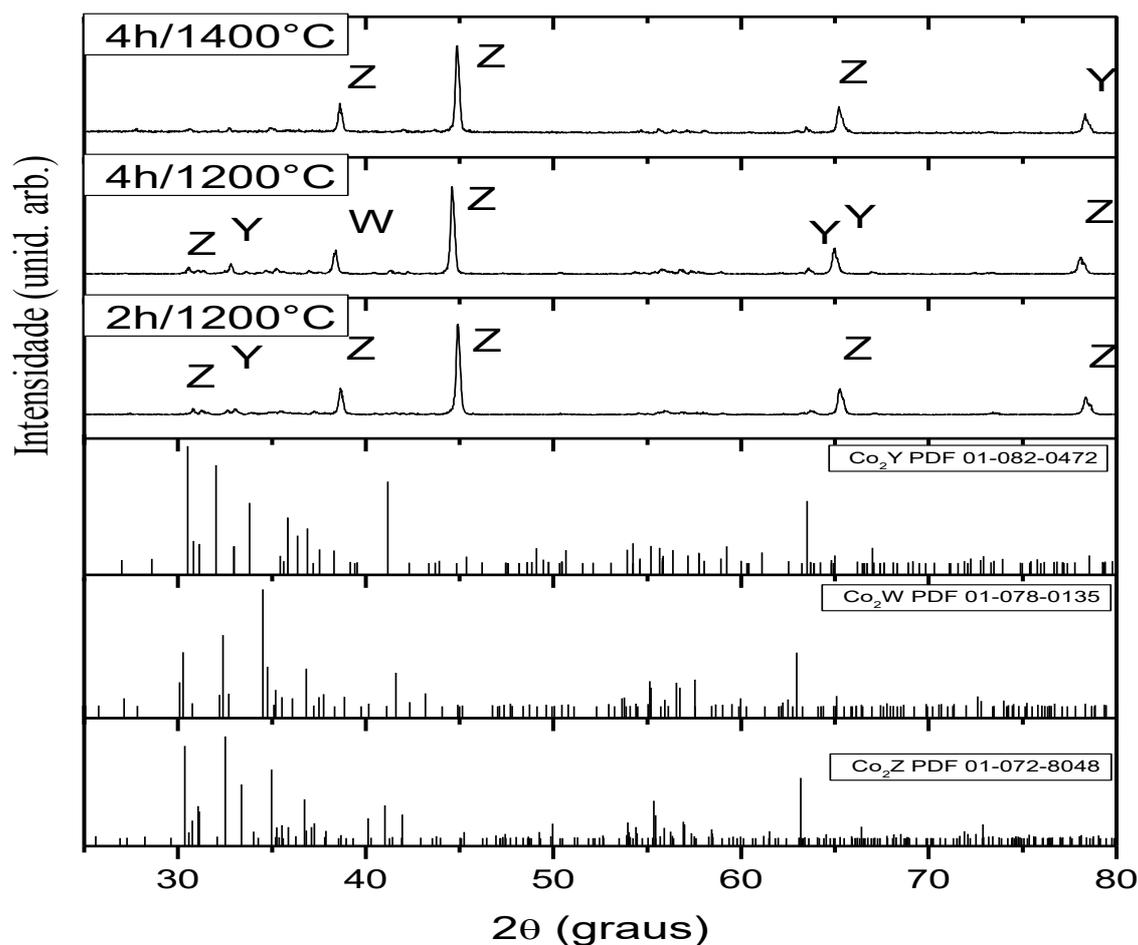


Figura 5-6 Difratometria de raios X das pastilhas de $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ produzidas em condições de sinterização.

A Figura 5-7 mostra o padrão de difração do $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ sinterizado em $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h na forma de pastilha Figura 5-7 (a) e pó Figura 5-7 (b). A pastilha demonstrou orientação preferencial para os planos com baixo espalhamento, esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos por TAKADA *et al.*, 2006 e segundo seu trabalho, está relacionado a direção preferencial de magnetização ao longo do plano c. Planos localizados em $45,05^\circ$; $65,45^\circ$ e $78,55^\circ$ foram favorecidos pelo processo de sinterização,

além de um deslocamentos dos planos cristalinos em altos ângulos indicando uma redução no volume da cela unitária, essa redução era esperada devido a substituição de íons de Ba^{2+} (1.35\AA) por íons de Sr^{2+} (1.12\AA).

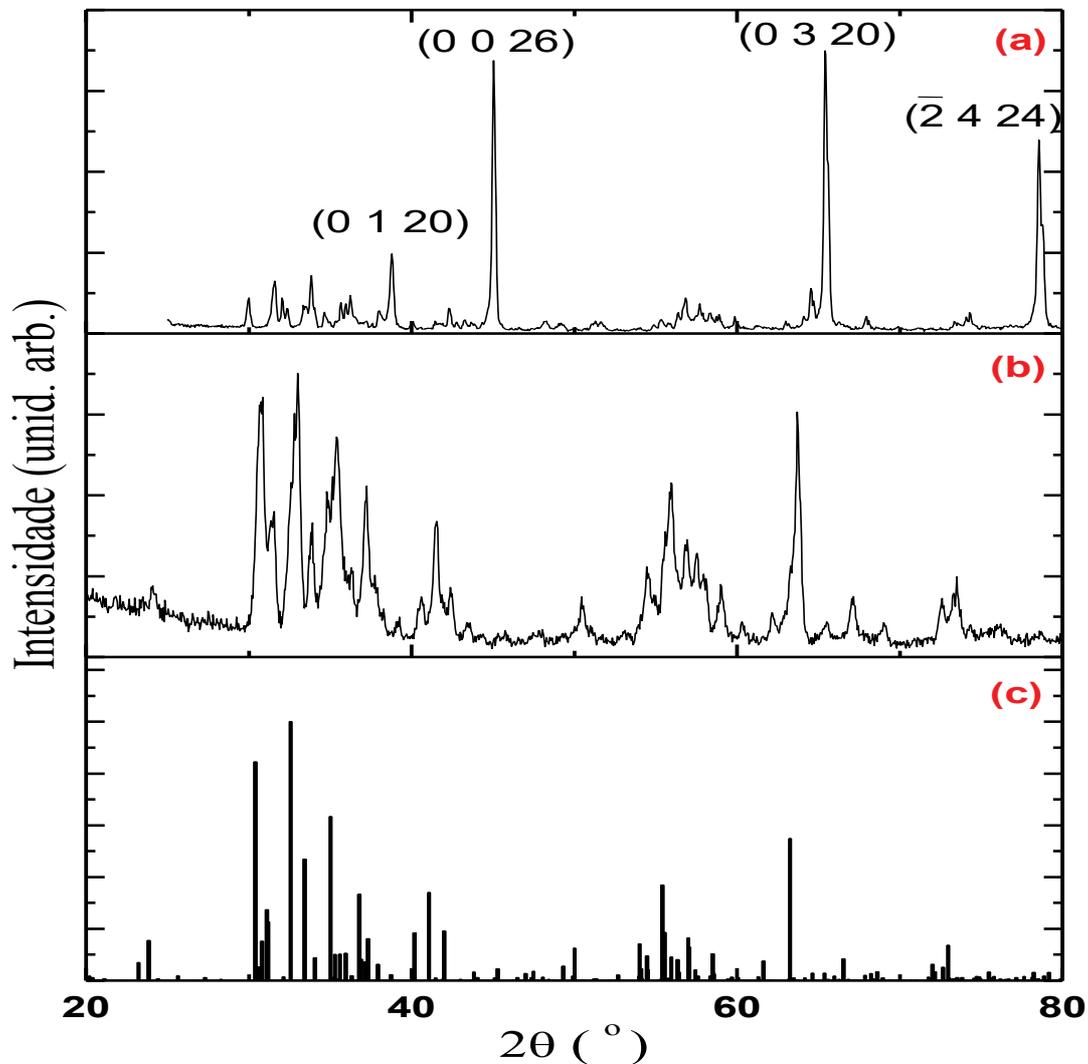


Figura 5-7 Padrão de difração do $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ sinterizado em $1200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, (a) pastilha, (b) pó, (c) padrão Co_2Z PDF 01-072-8048 (SANTOS *et al.*, 2014).

A Figura 5-7(b) mostra o difratograma do pó obtido através da trituração da pastilha. Os planos favorecidos estão ilustrados na Figura 5-8.

O resultado obtido tem alto grau de concordância com padrão da hexaferrita tipo Z de maneira que a amostra foi selecionada para uma análise mais aprofundada através de uma análise Rietveld (Figura 5-9).

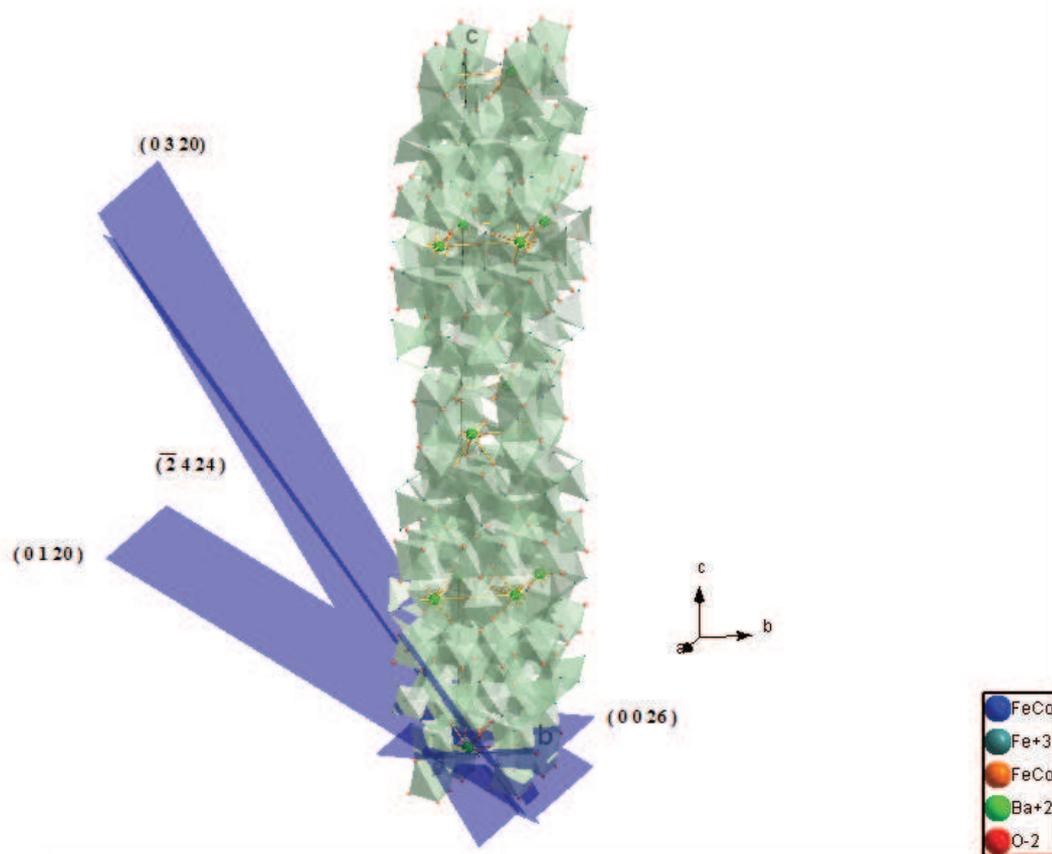


Figura 5-8 Representação dos planos cristalinos favorecidos pelo processo de sinterização das amostras.

Os dados experimentais foram refinados utilizando o software TOPAS da Bruker-AXS, o resultado demonstrou a fase Z como majoritária, entretanto devido ao fino equilíbrio de coexistência, foram detectadas traços das fases W e Y em menor quantidade e de acordo com o obtido em outros trabalhos (TAKADA *et al.*, 2006).

O fator $R_{wp} = 1,06$ e $GOF = 1,55$ do refinamento atestam a excelente concordância entre os dados experimentais e o modelo, com parâmetros de rede $a = 5,815 \text{ \AA}$ e $c = 51,986 \text{ \AA}$, esses valores estão ligeiramente abaixo dos parâmetros obtidos em outros trabalhos da hexaferrita Ba_3Co_2Z (QIN; VERWEIJ, 2012) entretanto essa diferença está relacionada a substituição dos íons de Ba^{2+} por íons de Sr^{2+} na estrutura que tem raio iônico inferior e em função disso tornando a estrutura mais compacta.

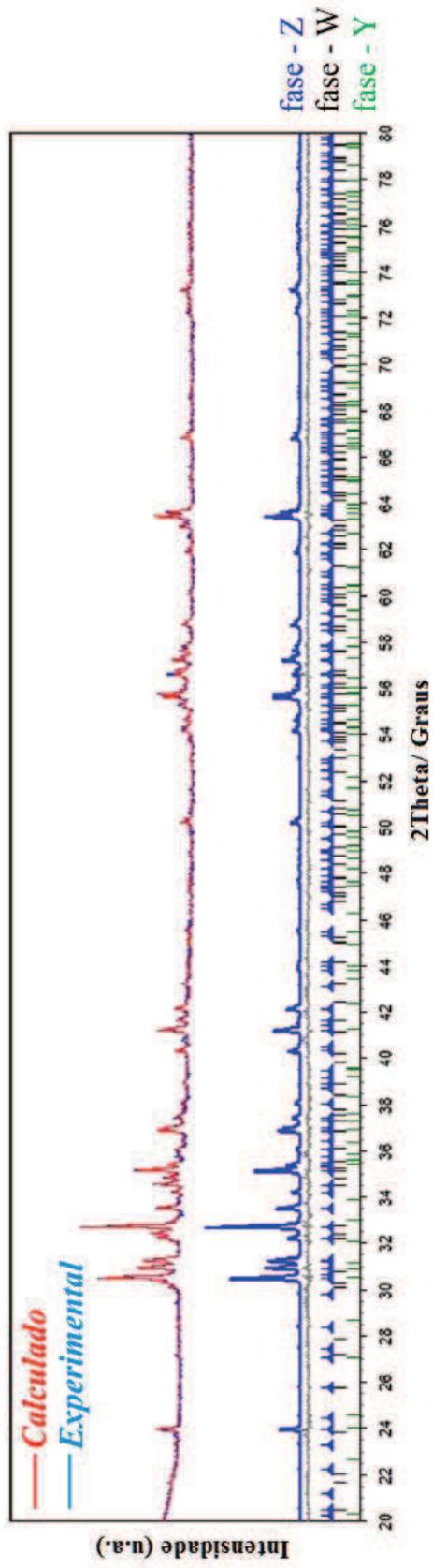


Figura 5-9 Análise Rietveld do padrão de difração de raios X da amostra $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{C}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_{41}$ (SANTOS et al., 2014).

5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A amostra $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ foi escolhida para a realização dessa análise, mostram uma maior presença de íons de Fe, Ba, Co e Sr nas proporções relativas esperadas em relação a fórmula química.

As concentrações de cada elemento presentes na amostra estão demonstradas na Tabela 5-1. A presença de outros elementos em menor proporção pode ser associada a impurezas presentes nos reagentes químicos utilizados ou contaminação no cadinho utilizado para a sinterização da amostra, entretanto devido a sua baixa quantidade não trouxeram qualquer relevância de acordo com os resultados obtidos.

Tabela 5-1 Porcentagem de elementos químicos presentes na amostra $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$.

EDXRF: Resultados Quantitativos	
Elemento	Quantidade na amostra (%)
Fe	75.071
Ba	12.354
Co	6.676
Sr	5.176
Ca	0.630
Pd	0.092

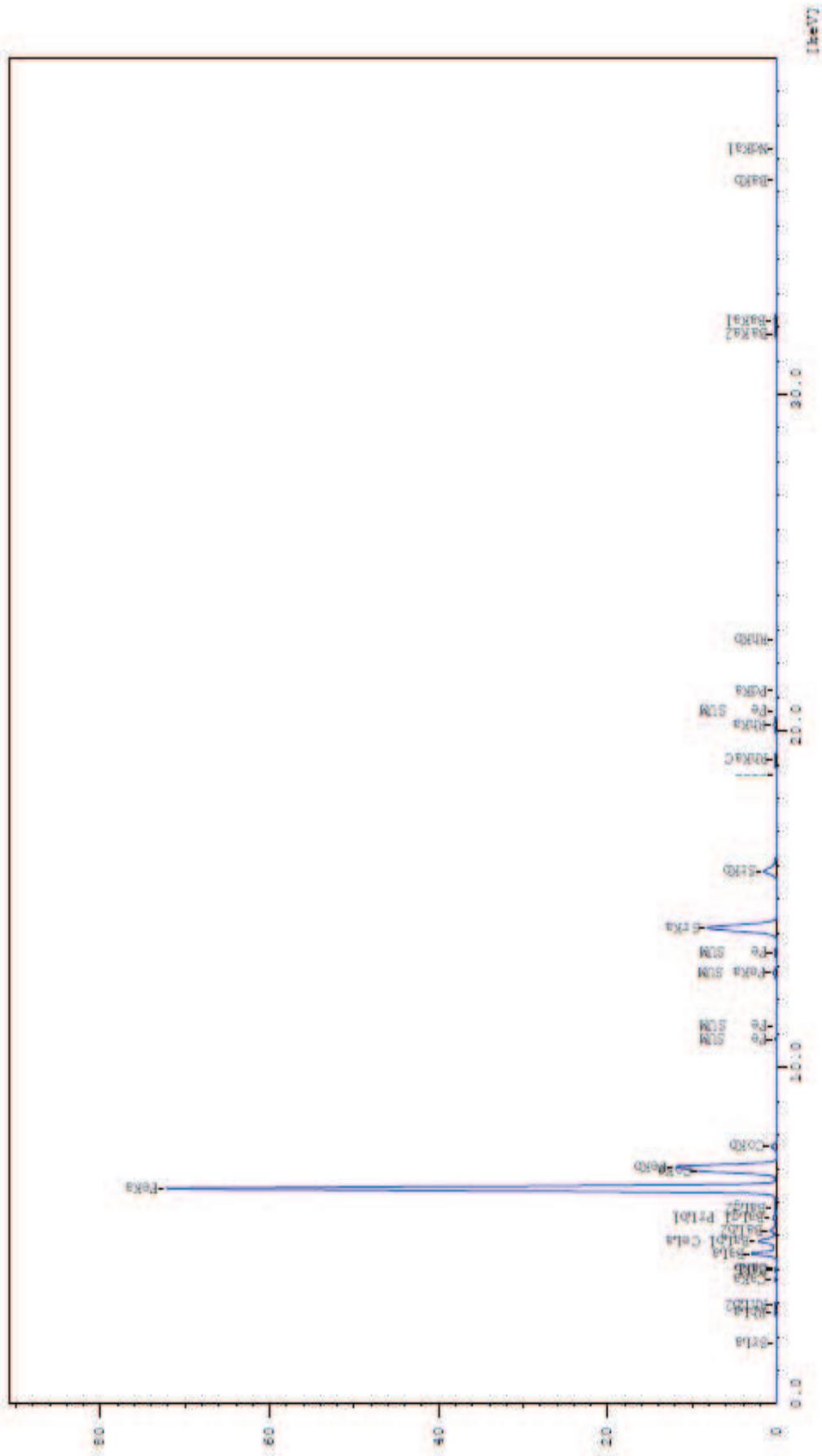


Figura 5-10 Análise FRX do multiferróico Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co₂Z por fluorescência de raios X

5.4 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A resistividade elétrica do $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{14}\text{Co}_2\text{Z}$ foi de $2.08 \times 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$, sendo mais alta do que obtido em outros trabalhos (KITAGAWA *et al.*, 2010). A explicação para essa alta resistividade está associada a microestrutura da hexaferrita que é considerada como constituída de grãos de alta resistividade e contornos de grão de baixa resistividade (MU *et al.*, 2010), de tal maneira que, a condutividade elétrica está associada a troca de elétrons entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} e o valor alto de resistividade obtido deve-se a redução da troca de elétrons entre esse íons em função da substituição de íons de cobalto nos sítios originalmente pertencentes ao Fe.

A alta resistividade do $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{14}\text{Co}_2\text{Z}$ indica que trata-se de um candidato promissor para uso em dispositivos eletrônicos, equipamentos de comunicação, computadores entre outros além de abrir possibilidade para a existência do efeito magnetelétrico aplicando baixos campos magnéticos, conforme os resultados obtidos por (KITAGAWA *et al.*, 2010) que conseguiu uma resistividade da ordem de $\sim 10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ sinterizando a amostra em atmosfera controlada de oxigênio, a Tabela 5-2 traz uma comparação com os resultados obtidos em outros trabalhos.

Tabela 5-2 Comparação de valores de resistividade com a literatura.

Composto	Resistividade ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Rota de produção	Referência
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$	1.22×10^9	Reação do estado sólido	(Zhang, <i>et al.</i> , 2012)
$\text{Ba}_3\text{Co}_2(0.8-y)\text{Cu}_{0.4}\text{Z}_{2x}\text{Fe}_{23.5}\text{O}_{41}$	3.21×10^7	Reação do estado sólido	(Zhang, <i>et al.</i> , 2003)
$\text{Ba}_{3-x}\text{La}_x\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	$\sim 10^6$	Sol-gel	(Rashad <i>et al.</i> , 2012)
$\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	2.08×10^9	Sol gel proteico	(Santos, Y. P, 2014)
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Z}$	$1-2 \times 10^7$	-	(Pullar, 2012)
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$	$1.3 \times 10^9 / 6 \times 10^3$	Reação do estado sólido	(Kitagawa, <i>et al.</i> , 2010)

5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 5-11 mostra a evolução do espectro Raman das pastilhas sinterizadas a 1200°C/2h de acordo com o aumento da proporção de íons de bário na estrutura. O incremento dessa proporção induz um aumento no pico em torno de $\sim 340\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao modo vibracional A_{1g} e está relacionado a um octaedro no interior da estrutura do tipo M (KREISEL, *et al.*, 1998). A substituição dos íons do Sr por íons de Ba que possui um raio iônico significativamente maior resulta em uma distorção no sítio em que está localizado e altera desta forma o ângulo da ligação Fe(4)-O(2)-Fe(5) localizada na borda entre os blocos *L* e *S* da hexaferrita do tipo Z (116° no $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Z}$ e 123° no $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$).

O incremento da quantidade de bário na estrutura, portanto, se traduz numa conformação mais aguda do ângulo nessa ligação entre os íons de ferro da 4ª e 5ª camada, que por sua vez pode induzir mudanças nos sítios octaédricos da estrutura e produzir o pico observado, o qual está associado a maior presença de bário na estrutura.

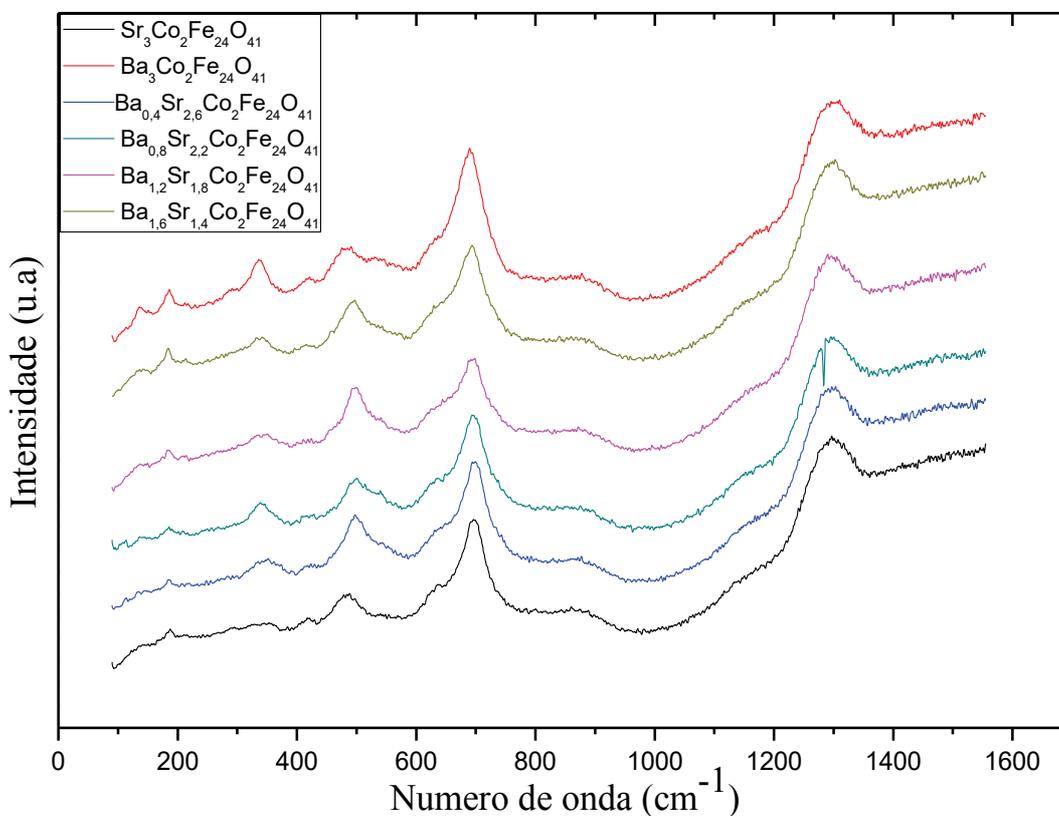


Figura 5-11 Espectro Raman obtido das pastilhas de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ sinterizados a 1200 °C por 2h.

A Figura 5-12 mostra o espectro do $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Co}_2\text{Z}$ em temperatura ambiente. Foram identificados 10 picos localizados em $137,4\text{ cm}^{-1}$, $191,6\text{ cm}^{-1}$, $220,6\text{ cm}^{-1}$, $293,0\text{ cm}^{-1}$, $350,8\text{ cm}^{-1}$, $419,3\text{ cm}^{-1}$, $495,3\text{ cm}^{-1}$, $546,0\text{ cm}^{-1}$, $636,3\text{ cm}^{-1}$, e $700,5\text{ cm}^{-1}$, medidos em 293 K. Nessa amostra, foi realizado um acompanhamento da evolução do espectro em função da temperatura, desde temperatura ambiente até 703 K. Alguns desses modos vibracionais identificados apresentaram um comportamento anômalo em relação a sua posição, ou seja, um mesmo modo vibracional variando sua posição para regiões de maior ou menor energia em função do incremento da temperatura, e também na intensidade integrada dos picos.

Entre os modos vibracionais identificados, aquele que mostrou uma maior relação sinal-ruído com a temperatura e que não se sobrepondo a outros picos a medida que a temperatura aumentava, foi o modo vibracional localizado em $700,5\text{ cm}^{-1}$ (em temperatura ambiente), por esta razão foi escolhido para ter seu comportamento monitorado.

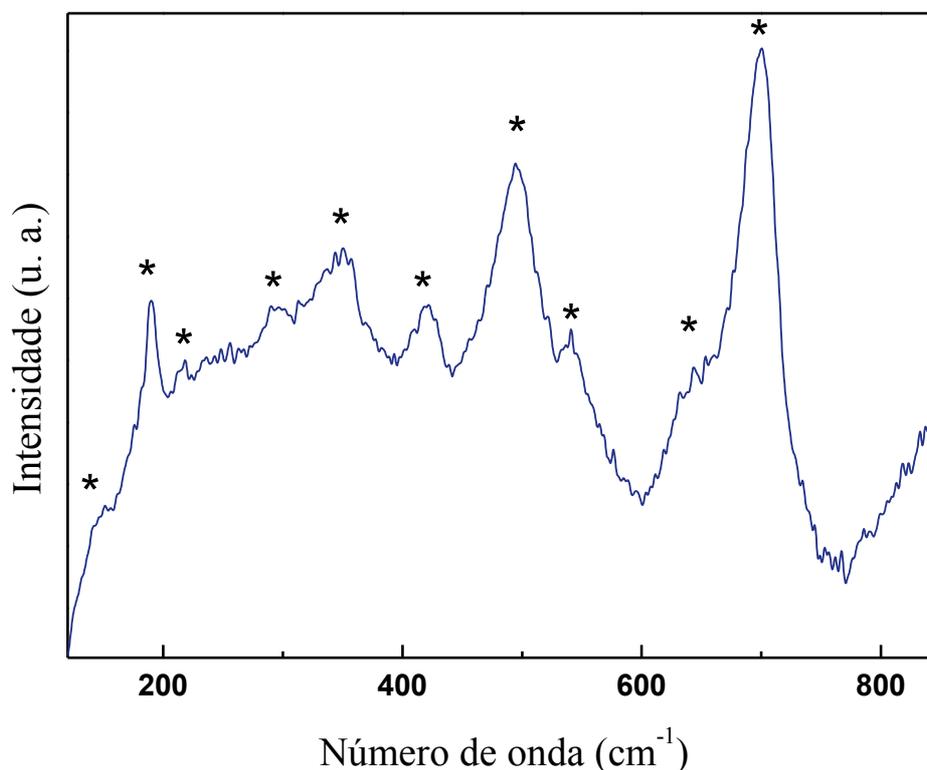


Figura 5-12 Espectro Raman do $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Co}_2\text{Z}$. em 293 K, * indica a posição dos modos vibracionais (SANTOS *et al.*, 2014).

Kreisel *et al.* fez um estudo Raman dos modos vibracionais da hexaferrita do tipo M, concluindo que os picos localizados na banda $670\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao modo

vibracional A_{1g} e que está associado a vibração de alongamento do tetraedro FeO_4 presente no bloco S do cristal (KREISEL, *et al.*, 1998). Esse mesmo modo vibracional também foi encontrado na hexaferrita do tipo Y (KHANDURI *et al.*, 2012). Considerando que o bloco estrutural S é parte integrante da hexaferrita tipo Z, é razoável inferir que este pico também corresponde ao modo vibracional A_{1g} no espectro obtido.

A Figura 5-13 mostra a evolução do modo vibracional A_{1g} do $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ na forma de pastilha desde 483 K até 703 K, é nesse intervalo de temperatura em que ocorrem as principais transições magnéticas acontecem nas Co_2Z (PULLAR, 2012; SODA *et al.*, 2011). À medida que a temperatura cresce, os modos vibracionais estão se alargando e se deslocando. O modo vibracional $700,5\text{ cm}^{-1}$ é influenciado por um pico satélite localizado em $636,3\text{ cm}^{-1}$. Em função disso, para uma análise de maior confiabilidade, foi necessário realizar o processo de deconvolução de picos. Esse processo está ilustrado na inserção da Figura 5-13.

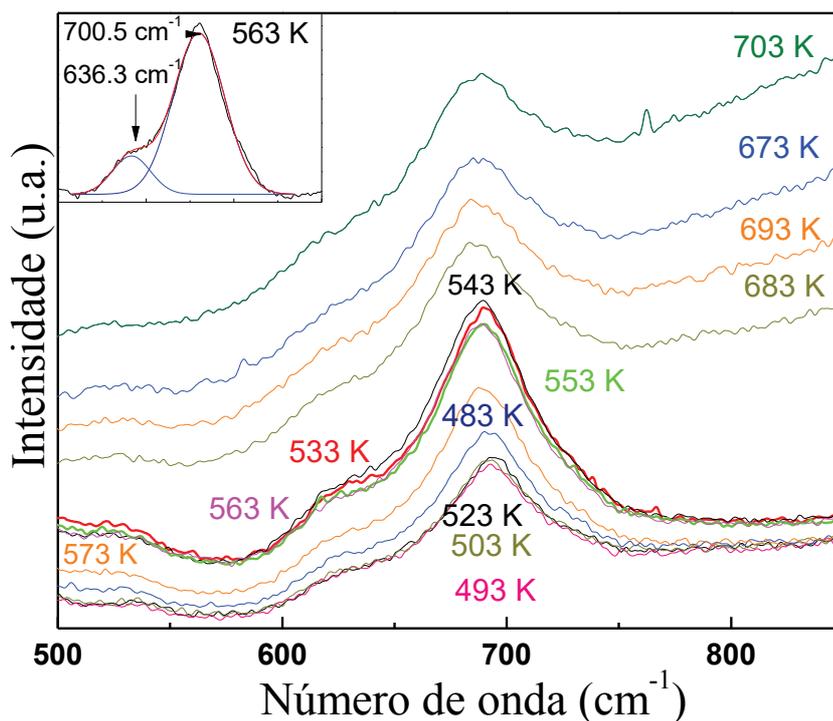


Figura 5-13 Espectro Raman da pastilha de $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$ no intervalo de temperatura entre 483-703K. A inserção na figura ilustra o processo de deconvolução utilizado (SANTOS *et al.*, 2014).

Diversos trabalhos utilizam a espectroscopia Raman para acompanhar essas transições estruturais ou magnéticas e nesse trabalhos o uso do procedimento de deconvolução de picos é usual para eliminar a interferência de picos que se sobrepõem,

inclusive na observação de parâmetros magnéticos monitorando a intensidade dos modos vibracionais em função da temperatura (HAUMONT *et al.*, 2006; RAMIREZ *et al.*, 2008).

As hexaferritas cujo íon Me é o cobalto possuem uma característica marcante, é o único tipo de hexaferrita cujo o eixo fácil de magnetização em temperatura ambiente é perpendicular ao eixo c, localizado no plano basal e, com o aumento da temperatura os momentos magnéticos adquirem um arranjo paralelo ao eixo c, tornando-se uma ferrita uniaxial (PULLAR, 2012).

Takada *et al.* mostraram que esse realinhamento dos momentos magnéticos (planar \rightarrow axial) na hexaferrita $Ba_{1.5}Sr_{1.5}Co_2Z$ e Sr_3Z acontece no intervalo de temperatura de 523-573K (TAKADA *et al.*, 2006). Essa reorientação dos momentos magnéticos, formando um ângulo de 0° com o eixo c foi observada em 566 K em Sr_3Z (SODA *et al.*, 2011).

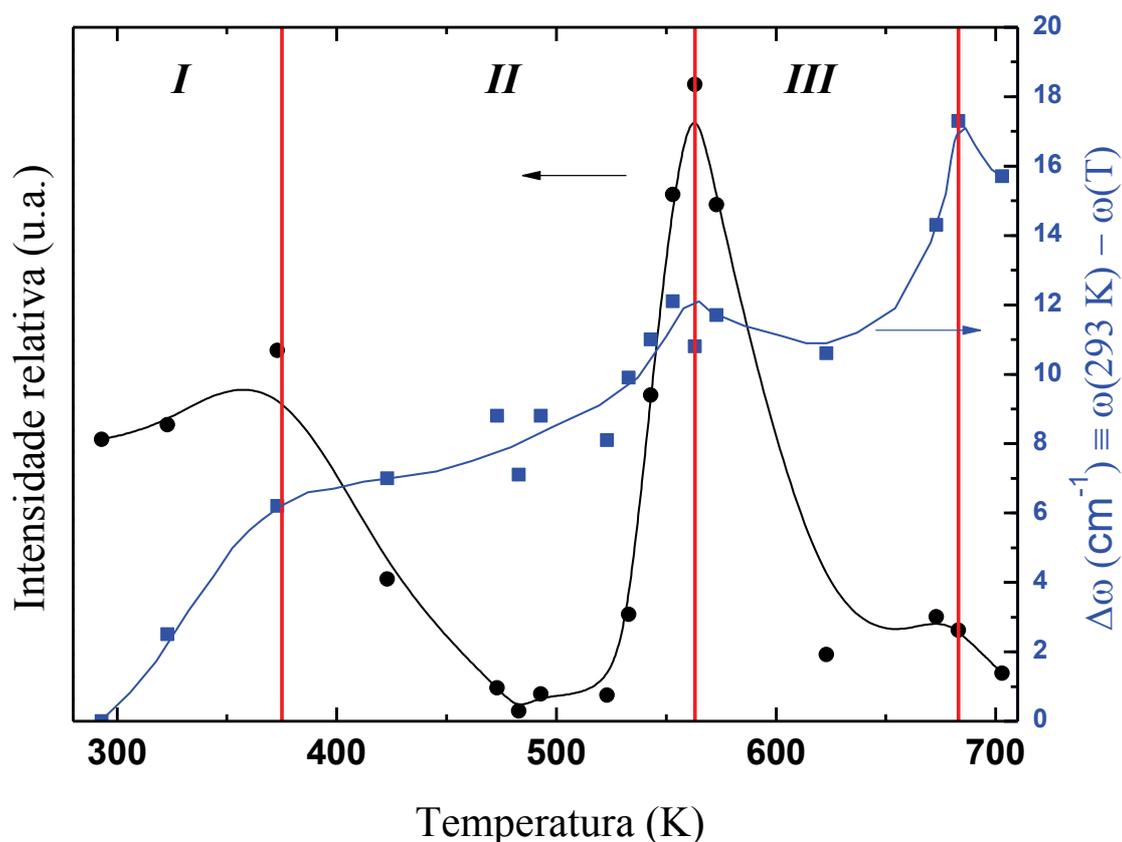


Figura 5-14 Intensidade e deslocamento ($\Delta\omega$) do modo vibracional em função da temperatura para $Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co_2Z$. As linhas conectando os pontos são guias para os olhos (SANTOS *et al.*, 2014).

A Figura 5-14 mostra a intensidade e deslocamento ($\Delta\omega$) do modo vibracional em $700,3 \text{ cm}^{-1}$ em função da temperatura. Na figura são observados 3 picos localizados em 375K, 563K e 683K que delimitam 3 regiões diferentes e estão associados a diferentes interpretações físicas. Uma mudança na anisotropia magnetocristalina foi observada abaixo de 220K e 400K para o $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Z}$ e $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Z}$, respectivamente (PULLAR, 2012; SODA *et al.*, 2011). Frente a isso, o pico em 375K foi associado a transição entre a região I e II, que representa a mudança no arranjo da direção de fácil magnetização, ela deixa de ser cônica e passa a ser planar, caracterizando a estrutura *ferroxplana* do composto.

O segundo pico em 563 K indica a temperatura de transição no regime magnético (T_{pu}) da amostra e está associado à mudança na orientação dos momentos magnéticos que saem da configuração planar, isto é, perpendicular ao eixo c, e se orientam paralelamente ao eixo c, tornando-se desta forma em uma ferrita uniaxial(SODA *et al.*, 2011). O momento efetivo dos íons de cobalto na estrutura do $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_2\text{Z}$, de acordo com (TAKADA *et al.*, 2006), desaparece no intervalo de temperatura entre 523 a 623K. Isso explica a presença da T_{pu} nessa temperatura, porque devido a presença dos íons de cobalto na estrutura os momentos magnéticos se alinham perpendicularmente ao eixo c. Uma vez que esses íons deixam de contribuir para o momento magnético da estrutura, estes tendem a se alinhar paralelamente ao eixo c assim como todas as outras hexaferritas cujo íon de metal de transição divalente, Me, não é o cobalto.

O pico em 683 K foi associado a mudança de ordenamento magnético da amostra onde deixa de ser um ferrimagneto e torna-se um material paramagneto, indicando portanto a temperatura de Curie (T_c). Resultado semelhante foi obtido por (TAKADA *et al.*, 2006) que encontrou $T_c = 670 \text{ K}$, considerando que o valor da T_c guarda dependência com o método de síntese utilizado, essa associação é natural.

Todos esses paralelos cruzados entre os resultados da espectroscopia Raman e características magnéticas são explicados pela existência de um forte acoplamento spin-fônon no $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Z}$, uma vez que não existem transições estruturais no intervalo de temperatura abordado (TAKADA *et al.*, 2006). A existência desse tipo de acoplamento é esperada nos materiais multiferróicos e já comprovada experimental na hexaferrita tipo M em outros trabalhos recentes (CHEN *et al.*, 2013), fortalecendo assim a existência do acoplamento na amostra produzida.

5.6 MAGNETOMETRIA

A Figura 5-15 mostra as curvas de magnetização da amostra $\text{Sr}_{2.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_2\text{Z}$ na forma de pastilha e pó. O caráter ferrimagnético da pastilha e do pó é evidenciado pelas curvas de magnetização, pela magnetização de saturação, M_s , além da magnetização remanente M_r e a relação entre elas, menor que 0.5 corresponde, desta forma ao que é relatado na literatura. O valor de H_c é bem pequeno caracterizando uma ferrita mole que aliado a alta resistividade presente nas hexaferritas (PULLAR, 2012) a qualifica como um excelente candidato para aplicações em dispositivo eletrônicos.

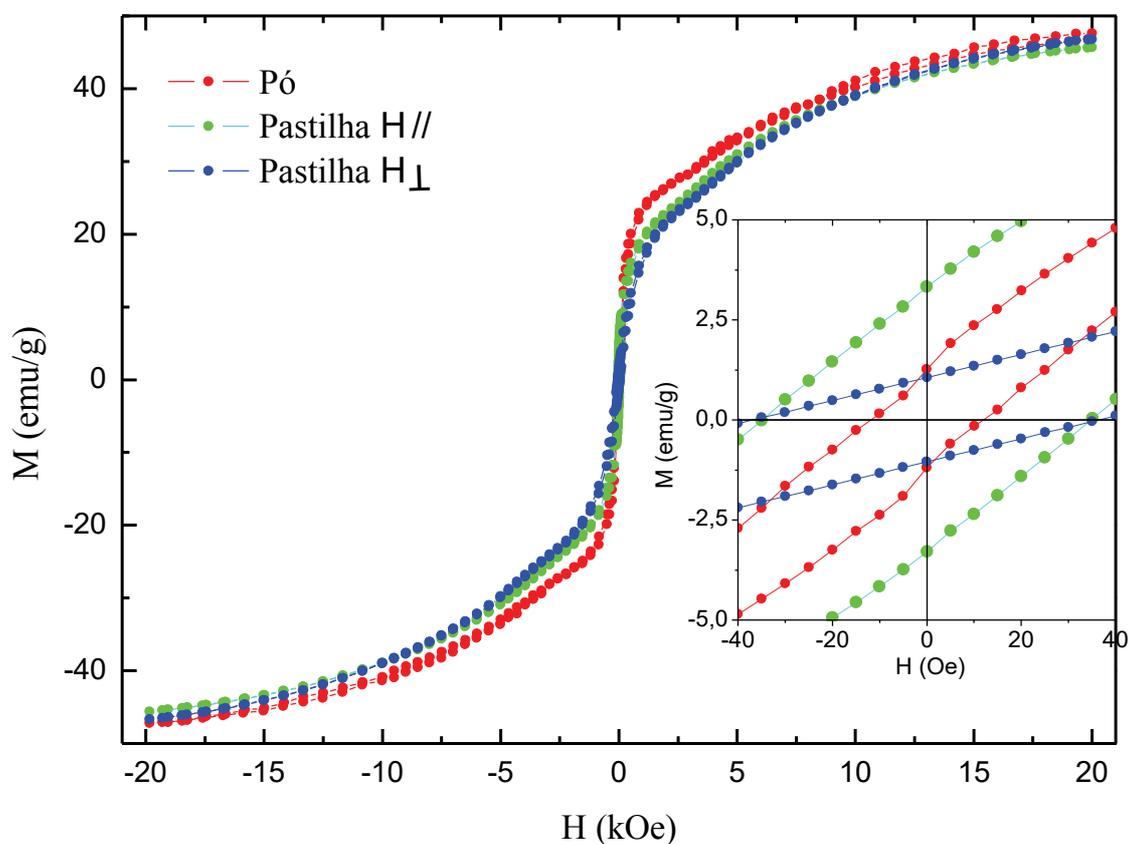


Figura 5-15 Curva de magnetização em função do campo aplicado em temperatura ambiente do $\text{Sr}_{2.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_2\text{Z}$ em pastilha e pó. A inserção na figura mostra uma ampliação na região próxima de zero.

Os valores de M_s , M_r , H_c e M_r/M_s estão apresentados na Tabela 5-3, a pressão e a temperatura de sinterização levaram a alterações nesses parâmetros magnéticos devido a pequena anisotropia magnética quando é aplicado um campo magnético paralelo ou perpendicular a pastilha, isso está associado a uma pequena inclinação do eixo c em

relação a superfície da pastilha, corroborando com a hipótese de orientação das amostras reveladas na difratometria de raios X.

Tabela 5-3 Parâmetros magnéticos em temperatura ambiente para $\text{Sr}_{2.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_2\text{Z}$ sinterizado em $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$

Parâmetros	Pó	Pastilha H//	Pastilha H \perp
M_s (emu/g)	47	45	46
M_r (emu/g)	1,1	3,3	1,1
H_c (Oe)	10,4	34,9	34,9
M_r/M_s	0,023	0,073	0,024

A Figura 5-16 mostra as curvas de magnetização para a amostra $\text{Sr}_{2.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_2\text{Z}$.

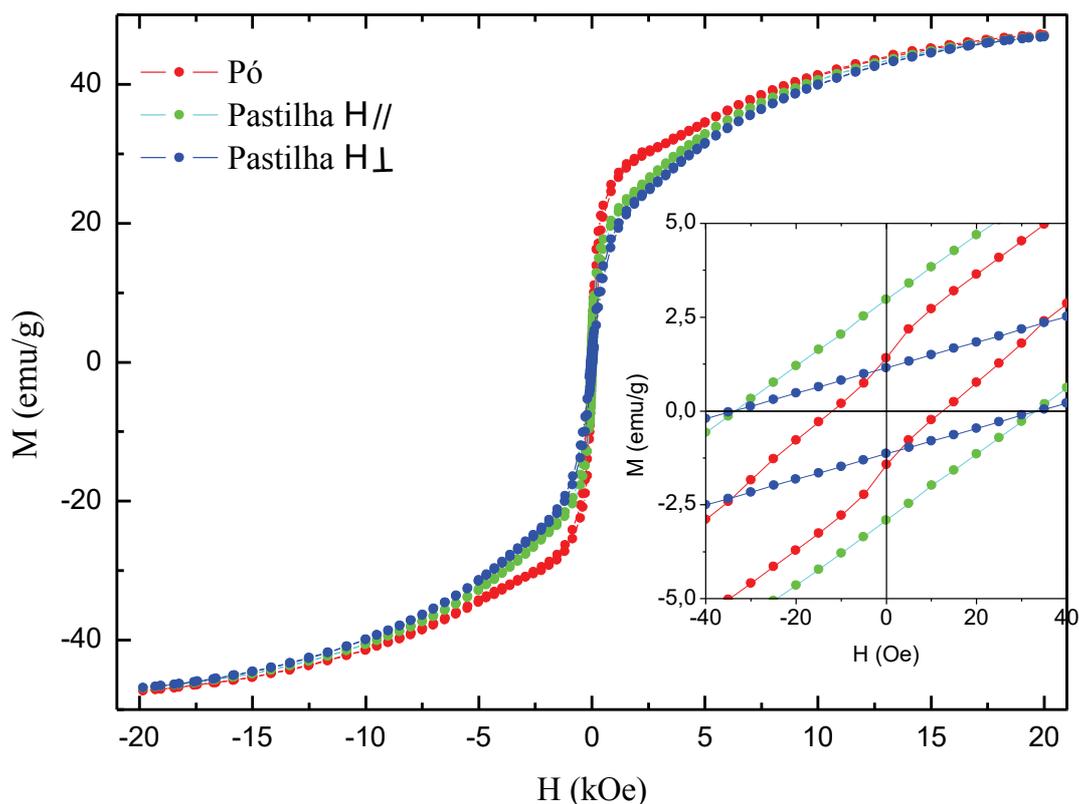


Figura 5-16 Curva de magnetização em função do campo aplicado em temperatura ambiente do $\text{Sr}_{2.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_2\text{Z}$ em pastilha e pó. A inserção na figura mostra uma ampliação na região próxima de zero

De características similares a amostra $\text{Sr}_{2.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Co}_2\text{Z}$ também apresenta ordenamento ferrimagnético. As amostras também apresentam o comportamento de

crescimento da magnetização em 2 etapas relatado por (PULLAR; BHATTACHARYA, 2001) e esclarecidos por Kitagawa *et al*, sendo este comportamento resultado da transformação de um estado de ordenamento magnético cônico-transversal, centro da Figura 3-6 (a), em um estado ferrimagnético. Os parâmetros magnéticos são apresentados na Tabela 5-4.

Tabela 5-4 Parâmetros magnéticos em temperatura ambiente para $\text{Sr}_{2,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Co}_2\text{Z}$ sinterizado em $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$

Parâmetros	Pó	Pastilha H//	Pastilha H \perp
M_s (emu/g)	47	46	46
M_r (emu/g)	1,4	2,9	1,2
H_c (Oe)	11,9	34,9	34,9
M_r/M_s	0,030	0,063	0,026

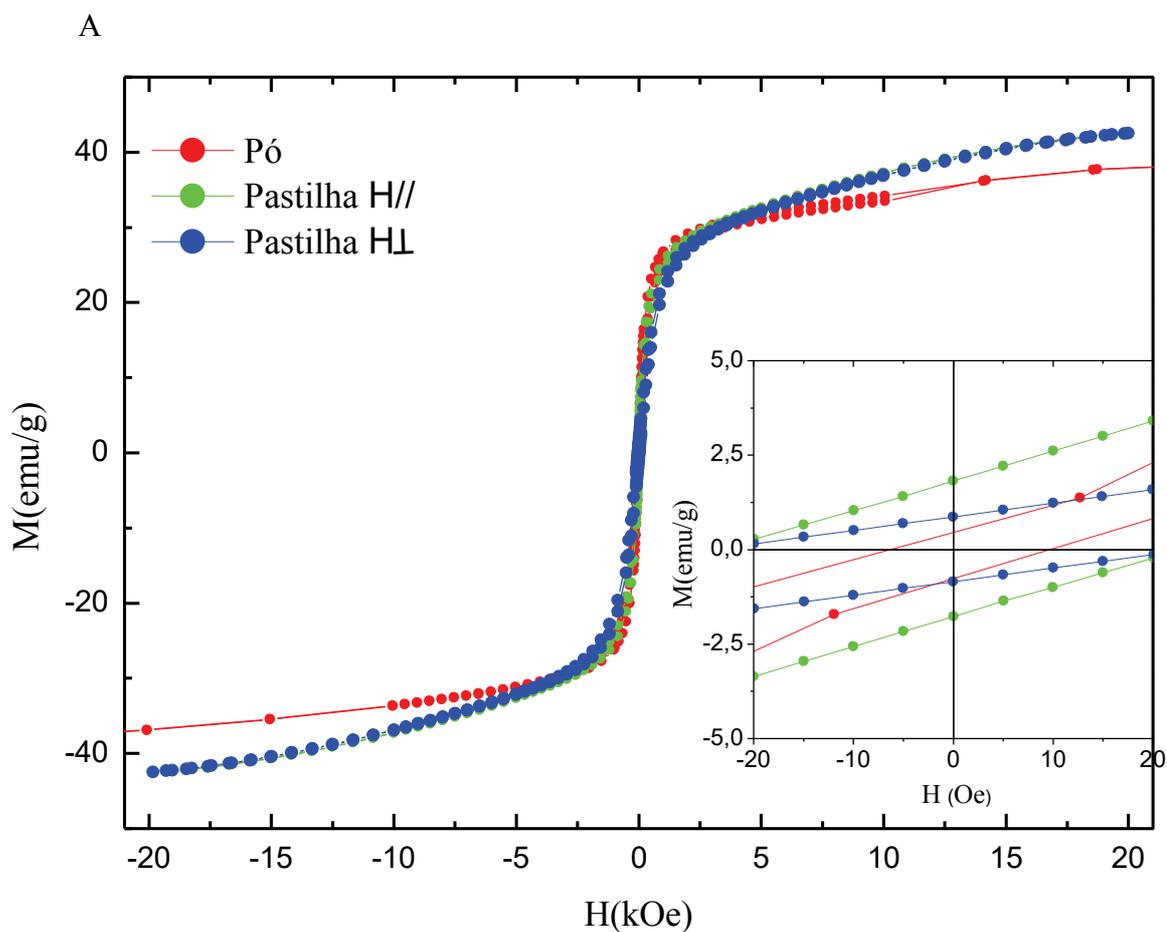


Figura 5-17 representa o comportamento das curvas de magnetização da amostra $\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Co}_2\text{Z}$. Os resultados obtidos são similares ao obtido das outras amostras, os respectivos parâmetros magnéticos são apresentados na Tabela 5-5, também demonstrando uma variação entre a M_r quando o campo é aplicado paralelamente ou perpendicularmente em relação a superfície da pastilha.

Tabela 5-5 Parâmetros magnéticos em temperatura ambiente para $\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Co}_2\text{Z}$ sinterizado em $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Parâmetros	Pó	Pastilha H//	Pastilha H \perp
M_s (emu/g)	40,4	42	42
M_r (emu/g)	0,5	1,8	0,9
H_c (Oe)	9,5	24,9	24,9
M_r/M_s	0.018	0,072	0,03

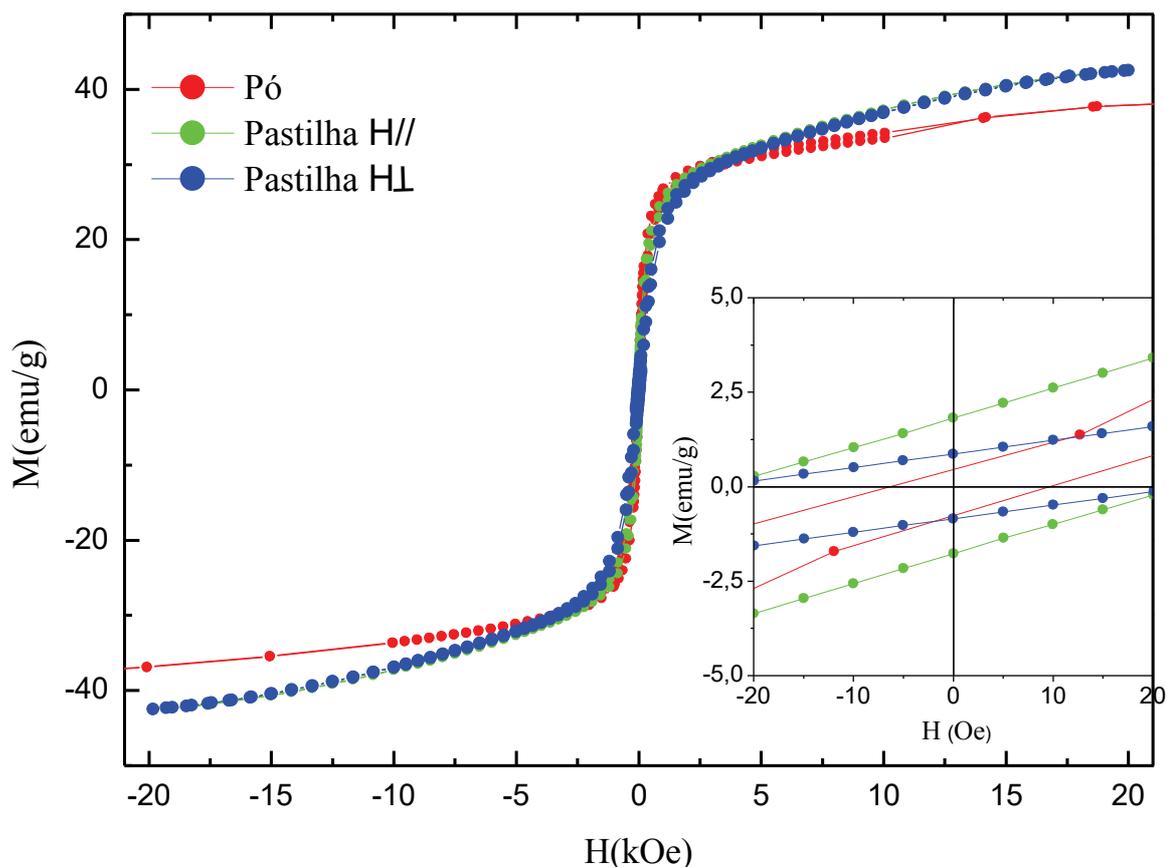


Figura 5-17 Curva de magnetização em função do campo aplicado em temperatura ambiente do $\text{Sr}_{1.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Co}_2\text{Z}$ em pastilha e pó. A inserção na figura mostra uma ampliação na região próxima de zero.

A Figura 5-18 mostra as curvas de magnetização para a amostra $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$, analisada também através da espectroscopia Raman, o campo coercitivo é o mesmo independente da direção cujo campo é aplicado. A Tabela 5-6 traz resumidamente os resultados dos parâmetros magnéticos dessa amostra.

Todas as amostras apresentaram propriedades magnéticas compatíveis com a hexaferrita do tipo *Z* e estão de acordo com outros trabalhos (PULLAR; BHATTACHARYA, 2001). A magnetização de saturação, M_s , decresce a medida que a quantidade de íons de Ba aumenta na amostra, esse resultado pode estar relacionado ao fato relatado na literatura que essa substituição causa mudanças na distribuição dos íons de cobalto nos sítios e a orientação dos momentos magnéticos, além de reduzir a temperatura de sinterização e melhorar a frequência característica da permeabilidade magnética do material entretanto a substituição total reduz a sua alta permeabilidade magnética (TAKADA *et al.*, 2006).

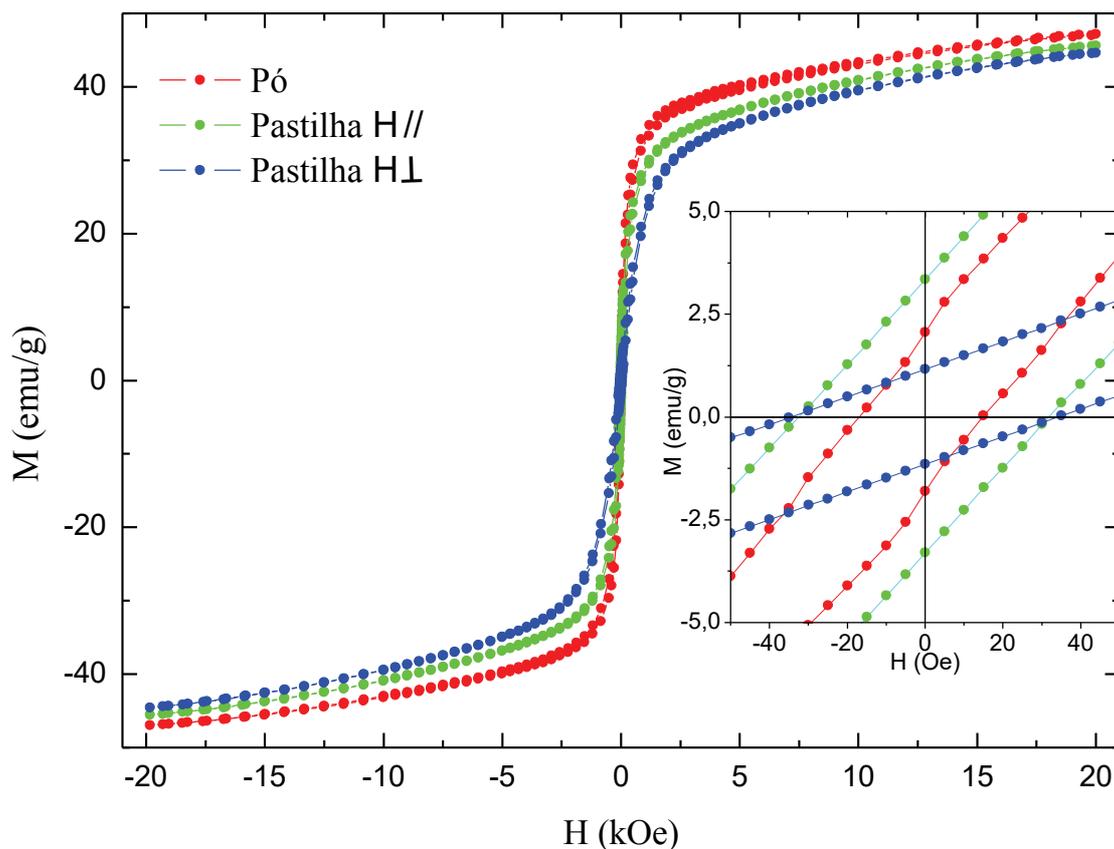


Figura 5-18 Curva de magnetização em função do campo aplicado em temperatura ambiente do $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ em pastilha e pó. O *inset* na figura mostra uma ampliação na região próxima de zero (SANTOS; *et al.* 2014).

Tabela 5-6 Parâmetros magnéticos em temperatura ambiente para $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ sinterizado em $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$

Parâmetros	Pó	Pastilha H//	Pastilha H \perp
M_s (emu/g)	47	45,8	44,9
M_r (emu/g)	1,7	3,3	1,2
H_c (Oe)	15	31	31
M_r/M_s	0,036	0,072	0,027

A Figura 5-19 traz a curva de $M \times T$ da amostra $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ em baixas temperaturas. A separação entre as curvas FC e ZFC em baixas temperaturas e a

saturação da curva FC nas proximidades de 2 K evidenciam o caráter ferrimagnético da amostra.

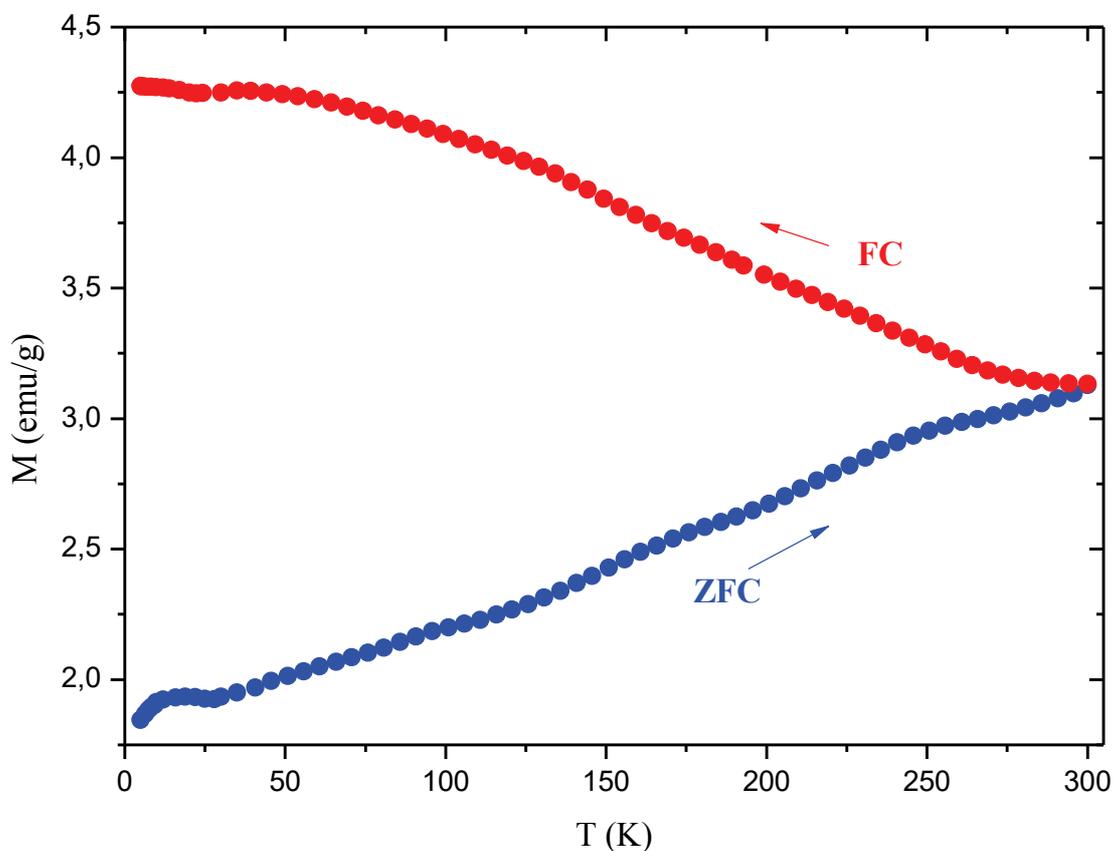


Figura 5-19 Curva de magnetização em função da temperatura ZFC/FC do $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ em pó, campo aplicado de 50 Oe.

A Figura 5-20 mostra a curva $M \times T$ da amostra $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ em alta temperatura. As mudanças de comportamento observadas 560 K e 660 K são relatadas na literatura e fazem parte do grupo de 3 mudanças na anisotropia magnética principais abaixo da T_c da hexaferrita tipo Z, essa mudança está associada a mudança na orientação dos momentos magnéticos que deixam a configuração de um cone de magnetização e passam a rotacionar no plano c, essas mudanças na anisotropia são causadas por uma forte dependência da escolha dos sítios dos íons de cobalto com a temperatura (PULLAR, 2012; TAKADA et al., 2006) e está de acordo com os resultados obtidos através da espectroscopia Raman e trabalhos similares (KITAGAWA et al., 2010).

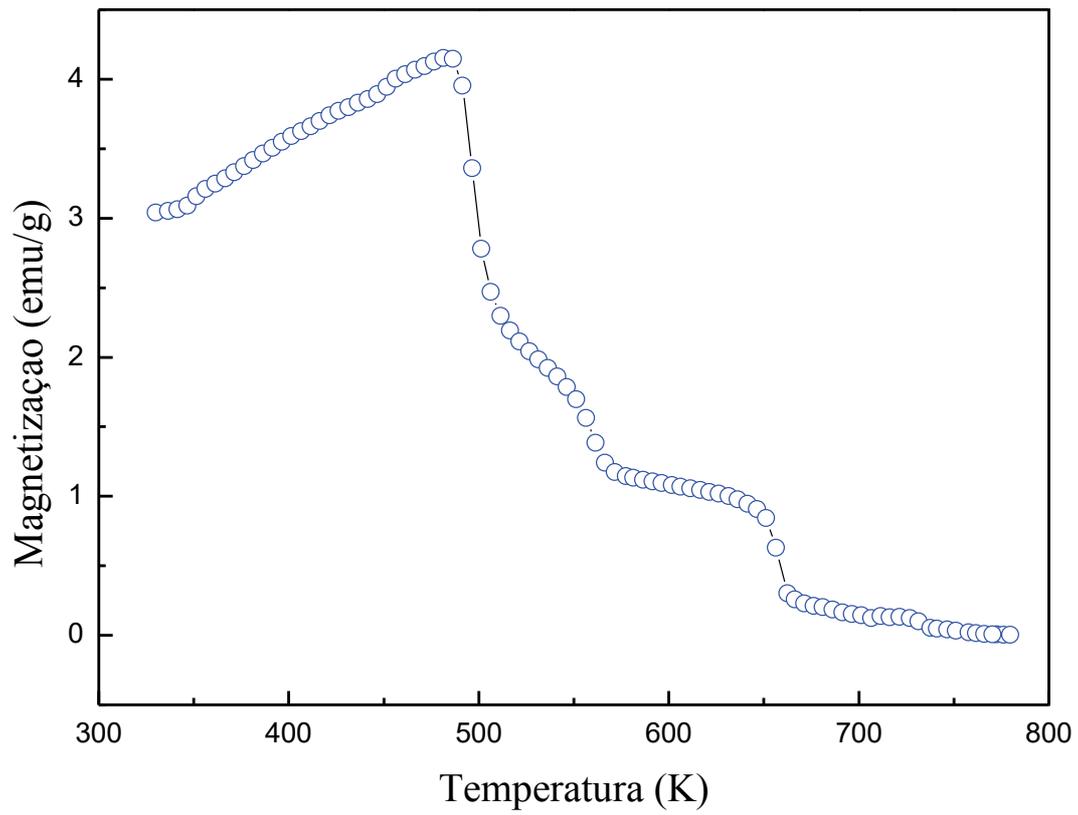


Figura 5-20 Curva de magnetização em função da temperatura MxT do $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Z}$ em pó, campo aplicado de 50 Oe.

6 CONCLUSÕES

O processo sol-gel proteico se mostrou uma rota síntese eficiente para a produção de hexaferritas do tipo Z.

As amostras em forma de pastilha apresentaram orientação preferencial em planos cristalinos com fraco espalhamento e no caso específico da amostra $Sr_{1.4}Ba_{1.6}Co_2Z$ mostrou deslocamento na região de altos ângulos indicando uma redução no volume da cela unitária

O refinamento Rietveld do $Sr_{1.4}Ba_{1.6}Co_2Z$ indicou a presença da fase Z como fase majoritária e a coexistência das fases W e Y em quantidade reduzida, os parâmetros cristalinos calculados concordam com os resultados obtidos em outros trabalhos.

As amostras mostraram M_r , M_s e H_c similares aos valores reportados em outros trabalhos na literatura.

Foi identificado o acoplamento magnético no composto $Sr_{1.4}Ba_{1.6}Co_2Z$ através da espectroscopia Raman, sendo possível identificar transições na orientação dos momentos magnéticos cônico→planar e planar→uniaxial, além da transição de regime ferrimagnético→paramagnético.

A alta resistividade elétrica no $Sr_{1.4}Ba_{1.6}Co_2Z$ torna-o excelente candidato para a aplicação em dispositivos eletrônicos, além de favorecer a observação do efeito magnetelétrico.

As diferenças entre os valores de M_r em relação a aplicação de um campo magnético paralelo ou perpendicular podem ser utilizadas como indicador da direção do campo magnético.

7 APÊNDICE A

7.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Todos os cálculos foram realizados tomando por base a reação de síntese seguinte:



Sabendo esta reação, e a massa molar de cada reagente, determinou-se a quantidade de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ a ser produzida (geralmente 5g), e partir daí encontra-se a quantidade de reagentes com as seguintes equações(para produzir 5g de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$):

- Acetato de bário ($\text{BaC}_4\text{H}_6\text{O}_4$), massa molar 255,42 g/mol:

$$Q = \frac{1277,1x}{(2364,4728-125,59x)} \text{ g};$$

- Nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), massa molar 211,6298 g/mol:

$$Q = \frac{(3174,447-1058,149x)}{(2364,4728-125,59x)} \text{ g};$$

- Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), massa molar 291,0294 g/mol: $Q =$

$$\frac{2910,294}{(2364,4728-125,59x)} \text{ g};$$

- Nitrato de Ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), massa molar 403,9965 g/mol:

$$Q = \frac{4039,965}{(2364,4728-125,59x)} \text{ g};$$

- $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$: massa molar $(2364,4728 - 125,59x)$ g/mol.

Onde Q é a quantidade de reagente para produzir o composto e x é o valor de x em $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(3-x)}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$

8 APÊNDICE B: PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DESTE TRABALHO

Páginas 66 a 73 removidas devido a direitos de publicação.

Artigo 1: *Magnetocrystalline Properties of Sr_{1.4}Ba_{1.6}Co₂Fe₂₄O₄₁*

Artigo 2: *Spin-phonon coupling in multiferroic Ba_{1.6}Sr_{1.4}Co₂Fe₂₄O₄₁*

9 REFERÊNCIAS

ANDRADE, B. DA C.; MACÊDO, M. A. Effect of Substituting Sr^{2+} for Gd^{3+} on Structural and Magnetoelectric Properties of W-Type Hexaferrite. **Advanced Materials Research**, v. 975, p. 268–273, 2014.

AOYAMA, M. et al. Preparation and characterization of Z-type hexaferrites, $\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Sr}_{3x}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ with $x = 0-0.5$, via a two-step calcination with an intermediate wet milling. **Journal of Electroceramics**, v. 17, n. 1, p. 61–64, set. 2006.

BRADEN, M. et al. Spin-Phonon Coupling in CuGeO_3 . **Physical Review Letters**, p. 20–23, 1998.

BRITO, P. C. A. et al. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by the proteic sol–gel process. **Physica B: Condensed Matter**, v. 384, n. 1-2, p. 91–93, out. 2006.

CHEN, X.-B. et al. Raman studies of spin-phonon coupling in hexagonal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 1, p. 013912, 2013.

CHIKAZUMI, S. **Physics of Ferromagnetism**. 1. ed. New York: Oxford Science Publications, 1997.

COEY, J. M. D. **Magnetism and Magnetic Materials**. 1. ed. New York: Cambridge University Press, 2009.

CÓTICA, L. F. et al. Structural, Magnetic, and Dielectric Investigations of the FeAlO_3 Multiferroic Ceramics. **Ferroelectrics**, v. 338, n. 1, p. 241–246, 2006.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

EERENSTEIN, W.; MATHUR, N. D.; SCOTT, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. **Nature**, v. 442, n. 7104, p. 759–65, 17 ago. 2006.

FERREIRA, N. DOS S. **Morfologia e Propriedades Estruturais de Nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo processo Sol-Gel Proteico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2010.

FIEBIG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 8, p. R123–R152, 21 abr. 2005.

FLORES, A. FR. G. **Acoplamento Spin-Fônon em Sistemas Magneticamente Frustrados**. Tese de doutorado. UNICAMP, 2007.

GRANADO, E. et al. Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{La}_{(1-x)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$. **Physical Review B**, v. 60, n. 17, p. 879–882, 1999.

HAUMONT, R. et al. Phonon anomalies and the ferroelectric phase transition in multiferroic BiFeO_3 . **Physical Review B**, v. 73, n. 13, p. 132101, abr. 2006.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: ed. Bookman, 2009.

ILIEV, M. N.; GUO, H.; GUPTA, A. Raman spectroscopy evidence of strong spin-phonon coupling in epitaxial thin films of the double perovskite $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 15, p. 151914, 2007.

ISSING, S. et al. Spin-phonon coupling in multiferroic manganites RMnO_3 : comparison of pure ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) and substituted ($\text{R} = \text{Eu}_{1-x}\text{Y}_x$) compounds. **The European Physical Journal B**, v. 78, n. 3, p. 367–372, 22 nov. 2010.

KHANDURI, H. et al. Structural, dielectric, magnetic, and nuclear magnetic resonance studies of multiferroic Y-type hexaferrites. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 7, p. 073903, 2012.

KIMURA, T. Magnetoelectric Hexaferrites. **Annual Review of Condensed Matter Physics**, v. 3, n. 1, p. 93–110, mar. 2012.

KITAGAWA, Y. et al. Low-field magnetoelectric effect at room temperature. **Nature materials**, v. 9, n. 10, p. 797–802, out. 2010.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8. ed. Rio De Janeiro: LTC, 2006.

KREISEL, J.; LUCAZEAU, G.; VINCENT, H. Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 137, n. 137, p. 127–137, 1998.

LEE, J. et al. Broadband bluetooth antenna based on Co₂Z hexaferrite-glass composite. **Microwave and Optical Technology Letters**, v. 53, n. 6, p. 1222–1225, 25 jun. 2011.

MU, C. H. et al. Influence of MgTiO on the magnetic and dielectric properties of Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ hexaferrite. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 09A511, 2010.

NAN, C.-W. et al. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 3, p. 031101, 2008.

NOLTING, W.; RAMAKANTH, A. **Quantum Theory of Magnetism**. Berlin: Springer, 2009.

OLIVEIRA, I. S.; DE JESUS, V. L. B. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2011.

PULLAR, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1191–1334, set. 2012.

PULLAR, R. C.; BHATTACHARYA, A. K. The synthesis and characterization of the hexagonal Z ferrite , Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ , from a sol-gel precursor. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 1531–1538, 2001.

QIN, L.; VERWEIJ, H. Modified Pechini synthesis of hexaferrite Co₂Z with high permeability. **Materials Letters**, v. 68, p. 143–145, fev. 2012.

RAMIREZ, M. O. et al. Two-phonon coupling to the antiferromagnetic phase transition in multiferroic BiFeO₃. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 2, p. 022511, 2008.

RASHAD, M. M. et al. Magnetic and dielectric properties of polycrystalline La doped barium Z-type hexaferrite for hyper-frequency applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, n. 1, p. 282–289, 12 maio 2012.

REZENDE, S. M. **Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.

RODRIGUES, A. D. G. Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 4309, n. 34, p. 9, 2012.

SAMPAIO, L. C.; GARCIA, F.; CERNICCHIARO, G. R. C. Técnicas de Magnetometria. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 406–410, 2000.

SANTOS, Y. P. DOS; ANDRADE, B. DA C.; MACEDO, M. A. Magnetocrystalline Properties of $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{1.6}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. **Advanced Materials Research**, v. 975, p. 111–115, jul. 2014.

SANTOS, T. S.; FOLLY, W. S. D.; MACÊDO, M. A. Ferromagnetism in diluted magnetic Zn-Co-doped $\text{CeO}_{2-\delta}$. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 16, p. 3233–3235, ago. 2012.

SANTOS, Y. P. et al. Spin–phonon coupling in multiferroic $\text{Ba}_{1.6}\text{Sr}_{1.4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 364, p. 95–97, set. 2014.

SCHMID, H. Multi-ferroic magnetoelectrics. **Ferroelectrics**, v. 162, n. 1, p. 317–338, 1994.

SILVA SANTANA, M. C. **Propriedades magnéticas do BiFeO_3 e BiMn_2O_5** . Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2011.

SINGH, M. K. et al. Anomalous magnetic ordering induced spin–phonon coupling in BiFeO_3 thin films. **Solid State Communications**, v. 149, n. 43-44, p. 1971–1973, nov. 2009.

SMIT, J.; WIJN, H. P. J. **Ferrites**. 1. ed. London: Philips Technical Library, 1959.

SODA, M. et al. Magnetic Ordering in Relation to the Room-Temperature Magnetoelectric Effect of $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 8, p. 087201, fev. 2011.

SOLARTRON, A. **Model 1260A Impedance/Gain-phase Analyzer-Overview**. Disponível em: <<http://www.solartronanalytical.com/our-products/potentiostats/Model-1260A.aspx>>.

SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials Fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2011.

TAKADA, Y. et al. Crystal and magnetic structures and their temperature dependence of Co₂Z-type hexaferrite (Ba,Sr)₃Co₂Fe₂₄O₄₁ by high-temperature neutron diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 4, p. 043904, 2006.

ZHANG, H. et al. Microstructure characterization and properties of chemically synthesized Co₂Z hexaferrite. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 2, p. 149–153, fev. 2001.

ZHANG, H. et al. Microstructure study and hyper frequency electromagnetic characterization of novel hexagonal compounds. **Microelectronics Journal**, v. 34, n. 4, p. 281–287, abr. 2003.

ZHANG, X. et al. Magnetodielectric effect in Z-type hexaferrite. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 3, p. 032901, 2012.